

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.10 2002 年 報

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団 設立10周年記念号

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団
Hirakata-Shi Osaka 573-1132 Japan.

■設立の趣旨

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

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団 設立10周年記念式典次第	1
理事長挨拶―財団ができるまで― 理事長 細川 益 男	2
財団10年の歩み 常務理事 向 阪 保 雄	5
記念号特別寄稿 「粒子挙動の離散粒子シミュレーション―10年の総括―」 大阪大学 大学院工学研究科 教授 辻 裕	12
1. 事業内容と実施状況の概要	19
2. 役員等名簿	23
3. 平成14年度助成・顕彰事業	25
4. 研究成果等報告（概要）	30
4-1 研究助成成果報告	35
4-2 海外渡航者援助成果報告	235
4-3 研究者育成のための助成成果報告	263

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団 設立10周年記念式典次第

(財)ホソカワ粉体工学振興財団は平成3年12月20日に設立され、実質的な活動をはじめた平成4年度から数えて平成13年度末で10周年を迎えました。この10周年を記念して、これまでに当財団をご支援くださいました関係各位をお招きして、創立10周年の記念式典と祝賀会を次のとおり開催致しました。

日 時：平成15年1月30日（木） 14：30－19：00時

会 場：千里阪急ホテル 大阪府豊中市千里東町2－1－D－1

I. 記念式典（仙寿の間）

1) 14：30－15：00 理事長挨拶

(財)ホソカワ粉体工学振興財団 理事長 細 川 益 男

2) 15：00－15：30 財団10年の歩み

(財)ホソカワ粉体工学振興財団 常務理事 向 阪 保 雄

3) 15：30－17：00 記念講演「粒子挙動の数値シミュレーション

—画像で見る粒子の動き—」

大阪大学大学院工学研究科 教授 辻 裕

II. 記念祝賀会（クリスタルホール）17：00－19：00

式典での理事長および常務理事の話は、テープレコーダで収録されたものを記事に、また、記念講演の内容は辻先生から特別寄稿していただくことで記事にしました。

理事長挨拶 ―財団ができるまで―

財団理事長 細川 益 男



ホソカワ粉体工学振興財団理事長の細川益男でございます。

本日は当財団の設立10周年の記念式典に、ご多用の中、また、ご遠方より、秋田、山形、仙台から九州に至るまで、多数の皆様のご臨席を賜りまして、誠にありがとうございます。心から厚くお礼を申し上げます。

本日、このように財団設立10周年の記念式典を、無事、催すことができましたことを、非常にうれしく思っておりますが、これはひとえに、皆様方の絶大なるご支援の賜物と、深く感謝申し上げます。

つい先ほど、平成14年度の研究助成、KONA賞、国際交流に対する援助、シンポジウムなどの開催援助、研究者の育成、に対する助成金等の贈呈式を滞りなく終えたばかりでございますが、本年も、無事に、約40件の助成がありましたことを嬉しく思っております。

先般、昨年の12月2日に、文部科学省の財団の担当官が、当財団の実地検査にこられまして、その折に、担当官から、当財団は、助成事業その他のことを大変よくやっているとお褒めの言葉をいただきました。その担当官がおっしゃいますには、翌日に実地検査に訪問する財団は、もはや活動が停止の状況にあるのだということでございました。この低金利の時代では、どこの財団も非常に運営が厳しく、苦しくなっているそうであります。

幸いにして、当財団は、設立当初の平成4年度に、研究助成等の事業費が約4700万円でスタートし、その後、金利の低下によりまして、一時は当初の約60%にまで落ち込みましたが、3年前からは事業費は、当初の約80%にあたる、約4000万円にまで回復しております。平成4年度以降の助成総額は、平成14年度も入れますと11年間で、4億円に達しております。また、助成件数で申しますと、総数は400数十件に達し、ますます順調に推移しているかと思います。

さて、当財団は、平成3年12月20日に設立されまして、正確には昨年の12月20日で満11年になりますが、最初の年度、平成3年度は、3ヶ月余りしかなく、助成等の公募事業をはじめましたのは平成4年度からでありまして、それから数えますと、平成13年度を終えた段階、すなわち現段階で、10周年ということになります。

財団を設立してからの10年間の歩みにつきましては、後ほど当財団の向阪常務理事から具体的な説明をいたしますので、私からは、財団を設立いたしますまでの、歴史的な背景についてお話をさせていただきます。古い話も入って恐縮ですが、少しお時間をいただいてご紹介させていただきたいと思えます。と申しますのも、当財団が設立されるまでに、その下地となる事柄がたくさんあったのでございます。例えば、現在、毎年、財団が開催しています“粉体工学に関する講演討論会”は、実は、35年前から、また、皆様にお配りしております英文国際誌のKONA誌も、

財団よりも歴史が古く、今から20年も前から発行されているのであります。そういう訳でありまして、当財団設立より以前のお話をせざるを得ないかと存じます。

その原点は、ホソカワ粉体工学研究所の設立にありました。昭和33年のことでありまして、京都大学の亀井三郎先生を最高顧問にお迎えいたしました。昭和32年には粉体の専門雑誌「粉碎」を出版いたしております。当時は粉体工学・粉体技術というものは本当に稜々として、存在するかなきかの時代であったのであります。「粉碎」誌の編集には大変に苦勞いたしました。粉体工学・粉体技術というものは、体系的に発展いたしましたのはこの約50年の間のことであります。その先駆けとして「粉碎」誌を出版いたしましてそして粉体工学研究所を設立いたしました。その昭和33年、今から約45年前、それらとあわせて粉体技術談話会というものを発足させました。京都大学の中川有三先生に会長をお願いいたしました。そして粉体工学に関する講演会をたびたび開催しておりました。昭和35年には談話会の大阪市立大学の吉田哲夫先生、大阪府立大学の矢野武夫先生、京都大学の吉岡直哉先生の三人と中国地方の巡回粉体工学講演会を実施いたしております。中国道にある日本の主な化学工業を訪問いたしまして巡回して講演をしたことがございます。また昭和35年には、ドイツのカルスルーエ大学のルンブ博士、ロンドン大学のローズ博士を招待いたしまして、粉体工学に関する講演会を開催いたしております。

以来いろんな行事をいたして参りました。一つの民間の企業といたしまして、学術団体でもない一企業としまして、実に先端的な会合をたびたび開いてまいったわけでありまして。その間、粉体技術もおいおいと育って参りました。粉体工学を専門とする先生方がだんだん増えて参りました。そしてその間にたくさんの粉体工学を専門とする先生方とごじっこんにさせていただくことができました。

そして昭和43年に細川粉体工学研究所の建物が枚方に建設されましたのを機会に、粉体技術談話会を正式に発足させたのでございます。その趣旨に賛同していただきまして、多数の先生方にご支援を賜りました。またこの粉体技術談話会は、現在の財団の自主事業であります“粉体工学に関する講演討論会”を以来毎年企画し、また、英文雑誌“KONA”誌の編集も行って参りました。昭和47年にはルンブ博士、ニーノ博士、レフラー博士等の世界の専門家を交えて粉体工学に関する講演討論会を開催しております。この講演討論会は、昭和44年に2回開催の年があったのですが、毎年一回の開催でございまして、昨年、第36回を数えています。また、英文のKONA誌は昭和58年から毎年発行してまいりまして、今年度は、お手元に配布いたしております20号が出版されております。KONA誌は年々充実して参りまして、この20号は大変内容が充実して参っております。

現在、財団が行っています助成等の事業の中の褒章として、粉体工学に関して優れた研究業績を挙げた研究者に贈られるKONA賞は、平成2年9月に京都で行われました第2回粉体工学世界会議の折に、南カリフォルニア大学のC. S. キャンベル氏に贈呈いたしました。そしてこの翌年に、ホソカワ粉体工学振興財団が設立されたのでございます。

日本の粉体工学・粉体技術の歴史をひもときますと、50数年前は何もなかったという状態であったわけですから、今日のすばらしい発展を遂げましたことは、誠に感慨に耐えぬところであります。昭和46年に名古屋で井伊谷先生の主催によりまして、粉体工業懇話会が開催され

ております。さらに昭和56年にこれが社団法人となり(社)日本粉体工業技術協会として今日にいたっております。この日本粉体工業技術協会は、ほぼわれわれの粉体工学研究所と歩調を合わせて、いろいろな粉体工学の進歩に協力してまいったのではないかと思います。しかし、あえて申しますと、われわれの粉体技術談話会、粉体工学研究所、ホソカワ粉体工学振興財団は、はるかに立派な業績を残しているのではないかと思います。ただ一つの小さな民間の会社が努力して参りまして、今日を迎えているわけでございます。

そういうわけございまして平成3年12月20日にホソカワミクロン創業75周年を記念いたしまして財団法人ホソカワ粉体工学振興財団が生まれたわけであります。ただ、このスタートにあたりまして文部省は、粉体工学とは何ですか、粉体工学なんて聞いたことがない、といってなかなか理解していただけなかったのです。それを初代常務理事の吉田哲夫先生やその他の方が文部省に赴きまして粉体工学の解説を縷縷いたして参ったわけです。やっと平成3年12月20日に認可がおりました。粉体工学というものはそのときもまだ知名度はなかったのであります。

われわれが財団を設立いたしましたその趣旨は、配布いたしました事業案内の最初のページに記載されておりますが、最後の一節を引用させていただきます。

「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ひとつの契機となり、大きな飛躍となればこれに優る幸いはありません」

以上が財団設立までの背景でございます。

本日、こうして、当財団の設立10周年の記念を皆様と共にお祝いできますことは、理事長といたしましても、また、設立にあたって基金を拠出していただきました私の弟、細川明彦、さらに、初代の常務理事をしていただきました吉田哲夫先生をはじめとする皆様方にとって、大変な慶びと存じます。財団のためにご支援いただきました皆様方に、厚く感謝申し上げまして私の挨拶とさせていただきます。ご清聴ありがとうございます。

財団設立10年の歩み

財団常務理事 向 阪 保 雄

(はじめに)

財団法人ホソカワ粉体工学振興財団が設立されてからの10年の歩みにつきまして、お話させていただきます。

私は、財団の常務理事になってからまだ10ヶ月でございますが、今回の資料を作るために、財団の歴史をさかのぼっていきまると、いろいろなことがわかって参りました。

先ほど、細川理事長がお話されましたように、この財団は現在まだ10年しか経っておりませんが、この財団が生れるまでの下地といいますか、芽生えといえはよいのでしょうか、それは今から40数年前にさかのぼりますので、その古い歴史を語らずして、財団の歴史は語れないと感じておりました。幸い理事長が、ある程度古いお話をしてくださり、その辺の事情がご理解できたかと思しますので、私の方は、この10年の歩みに焦点を絞りながらお話させていただきたいと思えます。それでも後半の、粉体工学に関する講演討論会や英文のKONA誌につきましては、どうしても財団設立前の話も若干出て参りますが、それはお許しいただきたいと思えます。

これは私の個人的な勝手な想像であります。細川理事長が財団を設立されましたのは、粉体工学および技術に対する、はげしい情熱と、この分野の学問の発展を願い、世の中の役に立ちたいと思う強い信念の現れだと思えます。日本の粉体工学および技術は、これまで世界をリードしてきました。数年前からアメリカでも、粉体工学を重点的に研究するために、いくつかの大学に拠点を作り、粉体工学の重要性を認識し始めたところでもあります。40数年も前から粉体工学の重要性を感じ、財団の設立にまでもってこられた細川理事長、および理事長を支援されてこられた諸先輩に深い敬意の念を覚える次第であります。

それでは、前置きが長くなりましたが、財団の10年の歩みをご紹介します。

(財団の設立)

先ほど細川理事長が、“設立者のことば”の一部を引用されましたが、このことばに、設立者の現細川理事長のお気持ちが凝縮されているように思えます。

表1は財団の設立当時の概要を示したものであり、また表2は設立当時の理事および監事示したものであります。表2から、そうそうたるメンバーでスタートしたことがお分かりいただけるかと思えます。

(財団が行っている事業)

財団が行っています事業は、表3に示しますように6種類ございます。これらの事業につきましてこの順番にしたがいまして、これから、少し詳しくご説明させていただきます。

表1 ホソカワ粉体工学振興財団の設立

- ・設立年月日：平成3年12月20日
- ・基本財産：10億円（ホソカワミクロン(株) 社長(当時)、現財団細川益男理事長が出捐）
- ・平成6年、ホソカワミクロン(株) 細川昭彦 特別顧問（当時）が3億円出捐
- ・基本財産が13億円
- ・目的：粉体工学の基礎研究およびそれに携わる研究者の国際交流に対する助成等を通じてわが国の学術研究の発展に寄与することを目的とする

表2 設立当初の理事および監事

・理事長	細川 益男	
・常務理事	吉田 哲夫	
・理事	井伊谷鋼一	吉岡 直哉
	大塚 昭信	渡邊 龍三
	矢野 武夫	細川 明彦
	新宮 秀夫	鈴木 昭明
・監事	湯浅 光章	松本 恭輔

表3 事業

- ・粉体工学に関する研究のための研究費の助成
- ・粉体工学に関連する優れた研究・成果に対する褒章
- ・粉体工学に関連する国際交流に対する援助
- ・粉体工学に関連する研究発表・シンポジウムなどの開催およびその援助
- ・粉体工学に関する研究のための研究者の育成
- ・粉体工学に関する出版物の刊行およびその援助

（研究助成）

助成対象は、国公立大学その他の教育・研究機関において粉体に関する基礎研究に従事している研究者または研究グループでして、1件あたり50－100万円、年額が約1,800万円でありまして、この10年間の助成総額は約1.9億円になっています。ちなみに、平成14年度は、2,200万円でありました。

（褒章）

これは通称KONA賞と呼んでいるものですが、対象は粉体工学に関する基礎研究に従事し、かつ優れた研究業績を挙げた研究者または研究グループで、賞状と副賞100万円が贈られます。この10年間で総額が1,400万円となっています。

年二人の年もありましたので、総額が1,400万円となっています。ちなみに、今年度の受賞者は東京農工大学の堀尾先生お一人でございました。

（海外渡航費援助）

これは国外で開催される国際学会等で研究成果を発表するときあるいは研究・勉学のため短期間外国に滞在するときの渡航費を援助するもので、1件あたり30万円で、年額が約150万円、この10年間の援助総額は約1,500万円でした。ちなみに、本年度の実績は、4件で120万円でございます。

た。

(シンポジウム等の開催援助)

学会・シンポジウム等の開催費用に対して援助するもので1件あたり50－100万円、年額が約150万円で、本年度の実績は2件、200万円でした。この公募事業とは別に、財団が自主的に行っている事業であります、「粉体工学に関する講演討論会」にも援助していますので、この10年間の援助総額は約5,000万円と多くなっています。

(研究者育成のための助成)

対象は粉体工学に関する研究を行っている研究者・大学院生で、主として博士前期課程1年次および後期課程1、2年次の学生が対象となります。1件あたり20万円で、年額が約140万円です。10年間の助成総額は約1,400万円でした。14年度は、8人の方に助成しまして、総額が160万円でした。また、今年この助成を受けられた方全員が、博士後期課程の大学院在学中の学生さんでした。

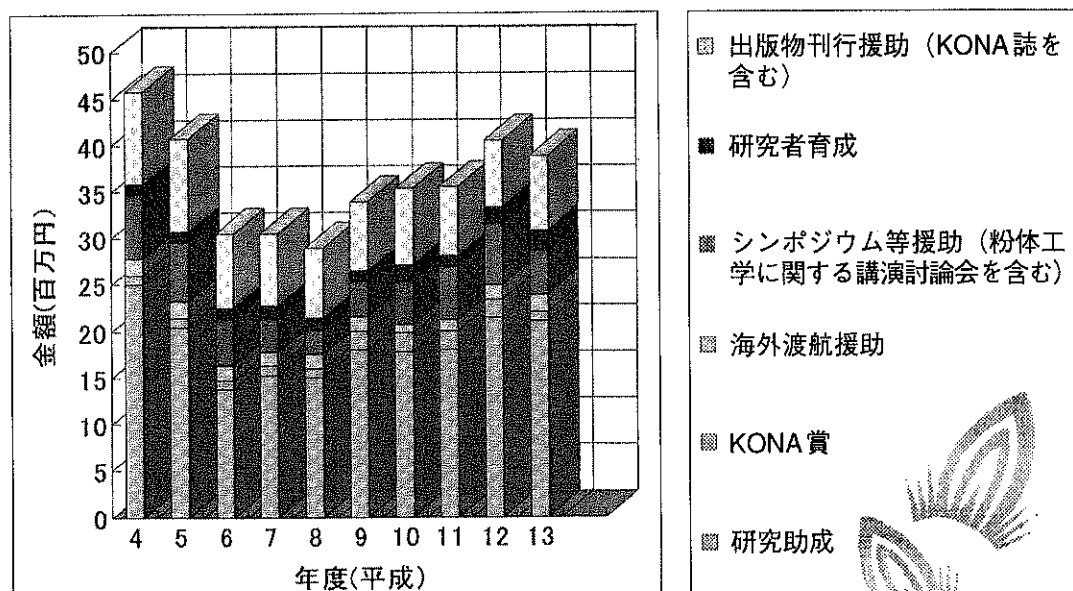
(出版物の刊行援助)

これにつきましては、現在、公募しておりませんで、財団の自主事業であるKONA誌の発行に充当しています。年額が約800万円でして、この10年間の援助総額は約8,100万円でした。

以上が財団の行っている事業でございまして、これらの助成等の成果は、毎年、年報というかたちで公表しております。

(財団の助成等事業の推移について)

図1は、これまでお話いたしました6種類の助成等の年度ごとの総額を、この10年間を年度別に示したものでございます。色分けは右の欄に示した項目に対応していきまして、上から順に、出版物、研究者育成、シンポジウム等、海外渡航、KONA賞、研究助成の順になっています。平成4年



度は、約4,700万円でスタートしたのですが、金利の低下で、一時期当初の約60%にまで低下しましたが、平成12年度から、約80%にまで回復しております。今年度は13年度とほとんど同じになる見込みでございます。

この10年間の援助等の総額は、約3億6,000万円、件数にして約430件となります。今年度を加えますと、総額は約4億円となります。

(財団が行っている公募事業と自主事業について)

まず、財団の公募事業は、毎年、5月に各大学や研究機関に書類を発送しまして、公募いたします。応募の締め切りは7月末ですが、応募者は毎年100件以上に達します。その応募書類を、粉体工学を専門とする大学教授からなる10数名の選考委員の先生によって、厳正かつ公正に審査していただきまして、予算の枠内で、採択者を決めております。そして助成等の採択者に対しまして、毎年、1月のこの時機に贈呈式を行って贈呈状をお贈りしております。本年度は、先ほど、午後1時から2時までその贈呈式を行ったところであります。

次に、財団が自主的に行っている事業ですが、二つございます。その一つは「粉体工学に関する講演討論会」の年一回の開催と、お手元にお配りしてあります英文の国際誌「KONA」の年一回の発行であります。企画や編集は、先ほど、理事長の挨拶の中でも話がありました、粉体技術談話会が行っています。本日司会をなさっている金沢大学の江見教授が、現在、この会の会長をしておられ、財団のこれらの自主事業の企画と運営をしておられます。

(粉体工学に関する講演討論会のテーマの変遷)

ここで、少し話題を変えまして、これまでにやってきました、現在は財団の自主事業であります、粉体工学に関する講演討論会のこれまでのテーマをご参考までにご紹介したいと思います。この討論会は、このところ、東京と大阪で交互に、年に一回開催しているものであります。参加者は、毎回、200人前後で非常に盛会であります。この討論会のテーマは、粉体技術談話会でいろいろと議論をしながら、その時代のニーズや関心事を先取りする形で、企画されています。ですから、このテーマを見ていただきますと、各年代の粉体工学に関する関心事が見て取れるかと思えます。表4にこれまで取り上げたテーマを示します。1969年だけ年2回開催していますが、これ以外は全て年1回でございまして、昨年第36回を数えております。ということは、35年前から毎年開催されていることになります。

1960年代および70年代は、各種の単位操作が取り上げられておりまして、また、高度成長に伴う公害などの問題に関係するテーマが取り上げられております。1970年代から80年代にかけて力学的特性を含めた粉体物性が盛んに取り上げられています。粉体を工学的に、科学的に見ていこうという表れかと思われます。1983年になって超微粉体を取り上げられ始めています。1980年代から90年代にかけて、超微粉や複合化や新素材といったテーマが取り上げられるようになっていきます。26回目から財団の自主事業に移り変わりました。それまでは、ホソカワミクロンが粉体技術談話会と共に開催していたことになります。90年代になって、数値シミュレーションが取り上げられています。また、粒子設計といった新しい言葉が出てきます。1990年代半ば以降は、単位

操作的なテーマは姿を消しまして、横断的なテーマに変わってきています。最近では、IT産業との関わりやナノ粒子が取り上げられるようになりました。

表4 粉体工学に関する講演討論会 これまでのテーマ

回	開催年月	テ ー マ
1	1968. 7	混合、粉碎、分級、集塵
2	69. 5	集塵、粉碎
3	69.12	物性、貯蔵、供給、粉碎プロセス
4	70. 8	混合、公害と粉碎、乾燥
5	71. 8	工場粉塵対策講習会
6	72.10	Powder Technology Conversation
7	73. 8	粉粒体に関する計測と自動化
8	74. 8	粉体の単位操作と粉体物性
9	75. 8	環境問題シンポジウム
10	76. 8	連続自動化プロセスへのアプローチ
11	77. 8	工学に应用できる粉体物性のつかまえ方と実演
12	78. 8	固液粉体処理プロセスシンポジウム
13	79. 8	粉体の力学的特性の把握と粉体プロセスへの応用
14	80. 8	続・粉体の力学的特性の測定とその応用
15	81. 9	粉体技術の世界の先端を探る
16	82. 8	新しい粉体材料と粉体物性
17	83. 9	超微粉体の物性と技術
18	84. 8	粉体を取り扱う現場と理論の接点
19	85. 8	粉粒体の注目すべき物理的挙動とその応用
20	86. 8	粉体技術の最近の動向
21	87. 8	超微粉の製造と調整
22	88. 8	粒子の複合化技術とその特性評価
23	89. 8	新素材製造プロセスにおける粉体工学
24	90. 8	新素材製造プロセスにおける粉体工学
25	91. 8	微粉碎の高性能化
26	92. 8	シミュレーションの粉体技術への応用
27	93. 8	造粒と粒子設計
28	94. 8	粉体プロセスのオンライン計測
29	95. 8	粉体プロセスにおける安全・健康問題とその対策
30	96. 9	先端機能性材料の製造とプロセス ―エネルギーとの関連―
31	97. 8	環境保全技術と粉体工学
32	98. 8	最近の造粒と粒子設計 ―医薬品/食品製造プロセスを中心として―
33	99. 8	新産業創出のための粉体工学
34	2000. 8	IT産業における粉体工学
35	01. 9	ナノ粒子材料への期待
36	02. 8	ナノ粒子の産業界への展開

(KONA誌の変遷)

さて、ここで、話題を変えまして、お手元にお配りしていますKONA誌の変遷についてご紹介させていただきます。

KONA誌の表紙に書かれています日本語の“粉”という文字は、ホソカワミクロンの創設者である細川永一さんの自筆であります。このKONA誌は、当初は、日本語で書かれた優れた研究論文を英文に翻訳して海外に紹介するというのが目的で発行されました。編集は粉体技術談話会の中にある編集委員会で行われています。

KONA誌発刊当初は、本来の目的どおり、粉体工学会誌、化学工学論文集などに掲載された日本語で書かれた粉体工学に関する研究論文をピックアップして一覧表を作成し、それを粉体工学を専門とする大学の推薦委員の先生がたにお送りして、その一覧表の中から優れた論文を推薦していただき、その推薦結果をもとに、編集委員会で掲載の可否を決め、採択された論文を翻訳してKONA誌に掲載しておりました。ところが、表5に示しますように、1990年から編集の方針が変わりました。といいますのは、このKONA誌は世界の粉体工学の研究者・技術者から高い評価を得ていまして、このKONA誌を日本だけではなく広く世界から優れた論文を掲載すべきだとの強い要望が、とくに海外から、出されるようになりました。この要望を受けて、1990年以降は海外からの論文や解説記事を掲載するようになりました。その結果、ページ数も増えました。このよ

表5 KONA誌の変遷

No.	年	日 本		海 外		総頁数
		論 文	総 説	論 文	総 説	
1	1983	8	3			101
2	1984	9	1			91
3	1985	7	3			89
4	1986	10	2			119
5	1987	6	4			89
6	1988	9	2			116
7	1989	13	2			130
8	1990	9	2	9		166
9	1991	9	2	5	6	242
10	1992	7	2	6	4	202
11	1993	7	1	6	7	240
12	1994	8	1	8	4	192
13	1995	8	2	9	3	240
14	1996	5	1	4	10	200
15	1997	7	1	8	7	254
16	1998	4	1	9	7	256
17	1999	6	2	9	7	250
18	2000	7	2	15	1	248
19	2001	7	1	9	6	278
20	2002	6	2	12	3	276

うな方針に変えてから、編集委員会を、KONA誌の表紙の裏にでていますように、アジア・オセアニアブロック、ヨーロッパ・アフリカブロック、それと、アメリカズブロックの3つのブロックに分けて編集を行うようになりました。世界のこの3つのブロックの編集委員全員が一堂に会することは難しいものですから、各ブロックで別個に編集委員会を開き、各ブロックごとに論文の審査や解説記事の執筆依頼などを行うようになりました。その事務局は、アメリカズ、ヨーロッパブロック共に、ホソカワミクロンの関連会社に置いていまして、そこで、各ブロックの事務的な仕事を引き受けています。これはホソカワミクロンが世界的な拠点を持っている強みといえるかと思います。1992年からホソカワ粉体工学振興財団の自主事業に移り変わります。総説以外の日本からの論文はすべて日本語からの翻訳で、海外からはすべてオリジナル論文であります。

このKONA誌は、現在、世界の粉体工学の研究者・技術者、大学や研究所の図書館に、合計約2000部無料で配布されています。この2000部という数は粉体工学の分野の学術誌の中で最高の発行部数であると思います。

以上、前半は公募事業、後半は自主事業について、財団の行ってきた事業についてご紹介させていただきました。

(おわりに)

ホソカワ粉体工学振興財団はこれからも日本および世界の粉体工学の発展に向けて努力して参りたいと思いますので、これからも皆様のご支援をお願い申し上げまして、私の話を終えさせていただきます。ご清聴ありがとうございました。

粒子挙動の離散粒子シミュレーション：10年の総括

大阪大学 辻 裕

1. まえがき

本稿は(財)ホソカワ粉体工学振興財団創立10周年記念式典の記念講演で話した内容に基づいている。その特別講演で筆者に与えられた題目は「粒子挙動の数値シミュレーション—画像で見る粒子の動き—」であった。当日の講演の冒頭で次のようなことを言ったことを覚えている。華やかに展開されるコンピュータの画像は初めて見た場合には、感動する面があるが、1度見てしまえば、後は似たり寄ったりで特に感心するほどのものではないと。そして記念講演では講演内容を少し変更し、研究のレビューに切り替えた。ホソカワ財団設立から今日までの10年は粉体のシミュレーションが大きな発展を遂げた時期と重なっており、研究を整理するにも丁度よいタイミングである。記念講演では、日本の粉体工学の研究者の数が世界的に見て突出していることについても言及した。公表される論文数、研究集会や講習会などの行事、どれをとってもヨーロッパ全部を合わせた数を上回っている。北米を中心とするアメリカと比較しても同様である。しかし一般的には世界からはそのようには見られていない。その理由は明白である。言語のハンデキャップが日本の場合、特に致命的なのである。折角の研究成果が日本語のみの発表で終わることが多いため、世界の研究者に伝わらないのだ。筆者は、国際会議や国際ジャーナルの場でレビューの機会が与えられた場合、意識的に日本の研究を紹介に務めた¹⁾。粉体のシミュレーションに限っても1国内でこれほど多くの研究者が関わっている国はない。その内容も多様であり、日本国内の研究を見渡せば、粉体シミュレーションの動向をうかがい知ることができる。数年前に粉体工学会編で「粉体シミュレーション」²⁾が出版されたが、そのような専門書が他の国で出版されたことは余り聞かない。もちろん世界は広く、鋭い切り口で先端を走る研究者の活躍を日本以外の国でも多く見ることができる。そこで財団10周年の記念講演では国の内外の研究者によるシミュレーションの事例を紹介した。しかし本稿ではそのような個々の事例を示すことよりも、離散粒子法を中心に方法や適用例を総括的に整理し分類することにする。

2. モデリング

粉粒体のシミュレーションをモデルの面から分類すると、連続体モデルと離散モデルに分かれる。連続体モデルでは粒子の集合体や粒子集合体と流体の混合物が連続体と仮定される。連続体モデルは既に現在実用的な計算に広く用いられており市販のソフトも出回っている。個々の粒子の運動の計算に基づく離散モデルは最近10年において目覚ましい発展を遂げた、方法に対する呼び方はまだ様々である。離散要素法、離散粒子法、個別要素法、個別粒子法ラグランジュ法などの用語が使われる。流体運動を伴う混相流の場合にはさらにオイラー・ラグランジュ法と呼ばれている。ちなみに混相流で粒子相を連続体モデルで扱う場合にはオイラー・オイラー法と呼ばれる。離散粒子法が注目されるきっかけとなったCundallら³⁾のモデルを用いる場合、彼らの論文で使われたDistinct Element Methodの頭文字を取ったDEM（デムと読む）が広く用いられている。

離散モデルは連続体モデルに基づく方法に比べると、モデルの物理的な意味は理解しやすい。反面、計算すべき粒子数が増えると實際上計算不可能となり、実装置を対象とする場合には連続体モデルによらざるを得ない。以下には主にこの離散粒子法に関するモデリングに限って話を進める。

離散粒子法では何がモデル化されるかを端的に言えば、次の2種類の相互作用に尽きる。

1. 粒子と流体の相互作用
2. 固体間の相互作用

粒子と流体の相互作用はさらに次の3種類に分類することができる。図1

- (1) 運動量の交換
- (2) 物質の交換
- (3) エネルギーの交換

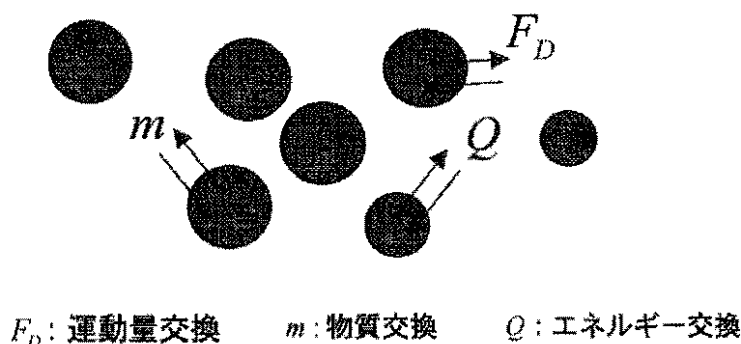


図1 粒子と流体の相互作用

運動量の交換として最も重要なものは流体抵抗力である。物質交換とエネルギー交換は同時に起こることが多い。例えば、蒸発、凝縮、乾燥、燃焼などは物質交換とエネルギー交換を同時に考えなければならない。物質交換やエネルギー交換に関しても多くのモデルが提案されている。これらの現象の基礎は分子レベルで解明されるものであるが、実用計算に適した種々の経験モデルがある。

固体間の相互作用は次の2つに分類することができる。

- (1) 粒子と境界壁
- (2) 粒子と粒子

粒子は境界壁に接触したり衝突することによって、力学的エネルギーや熱的エネルギーの授受が生じる。

粒子間または粒子と壁面の相互作用の具体的な例としては衝突と接触が挙げられる。粒子濃度がきわめて低い場合、粒子同士の衝突や接触は考慮する必要がないが、粒子群が分散状態にある場で濃度がある程度高くなると、粒子は衝突するようになる。分散状態にある粒子の場合、2体衝突が主である。2体衝突の場合、反発係数や摩擦係数を既知として与えると衝撃方程式によって衝突前後の粒子の運動が決定される。その関係は陽的に与えられるので利用しやすい形になっている^{4, 5)}。粒子数が少ない場合には全ての粒子の軌跡から決定論的に衝突問題を扱う方法を取

ることができるが、粒子数が増すに従って衝突ペアを探すための計算負荷が増し、計算に多大の時間を要するようになる。それを解決するために確率論的に衝突を扱う方法が用いられる。確率論的方法では全ての粒子を計算対象とはせず、サンプル粒子だけを扱うので計算負荷を減らすことが可能になる。そのような確率論的方法の1つとしてDSMC法と呼ばれる方法がある。もともと気体分子の運動解析のために開発された方法であるが、分散状態の粉粒体の運動にも適用されたことから⁶⁾、最近では種々の確率論モデルが混相流の分野で用いられる^{7, 8, 9)}。

粒子濃度がさらに高くなり、粒子が分散状態を保つことが困難となると、粒子は互いに接触状態を保つようになる。接触状態にある粒子同士に働く力を考える場合によく使われるモデルは、スプリングとダッシュポットの概念に基づく減衰振動のモデルである³⁾。このモデルは1つの粒子が複数の粒子と接触する場合にも全く問題なく適用できる。スプリングの伸縮が粒子の変形に対応するので、柔軟粒子モデルと呼ばれることもある。

以上の相互作用に関する方程式が与えられれば、1つ1つの粒子の運動計算の結果から粒子の集合、つまりバルクとしての粉粒体の挙動を求めることは本質的には大きな問題でない。問題は計算機のハードウェアにある。計算機の進歩と普及に支えられて最近の計算事例には目を見張るものも少なくない。計算結果のグラフィック表示が実現象に近いイメージを与えただけで、大きな反響があったことは記憶に新しい。他分野での力学シミュレーションの歴史と同様、定性的評価から定量的評価へ、単純な系から複雑な系へと関心が移ってきた。数年前までは、粒子の形として球形を仮定したり、種々の原因による付着力などが無視されたが、最近ではそれらの因子が取り込まれ、より複雑な場合へのチャレンジが盛んに行われようとしている。

3. 粒子の運動方程式

個々の粒子の運動は「質量×加速度＝外力」のニュートンの運動方程式で与えられる。粒子の軌跡は運動方程式を数値的に積分することによって求められる。外力として重力、流体力（抵抗、揚力）、接触力などが考慮されるが、問題に応じて取捨選択される。流体力は通常、抵抗係数や揚力係数を用いて与えられるが、粒子の回りの流れを解く方法（図2）では、粒子壁面における垂直応力（圧力）と剪断応力（摩擦）を積分することによって与えられる^{10,11,12)}。一般に抵抗係数や揚力係数は粒子（主に球）と流体の相対運動が固定された状態での値を与えるものである。しか

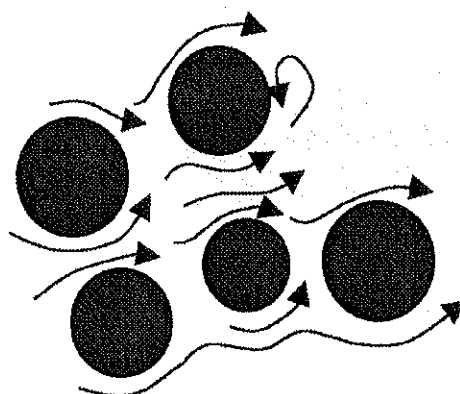


図2 ミクロ・スケールの解析

し、実際の粉粒体现象では、粒子は固定されているわけではないので、教科書などで示されている抵抗係数がどの程度正しく力を与えているかは疑問である。粒子から吐き出される渦によって粒子の運動は影響を受けるが、そのような影響は抵抗係数や揚力係数に基づく方法では考慮することができない。この問題は固液系や液体中の気泡の場合に顕著になる。固気系では、粒子の慣性が大きいため、あまり問題にはならない。

混相流のような複雑現象においては解析は階層構造を取る。ここでの階層構造とは、ミクロ・スケール、メゾ・スケール、マクロ・スケールを意味する。ミクロ・スケールの結果はメゾ・スケールの基礎を与え、メゾ・スケールの結果はマクロ・スケールの基礎となる。実装置はマクロ・スケールの解析によらざるを得ない。単なる科学的な興味で現象を追求するなら、ミクロ・スケールで現象が理解できれば、それが終点になるが、工学現象として問題を扱う場合、実装置への貢献が要求される。そこでミクロから、メゾ、マクロへのフィードバックが必要となる。

4. 流体の運動方程式

粒子は流体の影響を受けて運動するが、流体もまた粒子の影響を受ける。特に粒子濃度が高くなるにつれてこの影響は大きい。流体の運動は通常の流体の数値計算と同様に差分計算で求められる。粒子の隙間を流れる流体の運動を考えるのが、最も厳密であり、図2で示した個々の粒子回りの流れを厳密に解く場合がこれに当たる。最近では粒子個数が数千個に達している。しかし、この方法を実際的な応用に直接使うことは、現状の計算機能力の範囲では考えにくい。実用計算で必要となるモデルを作成する場合に、確かな根拠を与えることにその力を発揮することが期待される。実用的な計算では、図3のように、粒子よりも十分大きな寸法の差分格子で空間を区切り、流体の圧力や速度はその格子内の平均値として計算する方法が取られる。図3はメゾ・スケールの解析と位置づけることができる。メゾ・スケールの成果をもとにマクロ・スケールでの適切なモデルが作成できれば、解析の現場における利用価値はさらに高まる。

