# ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No. 12 2004

年 報

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

Hirakata-Shi Osaka 573-1132 Japan.



衣・食・住や医療など,我々の日常生活で身近に氾濫しているいろいろな製品に,又,未来に向けて開発されようとしている新素材における高純度化,微細加工等の技術,さらには,世界的規模において問題視されている環境破壊,特に大気汚染に対する防止等,あらゆる産業分野に粉体技術は重要な役割を果たしております。粉体工学は,これら粉体技術を基礎的に研究し,開発する学問分野であります。

私は,私の父が大正5年4月に創業致しました細川鉄工所(現ホソカワミクロン株式会社)の経 営を引き継ぎ,この粉体に関するあらゆる技術を具体化し,粉体技術を通して産業界に着実にその 地位を築いてまいりましたが,その間,各方面から多くの学術研究上のご支援をいただきました。 粉体技術に対する社会のニーズは,ますます大きく,また高度化し,その基礎となる粉体工学の重 要性もますます高くなっています。私といたしましては,いささかの私財を学術振興,特に粉体工 学を通して社会に少しでも還元できればと望むものであります。

以上の趣旨から,わが国ならびに世界の粉体工学に対する研究助成を主目的とし,合せて粉体工 学に関連する優れた研究成果に対する褒賞,国際交流に対する援助,研究発表・シンポジウムなど の開催およびその援助等の諸事業を目的とする財団法人ホソカワ粉体工学振興財団を設立し,粉体 工学ならびにその周辺学術の研究の発展に寄与しようとするものであります。

学術振興のもたらす社会への貢献は、人類のみならず、人類をとりまく美しい豊かな自然界にとっても、よりよい環境に導いてくれるものと確信するものであります。粉体一筋に歩んできたホソカ ワミクロン(株)75年の記念すべき節目にあたり本財団を設立でき、この財団によるあらゆる事業が 粉体工学振興のための一つの契機となり、大きな飛躍となればこれに優る幸いはありません。

(設立 平成3年12月20日)
 財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団
 理事長 細 川 益 男

## 目 次

「平成16年度助成金・援助金贈呈式」理事長挨拶………理事長 細川益男 ……1

1.	事業内	容と実施状況の概要
2.	役員等	名簿
3.	平成1	年度助成・顕彰事業
4.	研究成	果等報告(概要)
	成果幸	告目次
	4 - 1	研究助成成果報告
	4 - 2	海外渡航者援助成果報告
	4-3	研究者育成のための助成成果報告
	4 - 4	シンポジウム等の開催援助成果報告

## 財団の贈呈式における理事長挨拶\*



当財団は「粉体工学の振興」を目的とする非常にユニークな財団 と言えるかと思います。と申しますのは、当財団は、「粉体工学」 という特化した学問分野に限定して、その発展に貢献しようとして いるからであります。本日お集まりいただいた皆様方には、まさに、 この「粉体工学」の分野の中から特に選ばれた方々であります。

今年は国立大学が法人化された最初の年に当たり,先生方にとり まして外部資金を少しでも多く必要とされる状況にあったかと思わ れます。それを反映してか,応募件数が昨年の110件から,今年は 150件へと大幅に増え,大変な激戦となりました。これに対して当 財団の研究助成事業を支える資金は,私どもが出しました,13億円 の基本財産の運用収益によって賄われておりますが,低金利状態が 長引く中で,皆様方のご期待に添えるよう,運用財産の確保に最大

限の努力をしてまいりましたが,先行き見通しの不透明な時節柄,助成金額を,昨年に近い額とは いえ,やや低めに押さえざるを得なかったことをご理解いただきたく存じます。

ここでこの機会をお借りし、当財団の活動状況を簡単にご紹介させていただきますと、本日ご出 席の皆様への粉体工学関連の研究助成等の事業のほかに、自主事業といたしまして、「粉体工学に 関する講演討論会」を毎年9月頃に開催し、また、お手許にお配りしています、粉体工学に関して は今や国際的に極めて評価の高い、英文学術誌である「KONA」を毎年発行しています。これを 歴史的に見ますと、助成事業は、財団発足以来で13年目、講演討論会は、遡ること38年の長きに渡 り、またKONA誌は22年を数えるなど、財団発足以前からも、粉体技術談話会を通じて、粉体工 学の発展のために活発な活動を行なってまいりました。これも多くの先生方のご尽力の賜物であり、 厚くお礼申し上げますと共に、これからも変わらぬご支援をお願い申し上げます。

なお、今回選ばれました皆様方の選考方法につきましては、後ほど常務理事から詳しい説明があ ると思いますが、応募される先生方の研究領域は、お手許の資料からも分かりますように、最近で は、実に広範囲にわたっており、これを各分野から選ばれた14人の選考委員の先生方が1人20件以 上受け持ち審査されるわけですから、選考委員の先生には大変なご苦労をお掛けしており、この席 を借りて厚くお礼申し上げます。

このようにして, 厳正かつ公正な審査を経まして,本日,助成金・援助金・褒賞金をお受けにな る皆様,ならびに理事会で推薦された特別枠で助成金を受けられる皆様方に,心からお慶びを申し 上げます。

最後になりますが,皆様方が,当財団の助成金等を十分に活用されまして,立派なご研究の成果 を挙げられますことをお祈り致しまして,私の挨拶とさせていただきます。

> 理 事 長 細 川 益 男 (ホソカワミクロン株式会社) (代表取締役社長)

\*財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団 平成16年度助成金・援助金贈呈式での理事長挨拶より抜粋

1. 事業内容と実施状況の概要

#### 1-1 事業内容の概要

当財団は粉体工学の振興を目的として6種の助成・褒賞事業と2種の自主事業を実施しております。その概要 は下記の通りです。

#### I. 助成·褒賞事業

事業種目	援助等の対象
研究助成	粉体工学,粉体科学に関する研究のための助成。
K O N A 賞	粉体に関する研究に従事し,優れた研究業績を挙げた個人又はグループへの褒賞。
学会・シンポジウム等 の 開 催 援 助	粉体工学に関する学会,シンポジウム等の開催費に対する緩助。学協会,大学等 の主催者に援助。
海外渡航費の援助	粉体工学に関する研究発表等のための海外への渡航費の援助。
研究者育成の援助	粉体工学に関する研究に従事する大学院学生のための研究学習費の援助。
出版物刊行の援助	粉体工学に関する出版物刊行の援助。

尚,上記の助成等の公募期間は5月下旬から7月31日まで,採否の決定時期は11月下旬, 助成金等の贈呈は翌年の1月となります。

### Ⅱ. その他の事業(財団自主事業)

事業の種類	事業内容の概要
粉体工学に関する講演 討 論 会 の 開 催	粉体工学に関する重要テーマについての研究者・技術者による講演と討論の会。 年1回,東京・大阪で隔年開催。 定員約200名,1部招待,公開。
粉体工学に関する英文 学 術 誌 KONA の 発 行	粉体工学に関する国際的学術誌。 年1回発行,内容はレビュー及び研究論文約20報を含む。(約200ページ)発行部 数700部,世界の学者,研究者,図書館へ無償で配布。 ホームページ(http://www.kona.or.jp)に掲載。

上記の諸事業は、事業年度ごとに理事会、評議員会の審議承認を得て行います。本年度の事業内容の詳細は各 事業種目について**3**. に記載しております。

## 1-2 実施状況の概要

## I. 助成·褒賞事業の実施状況

初年度以来の年次別助成等事業の実施状況は下記の通りです。

(単位:千円)

ज्य तीः	研究助成			KONA賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助		
十成年度	応募	採	択	応募	採	択	応募	採	択	応募	採	択
十反	件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額
H 4	69	20	25,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
Н5	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
Н6	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
Η7	88	27	15,280	5	1	1,000	11	5	1,500	1	1	200
H 8	84	27	15,000	3	1	1,000	8	5	1,500		(応募せ	ず)
Н9	57	29	18,000	5	2	2,000	8	5	1,500	0	0	0
H10	66	25	17,800	5	2	2,000	7	3	900	0	0	0
H11	64	21	18,000	4	2	2,000	9	4	1,200	4	2	1,500
H12	79	23	17,900	4	2	2,000	11	5	1,500	2	2	1,500
H13	61	31	18,900	10	1	1,000	12	5	1,500	1	1	1,000
H14	68	24	18,300	3	1	1,000	7	4	1,200	4	2	2,000
H15	76	24	18,200	7	1	1,000	6	4	1,200	1	1	1,000
H16	101	25	17,200	5	2	2,000	10	3	900	2	2	1,000

ᇴᆤ	研究	て者育成の	の助成	出版物刊行援助			# <b>±</b>	可办	<u>合</u> 計		
千成 午度	, 応募 採 択 応募 採		択	শ্য	ወሳተ	応募	採	択			
十反	件数	件数	助成金額	件数	件数	助成金額	件数	助成金額	件数	件数	助成金額
Η4	8	5	1,000	1	1	10,000			95	36	46,800
Н5	15	5	1,000	2	2	10,065			122	48	40,765
Н6	19	6	1,200	1	1	8,000			108	41	30,500
Η7	19	7	1,400	0	0	0			124	41	19,380
H 8	20	7	1,400		(公募せず)				115	40	18,900
Н9	16	6	1,200		(公募せて	ず)			86	42	22,700
H10	16	9	1,800		(公募せて	j")			94	39	22,500
H11	22	6	1,200		(公募せて	ず)			103	35	23,900
H12	26	7	1,400		(公募せて	<b>)</b>	7	3,900	129	46	28,200
H13	19	8	1,600		(公募せず)		7	3,000	110	53	27,000
H14	19	8	1,600	(公募せず)		4	4,000	115	43	28,100	
H15	16	9	1,800	(公募せず)		4	4,100	110	43	27,300	
H16	27	7	1,400		(公募せ	j")	5	3,100	150	44	26,600

## ◎平成16年度 助成金・援助金贈呈

日 時:平成17年1月26日

場 所:(株)ホソカワ粉体技術研究所 技術開発センター



#### 平成16年度 助成金・援助金贈呈式記念写真

#### Ⅱ. 自主事業の実施状況の概要

平成		粉体工学に関する講演討論会	ž			KONA誌の発行				
年度	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	号数	総頁数	発行部数	経費	
Н7	第29回	粉体プロセスにおける安全・健康問題	5	232	336 <sup>万</sup>	No.13	240	2300	773万	
H 8	第30回	先端機能性材料の製造プロセス	5	144	$255^{5}$	No.14	200	2300	749万	
Н9	第31回	環境保全技術と粉体工学	6	142	$375^{57}$	No.15	254	2200	750 <sup>万</sup>	
H10	第32回	最近の造粒と粒子設計-医療品/食品製造 プロセスを中心として-	6	210	463 <sup>万</sup>	No.16	256	2200	819万	
H11	第33回	新産業創出のための粉体工学	6	246	414 <sup>万</sup>	No.17	250	2200	744 <sup>万</sup>	
H12	第34回	IT産業における粉体工学	8	283	513 <sup>万</sup>	No.18	248	2200	716 <sup>万</sup>	
H13	第35回	ナノ粒子材料への期待	7	184	375 <sup>万</sup>	No.19	283	2200	799 <sup>万</sup>	
H14	第36回	ナノ粒子の産業界への展開	6	208	416 <sup>万</sup>	No.20	276	2200	792 <sup>万</sup>	
H 15	第37回	ナノパーティクル・テクノロジー	6	227	510 <sup>万</sup>	No.21	246	1300	1300万	
H16	第38回	ナノ構造制御による粉体産業の発展をめざ して	6	160	450 <sup>万</sup>	No.22	211	700	866 <sup>万</sup>	

#### ◎第38回粉体工学に関する講演討論会の開催

- テーマ:ナノ構造制御による粉体産業の飛躍をめざして
- 日 時:2004年9月7日(火)
- 場 所:ホテルフロラシオン青山
- (セッション1) 司 会 大阪大学 辻 裕

講演1 「ナノカーボンの量産,機能,応用~カーボンナノチューブを中心として~」

- 信州大学 遠 藤 守 信
- 講演2(KONA賞受賞記念講演)
   「液相ナノ粒子の表面微細構造と凝集・分散性」
   京都大学 東 谷 公
   (セッション2) 司 会 大阪大学 野城 清
- 講演3 「薬物の精密送達を目的としたナノ粒子製剤設計」 岐阜薬科大学 竹 内 洋 文
  - 講演4 「環境と調和を目指した高分子コロイド分散系の設計~古くて新しいカプセル形成技術~」
    - 岡山大学 吉 澤 秀 和

- (セッション3) 司 会 大阪大学 内藤 牧男
  - 講演5 「ナノ粒子を用いたフォトニックフラクタル構造の設計と応用展開」 大阪大学 宮 本 欽 生 講演6 「粒子・材料のナノ構造制御と応用~ナノテク関連新製品とその応用展開~」

(株)ホソカワ粉体技術研究所 福 井 武 久

(本講演討論会の企画は粉体技術談話会に委託された。)

#### ◎粉体工学に関する英文誌KONA No.22の発行

KONA誌の編集は粉体技術談話会に委託され,粉体技術談話会はKONA編集委員会を組織して編集に当った。 この委員会は下部組織としてアジア,ヨーロッパ,アメリカに各ブロックの編集委員会を設け,それぞれの地域 より優れた粉体関係の論文(レビュー,研究報告)を集め,これを編集して年1回,KONA誌として出版している。 本年度(2004)はKONA No.22として平成17年1月20日に発行された。

掲載論文数は16編で、内訳はアジアブロックから7篇、ヨーロッパブロックから6篇、アメリカブロックから 3篇が寄稿されている。

本年は700部を世界中の粉体関係の研究者、図書館、大学等に寄贈し高い評価を得ている。

なお、No.20以降は全記事を、http://www.kona.or.jp で無料で閲覧することができる。

2. 役員等名簿 (平成17年3月 現在)

理	事	長	細 川	益	男	ホソカワミクロン(株) 代表取締役社長
常	務理	事	江 見		準	金沢大学名誉教授
理		事	大塚	昭	信	名城大学名誉教授
			川島	嘉	明	岐阜薬科大学教授
			向 阪	保	雄	(株)ホソカワ粉体技術研究所代表取締役社長
			新 宮	秀	夫	京都エネルギー・環境研究協会代表
			鈴木	:昭	明	(株)ホソカワ粉体技術研究所監査役
			辻		裕	大阪大学教授
			外 山	茂	樹	名古屋大学名誉教授
			野 城		清	大阪大学教授
			細 川	悦	男	前ホソカワミクロン(株) 監査役
			増 田	弘	昭	京都大学教授
			渡辺	龍	Ξ	東北大学名誉教授
監		事	湯 浅	光	章	あずさ監査法人代表社員
			柏原	康	夫	(株)京都銀行頭取
評	議	員	荒川	正	文	元京都工芸繊維大学教授
			井 上	明	久	東北大学教授
			井 上	外	志雄	東京大学名誉教授
			尾池	和	夫	京都大学総長
			大 島	敏	男	姫路工業大学名誉教授
			神田	良	照	山形大学教授
			佐藤	宗	武	大阪府立大学名誉教授
			杉 本	益	規	富山大学名誉教授
			仙名		保	慶應義塾大学教授
			椿	淳-	一郎	名古屋大学教授
			東谷		公	京都大学教授
			福森	義	信	神戸学院大学教授
			日高	重	助	同志社大学教授
			堀 尾	: E	靭	東京農工大学教授
			宮原	秀	夫	大阪大学総長
			山本	英一	夫	創価大学教授
		_	湯	背	<u> </u>	九州工業大学名誉教授
選	考委	員	阿尻	雅	文	東北大学教授
			小豆島	; 	明	横浜国立大学教授
			奥 山	喜	久夫	広島大学教授
			神谷	・ 秀	博	東京農工大学教授
			川崎		一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一	東北大学教授
			齋 滕	文	艮	東北大学教授
			局 間		美	名古屋上業大学教授
			竹内	洋	又	岐阜楽科大字教授
			田中	敏	嗣日	大阪大字教授
			内 滕	牧	男一	大阪大字教授
			松 坎	修工		京都大字助教授 
			二浦	秀	士	九州大字教授
			箖	康	維	同志社大字教授



## 3. 平成16年度助成・顕彰事業

3-1 平成16年度 KONA賞(賞状および副賞として各100万円)

No.	氏	名	所属	業績の表題
1	日高	重助	同志社大学工学部物質 化学工学科(教授)	粉体シミューレション法の開発とその応用
2	花田	修治	東北大学金属材料研究 所(教授)	粉末プロセッシングによる新材料の創製

◎受賞理由

## 粉末シュミュレーション法の開発とその応用

日高重助氏は同志社大学工学部三輪茂雄教授のもとで、卒業研究以来一貫して粉体工学の研究を続けて きた。大学院や企業研究所に所属した研究初期には、微粉体の精密分級法に関する研究を展開し、数ミク ロンオーダの微粉体のふるい分け法や精密湿式流体分級法の開発を行った。母校同志社大学勤務後は、音 響法による粉体プロセス計測の研究を展開して学位を取得した。粉体プロセスからの音の発生機構に関す る理論的研究を行い、プロセス発生音の諸量(音圧、周波数、周波数構造)と粉体特性や粉体流動における 状態量の関係を明らかにし、粉体流動音による粒子径分布と流量の同時計測法を開発した。また粉体流動 の基本的特徴である不連続崩壊流動の力学理論を展開し、崩壊流動音による成形体内粒子密度分布のオン ライン計測法を提案した。とくにこれらの研究過程で、候補者が世界に先駆けて導入した粉体現象の粒子 法シミュレーション(候補者は粒子要素法(PEM)と呼称、個別要素法(DEM)とも呼ばれる)は、その後の 粉体工学の研究に大変強いインパクトを与えた。この粒子法シミュレーションを用いる粉体流れの研究や 粉体操作設計法の提案を通じて、粉体研究にシミュレーション法を定着させた。さらに、粒子法シミュレーショ ンの大規模化を目指して並列計算法の展開、ならびにSmoothed Particle Hydrodynamicsあるいはオートマト ンを利用する新しい粉体シミュレーション法の提案も行った。最近では、量子化学的計算や有限要素法など のあらゆるシミュレーション法を駆使して、機能性粉体粒子や材料とそれら生産システムの設計法、あるい は電子写真システムのような機能性粒子利用システムの設計法など、広範な粉体研究を展開している。

一方,同氏はこのような先駆的な研究と合わせて,約20年に渡って粉体工学会の総務担当理事(常任委員)として粉体工学会の活動を支えてきた。また日本粉体工業技術協会では,分級分別分科会をはじめと する分科会の世話や,ふるい関連のJIS原案作成委員長を務め,現在は教育部門マネージャー,電子写真 技術分科会コーディネータなどを通じて粉体工学と技術の発展に貢献している。また,今年からスタート した世界的レベルの微粒子研究基盤の構築を目指す産官学連携大型研究プロジェクトである京都府地域結 集型研究事業(略称,地域COE)の研究統括でもある。

以上のように,日高重助氏の粉体工学および粉体工業の発展に対する寄与は大なるものがあり,同氏に KONA賞が授与された。

### 粉末プロセッシングによる新材料の創製

花田修治氏は,粉末プロセッシング技術を駆使した新材料創製に関し,特に以下の3つのテーマについ て著しい業績を挙げている。

1. 粉末焼結法による生体用ポーラスチタン合金の開発

高齢化社会とともに急増することが予想される整形外科治療または歯科治療にとって不可欠なインプラ

ント材料として,人体骨(10-30 GPa)と同程度の低弾性率をもち,生体毒性のない新しいポーラスチタ ン合金を開発した。まず,電子論的考察に基づいた bcc チタン合金の相安定性から,Ti-Nb基合金の組成 の最適化によって一般的なチタン合金のヤング率(100-110 GPa)の1/2以下である40GPaという低ヤング 率化を達成した。次にプラズマ回転電極法により作製したこの合金の粉末を種々の温度および圧力で焼結 することにより,人体骨なみのヤング率をもったポーラスチタン合金が創製できることを明らかにした。 また,ポーラスチタンを動物の骨に埋入した実験により,ポア径に依存して優れた親和性,適合性が示さ れた。

#### 2. 水素処理による高融点金属粉末の創製

構造材料や機能材料として期待される高融点金属および合金の部材・部品の作製に必要とされる清浄で 低コスト,しかも生産性が高い合金粉末を作製する技術を開発するために,超高温材料として注目されて いるニオブ基およびタンタル基合金の水素処理による粉末化機構を研究し,固溶体中に金属間化合物を分 散させることにより,微粉化が極めて容易になることを明らかにした。固溶体が水素を吸収して体積膨張 するため,分散した金属間化合物に大きな応力が加わり,その破壊が粉末化を促進する。この機構が純ニ オブや純タンタルにも適用可能であることを実証している。純金属の場合には,金属間化合物の代わりに 水素化物を大量に析出させるような水素中熱処理条件の最適化により,破壊の起点を導入できる。導入さ れた水素は微粉化後に脱水素処理で簡単に除去できるため,この方法は次世代のコンデンサー材料として 注目されている高純度ニオブ微粉末の作製に応用できる技術として期待されている。

3. 超高温耐熱材料の創製と表面コーティング技術の開発

火力発電用のガスタービンシステムのエネルギー変換効率の向上を目的に,粉体加工プロセス技術を駆使してセラミックスと高融点金属とのin-situ複合材料(ZrC/Mo)を作製し,室温における高靭性化(破壊靭性値20MPa√m)と超高温における高強度化(1500℃において400MPa以上)という画期的な特性を両立させることに成功した。また,耐酸化性については,Mo-Si-B-Al系合金が1200℃において極めて優れた耐酸化性を示すことを見出し,この合金の粉末をプラズマ溶射することにより,耐酸化コーティング材料として有望であることを示した。

以上のように、花田氏は、粉末プロセッシングによる新材料の研究開発に多くの輝かしい業績を挙げて おり、KONA賞授与にふさわしいと認められた。

No.	氏	名	所属	研究課題
1	小溝	裕一	大阪大学接合科学研究所 (教授)	ナノ粒子接種による微細粒鋼の創製
2	加納	純也	東北大学多元物質科学 研究所(助手)	実験とシミュレーションの融合による攪拌ミルの最適 化
3	中 野	貴 由	大阪大学大学院工学 研究科マテリアル科学 専攻(助教授)	自己組織化によるナノアパタイト粒子配向化材料の開 発
4	野瀬	正 照	高岡短期大学 産業造形学科(教授)	大型部材のパルス通電加圧焼結とその応用に関する研 究
5	関 野	徹	大阪大学産業科学研究所 (助教授)	自己組織化酸化物ナノチューブの格子制御による高次 機能化

3-2 平成16年度 研究助成(29名 総額2,000万円)

No.	氏	名	所属	研究課題
6	神田	陽一	京都大学(助手)	液相核発生過程制御による半導体傾斜組成粒子膜の開 発
7	中 村	一穂	横浜国立大学大学院工学 研究院システム統合工学 専攻(助手)	流動電位法によるナノ粒子充填構造と表面荷電状態評 価
8	石 丸	学	大阪大学産業科学研究所 (助教授)	環境半導体β-FeSi <sub>2</sub> ナノ粒子の創製と周期配列化
9	大 参	達也	北海道大学大学院 工学研究科(助教授)	金属粉末を原料としたマイクロチャンネルデバィス
10	山本	真 平	京都大学化学研究所 (教務職員)	大きさの揃った球状V205微粒子の生成機構の解明
11	木林	隆昌	名古屋大学大学院 工学研究科物質制御工学 専攻(助手)	粒子分散系の乾燥挙動制御のためのスラリー評価
12	辻	拓 也	大阪大学大学院工学 研究科機械システム工学 専攻(助手)	ウェーブレット解析による粒子群多重スケール流動構 造の解明とモデリング
13	中 島	輝 二	北海道大学大学院 工学研究科物質工学専攻 (助教授)	電界を印加した粒子充填層による帯電微粒子の捕集
14	榊	和 彦	信州大学工学部機械シス テム工学科 (助教授)	コールドスプレー法による微粒子堆積・成膜過程の解 析
15	高橋	順一	北海道大学大学院 工学研究科物質工学専攻 (教授)	ウィスカー/粒子複合セラミック多孔体の細孔構造制 御
16	原田	康 浩	北見工業大学 (助教授)	光放射圧を用いたナノ・マイクロ微粒子規則構造体創 製法の確立
17	宮崎	康 次	九州工業大学 生命体工学研究科 (助教授)	微粒子配列により熱ふく射を制御する高機能表面の創 出
18	後藤	邦彰	岡山大学工学部 (教授)	流体抵抗力とのバランスに基づく高温粒子付着特性評 価
19	小茂鳥	潤	慶應義塾大学大学院 理工学部(助教授)	粉体による金属の超撥水加工と海生汚損生物の付着防 止
20	塚 田	隆夫	東北大学多元物質科学 研究所(助教授)	微粒子凝集体の力学的特性の測定と変形ダイナミクス の解明

No.	氏	1	名	所属	研究課題
21	岡 オ	太 浩	明	山口大学工学部 機能材料工学科(助手)	ジアセチレン液晶で被覆した高機能金属ナノ粒子の開 発
22	飯木	寸 健	次	兵庫県立大学大学院 工学研究科機械系工 専攻(助手)	静電紡糸法による有機・無機不織布フィルタの開発
23	柴	史	之	千葉大学大学院 自然科学研究科(助手)	単分散WO <sub>3</sub> 粒子の調整と新規表示デバイスへの展開
24	余言	吾 利	信	名古屋大学エコトピア科 学研究機構ナノマテリア ル科学研究部門(教授)	電場応答性ナノ粒子/有機ハイブリットの合成と評価
25	小杉	公 高	行	長岡技術科学大学 工学部化学系(教授)	外場中熱処理によるナノ結晶配向型結晶化ガラスの創 製
26	Ц B	Ð	修	大阪産業大学工学部 交通機械工学科(教授)	高温加熱水蒸気を反応場に用いたナノパウダーの合成
27	阿月	<b>乱</b> 雅	文	東北大学多元物質科学 研究所(教授)	超臨界水中での有機・無機・生体分子ハイブリットナ ノ粒子の合成
28	関	]	勲	中央大学理工学部 応用化学科(教授)	噴霧乾燥式流動層造粒法による微粒子複合化法
29	金子	之 賢	治	九州大学大学院 材料工学部門(助教授)	3次元トモグラフィTEMを用いたナノ複合微粒子の直 接観察

## 3-3 平成16年度 海外渡航者援助(3名 総額90万円)

No.	氏	名	所属	発表学会
1	福井	国博	広島大学大学院 工学研究科物質化学 システム専攻(助手)	7 <sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering(イギリ ス、グラスゴー)
2	文	元 振	九州大学 超高圧電子顕微鏡室 (学術研究員)	Pac Rim 6-International conference on advanced Ceramics and Glasses (The American Ceramic Sociery), Hawaii
3	龍川	順 庸	大阪府立大学大学院 工学研究科(助教授)	TMS 2005 134 <sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition, San Francisco, USA.

No.	氏	名	所属	研 究 テ ー マ
1	畠 山	義 治	東北大学多元物質科学 研究所(博後2年)	生命分子の自己組織化を利用したナノ粉体の3次元配 列
2	吉 田	章 彦	九州工業大学大学院 生命体工学研究科 (博後2年)	高分子-アパタイト複合体のメカノケミカル合成
3	川内	義一郎	東北大学大学院 環境科学研究所 (博後2年)	リン酸カルシウム高機能スキャホ-ルドの創製
4	山本	徹 也	京都大学大学院 工学研究科化学工学専攻 (博後2年)	高分子微粒子の核生成・成長過程のAFM観察
5	門田	和紀	同志社大学 (博後1年)	結晶析出粒子の形態制御機構の解明
6	李	古 文	広島大学大学院 工学研究科(博後2年)	ナノメータからサブミクロンエアロゾルの分級及び測 定
7	岡田	祥 夫	姫路工業大学大学院 (博後2年)	プロトン導電性酸化物微粒子を用いた高温水素分離膜

3-4 平成16年度 研究者育成のための助成(7名 総額140万円)

3-5 平成16年度 シンポジウム等の開催援助(3名 総額130万円)

No.	氏	名	所属	シンポジウム等の名称
1	金岡	千嘉男	石川工業高等専門学校 (学校長)	第6回高温場でのガス精製に関する国際会議
2	中嶋	英 雄	大阪大学大学院 工学研究科(教授)	第4回ポーラス金属および発泡金属国際会議
3	新原日	皓一	大阪大学産業科学研究所 (教授)	第3回エンジニアリングセラミックスの科学に関する 国際会議



## 4. 研究成果等報告 (概要)

## 4-1 研究助成成果報告(概要)目 次

No.	報告者	所属研究課題			
01101	馬越佑言	<ul> <li>大阪大学大学院</li> <li>工学研究科マテリアル科</li> <li>学専攻(教授)</li> </ul>	多孔質アパタイト複合体の創製と細胞接着・増殖 性改善	15	
01112	松山	創価大学工学部 環境共生工学科(助教授)	チタニアと生体触媒(酵素)を複合したCO <sub>2</sub> 固定 用機能性粒子の創製	20	
01120	黒川一青	北海道大学エネルギー先端工学研究センター           (教授)	パルス通電焼結法による珪化物基超高温材料の作 製	27	
01130	今野幹舅	東北大学大学院 工学研究科(教授)	単分散誘電体超微粒子の合成とその応用に関する 研究	32	
02101	山本愛士	奈良先端科学技術大学院 大学(助教授)	環境調和型半導体ナノ微粒子を用いた新発光材料 の開発	36	
02103	佐野紀章	兵庫県立大学大学院 工学研究科(助教授)	多層フラーレン粒子の固体潤滑材としての性能評 価	42	
02104	古屋仲 茂 柞	独立行政法人産業技術総 合研究所 環境管理技術 研究部門 主任研究員	近接場領域におけるナノ微粒子の動的特性に関す る研究	48	
02106	藤本敏彳	· 室蘭工業大学 工学部(助手)	数値シミュレーションを援用したナノ粒子荷電装 置の開発	53	
02107	磯西和 🗦	滋賀大学教育学部 (助教授)	ミルスケールの固相還元を用いたFeAl基ODS合 金	58	
02108	山中淳 四	名古屋市立大学大学院 莱学研究科 (助教授)	電荷誘起相分離を用いた荷電コロイド粒子の精密 分級	65	
02110	中村浩-	· 德島大学工学部 (講師)	超イオン導電体微粒子のフォノンエコーとイオン 拡散	72	
02111	高橋隆 -	富山大学工学部           電気電子システム工学科           (助教授)	スパッタTiO <sub>2</sub> 薄膜の微粒子粉体へのコーティング	78	
02113	打越哲良	物質·材料研究機構 (主幹研究員)	外場制御コロイドプロセスによる高次構造セラ ミックスの創製	82	
02114	内山知≶	名古屋大学           エコトピア科学研究機構 (助教授)	自由落下粒子が形成する粒子噴流の三次元数値解 法の開発	89	
02115	並木則利	金沢大学大学院 自然科学研究科 (助教授)	光イオン化-化学炎法による金属担持光触媒の高 速合成	93	

No.	報	3 告	・者	r I	所属	研究課題	頁
02116	荻	原		隆	福井大学大学院 工学研究科(助教授)	マンガン系リチウム電池用ナノ電極粒子の開発	99
02119	金	野	英	隆	北海道大学大学院 工学研究科(教授)	膨張黒鉛のミクロ空隙を利用したサブミクロン β-SiC微粉末の合成	104
02120	古	Л	信	<b>.</b>	北海道大学大学院 工学研究科(教授)	機能性セラミックスナノ結晶の創製と微構造制御	110
02121	管田	Ħ	靖	正	静岡大学工学部 (助手)	新規リチウムイオン伝導性個体電解質の開発	114
02123	押	谷		潤	岡山大学工学部 (助教授)	粒子濡れ性に起因する乾式比重分離効率低下の改 善	118
02124	Ŧ	星		聡	大阪府立大学工学研究科 (助手)	水素処理法による高性能Taコンデンサーの粉末 作製および開発	124
02125	诏	本	欽	生	大阪大学接合科学研究所 (教授)	テラヘルツ波制御フォトニック結晶の自由造形	131
02126	山	Ħ		修	大阪産業大学 教養部 (教授)	セラミック多孔質体を用いた濃縮・分離システム の開発	136
02127	松	Ħ	元	秀	岡山大学 環境理工学部 (助教授)	機械的手法によるMgB2の超電導特性の向上	143
03112	金		槿	銖	大阪大学産業科学研究所 産業科学 ナノテクノロ ジーセンター	電子実装用金属ナノ粒子ペーストの焼結過程解析	147

## 4-2 海外渡航者援助成果報告(概要)目 次

No.	報告者	所属	研究課題	頁				
03401	尾 形 公一郎	大島商船高等専門学校 電子機械工学科(助手)	Effect of particle properties on free falling powder jet	151				
03402	堀 邊 英 夫	国立高知工業高等 専門学校 物質工学科 (助教授)	PTC Properties of Carbon Black Filled Polymer Composites					
03403	中 里 勉	国立大学法人群馬大学 工学部生物化学工学科 (助手)	Hydrodynamic Performance of a Circulating Powder-Particle Fluidized Bed	153				
03404	片 桐 誠 之	名古屋大学大学院 工学研究科(助手)	Electrokinetic Remediation of Consolidated Bentonite Cake Contaminated with Zinc Ion	155				

## 4-3 研究者育成のための助成成果報告(概要)目 次

No.	報告者	所属	研究課題	頁
02501	木 村 諭 史	東京農工大学 生物シス テム応用科学研究科	液相保持型CO <sub>2</sub> 吸収セラミックス粒子の製造プロ セス開発	157
03501	田村一央	北海道大学大学 院歯学 研究科 口腔健康科学講 座 物性歯科理工学分野 (博3年)	マイクロ・ナノ微粒子に対する生体反応の解析お よびそのバイオ応用	159
03502	ジャミモハメド サエディ	名古屋大学大学院 工学研究科分子化学工学 専攻	分離膜を用いた廃水中の微粒子除去による再生水 の生成	162
03503	カメリア パナタラニ	広島大学大学院工学研究 科物質化学システム専攻 (博士課程後期3年)	フィールドエミッションディスプレイ用酸化物蛍 光体微粒子の製造	164
03504	長谷川 裕 之	慶應義塾大学大学院 理工学研究科	焼結ターゲットを用いたアークイオンプレーティ ング法による硬質薄膜の創製	166
03506	倉 谷 健太郎	神戸大学大学院 自然科学研究科 (博士後期課程3年)	液相析出法による多孔性基板への希土類酸化物薄 膜調整	167
03507	渡 邉 哲	京都大学大学院 工学研究科化学工学専攻	メゾスケール粒子の規則構造形成手法の開発とモ デル化	168
03508	森 貞 真太郎	京都大学大学院 工学研究科化学工学専攻	構造性流体中における微粒子表面間力算出手法の 開発	169
03509	佐藤孝雄	兵庫県立大学(旧姫路 工業大学)大学院 (助手)	粉粒体自動定量供給装置の自己調整型インテリ ジェント制御	171

## 4-4 シンポジウム等の開催援助成果報告

No.	報告	者	所	属	シンポジウム等の名称	頁
03001	東 谷	公	京都大学 (教授)	工学研究科	6 <sup>th</sup> Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces	173

## 多孔質アパタイト複合体の創製と細胞接着・増殖性改善

## Preparation of Hydroxyapatite-based Composites and Bone-like Layer Growth and Adhesion of Osteoblast-like Cells on the Composites

01101

研究代表者	大阪大学大学院工学研究科マテリアル科	学専	攻			
	理事・副学長	馬	越	佑	吉	Yukichi Umakoshi
共同研究者	大阪大学超高圧電子顕微鏡センター					
	助教授	安	田	弘	行	Hiroyuki Yasuda
	大阪大学大学院工学研究科マテリアル科	∤学専	攻			
	技術専門職員	藤	谷		渉	Wataru Fujitani

Porous hydroxyapatite  $(HAp)/\alpha$ -tricalcium phosphate  $(\alpha$ -TCP) composites were prepared by a colloidal process. After the colloidal process, polymethyl methacrylate (PMMA) was added to the slurry, followed by dehydration. Numerous spherical pores were introduced in the composites by mixing PMMA, which was burned out during sintering. The shape, size and volume fraction of pores could be controlled by those of PMMA added to the composites. Calcium-deficient hydroxyapatite (DAp) was synthesized by hydrolysis of  $\alpha$ -TCP at different pH. Ca/P ratio of DAp increased with increasing pH during the hydrolysis. Bone-like crystals were formed on DAp which soaked in SBF in vitro. The adhesion of MC3T3-E1 osteoblast-like cells was also influence by pH. High solubility and negative charge of DAp, especially synthesized at lower pH resulted in the fast formation and the good adhesion.

#### 研究目的

金属系人工骨による骨損傷部位の補修は,強度といった観点からは問題ないが,ヤング率ならびに生体親 和性に問題があり,また人工骨・生体骨界面の経年変 化による劣化が起こる。その結果,再手術が必要とす る場合が多々あり,高齢化社会を迎え,決して手術に より快適な余生を送れるようになるとは言い難い状況 にある。さて,生体骨の本来の再生機能を利用し,ア パタイト等の再生足場を利用するとともに細胞増殖を 促進する成長因子を併用することにより,欠損部位の 骨再生が可能である。

生体骨は水分を除けば、コラーゲンと呼ばれる有機 質30~35%と無機質であるアパタイト結晶65~60%か ら構成され,このアパタイト結晶は水和合成にて人工 的に作製が可能である。また,骨成長過程に注目すれ ば,骨芽細胞と呼ばれる骨成長を促す細胞と,破骨細 胞と呼ばれる溶解性に優れ,PおよびCaイオンを供給 する細胞が作用し,骨溶解・形成を繰り返す所謂リモ デリングが生体内で起こっている。従って,骨再生を 助け,体内で生体骨と代謝する足場材料としては両機 能を備える必要があり,個々の特性に優れたリン酸カ ウシウム系粉末の複合化と細胞の足場材料への侵入を 可能にする多孔質化が必要となる。

本研究では、ハイドロキシアパタイト(HAp)粉末 と三リン酸カルシウム(TCP)との複合体の作製とそ の多孔質化ならびに骨形成能ならびに細胞接着特性を 明らかにすることを目的とする。



図1 各種体積率のPMMAを含むアパタイト焼結体の走査電子顕微鏡組織 (a)10vol%, (b)33.8vol%, (c)56.1vol%

#### 研究成果の概要

#### 1. 多孔質アパタイト複合体の創製

HAp/ $\alpha$ -TCP複合体の創製と多孔質化を試みた。  $\alpha$ -TCPとHAp粉末をアニオン系分散剤(ポリカルボ ン酸アンモニウム塩)を少量含んだ脱イオン水中に投 入し、粒子間のファンデワワールス力と表面イオンの クーロン力による反撥とのバランスを利用したコロイ ドプロセスによる分散処理を行ったスラリーを作製し た。このスラリーに各種体積率のポリメチルメタクリ ル酸(PMMA)粉末を加え、充分攪拌したのち石膏鋳 型にSlip castingを行った後、加圧成型した。この試 料を1200℃で焼結した。焼結時にPMMAは燃焼・気 化し、この際に空隙を形成する。図1に各種体積率の PMMAを含むアパタイト複合体の焼結後のSEM写真 を示す。10vol%PMMA複合体の場合、多数の5 $\mu$ m寸 法の空隙とともに一部100 $\mu$ mの空隙も認められる。

33.8vol%PMMAに見られるように、PMMAの増加 は空隙の数を増すとともに、相互の空隙の合体が起こ る。更にPMMAの体積率が増加し、56.1vol%PMMA となると100 $\mu$ mサイズの空隙の合体が引き続き起こ り、空隙サイズが増大するとともに、微小な空隙の数 は減少する。これら写真で示すようにHAp/ $\alpha$ -TCP 複合体の空隙は均一かつ球状の形態を保つ。また、  $\alpha$ -TCPの一部はCa欠損アパタイト(DAp)へと変化す る。

図2にHAp/α-TCP複合体中の空隙率とPMMA添 加量との関係を示す。1200℃で2時間焼結したHAp-40mass%α-TCP複合体においては、PMMA無添加で もすでに23.4vol%の空隙が存在している。PMMA添 加量の増加に伴って20vol%までは空隙率はほぼ PMMA添加量に比例して増加するが、それ以上では



図2 HAp/α-TCP複合体の空隙率とアクリル粒子の体積率

理想値より若干空隙率の増加は少なくなる。これは焼 結過程における空隙間の合体に起因している。このよ うにPMMAの添加により空隙増加,開口気孔の増加 をもたらし,多孔質アパタイト複合体の製造が可能で ある。

### 2. カウシウム欠損アパタイトの骨形成能と 細胞接着性

HApの骨代替材料としての機能を改善するために は、生物側からは骨芽細胞などの骨形成細胞を活性化 する成長因子に関する研究が、材料の立場からは骨形 成能や溶解性などの諸特性に関する研究が必要であ る。α-TCPを加水分解すると、カルシウム欠損ハイ ドロキシアパタイト(DAp)が合成できる。このDAp 中のCa/P比や粉末形状に依存して、骨形成能や溶解 性などの諸特性が変化する。本研究では、水溶液の pHを制御してDApの特性を変化させるとともに、そ の骨形成能ならびに骨芽細胞の接着性を評価した。

α-TCP粉末を80℃に保持した蒸留水中でインペラ
 ーにより攪拌した。希硝酸またはアンモニア水を滴下
 することにより, 懸濁液を所定のpH(5.5, 6.5, 7.5,
 8.5)に保持し, 沈殿物からDApを得た。各pH値で得



図3 合成液のpHと作製したDAp中のCa/P比との関係

られたDApをDAp5.5, DAp6.5, DAp7.5およびDAp8.5 と呼ぶ。このDAp粉末のXRDパターンより, Ca/P比 を求めた。図3に合成中の溶液のpHと得られたDAp のCa/P比との関係を示す。pHの減少に伴ってCa/P比 は減少している。これは, pHが減少するに従って溶 液中の平衡が移動し, PO4<sup>3-</sup>がHPO4<sup>2-</sup>へと変化したた めであり, この変化はFTIRスペクトルの結果とも一 致する。このように, DAp中のCa/P比の制御が可能 である。このDAp粉末を焼結後, 生体擬似液(SBF) 中に浸漬し, DAp表面上での骨類似層の形成過程の SEM観察を行うとともに, SBF中のCa濃度変化を測 定した。

図4に300℃で2時間焼結したDApならびにHApを SBF溶液に浸漬した際の表面のSEM組織を示す。 DAp5.5を6時間浸漬するとすでに骨類似層が表面に 形成される。この骨類似層は浸漬時間の増加に伴って 成長し、1日浸漬すると骨類似層が表面全体を覆う。 1週間経過するとこの骨類似層の厚さは10µmに達す る。一方, DAp8.5では骨類似層の形成は遅く, 特に 浸漬初期にその傾向が強い。また, HAp表面への骨 類似層の形成は少ない。このように, DApの骨形成 能はHApに比べて高く、特に低いpHで作製したDAp で顕著である。この浸漬中のSBF溶液中のCa<sup>2+</sup>濃度変 化を見ると、6時間までの浸漬初期にCa<sup>2+</sup>の濃度は急 速に上昇し、ピークを示した後、骨類似層の形成によ ってCa<sup>2+</sup>が消費されるため,濃度が低下する。DAp作 製時のpH値が小さいほど、浸漬6時におけるCa<sup>2+</sup>濃 度は増加する。すなわち、SBF溶液中でのDApの溶 解度が高いことを意味する。このようにHApに比べ DApの高い溶解度がSBF溶液中のCa<sup>2+</sup>濃度を増し、こ れが骨類似層形成を促進する。とりわけDAp5.5にお いてその効果が顕著である。

類骨の層を介して骨組織の表面を覆っているのが骨 芽細胞である。骨芽細胞は,動物種や年齢,代謝活性 およびホルモンなどの影響によって,その大きさや形 態が変化する。骨基質の有機性成分の大部分は骨芽細 胞によって合成・分泌される。骨の有機成分の殆どは 蛋白質と多糖体で,骨や歯の形成に重要な役割を演じ



図4 焼結後SBFに各種時間浸漬したDAp(a~d)およびHAp(e~f)の組織変化 (a)6時間,(b)1日,(c)1週間,(d)1週間(側面),(e)6時間,(f)6時間(別の部分)



図5 各温度で焼結したHAp, DAp上で培養した MC3T3-E1細胞の接着数

ている。この構成蛋白質の大部分がコラーゲンであり, 骨芽細胞様細胞(MC3T3-E1)のDApおよびHAp焼結 体への接着特性を調べた。細胞接着能を定量的に評価 するため,DApおよびHAp焼結体上でMC3T3-E1細 胞を培養し,接着した細胞数を計測した。この結果を 図5に示す。低いpHで合成したDApほど接着細胞数 が増加している。DAp,HApのいずれにおいても, 焼結温度が低くなると接着細胞数が増加する傾向が認 められた。また,すべての焼結温度について, DAp5.5上での細胞接着数はHApのそれより多くなっ た。一方,いずれの焼結温度においても,DAp8.5の 細胞接着数は他のDApより少なかった。

さて、DAp5.5上での接着細胞数が多くなった原因 を考察する。細胞が生理的な接着を示すには材料表面 への接着蛋白質の吸着が必要不可欠である。従って, 材料表面の細胞接着は、接着蛋白質の吸着性に相当す る。DAp5.5の表面は、HApや他のDApと比べて負に 帯電する。フィブロネクチンなどのコラーゲン様の蛋 白質からなる細胞外基質は正に帯電しているので、表 面が負に帯電したDApにまず接着する。その後, 負 に帯電した骨芽細胞が細胞外基質に接着する。それゆ え、DAp5.5の負に帯電した表面は、骨芽細胞様細胞 のレセプターと接着リガンドとの間で相互作用を介し てアパタイト表面に接着する。そのレセプターである インテグリンは、Ca<sup>2+</sup>により活性化することが知られ ている。従って, DAp5.5からのCa<sup>2+</sup>の急速な放出は. 接着細胞数が増加した原因となり得る。このような原 因で、DAp5.5の高い溶解性および負に帯電した表面 が細胞接着に効果的に作用したと考えられる。

#### 発表論文

1) T.Nakano, A.Tokumura and Y.Umakoshi: Control of

hydroxyapatite and the related calcium phosphates by mechanical griding (MG), TMS (2001),pp.213-220.

- 2) H.Y.Yasuda, S.Mahara and Y.Umakoshi: Microstructure and mechanical property of hydroxyapatite/calciumdeficient hydroxyapatite composites prepared by a colloidal process, Materials Transactions, 42 [11] (2001), pp.2392-2397.
- 3) Y.Umkoshi, T.Nakano and A.Tokumura: Control of crystallinity and crystal structure in hydroxyapatite and related calcium phosphates by mechanical griding and subsequent hat-treatment, PRICM4, (2001),pp.217-220.
- 4) H.Y.Yasada, S.Mahara, T.Nishiyama and Y.Umakoshi: Preparation of hydroxyapatite/-tricalcium phosphate composites by colloidal process, Science and Technology of Advanced Materials, 3(2002),pp.29-33.
- 5) T.Nakano, A.Tokumura and Y.Umakoshi: Variation in crystallinity of hydroxyapatite and the related calcium phosphates by mechanical grinding and subsequent heat treatment, Metall. Mater. Trans. A, 33A[3](2002),pp.521-528.
- 6) H.Y.Yasuda, S.Mahara, N.Terashita and Y.Umakoshi: Preparation of porous hydroxyapatite (HAp) texture in regenerated hard tissues using micro-beam X-ray diffractometer technique, Tissue Engineering for Therapeutic Use, 6(2002),pp.95-104, Elsevier Science B.V.
- 7) H.Y.Yasuda, S.Mahara, T.Nishiyama, N.Terahita and Y.Umakoshi: Preparation of hydroxyapatite-based composites by colloidal process, Tissue Engineering for Therapeutic Use, 6(2002),pp.155-160. Elsevier Science B.V.
- 8) K.Ogata, I.Imazato, A.Ehara, M.Narimatsu, S.Ebisu, T.Nakano and Y.Umakoshi: Effcets of composites released from newly developed polyphasic ceramic on osteoblast fusion, J. of Dental Research, 81(2002),pp.3455-3459.
- 9) A.Ehara, K.Ogata, S.Imazato, S.Ebisu, T.Nakano and Y.Umakoshi: Effects of α-TCP and Tet CP on MC3T-E1 proliferation, Differentiation and Mineralization, Biomaterials, 24[2](2003),pp.831-836.
- 10) Y.Hamada, K.Nokihara, M.Okazaki, W.Fujitani, T.Matsumoto, M.Matsuo, Y.Umakoshi, J.Takahashi and N.Matsuura: Angiogenic activity of osteopontinderived peptide SVVYGLR, Biochemical and Biophysical Research Communications, 310(2003),pp.153-157.
- H.Y.Yasuda, Y.Fujita, W.Fujitani and Y.Umakoshi: Bone-like layer growth and adhesion of osteoblastlike cells on calcium-deficient hydroxyapatite

synthesized at different pH, Mater. Transactions, in press.

#### 解 説

- 中野貴由,藤谷渉,土田裕基,馬越佑吉,田畑泰彦, 山本敏男:生体硬組織に学ぶ材料,第4回21世紀の 境界領域を考えるシンポジウム,Boundary,18 [10] (2002), pp.2-7.
- 2)中野貴由,土田裕基,石本卓也,藤谷渉,馬越佑吉, 出口博史,山本融,野口真一,山本雅哉,川上理,田 畑泰彦,山本敏男:生体硬組織への結晶学的アプロー チ,Boundary,19[9](2003),pp.16-20.
- 3)中野貴由,馬越佑吉,田畑泰彦,山本敏男:材料科学の立場から見た生体硬組織,軽金属学会,特別公開シンポジウム資料「医療・介護福祉材料としての軽金属の現状と展望」(2003),pp.17-24.

## チタニアと生体触媒 (酵素)を複合した CO2固定用機能性粒子の創製

Novel Intelligent Particle Design for CO<sub>2</sub> Fixation Using TiO<sub>2</sub> Combined with Biocatalyst

## 01112

研究代表者	創価大学工学部環境共生工学科	助教授	松	山		達	Tatsushi Matsuyama
共同研究者	創価大学工学部環境共生工学科	教授	山	本	英	夫	Hideo Yamamoto

A  $CO_2$  fixation system in which a photocatalysis in a light stage is separated from a biocatalysis in a dark stage can be expected to perform highly selective production through the use of light-energy without denaturation of enzyme due to light irradiation.

To realize the concept as particle design, an electron-transfer system which combines semiconductor photocatalyst particles  $(TiO_2)$  with two biocatalysts was proposed. In this study, formate dehydrogenase (FDH) was used as a catalyst of  $CO_2$  fixation. Methyl viologen (MV), NAD<sup>+</sup> and diaphorase were used to mediate electron-transfer from  $TiO_2$  to FDH.

To confirm the feasibility of the electron-transfer system, the kinetics of the photocatalytic reaction side of the system was studied with time course of the reduction of  $MV^{2+}$  by  $TiO_2$  particles under UV-irradiation. It was found that  $MV^+$  production depends on the concentrations of  $MV^{2+}$  and  $TiO_2$ , and the initial rates can be described by Langmuir-Hinshelwood expression.

Experiments in a batch operation showed that the total system works, and both concentrations of MV and NADH affected the rate of  $CO_2$  fixation. In the new photo-bioreactor system with a ceramic membrane inserted between TiO<sub>2</sub> particles and the two enzymes, it was shown that the  $CO_2$  fixation progressed although the intensity of light is high enough to degrade enzyme's activities. From these results, it was indicated that the proposed system works without denaturation of enzyme due to light irradiation. Next, to immobilize the biocatalytic reaction side of the system, NAD<sup>+</sup> -bonded gel beads with entrapped FDH and DAH were prepared by allowing droplets of sodium-alginate solution containing FDH, DAH and polymerized NAD<sup>+</sup> fall into a CaCl<sub>2</sub> solution. Activity of the beads was confirmed as the internal electron-transfer from formate to  $MV^{2+}$ . Therefore, it was found that the coupled reaction of FDH and DAH was successfully immobilized in the gel beads.

#### 研究目的

TiO<sub>2</sub>に代表される半導体光触媒粒子は、光のエネ ルギーを利用して直接CO<sub>2</sub>を還元・固定化できること から盛んに研究されている。その中でも幾つかの半導 体粒子は、強い酸化力を有するため、水を電子供給源 として利用できるという利点がある。しかしながら、 得られる生成物はメタンや蟻酸,または酢酸などの混 合物であり,その生成物選択性に乏しいという問題点 がある<sup>1)</sup>。一方,CO<sub>2</sub>を人工的に固定化する新しい方 法の一つに生体触媒(酵素)の利用が期待されている。 例えば,蟻酸脱水素酵素(FDH)は通常酸化型の NAD<sup>+</sup>の存在下で(HCOOH→CO<sub>2</sub>+2H<sup>+</sup>)の反応を 触媒するが,還元型のNADHの過剰存在下ではこの



Fig. 1 Concept of the novel particle design separating a photocatalytic and biocatalytic reaction with the photocatalyst layer (shell of the capsule).

