



マイクロカプセル・微粒子の調製と抽出分離への応用

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 日本イオン交換学会 公開日: 2023-07-18 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 塩盛, 弘一郎 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/0002000028

マイクロカプセル・微粒子の調製と抽出分離への応用

宮崎大学工学教育研究部 塩盛弘一郎

1. はじめに

液液抽出は、金属の湿式製錬や溶液中の有価物または有害物の分離回収などで用いられる分離プロセスの一つである^{1,2)}。分離対象の金属イオンや化合物と相互作用する有機分子（抽出剤）を抽出溶媒に添加し、選択的に分離を行う反応抽出が主流となり、選択的な抽出剤分子の開発が行われている^{3,4)}。また、親水性の二相系、イオン液体や深共晶溶媒が見出され、液液抽出の抽出溶媒として応用され多様な抽出プロセスが提案されている¹⁾。

液液抽出の操作では、安定なエマルションや第3相が形成して二つの相の分離が困難となることが問題の一つとしてある。そこで、抽出剤または抽出溶媒を多孔質固体材料に含浸・担持⁵⁾、または、マイクロカプセル(MC)に内包させて固体化⁶⁾することが行われている。

筆者らは、貴金属や有機酸の溶媒抽出による分離特性に関する研究とエマルションを出発状態として分散液滴の中でのラジカル重合反応もしくは液滴の液中乾燥によるマイクロカプセルおよび微粒子の調製に関する研究を行っていた。マイクロカプセルに内包させる農薬や肥料などのモデル物質として油性化合物や水溶性化合物を用いて、高い内包率と粒径の制御、徐放特性の制御に着目して、調製条件の影響を明らかにした。その後、溶媒抽出の抽出相をマイクロカプセルに内包させて分離に応用する研究を行うようになった。さらに種々の構造のマイクロカプセル・多孔質微粒子に抽出相を内包・含浸担持させて、種々の金属イオ

宮崎大学工学教育研究部	教授・博士(工学)
1990年	三井鉱山(株)九州研究研究所 研究員
1991年	宮崎大学工学部 助手
2001年	同 助教授
2010年	同 准教授
2017年	宮崎大学工学教育研究部 教授
shiomori@cc.miyazaki-u.ac.jp	

ンおよび物質の抽出特性におよぼすマイクロカプセル・多孔質微粒子の構造の影響を明らかにした。これまで調製した抽出剤内包マイクロカプセルの調製方法と抽出分離の特徴について紹介する。

2. 抽出剤内包マイクロカプセル・微粒子の調製方法と抽出特性

これまで調製した抽出剤内包 MC および抽出剤含浸多孔質微粒子の構造と調製方法、抽出剤の種類とその内包方法、分離対象物質をまとめたものを表 1 に示す。基本的な調製方法としては、モノマーもしくはポリマーを溶解した有機相を用いて O/W エマルション、W/O/W エマルションまたは S/O/W エマルションを調製し、*in situ* 重合法または液中乾燥法によりマイクロカプセル・多孔質微粒子を調製した。当初のエマルションの状態と調製条件、調製過程での構造変化により、単核型、マトリックス型および球状多孔質型のマイクロカプセル・多孔質微粒子が得られた。親水性ゲルが壁材の場合は、O/W エマルションを架橋剤溶液に滴下してマイクロカプセル壁を形成し、抽出剤を含む有機相の微細な液滴を内包させた多核型のマイクロカプセルを調製した。初めから有機相に抽出剤を溶解して内包させた場合はマイクロカプセルとし、初めに内包した抽出剤をマイクロカプセルを調製した後に溶媒で除き、別の抽出剤を溶解した有機溶媒をマイクロカプセルもしくは多孔質微粒子に含浸担持した場合は、溶媒含浸微粒子(SI)とした。