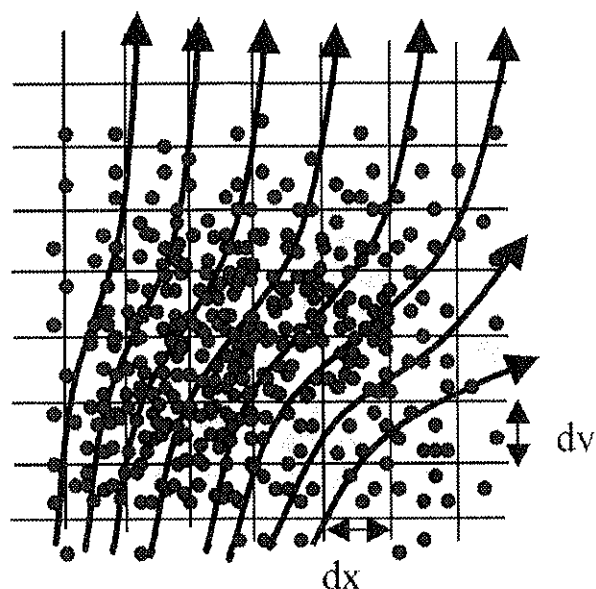


図3 メゾ・スケールの解析

5. 計算例

離散粒子法の応用例は次のように分類することができる。

1. 無衝突流
2. 衝突支配流
3. 接触支配流

無衝突流は粒子濃度がきわめて低い場合に相当する。衝突支配流は文字通り、粒子が頻繁に衝突を繰り返す場合である。ただし流体が液体の固液系の場合には、粒子の衝突問題は固気系のようには単純ではない。ここでは固気系を対象に話を進める。無衝突流も衝突支配流も地球上では流体の存在が前提で、粒子は流体中で分散している。従って衝突だけでなく流体との相互干渉も現象を支配する重要因子である。粒子濃度がさらに高くなると、粒子間の相互干渉は衝突から接触にかわる。相対的に流体の影響は弱くなり、解析において流体の影響を無視できる場合と無視できない場合に分類できる。以上を表1にまとめる。表1には応用例が示されている。

表1 離散粒子法の応用例

(1) 無衝突流 (希薄流)		乱流拡散 集塵 低濃度管内輸送
(2) 衝突支配流 (中間濃度)		循環流動層 中濃度管内輸送
(3) 接触支配流 (高濃度)	流 体 無	岩石流 雪崩 単純剪断流 振動層 ホッパー・シュート スクリューフィーダ 混合機 ボールミル 回転ドラム 転動造粒機 防振装置 コピー機 粉体成形 破碎 篩
	流 体 有	流動層 高濃度管内輸送 コロイド

4.1 無衝突流

無衝突流の研究例として、剪断乱流中の微粒子の乱流拡散や乱流変調、集塵を挙げることができる。剪断乱流として噴流、チャンネル流、管内流がある。噴流の場合については我が国では湯らの九工大グループがこの分野では古くから活躍している。歴史的には煙の乱流拡散に始まる研究であるが、近年では微量の粒子が流体の乱れを変化させるメカニズムを調べることに多くの研究者が従事している。集塵の例にはフィルター、サイクロンがあげられる。円柱として与えられるフィルターの回りの流れ場に粒子を乗せ、フィルターに衝突する粒子は捕捉されると見なされる。江見や金岡らの金沢大グループが多くの成果を上げている。サイクロン内の粒子運動については吉田の広島大グループの研究がよく知られている。吉田は粉体工学会誌39号1月号に解説記事¹³⁾を書いており、この解説記事から動向がよくわかる。粒子間衝突を無視する空気輸送の研究も古くから多くの研究が日本でなされている。低濃度の空気輸送において重要なことは、粒子の不規則反発であり、Matsumotoらの研究^{14,15)}は最も早くから行われた例である。筆者のグループ^{16,17)}でも不規則反発は扱われた。管内の粒子の不規則反発は、最近ではドイツのSommerfeldらのグループによって精力的に行なわれている¹⁸⁾。

4.2 衝突支配流

循環流動層のライザー部のような所では粒子は一様に分散するのではなく、クラスターと呼ばれる集団ができ、その結果、濃度むらが生じることは実験家の間では知られていた。筆者の研究グループ^{6,19)}は、粒子が非弾性衝突を繰り返すことによって、クラスターが発生することを明らかにした。一般に濃度むらの原因は非弾性衝突以外にもある。例えば乱流中の渦と粒子運動の相互作用²⁰⁾、粒子の後流の引寄せ作用¹¹⁾などがその例として挙げることができる。粒子間衝突によって作られるクラスターは大きなスケールの乱れの発生源となる²¹⁾。

4.3 接触支配流

柔軟粒子モデルはもともと土質力学の分野で開発された。応用例としては、流体の影響がない場合の方が多い。最近、注目されるのは、電子コピー機内部のトナーやキャリアの挙動の予測に応用され、注目すべき成果を上げていることである。この分野では日高ら（同志社大）や川本ら（早稲田大）のグループが現在活発な研究活動を行っている。この動向については「粉体と工業」の特集号²²⁾が参考になる。柔軟モデルが流体の影響のある場に適用されることによって、柔軟モデルはさらに広い分野に広がることになった。柔軟モデルが高濃度輸送や流動層のような高濃度の混相流^{23,24)}に初めて適用されたことに対する反響の強さは今も鮮明に覚えている。論文発表の数年後から現在にかけて国の内外で爆発的とも言えるほどに高濃度混相流の離散粒子法の研究報告がなされるようになった。最近では、付着力や伝熱などの複雑な因子を考慮する研究も報告されるようになってきている。この面では堀尾らの東京農工大のグループの研究が注目される。流動層の対する応用例を調べるなら、最近発刊された文献²⁵⁾が参考になる。

5. あとがき

数年前、粉粒体の単位操作のほとんど全てがシミュレーションの対象になると思われる、と書いたことがあったが、既にそのような様相が見られる。今後は、粉粒体特有の複雑性をどこまで取り込めるかによって、その真価が問われるであろう。簡単な場合については定量的にも満足な結果が得られることが判明している。粉を対象とする限り、魔物と言われる摩訶不思議な粉の現象にまで肉薄しなければ意味がない。離散粒子法は素過程に基づく手法であるので、複雑現象の素過程さえわかれば、それを取り込むことには大きな障害はない。次の10年が楽しみである。

文 献

1. Tsuji, Y., "Activities in discrete particle simulation in Japan", Powder Technology, Vol. 113 (2000), pp. 278-286.
2. 粉体工学会編、「粉体シミュレーション入門」、産業図書、(1998)
3. Cundall, P.A. and Strack, O.D.L., "Discrete Numerical Model for Granular Assemblies," Geotechnique, 29 (1979), p.47.
4. Crowe, C., Sommerfeld, M., Tsuji, T., "Multiphase Flows with Droplets and Particles," CRC Press, (1997), pp.128-133.
5. 田中敏嗣, 門野啓一郎, 辻 裕, "鉛直管内気二相流の数値シミュレーション (粒子間衝突の影響について)" 日本機械学会論文集, 56-531 B (1990), pp. 3210-3216.

6. 田中敏嗣, 米村 茂, 霧林 謙, 辻 裕, “固気二相流のクラスター形成と流動の不安定化 (DSMC法による鉛直チャネル内流れの数値シミュレーション),” 日本機械学会論文集, 59-566 B (1993), pp. 2982-2989.
7. Oesterle, B. and Petitjean, A., “Simulation of particle-to-particle interactions in gas-solid flows”, *Int. Journal of Multiphase Flow*, 19 (1993), pp.199-211.
8. Berlemont, A., Achim, P. and Chang, Z., “Lagrangian approaches for particle collisions: The colliding particle velocity correlation in the multiple particle tracking method and in the stochastic approach,” *Phys. Fluids* 11-10 (2001), pp. 2926-2956
9. Sakiz, M. and Simonin, O., “Continuum modeling and Lagrangian simulation of massive frictional colliding particles in a vertical gas-solid channel flow,” 4th Int. Conf. On Multiphase Flow, ICMF-01, New Orleans, USA, (2001), Paper No. 186 (CD-ROM)
10. Hu, H. H., “Direct simulation of flows of solid-liquid mixtures”, *Int. J. Multiphase Flow*, 22 (1996), pp.335-352
11. Kajishima, T., Takiguchi, S., Hamasaki, H. and Miyake, Y., “Turbulence Structure of Particle-Laden Flow in a Vertical Plane Channel Due to Vortex Shedding,” *JSME International Journal Series B*, 44-4 (2001), pp. 526-535
12. Pan, T. W., Joseph, D. D., Bai, R., Glowinski, R. and Sarin, V. J., “Fluidization of 1204 spheres: simulation and experiment, *J. Fluid Mech.*, 451 (2002), pp.169 - 191
13. 吉田英人, “粉体工学における粒子捕集操作に関連した数値シミュレーションの展開”, 粉体工学会誌, 39-1, (2002), pp. 35-41.
14. Mastumoto, S. & Saito, S., “On the mechanism of suspension of particles in horizontal pneumatic conveying: Monte Carlo simulation based on the irregular bouncing,” *J. Chemical Engineering of Japan*, 3-1 (1970), pp.83-92.
15. Matsumoto, S. & Saito, S., “Monte Carlo simulation of horizontal pneumatic conveying based on the rough wall model,” *J. Chemical Engineering of Japan*, 3-2 (1970), pp.223-229.
16. 沈 能耀, 辻 裕, 森川敬信, “水平管内固気二相流の数値シミュレーション” 日本機械学会論文集, 55-516 B, (1989), pp. 2293-2301.
17. Tsuji, Y., Shen, N., Y., and Morikawa, Y., “Lagrangian simulation of dilute gas-solid flows in a horizontal pipe,” *Advanced Powder Technology*, 2-1 (1991), pp. 63-81.
18. Sommerfeld, M., “Kinetic simulations for analysing the wall collision of non-spherical particles”, Joint US ASME/European Fluids Engineering Summer Conference, Montreal, Paper No. FEDSM 2002-31239 (2002)
19. 米村 茂, 田中敏嗣, 辻 裕, “固気二相流のクラスター形成の数値シミュレーション (クラスター構造への粒径および粒子濃度の影響),” 日本機械学会論文集, 61-590 B (1995), pp. 3671-3678.
20. Squire, K. D. and Eaton, J. K., “Preferential concentration of particles by turbulence,” *Phys. Fluids* A3 (5) (1991), pp. 1169-1178
21. Tsuji, Y., Tanaka, T. and Yonemura, S., “Particle induced turbulence,” *Applied Mechanics Reviews*, 47-6, Part 2 (1994), pp.75-79.
22. 粉体と工業, 35-3, (2003), “<特集>電子写真技術の現状と展望”
23. 田中敏嗣, 石田俊哉, 辻 裕, “水平管内粒状体プラグ流の直接数値シミュレーション (付着力がない場合),” 日本機械学会論文集, 57-534 B, (1991), pp. 456-463.
24. 川口寿裕, 田中敏嗣, 辻 裕, “離散要素法による流動層の数値シミュレーション (噴流層の場合),” 日本機械学会論文集, 58-551 B (1992), pp. 2119-2125.
25. 日本粉体工業技術協会編, “流動層ハンドブック”, 培風館, (1999)

■ 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援助。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月中旬から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K O N A 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2000～2300部、世界の学者、研究者、図書館へ無償で配布。

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おこないます。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)

平成年度	研究助成			KONA 賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助		
	応募件数	採 択		応募件数	採 択		応募件数	採 択		応募件数	採 択	
		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額
H 4	69	20	25,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
H 5	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
H 6	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
H 7	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)		
H 9	57	29	18,000	5	2	2,000	8	5	1,500	0	0	0
H 10	66	25	17,800	5	2	2,000	7	3	900	0	0	0
H 11	64	21	18,000	4	2	2,000	9	4	1,200	4	2	1,500
H 12	79	23	17,900	4	2	2,000	11	5	1,500	2	2	1,500
H 13	61	31	18,900	10	1	1,000	12	5	1,500	1	1	1,000
H 14	68	24	18,300	3	1	1,000	7	4	1,200	4	2	2,000

平成年度	研究者育成の援助			出版物刊行援助			合 計		
	応募件数	採 択		応募件数	採 択		応募件数	採 択	
		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額
H 4	8	5	1,000	1	1	10,000	95	36	46,800
H 5	15	5	1,000	2	2	10,065	122	48	40,765
H 6	19	6	1,200	1	1	8,000	108	41	30,500
H 7	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
H 9	16	6	1,200	(公募せず)			86	42	22,700
H 10	16	9	1,800	(公募せず)			94	39	22,500
H 11	22	6	1,200	(公募せず)			103	35	23,900
H 12	26	7	1,400	(公募せず)			122	39	24,300
H 13	19	8	1,600	(公募せず)			103	46	24,000
H 14	19	8	1,600	(公募せず)			101	39	24,100

特別枠による推薦結果は下記の通りです。

(単位/千円)

平成年度	研究助成		研究者育成の援助		海外渡航者援助		合 計	
	件数	助成金額	件数	助成金額	件数	助成金額	件数	助成金額
H12	5	3,500	2	400	0	0	7	3,900
H13	3	2,100	3	600	1	300	7	3,000
H14	4	4,000	0	0	0	0	4	4,000

◎平成14年度 助成金・援助金贈呈

日 時：平成15年1月30日

場 所：千里阪急ホテル



平成14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 年度	粉体工学に関する講演討論会					KONA誌の発行			
	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	巻数	総頁数	発行部数	経費
H 7	第29回	粉体プロセスにおける安全・健康問題	5	232	336万	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	255万	No.14	200	2300	749万
H 9	第31回	環境保全技術と粉体工学	6	142	375万	No.15	254	2200	750万
H 10	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	463万	No.16	256	2200	819万
H 11	第33回	新産業創出のための粉体工学	6	246	414万	No.17	250	2200	744万
H 12	第34回	I T産業における粉体工学	8	283	513万	No.18	248	2200	716万
H 13	第35回	ナノ粒子材料への期待	7	184	375万	No.19	283	2200	799万
H 14	第36回	ナノ粒子の産業界への展開	6	208	416万	No.20	276	2200	800万 (予算)

◎第36回粉体工学に関する講演討論会の開催

テーマ：ナノ粒子の産業界への展開

日 時：平成14年8月30日

場 所：アルカディア市ヶ谷 私学会館

○セッション1 司会 金沢大学 教授 江 見 準

講演1 (KONA 賞授賞記念講演) 「粒子の帯電現象と粉体技術への応用」

創価大学 工学部 生物工学科 教授 山 本 英 夫

講演2 「材料・バイオナノテクノロジーにおける応用展開と課題」

東京大学大学院工学系研究科 化学システム工学専攻 教授 山 口 由岐夫

○セッション2 司会 大阪大学 教授 野 城 清

講演3 「新産業創成のキーテクノロジーとしての粒子・粉体構造制御

－ナノ構造からマクロ構造制御まで－」

大阪大学 接合科学研究所 教授 内 藤 牧 男

講演4 「フラーレンの製法と応用」

本荘ケミカル(株) 技術開発部 部長 吉 田 五兵衛

○セッション3 司会 同志社大学 教授 日 高 重 助

講演5 「エアロゾルデポジション法による厚膜コーティングと電子材料への応用」

産総研 プロセスメカニズム研究グループ グループ長 明 渡 純

講演6 「ナノ粒子を用いた粒子複合化と DDS 開発への応用」

ホソカワミクロン(株) 粉体工学研究所 所長 横 山 豊 和

(本討論会のテーマ、講演者の選定など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.20 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たった。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 (2002) は KONA No.20 として平成 14 年 12 月 19 日に発行された。

掲載論文数は 23 編で、内訳はアジアブロックから 8 篇、ヨーロッパブロックから 8 篇、アメリカブロックから 7 篇が寄稿されている。

本年は 2,000 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。

■ 2. 役員等名簿

〔理事ならびに監事〕

理 事 長

細 川 益 男……(株)ホソカワ粉体技術研究所 代表取締役社長

常務理事

向 阪 保 雄……大阪府立大学名誉教授

理 事

大 塚 昭 信……名城大学名誉教授

江 見 準……金沢大学教授

川 島 嘉 明……岐阜薬科大学教授

澤 村 文 男……ホソカワミクロン(株) 専務取締役

新 宮 秀 夫……京都エネルギー・環境研究協会代表

鈴 木 昭 明……ホソカワミクロン(株) 監査役

外 山 茂 樹……名古屋大学名誉教授

細 川 悦 男……ホソカワミクロン(株) 代表取締役社長

宮 南 啓……大阪府立大学名誉教授

渡 辺 龍 三……東北大学教授

監 事

綾 田 修 作……(株)百十四銀行頭取

湯 浅 光 章……新日本監査法人代表社員

〔評 議 員〕

安部川 澄 夫……(株)大和銀行顧問

荒 川 正 文……元 京都工芸繊維大学教授

井 上 外志雄……東京大学名誉教授

伊夫伎 一 雄……(株)東京三菱銀行特別顧問

大 島 敏 男……姫路工業大学名誉教授

神 田 良 照……山形大学教授

岸 本 忠 三……大阪大学総長

杉 本 益 規……富山大学教授

仙 名 保……慶応義塾大学教授

辻 裕……大阪大学教授

長 尾 真……京都大学総長

野 城 清……大阪大学教授

東 谷 公……京都大学教授

増 田 弘 昭……京都大学教授

山 本 英 夫……創価大学教授

湯 晋 一……九州工業大学教授

〔選考委員〕

小豆島 明……横浜国立大学教授
井 上 明 久……東北大学教授
奥 山 喜久夫……広島大学教授
川 崎 亮……東北大学教授
斎 藤 文 良……東北大学教授
佐 藤 宗 武……大阪府立大学教授
高 橋 実……名古屋工業大学教授
椿 淳一郎……名古屋大学教授
日 高 重 助……同志社大学教授
福 森 義 信……神戸学院大学教授
堀 尾 正 靱……東京農工大学教授
三 浦 秀 士……熊本大学教授
森 康 維……同志社大学教授

■ 3. 平成14年度助成・顕彰事業

3-1 平成14年度 KONA賞（賞状および副賞として100万円）

No.	氏 名	所 属	業績の表題
1	堀 尾 正 勲	東京農工大学（教授）	流動層工学の総合的展開、流動層技術の基礎的解明と応用範囲の拡大

流動層工学の総合的展開、流動層技術の基礎的解明と 応用範囲の拡大

堀尾正勲氏は名古屋大学工学部の鞭巖教授（流動層・移動層の研究から製鉄・製鋼プロセス研究に展開）の下で製鉄技術と固気接触プロセスの研究をつうじて粉体反応工学の研究領域に参画し、学位取得後、米国ウエストバージニア大学ウエン教授の下での2年間の博士研究員としての研究を機に、応用面では石炭利用技術研究、基礎面では流動層の混相流体力学的研究に展開し、工業的課題と基礎的課題のつながりを明確にした研究スタイルを確立し、ガス分散器、気泡径分布、フリーボード、粒子の偏析・混合、相似則、循環流動層等々で世界的な成果を挙げてきた。これらの知見は、「流動層の反応工学」（1984）などの出版により工業界が利用しやすい形で提供されてきた。流動層の相以則は、ガス化、鉄鉱石還元などの開発プロジェクトで検証され、開発データの採取に力を発揮してきた。

粉体工業面では、バインダーレス造粒技術の基礎や、流動層における粒子の凝集機構の解明で重要な成果を挙げ、造粒物径を推定するモデル、さらに、付着性を取り扱うことのできる離散粒子モデル（DEM）を展開し、各分野の企業を巻き込んだ研究会も組織して、DEMについての啓蒙と試験的コードの提供を進めるなど工業界のニーズに沿った活動を進めてきた。

同氏は、このような先進的な研究活動と合わせて、粉体工学会理事、同国際交流委員、化学工学会英文誌（JCEJ）編集委員長（1997-99）、パウダーテクノロジー誌地域編集委員長（1997～）などの学会系活動はもとより、NEDO流動層燃焼国際協力委員会委員長（1988～97）、発電技検高度運転監視技術開発調査委員会委員長（1998～01）など産官学プロジェクトでも指導的な役割を果たしてきた。特に日本粉体工業技術協会においては、流動化分科会コーディネーター（1992～）としてガス化熔融シンポジウム等の活動を成功させてきた他、「流動層ハンドブック」を刊行し、また、粉体工業展委員として4回にわたるディレクトリーの発行に尽力し、我が国粉体工学・技術の発展と世界的展開に大いに尽力した。

3-2 平成14年度 研究助成 (28名 総額2,230万円)

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
1	山 本 愛 士	奈良先端科学技術 大学院大学物質創成科学 学研究科 (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
2	藤 井 英 俊	大阪大学 接合科学研究所 (助教授)	微粉末の溶融過程と濡れ広がり現象の解明
3	佐 野 紀 彰	姫路工業大学 大学院工学研究科 (助手)	多層フラーレン粒子の固体潤滑剤としての性 能評価
4	古屋伸 茂 樹	独立行政法人産業技術 総合研究所 (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
5	井 田 隆	名古屋工業大学セラミ ックス基盤工学研究セ ンター (助教授)	粉末回折法による結晶性粉末のサイズ分布の 評価
6	藤 本 敏 行	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
7	磯 西 和 夫	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
8	山 中 淳 平	名古屋市立大学 大学院薬学研究科 (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
9	山 本 浩 充	岐阜薬科大学薬学部 (助手)	遺伝子デリバリーを目的としたナノ粒子キャ リアの設計
10	中 村 浩 一	徳島大学工学部 (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
11	高 橋 隆 一	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 ₂ 薄膜の微粒子粉体へのコーティ ング
12	伊 藤 彰 近	岐阜薬科大学 (助手)	光感应性メソポーラスシリカによる能動的 DDSの開発
13	打 越 哲 郎	物質・材料研究機構材料 研究所微粒子プロセス グループ (主任研究員)	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

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
14	内 山 知 実	名古屋大学情報メディア 教育センター (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
15	並 木 則 和	金沢大学工学部 (助手)	光イオン化—化学炎法による金属担持光触媒 の高速合成
16	荻 原 隆	福井大学大学院ファイ バーアメニティー工学 専攻 (助教授)	マンガン系リチム電池用ナノ電極粒子の開発
17	山 村 方 人	九州工業大学 工学部物質工学科 (助手)	重層液膜界面の粒子によるはじき核成長の抑 制
18	杉 本 忠 夫	東北大学 多元物質科学研究所 (教授)	医療用単分散ナノ粒子のサイズ形態制御とそ の応用
19	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
20	吉 川 信 一	北海道大学大学院工学 研究科物質工学専攻 (教授)	機能性セラミックスナノ結晶の創製と微構造 制御
21	富 田 靖 正	静岡大学工学部 (助手)	新規リチウムイオン伝導性固体電解質の開発
22	田 中 秀 和	大阪大学産業科学研究所 (助手)	DNA プログラミングによるナノ粒子光磁気 材料の創製
23	押 谷 潤	岡山大学工学部 (助手)	微粒子濡れ性に起因する乾式比重分離効率低 下の改善
24	千 星 聡	金属材料研究所 日本学術振興会 特別研究員 (PD)	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
25	宮 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
26	山 田 修	大阪産業大学教養部 (教授)	セラミックス多孔質体を用いた濃縮・分離シ ステムの開発

No.	氏 名	所 属	シンポジウム等の名称
27	松 田 元 秀	岡山大学環境理工学部 環境物質工学科 (助教授)	機械的手法による MgB ₂ の超電導特性の向上
28	山 中 伸 介	大阪大学 大学院工学研究科 (教授)	基板を必要としないチタニアホールアレイ創 生とその光触媒機能評価

3-3 海外渡航者援助（4名 総額120万円）

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
1	Wuled Lenggoro	広島大学大学院工学研 究科物質化学システム 専攻（助手）	The 203rd Meeting the Electrochemical Society（第203回 米国電気化学会年会） パリ フランス
2	鈴 木 達	物質・材料研究機構材料 研究所微粒子プロセス グループ（主任研究員）	第8回ヨーロッパセラミックス国際会議 イスタンブール トルコ共和国
3	張 其 武	東北大学 多元物質科学研究所 (助手)	第4回メカノケミスリー及びメカニカルアロイ ングに関する国際会議 (4th INCOME) Braunschweig ドイツ
4	田 代 博 之	久留米工業大学工学部 機械システム工学科 (教授)	The 4th International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids ブタペスト

3-4 研究者育成のための助成（8名 総額160万円）

No.	氏 名	所 属	研 究 テ ー マ
1	木 村 論 史	東京農工大学生物システム応用科学研究科 (博後2年)	液相保持型CO ₂ 吸収セラミックス粒子の製造プロセス開発
2	伊 藤 佳 史	広島大学 大学院工学研究科 (博後2年)	液体原料気化法による誘電体薄膜および微粒子の合成
3	久 保 拓 也	京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科機能科学専攻 (博後2年)	分子を見分けるナノサイズの目を持った微粒子の開発
4	板 谷 篤 司	岡山大学 大学院自然科学研究科 (博後2年)	高効率窒素吸着材（銅型ゼオライト）の開発
5	木 股 哲 郎	大阪大学 大学院生産科学専攻 (博後2年)	燃焼合成法を用いた鑄鉄／NiAl金属化合物の接合
6	吉 田 幹 生	同志社大学大学院工学研究科工業化学専攻 (博後1年)	トナー粒子群帯電挙動シミュレーション
7	三 木 恒 久	京都工芸繊維大学工芸科学研究科情報・生産科学専攻 (博後1年)	木材粉末を用いた複雑形状品のニヤネットシェイプ成形
8	金 孝 政	名古屋大学 (博後)	定圧ろ過を利用した新たなスラリー評価技術の開発

3-5 講演会・シンポジウム等の開催援助（2名 総額200万円）

No.	氏 名	所 属	シンポジウム等の名称
1	仙 名 保	慶応義塾大学 理工学部 (教授)	第15回固体の反応性に関する国際シンポジウム
2	野 城 清	大阪大学 接合科学研究所 (研究所教官・教授)	材料の高機能化に向けた界面の評価並びに制御に関する国際シンポジウム

■ 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	頁
99117	栗 田 厚	大阪大学 大学院理学研究科 (助教授)	粉体中の光の多重散乱を利用した光情報記録方法の開発	35
00101	佐 藤 井 一	姫路工業大学 (助手)	ナノ微粒子の2次元・3次元集積化	41
00102	田 門 肇	京都大学大学院 工学研究科化学工学 専攻	凍結乾燥を利用したLi+電池負極用炭素微粒子の開発	45
00103	米 本 年 邦	東北大学大学院 工学研究科 (教授)	ナノサイズ単分散チタニア微粒子の連続合成における粒径制御	51
00104	山 内 勇	大阪大学大学院 工学研究科マテリアル科学専攻	ケミカルデアロイング法による超微細非平衡粒子の作製とその触媒特性	60
00105	寺 田 勝 英	東邦大学薬学部 (教授)	固体医薬品の表面特性の評価と溶解制御に関する研究	66
00106	三 島 健 司	福岡大学 工学部化学工学科 (助教授)	超臨界流体を用いた機能性高分子微粒子製造技術の開発	70
00107	河 合 晃	長岡技術科学大学 (助教授)	微細探針を用いた直接加重法による微粒子群の凝集挙動解析	75
00108	中 村 崇	東北大学 多元物質科学研究所 (教授)	気相酸化法による酸化アンチモン粉体の形態制御	79
00109	小 林 明	大阪大学 接合科学研究所 (助教授)	ガストンネル型プラズマ反応溶射によるチタン粉体を用いたTiN厚膜の作製	87
00110	宮 本 欽 生	大阪大学 接合科学研究所 (教授)	計算機制御粉体加工による金属間化合物の自由造形	97
00112	青 木 秀 之	東北大学大学院 工学研究科 (助教授)	濡れ壁への微粒子付着現象の解明	102
00115	後 藤 邦 彰	山口大学工学部 機械工学科 (助教授)	流体透過法による粒子層構造の三次元的不均一性の評価	115

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
00116	長 尾 眞 彦	岡山大学理学部 (教授)	希土類酸化物の水和と表面疎水化に関する研究	128
00118	尾 崎 純 一	群馬大学 工学部材料工学科 (助教授)	超臨界アルコール中でのB/C/N化合物 微粒子の合成	135
00119	岡 田 哲 男	東京工業大学大学院 理工学研究科 (教授)	音場による微少粒子の分離とキャラク タリゼーション	145
00120	吉 留 俊 史	鹿児島大学工学部 助手 (現助教授)	表面の電磁現象を利用する多成分微粒子 系の粒径同時測定法の開発	153
00121	金 熙 濬	豊橋技術科学大学 エコロジー工学系 (助教授)	アルミナ超微粒子を用いたナノ構造セラミ ックスの作製	159
00122	若 井 史 博	東京工業大学応用セラ ミックス研究所構造デ ザイン研究センター (教授)	粒子分散型複合材料における3次元微細 組織形成予測技術	167
00124	土 戸 哲 明	関西大学 (教授)	乾燥・濃縮過程の細菌死滅の解析とそ の粉粒体殺菌への応用	174
00127	山 田 修	大阪産業大学教養部 (教授)	軽量・耐熱・高強度3元系Ni-Ti-Al金属 間化合物の燃焼合成	181
01106	松 本 泰 道	熊本大学大学院 自然科学研究科 (教授)	層状酸化物粉体によるナノハイブリッ ド超格子膜の作製	190
01108	江 坂 享 男	鳥取大学工学部 (教授)	MMおよび蒸着法による合金材料の形態 制御とリチウム吸蔵特性	197
01109	福 井 国 博	広島大学大学院工学 物質化学システム専攻 (助手)	各種焼却灰を原料とするゼオライト合成法 の最適化	205
01115	品 川 一 成	香川大学工学部助 (教授)	不均質粉末成形体の構成モデルを用い た焼結欠陥予測	210
01116	日 野 知 証	徳島大学薬学部 (助教授)	水系噴霧乾燥法によるシルクマイクロ スフェアの開発	214

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
01118	近 藤 勝 義	東京大学先端科学技術研究センター特任 (助教授)	マグネシウム／ガラス廃材を用いたリサイクル技術	221
01121	大 野 武 久	岐阜工業高等専門学校 機械工学科 (教授)	ガス中蒸発法を応用した半導体ナノ複合粒子の作製	231

4-2 海外渡航者援助成果報告（概要） 目 次

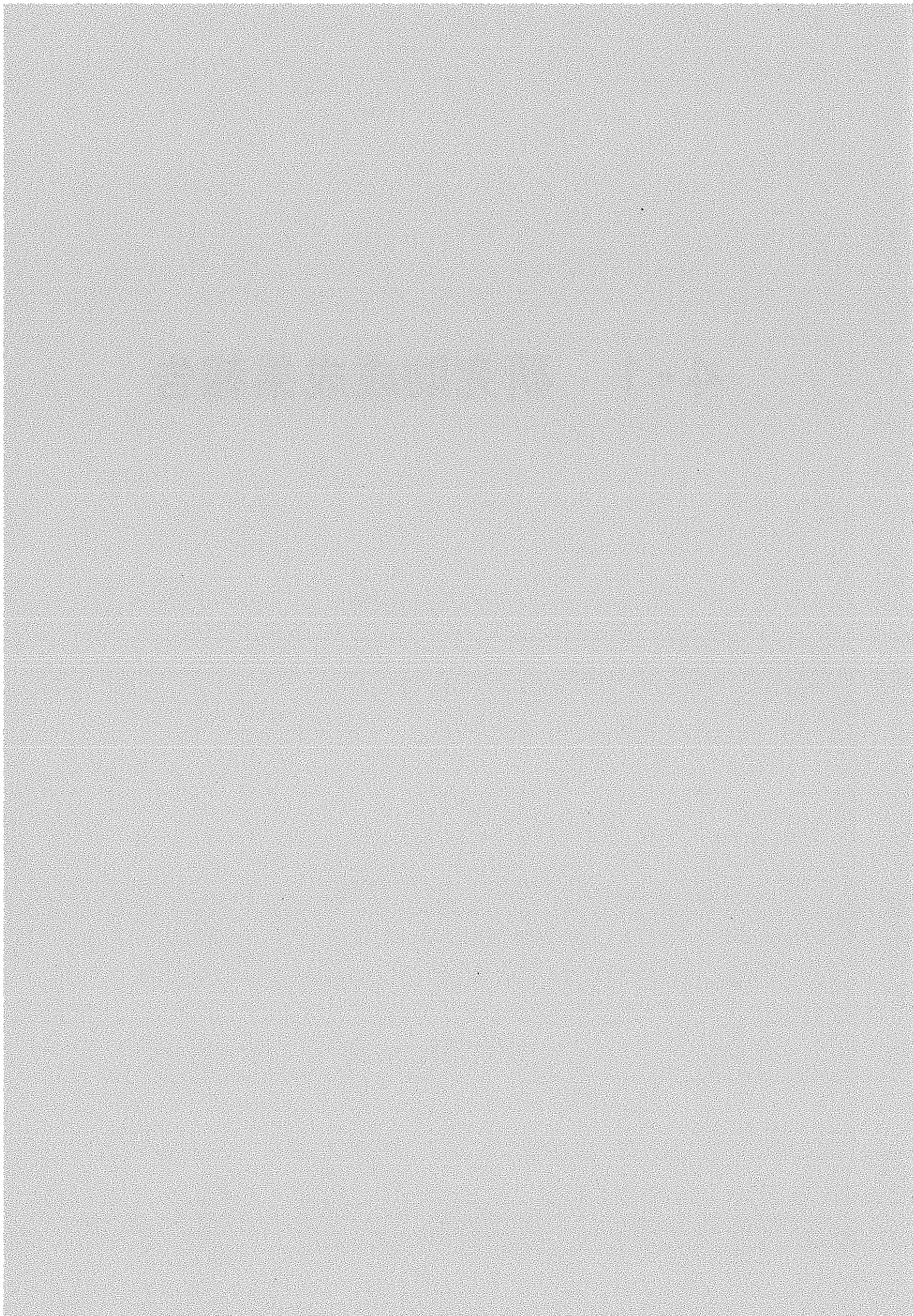
No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
01401	関 野 徹	大阪大学 産業科学研究所 (助教授)	セラミックス／金属ナノコンポジットの開発と多機能特性	235
01402	小 竹 直 哉	山形大学工学部 (助手)	脆性材料の粉砕速度定数に関する実験的検討	237
01403	押 谷 潤	岡山大学工学部 (助手)	僅かな密度差を利用した固気流動層による物体比重分離	245
01405	須 田 聖 一	東京都立大学大学院 工学研究科 (助手)	イオン交換ーゲル化法によるリチウムイオン導電体前駆体粒子の合成	253
01406	檀 上 和 美	名城大学薬学部 (教授)	噴霧乾燥法によるキトサンを用いたテオフィリンの粒子設計	255

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
00505	桂 典 史	同志社大学大学院 工学研究科	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開発	263
00506	鈴 木 朗	東北大学大学院 工学研究科	2流体モデルを用いた粒子堆積現象に関する数値シミュレーション	264
00507	所 千 晴	東京大学大学院 工学系研究科地球システム工学専攻	カラム浮選機に関するプロセス工学的研究	268

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
01501	御手洗 菜美子	九州大学大学院 理学府	粉体の連続体モデルの構築とその粉体 流への応用	270
01502	齊 藤 豊	長岡技術科学大学 大学院工学研究科材 料工学専攻	セラミックスの製造における欠陥生成機 構の解明と高性能化の指針	272
01503	中 曾 浩 一	広島大学大学院工学 研究科・博士後期課 程3年	気相プロセスによる多成分系ナノ粒子 合成と付着・配列	275
01504	山 下 勲	東京工業大学応用セ ラミックス研究所 博士後期課程3年	トリジマイト型酸化物粉体の相転移にお ける巨大粒子サイズ効果の研究	277
01505	京 井 大 典	大阪大学大学院 工学研究科	超高压合成法による新規高密度水素吸蔵合 金粉末の創製	280
01506	倉 山 文 男	創価大学大学院 工学研究科	光機能性粒子と酵素を複合化した人工 光合成システムの構築	283
01507	安 達 智 彦	大阪大学大学院 工学研究科	ジルコニア基ナノコンポジット積層複 合材料の作成	285
01508	小 林 一 暁	京都大学大学院 工学研究科化学工学 専攻	円管内固液二相流に突発的に発生する 閉塞についての研究	287
01509	吉 永 弘	神戸大学大学院 自然科学研究科資源 エネルギー科学専攻	粉末冶金技術を用いた新しい電極材料 の創製	288
01510	柳 楽 慎 介	岐阜薬科大学 製剤学教室	医薬品粉末の圧縮成形性と打錠障害の 機構解明	290
01511	和 田 匡 史	大阪大学大学院工学 研究科物質化学専攻 博士後期課程2年	ナノ複合化による固体電解質セラミックス の高機能化	295

4-1 研究助成成果報告



粉体中の光の多重散乱を利用した光情報 記録方法の開発

Study of optical information storage method by using multiple-
scattering of light in powder systems

99117

代表研究者 大阪大学大学院理学研究科・助教授 栗 田 厚 Atusi Kurita

Our recent experiments have shown that photoreactive materials combined with strongly scattering host media cause a novel optical memory effect, which is potentially applicable to high density three-dimensional optical data storage. This effect is based upon recording of interference patterns of multiply scattered light in the optically inhomogeneous medium. Hitherto it has been observed in two systems: Sm-doped ZnS nanocrystals and polystyrene powder doped with a fluorescent photochromic fulgide derivative. The effect was observed as holes in the fluorescence excitation spectra; the sample was irradiated by attenuated light from a cw dye laser, and the laser wavelength was scanned while fluorescence was detected; the same laser beam was used for hole burning. Narrow persistent holes were observed at room temperature all over the tunable range of the dye laser. Further, the hole was observed when not only the wavelength but also the incident angle of the measuring light coincided with those of the burning light.