逆反応を触媒するので,(CO<sub>2</sub>+2H<sup>+</sup>→HCOOH)の反 応により,CO<sub>2</sub>を蟻酸に転換できると期待される。し かしながら,このような酵素を人工光合成反応の触媒 として利用しようとする場合,酵素は光に弱く,長時 間光照射を継続するとその活性が失われてしまうとい う問題点がある<sup>2.3)</sup>。

そこでもし、半導体の光触媒反応と酵素反応を電子 伝達物質を介して複合し、これら2種類の触媒反応を それぞれ光照射場(明反応)と暗所(暗反応)に分離 して機能させることができれば、光エネルギーを反応 の駆動力として生成物を選択性良く合成できる人工光 合成システムが可能になると期待できる。

以上のような観点に立脚して、本研究では、酵素を 内包したマイクロカプセル粒子の表面(カプセルの殻 の中)に光触媒粒子を担持することで、カプセル表面 (明反応)で光エネルギーを化学エネルギーに変換し、 それに続く酵素反応をカプセル内部(暗反応)で行わ せることで反応が進行する機能性粒子(マイクロリア クター)の創製を目的としている(Fig. 1)。このよう に設計することで,粒子内部に固定した酵素の光によ る失活を防ぐことが可能になると期待される。

この構想を実現するために、半導体光触媒粒子と酵素を複合した反応系(電子伝達系)を構築した。構築 しようとしている電子伝達系の反応模式図をFig. 2に 示す。光触媒としてTiO<sub>2</sub>粒子,CO<sub>2</sub>固定化反応を担う 触媒としてFDHを用いた。またTiO<sub>2</sub>と酵素をつなぐ 電子伝達物質にはメチルビオローゲン(MV)を用い た。しかしながら、このFDHはMVに感受性がなく NAD(H)依存であるため<sup>4)</sup>,NAD(H)とMVの間 を触媒する酵素としてジアホラーゼ(DAH)を介し て系を構成した。この電子伝達系の特徴は、水とCO<sub>2</sub> をそれぞれ電子と炭素の供給源として蟻酸を合成でき るところにある。また本系はNAD(H)の再生反応 を利用しているため、他のNAD依存の酵素を利用す ることも可能であると期待される。

本研究では、本電子伝達系を構成するTiO<sub>2</sub>の光触 媒反応について速度論的な検討を行い、また電子伝達 系反応が進行するかを回分式で調べた。次に、電子伝 達系を構成する明反応部(TiO<sub>2</sub>光触媒反応)と暗反 応部(酵素反応)をセラミック膜で隔てた新規な人工 光合成反応器を構築し、上述したコンセプトで電子伝 達系が機能するかを調べた。さらに電子伝達系の暗反 応部をゲル粒子に固定化するために、NAD<sup>+</sup>を架橋剤 を用いてアルギン酸ナトリウムに共有結合させ、これ を用いて2つの酵素を固定化したアルギン酸カルシウ ムゲル粒子を作成し、電子伝達系の暗反応部を粒子内 部で発現可能であるかを調べた。



Fig. 2 Schematic diagram of the novel electron-transfer system with mediator



Fig. 3 Time course of  $MV^+$  production by TiO<sub>2</sub> particles under UV-irradiation

#### 研究成果の概要

### 1. 電子伝達系の明反応部を構成するTiO<sub>2</sub>粒 子の光触媒活性の検討

電子伝達系の明反応部を構成するTiO<sub>2</sub>粒子による MV<sup>+</sup>生成反応について検討した。結果をFig. 3に示す。 MV<sup>2+</sup>濃度またはTiO<sub>2</sub>濃度が高くなるにつれてMV<sup>+</sup>の 生成速度および到達する(蝕和した)濃度が大きくな った。ここでTiO<sub>2</sub>光触媒反応に関わる化学平衡によ って, MV<sup>+</sup>生成が飽和しているのであれば, TiO<sub>2</sub>濃 度を増加させても到達するMV<sup>+</sup>生成濃度は変わらな いはずである。しかしながら, TiO<sub>2</sub>濃度の増加に伴 って, 到達するMV<sup>+</sup>生成濃度も変化していることか ら, TiO<sub>2</sub>光触媒反応とは関係なく起こるMV<sup>+</sup>が消失 する反応経路が存在し得ることが示唆された。

また $MV^+$ 生成が $TiO_2$ 表面反応であると仮定して, その初速度に対してLangmuir-Hinshelwood式の適用 を試みた。 $MV^{2+}$ の還元反応が,反応基質の触媒表面 への吸脱着平衡が常に成立し,吸着濃度に対して一次 で反応するというLangmuir-Hinshelwood機構に従う とすると,その反応速度 v は次のように書くことが できる。

$$V = \frac{kK [MV^{2^+}] [TiO_2]}{1 + K [MV^{2^+}]}$$
(1)

ここで, kは単位TiO<sub>2</sub>濃度あたりのTiO<sub>2</sub>表面反応の 見かけの速度定数, KはMV<sup>2+</sup>のTiO<sub>2</sub>表面への吸着平 衡定数である。この式を変形すると次式が導かれる。

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{kK[TiO_2]} \cdot \frac{1}{[MV^{2+}]} + \frac{1}{k[TiO_2]}$$
(2)

これらの式中の  $[MV^{2+}]$  の値が,反応の初期段階 においては,系内に投入した  $[MV^{2+}]$  に等しいとす ると,(2) 式より,初速度の逆数に対して投入 $MV^{2+}$ 濃度の逆数をプロットすれば直線関係が得られること になる。そこで,TiO<sub>2</sub>濃度を一定にして,投入 $MV^{2+}$ 濃度を変化させて光触媒反応実験を行なった時の初速 度の逆数  $(1/v_0)$  を投入 $MV^{2+}$ 濃度の逆数  $(1/[MV^{2+}])$ に対してプロットを行なった。その結果を**Fig. 4**に示



Fig. 4 1/v vs.  $1/[MV^{2+}]$  plots using the results shown in Fog. 3(A)

-22 -



Fig. 5 Initial rate of the production of  $MV^+$  as a function of the concentration of  $MV^{2+}$ 



(A) Effect of concentrations of MV on formate production by the electron-transfer system



(B) Effect of concentrations of NADH on formate production by the electrontransfer system

Fig. 6 Time course of formate production by the electron-transfer system

した。グラフからプロットが全体的には良い直線性を 有していることが分かる。(2)式より,このプロット の傾きと切片から,TiO<sub>2</sub>表面反応の見かけの速度定 数kおよび吸着平衡定数Kを見積もり,(1)式に援用 して得られる理論線を各条件での初速度の実測値とと もに重ねてプロットしたものをFig. 5に示した。デー タから得られたkおよびKを用いて描いた理論線が、 実験で得られた初速度とよく一致していることが分か る。これらの結果から、反応のごく初期の段階におけ る $MV^{2+}$ の還元反応では、Langmuir-Hinshelwood機 構で説明されるような、TiO<sub>2</sub>表面に吸着した $MV^{2+}$ の 濃度に対して一次で反応するような機構が支配的に起 こっているものと考えられる。

#### 2. 本電子伝達系の検討

TiO<sub>2</sub>粒子によるMV<sup>+</sup>生成反応では、TiO<sub>2</sub>濃度の増 加に伴って(飽和した)MV<sup>+</sup>生成量,すなわちMV<sup>2+</sup> がMV<sup>+</sup>に変換される量が増加した。一方, 仕込み MV<sup>2+</sup>量に対するMV<sup>+</sup>生成量の割合は, MV<sup>2+</sup>濃度の 増加に伴わずほぼ一定であることが確認された。そこ でFig. 3の結果からMV<sup>2+</sup>が全てMV<sup>+</sup>に変換されると 予想されるTiO2濃度においてFig. 2に示した電子伝達 系の反応パフォーマンスを回分式で調べた。MV<sup>2+</sup>ま たはNADH濃度を変化させた時の蟻酸生成の経時変 化をFig. 6に示す。いずれの条件においても蟻酸は経 時的に生成され、電子伝達系が機能することが確認で きた。Fig.6(a)から分かるように, MV<sup>2+</sup>濃度の増加 に伴って, 蟻酸生成速度がほぼ直線的に増加している。 このことから、TiO2光触媒反応で生成したMV<sup>+</sup>を利 用して、後続の酵素共役反応が進行していることがわ かる。またNADH濃度を変化させた時(Fig.6(b)), 3mM以降で蟻酸生成速度が一定となる傾向が見られ た。このことから、本実験範囲でNADH濃度は3mM 程度で蟻酸生成を触媒するFDHの最大速度で反応が 進行することがわかった。

### 二重管型反応器への電子伝達系の適用(新 規な人工光合成反応器の提案)

次に、電子伝達系を構成する光触媒(TiO<sub>2</sub>光触媒 反応)と生体触媒(酵素反応)を分離して機能するこ とを、セラミック膜を内管に装填した二重管型反応器 (Fig. 7)に電子伝達系を組み込むことで検討した。こ こでは、セラミック膜で電子伝達系の光触媒反応と酵 素反応を隔てることで、セラミック膜の細孔構造のた めに光は透過できず、電子伝達物質のような低分子は 通過できるため、電子伝達系を光照射場(セラミック



Fig. 7 The photo-bioreactor separating a photocatalytic reaction and biocatalytic reaction with ceramic filter

膜外側)と暗所(セラミック膜内側)に分離すること ができる。尚,今回の実験の目的は,提案した人工光 合成システムが構築可能であるかを検討することにあ るので,TiO<sub>2</sub>の光触媒反応は水よりも酸化されやす い犠牲剤(エタノール)を電子供給源としてMV<sup>+</sup>の 生成を行い,一方,酵素は遊離の状態でセラミック膜 内管に供給した。実験結果をFig.8に示す。横軸は光 照射時間、縦軸は蟻酸濃度である。光照射開 始から10分まで(図中I)はTiO2粒子の懸濁した1M エタノール水溶液を外管に留めたままで送液はおこな わず、光照射10分後から外管と内管に各溶液の送液を 開始した。図中Ⅱの時間で、2つの溶液の混合溶液が 反応器内管側に満たされた。この時から混合溶液のサ ンプリングを開始した。その結果、各溶液が反応器に 連続的に供給され続けている間(図中Ⅲ), 蟻酸濃度 が徐々に増加し定常状態に達した。酵素は500W高圧 水銀ランプの光によってすぐに変性・凝集を起こして しまうことが実験によって確かめられている。したが って、このように光照射が継続されている間に蟻酸が 生成して蓄積しているということは、セラミック膜内 管を移動する酵素が光によって変性していないことを 示している。この結果より、本研究で提案した光触媒 粒子と酵素を分離した人工光合成システムが有効に機 能していることが示された。また本運転条件では、酵 素溶液を継続的に供給し続ければ、約0.4mM程度の蟻 酸を連続的に得られることがわかった。今後は、暗反 応部を構成する酵素(共役)反応系を担体に固定化し、 反応器の反応パフォーマンスを検討していく。

#### 4. FDH/NAD<sup>+</sup>/DAH固定化酵素粒子の作成

これまでの検討によって、電子伝達系の光触媒反応



Fig. 8 Irradiation time course of formate production by the photo-bioreactor

と酵素反応を分離した状態で機能させることが可能で あることを実験的に確かめることができた。従って、 目的とする機能性粒子を創製するための次の段階とし て、電子伝達系の酵素反応部位(酵素共役系)を1個 粒子で発現させることを試みた。ここで、酵素共役系 が長時間連続的に機能する粒子を創製するためには、 構成するFDH、DAH及びNAD(H)の全てを(単一 担体内に)固定した固定化酵素粒子を作製する必要が ある。この場合、2つの酵素反応をつなぐNAD<sup>+</sup>が比 較的低分子であるため、通常用いられる包括法等の酵 素固定化法ではNAD<sup>+</sup>が担体内から漏出してしまう。 一般に、2つ以上の酵素反応を利用した共役反応系を 固定化酵素として利用しようとする場合、NAD<sup>+</sup>を高 分子化させるという手法がこれまでの研究で採られて いる。本系においてもNAD(H)を継続的に利用す る為にはNAD(H)を高分子化する必要がある。そこ でアルギン酸ナトリウムにNAD<sup>+</sup>を結合試薬(EDC) を用いて結合させたアルギン酸NAD<sup>+</sup>(Alg-NAD<sup>+</sup>) を調製した。反応模式図をFig.9に示す。このような 反応で合成したAlg-NAD<sup>+</sup>と2つの酵素の溶解した 溶液をノズルからCaCl<sub>2</sub>溶液に滴下することでゲル状 の固定化酵素粒子を作成した。得られた固定化酵素を 用いてMV<sup>+</sup>生成反応を行わせたところ,反応の進行 が確認できた。Fig.10はMV<sup>+</sup>生成が確認された際に撮 影した固定化酵素粒子である。写真から分かるように, MV<sup>+</sup>の特徴的な色である青が粒子のみを着色してい



### Immobilization

Fig. 9 The reaction scheme for the coupling of  $NAD^+$  with alginate



Fig. 10 Photograph of MV<sup>+</sup> Production by NAD<sup>+</sup> -bonded Gel Beads

る。このことから2つの酵素を用いた共役反応が Alg-NAD<sup>+</sup>を利用して進行していることが確認でき た。従って今後は、アルギン酸ポリマーに架橋された NAD<sup>+</sup>量を測定し、目的の電子伝達系反応(CO<sub>2</sub>固定 化反応)の反応条件を検討していく。

#### 今後の研究の見通し

## 

本研究では、酵素を内包したマイクロカプセル粒子 の表面(カプセルの殻の中)に光触媒粒子を担持する ことで、カプセル表面(光照射場)で光エネルギーを 化学エネルギーに変換し、後続の生体触媒反応をカプ セル内部(暗所)で行わせることが可能な機能性粒子 (マイクロリアクター)を創製することを目的として, これを実現するためにTiO2光触媒反応と酵素反応を 電子伝達物質を介して複合した電子伝達系を構築し, この電子伝達系が実際に機能することを実験的に検証 した。さらに、セラミック膜を内管に装填した二重管 型反応器を構築し、電子伝達系の光触媒反応と酵素反 応をセラミック膜で隔てることで、それぞれの反応を 光照射場と暗所に分離して装置を運転したところ、光 による酵素の失活を招くことなく反応が進行している ことが実験的に確認できた。従って、我々の提案する 人工光合成システムが有効であることが確かめられ た。今後は、電子伝達系を構成する暗反応部(酵素共 役反応系)を固定化酵素として本リアクター・システ ムに組み込み、反応パフォーマンスを検討していく。 また今回の検討では、水よりも酸化されやすいエタノ ールを電子供給源として検討したが、さらに水を電子 供給源とした人工光合成反応器構築の可能性について も検討する必要がある。この場合、光触媒反応部の反 応速度が遅くなるため、さらに反応条件の詳細な検討 を行っていかなくてはならない。これについては現在, 本電子伝達反応の最適化を行うために、それぞれの触 媒反応の速度論的な解析を現在進めているところであ る。

さらに、本研究の目的である機能性粒子を創製する ための前段階として、電子伝達系を構成する酵素共役 反応系を1個粒子で発現させることを試みた結果, FDH, DAH, NAD<sup>+</sup>を粒子内部で固定化することに 成功した。従って,今後は,本研究で提案した人工光 合成反応器への適用を行うとともに,二重管ノズルを 用いてTiO<sub>2</sub>粒子を殻とするマイクロカプセル型固定 化酵素粒子の創製に展開していく予定である。

我々の提案する人工光合成システムは、従来から検 討されている光触媒と生体触媒を用いた電子伝達系の ように同一反応場で反応を進行させるのではなく、電 子伝達系を保存したままで光触媒にのみ光を照射し, 後続の酵素反応は「暗反応」として進行させる点に特 徴がある。本システムの実現可能性を確認するために 検討した電子伝達系は、光を利用して水とCO<sub>2</sub>から蟻 酸を合成できる。またNAD(H)の再生プロセスを 有している。このことは、例えば、本系にさらに2つ のNAD(H)依存酵素(ホルムアルデヒド脱水素酵素, アルコール脱水素酵素)を組み込むことで、CO2と水 のみを原料としてメタノールを生成させるような電子 伝達系も実現可能であると期待できる。またCO2固定 化に留まらず、光エネルギーを反応の駆動力として 様々な酵素を用いた合成反応を進行させ得ることが期 待される。

#### 参考文献

- T. Inoue, A. Fujishima, and K. Honda, *Nature*, 277, 637-638 (1979)
- 2) D. Madndler and I. Willner, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 805-811 (1986)
- 3) S. Kuwabata, K. Nishida, R. Tsuda, H. Inoue, and H. Yoneyama, J. Electrochem. Soc., 141, 1498-1503 (1994)
- 4) J. S. Blanchard and W. W. Cleland, *Biochemistry.*, 19, 3543-3550 (1980)

#### 本助成金による主な発表論文

Advanced powder technology に掲載予定

## パルス通電焼結法による珪化物基超高温材料の作製

Fabrication of Disilicide-Based Ultra-High Temperature Materials by Spark Plasma Sintering Method

### 01120

研究代表者	北海道大学エネルギー先端工学研究センター									
	孝	牧 授	黒	Л	<b></b>	哉	Kazuya Kurokawa			
共同研究者	北海道大学大学院工学研究科会	分子化学	学専攻							
	E,	助教授	大	笹	憲	<u> </u>	Kenichi Oosasa			

Silicides are receiving much attention as high-temperature materials having extremely-high oxidation resistance based on the formation of a protective silica scale. However, they are limited in application because of their brittleness. Therefore, the use of them as coatings on refractory metals, which have poor oxidation resistance, is strongly desired.

Spark plasma sintering is well known as a useful and simple sintering method. However, the effect of spark between particles on sintering has not been clarified yet. In the present study, sintering behavior of electrically-conductive materials (some metal silicides such as MoSi<sub>2</sub>, FeSi<sub>2</sub>, CoSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>, and VSi<sub>2</sub>) was studied. Based on the results, it was concluded that with sintering of the conductive materials the spark effect was exhibited. In addition, fabrication of dense disilicides can be easily achieved by the application of spark plasma sintering method.

The mechanism of oxidation of silicides has not been clarified. In other words, it is not well-known that a protective silica scale is formed in what kind of silicides. This review focuses on the classification of oxidation behavior in silicides.

### 研究目的

1500℃以上の温度環境で使用可能な耐酸化性超高温 材料の開発に関しては、高温機器の性能向上のみなら ず、地球環境保護(CO<sub>2</sub>ガス排出削減、省資源など) の観点から、ここ数年特に米国において極めて活発な 研究が展開されてきている。その候補材料として、Si 基セラミックス、炭素基複合材料、高融点金属などが 挙げられている。そのなかでもMoSi<sub>2</sub>を中心とする金 属ダイシリサイドは、融点が高く、極めて優れた耐酸 化性保護皮膜であるSiO<sub>2</sub>皮膜を形成するものが多いた め、将来の耐酸化性超高温材料として期待されている。 優れた耐酸化性を有するダイシリサイド基材料の開発 は、将来の発電用超高温ガスタービン、水素燃焼ター ビンの開発などエネルギー関連分野を中心に影響が大 きく、その波及効果は図り知れない。

しかし、ダイシリサイドは溶融法で作製した場合に は粒径が大きくなり、しかも一般に脆性であるため冷 却時にマイクロクラックが導入されやすい。そのため 焼結法での作製が望まれている。本研究では、パルス 通電焼結法(通称SPS焼結法)によって融点の異なる 各種ダイシリサイドの焼結挙動を調べた。また、ダイ シリサイドの酸化現象は複雑であり、その統一的な酸 化機構の確立が望まれている。本研究では各種ダイシ リサイドの酸化特性に関する分類について総合的な検 討を行った。

#### 研究成果の概要

#### 1. ダイシリサイドの焼結

Fig. 1は焼結挙動の一例として、CoSi<sub>2</sub>の40MPaの圧 縮応力下での焼結挙動を示している。CoSi<sub>2</sub>の焼結は、 約1130Kの温度で始まり、温度上昇とともに急激に緻 密化が進行し、約1240Kの温度で焼結が完了している ことがわかる。このような測定から、各ダイシリサイ ドの焼結開始温度と終了温度を求め、それらの融点と の関係を示したのがFig. 2である。焼結終了温度はダ イシリサイドの融点とともに増加しているのに対し、 焼結開始温度は融点にほとんど依存せず1100K前後の 温度とほぼ一定である。また、圧縮応力依存性をみて も、焼結終了温度は応力の増加とともに低下している



Fig.1 CoSi<sub>2</sub>の焼結挙動

傾向が認められるのに対し, 焼結開始温度には応力依 存性が見られない。焼結が拡散過程を伴った現象であ ることを考慮すると, 焼結終了温度と融点の関係は妥 当な結果であるといえるが, 焼結開始温度が融点に依 存せずほぼ一定であることおよび圧縮応力にも依存性 が見られないことは, 焼結初期に粒子間で放電現象が 生じ局部的に温度上昇が起きていることを間接的に示 しているものと考えられる。なお, アルキメデス法に よって測定した作製した各ダイシリサイド焼結体の密 度をTable 1に示しており, 緻密な焼結体が得られて いることが認められる。

以上の結果から、ダイシリサイドの焼結に対して、 パルス通電法の適用は緻密な焼結体を簡便に得るうえ で非常に有効であることが認められた。

#### 2. ダイシリサイドの高温酸化特性

シリサイドの酸化においては、シリカ(SiO<sub>2</sub>)皮膜 を形成するか否かが重要な問題である。それに影響す る因子として、①皮膜内酸素イオンとシリサイド内Si の拡散係数の相対的関係、②皮膜/下地界面での熱力 学(金属,Siおよび酸素のポテンシャル)が挙げられ るが、さらに③金属酸化物の蒸発が強く関与する場合 もある。本稿では、これらの因子(しかし、残念なが ら①に関するデータは十分とはいえない)を考慮して、 筆者らの結果を基にシリサイドの高温酸化挙動の分類 を行い、どのようなシリサイドが優れた耐酸化性を示



Table 1 SPS法で作製した焼結体の相対密度

Fig. 2 ダイシリサイドにおける焼結開始温度および焼結終了温度と融点の関係

すかについて本研究で得られた結果の概要を述べる。

#### 2.1 高温酸化挙動の分類

シリサイドが酸化雰囲気に曝された瞬間には金属と Siと同時に酸化される。下地からのSiの供給がSiO<sub>2</sub>皮 膜形成に十分であるならば、その後の酸化ではSiO<sub>2</sub>の みが形成されることになる。しかし、この場合でも金 属と酸素の親和力がSiのそれよりも大きいときには、 金属の酸化も進行することになる。したがって、SiO<sub>2</sub> 単独皮膜形成には基本的に金属と酸素の親和力がSiの それより小さいことが要求される。この定量的取扱い のためには、拡散係数など動力学データに基づいて酸 化皮膜/シリサイド界面での各元素の活量を明確にす る必要がある。しかし、現段階ではそのデータが不十 分であるため、熱力学データを基にどのようなシリサ イドがSiO<sub>2</sub>皮膜形成に有利であるかを考えてみる。

Fig. 3は、一例として、熱力学ソフトMALT2を用 いて作成した1773KでのMo-Si-O系およびTa-Si-O系 状態図を比較して示している。SiO<sub>2</sub>と金属酸化物の同 時生成が進行するとき、酸化皮膜/シリサイド界面で はそれらの酸化物とシリサイドの3相が共存する(た だし、MoSi<sub>2</sub>の場合にはMo相まで、TaSi<sub>2</sub>の場合には Ta<sub>2</sub>Si相までSiの活量が低下する)ことになる。Mo-Si-O系においてこのような条件が成立するためには、 SiとMoの活量比(a<sub>Si</sub>/a<sub>Me</sub>)が約10<sup>-10</sup>と著しく小さく、 かつ酸素分圧も約10<sup>-3</sup>Paと高くなければならない。言 い換えると、MoSi<sub>2</sub>では、酸化皮膜/シリサイド界面 でのSi活量の著しい低下および酸素分圧の著しい上昇 が起こらないかぎり、Mo酸化物の形成までは到達し 難く、それゆえSiO<sub>2</sub>皮膜形成形成条件が成立しやすい ことを示唆している。一方,Ta-Si-O系では,Mo-Si-O系と比較して活量比で約7オーダ高く,酸素分 圧も約7オーダ低くなっており,MoSi<sub>2</sub>よりも同時酸 化が起こりやすいことを示している。このような尺度 (金属またはシリサイド-金属酸化物-SiO<sub>2</sub>3相共存 時のa<sub>Si</sub>/a<sub>Me</sub>値と酸素分圧)を用いて各種ダイシリサイ ドを比較したのがFig.4である。MoおよびWのダイシ リサイドと他のダイシリサイドとの間には大きな差が 認められ,前者以外のダイシリサイドでは母材中のSi の拡散係数がよほど大きくないかぎりSiO<sub>2</sub>単独皮膜形 成には至り難いことが推察される。実際に,SiO<sub>2</sub>単独 皮膜が形成される(温度範囲は限定されるが)のはこ れらのダイシリサイドのうちMoSi<sub>2</sub>,WSi<sub>2</sub>,VSi<sub>2</sub>であ る。ここでVSi<sub>2</sub>も含まれていることは、上述の熱力学







Fig. 3 1773KにおけるMo-Si-O 系と Ta-Si-O 系状態図

的条件の他に金属酸化物の蒸気圧もSiO<sub>2</sub>単独皮膜形成 に強く影響していることが推察される。すなわち,金 属酸化物の蒸気圧が高いシリサイドでは,酸化初期に おけるその酸化物の蒸発によって結果的にSiO<sub>2</sub>のみが 酸化皮膜として残ることになる。

筆者らはここ数年このような各種シリサイドの高温 酸化挙動並びに酸化皮膜構造について調べてきた。そ の結果を推定された酸化経路とともにFig. 5に示す。 各シリサイドの融点が異なるため,酸化温度範囲は統 ーされていないが,酸化経路および耐酸化性は概ね図 のように表すことができる。

多くのシリサイドでは、Siよりも金属の方が酸素と の親和力は小さい。この場合、下地からのSiの供給が 十分であるか、または金属酸化物の蒸気圧が高いとき にSiO2皮膜を形成し、その後の酸化ではSiO2皮膜のみ が成長する。そのようなSiO2単独皮膜を形成するシリ サイドとして、CoSi₂とFeSi₂、さらに高温度領域での MoSioとWSioが挙げられる。両者に形成される酸化皮 膜はアモルファスSiO2から成る緻密な保護性皮膜とな っている。CoSi,とFeSi,では下地からのSiの供給が, またMoSi<sub>2</sub>およびWSi<sub>2</sub>では酸化初期における金属酸化 物の蒸発がSiO。単独皮膜の形成に強く影響していると 推察される。CoSi₂およびFeSi₂は融点あるいは高温で の相安定性の点において超高温環境での使用に問題が あるが、少なくとも1273K程度の温度までは極めて優 れた耐酸化性を示す。MoSi<sub>2</sub>やWSi<sub>2</sub>は高温度領域でき わめて優れた耐酸化性を示すが、特にWSigでは広い 低温度領域で起きる同時酸化の抑制が必要である。 CrSi<sub>2</sub>, NbSi<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub>では、金属と酸素との親和力がSi のそれと比較的近いこともあり、金属とSiの同時酸化 が酸化中続き,酸化皮膜は金属酸化物とSiO2の混合(あ

Silicide Me<Si Affinity for oxygen Me>Si 4 Diffusivity of Si in Silicide Si≪O Si≫O Si>0 Si<O and O in oxide scale Vapor pressur Low High Iligh Low nictal oxide Me-O Mc-O SiO<sub>1</sub> SiO<sub>1</sub> ≪--- Scale SiO<sub>1</sub> SiO, SiO<sub>2</sub> SiO, OFeSi, OMoSi, ⊚VSi<sub>2</sub> ⊚ VSi, NbSi, ©CoSi₁ (>1000K) © WSi₁ (>1173K) (<1173K) TaSi, Ti₅Si, MoSi (>1500K) (1000k) WSi () : Excellent oxidation resistance <1500K

Fig.5 ダイシリサイドの酸化経路図

©CrSi,

るいは複層)皮膜となる。ただし、 $CrSi_2$ の場合は、 下地側から $SiO_2$ 層/ $Cr2O_3$ 層の二層構造を呈すること および $Cr2O_3$ 層自体が優れた耐酸化性を与えるため、 Nb $Si_2$ やTa $Si_2$ とは異なり優れた耐酸化性を示す。

一方,金属と酸素の親和力がSiのそれより大きくて も、広い温度範囲にわたって比較的優れた耐酸化性を 示すシリサイドにVSi<sub>2</sub>がある。VSi<sub>2</sub>は、1173K以上で は酸化初期におけるV酸化物の蒸発により結果的に SiO<sub>2</sub>単独皮膜を形成するが、それより低い温度域にお いても混合酸化物皮膜形成ながら優れた耐酸化性を示 す。

#### 2.2 SiO<sub>2</sub>皮膜形成と蒸気圧の関係

上述したように、MoSi<sub>2</sub>、WSi<sub>2</sub>、VSi<sub>2</sub>などのダイシ リサイドの酸化では、金属酸化物の蒸発がSiO<sub>2</sub>皮膜形 成に強い影響を及ぼしている。酸化皮膜の観察に基づ いて、SiO<sub>2</sub>皮膜形成と蒸気圧の関係について示したの がFig. 6である。金属酸化物の蒸気圧が約10Paになる 温度以上でSiO<sub>2</sub>単独皮膜を形成することが認められ た。

#### 2.3 SiO₂皮膜の自己修復性

SiO<sub>2</sub>単独皮膜が形成されたとしてもそれがすぐに保 護性(換言すると緻密なSiO<sub>2</sub>皮膜)を示すわけではな い。例えばReSi<sub>1.75</sub>はRe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の蒸気圧が極めて高いため, 773Kの温度でもSiO<sub>2</sub>単独皮膜を形成するが,それが 保護性を示すのは1373K以上であり,それ以下の温度 では多孔質である。一方,MoSi<sub>2</sub>およびVSi<sub>2</sub>では,少 なくともそれぞれ1100Kおよび1200K以下の温度から 保護性の高いSiO<sub>2</sub>皮膜を形成する。このことは、シリ サイド間でSiO<sub>2</sub>皮膜の自己修復性(Self-healing)が 異なっていることを示唆している。



Fig.6 金属酸化物の蒸気圧と温度との関係

#### 今後の研究の見通し

1273K以下の温度領域での耐酸化性はFeSi<sub>2</sub>, CoSi<sub>2</sub> およびCrSi<sub>2</sub>が特に優れており、VSi<sub>2</sub>も比較的良好な 耐酸化性を示す。しかし、VSi<sub>2</sub>を除いてこれらのシリ サイドは融点,相安定性,金属酸化物(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の蒸発 などの観点から1273Kを超える超高温下での使用には 向かない。VSi<sub>2</sub>も融点がそれほど高くはなく,超高温 下での使用に耐えるのは基本的にMoSi<sub>2</sub>であると思わ れる。

上述したようにダイシリサイドは将来の耐酸化性高 温材料としてのポテンシャルは極めて高いが,その耐 用温度はダイシリサイドの種類によって異なる。この ような点を踏まえ実環境への適用を考える指針を本研 究は与えている。実際の適用に関しては,比較的脆性 な材料であることを考慮し,単体使用よりもむしろコ ーティング材料としての応用が適当であると考えられ る。ダイシリサイドは金属的特性を有しており,熱膨 張係数差という観点からもセラミックスよりは金属と の適合性に優れていると推察される。

以上の結果を踏まえ、今後耐酸化性超高温材料創製 のために高融点合金(Nb基など)へのMoSi<sub>2</sub>コーティ ング、また廃棄物発電環境対応としてFe基合金への FeSi<sub>2</sub>あるいはCrSi<sub>2</sub>コーティングとしてのダイシリサ イドの有効活用を考え一部研究を開始し、良好な結果 を得ている。その際の問題は下地金属とダイシリサイ ド間での物理化学的適合性(反応性)にあり、その改 善を現在検討している。

#### 本助成金による主な発表論文

- J. Kuchino, K. Kurokawa, T. Shibayama, and H. Takahashi, "Effect of Microstructure on oxidation resistance of MoSi<sub>2</sub> fabricated by spark plasma sintering", Vacuum, vol.73, p.623-628, (2004).
- 2)松下真也,黒川一哉,"放電プラズマ焼結したB添加 NbSi<sub>2</sub>の高温酸化挙動",傾斜機能材料論文集, p.189-194,(2004).

## 単分散誘電体超微粒子の合成とその応用に関する研究

## Preparation of Monodispersed Dielectric Fine Particles and Their Application

01130

研究代表者	東北大学	大学院	工学研究科	教 授	今	野	幹	男	Mikio Konno
共同研究者	東北大学	大学院	工学研究科	助教授	小	林	芳	男	Yoshio Kobayashi

Barium titanate nanoparticles were synthesized by the hydrolysis of complex alkoxide precursor that was prepared in a reflux of metallic barium and tetraethylorthotitanate in solvent. The hydrolysis was performed by the addition of water/ethanol solution to the precursor solution. As reflux time increased, particle sizes, which were measured with transmittance electromicroscopy, became smaller followed by sharpening of size distribution. As water concentration and benzene content in the hydrolysis increased, the particle size increased with crystallite size that was determined with X-ray diffractometry. No significant difference was observed between the particle and crystallite sizes up to 30 nm. Over the size of 30 nm, the particle size was larger than the crystallite size because of generation of polycrystallites. Annealing treatments in air at 400 and 1000°C also increased both the particle and crystallite sizes. The crystallite sizes estimated from the (111) peaks were smaller than those from (110) peaks in a range of sizes larger than 40 nm, which indicated that the critical crystallite size of transformation from cubic to tetragonal structures was approximately 40 nm.

#### 研究目的

超微粒子は、セラミックス材料、触媒開発や光学材 料、磁性材料、誘電体材料等の分野の中で、特にナノ テクノロジー関連分野での応用が期待されている材料 である。例えば、材料の微粒子化により、①強誘電体 の常誘電体化、②光励起・発光における波長選択性、 ③半導体の電子・ホール再結合の生じ易さに基づく高 速応答性等を示すため、新しい材料開発への期待が高 まっている。中でも誘電体はコンデンサーやメモリー などのエレクトロニクスデバイスへの利用が期待され ている。このような観点から、誘電体ナノ微粒子合成 法の確立は極めて重要である。微粒子の合成法として は、機械的粉砕法、気相法、液相法とあるが、簡便に微 細で粒径の揃った微粒子を作るという点から考える と、液相法が最も有望であろう。その中でゾルーゲル 法は、①組成を均一にできる、②高純度の材料が得ら れる、③室温で調製できるという利点を有している。 そこで、本研究では、ゾル-ゲル法による誘電体ナノ 微粒子の合成について検討する。

#### 研究成果の概要

#### 1. はじめに

ペロブスカイト型チタン酸バリウム (BT) 粒子は, その優れた誘電性から非常に興味がもたれている材料 である。チタン酸バリウム粒子には立方晶と正方晶の 二つの結晶系があり,誘電特性はその結晶系で決まる。 例えば,立方晶は常誘電性,正方晶は強誘電性である。 結晶子サイズが増大すると,結晶構造は立方晶から正 方晶に変わる。その変化するときのサイズは臨界結晶
子サイズと呼ばれている。臨界結晶子サイズについて は、作製法に強く依存し、50~120nmの範囲でさまざ まなサイズが報告されており、統一されていない。

誘電特性を向上させるには,作製法を確立し,結晶 型の転移の機構を明らかにする必要がある。作製法と しては,固相法,共沈法,水熱法,ゾルーゲル法等が ある。中でも,ゾルーゲル法は,高純度で均一組成の ものを常温で作製できるという特徴を有するため,注 目されている手法である。本研究の目的は,ゾルーゲ ル法でBT粒子を合成し,結晶子サイズと結晶構造の 関係を明らかにすることである。また,BT系材料と して代表的なチタン酸ストロンチウムバリウム(BST) およびチタン酸ストロンチウム(ST)も同様に合成し, 比較検討した。

### 2. 実 験

モノマーとしてBa( $C_2H_5O$ )<sub>2</sub>, Sr( $C_2H_5O$ )<sub>2</sub>および Ti( $C_2H_5O$ )<sub>4</sub>を用い,モル比がx=1(BaTiO<sub>3</sub>以下BT), x=0.5(Ba<sub>05</sub>Sr<sub>05</sub>TiO<sub>3</sub>,以下BST)およびx=0(SrTiO<sub>3</sub>, 以下ST),総モノマー濃度が0.12Mとなるようにエタ ノール/ベンゼン溶媒に溶解した。加熱還流により複 合アルコキシドの前駆体溶液を作製した後,開始剤と して水を加え70℃で5h加水分解・縮重合反応を行い, チタン酸系酸化物粒子を合成した。このとき,還流時 間,前駆体溶液中のエタノール/ベンゼン体積比及び 水濃度が生成粒子に与える影響を調べた。次に生成粒 子を所定の温度で熱処理し、グレインサイズと晶系と の関係について検討した。各種キャラクタリゼーショ ンは粉末X線回折(XRD),透過型電子顕微鏡 (TEM),X線光電子分光法(XPS),赤外分光法(IR) および熱分析(TG/DTA)により行なった。

#### 3. 結果と考察

①還流時間の影響 粒子種によって多少違いがある ものの,還流時間が長くなるにつれ,生成粒子径 が均一になっていくことがTEM観察よりわかっ た。Fig.1に各還流時間におけるBST前駆体のIRス ペクトルを示す。3500-3400,3000-2900,1640, 1420,1050及び500-400 cm<sup>-1</sup>のピークはそれぞれ - OH伸縮,C-H伸縮,バックグラウンドに由来す るH<sub>2</sub>O,C-H変角,C-O伸縮,及びM-Oに帰属 される。1557cm<sup>-1</sup>のピークは還流時間に伴い減少し



**Fig.1** 還流時間とBST前駆体のIRスペクトル。図中矢 印は1557cm<sup>-1</sup>を示す。

た。またこのピークが残存する前駆体溶液を用いる と生成粒子径が不均一になることがTEMにより認 められた。現在このピークの帰属は不明であるが、 このピークに対応する何らかの中間生成物が系の均 一化を妨げ,結果として粒径の分散度を悪化させて いると推察している。

②溶媒の影響 Fig.2にグレインサイズの加水分解, 縮合重合反応における水濃度依存性を示す。水濃度 の増加に伴い、5~25nmの範囲でグレインサイズが 増大した。Fig.3にグレインサイズ及び粒子径と還





Fig.3 ベンゼン含有量と(A)グレインサイズ (B)粒径。(還流時間24h 水濃度20M)

流時のベンゼン体積比の関係を示す。ベンゼン含有 量が増すほど、グレインサイズ及び粒子径共それぞ れ10~60nm、10~90nmの範囲で増大した。水の添 加時期を検討した結果、水を反応中に追添加した場 合と無追添加時の場合では、生成粒子の形態等に違 いはなかった。また還流時のベンゼンの有無は生成 粒子に大きな差をもたらさなかった。水及びベンゼ ンは反応開始時に粒子生成に大きく影響を与えると 言える。また、水-エタノール-ベンゼン三成分系の 相互溶解度の関係から、エタノールに対する水やベ ンゼンの含有量が増加するにつれて均一系から相分 離系に変化する傾向があり、そのような相互溶解度 の状況も生成粒子の形態に何らかの影響を与えてい る可能性がある。

Fig.4にBT粒子のC1sESCAスペクトルを示す。 285,287,290eVのピークはそれぞれ空気による 汚染であるC-C,アルコキシル基,C-Oに帰属さ れる。ベンゼン含有量が多いほどアルコキシル基の ピークが減少していく様子がわかる。試料中の有機 成分は未反応のアルコキシル基と考えられる。TG より残留有機物は溶媒組成によらずどの粒子に対し ても一定の割合で存在していることから,粒子表面 でのアルコキシル基量の減少はアルコキシル基が粒 子内部に存在していることを意味する。すなわちベ ンゼンの存在により部分的に加水分解して得られる 水酸化物が不安定化して水相に移動し、未反応のア ルコキシル基を粒子内部に取り込みながら重合が進 んだものと考えている。

③結晶構造とグレインサイズ 通常室温ではBTバル ク体は正方晶であり強誘電性を示すが、XRD観測 によると本法で合成したBT粒子はグレインサイ ズが約40nmを境にそれ以上では正方晶と立方晶の 混晶が見られ、それ以下では立方晶であった。約 40nmが結晶構造転移の臨界グレインサイズである と言える。また合成時にグレインサイズが約40nm であったBT粒子に熱処理を加えると、グレインサイ ズの増大は見られず、混晶から正方晶へ相転移した ことから、グレインサイズ以外の効果も考慮する必 要がある。

#### 4. まとめ

複合アルコキシド法により粒子径10~90nm,結晶 子サイズ10~60nmのBTナノ粒子を合成した。TEM 観察とXRD測定によると,これらのサイズは還流時 間,水濃度,ベンゼン濃度,熱処理温度によって変化 した。また,本系ではBT粒子の結晶構造は結晶子サ イズがおおよそ40nmを境に立方晶から正方晶に転移 することがわかった。



#### 今後の研究の見通し

本研究により,BT粒子の合成法を開発し,粒子径 および結晶子径を変化させる因子がわかった。今後は これらの粒子を用いた新規材料作製法の開発を試み る。以下に具体例を2つ示す。

①誘電体を薄膜材料として利用する際には、通常、熱処理によって結晶化が行われる。しかしながら、コンデンサーやメモリーなどのエレクトロニクスデバイスを作製する場合、高温での熱処理は回路や金属配線にダメージを与える恐れがある。そのため、熱処理後に金属配線を施しているのが現状である。本研究で合成した結晶性BTナノ粒子を誘電体薄膜中

に添加し、誘電体薄膜の低温結晶化を試みる。

②超微粒子は一般に凝集しやすく、これを防ぐ方法として単核カプセル化法の有効性が考えられる。これまでにAu、Ag、Co、CdS、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AgI等微粒子のシリカカプセル化に成功している。この手法を適用して本研究で合成したBTナノ粒子のシリカカプセル化を行い、微粒子の安定化を試みる。さらに、薄膜への添加を行い、誘電特性や結晶性の評価を行う。また最近、精密配列化された誘電体粒子材料が新しいフォトニック結晶として今までにない特性を示すことが指摘されている。本研究でも、遠心沈降等により、カプセル化誘電体粒子を三次元配列化し、新規高機能性フォトニクス材料の開発を行う。

# 環境調和型半導体ナノ微粒子を用いた新発光材料の開発

Studies on New Light Emitting Materials Using Environmentally Friendly Semiconductor Nanocrystals

02101

研究代表者 奈良先端科学技術大学院大学 助教授 山 本 愛 士 Aishi Yamamoto

Recently, optical properties of wide band-gap semiconductors have been attracted much attention because they have potential applications for future optoelectronic devises in blue-UV wavelength region. Zinc-oxide (ZnO) is one of the wide band-gap semiconductors, and it is an environmentally friendly material. Furthremore, it has rather large exciton binding energy (60 meV). Due to the large exciton binding energy, the exciton states are stable even at room temperature. Therefore, it is a desirable material for future exciton-related optoelectronic devices. Recently, many researchers have studied on fabrication and optical properties of ZnO nanostructures since optically excited laser action was reported in 1997.

Because the exciton states are stable in ZnO, it provides to study exciton state confined in nanometer space. We have fabricated ZnO nanocrystals dispersed in glass films and studied their optical properties. The samples were fabricated by a sol-gel method. Using this method we can vary nanocrystal density very easily. By optimizing the fabrication conditions, we were able to construct transparent glass films enough to be used in optical measurements. Clear excitonic absorption peaks were observed in absorption spectra at 20 K. The observed absorption peaks were due to the A, B and C excitons in wurtzite ZnO nanocrystals, and C exciton absorption was the strongest due to the largest oscillator strength. Three PL peaks were observed in band-edge region at 20 K. These PL peaks seemed to be due to bound excitons and their phonon replicas. However, the temperature dependence of these PL peaks was different in each other. Furthermore, when we decrease the nanocrystal density in glass films, only one PL peak remained. These experimental results suggest that the remained PL is due to an excited state in independent individual nanocrystals whereas the vanished PL peaks are due to excited states in the aggregated nanocrystals.

#### 研究目的

近年, 窒化ガリウムを用いた青色発光ダイオードが 発明され, 広く利用されるようになってきた。開発当 時は, 短波長発光素子は, 高密度光記録を目的に研究 が盛んであったが, 情報記録密度の増大のみならず, 交通信号や白色照明など消費電力を抑えることが可能 であり,環境に対応した素子として大きな価値がある ことが認識されるようになった。このように青色発光 ダイオードの発明は,非常に大きな貢献をしたが,材 料となるガリウムは,資源が豊富ではなく高価である。 今後,更なる需要に備えて新たな材料開発が求められ る。我々は,その候補として酸化亜鉛に注目してきた。 酸化亜鉛は,ワイドバンドギャップ半導体の一つであ り, 短波長領域で発光する材料である。また, 資源も 豊富で安価であり, 化粧品の材料として用いられるな ど環境にやさしい物質でもある。

1997年に、日本の研究グループが、良質のエピタキ シャル膜を作製することに成功し、光励起による室温 レーザー発振に成功した。それ以降、酸化亜鉛に関す る研究が盛んになった。レーザー発振の起源としては、 励起子 – 励起子散乱や電子・正孔プラズマ状態である と報告されている。我々は、超短パルスレーザーを用 いて酸化亜鉛エピタキシャル膜中に高密度の電子・正 孔を生成し、吸収や発光のダイナミクスを調べること により、レーザー発振とのかかわりを研究してきた。 その結果、電子・正孔プラズマ状態の光学利得が観測 され、レーザー発振に関与していることを確認した。 また、エピタキシャル膜では初めて励起子分子の発光 を捕らえることに成功した。

我々は、上述の研究を進めていく中で、酸化亜鉛が 単に短波長で光る物質であるだけでなく、励起子状態 が安定であり、励起子を利用した新しい物性や光機能 性が見られるのではないかと考えた。本研究では、酸 化亜鉛を用いた環境調和型ナノ微粒子における励起子 物性及びそれらの光学量子物性を明らかにし新しい光 機能性を見出すことを目的とした。これまで、酸化亜 鉛のナノ粒子の励起子物性は、詳細な報告例は少なく、 我々はその基礎的物性研究を行った。

### 研究成果の概要

#### 1. はじめに

ワイドバンドギャップ半導体の光学的研究は、短波 長光デバイスへの応用から研究が盛んに行われてい る。特に酸化亜鉛は、近年になって注目されるように なってきた。酸化亜鉛の励起子および励起子分子状態 は、かなり大きな結合エネルギーを有するため、励起 子状態が室温でも安定である。さらに、酸化亜鉛は、 環境に優しい物質であることから、次世代の短波長光 デバイスとしてまさしく適した材料であるといえる。 酸化亜鉛の薄膜成長技術の進歩により、良質のエピタ キシャル膜が作製され、1997年に光励起によるレーザ ー発振が報告された<sup>1,2)</sup>。それ以降、酸化亜鉛に関す る多くの研究が報告されるようになった。

酸化亜鉛の励起子状態が安定であることから,我々 は,酸化亜鉛ナノ粒子中に閉じ込めた励起子状態を研 究することにした。そのためには、ナノ粒子の低温で の吸収スペクトルを測定することが基本的に重要であ る。しかし、ナノ粒子が粉末状であったり、液体に分 散した状態であると、低温での吸収スペクトルを測定 することが不可能である。また、何かの母体にナノ粒 子が分散できても粒子濃度が濃すぎたり、試料厚が適 当でなかったりして、光が適当に透過、吸収できない 場合が多い。有機ポリマーを母体材料として使用する ことがある。しかし、酸化亜鉛は紫外波長領域で吸収 ·発光するが、その波長域で吸収してしまう母体が多 い。このような理由のためか、これまで低温での酸化 亜鉛の光学的な研究がほとんど見られなかった。我々 は、ゾルーゲル法を用いてシリカ膜を作製し、その中 に酸化亜鉛ナノ粒子を分散することに成功した。この 手法により、ナノ粒子の濃度を自在に変えることがで き、低温での光学的な測定が可能となった。透過電子 顕微鏡観察、X線回折測定により、試料を評価したの ち、その光学的な研究を行った<sup>3,4)</sup>。

### 2. 実験

試料は、酸化亜鉛ナノ粒子を水中に分散したスラリ ーとメチルトリエトキシシラン、メチルシリケートを 混合し、石英基板上にスピンコートした後、120度で 熱することにより作製した。試薬の混合比など作製条 件を最適化することにより、図1に示すような透明な 薄膜が作製できるようになった。膜の厚さは約1µm であった。この手法は、単にスラリーのナノ粒子濃度 を変えるだけで膜中のナノ粒子濃度を簡単にコントロ ールできることが特徴である。従って、単一のナノ粒 子を測定するような顕微分光に適した非常に希薄な濃 度にすることも出来る。結晶性やそのサイズは、透過 電子顕微鏡およびX線回折測定により行った。透過電



図1 作製した酸化亜鉛ナノ粒子分散シリカ膜。

子顕微鏡写真より,酸化亜鉛のナノ粒子が凝集しやす い様子が観測された。また,X線回折スペクトルを図 2に示す。図のようにいくつかの回折線が観測され, ナノ粒子がバルクと同じウルツ鉱型の結晶構造を有す ることが確認できた。また,その線幅より,ナノ粒子 のサイズを見積もったところ,試料によって15~50 nmと変えられることがわかった。

次に、吸収および発光スペクトルを測定した。吸収 スペクトルはXeランプを光源として使用し、焦点距 離25cmの分光器で単色化した後、試料に照射した。 透過光はSiフォトダイオードで検出し、ロックインア ンプを用いて信号を取り込んだ。発光スペクトルの測 定は、cwのHe-Cdレーザー(波長325nm)を励起光 源とし、発光光は、焦点距離30cmの分光器とCCDカ メラで検出した。試料は、密閉Heガスフロー型クラ イオスタットを用いて低温にした。

#### 3. 実験結果と考察

図3に作成した酸化亜鉛ナノ粒子分散膜の20Kでの



図2 酸化亜鉛ナノ粒子のX線回折スペクトル<sup>3)</sup>。



図3 酸化亜鉛ナノ粒子の吸収スペクトルと発光スペク トル(粒子サイズ約15nm)参考文献<sup>3)</sup>より一部改変。

吸収と発光スペクトルを示す。図中の破線は,室温に おける吸収スペクトルである。3.51eV付近に自由励起 子による吸収ピークが観測された。この構造は室温で も観測され,励起子の結合エネルギーが60meVと大 きいため,室温でも安定であることを示している。発 光スペクトルには,3.37,3.33,3.27eVの3個のピー クが観測された。酸化亜鉛では,酸素欠陥などにより 緑色の波長領域に発光が観測されることがよくある が,本研究で使用した試料では,そのような発光は観 測されず,結晶性がよいことを示している。

まず,吸収スペクトルについて議論する。我々が使 用したナノ粒子は,平均粒径が15nmと励起子ボーア 半径(1.4nm)に比べて十分に大きいので,量子サイ ズ効果はほとんどないと考えられる。しかし,吸収ピ ークエネルギーは,バルクのA励起子のエネルギー (3.3768eV)より,ずっと高エネルギーであり,この 吸収スペクトルがこれまで報告されている薄膜におけ る吸収スペクトルの類推では説明できない。

図4は、平均粒径が20nm程度の少し大きいナノ粒 子の吸収スペクトルと発光スペクトルを示す。図3と 図4では、吸収スペクトルが大きく異なっている。図 4では、2本の明瞭な吸収ピークが観測されている。 この吸収ピークエネルギーは、3.384および3.420eVで あった。ここで、バルク酸化亜鉛の光遷移過程を考え る。図5は酸化亜鉛のバンド図を模式的に示した。酸 化亜鉛は、ウルツ鉱型結晶構造を有するため、結晶場 とスピン軌道相互作用から、価電子バンドが3本に分 裂し、上から順にA、B、Cバンドと呼ばれる。これ らの価電子バンドの正孔と伝導バンドの電子の間で出 来る励起子をA、B、C励起子と呼んでいる。それぞ れのエネルギーは、3.3768、3.3834、3.4223eVである<sup>5)</sup>。 これらの励起子は、入射偏光が結晶軸のc軸に垂直な



図4 酸化亜鉛ナノ粒子の吸収スペクトルと発光スペク トル(粒子サイズ約20nm)参考文献<sup>4)</sup>より一部改変。



図5 酸化亜鉛における模式的なバンド図と励起子の遷移過程および振動子強度。

場合(E⊥c)AとB励起子が許容で、平行な場合(E// c) C励起子が許容である。一般に酸化亜鉛の薄膜の 吸収スペクトルを測定する場合、入射偏光がc軸に垂 直になるため、AおよびB励起子のみが許容となって 観測される。しかし、本研究で使用した試料の場合、 結晶のc軸はシリカ膜中でバラバラな方向を向いてお り,結果としてA, B, Cすべての励起子が許容となる。 さらにその振動子強度は、図5右端に示しているよう に13×10<sup>-4</sup>, 45×10<sup>-4</sup>, 60×10<sup>-4</sup>であり<sup>6)</sup>, A励起子に 比べ, B, C励起子の吸収強度が大きい。以上の考察と、 図4で観測された2つのピークエネルギーが、ほぼB 励起子とC励起子のエネルギーに一致することから、 観測された吸収スペクトルは、B励起子とC励起子に よると結論づけられる。図3のナノ粒子サイズの小さ い試料の吸収スペクトルでは、サイズ分布などから、 それらの吸収線幅が広くなって重なった結果,1つの 肩のようになったものと考えられる。ナノ粒子での吸 収スペクトルを取り扱う場合、最低エネルギーの吸収 過程のみで議論することが往々にしてなされる。しか し、上述の議論のように上位のバンドを考慮する必要 性があることを指摘した。

次に,発光スペクトルについて議論する。図3,4 に示したようにナノ粒子のサイズによらず3本の発光 ピークが観測された。これまでのバルクの酸化亜鉛の 発光測定の結果と比較すると,最も高エネルギー側に 現れるピークは,中性ドナーに束縛された励起子であ ると考えられる。しかし,他の2本の発光ピークエネ ルギーに相当するような発光はバルク結晶では見当た らない。発光ピークのエネルギー差は,約40,100 meVであるが,LOフォノンのエネルギー(70meV) と一致しないことから、LOフォノンを伴う発光では ないと考えられる。

これまでに、ナノ粒子薄膜(薄膜状になったナノ粒 子)試料において、類似の発光スペクトルを観測した 報告例がある。それらの論文では、TOフォノンを伴 う発光である<sup>7)</sup>とか、2電子遷移である<sup>8)</sup>とかいった 報告がある。極性のある酸化亜鉛においてLOフォノ ンを伴う発光がなく、TOフォノンを伴う発光の方が 見えると解釈するのは、無理がある。また、2電子遷 移のような高次の遷移過程が、顕著に見えるのも理解 しにくく、いずれの解釈も判然としない。我々は、ナ ノ粒子の発光の温度依存性を測定してみた。その結果、 それぞれの発光強度の減衰の仕方は異なることがわか り、このことから、フォノンを伴った発光過程ではな いと結論づけた。

これまでに類似の発光スペクトルが観測されている のは、いずれもナノ粒子が凝集したような試料である ことから、我々は、ナノ粒子濃度を変えてみることに した。まず、ナノ粒子を粉末にして同様の発光スペク トルを取ると、高エネルギー側の発光が減少し、低エ ネルギー側の2本のピークが相対的に大きくなった。 また、逆に濃度をずっと薄くしていくと高エネルギー 側のピークのみが残ってあとの2本のピークがほとん どなくなるような傾向を示した。つまり、ナノ粒子が 凝集すると低エネルギーの2本のピークが顕著で、ナ ノ粒子が孤立すると高エネルギーの1本が残るという 結果となった。このように濃度によってピーク強度比 が異なるということは、孤立したナノ粒子からの発光 と凝集した状態における発光過程があると推察され る。我々は、高エネルギーの発光は、孤立したナノ粒 子中の束縛励起子であり,低エネルギーの2本の発光 は、ナノ粒子が凝集した場合に出来る新しい電子状態 からの発光と考えた。このように考えると、ナノ粒子 薄膜でこれまで観測された発光スペクトルと類似して いたことも説明できる。我々は、さらに対物レンズを 用いて空間分解能を上げ、その発光スペクトルの場所 依存性を測定しているところである。我々が期待した とおり、発光スペクトルの形状は場所によって異なっ ており、場所による凝集の仕方の違いが反映している と考えている。

#### 4. まとめ

環境に対応した酸化亜鉛を利用して、ナノ空間に閉 じ込められた励起子物性を研究した。低温で紫外波長 領域で光学的測定を可能にするため、酸化亜鉛ナノ粒 子をシリカ膜に分散させた試料を作製した。作製条件 を最適化することにより、吸収・発光スペクトル測定 が可能な良質のナノ粒子分散膜を作製することに成功 した。作製した試料を用いて吸収および発光スペクト ルの測定を行った。吸収スペクトルには、ナノ粒子サ イズによって1本もしくは2本のピークが観測され、A. B, C励起子とそれらの振動子強度を考慮することに より、A励起子よりB. C励起子の寄与が大きいこと を明らかにした。発光スペクトルには、3本のピーク が観測された。発光エネルギー、温度や濃度依存性の 考察から、最も高エネルギーの発光は孤立したナノ粒 子からの発光,残りの2本は凝集したナノ粒子からの 発光であると結論づけた。

#### 今後の研究の見通し

凝集したナノ粒子における新しい電子状態があるこ とを提案したが,具体的にどんな電子状態であるかは, 想像の域を出ていないのが現状である。さらなる研究 により,これらの電子状態が明らかにしたいと考えて いる。また,凝集することによってできる新しい電子 状態をうまくコントロールすることによって新しい発 光機能性を作り出すことは出来ないか,検討したい。

#### 参考文献

- D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, and T. Goto, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 2230.
- 2) P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, Solid State Commun. 103 (1997) 459.
- 3) A. Yamamoto, S. Atsuta, and Y. Kanemitsu, Physica E, 26 (2005) 96.
- 4) A. Yamamoto, S. Atsuta, and Y. Kanemitsu, J. Luminescence, 112 (2005) 169.
- 5) K. Hummer, phys. stat. sol. (b) 56 (1973) 249.
- 6) D. G. Thomas, J. Phys. Chem. Solids. 15 (1960) 86.
- T. Matsumoto, H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano, E. Evgeniy and T. Yao, App. Phys. Lett. 81 (2002) 1231.
- 8) T. W. Kim, T. Kawazoe, S. Yamazaki, J. Lim, T. Yatsui, and M. Ohtsu, Solid State Commun. 127 (2003) 21.

#### 発表論文

- "Fabrication and photoluminescence studies of ZnO nanocrystals dispersed in glass films," A. Yamamoto, S. Atsuta, and Y. Kanemitsu, J. Luminescence, 112 (2005) 169.
- 2) "Fabrication of ZnO Nanocrystals Dispersed in Glass Films for Low-Temperature Optical Studies," A. Yamamoto, S. Atsuta, and Y. Kanemitsu, Physica E, 26 (2005) 96.

#### 学会発表

- "Luminescence and time-resolved optical studies of environmentally friendly ZnO nanostructures," A. Yamamoto, 4th GIST/NAIST Joint Symposium on Advanced Materials, Nara (Japan), 10-13 November, 2004.
- "Fabrication and photoluminescence studies of ZnO nanocrystals dispersed in glass films," A. Yamamoto, S. Atsuta and Y. Kanemitsu, 6th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, Jagiellonian University, Cracow (Poland), 6-9 July 2004.
- 3) "Absorption and Photoluminescence of ZnO Nanocrystals Dispersed in Glass Films," A. Yamamoto, S. Atsuta, and Y. Kanemitsu, QD2004, Quantum Dots Conference, Banff, Alberta, (Canada),

10-13 May, 2004.

- 4) "Optical Studies of ZnO Nanocrystals Embedded in Glass Films by Sol-Gel Process," A. Yamamoto, S. Atsuta, H. Inouye, and Y. Kanemitsu, Int. Conf. on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC' 03), Christchurch (New Zealand) 3-8 August, 2003.
- 5) 佐竹保彦,石墨淳,山本愛士,金光義彦, "SiO<sub>2</sub>膜に 分散したZnOナノ粒子の顕微発光分光" 第15回光物性 研究会(2004年12月3日~4日,京都) II-36.
- 6)佐竹保彦,熱田諭志,石墨淳,山本愛士,金光義彦,
   "ZnOナノ粒子分散SiO<sub>2</sub>膜の顕微発光分光"日本物理
   学会(2004年9月12日~15日,青森)13pPSA-67.
- 7)熱田諭志,山本愛士,金光義彦, "ZnOナノ粒子を分散したSiO<sub>2</sub>膜の作製とその光学測定"日本物理学会, 第59回 年 次 大 会(2004年3月27日~30日,福岡) 30aPS-61.
- 8) 熱田諭志,山本愛士,金光義彦, "ZnOナノ粒子分散 SiO<sub>2</sub>膜の作製と光学特性"第14回光物性研究会(2003 年12月5日~6日,大阪)I-B-30.