2.1 単核型およびマトリックス型のマイクロカプセル・多孔質微粒子

モノマーまたはポリマーを溶解した有機相を分散させて O/W エマルションを出発状態とし *in situ* 重合法または液中乾燥法により単核型もしくはマトリックス型のマイクロカプセル・多孔質微粒子を調製した。抽出剤としてトリ-n-オクチルアミンを用いて調製した単核型マイクロカプセルの一例を図 1 に示す。マイクロカプセル化というと core-shell 型の単核構造を想像されることが多いが、*in situ* 重合法ではマイクロカプセルの外側の壁は平滑である事が多いが、内側は凹凸が多く、重合で生成したポリマーの溶解性が低い溶媒を添加すると内側の凹凸が多くなる傾向がある。有機相に揮発性のトルエンを添加すると *in situ* 重合中にトルエンが揮発し、マイクロカプセルの壁が微細な粒子が凝集した構造となり微細な細孔が発達した。有機溶媒を添加せずにモノマーのみを有機相として調製すると、マイクロカプセルの壁は密になり、細孔が少なくなった。また、モノマーの添加量を増加させると生成したポリマーでマイクロカプセルの内部が充填さ

れ、単核型からマトリックス型へと構造が変化した。

O/W エマルションは有機相液滴が大きくなると液滴の安定性が低くなり合一が起こる事から大きな粒径のマイクロカプセル・微粒子が調製出来なくなる。そこで、二重管ノズルを用いて有機相を一滴ずつアルギン酸ナトリウム水溶液で包

表 1 これまで調製した分離マイクロカプセル

Structure ■ wall; ■ extractant	Initial dispersion state & preparation method	Diameter [μm]	Wall material	Extractant	Immobil. method	Target	Ref.
 Single core (Shell&core)	O/W emulsion <i>in situ</i> polym.	av. 160-200	St-DVB	TOA	MC	Pd, Pt, Au	7, 8
	S/O/W emulsion solvent evap.	av. 50-300	pSt	LIX84-I	VEI	Cu	9
	O/gel gel entrapped <i>in situ</i> polym.	av. 1.8-2.3x10 ³	St-DVB	TOA	MC	acetic acid	10
 Matrix	O/W emulsion <i>in situ</i> polym.	av. 160- 200	St-DVB	TOA	MC	Pd, Pt, Au	7, 8
		150-300 μm	pDVB	TOA	MC	Pd	12, 13
				PC-88A	MC	Zn	14
				PC-88A	SI	Co, Ni	#
				LIX84-I	SI	Ni	15
			LIX84-I	SI	Cu	16, 17	
	bulk polym. & grinding	av. 250 μm	TRIM	LIX84-I + IL	MC	Cu	18
	commercial XAD4	250-850 μm	St-DVB	LIX84-I	SI	Cu	17
 interconnected spherical pore	W/O/W emulsion <i>in situ</i> polym.	210-420 μm	pDVB	TOA	MC	Pd	19
		150-300 μm	pDVB	PC-88A	MC	Zn	14
				PC-88A	SI	Zn	#
		av. ≈ 200 μm	pDVB	LIX84-I	SI	Ni	15
						Cu	16, 17
						Au, Pd	#
					DPPC	SI	L-amino acids
			cells	co-cult.	NO ₄ ⁻	21, 22	
 Multiple core	O/W emulsion gelation & cross-link	av. 3 μm	ArgNa+P VA	PC-88A	MC	Co, Ni	23
				LIX84-I	MC	Cu	17
	S/O/W emulsion <i>in situ</i> polym.	av. ≈ 200 μm	TRIM	DNA	MC	HOC	24
	W/O/W emulsion <i>in situ</i> polym.	150-300 μm	pDVB	PAA	MC	H ₂ O vapor Na	25

polym.: polymerization; solvent evap.: solvent evaporation; MC: microencapsulation; SI: solvent impregnation; VEI: volatile exchange impregnation; St-DVB: polystyrene-polydivinylbenzene; pSt: polystyrene; pDVB: polydivinylbenzene; ArgNa: Sodium alginate; PVA: poly vinyl alcohol; TRIM: Trimethylolpropanediol; HOC: hazardous organic compounds; TOA: tri-*n*-octylamine; PC-88A: 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester; LIX84-I: 1-(2-hydroxyl-5-nonyphenyl)ethanone oxime; IL: ionic liquid; DPPC: 1,2-dipalmitoyl-sn-glycerol-3-phosphocholine; cells: denitrifying bacteria; co-cult.: co-cultivation; PAA: poly acrylic acid; #: not published