From the mechanism of the effect, it is expected that the properties of the effect, such as the wavelength and the angular resolutions, are strongly dependent on the scattering strength of the host medium. In order to elucidate their relation and to find the optimum condition for the optical memory, we prepared a new recording medium: TiO_2 microparticles embedded in polymethylmethacrylate which dissolves a fluorescent fulgide derivative. The scattering strength can be controlled by changing the density of TiO_2 microparticles. Holes were found to become narrower for stronger scattering for the samples measured, and hole widths as narrow as 0.1 cm^{-1} were observed. Moreover, it has been shown that all the properties of monochromatic light, i.e. frequency, wave-front, and polarization, are recorded by this memory effect.

研究目的

微粒子などの光散乱体がランダムに分散した強散乱媒質と蛍光性の光反応材料を組み合わせると、入射光の波長や入射角が記録される、新奇な光記録効果が起きる。これは、強散乱媒質中で、さまざまな光路を経た散乱光同志の干渉

によってランダムな干渉パターンができ、それが光化学反応によって、吸収強度の空間的変化として記録されることによって生じる。この干渉パターンは、入射光の波長および入射角が異なると、異なるものとなるため、波長や入射角が干渉パターンとして記録されるわけである。記録の読み出し方法は、たとえば記録された波

長を読み出す場合は、レーザー光の波長を掃引しながら照射し、光反応材料からの発光強度を測定すると、読み出し光の波長が記録光の波長と一致した時に、干渉によって読み出し光の強度が強くなっている場所で、書き込みの際の光化学反応によって吸収強度が弱くなっているため、媒体全体からの発光強度は、ほかの波長の光を照射したときよりも減少する。そのため、強いレーザー光を照射した後、その波長の付近での発光の励起スペクトルを測定すると、照射した波長を中心とする凹みが室温で観測される。

この効果の記録性能は、記録媒体として用いる粉末の、光の散乱体としての特性によって決まると考えられる。しかし、散乱体の性質と記録密度の関係などの、基本的な性質がまだ明らかになっていない。この効果は、光化学反応を起こす物質と、光の多重散乱体を組み合わせれば、無機・有機を問わず、多くの物質で一般的に起きることが、その機構から予測される。この効果は、最初にZnS粉末中のSmにおいて我々が見出したものであるが^[1,2]、次いで、フォトクロミズムを示す有機分子フルギドを入れたポリスチレン粉末で、同じ効果を確認した^[3]。そこで本研究では、この効果が起きると期待される様々な物質の組み合わせを試み、散乱体の条件を広い範囲で変えて、この効果の記録性能にとって最適な散乱体の条件を明らかにすることを目的とする。この研究の結果、この光情報記録方法の実用化への基礎が整い、微粒子利用の新しい可能性が開けると考えている。

研究成果の概要

今まで用いてきた試料（ZnS粉末中のSm、フルギドを入れたポリスチレン粉末）では、散乱強度を自由に制御できず、散乱体の特性と記

録特性との定量的な関係を調べることはできなかった。そこでまず、散乱体の濃度を変えられるように、新しい試料を作製した。試料は、蛍光性のフルギド誘導体^[4]と酸化チタン微粒子をPMMA（ポリメチルメタクリレート）中に分散させて作製した。PMMAは、モノマー状態のMMA（メチルメタクリレート）から出発した。精製したMMAに酸化チタン微粒子（直径200nm）とフルギドを混ぜ、重合開始剤AiBN（アゾビスイソブチロニトリル）を加えて、小さなサンプル管に入れた。これを、微粒子が均等に混ざるようにヒーター付きの超音波洗浄器に入れ、50℃に24時間置くと、MMAが重合してPMMAになる。超音波洗浄器は、重合開始後数時間経ってMMAの粘性が高くなったところで止めた。固まった試料は、サンプル管を割って取り出し、ダイヤモンドカッターでスライスし、ペレット状の試料を得た。

まず、作製した試料の散乱強度の評価のために、次のような機構で生じるコヒーレント後方散乱を測定した。不均質な媒体に入射し、多重散乱されて入射光とちょうど逆向きの方向へ返っていく光路を考えると、それに対して時間反転した光路が存在する。両者の光路長は等しいので、散乱媒質の外では必ず強め合うように干渉する。このような干渉は、入射光に対して逆向きに出ていく光に対してだけ起きるので、強散乱媒質からの散乱光の角度分布を測定すると、すべての角度に均一に散乱されるのではなく、入射光に対してちょうど反対方向への散乱光が他の方向への散乱よりも強く出る。これがコヒーレント後方散乱ピークである。散乱角の関数としてのピークの幅は、入射点と出射点の間の距離に反比例するため、これから試料内での光の平均自由行程を知ることができる。多重散乱された波と、それを時間反転した波との干渉は、不規則固体中の電子におけるアンダーソ

ン局在の原因となっているものであり、光におけるコヒーレント後方散乱ピークは、多重散乱体内の光が「光子の局在」状態に近づいている兆候でもある。図1に、酸化チタンの濃度の異なる3つの試料についての、コヒーレント後方散乱ピーク、入射角の関数としてのホール、波長（周波数）の関数としてのホールの測定結果を示す。

図2に、ホール幅の散乱強度依存性をまとめた。酸化チタンの濃度の異なる4つの試料についての、入射角の関数としてのホールの幅と、波長の関数としてのホールの幅を、同じ試料に関するコヒーレント後方散乱ピークの幅から求めた光の平均自由行程に対してプロットしてある。角度の関数としてのホールの幅は平均自由行程にほぼ反比例し、散乱が強いほど広がっている。それに対して、波長の関数としてのホール幅は、最も散乱の強い試料を除いて、平均自由行程にほぼ比例し

ていることが明らかになった。最も狭いホール幅は、約 0.1cm^{-1} であった。これより散乱がさらに強くなると、波長の関数としてのホール幅は、逆に非常に広がった。これは、光が局在状態に近づき、光路の計算においても干渉の効果を入れなければならない状況になっていると考えられる。しかしこの場合、コヒーレント後方散乱から平均自由行程を評価する方法も有効ではなくなるため、散乱強度の評価法の再検討、ホール幅の再現性の確認などを今後行なっていかなければならない。一方、この結果は、記録密度の観点からも興味深い。光で情報を空間的に記録するときの記録密度は、光の波長程度の大きさの領域に1ビットとなり、記録できる情報の量は領域の体積に比例する。散乱が強くなって平均自由行程が短くなると、記録に用いる領域は小さくなるが、図2でこのときホール幅が狭くなっているということは、逆に、記録の多重度が上がるということを意味する。

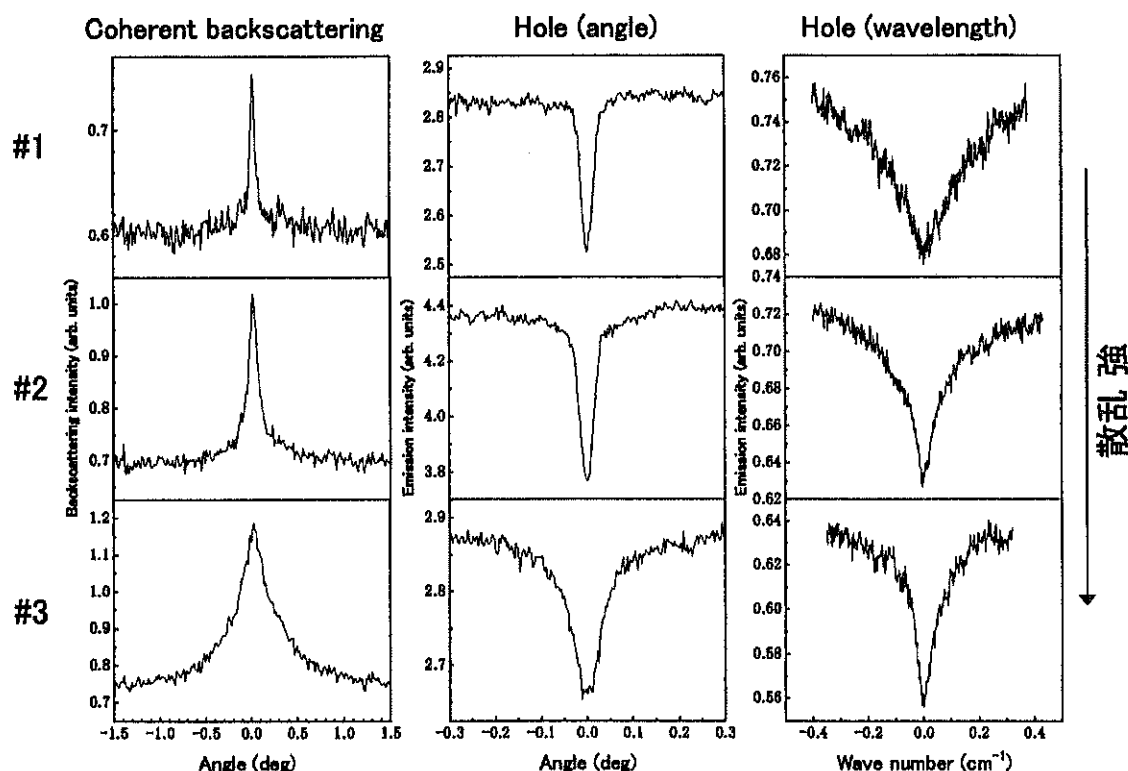


図1 酸化チタンの濃度の異なる3つの試料についての、コヒーレント後方散乱ピーク、角度の関数としてのホール形状、波長の関数としてのホール形状。

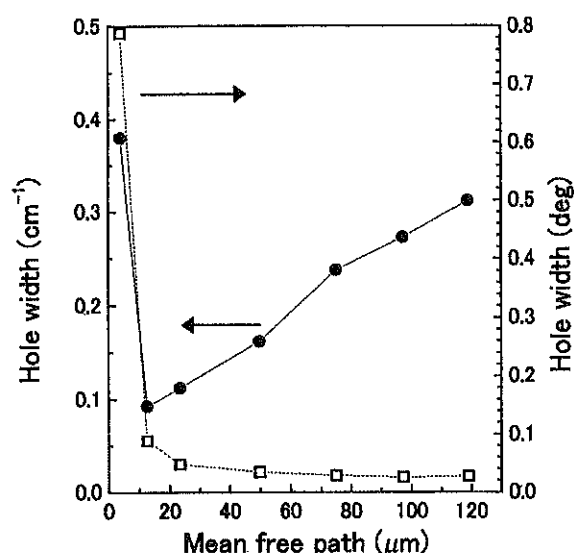


図2 波長の関数としてのホール幅（黒丸）と、入射角の関数としてのホール幅（白四角）の散乱強度依存性

光情報記録では、通常は、光ディスクのようにレーザー光をできるだけ小さなスポットに絞って、高い空間密度を得る。そこで、短焦点距離のレンズで絞った場合、光の多重散乱による

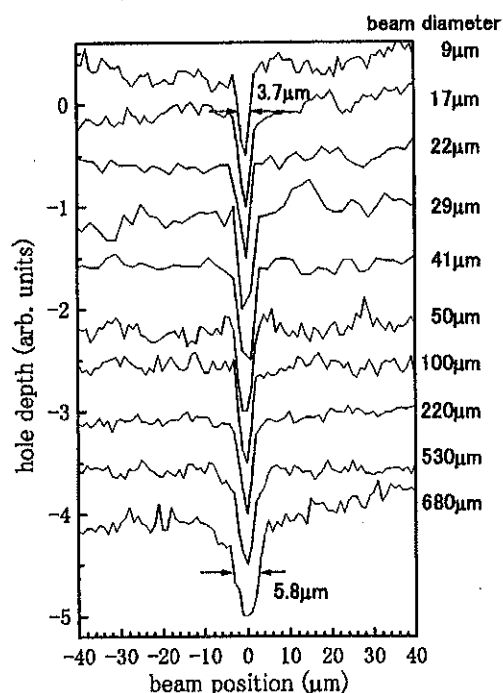


図3 直径約5mmの平行光を焦点距離17mmのレンズで集光し、レンズと試料との距離を変えて入射面上でのスポット径を変えた。これを用いてホールをあけ、試料を入射面に平行に移動させてホールの空間的サイズを測定した。右側の値は試料上でのビーム径を示す。

ホールがどのようなになるかを調べた。図3に、レーザー光をレンズで集光し、レンズと試料との距離を変えて試料の入射面上でのスポット径を変えてあけたホールの空間的サイズの測定結果を示す。これから、入射面上でのビーム径がかわっても、ホールの幅の方はほとんど変わらず、非常に狭いことがわかった。ホール幅は、焦点の位置における最も絞られた状態でのビーム径で決まっていると考えられる。すなわち、ホール幅は集光系のN. A. (開口数)で決まる。これは、集光された光は波面が曲率を持っているため、それが入射面に対して平行移動すると、たとえ入射面上でのビーム径程度の距離を移動しなくても、試料内での光の位相関係が変わり、そのためにホールが高い空間分解能を持つためである。同様の現象は、スペックルの相関関数においても知られている。ビーム径が500μm以上で少しホール幅が広がっているのは、ビームの両端の距離が離れたことにより、両端からの光が試料内で出会って干渉に寄与することがなくなり、開口数が実効的に減ったためである。ホールの周波数幅の方は、入射面上でのビーム径に対して、有意な依存性は見られなかった。

この結果は、多重散乱による光記録効果では、レーザーの焦点を正確に試料面上に合わせなくても高い空間分解能が得られることを意味し、応用上も興味深い。ただし、記録時と読み出し時では、レンズと試料の距離を同一にしなければならない。このとき要求される精度が焦点を合わせる場合と同等であるかどうかについては、現在研究中である。

さらに、この効果によって入射光の偏光状態も記録されるかどうかを調べた。偏光依存性を精密に測定するために、ステッピングモーターを用いて、コンピューター制御で偏光子を回転させる測定系を作製した。試料としては、酸化

チタン微粒子をフルギドとともにPMMAで固めたものを用いた。まず、ある直線偏光で書き込みを行ない、そうしてできたホールの探さを、読み出しに用いた光の偏光方向の関数としてプロットしたものを、図4に示す。試料内の光は、多重散乱によって無偏光状態になっているにもかかわらず、書きこみ光と90°異なる偏光で検出するとホール探さはゼロとなり、直交する偏光は完全に区別されている。この偏光選択性は、色素（フルギド）の遷移双極子によるものではなく、干渉パターンが偏光状態に依存して変化するためである。散乱強度が強くなると、周波数選択性は高くなり、角度選択性は低くなったが、偏光の選択性は散乱強度に依存していない。さらに、直線偏光と同様に、右回り円偏光と左回り円偏光も区別され、直交する直線偏光の強度比だけでなく、位相差も記録されていることがわかる。したがって、この効果は単色光の周波数、波面、偏光状態を記録するという性質を持つ。これらの個々のものを記録する別々の仕掛けを考えることはできるが、強散乱体中では、さまざまな光路差を持つ光が干渉する結果、こ

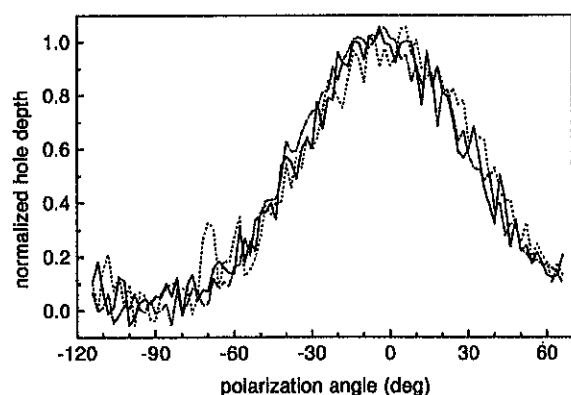


図4 ホール探さの偏光方向依存性。ある直線偏光で書き込みを行ない、そうしてできたホールの探さを、読み出しに用いた光の偏光方向の関数としてプロットした。3本の線は、酸化チタン微粒子の濃度を変えることによって散乱強度を変えた試料（光の平均自由行程はそれぞれ13, 50, 120 μ m）についての測定結果。

れらのすべてが自動的に記録される。

以上の結果から、この記録効果は単色光の周波数、波面、偏光状態を記録するという性質を持つ。これらの個々のものを記録する別々の仕掛けを考えることはできるが、強散乱体中では、さまざまな光路差を持つ光が干渉する結果、これらのすべてが自動的に記録されることが明らかになった。

今後の研究の見通し

光の強散乱媒質に光化学反応材料を組み合わせた系において、多重散乱された光の干渉によって生じる光記録効果の諸特性を研究した。この記録効果は、波長、波面、偏光特性という、単色光の持つすべての属性を記録するという、他の光記録には無い特徴があることが明らかになった。レンズを用いて光を集光し、空間分解能を高めた場合でも、高い波長分解能と高い空間分解能は両立し、さらに、焦点の位置が試料の入射面上に無くても高い空間分解能が得られるという、興味深い性質を持つことも明らかになった。この記録効果を応用する際の問題点は、多数の記録を行なうと全体的な蛍光強度の減少が起きることであるが、これは、励起光強度に対して高次の依存性を示す媒体を用いれば大幅に改善されると予測される。この実験的な検証は、今後の課題である。

参考文献

- [1] A. Kurita, Y. Kanematsu, M. Watanabe, K. Hirata, T. Kushida: "Wavelength- and angle-selective optical memory effect by interference of multiple-scattered light," Phys. Rev. Lett., 83 (1999) 1582.

- [2] A. Kurita, Y. Kanematsu, M. Watanabe, K. Hirata, T. Kushida, "Wavelength- and angle-selective properties of optical memory effect by interference of multiple-scattered light in Sm-doped ZnS nanocrystals," *J. Lumin.*, 87-89 (2000) 986.
- [3] A. Kurita, Y. Kanematsu, T. Kushida, T. Sagisaka and Y.Yokoyama, "Optical memory effect by interference of multiple-scattered light in a fluorescent fulgide derivative," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 344 (2000) 205.
- [4] T.Inada, S.Uchida, Y.Yokoyama, *Chem. Lett.*, (1997) 321.

ナノ微粒子の2次元的・3次元集積化

Synthesis of 2D and 3D assemblies of nanoparticles

00101

代表研究者 姫路工業大学 助 手 佐 藤 井 一 Seichi Sato
 共同研究者 姫路工業大学 教 授 木 村 啓 作 Keisaku Kimura
 共同研究者 姫路工業大学理学部 助教授 八 尾 浩 史 Hiroshi Yao

A 2D or 3D periodical assembly of nanoparticles - or a *nanoparticle superlattice* - is one of the most promising electronic materials since a band structure can be engineered by controlling the core diameter of nanoparticles, the thickness of the surface layer and the packing arrangement of the nanocrystals. According to the Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) theory, adjusting the pH systematically controls the coagulation and the dispersion of hydrophilic particles in aqueous suspensions. This means that the growth rate in aqueous suspensions is widely tunable from abrupt growth, in non-equilibrium conditions, to extremely slow growth, in equilibrium conditions. It is empirically known that the standard deviation of nanoparticle size distribution is required to be 5% to synthesize high quality lattice arrangements without careful control of the growth rate. The standard deviation of our Au nanoparticles is 15%, which seems too large to obtain high-quality superlattices. However, if the assembly proceeds in equilibrium, high-quality lattice arrangements may be attained owing to the lattice improvement processes.

In this study, we have found that gold (Au) nanoparticles, whose surfaces are modified with hydrophilic surfactants, are good components for 2D and 3D superlattices since the assembly rate of Au nanoparticles (i.e., the growth rate of superlattices) is widely tunable through pH control. By enforcing an extremely slow growth rate (i.e., equilibrium growth), Au nanoparticles self-assemble into high-quality lattice arrangements.

研究目的

ナノ微粒子を人工原子とみなし、これを格子状に集積させることにより、人工結晶を作製しようとする研究が注目されている。このようなナノ微粒子の集合体は、ナノ微粒子表面の修飾分子の長さを調整することによって、周期的に強く局在化した電子系から弱く局在化した電子系まで、様々な電子系の実現を可能にする。このような周期的ポテンシャルの調節は、バンド

構造の人工的な設計を意味し、基礎的にも応用的にも興味深い。このようにして実現される人工材料は、従来の材料に見られない特異な光学的性質・磁性・触媒作用が期待され、また、最近では次世代コンピューターを実現するために必要な要素となりうることも指摘され、将来の工業的応用が楽しみな新機能性材料である。

しかしながら、顕著な量子効果が期待される5 nm以下のナノ微粒子により構成されるナノ粒子周期配列体に関する研究は現在のところ基

礎物性的研究が中心で、この材料の工業的応用につながる研究は未だ報告が無い。この材料をデバイス化し工業的に利用するためには、固体上でナノ微粒子の集積を制御する方法を確立する必要がある。走査トンネル顕微鏡 (STM) のプローブを用いてナノ粒子1個1個を移動させる方法は、大量生産を必要とする工業的応用には現実的でない。申請者はこの問題の解決策として、水溶液内に分散されたナノ粒子を自己集合させることが有効と考えている。この時、ナノ微粒子の表面修飾分子の一部がカルボキシル基のように親水性分子であれば、ナノ微粒子の集積化に関する制御は次の手順で可能となる。①Auナノ微粒子を水溶液中に分散させる。②水溶液中ではカルボキシル基がイオン化するために、Auナノ微粒子表面が帯電する。③水溶液のpHを変化させ、微粒子間の斥力を低下させることで自己集合を起こさせたり、電界の印加により、強制的に集合させることができる。

これまで他のグループで報告されてきたナノ微粒子の表面修飾分子は長鎖アルキル基であるため、上述のようなナノ微粒子の制御は原理的に不可能であった。本研究ではAuナノ微粒子表面に、カルボキシル基を2つ有するメルカプトこはく酸 (MSA) を修飾させ、固体上でAuナノ微粒子を集積し、最終的には格子状に配列化させることを目指す。本研究が成功し、固体上でナノ微粒子を制御する方法が確立されれば、ナノ微粒子集積体の工業的応用が本格化すると期待される。

研究内容及び成果の概要

水溶液中に分散したナノ微粒子は、集合速度をうまく調整しながら集積させることで、自然発生的に格子状に配列する。こうして得られる

2次元もしくは3次元周期配列体 (以後、これらを2次元超格子もしくは3次元超格子と呼ぶ) は、ナノ微粒子の粒径や表面修飾層の厚さを制御することにより、バンド構造の人工的な設計が可能となることから、基礎的にも応用的にも興味深い。これまでのマイクロメートルサイズの微粒子を溶液内で格子状に配列させようとする際、極めてゆっくり成長 (平衡成長) させることで、以下のような格子の自己修復が生じ、格子配列の優れた超格子が生成されることが知られている: (1) 異なるサイズの粒子が格子内に存在する場合、その粒子は格子表面へ押し出される; また、(2) 微粒子は溶液内においてブラウン運動のために極めて振動的であり、また、格子表面上を広範囲に移動可能であることから超格子表面で吸着・脱離を繰り返し、最も安定な場所に収納される。このような自己修復過程は、格子内の微粒子のサイズ分布を狭め、さらに、超格子の対称性を向上させ、欠陥を減少させる。

筆者らは、この自己修復過程に着目し、ナノ微粒子の集合速度を制御しながらの格子配列化を試みた。溶液内でナノ微粒子の集合速度を制御するためには、ナノ微粒子を親水性化し、水溶液内で集合させると良い。Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理論によれば、親水性粒子は水溶液内において互いにファンデルワールス力と電気二重層斥力の、通常、相反する相互作用を及ぼしあう。電気二重層斥力は、水溶液内のpHを変化させることにより制御可能であるため、pHを調節することで、粒子の分散・集合を細かく制御することが可能となる。従来の金属ナノ微粒子に用いられてきた表面修飾分子のほとんどは疎水性であったために、上記のような集合速度の細かな制御は不可能であった。

本研究では、親水性分子であるメルカプトコ

ハク酸 (MSA) を表面修飾子とした金ナノ微粒子を用いて、2次元もしくは3次元超格子を水溶液中で集合速度を制御しながら作製することに成功した。これまで、ナノ粒子を格子配列化させるためには、ナノ粒子のサイズ分布が極めて狭い必要があり、経験的に知られた値は、標準偏差が5%以下である必要があった。しかし、我々の試料では、上記の自己修復過程のため、15%の標準偏差でも、良質の格子配列を得ることに成功した。研究を開始する以前は、固体基板上へのナノ粒子の集積化を行う際、他の電気泳動の実験と同様に、固体基板に電界を印加する必要があると予想していた。しかし我々は、水溶液内のpHの調節のみで、固体基板上でのナノ粒子周期配列化を達成した。現在、電界印加の影響を調査中である。電界の印加により、さらに細かな成長制御が可能になると期待される。

金ナノ微粒子の大量合成は、MSAとテトラクロロ金酸 (HAuCl_4) 水溶液の混合溶液内に水素化ほう素ナトリウム (NaBH_4) を還元剤として用いることで達成された。透過形電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果、この方法で作製されたナノ微粒子の核の平均直径は3.5nm、サイズ分布曲線の標準偏差は約15%であった。ナノ粒子の集積化は、洗浄処理の終了したナノ微粒子を蒸留水中に分散させ、塩化水素酸 (HCl) を滴下することで成功した。これは、HCl滴下によるpHの減少が、ナノ粒子表面のイオン化を抑制し、ナノ粒子間の斥力を弱めさせたためと考察される。溶液内のHCl濃度を約 1×10^{-2} mol/l以上に設定することによりナノ微粒子が気液界面に集合した。TEM観察の結果、粒子は気液界面において、まず単粒子層を形成し、その後、積層成長することがわかった。ナノ微粒子は最密充填構造で配列する傾向が見られる。単粒子層におけるドメインサイズは、約

40nmであり、2粒子層、3粒子層と成長するに従い、それぞれ、約60、100nmと広がる。また、層数の増加に伴い、格子の周期性が向上する。これは、超格子を形成しているナノ微粒子のサイズ分布が平衡成長時の自己修復過程により狭まったためと考えられる。

さらに層数を重ねた場所のTEM像と、透過電子線回折 (TED) パターン、X線回折 (XRD) パターンより、本研究で作製された3次元超格子は、ナノ微粒子が六方最密 (HCP) 構造で配列したものであることが明らかとなった。これまでの研究により、ナノ微粒子を単結晶状に配列させ、全体として数 μm サイズの超格子を合成する方法を確立している。

今後の研究の見通し

貴財団の助成のおかげで、ナノ微粒子を構成要素とする2次元超格子・3次元超格子を大量合成する方法を確立することができた。これまでの研究では、モデル材料として金ナノ微粒子を用いたが、本研究で得られた作成上の知見は、他の半導体ナノ微粒子や磁性体ナノ微粒子にも適用可能である。今後、安価な半導体ナノ微粒子を用いて所望の光学的性質を有する3次元超格子の作製や、磁性体ナノ微粒子を格子状に配列させることによる超高密度メモリーの作製などの工業的応用へ向けた研究を企業と共同で進めていく予定である。

貴財団の援助のもとで進められたナノ微粒子超格子の作製に関する研究は、これからの電子デバイスへ用いる新材料開発として、極めて重要である。現在の電子デバイスにおいて、ある特定のバンドギャップを有する材料が欲しいが、それに当てはまる安価な半導体が存在しない場合がある。例えば、太陽電池の場合には、太陽光からの変換効率が最高値となる約1.4eV

のバンドギャップを有し、光との相互作用が強い直接遷移形のバンド構造を有する半導体が好ましい。また、光ファイバーを利用する光通信の場合、発光源として $1.55\mu\text{m}$ の波長で発光する半導体材料が好ましい。最近、我々は、金以外のナノ微粒子として、シリコン(Si)を用いて超格子を作製できることを確かめている。今後、Siをはじめ、様々な種類のナノ微粒子超格子を作製する予定である。

ナノ粒子超格子は、原理的には、どのようなバンド構造も実現可能となるはずであるから、これから先、新電子材料として基礎的にも応用的にも大きな展開が期待される。

本助成金による主な発表論文・著者名

- (1) 佐藤井一、八尾浩史、木村啓作、“親水性金ナノ微粒子で構成される3次元超格子の作製”、超微粒子とクラスター懇談会第5回研究会講演論文集、pp. 167-170 (2001).
- (2) S. Sato, N. Yamamoto, H. Yao, and K. Kimura, “Substrate dependence in the growth of three-dimensional gold nanoparticle superlattices”, *Met. Res. Soc. Symp. Proc.* 703, 375 - 380 (2002).
- (3) S. Sato, H. Yao, and K. Kimura, “Optical Absorption Properties of Three-Dimensional Au Nanoparticle Crystals”, *Chem. Lett.*, 526 - 527 (2002).
- (4) S. Sato, H. Yao, K. Kimura, “Equilibrium growth of three-dimensional gold nanoparticle superlattices”, *Physica E*, 掲載決定.

凍結乾燥を利用したLi⁺電池負極用炭素微粒子の開発Synthesis of Carbon Microspheres for Li⁺ Battery Anodes
Using Freeze Drying

00102

代表研究者 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 田 門 肇 Hajime Tamon

Carbon cryogel microspheres were successfully prepared by inverse emulsion polymerization of resorcinol with formaldehyde, followed by freeze-drying and pyrolysis in an inert atmosphere. Through characterization of the obtained microspheres by SEM, elemental analysis and various gas adsorption experiments, it was found that they were novel carbons in terms of their unique structure, *i. e.* a mesoporous inner part covered by a microporous surface layer. By changing the temperature of the emulsion and pyrolysis temperature, it was possible to prepare both mesoporous microspheres and microspheres having ultramicroporous surfaces which pore sizes can be controlled. It was also confirmed that the oxygen content of the microspheres decreases and consequently their hydrophobicity increases with the increase in pyrolysis temperature.

The lithium ion reversible and irreversible capacities of the obtained microspheres were also measured through electrochemical analysis. As was expected, the irreversible capacities of the microspheres with ultramicroporous surfaces were extremely low, and could be compared with the capacities of graphitic materials which are used in commercial lithium ion batteries. Their lithium ion reversible capacities were much lower than graphite, but by including ultrafine particles of silicon within their structure, it was found that their capacities could be increased to levels much higher than the theoretical upper limit of graphite. The obtained microspheres are expected to become high performance anode materials for Li⁺ batteries.

研究目的

アモルファス系炭素材料は高いLi⁺可逆容量を示す可能性があるため、次世代のLi⁺電池の負極材料として期待されている。しかし、現在製造されているアモルファス系炭素材料はLi⁺不可逆容量も大きいためにサイクル効率が悪く、実用化の際の問題となっている。Li⁺可逆容量は材料のミクロ細孔の構造に大きく依存し、不可逆容量はメソ細孔の構造に依存する。よって可逆容量が大きく、不可容量が少ないア

モルファス系炭素材料を得るためには合成時に材料のミクロ、メソ細孔の構造を独立に制御する必要がある。しかし、熱硬化性の炭素質を炭化する従来のアモルファス系炭素材料の製造法では、このような制御は非常に困難である。つまり従来の製造方法では可逆容量を増大させようとすると不可逆容量も増大し、逆に不可逆容量を減少させようとすると可逆容量も減少してしまう。

レゾルシノールとホルムアルデヒドをゾルーゲル重合させたものを界面活性剤を添加した油

層に分散させて得られる有機湿潤ゲルを凍結乾燥し、炭化すると微粒子状のカーボングエルが得られる。このカーボングエルは径が数十nm程度の一次粒子が凝集した特異な構造を有する。材料中のミクロ細孔は一次粒子内に存在し、粒子間隙がメソ細孔となる。よって一次粒子の形状及び凝集形態をコントロールすることにより、得られる材料のミクロ、メソ構造を独立に制御することが可能となると予想される。

そこで本研究ではこの着想に基づき、構造制御可能なカーボングエル微粒子を、非常に精密な構造制御が要求される Li^+ 電池用負極炭素材料に適用し、 Li^+ 容量が大きくサイクル効率も高いアモルファス系炭素材料の開発を目的として実施した。まず、レゾルシノールとホルムアルデヒドからカーボングエル微粒子を合成する際の条件が得られる材料のミクロ、メソ細孔の構造に与える影響を明らかにした。次に、得られた種々の材料の充放電特性を測定した。これらの実験を通して得られた知見より、 Li^+ 可逆容量が大きく、不可容量が少ない Li^+ 電池用負極炭素材料の製造法の確立を目指した。

研究内容及び成果

概 要

レゾルシノールとホルムアルデヒドをエマルジョン中で重合させた後、凍結乾燥し不活性雰囲気中で炭化することにより、カーボנקライオゲル微粒子を作製することに成功した。得られたカーボנקライオゲル微粒子は、比較的緻密な表面層と50nm程度の一次粒子が集まった内部から構成されていることがわかった。さらに、合成条件を変えることで、メソ細孔の発達したカーボנקライオゲル微粒子や、エタンや二酸化炭素が侵入できないようなミクロ細孔が表面に存在するカーボנקライオゲル微粒子が

作製可能であることがわかった。また、得られたカーボנקライオゲル微粒子にケイ素を包含させることにより、 Li^+ 貯蔵特性に優れた材料の作製に成功した。

1. 緒言

カーボנקライオゲルは、メソ細孔が発達しBET表面積が大きく空隙率も大きい特異な細孔構造を有する^{1),2)}。このため疎水性クロマト分離剤、吸着剤、電気二重層キャパシタなどへの応用が期待されている。特に、クロマトグラフィー用カラムへの充填や薄膜状に塗布する場合、カーボנקライオゲルを微粒子状に成形することは有用性が高いと考えられる。そこで本研究では、エマルジョン中で微粒子状の湿潤ゲルを合成して、さらに凍結乾燥、炭化過程を経てカーボנקライオゲル微粒子を作製した。また、得られたカーボנקライオゲル微粒子の細孔特性をガス吸着により評価し、さらに Li^+ 電池の負極材料への適用の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 カーボנקライオゲル微粒子の作製

希釈剤として蒸留水(W)を用い、レゾルシノール(R)とホルムアルデヒド(F)を塩基性触媒下(炭酸ナトリウム(C))で重合させた。一部の試料に関しては、金属ケイ素の微粒子を溶液中に分散させて重合させた。ゲル化直前の溶液を、界面活性剤(Span80)を溶解したシクロヘキサンの溶液中に分散させ、5-10時間攪拌して微粒子状のRF湿潤ゲルを得た(ゲル化時の温度を $T_{\text{gel}}[^\circ\text{C}]$ で表す)。その後、エージング、溶媒置換(*t*-ブチルアルコールで3回以上)を行い、凍結乾燥してRFクライオゲル微粒子を得た。さらに、これをアルゴンガス雰囲気中で炭化することによって、カーボנקライオゲル微粒子を得た(炭化温度 $T_{\text{pyro}}=750、1000、$

1300℃)。またカーボンプライオゲル微粒子の表面および内部の構造を、SEMを用いて観察した。

2.2 カーボンプライオゲル微粒子ノ特性評価

自動ガス吸着装置を用い、窒素、二酸化炭素、エタンおよびイソブタンのガス吸着測定を行い、窒素ガス吸着からBET表面積 S_{BET} とメソ細孔容積 V_{mes} を、二酸化炭素ガス吸着からミクロ細孔容積 V_{mic} を求めた。さらに、自動ガス/蒸気吸着装置（日本ベル、BELSORP18）を用い、水蒸気吸着特性について検討を加えた。また、得られた微粒子の充放電特性を二極式のセルを用い、低電流充放電装置を用いて調べた。

3. 結果および考察

Fig.1は1300℃で炭化したカーボンプライオゲル微粒子のSEM写真である。これより、炭化後もカーボンプライオゲル微粒子は球状を保っていることがわかる (Fig.1(a))。また、この微粒子の表面にはマクロ細孔や写真でわかるほどの大きなメソ細孔は存在していないことが確認される (Fig.1(b))。一方、粒子内部は、粒径50nm程度の一次粒子によって形成されていることがわかった (Fig.1(c))。よって、カーボンプライオゲル微粒子は、比較的緻密な表面層と一次粒子が集まった内部から構成されていることがわかる。

また、2つの異なる合成条件でカーボンプラ

イオゲル微粒子を作製し、その細孔特性を窒素および二酸化炭素のガス吸着により評価した結果を、Table 1に示す。なお、試料①および試料②はともに、バルクではメソ細孔が発達することを確認している。試料①の場合 (A、B、C) は、 V_{mes} が V_{mic} に比較して大きく、また S_{BET} もバルクで作製したカーボンプライオゲルとほとんど変わらない。一方、試料②の場合 (D、E、F) は、D、Eについては窒素はほとんど吸着せず、二酸化炭素は吸着する。また、Fについては窒素も二酸化炭素もどちらも吸着しない。このことから、この条件で作製したカーボンプライオゲル微粒子の表面には、A、BおよびCよりも、緻密な表面層が存在していることが示唆される。