# 多層フラーレン粒子の固体潤滑材としての性能評価

Study on Ability of Multi-Walled Fulleren-Like Particles for Solid Lubricants

02103

研究代表者 兵庫県立大学大学大学院工学研究科 助教授 佐 野 紀 彰 Noriaki Sano

Multi-walled fullurene-like particles and nanotubes of carbon were synthesized using arc discharge in water. Here the gas bubble formed from the hot arc plasma in the cold liquid successfully provides reaction field to rapidly quench the carbon vapor to produce such carbon nano materials. Using the presented method, not only nanocarbons but also we can produce fullurene-like materials from other lamellar structural materials, such as MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>. These materials should have excellent tribological properties.

#### 研究目的

水中アーク放電法とは水中で約4000Kの高温に達す るアークプラズマを発生させる方法であり、その反応 系ではアークプラズマにより電極から発生する蒸気が 周囲の水に急速に冷却されて様々な形状のナノ粒子が 生成する。この独特の方法により多層フラーレン状ナ ノ粒子を合成することができる。本研究では、この方 法によりカーボンナノ粒子や固体潤滑剤に広く使用さ れている二硫化モリブデンなどの無機物により多層フ ラーレン状粒子を合成する。また、それら多層フラー レン状ナノ粒子が固体潤滑剤として優れた性質を有し ていることを示すための基礎的検討を行う。

#### 研究成果の概要

#### 1. はじめに

フラーレン<sup>12)</sup>やカーボンナノチューブ<sup>3-5)</sup>などのカ ーボンナノ材料は、材料研究の分野では特に熱い注目 を受けて多くの研究者が力を注いでいる。ここまでカ ーボンナノチューブが流行する理由は、その面白い物 理的特性に起因する。それらの特性の例を挙げると, (1) 硬いくてしなやか。(2) 巻き方により金属にもなり 半導体にもなる。(3)水素の吸蔵剤として有望である。 (4)シャープな形状から顕微鏡のプローブや電界放出 源として有望である。また近年、さらに新しいナノカ ーボン材料も無視できない状況にある。カーボンナノ ホーン<sup>6)</sup>やカップスタック型ナノチューブ<sup>7)</sup>なども. 単層カーボンナノチューブや多層カーボンナノチュー ブには無い性質を示すことが期待できる。<sup>2,4,5)</sup>また、多 層カーボンナノチューブに類似した玉ねぎのような多 層球状構造のナノ粒子もその応用に関して興味がもた れている。ここではその多層構造のカーボン粒子をカ ーボンオニオンと呼ぶことにする。本研究では、カー ボンオニオンや他の物質で生成されるナノオニオン粒 子,および水中アーク放電を用いてそれらの粒子を簡 単に合成する新しい方法についての基礎的な研究を行 った。

#### 2. 実験-水中アーク放電法

上記のようにオニオンナノ粒子には面白い工学的応 用が期待されるのであるが,いずれの合成方法もバル



他の炭素成分(粗い粒子)

図1 水中アーク放電によるナノ粒子合成法のコンセ プト

ク量のカーボンオニオンを得るためには簡単な方法と は考えにくく、カーボンオニオンを工業的に積極的に 応用しようという研究はカーボンナノチューブとは対 照的に発達しなかった。しかし、2001年に筆者らは水 中アーク放電で高密度のカーボンナノオニオンを極め て簡単にバルク量合成できる可能性を報告した<sup>8)</sup>。水 中アーク放電とは、電極を水中にカーボン電極入れて アーク放電を行う操作である。コンセプトを図1に示 す。アークプラズマにより気化したカーボンは急速に 冷却されてナノ粒子になる。こうして生成されたナノ 粒子は凝集して水面に浮き上がる。粗い粒子は水底に 沈み、微粒子との分離が自動的に行われる。図2は水



図2 水中アーク放電の様子(45A, 20V)

中でアーク放電を行っている様子を示す。アークプラ ズマの明るい部分から大きな気泡と細かく砕けた気泡 が発生している様子が写し出されている。気泡は水蒸 気以外に水素,一酸化炭素などを高濃度に含んでい る<sup>9)</sup>。直流で放電を行った場合,アノードのみが消費 される。水面に浮かび上がるカーボン微粒子の生成速 度は,径12mmのグラファイトアノードを使用した場 合100mg/min程度である。図3,4に示すカーボンオニ オンは水中アークにより生成されたものである。図3 で示すカーボンオニオン凝集体の一部にはカーボンナ



図3 水中アーク放電で生成されたカーボンナノ粒子 の透過型電子顕微鏡像(枠内の部分の高倍率像を 図4に示す)



図4 水中アーク放電で生成されたカーボンオニオン (図2の枠内の高倍率像)

ノチューブも混在している。

水中アーク放電を行う発想の元となったのは液体窒 素中アーク放電を行うとカーボンナノチューブが生成 するというIshigamiらによる報告である<sup>10)</sup>。この方法 は液体窒素の中でカーボン電極間でアーク放電を行う というものである。この論文には,液体窒素中でアー ク放電を行うと容器の底にカーボン粒子が溜まり、そ の中に高品位質な多層カーボンナノチューブが存在し ていると報告している。この方法は真空系も電気炉も ガスも必要とせず、簡単にカーボンナノチューブを生 成できるという大きなメリットがある。液体窒素中の アーク放電は極めて安定で、電極間距離を約1mmに 調節し続ければ電極または液体窒素が無くなるまで連 続して行うことができる。現象として、グラファイト 電極間の約4000℃のアーク放電部周辺は液体窒素が蒸 発しているので気相バブルとなっており、陽極上のグ ラファイトが高温で気化し生成される炭素クラスター やイオンなどがその窒素バブル中で急速に固化し、ナ ノチューブができる。水中のアーク放電は窒素中のア ーク放電と同様の操作と考えて良い。ただし、水は液 体窒素と異なり電解質など溶質を簡単に溶解すること ができるという性質があるので、液体窒素の場合より も変化に富んだ反応場をつくることができる。例えば、 水中アーク放電に電解質を溶解した水を用いると、金 属を内包したカーボンナノチューブをつくることもで きるというHsinらの報告がある<sup>11)</sup>。その論文では CoSO<sub>4</sub>水溶液中でアーク放電を行い, S, Co, Co<sub>4</sub>S<sub>3</sub>を内 包したカーボンナノチューブを合成している。

#### 3. 実験と考察

#### 3.1 カーボンオニオンについて

オニオンは言葉のとおり,玉ねぎのように多層にグ ラファイトの皮を被覆したような球状の構造で,バッ キーオニオンとも呼ばれている。オニオン構造の観察 は1980年にすでにあったようであるが<sup>12)</sup>,それが再認 識されたのはフラーレンやカーボンナノチューブなど の発見の後のようである。カーボンオニオンはカーボ ンナノチューブを合成したときにも不純物として生成 されることもある。カーボンオニオンの生成は高純度 のカーボンナノチューブの合成が目的の場合はむしろ 邪魔な存在で除去の対象になる。

しかしながら, カーボンナノチューブのみを集める のではなく, カーボンオニオンに注目する価値もある のである。カーボンオニオンに注目すべき理由は,カ ーボンオニオンはその形状からナノチューブでは得 にくい面白い性質を備えていると考えられているか らである。層間距離が粒子の中心ほど小さく,したが って中央付近では層間に働く力が大きくなり,中心 では36GPaもの圧力がある場合があると計算されて いる<sup>13)</sup>。そこで,Banhartらが700℃に加熱した状態で カーボンオニオンに加速電圧1000kV程度の電子線を 照射して相転移するエネルギーを加えてやると中心に ダイヤモンドができることを発見している<sup>13)</sup>。

カーボンオニオンにはいくつかの合成法が知られて いる。早くから知られている方法はカーボンすすの 微粒子粒子に高エネルギーの電子線をあてるものであ る<sup>14)</sup>。また、約1300℃のダイヤモンドナノ粒子<sup>15)</sup>また は約2100℃のカーボンすすの加熱<sup>16)</sup>によりつくること も出来る。薄膜状に作る方法として、炭素イオン注入 によりターゲット金属上につくることも出来る<sup>17,18)</sup>。

#### 3.2 カーボン以外のナノ粒子

カーボンオニオンと同様の構造はカーボン以外の物 質を用いても合成することができる。すなわち,カー ボン同様に層状構造をとる物質であればナノチューブ やフラーレンのような構造をつくることが出来るわけ である。例えば、固体潤滑剤としてよく使用される二 硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)などである。MoS<sub>2</sub>の結晶構 造を図5に示す。MoS<sub>2</sub>オニオンの生成および工学的 応用の報告の例として、気相アーク放電法を用いて





図6 多層MoS<sub>2</sub>フラーレン粒子TEM像

Chhowallaらが合成した $MoS_2$ オニオンを含む薄膜は超 潤滑性を有するとして報告されている<sup>19)</sup>。この論文で は、 $MoS_2$ オニオンを含むコーティング膜はスパッタ リングで製膜した $MoS_2$ コーティングと比較して約一 桁小さい摩擦係数を示し、かつ耐久性が著しく大きい と報告されている。また、Tenneらは酸化物ナノ粒子 ( $MoO_x$ ,  $WO_x$ )を $H_2$ Sガスを用いた還元により $MoS_2$ や  $WS_2$ のナノチューブやオニオン粒子を大量に作る方法 を開発し<sup>2021)</sup>、それらの粒子を潤滑油に加えて摩擦試 験を行い、固体潤滑剤として優れた性能を示すことを 報告している<sup>22)</sup>。これらの超潤滑性は、オニオン粒子 の転がりやすい形状に由来していると考えられてお り、ナノベアリングボールと考えて良いものである。

ところで、水中アーク放電を用いたカーボンナノ粒 子生成法を同様に用いれば前述のようなカーボン以外 の物質のナノ材料を連続的に製造することができる可 能性があると考えられる。本研究では、この方法によ りMoS<sub>2</sub>とWS<sub>2</sub>を用いて無機フラーレンの製造を試み た。それぞれ、MoS<sub>2</sub>結晶粉を軸上に穴を開けたMo棒 (直径 6 mm)に詰めたもの、またはWS<sub>2</sub>を同様に穴 を開けたグラファイト棒(直径 6 mm)に詰めたもの をアノードとして、グラファイト塊をカソードとして 使用して水中アーク放電を行った。結果として、水に 浮遊する微粉状の生成物としてそれらの多層フラーレ ン状ナノ粒子が得られた。それらの粒子のTEM像を 図6,7に示す。

#### 3.3 カーボンオニオン粒子の利用

水中アーク放電により合成されるカーボンナノ粒子 に関する種々の物理的特性は現在検討が行われている ところであるが, 窒素ガスを用いたBET吸着による 比表面積の測定結果は935m<sup>2</sup>/gと大きな値を示し, こ



図7 層状WS<sub>2</sub>フラーレン粒子TEM像

の値は他の単層カーボンナノチューブや多層ナノナノ チューブの比表面積と比較して3~5倍大きい値であ る<sup>23)</sup>。水中アークにより生成されたカーボンナノ粒子 の比表面積と数報のカーボンナノチューブの比表面積 との比較を表1に示す。

さて、水中アーク放電により生成される球状のカー ボンオニオンの工業的利用について考えてみたい。カ ーボンオニオンの形状から、MoS<sub>2</sub>オニオンと同様高 性能の固体潤滑剤としての性能を示す可能性がある。 1985年のC<sub>60</sub>フラーレン発見<sup>11</sup>に次いで1990年以降のフ ラーレン大量合成法の発見<sup>24)</sup>の後、C<sub>60</sub>フラーレンの 工学的利用に関する検討が開始された。その中でも、 フラーレンが球状であることから固体潤滑剤として考 え、潤滑油にフラーレンを加えて潤滑性がどの程度向 上するかを検討する実験的検討も試みられたが、その 性能はグラファイト粒子やMoS<sub>2</sub>結晶微粒子を用いた 場合と比較して飛躍的なものではなかった<sup>2526)</sup>。理由

表1 水中アーク放電で生成されたカーボンナノ粒子 とカーボンナノチューブの比表面積

サンプル	比表面積
水中アーク放電 カーボンナノ粒子 [Sano et al. <sup>26)</sup> ]	984 m²/g
単層カーボンナノチューブ 多層カーボンナノチューブ混合 [Hernadi et al. <sup>31)</sup> ]	312 m <sup>2</sup> /g
多層カーボンナノチューブ [Inoue et al. <sup>32)</sup> ]	178 m²/g
単層カーボンナノチューブ [Ye et al. <sup>33)</sup> ]	285 m²/g



図8 カーボンオニオンによる固体潤滑剤(ナノベア リングボール): C<sub>60</sub>は小さすぎる!

として、C<sub>60</sub>フラーレンは径が0.8nmとあまりにも小さ いために、摩擦面の凸凹の接触を防げないと解釈でき る。したがって、径が数十nmであるカーボンオニオ ンはMoS<sub>2</sub>オニオンと同様高性能の固体潤滑剤として の性能が期待されるのである。この概念図を図8に示 す。

本研究でも水中アーク放電により合成されるカーボ ンナノ粒子が固体潤滑剤としての性能を示すか試験を 行うためにピンオンディスク型の摩擦試験機を作製し た。図9にその写真を示す。この試験機により、ステ ンレスピンとステンレスディスク間の摩擦がカーボン ナノ粒子をミシン油に混合したものを使用することに より減少することを示すことはできたが、未だカーボ ンナノ粒子の付加の効果を精密に測定するに至ってい ない。現段階では、同目的の実験にはその摩擦試験機 の改良が必要である。

#### 4. おわりに

玉ねぎのような多層球状粒子であるカーボンオニオ ンおよび無機オニオンの生成法とそれらの固体潤滑剤 としての工学的利用の可能性について述べた。今後カ



図9 本研究で作製したピンオンディスク型摩擦試験機

ーボンオニオンの大量生産が行われるようになれば, 固体潤滑剤以外にもその工学的利用が盛んに検討され ると期待される。また,水中アーク放電法を用いてカ ーボン以外の物質でも新しい機能性粒子の創製が将来 必ず行われるであろうと思う。

#### 引用文献

- 1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien, R. F. Curl, and R. E. Smally : Nature, **318**, 162-163 (1985).
- 2) 篠原久典、斎藤弥八: "フラーレンの化学と物理",名 古屋大学出版会 (1997).
- 3) S. Iijima : Nature, **354**, 56-58 (1991).
- 4) 斎藤弥八,坂東俊治:"カーボンナノチューブの基礎", コロナ社 (1998).
- 5) 田中一義編: "化学フロンティア②カーボンナノチュ ーブ"化学同人 (2001).
- S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi: Chem. Phys. Lett. 309, 165-170 (1999).
- M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, Y. Fukai, K. Oshida, M. Terrones, T. Yanagisawa, S. Higaki, and M. S. Dresselhaus: Appl. Phys. Lett. 80, 1267-1269 (2002).
- 8) N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, G. A. J. Amaratunga: Nature, 414, 506-507 (2001).
- 9) Y. L. Hsin, K. C. Hwang, Fu-Rong Chen, and Ji-Jung Kai: Advanced Materials, 13, 830-833 (2001).
- M. Ishigami, J. Cumings, A. Zettl, and S. Chen: Chem. Phys. Lett. **319**, 457-459 (2000).
- Y. L. Hsin, K. C. Hwang, Fu-Rong Chen, and Ji-Jung Kai: Advanced Materials, 13, 830-833 (2001).
- 12) S. Iijima: J. Cryst. Growth, 50, 675-683 (1980).
- F. Banhart, and P.M. Ajayan : Nature, 382, 433-435 (1996).
- 14) D. Ugarte: Nature, 359, 707-709 (1992).
- 15) V. Kusnetsov, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Mal' kov, and V. M. Titov: Chem. Phys. Lett. 222, 343-348 (1994).
- 16) W. A. de Heer and D. Ugarte: , 207, 480-486 (1993).
- T. Cabioc' h, J. P. Riviere, and J. Delafond: J. Matt. Sci. 30, 4787-4792 (1995)
- 18) T. Cabioc' h, J. C. Girard, M. Jaouen, M. F. Denanot, and G. Hug: Europhys. Lett. 38, 471-475 (1997).
- M. Chhowalla and G. A. J. Amaratunga: Nature, 407, 164-167 (2000)
- 20) Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovits, and R. Tenne: Science, 267, 222-225 (1995).
- 21) A. Rothschild, G. L. Frey, M. Homyonder, R. Tenne,

and M. Rappaport : Mat. Res. Innovat. **3**, 145-149 (1999).

- L. Rapoport, Y. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S. R. Cohen, and R. Tenne, Nature, 387, 791-793 (1997).
- 23) N. Sano, H. Wang, I. Alexandrou, M. Chhowalla, K. B. K. Teo, G. A. J. Amaratunga, K. Iimura: "Properties of nano carbon particles produced by an arc discharge in water", J. Appl. Phys., 92, 2783-2788 (2002).
- W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman: Nature, 347, 354–358 (1990).
- B. K. Gupta and B. Bhushan: Lubrication Engineering, 50, 524-528 (1994).

B. Bhushan, B. K. Gupta, G. van Cleef, C. Capp, and J. V. Coe: Tribology Transactions, 36, 573–580 (1993).

#### 発表論文

- Fabrication of Carbon Nanotubes, Nanohorns, and Related Nano Particles by Arc-in-Liquid Method N. Sano, J. Nakano, T. Kanki
- Proceedings of Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (Kitakyusyu, Octobaer, 2004), CD-Rom

# 近接場領域におけるナノ微粒子の 動的特性に関する研究

Study on the Movement of Fine Particles in Near-field Region

02104

研究代表者 独立行政法人産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 主任研究員 古屋仲 茂 樹 Shigeki Koyanaka 共同研究者 独立行政法人産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 粒子計測グループ長 遠 藤 茂 寿 Shigehisa Endoh

Many industrial processes for manufacturing fine particles face the problem of how to maintain the uniformity of product's physical properties. Particle-particle separation technology has important potential for improving product quality and uniformity. Separation between micronorder and smaller particles is of particular importance, since no conventional method is able to separate particles of this small size effectively. In our previous study, long-range movement of a particle in a weakly focused Gaussian beam was confirmed to be strongly affected by the particle' s refractive index; any optical separation method is likely to actualized base on differences in particle transport distance under laser radiation pressure. To this end, however, the most important and difficult problem to overcome is how to improve particle throughput.

In this study, the repetitive scanning of a focused laser beam was applied to increase the throughput of particle separation using laser radiation pressure. The relationship between the scanning conditions, specifically laser output power, scanning distance, scanning frequency, and the characteristics of particle transportation, was investigated using micron-sized polystyrene-latex particles. The improvement of particle throughput by laser scanning was confirmed through a separation experiment using a mixture of micron-sized synthetic diamond and graphite particles. The results showed that the optimized laser beam scan-system enables particle separation throughput to be increased by approximately 70 % compared to the non-scanning state.

### 研究目的

レーザー光放射圧を利用した微粒子の精密微細操作 は、1970年のAshkinの報告<sup>1)</sup> 以来約30年にわたって 研究が行われてきており、誘電体粒子、金属粒子、液 滴、微細構造物、あるいはウイルスやバクテリア等の 生体試料などを対象として、これまでに数10nm~数 10µmの大きさの微粒子の光操作が報告されている。 これら既往の報告の多くはいわゆる光トラッピングに 関するものであるが、微粒子に作用する光放射圧ベク トルが、粒子径、粒子形状、屈折率といった物性に関 係していることが明らかにされており、こうした光放 射圧の特性は従来技術にない特徴を有する新しい微粒 子の選別技術の実現の可能性を示唆している。筆者ら の検討<sup>2)</sup>において、弱く収束したガウシアンビーム内 における直径数μmの微粒子の長レンジの運動は粒子 屈折率に強く依存しており、移動距離の違いによって 粒子分離が可能であることが確認されている。しかし ながら、レーザービームを用いて粒子分離を行う場合、 分離速度すなわち粒子輸送におけるスループットの低 さが大きな問題となる。この粒子分離法を計測技術と してではなく材料プロセスとして確立するには、粒子 スループットを拡大する手法の開発が不可欠である。 固定レーザービームを用いた場合においても集光光学 系と媒体流れを最適化することによりある程度の粒子 スループットの増大を図ることができる<sup>3)</sup>が、本研究 ではさらに効果的な方法として、集光されたレーザー ビームを高速でスキャンすることにより分離場を拡大 し粒子スループットの増大を図る手法について検討す る。走査レーザービームによる微粒子操作としては、 金属粒子のトラップ4)や誘電体粒子の配列5)等がなさ れているが、長レンジの粒子輸送特性の違いに基づい た粒子分離への応用については報告されていない。本 研究では水中に分散した透明誘電体粒子を対象とし て、レーザー出力、レーザービームの走査幅、走査周 波数と粒子スループットの関係について調査するとと もに、独自に設計した粒子分離装置を用いて人工ダイ ヤモンド粒子とグラファイト粒子の光放射圧分離実験 を行い、レーザースキャンによる粒子スループットの 拡大の効果について検証した。

#### 研究成果の概要

#### 1. 走査レーザービーム中における粒子挙動

まず始めに標準的な粒子を対象として走査レーザー ビーム内における粒子挙動特性について調査した。光 源は連続発振のアルゴンレーザー (Model 95, Lexcel Laser Inc. USA,  $\lambda$  =488 nm, TEM<sub>00</sub>)を使用し, ガル バノスキャナー (Model 6810P, Cambridge Technology Inc.)と焦点距離50mmのf- $\theta$ レンズを用いて, **図1** に示すように集光ビームを水平方向に高速で走査し た。精製水にポリスチレンラテックス標準粒子(粒径 10.0  $\mu$  m, 密度1.06, 屈折率1.60)を約5.0×10<sup>-3</sup>wt%で 分散した懸濁液を直方体ガラスセルに充填して走査レ ーザービームを照射し, 焦点ライン付近での粒子挙動 を観察した。

図2にセルの垂直上方から撮影された連続写真を示 す。レーザー出力は2W,走査距離( $L_s$ )は175 $\mu$ m, 走査周波数( $f_s$ )は100Hzであり、シート状に拡張され たレーザービームが紙面と平行に右から左に向かって 伝播している。媒体流動に乗ってビーム内に侵入した



図1 レーザービーム走査光学系(上面図)



133 [s] 図2 走査ビーム中の粒子挙動

粒子は光を強く散乱するのでその位置を確認すること ができる。本図ではa~fの6個の粒子が光の伝播方向 に直線的に移動する様子が示されている。本図から走 査ビーム内において複数の粒子を同時に輸送可能であ ることが分かる。

レーザー光出力,走査距離,走査周波数を変化させ ながらこうした映像を各条件下について5分間記録 し、500 $\mu$ m以上の距離を移動した粒子の数をカウン トした結果を図3に示す。この図に見られるように、 時間当たりの移動粒子数は、レーザー出力とビームの 走査条件に依存して変化する。出力が1Wの場合、い ずれの走査条件下においても固定ビーム( $L_s=0$ ,  $f_s=0$ )を用いた際の移動粒子数を上回ることができず、 粒子スループットの改善は期待できない。一方、出力 が2Wもしくは3Wの場合は、固定ビームの移動粒子 数を上回る走査条件が存在する。出力の増大にともな い移動粒子数は直線的に増加しているが、走査ビーム の場合には、固定ビームよりも増加の割合が高い。こ



**図3** レーザー光出力、走査条件と移動粒子数との関係

の様な傾向は、より高出力のレーザーを使用すること でさらに粒子スループットの増大が期待できることを 示唆している。

### 2. 走査レーザービームによる粒子分離

次に走査レーザービームを用いて粒子分離実験を行 った。図4に実験装置を示す。光源として上記のアル ゴンレーザーをマルチライン発振(最大出力4W)で 使用した。石英ガラス製の粒子分離セルには、マイク ロチューブポンプに接続された2本の流路(Feedcell, Recovery-cell) があり、それぞれ粒子懸濁液と 精製水が鉛直下方に向かって流れる構造になってい る。粒子分離セル中央の仕切板(厚さ0.5mm)には幅 50µmスリット状の孔を設けてあり、そこにレーザー 光の焦点の走査ラインが位置するように光学系を調整 した。レーザー光走査システムは上記と同様である。 サンプル粒子は、人工ダイヤモンド粉(中位径 5.2 μm, 標準偏差0.7 μm, 密度3.54g/cm<sup>3</sup>, 屈折率 2.42) とグラファイト粉(中位径10.9 µm,標準偏差 2.2 μm, 密度2.25g/cm<sup>3</sup>, 屈折率1.59-0.66*i*) である。 これら粒子のSEM像を図5に示す。ダイヤモンド粒 子はブロック状、グラファイト粒子は扁平状の形状で あり、SEM観察によって比較的容易に判別が可能で ある。これらを約1.0×10<sup>-2</sup>wt%(ダイヤモンド)と約 5.0×10<sup>-3</sup>wt%(グラファイト)の濃度で蒸留水に加え、 混合したものをサンプル懸濁液とし、少量の界面活性 剤を添加した懸濁液を超音波バスに10分間浸し粒子を 十分に分散させた後、粒子分離装置のサンプル容器に 注入した。サンプル懸濁液と精製水を同時にゆっくり と分離セル内に導入しながら、走査レーザービームを 照射した。このとき, Feed-cell内の流速をマイクロ チューブポンプの操作によってRecovery-cell内の流 速よりもやや高くすること、及び、精製水容器の設置





図6 光放射圧によって分離セル内を移動する粒子

位置をサンプル懸濁液容器よりもわずかに高くするこ とによって、仕切板のスリット状の孔内において Recovery-cellからFeed-cellに向かう流れを発生させ た。40分間にわたり走査光学系と粒子供給・回収系を 一定条件に維持し、光放射圧の作用によってFeedcell側からRecovery-cell側に移動した粒子をラインフ ィルターによって回収した。この回収粒子群のSEM 像を観察することによって分離結果を評価した。

図6に分離実験中に観察されたFeed-cellから Recovery-cellへ移動する粒子を示す。この連続写真 では、レーザー出力4W、走査距離200µm、走査周波 数25Hzで、レーザービームは紙面に垂直方向に走査 されている。仕切板に設けられたスリット状の孔が画 面の中央に位置している。画面右側のFeed-cell内を 下向きに約50µm/sで供給粒子が落下しており、この うちレーザービームの走査領域に到達したある粒子が 光放射圧によって画面左側のRecovery-cellへ向かっ て移動している。

図7に粒子分離実験の結果を示す。本図はラインフ イルターによって回収された粒子数を走査ビームと固 定ビームで比較したものである。SEM像の観察の際, 一部についてグラファイト粒子なのか元々含まれてい た汚濁物粒子なのか不明なものがあったため,図中で は"Others"と記してある。本実験において,ダイ ヤモンドとグラファイトの重量割合は,供給サンプル では2:1であったが,回収物では概ね4.5:1(走 査ビーム使用時)及び3.4:1(固定ビーム使用時) となり,いずれの光学系を用いた場合においてもダイ



ヤモンドの割合は上昇した。しかしながら,時間当た りに回収されたダイヤモンド粒子数には相当の相違が 見られ,走査ビーム使用時には固定ビーム使用時の約 1.7倍に達した。この結果から,光放射圧による粒子 分離が実際に可能であり,レーザースキャンによって 粒子分離のスループットの拡大が可能であることが確 認された。ただし,今回の実験はあくまでレーザース キャンの効果の確認を目的としたものであり,実用的 な粒子分離装置を開発するには,サンプル粒子濃度や 粒子供給・回収方法の最適化や,より高出力なレーザ ーの使用等について今後さらに検討が必要である。

#### 今後の研究の見通し

レーザー光放射圧を利用した微粒子分離における粒 子スループットの拡大に対するレーザースキャンの効 果について実験的に検討した結果,レーザー出力とビ ーム走査条件を適切に設定すると,固定ビームを用い た際の粒子スループットを上回ることが確認された。 ただし,今回の結果は直ちに実用的な粒子分離装置の 開発につながるものではなく,より高出力かつ安価な レーザー光源の採用,並びに粒子供給・回収系の最適 化等についてさらに詳細な検討が望まれる。今後の一 つのアプローチとして,流体抗力や熱泳動の作用のな い真空場において粒子分離場を形成することが考えら れる。筆者らが行った粒子軌道計算によると,真空中 においては粒子の水平方向移動距離を液相中と比較し て大幅に増大させることが可能であり,粒子スループ ットをさらに拡大できることが分かっている。また, このようなアプローチは,材料プロセスにおける粒子 分離としての応用とは別に,真空場を有する精密機械 製品内部の防塵技術としての応用にも繋がるものと考 えられる。

本研究では当初, ナノ粒子を分散した媒体中にコア を露出した光ファイバーを配置し, レーザー光を伝送 した際にファイバー表面近傍に形成されるエバネッセ ント場における粒子挙動を観察することを目的として いたが,所有するCCDカメラの性能上の問題から粒 子挙動を正確に追跡することが難しく,期間内に所望 の成果を得ることができなかったため内容を変更して 報告させていただいた。今後こうした問題を解決した 上で本来の内容についても再検討したいと考えてい る。

#### 文 献

- 1) A. Ashkin, Phys. Rev. Lett. 24, 156-159 (1970)
- 2) S. Koyanaka and S. Endoh, *Powder Technol.* 116, 13-22 (2001)
- 3) S. Koyanaka and S. Endoh, *Adv. Powder Technol.*15, 321-336 (2004)
- K. Sasaki, M. Koshioka, H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.* 60, 807-809 (1992)
- K. Sasaki, M. Koshioka, H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara, *Opt. Lett.* 16, 1463-1465 (1991)

# 数値シミュレーションを援用したナノ粒子荷電装置の開発

## Development of Unipolar Charger for Nanoparticles Aided by the Numerical Simulation

02106

研究代表者 室蘭工業大学 工学部 助 手 藤 本 敏 行 Toshiyuki Fujimoto

The differential mobility analyzer (DMA) is widely used to measure the aerosol size distribution as well as generate mono-dispersed aerosol. Aerosol particles must be electrically charged before the measuring or classifyring by DMA because they are classified according to an electrical mobility. The combination probability of ions to nanometer-sized particles is quite small because of small cross sections of meter-sized particles. Furthermore, the charging fraction in bipolar charger, which is widely used in aerosol research, is limited by the neutralizing as a result of combination of ions and charged particles of opposite polarity.

A numerical simulation code, in which advection-diffusion equations for aerosol particles and ions are combined with computational fluid dynamics code, was developed in this study to optimize the shape of unipolar charger and an electric field in it. The charging frequency of aerosol particles of 5 nm in diameter was predicted to be 7 %, which is improved by a factor of approximately 7 compared with the bipolar charger. We have also experimentally demonstrated the charging efficiency of nanometer-sized particles by the tandem DMA method.

### 研究目的

気相中でのナノサイズ粒子の生成は他の方法と比較 して、生成する粒子の純度のコントロールが容易であ り、連続的に操作できる利点がある。気相中で生成し た粒子の計測および分級に広く用いられている微分型 静電分級器(Differential Mobility Analyzer; DMA)は、 本来はサブミクロン領域の粒子の計測のために開発さ れた<sup>11</sup>が、最近ではナノ粒子の計測や低圧でのサイズ 選別のために改良されている<sup>23)</sup>。DMAは、帯電した 粒子の電場中での移動速度がそのサイズに依存するこ とを利用して粒子のサイズ選別を行うので、DMAで サイズ選別をするためには、まず最初にエアロゾル粒 子を荷電する必要がある。

エアロゾルの荷電装置として、現在最も広く用いら

れているのは、双極荷電装置であり、その荷電は放射 線源やX線などによって電離した正イオン、負イオン の混在した双極イオン中をエアロゾル粒子を通過させ ることで行われる。双極荷電の過程では、電気的に中 性な粒子にイオンから電荷が移動し、一旦荷電した粒 子が、反対符号の電荷を持ったイオンを引き付け、中 性化する中和現象が避けられない。粒子サイズがサブ ミクロン程度と大きな場合は、この中和の割合がそれ ほど高くないため、双極荷電装置も十分実用的である。 しかし、ナノサイズ粒子の場合、粒子の衝突断面積が 小さいため、粒子とイオンの衝突確率が低い上、静電 気力の作用が相対的に強くなり、荷電粒子が反対符号 の電荷を持つイオンと衝突する確率は、中性粒子がイ オンと衝突する確率と比較して非常に大きくなる。そ のため、ナノサイズ粒子では荷電率が非常に低く3 nmの粒子の荷電率は1%以下となる。この点を改善 するため、様々な種類の単極荷電装置が開発されてい る<sup>45)</sup>。単極イオン荷電装置の大部分は、電界により双 極イオンから単極イオンを取り出し、エアロゾル粒子 と接触させる構造をとっている。しかしながら、ナノ サイズ粒子は移動度が大きいため、大きな電気移動度、 大きな拡散係数を持つため、沈着ロスや電界によるロ スが大きく、荷電粒子のスループットを大きくするの は困難である。本研究では、荷電効率を高くし、粒子 の損失を少なくするため、荷電装置内でのエアロゾル の流動と、粒子およびイオンの移流、拡散、イオンか ら粒子への電荷移動を考慮した数値シミュレーション コードを開発した。その数値シミュレーションコード を用い、単極荷電装置の設計の最適化および荷電効率 の予測を行った。

#### 研究成果の概要

# 

#### 1. 単極荷電装置の設計

#### 1.1 単極荷電装置のモデリング

本研究では、荷電装置での荷電効率を予測するため に、粒子の荷電、粒子およびイオンの移流と拡散、電 気泳動を解いた。原理的には、q 個の電荷を持つ粒子 の荷電装置内の分布は、次の移流 – 拡散方程式によっ て支配される<sup>6-8)</sup>。

$$\nabla \cdot D_{\mathrm{p}} \nabla \left(\frac{n_{\mathrm{p}}^{q}}{\rho}\right) - \nabla \cdot \left(\boldsymbol{u} + \boldsymbol{E}\boldsymbol{Z}_{\mathrm{p}}^{q}\right) \left(\frac{n_{\mathrm{p}}^{q}}{\rho}\right) - \frac{\boldsymbol{S}_{\mathrm{p}}^{q}}{\rho} = 0 \tag{1}$$

ここで、q は粒子の荷電数であり、 $D_{p}$ 、 $n_{p}^{q}$ 、 $\rho$ , u, E,  $Z_{p}^{q}$ 、 $S_{p}^{q}$ はそれぞれ粒子の拡散係数、q 個の電荷を持つ 粒子の個数濃度、キャリアガスの密度、キャリアガス の流速、電場、q 個の電荷を持つ粒子の電気移動度、 生成項である。イオンの分布も、同様に次の式で表さ れる。

$$\nabla \cdot D_{\text{ion}}^{\text{s}} \nabla \left(\frac{n_{\text{ion}}^{\text{s}}}{\rho}\right) - \nabla \cdot \left(\boldsymbol{u} + \boldsymbol{E} \boldsymbol{Z}_{\text{ion}}^{q}\right) \left(\frac{n_{\text{ion}}^{\text{s}}}{\rho}\right) - \frac{\boldsymbol{S}_{\text{ion}}^{\text{s}}}{\rho} = 0 \qquad (2)$$

ここで、 $D_{ion}^{s}$ ,  $n_{ion}^{s}$ ,  $Z_{ion}^{s}$ ,  $S_{ion}^{s}$ は極性 s のイオンの拡散 係数、個数濃度、電気移動度、生成項である。式(1) および(2)を解くために、荷電装置内での速度分布 および電位分布を計算する必要があり、それらは以下 の連続の式、運動量保存式、ポアソンの式を解くこと で得た。 equation of continuity:

$$\nabla \cdot (\rho \boldsymbol{u}) = 0 \tag{3}$$

momentum equation:

$$-[\nabla \cdot \rho \boldsymbol{u} \boldsymbol{u}] - \nabla p - [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \rho \boldsymbol{g} = 0 \qquad (4)$$

Poisson's equation:

$$\nabla^2 \boldsymbol{\psi} = 0 \tag{5}$$

ここで, p,  $\tau$ , g,  $\psi$ はそれぞれ圧力, 剪断応力, 重力加速度, 電位である。本研究では, これらの式を コントロールボリューム法で離散化し, SIMPLERの アルゴリズム<sup>9</sup>で解いた。

粒子の荷電に注目すると、局所的な粒子とイオンの ポピュレーションバランスの式は次の式(6)~(8) で表される。

$$S_{p}^{q} = \frac{dn_{q}}{dt} = \beta_{q+1}^{-} n_{q+1} n_{ion}^{-} - \beta_{q}^{-} n_{q} n_{ion}^{-} + \beta_{q-1}^{+} n_{q-1} n_{ion}^{+} - \beta_{q}^{-} n_{q} n_{ion}^{+}$$
(6)

$$S_{\text{ion}}^{+} = \frac{\mathbf{d}n_{i}^{+}}{\mathbf{d}t} = \alpha n_{\text{ion}}^{+} n_{\text{ion}}^{-} - \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \beta_{q}^{+} n_{q} n_{\text{ion}}^{+} + S$$
(7)

$$S_{\text{ion}}^{-} = \frac{\mathrm{d}n_{i}^{-}}{\mathrm{d}t} = -\alpha n_{\text{ion}}^{+} n_{\text{ion}}^{-} - \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \beta_{q} n_{q} n_{\text{ion}}^{-} + S$$

$$\tag{8}$$

ここで, β<sup>a</sup><sub>q</sub>は q 個の電荷を持った粒子と極性 s のイ オンの付着速度係数<sup>10)</sup>であり, αおよびSはそれぞれ イオンの再結合係数, 電離によるイオン対の生成速度 である。式(6)の右辺第1項および第3項はイオン の付着によって, q 個の電荷を持つ粒子が生成する速 度,第2項および第4項は,イオンの付着により q 個 の電荷を持つ粒子が消失する速度である。式(7)お よび(8)の右辺の第1項は再結合による消失速度, 第2項は粒子へ付着する速度,第3項は電離によるイ オン対の生成速度である。

単極荷電装置の荷電効率を予測するために,式(1) ~(8)を連立して解いた。

#### 1.2 単極荷電装置の構造

Fig.1に本研究で使用した試作型単極荷電装置の概略図を示す。Fig.1の中心線より上には、Poissonの式を解くことによって得た電位分布を示す。本研究では、粒子が負に荷電するように電圧を印加した。本荷電装置は、inlet zone, ion production zone, unipolar charging zone, exit zone の4つの部分で構成されている。単極イオンはion production zoneの内壁に設置された<sup>241</sup>Amより照射される $\alpha$ 線によって生成した双極イオンから、半径方向に形成された電界によって分



Fig. 1 Schematic diagram of the unipolar charger and electric equipotential lines in the charger when the designed voltages are applied.

離される。本研究で用いた数値シミュレーションでは、 2次元座標を用いているが、実際に用いた $\alpha$ 線源はそ れぞれ3.7MBqのディスク型の線源を90度ごとに4つ 置いた。ion production zoneの電極の構造および印可 電圧は、数値シミュレーションを行いながら、 unipolar charging zoneに多くの負イオンが流出する ように最適化した。

unipolar charging zoneはChenらのもの<sup>5)</sup>と同様に, 塩化ビニル樹脂で絶縁されたリング状の電極からな り,隣り合う電極とは1MΩの抵抗で接続されている。 それらの両端に電圧を印可することで,均一な電場を 形成する。unipolar charging zoneの長さは0.20mで, エアロゾルの流量が1.0L/minの場合の平均滞留時間は



Fig. 2 Change of cup-mixing charging rate along the axis for the aerosol of 1 nm and 5 nm in diameter.

およそ2.26sである。

Fig.2に数値計算によって得られたエアロゾルの断面平均の荷電率の軸方向の変化を示す。太い線は1 nm,細い線は5nmのエアロゾルの計算結果で,実線 は単極荷電の場合,破線は荷電装置の電極をすべて接 地した場合の結果で,双極荷電の場合の荷電率を示す。 単極荷電の場合の荷電効率は,unipolar charging zoneで下流に行くに従って上昇し,出口では電圧を 印可しない場合と比較して数倍高くなっている。1 nmと5nmのエアロゾルに対して,それぞれ4倍,7 倍の荷電効率となることが予測された。

#### 2. 実験方法

Fig.3に、単極荷電装置の荷電効率を測定した実験 装置の概略図を示す。テストエアロゾルとして、加熱 蒸発 – 凝縮法によって発生させたAgナノ粒子を用い た。銀メッシュは石英ガラス製の二重管の内管内に設 置され、内管と外管の間にはシースガスが流れている。 電気炉によって加熱され、蒸発した銀は二重管の後半、 および冷却管部分で核生成および成長する。Agエア ロゾルは最初の双極荷電装置で平衡荷電状態に荷電さ れ、1段目のDMA(type Ⅲ、Wyckoff co., Ltd.)で分 級される。分級された単分散の粒子は2段目の双極荷 電装置で、ほぼ全ての粒子が電気的に中性となった平 衡荷電状態まで中和され、その後平行平板型コンデン



Fig. 3 Schematic diagram of the experimental apparatus for testing of the unipolar charger.

サによって荷電粒子が除去される。ここで、電気的に 中性な、単分散のエアロゾルが得られる。このテスト エアロゾルは、コックによって単極荷電装置および referenceとなる双極荷電装置で再び荷電され、2台 目のDMA (type Ⅲ Wyckoff Co,,Ltd.)とファラデー カップ電流計 (FCE) によって計測され、荷電率が 求められる。

### 3. 結果と考察

Fig.4に実験結果を示す。Fig.4(a)の黒いシンボルと, 白抜きのシンボルは,それぞれ荷電装置の電極に電圧 を印加した場合と,印可しなかった場合に,FCEで 計測した電流値を示す。丸と四角は,それぞれ粒子発 生部温度を940℃と950℃に設定した場合の結果を表 す。電圧を印可しない場合,粒子は平衡荷電状態にあ ると考えられるが,電圧を印可しない場合はFCEで



Fig. 4 Experimental result of testing of the unipolar charger designed in this study: (a) electrical current measured by FCE using the bipolar or unipolar charger, (b) the size dependence of charging fraction on the particle size. Ag nanometer-sized particles were generated at the furnace temperature of 940°C and 950°C.

計測された電流値が増加している。Fig.4(b)は荷電効 率の粒子サイズ依存性を示す。太い線は粒子とイオン のポピュレーションバランスの式を解いた平衡荷電状 態の荷電率を示す。白抜きの丸と四角は、それぞれ Agナノ粒子の発生部温度を940℃と950℃に設定した 場合の結果を示す。単極荷電装置の電極に電圧を印可 した場合の電流値は、電圧を印加しない場合のそれと 比較して、数倍上昇していることがわかる。粒子径が 増加すると、単極荷電装置の荷電効率と双極荷電装置 の荷電効率の比が大きくなる。注目すべきは、940℃ で粒子を発生させた場合の荷電効率が950℃で粒子を 発生させた場合の荷電効率より高い点である。発生部 温度が高い場合と比較して、発生部温度が低い場合の 粒子濃度は低いため、イオン濃度の粒子濃度に対する 比は発生部温度が低い場合の方が高くなる。そのため, 荷電効率が見かけ上高くなっていると考えられる。

#### 4. 結言

本研究では、イオンのナノ粒子への付着、イオンと ナノ粒子の分布を計算する数値シミュレーションコー ドを開発した。その数値シミュレーションコードを単 極荷電装置内のナノ粒子の輸送と荷電を予測するため の設計ツールとして用い、単極荷電装置の形状とサイ ズ、電界の最適化に用いた。数値シミュレーションに よる予測では、単極荷電装置を用いた場合、荷電効率 はサイズに依存し、大きな粒子の方が荷電効率が高く なり、直径5nmのナノ粒子ではおよそ7倍、直径1 nmのナノ粒子で4倍程度となると予測された。実験 結果と比較すると、荷電効率は定性的には一致したが、 実験結果は数値シミュレーションによる予測と比較し て、若干低い結果となった。

#### 今後の研究の見通し

本研究では、ナノ粒子およびイオンの輸送と荷電現 象を合せて解く数値シミュレーションプログラムを開 発し、ナノ粒子を対象とした単極荷電装置の形状およ び電界を最適化するために用いた。その結果、数値シ ミュレーション結果はナノ粒子の荷電効率を若干過大 評価しているが、定性的にはよく一致し、荷電粒子の 電界および移流・拡散による輸送の過程を数値シミュ レーションにより予測できることがわかった。今後は、 本研究で開発した数値シミュレーションプログラムを 有効に活用し、より高効率なナノ粒子荷電装置の開発 が可能になった。

#### 参考文献

- Knutson, E. O., Whitby, K. T.: Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications, J. Aerosol Sci. 6 (1975) 443-451.
- 2) Seto, T. et al.: Size Distribution Measurement of Nanometer-sized Aerosol Particles using DMA under Low-presslure Conditions, J. Aerosol Sci. 28 (1997) 193-206.
- 3) Seol, K.S. et al.: A Differential Mobility Analyzer and a Faraday Cup Electrometer for Operation at 200-930 Pa Pressure, J. Aerosol Sci. 31 (2000) 1389-1395.
- 4) Adachi, M. et al.: Diffusion Charging of Ultrafine Aerosol Particles by Positive Helium, Argon, and Nitrogen Ions, J. Appl. Phys. 62 (1987) 3050-3052.
- 5) Chen, D.R., and Pui, D. Y.H.: A High Efficiency, High Throughput Unipolar Aerosol Charger for Nanoparticles, J. Nanoparticle Res. 1 (1999) 115–126.
- 6) Okuyama, K. et al.: Gas-Phase Nucleation in the tetraethylorthosilicate (TEOS)/03 APCVD process, AIChE J. 43 (1997) 2688-2697.
- 7) Fujimoto, T. et al.: Effects of cluster/particle deposition on atmospheric pressure chemical vapor deposition of SiO<sub>2</sub> from four gaseous organic Si-containing precursors and ozone, J. Appl. Phys. 85 (1999) 4196-4206.
- 8) Adachi, M. et al.: Numerical Simulation of Films Formed by Cluster/Particle Co-Deposition in Atmospheric-Pressure Chemical Vapor Deposition Process Using Organic Silicon Vapors and Ozone Gas, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 3542-3548.
- Patanker, S. V.: Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, McGraw-Hill, New York (1980).
- 10) Fuchs, N. A.: On the Stationary Charge Distribution on Aerosol Particles in a Bipolar Ionic Atmosphere, Geofis. Pura Appl. 56 (1963) 185-193.

#### 本研究助成による学会発表

 Fujimoto, T., Kuga, Y., Seol, K.S., Okada, Y., Takeuchi, K., "Modeling and Experimental Study of Nanometer-sized Aerosol Charging in a Unipolar Charger", PARTECH2004, Nuremberg, Germany (2004).

# ミルスケールの固相還元を用いたFeAl基ODS合金

FeAl Base ODS Alloy Fabricated by Solid State Reduction of Mill Scale Powder

02107

研究代表者 滋賀大学教育学部 助教授 磯 西 和 夫 Kazuo Isonishi

Powder mixture of Fe, Al and mill scale Fe power (24.5 mass% O) was milled for certain period. Powders were mixed to become the composition of Fe-40mol%Al + 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after mechanochemical reaction. Longer time milling over 1080ks, FeAl phase newly formed only by MA. Al acts as a reducing agent for Fe oxide (mill scale powder) and then synthesizes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The mill scale powder affected the MA process and phase formation behavior. Almost full density compacts were obtained by vacuum hot pressing under the condition of 1273K-150MPa-3.6ks, and those become FeAl intermetallic compound. Compacts, made with adding high weight percent of mill scale powder, showed higher hardness compared with the case of FeAl monolithic compact. This is presumably resulting from the effect of dispersed  $Al_2O_3$  introduced by mechanochemical reaction during MA and later consolidation process.

#### 研究目的

近年,種々の構造用材料の高性能化が求められてい る。耐熱合金においても,期待されている性能は従来 からの金属系耐熱合金では達成が困難であることか ら,金属間化合物が持つ可能性へ期待が集まっている。 特に,軽量かつ優れた高温強度,耐酸化性が求められ ているが,金属間化合物も単相材ではこれらの特性の 実現が不可能な場合が多い。したがって,現在では, 表面被覆を含めて複合材料化が金属間化合物の実用化 の鍵を握るであろうと認識されつつある。

耐熱構造用金属間化合物の高温強度の向上には,硬 質粒子を用いた分散強化が効果的である。通常,母相 を構成する粉末と強化材としての硬質なセラミック粉 末を混合,焼結することによって作製されている。こ れに対して,素材製造プロセス中に強化材をin-situに 析出させる,いわゆるin-situ複合材料は,母相と強化 材の界面の整合性,均一な強化材の分散などから今後 の材料強化の手法として極めて有効である。

in-situ複合材料を作製するためには、複合材料の母 相および強化材を構成する成分(元素)からなる素粉 末、あるいはこれらの成分を含む粉末から所定の母相 と強化材を生成させる必用がある。そのためには出発 材料を原子レベルに近い状態まで十分に混合すること が重要である。すなわち、メカニカルアロイング(MA) 法は最適なin-situ複合材料作製のための合金粉末製造 方法と言える。

本研究はステンレス鋼の代換え材料として検討され ているFeAlに着目した。FeAlはその優れた耐酸化性 と低比重から中高温域用構造材料および室温で用いら れる特殊用途用素材として注目されている。しかし, 800Kを越える温度において強度とクリープ特性が劣 っていることが問題となっている<sup>(1)</sup>。

本研究において、これらの点を改善するために、素 材製造プロセス中に母相と強化材をその場生成させる 新たなFeAl in-situ複合材料製造プロセスの特徴と得 られた焼結体の特徴について検討する。

#### 研究成果の概要

#### 1.緒言

強度, 耐酸化性, 耐腐食性等に優れた性質を示す Fe-Al系金属間化合物がステンレス鋼の代替え材料と して注目されている。しかし、耐熱材料として800K 以上の温度における強度不足が指摘されている。した がって、FeAlにおいても複合材料化が、高強度化の 手法として検討されている。従来からのODS合金製 造法, すなわちFeAl合金粉末とセラミックス粉末を MAの手法により混合・焼結する方法が用いられてい る<sup>(2)</sup>。これに対して、近年、in-situに強化相を生成さ せるin-situ複合材料が注目されている。この場合, MA法を用いることによって、MA時の出発材料をき わめて微細に混合、すなわち各成分を原子レベルに近 い状態にまで混合することが可能となる。その結果, これら微細に分散した各成分が反応し、より安定な相、 すなわち本研究の場合の母相のFeAlと強化材 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を生成させることができる。

そこで、筆者らは、あえて酸素含有量が高い水アト マイズしたままのFe粉末をAl粉末とともにMAし合 金粉末を作製、固化成形した。この水アトマイズFe 粉末を用いた焼結体は、還元した水アトマイズFe粉 末を用いた同一組成のFeAl焼結体と比較して強化さ れることを明らかにした<sup>(3)</sup>。本研究はこれをさらに進 めて、生成させるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形成のための酸素供給源とし て、鉄の熱間圧延時の副産物であるミルスケール粉末 に注目した。ミルスケール粉末を用いることにより、 任意の割合のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成させることができる。

本研究において、Alを用いた酸化鉄の還元とAlが 酸化することによるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成、母相のFeAlの生成 挙動について検討した。さらに真空ホットプレスを用 いたMA粉末の固化成形挙動と得られた焼結体の特性 について検討した。

#### 2. 実験方法

本研究には、純度99.9%以上のFe粉末、99.98%以上 のAl粉末、およびTable 1 に示す組成のミルスケール 粉末を用いた。X線回折(XRD)よりミルスケール 粉末はFeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる。本研究において、 母相はFe-40mol%Al,強化材はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とする。MAの 出発材料である、Fe,Alおよび上記組成を有するミ ルスケール粉末が下記に示すようなメカノケミカル反 応、すなわち、Fe酸化物は還元、還元剤のAlは酸化 しAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成、さらにFeとAlが反応しFeAlの生成が 予想される。

Fe + Al + Fe-oxide  $\rightarrow FeAl + Al_2O_3$ 

このような反応を過不足なく生じ,所定の割合の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成させることを想定してMAの出発材料の 粉末の混合割合を算出した。本研究におけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の 割合は0,2.5,5.0,7.5,10.0vol%,混合粉末の質量 は100gとした。また,MAの助剤としてステアリン酸 を0.3g添加した。MA処理は,SUS304製の容器および ボールを持ちいて1800ksまで行った。

まず,MAによるミルスケール粉末の混合割合と機 械的合金化挙動との関連について,熱分析(DTA), X線回折(XRD),SEMを用いて検討した。さらに 1800ksMAした粉末を真空ホットプレス(VHP)にて 固化成形した。本研究における加圧焼結条件は以下の 通りである。ダイスにMA粉末を充填し真空雰囲気中 で150MPaを負荷した。その圧力を保持したまま20K/ minの昇温速度で1273Kまで加熱,3.6ks保持した。こ の際に焼結体の高さを連続測定し緻密化挙動について 検討した。さらに,得られた焼結体の組織的,室温特 性についても合わせて検討した。ビッカース硬さ試験 機を用いた。

#### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 メカニカルアロイングによる合金粉末の作製

所定の割合のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成する組成に混合した粉末 を1800ksまでMAした。MA中の混合粉末の構造変化

Table 1 Chemical composition of mill scale	e powder used in the present work. (1	mass%)
--	---------------------------------------	--------

Eiement	Fe	С	Si	Mn	Р	S	0
Composition	bal.	0.06	0.06	0.52	0.007	0.004	24.5



Fig. 1 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed powders.
(a) Fe-40mol%Al + 2.5vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compointion, (b) Fe-40mol%Al + 10vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compointion.

について検討した。種々の時間MA処理したMA粉末 のXRD結果を2.5および10vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成を代表例とし てFig. 1 に示す。いずれの組成においても540ksのMA 処理から,Feの(110)ピークの低角度側に新たなピー クの生成が認められ,MA時間の経過にしたがってピ ークの相対強度は増加した。1800ks経過後においては, 新しく生成したピークに対応する相が主たる構成相と なった。10vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成の90~1800ksMAしたMA



Fig.2 DTA curves of MA powders as a function of MA time.

粉末の熱分析結果をFig.2に示す。短時間のMA処理 粉末は694~664Kにおいて発熱反応を示した。MA時 間の増加に伴い発熱ピーク高さは減少し、1080ks以降、 発熱反応は消失した。これは、MA中にFeAl金属間化 合物が生成した結果であると考えられる。また, 1080ksで吸熱反応が認められたが、詳細は不明である。 Fe-Al系のMA粉末のメスバウアー分析結果から、 MA処理中にFeAl金属間化合物が生成されたことが 報告されている<sup>(4)</sup>。以上の実験結果は、本研究におけ る組成の混合粉末は、MA処理中にFeAl金属間化合物 を生成することを意味する。また、このFeAlの生成 はミルスケール粉末の割合の増加とともに促進される 傾向を示した。1800ksのMA処理後、ミルスケール粉 末の割合が増加するにしたがって、MA中に生成され るFeAl量(XRDピーク高さから概算)は59から73% に増加した。Fig.3にそれぞれの組成のMA粉末の 1800k処理後の粉末形状を示す。同図から明らかなよ うに、1800ksMA処理後の粉末粒径は、ミルスケール 粉末の割合の増加に伴い次第に減少した。

DTAを用いて加熱時の相変化挙動について検討した。MAまだ十分でなく、加工されたFeとAlからなる 90ksMAから1800ksの間MAした粉末の相変化挙動を Fig.4に示す。90、360ksの場合、MAままでは素粉末 のFeとAlのピークのみが観察され、鉄酸化物の回折 ピークは認められなかった。SEM観察において、MA 時間の経過に従って、微細に粉砕された鉄酸化物がよ り柔らかいFeおよびAl粉末の中に次第に練り込まれ



Fig. 3 SEM micrographs of MAed powder. (a) Fe-40mol%Al, without mill scale powder, (b) 2.5vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition, (c) 5.0vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition, (d) 7.5vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition, (e) 10.0vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition.



Fig. 4 DTA curves of 90, 360 and 1800ks MAed powder with showing phase change.

ていく様子が認められた。ミルスケール粉末の割合に 関わらず、短時間のMAではAlの融点近傍の発熱反応 に伴って、Alリッチの化合物であるFe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>および FeAl<sub>3</sub>が生成した。694Kの発熱反応の直後に、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の生成がXRDにおいて明確に認められた。さらに高 温となるにつれて、再析出した酸化物は消失した。こ れはMAによっていったん分解したFe酸化物の温度上 昇による再析出<sup>(5)</sup>とさらに高温域におけるFe-酸化物 のAlによる還元の結果と考えられる。すなわち、成 分粉末がきわめて微細に混合されている、例えば 1800ksのMA処理粉末を除いて、比較的高温のFe-Al 系の金属間化合物の生成開始の後にFe酸化物の還元 が生じたことが示された。また、いずれの組成のMA 粉末においても、360ks以上のMA粉末において、MA 助剤として添加したステアリン酸に起因するペロブス カイト型炭化物Fe<sub>3</sub>AlCの生成が認められた。

#### 3.2 固化成形

1800ksMAした5種類の組成のMA粉末を真空ホッ トプレス(VHP)を用いて固化成形した。いずれの 粉末もVHP前にほぼFeAlが主たる構成相となってい る。全ての焼結体は本実験条件下でほぼ真密度に近い 焼結体となった。Fig.5にVHP中の昇温に伴う焼結体 の密度変化を、ミルスケール粉末を混合しないFe-40mol%Al組成のMA粉を代表例として示した。焼結 体の密度が上昇し始める温度をB1,さらに急激に密 度が増加し始める温度をB2,緻密化が停止する温度



Fig. 5 Densification behavior of 1800ks MAed powder. Fe-40mol%Al composition, without mill scale powder.