括させて塩化カルシウム溶液に滴下してゲル化させた。その後に *in situ* 重合を行い有機相を固化させた後にアルギン酸カルシウムのゲルをりん酸ナトリウム水溶液に浸漬して除去し、数ミリメートルの TOA 内包単核マイクロカプセルを得ることが出来た。

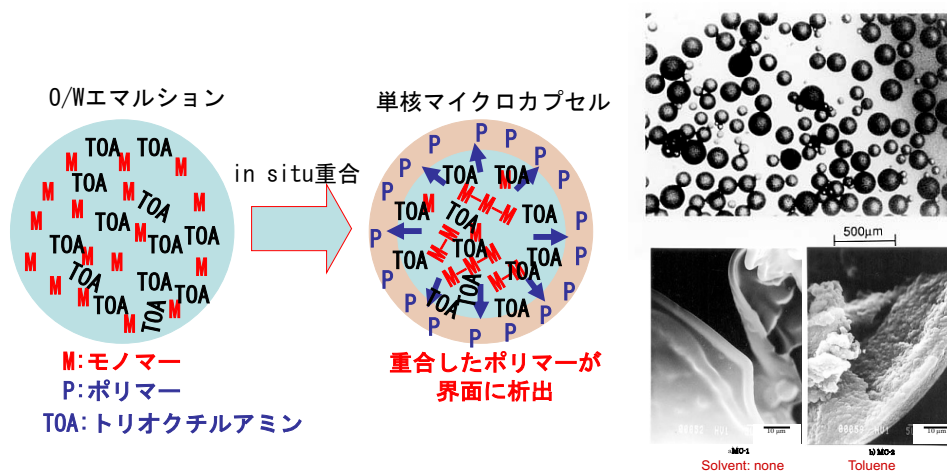


図1 *in situ*重合法によるO/WエマルジョンからのTOA内包マイクロカプセルの調製過程と調製結果の一例

トリ-*n*-オクチルアミンは貴金属類の抽出剤であるので、得られた TOA 内包単核マイクロカプセルをパラジウム、白金、金の塩化物イオンを含む塩酸水溶液に加えるる回分抽出とマイクロカプセルを円筒カラムに充填して通液する連続抽出を行った。貴金属類は抽出され、抽出平衡反応に従い抽出された。TOA は抽出平衡で知られていた量的関係に従って貴金属塩化物イオンと反応し、ほぼ全てが抽出に使われていた。市販の多孔質微粒子に抽出剤を含浸内包させた以前の報告では、抽出平衡に達するまでに非常に時間が必要であり、含浸担持された抽出剤が抽出に全て使われていない結果がみられた。揮発性溶媒を有機相に加えたマイクロカプセルの場合は、比較的大きな細孔が多く、内包した抽出剤が抽出反応に使われやすいと考えられる。

TOA 内包単核マイクロカプセルをカラムに充填した連続抽出で、貴金属類を一括してマイクロカプセルに抽出した後にそれぞれ適した溶離液を通液すると、順次別々に逆抽出され、相互分離出来ることが確認された。

ポリマーを溶解させた有機相に吸水性塩を分散させて調製した S/O/W エマルジョンを出発状態として液中乾燥法により単核中空および多核中空マイクロカプセルを調製した(図2)。有機相に添加した吸水性塩は S/O/W エマルジョン調製後直ちに有機相に溶解した水を吸収して溶解し、高塩濃度の内水相となり