Table 1 Porous properties of carbon cryogel microspheres

	R/C	R/W	T_{gel}	T_{pyro}	S_{BET}	V_{mes}	V_{mic}
	[]	[g/cm ³]	[°C]	[°C]	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]
試料①	400	0.25	60	A 750	752	0.97	0.23
				B 1000	711	1.03	0.24
				C 1300	525	0.90	0.15
試料②	100	0.5	25	D 750	4.43	0.03	0.22
				E 1000	8.83	0.01	0.22
				F 1300	8.65	0.02	0.01

そこで異なるサイズのプロープ分子を用い (CO₂、C₂H₆、*i*-C₄H₁₀、分子径；3.3 Å、4.0 Å、5.0 Å)、限界吸着容積を求め、最小分子径に対してプロットした図をFig.2に示す。図より、A、BおよびCの表面層の細孔サイズは5.0 Åより大きく、DとEは3.3 Å～4.0 Åの範囲内にあ

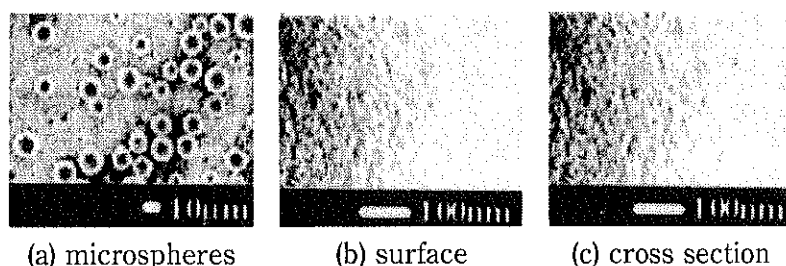


Fig. 1 SEM images of carbon cryogel microspheres

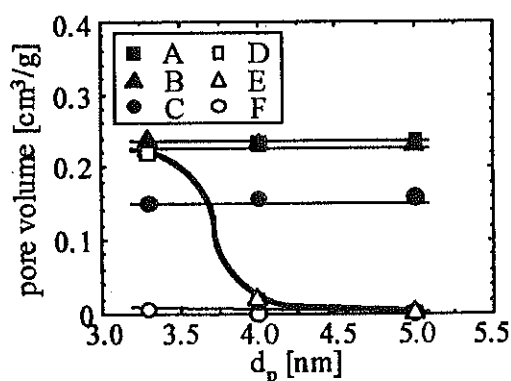


Fig. 2 Pore volume distribution of carbon cryogel microspheres

ることがわかる。一方、Fは二酸化炭素が侵入できないような緻密な表面層をもつことがわかる。よって合成条件により、メソ細孔の発達したカーボンプライオゲル微粒子や、エタンや二酸化炭素が侵入できないようなミクロ細孔が表面層に存在するカーボンプライオゲル微粒子が作製可能であることがわかる。

ここでTable 2に、同じ合成条件でゲル化温度だけが異なるカーボンプライオゲル微粒子の細孔特性を示す。これより、60℃でゲル化させた試料は、窒素も二酸化炭素もいずれも吸着するのに対し、25℃でゲル化させた試料は、二酸化炭素は吸着するが、窒素は吸着しないことがわかる。すなわち、ゲル化温度を変えることで、表面層の異なるカーボンプライオゲル微粒子を作り分けることが可能である。

Table 2 Porous properties of carbon cryogel microspheres

R/C	R/W	T _{gel}	T _{pyro}	S _{BET}	V _{mes}	V _{mic}
[-]	[g/cm³]	[°C]	[°C]	[m²/g]	[cm³/g]	[cm³/g]
200	0.25	60	G	1000	605	0.61
200	0.25	25	H	1000	7.59	0.22

次に、カーボンプライオゲル微粒子の疎水性を調べるために、水蒸気吸着等温線を測定した結果をFig.3に示す。炭化温度が高くなると、低压部（相対圧が0.5以下）での吸着量は少な

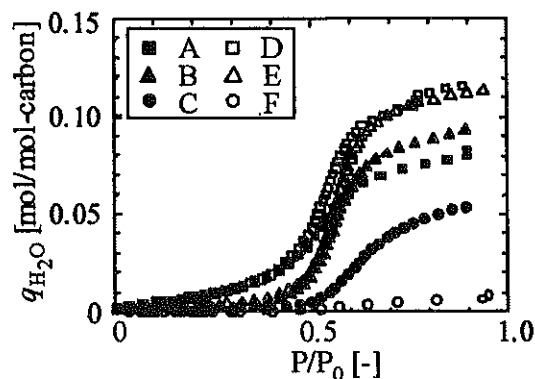


Fig. 3 Adsorption isotherm of water vapor on carbon cryogel microspheres



Fig. 4 Model of multilayer adsorption of water vapor on hydrophobic surface

くなり、吸着質と吸着剤との相互作用が小さくなっていることがわかる。すなわち炭化温度が高くなると、カーボンプライオゲル微粒子はより疎水性が強くなることが確認される。そこで疎水性を定量的に表すことを試みた。水蒸気吸着等温線をLangmuir式、BET式およびDubinin-Serpinsky式³⁾で表そうとしたが、いずれもうまくいかなかったため、Dubinin-Serpinsky式の多層吸着モデルを新たに考えた (Fig.4)。このモデルより式 (1) が得られ、これを式 (2) のように変形し下線部分をプロットして直線になれば、このモデルが妥当であると言える。また、直線になれば、このモデルから親水性吸着

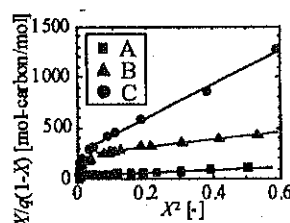


Fig.5 Application of eq. (2) to adsorption isotherms of water vapor

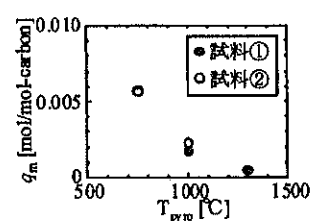


Fig.6 Effect of pyrolysis temperature on q_m

サイト数 q_m を求めることができる。実際に、試料①の水蒸気吸着等温線 (Fig.3) について、この式を適用した結果を Fig.5 に示す。図より、プロットした点は直線になり、このモデルが妥当であると言える。また、試料②や疎水性の強い活性炭についても同様のプロットをしたところ、直線になることが確認された。一方、この式から求めた親水性吸着サイト数と炭化温度との関係を Fig.6 に示す。これより、親水性吸着サイト数は炭化温度に依存し、合成条件にはあまり依存しないことが示唆される。

$$\frac{q}{q_m} = \frac{KX}{(1-X)[1+(K-1)X^2]} \quad X = \frac{h}{1-h} \quad (1)$$

q : 吸着量 [mol/mol-carbon] h : 相対圧 [-]
 q_m : 親水性吸着サイト [mol/mol-carbon] K : 定数

$$\frac{X}{q(1-X)} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{K-1}{Kq_m} X^2 \quad (2)$$

カーボンクライオゲルのようなハードカーボン系材料を Li^+ 電池の負極に適用した場合、一般に Li^+ の不可逆吸蔵量が大きく、これが原因で実電池への適用が困難である。不可逆吸蔵量が多いのは、ハードカーボン系材料の細孔入口サイズが一般に比較的大きいため、電解液が細孔内にも進入し、不動態膜が材料内部にも形成されるためとされている。しかし、今回得られたカーボゲル微粒子はハードカーボン系材料であるにもかかわらず緻密な表面層をもつため、非常に小さい Li^+ 不可逆吸蔵量が期待できる。そこで表面が最も緻密なサンプルFの充放電特性を調べた。期待したようにその Li^+ 不可逆容量は 45mAhg^{-1} と非常に小さく、実電池に使用されているグラファイト系材料と同等な値であることが分かった。しかしその Li^+ 可逆容量はグラファイト系材料には及ばなかった。そこで Li^+ 吸蔵能が高いケイ素金属の微粒子を合成時に分散させて材料を作製した。その結果不可逆容量が 198mAhg^{-1} と若干増加するものの、

グラファイト系材料の理論最大容量 372mAhg^{-1} を大きく超える 613mAhg^{-1} もの可逆容量が実現できた。さらに、ケイ素金属を単独で利用した場合と比較して、材料の Li^+ 吸蔵放出のサイクル特性が飛躍的に改善されることも確認できた。

今後の研究の見通し

ご支援いただいた研究を通し、緻密な表面層と一次粒子が集まった内部から構成されているというユニークな構造を有するカーボンクライオゲル微粒子の作製に成功した。また、この材料を作製する際に、ケイ素金属の微粒子を導入することにより、 Li イオン可逆容量が大きく、不可逆容量が比較的少ない材料を得ることができ、 Li イオン電池の負極用複合材料としての利用が期待される。

今後は、微粒子の作製については、ユニークな構造が発現する原因について明らかにしていく予定である。また、微粒子の用途については、まず Li イオン電池の負極材料に関しては、微粒子作製時の条件を調節し、ケイ素の包含量を最適化することにより Li イオン可逆容量を可能な限り増大させ、不可逆容量を低減させる予定である。さらに、微粒子の特異な形状を生かし、疎水性液体クロマトグラフの充填剤やガスの分離剤への適用に関しても検討を行う予定である。

Reference

- 1) Tamon, H., H. Ishizaka, T. Yamamoto and T. Suzuki, Carbon, 37, 2045 (1999)
- 2) Tamon, H., H. Ishizaka, T. Yamamoto and T. Suzuki, Carbon, 38, 1099 (2000)
- 3) Dubinin, D.D., E. D. Zaverina and V. V. Serpinsky, J. Chem. Soc., 1760 (1955)

本助成金による主な発表論文・著者名

- T. Yamamoto, T. Sugimoto, T. Suzuki, S. R. Mukai and H. Tamon "Preparation and Characterization of Carbon Cryogel Microspheres" Carbon, 40, 1345-1351 (2002).
- T. Suzuki, T. Hasegawa, S. R. Mukai and H. Tamon "A Theoretical Study on Storage States of Li-ions in Carbon Anodes of Li-ion Batteries Using Molecular Orbital Calculations"

Carbon 誌に投稿中

ナノサイズ単分散チタニア微粒子の連続合成 における粒径制御

Controlling the Particle Size in Continuous Synthesis of Nano Size Monodispersed Titania Particles

00103

代表研究者 東北大学大学院工学研究科 教授 米 本 年 邦 Toshikuni Yonemoto

共同研究者 東北大学大学院工学研究科 助手 久 保 正 樹 Masaki Kubo

Monodispersed nanosize titania particles with a geometric standard deviation of 1.2 or less were prepared by the hydrolysis and condensation of tetraethylorthotitanate (TEOT) in the presence of hydroxypropylcellulose (HPC). The effects of TEOT, water, and HPC concentration on the mean particle size and geometric standard deviation were examined. In the case where the initial TEOT concentration is low and the initial water and HPC concentration are high, particles of small size are obtained. The particles with small geometric standard deviation are generated at low initial water concentration, high initial TEOT concentration and high HPC concentration. The conditions for 0.025 mol/dm³ TEOT, 2.0 mol/dm³ H₂O, and 2.5g/cm³ HPC in a batchwise experiment gave particles of 38 nm mean size and 1.20 geometric standard deviation. The monodispersed nanosize fine particles were continuously synthesized using a slug flow tubular reactor. The particles obtained by the continuous experiment were almost the same as those in the batchwise experiment.

研究目的

最近、粒径30～50nmのチタニア（酸化チタン）微粒子とルテニウムの有機錯体から作製される薄膜を用いる新規の太陽電池が考案されている[Nature, 353, 737-739(1991), J. Am. Chem. Soc., 115, 6382-6390(1993)]。この方式の太陽電池は、従来のシリコン系太陽電池と比較して、高温における作動特性が良好、傾斜光あるいは間接光での効率が良好、という特性を有しており、工業規模での生産が期待されている。チタニア微粒子は太陽電池の必須材料であるが、高い薄膜性能を得るためには、粒子径に加えて単分散性も要求されている。

チタニア微粒子の合成方法の一つに、チタンアルコキシドの加水分解・縮合反応を利用するアルコキシド法がある。この方法は、加水分解条件の調整によって生成微粒子の粒径制御が可能であるため、サブミクロン微粒子の合成を対象として広範に研究されてきた。しかし、ナノサイズ微粒子の合成に関する研究は反応条件と粒径との関係に終始しており、現状では粒径の単分散なナノサイズ微粒子を連続合成するプロセス技術は確立されていない。

我々は、これまでに単分散チタニア微粒子の連続合成法として、スラグ流れを利用する流通管型反応器を備えた新規のプロセス技術を構築した。本法は、チタニアの固体微細核が凝集成

長する管型反応器内で、懸濁液の流速分布によって生じる粒子の管内滞在時間分布と粒径分布の広がりを防止するため、管内に窒素ガスを導入してスラグ流を形成させ、小体積に分割された懸濁液が均一速度で管内を移動するようにしたものである。この方法で、回分操作と同程度の幾何標準偏差1.1をもつサブミクロンチタニア微粒子が連続的に得られることを実証している。

アルコキシド法によって生成する粒子は、粒径5～10nmの核の凝集体であることがSEMによって観察されている。そして、アルコキシド法では、チタンアルコキシドの加水分解、縮合反応によってチタニアの固体核が生成し、これらが凝集・合体することにより粒子が発生、粒径が増大するとされている。従って、粒子の成長段階における凝集を抑制すれば、小さな粒径の粒子が獲得できると考えられる。粒子間の反発力を増大させる方法の一つに、高分子分散剤を使用する方法がある。これは高分子を粒子表面に吸着させることにより立体反発を生じさせるものである。これまでに、HPCを含む条件下でテトラエチルオルトチタネート (TEOT) の加水分解により粒径70nmの粒子が得られることが報告されている (*Colloids Surfaces A*, 87, 25-31 (1994))。しかし、その粒径分布は広く、単分散とは言えない。すなわち、これまでのところ、幾何標準偏差1.2以下あるいは分散度20%以下かつ粒径100nm以下のチタニア粒子を合成したという報告例はない。

そこで本研究では、単分散性を維持したまま数十ナノレベルの小さな粒径の粒子を合成することを目的とする。まず、回分実験を行い、TEOT、水、およびHPCの濃度を種々変化させ、単分散ナノサイズチタニア粒子を獲得できる合成条件を探索する。次に、回分実験の結果を基に、我々が先に開発したスラグ流式流通管

型反応器を用いてチタニア粒子の連続的な合成を試みる。

概 要

1. 実験方法

1.1 回分実験

邪魔板付攪拌槽型回分反応器を用い、アルコキシド法でチタニア粒子の合成を行った。テトラエチルオルトチタネート (TEOT) および凝集抑制分散剤であるヒドロキシプロピルセルロース (HPC) を含むエタノールの溶液150cm³を反応器に、水を含むエタノール溶液30cm³を底部にラテックス膜を張ったガラス容器に仕込んだ。恒温槽に反応器を設置し、ラテックス膜を破ることで2つの溶液を混合させ、反応を開始させた。温度25℃、超音波照射下、攪拌速度300rpmで、5分間反応させた。

反応終了後、粒子懸濁液を採取してろ紙上に滴下し、それを105℃で24時間乾燥させた後、走査型電子顕微鏡 (SEM) で写真撮影した。粒子200個以上の粒径を測定し、平均粒径および幾何標準偏差を算出した。

SEM観察用の試料とは別に粒子懸濁液を採取し、孔径0.2μmのメンブランフィルターで固液分離した。ろ液中の未反応Ti濃度を誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析を用いて測定し、粒子への転化率を算出した。そして、平均粒径と転化率から粒子個数密度を算出した。

1.2 連続実験

粒子の連続合成は、我々が以前に開発したスラグ流式流通管型反応器を用いて行った。TEOTおよびHPCを含むエタノール溶液と水のエタノール溶液とをそれぞれ所定濃度に調整し、それらを充填層混合器に等しい流量で供給することで反応開始とした。充填層混合器を流

出した液流れに窒素ガスを注入してスラグ流を形成させた後、管型反応器に導入した。これら二つの溶液、窒素ガスともに流量を $0.33\text{cm}^3/\text{min}$ とした。管型反応器の内径は 2mm 、長さは 1.6m であり、これは滞在時間 5min に相当する。反応器出口から懸濁液を採取し、回分実験と同様の手順でSEM写真を撮影し、粒径を測定した。

2. 結果と考察

2.1 回分実験

2.1.1 水濃度の影響

TEOT濃度 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、HPC濃度 $1.25\text{g}/\text{dm}^3$ において、平均粒径および幾何標準偏差に及ぼす水濃度の影響を調べた。水濃度が高いほど平均粒径は小さく、 $2.0\text{mol}/\text{dm}^3$ 以上で平均粒径が 100nm 以下となった。一方、幾何標準偏差は水濃度に伴い増大し、水濃度 $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ 以下では 1.2 以下であったものが、 $2.0\text{mol}/\text{dm}^3$ 以上で単分散性の目安である 1.2 より大きくなった。

次に、粒子への転化率および粒子個数密度に及ぼす水濃度の影響を調べた。水濃度が高いと、転化率、粒子個数密度とも高い値であった。

粒子表面へのHPC吸着量は水濃度と正の依存関係があることが知られている (Nagpal, 1994)。水濃度が高い場合には、HPC吸着量も高く粒子間の反発力は大きいため、凝集成長が抑制されて小さな粒径の粒子が生成する。

2.1.2 HPC濃度の影響

TEOT濃度 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、水濃度 2.0 あるいは $6.0\text{mol}/\text{dm}^3$ において、HPC濃度の影響を調べた。いずれの水濃度においても、ある程度のHPC濃度までは粒径はHPC濃度に逆比例し、そして一定値に近づいた。これは、HPC濃度の増加に伴い粒子へのHPC吸着量が増大し、

そして $2.5\text{g}/\text{dm}^3$ 以上で飽和になるためと考えられる。水濃度 $6.0\text{mol}/\text{dm}^3$ ではいずれのHPC濃度においても水濃度 $2.0\text{mol}/\text{dm}^3$ の場合に比べて平均粒径が小さかった。水濃度 $2.0\text{mol}/\text{dm}^3$ の場合にはHPC $2.5\text{g}/\text{dm}^3$ 以上で幾何標準偏差の目標値である 1.2 以下を達成した。

2.1.3 TEOTの影響

水濃度 $2.0\text{mol}/\text{dm}^3$ 、HPC濃度 $2.5\text{g}/\text{dm}^3$ において、TEOT濃度の影響を調べた。TEOT濃度が高いと、平均粒径の大きい粒子が生成した。よって、小さな粒径の粒子を合成するためには低いTEOT濃度にすれば良いこと分かる。また、TEOT濃度が高いと幾何標準偏差は小さいが、いずれのTEOT濃度においても 1.2 より低い値であった。TEOT濃度を $0.025\text{mol}/\text{dm}^3$ に低くすることで、平均粒径約 40nm で幾何標準偏差 1.2 以下の単分散粒子を合成できることがわかった。

2.2 連続実験

回分実験の結果を基に、スラグ流式流通管型反応器を用いて粒子の連続的な合成を試みた。連続実験で得られた粒子の平均粒径と幾何標準偏差は回分実験のものとほぼ同じであった。よって、粒径 50nm 以下の単分散ナノサイズチタニア粒子の連続合成が可能であることが示唆された。

研究内容及び成果

1. 緒言

チタニアは優れた電氣的、光学的、磁氣的誘電、触媒特性を有しており、光学デバイス、センサー、光触媒などの材料として広く利用されている。特に、チタニア粒子とルテニウム有機錯体から作製される薄膜を用いる色素増感型太

陽電池では、粒径50nm以下の粒子が必要とされている¹⁾。

チタニア粒子合成法の一つにアルコキシド法がある。これは、チタンアルコキシドの加水分解、縮合反応を利用して粒子を合成する方法である。この方法では、水とチタンアルコキシドと濃度比が高いと、反応速度が高く多量の粒子が発生する。このため、水/チタンアルコキシドの比が10以下の範囲では、水濃度が高いほど粒径の小さい粒子が生成する。しかしながら、水/チタンアルコキシドの比が10以上では、生成粒子同士が凝集体を形成するため、粒径の小さな粒子は得られない。

アルコキシド法によって生成する粒子は、粒径5～10nmの核の凝集体であることがSEMによって観察されている^{2,3)}。また、チタンアルコキシドの加水分解、縮合反応によってチタニアの固体核が生成し、これらが凝集・合体することにより粒子が発生、粒径が増大すると考えられている^{4,5)}。従って、粒子の成長段階における凝集を抑制すれば、小さな粒径の粒子が獲得できると考えられる。

粒子間の反発力を増大させる方法の一つに、高分子分散剤を使用する方法^{6,7,8)}がある。これは高分子を粒子表面に吸着させることにより立体反発を生じさせるものである。

そこで本研究では、単分散性を維持したまま数十ナノレベルの小さな粒径の粒子を合成することを目的とする。まず、回分実験を行い、TEOT、水、およびHPCの濃度を種々変化させ、単分散ナノサイズチタニア粒子を獲得できる合成条件を探索した。

次に、回分実験の結果を基に、我々が先に開発したスラグ流式流通管型反応器^{9,11)}を用いてチタニア粒子の連続的な合成を試みた。

2. 実験方法

2.1 回分実験

邪魔板付攪拌槽型回分反応器の概略をFigure 1に示す。反応器は内径85mm、高さ140mmのガラス製であり、幅12mmの邪魔板が4枚、上部にはアクリル製の蓋が取り付けられている。攪拌翼はガラス製で、長さ10mm、幅10mmの羽根が4枚ついている。攪拌翼の差し込み口はメカニカルシールを用いており、大気中の水分の侵入を防いでいる。

テトラエチルオルトチタネート($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOT) および凝集抑制分散剤であるヒドロキシプロピルセルロース (HPC) を含むエタノールの溶液150 cm^3 と、水を含むエタノール溶液30 cm^3 を、除湿したグローブボックス内で調整し、それぞれ反応器内の(a) および (b) に仕込んだ。超音波を照射した恒温槽に反応器を設置し、(a)の底部に張ったラテックス膜を破ることで2つの溶液を混合させ、反応を開始させた。温度25℃、超音波照射下、攪拌速度300rpmで、5分間反応させた。

反応終了後、サンプリングポートから粒子懸濁液を採取し、ろ紙上に滴下した。それを、105℃で24時間乾燥させた後、走査型電子顕微鏡SEMで写真撮影した。そのSEM写真からろ紙上の粒子200個以上の粒径を測定し、平均粒

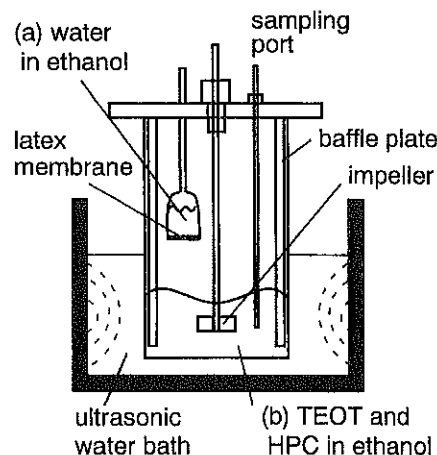


Figure 1 Batchwise agitated tank reactor with baffles in constant temperature water bath.

径および幾何標準偏差を算出した。

SEM観察用の試料とは別に粒子懸濁液を採取し、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで固液分離した。そのろ液中の未反応Ti濃度を誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析 (島津理化機器(株)、ICPS・Ⅲ) を用いて測定し、粒子への転化率を算出した。そして、平均粒径と転化率から粒子個数密度を算出した。

2.2 連続実験

粒子の連続合成実験は、我々が以前に開発したスラグ流式流通管型反応器 (Figure2) を用いて行った。この装置では、Figure2の下に示すように、管内の液流速分布に基づいた軸方向混合による粒子の管内滞在時間分布と粒径分布の広がりを防ぐため、窒素ガスを注入してスラグ流を形成させ、微小体積の懸濁液が互いに離れたまま一定の速度で管内を移動するようにさせている。これにより、サブミクロンサイズの粒子を合成する場合には、回分実験と同程度の幾何標準偏差を持つ粒子を連続的に合成することができることを立証している⁹⁾。

TEOTおよびHPCを含むエタノール溶液と水のエタノール溶液とをそれぞれ所定濃度に調整し、それらを充填層混合器に等しい流量で供給することで反応開始とした。充填層混合器を流

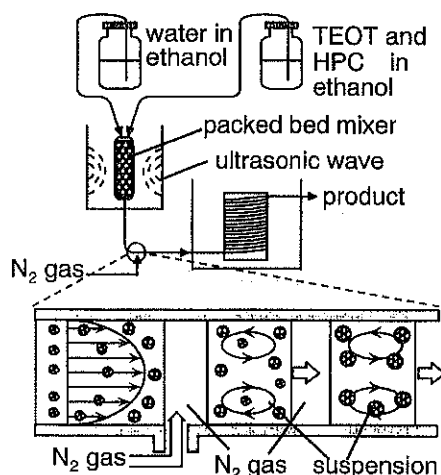


Figure 2 Slug flow continuous reactor.

出した液流れに窒素ガスを注入してスラグ流を形成させた後、管型反応器に導入した。これら二つの溶液、窒素ガスともに流量を $0.33\text{cm}^3/\text{min}$ とした。すなわち、全流量は $1.0\text{cm}^3/\text{min}$ とした。管型反応器の内径は 2mm 、長さは 1.6m であり、これは滞在時間 5min に相当する。反応器出口から懸濁液を採取し、回分実験と同様の手順でSEM写真を撮影し、粒径を測定した。

3. 結果と考察

3.1 回分実験

3.1.1 水濃度の影響

Figure3にTEOT濃度を $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、HPC濃度を $1.2\text{g}/\text{dm}^3$ とし、水濃度を (a) $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ 、(b) $2.0\text{mol}/\text{dm}^3$ とした条件における粒子のSEM写真を示す。なお、写真中の明るい部分が粒子であり、暗い凹凸はろ紙の表面構造によるものである。(a)の水濃度が低い場合では、粒子の形状はほぼ球形であった。一方、(b)の水濃度が高い場合では、(a)に比べて粒径は小

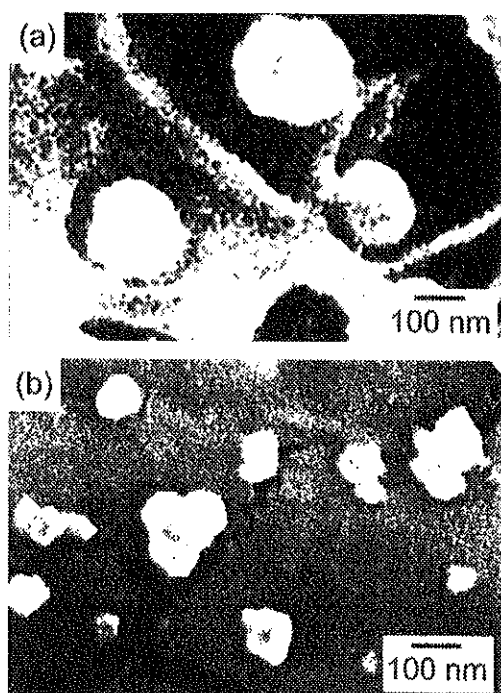


Figure 3 SEM photographs of TiO_2 particles at TEOT $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ and HPC $1.25\text{g}/\text{dm}^3$. (a) H_2O 1.0 and (b) $2.0\text{mol}/\text{dm}^3$

さくなくなったが、不規則な形状の凝集体または重なった粒子が見られる。艶つかの粒径は50nm以下であるが、100nmを越える粒子も存在する。

このような写真を基に粒径を測定し、算出した平均粒径および幾何標準偏差と水濃度との関

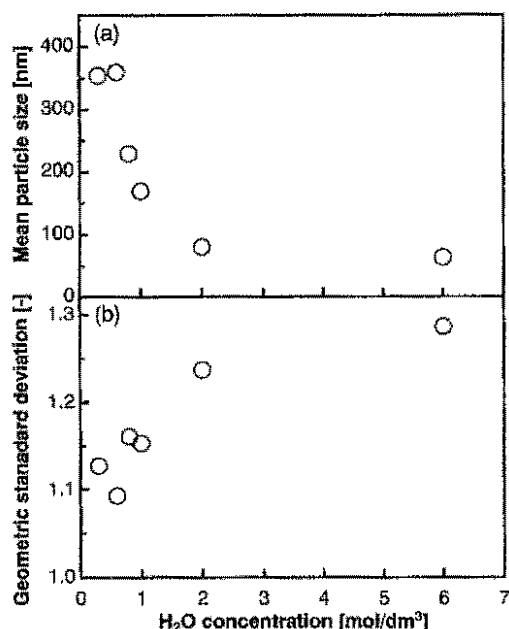


Figure 4 Effect of water concentration on (a) mean particle size and (b) geometric standard deviation.

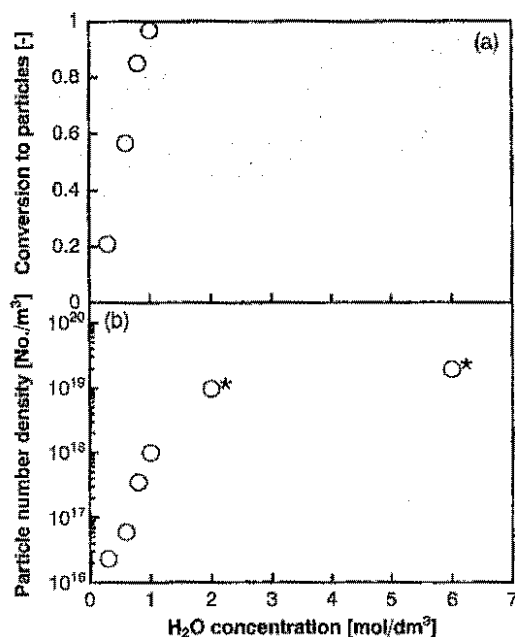


Figure 5 Effect of water concentration on (a) conversion to particles and (b) particle number density. TEOT 0.10mol/dm³ and HPC 1.25g/dm³. (*calculated by assuming conversion to particles be 1)

係を Figure4 に示す。(a) は平均粒径、(b) は幾何標準偏差である。水濃度が高いほど平均粒径は小さく、2.0mol/dm³以上で平均粒径が100nm以下となった。一方、幾何標準偏差は水濃度に伴い増大し、2.0mol/dm³以上で単分散性の目安である1.2より大きくなった。

粒子への転化率および粒子個数密度と水濃度との関係を Figure5 に示す。水濃度が高いと転化率は大きかった。なお、水濃度が2.0と6.0mol/dm³に関しては、メンブランフィルターが目詰まりするため、ろ液を採取できず、転化率を測定できなかった。

そこで、これらの水濃度における転化率は水濃度1.0mol/dm³の0.97より大きいと考え、転化率を1として粒子個数密度を算出した。水濃度が高いと粒子個数密度は著しく高かった。

粒子表面へのHPC吸着量は水濃度と正の依存関係があることが知られている (Nagpal, 1994)。水濃度が高い場合には、HPC吸着量も高く粒子間の反発力は大きいため、凝集成長が抑制されて小さな粒径の粒子が生成する。

3.1.2 HPC濃度の影響

TEOT濃度0.1mol/dm³、H₂O2.0mol/dm³、HPC濃度を Figure3(b) の場合のHPC1.25g/dm³から2.5g/dm³と高くした場合のSEM写真を Figure6 に示す。HPC濃度が低い Figure3(b) の場合に比べて、HPC濃度が高い Figure5 の方

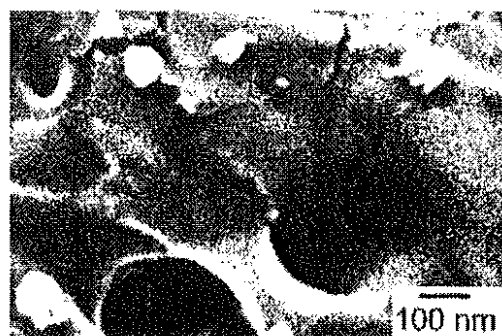


Figure 6 SEM photograph of TiO₂ particles at TEOT 0.10mol/dm³, H₂O 2.0mol/dm³ and HPC 2.5g/dm³.

が粒径は小さくかつ揃っており、多量体も見られないことが分かる。

Figure 7 に TEOT 濃度 0.1 mol/dm^3 、水濃度 2.0 あるいは 6.0 mol/dm^3 における平均粒径および幾何標準偏差への HPC 濃度の影響を示す。いずれの水濃度においても、粒径はある程度までは HPC 濃度に逆比例し、そして一定値に近づいた。これは、HPC 濃度の増加に伴い HPC の吸着量が増大し、そして 2.5 g/dm^3 以上で飽和になるためと考えられる。水濃度 6.0 mol/dm^3 ではいずれの HPC 濃度においても水濃度

2.0 mol/dm^3 の場合に比べて平均粒径が小さかった。しかし、幾何標準偏差は、いずれの HPC 濃度においても 1.2 より大きかった、すなわち単分散粒子は得られなかった。水濃度 2.0 mol/dm^3 で HPC 2.5 g/dm^3 以上で幾何標準偏差 1.2 以下の粒子を合成することができた。

3.1.3 TEOT の影響

さらに小さな粒径の粒子を獲得するために、TEOT 濃度を低くして、粒子の成長を抑制させることとした。 H_2O 2.0 mol/dm^3 、HPC 2.5 g/dm^3 とし、TEOT 濃度を Figure 6 の場合の 0.10 mol/dm^3 から 0.025 mol/dm^3 と低くした場合の SEM 写真を Figure 8 に示す。TEOT 濃度が高い Figure 6 の場合に比べて、TEOT 濃度の低い

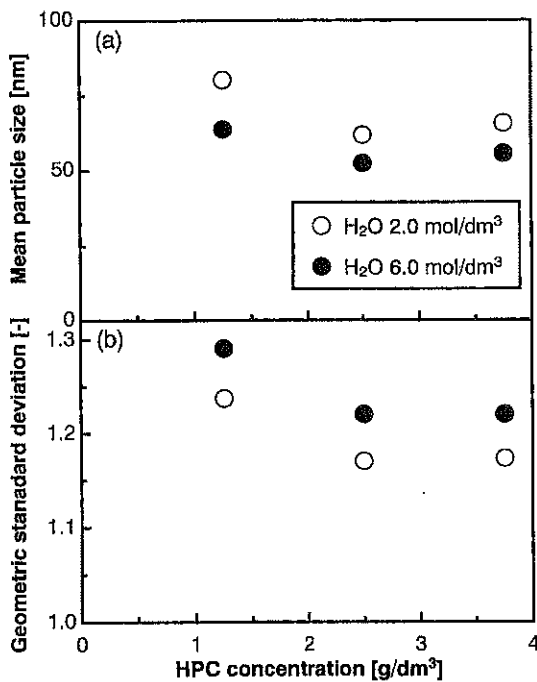


Figure 7 Effect of HPC concentration on (a) mean particle size and (b) geometric standard deviation. TEOT 0.10 mol/dm^3

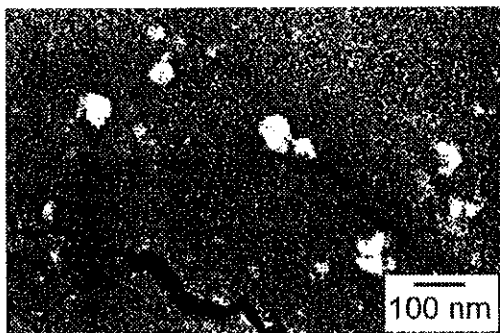


Figure 8 SEM photograph of TiO_2 particles at TEOT 0.025 mol/dm^3 , H_2O 2.0 mol/dm^3 and HPC 2.5 g/dm^3 .