をB3とし, MA粉末の組成(ミルスケール粉末の混 合割合)とこれらの温度との関係をFig.6に示す。B 1点は、ミルスケール粉末量に依存せず、ほぼ一定値 の約630Kを示した。これは、母相であるFeAlの軟化 温度と考えられる。B2,B3点はミルスケール粉末 の混合割合の増加に伴って、高温側へシフトした。 10vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成のMA粉末を除いて、1273Kまでの 昇温中に密度増加が事実上停止した。

#### 3.3 焼結体の特性

焼結体のXRDにおいて、DTA分析と同様に母相の FeAlとともに少量のFe<sub>3</sub>AlCの生成が認められた。な お、本実験組成における焼結体においてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成 はXRDでは確認できなかった。25および10vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組 成の焼結体組織をFig.7 に示す。2.5vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成の 焼結体組織に、数百nmの大きさの析出物が認められ た。10vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成の焼結体も同様であるが、加え てさらに微細な析出物が認められた。SEM-EDS分析 によって、粗大な析出物はFe<sub>3</sub>AlCであることが明ら かとなった。Fig.8に焼結体のTEM観察結果を示す。 20nm以下の析出物が認められるが、制限視野絞りを 用いてこの析出物を含む領域とその隣接部のEDS分析 をしたところ、析出物を含む領域において相対的によ り高いAlのピーク高さを示し、かつO量についても同 様であった。以上の結果から、10vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成の焼 結体の微細な析出物はin-situに析出したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>である と考えられる。



Fig. 6 Effect of mill scale powder on the bending points of densification curves.



Fig. 7 SEM micrographs of VHPed compacts. a) FeAl+2.5vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition, b) FeAl+2.5vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition.





作製した焼結体の硬さ試験結果をFig.9に示す。図 中にミルスケール粉の硬さの実測値も併せて示す。ミ ルスケール粉末の硬さとDTA分析結果から,焼結体 の硬さに対するFe酸化物の影響はないとないと考え られる。したがって,得られた焼結体の硬さはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とFe<sub>3</sub>AlCの2種類の析出物の複合的な効果と考えら れる。また,同図に示すように、ミルスケール粉末の 混合量の増加によって焼結体の硬さが単調に増加し た。MA粉末を作製した際に添加したステアリン酸の 量が同一であることから、本研究で作製した焼結体に 析出したFe<sub>3</sub>AlCの量は全ての焼結体でほぼ同一であ ると考えられる。Fe-40mol%Al組成の化合物の硬さ は約HV400程度<sup>(6)</sup>であることから、本研究で得られた 硬さの増加はin-situに生成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の効果と考えら



Fig. 9 Results of hardness tests of FeAl +  $0\sim10$ vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition compacts.

れる。

#### 4. 結言

FeAl金属間化合物を複合材料(ODS合金)とする ことによる,高温特性の改善について検討した。本研 究の特徴として,従来からの成分粉末の混合-焼結に よる方法ではなく,粉末冶金的プロセス中にFe,Al およびOの素成分からin-situに母相(FeAl)を生成か つ強化材としての酸化物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を析出させる,い わゆるin-situ複合材料の手法を適用した。本研究では, 添加する酸素の供給源として鉄の熱間圧延の副産物で あるミルスケール粉末を用いた。まず,MA法による 合金粉末の構造変化と加熱による相変化挙動について 検討し、FeAl金属間化合物の生成過程について明ら かにした。また、一旦分解された鉄酸化物の再析出と Alによる還元反応の過程を明らかにした。得られた5 種類のMA粉末を真空ホットプレス法を用いて固化成 形し、その緻密化挙動について比較検討した。焼結体 の密度増加は、加熱によって生成するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量と密接 な関連を示した。MA法と1273K-150MPa-3.6ksの条 件の真空ホットプレスによって、本研究の目的とする FeAl+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in-situ複合材料を作製することができ た。生成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は20nm以下の極めて微細なもので あった。また、得られた焼結体の硬度は混合したミル スケール粉末の割合によって上昇し、生成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の体積率は求めることはできなかったが、予想される Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量と良い相関を示した。

#### 今後の研究の見通し

従来からの方法は、原料粉末と酸化物粉末をMAの 手法を用いて単に混合した後に焼結する方法である。 これに対して今回提案する方法は、安価な素粉末と素 材製造における副産物であるミルスケール粉を用いる ことから、素材作製に必要な総エネルギー量の低減が 可能である。さらに、母相であるFeAlと強化相であ るAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、共に素材製造プロセス中にin-situに生成 することから、さらなる酸化物の均一微細な分散と母 相の微細組織形成が可能となり、従来法より優れた機 械的特性を有する材料を得ることが可能と予想され る。また、本手法はその他の高強度構造材料にもその 原理が適用が可能である。したがって、本研究によっ て環境負荷の低減と素材特性の向上という相容れない 目標を同時に達成できる素材製造プロセスを提案でき ると考える。

また, 焼結体中にステアリン酸の添加に起因する Fe<sub>3</sub>AICの生成が認められた。この2種類の析出物を それぞれ単独にin-situ生成させた複合材料を作製し, 2種類の強化材の, 焼結体組織と強化に対する寄与と 役割を分離して明らかにしたいと考えている。また, 今回の検討を基に, 作製したin-situ複合材料の高温特 性の検討へと研究を発展させていく予定である。

#### 参考文献

- I.Baker and P.R.Munroe : Int. Mat. Rev., 42(1997), 181.
- (2) J.Chao, D.G.Morris, M.A.Munoz-Morris and J.L.Gonzalez-Carrosco : Intermetallics, 9(2001), 299.
- (3) K.Isonishi, K.Ameyama and Y.Hayashi : Material Sci. Forum, 426-432 (2003), 1739.
- (4) 橋井光弥,徳光和人:粉体および粉末冶金,48 (2001), 311.
- (5) K.Kimura, S.TAKAKI, S.Suejima, R.Uemori and H.Tamehiro : ISIJ Int., 39(1999),176.
- (6) P.Nagpal, I.Baker : Metall. Trans., **21A**(1990),2281.

#### 学会発表

- K.Isonishi, K.Ameyama, Y.Hayashi : Thermec'2003 (International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, July 7-11, Madrid, Spain, (2003).
- 2) 磯西和夫: "Fe, Al, およびミルスケール粉末のMAにより作製したFeAl基ODS材料の特性", 2003年度機械学会年次大会(徳島) (2003), 講演論文集 I, (2003), 415-416.
- (

   街井光弥, 磯西和夫, 澤山哲也, 金武直幸: "メカニカル アロイングによるFeAl基ODSの作製", 2003年度機械 学会年次大会(徳島) (2003), 講演論文集 I, (2003), 429-430.
- 4) 橋井光弥,磯西和夫,金武直幸: "MA-VHP法による FeAl基ODSのin situ合成",日本鉄鋼協会第146回秋期 講演大会,(北海道),(2003),材料とプロセス 16-5(2003),1245.
- 5) 磯西和夫,橋井光弥: "MA-VHP法で作製したFeAl基 ODSのin situ反応と組織",第11回機械材料・材料加 工技術講演会(東京)講演論文集,(2003),123-124.
- 6) K.Isonishi : M.Hashii, K.Ameyama, H.Iwasa : PM2004, Oct. 17-21st, Vienna, Austria. (予定)

#### 論 文

- K.Isonishi, K.Ameyama, Y.Hayashi :"Formation of FeAl In Situ ODS Alloy by Mechanochemical Reaction Using Mill Scale Powder and Its Properties.", Materials Sci. Forum, 426-432 (2003) pp.1739-1744.
- K.Isonishi : M.Hashii, K.Ameyama, H.Iwasa : "Mechanical and Structural Properties of in-situ FeAl Composite fabricated by MA and VHP process.", PM2004, Conference Proceedings, 1 (2004) pp.375-380.

# 電荷誘起相分離を用いた荷電コロイド粒子の精密分級

Fractionation of Charged Colloidal Particles by Charge-induced Phase Separation

02108

研究代表者 名古屋市立大学大学院 薬学研究科 助教授 山 中 淳 平 Yamanaka Junpei

We report a fractionation of colloidal silica particles by using charge-induced phase separation in the binary mixtures of high and low charge colloidal silica particles. Charged colloidal silica dispersions are stabilized by a strong electrostatic interparticle interaction, and undergo liquid to solid (crystal) phase transition with increasing the magnitude of the interaction. We examined the binary mixtures of two kinds of charged silica having nearly the same diameters (110 and 120 nm) and different surface charge densities (0.06 and 0.23  $\mu$  C/cm<sup>2</sup>). In one-component dispersion, the less charged sample took liquid state, while the high charge sample formed the colloidal crystal. The binary mixtures were prepared at various mixing ratios (R, a ratio of the low-charge particle concentration to the total concentration), with keeping the total particle concentration constant at 3vol%. Since the lattice spacings of the colloidal crystals were of the order of visible light wavelength (0.3micron), the formation of the crystal phase could be identified by observing iridescent color due to Bragg diffraction of visible light. At R<0.05, the samples were macroscopically uniform and in the crystal state. At 0.05<R<0.5, the solid-liquid phase-separated structure with a well-defined phase boundary was observed. At 0.5 < R, the binary mixture took a liquid one-phase. The particle size distribution in the crystal region under the phase separated condition was determined from TEM images and by applying dynamic light scattering method. The high-charge sample had a bimodal particle size distribution, while the low-charge one was unimodal. The particles size distribution in the crystal phase was much narrower than that for the original one, and nearly unimodal. The present finding suggests a spontaneous fractionation mechanism accompanying with the phase separation process, which resembles to molecular-weight fractionation in polydisperse linear polymer and re-crystallization purification of atomic or molecular materials.

#### 研究目的

粒径の揃ったコロイド粒子を得るための分級手法の 開発は、近年ますます重要性を増している。例えば、 サブミクロンからミクロンサイズのコロイド粒子が堆 積して生成する、充填型の結晶構造や、荷電コロイド 粒子が水媒体中で静電相互作用により形成する結晶構 造を利用した光学素子への応用が注目を集めている が、その際、粒径単分散性が結晶の性能に大きく影響 する。本研究では、本報告者らが最近見出した荷電コ ロイド系の相分離現象を利用し、粒径分布の広い金属 酸化物コロイド粒子を精密分級する新規手法を開発す ることを目的として、基礎的検討を行った。本手法は、 分子量分布の広い高分子の分別に用いる沈殿分別法 や、低分子の再結晶精製の概念をコロイド粒子系に拡 張したものである。 

#### 研究成果の概要

### 1. 研究の背景

粒子表面に電荷を持つ荷電コロイド粒子は、粒子間 に働く静電的相互作用により、極性媒体中で凝集する ことなく安定に分散する。静電的相互作用の大きさは, 粒径が一定の時, 主として, 粒子表面電荷密度, 粒子 濃度、および溶液中の塩濃度の3つのパラメーターに より決定される<sup>1,2)</sup>。静電的相互作用が弱いとき、粒子 の空間分布はほぼ無秩序であり、原子・分子系の液体 構造に対応する。一方,静電的相互作用が増加すると, 系は粒子が規則正しく配列した結晶状態(固体状態) に相転移する。図1に,固-液相転移の模式図を示す。 荷電コロイド系は、1)相転移の駆動力である静電的 相互作用の大きさが、広範囲にわたって可変であるこ と、2)構成単位である粒子および分散系の構造を、 光学顕微鏡によりその場・実時間観察できること、3) 相変化のタイムスケールが長いこと,等の利点を持ち, 原子・分子系の相転移・相分離のモデル系として、基 礎研究の対象となってきた。

荷電コロイド結晶の格子面間隔は,粒子濃度および 粒子直径により決定されるが,通常の実験条件では可 視光のオーダーである。また,荷電コロイド結晶とは 異なり,光波長サイズの粒径を持つコロイド粒子が堆 積することによっても,類似の光学特性を持つ結晶が 生成する。いずれの場合も,結晶は可視光をBragg回 折してイリデセンス(彩光)を示すため,コロイド結 晶を用いた新規光学素子の開発に近年注目が集まって いる。先に述べたように,粒径の単分散性は高品質の 結晶を得るために極めて重要であり,特に堆積型結晶 においては格子面間隔の均一性に直接影響する。しか し,単分散コロイド粒子が合成可能な材料は限られて おり,広く入手が可能な市販の粒子では,ポリスチレ ン等の高分子ラテックス粒子(粒径分布の標準偏差:



図1 荷電コロイド分散系の固 – 液相転移の模式図 (コロイド粒子を丸で示す)。 約2%),シリカコロイド粒子(約5%)の2種に限 られる。様々な多分散の粒子の分級により、単分散試 料を得る手法が開発できれば、様々な金属酸化物等の 高屈折率粒子を用いた、高性能の光学素子の開発につ ながるものと期待される。

このような現状を受け、本研究では、本報告者らが 最近見出した荷電コロイド粒子混合系の相分離現象を 用い、荷電コロイド粒子の分級を検討した。一般に、 粒径分布が標準偏差で10%以上のとき、静電的相互作 用が十分大きい場合でも荷電コロイド結晶は形成され ず,ガラス状態となることが理論的に示されている<sup>1)</sup>。 本報告者は粒径分布15%程度のシリカ分散液を用い、 均一系では結晶が生成しないことを確認した。しかし、 この多分散試料を長時間静置したとき、部分的に結晶 が生成することが明らかになった。この挙動は、低分 子の結晶化に伴う不純物の排除に類似した、粒子の分 画を伴う相分離が、荷電コロイド系において生じるこ とを示唆する。また本報告者らは、表面電荷数の異な る2種類のシリカ粒子を混合したとき、高電荷粒子よ りなる結晶相と、主として低電荷粒子を含む、液体相 に相分離することを見出した。動的光散乱測定により 得た結晶相中の粒子のサイズ分布は、仕込みの高電荷 粒子の分布より狭くなっており、自発的な分級過程の 存在が示唆された。以下では、電荷誘起相分離の詳細 および相分離に伴う分級過程について検討した結果を 報告する。

#### 2. 試料および方法

シリカコロイド粒子としてSI-80P(触媒化成社)お よびKE-W10(日本触媒社)を,水に対して1か月以 上透析精製した後,イオン交換樹脂(AG-501-X8(D) 型 mix bed, Bio Rad Labs. 米国)により更に脱塩し て用いた。水はMilli – Qシステム(Millipore, MA, U.S.A.)により精製した,電気伝導度0.4~0.6 $\mu$ S/cm のものを使用した。電気伝導度測定から既報の手法<sup>2)</sup> により決定したコロイド粒子の有効表面電荷密度は, 0.23(SI-80P)および0.07(KE-W10) $\mu$ C/cm<sup>2</sup>であ った。また,動的光散乱(DLS)法により求めた粒子 直径は,それぞれ110および120nmであった。比重値 として,ピクノメーター法による文献値(2.23および 2.24)<sup>3)</sup>を用いた。

SI-80PおよびKE-P10W試料を,合計粒子濃度が3 v/v%となるように,無添加塩条件下,種々の割合で 混合した。試料3mlを1×1×4cmのメタクリレー ト製分光セルに入れ、イオン交換樹脂0.4mlを加えた 後Arガスを充填して密封し、室温にて静置した。結 晶相の生成は可視光Bragg回折によるイリデセンスの 発現により確認した。結晶格子間隔の測定は、UV-2400PC型分光光度計(島津製)および光ファイバー 式MCPD-2000LB型マルチチャネル瞬間分光光度計 (大塚電子製)を用いた反射スペクトル測定により行 った。

粒子の平均直径および多分散指数の評価は, 粒子濃 度0.003%の試料に対して, DLS測定(DLS-7000型, 大塚電子)を用いて行った。また,約300個の粒子の SEM像から粒径分布を決定した。顕微鏡観察には, Optiphoto型光学顕微鏡(ニコン社)および共焦点レ ーザースキャン顕微鏡(LSM410, Carl Zeiss. Arレ ーザー(488nm)光源,40倍水浸レンズ)を用いた。 イオン性不純物による汚染を避けるため,イオン交換 樹脂共存下で観察を行った。

#### 3. 結果および考察

#### 3.1 相分離挙動

種々の混合比においてSI-80Pおよび KE-W10シリ カ2成分混合系を調製し、その後の系の時間発展を観 察した。実験条件下(無添加塩系,粒子濃度3v/v%) では、高電荷のSI-80Pシリカは単独で結晶化するが、



図2 電荷の異なる2種類のシリカ粒子混合系の 固-液相分離。



図3 相分離過程における固体および液体各相の体積の時間発展。
 φ<sub>L</sub>: 試料中の液体相の体積分率。
 φ<sub>KE-P10W</sub>: 仕込み濃度におけるKE-P10W粒子(低電荷試料)の分率。

低電荷のKE-P10Wは結晶化しない<sup>3)</sup>。これら2種の 試料を合計濃度3v/v%として種々の割合で混合する と、KE-P10W濃度0.3~1.05v/v% (SI-80P濃度が1.95 ~2.7v/v%)では、上部の結晶相および下部の液体相 からなる2相に相分離することが明らかになった。図 2 に, KE-P10W濃度0.45%, SI-80P濃度2.55%の試料 の24日静置後の外観を示す。また、図3には相分離の 時間変化を示した。KE-P10Wの全シリカに対する体 積分率 φ<sub>KE-P10W</sub> = 0~0.05 (KE-P10W 濃度0~0.25v/ v%, SI-80P濃度2.75~3.0v/v%)の条件では、結晶相 のみが観察された。 $\phi_{\text{KE-P10W}} = 0.05 \sim 0.3$ では,混合後, 系全体の大部分がいったん結晶相となるが、時間とと もに液体相が発現して2相となり、さらに時間経過に ともない.液体相の分率が増加した。実験を行ったい ずれの組成においても、およそ24日でほぼ平衡組成に 達した。なお $\phi_{\text{KE-P10W}} > 0.5$ では,系全体が液体相1相 のままであった。

#### 3.2 2相への粒子の分配

図4に、平衡時における液相の占める割合( $\phi_L$ ) を示す。観察された2相分離が単なる2種の粒子の分 離(strong segregation)であるとすれば、SI-80P粒 子はすべて結晶相に、またKE-P10W粒子はすべて液 体相に分配されることになる。この仮定のもとに計算 される液体相の分率を、併せて図4中に点線で示した。 実験により得られた $\phi_L$ は計算値より大きく、粒子が、 液体および固体の2相に分配されていることを示唆す る。



図4 平衡状態における2成分混合系中の液体相の体 積分率。

さらに結晶相の構造の詳細を検討するため、反射ス ペクトル測定を行った。荷電コロイド結晶は、面心ま たは体心立方格子を取ることが知られているが、超小 角X線散乱測定により今回の条件ではSI-80Pおよび KE-P10Wシリカともに体心立方構造をとることが、 すでに明らかになっている<sup>23)</sup>。反射スペクトルの第一 ピークは(110)面からのBragg回折波長に対応し、こ れから結晶中の粒子数を以下に示す方法で算出するこ とができる。反射ピーク波長を λ<sub>m</sub>、水の屈折率を n(=1.33)とすると、水中における光の波長 λ'<sub>m</sub>は、

$$\lambda_{\rm m} = \lambda_{\rm m}/n$$
 (1)  
である。Braggの式より,

 $d_{110} = \lambda'_{\rm m}/2\sin\theta \tag{2}$ 

であるが、今回の測定では入射光に垂直方向 ( $\theta = \pi/2$ )の反射光を観察しているため、

ると、  

$$a = \sqrt{2} d_{110}$$
 (4)  
である。結晶中の粒子濃度を $\rho$ とすると、  
 $a = 2(1/\alpha)^3$  (5)

$$p = 2(1/a)$$
 (5)  
したがって、結晶中の粒子数Nは、結晶相の体積をV  
とすると

*N = PV* により与えられる。

一方, SI-80P全粒子数N<sub>0</sub>は, 仕込みのSI-80Pの粒子 体積分率を  $\phi_{SI-80P}$ , 試料の全体積をV<sub>0</sub>とすれば,

$$N_0 = \phi_{\text{SI-80P}} V_0 \rho \tag{7}$$

$$(7)$$

反射スペクトル測定により、 $\phi_{\text{KE-PIOW}}$ の増加に伴い 結晶相の回折ピーク波長は長波長シフトし、格子面間 隔が増加することが明らかになった。回折波長データ をもとに計算した、N/N0とKE-P10Wの仕込みの体 積分率 $\phi_{\text{KE-PIOW}}$ の関係を図5に示す。 $\phi_{\text{KE-PIOW}}$ の増加 にともない、SI-80P粒子のうち結晶相に含まれない ものの割合が増え、液体相に粒子が移行することが示 唆される。図6には粒子の分配を模式的に示した。高 電荷のSI-80P粒子のみが存在するときは、すべての SI-80P粒子が結晶化するが、KE-P10W粒子濃度の増 加に伴い、結晶相に含まれないSI-80P 粒子の割合が 増加すると考えられる。

#### 3.3 粒径および粒径分布

DLS測定から、結晶相に含まれるコロイド粒子の平



図5 格子面間隔測定により評価した、結晶相中の粒 子数N(全粒子数N<sub>0</sub>で規格化した値)。



図6 相分離過程における高電荷および低電荷粒子の 分配の模式図。

(6)


図7 DLS測定により得られた、結晶相中に含まれる 粒子の平均粒径と多分散指数。

均粒径および多分散指数を求めた。結果を図7に示す。 KE-P10Wの混合比が大きいほど、結晶相に含まれる 粒子の平均粒径は増加した。また多分散指数は $\phi_{\text{KE-P10W}}$ の増加に伴い減少し、粒径分布が狭くなることが 明らかになった。これらの結果から、相分離に伴う分 級が生じていることが示唆される。単独では結晶状態



**図8** (a)SI-80Pシリカ、(b)KE-P10Wシリカ、(c)結 晶相および(d)液体相に含まれる粒子のSEM像。

であるSI-80P粒子に対し, KE-P10W粒子を加えるこ とにより, 粒径の揃った粒子のみが選択的に結晶化す るものと考えられる。

さらにSEM観察により粒子分布について検討を加 えた。図8にoriginalおよび相分離後の粒子のSEM像 を、また図9には、画像解析により得た粒径分布を示 す。用いた試料は $\phi_{\text{KE-PIOW}}=0.25$ において調製した。高 電荷試料であるSI-80Pは、bimodalな粒径分布を持つ (図8および9のaに対応)が、KE-P10W粒子はunimodal であった(b)。2粒子を混合して相分離させたとき、 結晶相の粒子は比較的単分散であり(c)、また、液体 相の粒子ピークはbimodalに変化している(d)。すな わち、SI-80P粒子のうち、粒径の小さいものが取り 除かれて液体相に取り込まれ、粒径の揃った粒子が結 晶相を構成していることが示された。



図9 SEM像より求めた粒径分布。

#### 3.4 相分離過程の実時間観察

共焦点レーザースキャン顕微鏡(LSM)を用いる ことにより、相分離構造の時間発展をその場・実時間 観察することが可能であった。図10は $\phi_{\text{KE-PIOW}}=0.1$ に おける、2成分混合後のLSM写真である。混合の1 分後には多数のグレインが生成し、2分後には volume fillingなグレイン構造が生成した。しかし5分 後には、グレイン内部に液体相(白い部分)が生成し



図10 共焦点レーザースキャン顕微鏡観察による相分離構造の時間発展。

はじめ、その体積は時間とともに増加した。21時間後 にはグレイン自体が丸みを帯び、液相がグレイン境界 に集まっていることが分かる。48時間後にはグレイン 内部にあった液体部も外部へ除かれてほぼ消失し、グ レイン外の液体相が増加した。ここで得られたLSM 観察結果は、上述の相分離モデルと矛盾しない。

### 4. 結論

本研究では, 粒子表面電荷密度が異なる2種類のシ リカコロイド粒子混合系における電荷誘起相分離, お よびそれに伴う粒子サイズの分級について検討した。 用いた高電荷試料は単独で結晶化し, 低電荷試料は結 晶化しない。両者の適度な混合比において, 上記の2 成分混合系は結晶/液体の2相分離構造が発現した。 高電荷試料はbimodalな粒径分布を持っていたが、結 晶相中に含まれる粒子の分布はunimodalに近づいた。 一方、低電荷粒子は比較的狭いunimodalな分布を持 っていたが、液体相中の粒子分布は初期値より幅広く なった。以上の実験結果は、荷電コロイド2成分系の 電荷誘起相分離において、粒子サイズの自発的な分級 が生じていることを示唆する。

### 今後の研究の見通し

本研究では、荷電コロイドの新規な分級手法を検討 した。他の分級法として、(1)沈降速度の粒径依存性 を利用した、遠心分離(または重力)による方法、(2)

拡散定数の粒径依存性を利用した,フロー法による方 法などがあるが,(1)では分解能が必ずしも十分でな く,(2)では大量の試料を一度に分別できないという 欠点がある。本手法は自発的な相分離現象を利用して いるため,特別な装置を必要とせず,また大量の試料 を精度よく分級できるという利点がある。今後さらに 最適条件の探求を継続して行う予定である。

### 引用文献

- Arora, A. K. and Tata, B. V. R. eds., Ordering and Phase Transitions in Charged Colloids, VCH Publisher, New York (1996)
- 2) Yamanaka, J.; Yoshida, H.; Koga, T.; Ise N. and Hashimoto, T., Reentrant Solid-Liquid Ttransition in Ionic Colloidal Dispersions by Varying Particle Charge Density, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5806-5809 (1998)
- 3) Yoshida, H.; Yamanaka, J.; Koga, T.; Ise, N., and Hashimoto, T., Transitions between Ordered and Disordered Phases and Their Coexistence in Dilute Ionic Coloidal Dispersions, *Langmuir*, 15, 2684-2702 (1999)

## 超イオン導電体微粒子のフォノンエコーとイオン拡散

Phonon Echo and Ionic Diffusion in Powdered Superionic Conductor

### 02110

研究代表者	徳島大学工学部	講	師	中	村	浩		Nakamura Koichi
共同研究者	徳島大学工学部	助教	效授	道	廣	嘉	隆	Michihiro Yoshitaka
共同研究者	徳島大学工学部	教	授	金	城	辰	夫	Kanashiro Tatsuo

Lithium transition metal oxides are attractive as the positive electrode of secondary battery. Li<sup>+</sup> ionic diffusion plays an important role in the electrode materials. In this study, the internal friction was measured by the phonon echo technique to study the Li<sup>+</sup> ionic motion in polycrystalline LiNbO<sub>3</sub> powders. The Phonon echo is generated through the non-linear interaction between acoustic waves and lattice vibration. The inverse decay time of the echo,  $1/T_2$  is connected with a magnitude of the internal friction of each particle, which is functional as an acoustic oscillator. The samples were ground and were arranged to be the size of 46 - 53  $\mu$ m in diameter with stainless steel mesh. Phonon echo measurements were carried out at 40 MHz in the temperature range of 300K to 900K. The decay time  $T_2$  showed the significant decrease above 800K. The temperature dependence of  $T_2$  was explained in terms of a Debye-type relaxation model based on the Li<sup>+</sup> ionic motion. It yields the activation energy of about 0.93 eV. This result is in fairly good agreement with those of NMR and ionic conductivity measurements. Further investigation is now in progress, but the present study seems to prove that the phonon echo measurement is useful to elucidate the ionic motion in ionic conductors.

### 研究目的

近年の小型・携帯電子機器の目覚しい発達により, 小型電源として二次電池の高密度・高容量化が緊急の 課題となっており,さまざまな電極材料が研究・開発 されている。そのなかでも90年代以降,リチウムイオ ン二次電池は環境負荷が小さく安全な高容量二次電池 として用いられている。現在正極材料としてコバルト 酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)が用いられているが戦略物質 であるコバルトの供給不安から,最近では層状マンガ ン系複合酸化物やニッケル酸系材料などが用いられ始 めている。また,非晶質リチウム硫化物など酸化物以 外の物質群も注目されている。 このような電極材料中では、イオンの(リチウムイオ ン電池ではリチウムイオンの)高速移動が起こってお り、なかでも半導体に匹敵するイオン伝導度(0.1S/m) を示す物質は超イオン導電体 (Superionic Conductor) とよばれている。リチウムイオンとプロトンをそれぞ れキャリアーとするリチウムイオン二次電池や燃料電 池、また酸素イオンの拡散を利用した酸素センサーな ど、超イオン導電体はその基礎物性のみならず、工業・ 産業技術などの応用上非常に重要なものとなってい る。古くは安定化ジルコニアやα-AgIなどに始まり、 最近のリチウム遷移金属酸化物やイオン導電性ガラス などの実に多様な超イオン導電体は、実用に向けての 研究とともに、超イオン導電性発現機構を解明するた めの基礎研究も活発に行われている。

超音波吸収測定法の一つであるフォノンエコー法 は、1970年代に測定が始められ、圧電体、誘電体、超 伝導体など、様々な物質群に適用されてきたが、最近 では単結晶における極低温での超伝導特性や、やはり 極低温でのガラスの構造的および電子的性質の研究な どが見られるだけであり、これまでイオン導電体への 適用例は報告されていない。

我々が注目している電極物質はその多くが粉末合成 されており,粒子として製品中に用いられている。ま たナノ粒子に代表されるように微粒子は,金属,酸化 物,窒化物などの無機系微粒子などの工業材料だけに とどまらず,最近では薬品,化粧品に至る日用品の分 野にまでその用途は広がっている。こうした"粒子" としての物性を理解する上で粒子一つ一つを音響振動 子ととらえるフォノンエコー法は有用な手段となる可 能性がある。我々は,この方法を用いて超イオン導電 体,特に電池電極材料におけるイオン伝導特性を調べ ることを目的としている。本研究では,イオン導電性 をもつ圧電性酸化物LiNbO<sub>3</sub>に着目し,そのフォノン エコー観測を試みた結果を示すとともに,イオン拡散 運動とフォノンエコーとの関連について議論する。

#### 研究成果の概要

### 1. はじめに

固体電解質におけるイオン物性の研究手法は電気化 学的手法から最近の固体高分解能NMRや中性子散乱 を用いたものまで,巨視的,微視的にと実に多種にわ たる。固体の超音波吸収は,試料内部のエネルギー損 失のパラメータで,材料の物性解明に有用な量である。 その測定手段は種々あるが,測定試料のサイズによっ て適用できる測定方法を分けてみることができる。

MHz帯域の超音波の波長は0.1mm程度であるため, 比較的大きな結晶(cmサイズ)では音波はほぼ平面 波で伝搬すると考えられ,パルスエコー法が簡便な方 法として多用される。mmサイズの試料になると, 試 料を平行研磨したり,振動子を試料に接着しなければ ならないといった加工上の問題から,連続波法の一種 である共鳴超音波法が用いられる。この方法は, 試料 の固有振動スペクトルを測定し解析するので, 2つの 振動子で試料の2点に接触するだけでよく,パルスエ コー法のような制約がない。ただ,共鳴スペクトルか ら弾性率を求めるためには, 試料の固有振動数を理論 的に計算しておくことが必要で, それは結晶系と形状 (球形, 直方体, 丸棒他)およびその試料の寸法による。

さらに試料が小さくなり粉末状の試料( $\mu$ mサイズ) になると、フォノンエコー法が適用できる。これは電 極内の圧電性粉末に、 $t = 0 \ge t = \tau$ にRFパルス電場 をかけると粉末粒子が音響的振動子として振動し、格 子振動の非線形性を介して  $t = 2\tau$ に位相のそろった フォノンエコーとして観測されるものである<sup>1-3)</sup>。フ ォノンエコーはエネルギーの低い超音波を用いている ことから、物質内の低エネルギー励起の動的な性質を 観測でき、NMRなどと相補的に用いることでより多 くの知見を得ることができると考えられる。

### 2. 圧電性粉末におけるダイナミックフォノ ンエコー

N個の粒子の固有振動数 $\omega_0$ は外場の振動数 $\omega$ の近 くに分布しているとし,各振動子には減衰時間 $T_2$ で 特徴づけられる内部摩擦があるものとする。粒子の自 由エネルギーFを歪みSで次式のように展開すると,n次の弾性定数 $C_n$ , 圧電定数e,誘電定数 $\varepsilon$ をもちいて

 $F = \frac{1}{2} C_2 S^2 + \frac{1}{24} C_4 S^4 - eES - \frac{1}{2} \varepsilon E^2 + \cdots \quad (1)$ 

のように表され、このとき応力勾配 $\partial T/\partial x$  (=  $\partial^2 F/\partial S \partial x$ ) は

$$\frac{\partial T}{\partial x} = C_2 \left[ 1 + \left( \frac{C_4}{2C_2} \right) S^2 \right] \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right) - e \frac{\partial E}{\partial x}$$
(2)

と書ける。有効な弾性定数 $C_2^{eff} \equiv C_2[$ ]は歪みSに依存するため、粒子の固有振動数  $(q^2 C_2^{eff} / \rho)^{1/2}$ は歪みに依存する。N個のうち j 番目の粒子について歪みSの時間変化の方程式は次のように書ける。

$$\frac{d^2S}{dt^2} + \left(\frac{2}{T_2}\right) \frac{dS}{dt} + \omega_{0j}^2 (1 + \gamma S^2) S = F(t) e^{-i\omega t} + c.c.$$
(3)

ここでF(t)は外場のパルスを加えたときのみ働く力 であり、 $\gamma$ は $C_4/C_2$ に比例する。この力は圧電的な力、 磁気音響的な力、金属の場合の静磁場中で電子の作る 渦電流が格子に及ぼす力である。試料に加えられた2 つのパルスによって j 番目の粒子に引き起こされる歪 みSは、 $\Delta \omega \equiv \omega_{0j} - \omega$ として

$$S(t) = A(\tau) \exp(-i\Delta\omega(t-\tau)) \times \exp\left(-\frac{t-\tau}{T_2}\right) \exp\left(-i\phi_2(t-\tau)\right)$$
(4)

$$A(\tau) = S_1 \exp(-i\Delta\omega\tau) \exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right) \exp(-i\phi_1(\tau)) + S_2$$
(5)

$$\phi_1(\tau) = \left(\frac{\gamma T_2}{2}\right) S_1^2 \left[1 - \exp\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right)\right] \tag{6}$$

$$\phi_{2}(t-\tau) = \left(\frac{\gamma T_{2}}{2}\right) \left[S_{1}^{2} \exp\left(\frac{-2\tau}{T_{2}}\right) + S_{2}^{2} + 2S_{1}S_{2} \\ \times \cos\left(\Delta\omega \tau + \phi_{1}(\tau)\right)\right] \\ \times \left[1 - \exp\left(\frac{-2(t-\tau)}{T_{2}}\right)\right]$$
(7)

のように書かれる。ただし, *S*<sub>1</sub>, *S*<sub>2</sub>はそれぞれ第1お よび第2パルスにより励起された歪みの振幅である。

圧電性粉末フォノンエコーの場合,第1パルス(パ ルス強度: $E_1$ )により生じた歪みの波 $S_1$ は,結晶の非 調和性を通じて $\tau$ 秒後に加えられた第2パルス(同:  $E_2$ )による歪みの波 $S_2$ と相互作用した結果,時間反転 を起こしコヒーレントな波となり, $t=2\tau$ で入射面に 戻りエコーを形成する。一般的には $t=m\tau$ ( $m\geq 2$ )で エコーが形成されるため,複数のエコーが観測される。 パルス電場により生じる歪みが十分小さければ,エコ ー強度は

$$e_{2}(t=2\tau) \sim \left(\frac{\gamma T_{2}}{2}\right) E_{1} E_{2}^{2} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2}}\right) \\ \times \left[1 - \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2}}\right)\right]$$
(8)

と書ける。これは**Fig.** 1に示すように,エコー強度は パルス間隔  $\tau$ の小さいところでは立ち上がり,その後  $\tau$ とともに指数関数的に減少していく。

今回はパルスエコー装置(MATEC 6600)を使用

### 3. 実験



Fig. 1 Theoretical curve of phonon echo intensity.

してフォノンエコーを観測した。Fig. 2にブロック図 を示す。Fig. 3のように,石英管内にコンデンサー(極 板間隔2mmの平行極板)を置き,電極間に微粉末試 料を充填する。コンデンサーにパルス電圧を加えると 極板間に電場がかかり,試料の圧電性により粉末粒子 にひずみが生じる。2つのパルス電圧によって生じた フォノンエコーは受信機で検出され,オシロスコープ 上で観測・積算処理された。LiNbO3単結晶(試料A) および多結晶試料(試料B)をそれぞれすりつぶして ふるいで分け,微粉末(粒径46~53 μm)にしたもの



Fig. 2 System diagram.



Fig. 3 Schematic view of sample cell.

を測定に用いた。フォノンエコー測定は40MHzで, 室温から900Kの温度範囲で行われた。温度コントロ ーラによる温度制御の精度は±0.1Kである。

### 4. 実験結果および考察

粒径が一定の圧電性微粒子にパルス間隔  $\tau$  で 2 つの 外場パルスを加えたとき,時刻  $t=2\tau$  にエコーe (2 $\tau$ ) が観測されるが,先に述べたように,そのエコー強度 は式(8)で与えられる。ここで, $T_2$ は粒子の振動の 減衰時間であり,超音波吸収係数の逆数に対応する。

試料AとBともに、同様なフォノンエコーが観測された。2つの外場パルスを加えて観測されたフォノン エコーの変化をFig. 4に示す。 $e(2\tau)$ は $\tau$ の増加とと もに単調に減少した。式(8)によれば、 $\tau$ が短い範 囲では $e(2\tau)$ は $\tau$ とともに増加するが、実際に観測 される時間 $\tau$ の領域では、式(8)は



Fig. 4 Phonon echo signal after two pulses.



Fig. 5 Decay of phonon echo intensity of sample-B at several temperature.

$$e(2\tau) = C \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \tag{9}$$

となる。したがって、 $e(2\tau)$ を $\tau$ に対して片対数グ ラフに表わすと直線となり、それより $T_2$ が求められ る。全温度領域でエコー $e(2\tau)$ の $\tau$ 依存性はほぼ単 一指数関数的であった。試料Bでのいくつかの例を Fig. 5に示す。300Kでの減衰時間 $T_2$ は約8.5 $\mu$ sであっ た。この値はパルスエコー法を用いて室温、30MHz で測定した単結晶試料での値、11.9 $\mu$ sとほぼ一致して おり、この粉末試料におけるフォノンエコー測定が内 部摩擦に基づく減衰時間を与えているといえる。

Fig. 6に室温から900Kまでの試料Bの $T_2$ の温度依存 性を示す。室温~400Kまで $T_2$ はゆるやかな温度依存 性を示すが、さらに温度を上昇させると次第に $T_2$ は 減少していくという傾向が見られる。そして、800K 以上で急激な減少を示した。900Kでは信号が小さく なり、 $T_2$ を測定するには限界であった。これは、温 度上昇にともなって $T_2$ が急激に短くなったためエコ 一強度が小さくなったためと考えられる。また、これ は $T_2$ で特徴づけられる粒子の内部摩擦( $T_2$ の逆数に 比例する)が何らかの意味で増加していることによる。



Fig. 6 Temperature dependence of  $T_2$  in LiNbO<sub>3</sub>.

Fig. 7は強誘電体NaNO<sub>2</sub>粉末の $T_2$ の温度依存性を示 したものである。NaNO<sub>2</sub>では436Kでの相転移に向け て $T_2$ が減少しており、この範囲で内部摩擦の変化が ないSiO<sub>2</sub>と対比させることができる。こうしたことか ら、試料Bでみられる500K以上でのゆるやかな $T_2$ の 減少は顕著なイオン運動が起こる前駆現象と考えられ る。また、800K以上の急激な減少は、NMR測定の結 果などからLi<sup>+</sup>イオンのホッピングによる内部摩擦の 増加に起因するものと考えられる<sup>4)</sup>。

いま,移動イオンが時定数 TD(緩和時間)でとな



Fig. 7 Temperature dependence of  $T_2$  in NaNO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>.

りのサイトに移るとする。このとき、 $1/T_2$ として、

$$\frac{1}{T_2} \propto \frac{\tau_{\rm D}}{1 + (\omega \tau_{\rm D})^2} \tag{10}$$

のようなデバイ型の単一緩和を考えてみることができ る。ここで、ωはフォノンエコーの角振動数である。

移動イオンがポテンシャル障壁E(活性化エネルギ ー)を飛び越えてとなりのサイトに移るとすれば、絶 対温度がTのとき、緩和時間  $\tau_D$ は、kをボルツマン定 数、 $\tau_0$ をアテンプト振動数の逆数として、

$$\tau_{\rm D} = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \tag{11}$$

のように、熱活性的に表される。

したがって、低温領域  $(\omega \tau_D \gg 1)$  では、

$$\frac{1}{T_2} \propto \frac{1}{\tau_{\rm D}} \propto \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \tag{12}$$



Fig. 8 Plot of T<sub>2</sub> vs. inverse of temperature in LiNbO<sub>3</sub>.

となり、本実験の800K以上のデータはこうした温度 依存性を示していると考えられる。式(12)による計 算結果をせFig. 8に実線で示す。これより活性化エネ ルギーEは0.93eVと見積られた。

最近Wilkeningらにより多結晶,非晶質およびナノ 微粒子に加工されたLiNbO<sub>3</sub>のNMR測定が報告され た。多結晶試料では750K以上でNMRスペクトルの先 鋭化が観測され,非晶質化すると室温付近から先鋭化 が起こる。こうしたスペクトルの先鋭化は先述のLi<sup>+</sup> イオン拡散に起因しており,このスペクトルの温度依 存性から求められる活性化エネルギーは0.8から1.0eV 程度であることが分かった<sup>4)</sup>。また,イオン伝導率測 定からも単結晶中で約1.9eVの活性化エネルギーを持 つことが知られている。今回のフォノンエコーの測定 結果は,T<sub>2</sub>の減少の温度域,活性化エネルギーの値 ともにこれらの値に一致しており,フォノンエコーの 変化がLiNbO<sub>3</sub>でのLi<sup>+</sup>イオンの拡散運動を反映してい ることを示している。

## 今後の研究の見通し

本研究によりイオン運動による生じる内部摩擦の変 化がフォノンエコー法を用いることで測定できること が明らかになった。このことはフォノンエコー法がイ オン物性の研究にも有用であることを示している。

超イオン導電ガラスなどの非晶質物質では回転対称 性が低いため圧電性が期待でき,粉末フォノンエコー が観測できると考えられる。これによりガラスマトリ ックス中に固溶された伝導種の伝導機構,粒子サイズ や伝導種濃度と拡散挙動の関連などを明らかにするこ とができる。

また、より小さな粒子サイズへフォノンエコーを適 用するため、高周波測定システムの整備を行っていく 必要がある。本研究では数十µmのサイズの粒子を用 いたが、GHz帯域での測定を行うことでナノサイズの 試料の測定が可能になる。ただ、ナノ粒子では粒子間 の相互作用が大きくなるため、個々の粒子が振動子と 機能するかどうかが問題となる可能性があり、今後の 検討課題である。

#### 参考文献

 K.Kajimura, K.Fossheim, T.G.Kazyaka, R.L.Melchera and N. Shiren, Phys. Rev. Lett., 37 (1976) 1151.

- 2) K. Fossheim, K. Kajimura, T.G. Kazyaka, R.L. Melcher and N. Shiren, Phys. Rev., B17 (1978) 964.
- 3) 梶村皓二, 固体物理, 12 (1977) 253.
- 4) M. Wilkening, D. Bork, S. Indris and P. Heitjans, Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 3246.

### 学会発表

- 金城辰夫,道廣嘉隆,中村浩一: "超イオン導電体の 超音波測定-RUS法とフォノンエコー法-",イオン 導電体の物性要旨集(2003) pp.1-7.
- 2) 中村浩一,道廣嘉隆, Md. Mahbubar Rahman, 金城 辰夫: "フォノンエコーでみたイオン導電体のイオン 運動",第48回音波の物性と化学討論会論文集 (2003) pp. 51-53.
- 3) 中村浩一,道廣嘉隆, Md. Mahbubar Rahman, 金城 辰夫: "リチウムイオン導電体における超音波吸収と Li<sup>+</sup>イオン拡散",第29回固体イオニクス討論会要旨集 (2003) pp. 106-107.

## スパッタTiO2薄膜の微粒子粉体へのコーティング

Sputtering Technology of TiO<sub>2</sub> Films Coated onto the Fine Particles

### 02111

研究代表者	富山大学工学部電気電子システム工学科						
	助教授	高	橋	隆一	Takakazu Takahashi		
共同研究者	富山大学工学部電気電子システム工作	学科					
	助教授	山	崎	登志成	Toshinari Yamazaki		

TiO<sub>2</sub> films have been deposited onto the surface of the organic powders composed of the fine particles by dc facing targets sputtering in a mixture gas of Ar and O<sub>2</sub>. During exhaustion in the sputtering chamber, the fine particles were scattered from the vessel vibrated by sound pressure. The sputtering could not be performed for a long time by the unstable discharge due to the scattered particles. To prevent this, the stainless steel mesh plate was placed on the vessel with a distance of 5 mm. AC voltage  $V_A$  of 60 Hz was applied to the stainless steel mesh plate with mesh size  $D_M$  varying from 2 to 8 mm. The scattering amount of the fine particles significantly depended on the  $V_A$  and the  $D_M$ . The scattering amount of the fine particles steeply decreased from 8 to 1.5g with increasing  $V_A$  in the range from 50 to 150V, where the  $D_M$  and the total amount of the fine particles steeply increased. At  $V_A$  of 150V, the scattering amount of the fine particles has a minimum value. On the other hand, the scattering amount of the fine particles has a minimum value. On the other hand, the scattering amount of the fine particles has a minimum value. On the other hand, the scattering amount of the fine particles monotonically increased from 1.5 to 15g with increasing  $D_M$  in the range from 2 to 8mm, where the  $V_A$  and the total amount of the fine particles are 150V and 30g, respectively. It has found that the larger mesh size is the more scattering amount of the fine particles.

### 研究目的

半導体の禁制帯幅以上のエネルギーを持つ光を半導体に照射し、生成された電子-正孔対をpn接合などにより分離し、光起電力、光電流という形で取り出すと太陽電池になる。そこで、従来の光電気化学セル用単結晶半導体を小さくし、粉末→コロイド→分子へと微粒子化していくとその反応活性、選択性も変わることが期待できる。一方、微粒子を用いた太陽電池の問題点は、光電気化学セルと異なり酸化還元反応が一つの小さな粒子( $0.5 \mu m \sim 300$ Å)内で起るため、正孔が酸

化反応を起こしても、生じた中間生成物が再び還元さ れてしまい、反応全体としては進行しない点にある。 そこで、一つの粒子内で酸化・還元反応を有効に分離 することができれば微粒子太陽電池が作製できる。反 応分子としてアルコール、カルボン酸などを用いれば、 再酸化プロセスを少なくし反応活性は飛躍的に上り、 量子効率が70~80%にもなると推定されている。

現在,太陽光エネルギー変換効率が良い半導体は TiO<sub>2</sub>であり,その微粒子光触媒が太陽電池として一 番可能性がある。これは単結晶に比べ格段に広い有効 な表面積で電子または正孔の受け渡しができる。微粒 子の表面積は1g当り1m<sup>2</sup>~数10m<sup>2</sup>にもおよび,単結 晶のそれ(1cm<sup>2</sup>)と比べ104~105倍にもなるからであ る。

そこで、本研究では高分子微粒子粉体の表面に反応 性バイアススパッタ法でTiO<sub>2</sub>薄膜をコーティングし、 粒子の表面積を増加させる。さらに太陽電池の高効率 化を計るため、高分子微粒子粉体へTiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>二層膜 のコーティングを行い、光電極の量子効率のよい電解 質を用いない太陽電池の基礎実験とする。

### 研究成果の概要

### 研究方法

近年のナノテクノロジー技術の進歩により,粉体微 粒子の表面に薄膜を均一にコーティングした機能性複 合材料の開発が急務となってきている。そこで,我々 は高品質な薄膜が形成できる対向ターゲット式スパッ タ法を用いて,真空中でその機能性複合材料が作製で きないかと考えた。表面に薄膜をコーティングする簡 単な方法としては,粉体微粒子(粉体)を攪拌させる 方法が考えられ,従来,粉体の攪拌には,電動機,電 気や空気圧によるバイブレータを用いた振動法などが あったが,これらは大掛かりでいずれも空気中で行わ れている。しかし,本研究では限られた空間の真空中 や低ガス圧中において攪拌する必要があるため,新し い攪拌法の開発が必要となる。

そこで,我々はスピーカの音圧を利用して粉体を振 動させることとした。微粒子粉体表面への薄膜コーテ ィングは当研究室にある既存の対向ターゲット式スパ ッタ装置を改良して行った。



図1 攪拌機構を据え付けた実験装置

図1は、このスパッタ装置に攪拌機構を据え付けた 実験装置である。これは音を発生するスピーカ、それ を伝える音響管、振動させるベローズ管、粉体容器で 構成されている。攪拌は周波数発振器により可変・増 幅された信号出力が、スピーカの音圧出力に変換し音 響管から振動可能なベローズ管へと伝達させ、振動音 の周波数をベローズ管の機械的共振周波数に一致させ て振幅を増大させて粉体容器に振動を与える。この容 器をプラズマ中にさらすことで高分子微粒子粉体に TiO<sub>2</sub>薄膜コーティングを試みた。

### 研究成果

本攪拌機構の特徴と真空容器中で攪拌の有効性を下記に述べる。

発振周波数はベローズ管, 粉体容器などの振動系の 機械的固有振動数に合わせ, 容器内の微粒子粉体をち ょうど水が沸騰したような状態にしなければならな い。粉体容器の機械的共振周波数は, 粉体の質及び量 によって変化するが, 音響管の中で音の減衰が全くな いことから配管によってスピーカを目的の位置に置く ことが出来る。また小さな出力で攪拌が可能である。 予備実験として, 攪拌部分を設計製作し空気中で粉体 の攪拌を行った結果, 最適周波数においては容器内の 粉体がちょうど水が沸騰したような状態になること, 粉量によって機械的固有周波数が変化すること, など が明らかにされた。

図2に微粒子粉体の質量と共振周波数の関係を示 す。共振周波数は微粒子粉体の質量がステンレス製の 粉体容器のそれよりもはるかに小さいにもかかわら



ず, 微粒子粉体の質量に依存することが分かった。微 粒子粉体量を10から40gまで多くするにつれ, 共振周 波数は80から30Hzへと減少する。

高分子微粒子粉体へのTiO<sub>2</sub>薄膜コーティングを行 うには、チャンバー内の空気の荒引きを行う必要があ る。このとき、本真空排気系では、空気を急激に排気 する構造になっているため、粉体がチャンバー内にま き散らされることが分かった。対策として、荒引きが 終わるまで粉体容器に蓋をかぶせる方法、荒引き時に、 空気を徐々に排気するためのバルブを新設する方法、 等により改良した。スパッタ実験になるとチャンバー 内は壁面やターゲット表面に付着した粉体がプラズマ により発光、分解することが分かった。長時間、これ を行うと粉体の分解に伴う真空度の低下、スパッタ高 電圧系の絶縁不良、等により放電が持続できなくなっ た。さらに、排気系の拡散や回転ポンプおよび真空度 測定子への粉体の流入が真空度の安定性および測定精 度に問題を与えることも明らかにされた。そこで、粉





図4 微粒子粉体の損失量の印加電圧依存性



図5 微粒子粉体の損失量のメッシュサイズ依存性

体がチャンバー内に飛散しないように,種々の実験を 行った。まず高分子微粒子粉体が撹拌されることによ り,分極が起こり,その電荷量を利用して容器表面に 飛散してきた粉体を電圧が印加されているメッシュに より容器内に閉じこめることができると考えた。そこ で,図3のように,粉体容器をステンレス製のメッシ ュで覆い,それに交流60Hzの電圧VAを印加して微粒 子粉体の飛散量(損失量)が印加電圧の大きさにどの ように依存するか調べた。なお,ここでは、メッシュ の大きさを2mm,粉体量を30gとした。図4に示さ れるように、VAを50Vから150Vまで,増加させると, 粉体の損失量は8から1.5gまで減少した。VAを250V まで増加させると,粉体の損失量は1.5から3gまで増 加した。VAが150Vのとき,微粒子粉体の損失量が最 小になり,印加電EVAに依存することが分かった。

つぎに、メッシュの大きさと微粒子粉体の損失量の 関係を調べた。V<sub>A</sub>を150V、粉体量を30gとした。図 5に示されるように、メッシュの大きさを2から8 mmまで変化させると、微粒子粉体の損失量は単調に 増加することが分かった。つまり、メッシュの目が粗 くなると、それだけ、粉体容器から飛散する量が多く なり、電圧印加の効果が薄れることが分かった。しか しながら、スパッタコーティングの場合、なるべくス パッタ粒子が飛来する空間を広くする必要があり、今 後の検討課題である。

そこで,高分子微粒子粉体へのスパッタコーティン グは現段階では,難しいことが明らかにされたので, 直径0.5mm程度のプラスチック球面へのTiO<sub>2</sub>薄膜のス パッタコーティングを試みている。 

### 今後の研究の見通し

### 今後の課題

粉体を粉体容器内から外へ噴出させないようにする ことが重要であり、その方策として、粉体容器上にメ ッシュ状円板を取りつけ、それに交流や高周波電圧を 印加して、撹拌により帯電した粉体を電気メッシュ遮 蔽板により外へ噴出させないようにする。ここでは、 粉体の帯電の極性(+,-)がよく分からないために、 交流や高周波電圧を用いる方が良いと考えられる。本 実験では、印加電圧の種類や周波数を変えていないの で、今後、それらについて調べる必要がある。

最初は小粒ベアリングやガラス粉末などの粒子の大 きい材料表面に薄膜をコーティングし,徐々に微粒子 への応用へと結び付けていく。この方法をスパッタに 導入すれば,新機能を持つ粉体ができると予想され, 発振器,増幅器の小型化と相まって本発明は多くの人 に利用されるだろう。

### 本研究に関連する発表論文

- 山田, 松長, 原田, <u>高橋</u>:反応性TiO<sub>2</sub>スパッタ膜による メタノールの分解,第10回シンポジウム「光触媒反応の 最近の展開」, 光触媒, Vol.12, 2003年12月.
- <u>高橋隆一</u>:反応性TiO<sub>2</sub>スパッタ膜の構造と光触媒特性,光触媒, Vol.11, pp.16-19, 2003年.
- 3) <u>T. Takahashi</u>, H. Nakabayashi, N. Yamada and J. Tanabe: Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Bilayers Deposited by Reactive Sputtering, Journal of Vacuum Science & Technology A, Vol.21, No.4, pp.1409-1413, 2003年.
- 4) <u>T. Takahashi</u>, J. Tanabe, N. Yamada and H. Nakabayashi: Influence of Working Gas Pressure on Structure and Properties of WO<sub>3</sub> Films Reactively Deposited by RF Magnetron Sputtering, Journal of Vacuum Science & Technology A, Vol.21, No.4, pp.1414-1418, 2003年.
- 5) <u>T. Takahashi</u>, H. Nakabayashi, J. Tanabe and N. Yamada: Correlation Between Crystallographic Orientations and Raman Spectra of TiO<sub>2</sub> Sputtered Films with Changing Degrees of Plasma Exposure, Journal of Vacuum Science & Technology A, Vol.21, No.4, pp.1419-1423, 2003年.

## 外場制御コロイドプロセスによる 高次構造セラミックスの創製

Fabrication of Microstructure-controlled Advanced Ceramics by External Field-applied Colloidal Processing

### 02113

研究代表者	物質・材料研究機構	主幹研究員	打	越	哲	郎	Tetsuo Uchikoshi
共同研究者	物質・材料研究機構	主幹研究員	鈴	木		達	Tohru Suzuki

Utilization of external vector fields for colloidal processing of ceramics was investigated to fabricate microstructure-controlled ceramics. Electric and magnetic fields were selected as external fields applied to stable colloidal suspensions. The following three sub-themes were set up in this research: (i) Elucidation of various factors which affect deposition characteristics of ceramic particles by electrophoretic deposition in aqueous and non-aqueous media, (ii) Fabrication of crystalline-textured ceramic monoliths by slip casting in a strong magnetic field, (iii) Control of crystalline texture in ceramic laminate composites synthesized by electrophoretic deposition in a strong magnetic field. It was shown the utilization of external field has made great advances of colloidal processing technique. Especially, it was demonstrated that the simultaneous application of the electric and magnetic fields, electrophoretic deposition in a strong magnetic field, enables to fabricate microstructure-controlled ceramics with crystalline texture.

