

三上研究室紹介

令和7年3月6日改訂

研究室について

化学工学は、化学製品の製造において、攪拌、抽出、乾燥、ろ過などの単位操作を組み合わせ、効率的かつ経済的なプロセスを設計・最適化する分野である。これらの単位操作の原理を詳細に解析し、それに基づいた新しい化学プロセスを開発することが化学工学の重要な役割である。中でも「晶析」は、溶液中から固体結晶を析出させる単位操作の一つであり、製品の純度や物性を制御する上で重要な技術となる。

三上研究室では、この「晶析」に関する研究を専門に行っており、冷却晶析、貧溶媒添加晶析、反応晶析の3つを主要なテーマとしている。冷却晶析は、溶液を冷却することで溶質の溶解度を低下させ、結晶を析出させる方法であり、結晶の成長条件を制御することで粒径や形状を調整する研究が行われている。貧溶媒添加晶析は、溶質が溶解しにくい溶媒（貧溶媒）を添加することで溶解度を低下させ、結晶析出を促進する方法であり、精密な結晶制御が求められる製品の製造に応用される。反応晶析は、化学反応を利用して溶液中に新たな化合物を生成し、それを直接結晶化させる手法であり、高純度な結晶の得られる反応条件の探索が進められている。

研究室内の研究班は、分離班、製剤班、原子力班、電池班の4つに分かれており、それぞれ異なる分野の応用を目指している。分離班は、混合物から特定の成分を高純度で分離するための晶析技術を研究しており、特に工業プロセスでの実用化を念頭に置いた開発が行われている。製剤班は、医薬品や機能性材料の製造に関連する結晶化技術を研究し、薬物の溶解性や吸収性を向上させるための結晶制御に焦点を当てている。原子力班は、使用済み核燃料の処理において、晶析を利用したウランやプルトニウムの分離回収技術の開発を行っており、安全かつ高効率なプロセスの確立を目指している。電池班は、リチウムイオン電池などの次世代エネルギー材料に関する研究を行い、電池性能を向上させるための前駆体合成や粉体特性の最適化に取り組んでいる。

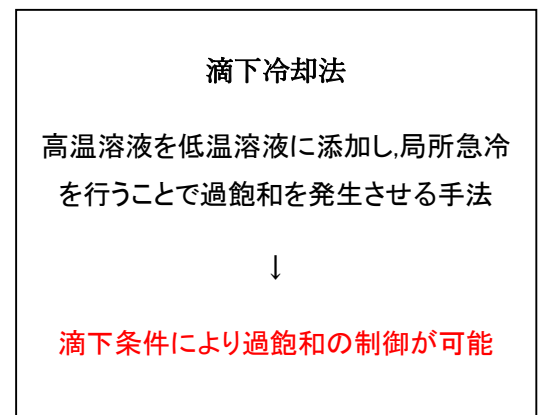
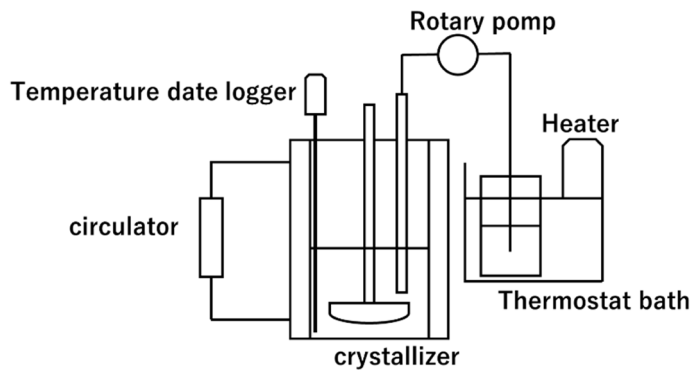
このように、三上研究室では、晶析技術を軸に多岐にわたる分野への応用を目指し、単位操作の最適化と新規プロセスの開発に貢献している。