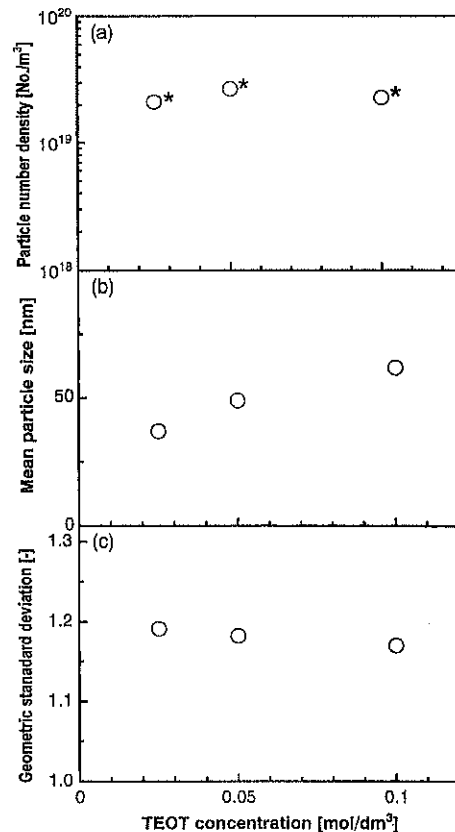


Figure 9 Effect of TEOT concentration on (a) mean particle size, (b) geometric standard deviation and (c) particle number density. H_2O 2.0 mol/dm^3 and HPC 2.5 g/dm^3 . (*calculated by assuming conversion to particles be 1)

Figure 8の方が、粒径の小さい粒子が多数存在することが分かる。

Figure 9に水濃度 2.0mol/dm^3 、HPC濃度 2.5g/dm^3 におけるTEOT濃度の影響を示す。いずれのTEOT濃度においても、粒子個数密度は概ね一定の値であった。この結果は、粒子成長のために消費されたTEOTの量はTEOT濃度に比例し、そして低いTEOT濃度において小さな粒径の粒子は得られることを示している。しかしながら、低いTEOTO濃度では幾何標準偏差は高くなる。TEOT濃度 0.025mol/dm^3 において、平均粒径 38nm で幾何標準偏差 1.2 の単分散粒子の合成ができることがわかった。TEOT濃度を 0.025mol/dm^3 より減少させると、さらに小さな粒径の粒子が得られるが、幾何標準偏差は 1.2 を上回り、単分散性を維持できないと予想される。

3.2 連続実験

回分実験の結果を基に、スラグ流式流通管型反応器を用いて粒子の連続的な合成を試みた。Figure10に、連続実験で得られた粒子のSEM写真を示す。連続実験で得られた粒子は回分実験のもの（Figure 8）とほぼ同じであった。

連続実験で得られた粒子の平均粒径と幾何標準偏差をTable 1に示す。いずれの値も回分実験と同程度となった。よって、粒径 50nm 以下

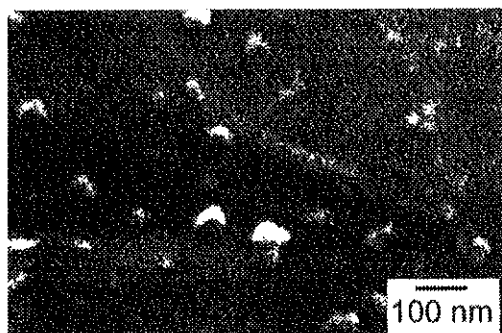


Figure 10 SEM photograph of TiO_2 particles prepared by slug flow continuous reactor at TEOT 0.025mol/dm^3 , H_2O 2.0mol/dm^3 and HPC 2.5g/dm^3 .

Table 1 Experimental results of slug flow continuous reactor and batchwise reactor.

	mean particle size [nm]	geometric standard deviation [-]
slug flow continuous reactor	37.3	1.20
batchwise reactor	37.8	1.19

の単分散ナノサイズチタニア粒子の連続合成が可能であることが示唆された。

4. まとめ

本研究では、アルコキシド法を用いて単分散ナノサイズチタニア粒子を合成した。始めに、回分反応器を用いて、単分散かつナノサイズの粒子を獲得することができる反応条件を探索した。水濃度に関して、濃度を増大させると、小さな粒径の粒子が獲得できるものの、幾何標準偏差が増大することから、最適値が存在することがわかった。HPC濃度を高く、TEOT濃度を低くすることで、平均粒径約 40nm の単分散ナノサイズチタニア粒子を合成することができた。

回分実験の結果を基に、スラグ流式流通管型反応器を用いて連続的に合成を行った。回分実験と同じ粒径、幾何標準偏差を持つチタニア粒子を連続的に合成することができた。

今後の研究の見通し

ナノサイズ粒子の合成に関する研究が盛んに行われているが、その多くは凝集体を構成する粒子一つ一つの大きさで評価しており、凝集体レベルで評価すれば、必ずしもナノサイズ粒子とは言えない。本研究では、高分子分散剤を用いることにより粒子同士の凝集を防ぎ、粒子が分散した状態かつ単分散な粒子の獲得に成功した。すなわち、本研究の方法によって真にナノ

サイズで単分散なチタニア粒子の合成が可能になったと考える。

本研究で使用した高分子分散剤ヒドロキシブロピルセルロースはその大きさが約20nm程度であるため、さらに小さな粒径の粒子を獲得するためには、分散剤の分子サイズもより小さなものを用いる必要があると考えられる。今後、ステアリン酸などの分子量の小さい化合物を用い、その有効性について検討する必要がある。核の直径はシングルナノサイズであることから、微細核の瞬時発生とその凝集抑制を行えば、シングルナノサイズのチタニア微粒子が合成可能と考える。そして、本研究で用いた連続合成装置に適用すれば、シングルナノサイズのチタニアの連続合成が可能になると考える。

参考文献

- 1) O' Regan, B. and Gratzel, M.; "A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films", *Nature*, 353, 737-740 (1991)
- 2) Edelson, L.H. and Glaeser, A.M.; "Role of Particle Substructure in the Sintering of Monosized Titania", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 225-235 (1988)
- 3) Edelson, L.H. and Glaeser, A.M.; "Effect of Thermal Pretreatment on Coarsening of Normally Monodispersed Titania", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, C198-C201 (1988)
- 4) Look, J.L. and Zukoski, C.F.; "Alkoxide-Derived Titania Particles : Use of Electrolyte to Control Size and Agglomeration Levels", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1587-1595 (1992)
- 5) Look, J.L. and Zukoski, C.F.; "Colloidal Stability and Titania Precipitate Morphology : Influence of Short-Range Repulsions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 21-32 (1995)
- 6) Jean, J.H. and Ring, T.A.; "Processing Monosized TiO₂ Powders Generated with HPC Dispersant", *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 1574-1577 (1986)
- 7) Jean, J.H. and Ring, T.A.; "Effect of a Sterically Stabilizing Surfactant on the Nucleation, Growth and Agglomeration of Monosized Ceramic Powders", *Colloids Surfaces A*, 29, 273-291 (1988)
- 8) Nagpal, V.J., Davis R.M. and Riffle, J.S.; "In Situ Steric Stabilization of Titanium Dioxide Particles Synthesized by a Sol-Gel Process", *Colloids Surfaces A*, 87, 25-31 (1994)
- 9) Yonemoto, T., M. Kubo, T. Doi and T. Tadaki ; "Continuous Synthesis of Titanium Dioxide Fine Particles Using a Slug Flow Ageing Tube Reactor", *Trans. IChemE Ser.A*, 75, 413-419 (1997)
- 10) Masaki K., Kawakatsu T., and Yonemoto T., "Modeling of Continuous Synthesis Process of TiO₂ Fine Particles Using Slug Flow Tubular Reactor", *Trans IChemE Ser.A*, 76, 669-676 (1998)
- 11) Masaki K. and Yonemoto T., "Continuous Synthesis of TiO₂ Fine Particles and Increase of Particle Size Using A Two-Stage Slug Flow Tubular Reactor", *Trans IChemE Ser.A*, 77, 335-341 (1999)

本助成金による主な発表論文・著者名

学会発表

笠原崇史、久保正樹、米本年邦、“単分散ナノサイズチタニア微粒子の合成”、化学工学会第34回秋季大会、A203 (2001年9月)

投稿論文

ケミカルデアロイング法による超微細非平衡粒子の作製とその触媒特性

Production of non-equilibrium and ultra fine particles by chemical de-alloying process and their catalytic properties

00104

代表研究者 大阪大学大学院工学研究科

マテリアル科学専攻 山内 勇 Isamu Yamauchi

Skeletal silver was synthesized by applying an alkaline leaching process to rapidly solidified Al-Ag granular precursors. The structure of the leached materials was examined by scanning electron microscopy, EPMA, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. Most of the aluminum was leached out and only a few percent aluminum remained in the as-leached state. The crystallographic structure of the leached material was face centered cubic and it was formed by rearrangement of silver atoms dissolved in the α -Al solid solution during leaching. The Ag_2Al phase was too stable for the alkaline solution so that it did not contribute to the formation of skeletal silver. The formation ratio of the skeletal silver to the total silver in the precursor depended on the amount of dissolved silver in the α phase. Rapid solidification of Al-Ag alloys was quite effective to obtain the super-saturated α phase. More than 80% of silver in the precursor turned into the skeletal silver by using the rapidly solidified precursor. The specific surface area of the skeletal silver was about $9\text{m}^2/\text{g}$. The mean diameter of the skeletal silver was about 20nm as derived from X-ray line broadening method. Its value was 1.2-1.5 times smaller than that evaluated from the specific surface area assuming spherical silver particles. The difference may be caused from shape degeneration.

研究目的

超微細多孔質 Ag 微粒子はカソード酸化還元触媒や燃料電池の電極などへの適用などが考えられている。この微粒子は Al-Ag 合金から Al 原子をリーチングして作られるが、詳細は不明である。Al-Ag₂ 元平衡状態図では Al 相中に Ag は最大 23.5at% まで固溶するが、室温ではその固溶度は無視できるほど小さい。Ag 微粒子が Al 相中に固溶した Ag 原子の再配列で生じるのであれば、Ag の固溶度の高い Al 相を前駆体として用いることが望ましい。そこで、本研究で

は過飽和固溶体を得やすい急速凝固法によって種々の組成の Al-Ag 合金から、粉末前駆体を作製し、これらの粉末をリーチングし、多孔質 Ag 微粒子の生成やその特性に及ぼす急速凝固の影響を明らかにすることを目的とする。

研究成果の概要

1 緒言

Al 基合金をアルカリ水溶液で処理し、両性金属の Al 原子を特定の結晶格子から除去し、残りの原子の再配列によって微細多孔質粒子を

得る方法はラネー触媒の製法として知られている¹⁾³⁾。著者らはこの方法に使われる前駆体の作製方法として急速凝固法を適用することで、従来にはない特性を持った超微粒多孔質粉末を得ることを報告してきた。

本研究では燃料電池の電極などの研究も行われているAgベースの超微粒多孔質粉末の作製を試みた⁴⁾⁷⁾。

2 実験方法

図1に示すAl-Ag系2元平衡状態図⁸⁾ではAl側では常温で α -Al相とAg₂Al相が存在する。

α -Al相へのAgの固溶量は共晶温度直下で23.5at%であるが常温では極めて小さい。Ag微粒子が α 相に固溶したAg原子の再配列から生じるのであれば α 相にAgを過飽和に固溶することが望ましい。そこで、本研究では15～39at%までのAl-Ag合金を通常の金型鑄造法による円柱状前駆体と回転水噴霧法⁹⁾による急速凝固粉末前駆体の2種類を作製した。

これらの試料を333Kの20%NaOH溶液中で20分間リーチング(dealloying)した。得られた試料の組織、構造をSEM、XRDで調べ、比表面積をBET法で求めた。

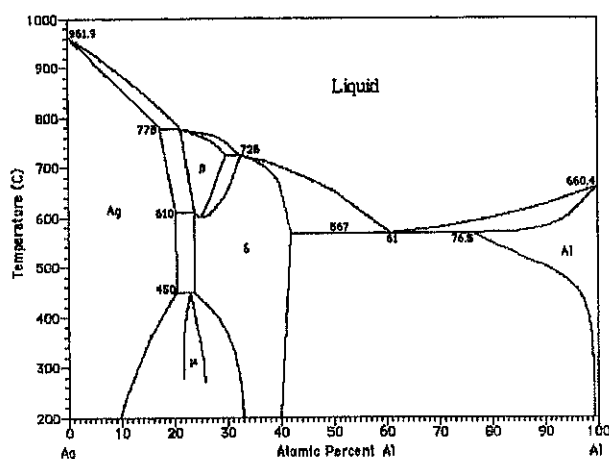


図1 Al-Ag平衡状態図

3 実験結果と考察

3.1 前駆体の組織と構造

図2に金型鑄造と急速凝固による前駆体(Al₇₀Ag₃₀合金)の凝固組織の一例を示す。金型鑄造材では初晶デンドライトと白い共晶がデンドライト樹間に見られる。一方、急冷材では微細なデンドライトとその樹間での偏析が見られる。図3にそれぞれのX線回折パターンを示

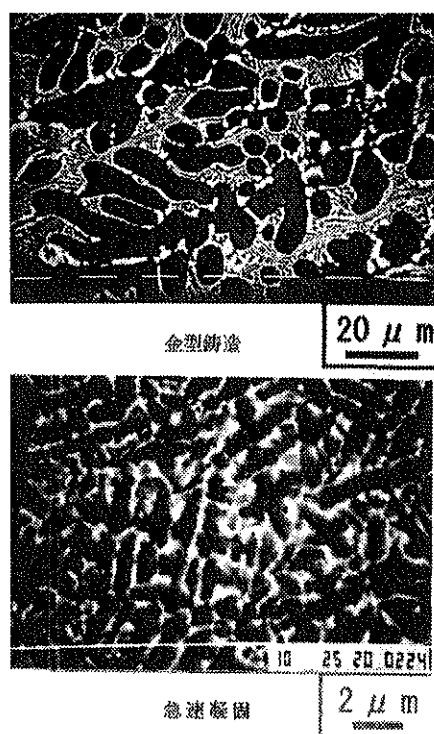


図2 金型鑄造と急速凝固前駆体の凝固組織

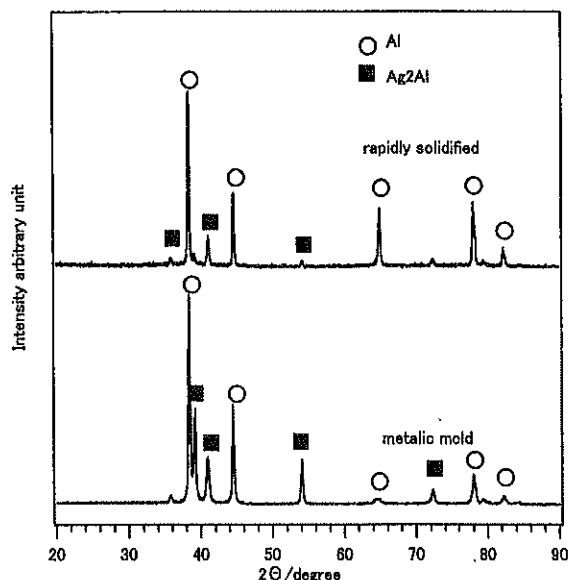


図3 金型鑄造材と急冷凝固粉末材のX線回折パターン

す。金型鑄造材では α -Al相と Ag_2Al 相が観察され、一方、急速凝固材では僅かに Ag_2Al 相が見られるが大部分はAl相である。このように急速凝固することにより、Agはほぼ、Al相に固溶できることが分かった¹⁰⁾。

図4は急速凝固試料のDSC分析結果であり、いずれの試料も500K付近から発熱反応を示した。この反応はX線回折の結果、過飽和のAl相からの Ag_2Al 相の析出に相当していることが明らかとなった。このため、図に示した、斜線部の面積が析出量すなわち、Alの過飽和度に相当すると考えられ、この面積を図5に示す。これから、急速凝固材ではAg30at%のものがもっとも発熱量が大きく、これから、急速凝固では30atAg合金がもっとも多くAgを固溶することが明らかとなった。

また、この系は共晶温度直下で最大固溶を示すことから、急速凝固された試料粉末を直径10mmの石英管に封入し、真空中で823Kで $3.6 \times 10^3\text{s}$ 熱処理した後、石英管ごと水焼入れして溶体化処理を行った。得られた試料を

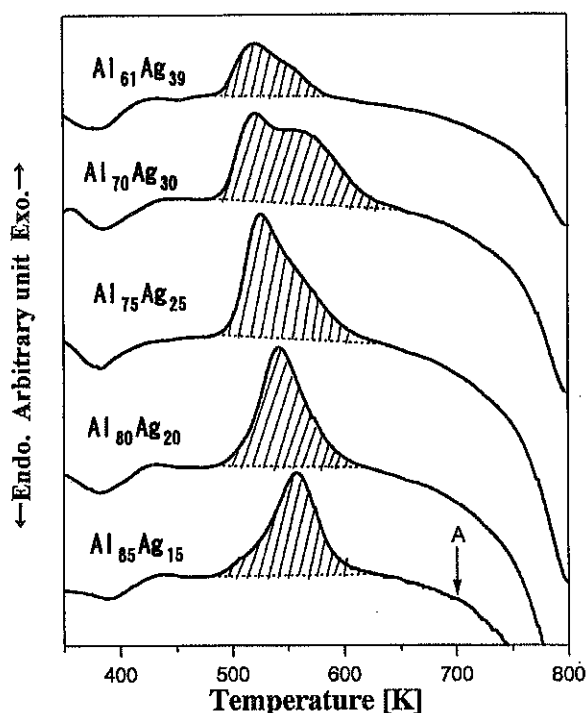


図4 種々の急速凝固粉末のSDC曲線

DSCで分析し、同様に発熱量を求めて図5に描いて見ると、溶体化処理にもかかわらず、発熱量は急速凝固材よりもずっと低く、Al相中へのAgの固溶量が著しく低いことを示した。

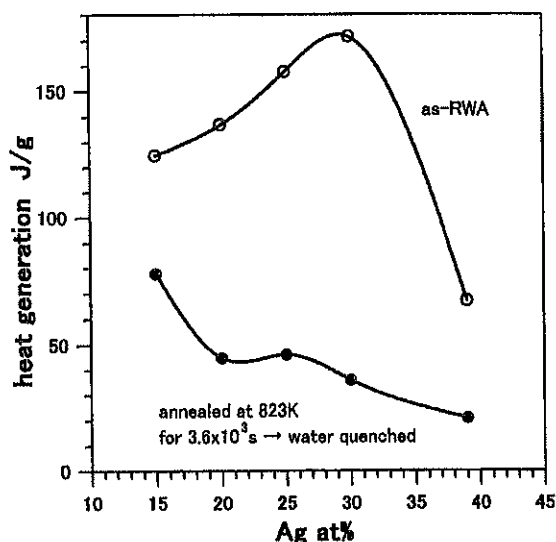


図5 急速凝固粉末の発熱反応における発熱量の熱処理と組成依存性

これは、熱処理後の焼入れの時の冷却が石英を通して行われること、試料が粉末状であるため粉末間の接触熱抵抗が大きく、十分な焼入れ速度が得られないこと。および Ag_2Al 相の析出速度が速いこと¹¹⁾⁻¹⁴⁾などによって焼入れ中に Ag_2Al 相への析出が生じたためである。これらの点からも、急速凝固によって粉末状の試料を得ることはAgの過飽和度とリーチング処理のために前駆体として要求される粉末状を同時に達成できるために極めて望ましいプロセスであることが明らかとなった。

3.2 リーチングによる構造変化と多孔質微粒子の生成

図6に $\text{Al}_{85}\text{Ag}_{15}$ 急速凝固粉末のリーチング前後の形状の変化を示す。これから、形状はリーチンの前後でほとんど変わらないことが分かる。しかしながら、リーチング後の試料のX線回折パターンは図7に示すように $\text{Al}_{81}\text{Ag}_{39}$ 合金

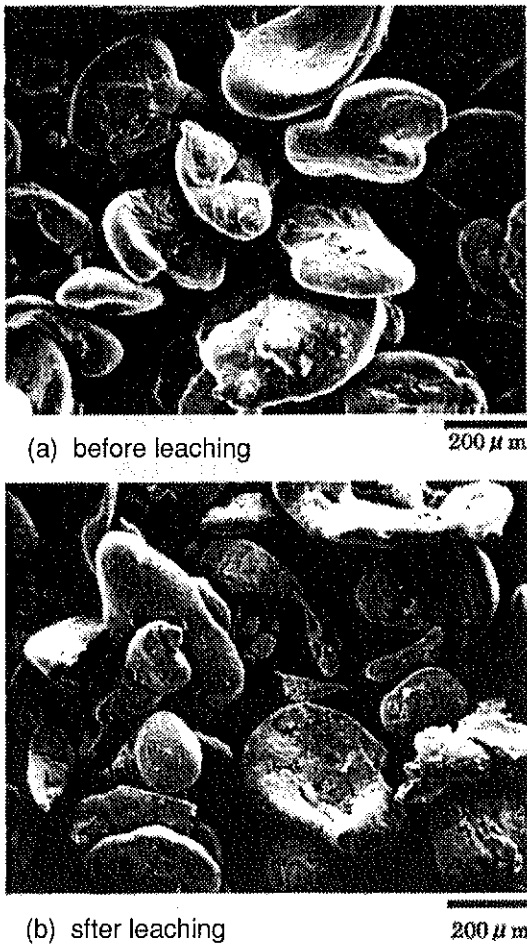


図6 リーチングによる粉末試料の外観の変化

を除いてほぼAg単相になっており、これから、リーチング処理によってAl相からAg相への格子変態が生じたことが明確に分かる。また、リーチング後の試料のEPMAによる組成分析の結果をTable1に示す。これから、90at%以上がAgであり、リーチングによってAl原子が抜け、組成が変化し、それによって結晶格子が変化したことになる。この結果、リーチング後の

Table 1 リーチングされた試料の組成 (at%)

Specimen	Al	Ag
Al ₈₅ Ag ₁₅	2.5	97.5
Al ₈₀ Ag ₂₀	5.4	94.6
Al ₇₅ Ag ₂₅	7.4	92.6
Al ₇₀ Ag ₃₀	10.2	89.8
Al ₆₁ Ag ₃₉	24.5	75.5

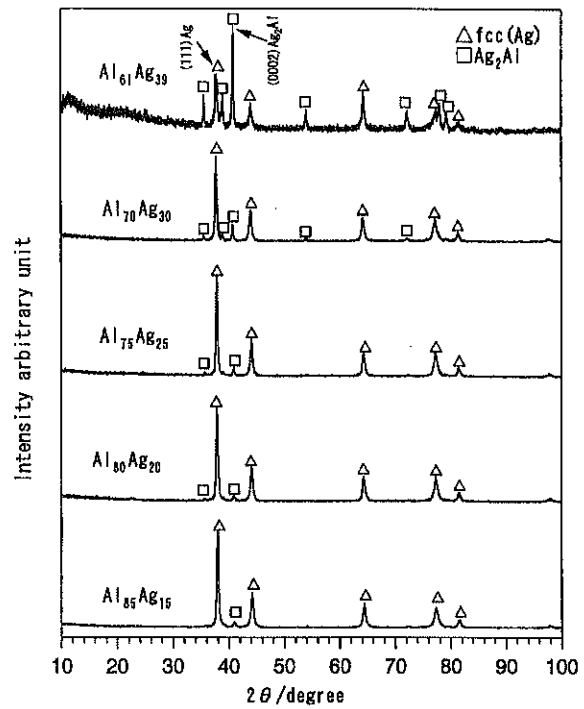


図7 リーチングされた試料のX線回折パターン

試料はAgから構成されるので密度もAl相に比べて大きい。図6(a),(b)の外形の類似性と密度の違いから、(b)は多孔質であると考えられる。また、この前駆体の粒子を1次粒子とすると、図7のX線の広がりから、Scherrerの式を適用すれば結晶粒径は約20nmとを推定される。

また、BET法で比表面積を求めるとTable2に示すようになり、約10~13m²/gという値が得られた。Agの2次の微粒子の形状を球と仮定して、この比表面積を持つ粒子の直径を求めると、Scherrerの式で求めた径の1.2~1.5倍程度となった。粒子形状を球と仮定したことによる誤差はあるが得られた粒子径は数10nmのオ

Table 2 リーチングされた試料の比表面積

Specimen	Surface area per leached specimen (m ² /g)
Al ₈₅ Ag ₁₅	9.8
Al ₈₀ Ag ₂₀	11.5
Al ₇₅ Ag ₂₅	10.6
Al ₇₀ Ag ₃₀	12.7
Al ₆₁ Ag ₃₉	9.7

ーダーでと推定できる。

3.3 多孔質微粒子の生成効率に及ぼす急速凝固の効果

3.1で急速凝固によってのみ、前駆体として粉末状でAg原子を過飽和に固溶したAl相が得られることを述べた。図8に多孔質Ag微粒子の生成割合に及ぼす急速凝固の効果を示した。これによると、急速凝固したままの試料では30at%Agまでの合金では生成効率は前駆体に含まれるAgの約80%以上が微粒のAgになることが分かった。一方、溶体化熱処理を行ってから焼き入れた試料では生成効率は20%以下であり、極めて低い。これは熱処理後の試料が主としてAg₂AlとAgの固溶量の少ないAl相から構成されているため、リーチングによって変化しないAg₂Al相が残存し、一方、Al相からのAgの生成は極めて少ないことによる。

このように急速凝固法によって、従来とははるかに高い効率でAg微粒子を得ることができた。

4 結言

急速凝固法を用いてAl-Ag系合金の前駆体を作製し、リーチングした結果次のようなことが明らかとなった。

1. 急速凝固法によってAgを過飽和に固溶したAl-Ag合金を作成することができた。
2. 急速凝固粉末前駆体をリーチングすることによって比表面積約10~13m²/gをもつ多孔質Ag微粒子を得ることができた。
3. 急速凝固粉末前駆体から添加Agの80%以上を多孔質微粒Agとすることができた。

今後の研究の見通し

以上述べてきたように急速凝固法によって多

孔質Ag微粒子を効率よく作製できることが明らかになった。また、これにNiを少量添加することにより、さらに比表面積が高く、微粒な多孔質粉末が得られることが明らかになってきた。このような多孔質粉末に放電焼結プロセス(SPS)を適用することによってバルク化が可能であり、緻密化が進むにもかかわらず、比表面積が上昇する結果も得られ、現在研究を進めている。触媒活性については計画があまり進んでいないがバルク化された試料を電極として2,3の実験を行う予定である。

文 献

- 1) D.J.Young, M.S.Wainwright, R.B. Anderson: J.Catal, 64 (1980) 116
- 2) M.S. Wainwright: Chem. Ind. 68 (1996), 213
- 3) LOhnaka, I.Yamauchi: Mat. Sci. and Eng. A/181/A182 (1994) 1190
- 4) H.Binder, A.Kothling, G.Sandstad: "From Electrocatalysis to Fuel Cells" ed. by G.Sandstad University of Washington Press (1972)
- 5) Y.Matsuno, K.Suzawa, A.Tsutsumi, K.Yoshida: Int. J.Hydrogen Energy, 21(1996), 195
- 6) Y.Matsuno, K.Suzawa, A.Tsutsumi, K.Yoshida: Int. J.Hydrogen Energy, 22(1997), 615
- 7) S.Rahman, M.A.Al-Saleh: J.Chem. Eng. 72 (1999) 229
- 8) T.B.Massalsky (ed.) "Binary Phase Diagram", ASM, (1986), 8
- 9) LOhnaka, I.Yamauchi, S.Kawamoto, T.Fukusako: J. of Mater. Sci. 20 (1985) 2148
- 10) I.Yamauchi, T.Kajiwar, T.Mase, M.Saraoka: J. of Alloys and Compounds 336 (2002) 206
- 11) C.Laird, H.Araonson: Acta metall, 17 (1969), 505
- 12) P.G.Shemon: "Transformation in Metals" (McGrawHill New York 1969, 274)
- 13) D.Hamana, Z.Boumerzoung, M.Fatmi, S.C.Chekroud: Mat. Chem. Phys. 53 (1998), 208
- 14) K.T.Moore, J.M.Howe: Acta. mater. 48 (2000) 4083

本助成金による主な発表論文

- 1) I.Yamauchi, T.Kajiwara, T..Mase, M.Saraoka :
“Formation of highly saturated Al-Ag precursor
by rapid solidification for skeletal silver synthesis”
J.of Alloys and Compounds 336 (2002) p.206-212
- 2) I.Yamauchi, T..Mase, T.Kajiwara, M.saraoka :
“Synthesis of skeletal silver catalyst from rapidly
solidified Al-Ag precursor” J.of Alloys and
Compounds 348/1-2 (2002) p.270-277

固体医薬品の表面特性の評価と溶解制御に関する研究

Analysis of Surface Free Energy of Pharmaceutical Powders and Controlling of Dissolution Rate of Solid Dosage Forms

00105

代表研究者 東邦大学薬学部 教授 寺 田 勝 英 Katsuhide Terada

Effect of grinding on the surface free energy and dissolution rate of insoluble drug, pranlukast hydrate, has been studied. The ground samples were prepared by many kinds of grinding machines. The dissolution rate of ground pranlukast hydrate sample obtained by vibration mill (V mill treated sample) was significantly decreased compared with that of untreated powder. The agglomeration of pranlukast hydrate powder (D_{50} : untreated 7.5 μm $\rightarrow$ ground sample 22.5 μm) was occurred for V mill treated sample. The polarity of surface was also significantly decreased for V mill treated sample. The dissolution rate of pranlukast hydrate prepared by jet mill after V mill treated sample (V-J mill treated sample) was significantly increased compared with that of untreated samples. These phenomena were well explained by the surface character of pranlukast hydrate sample, that is, the polar part of surface free energy was decreased for the V mill treated sample. After treated with jet mill, the polar part of surface free energy of pranlukast hydrate was recovered almost the same surface free energy as that of untreated sample. The crystallinity was considerably decreased for the V mill treated sample. So, the enhancement of dissolution rate of V-J treated sample might be occurred by the both effects of the decreased crystallinity and increased polarity of surface.

The surface free energy analysis is useful for the evaluation of the dissolution behavior of insoluble solid pharmaceuticals.

研究目的

医薬品開発において、有効で安全な製剤を開発するには、原薬の物性を十分に把握し、それぞれの物性に応じた製剤設計を行う必要がある。現在、国内で使用されている製剤の約60%は固形製剤であり、原薬ばかりでなく添加剤、さらには製剤の固体物性を多面的に評価することが優れた製剤開発につながる。固形製剤は、消化管で崩壊、分散、溶解の過程を経て吸収される。そのため、固体物性の中でもとりわけ固体医薬品の溶解性に影響する要因を把握

することはとても重要となる。

固体医薬品の溶解性に影響する因子としてまず挙げられるのが、医薬品粒子の表面積及び結晶化度である。溶解現象を理論的に扱うと、動的過程の溶解速度に影響し、後者は静的過程の溶解度に影響する。このような溶解に与える表面積の影響、結晶化度の影響を扱った研究は多いが、これだけでは溶解性に対して、普遍的に説明できないことが多い。固体医薬品が溶解するのにいちばん初めに起こる現象は、固体表面への液体の接触、すなわち濡れであり、難溶性医薬品の場合には、特に、この濡れの現象がそ

の後の溶解速度を制御することが多い。

本研究では、今まであまり行われてこなかった固体医薬品の表面状態をエネルギーとして捉え、医薬品の溶解制御への応用を目的とする。すなわち、固体医薬品や添加剤の表面状態を表面自由エネルギーとして数値的に評価し、固形製剤の溶解性を制御し、さらには優れた製剤の創製への応用を目指す。

研究内容及び成果

概要・緒言

難溶性薬物は、一般に消化管内での溶解性が悪いため、吸収性が問題となることが多い。本研究では、難溶性薬物の粉碎による溶解性の改善を目的として、機構の異なる粉碎手法により得られた試料の物性と溶解性との関係について検討した。モデル薬物としてプラニルカスト水合物 (ONO-1078) を用い、各種粉碎物の平均粒子径、粒度分布、比表面積、結晶化度、表面自由エネルギー等の固体物性を評価し、各種粉碎物の溶解性への影響について調べた。

2. 実験

1) 各種粉碎試料の調製：以下に示す粉碎機を用いて粉碎を行った。

[乾式粉碎]

振動ロッドミル (TI-100 : CMT(株))

ファインインパクトミル (100UPZ : ホソカワミクロン(株))

スパイラルジェットミル (50AS : ホソカワミクロン(株))

[湿式粉碎]

ナノマイザー (ナノマイザー(株))

マイクロス (奈良機械製作所)

2) 粉碎試料の物理化学的性質：

粉碎試料の粉体物性は以下の装置により評価した。

比表面積：Accusorb (マイクロメリティックス)

粒度分布：マイクロトラック (日機装)

結晶性：粉末X線回折測定 (理学電気RAD型)

溶解熱：NN-ジメチルホルムアミドを溶媒として微量熱量計 (東京理工MMC-5111型) により求めた。

表面自由エネルギー：自動表面張力計 (クルスK121) を用い、各種極性の異なる溶媒により粉碎試料の接触角を求め、Owens-Wendt-Rabel-Kaelbelの方法により極性成分 γ_s^p と分散成分 γ_s^d を求めた。

3) 溶出試験：

粉末試料については日局溶出試験第2法 (パドル法)、ディスク試料については回転円盤法で行った。溶媒はpH6.8リン酸緩衝液を用いた。

3. 結果と考察

1) 乾式粉碎による粉体物性：

高速ジェット気流中で粒子が摩擦と衝突を繰り返して微粉碎する機構のジェットミル粉碎では、粉碎条件を高めるとともに平均粒子径の減少 (原末 $7.5\mu\text{m}$ →粉碎物 $1.5\mu\text{m}$) とそれに伴う比表面積の増大が認められた。また、2枚のピンの付いた板が逆方向に回転し間に挟まれた粒子を粉碎する機構のインパクトミルによる粉碎においても、粉碎時間の延長とともに平均粒子径の減少 (原末 $7.5\mu\text{m}$ →粉碎物 $3.9\mu\text{m}$) とそれに伴う比表面積の増大が認められた。一方、円筒と内部のロッドが高速で振動し粒子を摩擦により粉碎する機構の振動ミルでは、粉碎工程に粒子同士が凝集し、みかけ上、平均粒子径の

著しい増大が認められた（原末7.5 μ m→粉砕物22.6 μ m）。

各種粉砕により得られた粉砕物の粉末X線回折測定を行うと、振動ミル粉砕では結晶化度のかなりの低下が認められた。一方、ジェットミル粉砕、インパクトミル粉砕では、ほとんど結晶化度の低下は認められなかった。

2) 湿式粉砕による粉体物性：

回転するリングの遠心力と摩砕等により粒子を粉砕する機構のマイクロスによる粉砕では、平均粒子径の低下（原末7.5 μ m→粉砕物3.2 μ m）が認められた。また、超高压、超高速流でジェネレーターを通過させ粉体を粉砕する機構のナノマイザーによる粉砕においても、マイクロスと同様の平均粒子径の低下（原末7.5 μ m→粉砕物1.7 μ m）が認められた。湿式粉砕により得られた試料溶液を凍結乾燥して調製した粉末試料は、粉末X線回折測定から結晶化度の低下は認められなかった。

3) 溶出試験：

各種粉砕物の溶出速度を比較すると、ジェットミル粉砕、ピンミル粉砕に比べ、振動ミル粉砕物の溶出は著しく遅かった。一方、振動ミル粉砕物を再度ジェットミル粉砕した試料は、著しく溶解速度が速くなった。原末と振動ミル粉砕物の物性の違いを表面自由エネルギー測定

より求めその結果をFig. 1に示した。振動ミル粉砕物は原末に比べ分散成分 γ_s^d は大きな値となったが、極性成分 γ_s^p が著しく小さな値となった。このことから、振動ミル粉砕試料の粉末法による溶解速度の減少は、比表面積の減少に加え、粉砕による表面自由エネルギーの極性成分が低下して粉砕物の表面が疎水的性質となったため、水に対する濡れ性が悪くなり溶解速度が低下したものと推察された。一方、振動ミルによる粉砕後、ジェットミル粉砕した試料は、振動ミル粉砕物よりも粒子径が小さくなり比表面積が大きくなったことに加え、表面自由エネルギーの極性成分 γ_s^p が著しく大きくなったため溶解速度著しく大きくなったものと推定された。

各試料をディスクに打錠し、比表面積一定の条件で回転円盤法で溶出試験を行った。振動ミル粉砕物の溶解速度は、粉末法の場合とは逆に、ジェットミル粉砕あるいはピンミル粉砕試料よりも大きな値となった。Table 1に各種粉砕物の溶解熱を示す。

Table 1 Heat of solution and solubility ratio of milled Pranlukast Hydrate

	heat of solution (kJ/mol)	solubility ratio
intact	24.72	1
Impact mill	23.76	1.1
Jet mill	23.55	1.2
nanomizer	23.02	1.2
Vibrating rod mill	10.62	1.4

溶解熱は、振動ミル粉砕物が最も小さく、その他の粉砕物は原末とそれ程違いは認められなかった。溶解熱は、各粉砕物の結晶化度を表わしている。ディスク法による溶解速度は主に結晶化度が関係するため、結晶化度が小さな試料ほど溶解速度が大きくなったものと推定された。各種粉砕機で得られた試料の溶解速度は、

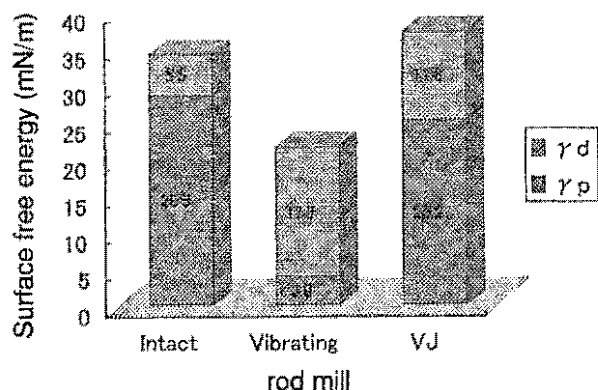


Fig. 1 Surface free energy of intact and milled Pranlukast Hydrate

それぞれの粉砕物の相対的な溶解度を示すものであり、原末を1とすると振動ミル粉砕物は、1.4と最も大きな値となり、その他の粉砕物も溶解熱との相関が認められた。

以上より、粉砕により溶解性改善を目指す場合は、医薬品の粒子径、比表面積などばかりを考慮するのではなく、結晶化度とともに、薬物の表面の性質、すなわち表面自由エネルギーについて考慮することの重要性が確認された。また、粉砕処理により医薬品の溶解性を制御するためには、粒子径、比表面積、結晶化度、表面自由エネルギーなどを総合的に考慮して粉砕方法を選択する必要があることが明らかとなった。

今後の研究の見通し

本研究では、難溶性の固体医薬品を粉砕し、結晶化度、表面自由エネルギーの異なる試料を調製し、溶解性に影響する要因を調べた。その結果、表面自由エネルギーを評価することが、溶解性の制御にとっても重要であることが確認された。今後は、添加剤の表面物性とそれらの添加剤で処方した製剤の性質との関係、さらには得られた製剤の表面自由エネルギーが製剤特性にどのように影響を与えるかについて検討する予定である。

また、製剤の製造工程である造粒、打錠などにおける固体表面状態、すなわち表面自由エネルギーへの影響について調べたい。さらには、これらの工程での操作条件と製剤の表面物性への影響をしらべることで、最適な製剤製造法への応用について検討する予定である。

本助成金による主な発表論文・著者名

- ・寺田勝英、吉橋泰生、米持悦生「難溶性薬物ブランクカスト粉砕物の物性と溶出挙動」第18回 製剤と粒子設計シンポジウム講演要旨集,2001,242-245 (2001年10月24日,25日,豊橋)。
- ・寺田勝英、吉橋泰生、米持悦生「タルク粉砕物の構造物性と表面自由エネルギーに関する研究」第39回粉体に関する討論会講演要旨集,2001,228-231 (2001年11月15日～17日,広島)。
- ・Han Young Chung, Etsuo Yonemochi, Takashi Saitoh, Katsuhide Terada, Yuichi Tozuka, Toshio Oguchi, Keiji Yamamoto, Hae Young Dhung, and Woo Sik Choi, Factors affecting the apparent solubility of ursodeoxycholic acid in the grinding process. International J. Pharm. in press.