### 研究目的

材料の諸特性の発現やその向上において,組織微構 造の制御は重要である。セラミックス材料では,金属 のような熱加工処理による組織制御が難しく,出発原 料粉の性状や固化過程における粒子の配列が最終的な セラミックス材料の組織微構造や特質を決定する要因 となることから,原料粉やプロセッシング方法の選 択・高度化は特に重要な課題といえる。我々は,溶媒 中におけるセラミックス粒子の表面帯電現象と粒子間 の相互作用を利用して固化成形体の微構造制御を行う 「コロイドプロセス」に注目して,その高度化に努め てきた。例えば,コロイドプロセスを電場や磁場など の外場が印加された環境下で行うことで,より高次な 組織微構造の制御が行える事を見出し,その確立を目 指している。

本研究では、印加する外場として電場および磁場を

選択し,電場印加コロイドプロセスおよび磁場印加コ ロイドプロセスの高度化,さらに磁場・電場印加コロ イドプロセスの開発を目的に,3つのサブテーマを設 定した。

- 1. 電気泳動堆積法における粒子堆積挙動に及ぼす諸 因子の影響の解明
- Ⅱ. 強磁場中鋳込み成形法による粒子配向技術の確立 と適応系の拡大
- Ⅲ. 強磁場電気泳動堆積法による結晶方位制御と積層 コンポジットの作製

このうち,3の「強磁場電気泳動堆積法」について は、本研究助成を通じて初めて取り組む全く新しい課 題であり、この技術が確立できれば、従来に無い高次 構造を持つ結晶配向・積層セラミックス材料の創製が 可能となり、多方面への応用が期待できると考えられ る。

### 研究成果の概要

### 電気泳動堆積法における粒子堆積挙動に 及ぼす諸因子の影響の解明

### 1.1 緒言

電気泳動堆積 (electrophoretic deposition: EPD) 法は, 溶媒中にセラミックス粒子を帯電・分散させ, そのサスペンションに電極を浸漬、電場を印加するこ とにより, セラミックス粒子を電極基板上に直接堆積 させる方法である。粒子の固化速度が速く、通電時間 や電流・電圧の制御による堆積厚さの制御が比較的容 易なため、セラミックスの薄~厚膜の高次成形法とし て近年注目されている。EPDプロセスでは、 溶媒の 電気分解反応で発生する気泡により固化層が多孔質化 する影響を防ぐため、通例は非水系溶媒が用いられて いる。しかし、コストや環境への負担の軽減、さらに は安定したサスペンションの調製の容易さから、水系 溶媒への転化が求められている。本研究では、水系お よび非水系溶媒で調製したアルミナサスペンションに ついて、粒子の堆積速度や固化成形体の密度に及ぼす サスペンションのpHや固相濃度の影響について比較 検討することを目的とした。

### 1.2 実験方法

市販のアルミナ粉(住友化学製AKP-50)を蒸留水ま たはエタノールに超音波を照射しながら分散させ,所 定濃度のサスペンションを作製した。pH調整には水 系ではHClおよびNaOHを,エタノール系では氷酢酸 およびトリメチル水酸化アンモニウムを用いた。基板 には陰極にパラジウム板を,陽極はアルミナの等電点 より低pH側でEPDを行う時はステンレス板,高pH側 では亜鉛板を使用した。水素吸収特性に優れたパラジ ウムを陰極に使用することにより,電極近傍における 粒子の電気泳動や電極上への粒子堆積の阻害となる水 素気泡の発生を防止できる。亜鉛は同様に陽極上で発 生する酸素を吸収する効果がある。EPDは,電極間 距離を2cm,電極面積を8cm<sup>2</sup>とし,電流密度一定の 条件で行った。堆積量は,基板重量をEPDの前後で 秤量し,その差より求めた。堆積体の密度はアルキメ デス法により測定した。

### 1.3 結果および考察

固相濃度 3 vol%の水系およびエタノール系サスペ ンションから、定電流モードで 3 分間EPDを行った ときの堆積量とサスペンションpHの関係をFig. 1 (a) (b)に示す。アルミナの等電点(水系溶媒中でpH 7.9, エタノール中でpH 10.0)付近では、粒子はほとん どチャージを持たず陽極、陰極のいずれにも堆積しな い。しかし、pHをわずかに酸性またはアルカリ性側 に変化させることにより、粒子は正または負のチャー ジを持ち、陰極または陽極への堆積が認められる。特 に、等電点よりわずかに酸性側のpHで陰極への堆積 量は急激に増大し、見かけ上の堆積速度の最大値を示 した後、pHの低下とともに減少する。

上記条件でEPDを行ったときの堆積体の成形密度 とサスペンションpHの関係をFig. 2 (a) (b) に示す。 水系溶媒では, pHの低下とともに密度の増加が認め られるが, エタノール系ではpH<8 では大きな変化が 認められなかった。また, 水系溶媒を用いた方がエタ ノール系の場合に比べ密度の高い成形体が得られるこ とがわかった。



Fig.1 Deposit weight of the particles on the cathode as a function of the suspension pH. EPD was carried out at a constant current for 3 min. The negative value means that the deposit was observed on the anode: (a) aqueous suspension, (b) ethanol suspension.



Fig.2 Relation of the green density of the deposits versus pH of the suspension: (a) aqueous suspension, (b) ethanol suspension.



Fig.3 Deposit weight as a function of concentration of the suspension: (a) aqueous suspension, (b) ethanol suspension.



Fig.4 Relative density of the deposits as a function of concentration: (a) aqueous suspension, (b) ethanol suspension.

次に、水系およびエタノール系サスペンションで pHを4.0に固定し、定電流モードで3分間EPDを行っ たときの固相濃度と堆積量の関係をFig.3(a)(b)に示 す。水系、エタノール系いずれの場合でも、固相濃度 の増加により堆積量は増加する。また、粒子の堆積量 は水系に比べエタノール系の方が多かった。但し、エ タノール系では高濃度の安定したサスペンションの調 製が難しく,20vol%ではサスペンションの粘性は高 く粒子の堆積量は急激に低下した。

上記条件でEPDを行ったときの堆積体の成形密度 とサスペンション濃度の関係をFig.4(a)(b)に示す。 水系溶媒では濃度の増加とともに成形密度は上昇す る。しかし、エタノール系では水系に比べ密度は低く、 濃度依存性も認められなかった。



Fig.5 Effect of salt concentration on the deposit weight at pH 4.

水系サスペンションのpHを4.0に固定し,かつpH変 化に関係しない電解質(NaCl)を添加して定電流モ ードで3分間EPDを行ったときの電解質濃度と堆積 量の関係をFig.5に示す。電解質濃度の増加により堆 積量は減少する。

以上の結果を総合すると、定電流モードのEPDに おいて,見かけの堆積速度を増大させる因子に,(i)等 電点よりわずかに低いpH,(ii)高い固相濃度,(iii)低い 電解質濃度,(iv)非水系溶媒,の4つがあげられる。 EPDプロセスにおける溶媒中の電荷のキャリアは、 帯電粒子及び溶媒中のイオン(プロトンやその他の不 純物イオン)である。粒子の堆積速度を向上させるに は出来るだけ粒子の輸率を高くめる必要があり、その ためには、固相濃度を高くし、溶媒中のイオン濃度を 下げることが必要である。他方で、堆積体の成形密度 を高める因子として、(i)等電点よりかなり低いpH, (ii)高い固相濃度,(iii)水系溶媒,の3つが上げられる。 堆積体の成形密度を上昇させるには、ゼータ電位が高 く安定したサスペンションの調製が必要である。この ことは通常のコロイドプロセスに適したサスペンショ ンに求められる要因でもある。

### 2. 強磁場中鋳込み成形法による粒子配向技 術の確立と適応系の拡大

### 2.1 緒言

結晶磁気異方性を示す物質に対し磁場が及ぼす作用 を利用して,結晶方位の制御された材料を創製し,物 理的あるいは化学的特性の向上を図る試みが近年注目 されている。通例,強磁性体材料は勿論,弱磁性体と 呼ばれる常磁性体および反磁性体材料においても,そ の物質が非対称な結晶構造(立方晶以外の結晶構造) を有する場合,磁化率には結晶軸に関する方向依存性 がある。このような磁気異方性を持つ材料の単結晶を 磁場中に置くと,磁化率の大きな結晶軸方位が印加磁 場方向と平行になるように結晶体は回転・配向する。 このときの回転・配向の駆動力は磁化エネルギーであ り,次式で与えられる。

$$\Delta E = \Delta \chi V B^2 / 2 \,\mu_0 \tag{1}$$

ここで、 $\Delta \chi (= \chi_{\mu} - \chi_{\perp})$ は磁化率の異方性、Vは体積、 Bは磁場強度、 $\mu_0$ は真空の透磁率である。但し、こう した結晶体の回転・配向は常に起こるわけではなく、 磁化エネルギーが粒子の熱振動エネルギーよりも大き い場合、すなわち次式を満たす場合に限られる。

$$\Delta E > \mathbf{k} T \tag{2}$$

一般に, 弱磁性材料(*|χ*|=10<sup>-3</sup>~10<sup>-6</sup>)のΔχは非常 に小さく, 通常の永久磁石(~0.1T)程度の磁場中で は(2)式の条件を満たす磁化エネルギーを得る事は 出来ない。しかし, 超伝導マグネットが発生する数T の強磁場中ならば, 弱磁性材料でも熱振動エネルギー に打ち勝てる十分に大きな磁化エネルギーを得ること ができる。そのため, 例えば, アルミナのような反磁 性体材料の回転・配向も強磁場中では可能となる。ま た, このときの試料は粉体でもよいが, 個々の粒子は 単結晶かつ凝集のない状態とすることが条件である。

我々は、セラミックスの粒子の高分散サスペンショ ンを強磁場中で鋳込み成形することにより、粒子の配 向した固化成形体が得られること、またその固化成形 体を焼成することにより結晶方位の配向したセラミッ クスが創製できることを見出し、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やTiO<sub>2</sub>、 ZnO等で報告している。この様な配向制御プロセスで は、固化成形段階での僅かな結晶配向が、その後の焼 結により大きく進み、特に焼結後期において顕著に促 進されることを既に見出している。本研究ではアルミ ナ母相に異相を添加することにより、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒成長速 度を促進または抑制させ、結晶配向の促進過程と粒成 長過程との関係を検討することを目的とした。

### 2.2 実験方法

原料粉末には $Al_2O_3$ 微粒子(粒径; $0.1 \mu m$ ),分散粒 子には $3 mol\%Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ (YTZ 粒径;60nm),添 加元素として $TiO_2$ (粒径;30nm)またはMgO(粒径;  $0.1 \mu m$ )を用いた。水系サスペンジョンにそれぞれの 微粒子を分散させるため、分散剤を適量添加し超音波 照射による攪拌を10分間行ない,さらにスターラーで 攪拌した。サスペンジョンは真空脱泡後10Tの強磁場 中で鋳込み成形法した。固化成形体は,392MPaでの CIP処理後,所定の温度で焼結した。焼結は大気中で 行い,この時には磁場の印加は行なわなかった。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶配向の度合いは、磁場印加方向と垂直 な面のX線回折強度より簡易的に次式で見積った。

$$P = I_{006} / \left( I_{006} + I_{110} \right) \tag{3}$$

ここで, *I*<sub>006</sub>と*I*<sub>110</sub>は, それぞれ, 006反射, 110反射の 回折強度である。(3)式を用いて求めた配向度では, *c*軸が磁場方向と一致する粒子のみを配向していると みなし, この値が1に近いほど *c*軸が磁場印加方向 と平行に配向しているAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組織粒が多いことを表す。 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の平均粒径は磁場印加と平行方向の粒径(*d*<sub>//</sub>) と磁場印加と垂直方向の粒径(*d*<sub>⊥</sub>)の両方をSEM観 察写真からインターセプト法により測定した。

### 2.3 結果および考察

(1) 式より計算した配向度の焼結温度に伴う発達過 程を緻密化過程(密度変化)および粒成長過程と共に Fig.6示す。無磁場中(0 T)で成形した試料では,焼結 後の配向度はICDDファイルの強度比から計算した値 とほぼ等しく,無配向である。強磁場中成形では成形



Fig.6 Effect of temperature on the degree of crystalline texture, density and grain size in textured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15mass%YTZ-dispersed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

体や焼結初期過程での配向度は無配向試料より大きい がその差は僅少である。焼結後期過程から配向の顕著 な発達が始まり、粒成長に伴い配向が促進される。

YTZ粒子を分散した場合では、ピンニング効果に よりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒成長は抑制される。その効果により YTZ粒子分散試料ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒成長が遅く、配向の 発達は抑制される。一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒成長を促進する TiO<sub>2</sub>添加の場合では、無添加のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より粒成長が速 く配向発達曲線が低温側にシフトしており、配向の発 達が粒成長と共に促進されることがわかる。

YTZ粒子の分散量を変えた試料において、異なる 焼結温度または1500℃における焼鈍時間を調整するこ とで粒径を制御した時の $d_{\perp} \ge d_{\perp} / d_{//}$ の関係をFig.7に 示す。どのYTZ添加量でも、 $d_{\perp}$ が大きくなるほど $d_{\perp}$  $/ d_{//}$ が増加する。粒成長させることで、僅かに板状 な形状を示す結晶粒が磁場印加方向に積み重なる様に 組織が発達する。

粒径d<sub>⊥</sub>と配向度の関係をFig/8に示す。粒径の制御 は、粒成長の促進または抑制効果のある元素の添加、 焼結温度、焼鈍時間などの条件を変化させることで行 った。この様にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒径制御を様々な条件で行な った場合でも、Fig.6で示唆されたように、粒径が大 きくなると配向度が増加し、さらにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒径と結晶 配向度の関係は、どの粒径制御条件でも同一の曲線で 整理され、結晶配向度は粒径により一義的に決定する。

本研究により、組織粒形状、粒径、結晶配向は密接 に関係し、粒径を制御することにより配向度や粒形状 を制御することが可能となることが明らかとなった。 また、SiCやAINなどの非酸化物系においても強磁場



Fig.7 The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grain size dependence for the ratio of  $d_{\perp}/d_{\prime\prime}$  in the textured specimens.



Fig.8 The  $Al_2O_3$  grain size dependence for the degree of crystalline orientation in the textured specimens.

鋳込み成形法による配向体の作製に成功した。

### 3. 強磁場電気泳動堆積法による結晶方位制 御と積層コンポジットの作製

### 3.1 緒言

強磁場中鋳込み成形法では、多くの物質系でその有 効性を示すことができた。そこで次に、この手法を発 展させ、より高次な組織制御を可能とするセラミック スプロセスとして、強磁場中における粒子の固化成形 に電気泳動法の適用を検討した。

### 3.2 実験方法

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子をpH4.0の溶媒中に分散し,固相濃度10 vol%のサスペンションを作成した。作成したサスペ ンションは超伝導マグネットの中心に置き,10 Tの 強磁場を印加して、個々の粒子を回転・配向させた。 そのサスペンション中へ電極を浸漬し電場を印加し て、粒子が磁場配向した状態のまま、電気泳動法によ り電極基板上に粒子を堆積させた。このとき、粒子に 対するローレンツ力の作用および重力による沈降の影 響を排除するため、粒子の泳動・堆積方向は磁場に平 行かつ重力と逆向きに設定した。次に、磁場内外に置 いたサスペンション間で交互にEPD操作を繰り返す ことにより、配向/無配向積層堆積体を作製した。 Fig.9にその手順を模式図的に示す。得られた積層堆 積体は、乾燥後に基板より剥離し、磁場を印加せずに 大気中で焼成した。積層コンポジットの評価はX線回 折および組織観察により行なった。積層体の組織断面 は、焼成後の試料を層に垂直方向に切断・研磨し、薄 片を光学顕微鏡により観察した。

#### 3.3 実験結果および考察

磁場中(10 T)で作製したアルミナ単層の1600℃, 2h焼成後のX線回折パターンをFig.10に示す。磁場中 で作製したものでは,磁場に垂直および水平な面にお けるX線回折パターンに大きな差異が認められ,結晶 粒の強い配向が認められた。これに対し,磁場を印加 せず作製したものでは,磁場に垂直および水平方向で X線回折パターンに差異は無く,全く配向が認められ なかった。Fig.11にアルミナ配向/無配向積層体の組 織写真を示す。図中の明層および暗層が,それぞれ, 配向層および無配向層である。各層厚の制御は,EPD における通電時間の調節により容易に行なえることを 確認した。また,層ごとに配向方位を変化させた積層 コンポジットの作製にも成功した。



Fig.9 Schematic diagram of the experimental setup of the alternate electrophoretic deposition in and out of the magnet.



Fig.10 XRD patterns of the  $\alpha$  -alumina deposited at 10 T followed by sintering at 1873 K.





Fig.11 Optical micrograph of an alumina laminar composite with oriented and randomly oriented layers.

### 今後の研究の見通し

外場の印加を切り口とした新しいコロイドプロセス の確立と高度化を進め、電場および磁場の印加が組織 微構造の高次制御に有効な手法であることが確認され た。特に、強磁場を利用した結晶方位制御と電場を利 用した粒子配置制御が同時に期待できる強磁場EPD 法は、結晶方位と組織微構造の双方が高次に制御され たセラミックス薄(厚) 膜,積層体,傾斜組成材料な どの作製が期待できる新しいセラミックスプロセスと して期待できことから,今後さらに研究を進めていく 予定である。

### 発表論文

- T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Electrophoretic deposition characteristics of alumina particles in aqueous media," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Suppl., 112[5], S63-S66 (2004).
- 2) T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, H. Okuyama, Y. Sakka and P. S. Nicholson, "Electrophoretic deposition of alumina suspension in a strong magnetic field," *J. Europ. Ceram. Soc.*, 24[2], 225-229 (2004).
- 3) T. S. Suzuki, Y. Sakka and K. Kitazawa, "Texture Development in Zirconia-Dispersed Alumina Composites by Slip Casting in a High Magnetic Field," *IEEE Trans. on Appl. Superconductivity*, 14[2], 1584-87 (2004).
- 4) T. S. Suzuki, Y. Sakka and K. Hiraga, "Control of Microstructure in Textured Alumina Based Ceramics Prepared by Colloidal Processing in a High Magnetic Field," *Trans. MRS-J*, 29[8], 3375-3378 (2004).
- 5) T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, H. Okuyama and Y. Sakka, "Control of crystalline texture in polycrystalline alumina ceramics by electrophoretic deposition in a strong magnetic field," *J. Mater. Res.*, **19**[5], 1487-1491 (2004).

## 自由落下粒子が形成する粒子噴流の 三次元数値解法の開発

Three-Dimensional Vortex Method for Particulate Jet Induced by Free Falling Particles

02114

研究代表者

名古屋大学 エコトピア科学研究機構

助教授 内 山 知 実 Tomomi Uchiyama

The particulate jet induced by small solid particles falling from a circular orifice into an unbounded quiescent air is simulated. The three-dimensional vortex method, proposed for the analysis of particle-laden free turbulent flow in a prior study, is employed for the simulation. It is found that the falling particles induce complicated three-dimensional unsteady air flow involving large-scale eddies. The air takes its maximum velocity at the jet centerline, and the velocity profile satisfies the self-similarity around the centerline. The effect of particle diameter on the velocity distribution for the two phases is investigated. The entrained air flow rate is favorably compared with the value predicted by the analytical models.

### 研究目的

自由空間における固体粒子の輸送操作のひとつに、 粒子の自由落下を利用する方法がある。容器に貯蔵さ れている粒子を下部の機器へ供給したり、コンベア末 端まで運ばれた粒子を下方へ移動する場合などに用い られる。粒子の落下に伴い粒子近傍の空気が引きずら れるため、粒子群が落下する場合には、周囲の自由空 気が巻込まれ、粒子を含む下降気流が発生する。この 粒子噴流は粉塵の飛散など様々なトラブルの原因とな るため、従来、いくつかの研究が遂行されている。

巻込み空気流量を合理的に予測するため, 粒子の直 径, 密度および質量流量を考慮できる予測モデルが提 案されている。巻込み空気流量の正確な予測には粒子 噴流の詳細な把握が必要であるが, そのような研究は 少数例しか見当たらないのが現状である。また, 数値 解析の報告例は極めて少なく, 非定常性が顕著である にも拘わらず $k - \epsilon$ モデルによる二次元定常流解析が実 行されているに過ぎず, 実験的研究を補完できる解析 結果は得られていない。 本研究の目的は,自由落下粒子群が形成する粒子噴 流を非定常三次元シミュレーションできる数値解法を 開発することである。本解法によれば,粒子の直径, 密度および質量流量が粒子噴流に及ぼす影響を精密に 吟味でき,粒子の挙動や巻込み空気流量などが正確に 予測可能となる。



### 1. 緒言

固体粒子を扱う工業装置では、粒子の輸送方法として、粒子の自由落下を利用することがある。

落下する粒子は近傍の空気を引きずるため, 粒子群 が落下する場合には周囲の自由空気が巻込まれ, 粒子 を含む下降気流が発生する。このような粒子噴流は, 粉塵の飛散など様々なトラブルの原因となる<sup>11</sup>ため, 巻込み空気流量の予測<sup>1-3)</sup>や粒子速度の測定<sup>4)</sup>に関する 研究が行われている。著者ら<sup>5)</sup>は, スリットオリフィ スから自由空気中に落下する粒子群が形成する粒子噴 流を渦法により二次元解析し, 粒子群が誘起する大規 模渦を伴う非定常気流を調べた。

本研究では、円形オリフィスから自由空気中へ自由 落下する粒子群が形成する粒子噴流を数値解析した。 解法には、既報<sup>6)</sup>で提案した固気二相自由乱流に対す る三次元渦法を適用した。解析の結果、三次元性が顕 著な大規模渦を伴う非定常気流が発生することを明ら かにでき、粒子直径が粒子および気流の速度分布に及 ぼす影響を調べるとともに、巻込み空気流量が良好に 予測できることも示した。

### 2. 基礎式

本解法では以下の仮定を用いる。(1)空気は非圧縮 である。(2)粒子の密度は空気に比べ十分に大きい。 (3)粒子は球形であり、均一な直径をもつ。(4)粒子 間衝突は無視できる。

気相が非圧縮性であるものと仮定すれば, 渦度方程 式は次式で表される。

$$\frac{\mathrm{D}\omega}{\mathrm{D}t} = (\omega \cdot \nabla) \, u_g + v \nabla^2 \omega - \frac{1}{\rho_g} \, \nabla \times F_D \tag{1}$$

ここで、 $F_D$ は単位体積の気相が粒子から受ける力である。

粒子(質量m)の運動方程式は次式で表される。

$$m\frac{\mathrm{d}u_p}{\mathrm{d}t} = f_D + mg \tag{2}$$

ここで, 流体抗力 f<sub>D</sub> は次式で与えられる。

$$f_D = (\pi d^2 \rho_g / 8) C_D | u_g - u_p | (u_g - u_p)$$
(3)

ただし、d は粒子直径、 $C_D$  は抗力係数である。

渦度場をコア構造をもつ渦要素により離散化する。 渦要素 $\alpha$ のコア半径を $\sigma_{\alpha}$ ,位置ベクトルを $x^{\alpha}$ とすれ ば、要素 $\alpha$ による渦度は次式で表される。

$$\omega^{\alpha}(x) = \frac{\gamma^{\alpha}}{\sigma_{\alpha}^{3}} f\left(\frac{|x - x^{\alpha}|}{\sigma_{\alpha}}\right)$$
(4)

ここで、 $f(\varepsilon)$ は渦度の分布関数、 $\gamma^{\alpha}$ は渦強度であり、  $f(\varepsilon)$ には次式<sup>7)</sup>を用いる。

$$f(\varepsilon) = \frac{3}{4\pi} \exp\left(-\varepsilon^3\right) \tag{5}$$

式(1)を流体粒子とともに移動するLagrange座標系 で記述すれば、渦要素の渦度は渦度ベクトル方向への 伸縮(右辺第1項)、粘性拡散(第2項)および粒子 から受ける力(第3項)により時間変化することが知 れる。伸縮は、渦要素の運動と同様、Lagrange計算 から求められ、粘性拡散はcore spreading法により模 擬できる。粒子項は、二次元渦法<sup>8)</sup>の方法を拡張して 定める。すなわち、流れ場を計算格子に分割し、各格 子内の渦強度 y の時間変化率を次式から計算する。

$$\frac{D\gamma}{Dt} = -\frac{1}{\rho_{g}} \int (\nabla \times F_{D}) \, \mathrm{d} V = -\frac{1}{\rho_{g}} \int (n \times F_{D}) \, \mathrm{d} s \qquad (6)$$

ここで、n は外向き単位法線ベクトルであり、 $F_D$ は $f_D$ の値から定める。

### 3. 解析結果と考察

円形オリフィス(直径D=20mm)から自由空気中 へ自由落下する粒子群を解析の対象とした。粒子は、 密度  $\rho_p$ =2590kg/m<sup>3</sup>, 直径d=300, 400, 500 $\mu$ mとし、 質量流量は0.26g/sとした。

400µm粒子の落下開始後,10秒経過したときの粒 子分布を図1に示す。後述するように,三次元的な気 流が粒子により誘起されるにもかかわらず,粒子はオ リフィス出口からほぼ直線的に落下し,水平方向へほ とんど広がらない。粒子の慣性力が大きいためであり, いずれの時刻においても同様に分布する。

図2は、400µm粒子が落下する場合における、x-y 平面内の気流速度の時間変化を示す。落下開始直後 (t=2s)には、粒子群が落下する中心軸近傍で限定的に 下降気流が発生する。t≥6sでは、中心軸の周囲に大 規模な渦が現れる。時間の経過とともに、大規模渦の 規模と位置が変化する複雑な三次元非定常気流が発生





図2 400 µm粒子落下時の気流速度の時間変化

し,発達した気流が形成される。

気流の時間平均速度 $\overline{u}_g$ の分布を図3に示す。ただし, 軸方向に異なる4断面における半径方向分布が無次元 表示してある。図3の中段は、400 $\mu$ m粒子に対する 結果である。 $\overline{u}_g$ は中心軸で最大値をとり、半径方向に 低下する。r/b<2では4断面の速度分布がほぼ一致し、 Gauss曲線で近似される。このような平均速度分布の 相似性は、尾形ら<sup>4)</sup>の実験でも報告されている。一方、  $r/b\geq 2$ では、x/D=10の断面を除き、 $\overline{u}_g<0$ すなわち鉛 直上向きの流れが発生している。中心軸の周囲に大規 模渦があり(図2参照)、これらが上昇流を形成する ためである。図3の上段および下段は、それぞれ 300 $\mu$ mおよび500 $\mu$ m粒子に対する結果である。分布 の傾向は400 $\mu$ m粒子の場合と同様である。

巻込み空気流量Qと落下距離 xの関係を図4に示





図4 巻込み空気流量の軸方向変化

す。本解析結果(●印)は予測結果<sup>1)3)</sup>とほぼ一致している。よって、上述の流れ場は妥当であり、本解法 は巻込み空気流量の予測に有用であることが知れる。

### 4. 結言

円形オリフィスから空気中に自由落下する固体粒子 群が形成する粒子噴流を三次元数値解析した。解法に は,既報で提案した固気二相自由乱流に対する渦法を 用いた。解析の結果,大規模な渦が粒子群の周囲に現 れ,粒子を含む発達した三次元非定常気流が形成され ることを明らかにできた。また,巻込み空気流量をほ ぼ正確に予測できることも示した。

### 今後の研究の見通し

本解法では、流れ場を計算格子に分割して粒子が気 相に及ぼす力を求めており、Euler解法を援用してい る。渦法の最大の特徴は計算格子を用いない解法であ ることから、今後、grid freeな完全Lagrange解法の 開発に取り組む予定である。

### 参考文献

- Hemeon, W. C. L., Plant and process ventilation, (1962), 120-161, The Industrial Press, New York.
- Plinke, M. A. E. · ほか3名, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 52-12(1991), 521-528.
- 3) Cooper, P. and Arnold, P. C., KONA, 13(1995), 125-134.
- 4) 尾形公一郎・ほか2名, 機論, 65-633, B(1999), 1629-1635.
- 5) 内山知実·北野佳伸, 機論, 69-684, B(2003), 1737-1745.
- 内山知実・深瀬昭仁, 機論, B(2004), 70-696, B(2004), 1957-1964.

- 7) Beale, J. T. and Majda, A., J. Comput. Phys., 58(1985), 188-208.
- 8) 内山知実・ほか2名, 機論, 66-651, B(2000), 2853-2860.

### 本助成金による主な発表論文

- 内山知実・深瀬昭仁,三次元渦法による固気二相同軸 円形噴流の数値解析,日本機械学会論文集,70巻696 号B編,2004年,pp.1957-1964.
- 内山知実・成瀬正章,自由落下粒子群が形成する粒子 噴流の三次元渦法解析,日本機械学会2004年度年次大 会講演論文集,2004年.
- 3) Uchiyama, T. and Fukase, A., Three-Dimensional Vortex Method for Gas-Particle Two-Phase Compound Round Jet, Trans. ASME, J. Fluid Eng., 2005年, (掲載決定,印刷中).
- 4) Uchiyama, T. and Naruse, M., Vortex Simulation for Particulate Jet Generated by Free Falling Particles, The 6th KSME-JSME Thermal & Fluids Eng. Conf., Jeju, 2005年3月,(発表予定).

## 光イオン化-化学炎法による金属担持光触媒の高速合成

Rapid Synthesis of Metal-doped Nano-sized Particles for Photocatalyst by Photo-ionization – Flame Method

02115

研究代表者 金沢大学大学院自然科学研究科 助教授 並 木 則 和 Norikazu Namiki

An aerosol tubular reactor system to synthesize nanostructured vanadium doped titanium dioxide particles is described. The resultant particle size distributions, crystal phases, and morphology and distribution of dopant are established as a function of the operating conditions. The addition of the dopant promotes sintering and an increase in the primary particle size. Downstream of the furnace, a corona-soft X-ray reactor is used to demonstrate the effectiveness in degradation of toluene. An improvement in the degradation rates is observed when soft X-ray irradiation is used in conjunction with the corona. Addition of the V-dopant enhanced the photodegradation of toluene.

....

### 研究目的

ナノスケールの機能性材料は、21世紀の新規産業の 牽引役の1つとして注目されている。その中で、ナノ サイズ粒子の製造法の1つである気相合成法で、最も 工業化が容易とされているのが化学炎(フレーム)法 である。本法は、火炎に原料となるプリカーサを導入 するだけで粒子が合成できることから、簡便で安価で あり、生産性が高い点や高温の反応場が得られる等の 利点があるため、サブミクロン粒子の工業的な製造に 既に利用されている。その一方で、急激な温度降下が 生じるため、粒子の径やモルフォロジーの制御が非常 に困難であるという大きな欠点を有しており、それを 解決するためにいくつかの試みが行われているが、工 業的に実用的な技術として確立されていないのが現状 である。

本研究では、ナノ機能性材料として高機能光触媒用 酸化チタン(金属ドープ型)を取り上げて、軟X線照 射により火炎をイオン化することにより、フレーム法 の欠点(粒径、モルフォロジーの制御)を克服できう るかどうかを検証した上で,同時に合成した酸化チタ ンの光触媒活性の向上を試みることを目的としてい る。

### 研究成果の概要

本研究は、前述の研究目的にもあるように、プリカ ーサを導入した化学炎に軟X線を照射して、当初モル フォロジーを制御する予定であった。しかし、予備実 験で化学炎に軟X線を照射したところ、軟X線照射に より生成した高濃度の両極イオンにより化学炎で生成 したイオンが中和されてしまい、プリカーサの濃度や 供給速度を変えても顕著な差が見られなかったため、 軟X線照射によるモルフォロジーの制御は困難である と判断した。そこで本研究では、酸化チタンに担持す る金属としてバナジウム(V)を取り上げ、電気炉で ナノ構造の粒子を合成することを試みた。また、軟X 線源を粒子のモルフォロジー制御に使用するのでな く、光触媒用酸化チタンの励起源としての可能性を模 索するために、酸化チタンの光触媒活性を、代表的な VOCであるトルエンの分解性能により調べた。

### 1. 実験装置および方法

### 1.1 粒子の合成

Fig.1に電気炉にアルミナの反応管を用いた粒子反応器の概略図を示す。本実験では、アトマイザとバブラの2種類のプリカーサ導入法を採用した。チタンプリカーサとしては、titanium tetraisopropoxide(TTIP)を使用した。また、バナジウムプリカーサとして、バブラで導入した液体のvanadium oxytripropoxide(VOTP)と、固体のvanadyl acetylacetonate(VAA)を使用した。なお、VAAは、いったんメタノールで溶解し、脱イオン水で希釈した後アトマイザで供給した。VAAが反応管に入る前に、TTIPが加水分解しないように、アトマイザで噴霧されたVAA粒子を乾燥させるために、ディフュージョンドライヤを使用した。

80℃に保持されたTTIPをN₂ガスでバブリングを行う ことで、一定濃度のTTIP蒸気を反応器に導入した。 TTIP蒸気およびVプリカーサを清浄乾燥空気に同伴 させて反応管に導入し、更に反応管出口で冷却と粒子 の凝集防止を目的として、希釈空気を導入した。反応 管出口において、SMPS (TSI; model3934) により生 成粒子の粒径分布を、X線回折装置 (XRD, Rigaku) およびトンネル顕微鏡 (TEM, Philips, 430T) により フィルタで捕集した試料の結晶構造を調べた。Table 1に、酸化チタン粒子およびV 担持粒子の合成条件(供 給方法、プリカーサ溶液組成)を示す。

### 1.2 合成した酸化チタン粒子によるトルエンの分解

次に、粒子の光触媒活性を調べるために、同図中の 円筒型の電気集塵機(ESP)に合成した酸化チタン粒 子またはV担持粒子を、円筒内で沈着量が同じくなる ように、一定時間導入した。なお、粒子を円筒内壁に 短時間で効率よく沈着させるために、Kulkarni et



Fig.1 Schematic diagram of system for particle synthesis, collection, and size distribution measurement and toluene degradation in the ESP reactor.

 Table 1 Experimental conditions for titania particle synthesis

Test No.	Feed method of TTIP	Flow rate for TTIP (lpm)	Feed method of V	Flow rate for V (lpm)	V conc. in solution (M)	Estimated molar ratio (V:Ti)
1	Atomizer	1				Ti enly
2	Bubbler	0.1	1.1	- 2	<u></u>	Ti only
3		-	Atomizer	1.2	0.038	V only
4	Bubbler	0.1	Atomizer	1.2	0.00235	0.025
5	Bubbler	0.1	Atomizer	1.2	0.00118	0.013
6	Bubbler	0.1	Bubbler	0,1		0.35
7*	Bubbler	0.1	Bubbler	0,1	- Q.	0.094

Air flow rate = 5 lpm for Test 1 and 7 lpm for the rest

Water bath temperature of TTIP = 80 °C (Test 2, 4, 5, 6, and 7)

- Water both temperature of V = 70 °C (Test 6) and 50 °C (Test 7)

Temperature in reactor = 1000 °C

al. (2002)<sup>1)</sup>で行ったコロナ放電場に軟X線を照射した。粒子沈着の後,45ppmのトルエン蒸気を0.25 lpm で導入した。酸化チタンの励起源として,コロナ放電 で発生する紫外線と共に,軟X線(浜松フォトニクス, L6941)を選択し,その併用も試みた。

### 2. 実験結果および考察

### 2.1 粒径分布

**Fig.2**に, プリカーサをアトマイザで供給した場合 (Test 1) とバブラで供給した場合 (Test 2)の反応 管出口における酸化チタン粒子の粒径分布を示す。図 より, バブラで発生した粒子は, 明らかに2峰性の分 布をしており, 噴霧された一部の大きな液滴が反応管 内で十分に気化できずに液滴から直接固体粒子に変わ ったと考えられる。一方, バブラで発生した粒子は,  $d_{p50}=37$ nm,  $\sigma_g=1.5$ であり, 比較的多分散であるもの の, 大半がナノ粒子の領域に入る。このことから, 本





研究でナノ粒子を合成するには、バブラでTTIPを供 給する方が適していると言える。

Fig.3に,バブラでTTIPを供給した場合の酸化チタン粒子とV担持粒子の粒径分布を示す。図より,粒径分布にはほとんど変化が見られない。

### 2.2 比表面積と結晶性

Table 2に,各条件による粒子のBET比表面積を示 す。プリカーサをバブラで供給した場合の方が,アト マイザの場合よりも比表面積が大きくなっており,先 ほどの粒径分布の傾向と合致する。次に,Vプリカー サをアトマイザで供給した場合,純粋な酸化チタン粒 子に比べて比表面積が低下している。一方,バブラの 場合には,逆に純酸化チタンの粒子よりも比表面積が 増加している。また,両方法ともV含有量が増加する と,V担持酸化チタンの比表面積が減少している。同 表に示すように,平均孔径はいずれの試料もほとんど 変わらないことから,V担持による比表面積の減少は, 1次粒径の増加によると言える。



Fig.3 Size distribution of pristine  $(\bullet)$  and vanadium doped titania  $(\bigcirc$ , Test 5).

Test No.	Intensity of anatase peak	Intensity of rutile peak	Crystallite size (nm)	Surface area (m²/g)	Anatase weight fraction	Average pore diameter (nm)
1	729	111	33	74.8	0.838	1.377
2	237	21	19	120.6	0.899	1.381
4	461	79	15	91.9	0.822	1.369
5	383	51	13	111.4	0.866	1.349
6	199	0	18	126.2	~1	1.413
7	153	0	13	238.1	~1	1.368

 Table 2 Crystallite sizes and anatase weight fractions of the products.



Fig.4 XRD pattern of as produced particles in the different tests

次に、XRDにより粒子の結晶性を調べた結果が Fig.4である。結晶の大きさはScherrerの式<sup>2)</sup>から求め、 アナターゼとルチルの比は文献の計算値<sup>3)</sup>から求め た。その結果をTable 2に示す。アトマイザでプリカ ーサを供給した酸化チタン(Test 1)のアナターゼの 割合は84%であるが、バブラで供給した場合(Test 2) には90%と高くなっている。また、Vプリカーサのみ (Test 3) では非晶質となっている。次に、バブラに よりVプリカーサを添加した場合(Test 7)には、す べてアナターゼであったが、アトマイザで添加した場 合(Test 4&5)には微量のルチルが検出された。また、 V添加量が増えるに従って、結晶の大きさが大きくな っている。これを確認するため、次節のTEM像を結



Fig. 5a TEM image of pristine titania (Test 2) showing aggregated structure of particles.The primary particle size is approximately 10 nm. Scale bar is 100 nm.

果を見てみる。

### 2.3 TEM

Fig. 5aに,酸化チタン粒子(Test 2)のTEM像を 示す。1次粒径は約10nm前後であり,XRDのパター ンから求めた値より小さい。Fig. 5bにV担持酸化チタ ンのTEM像を示す。図より,1次粒子はより球形で, 凝集している。1次粒子径(約20nm)は,純酸化チ タンの10nmよりも大きい。Vドーパントが焼結を促 進させることで,1次粒子径が大きくなったと考えら れる。Vは,不純物として作用し,粒子の融点を下げて, 焼結に要する時間を短くすると考えられる。

### 2.4 光触媒活性

Fig. 6に、酸化チタンをESP内壁に沈着させない場



Fig. 5b TEM image of vanadium doped titania (Test 5) showing agglomerated structureof particles of particles. The primary particle size is approximately 20 nm. Scalebar is 100 nm.





合および純酸化チタン(Test 2)を沈着した場合, V 担持酸化チタン(Test 5)を担持した場合の分解率を 比較している。各実験は、印加電圧を0,8,10kVに 設定し,軟X線を照射した場合としない場合で行った。 電圧を印加せずに軟X線を照射した場合、軟X線照射 により酸化チタンがわずかながら励起されて、トルエ ンが分解している。印加電圧8kVでは、軟X線を照射 することで、コロナ開始電圧が下がり、コロナが発達 する状態となっている。そのため、純酸化チタンで16 %, V担持酸化チタンで32%に分解率が上昇している。 さらに、10kVまで電圧が上がるとコロナが十分発達 するため、X線を照射しなくても、酸化チタン無しで 35%, 純酸化チタンで50%, V担持酸化チタンで63% となった。なお、酸化チタン無しの条件でも、35%の 分解率を示したことは特筆すべきである。軟X線が照 射されると、さらに分解率が向上し、よりイオンの多 い酸化雰囲気に変化すると考えられる。このことから, 軟X線照射は酸化チタンの光触媒活性を向上させると 言える。さらに、V担持酸化チタンは純酸化チタンに 比べて、高い光触媒活性を示す。Vは試料中ではV4+ の状態で存在しており、このV4+は正孔と電子の双方 を捕捉して再結合を防止するため、光触媒活性が向上 すると考えられる。

### 3. まとめ

エアロゾル反応器を用いて,純酸化チタンとV担持 酸化チタンのナノ粒子を合成した。プリカーサの供給 方法(アトマイザとバブラ)を変えて,結晶構造や粒 径分布への影響を調べた。アトマイザでTiプリカーサ を供給すると,100nm以上の粒子が生成するため,バ ブラでの供給がナノ粒子生成に適している。次に,V ドーパントを添加することで,添加前の粒径分布とほ とんど変化しないものの,焼成が促進されることで1 次粒径が大きくなる。また,V添加により,酸化チタ ンの光触媒活性は向上する。さらに,コロナ放電場に 軟X線を照射することで,酸化チタン存在下で効率的 にトルエンを分解できる。このように,本手法は VOC分解等でコンパクトで省エネルギーである,実 用的なシステムとなりうる。

### 今後の研究の見通し

本研究は、当初のフレーム法ではなく、従来使用さ れてきた電気炉を用いて金属担持酸化チタンのナノ粒 子を合成した。プリカーサの供給方法やドーパント濃 度を変えることで、モルフォロジーを変化させられる ことがわかった。また、当初の使用目的と異なるもの の、軟X線が酸化チタン光触媒の励起源に使用可能で あることがわかった。今後は、ここで開発した軟X線 /コロナ/酸化チタン光触媒システムを生物粒子の殺 菌等の分野に応用することを目指している。

### 参考文献

- Kulkarni, P.; Namiki, N.; Otani, Y.; Biswas, P. Charging of particles in unipolar coronas irradiated by in-situ soft X-rays: enhancement of capture efficiency of ultrafine particles. J. Aerosol Sci., 33, 1279 (2002).
- 2) Azaroff, L. V. Elements of X-Ray Crystallography; McGraw-Hill: New York (1968)
- 3) Spurr, R. A.; Myers, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. Anal. Chem., 27, 760 (1957)

### 学会発表

・並木則和,大谷吉生,K. Cho, P. Biswas, P. Fraudorf:
 バナジウムをドープしたナノ構造酸化チタンの合成と光
 触媒活性の評価,第20回エアロゾル科学・技術研究討論
 会要旨集, P.39 (2003)

### 論文発表

 N. Namiki, K. Cho, P. Fraundorfc, P. Biswasa: "Tubular Reactor Synthesis of Doped Nanostructured Titanium Dioxide and its Enhanced Activation by Coronas and Soft X-ray", Industrial & Engineering Chemistry Research (投稿中)

## マンガン系リチウム電池用ナノ電極粒子の開発

Development of Cathode Active Nanoparticles for Mn-type Lithium Ion Battery Power System

02116

研究代表者 福井大学大学院工学研究科 助教授 荻 原 隆 Takashi Ogihara

Spherical lithium manganate fine particles were successfully prepared by the aerosol process using metal nitrate solution. As-prepared particles had a porous microstructure and were nonagglomerated, which had an average diameter of about  $1 \,\mu$  m with narrow size distribution. XRD showed that asprepared powders were well crystallized to spinel structure with Fd3m space group. Chemical analysis revealed that the concentration of as-prepared particles was good agreement with that of the starting solution. As-prepared lithium manganate powders were used as cathode active material for lithium secondary battery and its electrochemical properties were investigated at the range from 3.5 and 4.3 V. The charge/discharge capacity of lithium manganate exhibited 30mAh/g at the rate of 9C. The charge/ discharge capacity of lithium manganate obtained from spray pyrolysis was superior to that of commercial lithium manganate powders. The cycle performance of lithium manganate obtained from spray pyrolysis was superior to that of commercial lithium manganate powders. The performance of developed battery module was expected for pure electric vehicle (EV) and hybrid EV.

### 研究目的

今後, 化石エネルギーの枯渇に伴い, エネルギーの 有効利用を図る上で, リチウムイオン2次電池の役割 は大きい。現在, リチウムイオン2次電池の正極はコ バルト酸リチウムが主流のため, ノートパソコン, 携 帯電話などの小型電源に限定されているが, マンガン 酸リチウムを正極に用いることによって, 電気自動車 等の大型2次電池への利用が可能となる。しかし, 市 販されているマンガン酸リチウムは粒子サイズが大き くサイクル寿命やハイレート充放電等の電池性能が低 いために, 大型電源としての実用化が遅れている。そ のためには, マンガン酸リチウムの粒子特性を改善す る必要がある。本研究の目的は, エアロゾルプロセス による粉体合成技術を確立し, 1次粒子がナノサイズ で, 且つ, 単分散であるマンガン酸リチウム球状粒子 を開発し,リチウムイオン電池としての性能を評価す ることにある。

### 研究成果の概要

### 1. はじめに

マンガン酸リチウムは資源量,経済性および安全性 の観点からコバルト酸リチウムに替わるリチウムイオ ン2次電池用正極材料としてこれまで精力的に研究さ れ、一部には実用化されているものもある。従って、 マンガン酸リチウムは多くの製法が検討されている。 エアロゾルプロセスは、生成粒子の特性(粒径、粒子 形態、粒径分布)が優れていることから、市販の固相 反応法によるマンガン酸リチウムより高性能な正極活 物質を提供できることが既に報告されている。

しかし、マンガン酸リチウムを始めとする多くの酸 化物あるいは金属粉体をエアロゾルプロセスで大量製 造する場合、依然としてコストが高いこと、あるいは、 スケールアップに伴う不均一な熱分解による生成粉体 の組成変動あるいは未分解原料塩を含み易くなるなど の理由から、大型化装置は実現されていない。そこで、 我々はこの問題を解決するためにガスバーナーを使用 した内燃式エアロゾル熱分解装置を試作し、マンガン 酸リチウム粉体の連続合成およびその生成粉体の電池 特性について検討した。

### 2. エアロゾルプロセス

エアロゾルプロセスは金属成分の溶質を含む溶媒( 水または有機溶媒)をノズルや超音波により微細なミ ストとして発生させ、これをキャリアーガスで高温雰 囲気に送り、熱分解して球状の固体物質を得る方法で ある。サブミクロンの酸化物、金属、硫化物等の球状 粒子の合成に利用されており、原料の種類、濃度、噴 霧方式、熱分解温度および滞留時間により生成粉体の 粒径、粒径分布、微構造および結晶性は大きく影響を 受けるが、短時間に目的の化合物が得られることやプ ロセスが簡素で連続的であること、など、工業的なメ リットがある。

### 3. 内燃式エアロゾル熱分解装置

本研究が試作した内燃式エアロゾル熱分解装置の模 式図を図1に示す。装置はミスト発生装置、燃焼炉、 冷却管および粉体捕集室からなる。今回の実験では, ミストの発生には2流体ノズルを使用した。2流体ノ ズルから発生するミストは液滴径が大きく、その分布 も広いためミストの分級を行ないながら、燃焼炉の下 部から炉内ヘミストを吹き付ける仕組みとなってい る。ミストの原料には金属塩あるいは有機金属化合物 等の水溶液を用いることができる。燃焼炉内にはガス バーナーを数本設置し、LPガス(または都市ガス)を 用いた火炎を利用して、ミストの熱分解を行う。熱分 解温度は燃焼炉内の火炎の温度とし、400℃から1300 ℃の範囲まで変更することができる。ミストは燃焼炉 内を螺旋状に対流しながら、炉内下部から乾燥と熱分 解が行われ生成粉体は冷却管を経由して粉体捕集装置 内のバグフィルターで連続的に回収する。

# リチウム電池用マンガン酸リチウム粉体の合成

今回の実験では、ミスト原料に硝酸リチウムおよび 硝酸マンガンを用い、Li/Mn比が0.54となるように 1mol/dm<sup>3</sup>の水溶液を調製した。これを400℃から1300 ℃の範囲で熱分解を行ってマンガン酸リチウム粉体を 製造した。生成粉体の粉末X線回折図形を図2に示す。



図1 内燃式エアロゾル熱分解装置の模式図



図2 熱分解温度と生成相との関係



図3 マンガン酸リチウムナノ粒子のSEM写真

燃焼炉の温度を1000℃以上にした場合,マンガン酸リ チウムの生成過程で表面からLiの揮発が起こり,マン ガン酸リチウムの他に酸化マンガンが生成した。そこ で,燃焼炉の温度を800℃以下にしたところ,目的の スピネル化合物が得られた。800℃以下で製造した粉 体のLi/Mn比を原子吸光分析により求めた結果,Li/ Mn比は出発溶液の組成比と良く一致していた。800℃ で得られたマンガン酸リチウム粉体の粒子のSEM写 真を図3に示す。生成粒子は球状で,凝集はほとんど 見られず,100nm程度のナノ粒子からなる多孔体であ ることがわかった。BET法による比表面積は2.7m<sup>2</sup>/g であった。

### 5. リチウム電池特性

得られたマンガン酸リチウム粉体には僅かに水を含

んでいるため、再焼成後、導電材と結着剤を混合して 電池正極を作製した。負極には金属リチウムを用い、 電解液には1M LiPF<sub>6</sub> EC/DMC溶液を使用してリチ ウム2次電池を構成し、3.5V~4.3Vの範囲で充放電を 行い、リチウム電池性能を検討した。各合成温度で得 られたマンガン酸リチウム粉体の放電負荷特性を図4 に示す。放電レートは1C(1時間で放電しきること ができる電流量)とした。その結果、充放電曲線はS 字曲線を示していることから、電池反応は均一固相反 応であることがわかった。700℃で合成したマンガン 酸リチウムの放電容量は120mAh/gを示したが、1100 ℃以上では放電容量は大きく減少した。これは、1100 ℃以上の温度では酸化マンガンが生成することによ り、粉体中のリチウムとマンガンの組成比が変化した ためであると考えられる。



9Cまで放電レートを増加させたときの30回までの



図6 ラミネートセル

サイクル特性を図5に示す。放電容量はハイレートに なるほど減少するもののサイクル特性は安定している ことがわかる。また,通常の噴霧熱分解法で合成した 試料のサイクル特性とほぼ同じ性能を示した。そこで,



図7 電動自転車

得られたマンガン酸リチウム160gからラミネートセル(図6)を作製し、10セルを積層して電動自転車用モジュール電池(3kg)を組み立てた。その電池特性を評価した結果、その出力特性は固相反応法のマンガン酸リチウムよりも優れており。特に、ハイレート充放電においてその優位性が確認できた。また、電動自転車(図7)に搭載し、時速30kmで数時間の走行が可能であった。モジュール電池の出力特性を図8に示す。作製したモジュール電池は100Cのハイレートにおいても充放電できることが確認された。

### 今後の研究の見通し

本研究で開発した内燃式エアロゾル熱分解装置は,



図8 モジュール電池の出力特性

今回のリチウム電池用正極材料を始めとして金属,合 金,セラミックス,ガラスなどの様々な分野の機能性 粉体として提供できる。得られる材料の粒子特性が球 状,且つ,単分散であるという特殊な粒子特性である ことから,従来,上記の分野で用いられていたものよ りも性能および品質や信頼性において大幅に向上する ことが予測できる他に,新規な機能発現も期待できる。 また,情報化社会,高齢化社会の進展に伴い,電気エ ネルギーへの依存度は今後とも増大すると予想され, 電力の安定供給とコスト低減,地球温暖化防止への寄 与,増大する負荷変動への対応等に的確に対応するた めの技術として電力貯蔵技術への期待は大きいはずで ある。特に,需要地域近傍に設備できる電力負荷平準 化技術として,2次電池による電力貯蔵技術は期待度 が高く,戦略的に取り組むべき重要な課題である。高 効率の電力貯蔵技術の確立には2次電池用材料技術が その根幹を支える技術として不可欠であり,本研究成 果はこれらの課題に貢献できる。

## 膨張黒鉛のミクロ空隙を利用したサブミクロン β-SiC微粉末の合成

Synthesis of Submicrometer-sized  $\beta$ -SiC Particles Utilizing Microspaces of Exfoliated Graphite

02119

研究代表者 北海道大学大学院工学研究科 教授 金 野 英 隆 Hidetaka Konno

A process to synthesize fine  $\beta$ -SiC particles was developed utilizing microspaces of exfoliated graphite (EG). Two types of low molecular weight silicone and a catalyst were dissolved into a silicone oil and they were impregnated into EG by sorption, and then heated in air to cure the compounds. Formed precursors were black flakes of a few millimeters in diameter. Only by the heat treatment of precursors at 1500°C for 5 h or at 1550-1600°C for 1 h in Ar,  $\beta$ -SiC of a few tens to hundreds nanometers in size was obtained. In the present process, EG plays two important roles; one is as reaction spaces and the other is as a reductant that functions at elevated temperatures. Initially the cured silicone is coating the graphite sheets of EG as thin films of less than  $1 \,\mu$  m, and above 1300°C they start to decompose and form small particles of a few tens to 100 nm in diameter on the graphite sheets. These intermediate particles are composed of the Si-C-O composites and  $SiO_2$  and they spontaneously decompose to  $\beta$ -SiC from around 1400°C, and between 1400 and 1500°C the reduction of remaining intermediates by graphite sheets occur and form well crystallized fine  $\beta$ -SiC particles. In the present work, further development of the process was made: (1) solventless preparation of precursors was found to be possible, (2) finer particles were obtained by either grinding the precursor prior to the heat treatment or preparing the precursor using shorter chaintype silicone compound, and (c) the yield of  $\beta$ -SiC increased up to 41% by curing silicone compounds at lower temperature and shorter period. The process is simple and raw materials are not expensive so that it is promising for industrial applications.

### 研究目的

本研究は、工業材料として広く用いられている炭化 珪素(SiC)のサブミクロン級微粉末をより単純なプ ロセスで、大量且つ安価に製造できる方法を確立する ことを目的とする。SiCは、工業的には珪砂(SiO<sub>2</sub>) とコークスなどの炭素材との混合物を1400~1800℃ で熱処理する「シリカ還元炭化法」により合成されて いるが、生成物の純度や微細粒子を得ることの困難さ など問題を抱えている。気相合成法もあるがコストが 高いので、工業用粉末材料の合成には向かない。この ため、SiとCを含む有機物の前駆体を作製してこれを 熱処理するという方法が研究されているが、コスト、 プロセスの煩雑さなど多くの解決すべき課題があり、 SiC 繊維など付加価値の高いものの製造を除くと広く 実用化されていない。本研究では、膨張黒鉛が自重の 数十倍の油性液体を収着できることに着目して、この 空隙に液状有機ケイ素化合物を収着したのち重合した ものを前駆体とし、それを熱処理することにより β-SiCを合成する。この方法では、膨張黒鉛のミクロ
空隙を反応場に利用すると同時に,空隙を形成する黒 鉛層壁が還元剤として作用するため,大気中での低温 熱処理と不活性雰囲気における高温熱処理以外の特別 な過程を必要とせずにサブミクロン級のβ-SiC微粉末 が得られる。また,原材料の入手が容易で,且つ安価 である。したがって,工業的に実施できる方法へ展開 できる可能性があるが,現在の問題点は,前駆体を調 製する際に用いる有機溶媒の環境負荷のより少ないも のへの変更,より低温での合成条件の探索,収率の改 善,および,得られた粒子のさらなる微粒子化である。

#### 研究成果の概要

シリコンオイルなどの通常の液状有機ケイ素化合物 は膨張黒鉛(以下EGと略す)に多量に収着されるが、 揮発しやすく、1000℃程度の温度で熱分解後に残留す るものはほとんど無い。そこで、われわれは、低分子 量の液状シリコーンをEGに収着した後、触媒により 大気中で熱硬化するという方法を採用した。用いた原 料は、ビニル基を持つ環状の  $\{CH_3(CH=CH_2)SiO\}_n$  (n= 3~7,信越化学製VC-4)とSi-H基を持つ鎖状の  $(CH_3)_3SiO-\{CH_3(H)SiO\}_mSi(CH_3)_3$  (m = 20,信越化学 製KF-99B)である。これらは、理想的には

$$\equiv Si - CH = CH_2 + \equiv Si - H \rightarrow$$
  
$$\equiv Si - CH_2 - CH_2 - Si \equiv$$
 (1)

という反応式で、シルエチレン結合を形成して硬化す る(ここで,Si≡という記号は3重結合ではなくその 先の結合基を省略したものである)。工業用原料を使 用していることから厳密ではないが、VC-4:KF-99B =43g:31gで上の(1)式をほぼ満足する。これらと, 0.5mass% Ptを含む市販の触媒および重合制御剤それ ぞれ0.5gを約100cm<sup>3</sup>の有機溶媒に溶解し,4.4gのEG(平 均粒径130 µm, 嵩密度 6 kg m<sup>-3</sup>)を投入して収着した。 EGの嵩密度が非常に小さく、ビーカー規模では実験 を容易にするためにある程度の溶液量を必要とするの で溶媒を用いたが本質的に必要なものではない。当初 はトルエンなどを用いたが、有害なので他の溶媒を検 討した結果、低沸点シリコンオイルが適当であること を見出し、以後はこれを使用している。また、調製量 を増やすことによって溶媒を使用せずに前駆体を調製 できることがわかり,工業的に実施する場合には有利 である。結果についてはのちに述べる。収着は速やか に進行するので、これを、真空乾燥あるいは大気中50 ℃で一昼夜放置した後,200℃,5h~300℃,1hの条件 で加熱硬化したものを前駆体とした。前駆体は、調製 の際の造粒効果により数mm程度の黒色のフレーク状 であるが、脆く容易に微粒化する。

二つの典型的な前駆体(調製法は図の説明を参照) をアルゴン気流中で熱処理した際の質量変化をFig. 1 に示す。熱分解はいずれも500℃付近から始まり,800 ℃付近から定常状態になる(Fig. 1(a))。1000℃で1



Fig. 1 Thermal decomposition curves of the precursor C1 (solid line; dried in a vacuum oven at 100°C for 1 h followed by curing at 300°C for 1 h in air) and D3 (dashed line; overnight aging at 50°C followed by curing at 200°C for 1 h both in air). (a) TG curves at 400 Kh<sup>-1</sup> and (b) after keeping for 1 h at each temperature, both in Ar.