W/O/W エマルションを形成する。W/O/W エマルション状態では、浸透圧差で外水相から内水相へ有機相を透過して水の移動が起こる。この過程で内水相滴の膨潤・合一と有機相の溶媒が外水相へ溶解して蒸発が起こる。溶媒が少なくなるとポリマーが析出し、内水相の塩水溶液が内包されたマイクロカプセルが得られる。内水相滴の膨潤と合一の程度と有機相内への内包度合いにより得られるマイクロカプセルの構造が決まる。得られたマイクロカプセルをよく洗浄して乾燥させると内部に球状の中空孔のあるポリマー微粒子が得られる。加える吸水性塩の量と有機相のポリマー濃度、有機溶媒と水との相溶性によって多核中空から単核中空、そして中空の無い微粒子へと変化する。この中空ポリマー微粒子をポリマーを溶解せず揮発性が高く内包物質にも溶解する溶媒に浸漬し、揮発溶媒を内包させた後に目的とする抽出剤、有機化合物および無機化合物水溶液に浸漬すると同時に緩やかに加熱して内包させた溶媒を揮発させると、溶媒の揮発と共に目的物質は内部中空に取り込まれ、高効率および高内包量で内包出来る。この方法を揮発溶媒交換法と呼び、種々の抽出剤や水性二相系への応用を検討している。

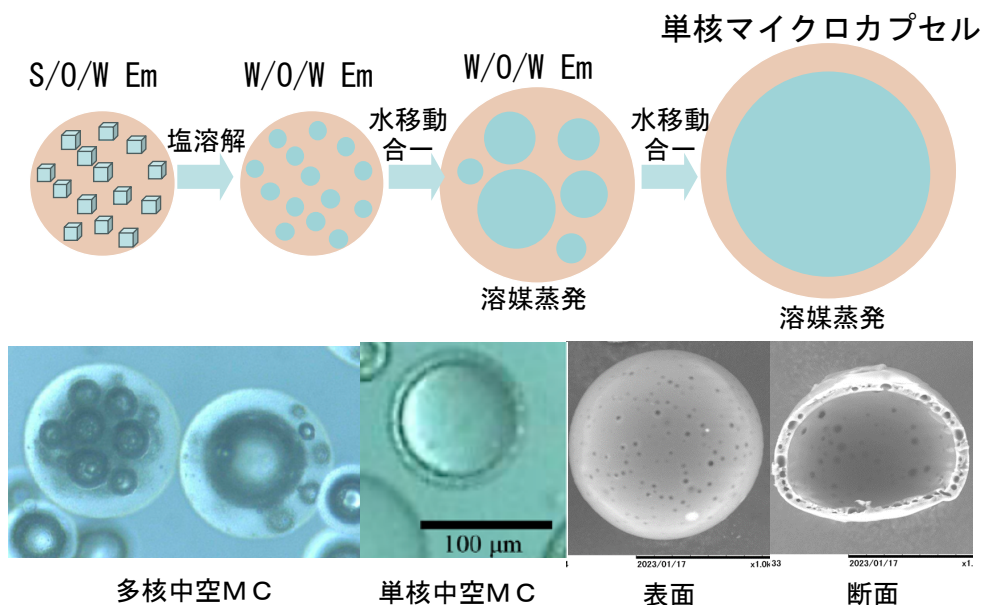


図2 液中乾燥法による S/O/W エマルションからの単核中空および多核中空マイクロカプセルの調製過程と調製例(光学顕微鏡および SEM による観察)

2.2 連結球状中空型のマイクロカプセル・多孔質微粒子

抽出剤内包単核マイクロカプセルの粒子径が小さくなると抽出速度への粒子内部の抽出錯体や抽出剤の拡散速度の影響は少ないと考えられる²⁴⁾。しかし、粒径が小さいマイクロカプセルは凝集や飛散しやすく、数 100 μm 程度より大きい粒径のマイクロカプセルは取り扱いやすいが、マイクロカプセル内部の拡散による抽出速度の低下が懸念される。そこで、W/O/W エマルションを出発状態としてマイクロカプセル内部を連結した球状中空で多孔質化した抽出剤内包マイクロカプセルを調製した(図 3)。O/W および W/O/W エマルションから調製した PC-88A 内包マイクロカプセルの表面および断面を図 4 左側に示す。O/W エマルションから調製したマイクロカプセルは内部の空隙はほとんど無いが、W/O/W エマルションから調製したマイクロカプセルは球状の細孔が多数形成し、表面から内部まで相互に連結していることがわかる。また、内水相の塩濃度が高い場合は内部の球状孔が大きくマイクロカプセルの直径も大きくなっている²⁹⁾。この球状の中空細孔は W/O/W エマルションの内水相が鋳型となって形成されたと考えられる。