超臨界流体を用いた機能性高分子微粒子 製造技術の開発

Development of Production Method of Polymer Microspheres Using Supercritical Fluid

00106

代表研究者 福岡大学工学部化学工学科・助教授 三 島 健 司 Kenji Mishima

共同研究者 福岡大学工学部化学工学科・助 手 松 山 清 Kiyoshi Matsuyama

We have established a new process to manufacture microcapsules for containing nanoparticles such as powder medicine and metal oxide. Carbon dioxide (CO_2) in the supercritical state and both the liquid and gaseous states is used to create polymeric microcapsules of nanoparticles. CO_2 as supercritical fluid may be utilized as an environmentally benign solvent substitute for hydrocarbons, chlorofluorocarbons and other organics. Supercritical CO_2 (SC- CO_2) is nontoxic, nonflammable, and has easily accessible critical conditions, i.e., $T_c=304$ K and $P_c=7.37$ MPa. Although SC- CO_2 has been used in a process called rapid expansion from supercritical solution (RESS) to produce a polymer particles and films, RESS of polymer solution with CO_2 has been limited by low polymer solubility in CO_2 .

Our objectives are to apply RESS with a nonsolvent (RESS-N) process for formation of polymer microcapsules of nanoparticles, without adhesion and to develop the controlling method of particle size of microcapsules. We can dissolve the polymer in SC- CO_2 with a small amount of low molecular weight of alcohols. For polymers, it has been demonstrated that cosolvents that cause a large increases of solubilities in CO_2 need not be good solvent for polymer. In pure form at atmospheric pressure, these cosolvents are nonsolvents for the polymers. They are only sparingly soluble in the polymer particles produced during expansion. Since the cosolvent does not swell the polymer product, it is not expected to cause adhesion. During RESS-N, the polymer will precipitate and coat the inorganic nanoparticles.

研究目的

化学プロセスのファイン化にともない、微細な構造を有する機能性微粒子、マイクロカプセル等の機能性材料の開発が注目されている。これらの製造方法には、流動層コーティング、スプレーコーティング等が用いられてきたが、 $100\mu\text{m}$ 以下の微粒子では癒着などの原因から使用困難になる。また、 $100\mu\text{m}$ 以下の微粒子コーティング法としては*in-situ*重合法およびコ

アセルベート法が挙げられる。しかし、これらの方法では、有害な有機溶媒、界面活性剤を使用する上、カプセルの粒径制御が困難で取り扱う粒子に限界がある。さらに近年の環境問題に対する社会的要請から、有害な有機溶媒や界面活性剤を用いない環境に優しい化学プロセスの開発が望まれている。このため、新しい発想からの機能性材料の製造方法の開発が望まれている。

近年、環境に優しい製造プロセスとして超臨

界流体の利用が注目されている。特に超臨界流体には、水や二酸化炭素等の環境に物質が使用されるため、環境に悪影響を与えることも少ない。特に超臨界二酸化炭素は、操作温度が常温付近（35℃）であるため、トルエンやキシレン等の有機溶媒に代わる機能性溶媒として注目されており、超臨界二酸化炭素を用いたコーヒー豆からのカフェインの抽出技術が実用化されている。しかしながら、超臨界二酸化炭素に対する高分子の溶解度が極めて低いことから、超臨界二酸化炭素をミクロンオーダーの高分子微粒子やマイクロカプセルの機能性高分子材料の製造プロセスに適用した例は極めて少ないようである。

本研究では、超臨界二酸化炭素の欠点であった高分子に対する低い溶解力を1000倍以上に上昇させる貧溶媒の特異共存効果を熱力学的考察から導き、この技術を利用した微小薬剤、タンパク質、無機粒子のマイクロカプセル製造技術確立する。これらのプロセスが実用化できれば、界面活性剤等の有害化学物質を全く用いることなく微小薬剤、タンパク質、無機微粒子を芯物質とするマイクロカプセルが製造可能である。人体に悪影響を及ぼす界面活性剤などの添加剤を使用しないため、従来、困難であったミクロンオーダーでの微小薬剤、機能性化粧品、液晶に代わる画像素子の開発が可能である。

研究成果の概要

本研究グループでは、その溶媒単体では高分子に対して溶解力を持たない貧溶媒と超臨界二酸化炭素を含む超臨界流体からの急速膨張 (RESS-N; Rapid Expansion of Supercritical Solution with a Nonsolvent)法を開発し、安定的に高分子微粒子や高分子マイクロカプセルを製造する手法を提案した。高分子をほとんど溶

解することのできないエタノール等の極性有機溶媒と同じく、高分子を溶解しない超臨界二酸化炭素の混合溶媒に高分子を高濃度で溶解し、図1に示すような超臨界流体からの急速膨張法を用いて安定的に高分子微粒子やナノ粒子含有マイクロカプセルを製造するプロセスを提案した。急速膨張直後、溶解度の減少にともない生成した高分子微粒子は残存する極性溶媒に不溶である。そのため、再溶解することがないので膜にはならず均一な球形の微粒子が得られる。この方法では、従来の高分子微粒子の製造方法である乳化重合法や懸濁重合法と異なり、高分子微粒子を作るために界面活性剤を必要としない。このため、図2に示すような球形状の癒着のない高分子微粒子の製造も可能である。また、RESS-N法を用いて製造したナノ無機粒子（酸化チタン）のマイクロカプセルの電子顕微鏡写真を図3に示す。RESS-Nを用いることで、酸化チタン等のナノ粒子を高分子でコーティングできることを示している。RESS-N法を用いて

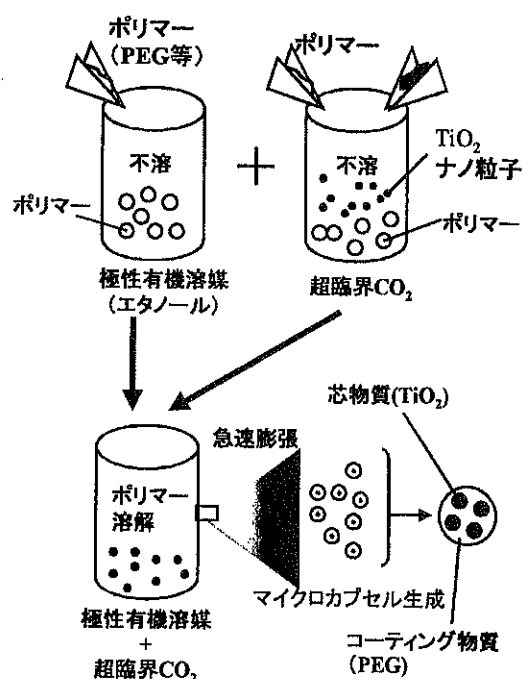


図1 貧溶媒を含む超臨界二酸化炭素からの急速膨張 (RESS-N) 法によるナノ粒子含有マイクロカプセルの製造方法の概念図

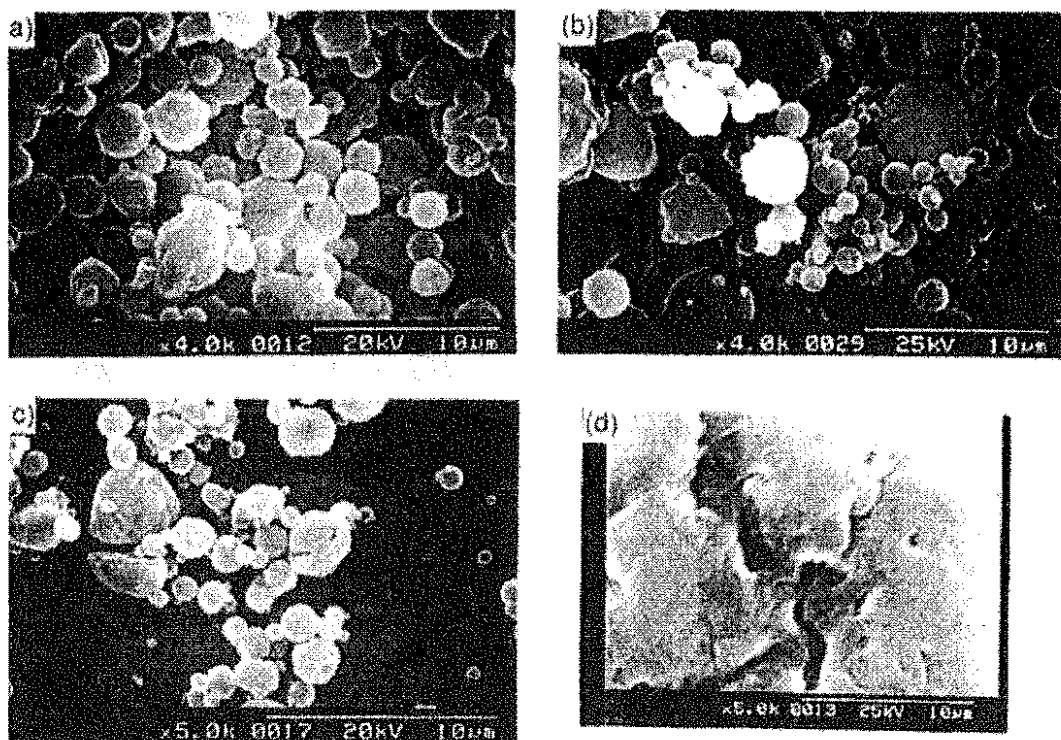


図2 貧溶媒を含む超臨界二酸化炭素からの急速膨張 (RESS-N) 法を用いて生成した高分子微粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真、(a) PS-*b*-(PMMA-*co*-PGMA), (b) epoxy resin, (c) PMMA, (d) PS-*b*-(PMMA-*co*-PGMA) (RESSにより生成添加溶媒にトルエン使用)

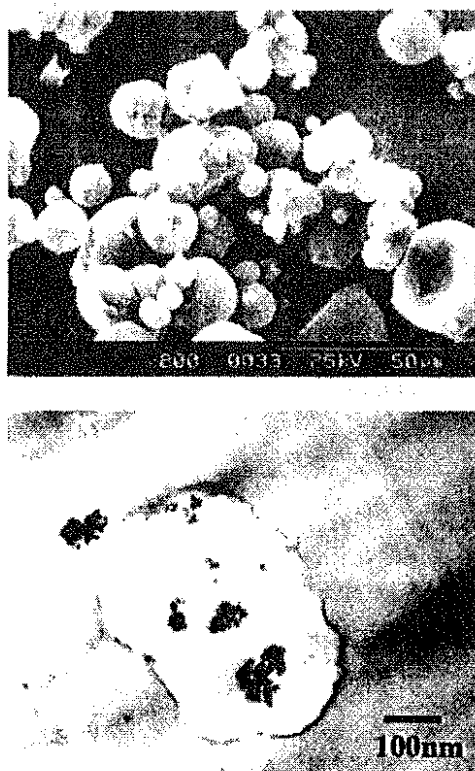


図3 貧溶媒を含む超臨界二酸化炭素からの急速膨張 (RESS-N) 法により製造したナノ粒子 (酸化チタン) 含有マイクロカプセルの走査・透過型電子顕微鏡写真

製造したナノ粒子含有マイクロカプセルは、機能性化粧品、画像素子への応用が期待できる。

また、本研究では、RESS-N法では困難な高分子量ポリマーの微粒化についても検討している。アクリル酸と超臨界二酸化炭素の親和性に着目することにより、超臨界二酸化炭素中でアクリル系高分子共重合体の製造に成功した。従来報告されている超臨界二酸化炭素中での高分子微粉体の重合反応では、重合途中のモノマーを安定した状態で二酸化炭素中に分散させるために、二酸化炭素に対して溶解性を示すフッ素やシロキサン等の官能基を有する高分子界面活性剤を使用している。しかしながら、これらの高分子界面活性剤は、従来の汎用樹脂や界面活性剤に比べ高価であるため、超臨界二酸化炭素を用いた高分子重合プロセスの実用化の妨げとなっている。このため、新規な超臨界二酸化炭素を用いた高分子重合プロセスの開発が望まれていた。当研究グループでは、カルボニル基の

二酸化炭素に対する親和性に着目し、アクリル系モノマーの重合過程にメタクリル酸(MAA)を添加することで、生成される高分子の微粒子化について検討した。生成物の電子顕微鏡写真を図4に示す。その結果、フッ素やシロキサン等の官能基を有する高分子界面活性剤を用いることなく、高分子微粒子を製造することに成功した。図4(b)に示すように、超臨界二酸化炭素中のグリシジルメタクリレート (GMA) の重合過程に、MAAを添加することでほぼ球形状の高分子微粒子を生成できることを示した。また、メタクリル酸メチル (MMA) の添加効果と比較したところ、MMAの場合、図4(c)に示すような塊状の重合物を得た。この結果、MAAのカルボニル基と二酸化炭素の相互作用

が、高分子微粒子の生成過程に大きく起因していることがわかった。また、本方法で製造した高分子微粒子は、粒子径分布の比較的狭い粒子であることがわかった。さらにMAAの添加濃度を操作することで、生成される高分子微粒子の粒子径を制御可能であることがわかった。ただし、MAA濃度の増加にともない、生成される高分子微粒子の凝集も顕著になることがわかった。

今後の研究の見通し

今後は、本研究で得られた知見を用いて、超臨界流体を用いたナノ粒子の製造技術の開発を行う。ナノ高分子微粒子合成技術および超臨界二酸化炭素と極性溶媒の特異共存溶解効果（コスルベンシー）を利用したナノレベルの微小薬剤、タンパク質、無機微粒子のコーティング技術を開発する

本研究で得られた超臨界流体に対する高分子の溶解度およびナノ粒子の分散性に関する基礎的な知見を用いて、薬剤、タンパク質、無機粒子のマイクロカプセルの製造を行う。まず、添加溶媒濃度、圧力・温度等の操作因子が生成されるマイクロカプセルの粒子径、分散性に与える影響について検討する。さらに生成されたマイクロカプセルを用いて薬剤のマイクロカプセル、微小画像素子、生体触媒、塗装用高分子粒子への利用方法について検討する。特に薬剤のマイクロカプセルについては、pHや温度によりカプセルからの薬剤の徐放性の制御も行う。また、タンパク質を高分子でマイクロカプセル化することにより、生分解性高分子や生体関連物質の合成可能な生体触媒として利用する。また、半導体特性を有する微小無機粒子を色素とともにマイクロカプセル中に封入することで液晶などに代わる画像素子を開発する。

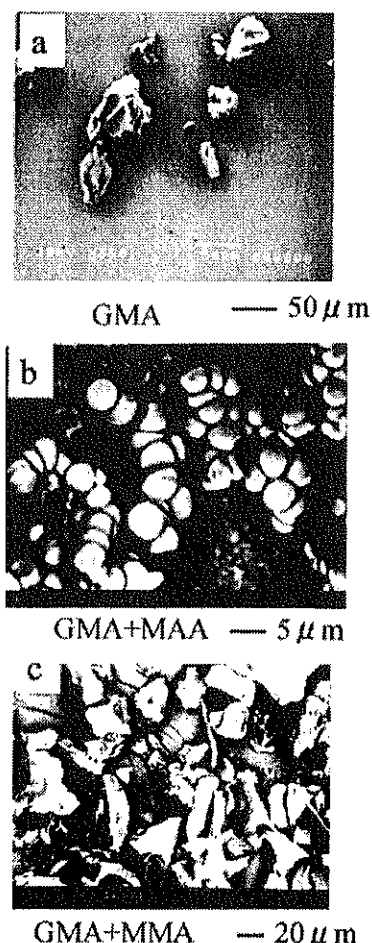


図4 超臨界二酸化炭素中で重合したGMAの電子顕微鏡写真
(a) GMAのみ, (b) GMA-MAA共重合体, (c) GMA-MMA共重合体

発表論文

1. K.Matsuyama, K.Mishima, S.Yamaguchi, M.Umemoto : Environmentally Formation of Polymeric Microspheres Using Supercritical Carbon Dioxide Solution with a Nonsolvent. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4149-4155(2001).
2. 松山清、三島健司、平原卓司、高橋慶治 : 超臨界二酸化炭素中でのメタクリル酸グリシジルの重合. 高分子論文集, **58**, 552-556(2001).
3. 三島健司、松山清、古川敦史、藤井卓、志田純、野尻尚材、久保英明、片田直樹 : 超臨界二酸化炭素のコソルベンシーを利用した無機微粒子マイクロカプセルに対するポリマーコーティング厚みの制御. 化学工学論文集, **27**, 700-706(2001).
4. 松山清、山内悟留、平原卓司、林賢一郎、服部沙里、三島健司 : 超臨界二酸化炭素の急速膨張法を利用したポリマーブレンドによるタンパク質マイクロカプセルの形成. 化学工学論文集, **27**, 6, 707-713(2001).
5. K.Matsuyama, K.Mishima, K.Hayashi, H.Ishikawa, H.Matsuyama, T.Harada, Formation of Microcapsules of Medicines by Rapid Expansion of Supercritical Solution with a Nonsolvent, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
6. K.Matsuyama, K.Mishima, K.Hayashi, H.Matsuyama, Microencapsulation of TiO₂ Nanoparticles with Polymer by Rapid Expansion of Supercritical Solution, *J.Nanoparticle Res.*, in press.
7. K.Mishima, K.Matsuyama, M.Baba, and M.Chidori, Enzymatic Dipeptide Synthesis by Surfactant-Coated α -Chymotrypsin Complexes in Supercritical Carbon Dioxide, *Biotech. Prog.*, in press.

微細探針を用いた直接加重法による微粒子群の 凝集挙動解析

Cohesion property of micro particles analyzed by
applying load directly by using microprobe

00107

代表研究者 長岡技術科学大学 助教授 河 合 晃 Akira Kawai

In recent years, cohesive control of micro condensed matter has become important to realize electronic micro devices such as high density memory and liquid crystal display. As increasing the integration density of memory device, an improvement of cohesion strength of micro condensed matter has been recognized as one of important problem. A novel method for quantitative analysis of cohesion property of micro condensed matter, such as micro particle and resist pattern, is demonstrated experimentally. By using a micro cantilever tip of atomic force microscope (AFM), polymer particles (aggregates) condensed in a line resist pattern can be manipulated. A vacancy of polymer aggregate is found out at the resist-substrate interface, which acts to induce the subsequent etching failure and to weaken cohesion strength of the resist pattern. Quantitative analysis of collapse property of an electron beam (EB) resist pattern ranging from 60 to 152 nm width and 220 μm height is demonstrated experimentally by using the AFM tip. The load required for pattern collapse decreases with decreasing the pattern width. Internal stress and deformation analysis based on the aggregate model explains well the collapse property of the line resist pattern. In order to improve the measurement accuracy of the direct collapse method, the following items are clarified. (i); Stiffness of a cantilever should be considerably larger than that of photoresist pattern. Actually, it is required to employ a cantilever with a stiffness around 0.1N/m in order to detect the cohesion property of polymer particle. (ii); It is necessary to calculate stress distribution precisely in order to analyze the destruction phenomena. (iii); Plastic deformation and friction by contacting a cantilever tip with polymer particle should be clarified. This technique can be applied to condensation control of a nano-particles less than 50nm in size. Moreover, this technique will give useful information to other applications, for example, condensation control of print toner and structural design for micro machine and so on.

研究目的

近年のLSI（半導体集積回路素子）に代表される電子デバイスにおいて、微細化技術の発展は年々加速されている。今日、代表的なメモリ

素子である256M(D)RAMや1G(D)RAMにおいては、配線の最小線幅はそれぞれ150nm、および100nmになると考えられる。そこで、この最小線幅の10分の1程度のサイズである微粒子付着を防止する必要がある。また、微粒子はそ

のサイズが数10nm以下になってくると、バルクとは異なる性質を有することが知られている。よって、この効果が微粒子の付着・凝集機構にいかに関与するかは、まだ未知の研究分野である。よって、将来の微粒子除去技術に与えるインパクトは大きいと考えられる。本研究の成果は、これら微粒子および微小固体の問題に対し、基本的な解を与えることを目的としている。

本研究では、数10nm程度の曲率半径を有する微細探針を用いて、微小固体の凝集表面の任意の位置に荷重を加える。また、微粒子の材質を無機および有機材料とし、探針と微粒子間のファンデルワールス力の解析も同時に行い、凝集起源を明確にする。これは、現実のプロセス系に限りなく近い条件で凝集・付着挙動を解析するものである。

しかしながら、現在、実用化されているLSIプロセスにおいては、50nm以下の微粒子の除去、および検出に対して十分でないのが現状である。そして、これらの付着・凝集性等のメカニズムの解明および計測技術の早期確立が望まれている。一方、微細探針を用いた吸着力解析の研究例は従来から存在するが、実際のプロセス条件とはかけ離れている場合が殆どである。本研究では、微細探針法によって50nmクラスの微小固体および微粒子の付着・凝集挙動に注目し、かつ実際のプロセス条件において解析することを目的とする。

研究内容および成果

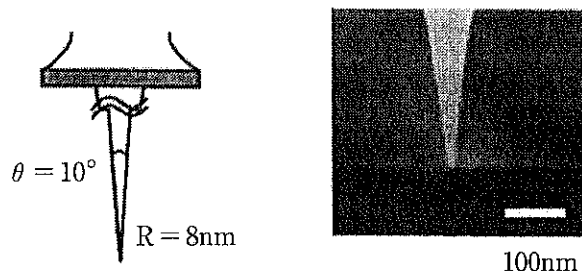
概要

近年、微細加工技術は、高集積メモリや液晶表示デバイスなどの電子デバイスの実現化に向けて重要な要素技術として認識されている。また、リソグラフィーのマスク材料として用いら

れるレジスト材料は、高分子集合体と呼ばれる微小球の集合で構成されていることが知られている。これらは、ラインエッジラフネスなどのパターン形成において不具合を生じさせる。その上、レジストパターンの付着強度にも大きく影響を及ぼすと考えられる。そこで、原子間力顕微鏡（AFM）を用いることで、微小な高分子微粒子の凝集したレジストパターンに直接荷重を加えて凝集性を解析する。また、レジストパターンから高分子微粒子を取り出すマニピュレーション技術についても検討する。この研究により、マイクロ・ナノ領域での微粒子および微小固体の凝集性の制御が可能になる。

実験としては、電子線（EB）に感度を有する化学増幅型レジストを用いた。このレジストのメイン樹脂は、ヒドロキシスチレンである。レジストパターンとして、線幅60～152nmのライン形状を用いた。高さは220nmである。このパターンの中に、直径数10nm程度の高分子微粒子（集合体）が凝集されている。AFMとしては、先端曲率半径が8nmであり、ばね定数が0.75N/mのものを用いた。図1には探針先端のSEM写真を示す。

ここで、レジストパターン内の高分子集合体の凝集制御の実験手法について述べる。図2にはAFM探針による手法の模式図を示している。まず、レジストパターン全体像を取得する。この場合、パターン内の集合体の分布形態が明



(a) Cantilever tip (b) Apex of conical tip

Fig. 1 Schematic model of cantilever tip and SEM photograph of tip apex.

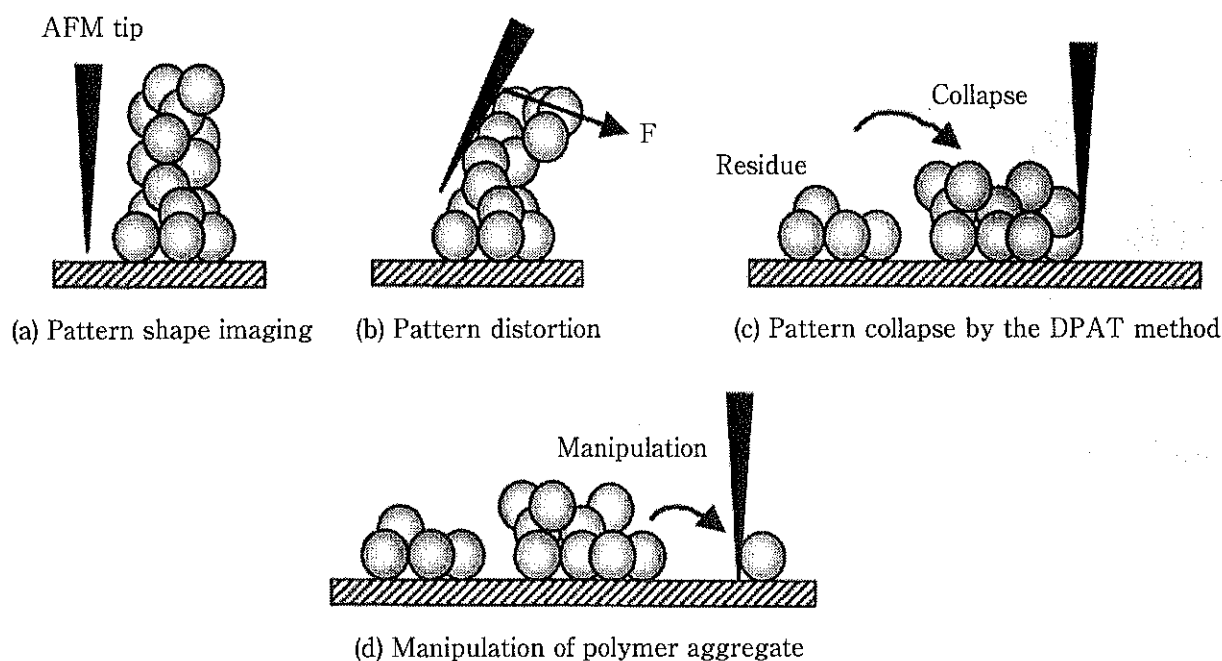


Fig.2 Manipulation of polymer aggregate and pattern collapse by using AFM tip.

確に識別できるようにする。次に、レジストパターンに荷重を加えて倒壊させる。これにより、パターン側面の集合体の凝集形態が解析できる。そして、パターン側面の集合体へ荷重を加える。これにより、任意の位置の集合体をパターンから分離することが可能となる。全体の操作が終えた場合、元のパターン像を取得して、集合体の分離を確認する。集合体の分離に要する荷重は、探針が取り付けられているカンチレバーの変位とばね定数との積で求めることができる。検出感度として $1\mu\text{N}$ 以下の高い感度を有している。

また、これら微小な集合体の凝集特性を解析するために、有限要素法を用いた応力変形解析を実施した。これにより、加重時の応力集中および凝集破壊状態を定量的に予測することが可能になる。応力は、以下のMisesの応力を用いた。

$$J = 1/6 \cdot \{ (P_1 - P_2)^2 + (P_1 - P_3)^2 + (P_2 - P_3)^2 + 6(S_1^2 + S_2^2 + S_3^2) \}$$

図3には、線幅60nmのレジストパターンの

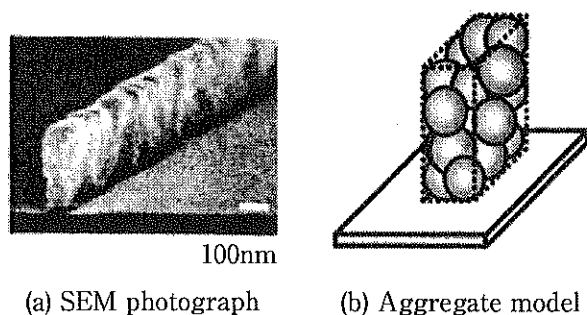


Fig.3 Polymer aggregates condensed in line resist pattern.

SEM写真と模式図を示している。約30nmのサイズの集合体が凝集している様子が確認できる。

図4には、AFMの探針を用いて、レジストパターンを倒壊させて、その側面から集合体をマニピュレーションする様子を示している。これらはAFMによる観察像である。

以上のように、AFMを用いて、レジストパターンから高分子集合体を分離することが可能である。この技術のさらなる高精度化には、高分子集合体の塑性変形などの影響を考慮すること、また、探針と集合体との実際の接触面積の

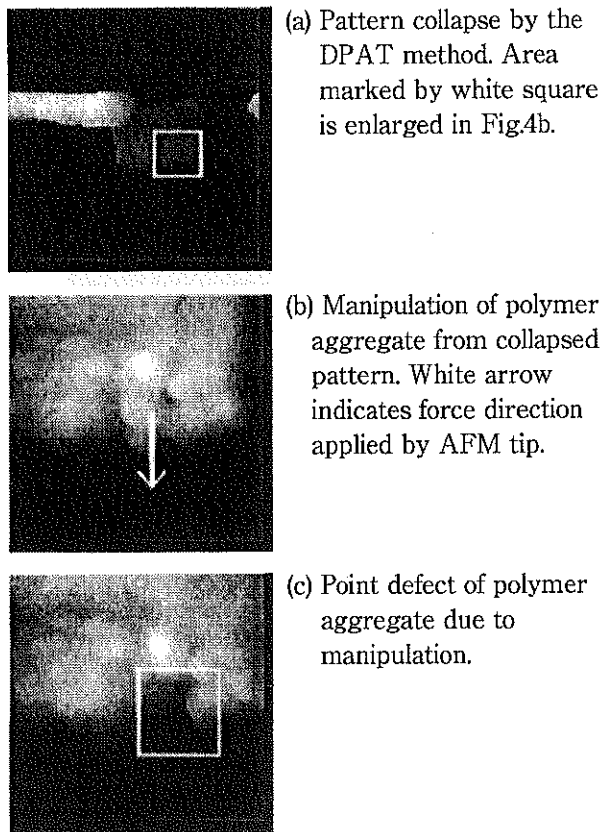


Fig.4 AFM images of manipulation of polymer aggregates from the side of collapsed pattern by using AFM tip.

定量化などが必要となる。この技術は、ナノ微粒子の凝集性制御や次世代の量子効果デバイス、マイクロ・ナノマシン等の開発にも有効である。

今後の研究の見通し

原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた直接加重法により、レジストパターン内に凝集している高分子微粒子の凝集性を解析した。AFMを用いて、レジストパターンから高分子集合体を分離することが可能であることを確認した。この技術のさらなる高精度化には、高分子集合体の塑性変形などの影響を考慮すること、また、探針と集合体との実際の接触面積の定量化などが必要となる。この技術は、ナノ微粒子の凝集性制御や次世代の量子効果デバイス、マイクロ・

ナノマシン等の開発にも有効である。

本助成金による主な発表論文・著者名

- (1) Akira Kawai, Collapse Behavior of Micro Resist Pattern Analyzed by Tip Indentation Method with Atomic Force Microscope, J. Vac. Sci & Tech. B17, 1090-1093 (1999).
- (2) Akira Kawai, Collapse Behavior of Organic Dot-Pattern Analyzed by the Tip Indentation Methods, J. Adhesion Soc. Japan, 36, 23-27 (2000).
- (3) Akira Kawai, Yoshihisa Kaneko, Analysis of Resist Pattern Collapse by Direct Peeling Method with Atomic Force Microscope Tip, Jpn. J. Appl. Phys., 39, 1426-1429 (2000).
- (4) 河合晃、固体表面での微細探針の吸着力解析、日本接着学会誌, 36, 131-135 (2000).
- (5) 河合晃、マイカへき開表面での微細探針の磨耗に伴う吸着力変化、日本接着学会誌, 36, 172-175 (2000).
- (6) 河合晃、堀口博司、原子間力顕微鏡を用いた微細探針と無機固体表面間のHamaker定数解析、日本接着学会誌, 37, 146-149 (2001).
- (7) Akira Kawai, Norio Moriike, Analysis of Pattern Collapse of ArF Excimer Laser Resist by Direct Peeling Method with Atomic Force Microscope Tip, Microelectronic Engineering, 57-58, pp.683-692 (2001).
- (8) 原 朋敬、小泉延恵、河合晃、Glass/レジスト/Cu/Al/Glass 多層構造の破壊特性解析、日本接着学会誌, 37, p303 (2001).
- (9) 原子間力顕微鏡(AFM)を用いた線幅 60nm のラインレジストパターンの弾性解析、日本接着学会誌, 37,p353 (2001).
- (10) A. Kawai, Y.Kaneko, Estimation of Young's Modulus of resist pattern by using atomic force microscope, J. Photopolymer Sci.& Technol.,14, p731 (2001).
- (11) Akira Kawai, Takato Abe, Analysis of pattern collapse of electron beam resist pattern ranging from 60 to 152nm width with atomic force microscope, J. Adhesion Soc. Japan, 38,16(2001).
- (12) 河合晃、探針の吸着力測定による水蒸気の凝縮性解析、日本接着学会誌, 38,p50 (2002).
- (13) A. Kawai, D. Inoue, Van der Waals interaction between polymer aggregates and substrate surface analyzed by atomic force microscope(AFM), J. Photopolymer Sci. & Technol.,15,p127 (2002).

気相酸化法による酸化アンチモン粉体の形態制御

Morphology Control of Antimony Trioxide in Gas Phase Oxidation Method

00108

代表研究者 東北大学 多元物質科学研究所 教授 中村 崇 Takashi Nakamura
共同研究者 東北大学 多元物質科学研究所 助手 柴田悦郎 Esturou Sibata

Antimony trioxide powders were prepared under various conditions by gas phase oxidation method. A new apparatus for this experiment was developed to investigate the morphology of antimony trioxide powder. Especially effects of gas atmosphere, temperature profile during cooling and gas flow rate on the morphology were focused.

Three types antimony trioxide crystal structures (amorphous, cubic structure and orthorhombic structure) were obtained in the present conditions. And two types morphology were found even in the cubic structure. One is octahedral and the other is spherical shape apparently. Mean diameters of oxide powders decreased with increasing Ar flow rate in both experiments in which metallic antimony and antimony trioxide were used as a antimony source. On the other hand, mean diameters of those increased with in increasing air flow rate. It was due to oxidation heat when using air.

Amorphous oxides were obtained when the vaporization and deposition temperatures were relatively low, on the other hand octahedral cubic oxides were observed when vaporization and deposition temperatures were high from both metallic antimony and antimony oxide as an antimony source.

Needle like antimony trioxide (orthorhombic structure) was found when vaporization temperature was over 800℃ and deposition temperature was over 300℃. This means that orthorhombic structure is stable at high temperature and has strong anisotropy tendency during deposition.