Fig. 2 XRD patterns of the products from the precursor D3 by 1 h treatment. Indices are of  $\beta$ -SiC.

h保持しても熱分解はほとんど進まず、この状態は 1300℃まで続く(Fig. 1(b))。前駆体C1からの1300 ℃生成物の組成はC: 21, Si: 43, O: 33, H<0.5(mass%) であり、固体核磁気共鳴法(MAS-NMR)およびX 線回折 (XRD) による分析ではEG以外にSi-C-Oガラ ス状化合物と無定型のSiO2が含まれていた。この温度 を超えると再び熱分解が始まり(Fig. 1(b)), これに 対応して、例えばD3の場合、Fig. 2のようなXRDパタ ーンが得られて、質量変化はβ-SiCの生成に対応して いることがわかる。結晶性の良いβ-SiCは1550℃以上 で生成しており、1600℃,1 hの処理ではどの前駆体を 用いてもFig. 2の1600℃と同じ回折パターンになっ た。この条件の生成物の酸素分析値は0.6%以下であり、 また遊離炭素は平均0.6%であった。MAS-NMRによ る分析でも1600℃生成物が非常に結晶性の良いSiCで あることを示し、また、プロトンがほとんど含まれて いないことも明らかとなった。また、1500℃でも5h 処理すると1600℃.1 h処理と同等の物が得られるの で、この付近の条件では処理温度と処理時間は相補的 なパラメーターであるといえる。1600℃, 1 hの収率は



- 1 µm

**Fig. 3** SEM photographs of the product from D3 by (a) 1500°C, 1 h, (b) 1500°C, 5 h, (c) 1550°C, 1 h, and (d) 1600°C, 1 h treatment.

34~41%と前駆体の調製法によってかなり変化し,全体的な傾向として,前駆体調製時の硬化温度が低く時間が短いほど最終収率は高くなる(Fig. 1,1500℃以上を参照)ことがわかったが,途中の段階では逆転しており,この理由についてはさらに系統的な検討が必要である。

前駆体D3からの生成物のSEM写真をFig. 3に示す。 1500℃,1h(Fig. 3(a))ではフレーク状黒鉛の断片が 見えるが、5h処理(Fig. 3(b))すると $\beta$ -SiCの粒子 のみになることがわかる。1550℃,1h(Fig. 3(c))で もごく僅かに黒鉛の断片が残るが1600℃,1h(Fig. 3(d))でやはり微粒子状の $\beta$ -SiCが得られる。この結 果は上述の構造・組成等の検討結果と良く対応する。 Fig. 3 (b)および(d)の粒子はマイクロメーターサイズ に見えるものもあるがこれは焼結ではなく単に凝集し ているためであり、超音波分散後にレーザー粒度分布 計で測定すると、一次粒子の平均粒径は200~300nm であった。

粒径をさらに小さくすることを目的として二つの方 法を検討した。まず、合成した前駆体を熱処理する前 に乳鉢で粉砕した。その粒度については測定していな いが、粉砕処理した前駆体D1 (大気中50℃で1昼夜 放置後300℃で1h熱硬化)からは、1600℃、1h処理で Fig.4のような粒度分布の $\beta$ -SiCが得られた。累積分 布曲線から、55nm (10%)、82nm (50%)、186nm (90 %)となり、この方法は確かに微粒化に効果がある。 もう一つの方法として、原料の一方である鎖状の (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO{CH<sub>3</sub>(H)SiO{mSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (m = 20, KF-99B) を(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (m = 20, KF-99B)



Fig. 4 Size distribution of  $\beta$ -SiC particles formed from Dl by 1 h treatment at 1600°C.

ともに化学処理してm = 10に短縮したものを用い,上 記と同様にVC-4と硬化した。これによって得た前駆 体D3/2(調製法はFig. 1のD3と同じ)を1600 $^{\circ}$ ,1h 処理したところ,Fig. 5のようにD3(Fig. 3(d))よ りさらに小さな粒子が得られた。Fig. 6(a)に示した



Fig. 5 SEM photographs of 1600°C, 1 h product from D3/2. Upper bar is  $1 \mu$  m and lower bar is 100 nm.



Fig. 6 XRD patterns of 1600°C, 1 h product from (a) D3/2, (b) D3/2 prepared without solvent, and (c) D3 prepared without solvent. All peaks are assigned to β-SiC.



- 1 µm except for (f)
- Fig. 7 SEM photographs of (a) precursor Cl (*cf.* Fig. 1), the product from Cl by (b) 1000°C, 1 h, (c) 1300°C, 1 h, (d) 1600°C, 1 h, and (e) (f) 1300°C, 1 h product from C 1 T (the same procedure with C 1 but toluene was used as a solvent).

ように, XRDの結果から結晶性にも問題はなく, また, 収率も**Fig.** 1のD3と同等であった。

工業プロセスとしては、前駆体の調製において溶媒 を使用しない方が有利である。そこで、シリコンオイ ルを使わずにD3/2タイプの前駆体の調製を試みた。 D3/2の場合、原料シリコーンの粘性が下がることも あって、撹拌しながらEGを徐々に加えることにより、 少量のシリコーンにも規定量のEGを加えることが可 能であった。そこで、同様の方法でD3タイプの調製 も試みたところ、問題なく調製できることがわかった。 最も危惧された点は、シリコーンが十分収着しないむ らのある前駆体の生成であったが、1600℃、1 h処理 したところ、Fig. 6(b)および(c)に示したように、 XRDパターンにはEGのピークは現れず、生成物の結 晶性や粒子径も他の前駆体と同等であった。したがっ て,やや時間はかかるものの溶媒を使用せずに前駆体 を調製することは可能である。

上述のように、前駆体を熱分解するのみでサブマイ クロメーター級の微粒子が生成する理由は以下のよう に考えられる。まず、EGを加えずにシリコーンを同 じ方法で硬化して1600℃で1h処理すると、XRDでは Fig. 2とまったく同じパターンの結晶性の良いβ-SiC になるが、塊状となり微粒子は得られない。したがっ て、熱分解のみによる微粒子化には前駆体の形状が大 きな役割を果たしていると考えられる。Fig. 7(a)に 示したように、ここで用いた前駆体中のシリコーンは サブミクロン程度の薄膜状で均一にEG中の黒鉛層を 覆っている。この状態は1000℃ではほとんど変化しな い(Fig. 7(b))が1300℃付近から膜状のものがEGの 黒鉛層に張り付いたまま熱分解するとともに微粒子化 する (Fig. 7(c))。この中間体微粒子のサイズは数 100nmまたはそれ以下で、前述のように無定型のSiO<sub>2</sub> を僅かに含むSi-C-O化合物であり、それらが還元さ れることにより徐々にβ-SiCへ転換して1600℃で最終 的にFig. 7(d)のようになる。Fig. 7(c)では微粒子化 があまり明瞭には見えないかもしれないが、溶媒とし てトルエンを用いC1と同じ手順で調製した前駆体 C1Tでは、1300℃でFig. 7(e)(f)のようなEGの黒鉛層 上に良く分散した微粒子状の前駆体になった。黒鉛層 が還元剤として働き始めるのは1400℃以上であり、 Fig. 7(e)(f)のような微粒子の合体は物理的に起きに くい。微粒子がほぼ炭化物になった後は、結晶化が進 む1500~1600℃程度でも焼結がおきにくいので微粒子 状β-SiCが得られたものと考えられる。原料として鎖 長の短いシリコーンを使った方が最終生成物の粒度が 小さくなるのは、熱硬化後のシリコーンの架橋度が低 くなるため、最初に形成される皮膜状前駆体が相対的 に薄くなるためではないかと推定される。

以上をまとめると、本研究のプロセスにおける膨張 黒鉛の役割は二つあり、一つは微粒子状の前駆体を与 える反応場としての役割であり、もう一つは高温にお ける還元剤としての役割である。前者が重要であるこ とは言うまでもない。本プロセスでは大気中でのシリ コーンの低温重合による前駆体の調製と不活性雰囲気 における前駆体の高温熱処理以外の特別な過程を必要 とせずにサブミクロン級のβ-SiC 微粉末が得られる。 原材料の膨張黒鉛はkg当り300~500円、低分子量シ リコーンも500~800円程度と安価である。したがって、 工業的に実施できる方法へ展開できる可能性がある。

#### 今後の研究の見通し

本研究においては,前駆体を調製する際の溶媒を無 害なシリコンオイルに置き換えることが可能であるこ とを見出し,さらに,バッチ規模を大きくすれば,溶

媒無しでの前駆体の調製が技術的に可能であることも 明らかにした。β-SiCの収率は、前駆体のシリコーン をまず低温でエージンクしたのち、なるべく低い温度 で短時間硬化した方が高くなることがわかり、現在、 最高41%という値を得ている。しかし、理論的にはこ の数値はまだ低く、シリコーンの利用率を上げるため の検討が必要である。現在の知見を背景とした方向で の検討によりある程度まで収率を上げることは可能で あると推測されるが、熱処理プロセスの温度プロファ イルの検討など全く別のアプローチも必要かもしれな い。生成物の微粒子化を進める方法として、本研究で は上述の二つの方法を検討し、それなりの効果がある ことを明らかにしたが、おそらく現在のレベルが限界 であると考えられる。そこで,別の方法として,現在 ウレタンフォームをテンプレートとして $\beta$ -SiCのバル ーンを合成し、それを粉砕するという方法を検討して いる。用いるウレタンフォームの気孔率や気孔サイズ が大きく影響するようであるが、非常に薄い膜からな るバルーンの合成に成功し、簡単な粉砕によって微粒 子が得られることも見出している。今後このプロセス の検討を続ける予定である。

#### 発表論文

- H. Konno, T. Kinomura, and M. Aramata: Formation of β-SiC from exfoliated graphite and silicone, *Carbon*, 39, 2381-2383 (2001).
- 2) H. Konno, T. Kinomura, H. Habazaki, and M. Aramata: Synthesis of submicrometer-sized β-SiC particles from the precursors composed of exfoliated graphite and silicone, *Carbon*, 42, 737-744 (2004).
- 3) H. Konno, T. Kinomura, H. Habazaki, and M. Aramata: Formation of oxidation resistant graphite flakes by ultra-thin silicone coating, *Surf. Coatings Technol.*, **194**, 24-30 (2005).

# 機能性セラミックスナノ結晶の創製と微構造制御

Preparation and Microstructure Control of Functional Ceramic Nano-sized Crystals

02120

研究代表者 北海道大学大学院工学研究科 教授 吉 川 信 一 Shinichi Kikkawa

Nano-sized crystals were obtained for both  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$  phosphor and  $Co_2Z$  ferrite  $(Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41})$  GHz noise absorber by the respective gel-combustion reactions, Nitrate aqueous mixtures were gelated by heating in a presence of glycine.  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$  phosphor with crystallite size of 43nm was prepared from the glycine gel ignited at 300°C. For  $Co_2Z$  ferrite preparation, use of Fe(acac)<sub>3</sub> as an iron source was effective to obtain its nanocrystals in lower firing temperature of 1000°C than that in solid state reaction.

#### 研究目的

機能性セラミックスは複数種類の金属元素を含む複 酸化物とすることによって,優れた機能性が実現され てきた。その合成は主として原料となる酸化物や炭酸 塩の混合粉を高温で焼成して反応させる固相法によっ て行われてきた。しかし高い機能性が要求されるよう になるにつれて,複数種類の原料が均一に混合し易く, また微構造制御が比較的容易な液相法が重要になって きている。アルコキシドを用いたゾルーゲル法は有名 であるが,利用できる金属アルコキシドの種類は限ら れるうえに高価なものが多く,多様な複酸化物セラミ ックスを大量に合成するには不適切である。

研究代表者である吉川は,原料金属硝酸塩の混合水 溶液に安価なクエン酸などのゲル化剤を加えてゲルを 得たのちに,低い電気炉温度の中で燃焼させて瞬間的 に高温を得るゲル化燃焼法によって,機能性セラミッ クスのナノサイズ微粉体を合成している。水溶液中で 均一に混合した状態をそのまま保持して酸化物に転換 するために,固相法に比べて極めて低い電気炉温度で 焼成できる省エネルギーな合成プロセスである。クエ ン酸などの配位子によって複数種類の金属イオンが配 位高分子を構成してゲルになる。さらに硝酸塩が酸化 剤として作用し、クエン酸などの配位子は燃料として も作用するために燃焼反応が起こる。ITOに代わる安 価な透明導電体として期待されている(ZnO)<sub>m</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を 燃焼合成すると、グリシンを配位子および燃料として 添加した場合にはm=3の結晶相が単一相として得られ た<sup>1)</sup>。既知の相図から推定すると、この燃焼反応によ って1260℃以上の反応温度を達成したと考えられる。 得られた粉体はふわふわした嵩高い微粉体である。電 子顕微鏡で観察すると100nm程度の直径をもつ六角板 状の自形が現れたナノ結晶であるが、六角形の稜で互 いに焼結して凝集している。

パソコンを始めとする様々な機器から発生するノイ ズ対策用の電波吸収体としてのフェライトや,薄型デ ィスプレイとして進展著しいプラズマおよび電界放射 型ディスプレイ用の蛍光体では,これらを塗布材料と するための形態を制御した微粉体が求められている。 本研究ではゲル化燃焼合成法を発展させて,これらの 複金属酸化物系セラミックスの合成に適用した。この 際の燃焼プロセスを工夫することによって,得られる 微粉体の構造を制御した高機能なセラミックスナノ結 晶を得ることを研究目的とした。 

#### 研究成果の概要

### 真空紫外光励起用赤色蛍光体(Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微結 晶のゲル化燃焼合成<sup>2)</sup>

プラズマおよび電界放射型の薄型ディスプレーが, 情報端末などに急速に用いられるようになっている。 これらの短波長励起において,高効率な発光をする蛍 光体微粒子の生成が求められている。赤色蛍光体とし て重要な(Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粉体をゲル化燃焼合成法に よって合成し,その物性を調べた結果を報告する。

#### 1.1 研究方法

Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O(和光純薬製99.9%)およびEu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・ 5H<sub>2</sub>O(Aldrich製99.9%)を95:5のモル比になるよう に、それぞれ秤量した。これら硝酸塩の合計モル数の 1~3倍量に当たるグリシン(和光純薬製特級)を秤 量し、アルミナ製B2型ルツボ中で蒸留水50cm<sup>3</sup>にゲ ル化剤兼燃料として加えて溶解した。先に秤量した硝 酸塩を加え、透明な溶液を得た。この混合水溶液をホ ットプレート上で攪拌しながら加熱し、粘性が高くな った時点で濃縮を停止した。その粘稠なゲルをルツボ ごと300℃に保ったマッフル炉中に1時間保持して燃 焼させて、生成物を得た。

#### 1.2 研究結果

グリシン/硝酸塩モル比が2.5倍以上の場合には, 燃 焼反応は比較的穏やかであった。ルツボ中のゲルが表 面から順次燃焼したのか,円盤が積層した柱状の形態 をもつ多孔質な灰色の生成物が,ルツボから上に向か って伸びていた。図1の粉末X線回折図に示すように (Y<sub>095</sub>Eu<sub>005</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の単一相ではあるが,結晶性は良くな かった。グリシン量が過剰で不完全燃焼し,アモルフ ァスな炭素がかなり残ったと思われる。グリシン/硝 酸塩モル比が2倍以下の場合には,激しい爆発反応が 起きて,白色の生成物がルツボから飛散した。図1か ら判るようにグリシン/硝酸塩モル比が1.75倍と1.5倍 の場合に生成物の結晶性が最も高かった。その結晶子 径は43nmの微結晶であった。

分光蛍光光度計FP-6200(日本分光製)により, 150WのXeランプを光源として発光スペクトルを測定 した。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Euの励起スペクトルのピークは,  $\lambda$ =240nm付近にある。しかしこの励起波長では発光 強度が強すぎるので励起波長は $\lambda$ =280nmとし,商用 サンプルと比較して測定した。図2に示すように,グ リシン/硝酸塩モル比が1.75倍と1.5倍の場合に最も発 光強度が強かった。その発光強度は1400℃で20時間, 固相反応した生成物の場合とほぼ同程度であり,X線 回折での結晶性も類似していた。

CA熱電対および放射温度計いずれでも正確な燃焼 温度を測定できなかったが,1.5倍付近で燃焼時に到 達する温度が最も高くなった。1400℃の固相反応生成 物と発光強度及び結晶性が類似していたところから,



図1 グリシン/硝酸塩モル比を変化させた燃焼反応生成物の粉末X線回折図 (左軸:グリシン/硝酸塩モル比,右軸:結晶子径)





1400℃程度の燃焼温度が得られたと思われる。

グリシン/硝酸塩モル比1.75倍の生成物を粉砕せず にSEMによって形態観察した。爆発時にゲルからH<sub>2</sub>O やCO<sub>2</sub>などのガスが急激に発生するために,既に (Y<sub>095</sub>Eu<sub>005</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の単一相が生成しているにも関わらず 図3のような発泡した後が残った形骸となっていた。 その後1200℃まで後焼成したが,発泡した形骸を保っ たまま個々の結晶が粒成長した。

# GHzノイズ吸収用Co<sub>2</sub>Zフェライトナノ結 晶のゲル化燃焼合成<sup>3)</sup>

携帯電話やパソコンを始めとした電子機器が高性能 化するに伴って、それらから発せられるノイズは益々



図3 グリシン/硝酸塩=1.75, 300℃で燃焼反応させ た生成物の表面組織

高周波化しGH z 帯にまで及んでいる。MHz帯の電波 吸収に用いられてきたNi-Znなどのフェライトにはス ネーク限界があり、GHzノイズ吸収体として形状異方 性が高いフェロックスプラナー型のフェライトが注目 されている。フェロックスプラナー型の中でもGHzノ イズ吸収体として最も注目されているCo<sub>2</sub>Zフェライ ト(Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>)微粉体をゲル化燃焼合成法によっ て合成できたので報告する。

#### 2.1 研究方法

合成法1では、アルミナ製B2型ルツボ中で、 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>0.00125モル、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O0.00083モル およびFe(acac)<sub>3</sub>0.01モルを、0.02モル濃度のクエン酸 水溶液50cm<sup>3</sup>に溶かした。そののちホットプレート上 で攪拌しながら加熱してゲルを得た。その粘稠なゲル をルツボごと150~200℃に保ったマッフル炉中に入 れ、1時間保持して燃焼させて、仮焼生成物を得た。 さらに500~1200℃の各温度にて1時間本焼して最終 生成物を得た。合成法2では、様々な量の硝酸アンモ ニウムを酸化剤として添加した。また合成法3では、 クエン酸の代わりにグリシンをゲル化剤兼燃料として 用いた。

#### 2.2 研究結果

クエン酸をゲル化剤兼燃料とした合成法1では,ゲ ルを燃焼させて得た仮焼生成物は,図4(a)に示すよ うに低結晶性のCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とBa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の混合物であっ た。酸化剤として硝酸アンモニウムを添加した合成法



図4 ゲルを燃焼させて得た仮焼生成物のXRD図

2では、図4(b)に示すようにこれらの結晶性がわず かに向上したのみであった。グリシンを用いた合成法 3では、図4(c)に示すように結晶性が向上した CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と微量のBaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の混合物であった。さらに 低回折角度領域には面間隔0.681nm, 0.525nm, 0.465nmに未知相による回折線が見られた。これらの 仮焼生成物について示差熱重量分析すると、合成法1 と2では570℃付近にBa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の分解を伴う融解が見 られた。しかし合成法3の仮焼生成物では、既報<sup>1)</sup>で 明らかになっているように、グリシンの場合に燃焼時 の到達温度がより高いことを反映して、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>は 燃焼時に既に分解してしまっていた。

これらの仮焼生成物を,1200℃までの各温度で本焼 成した。1000℃で本焼成すると合成法1では、図5(a) に示すように本研究で目的としたCo<sub>2</sub>Zフェライトが CoY(BaCoFe<sub>6</sub>O<sub>11</sub>),BaM(BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)フェライトおよ びBaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>との混合物として生成した。合成法2では 図5(b)に示すようにCoY,BaMおよびBaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の混合 物であった。しかし合成法3では図5(c)に示すよう に、回折線の線幅は広いものの、Co<sub>2</sub>Zフェライトの 単一相が生成した。固相反応ではBaM、CoY、Co<sub>2</sub>Z フェライトはそれぞれ800℃,1100℃、1300℃で単一 相が生成することが知られている。本研究では1000℃ で本焼成しても既にCo<sub>2</sub>Zフェライトが得られ、焼成 温度が低いために粒成長が抑制されて微結晶として生 成した。仮焼生成物に混在していた未知相の回折線は



図5 1000℃で本焼成した仮焼生成物のXRD図

Co<sub>2</sub>Zフェライトの0.653nm, 0.500nm, 0.458nmと近接 しており, この未知相がCo<sub>2</sub>Zフェライトの低温生成 に寄与した可能性もある。

X線回折線の線幅からシェラー式によって算出した Co<sub>2</sub>Zフェライトの結晶子径は42nmであった。しかし 走査型電子顕微鏡で生成粉を観察すると、厚さ約 200nmの板状結晶が1~3µm程度に凝集した様子が 観察された。振動試料型磁力計で磁気特性を測定する と、クエン酸およびグリシンをゲル化剤兼燃料として 用いたいずれの場合も、生成物が微結晶であることを 反映して飽和磁化値は45~47emu/gと理論値の90%程 度であった。また保磁力の値は、それぞれ0.25kOeお よび0.59~0.90kOeとわずかに異なっていた。

### 今後の研究の見通し

赤色蛍光体(Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ結晶はまだ輝度が十 分ではない。そこで様々なリチウム塩をフラックスと して共存させてゲル化燃焼合成を行い,ナノ結晶表面 の結晶性を向上することによって改善を図りたい。ま たGHzノイズ吸収用Co<sub>2</sub>Zフェライトナノ結晶につい ては電波吸収特性を測定し,蛍光体も併せてナノ結晶 の分散性を高める手法を開発することによって,塗布 型機能性ナノ結晶としての応用が広がると考えられ る。

#### 引用文献

- 1) S.Kikkawa, S.Hosokawa and H.Ogawa, Preparation of transparent conductive  $({\rm ZnO})_m {\rm In}_2 O_3$  fine powder by gel-combustion reaction J.Amer.Ceram.Soc., in press.
- 2 ) T.Takeda, D.Koshiba and S.Kikkawa, Gel combustion synthesis and luminescence property of  $Y_2O_3{:}Eu,\ J.$  Ceram. Soc. Jpn., 112, S927-929 (2004).
- 3) S.Kikkawa, D.Kubo and T.Takeda, Preparation of  $Co_2Z$ -ferrite fine powder by gel-combustion, J.Ceram. Soc. Jpn., 112, S119-121 (2004).

# 新規リチウムイオン伝導性個体電解質の開発

Development of Lithium-ion Conductive Solid Electrolytes

02121

研究代表者 静岡大学工学部 助手 富 田 靖 正 Yasumasa Tomita

Lithium-ion Conductive Solid Electrolytes have attracted the particular interest for possible applications as solid electrolyte of lithium ion secondary batteries and many studies for them have been carried out. In recent years, the crystal structures, the ionic conductivity and the dynamics of component ions for a series of compounds MBr-m' Br<sub>3</sub> (M=Li, Cu, Ag; M'=Al, Ga, In) was investigated and it was found that Li<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub> is a good lithium ion conductor with high ionic conductivity,  $\alpha \sim 10^{-3}$  Scm<sup>-1</sup>, at 330 K. Because this solid electrolyte, Li<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub> shows such high conductivity only at high temperature phase, I tried to dope this compound with another element to improve its ionic conductivity in this study. In  $Li_3InBr_6$  doped with divalent cations (M=Mg, Ca, and Ba), the conductivity decreased with x unfortunately, accompanied by a broadening of the  $^{115}$ In NMR spectra. In  $Li_{3-2x}Sr_xInBr_6(x \le 0.7)$ , the conductivity of high temperature phase also decreased with an increase of x but LiSrInBr<sub>6</sub> show almost the same conductivity to Li<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub>. The conductivity of the low temperature phase in  $Li_{3-2x}Mg_xInBr_6(x \le 0.4)$  increased with x. On the other hand, in the case of the compounds doped with CI ion,  $Li_3InBr_{6-x}Cl_x$ , phase transition temperature lowered in the compound of x = 3 and the high ionic conduction phase is stable under the room temperature. Furthermore, the value of the ionic conductivity of the Li<sub>3</sub>InBr<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> was almost equal to the original Li<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub>.

研究目的

本研究の目的は、リチウムイオンを電荷担体とする 低抵抗の固体電解質の開発である。固体電解質は一般 に、結晶中で陽・陰どちらかのイオンのみが可動であ り、選択的イオン移動による電気伝導性を示す。電荷 担体が銅イオンあるいは銀イオンであるような固体電 解質は、固体状態でありながら、室温において溶液と 同等の抵抗値を示すものが存在する。しかし、電荷担 体がリチウムイオンの場合、最も抵抗が低いもので 100~1000Ωcm程度であり、長い間研究が続けられて いるが銅・銀イオンの固体電解質には遠く及ばない。 通常,1000Ωcm以下の抵抗を示す固体電解質を超イ オン伝導体と呼ぶが,室温におけるリチウムイオン伝 導体に関しては超イオン伝導体となるものさえ数少な い。申請者の冨田は,そのリチウムイオン伝導性の超 イオン伝導体を発見した一人であり,数種類の誘導体 の合成により,新たなイオン伝導体の発見に至ってい る。このときに得たデータを元にして,溶液と同等の 低抵抗値を示す固体電解質の合成を目指している。

この研究は、これまで申請者が行ってきたリチウム・銅・銀イオン伝導性固体電解質の研究から派生したものであり、独自に研究を行ってきたものであるが、 特徴として、カチオンが動く固体電解質でありながら アニオンの動きを注視し物性を調べることにより,超 イオン伝導性を示す固体電解質を開発できたというこ とがある。銅あるいは銀イオンで発見されているだけ の物性がリチウムでは見られていない原因をそこから 明らかにしている。主として異種イオンのドーピング を行っていき,その結果現れる物性の変化を詳細に検 討しさらに新しい化合物の探索へつなげる。今回の研 究計画以前に行ったアルカリ金属,アルカリ土類金属 の部分ドープでは、ドープ量と低温での伝導性の変化、 およびイオン半径と高温相での伝導性の変化に関連が 見られており,複合ドープによる化合物合成を行って いき,新規リチウムイオン伝導性固体電解質を開発す る。

リチウムイオン伝導性固体電解質は,特にリチウム イオン二次電池の電解質材料として期待されている。 リチウムイオン二次電池は,高電圧・高エネルギー密 度特性をもつことから,小型電子機器の電源として広 く普及しているが,電解質には有機電解液やポリマー 電解質が使用されており,イオン伝導性・耐熱性・出 力電流密度が低いことが問題となっている。本研究で 開発した低抵抗リチウムイオン伝導性固体電解質を用 いることができれば,将来的に電気自動車など安全・ 環境面が特に重要視される分野で有用な材料となる。

準備実験の段階で,リチウムイオン伝導度において 少なくとも世界最高の値を持つ化合物の開発に目処が ついているが,最終的には,幾多の研究者が30年以上 の歳月をかけても見つかっていない。溶液と同程度の 抵抗値を示すリチウムイオン伝導性固体電解質を開発 することが目的である。研究分野としては発展を望ま れつつもいまだ発展途上にある分野において、本研究 はブレイクスルーとなることが期待される課題であ る。

#### 研究成果の概要

リチウムイオン二次電池は,高電圧・高エネルギー 密度特性をもつことから,小型電子機器の電源として 広く普及している。現在,リチウムイオン二次電池の 電解質には,有機電解液やポリマー電解質が使用され ているが,イオン伝導性・耐熱性・出力電流密度が低 いことが問題となっている。リチウムイオンを電荷担 体とする無機固体電解質は,これらの問題を解決でき る可能性があるが,現段階では,イオン伝導性が大き く且つ電気化学的に安定な化合物が発見されていな い。これは,固体電解質の合成法における設計指針が 確立していないことに一因がある。

本研究では、リチウムイオンを電荷担体とする超イ オン伝導体を開発し、その化合物の薄膜作成、全国体 二次電池への応用を目的としている。まずは、室温よ りやや高温側で高リチウムイオン伝導相となる Li<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub>に対して、元素置換を行うことによる伝導性 の変化を調べ、高イオン伝導性を持つ化合物の開発を 行なった。

原料として, LiBr, InBr<sub>3</sub>, MBr<sub>2</sub> (M=Mg, Sr, Ca, Ba), LiCl, M'Br<sub>3</sub> (M'=Fe等)を用い, 化学量論比に 混合・石英管に封管した後, 200℃で一週間焼成した。 試料は, すべてグローブボックスを用い, Ar雰囲気 下で扱った。合成した試料は粉末X線回折測定にて同



図1 室温における (a) Li<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub>, Li<sub>2</sub>M<sub>0.5</sub>InBr<sub>6</sub>, Li<sub>3</sub>InBr<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> (M=Ca, Sr, BA)のXRDパターンと (b) Li<sub>3</sub>InBr<sub>6-x</sub>Cl<sub>x</sub>の単体格子体積の x 依存性

定し,それらの交流伝導度はLCRメータを用いて,複 素インピーダンス法によって求めた。

合成した粉体のXRD測定より、Li<sub>3-2x</sub>M<sub>x</sub>InBr<sub>6</sub> (M=Mg, Ca, Sr; x=0.01 $\sim$ 1), Li<sub>3</sub>InBr<sub>6-x</sub>Cl<sub>x</sub> (x=0.01) ~6) については固溶体となっていること存在が確認 できたが、Li<sub>3-2x</sub>Ba<sub>x</sub>InBr<sub>6</sub>においてはBaBr<sub>2</sub>の回折ピー クがあり、目的化合物のピークシフトも無かったこと から固溶体が形成されていないことが分かった。Liと Baのイオン半径が大きく違うため、固溶できなかっ たものと考えられる。図1にそれらのXRDパターン を示す。Ca, Sr置換の化合物において、イオン半径か ら予想されたとおり, 置換量の増加と共に格子定数が 一様に増大した。また、Li<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub>は314Kにて高温相(高 イオン伝導相)へ相転移するが、粉末X線回折の温度 変化の測定では、その相転移においてパターンの劇的 な変化は生じておらず、XRDパターンへの影響が少な いLiサイトにおける対称性が良くなったことが明らか となった。この対称性の向上が高イオン伝導性に寄与 していると考えられる。Cl置換では、BrイオンとClイオ ン半径の違いから、予想通り置換量と共に格子定数が 減少した。しかし、図1(b) に示すようにLi<sub>3</sub>InBr<sub>6-x</sub>Cl<sub>x</sub> の格子体積の置換量依存性において、x=3のところ で減少の傾向が変化していた。Xが0から6まで一様 に全率固溶体を形成するならば、この変化も一様にな



**図 2** Li<sub>3-2x</sub>M<sub>x</sub>InBr<sub>6</sub> (x=0.5, 1.0 と Li<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub>) における 交流伝導度の温度変化

るはずである。この組成における結晶構造の精密化は できていないが、Li<sub>3</sub>InBr<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>の結晶相が存在しており、 その前後で固溶体となっていると考えられる。

合成した化合物Li3-2xInBr6とLi3InBr6の交流伝導度の 測定結果を図2に示す。図2(a)にあるように, Li<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub>は室温付近に相転移があり、高温相で高リチ ウムイオン伝導性を示す。Ca化合物では、置換量の 増加に伴い伝導度が僅かに減少しており、置換による 伝導度の増加は見られなかった。高イオン伝導相への 相転移温度が380K付近にまで上昇し、高温相の安定 化への寄与もなかった。Sr化合物においては、x>0.7 では伝導度が増加しており, x=1においては, Li<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub>とほぼ同等の値になった。それ以上の置換で は、伝導度は再び減少に転じた。XRDの結果から、 Sr>0.7の化合物においては、異なる結晶形となり、そ れによって伝導度が上昇したものと考えられる。Ba 化合物では、伝導度はBa量の増加と共に単調に減少 したが、図2(b) に示されるように、x=0.5においての み相転移が消失し,低温まで高イオン伝導相が安定に 存在しているのが確認できた。イオン伝導体の微粒子 表面への分散効果が相転移消失の一因になっているの ではないかと考えている。

図3に,塩化物イオン置換化合物の伝導度の温度依存性を示す。全ての組成において温度の上昇と共に伝



図3 Li<sub>3</sub>InBr<sub>6-x</sub>Cl<sub>x</sub>における交流伝導度の温度変化

導度は増加していた。x<4においては,相転移温度 を境に高温側で伝導度が急増し,高イオン伝導相へ相 転移することが確認できた。置換量と伝導度の関係を 見ると,x=3の付近で高温相の伝導度が最も大きく なっていた。また,相転移温度もx=3~3.5の化合物 において285K付近まで下がっており,これらの組成 において高温相が室温で安定に存在することが確認で きた。XRDの結果と共に考えると,結晶中のBrイオ ンとClイオンの位置が無秩序ではなく,規則的に配列 することによってLiイオンの伝導パスがイオン伝導に 有利になり,且つ高温相の安定化が生じたと考えられ る。今後,構造の精密化を行なうことによって明らか にしていく。

高い伝導性を持つリチウムイオン伝導性固体電解質の開発を目指して研究を行い、Li<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub>を母体として、 各元素を置換することで伝導性の変化が生じ、特に塩 化物イオンへの置換では、高イオン伝導相の低温安定 化など、Liイオン伝導性を改善することができている。 また、粉末X線回折・固体NMR測定とその結果の解 析から、格子全体の収縮・膨張が伝導性に影響を与え ているようにも見えるが、InBr<sub>6</sub><sup>3-</sup>アニオンの歪みが伝 導性の低下を引き起こす一方、アニオンサイトの無秩 序配列が伝導種であるLiイオンのディスオーダーを促 進させることにより、リチウムイオン伝導性が向上し ていると結論付けられる。

#### 今後の研究の見通し

様々な置換化合物の合成によって,高イオン伝導性 の発現とその温度の低温化を行なうことができてお り、今後は現在と同様の合成から、更なる伝導性の向 上を目指す。伝導性の向上には、アニオン部分の置換 が効果的であることが分かっており、最近の結果から すると、InとBrを置換することにより、数年内に現 在よりも数10倍の性能向上が実現できるであろう。相 転移機構の解明と、結晶格子の制御、Liイオン周りの 秩序構造の構築と対称性の制御などが高リチウムイオ ン伝導性の実現の鍵と考えられる。

高リチウムイオン伝導性固体電解質は,特に応用に 向けた研究が注目されるが,これまでで最も高いリチ ウムイオン伝導性を実現し,その機構を明らかにする ことは学術的にも非常に重要である。よって,構成元 素の置換により,物性がどのように影響を受け,その 原因の特定,因果関係の解明を行なうことが必要とな る。本研究もその部分に多くの時間をあてており、こ の研究を引き続き行なうことで、結晶構造や構成元素 とLiイオン伝導性の向上との関係を明らかにできるこ とが期待される。

同時にこの試料の薄膜作成も行なっており,多種類 の元素への置換に効果的な手法であるコンビナトリア ルケミストリーを導入することができれば,研究の進 展具合は一気に加速するであろう。薄膜作成条件はあ る程度整ってきていることから,今後,まずは,その 手法導入のための装置作製を行なう必要がある。

さらに、この助成期間後に行なった新たな研究により、二次電池の電解質として機能することも確認し、 これからは、応用にむけて、全固体リチウムイオン二 次電池の作製を行なうことで、市販の電池の信頼性と 安全性を向上できる。電池の製品化が可能になるとす れば、10年くらい後であろうと予想している。

#### 本助成金による主な発表論文・著者名

- Y. Tomita, H. Matsushita, K. Kobayashi, K. Yamada and T. Okuda, Ionic Conductivity of Li<sub>3-2x</sub>M<sub>x</sub>InBr<sub>6</sub> (M=Mg, Ca, Sr, Ba) studied by Magnetic resonance *So/id State Ionics*, **174**, 35-39 (2004).
- 2) Y. Tomita, H. Matsushita, K. Kobayashi, H. Yamada and T. Okuda, Li Ion Conductivity of Solid Electrolyte, Li3-2XMxInBr6 (M=Ca, Sr and Ba) *Electrochemistry*, 71, 1129-1131 (2003).
- 3) Y. Tomita, H. Matsushita, K. Kobayashi H. Yamada and T. Okuda, Ionic Conductivity of Li<sub>3-2x</sub>M<sub>x</sub>InBr<sub>6</sub> (M=Mg, Ca, Sr, Ba) studied by Magnetic resonance *Proceedings of the 8th Asian Conference on Solid State Ionics* 985-991 (2004).
- 4) 富田靖正, リチウムイオン伝導性固体電解質の開発, 化学工業, 56(3), 203-207 (2005).

# 粒子濡れ性に起因する乾式比重分離効率低下の改善

# Improvement of FBMS (Fluidized Bed Medium Separation) Efficiency Reduction by Wettability of Particles

02123

研究代表者 岡山大学工学部 助教授 押 谷 潤 Jun Oshitani

It is generally known that the fluidized bed has liquid-like properties such as apparent density and viscosity. When objects are immersed in a fluidized bed, objects of smaller density than apparent density of the fluidized bed float, while those of larger density sink into the fluidized bed. Different density objects can be separated at the top and bottom of the fluidized bed by controlling the apparent density between the object densities. However, when the particles are fluidized by wet air, it will be difficult to make the particles to fluidize stably because of particles aggregation. In this case, FBMS (fluidized bed medium separation) efficiency will be also reduced. In this study, the particles of different wettability are employed to investigate the fluidization stability against the relative humidity of air. The fluidization of hydrophilic particles becomes unstable and the minimum fluidization velocity becomes large with increasing the relative humidity. This would be because particle aggregation caused by high humidity. On the other hand, in the case of hydrophobic particles, the fluidization is stable and the minimum fluidization velocity keeps constant even if the relative humidity is increased. The apparent density of fluidized bed is evaluated by floating and sinking of different density spheres and by measuring the fluidized bed height at different humidity. The apparent density keeps constant against the relative humidity in the case of hydrophobic particles, although it decreases with increasing the relative humidity in the case of hydrophilic particles. By employing hydrophobic particles, the apparent density is not affected by the relative humidity and it means that the FBMS can be carried out at high humidity.

#### 研究目的

固気流動層は、密度や粘度など液体と類似した性質 を持つことが一般的に知られている。固気流動層に物 体を投入すると、固気流動層の見掛け密度よりも密度 の小さい物体は浮揚し、逆に密度の大きい物体は沈降 するため乾式で比重分離が可能である。比重分離の方 法として、比重調整した液体を用いる湿式法が存在す るが、1)廃液処理が必要、2)装置からの液漏れ、3)分 離後の乾燥工程が必要、4)比重調整剤のコスト高とい った問題が生じるため、上述の乾式法が注目を集めて いる。しかし、分離媒体として粒子を用いているため、 粒子群の流動化状態は空気の相対湿度の影響を大きく 受け、特に高湿度下においては粒子表面への水の付着 により粒子同士が凝集し、良好な流動化状態を保つこ とができず物体浮沈にも大きな影響を与える。従って、 高湿度下においても粒子群の流動性が損なわれない粒 子を用いれば、それらの問題を解決できるのではない かと考えられる。そこで本研究では、分離媒体として 用いる粒子表面の濡れ特性(親水性と疎水性)に注目 し、それらの違いが相対湿度変化にどのような影響を 与えるのかについて検討を行った。具体的な研究内容 として,分離媒体に濡れ性の異なる粒子を用い,下部 から送り込む空気の相対湿度変化が流動化状態にどの ような影響を与えるのかについて検討を行うため,圧 カプロファイル測定と固気流動層の見掛け密度測定を 行った。

#### 研究成果の概要

#### 1. 実験装置と流動化粒子

内径15.3cm, 高さ40cmのアクリル円筒管の下部に 開孔率 40.3% (孔径 2 mm, ピッチ 3 mm) のステン レス多孔板2枚で布1枚を挟んだ空気分散板を設置 し、流動層として用いた。流動層内に送り込む空気の 相対湿度の調節は、水による加湿とシリカゲルによる 除湿をコントロールすることで行った。流動化粒子と して親水度の異なる3種類の粒子を用いた。各粒子の 粒径、真密度及びかさ密度を表1に示す。粒子①はガ ラスビーズで,粒子②はその表面を疎水処理したもの, 粒子③は砂の表面を疎水処理したものである。各粒子 の親水度を調べるために、接触角測定を行った。縦70 mm×横40mm×高さ15mmのアクリルケースの中に 各粒子を充填させ、上から水0.6mlを滴下し、一定時 間毎に真横からデジタルカメラで画像を撮り、その画 像から接触角を測定した。測定結果を図1に示す。粒 子①は充填層表面に液滴を形成せず、粒子層は水を瞬



図1 時間と接触角の関係

時に吸収し親水性が高い。一方,粒子②は4時間ほど 充填層表面に液滴が保持されやや疎水性を示し,粒子 ③は12時間経過しても粒子層による水の吸収がほとん ど見られず疎水性の高い粒子と言える。

### 2. 相対湿度変化に伴う粒子流動化の変化

#### 2.1 実験方法

流動層内に粒子を層高10cmとなるように仕込み, 各相対湿度になじませるため10分間ほど激しく流動化 させた。その後,空塔速度 $u_0$ を徐々に下げながら,空 塔速度 $u_0$ と粉体層上部と下部の圧力差である圧力損失  $\Delta P$ を測定した。空塔速度 $u_0$ と圧力損失  $\Delta P$ の関係を 表す圧力プロファイルにおいて,空塔速度 $u_0$ が小さく 圧力損失  $\Delta P$ が空塔速度 $u_0$ に対して比例関係にある場 合は固定層であり,空塔速度 $u_0$ が十分大きく圧力損失  $\Delta P$ が一定である場合は流動層である。そこで圧力プ ロファイルより最小流動化速度 $u_{mf}$ を固定層と流動層 の境目の空塔速度 $u_0$ として求めた。測定は1条件につ き3回ずつ行った。

#### 2.2 実験結果及び考察

粒子①~③において相対湿度を変化させ、圧力プロファイルを測定した結果を図2に示す。また、圧力プロファイルより求めた最小流動化速度 $u_{mf}$ を相対湿度 50%の値 $u_{mf}(50\%)$ で割り補正したものを図3に示す。なお、粒子①~③の相対湿度50%における最小流動化速度 $u_{mf}(50\%)$ を表2に示す。

親水性粒子である粒子①や疎水性があまり高くない 粒子②では、圧力損失が一定である領域(流動層域) が相対湿度の上昇に伴い狭くなり、最小流動化速度が 増加した。これは高湿度下において粒子表面が濡れる ことで、粒子同士が凝集し固定化しやすくなったため だと考えられる。その傾向は特に粒子①において顕著 であり、相対湿度80%では圧力損失が一定の領域が殆 ど見られなかった。よって、粒子全体が流動化してお らず、非常に不均一な流動化状態であると考えられる。 実際に目視による流動化状態の観察において、チャネ

表1 谷粒子の物性(
------------

	Particle size $D_{\rm p}$ [ $\mu$ m]	True density $ ho_{ m p}$ [kg/m³]	Bulk density $ ho_{ extsf{b}}$ [kg/m³]
Particle①	250-300	2490	1530
Particle <sup>2</sup>	250-300	2490	1530
Particle <sup>3</sup>	210-420	2610	1530



リングと呼ばれる層内で空気が抜けやすい流路が様々 なところにあり、その流路から離れた部分の粒子は殆 ど運動しておらず、気泡も不均一に発生している様子

が見られた。一方,疎水性の高い粒子③は相対湿度変 化の影響を受けることなく,いずれの相対湿度におい てもほぼ一致する圧力プロファイルを示した。そのた め最小流動化速度も相対湿度変化の影響を受けること なくほぼ一定の値を示した。以上のことから,粒子表 面が濡れにくい疎水性の高い粒子を用いると,高湿度 下においても粒子同士が凝集せず,固定化状態に近づ くのを防ぐことができ,良好な流動化状態を保つこと が明らかとなった。

# 4対湿度変化に伴う固気流動層の見掛け 密度の変化

固気流動層を用いた乾式比重分離において,その見 掛け密度の制御が重要である。前節で相対湿度により 流動化状態が変化することが明らかとなったことか ら,見掛け密度も変化するのではないかと考えられる。 そこで本節では,様々な密度の球の浮沈から見掛け密 度を求め,相対湿度変化が見掛け密度に及ぼす影響に ついて検討した。また,高湿度下における粒子の凝集 により層の膨張が変化し,そのことが見掛け密度に影 響を及ぼすのではないかと考え流動層の層高の測定も 行った。

#### 3.1 実験方法

流動層内に粒子を層高10cmとなるように仕込み, 各相対湿度になじませるため10分間ほど激しく流動化 させた。その後,空塔速度 $u_0 \ge u_0/u_{mf} = 1.1$ に固定し、 1100~1600kg/m<sup>3</sup>の範囲で10kg/m<sup>3</sup>毎に密度 $\rho_{sn}$ を調 整した球 (D<sub>sp</sub>=37.5mm) を糸で吊るし, 層内に1個 投入した。なお、球の密度は、球が所定重さになるよ うにピンポン球内に粒子を入れることで調整を行っ た。1分後,層底部からの球の上表面高さか。加定し, 式(1)で定義される球の高さh<sub>sp</sub>を得た。ここで、h<sub>tb</sub>は 後で詳しく述べるが、各条件での流動層の平均層高を 表す。 $h_{sp}$ は、 $h'_{sp}=h_{fb}$ 、すなわち球が浮揚する場合を 1.0とし、球が層下部に沈降するほど0.0に近づくよう に定義した。このように得られた $h_{sp}$ を球の密度 $\rho_{sp}$ に 対してプロットすると, ρ<sub>sp</sub>が小さい球は浮揚して  $h_{sp}=1.0$ ,  $\rho_{sp}$ が大きい球は沈降して $h_{sp}=0.0$ となる傾向 を示す。そこで、浮揚した球の中で最も密度の大きい

表2 相対湿度50%における各粒子での最小流動化速度

	Particle①	Particle <sup>(2)</sup>	Particle3
$u_{\mathrm{mf}(50\%)}$ [cm/s]	6.20	6.07	6.87

球の密度を $\rho_{\rm f}$ , 沈降した球の中で最も密度の小さい球 の密度を $\rho_{\rm s}$ とし,式(2)で定義される見掛け密度 $\rho_{\rm fb}$ を 求めた。各条件下で $h_{\rm sp}$ の値を3回求め、 $\rho_{\rm fb}$ の値も併 せてそれらの平均値と標準偏差を求めた。

$$h_{\rm sp} = \frac{1.0}{h_{\rm fb} - D_{\rm sp}} \times \left( h'_{\rm sp} - D_{\rm sp} \right) \tag{1}$$

$$\rho_{\rm fb} = \frac{\rho_{\rm s} - \rho_{\rm f}}{2} \tag{2}$$

一方,流動層の層高から見掛け密度を以下のように 求めた。上と同様に空塔速度 $u_0 \varepsilon u_0 / u_{mf} = 1.1$ に固定し, 式(3)で定義される流動層の層高 $h_{hb} \varepsilon$ 求めた。粒子の 流動化状態では、気泡破裂により層表面が上下に振動 するため、その最高層高 $h_{max}$ と最低層高 $h_{min} \varepsilon$ 目視に より測定し、その平均層高を $h_{fb}$ と定義した。この $h_{fb}$ を用い、式(4)より見掛け密度 $\rho'_{fb} \varepsilon$ 求めた。ここで、  $W_p$ は層内に仕込んだ粒子の総重量、 $D_{fb}$ は流動層カラ ムの内径を表す。

$$h_{\rm fb} = \frac{h_{\rm max} - h_{\rm min}}{2} \tag{3}$$

$$\rho'_{\rm fb} = \frac{W_{\rm p}}{\pi (D_{\rm fb}/2)^2 h_{\rm fb}}$$
(4)

#### 3.2 実験結果及び考察

図4に粒子①~③において相対湿度変化させた場合 の球の密度 ρ<sub>sp</sub>と球の高さh<sub>sp</sub>の関係を示す。また,球 の浮沈から求めた固気流動層の見掛け密度 ρ<sub>fb</sub>を相対 湿度50%の値 ρ<sub>fb</sub>(50%)で割って規格化したものを図5 に示す。なお,粒子①~③の相対湿度50%における固 気流動層の見掛け密度 ρ<sub>fb</sub>(50%)を表3に示す。前節 の最小流動化速度が変化しない条件である粒子①の相 対湿度50~60%,粒子②の相対湿度50~70%,粒子③ の相対湿度50~80%では,球の浮沈も変化することな く相対湿度50~80%では,球の浮沈も変化することな く相対湿度50%の場合と同様の浮沈結果を示した。ま た,浮き沈みせずに層内で漂う球密度領域からどの程 度の密度差物体が分離可能であるかが判断でき,一部 の条件(粒子①,相対湿度80%)を除いて,層内で漂 う球密度領域が狭いことから,密度差の小さな物体の 分離が可能であると考えられる。粒子①の相対湿度



図5 球の浮沈から求めた固気流動層の見掛け密度

表3 相対湿度50%における固気流動層の見掛け密度

	Particle <sup>①</sup>	Particle <sup>2</sup>	Particle <sup>3</sup>
$ ho_{ m fb(50\%)}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1415	1415	1415

80%の場合は,前節で述べたように粒子群の流動化が 悪く不均一であるため,集中的に気泡が出ているよう な部分では球は沈みやすいが,固定化している部分で は球は浮沈しづらく,それらの状態が不規則に現れる ため層内で漂う球密度領域が広くなったと考えられ る。

固気流動層の見掛け密度と相対湿度の関係におい て、疎水性の高い粒子③では前節の最小流動化速度変 化と同様に相対湿度が高い場合でも見掛け密度は相対 湿度50%の場合とほぼ同じ値を示した。一方, 粒子① と粒子②では相対湿度が高くなると見掛け密度が小さ くなる傾向を示した。見掛け密度が小さくなった理由 として,層の膨張と関係があると考え,流動層の層高 に注目した。各相対湿度における平均層高h<sub>th</sub>,最高 層高h<sub>max</sub>,最低表面h<sub>min</sub>をそれぞれ相対湿度50%の値  $h_{\rm fb}(50\%), h_{\rm max}(50\%), h_{\rm min}(50\%) で割って規格化した$ ものを図6に示す。なお、粒子①~③の相対湿度50% における平均層高h<sub>fb</sub>(50%),最高層高h<sub>max</sub>(50%),最 低表面hmin (50%)を表4に示す。相対湿度が高くなる と粒子①と粒子②では平均層高が高くなる傾向を示し た。相対湿度が高くなると粒子同士が凝集し、粒子配 列が不均一になるため粒子間の隙間が大きくなり、最 低層高が高くなったと考えられる。また、粒子間の隙 間が大きくなることで下部から上昇する気泡も大きく 成長し、かつ数箇所から集中的に大きな気泡が発生す ることから最高層高も高くなり、最低層高と最高層高 の平均値である平均層高が高くなったと考えられる。 ここで、平均層高から求めた固気流動層の見掛け密度  $\rho_{\rm fb}$ 'と球の浮沈から求めた固気流動層の見掛け密度 $\rho_{\rm fb}$ を比較すると、図7で示されるようにいずれの条件に おいても $\rho_{\rm fb}$ 'と $\rho_{\rm fb}$ がほぼ一致した。従って、相対湿度 変化に伴う平均層高の変化が、固気流動層の見掛け密 度に大きな影響を与えていると考えられる。

### 今後の研究の見通し

本研究では、粒子表面の濡れ特性の異なる3種類の



図7 球浮沈から求めた見掛け密度と層高から求めた 見掛け密度の比較

表 4	相对湿度50%における半均層局,	菆局曽局,	菆��衣囬	

	Particle①	Particle <sup>(2)</sup>	Particle <sup>(3)</sup>
$h_{\rm fb}~(50\%)~[{\rm cm}]$	10.6	10.6	10.9
$h_{\rm max}(50\%)$ [cm]	11.1	11.0	11.4
$h_{\min}(50\%)$ [cm]	10.1	10.2	10.3

粒子を用いて,相対湿度変化が流動化状態及び物体浮 沈に与える影響について検討し,疎水性の高い粒子を 用いることで,高湿度下においても粒子群の流動性が 悪化することなく,密度差通りの浮沈が行なわれるこ とが明らかとなった。これまで本研究室では,僅かな 密度差の物体や形状の異なる物体など様々な物体の乾 式比重分離を試み,高精度の分離に成功した。しかし, それらは低湿度下において行ったものである。従って, 時期により相対湿度が大きく変化する地域で乾式比重 分離を行なう場合,相対湿度を制御する装置が必要と なる。実用化を考える上で分離精度だけでなくコスト 面も重要視されることから、それらを必要としない疎 水性粒子を用いた乾式比重分離は、設備コストを削減 可能な点からも有用な技術と考えられる。今後のさら なる検討課題として、湿潤物体の分離が挙げられる。 本手法を鉱石の分離に利用する場合、濡れた鉱石の流 動層への投入が想定される。また、廃棄物の素材分離 に利用する場合も同様に考えられる。従って、本研究 で得られた情報をベースに、疎水性粒子を用いた流動 層による湿潤物体の分離を今後行っていきたい。

# 水素処理法による高性能Taコンデンサーの 粉末作製および開発

Production of Tantalum Powder by Hydrogenation Process

# 02124

研究代表者	大阪府立大学工学研究科 助 手		Ŧ	星		聡	Satoshi Semboshi
共同研究者	東北大学金属材料研究所 教 授	, ,	花	$\mathbb{H}$	修	治	Shuji Hanada
共同研究者	東北大学金属材料研究所 助教授	-	Æ.	橋	直	哉	Naoya Masahashi

The fracture behavior and microstructure changes of pure tantalum (Ta) by hydrogenation have been investigated to elucidate fundamentals for hydrogen pulverization which can be used for producing fine Ta powder with high purity and low cost. Concentric cracks are introduced in recrystallized Ta plate with about 100 mm grains when the Ta plate is annealed at 1473 K and cooled in a hydrogen atmosphere. On the other hand, no crack is observed when the Ta plate is annealed at 1473 K in a hydrogen atmosphere and cooled in an argon atmosphere. It is suggested that the surface activation caused by annealing in a hydrogen atmosphere at 1473 K facilitates hydrogen absorption at lower temperature. After hydrogen-induced cracking, tantalum hydride (Ta<sub>2</sub>H) with a pseudo-tetragonal structure is formed along the  $\{001\}$  of Ta, suggesting that cracking by hydrogenation arises from the formation of Ta<sub>2</sub>H in the matrix. The Ta<sub>2</sub>H lattice has a large misfit to the Ta matrix; and thus the hydride formation brings about strain, large enough to trigger multiple cracks. Hence, the multiple cracking in the Ta plate occurs in the following sequence: (1) hydrogen absorption, (2) strain generation by volume expansion and hydride formation, and (3) crack nucleation and propagation.

#### 研究目的

Taはその陽極酸化皮膜であるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が高い誘電率を 示すことから,固体電解コンデンサー材料としての用 途が主要であり,現在,アルミニウム,セラミックス コンデンサーに次ぐ生産量となっている。一般に,タ ンタルコンデンサーはTa粉末を用いた粉末冶金法で 製造される。この理由は,微細Ta粉末を用いて多孔 質の成形体を化成酸化させることにより,直接的に誘 電体Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層を多量,かつ均一に生成させることが可 能であるためである。よって,タンタルコンデンサー の小型化,高信頼性化,高性能化を実現するには,原 料Ta粉末はTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の体積分率が高くなるように比表面 積を大きくした微細粉末を用いることと,均一に Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を生成させるために粉末表面は清浄であること が要求され、そのような特性を満たす粉末の開発が望 まれる。

ここで,これまで我々のグループでは種々の金属材 料を水素雰囲気中に保持(水素処理)することで,自 己崩壊的に粉末化することを見出してきた。この現象 を利用することにより,微細で不純物濃度の低い粉末 が簡便かつ低コストで製造できる。純Taを水素処理 により粉末化させた報告は少ないが,Fig.1のTa-H 二元系状態図によれば,Taは水素との親和性が高く, 低温でも多量の水素を固溶し,334K以下の温度で水 素化物を形成することが示される。このことに加え, Taはわずかな水素固溶でも著しく脆化することが知 られており,適切な水素処理によりTaの粉末化が達



Fig. 1 Ta-H binary phase diagram.