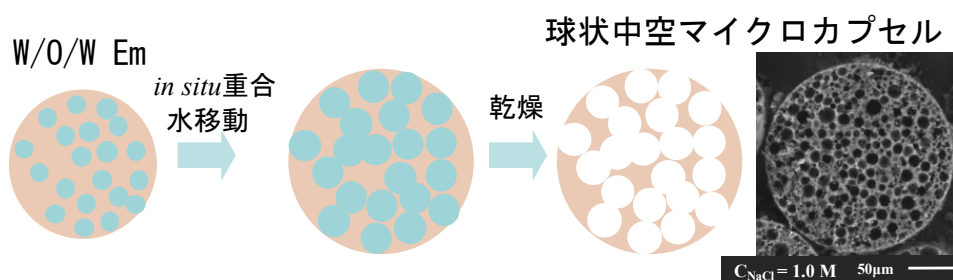


図 3 *in situ* 重合法による W/O/W エマルションからの抽出剤内包マイクロカプセルの調製過程と調製結果例(SEM による観察)

内部構造が異なるが PC-88A の内包量がほぼ同じ PC-88A 内包マイクロカプセルを用いて Zn(II)の抽出を行った。内部に連結球状中空が形成されたマイクロカプセルは、抽出速度が速く、短時間で抽出平衡に達した。球状中空の多くは相互に連結しており、抽出の際に表面から内部への流路となり、カプセル壁の表面近傍に存在する抽出剤と反応する面積が多くなったためと考えられる。

抽出剤に LIX84-I を用いた場合は、*in situ* 重合法でマイクロカプセルを調製出来なかった。これは、LIX84-I 分子のフェノール基がラジカルの連鎖による重合反応を阻害したためと考えられた。そこで、初めに TOA を内包させたマイクロカプセルを調製し、エタノールに浸漬して TOA を除去した後に LIX84-I のヘキ

サン溶液に含浸させ、有機溶媒を留去して担持させた。球状中空多孔質微粒子および内部に球状細孔を形成させないマトリックス型微粒子のいずれも TOA の溶解除去と LIX84-I の含浸担持を行っても微粒子の内部構造は変わらずに維持されていた。これらの LIX84-I の含浸担持微粒子を用いて Ni(II)の抽出速度を測定した。マトリックス型微粒子に比べて連結中空多孔質微粒子に LIX84-I を含浸担持させた場合のほうが、抽出速度が速いことが分かった。先の Zn(II)の抽出速度の結果と同様に、球状中空が流路となり、カプセル壁に存在する抽出剤との接触面積が多くなったためと考えられる。LIX84-I 含浸球状中空多孔質微粒子を用いて Cu(II)の抽出速度を種々の条件で測定し、反応初期はカプセルの壁表面で抽出剤と金属イオンとの 1 対 1 の反応段階を律速とする 2 次反応速度式に従い、抽出後期では拡散モデルに従う事が示唆された。

PC-88A 内包球状中空多孔質マイクロカプセルによる Zn(II)の抽出と LIX84-I 内包球状中空多孔質微粒子による Ni(II)および Cu(II)の抽出を行い抽出平衡反応を明らかにした。それぞれの金属イオンの最大抽出量と抽出剤の内包量との関係から、PC-88A は Zn(II)の抽出に 3 分子、LIX84-I は Ni(II)の抽出に 3 分子、Cu(II)の抽出に 2 分子が関与していた。これらは、溶媒抽出で報告されている抽出平衡反応と同じであった。