研究目的

酸化アンチモンはプラスチックの難燃助剤やガラスの気泡清浄材、塗料、顔料、ならびに高分子合成触媒として利用されている。中でも高分子合成触媒として用いられている酸化アンチモンは、結晶構造はもちろん粒形や粒径等粉体としての特性も非常に重要とされ、厳しく管理されている。

現在酸化アンチモンの製造は金属アンチモンの気相酸化法での製造が主体であるが、その製造条件は経験的なノウハウが主体であり、酸化アンチモン粉体の物理性状に及ぼす酸化条件やその後の冷却条件の影響は十分に把握されていない。したがって得られる酸化アンチモンの形態や粒度に大きな分布があり、その後節分け処理が必要となっている。その結果製品歩留まりの低下を招き、生産性の低下の原因となっている。

る。

本研究では金属アンチモンを揮発、種々の条件で酸化、冷却後生成した酸化アンチモンを捕集し、生成した酸化アンチモンの結晶構造、粒形、粒径を調べ、酸化、冷却条件がそれらの特性に及ぼす影響を系統的に調べた。これにより高性能の酸化アンチモン粉体の効率より製造条件の方向性を明確にすることが可能となる。

また本研究は単に酸化アンチモンに限らず、気相酸化法で製造している他の酸化物粉体、たとえばZnO粉体製造の基礎研究としても重要な意味を持つ。

期待される成果として下記の項目が挙げられる。

- (1) 酸化ガスの酸素濃度と酸化アンチモンの結晶構造の関係の明確化
- (2) 酸化条件と酸化アンチモン粉体の形状（粒形、粒径）の明確化

研究内容及び成果

1. 緒言

アンチモン酸化物には三酸化アンチモン(Sb_2O_3)の他、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 形態のものが知られている。これら酸化物は、主に自動車・OA・家電製品・建材関係・各種プラスチック製品の難燃化剤として使用されている。実際には難燃助剤として塩素系・臭素系・燐系の難燃剤と併用することにより難燃効果を高め、難燃剤の使用量を減ずる役目を果している。また他には、ポリエステル重合触媒や顔料・ペイント等の色の持続性を高めるため、耐水性をよくするために使用されている。使用される粒径については平均粒度 $6\sim 7\mu\text{m}$ のものが「隠ぺい力」が極端に小さく、樹脂の透明化、耐熱、耐火水分解に役立ち、粗大粒子タイプの難燃用透明化剤として用いられている。また、平均粒度

$0.5\mu\text{m}$ のものは合成樹脂、紙、塗料、ゴム等の難燃助剤として、また、平均粒度 $0.3\mu\text{m}$ のものは Sb_2O_3 としての最大の「隠ぺい力」を有し、樹脂の機械的特性を損なわず、各種難燃助剤の他、白色顔料に使用される。他に平均粒度 $0.02\mu\text{m}$ の超微粒子も開発されている。これら酸化物は、昇華しやすいことから硫化鉍の焙焼によって製造することができ、大部分が乾式法から得られている。

そこで本実験では、易揮発性を利用し、金属アンチモン及び三酸化アンチモンについて、基板の温度及び揮発温度、ガス雰囲気の種類を変化させて、得られる粒子形状や粒径について検討を行った。

2. 実験装置及び実験方法

2.1 実験装置

実験に使用した装置を図1、に示す。

2.2 実験方法

直径5mmの石英棒を厚さ2.5mmに切断し、エメリー紙で1500番まで研磨したものを揮発した酸化アンチモンを付着させる基板として使用した。まず図1に示すように熱電対が基板に接するようにセットし、アルミナルツボに金属アンチモン又は三酸化アンチモンを量りとり、カオリンで堅めたニクロム線ヒーターの中央に位置するように熱電対で支えた。Ar又はAirを図1中の5より所定量吹き込み、石英管の丈夫より吸引しながら炉の温度を上昇させ、基板を凝固温度に設定した。その後ニクロム線ヒーターでアルミナルツボを加熱し揮発温度に設定した後、10分間保持を行い、基板上にアンチモン酸化物粒子を得た。

3. 酸化アンチモン生成に関する基本的検討

本実験では酸化アンチモンの中でも実用上重

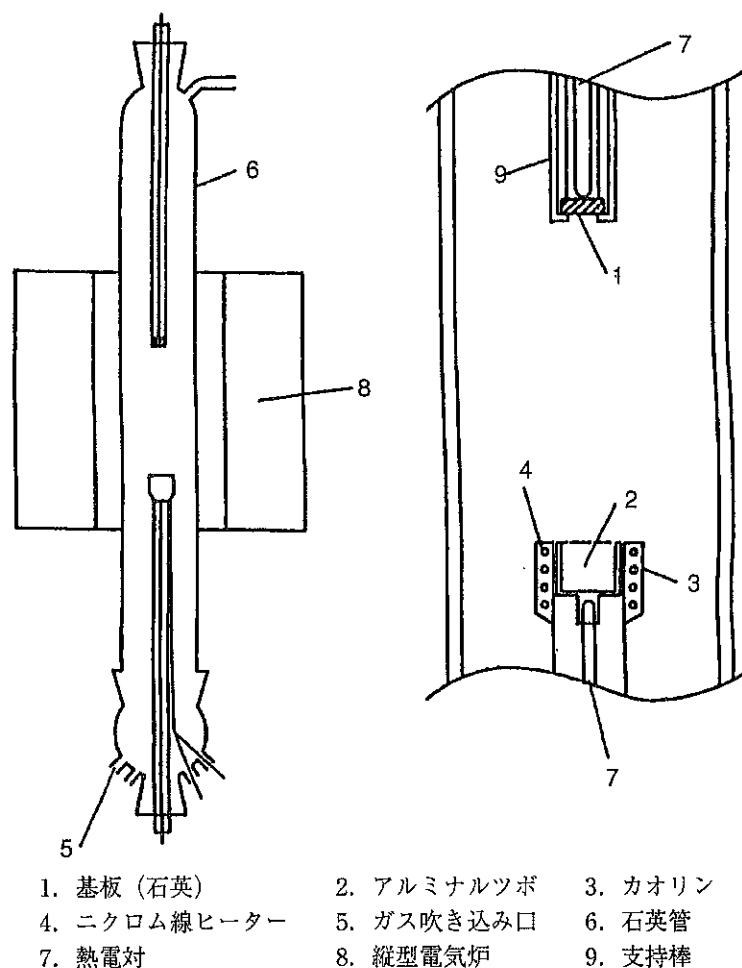
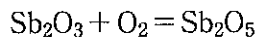


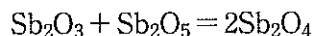
図1 実験装置概略図

要な Sb_2O_3 の製造を目的とした。そこで、本実験中で他の酸化アンチモンである、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、の生成についてあらかじめ検討した。

まず、本実験中において次の反応が考えられる。



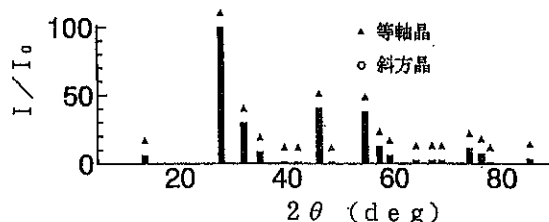
この反応の ΔG 実験条件の範囲を算出すると $\Delta G < 0$ となり、 Sb_2O_5 が生成することになる。ただし、文献によると空気が十分にある中では Sb_2O_3 は Sb_2O_5 になるが、次の式に示すように Sb_2O_5 は Sb_2O_3 が存在する限り Sb_2O_3 と反応して、 Sb_2O_4 を生成する。



ここで、 Sb_2O_4 は不揮発性であるので、ルツボの中に残るために、本実験の条件では揮発分

はすべて Sb_2O_3 と考えられる。

予備実験として金属アンチモン及び三酸化アンチモンを 800°C で揮発、 400°C で凝集し、ガス及びガス流量を変化させて得られた酸化アンチモンをEPMAにかけることを試みた。詳細は結果の章で述べるが、得られた酸化アンチモンはX線回析よりすべて三酸化アンチモンであることが分かった。従って、以後この実験方法で実験を行った。

図2 Sb_2O_3 試料のX線回析

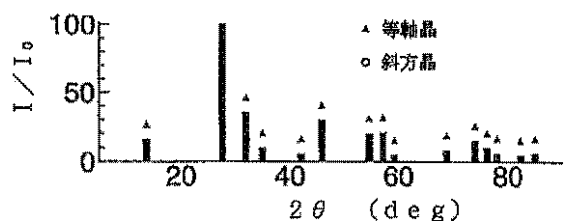
参考のために実験に用いた Sb_2O_3 の試薬のX線回析を解析した結果を図2に示す。すべて等軸晶の三酸化アンチモンであった。

4. 実験結果

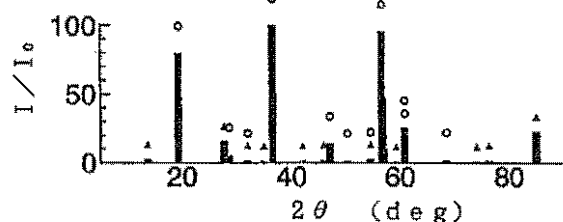
まず条件として、原料と金属アンチモン、三酸化アンチモンとして揮発温度は 800°C 一定、凝集温度も 400°C 一定として大気とAr雰囲気で行った。実験によって得られた酸化アンチモンを解析した結果を図3～6に示す。またこのとき得られた酸化アンチモンのSEM写

真を写真1～4に示す。

この解析結果を見ると、基板、管壁についた酸化アンチモンは結晶形は異なるがすべて Sb_2O_3 であることが分かる。いずれの条件でも基板に付着した Sb_2O_3 のほとんどが八面体をした等軸晶であり、管壁についたものは等軸晶と針状の斜方晶が入り混じっていた。この結果は、凝集温度が高いと等軸晶が析出し、急冷されると針方晶の三酸化アンチモンが生成することを示している。

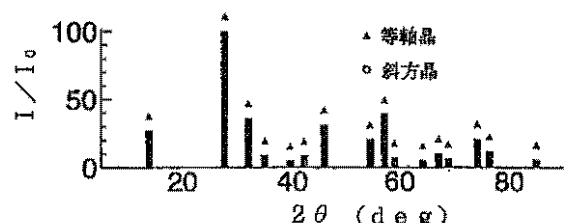


(a) 基板についたもの

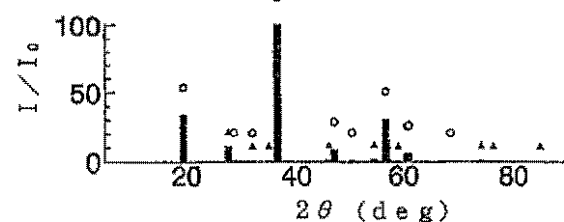


(b) 管壁についたもの

図3 M. Sb 800°C – 400°C Air(0)の条件でのX線回析

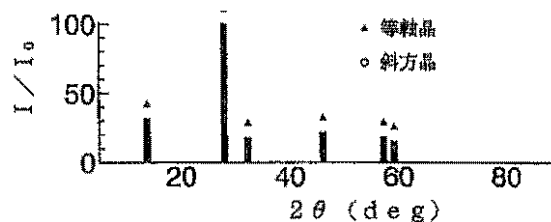


(a) 基板についたもの

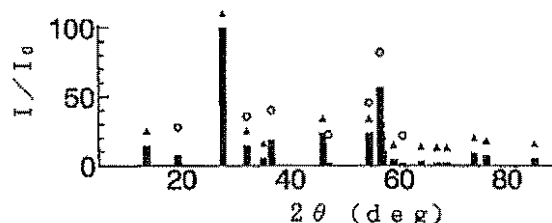


(b) 管壁についたもの

図4 Sb 800°C – 400°C Air(0)の条件でのX線回析

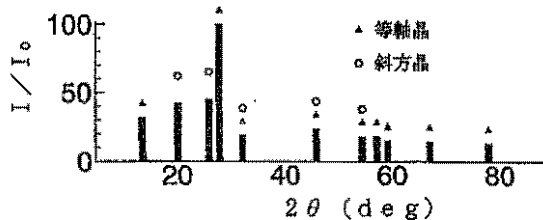


(a) 基板についたもの

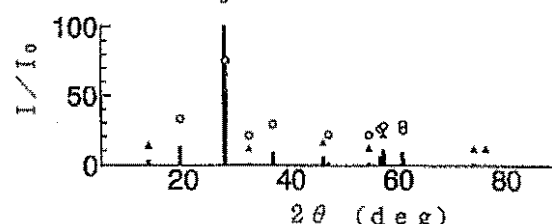


(b) 管壁についたもの

図5 M. Sb 800°C – 400°C Ar(50cc/min)の条件でのX線回析



(a) 基板についたもの



(b) 管壁についたもの

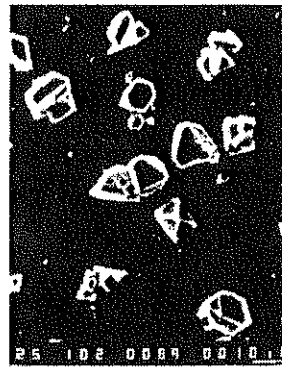
図6 Sb 2O_3 800°C – 400°C Ar(50cc/min)の条件でのX線回析



(a) 基板



(b) 管壁

写真1 金属Sb、800揮発-400凝集、大気中
(流量ゼロ)


(a) 基板



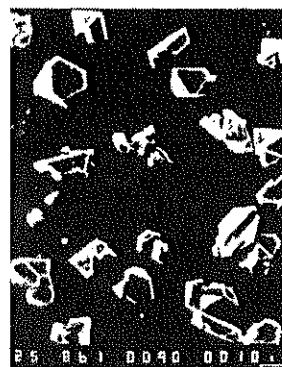
(b) 管壁

写真3 金属Sb、800揮発-400凝集、Ar中
(流量50cc/min)

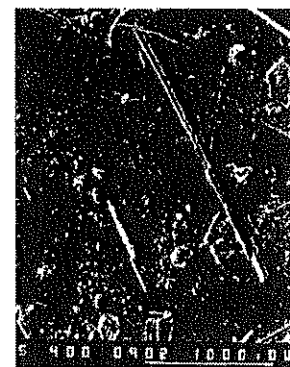

(a) 基板



(b) 管壁

写真2 Sb_2O_3 、800揮発-400凝集、大気中
(流量ゼロ)


(a) 基板



(b) 管壁

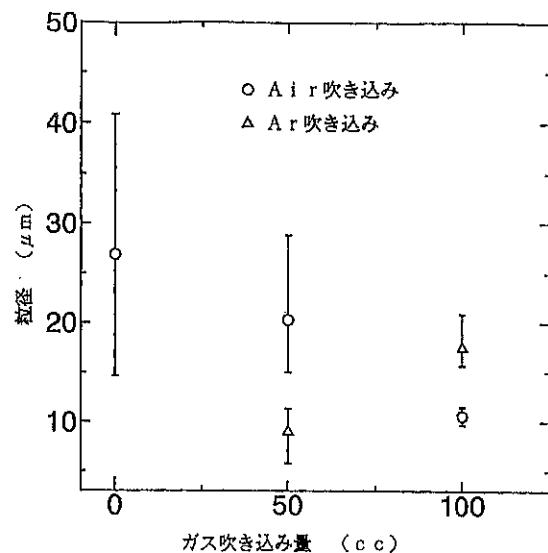
写真4 Sb_2O_3 、800揮発-400凝集、Ar中
(流量50cc/min)

4.1 石英管中に吹き込むガス流量と粒径について

金属アンチモンを800℃で揮発し、400℃で凝集したときに石英管下部よりAirまたはArを吹き込んで得られた結晶の粒径についての結果を図7に示す。三酸化アンチモンを800℃で揮発し、400℃で凝集したときに石英管下部よりAirまたはArを吹き込んで得られた結晶の粒径についての結果を図8に示す。

この結果より、金属アンチモン、三酸化アンチモンのいずれの場合もAirを吹き込んだときには流量が多くなるにつれ、粒径にばらつきはあるが、平均粒径は小さくなる。一方、Arを吹き込んだ場合には流量が多くなると平均粒径は大きくなる。これはAirの場合流量が多いと酸化反応が瞬時に起こり、酸化アンチモンのガ

スが基板に凝縮し、そのために粒径が小さくなり、少ないと酸化が遅れ、凝縮した三酸化アンチモン界面で酸化と凝縮が起こり、三酸化アン


図7 M. Sb揮発におけるガス流量と粒径の
関係 (揮発温度800℃、凝固温度400℃)

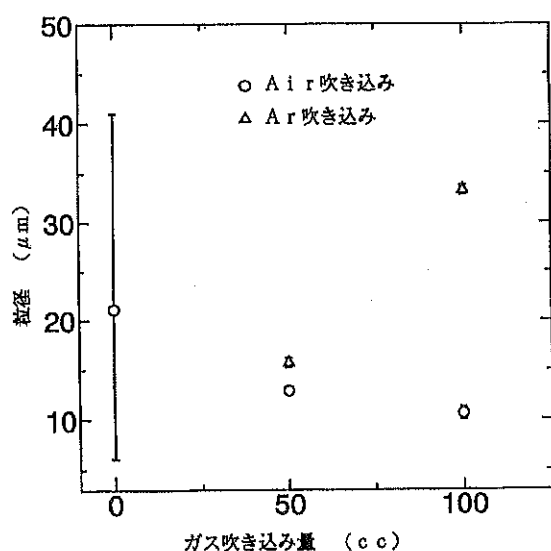


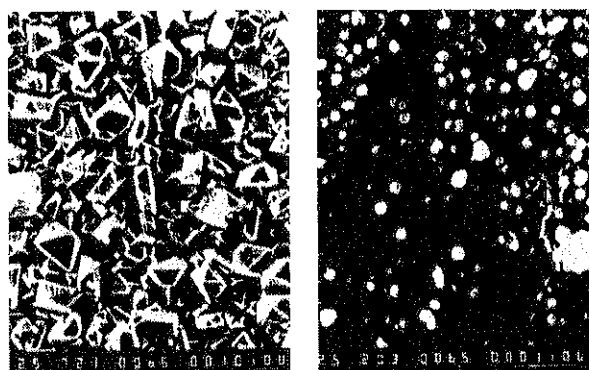
図8 Sb_2O_3 揮発におけるガス流量と粒径の関係（揮発温度800℃、凝固温度400℃）

チモンとして成長するためにこのような結果が得られたものと考えられる。また、Arを吹き込んだ場合には精製Arではないので、酸化は起こるが、酸化が遅れるため酸化凝縮が基板上で生ずるため、流量の多い場合に粒径が大きくなる現象が見られたと推定される。また、図7より、両方の試料共にガス流量が多くなる程、粒径のばらつきが小さくなっていることが分かる。これは、流量が多くなると、酸素が均一に凝縮され、平均的に結晶が成長するのではないかと考えられる。

4.2 金属アンチモン及び三酸化アンチモンをAir気圏、Ar気圏で揮発・凝集した場合の温度、ガス流量と形状の関係について

4.1の結果も含め、雰囲気（Air, Ar）、揮発、凝集温度、ガス流量の三酸化アンチモン粒子形状に及ぼす影響を調べた。紙面の都合で写真は一例のみとし、まとめた結果のみを示す。

Sb_2O_3 を800℃、Air中で揮発させ350℃で凝集させ、得られた酸化アンチモンの写真を写真5に示す。この場合はいずれも等軸晶であるが、基板中心に八面体、外側に球状のものが得られた。



(a) 中心部 (b) 端部

写真5 Sb_2O_3 を800℃空气中で揮発し、350℃で基板に凝集した三酸化アンチモン

今回の実験の全てのデータをまとめ、下記に示す。

Air吹き込みによる金属アンチモン揮発における揮発温度・凝固温度・流量と形状の関係を図9に、Ar吹き込みによる金属アンチモン揮発における揮発温度・凝固温度・流量と形状の関係を図10に示す。また、Air吹き込みによる三酸化アンチモン揮発における揮発温度・凝固温度・流量と形状の関係を図11に、Ar吹き込みによる三酸化アンチモン揮発における揮発温度・凝固温度・流量と形状の関係を図12に示す。

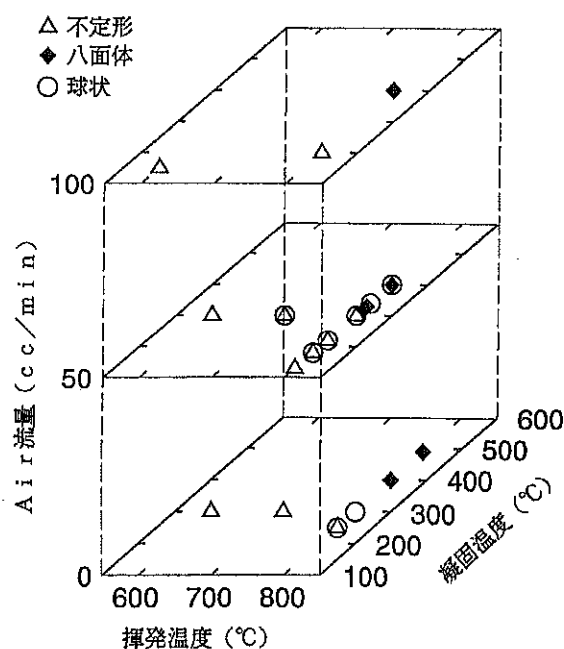


図9 金属Sb揮発における、揮発温度、凝固温度及びAir流量の関係

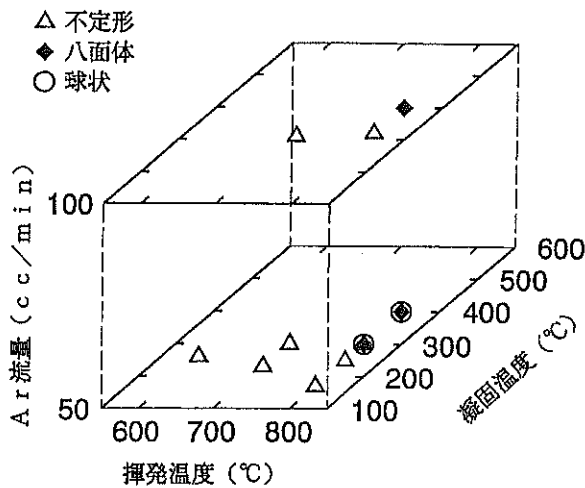


図10 金属Sb揮発における、揮発温度、凝固温度及びAir流量の関係

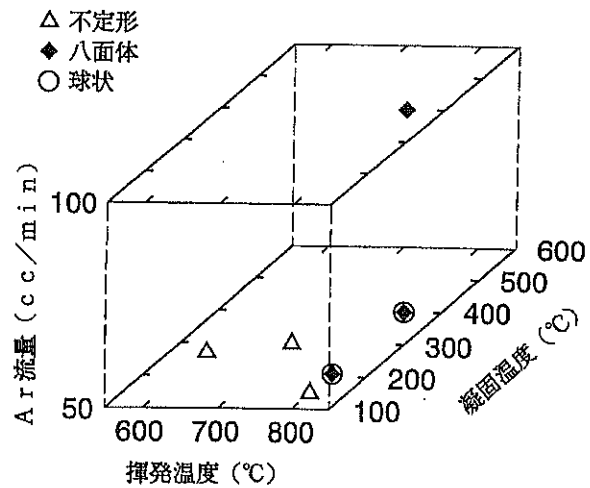


図12 Sb_2O_3 揮発における、揮発温度、凝固温度及びAir流量の関係

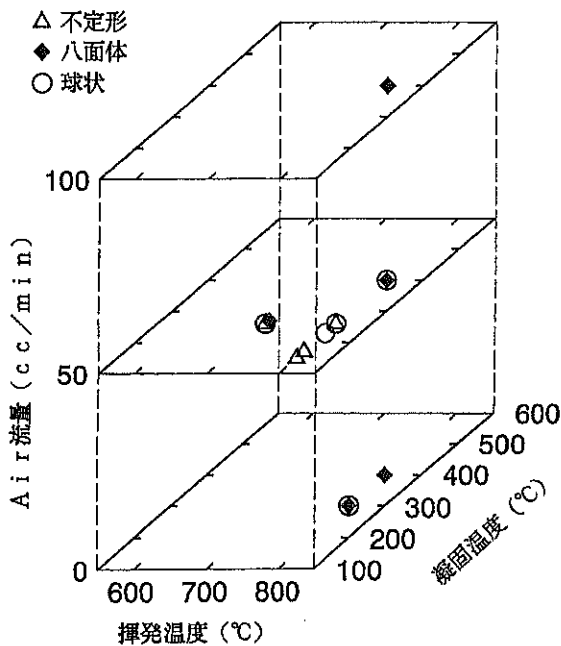


図11 Sb_2O_3 揮発における、揮発温度、凝固温度及びAir流量の関係

す。

これらの結果より揮発温度、凝固温度が共に低いときには不定形が現れ、揮発温度が高い場合には八面体の結晶が現れることがわかる。また、球状に関してはガス流量に依存すると思われる。

これらの実験では揮発温度800℃以上、凝固温度300℃以上のときに、数十 μm ～数百 μm の針状の結晶が管壁に付着していることがあつ

た。

針状晶はAir気圏、Ar気圏共に現れたが、Air気圏で流量が少ないときに特に大きな結晶(5mm～7mm)が見られた。またこのとき基板には、粒径の大きな八面体の結晶が、主体となって見られた。

このことから、針状の針方晶は基板温度が低く、飽和温度が大きい時に生成しやすく、一度核生成が行われると、そこを核として針状に成長すると思われる。ある方向に成長すると針状になると推定できる。

5. 結言

- (1) 金属アンチモン、三酸化アンチモンのいずれの場合もAirを吹き込んで揮発したときには流量が多くなるにつれ、平均粒径は小さくなる。
- (2) アンチモン、三酸化アンチモンのいずれの場合もArを吹き込んで揮発した時には流量が多くなると平均粒径はおおきくなる。
- (3) 金属アンチモン、三酸化アンチモンを揮発したときにはガス流量が多くなる程、結晶粒径のばらつきが小さくなる。
- (4) 金属アンチモン、三酸化アンチモンをAir・Ar気圏で揮発した場合、揮発温度、

凝固温度が共に低いときには不定形が現れ、揮発温度が高い場合には八面体の結晶が現れる。

- (5) 揮発温度800℃以上、凝固温度300℃以上の場合、数十 μm ～数百 μm の針状の結晶が現れる。
- (6) Ar雰囲気中で金属アンチモンを揮発した場合、八面体はAir流量が多いとき、球状結晶はAir流量が少ないときに現れ、また、凝固温度が低いときには、球状、不定形が現れる。

今後の研究の見通し

本研究で行った実験は、装置の気相中の温度制御が困難であったため、十分に定量的な考察ができにくかった。特に当初計画では可能としていた蒸発してから凝集するまでの経路の温度勾配が正確に実測できなかったことが問題であった。

以上の点を考慮した新しい実験装置を考案し、検討を続ける予定である。

本助成金による主な発表論文・著者名

現在、資源と素材に同一課題名で論文投稿の準備中、ならびにこの後継続して実験を行い、Material Transに投稿予定。

ガストンネル型プラズマ反応溶射による チタン粉体を用いたTiN厚膜の作製

Formation of TiN Coatings by Gas Tunnel Type High Energy Plasma Reactive Spraying

00109

代表研究者 大阪大学・接合科学研究所・助教授 小林 明 Akira Kobayashi

TiN coating and film that have excellent properties, have been already used in the various field of industry. But TiN film has problems in the formation process: i.e., low deposition rate and poor thickness of the film. In order to solve these problems and to obtain much thicker titanium nitride (TiN) coating speedy, TiN coatings were formed by means of a reactive spraying by using the gas tunnel type plasma jet. In this study, the fundamental characteristics of this method were investigated by measuring the properties of the titanium nitride (TiN) coatings formed on the traverse stainless steel substrate. Consequently, TiN coatings of $150\mu\text{m}$ thickness were obtained at $P=25\text{kW}$, $t=5\text{s}$, and the characteristics were discussed.

研究目的

地球環境保護、エネルギー有効利用の立場から特殊環境下で使用する材料の開発に21世紀の明暗が掛かっており、このような新材料の創出は従来の手法では達成が困難である。しかし、エネルギー・環境、宇宙・航空など先端分野においては、特殊環境に耐えうる高機能耐環境エネルギー材料の創製が期待されている。例えば、発電用ガスタービンなど高エネルギー環境下において使用する材料については、熱機関のエネルギー効率をあげるため、その耐熱性、耐食性の向上が求められている。現在のガスタービン用材料では 1300°C での使用が限界でその耐熱性能の改善、新しい耐熱材料の開発が課題となっている。

ところで、チタン材料は比強度が高く、その高機能化によって耐環境エネルギー材料として有望である。著者によるこれまでの研究では、Ti材料の表面窒化によりTiN膜を形成して

きたが、膜厚が $10\mu\text{m}$ と薄く、また基板がTiに限定されるため、エネルギー材料としての適用範囲が限られていた。

これに対して、ガストンネル型プラズマ反応溶射法を用いて、チタン材料を含む各種の基材上に、溶射したチタン粉末とプラズマ中のNとの反応により窒化チタン (TiN) 膜を形成させることができる。本研究では、まずガストンネル型プラズマ反応溶射により、種々の実験条件でTiN膜を作製してその皮膜品質を評価する。次に高性能TiN膜の効果的な(短時間・高品質)作製法を確立し、皮膜中の気孔を制御し、高温耐食性を向上させ高機能の耐環境エネルギー材料として実用化のための基礎研究を行う。具体的目標としては、

- 1) 品質の向上 (TiN純度を上げる、膜中のクラックを抑制するなど)
- 2) 高機能化 (耐熱性、耐摩耗性、耐食性、及び傾斜機能化)
- 3) コストの低減 (プロセスを簡便化する作製

速度を上げるなど)
である。

研究成果

本研究では、新開発のガストンネル型プラズマ反応溶射法による高機能耐環境エネルギー材料の高速形成についての基礎的研究を行った。特に、TiN反応溶射膜の作製プロセス特性を解明すると同時に、高機能セラミックス複合皮膜の効果的な（短時間・高品質）作製を目指し、以下の結果を得た。

1. Introduction

Titanium nitride (TiN) has good corrosion resistance, heat resistance, and wear resistance property [1]. TiN films have been already used in the various field of industry. But, many of the methods usually used to produce TiN film have problems in the formation process: i.e., low deposition rate and poor thickness of the film [2]. Therefore the high cost of TiN material prevents the further application in the industry.

Then in order to solve these problems, the gas tunnel type plasma jet was applied to the surface nitridation of titanium. As a typical example of titanium nitride (TiN) films, the film for which the thickness was $10\ \mu\text{m}$ and the Vickers hardness on the surface of the TiN film was $H_v=2000$, was obtained in a short time of $t=10\ \text{s}$ at $P=29\ \text{kW}$, $L=90\ \text{mm}$ [3,4]. This investigation pursued the possibility of the speedy formation of a high functionally thick TiN film.

By the way, the gas tunnel type plasma jet [5-7], whose electrical potential gradient is 40V/cm , has high temperature and high

energy density. Also it has high thermal density of 80%. Those are superior to the properties of other conventional type plasma jets [8]. Therefore this plasma has a great advantage of various applications to thermal processing. For example, regarding thermal spraying with ceramics, high quality coatings, which are much denser and harder than that of the conventional one were obtained by the gas tunnel type plasma spraying [9,10]. Especially, the alumina coatings produced had a Vickers hardness of $H_v=1200-1600$ [11].

Following the above studies, in order to obtain much thicker coating speedy, the gas tunnel-type plasma reactive spraying was developed as a new method by the author. A thick TiN coating of more than $100\ \mu\text{m}$ was formed with this plasma reactive spraying [12].

In this study, TiN coatings were formed on the traverse substrate by means of this gas tunnel type plasma reactive spraying in a short time of about ten seconds. And, the fundamental characteristics of this method were investigated by measuring TiN thickness and Vickers hardness as the mechanical property of the titanium nitride (TiN) coatings.

Also, the structure of an obtained TiN coating was investigated by X-ray diffraction, and the degree of nitride formation (TiN ratio) on the surface was examined. From the results, the effect of spraying conditions on the properties of TiN coatings was discussed.

2. Experimental

Figure 1 shows a block diagram of the gas tunnel type plasma reactive spraying torch for producing the TiN coatings. The gas

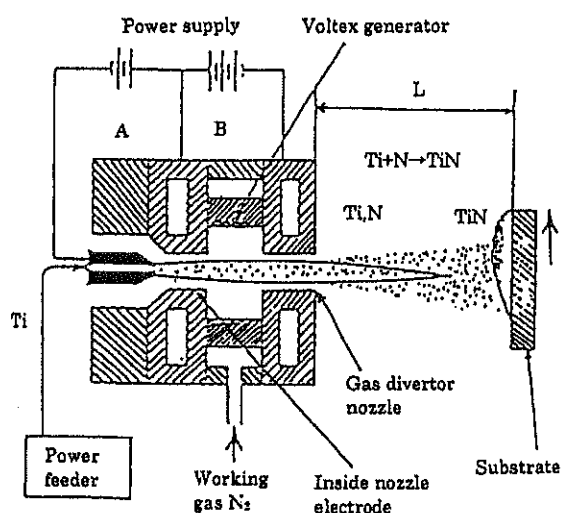


Fig. 1 Gas tunnel type plasma reactive spraying torch for the TiN coatings.

tunnel type plasma jet torch was described in detail in previous studies^[1-3]. The torch whose diameter of gas diverter nozzle was 20 mm was used in this study.

Reactive spraying of titanium materials was carried out under atmospheric pressure in the spraying chamber (600 mm diameter). For the experiment, nitrogen (N_2) was used as working gas of gas tunnel type plasma jet. The torch was located at the center of the sidewall of the cylindrical chamber. The Ti powder was fed into the gas tunnel plasma jet at exit of gas diverter nozzle, instead of from center hole of cathode nozzle in the case of plasma spraying of ceramics.

A substrate was located at a certain position; the distance between the torch and the substrate is the spraying distance: L . Then Ti powder was supplied into the plasma flame and was reactive-sprayed on a substrate for the spraying time: t . Ti was nitrided and a TiN coating was formed by traverse of the substrate at speed of v .

The experimental conditions for the surface

nitriding of Ti are shown in Table 1. The working gas, N_2 of industrial use with small amount of argon (Ar), was kept at a constant flow rate, Q , of 170-180 l/min. And the flow rate Q_{en} , of an environmental N_2 gas, surrounding the substrate, was varied between 50-300 l/min. The power input to plasma torch, P was 20-30kW. In this experiment, the spraying distance was kept at $L = 60$ mm.

Ti powder used was Ti: 99.9% and a diameter of 10-40 μ m. Stainless steel plate: commercially used type of SUS304 was used as a substrate in this study. The size of the substrate was 25 mm $\times$ 50 mm large and 5 mm thick. For the spraying time: t , Ti powder was nitrided and a TiN coating was formed by traverse of the substrate at speed of v .

The obtained titanium nitride (TiN) coatings were observed with an optical microscope. The thickness of the TiN coatings was also measured with a micrometer. The structure of the TiN coating was investigated on the surface using the X-ray diffraction method. The source of X-ray was CuK α . The peak intensities of Ti, TiN were measured from the obtained diffraction patterns and the composition of the surface was determined.

The Vickers hardness H_v was measured on

Table 1 Experimental conditions.

Power input:	$P \sim 25$ kW
Working gas (N_2 , Ar)	
flow rate:	$Q \sim 200$ l/min
Environmental gas(N_2)	
flow rate:	$Q_{en} = 50-300$ l/min
Spraying distance:	$L = 60$ mm
Powder feed rate:	$w = 30$ g/min
Traverse speed:	$v = 60 \sim 1400$ cm/min
Traverse number:	$N = 1 \sim 40$
Spraying time:	$t = 2 \sim 11$ s

the surface of the TiN coating formed under the various spraying conditions. The hardness test was also done on the cross section of the TiN coating. The conditions for the measurement of the Vickers hardness were: loading weight 5 g, holding time 25 s, number of measuring points more than 10.

3. Results and Discussion

Characteristic of Titanium Nitride Coating

Figure 2 shows the dependence of thickness of TiN coating on the flow rate of an environmental N₂ gas: Q_{en} . The experimental conditions were $P=25$ kW, $L=60$ mm, and $t=4.8$ s. The traverse speed was $v=100$ cm/min and traverse number was 3 times. The working gas flow rate was a constant value of $Q=180$ l/min.

This result shows that an increase in the gas flow rate Q_{en} causes an increase in TiN coating thickness in case of 100 l/min $< Q_{en} < 200$ l/min. The thickness was $100\mu\text{m}$ at $Q_{en}=100$ l/min, and maximum value of $200\text{--}250\mu\text{m}$ at $Q_{en}=200$ l/min. The surface was gold color.

However, when the Q_{en} was further

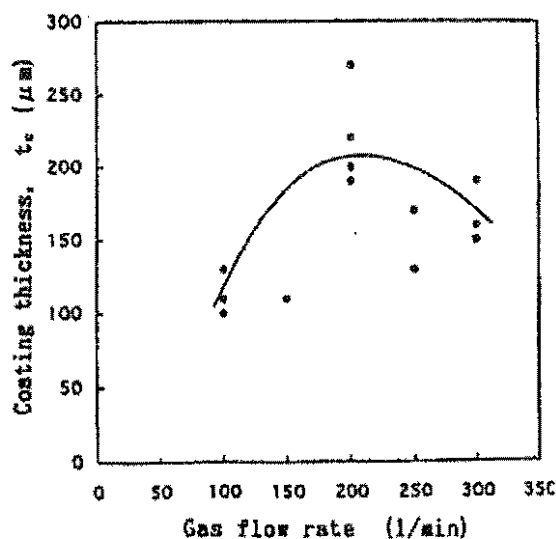


Fig. 2 Dependence of thickness of TiN coating on the flow rate of an environmental N₂ gas.

increased (from 200 l/min to 300 l/min), the TiN thickness became smaller. This reason is thought that the increase in the Q_{en} caused the decrease of substrate temperature as described below.

Figure 3 shows a typical photomicrograph of the cross section of the above TiN coating at $Q_{en}=200$ l/min obtained by an optical microscope. The spraying condition was the same as Fig. 2. In this case, the thickness was more than $150\mu\text{m}$, and the surface color was almost gold color.

Many pores existed in this TiN coating as the normal plasma sprayed ceramic coating. But, the density of this TiN coating was much higher than the case of 100 l/min, also the adhesion between coating and substrate was in a good condition. The maximum value of Vickers hardness of this coating on the cross section was near $H_v = 2000$.