成される可能性は高い。また,水素処理法を利用した 粉末作製プロセスは,従来法にはない高品質の材料粉 末が作製できる理想的なプロセスの一つと期待され る。

このような背景から、本研究では、純Ta試験片を 種々の水素処理プロセスに供することにより、水素処 理プロセスで粉末化を達成させる適切水素処理条件を 探索すること,水素処理プロセスで微細粉末を作製す ることを試みる。また,純Taの水素処理による粉末 化挙動,および組織の変化を系統的に調査し,水素処 理による粉末化機構を解明することを目的とする。



### 1. 水素処理を利用したTa粉末作製

まず,純Ta試験片を種々の水素処理プロセスに供 することにより,粉末化する適切な水素処理条件を探 索することを目的とした研究を行った。試験片として 平均結晶粒径が100 $\mu$ m程度の再結晶等軸粒組織を有 するディスク状Ta(純度 99.996%)を用いて,以下 の水素処理プロセスA,B,C,Dに供した。(Fig. 2) 【プロセスA】 圧力0.1 MPaの水素雰囲気中で,温度  $T_A$ ( $T_A$ =473K, 1073K, 1473K)で3時間保持した 後,そのまま室温まで炉冷する。



Fig. 2 Schematic diagram of hydrogenation process A, B, C and D.

【プロセスB】 圧力0.1MPaの水素雰囲気中で,1473K

で3時間保持する。その後,水素雰囲気からアルゴ ン雰囲気に置換し,1時間保持後に室温まで炉冷す る。

- 【プロセスC】 圧力0.1MPaの水素雰囲気中で,1473K で3時間保持した後,473Kで1時間保持する。次 に,水素雰囲気をアルゴン雰囲気に置換し,1073K で保持した後,室温まで炉冷する。
- 【プロセスD】 圧力0.1MPaの水素雰囲気中で,1473K で3時間保持した後,温度T<sub>D</sub>(T<sub>D</sub>=673K,473K, 293K)とし1時間保持する。次に,水素雰囲気か らアルゴン雰囲気に置換し,室温まで炉冷する。

プロセスAでは, *T<sub>A</sub>*を673K, 1073Kとした処理でTa 試験片に変化はみとめられないが, *T<sub>A</sub>*を1473Kとした 水素処理では, Fig. 3(a)に示すように試験片に約 50µm間隔で円周状のクラック伝播がみとめられ, 一 部は片状粉末となる。また, Fig. 3(b)に示すように クラックの伝播は結晶粒内でおこり, 結晶粒界に依存 しないことが特徴である。さらに, Fig. 3(c)に示す ようにクラック伝播後の破面は脆性破壊による擬へキ 開の形態を呈し, 水素吸収によりTaは著しく水素脆 化する。ここで, プロセスAでは*T<sub>A</sub>*を1473Kとした水 素処理でのみクラック進展がみられたことから, 粉末 化には水素雰囲気中での高温保持が重要であるといえ る。その理由として水素雰囲気中での高温保持はTa 表面に形成されている酸化膜層を還元させる効果があ ることが考えられる。酸化還元平衡図によればTa酸 化物(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)は水素ガス雰囲気中において約1273K 以上で還元されると見積もられ,*T<sub>A</sub>*を673Kおよび 1073Kとした水素処理でクラック進展がみとめられな かった結果と整合する。すなわち,Ta表面の活性化 が水素処理によるクラック伝播を促進すると考える。

一方,水素雰囲気中で1473Kで保持後,炉冷時の雰 囲気をアルゴンに置換したプロセスBでは組織変化お よびクラック伝播はみられない。これとプロセスAの 結果と比較すると、水素処理プロセスによるクラック 伝播は1473 Kの水素雰囲気保持中に起こるのでなく、 水素雰囲気での炉冷過程で起こるといえる。Ta-H二 元系状態図(Fig. 1)によれば、Taは1473Kにおける 水素固溶量が少量であり、低温になるほど多量の水素 を固溶し,334K以下で水素化物相(Ta<sub>2</sub>H)を形成する。 これより、水素雰囲気中の炉冷過程では水素吸収が起 こり、Ta試験片内で水素固溶体や水素化物形成など の組織・構造が変化し、これに起因してクラック発 生・伝播すると考える。さらに、ある程度の水素固溶 はするが水素化合物を形成させないプロセスCではク ラック伝播はみられなかった。これから、水素処理に よるクラック伝播は水素固溶よりむしろ水素化合物形 成が大きく関与すると推察される。



Fig. 3 Hydrogenated polycrystal Ta; (a) appearance, (b) a high magnification by a SEM, in which the white arrows show the bands and the black arrows the micro-cracks, and (c) fracture surface.

高温保持後の低温保持温度T<sub>D</sub>を673K, 473K, 293K と変化させたプロセスDでは、いずれの試料もプロセ スAの場合と同様な円周状のクラック伝播がみられ る。また、Table 1 に保持温度T<sub>D</sub>を673K, 473K, 293 KとしたときのTa中の水素含有量を示す。保持温度 T<sub>D</sub>が低いほどTaは多量の水素を吸収することが示さ れ、この結果はTa-H二元系状態図と矛盾ない。ここ で、低温保持温度T<sub>D</sub>を673K, 473K, 293Kとして水素 処理したTaに対して、遊星型ボールミリング器を用 いて5分間の機械的粉砕を施した。Fig. 4にそれらTa 粉末の粒度分布を示す。水素処理により作製された Taは極端に脆化しているため、いずれも5分程度の 短時間のミリングにより平均粒径が10µm以下とな り、水素処理が微細粉末を効率よく作製する手段とし て有効であることが示される。また、同一条件でのミ リングに対し、低温保持の温度が低く水素含有量が多 いものほど平均粒径が減少する。これから、水素吸収 を促進させることによりTaの粉砕性は向上すると考 える。

水素処理し,機械的粉砕法により粉末粒径を制御し たTa粉末は先のTable 1 に示したとおり多量の水素を 含有するものの,真空雰囲気中での熱処理により簡単 に脱水素化できる。Table 2 に773Kで真空雰囲気中熱 処理(脱水素化処理)したTa粉末の化学成分分析表 を示す。脱水素化処理したTa粉末は固体電解コンデ ンサー用原料粉末の要求基準量を充分に満足する。以 上より,水素処理プロセスを利用した手法により, Taの粉砕性を向上させ,簡単な機械的粉砕法でサブ



Fig. 4 Particle size distributions of Ta powders produced by ball milling after hydrogenation at  $T_D$  of 673, 473 and 293 K.

ミクロンオーダーの微細粉末が作製可能である。また, 脱水素化処理により極めて不純物濃度の低い粉末が得 られるといえる。

#### 2. 水素吸収にともなうTaの微細組織変化

次に,Taの水素処理にともなう粉末化挙動,およ び組織・結晶構造変化を調査し,水素処理による粉末 化機構の解明を試みた。前節で上述したようにTaを 水素処理プロセスAに供すると,円周状で結晶粒界に

Table 1 Hydrogen content after hydrogenation in process D at  $T_D$  of 673,473 and 293 K.

$T_D / K$	673	473	293
Hydrogen/mass%	0.377	0.428	0.488

 Table 2
 Hydrogen, carbon, oxygen and iron contents in the raw, the hydrogenated and the dehydrogenated tantalum

	H / mass%	C / mass%	O / mass%	Fe / wt.%
Demand content in Ta powder for the capacitance	<0.010	<0.0080	<0.280	<0.003
Content in the raw Ta	< 0.001	0.0014	0.0052	< 0.001
Content in the hydrogenated Ta powder	0.363	0.0082	0.171	<0.001
Content in the dehydrogenated Ta powder	<0.001	0.0062	0.137	<0.001

依存しないクラック,およびFig. 3(b)での白矢印で 示すように結晶粒内に特徴的な筋状組織が多く観察さ れる。また, Fig. 3(b)での黒矢印に示すように筋状 組織を起点としたマイクロクラックが認められ,この 表面観察から水素処理にともなってTaには(i)筋状組 織の形成,(ii)マイクロクラック導入,(iii)クラック 伝播の順で最終的に粉末化に至ることが容易に推察で きる。以上から水素処理による粉末化機構を理解する ためには結晶粒内に形成される筋状組織の同定が重要 であると考える。

水素処理後にTaに形成される筋状組織の構造的な 情報を得るために透過型電子顕微鏡(TEM)による 組織観察および構造評価を行った。Fig. 5(a)に水素 処理したTaの電子顕微鏡像(明視野像)を示す。また, Fig. 5(a)中の領域(I),(II),(II)において,晶帯軸[111]<sub>bcc</sub>お よび[Ī31]<sub>bcc</sub>から撮影した制限視野電子回折図形をFig. 5(b)-(g)に示す。ただし,これらの制限視野電子回 折図形での指数付けは母相Taの結晶構造(体心立方 晶; bcc)の座標系を用いて表すこととする。Fig. 5(a) の明視野像からは筋状組織が観察され,その形成方向 は[101]<sub>bcc</sub>方位と平行である。また,他の晶帯軸方位からの明視野像および制限視野電子回折図形から解析すると,筋状組織はTaの{100}<sub>bcc</sub>面と平行に形成されることが示される。

領域(I)において晶帯軸[111]<sub>bcc</sub>からの制限視野電子回 折図形 (Fig. 5(b)) では1/2 1/2 0や3/2 3/2 1のよう に指数付けされる超格子反射がみられるが、晶帯軸 [131]<sub>bcc</sub>からの電子回折図形(Fig. 5(e))では基本格子 反射のみが観察される。領域(I)において様々な晶帯軸 からの電子回折図形を撮影し、それらの結果に基づい て逆格子を構築するとFig. 6のようになる。ここで、 座標軸h, k, l(点線)はTa-bccの逆格子, 座標軸H, K, L (実線) は超格子反射を考慮した逆格子を基調と したものである。全ての反射は座標点H+Lが偶数と なり、基本格子反射は偶奇非混合、超格子反射は偶奇 混合で指数付けされる。この逆格子は擬正方晶(厳密 には単斜晶)を有するTa,Hの逆格子と一致すること から領域(I)はTa<sub>2</sub>H相であると同定される。Fig.7に TaaHの結晶構造を示す。太実線で示されるTaaH中の 水素原子はTa格子の四面体位置を占有するためにTa



	(I)	(II)	(III)
[111] <sub>bcc</sub>	(b) 101 011 110 000	(d) <sup>101</sup> 011 <sup>110</sup> 000	
[131] <sub>bcc</sub>	(e) 101 211 000 112	(f) 101 112 000 211	(g) 101 211 000 112

Fig. 5 (a) bright field TEM image of the hydrogenated Ta, showing band contrasts parallel to {101} planes. (b) to (g) corresponding SAD patterns taken along [111] and [131] zone axes in the region (I), (II) and (III) in Fig. 5 (a), respectively, showing superlattice reflections in (b), (d) and (f).



Fig. 6 Reciprocal lattice reconstracted from the series of diffraction patterns taken from region (I) in Fig. 3(a). The *hkl* and *HKL* axes are for bcc-Ta and pseudo tetragonal Ta<sub>2</sub>H, respectively. Indices are given based on the latter system.

格子は細実線で示すような擬正方晶となる。純Taの 格子定数(a=0.3305nm)と比較して,Ta<sub>2</sub>H中のTa格 子の格子定数は異方的に伸長することから,水素化合 物形成時には局所的に多大な格子ひずみが導入される と考える。

同様に領域(II),(III)における制限視野電子回折図形か ら逆格子を構築すると,Fig.6と同じとなる。つまり, 領域(II),(III)もTa<sub>2</sub>H相から構成されており,筋状組織は 水素化合物の形成に起因するといえる。基本格子反射







Fig. 8 High resolution TEM image of the hydrogenated Ta and corresponding SAD pattern taken from [111] zone axis (inset), showing the Ta<sub>2</sub>H hydride formation parallel to the [011] planes.

は領域(I),(II),(II),(III),(III)(III)ので同じであるが,超格子反射の出現条件は異なることから領域(II)の水素化合物の結晶方位は領域(I),(III)と異なるといえる。Ta<sub>2</sub>Hの形成にともなうTa格子の膨張から考慮すると,水素化合物相は母相Taに対して特定のバリアントを選択して形成されると推察される。Fig. 8に晶帯軸[111]<sub>bec</sub>から撮影した高分解能電子顕微鏡像を示すが,これよりTa<sub>2</sub>Hは3つの等価な方位に形成されていることがわかる。これは,水素化合物形成にともなうひずみを最も緩和するような形態でTa<sub>2</sub>Hが形成されるためであると考える。

以上から、水素吸収によりTaの{001}becと平行に擬 正方晶-Ta<sub>2</sub>Hが形成され、その相変化にともない母相 TaとTa<sub>2</sub>H水素化合物、もしくはTa<sub>2</sub>H水素化合物同士 の間に多大なひずみが局所的に導入され、これに起因 してマイクロクラックが導入され、クラック伝播し粉 末化に至ると考える。このような内部組織的な考察か らも水素処理による粉末化には水素化合物の形成が重 要な役割を果たしていることが示唆される。

今後の研究の見通し -Nb合金型固体電解コンデンサーの開発とその合金

粉末作製を目指す―

固体電解コンデンサー開発としての実用的・社会的

な背景から,現在では高価なTaよりも比較的安価で 安定供給可能な純Nb,さらにNb合金の粉末作製へ研 究対象を推移させている。固体電解コンデンサーの高 性能化および多様化からの観点から言えば,特にNb の合金化による誘電特性の向上は新しい見解であり, 我々も精力的に実験を進めているところである。

一方,本研究より,水素処理によるTaの粉末化を 促進させるためには水素化合物の形成,水素吸収時の ひずみの導入が重要であるとの見解を得た。この指針 は基本的にNbおよびNb合金の場合であっても同様で あり,例えば,Nbよりも水素との親和性の高いTiを 系統的に合金化させたとき,Ti含有量が大きいほど合 金は多量の水素を吸収し,粉末化が促進するという結 果を得ている。またNb固溶体/Nb<sub>3</sub>AlおよびNb固溶体 /Nb<sub>2</sub>Nなどの二相合金では,水素吸収にともないNb 固溶体相と金属間化合物相との水素吸収反応の違いに よる体積膨張差のため,単相材料よりも多大なひずみ が材料内部に導入され,水素処理のみでも微細粉末が 作製できる。つまり,水素処理を利用した粉末作製技 術としての観点からも合金化はプロセスを展開させる 主要な手段となりえると考える。

最後に,本研究の一部は財団法人ホソカワ粉体工学 振興財団によることを記し,感謝の意を表する。

#### 本助成金による主な論文発表

- <u>Satoshi Semboshi</u>, Naoya Masahashi and Shuji Hanada: "Multiple Cracking of Tantalum by Hydrogenation", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, Vol. 34A, 685-690.
- 2) <u>Satoshi Semboshi</u>, Naoya Masahashi and Shuji Hanada: "Hydrogenation-induced fragmentation in Ta-Ni alloy", *Journal of Alloy and Compounds*, 2003, Vol. 359, 236-243.
- 3) <u>Satoshi Semboshi</u>, Naoya Masahashi and Shuji Hanada: "Hydrogen Pulverization of Refractory Metals, Alloys and Intermetallics", *Metals and Mater*. *International*, 2004, Vol.10, 45-53.
- 4) <u>Satoshi Semboshi</u>, Masaki Sakurai, Naoya Masahashi, Toyohiko J. Konno and Shuji Hanada: "Effect of structural changes on degradation of hydrogen absorbing capacity in cyclically hydrogenated TiMn2 based alloys", *Journal of Alloy and Compounds*, 2003, accepted in Jan./20/2004.
- 5) <u>Satoshi Semboshi</u>, Naoya Masahashi, Toyohiko J. Konno, Masaki Sakurai and Shuji Hanada: "Composition dependence of hydrogen absorbing properties in melt quenched and annealed TiMn2 based alloys", *Journal of Alloy and Compounds*, 2003, *accepted in Feb./26/2004*.

# テラヘルツ波制御フォトニック結晶の自由造形

Freeform Fabrication of Photonic Crystals for Tera-hertz Wave Control

02125

研究代表者 大阪大学接合科学研究所·教授 宫 本 欽 生 Yoshinari Miyamoto 共同研究者 大阪大学接合科学研究所·助手 桐 原 聡 秀 Soshu Kirihara

Photonic crystal is known as a new functional material with the periodic structure of dielectric media which can form the photonic band gap due to Bragg diffraction and thereby totally reflect electromagnetic waves. Various applications are expected for photonic crystals in communication, information and optical devices. We have tried to fabricate photonic crystals for control electromagnetic waves in THz region. The THz waves can be applied to the next generation communication with high speed and large contents, sensors of surface defects of materials, skin cancer, bacteria in foods, and others. The photonic crystal consisting of epoxy resin including  $TiO_2$ - $SiO_2$  nano-composite particles with the diamond structure was successfully fabricated by using a CAD/CAM freeforming process of stereolithography. The crystal consists of 1000 unit cells with the lattice constant of 1mm. The diamond photonic crystal showed the band gap in THz range.

研究目的

物質と構造を3次元的に設計することによって,新 たな機能材料やより高機能材料を生み出すことができ る<sup>1)</sup>。特にナノメータスケールで物質と構造の融合を 図れば応用の可能性も大きく広がる。その例としてフ ォトニック結晶が上げられる。

フォトニック結晶は,誘電体を周期的に配列した人 工格子であり,格子間隔と同程度の波長を持つ光や電 磁波を回折作用(ブラッグ反射)により完全反射する。 格子と格子間の誘電率差が約倍(屈折率差にすると数 十%)以上になると,反射されて結晶内を伝播できな い波長域(周波数域)が拡大しフォトニックバンドギャ ップを形成する。この現象は半導体のバンドギャップ の形成に似ており,半導体では電子波とイオン殻格子 との回折によって生ずるが,フォトニック結晶では電 磁波と誘電体格子との回折による。図1にフォトニッ ク結晶によるバンドギャップ形成の概念図を示す<sup>23)</sup>。



図1 フォトニック結晶による電磁波の反射とバンドギャップの形成



表1 フォトニック結晶に期待される応用



光や電磁波が3次元的にどの方向にも伝播できない 状態は、ダイヤモンド型格子やある種の面心立方格子 などで実現でき、表1に示すように格子間隔がナノメ ータスケールであれば光を、またマイクロメータやミ リメータスケールであれば、テラヘルツ波やミリ波・ マイクロ波を制御するデバイスに応用できる。本研究 では、テラヘルツ波を制御するフォトニック結晶の自 由造形技術を確立することを目的とした。

波長が数10μmから数100μmで,周波数が100GHz 以上のテラヘルツ領域では,将来の高速大容量通信デ バイスへの応用以外に,波長と同程度の表面欠陥や人 体の皮膚ガン,食品中のバクテリア等を検知するセン サーへの応用が期待されている。

#### 研究成果の概要

本研究ではどの方向に対しても電磁波を反射するダ イヤモンド構造を自在に形成できる光造形法によりフ ォトニック結晶を作製した<sup>4,5)</sup>。光造形法は,CADで 描いた3次元の構造体をスライスソフトで層状の集合 体に変換した後,各層の位置データに従って紫外線レ ーザーを光硬化性樹脂液面に照射スキャンして2次元 形状を形成し,逐次積層していくことによって高分子 樹脂を3次元造形する手法である。光造形法は製品形 状のモデル作製によく使われるが,フォトニック結晶 のように構造と誘電体材料を3次元的に融合する装置 としても利用できる。光造形装置の概略図を図2に示 す。

レーザービームのスポット径が100µmの場合,直 径120µm程度の半球状領域が重合固化される。造形 精度は0.15%である。用いている樹脂はエポキシであ るが,結晶格子の誘電率を制御するため,酸化チタン 系微粉末を樹脂液に分散した。

フォトニック結晶により光や電磁波を制御するに



は、格子の誘電率を制御することが重要である。一般 に誘電率が ε である媒質中において、電磁波の波長は 1/√ε に圧縮されるため、誘電率の高い格子でフォト ニック結晶を作れば、より長い波長の電磁波を制御で きる。特定の波長域での電磁波制御を狙うのであれば、 誘電率の高い格子のフォトニック結晶は、より小さい 構造ですむことになる。

光硬化性樹脂を紫外線硬化させる際には,プロトン がモノマーの架橋に寄与して硬化反応が進行するカチ オン重合が現在のところ最も広く用いられている。硬 化による樹脂の収縮が極めて小さく,精度の高い3次 元造形が実現できる。ところが,セラミック粒子を光 硬化性樹脂液に分散すると,光重合が阻害されてしま う例が結構多い。分散したセラミック粒子が重合に必 要なプロトンを捕獲してしまうことが考えられる。そ のため,誘電率は高いが光重合を阻害するチタニアと, 誘電率は低いが重合に影響を及ぼさないシリカを複合 化し,光造形用の誘電体分散粒子として用いた。これ らの粒子を樹脂液に投入して,真空脱泡し気泡を除去 した後に造形へと進む。光造形法では2次元薄層を順 次積み重ねて3次元構造を得るため,それぞれの薄層 の平坦度が造形精度に大きな影響を及ぼす。粒子分散 による樹脂液の粘度増加をできるだけ抑えるために, 球状の粒子を用いるなどの工夫を行い,また造形中は 粒子が沈降しないよう樹脂液をポンプで循環させた。 図3に,作製したダイヤモンド格子とその反転構造, および電磁波の透過特性を示す。格子と同じ組成を持 つバルク材が測定周波数域でほぼ完全透過しているの に比べ,ダイヤモンド格子では12.6GHz付近で60dB以 上の鋭い減衰ピークが現れ,完全反射されていること



(a) (100) 面の写真と, 面に垂直方向の透過特性。格子と同じ組成のバルク材の透過特性を比較のために示している。



(b) 反転ダイヤモンド構造の(100)面と,面に垂直方向の透過特性。
 図3 ダイヤモンド型フォトニック結晶と電磁波の透過特性



3mm

図4 酸化チタン系ナノ粒子を分散したダイヤモンド型フォトニック結晶と微細組織

を示している。減衰ピーク幅は各方位のバンドギャッ プ幅に対応する。一方,反転構造では高誘電率の酸化 チタン系粒子分散樹脂の体積分率が多くなるためバン ドギャップが広がり,17GHz付近ではどの方向に対し ても完全反射する完全バンドギャップを形成する。図 4は,単位格子が1000個からなるダイヤモンド格子で, 酸化チタン系ナノ粒子が分散されている。図5にこの サンプルのテラヘルツ波透過特性を示す。測定はテラ ヘルツ分光器を用いて行ったところ,150GHz域にバ ンドギャップを有することが判明した。なお,テラへ ルツ波分光測定は信州大学理学部の武田三男教授に依 頼し行われた。



図5 酸化チタン系ナノ粒子分散ダイヤモンド型フォ トニック結晶のテラヘルツ波透過特性

光造形法では,格子間隔を傾斜させたり,点欠陥, 面欠陥,線欠陥などを自在に導入でき,バンドギャッ プの制御とともに局在モードや導波路が形成できる 上,外形やコネクターも同時に設計できる。また,フ ルセラミックスのフォトニック結晶を作製する鋳型作 製にも利用可能である。さらにCAD上の構造データ がバンド計算に使え,フォトニック結晶の設計・製造 から部品作製まで一貫して行えるなど,他の方法にな い大きな利点を有している。

市販の光造形装置で作製するフォトニック結晶の格 子径は200µmが限度であるが、今後、波長が数十~ 数百µmのテラヘルツ領域の制御を行うには、1 0µm径オーダーの格子を作製できる光造形装置と、 ナノスケールの高誘電率セラミックス粒子をより多く 含有し造形できる光硬化性樹脂の開発が課題となる。

#### 今後の研究の見通し

光造形法によってミリ波・マイクロ波制御用3次元 フォトニック結晶を設計し自由造形する基礎技術は確 立しつつある。これらのノウハウを活かし、今後は、 格子間隔がマイクロメータからナノメータスケールの 3次元格子構造の自由造形技術へと発展させることに より、テラヘルツから光領域に至る広範な波長領域で の情報・通信、センサー、波長変換、エネルギー変換 などに関する3次元集積デバイスへの応用を目指す。

### 参考文献

- Y.Miyamoto, J.Oh, S.Kirihara, and K.Matsuura, "Cybermaterials engineering: concept, processes and applications", Proc. of 7th Annual International Conference on Composites Engineering, Denver, Colorado, (2000), B11-14.
- 2) Photoic Crystals, J.D.Joannopoulos, Princeton University Press, (1995)
- 3)川上彰二郎編,"フォトニック結晶技術とその応用", 東京,シーエムシー出版(2002)
- 4) S.Kirihara, M.W.Takeda, K.Sakoda, and Y.Miyamoto, "Control of microwave emission from electromagnetic crystals by lattice modifications", Solid State Comm., 124, (2002), 135-139
- 5) 桐原聡秀, 宮本欽生, 笹部修司, 河原正佳, 須原一樹, 中川卓二, 田中克彦, "フォトニック結晶を応用した 電磁波制御用デバイス", EMC, 15-8, (2002), 100-113.

#### 本助成金による主な発表論文

- 三次元ダイヤモンド構造を有するセラミック/高分子 系フォトニック結晶の電磁波回折挙動・桐原聡秀,武 田三男,迫田和彰,宮本欽生,日本セラミックス協会 学術論文誌,111,7,471-478 (2003).
- 2) Electromagnetic properties of photonic crystals with diamond structure containing defects, Shingo Kanehira, Soshu Kirihara, and Yoshinari Miyamoto, Kazuaki Sakoda, Mitsuo Wada Takeda. J. Mater. Res., Vol.18, No.9 pp.2214-2220, Sep 2003.
- 3) Band Gap Modification of Diamond Photonoic Crystals by Changing the Volume Fraction of the Dielectric Lattice, Shingo Kanehira, Soshu Kirihara, J. Am. Ceram, Soc., 86 [10] 1691-94 (2003).

# セラミック多孔質体を用いた濃縮・分離システムの開発

Development of Concentration and Separation System by Using Cmbustion Synthesized Porous Ceramic Materials

02126

研究代表者 大阪産業大学 工学部教授山田 修 Osamu Yamada

Present research purpose is to develop the efficient concentration and separation system of sea water by using combustion synthesized porous ceramic materials. The inside of the porous ceramic material becomes the skeleton structure with the smooth surface. The capillarity can be generated by this peculiar micro structure. In addition, evaporation rate rapidly increases on the porous material, since it has large specific surface area. The seawater desalination system of the good energy efficiency was constructed.

### 研究目的

現在直面している地球規模での環境問題は、その進 行が緩慢なために対応が遅れがちになりやすい。それ らの中でも、特に環境浄化に付随するエネルギー消費 問題に関しては、環境負荷を最小限にできる様々な省 エネルギープロセスを早急に開発して、広く活用する ことが重要である。今回の提案は、セラミック多孔質 体を用いた省エネルギー型の濃縮・分離システムの開 発することである。海水の淡水化方法としては、蒸発 法、逆浸透膜法、電気透析法が挙げられる。逆浸透膜 法の場合は電力消費や膜交換といったメンテナンスが 欠かせず、最新装置でも200円/トン前後と高価である。 電気透析法の場合は、塩分濃度が海水のように高い場 合は淡水化効率が悪く、離島等の井戸水に含まれる塩 分除去などに用途が限られる。世界脱塩協会の年次報 告書によれば、海水淡水化プラントのシェアは蒸発法 (従来型)が55.3%, 逆浸透膜法が36.7%, 電気透析法 が5.5%となっており、世界的には過半数を蒸発法が 占めている。このため、コンパクトで生産速度の速い 海水淡水化装置の開発が期待されている。特に今後,

地球温暖化が進んだ場合はさらに乾燥地帯が増加し て、世界的規模で飲料水の不足が避けられない事態を 引き起こす可能性がある。現在でも地球上の水総量は、 その97.5%が海水として存在し、淡水は2.48%しかな く、しかもその大部分は氷の状態で存在するため、液 体としての淡水量はわずか0.73%にしかすぎない。

海水淡水化の具体的方法として,燃焼合成によって 得られるセラミック多孔質体を利用する。燃焼合成時 の高温反応によって,高融点セラミックスの一部が溶 融し,冷却時に融着することにより,滑らかな内部表 面を有するスケルトン構造のセラミック多孔質体とな る。この特異的な組織により毛細管現象が発現し,各 種液体を高速で吸い上げる現象が現れる。さらに多孔 質体は大きな比表面積を有するため,気化蒸発速度が 飛躍的に増大する。これらの特徴を活かして,エネル ギー効率の良い蒸発法による海水淡水化システムを構 築する。今回のセラミック多孔質体を使った蒸発法(新 型)の最大の特徴は,敷地面積が小さくて済むコンパ クトな装置であることと,その生産速度の速さにある。 これにより従来の蒸発法における問題点が解決でき る。表面層のTiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>は今までのような紫外線を用い なくても,可視光で光触媒作用を示すことを確認して おり,水質浄化も可能である。

#### 研究成果の概要

### 1. 燃焼合成とセラミック多孔質体の特性

#### 1.1 燃焼合成について

一般的に燃焼した後は、何らかの化合物が合成され る。例えば木材を燃やした場合には二酸化炭素や水蒸 気が形成されるが、ガス状態で放散し固相としては得 られない。一方、物質合成の立場から燃焼を見た場合、 もし生成物が気化せず固相として得られるならば、経 済的で効率の良い化合物合成方法となる。なぜなら与 えなければならないエネルギーは着火の時だけであ り、一度燃焼反応が起こると自発的に進行するため、 合成に際して通常行われる電気炉等を用いた外部加熱 が不要になるためである。また、燃焼は高速反応であ るため、化合物が秒単位という短時間で合成される。

このように「燃焼合成」は燃焼反応の一種であるが, 従来の気相を主体とした燃焼と区別するため,化合物 が凝縮相(固相)として得られる場合の燃焼を特に指 している。燃焼合成の中で,原料の一つとして窒素や 炭素,ホウ素,珪素を用いた場合には,窒化物や炭化 物,ホウ化物,珪化物といった,いわゆる高融点非酸 化物セラミックスが得られる。またアルミニウムを用 いた場合はアルミナイドと総称される金属間化合物と なり,遷移金属同士では形状記憶合金として有名な NiTi等が含まれる。このように化学反応熱を有効に利 用して,構成元素の粉末混合体から化合物を直接合成 する燃焼合成法により,すでに300種類以上の化合物 が合成されている。

#### 1.2 燃焼合成で得られるセラミック多孔質体の特徴

燃焼合成で得られるセラミック多孔質体は非酸化物 セラミックスの場合が多く,一般的に広く用いられて いる酸化物セラミックスには無い以下のような優れた 特性を有する。

 
 ・導電性セラミックス:現在,材料として使われる セラミックスの大半は酸化物であり,その多くは 半導体か絶縁体であるため,電気伝導性に優れたセ ラミックスはほとんど存在しない。本セラミックス は、炭化物、ホウ化物、窒化物などの非酸化物セラ ミックスから構成され、その最大の特性は酸化物セ ラミックスには無い、金属並の良好な「導電性」を
 有することである。

- 多孔質セラミックス:このセラミックス多孔質 体は、気孔率が50%以上であり、平均細孔径が50ミ クロン以下の連続した空孔を有している。密度は 1.7g/cm<sup>3</sup>であり、金属Mgよりも軽い。製造方法と して燃焼合成という2000℃以上の高温反応を用いる ため、高融点セラミックスの一部が溶融して、セラ ミック同士が融着した特異な3次元網目構造を示 す。高温反応により滑らかな壁面を持つ細孔がつな がる結果、多孔質セラミックスが優れた毛細管現象 を示し、各種液体を高速で吸い上げるといった特性 を発現する。
- 3) 耐熱性・耐食性セラミックス:セラミックスは金属等と比較して、耐熱性や耐食性・耐薬品性に優れた特性を有する。本セラミックス多孔質体はTiCより構成され、切削加工に用いられるセラミックチップの主要構成成分となっていることからも分かるように、WCと並んで、高硬度で優れた耐熱性を示す。これ以外にもホウ化物、窒化物などの非酸化物セラミックスは、酸化物セラミックスに無い優れた耐熱性・耐食性を有する新素材である。
- 4) 複合セラミックス:セラミック多孔質体を作成す る方法として燃焼合成を用いるため、単一相化合物 だけでなく、ハイブリッド型多層セラミック多孔質 体や、金属等を複合した多孔質セラミックなどの多 孔質体を合成すると同時に作成できる。例えば、表 面に可視光光触媒作用を示すTiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>層を有する多 層TiCセラミック複合材料や、Cu・Au・Pt・Agな どを分散したサーメット材料など多彩である。

#### 1.3 セラミック多孔質体の適用分野

以上の「導電性」+「高融点」+「多孔質」+「複 合化」という特徴を活かした分野として,1)光触媒機 能や微生物の併用による環境浄化システム,2)気化速 度の速い濃縮分離システム,3)ダイオキシン類などを 含む有害物質の分解無害化,4)人工骨などの生体材料 やポストゲノム時代を迎えての創薬用バイオリアクタ ー,5)軽量・耐熱・耐薬品性を活かした航空宇宙材料, 6)導電性,耐食性,耐熱性を活かした金属に代わる 高性能電極板や高温ヒーター,7)自動車排気ガス浄 化用触媒および触媒担体,8)高熱伝導率や大きな比 表面積を活かした熱交換器など,広範な分野への適用 が考えられる。本稿では、これらの中でも特に2)と8) に関する実験結果を以下に述べる。



図1 燃焼合成反応

### 2. 実験結果

#### 2.1 多層セラミック多孔質体の内部構造

長年に渡り、燃焼合成研究を実施してきたが、その 中でも特にTiC, TiB, TiB-TiN, TiB-TiC等のホウ 化物や炭化物,窒化物を含むTi系非酸化物セラミック スに関する成果が豊富である。これらはいずれも(1) ~(4)式に示されるように、原料粉末(TiとC, B, BN, B<sub>4</sub>C)を混合した後にその圧粉体ペレットを成 形して、表面の一部を強熱して着火した後に秒単位で 燃焼合成が完了して、目的の化合物が得られている。

Ti + C = TiC	(1)式
Ti + B = TiB	(2)式
2Ti + BN = TiB + TiN	(3)式
$5\mathrm{Ti} + \mathrm{B}_4\mathrm{C} = 4\mathrm{TiB} + \mathrm{TiC}$	(4)式

図1は、空気中でTi + C 混合圧粉体の上部一端を アーク放電により着火した後に、自発的に燃焼波が伝 播してTiCセラミックスが数秒で燃焼合成される様子 を示したものである。燃焼合成後の化合物は原料成形 圧粉体形状を保持したものであり、内部微細構造は図 2に示されるように、高い反応温度により高融点セラ ミックスの一部が溶融して融着した3次元網目構造を 有する特異的な組織となる。図2から分かるように、 数ミクロン~数+ミクロンの連続した開気孔となって おり、空孔率は40~60%程度である。これらの空孔率 は、反応温度や混合圧粉体の充填密度を替えることに



図2 燃焼合成したセラミック多孔質体の微細構造

よって制御が可能である。得られた多層セラミック多 孔質体の概略構造を図3に示した。表面層は酸素原子 の一部分が窒素原子に置換されたオキシナイトライド  $TiO_2$ - $_xN_x$ となっており、内部に向かって酸素・窒素 とも減少する、いわゆる傾斜機能材料である。このた めXを数値として求めることが困難であるが、表面色 はTiO<sub>2</sub>に由来する純白色でなく、黄色味を帯びている ことから酸素欠損型になっていると推定される。一方、 内部層は導電性のTiCから成っており、TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>/TiC と表せる多層セラミックス多孔質体である。

#### 2.2 海水淡水化と製塩システム

燃焼合成により得られたTiCセラミック多孔質体 は、3000度におよぶ高温領域を経て製造されるため高 融点セラミックスの一部が溶融して融着した特異な3



図3 TiO<sub>2</sub>/TiC多層構造セラミック多孔質体

次元網目構造を有する。このような高温反応の結果, 粒子表面が滑らかなスケルトン構造となるため,水な どの液体を急速に吸い上げる毛細管現象が確認されて いる。図4に示されるように,同じ開口表面積をもつ 容器に水を入れて,そこにセラミック多孔質体を入れ た場合と入れない場合の蒸発速度を計測した結果を図



図4 蒸発速度測定実験

5に示す。セラミック多孔質体を入れた場合の蒸発速 度は、1cm<sup>2</sup>の表面積で1分間あたりに6.48×10<sup>-4</sup>gとな り(図中の○)、入れない場合(図中の●)の6倍の 蒸発速度になることが分かった。このように平面の液 体表面から蒸発させるよりも表面積の大きな多孔質体 に吸い上げてから蒸発させる方が効率的である。同様 の多孔質体は酸化物セラミックス製や金属製などがす でにあるが、例えばレンガやポーラスセラミック焼結 体などを用いても水の吸い上がる高さは20~30cm程



度で,吸い上がる速度も非常に遅い。一方,燃焼合成 で作成したTiCセラミック多孔質体は1m程度まで吸 い上がることが分かっている。金属多孔質体を用いた 場合は、海水に対する腐食が問題となる。共有結合性 の大きな非酸化物セラミックス多孔質体は、海水はも ちろんのこととして強酸や強アルカリに対しても優れ た耐食性を示す。さらに特殊な燃焼合成法を用いると TiC表面にTiO<sub>2</sub>をコーティングした多層セラミックス 多孔質体が作成できる。表面層TiO<sub>2</sub>は光触媒機能を 有するため、これを入れた場合は抗菌・殺菌作用によ るものと推測しているが、容器内に入れて攪拌など一 切しないで放置した水が腐敗しない(現時点で2年経 過)という現象も観察されている。

今回,開発したプロトタイプは図6に示されるよう に、上下2ユニットから構成されている。上部ユニッ トは海水を淡水化する部分であり、上部ユニットで濃 縮された海水(鹹水)を下部ユニットに導いてさらに 水分を蒸発させることにより、TiO<sub>2</sub>/TiCセラミック 多孔質体表面に塩を析出させる製塩部分の2つからな る。上部ユニットに関しては、図7に示されるように、 ガラス容器中央に外径40mmの中空ガラス菅があり、 そこに外径60mm、内径40mm、高さ60mm程度の円 筒状TiO<sub>2</sub>/TiCセラミック多孔質体を積み重ねるよう にして挿入した。また中空ガラス菅の中には棒状ヒー タを下から入れている。2重ガラス容器の内側に海水



図6 海水淡水化・製塩ハイブリッド装置の外観



図7 上部ユニット(海水淡水化用)

を入れるとセラミック多孔質体を吸い上がり、内部の ヒータを加熱することにより、セラミック多孔質体も 加熱される結果、水蒸気が発生する。これがガラス容 器壁で凝縮して水滴となり、2重ガラス容器の外側に 集められた後にガラス容器下コックを通して容器外に 淡水を出す仕組みである。上部ユニットでは海水から 水蒸気となって水分だけが蒸発する結果,2重ガラス 容器の内側に入れた海水の塩分濃度は増加する。この 鹹水を図8に示すような下部ユニットのガラス容器に 移して、セラミック多孔質体に吸い上がらせる。下部 の円筒状セラミック多孔質体内部にも棒状ヒータが入 れてあり、これを加熱することによってさらに水分が 蒸発して、最終的にはセラミック多孔質体表面に塩が 固相として析出する。図9は、ヒータに加えた電力と、 海水淡水化量の関係を示したグラフである。投入した 電力と海水淡水化量は直線的な比例関係を示し、65W の場合は1時間あたり69ccの淡水化量であった。24時 間の運転では1.68リットルとなり、80Wで当初目標と した1日あたり2リットル(1人の人間が1日当たり に最低限必要とする水の量)の淡水が得られることが 分かった。ヒータで発生させた熱エネルギーと淡水化 量の関係から、上部ユニットにおける熱効率を求めた。 1時間当たりにヒータが発生する熱エネルギーは(5) 式となる。一方、1時間当たりの蒸発量から必要とし た熱量は(6)式で求められる。この結果,(7)式に


図8 下部ユニット (製塩用)

表したように76%の熱効率となった。すなわちヒータ で発生させた熱量の76%が水の蒸発に使用されたこと となり、その他の逃げる熱量は24%と小さく、本シス テムは熱交換率の非常に良いシステムであることが分 かった。

$Q_A =$	= 2.13A	$\times$	$30.4\mathrm{V}$	×	1h	= (	54.7	'5W	h =	= 0	.2331MJ	
											·····(5) =	Ċ
~					• •							

$Q_{\rm B} = 66.75$ g/fi $\times 615$ cal/g $\times$	4.16 J/Cal = 0.1767 MJ
	(6)式
$\mu = Q_{\rm B}/Q_{\rm A} \times 100 = 75.8\%$	(7)式

次にこの小型システムの単位面積当たりの淡水化量 を計算して,他の自然蒸発法と比較検討した。用いた ガラス容器の内径は130mmであり,断面積は 132.67cm<sup>2</sup>となる。ヒータ電力を65Wとして,1時間 につき1m<sup>2</sup>当たりに換算した場合(すなわちこの小 型システムを7.5台用いた場合)得られる淡水量は5.43 リットルとなり,1日に12時間運転した場合はおおよ そ65リットルに達する。他の自然蒸発法では最大でも 1日につき6.7リットルであることと比較するとおおよ そ10倍の能力を有していることになる。セラミック多 孔質体を用いた場合の蒸発速度が6倍と大きくなる特 性を活用できた結果であり,優れた能力を有している ことが判明した。今回は電力を投入した結果であり, 太陽エネルギーによる自然蒸発法とは異なるが,図10 に示したように80W程度の電力は小型の太陽電池や風



力発電と組み合わせることで,一般商用電力を使用し ない完全個別分散型の独立した海水淡水化システムが 出来る可能性を証明することができた。下部ユニット の製塩部については,上部ユニットから導入した濃縮 海水(鹹水)が多孔質体内部を毛細管現象で吸い上が



図10 海水淡水化・製塩装置の結果一覧



図11 KAITAN6の外観

り, TiO<sub>2</sub>/TiCセラミック多孔質体表面で析出する結 果, 図10に示されるように製塩が可能となった。当初 は多孔質体内部でも塩が析出する結果,連続的な製塩 ができるかどうかという点が問題として挙がっていた が,実験を行った所,多孔質体表面に析出した塩はあ る程度の厚みになると自然に剥離して,下の受け皿に 薄片状で溜まった。剥離して多孔質表面が現れると, 時間の経過とともに,その部分に再度,塩が析出する というサイクルを繰り返すことが可能で,多孔質体内 部で塩の析出による目詰まり現象は起こらなかった。 詳細な原因は究明中であるが,いずれにしても多孔質 表面に塩の析出~自然剥離~塩の再析出というサイク ルを維持できることから,単純な仕組みによる製塩シ



図12 KAITAN6の淡水製造能力試験結果

ステムが開発できた。このような小型で熱交換率の高 い海水淡水化・製塩ハイブリッドシステムが開発でき たので,その実用化を目指して,図11に示されるよう な6連装のKAITAN6を製作した。図12に淡水製造能 力の測定結果を示す。淡水化速度の目標値は0.5ℓ/h(24 時間で12ℓ)と設定した。360Wおよび480Wの電力投 入では目標値に届かなかったが,600Wでは0.6ℓ/hと なり目標値の1.2倍に達した。

#### 今後の研究の見通し

早期に循環型社会(ゼロエミッション)を構築して, CO<sub>2</sub>による地球温暖化の防止やフロンなどが原因とさ れるオゾンホールの拡大を防ぐことは世界的に重要で ある。このため,現在の石油や天然ガスなどの化石燃 料に替わるエネルギー源の1つとしてバイオマス燃料 が期待されているが,現状では水が80%も含まれるア ルコールとして製造される。この水・アルコール混合 溶液から,燃料となるアルコールだけを分離・濃縮す る省エネルギー技術の開発も急務である。今回の海水 淡水化システムで使用する海水をバイオマス原料に置 き換えることによって,アルコールだけの分離・濃縮 ができる可能を秘めている。このようにバイオマス関 係にも使用できる用途の広い技術としての応用も行う 予定である。

化学反応熱を有効に利用して瞬間的に多孔質体が製 造できる燃焼合成技術と,得られた多層セラミック多 孔質体が様々な特性を発揮するため,海水淡水化以外 にも,環境浄化を初めとして,触媒,導電性を活かし た高温発熱体への応用,多孔質を利用した熱交換器, 高温過熱水蒸気の発生と食品加工・ダイオキシン分 解・産業廃棄物の減容などへの応用,多孔質体を微生 物菌の担持基材として用いるバイオリアクター,電磁 波吸収体,電解水用電極材,液体のレベルセンサーや ガスセンサー,新しい放電加工用電極材への応用など, セラミックスに特有の「軽量・耐熱・耐腐食性」や, 炭化物・窒化物・ホウ化物セラミックスが有する「導 電性」に加えて,比表面積の大きい「多孔質」を組み 合わせた用途は,今後もますます広がることが期待で きる。

### 機械的手法によるMgB2の超電導特性の向上

Enhancement in Superconducting Properties of MgB<sub>2</sub> Prepared by Mechanical Milling

02127

研究代表者 岡山大学 環境理工学部 助教授 松 田 元 秀 Motohide Matsuda

The influence of mechanical milling of the corresponding powder elements on the formation of superconducting MgB<sub>2</sub> phase was investigated. Ma and B powders were attrition-milled, and then the milled power mixture was annealed under atmospheric pressure of argon. It was observed that amorphous B powders were embedded in Mg powders by the milling process. The composite layers of B and Mg had a thickness of ca.  $1 \mu$  m on the surface of Mg powders. After relatively low temperature annealing, superconducting MgB<sub>2</sub> phase formed from the composite surface layers. MgB<sub>2</sub> phase clearly appeared after annealing the 60 min milled powder mixture at 500°C. The results indicate that the Mg and B composite surface layers may be microscopically mixed, and may have a highly disordered crystal structure, which would provide a strong driving force for the formation of MgB<sub>2</sub> at lower temperature than can be achieved conventionally. In addition, it became apparent that the 60 min milled mixture led to much larger diamagnetism magnitude at 4 K than that was milled for 5 min. From the above results, it is clear that the mechanical milling of the powder elements can enhance the reactivity for the formation of MgB<sub>2</sub>.

#### 研究目的

MgB<sub>2</sub>(二ホウ化マグネシウム)は2000年末に発見 された新しい超電導物質であり,約39Kの臨界温度を 持っている。この臨界温度はイットリウムやビスマス 系などの酸化物超電導体には及ばないものの,金属系 超電導体としては従来のものを大きく上回っている。 そのためこのMgB<sub>2</sub>は実用化の可能性の高い材料とし て注目され,超電導発現機構の解明,超電導特性のさ らなる向上,製法および加工法の研究が多くの研究機 関で進められている。

本研究は摩砕式の粉体処理装置を用いた機械的な手法によって、MgB<sub>2</sub>超電導体を合成する新しい製造方法を提案するものである。MgB<sub>2</sub>の合成法は、例えばMgとBの混合粉末をHIP(熱間静水圧加圧焼結)に

より加圧しながら700℃,10hr熱処理するという製法が 挙げられる。しかし、本研究の手法によれば、従来の ような高度な熱処理装置は不要であり、静的な熱処理 法よりも低温での合成が可能となる。さらに、特徴あ る材料組織の創製によって超電導特性の向上も期待さ れる。本研究では、MgB<sub>2</sub>相生成における出発原料粉 体の摩砕式粉体処理の効果を検討するとともに、得ら れた試料の超伝導性を明らかにすることを目的とした。

研究成果の概要

#### 1. はじめに

MgB<sub>2</sub>において超伝導性が発見されて以来,超伝導 性のさらなる向上を目指して様々な検討がなされてい る。MgB₂の合成は、一般に、それら構成元素を含む 混合物を900℃を越える温度で処理することによって 行われる。しかしながら、構成元素の一つであるMg は高い温度で揮発し易いため、大気圧下での合成では 良質で緻密な試料を得ることは難しい。そのため、数 GPaといった高い圧力を印加することによってその合 成が検討されている。しかしながらより実用的には、 大気圧下での合成が望まれている。現在、申請者の研 究グループでは、出発原料混合時に摩砕式粉体処理を 行い、得られた混合粉体を用いたMgB₂の合成を行っ ている。摩砕式粉体処理は、粉体の均一混合のみなら ず粉体間での化学反応を促進させることに効果がある ことがよく知られている。以下では、大気圧下での MgB₂合成における出発紛体の摩砕式粉体処理効果を 検討した結果を報告する。

#### 2. 実 験

本実験では、純度99.5%のMg粉体と純度97%のB粉体を用いた。用いたMg粉体のサイズは330メッシュ以下のものとした。また、B原料にはアモルファスを用

い,その平均サイズは0.8µmであった。それら用いた 粉体の走査型電子顕微鏡写真をFig.1に示す。それら の粉体を陽イオン元素比Mg:B=1:2になるよう に秤量し,摩砕式粉体処理装置(ホソカワミクロン製 メカノフュージョンシステム)を用いて処理を行った。 この時の回転速度は2000rpm一定とした。また,処理 はアルゴン雰囲気中とし,処理時間は5分と60分とし た。得られた混合粉体に対し,アルゴン気流中で熱処 理を施した。熱処理温度は400~630℃とし,処理時間 は10時間とした。熱処理後の試料の生成相は粉末X線 回折によって同定され,超伝導性は試料の磁化率を4 ~50Kの温度域で測定することによって評価された。 また,粉体表面の微構造は走査型電子顕微鏡を用いて 観察・評価された。

#### 3. 結果と考察

Fig.2に, 摩砕式粉体処理された粉体試料の走査型 電子顕微鏡写真を示す。上記のように, 用いたB粉体 はMg粉体に比べ小さい。Fig.2に示す大きな粉体は Mgであり, その粉体表面にアモルファスなB粉体が



Fig. 1 SEM images of starting powders : (a) Mg, and (b) amorphous B



Fig. 2 SEM images of mixed powders of Mg and B prepared with mechanical milling for (a) 5 min and (b) 60 min.



Fig. 3 Compositional map of mixed powder of Mg and B milled mechanically for 60 min. The white and dark regions are mainly composed of B and Mg, respectively.

付着している様相が見受けられる。その付着の様相を 注意深く観察すると、より長い時間摩砕式粉体処理さ れた試料では、多くのB粉体がMg粉体内に埋め込ま れているように見える。Fig.3は,60分摩砕式粉体処 理された粉体試料における元素分布を示す。破線で囲 まれた領域が粉体試料部となり,白く見える領域には Bが多く分布し,一方黒で示された粉体内部ではMg が分布していることがわかった。なお,分析には,粉 体試料を樹脂埋めし,適当な所でカットしたものを分 析試料として用いた。これより,摩砕式粉体処理によ って,小さな粉体であるB粉体がより大きなサイズで 展性をもつMg粉体表面に付着させられることがわか った。

摩砕式粉体処理された試料及びそれらを熱処理して 得た試料の粉末X線回折パターンをFig.4に示す。熱処 理を施していない試料のX線回折パターンでは,Mg 相によるピークのみが観測され,MgB2相の生成を意 味するピークは観測されなかった。また,摩砕式粉体 処理の時間によって,観測されたMgピークの強度に 違いが見られた。5分のみ処理された場合に観測され たMgピークは出発原料として用いたMg粉体によるX



Fig. 4 XRD patterns of mechanically milled mixtures of Mg and B and subsequently annealed at various temperatures for 10 h. The milling was carried out for (a) 5 and (b) 60 minutes, respectively. ●: Mg, ○: B and ▲: MgB<sub>2</sub>



Fig. 5 Temperature dependences of magnetization for annealed powder mixture prepared with mechanical mixing for (a) 5 min and (b) 60min.

線回折ピークと同じであったが,60分処理された試料 では,Mgの(001)面からの反射によるピークの強度 が強まっていることがわかった。これはMgのすべり 面に対応していることから,摩砕式粉体処理によって Mgの塑性変形が生じたことが想像される。60分摩砕 式粉体処理した場合には,MgB<sub>2</sub>相は500℃での熱処理 によって明らかに形成されていることがわかる。これ に対して5分のみ処理された試料では、550℃以上の 熱処理でMgB<sub>2</sub>相が形成された。630℃での熱処理では, 摩砕式粉体処理時間による違いは見られないものの, これらの結果より、より長い時間摩砕式粉体処理を行うことはMgB<sub>2</sub>相の生成を促進させることは明らかであると判断される。

Fig.5は得られた試料の50K以下での磁化率の温度依 存性を示す。摩砕式粉体処理が5分施された試料にお いて、400℃での熱処理では超伝導相の存在を示す反 磁性シグナルは観測されなかった。それに対して、60 分処理された試料では、温度8K付近で弱いながらも 反磁性シグナルが観測された。Fig.4の粉末X線回折パ ターンで見られるように、その試料ではMgB<sub>2</sub>相と思 われるピークが存在する。しかしそのX線回折ピーク の大きさや半価幅、並びに得られた超伝導特性の結果 からは、その400℃での熱処理では非常に少量で且つ 質に乏しいMgB2相が形成されていると想像される。 また、500℃で処理された場合の結果を比較すると、 温度4Kで観測された反磁性シグナルに約50倍の違い が見られ、より長い時間をかけた摩砕式粉体処理がよ り効果的であることが理解できる。630℃処理された 試料では、Fig.4に示す粉末X線回折結果から明らかな ように、ほぼ同程度の超伝導特性が観測された。

#### 今後の研究の見通し

以上述べたように、出発原料の摩砕式粉体処理は MgB<sub>2</sub>超伝導体合成において、その超伝導相形成能を 高める効果があることがわかった。これらの結果を受 け、今後は本手法の有用性をより明確にする目的で MgB<sub>2</sub>相形成における固相反応機構の解析に関する検 討を精力的に展開していく予定である。一方、実用化 の観点からは、本摩砕式粉体処理合成粉体を用いた MgB<sub>2</sub>の線材化への展開も期待できるかと考えられ、 その方面への応用に関する調査・検討を行っていく予 定である。

### 電子実装用金属ナノ粒子ペーストの焼結過程解析

Sintering Characteristics of Metallic Nano Paste for Fine Printed Circuits

03112

研究代表者

大阪大学産業科学研究所産業科学 ナノテクノロジーセンター 研究員 金

槿 銖 Keun-Soo KIM

In the current work, nano-meter scale Ag particles were analyzed on their sintering properties and on resistivity. The microstructural features on sintering are also examined and the possibility of lowering sintering temperature is discussed. The nano paste composed of 10 nm Ag particles exhibits exothermic reaction both at about 150°C and at 180°C depending on the organic medium and the separation of dispersant. Sintering proceeds according to those thermal reactions. For a higher sintering temperature of 250°C, the electrical resistance and microstructural feature exhibited the best characteristics.