球状中空多孔質微粒子にリン脂質を含浸担持すると L 体のアミノ酸が優先的にリン脂質膜に取り込まれることも分かった。

2.3 多核型架橋ゲルマイクロカプセル

ゲルを壁材として抽出剤を含む有機相を微細な液滴として内包させた多核型マイクロカプセルを調製した。抽出剤を溶解した有機相を PVA とアルギン酸 Na の混合水溶液に分散させて O/W エマルジョンを調製し、O/W エマルジョンを塩化カルシウム水溶液に滴下しアルギン酸をカルシウム塩にしてゲル化後、グルタルアルデヒド水溶液に移して PVA を共有結合で架橋した (図 4)。アルギン酸に PVA を混合しグルタルアルデヒドで架橋することにより、強酸でも溶解しない耐久性の高い抽出剤内包多核型マイクロカプセルが得られた。多核型架橋ゲルマイクロカプセルは、凍結乾燥した後にエタノールに浸漬して抽出剤を除去した後に SEM により観察した。マイクロカプセル表面には細孔があまり見られなかったが、断面には多くの球状細孔が見られた。抽出剤はこの球状細孔に内包されて

いると考えられる。

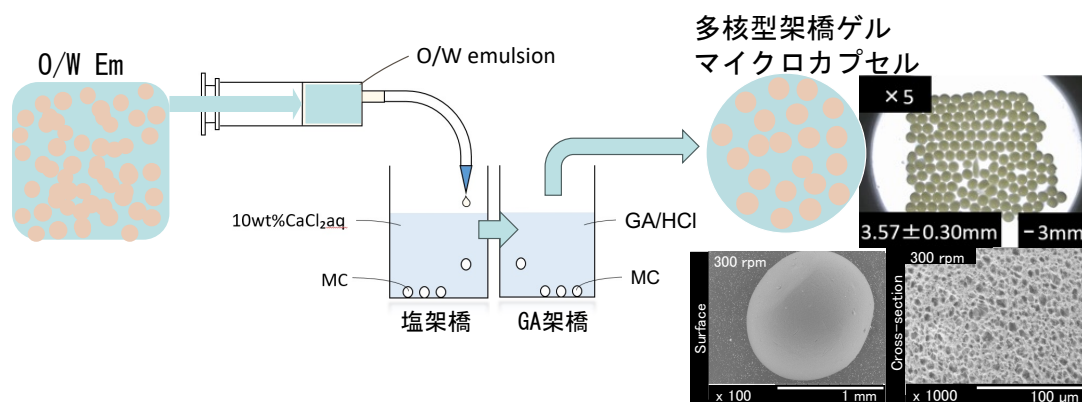


図 4 2 段階架橋による抽出剤を内包した多核型架橋ゲルマイクロカプセルの調製過程と調製結果例(光学顕微鏡と SEM による観察)

PC-88A および LIX84-I を内包した多核型架橋ゲルマイクロカプセルを調製し、Ni(II)、Co(II)、および Cu(II) の抽出に用いた。Co(II) の抽出では、PC-88A の 2 量体の 3 分子が順次 Co(II) と反応して抽出されるとした反応モデルで抽出挙動を説明した。これは、架橋ゲルマイクロカプセルに内包された PC-88A の分散液滴は希釈溶媒が無く高濃度であることから PC-88A の二量体の生成が Co(II) の抽出に影響し、溶媒で希釈された希薄な溶媒抽出の系と異なった結果になったと考えられる。一方、LIX84-I を内包した多核型架橋ゲルマイクロカプセルによる Cu(II) の抽出平衡は、溶媒抽出の系と同じ反応モデルで説明出来た。

LIX84-I を内包した多核型架橋ゲルマイクロカプセルと連結球状細孔多孔質微粒子、および市販の多孔質粒子を用いた LIX84-I 含浸内包マトリックス型微粒子による Cu(II) の抽出速度を比較した。連結球状細孔多孔質微粒子が最も抽出速度が速く、多核型架橋ゲルマイクロカプセル、マトリックス型微粒子の順に Cu(II) の抽出は遅くなった。多核型架橋ゲルマイクロカプセルの O/W エマルジョンの攪拌条件と超音波照射により分散有機相の液滴径を変化させても抽出速度はほとんど変化しなかった。これは、架橋ゲル内の Cu(II) の拡散が律速となっており分散液滴の粒径が影響しなかったと考えられる。