研究テーマ

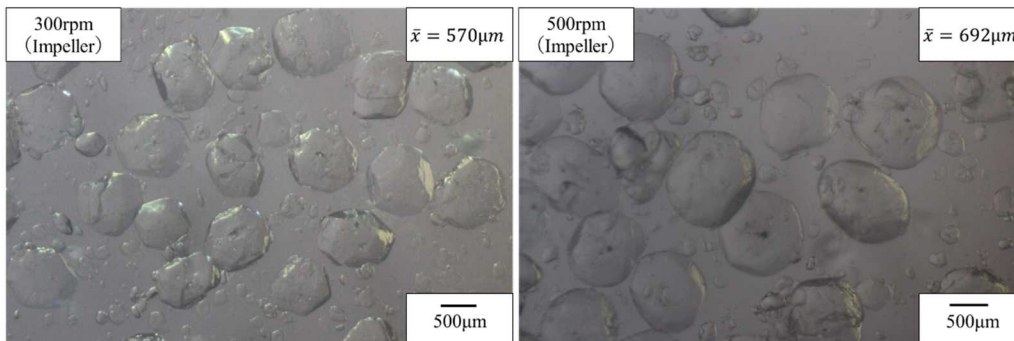
模擬核燃料廃棄物からの硝酸アルミニウム分離（分離班）

研究背景

本研究は、原子力発電における使用済み核燃料から硝酸アルミニウムを効率的に分離回収するために、滴下冷却晶析法を用いた分離プロセスの最適化を目的としている。現在の分離技術である PUREX 法は、汚染溶媒の排出やコストが高いという課題を抱えており、その解決策として晶析プロセスを取り入れた NEXT 法が検討されているが、分離性能の向上が求められている。そこで、本研究では、模擬核燃料廃棄物を用い、攪拌速度や滴下位置、滴下段数が除染係数（DF）に与える影響を調査した。



実験では、硝酸アルミニウム九水和物と硝酸カルシウム四水和物を含む模擬廃液を調製し、晶析槽で冷却晶析を行った。攪拌速度や滴下位置の影響を検討した結果、攪拌翼近傍に滴下することで局所的な過飽和の発生が抑制され、DF が向上した。また、攪拌速度は 500rpm で最適であり、過剰な攪拌は核発生を促進し、分離効率を低下させることがわかった。さらに、滴下段数を増やすことで過飽和を低く抑え、二次核発生を抑制できるため、より大きな結晶が得られ、DF の向上に寄与することが確認された。これらの結果から、滴下冷却晶析法を用いた分離プロセスの最適化が可能であり、NEXT 法の分離性能向上に貢献できると考えられる。



安息香酸の晶析造粒(製剤班)

背景 医薬品分野では、晶析工程で原薬の微粒子化を図る。しかし微粒子は、取り扱いが難しいことが欠点になる。微粒子は接触面に付着しやすく、粉体輸送が困難なためである。この問題を解決する操作が造粒である。造粒は、結晶粒子を結合させて大きくすることで流動性を改善する操作である。また他の添加剤と一緒に造粒することで、微粒子の時の良好な溶解性を維持できる。造粒も含めた一般的な粉体製造プロセスを Fig.3 に示す。造粒前に、晶析で得た微結晶をろ過・乾燥する必要がある。しかし微粒子のもう1つの欠点に、分離・乾燥の効率が悪いことが挙げられる。ゆえに微結晶の分離・乾燥工程を要する Fig.1 のプロセスには、効率改善の余地がある。

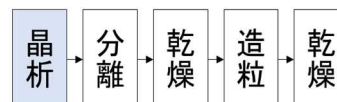


Fig.3 一般的な粉体製造工程

手法 晶析造粒法を採用することで、粉体製造の効率化を図る。晶析造粒法のフローを Fig.4 に示す。本法は晶析後の懸濁液に、結合剤となる架橋液を添加することで液中造粒する方法である。そのため微結晶の分離・乾燥工程を削減でき、低コスト・省エネルギーの粉体製造が期待できる。しかし本法は再現性や操作性が悪いことにより、操作理論が確立できていない。そこで本研究では、ミリサイズの安息香酸造粒物を再現良く得る手法を検討し、操作理論の確立を図る。