#### 研究目的

金属ナノ粒子は適当な樹脂に混合しペースト化し, 塗料のように利用することができる。エレクトロニク ス産業においても電子部品には欠かせない原料となっ ている。金属ナノ粒子は、バルク材料にない様々な特 性が実現でき、これまでにも触媒ばかりでなく、電子 材料,光学材料,塗料などへ幅広く実用になっている。 実装の分野で利用する場合に最も興味深いものは、導 電性に着目した金属ナノ粒子を用いたペーストであ る。ナノ粒子ペーストは、流動性に富み、焼成後の分 散状態をコントロールすることで半導体的性質. 或い は金属導電性を得ることが可能になる。金属ナノ粒子 のエレクトロニクス材料としての利用としては、やは り安定性から言って銀粒子や金粒子の価値が高い。価 格を考えると、特に銀の利用価値は大きい。また銀は、 標準状態で室温に於いて酸化し、還元反応が約200℃ で生じる。200℃という温度はちょうど実装条件に近 い温度範囲である。適当な還元剤を用いることで、酸 化銀→金属銀への反応がより低温でも促進され、同時 に結晶構造の変化と大きな物質移動が生じるので電極 形成促進などの効果を付与することが出来る。これは、 実装材料としては願ってもない特性になる。

この様に,金属ナノ粒子の効果は徐々に明らかにな りつつあるが,今はようやく特性が理解され始めたと ころと言える。特に実装においてはアセンブリされた 機器の信頼性を保証することが重要であり,金属ナノ 粒子で「どのような優れた特性が得られるか」と同時 に、「なぜそうなったのか」を理解しないと実用化へ の踏切は難しい。現象を十分に理解しない内に実用化 に踏み切ってしまうと,思わぬ不具合が生じるかもし れないのである。まだまだナノ領域でどのような現象 が生じて接続が為されているかは理解に達していな い。実用化は、基礎的現象に関する学術研究の努力に 掛かっていると言える。

そこで本研究では次世代導電性接着剤や電子回路の ファインパタンニング採用に期待されている銀ナノ粒 子ペーストを用いて,金属学的,化学的な観点から焼 結過程での組織変化,熱分析,電気特性を調べ,銀ナ ノ粒子の焼結に関する基礎的知見を得ることを目的と した。

#### 研究成果の概要

金属ナノ粒子のエレクトロニクス材料としての利用 としては、やはり安定性から言って銀粒子や金粒子の 価値が高い。そこで本研究では次世代導電性接着剤や 電子回路のファインパタニング採用に期待されている 貴金属ナノ粒子の中で最も有望な銀ナノ粒子ペースト の焼結過程を環境調和技術、電子実装技術、ナノ材料 合成技術を融合した新しい観点からのアプローチを行 った。まず、商業用銀ナノペーストを用いて焼結過程 と電導性を調べた。なお、当研究で作製した銀ナノ粒 子の基礎特性についても調べた。

実験では商業用銀ナノペーストの最適な焼結過程を 調べるため、室温から400℃までの熱分析を行った。 なお、ナノペーストを銅板や基板材上に印刷し、180 ℃から250℃までの温度区間で最長1時間まで保持した 後、4端子法で電気抵抗を測定した。焼結組織の変化 はその場観察装置、走査型電子顕微鏡(SEM)と透過 型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。

商業用銀ナノペーストの熱分析結果と粒子の組織変 化を図1に示した。焼結前の初期の試料では直径 10nm程度の銀粒子が均一に分散している。このペー ストは熱分析により調べた結果,100~150℃以下での 吸熱部が観察された。図2に示したように,その場観 察(室温~250℃)でも,100℃付近で顕著な収縮が見 られた。この温度領域での反応を詳しく調べるため,



図1 ナノペーストのDSC曲線と微細組織の変化



図2 その場観察結果

分子蒸留を行った。その結果100~110℃で無色透明な 液体を得た。これはIR, NMRの吸収スペクトルから 銀ナノ粒子の分散剤に由来するものと考えられる。従 って,100℃付近で銀ナノ粒子の被膜の一部ははがれ, 揮発したと考えられる。なお,粘度調整のために添加 された液体の蒸発も考えられる。150~180℃のピーク は,添加されている樹脂の重合によるものである。 200℃以上の温度で分散剤の分離が本格的になり,銀 粒子の焼結が始まることが組織観察で確認され,200 ℃以上の温度で焼結可能であることがわかった。

最適な焼結温度を調べるため、180から250℃までの 温度で1時間まで保持した後、電気抵抗を測定と組織 の変化を調べた。その結果と組織観察結果を図3に示 した。電気抵抗は200~250℃の温度区間で保持した場 合、時間の経過と共に徐々に低下した。特に220℃以 上の温度では、1×10<sup>-5</sup>Ω・cmまで下がった。なお、 組織観察でも焼結が進んでいることが確認された。一 方、180℃保持では、1時間経過後も比較的に高い抵 抗値を示し、より長時間保持でも電気抵抗の低下は見 られなかった。組織観察でも微細な銀粒子だけが存在 することがわかり、焼結温度としては適切ではないこ とが明らかになった。これらの結果から、最適な焼結



図3 ナノペーストの焼結温度-時間による電気抵抗値と微細組織の変化



図4 銀ナノ粒子のTEM写真

温度範囲は220~250℃であることがわかった。

さらに低温で焼結可能な銀ペーストを作製するため,新しい銀粒子を硝酸銀溶液を化学的処理してコロ イド状に析出させる手法で合成した結果,図4に透過 型電子顕微鏡像を示したように,直径1~30nm程度 のナノ粒子の作製に成功した。今後,このナノ粒子を 用いて,熱特性,焼結特性,電気特性などを調べ,比 較的低温で配線形成が可能なペースト作製に挑む。

#### 今後の研究の見通し

ナノペーストは銀ナノ粒子の単分散効果により良好 な流動性を示す。なお、ナノペーストを詳細スクリー ン印刷した場合、粒子の微細さによって10μmライン 幅/ラインスペースの印刷が可能になる。また、イン クと同等に扱うことが出来るので、インクジェットを 用いた更に微細な配線形成が可能になる。抵抗値は、 焼成温度に依るが最高で10<sup>6</sup>Ω·cm程度まで下げるこ とが可能であり、ナノ粒子が焼結することではんだよ り優れた電気伝導性が得られることも知られている。 それで、ナノペーストの焼結メカニズムを明らかにす れば導電性を大幅に上昇することが可能になる。

### Effect of particle properties on free falling powder jet



- **発表学会名** The 2<sup>nd</sup> Asian Particle Technology Symposium 2003(APT2003)
- 開催場所 Penang, Malaysia
- **開催期間** 2003年12月17日~19日
- 発表者 大島商船高等専門学校 電子機械工学科 助手 尾 形 公一郎

#### 発表の概要

ホッパー底部の孔から排出される粉体のハンドリン グ操作は空気輸送、化学プラントなどの様々な分野で 用いられている。発表者らは、現在、孔から自由落下 する粉体の落下速度に注目して研究を行っている。こ の流れ場は、容器壁の拘束がなく、粒子群と気流の運 動のみで形成されるため, 粒子群 - 流体間相互作用の 基礎研究として興味深いものであるといえる。今回, 発表者らは、自由落下する粉体の落下速度に及ぼす巻 込み空気や粒子群の数密度, 粒子に作用する力の影響 を数値計算によって調査した。この結果、粉体の落下 速度が(1)落下距離の小さい場所では、流体抵抗を無 視した単一粒子の落下速度にほぼ等しいことや(2)落 下距離が大きくなると落下速度は最大値を示し、その 後,単一粒子の沈降速度に近づくことを明らかにした。 これらは以前の実験結果を定性的に表現できたといえ る。また、本計算によると、粉体の落下速度の減速に は、粒子と気流の相対速度に基づく、粒子群に作用す る負の加速度が影響することが分かった。さらに、3 種類の粒子径を用いた結果から、沈降速度に対する粉 体の落下速度の比は、粒子径が小さいものほど増加す ることが明らかとなった。これには粉体の落下運動に より誘起された気流速度や粒子群の数密度、流体抵抗 の増加が大きく影響することを示した。

#### 学会の概要

2003年12月16日~18日の日程でマレーシアのペナン 島で第2回アジア粉体工学シンポジウムが開催され た。会場はマレーシアでも指折りのリゾートに数えら れるバトゥ・フェリンギ地区のビーチ沿いに位置する パークロイヤルリゾートで行われた。セッションは [Particle Design, New Technologies and Industrial Application | [Solid-Fluid Separation Process] [Particle & Bulk Powder Characterization] [Powder Handling and Multiphase Flow」の4つに分かれてお り, 発表者は「Powder Handling and Multiphase Flow」 にて研究発表を行った。特に、アジアからの参加者が 多く, 粒子材料生成から粉体ハンドリングまで非常に 多岐に渡る発表が行われていた。特に、発表者の研究 領域に近い粒子間, 粒子-流体間相互作用に関する研 究で、付着力や静電気力など粉体流動を支配するモデ ルの活用・評価など興味深い話題が多く見られ、今後 の研究に対して大いに役立つ情報を得ることができ た。最後に、このような貴重な機会を与えて頂きまし たホソカワ粉体工学振興財団ならびに理事長を始め関 係者の皆様方に深く感謝の意を表します。

### PTC Properties of Carbon Black Filled Polymer Composites

### 03402

発表学会名American Chemical Society (ACS), 228th National Meeting開催場所Philadelphia, Pennsylvania, America発表月日2004年8月26日(開催期間:2004年8月22~26日)発表者国立高知工業高等専門学校 物質工学科 助教授 堀 邊 英 夫

#### 発表の概要

高い導電性を有しかつPTC (Positive Temperature Coefficient)特性\*に優れた導電性複合材料(樹脂/カ ーボンブラック(CB)粒子)の開発を目的に,樹脂の 結晶化度,溶融粘度,及びCBの種類,粒径,充填量 と複合材料のPTC特性との関係を検討した。結晶性 樹脂の中では,高密度ポリエチレン(HDPE)のPTC特 性が最も良かった(常温抵抗率( $\rho_L$ )と高温時の抵抗 率( $\rho_H$ )との比が大)。HDPEの結晶化度が高いほど複 合材料の $\rho_L$ は低く,HDPEの溶融粘度が小さいほど  $\rho_H$ は高かった。CB充填量の増加に従い複合材料の  $\rho_L$ , $\rho_H$ とも低下した。CBの粒径が小さいほど $\rho_L$ ,  $\rho_H$ は小さかった。それぞれの条件を最適化すること により, $\rho_L$ :0.17 $\Omega$  cm, $\rho_H$ :930 $\Omega$  cmの高導電性で かつ高PTC特性の複合材料(HDPE/CB=45/55wt%) を開発した。

#### 学会の概要

American Chemical Society(ACS) National Meetingは、年に2回アメリカで開催され、あらゆる 化学の分野の研究者が集まる国際会議である。今回は 8/22~26の4日間、フィラデルフィアのペンシルバニ アコンベンションセンターと隣接するマリオットホテ ルで開催された。発表者の本会議への参加は今回初め

てであったが、うわさに聞いていた以上に大きな会議 であった。報告者は専門が高分子材料になるが、高分 子関係だけでもPolymer Chemistry分野が486件, Polymeric Materials Science and Engineering分野が 582件,計1068件の発表があり会場は10部屋使用して いた。その他にも有機化学, 無機化学, 物理化学, 生 物化学、化学工学等の発表があり桁違いに大きな国際 会議であり、講演がどこの場所で行われているかを探 すだけでも非常に大変であった。どの会場でも熱心な 討論が行われていた。OHPで発表する人はほとんど なくほぼ全員がパソコン(パワーポイント)で行って いた。報告者も大きな重いパソコンを日本から持参し た(近いうちに小さい軽いパソコンを買いたいと考え ている)。発表自体は無事終了し, 質疑応答も想定し ていた範囲内の内容でなんとかこなせほっとしてい る。異国の地で会う日本人には親近感が持てるとは聞 いていたが、外国人以外にも日本では会ったことの無 かった先生とも知り合いになれその意味でも有意義で あった。

フィラデルフィアは米国発祥の地でもあり,古い建 物が大切に保存されているところが西海岸の都市とは 異なるようだ。また,ホテルでダブルブッキングにあ ったり,駅の自動改札口で5ドル入れても切符もお金 も返ってこないトラブルにもあった。当然抗議したが, 結果は最悪で自分の英会話力の無さにがっかりしてい る。英会話力の向上も今回の出張で得た課題である。 最後に上記の国際会議で非常に有意義な時間を持つこ とができましたことをホソカワ粉体工学振興財団の関 係者の皆様に深く感謝の意を表します。

<sup>\*</sup> PTC (Positive Temperature Coefficient)特性:温 度の上昇とともに抵抗率が増加する特性

### Hydrodynamic Performance of a Circulating Powder-Particle Fluidized Bed

循環型粉粒流動層の装置特性

### 03403

発表学会名The 11th International Conference on Fluidization (FLUIDIZATION XI)開催場所Ischia (Naples), Italy発表月日2004年5月11日 (開催期間2004年5月9日~5月14日)発表者国立大学法人群馬大学工学部生物化学工学科 助手 中 里 勉

#### 発表の概要

流動層における気-固触媒反応操作においては,流 動化状態が良好で気泡の成長が小さい平均粒子径50~ 80µm程度の粒子(以下,A粒子)が使用されている。 しかし,流動層触媒プロセスにおいては40年以上も昔 の古い流動層技術が現在でも利用されており,粒子系 に着目した新しい反応装置としての研究は少ない。

本発表では、A粒子に粒子径20µm以下の付着・凝 集性の強い微粒子(以下,C粒子)を混ぜて流動層と サイクロンを循環させる新しいタイプの流動層「循環 型粉粒流動層」に関する研究成果を報告した。C粒子 は助触媒あるいは異種触媒としての利用が考えられ、 このタイプの流動層の装置特性が明らかにされれば高 度触媒反応装置としての新たな展開が期待される。

使用したA粒子は平均粒子径66µmの流動触媒粒子 (FCC), C粒子は平均粒子径0.5~15µmのAl(OH)<sub>3</sub> 微粒子である。A粒子とC粒子(C粒子が全体の5 wt%以下)の混合粒子を所定の空塔速度で循環流動化 すると,C粒子は層内でA粒子との衝突や摩擦によっ て徐々にサイクロンから系外へと流出してくる。この 過程におけるC粒子の所在としてはA粒子の表面に付 着しながら流動層とサイクロンの間を循環するものと 層内で衝突や摩擦により剥離しサイクロンより流出す るものとがある。C粒子の強い付着性は流動層内の粒 子間相互作用に大きく影響を及ぼす。そこで,流動層 とサイクロン間を循環するC粒子の存在割合とC粒子 の流出速度並びに流動化粒子の飛び出し速度との関係 を様々な操作条件下で調査した。

C粒子の流出速度はC粒子の粒子径が3~4  $\mu$ mで 最大となり、それ以上大きな粒子径になると付着性の 低下に加えサイクロンの回収が支配的となり流出速度 が低下した。これに関連して流動化粒子の飛び出し速 度はむしろ増加することが分かり、流動化が改善され ていることが示唆された。また、ガスの空塔速度が 1.0 m/sの場合、4  $\mu$ m以下のC粒子が3 wt%以上混合 されると流動化粒子の飛び出しが減少しガスの空塔速 度依存性もA粒子のみの場合に比べて低くなることが 分かった。以上より、C粒子の粒子径や層内存在割合 に応じて流動化粒子の飛び出しがA粒子のみの場合に 比べて増加する領域とそうでない領域が存在すること が分かった。

#### 学会の概要

第11回流動層国際会議が2004年5月9日~14日にか けてイタリアのナポリ湾にあるイスキア島にて開催さ れた。本会議は1975年より開催され30年近い歴史をも つ伝統的な大会であり、プロセス工業における多相接 触技術として、また自然科学における発生現象として 「流動化」を真剣に討議する場である。世界24カ国か ら総勢122名が参加した。日本からの参加者は私を含 め7名であった。

講演は全て1会場で行われ、セッション数は11を数



活発な討議が行われるポスターセッション

えた。招待講演3件, 口頭発表57件, ポスター発表42件, ワークインプログレスポスター36件が発表された。午 前8時20分から午後1時まで基調講演および口頭発表 が行われた。そして昼食を挟み午後2時よりポスター 発表2時間, 口頭発表2時間, 夕方にワークショップ1 時間という実に充実した内容であった。ワークショップ1 時間という実に充実した内容であった。ワークショッ プは最初の3日間のうちに行われ, 自然現象における 流動化, チョーキング, 流動化シミュレーションにつ いての活発な討論が交わされた。夕食にありつけるの は午後8時以降であり, 空腹のためか野菜と魚介類に 富むイタリア料理は本当においしく感じられた。

本会議は私服姿の参加が許されており,終始リラッ クスした雰囲気で行われた。コーヒーブレイクには豊 富な飲み物・お菓子が提供され,ディスカッションに



国際会議のポスターを描いた大型特製ケーキ

つい夢中になる多くの参加者を会場まで呼び戻すチェ アマンの姿が印象的だった。

ヨーロッパといえば「芸術」であり、この国際会議 のテーマを描いた立派なポスターが参加者全員に配ら れた。そしてバンケットではこれと同じ絵を描いた巨 大な特製ケーキが登場した。この日のためにケーキを 1人で手作りしたイタリアの女子学生が拍手喝采を浴 び、本人のケーキ入刀という粋な演出が加わってバン ケットは異様な盛り上がりを見せた。

この会議で多くの興味深い講演を聴くことができ, また各国の参加者との人的ネットワークが広がりまし た。今回の渡航で非常に有意義な時間を過ごすことが できましたことをホソカワ粉体工学振興財団の理事長 をはじめ,関係者各位に深く感謝いたします。

### Electrokinetic Remediation of Consolidated Bentonite Cake Contaminated with Zinc Ion

亜鉛で汚染されたベントナイトケークの動電学的浄化



発表学会名	9th World Filtration Congress					
開 催 場 所	皆場所 Hyatt Regency Hotel, New Orleans, Louisiana, USA					
開催期間	2004年4月18~22日					
発表者	名古屋大学大学院工学研究科 助手 片 桐 誠 之					

#### 研究成果の概要

重金属汚染土壌のモデルとして亜鉛で汚染されたベ ントナイトケークを作製し、これに直流電場を印加す ることで発生する電気浸透流により土壌中の亜鉛イオ ンを除去する動電学的手法を検討した。電場を印加す る際、安全な陽イオンを透過させることにより土壌粒 子に吸着している亜鉛イオンを陽イオン交換反応によ り脱着させる陽イオン注入型の新規手法を提案し、そ の有効性を明らかにした。また、土壌特性が土地によ って異なることに着目し、圧密脱水法の適用により土 壌の圧密度、透水性を人為的に制御する手法について の提案を行った。

#### 学会の概要

第9回世界濾過会議では、分離操作に関する最新 の研究成果について297件(オーラル233件、ポスター 64件)の発表があった。濾過、圧搾、遠心分離などの 固液分離操作に関する研究も多数あり、浄水・廃水処 理、晶析操作などで注目に値する報告が見られた。本 学会で研究成果を発表した「汚染土壌の浄化」の他に、 廃水処理に関連した固液分離技術についての研究も行 っているので、今後の研究の発展において参考となる 重要な情報を得ることができ、大変に有意義であった。

最後に,この様な貴重な機会を与えてくださいまし たホソカワ粉体工学振興財団ならびに関係の皆様に深 く感謝の意を表します。

### 液相保持型CO2吸収セラミックス粒子の 製造プロセス開発

02501

**助 成 対 象 者** 木 村 諭 史 東京農工大学 生物システム応用科学研究科 研究の直接の指導者 堀 尾 正 靭 東京農工大学 生物システム応用科学研究科 教 授

#### 成果の概要

地球温暖化による気候変動に際し,各種二酸化炭素 ガスの排出抑制もしくは効率的な回収・固定技術の重 要性が高まっている。株式会社東芝が開発したリチウ ムシリケート吸収剤は、36wt%の高吸収量,高温域で 繰り返しCO2吸収・放出が可能で,高温での反応熱を 再利用できると言った特徴を有している。この吸収剤 を粒子化し,気固接触および伝熱特性に優れた流動層 式システムで用いることで,火力発電所などの大規模 排出源にも対応可能な効率的CO2回収システムを確立 できる見込みがある。しかしながら,流動層プロセス では反応生成物の液相炭酸リチウムによる付着性が問 題となる。

そこで本研究では図1に示すように, 主原料のリチ ウムシリケート微粉末(平均粒径3.0 µm)を, 遠心転動 造粒装置(フロイント産業 グラニュレックス)で造



粒し, セラミックスゾルバインダーを用いてアルミナ 粗粒子(粒径20μm)でコーティングした低付着性粒子 を作成した。粒子外観の顕微鏡写真を図2に示す。

粒子の特性評価は流動層試験器で行った。粒子の付 着性評価は、各温度・雰囲気ごとの流動化に必要なガ ス量を比較した。図3に示すように粒子S.ALはCO<sub>2</sub>雰







囲気下でも最小流動化速度の差が少なく,液相保持に 成功した。吸収粒子の反応率は,吸収(600℃, 40min),放出(800℃,20min)を1サイクルとして60 サイクル行った。図4に示すように,粒子S.AL2O3 とS.Astでは50サイクル前後で反応率0.5,粒子基準の 重量変化率は0.10と高い値を示した。特に膜の強化を 図ったS.Astでは60サイクルまで流動化可能であった。

#### 学会発表

· 2004年6月22日 2nd International Granulation Workshop, 2004年10月17日APCChE 2004.

#### 論文掲載

・Chemical Engineering Science, Special issue "Granulation" に掲載予定

### マイクロ・ナノ微粒子に対する生体反応の解析 およびそのバイオ応用

03501

助成対象者田村一央北海道大学大学院歯学研究科 口腔健康科学講座物性歯科理工学分野博3年 研究の直接の指導者 亘理文夫北海道大学大学院歯学研究科 口腔健康科学講座物性歯科理工学分野教授

成果の概要

ナノテクノロジーの研究開発については,ナノ・マ イクロ微粒子が健康に及ぼす影響も検討する必要があ る。我々は動物体内への粒子を埋入し, in vivoでの微 粒子の経時的な生体毒性評価を進めてきた。さらにヒ ト培養細胞を用いて微粒子の細胞への影響を評価する 方法を確立した。本研究では粒子サイズが組織為害作 用に与える影響を病理学的・生化学的に検討すること を目的とした。

in vivoのラット皮下組織への埋入実験の結果から微 粒子の組織への影響にはサイズ依存性があることが示 された。10 $\mu$ m粒子は貪食されず組織で分散しないが, 3 $\mu$ m粒子は分散し貪食像を認めた。炎症は3 $\mu$ m粒 子に対して強く, in vitroの細胞実験を支持する結果 が得られた。ナノレベルのCNT・二酸化チタンを皮 下組織に埋入した場合もマイクロ粒子と同様に,周囲 組織には血管拡張・細胞浸潤が観察され,炎症を惹起 したが,3 $\mu$ m-500nmの粒子に比べ炎症の程度は低 かった。CNTの一部は組織内で凝集し貪食像も認め たが,分散したCNTは組織内で確認できなかった。 ナノ粒子も生体内で炎症を引き起こすことが明らかに なった。

in vitroで3 $\mu$ m-500nmのチタン微粒子に対し細胞 は著名なサイトカイン・活性酸素の産生を認めた。一 方,10 $\mu$ m以上のチタン微粒子に対しては細胞の反応 は低下した。in vitro でもサイズ依存性を示しin vivo の実験結果と良い相関を示した。生体親和性の高いチ タンも3μm以下の粒子になると細胞に取り込まれ、 炎症や活性酸素の放出の原因となりうることが示唆さ れた。細胞に取り込まれる3μm-500nmでは最大の 反応を示した。生体内不活性の二酸化チタンもこの範 囲ではチタン粒子と同様の傾向を示した。しかし、ナ ノ粒子に対しては活性酸素・サイトカイン産生量は3 μm-500nm粒子に比べ有意に低く、細胞生存率は高 かった。ナノレベルのCNTや二酸化チタン粒子には 細胞刺激性はあるが細胞障害性は低いことが示され た。

ほとんどイオン溶出しないバイオマテリアルも微粒 子となると、マクロの材料とは異なり生体為害性を示 す。数マイクロ以下の微粒子になると材料非特異的な 物理的サイズ効果が重要になる。in vitroで細胞は 50nmまでの微粒子に反応して活性酸素やサイトカイ ンを放出し、in vivoでもナノレベルの粒子は周囲組織 に炎症を起こした。また、・マイクロ微粒子は組織内 で拡散し残留することで炎症が持続する可能性も示唆 された。

本研究で明らかにされた微粒子の物理的なサイズ効 果による生体為害作用は、微粒子の体内分布・動態、 あるいは炎症や免疫システムへの影響といったナノト キシコロジーの最も基本的な現象であり、ナノテクノ ロジーが生体へ及ぼす影響を検討する上で必須の知見 と考えられる。



Results 細胞増殖率

#### 1.論文・著書

#### 学位論文関係

#### First author

- <u>Kazuchika TAMURA</u>, Noriyuki TAKASHI, Ryuichiro Kumazawa, Yasunori TOTSUKA, Fumio WATARI, Effects of Particle Size on Cell Function and Morphology in Ti and Ni,Materials Transactions JIM, 43(12), 3052-3057
- 2) <u>Kazuchika TAMURA</u>, Noriyuki TAKASHI, Tsukasa AKASAKA, Rosca IOSIF Daniel, Motohiro UO, Yasunori TOTSUKA, Fumio WATARI, Effects of Micro/Nano Particle Size on Cell Function and Morphology, Bioceramics Vol.16, 909-913, (2004)
- 3) <u>Kazuchika TAMURA</u>, Noriyuki TAKASHI, Tsukasa AKASAK, Rosca IOSIF Daniel, Motohiro UO, Yasunori TOTSUKA, Fumio WATARI, Pathobiological Response of Carbon nano-tubes and Micro/nano particles, 傾斜 機能材料論文集FGM 2004, 22-27. (2004)
- 4) <u>Kazuchika TAMURA</u>, Noriyuki TAKASHI, Yasunori TOTSUKA, Fumio WATARI, Effects of Ti, Ni and Fe particles on Cell Function and particle size dependent cytotoxicity, J Biomedicine, under submission

#### Other

- 5) 亘理文夫,<u>田村一央</u>,高師則行,字尾基弘,赤坂司, 戸塚靖則,古月文志,佐藤義倫,田路和幸, 微粒子と 生体反応,ナノ学会会報 2(1), 33-37, 2003
- 6) Iosif ROSCA, Fumio WATARI, Motohiro UO, <u>Tsukasa</u> <u>AKASAKA</u>, Kazuchika TAMURA, Mechanism of biodegradable polymer microparticle formation by emulsification solvent evaporation method, 傾斜機能 材料論文集FGM 2004, 87-92
- 7) Fumio WATARI, <u>Kazuchika TAMURA</u>, Noriyuki TAKASHI, Takao KOHGO, Motohiro UO, Yoshinobu NODASAKA, Tadahumi DOMON, Yasunori TOTSUKA, Size Dependence of Cytotoxicity in Fine Particles of Titanium, Nickel and Other, Archives of BioCeramics Reseach 4(1) 78-84

#### 2. 学会発表

#### 学位論文関係

- ○田村一央,高師則行,字尾基弘,赤坂司,ロスカ・ イオシフ,田路和幸,戸塚靖則,亘理文夫,Cytokines emission of macrophages by carbon nano particle,第 25回フラーレンナノチューブシンポジウム,平成16年1 月,
- 2) <u>OKazuchika TAMURA</u>, Noriyuki TAKASHI, Motohiro Uo, Fumio WATARI, Yasunori TOTSUKA, Size-Dependent Effects of micro/nano Dental Particles, The 82st general Session of the International Association for Dental Research, Honolulu Mar. 2004
- 3) ○田村一央,高師則行,字尾基弘,赤坂司,ロスカ・ イオシフ,田路和幸,戸塚靖則,亘理文夫,ナノ・マ イクロ微粒子の生体への影響-歯科診療で発生する微 粒子の細胞への影響-,第43回日本歯科理工学会,平成 16年4月,歯科材料・器械24(2)115(2004)
- 4) <u>OKazuchika TAMURA</u>, Noriyuki TAKASHI, Motohiro Uo, Fumio WATARI, Yasunori TOTSUKA, Biologic effects induced by micro/nano particles in vivo and in vitro study, The 7th International Biomaterial, Sydney May. 2004
- 5) ○田村一央,高師則行,字尾基弘,赤坂司,ロスカ・ イオシフ,田路和幸,戸塚靖則,亘理文夫,ナノ・マ イクロ微粒子に対するin vitroおよびin vivoでの細 胞・組織反応,第26回フラーレンナノチューブシンポ ジウム,平成16年7月,
- 6) <u>〇田村一央</u>, 戸塚靖則, 亘理文夫, Biologic effects induced by micro/nano particles in vivo and in vitro study, 第46回歯科基礎医学会,平成15年9月, 歯科基 礎医学会雑誌 46(4)77(2004)
- 7) <u>○田村一央</u>, 生体反応に及ぼす微粒子のナノトキシコ ロジー効果. 平成16年度北海道歯学会, 平成16年11 月
- 8) 〇田村一央, 熊沢龍一郎, 高師則行, 字尾基弘, 赤坂司, ロスカ・イオシフ, 田路和幸, 戸塚靖則, 亘理文夫,ナノ・マイクロ微粒子バイオマテリアルの組織障害の機序, 第26回バイオマテリアル,平成16年11月, 第26回バイオマテリアル学会・抄録集26(4)202(2004)

### 分離膜を用いた廃水中の微粒子除去による再生水の生成

Prevention of Membrane Fouling by High-Efficient Microfiltration Accompanied With Cyclic Backwashing

03502

助成対象者	ジャミモハメドサエディ				
	:	名古屋大学大学院工学研究科分子化学工学専攻			
研究の直接の指導者	入谷英司	名古屋大学大学院工学研究科 教授			

This paper presents an experimental investigation of constant rate and constant pressure microfiltration behaviors of sewage secondary effluent, pretreated with polyaluminum chloride (PAC). The microfiltration unit was tubular module with monolithic ceramic membrane. The experimental apparatus designed specially for this work is fully automated, has backwashing capability and was operated in deadend mode. Membrane fouling encountered in the microfiltration of sewage secondary effluent represents serious design and operational concern. The apparatus was designed in such a way that when the pressure drop or flux reaches a pre-set value, backwashing is initiated. Based on the intermediate blocking law, the mathematical model has been developed to explain the pore blocking behavior. This work clearly indicated that constant pressure filtration characteristics of sewage secondary effluent can be derived from the results of constant rate experiment. The energy consumption and net filtrate flux were calculated and compared with the experimentally measured data. The most interesting result of this work is that there exists an optimum pressure increment for each net filtrate volume. However, further assessment of energy consumption and product indicated that when the optimum operational conditions are determined, there should be a trade off between the energy consumption and the effective flux. Furthermore, this work also proved that constant pressure filtration with cyclic backwashing operation is desirable in industrial application. Water quality analysis showed that the filtrate is free from microorganisms and can be used as reclaimed water for toilet flushing, car washing, etc.

#### 成果の概要

近年,廃水の高度処理に対する社会的関心が高まっ ており,処理水を再利用可能なレベルまで処理する技 術の確立が望まれている。本研究では,凝集操作と精 密濾過膜を用いた膜分離操作との併用により廃水中の 微粒子を除去し,バクテリアフリーの再生水を生成す るシステムの開発に取り組んでいる。膜利用型の処理 において大きな問題となるファウリング現象による膜 濾過流速の減少を解決するため,膜面上に生成される ケークの特性や膜閉塞機構を解明し,周期的逆洗操作 の最適化を図り、安定して高レベルな水質の処理水を 得ることができるシステムを確立する。そこで、下水 二次処理水という複雑な組成をもつ試料を対象とし て、凝集操作と逆洗操作を併用した精密濾過に関する 研究を行い、濾過ケークの生成過程や膜閉塞挙動など、 その複雑な濾過メカニズムの解析を行ってきた。こう した実際の系を対象とした実用研究は、通常理論的な 整理が極めて難しく、ある程度経験に頼らざるを得な いという側面をもつ。この複雑なケーク生成過程や膜 閉塞過程を統一的に記述することができる理論及び濾 過モデルを構築し、予測不可能と考えられてきた濾過 特性や消費動力の経時変化を推定計算することに初め て成功した。この研究成果により,様々な実験系に対 して最適な操作条件を決定することが可能となった。

本研究の成果は,2004年4月にアメリカで開催され た第9回世界濾過会議において口頭発表し,粉体工学 および濾過工学に関する世界最先端の研究の情報収集 を行った。

試水と濾液の水質を分析した結果,精密濾過処理水 は親水用水の水質を十分クリアできる疫学的に安全な 水であることが確認できた。さらに,濾過特性の解析 と膜閉塞のモデリングによって効率的なプロセスの設 計に必要な濾過挙動の推定計算を可能にした。また, 消費エネルギーの解析を行い,省エネルギーの観点か ら物理逆洗の最適化を提案した。

今後会議で得た経験と知識を生かして研究を進展さ せ、研究を続けて行きたい。

本研究は、ホソカワ粉体工学振興財団の援助を受け て行われた。ここに記して謝意を表します。

### フィールドエミッションディスプレイ用 酸化物蛍光体微粒子の製造

03503

助成対象者	カメリアパナタラニ	広島大学	大学院工学研究科物質化学
			システム専攻 博士課程後期3年
研究の直接の指導者	奥 山 喜久夫	広島大学	大学院工学研究科物質化学
			システム専攻 教授

研究目的

蛍光体あるいは発光体は日常生活の利用の中で有益 であり、液晶ディスプレイ(LCD)、プラズマディス プレイ(PDP)、そして、電界放射ディスプレイ(FED) のようなディスプレイ技術に広く利用されている。

電界放射ディスプレイ (FED) は最も将来性のあ る平面ディスプレイのうちの一つであり,その技術に は低消費電力の将来性がある。この原理的では,放射 電流が光量に比例して発光部だけに流れる。FEDは, 薄型パネルの厚みが薄い (~2 mm),自己放射,広 い視野角 (約170°),応答性が良い (µsオーダー),地 球の磁界の影響と周囲の磁力の変化がない,操作時に クイックスタートできる,画像の死角が少ない,など の優れた特性を多く持っている。

FEDの操作中に硫化蛍光体が劣化することが明ら かになり、FEDに用いられる酸化物蛍光体は硫化物 蛍光体に変わる最も重要な発光体である。ディスプレ イを構成する粒子/粉体状の蛍光体の有利性を以下の 様にまとめた。面積限界がなく(一グラムで放射ディ スプレイ面積以上を覆う)、薄膜と比較して粉体状の 蛍光体は高効率であり、一つのディスプレイで三原色 (RGB)の蛍光体を混ぜることにより全ての色を持つ 蛍光体粉末の可能性を明らかにした。一方で、まだ三 原色を薄膜に蒸着する方法が考案されていない。

輝度, 効率, 柔軟性, 寿命, 頑丈な構造, 低消費電

力のような幾つかの要因で蛍光体の開発が促進してい る。FEDに用いる蛍光体を選択する中で,蛍光強度 に加えて三つの主要因,すなわち,蛍光体粒子の形態 と粒子径,化学量論と組成,そして表面を制御しなけ ればならない。

ディスプレイの表面の荒さを最小化するために,小 さく均一な蛍光体粒子が必要である。一方で,蛍光体 の発光強度と安定性には高い結晶性が重要である。高 結晶性を得るためには高い合成温度が必要であるが, 高い合成温度が凝集を起こすのでナノからサブミクロ ンサイズの蛍光体粒子の製造は困難である。

本研究において、FEDに利用される高輝度、高結 晶性の酸化物蛍光体微粒子の製造では、二種類の方法、 すなわち、噴霧熱分解法とゾルーゲル法を適用した。 噴霧熱分解法は酸化亜鉛(ZnOとZnO:Eu)とチタ ン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Al<sup>3+</sup>)の製造に 適応した。一方で、ゾルーゲル法はバリウムマグネシ ウムアルミン酸塩(BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>)の製造に適 応した。粉砕工程の様な処理をせずに、酸化蛍光体微 粒子、粒子径が20~900nmの酸化亜鉛、粒子径が300 ~600nmのチタン酸ストロンチウム、粒子径が200~ 300nmのバリウムマグネシウムアルミン酸塩を製造し た。

蛍光体特性における実験条件の影響について検討 し、以下の公表された結果で報告した。 

#### 研究成果

- <u>C. Panatarani</u>, I. W. Lenggoro and K. Okuyama, Synthesis of single crystalline ZnO nanoparticles by salt-assisted spray pyrolysis, Journal of Nanoparticle Research 5(2003) 47-53.
- 2) <u>C. Panatarani</u>, I. W. Lenggoro and K. Okuyama, The crystallinity and the photoluminescent properties of spray pyrolyzed ZnO phosphor containing Eu<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions, Journal of Physics and Chemistry of Solids 65 (2004) 1843-1847.
- 3) I. W. Lenggoro, <u>C. Panatarani</u> and K. Okuyama, One step synthesis and photoluminescence of doped

strontium titanate particles with controlled morphology, Materials Science and Engineering B 113 (2004) 60-66.

- 4) M. Abdullah, <u>C. Panatarani</u>, T. O. Kim and K. Okuyama, Nanostructures ZnO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu for use as fillers in luminescent polymer electrolyte composites, Journal of Alloys and Compounds 377 (2004) 298-305.
- 5) <u>C. Panatarani</u>, I. W. Lenggoro, N. Itoh, H. Yoden and K. Okuyama, Polymer-supported solution synthesis of blue luminescent BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>: Eu<sup>2+</sup> particles, Materials Science and Engineering B (2005) *submitted*.

# 焼結ターゲットを用いたアークイオンプレーティング法

による硬質薄膜の創製

03504

助 成 対 象 者長谷川 裕 之 慶應義塾大学大学院 理工学研究科研究の直接の指導者鈴 木 哲 也 慶應義塾大学理工学部 助教授

#### 成果の概要

近年、金属材料等の表面に数ミクロンのセラミック ス系硬質膜を被覆する表面処理技術が切削工具、摺動 部材、精密金型をはじめとする工業分野で注目されて いる。高融点金属を含む薄膜合成は硬質薄膜分野にお いて高硬度および熱安定性実現のため適用されてい る。本研究ではアークイオンプレーティング法により 合金カソードを用いてTi<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>N薄膜を作製し、微細 構造および微小硬度との相関を調べた。カソディック アークイオンプレーティング法では成膜時のアーク放 電の安定化が必要不可欠となる。磁場の強化を図り Ti<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>合金のイオン化を可能とした。得られたXRD パターンをFig.1に示す。 $W_{1-x}N_x$ の結晶構造は窒素含 有量に依存し、立方晶、六方晶またはこれら混合相を 形成する。Ti<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>Nのピーク位置はTiNの(111)およ び(200)面と比較して高角度に遷移したことからTi<sub>1</sub> xWxNは立方晶を有するの固溶体であることが確認で きた。Table 1に微小硬度および格子定数の測定結果 を示す。Ti<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>Nの硬度値は35GPaを示し、2元系 であるTiN, W<sub>2</sub>N, WNに比べ高い値となった。また 硬度値の変化に対応してTi<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>Nの格子定数はTiN の値である0.423nmから0.422nmへと変化した。以上 のことからW添加がTiNの機械的性質の向上に結びつ いたといえる。





#### 国際会議録

- Proceedings of 4th International Conference on The Coatings in Manufacturing Engineering, Germany, (2004) pp.243-252.
- 2) International Symposium on Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic Energy Sources, Japan, (2004), (in press).

Table 1 Changes in microhardness and lattice parameter of  $Ti_{1-x}W_xN$  films.

Crystal Structure	Hardness (GPa)	Lattice Parameter (nm)
TiN	20	0.423
${\rm Ti}_{0.5}{\rm W}_{0.5}{\rm N}$	35	0.422
$c-W_2N$	24	0.424
<i>h</i> -WN	28	

### 液相析出法による多孔性基板への 希土類酸化物薄膜調整

03506

助成対象者 倉谷 健太郎 神戸大学大学院自然科学研究科 博士後期課程3年 研究の直接の指導者 出来 成人 神戸大学工学部 教授

#### 研究成果の概要

希土類元素は、内在する4f 軌道における電子の授 受に起因する発光や磁性といった様々な特性を有した 非常に興味深い元素群である。また、希土類元素は母 体に少量添加することによりそのもののもつ従来の物 性を一変させることから様々な母体に担持され高機能 化が図られている。特に、実際に材料として用いる際 には化学的安定性やコストといった面から金属酸化物 に担持されることが多く、希土類元素/金属酸化物コ ンポジットの研究についてはいまなお多くの報文が発 表されている。さらにこれら機能性材料は近年の材料 の小型化・軽量化に伴い薄膜形状で用いられることが 多く様々な製膜法が検討されている。

我々はこれまで、水溶液中における金属フルオロ錯 体の加水分解平衡反応のシフトという微小な化学エネ ルギー差を利用した斬新な製膜法である液相析出 (Liquid Phase Deposition:LPD)法により様々な金 属酸化物薄膜の合成・構造について報告してきた。本 手法は金属フッ化物錯体を前駆体とするソフト溶液プ ロセスであり、反応場が水溶液という典型的均一系で あることから多成分系への応用や複雑な表面形状を有 する基板上への均一な製膜が可能といった特徴を有す る。以下に理論反応式を示す。

(析出平衡反応)

 $MF_x^{(x-2n)^-} + nH_2O = MO_x + xF^- + 2nH^+$ (析出駆動反応)

 $H_3BO_3 + 4H^+ + 4F^- = HBF_4 + 3H_2O$ 

 $Al + 6H^{+} + 6F^{-} = H_3AlF_6 + 3/2H_2$ 

本研究では、液相析出法により希土類元素を含有した金属酸化物薄膜の作製及び多孔性基板上への薄膜の 作製を試みた。希土類イオンはフッ素イオンと非常に 安定な水に不溶性の化合物を形成することが知られて いる。実際、希土類元素をイオン状態のままLPD反応



溶液に添加すると、速やかにフッ素イオンと反応し沈 殿してしまうため薄膜中へ含有させることは不可能で あった。そこで、有機配位子によりあらかじめキレー ト錯体としてやることで反応溶液中におけるフッ素イ オンとの反応を抑制し、溶存種という形で反応溶液内 において安定に存在させ薄膜中へ含有させることに成 功した。本手法によりLn<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub>(Ln<sup>3+</sup> = 希土類)、 Eu<sup>3+</sup>/ZrO<sub>2</sub>薄膜の作製に成功した。また、Eu<sup>3+</sup>/ZrO<sub>2</sub> 薄膜においては900℃焼成後において立方相で安定化 されたことによりCharge Transfer (CT) Bandを経由 した電子遷移が可能になったことで非常に高輝度な赤 色発光を得ることに成功した。

次に,液相析出法の利点を最大限に生かすべく1  $\mu$ m×1 $\mu$ mのline & spaceを有する基板上への製膜 を試みた。反応9時間後に得られた試料において,基 板上に均一な膜厚を有する薄膜が析出していることが 確認され,液相析出法による多孔性基板上への製膜が 可能であることを明らかにした(写真参照)。この2 つの手法を組み合わせることにより,液相析出法によ る多孔性基板への希土類元素含有金属酸化物薄膜の析 出が可能であることを明らかにした。

#### 学会発表

K. Kuratani, M. Mizuhata, A. Kajinami and S. Deki, "Synthesis and Luminescence Property of Transparent Eu<sup>3+</sup>/ZrO<sub>2</sub> Thin Films by the Liquid Phase Deposition (LPD) Method" 2004 Joint International Meeting of the Electrochemical Society, October 3-8, Honolulu, Hawaii

### メゾスケール粒子の規則構造形成手法の

開発とモデル化

03507

助 成 対 象 者 渡 邉哲 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻研究の直接の指導者東 谷公 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 教 授

#### 研究成果の概要

サブミクロンからナノサイズの粒子,いわゆるメゾ スケール粒子が基板上に規則的に配列した集合体は. 光学デバイスとしての用途を始め. 基板の微細加工技 術としての展開も期待できることから、近年注目を集 めている。このような微粒子の2次元規則構造を形成 する方法として,「大量」の粒子を「一度」に並べる という観点から、基板上での粒子の自己集積を利用す ることが重要なポイントになる。本研究では、コロイ ド粒子分散系に粒子と反対電荷を有する基板を含浸し 基板上に粒子を自己集積させる手法に着目した。本手 法を用いた基板上構造形成の実験による試みもなされ 始めてはいるものの、本系に対する理解はまだまだ不 十分であり、粒子濃度、塩濃度等、種々の操作条件が 秩序構造形成過程に与える影響やそのメカニズムに関 しては全く明らかにされていない。一方でシミュレー ションに関してもメゾスケールにおける手法開発は立 ち後れた状態にある。そこで本研究では、ブラウン動 力学法を基礎に、粒子間および粒子-基板間の相互作 用力を組み込んだ3次元モデルを開発し、それを用い たメゾスケール粒子の吸着シミュレーションを行い, 基板上秩序構造形成メカニズムの解明を目的とした。

まず, 基板上の秩序構造形成を支配する因子の特定 を試みた。従来の3次元コロイド結晶に関する検討で は粒子間のポテンシャルエネルギーが結晶化を左右す る因子であると言われているのに対し,本研究におい て,基板上の構造形成を支配する因子はコロイド粒子 間に働く「力」であることを新たに見いだした。これ をもとに,任意の条件において秩序構造を形成するた めに必要な被覆率を予測するモデルを構築し,シミュ

レーション結果やこれまでに報告されているモデルと の比較を通して、その妥当性を示した。次に、粒子の 吸着による構造形成過程の詳細なメカニズムの解明を 目指した。未秩序構造から秩序構造に転移する段階に 着目し、詳細な観察を行った結果、吸着は二段階の逐 次的なプロセスであり, 塩濃度によって律速段階が異 なることを明らかにした。そして、その観察結果をも とに吸着のそれぞれの段階に存在するエネルギー障壁 の推算、および速度過程を確率的に記述するモデルを 構築し、シミュレーション結果との比較から定量的な 妥当性を確認した。その結果、構築したモデルを用い ることで、得られる構造およびそこに至る過程を、バ ルクの操作条件から解析的に予測することが可能とな った。本研究から得られた知見および一連のモデル化 はシミュレーションであるからこそ為し得たもので, 実験だけでは分かり得ない秩序化のメカニズムを明ら かにしたという点でも, 意義深い成果であると考えら れる。

#### 発表論文

 S. Watanabe, M. Miyahara, and K. Higashitani, "Dynamics of order formation by colloidal adsorption onto a substrate studied with Brownian dynamics", *J. Chem. Phys.*, **122**, 104704-104713 (2005).

#### 学会発表

- S. Watanabe, M. Miyahara, and K. Higashitani, "Order formation of colloidal nanoparticles on a substrate with the frictional force", The 10th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (Kitakyushu).
- 渡邊哲,宮原稔,東谷公,"コロイド粒子の基板上秩 序構造形成条件の統一的解釈",化学工学会沖縄大会, 2004年11月

### 構造性流体中における 微粒子表面間力算出手法の開発

03508

**助 成 対 象 者** 森 貞 真太郎 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 研究の直接の指導者 東 谷 公 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 教授

#### 研究成果の概要

従来,液相中における微粒子表面間力は主にDLVO 理論により説明されてきたが,このDLVO理論は無機 電解質溶液中の表面間力にしか適用できない。しかし, 実際の液相微粒子分散系では,分散剤・凝集剤として 界面活性剤や高分子電解質がしばしば用いられるた め,DLVO理論では解釈できない表面間力が観察され る。このような表面間力の理解には分子レベルの解析 が必要であるため,分子動力学法やモンテカルロ法に 基づく計算機シミュレーションが有効であると考えら れるが,計算機の能力による制約から,その実現は困 難である。そこで本研究では,次のような手法の開発 を試みた。

- (1) 溶媒とイオンや界面活性剤などの溶質に対して詳細な分子モデルを用いた小規模な分子動力学計算から,定量的な溶質間相互作用と自己拡散係数を算出する。
- (2) (1)で得られた結果を用いて,溶媒を陰に扱うシ ミュレーションを行う。

このような手法により計算量を大幅に削減すること で、微粒子を含む界面活性剤溶液や高分子電解質溶液 (構造性流体)のシミュレーションを実現が可能にな ると考えられる。

構造性流体中の表面間力計算を行うためには,それ に先立ち,その流体自体を適切に表現できなければい けない。そこで,まずは大規模な界面活性剤水溶液の シミュレーションの実現を試みた。その結果,界面活 性剤が集合体を形成する様子や,集合体が分裂する様 子が観察された。また,水中における界面活性剤ミセ ルのシミュレーションを行った結果,実験で示される ようなミセル内部の流動性を表現できることが示され た。このミセルの内部構造は,水分子まで含んだ通常 の分子動力学法により,膨大な計算時間を費やして得 られた結果とも良好に一致した。さらに,陰溶媒モデ ルにより,電解質によるミセルの安定化を表現できる ことも確認された。以上のように,本研究の手法によ り界面活性剤水溶液を表現できることが示された。

DLVO理論では、表面間力は固液界面に形成される 電気二重層の重なりによる静電反発力と、van der Waals引力との釣り合いで表現される。このDLVO理 論により、電解質水溶液中における表面間力は正確に 記述することができる。そこで、塩化ナトリウム水溶 液中に二つの球形粒子を導入したシミュレーションに より、表面間力の解析を行い、得られた結果をDLVO 理論と比較、検証した。その結果、本手法により粒子 表面間力を適切に表現できることを確認すると共に、 DLVO理論では不明であった粒子・溶液界面での詳細 な溶質分子分布を明らかにした。

以上のように、これまでに界面活性剤水溶液やコロ イド粒子分散系へ適用可能な、大規模シミュレーショ ン手法の開発に成功し、界面活性剤水溶液のような構 造性流体中における粒子表面間力算出のための基礎を 確立した。今後は、これまで開発した手法を組合せ、 界面活性剤水溶液中における粒子表面間力算出とい う、これまでは実現できなかったシミュレーションに 取り組んでいく予定である。

#### 発表論文

- Shinto, H., Morisada, S., Miyahara, M., and Higashitani, K.; "Langevin Dynamics Simulations of Cationic Surfactants in Aqueous Solutions Using Potentials of Mean Force," *Langmuir*, 20, 2017-2025 (2004).
- 2) Morisada, S., Shinto, H., and Higashitani, K.; "A Revised Implicit Solvent Model for the Simulation of Surfactants in Aqueous Solutions," *J. Phys. Chem. B*, submitted.
- 3) Morisada, S., Shinto, H., and Higashitani, K.; "Interactions between Colloidal Particles in NaCl Aqueous Solutions: Molecular Dynamics Simulations with an Implicit Solvent Model," *Advanced Powder Technol.*, in press.

#### 学会発表

- 森貞真太郎,村西健嗣,新戸浩幸,東谷公:"水溶液中におけるコロイド粒子間力の計算機シミュレーション,"第57回コロイドおよび界面化学討論会,山口,2004年9月
- 2)新戸浩幸,森貞真太郎,東谷 公: "界面活性剤水溶 液系の分子シミュレーション:粗視化モデル vs 陰溶 媒モデル,"第18回分子シミュレーション討論会,京 都,2004年12月
- 3)森貞真太郎,新戸浩幸,東谷公:"陰溶媒モデルを 用いた界面活性剤水溶液の大規模シミュレーション," 化学工学会・第70年会,名古屋,2005年3月発表予定

## 粉粒体自動定量供給装置の

自己調整型インテリジェント制御

03509

助 成 対 象 者 佐 藤 孝 雄 兵庫県立大学(旧 姫路工業大学)大学院 助 手 研究の直接の指導者 亀 岡 紘 一 兵庫県立大学(旧 姫路工業大学)大学院 教 授

#### 成果の概要

本研究では、予め定めた流量の粉粒体を自動で供給 する装置について研究を行った。供給される粉粒体の 流量は様々な要因により決定されるが、ユーザ側から 操作できるものはモータの回転速度に限られる。その ため、本研究では特に、モータの回転速度の調整方法 について研究を行った。

従来の粉粒体自動定量供給装置は、試行錯誤的に決 定された比例と積分要素によって制御されているもの が多い。しかし、その比例・積分パラメータをどのよ うに決定するかは、熟練の技術者に依存しており、ま た、供給する粉粒体の種類によってパラメータを変更 する必要がある。さらに、同じ装置でも微妙な調整が 必要であるため、最終的に決定されるパラメータ値は 各機器毎に異なってしまう。そこで、以上の調整を必 要としない制御装置の開発を行った。具体的には、セ ルフチューニング制御手法の一つである一般化最小分 散 制 御 (Generalized Minimum Variance Control; GMVC)法を用いて制御を行った。セルフチューニ ング制御とは、制御対象のパラメータ等が未知の場合 でも自動的に制御則を構成し、制御を行うことができ る適応制御の一手法である。セルフチューニング制御 には、制御対象のパラメータを推定した後に制御則を 構成するExplicit型と、制御対象のパラメータは推定 せず制御則のパラメータを直接推定するImplicit型と 呼ばれる二つの手法があるが、本研究では前者の Explicit型のGMVC法を用いる。

本研究により、事前に比例・積分パラメータを決定 するいわゆるPI制御ではなく、セルフチューニング制 御手法の一つであるGMVCの適用により、制御則の パラメータを自動的に調整しながらモータを制御する ことが出来た。しかし、実際には、GMVCよりも従 来より用いられていた制御手法であるPI制御の方がユ ーザにとっては利用しやすい制御手法であると考えら れる。そこで、今後は、本手法をPI制御の比例・積分 パラメータを自動調整するセルフチューニングPI制御 手法へ拡張することが課題として挙げられる。一方、 より高度なPI制御を実現する方法として入力のホール ド周期と出力のサンプル周期が異なるマルチレート系 に対するPIパラメータの自動調整法についても研究を 行った。そこで、今後はこれらのマルチレート制御系 に対するセルフチューニングPI制御を本装置に適用す る予定である。

#### 研究発表

- T. Sato and A. Inoue: A Design Method of Multirate I-PD Controller Based on Multirate Gen-eralized Predictive Control Law, Proceedings of SICE Annual Conference 2004 in Sapporo, 17-22 (2004)
- 2) T. Sato and A. Inoue: Multirate I-PD Controller Based on Multirate Generalized Predictive Control Using Integrator, Proceedings of The 6th IASTED International Conference on INTELLIGENT SYSTEMS AND CONTROL, 193-198 (2004)
- 3)佐藤,安達,亀岡:定量供給装置のセルフチューニン グ制御,計測自動制御学会 第5回 適用学習制御シ ンポジウム 17-20 (2005)
- 4) T. Sato and A. Inoue: Future Reference Trajectory Improvement in Self-Tuning I-PD Controller Based on Generalized Predictive Control Law, 16th IFAC World Congress (2005) (To be appeared)
- 5) T. Sato and A. Inoue: PID Controller Approximating GMVC with Pole-Placement Using Steady-State Predictive Output, 16th IFAC World Congress (2005) (To be appeared)

### 6<sup>th</sup> Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces

開催期間:平成16年10月21日~平成16年10月23日 開催場所:大分県別府市 杉乃井ホテル

#### 03001

#### 報告者 京都大学 工学研究科教授 東谷 公

#### 開催の目的

本シンポジウムは、アジアの技術中心としての日韓 両国における微粒子工学、材料界面工学の発展のため に、韓国の化学工学会・材料部会ならびにKAIST (Korean Advanced Institute of Science and Technology)の優れた研究者と日本の化学工学会・材 料界面部会に所属する研究者との間で緊密な情報交換 を行い、日韓の研究者間の揺るぎない地道な信頼関係 を築くことを目的として開催された。

#### シンポジウムの規模,参加者数,内容

参加者は、日本からの一般参加者33名、学生26名、 韓国からの一般参加者49名、学生43名、さらに招待者 5名の総計156名、発表件数は、招待講演4件、展望 講演2件、口頭発表34件、ポスター発表107件の合計 147件であった。

#### 成果の概要

本シンポジウムは,諸岡成治九州大学教授(現福岡 大学教授)が中心となり,韓国の化学工学会および KAISTを中心とした韓国の材料研究者と日本の材料 研究者との情報交換のために2年に1回開催されてき たが,日本の化学工学会に材料界面部会が発足したの を機に,2003年から当部会が日本側窓口となった。 2003年6月に韓国・済州島で開催された第5回目のシ ンポジウムで,次回は2004年に日本で開催することが 決まった。本来ならば第6回は2年後の2005年である が、2004年秋に北九州市でアジア太平洋化学工学会議 (APCChE2004)が開催されることから、このポスト コングレスとして大分県別府市で「ナノ粒子、コロイ ド粒子と界面、ディバイス」を中心テーマとして開催 することとなった。

10月21日夕刻から登録とレセプションが行われた。 事前登録とほぼ同数の当日登録があり,最終的な参加 者数は予想を大幅に越える156名となった。受付作業 が一時混乱したが,シンポジウムは多くの参加者を得 て,盛大に行われることとなった。

翌朝9時から開会式が行われ,東谷材料界面部会長 からシンポジウムの開会宣言と歓迎の挨拶が述べられ た。午前中は招待講演4件と展望講演2件が行われた。 会場となった部屋は、1997年に橋本首相と金大統領の 日韓首脳会議が開催された部屋であり,部屋の前には 記念のプレートが掲げられていた。プレートを背景に 記念撮影をする参加者の姿も見られた。午後は夕刻ま で自由時間で,参加者はエクスカーションの別府市内 観光などを楽しんだ。また,日韓学生ボウリング大会 も開かれた。

タ方から夜にかけては,バンケットとポスターセッ ションが行われた。バンケットにも事前の予想を上回 る多くの参加者があり,急遽テーブルや椅子を容易す るなどの対応に追われたが,日韓両国の研究者,学生 が親睦をはかる絶好の機会となった。

バンケット終了後の午後8時にポスターセッション がスタートした。会場には飲み物も用意され,午後10 時の閉会まで非常に活発な議論が会場のあちこちで聞 こえた。また,学生発表の中から日本4件,韓国6件 の優秀ポスターが選ばれ最終日に受賞者が発表され た。

翌日は、午前9時から二つの会場で、合計34件の口 頭発表が行なわれ、密度の高い活発な議論が展開され た。セッションの内容は、ナノ粒子の合成と応用、粒 子の凝集や表面改質、界面現象、有機、無機、金属材 料など多岐に渡り、日韓両国の材料研究の大きな発展 を予想させる大変有意義な討論が行なわれた。セッシ ョンは午後4時までの予定であったが、熱心な議論が 続き、予定時間を30分ほどオーバーして終了し、2006 年韓国での再会を約して散会した。

なお,化学工学会の英文誌(J. Chemical Engineering of Japan) に今回のシンポジウムの特集号が企画され ており,レビュー論文3報を含む20件程度の論文が掲 載される予定で,現在査読作業が進められている。発 行は2005年の夏頃になる予定である。

最後に、本シンポジウムを開催するに当たり、ご援 助頂いた(助ホソカワ粉体工学振興財団ならびに粉体工 学情報センターに厚く御礼を申し上げる。

### ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLIGY FOUNDATION

No 12 2004 年報

2005年5月発行

発 行 所 財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団 〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1丁目9番地 TEL.072(867)1686 FAX.072(867)1658

> 印刷所 (株) NPCコーポレーション 〒530-0043 大阪市北区天満1丁目9番19号 TEL.06(6351)7271