3. おわりに

エマルジョンを出発状態として種々の構造の抽出剤内包マイクロカプセルおよび抽出剤含浸微粒子を調製し、金属イオンの抽出特性を明らかにした。W/O/W エマルジョンから調製した連携球状細孔を有する多孔質 MC は抽出速度も速

く、良好な抽出性能を示した。マイクロカプセル化による内包だけでなく含浸担持法を用いる事により多様な抽出剤に対応可能である。多核型架橋ゲルマイクロカプセルは調製も容易であり、種々の抽出剤の内包が可能である。さらに抽出速度も比較的大きいことから、適用できる分離対象も広く幅広い応用が可能と考えられる。

今後、それぞれの使用状況に応じた最適なマイクロカプセルおよび微粒子の設計・調製するための工学的な知見を集積することにより、マイクロカプセル・微粒子の分離技術分野での利用・応用が広がると期待される。

引用文献

- 1) 松本道明, 化学プロセスにおける抽出操作, 化学と教育, **66** (7), 354-355 (2018).
- 2) 藤永 薫, 入門講座 分離技術: 原理から最新技術まで 溶媒抽出, ぶんせき, **2023** (1), 2-10 (2023).
- 3) 駒澤勲, 分離工学(化学工学会編), 73-91, 槇書店 (1995).
- 4) 田中幹也; レアメタルのリサイクル, 化学と教育, **59**, 520-523 (2011).
- 5) 西浜章平; 抽出剤を固定化した環境調和型イオン交換分離材料の開発, 日本イオン交換学会誌 **24**, 68-74 (2013).
- 6) 塩盛弘一郎, 清山史朗, 武井孝行, 吉田昌弘, 塩盛弘一郎, 清山史朗, 抽出剤内包マイクロカプセルによる分離技術, シンポジウムシリーズ2: 分離技術のシーズとライセンス技術の実用化, 分離技術会, 54-60 (2018).
- 7) K. Shiomori, H. Yoshizawa, K. Fujikubo, Y. Kawano, Y. Hatate, Y. Kitamura; Extraction Equilibrium of Precious Metals from Aqueous Acidic Solutions with Divinylbenzene Homopolymeric Microcapsules Encapsulated Ternary Amine as Core Material, Separation Science and Technology. **38**, 4057-407 (2003).
- 8) K. Shiomori, H. Yoshizawa, K. Fujikubo, Y. Kawano, Y. Hatate, Y. Kitamura; Extraction and Separation of Precious Metals by a Column Packed with Divinylbenzene Homopolymeric Microcapsule Containing Tri-n-octylamine Separation Science and Technology, **39**, 1645-1662 (2004).
- 9) S. Batchuluun, K. Yasui, H. Matsune, K. Shiomori, S. Kiyoyama, O. Bayanjargal, Preparation and Characterization of Polystyrene Microcapsule Containing Phase Change Material by Volatile Exchange Impregnation, J. Chem. Eng. Japan, **55** (5), 217-224 (2022)
- 10) K. Shiomori, K. Saeki, T. Sana, S. Kiyoyama, M. Yoshida, Y. Hatate; Preparation of Large Size Microcapsules Containing Tri-n-octylamine by In situ Polymerization Combined with a Gel Inclusion Method and Their Extraction Behavior, Solvent Extraction Research and Development, Japan, **17**, 215-224 (2010).
- 11) K. Minamihata, S. Kiyoyama, K. Shiomori, M. Yoshida, Y. Hatate; Preparation of Effective and Fast Extraction Media for Palladium (II) Using Microcapsules, Ars Separatoria Acta, **5**, 55-67 (2007).
- 12) S. Kiyoyama, S. Yonemura, M. Yoshida, K. Shiomori, H. Yoshizawa, Y. Kawano, Y. Hatate; Extraction Rate of Palladium Using Divinylbenzene Microcapsules Containing Tri-n-octylamine as The Extractant, Reactive and Functional Polymers, **67**, 522-528 (2007).
- 13) 南畑孝介, 清山史朗, 塩盛弘一郎, 吉田昌弘, 幡手泰雄; マイクロカプセルを用いた迅速な貴金属回収技術の開発, 化学工学論文集, **35**, 145-151 (2009).
- 14) A. Matsushita, T. Sana, S. Kiyoyama, M. Yoshida, K. Shiomori; Preparation of Microcapsules Containing PC-88A with Interconnected Spherical Pores and Their Extraction Properties of Zn(II), Solvent Extraction Research and Development, Japan, **18**, 123-135 (2011).