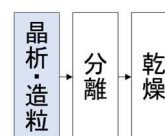


Fig.4 晶析造粒法



Fig.5 安息香酸造粒物

*1 単分散…粒子の大きさの均一度合いを表す指標

安息香酸—安息香酸ナトリウム共結晶の合成（製剤班）

医薬品分野で扱われる原薬の多くは難溶性であることから、有効成分の溶解・吸収性の改善が求められています。対応策として、原薬の微粒子化や単分散化による溶解性の制御が挙げられますが、近年は原薬を溶けやすい構造にする共結晶が注目されています。共結晶とは難溶性医薬品有効成分と易溶性成分結晶であり、有効成分の薬効を変えずに溶解・吸収性を改善することができます。しかし、共結晶はこの2つ以上の成分の化学量論比によって物性が変化するため、合成プロセスで化学量論比が異なる共結晶が生成する場合、原薬の薬効に影響が出る課題があります。本研究では、溶解性の高い共結晶を選択的に合成することを目的とし、現在は添加物・溶媒の変更が及ぼす影響を検討しています。

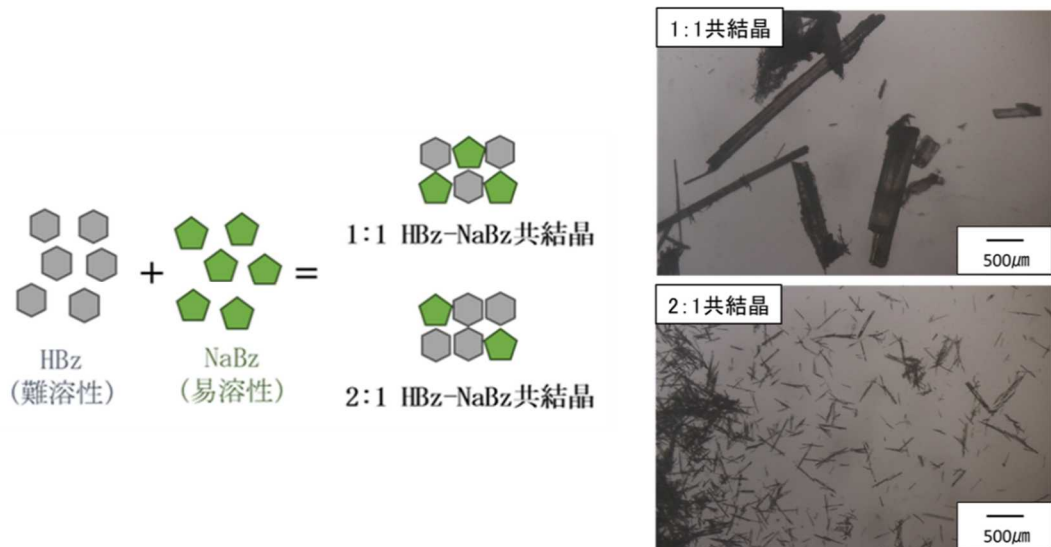


Fig.1 共結晶の例（安息香酸-安息香酸ナトリウム系共結晶）

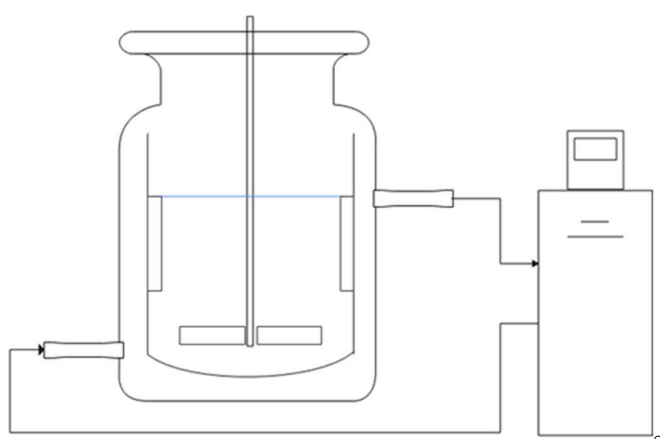


Fig.2 打錠操作による固形製剤の作製例（安息香酸-安息香酸ナトリウム系共結晶）

模擬核燃料廃棄物からの硝酸アルミニウム分離（原子力班）

研究背景

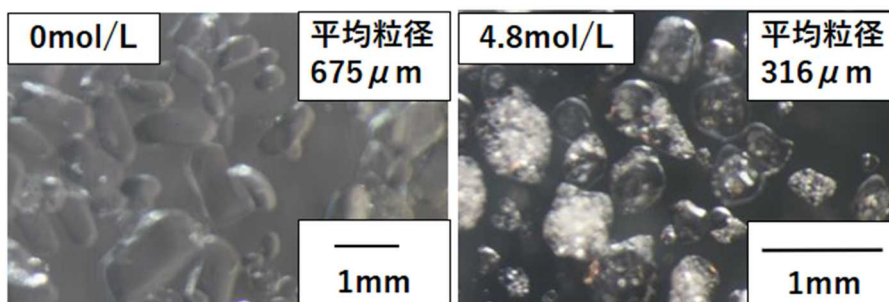
本研究は、使用済み核燃料の再処理における硝酸アルミニウムの分離回収を目的としており、従来の溶媒抽出法（PUREX 法）の代替として注目される晶析法を用いた NEXT 法の分離効率向上を目指している。PUREX 法は、大量の汚染溶媒を発生させることや環境負荷の増大、コストの問題が指摘されているが、NEXT 法は冷却晶析を用いることで溶媒の使用を抑え、ウランを効率的に回収する方法である。しかし、現状の晶析による分離効率は溶媒抽出法に比べて低いため、さらなる最適化が求められている。



回分冷却法
溶液を一定の容器内（バッチ式）で冷却しながら溶質を結晶化させる晶析法の一つである
↓
一度に処理する溶液の量が決まっており、冷却速度や攪拌条件、種晶の有無などの操作条件を細かく制御できる。

実験の結果、水溶媒と比較して硝酸溶媒では回収率が高くなる傾向が見られた。これは、硝酸濃度が高いほど硝酸アルミニウムの温度依存性が強まり、同じ温度低下幅でも析出量が増加するためと考えられる。一方、DF については硝酸濃度の増加に伴い減少する傾向が確認された。その要因として、析出した硝酸アルミニウム量が増えることで母液中の硝酸カルシウム濃度が上昇し、結晶表面への付着量が増加したこと、また析出結晶量の増加により総表面積が増大し、母液の付着量が増えたことが考えられる。

本研究の結果から、硝酸濃度はアルミニウムの回収率向上に寄与する一方で、DF には負の影響を与えることが明らかとなった。水溶媒と比較すると、硝酸溶媒では回収率が向上するものの、DF が低下するため、今後は適切な硝酸濃度の設定が重要であると考えられる。