- 15) T. Kitabayashi, T. Sana, S. Kiyoyama, T. Takei, M. Yoshida, K. Shiomori; Extraction Properties of Nickel (II) with Polymeric Particles with Interconnected Spherical Pores Impregnating with LIX84-I, Solvent Extraction Research and Development, Japan, **20**, 137-147 (2013).
- 16) N. I. Inda, M. Fukumaru, T. Sana, S. Kiyoyama, T. Takei, M. Yoshida, A. Nakajima, K. Shiomori; Characteristic and Mechanism of Cu(II) Extraction with Polymeric Particle with Interconnected Spherical Pores Impregnating with LIX84-I, Journal of Chemical Engineering of Japan, **50**, 102-110 (2017).
- 17) N. I. Inda, M. Fukumaru, T. Sana, S. Kiyoyama, T. Takei, M. Yoshida, A. Nakajima, K. Shiomori; A Kinetic Study of Copper(II) Extraction using LIX84-I Impregnated Polymeric Particles with Different Structures, Solvent Extraction Research and Development, Japan, **25**, 25-36 (2018).
- 18) S. Kiyoyama, K. Shiomori, T. Takei, M. Yoshida, 2020 *Res Rep Natl Inst Technol Miyakonojo Coll* **54** 19-24
- 19) S. Kiyoyama, K. Shiomori, M. Yoshida; Extraction of Palladium (II) with Through-hole Type Microcapsules Containing Trioctylamine, *Ars Separatoria Acta*, **7**, 49-60 (2010).
- 20) H. Takase, K. Suga, H. Matsune, H. Umakoshi, K. Shiomori, Preferential Adsorption of L-Tryptophan by L-Phospholipid Coated Porous Polymer Particles, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **216**, 112535 (2022).
- 21) 塩盛弘一郎, 清山史朗, 武井孝之, 吉田昌弘, 連結球状細孔を有する高強度マイクロカプセルを用いた微生物環境浄化プロセスの開発, 岩谷直治記念財団研究報告書, **38**, 39-41 (2015. 8).
- 22) 吉田昌弘, 武井孝行, 幡手泰雄, 清山史朗, 塩盛弘一郎, 脱窒細菌を固定化する多孔質マイクロ/ナノカプセルを用いた硝酸性窒素除去技術の開発, *エネルギー・資源*, **37**(5), 37-40 (2016)
- 23) 小松俊一, 清山史朗, 武井孝行, 吉田昌弘, 塩盛弘一郎; 2-エチルヘキシルホスホン酸-モノ-2-エチルヘキシルを内包したポリビニルアルコール/アルギン酸架橋ゲルマイクロカプセルによる Co(II)抽出平衡, *環境資源工学*, **62**, 56-62 (2015).
- 24) S. Kiyoyama, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto; Microcapsulation of DNA and the adsorption of toxic substances, *Journal of Microencapsulation*, **25**, 324-329 (2008).
- 25) 塩盛弘一郎, 清山史朗, マイクロ/ナノカプセルの新規調製と次世代製品開発技術-高機能・高付加価値化に向けた設計指針-第6章 第8節 抽出機能マイクロカプセル, *技術情報協会* pp351-367 (2008).
- 26) 清山史朗, 武井孝行, 吉田昌弘, 塩盛弘一郎, デシカント空調機への応用を目指した高吸湿性マイクロカプセルの調製とその吸湿特性, *化学工学論文集*, **42** (2), 63-67 (2016).