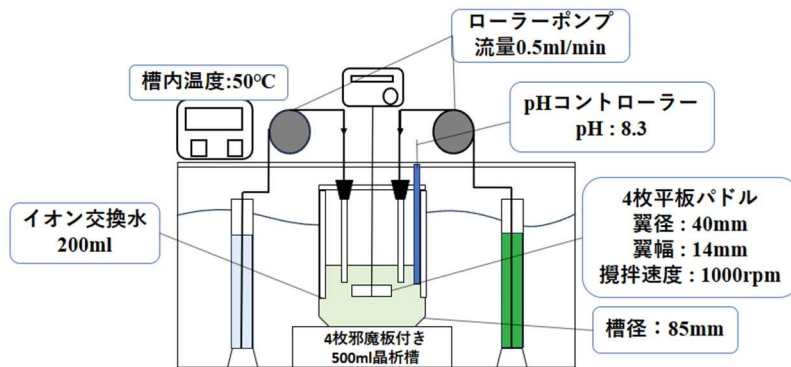


↑硝酸濃度ごとの結晶写真

共沈法による高充填性マンガン粉体の製造(電池班)

研究背景

本研究では、全固体型リチウムイオン電池の正極材料として、コバルトを使用せず、マンガンを多く含む $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ が注目されていることを背景に、その前駆体である炭酸塩微粉体 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{CO}_3$ ($x > 0.5$) の充填性向上を目的として、共沈晶析法を用いた合成を行った。正極材料の充填性はエネルギー密度に関係しており、特に前駆体の粉体特性が影響を及ぼすとされているが、その製造条件と特性の関係は未解明であるため、本研究では硫酸ニッケルおよび硫酸マンガンの混合水溶液と炭酸ナトリウム水溶液を用いた晶析を行い、アンモニア添加の影響を調査した。



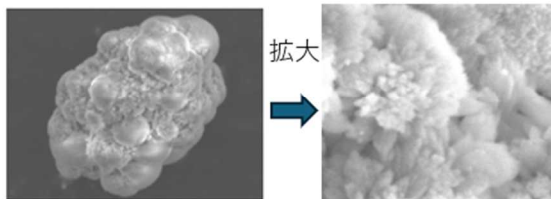
ダブルジェット法 二種類の溶液を同時に供給しながら反応を進行させる手法である。



前駆体の粒子形状や粒径を調整しやすく、均質な微粉体の合成に適しているため、電池材料や触媒などの分野で広く用いられている。

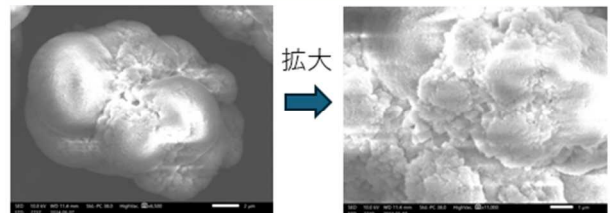
実験では、攪拌槽を用いて特定の条件下で共沈晶析を行い、得られた粉体の形態解析を SEM、組成解析を XRD、充填性評価をタッピング試験などによって行った。結果として、アンモニア濃度の上昇に伴い一次粒子の粒径が増加し、表面がより平滑になる傾向が見られたが、アンモニア添加が必ずしも球状化を促進するわけではなかった。また、表面の凹凸が減少することでタッピング密度の向上に寄与する可能性が示唆された。さらに、原料供給時間の延長による表面集積成長の促進も、より高い充填性を持つ粉体の生成に有効であると考えられた。本研究により、アンモニア濃度を適切に調整することで、より均一な微粉体の合成が可能となり、充填性の向上に寄与することが示唆された。

アンモニア無し



凝集成長

アンモニア濃度 0.5M以上混合溶液の時



表面集積成長

年間行事(コロナ前)

- 3月…初顔合わせ
- 4月…花見会
- 9月…ハイキング
- 12月…忘年会
- 3月…追いコン

年間行事(2024年度)

- 3月…初顔合わせ
- 4月…花見会
- 8月…納涼会
- 10月…祝賀会
- 11月…弥彦山登山
- 12月…忘年会
- 3月…送別会

最後に

今回の研究室紹介で少しでも興味を持っていただけたら幸いです。三上研究室では研究、勉学、遊びのすべてを堪能し、充実した研究室生活を送ることができるので、皆さんのお越しを楽しみにお待ちしております！