The dependence of Vickers hardness on the cross section of TiN coating on Q_{en} is shown in Fig. 4. These TiN coatings are the same ones as shown in Fig. 2. The deviation among the measured values at each Q_{en} was very large, 50-70%. The reason is that these were formed

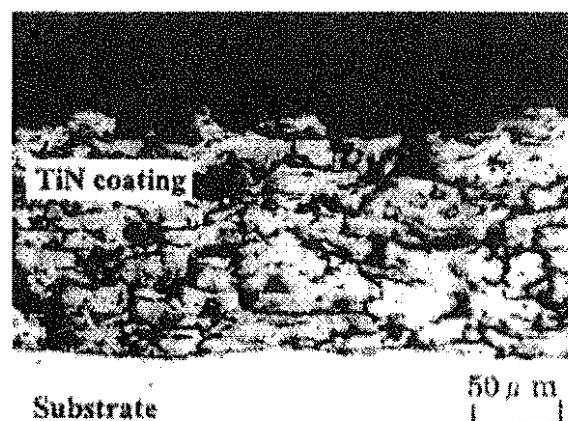


Fig. 3 Photomicrograph of the cross section of the same TiN coating.

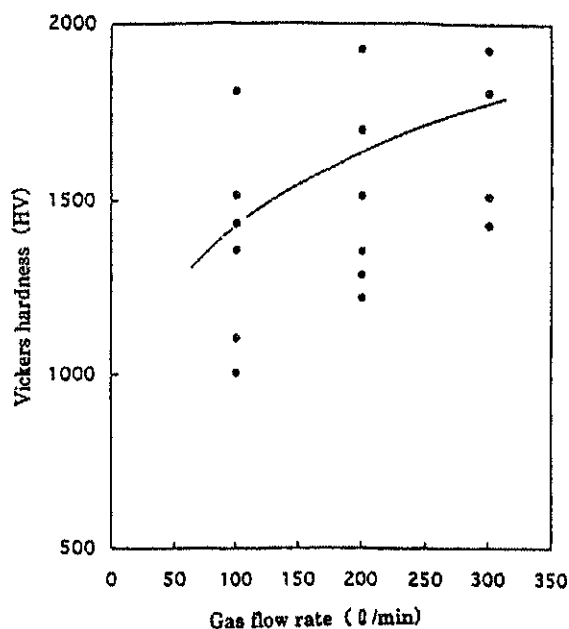


Fig. 4 Dependence of Vickers hardness on the cross section of TiN coating on Q_{en} .

by the spray method and had some pores somewhere. But Vickers hardness of TiN coating increased as the Q_{en} increased.

In the case of 300 l/min, the average of the Vickers hardness was more than $H_v = 1750$; Vickers hardness obtained is lower than its expected value of $H_v = 2000$. The reason is due to the low hardness of Ti remained no reactive phase. But, the maximum value obtained was about $H_v = 2000$ on a certain part of the coating.

Analysis of TiN coating

Figure 5 shows the result of X-ray diffraction on the surface of the TiN coating in the case of $Q_{en} = 200$ l/min. The spraying conditions were the same as in Fig. 2. The conditions were: $P = 25$ kW, $L = 60$ mm, and $t = 4.8$ s. The measurement was carried out at the diffraction angle between 30-50 degree.

Observing these X-ray diffraction pattern, a few strong and sharp TiN peaks appeared, while the Ti peaks' intensity was very small. Also we could not find out the TiO_2 peaks in this pattern.

The X-ray diffraction patterns in the case of changing Q_{en} showed that an increase in the Q_{en} caused an increase in intensity of TiN peaks in case of $100 \text{ l/min} < Q_{en} < 200 \text{ l/min}$. However, when the gas flow rate was further increased (from 200 l/min to 300 l/min), the TiN peaks became a little smaller than that of the maximum value.

Thus the peaks in the pattern at $Q_{en} = 200$ l/min were almost TiN, while Ti peak was small. Therefore, composition of TiN in the coating may be nearly 100%, almost complete TiN coating was formed at $Q_{en} = 200$ l/min.

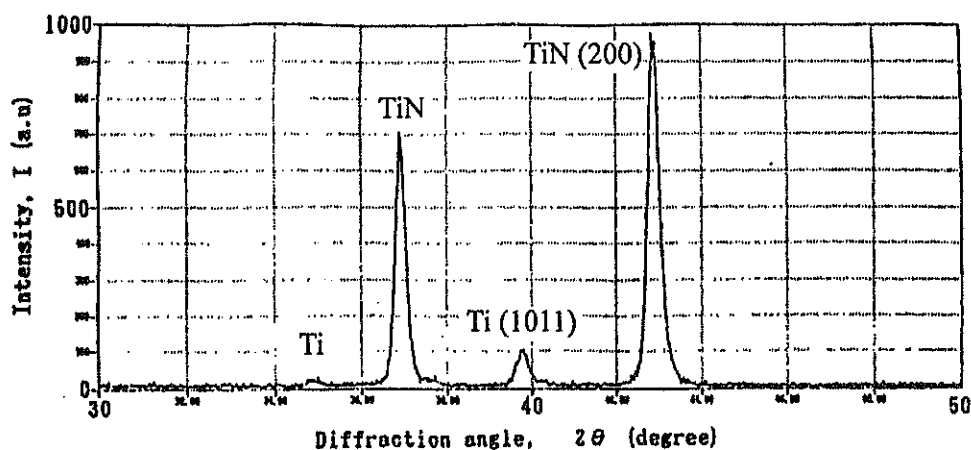


Fig. 5 X-ray diffraction on the surface of the TiN coating. XRD spectrum.

Now, the intensity ratio of TiN (TiN ratio: R) is introduced as the following equation [3].

$$R = I_{\text{TiN}(200)} / (I_{\text{Ti}(1011)} + I_{\text{TiN}(200)}) \times 100(\%) \quad (1)$$

Here, $I_{\text{Ti}(1011)}$, $I_{\text{TiN}(200)}$ respectively indicate the peak intensity of the (1011) plane of Ti phase and that of the (200) plane of TiN phase. The peaks used are indicated in Fig.5.

The relation between the Q_{en} and TiN ratio obtained from the X-ray diffraction patterns of Fig.5 by using the equation (1) was shown in Fig.6.

The TiN ratio was increased as increase in Q_{en} , and was maximum: $R=92\%$ at $Q_{\text{en}}=300$ l/min in this case. This corresponds to the result that the Vickers hardness was increased with the increase in Q_{en} . But in any cases, the TiN ratio was a high value of about 90%.

Figure 6 also shows the results of X-ray Luminescence Analysis. In this case, the ratio of TiN/(TiN+TiO₂) was used. As is shown in this figure, the value of TiN content (mass%) was a similar value of about 90%. The

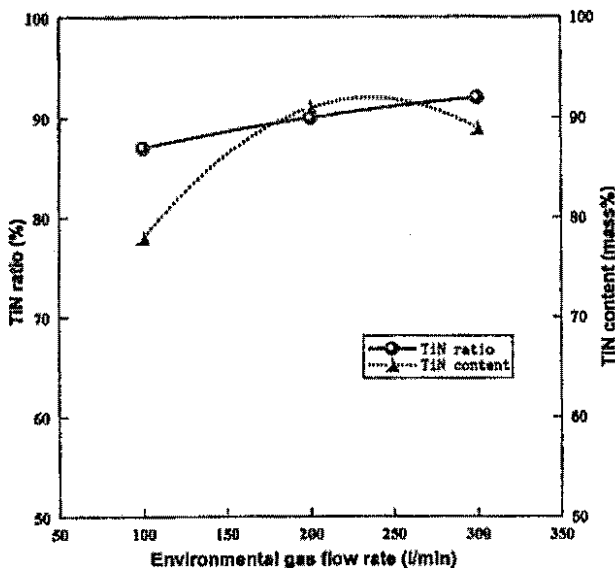


Fig. 6 Dependence of the TiN ratio of TiN coating on Q_{en} .

dependence on Q_{en} corresponds to that of the TiN coating thickness shown in Fig.2. There was also an optimum value of TiN content for the environmental gas flow rate. At the $Q_{\text{en}}=200$ l/min, for which the measured value of TiO₂ content was minimum, TiN content was a maximum value of about 92%.

Effect of temperature of substrate

The temperature of substrate will be most important key for the effective formation of TiN. Then the effect of the temperature on the coating process was considered by measuring the substrate temperature.

Figure 7 shows the dependence of substrate temperature of back surface on the environmental gas flow rate, Q_{en} . The main experimental conditions were: $P = 25$ kW, $L = 60$ mm.

The temperature of the substrate decreased linearly with the increase in the Q_{en} . The temperature was more than $T=800^{\circ}\text{C}$ at $Q_{\text{en}}=100$ l/min. On the other hand, it became a

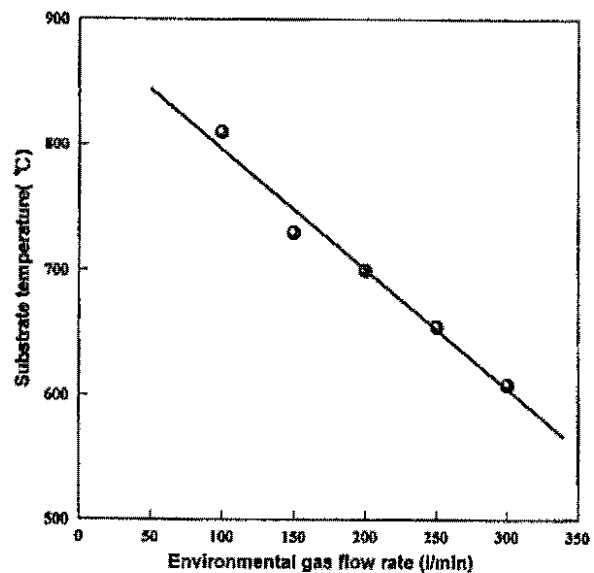


Fig. 7 Dependence of substrate temperature on Q_{en} .

lower value of $T = 600^\circ\text{C}$ at $Q_{\text{en}} = 100$ l/min. This was because the large volume of N_2 gas cooled the substrate temperature down.

As the result, deposition rate was decreased at too much Q_{en} . In this way, the coating thickness was maximum value at a certain flow rate: too high a flow rate of environmental gas will suppress the deposition rate of TiN coating. Also it will suppress the quality of TiN coating because of a low temperature condition. In this study, the optimum value for the environmental gas flow rate was $Q_{\text{en}} = 200$ l/min, for which we obtain the maximum coating thickness and the best coating quality.

As the above results show that there is a set of optimum conditions for the reactive spraying of a Ti powder; it requires a certain spraying time, a proper power input, and a certain flow rate of an environmental gas in order to obtain a complete TiN coating.

Figure 8 shows the relation between the TiN ratio and the Vickers hardness obtained under various conditions listed in Table 1. The

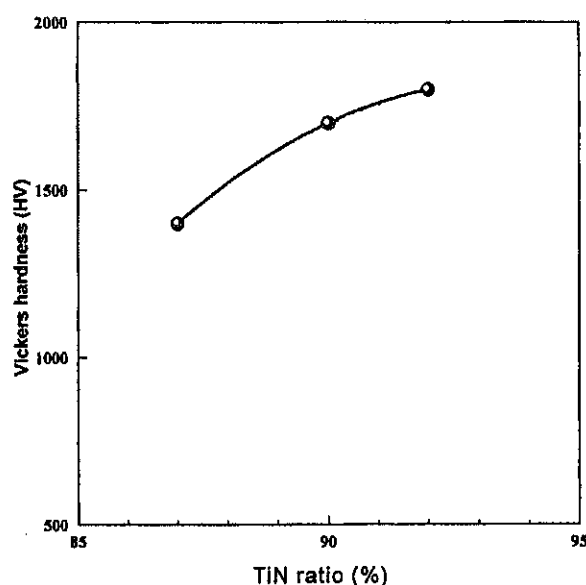


Fig. 8 Relation between the TiN ratio and the Vickers hardness of the TiN coating.

Vickers hardness H_v was increased almost linearly with the increase of the TiN ratio in the experimental range. H_v became the maximum value of the Vickers hardness was $H_v = 1750$ at $R = 92\%$. The Vickers hardness was predicted to be about $H_v = 2000$ when R was more than 95 %, up to 100%.

Thus, the measured values of the Vickers hardness were directly related to the TiN ratio of the produced coatings.

4. Conclusion

The TiN coating was formed using the titanium powder by the gas tunnel type plasma reactive spraying, and the following results were obtained.

- 1) The TiN coating in which the oxidization was much more suppressed could be formed in a short time of about ten seconds. The obtained TiN coating was more than $200\mu\text{m}$ in thickness.
- 2) The structure of the obtained TiN coating was composed of TiN mainly including small ratio of Ti. The TiN coating was formed smoothly on the surface of the coating. The TiN ratio was more than 90 % on the surface of this TiN coating.
- 3) As one typical example of TiN coatings, the coating thickness was $150\mu\text{m}$ and the Vickers hardness was near $H_v = 2000$, was obtained under the following conditions: $P = 25$ kW, $L = 60$ mm, and $t = 5$ s. The TiN ratio was 91 % on the surface of the TiN coating.
- 4) The Vickers hardness of the TiN coating increased as the Q_{en} was increased. But, the Vickers hardness was saturated at more

than $Q_{en} = 200$ l/min. The TiN ratio was also increased as increase in Q_{en} .

研究概要

本研究は、特殊環境に耐えうる高機能耐環境エネルギー材料として、軽く、比強度が高いチタン材料を取り上げ、そのエネルギー・環境、宇宙・航空など先端分野における適用を検討する。金属材料のうち、チタン材料は、高機能材料として有望であるが、TiNなどの化合物になると機能が向上し、より重要性を増す。このTiNについては、現在、アーク、高周波プラズマによるTiN形成が研究されているが、操作が複雑で膜性能にも難がある。またレーザーを用いたTiN膜作製についても、コスト、操作法において問題があり、実用化に至っていない。

このため、簡便で、高性能のプラズマ反応溶射による機能TiN膜作製法が大いに期待されている。反応溶射による膜形成の研究は、世界的にもプラズマ・新材料の新しい分野であり、まだ萌芽的な段階である。このため、今後プラズマ熱源の開発、エレクトロニクス等先端技術分野への適用などを含めた、学術的発展・新しい展開が期待されている。

ところで、ガストンネル型プラズマジェットは、高速渦流による強力なサーマルピンチ効果のため高温・高エネルギーである。また、プラズマパラメータを自由に設定でき、プラズマの出力の制御も容易である。このため、新機能性材料作製のための高エネルギー熱源として非常に優れている。

その応用では、すでにセラミックス溶射への適用において優れた結果を示している。アルミナ、ジルコニアなどの酸化物系セラミックスの溶射皮膜について、軸供給型のガストンネル型プラズマ溶射装置を用いて焼結体に匹敵する高

硬度の機能性膜の作製に成功している。また、Ti材料の表面窒化によるTiN膜の作製についても高速作製が可能になっている。チタン、チタン合金の表面窒化の研究では、表面硬度 $H_v = 2000$ のTiN膜を短時間（10秒程度）に作製する方法をすでに確立している。

また、以上の成果を基に、Ti金属の微粒子を用いた反応溶射による高機能耐環境エネルギー材料の高速形成についての基礎的研究を開始している。本研究では、新しい発想に基づく新機能材料創出を実現するため、ガストンネル型プラズマ反応溶射を用いてTiN厚膜を作製し、その物理的特性を調べることで、ガストンネル型プラズマ反応溶射法の高機能セラミックス膜の高速作製法としての有効性を検討・評価した。

以下に、本研究のガストンネル型プラズマ反応溶射によるTiN厚膜について得られた結果をまとめる。

1. ガストンネル型プラズマ溶射装置により、各種の基材上に窒素ガス雰囲気中でチタン粉末を用いて反応溶射を行い、表面に窒化チタン（TiN）膜を短時間（約10秒）で作製した。
2. この場合、TiN膜の膜厚は $200\mu\text{m}$ で、表面が滑らかで酸化物の非常に少ない高純度（90%以上）の膜が得られた。これは、ガストンネル型プラズマジェットの反応性が強いことを示している。
3. マイクロX線回折により皮膜の構造の特性を明らかにしたが、Ti粒子はほとんどTiNに変換し、膜の表面でTiN比（TiNの割合）は90%以上であった。
4. 典型的な例としては、TiN膜の膜厚が $150\mu\text{m}$ の皮膜の場合、膜断面のビッカース硬さは $H_v = 2000$ に近い値である。このとき、溶射条件は: $P = 25$ kW, $L = 60$ mm, 溶射時間は $t =$

5 sであった。TiN 膜表面のTiN 比は 91 %であった。

5. TiN 膜のビッカース硬さは Q_{en} の増加により上昇するが、 $Q_{en}=200$ l/minのときが極大となる。TiN 比も、は Q_{en} の増加により上昇する。

6. 断面深さ方向の硬度分布は、ほぼ一様であるが、トラバース回数が少ない場合は、トラバース間の境界が認識できる。また、界面の密着強度を調べるための引張試験の結果、平均で70-80kgf/cm²の値を得ている。

7. ガストンネル型プラズマ反応溶射により得たTiN膜の断面組織を電子顕微鏡 (TEM、SEM) などで詳しく組織観察し、気孔 (欠陥)、結晶粒径などを測定した。気孔を含む通常のセラミックスの断面組織と同等であった。

今後の研究の見通し

本研究の展開 (発展性) について

本研究の高エネルギープラズマを用いたガストンネル型プラズマ反応溶射法により作製されたTiN膜は、TiNの持つ機能に加えて膜中の気孔の制御により傾斜機能をもたせることができる。これにより、エネルギー材料としての高機能化が向上し、耐環境高機能材料として宇宙・航空など先端分野への適用の拡大が期待できる。つまり、材料の寿命が延びる。高温での使用が可能。さらに、エネルギー機関の効率が向上するなど、環境・エネルギー問題の解決に寄与するものと思われる。

このため、今後この研究をさらに推進し、非常に効率の良いTiN膜の作製法として確立し、エネルギー材料としてのニーズとのマッチングを図り、数年後の実用化をめざす。

一方、本研究のプラズマ熱源は、セラミック

ス及び金属の微粒子などを軸方向に供給することができるので反応性に極めて優れ、活性度の高いエネルギー源となっている。このため、本研究は、窒化などの表面改質はもとより、セラミックスや金属の微粒子を用いた反応溶射、高融点材料の溶射など新しい、非常に効率の良い (大量かつ高速の) 機能性材料の作製法として展開できる。

References

- [1] H. Kusamichi, *Titanium Metal and its Application* (in Japanese), Tokyo: Nikkan Kogyo Shinbun-sha, 42-45, 1983.
- [2] A. Kobayashi, "New Applied Technology of Plasma Heat Source", *Weld. International*, 4, No.4, 276-282, 1990.
- [3] A. Kobayashi, "Surface Nitridation of Titanium Alloy by Means of Gas Tunnel Type Plasma Jet (in Japanese)", *Applied Plasma Science*, Dec., Vol.3, 25-32, 1995.
- [4] A. Kobayashi, "Surface Nitridation of Titanium Metals by Means of Gas Tunnel Type Plasma Jet", *J.Mater.Eng.& Performance*, 5-3, 373-380, 1996.
- [5] Y. Arata and A. Kobayashi, "Development of Gas Tunnel Type High Power Plasma Jet (in Japanese)", *J.High Temp.Soc.*, 11-3, 124-131, 1985.
- [6] Y. Arata and A. Kobayashi, "Application of gas tunnel to high-energy-density plasma beams", *J.Appl.Phys.*, Vol.59, No.9, (1986), p3038-3044
- [7] Y. Arata, A. Kobayashi and Y. Habara, "Basic Characteristics of Gas Tunnel Type Plasma Jet Torch", *Jpn.J.Appl.Phys.*, 25-11, 1697-1701, 1986.
- [8] M. Okada and Y. Arata, *Plasma Engineering* (in Japanese), Tokyo: Nikkan Kogyo Shinbun-sha, 1965.
- [9] Y. Arata and A. Kobayashi, and Y. Habara, "Ceramic coatings produced by means of a gas tunnel type plasma jet", *J.Appl.Phys.*, 62-12, 4884-4889, 1987.
- [10] Y. Arata and A. Kobayashi, and S. Kurihara, "Effects of Spraying Conditions in Gas Tunnel Type Plasma Spraying (in Japanese)", *J.High Temp.Soc.*, 15-5, 210-216, 1989.

- [11] A. Kobayashi, "Property of an Alumina Coating Sprayed with a Gas Tunnel Plasma Spraying" *Proc.of ITSC.*, 57-62, 1992.
- [12] A. Kobayashi, "Properties of Gas Tunnel Plasma Reactive Spraying" , *Plasma Application & Hybrid functionally Materials*, 7, 103-106, 1997.

本助成金による主な発表論文・著者名

1. A.Kobayashi; Characteristics of TiN Coatings by Gas Tunnel Type Plasma Reactive Spraying
Proc.of 27th IEPC, Pasadena USA (October 2001)

計算機制御粉体加工による金属間化合物の自由造形

Freeform Fabrication of Intermetallics by Computer Aided Powder Metallurgical Process

00110

代表研究者 大阪大学・接合科学研究所・教授 宮本 欽生 Yoshinari Miyamoto

A new freeform fabrication method for intermetallics named Reactive Rapid Prototyping (RRP), which combines combustion synthesis and rapid prototyping, has been developed. Small droplets of molten aluminum ejected on to the nickel powder bed on the moving x-y-z stage form and simultaneously join hot nickel aluminide beads eventually building up the 3D object. The RRP is systematically controlled by computer. The process control was investigated because the formation and joining of beads are influenced by temperature and volume of aluminum droplets, time and space intervals of their ejection, thickness of the nickel powder bed, and reaction control agents. The addition of fine alumina particles to the nickel powder bed effectively controlled the spreading of the bead formation. Joinings between adjacent beads and between layers were successfully performed without cracks and pores. The boundary region between layers was composed of NiAl phase, but the interior in each layer shifted from the stoichiometric composition.

研究目的

金属間化合物、中でもNi-AlやTi-Al系化合物は超合金とは異なる優れた特性を有しているため、新しい構造用材料として期待されてきた。例えばNiAlは、高融点（1638℃）、低密度（ 5.91gcm^{-3} ）、及び高い熱伝導度（ $75\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ）を有し、高温での耐酸化性や耐食性に優れている。^[1] L_{12} 型の Ni_3Al は強度の逆温度依存性という特異な性質を示すことと、大きな組成幅を有し、また多くの第3元素を固溶することから、強度の逆温度依存性の機構や、強度と合金組成の関係に関連した研究が蓄積されている。^[2] このように金属間化合物には優れた特性があるが、成型加工に必要な延性が得られず実用化例は極めて少ないのが現状である。

そこで、本研究では燃焼合成反応を利用し、

金属間化合物を生成しながら3次元構造を作製する、反応性ラピッドプロトタイピング(Reactive Rapid Prototyping, RRP)という新しいプロセスを開発することを目的とする。燃焼合成は、化合物を構成する原料種間の1500℃から3000℃に至る強い発熱反応によって合成反応が自発的に伝播し、化合物が瞬時に生成される化学プロセスをいい、英語ではSelf-Propagating High Temperature Synthesis, 略してはSHS, もしくはCombustion Synthesisと称されている。^[3,4]

研究成果の概要

1. 実験

1.1 反応性ラピッドプロトタイピングの原理

反応性ラピッドプロトタイピングは、燃焼合

成とラピッドプロトタイピングを組み合わせた新たなプロセスで、金属間化合物を微小領域で燃焼合成し、光造形法に代表される三次元CADデータを利用する積層造形原理により、三次元的に自由造形するもので、極めて加工が困難な金属間化合物の複雑形状部品を省エネルギー的に造形しようとするものである。

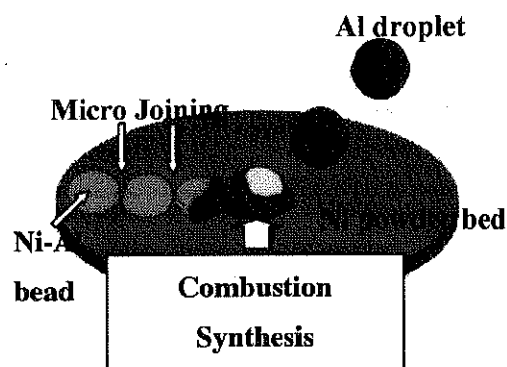


Fig. 1 Schematic of the elemental process of reactive rapid prototyping for NiAl.

反応性ラピッドプロトタイピングの概念をNiAlを例としてFig.1に示す。微小Al液滴をNi粉末ベッド上に適下すると、局所的に燃焼合成反応が励起し、NiAl系化合物の微小ビードが形成される。さらにAl液滴を隣に適下すると新たにNiAl系化合物が合成されると同時に、1650℃以上の反応熱によって直前に形成されたNiAlビードとのマイクロ接合が起きる。^[5] この作業をコンピュータ制御によって繰り返すことにより2次元形状を作製する。その後、新たなNi粉末層を敷き、第2層目の2次元形状を作製し、逐次積層していくことで三次元構造が造形される。^[6]

1.2 装置

Fig.2に試作した反応性ラピッドプロトタイピング装置の概略図を示す。Alはノズルを兼ねた黒鉛製するつばに入れ、電気炉によりAlの融点660℃以上に加熱される。溶融したAlが酸

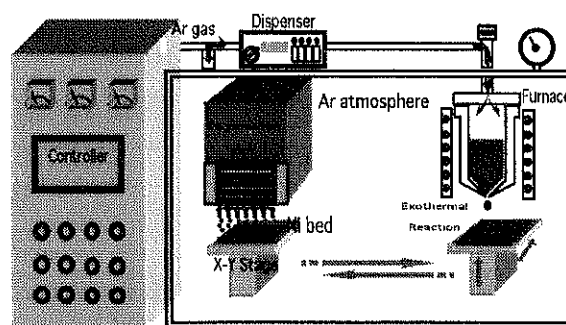


Fig. 2 Schematic of the first apparatus of reactive rapid prototyping.

化しないようチャンバー内は真空脱気後、Arガス雰囲気にする。Al液滴はディスペンサーにより、Arガス圧をパルスの駆動して微小Al液滴をNi粉末上に吐出する。ノズル径は目下のところ0.3mmである。Al液滴の大きさはArガスの圧力、パルス時間幅、ノズル径によって調節可能である。Ni粉末はXYZステージ上に自動粉末供給装置を使って積層後、ノズル直下に移動し、1層成型後、粉末供給装置直下に戻る。この動作を繰り返す、3次元造型する仕組みで、Al液滴吐出、XYZステージ移動、および粉末供給に関する一連の動作はコンピュータで制御される。

2. 結果と考察

Fig.3にAl溶融温度と生成したNiAlビード径の関係を示す。Al液滴がNi粉末ベッドに滴下した時の反応域は広がり、液滴温度が上がるとさらに広がる。意図した反応を十分生起し、かつ反応域の広がりを極力抑えるのが、精度良い造型を実現するのに重要である。

Fig.4は、吐出間隔を変化させた時の反応領域変化を示す。Al液滴の吐出間隔に従い、反応域が変化する様子がわかる。

反応域を抑制するには、強すぎる燃焼合成反応を抑止する制御剤の添加が有効である。Fig.5に、生成するNiAlと同種のNiAl粉末および異種のAl₂O₃セラミックス粉末をNi粉末ベッドに

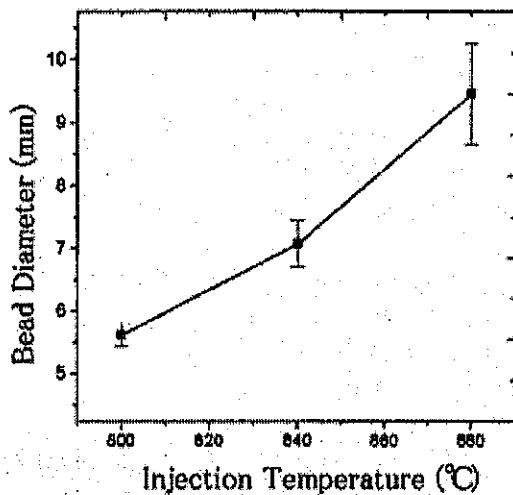


Fig. 3 A relation of the fused aluminum temperature and the diameter of a bead when an aluminum droplet with 30mg was injected on to the nickel powder bed.

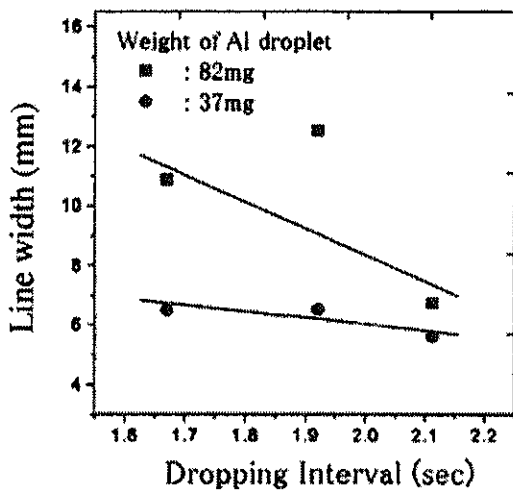


Fig. 4 Change of the line width of nickel aluminide formed in the nickel powder bed on the moving platform with the speed at 10.3mm/sec as a function of the injection interval of aluminum droplets with different weight at 800°C

添加混合した時の反応域の広がり具合を示す。NiAlと Al_2O_3 の粉末は共に反応熱の希釈と融液の拡散制御、反応領域の制御に有効であると考えられる。

図に見られるように、 Al_2O_3 がNiAlに比べ、より顕著な反応領域の抑制効果を示した。この結果は、微粒 Al_2O_3 がNi粉末同士の接触をある程度制限することと、熔融金属相とのぬれ性が

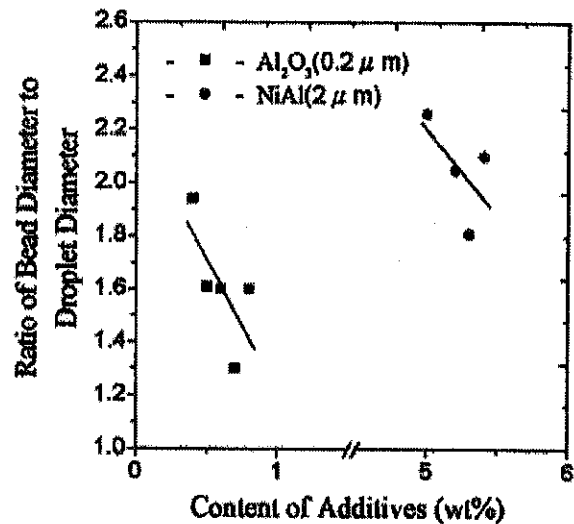


Fig. 5 Effect of the additives on the control of the spreading of a bead formation.

悪いことによると考えられる。つまり、添加された Al_2O_3 粒子は反応時、熔融相の内部から相境界に排出され、冷却段階で相境界に凝集する。実際、SEMによる組織観察からそのような凝集が観察されている。

反応域の制御は造型品の精度に関係するが、生成相の制御は造型品の特性に大きく影響する。反応域には、NiAl以外に NiAl_3 や Ni_2Al_3 、 Ni_5Al_3 も多く生成し、未反応のNiやAlもしばしば残留する。合成反応は層間の反応により、さらに進行するが、NiAlのみの均一相にするのは難しい。造型後に熱処理を行うか、Al液滴温度をさらに上げることによって均一相に近づけることは可能である。純Alの代りにAl-Ni合金液滴を吐出することにより、未反応NiやAlの残留を防ぐことも有効である。反応熱の制御と有効な制御剤によって、より精巧な造型品の作製が期待できる。

Fig.6にNiベッド層間周辺の組織を示す。層間はうまく接合しており、気孔、亀裂も見られない。反応熱により生成相は十分熔融するので、積層内部に微小気孔が一部残存するものの、従来の金属系ラピッドプロトタイピングに比べると緻密な組織が形成される。

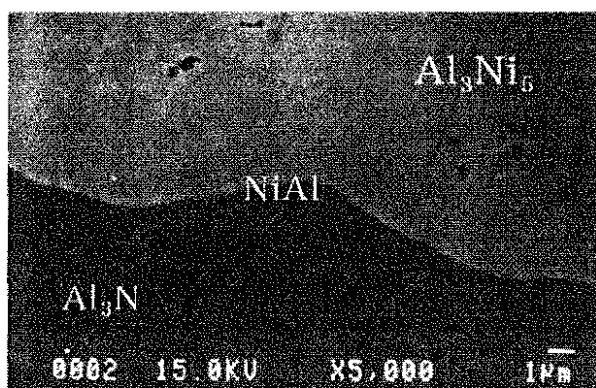


Fig. 6 Scanning electron micrograph at the boundary between two layers.

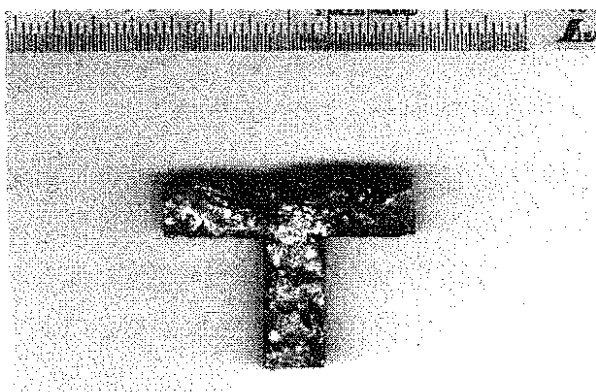


Fig. 7 Photo of a T bar object made by RRP.

Fig.7に2次元構造の積層によって造型したNiAl系T字型バーを示す。まだ造型精度は悪いが、CADによる3次元形状が造型できることが確認された。

3. まとめ

NiAl等の金属間化合物を自由造形する反応性ラピッドプロトタイピングを開発した。本法は燃焼合成とラピッドプロトタイピングを計算機制御によって融合したプロセスで、熔融Alの微小液滴をNi粉末ベッドに滴下して2次元のNi-Al系金属間化合物形状を作製した後、新たにNi粉末を積層し、3次元的に積み上げていくもので、省エネルギープロセスともなり得る。

Ni-Al系微小ビードの形成とビード同士のマイクロ接合に影響するAl液滴の温度、量、滴

下間隔、Niベッド厚さ、反応制御剤等について調査した結果、条件を最適化することにより、層内、層間のビード接合は果たされたが、NiAlの均一相を得るには、Al液滴をより高温にするか、造形後の熱処理等が必要であることがわかった。

今後の研究の見通し

反応性ラピッドプロトタイピングは、緻密な金属間化合物系材料を自由造形できる可能性を有している。そのため、従来のラピッドプロトタイピングの多くがモデル作製に限定されている現状を打破し、新たなラピッドマニファクチャリングプロセスとしての発展が見込める。現在、我々の研究室ではインターネットとのリンクによる反応性ラピッドタイピングの遠隔操作も試みている。このようなネットワークが実現すれば、遠隔製造や製品電送も夢ではなくなり、省エネルギー、省資源、環境保全にも繋がる。今後は、液滴サイズ、反応域、組成、組織制御の要素技術開発と、コンピュータによるシステム制御をさらに進め、精度よい高機能材料の自由造形技術を開発していきたい。

[参考文献]

- [1] P.Nash, M.F.Singleton and J.L.Murry, in "Phase diagrams of binary nickel alloys", edited by P.Nash (ASM International, Metals Park, Ohio, 1991) Vol.1.
- [2] 金属間化合物共同研究会, "金属間化合物—新高温材料としての可能性—", (1996), 435.
- [3] G.Merzhanov and I. P. Borovinskaya, "Self-Propagating High Temperature Synthesis of Refractory Compounds", Dokl. Chem. (Engl. Transl.), 1972, 204[2], 429-432.

- [4] 燃焼合成研究会、“燃焼合成の化学”、(1992)、3-4.
- [5] K. Matsuura, M. Kudoh, S. Kiriara and Y. Miyamoto, “Solid Freeform Fabrication of Intermetallics and Their Ceramic Composites by Reactive Rapid Prototyping” , Ceramic Engineering and Science Proceeding, Am. Ceram. Soc., 2000, 21, Issue 4, 151-158.
- [6] Y. Miyamoto, J. Oh, S. Kiriara, and K. Matsuura, “Cybermaterials engineering: concept, process and applications” , Proc. ICCE/7 on Composites Engineering, Denver, July 3-8, 2000.
- [7] C. Wan, P. Kritsalis, B. Drevet, and N. Eustathopoulos, “Optimization of wettability and adhesion in reactive nickel-based alloys/alumina systems by a thermodynamic approach” , Material Science and Engineering, 1996, A207, 181-187

濡れ壁への微粒子付着現象の解明

Adhesion Behavior of Micro-particles to a Wet Wall

00112

代表研究者 東北大学 大学院 工学研究科 助教授 青 木 秀 之 Hideyuki Aoki

This study describes numerical approach for adhesion behavior of micro-particle to a wet wall in gas-solid two-phase turbulent flow in a horizontal duct. Flow field was simulated by low Reynolds number k - ϵ turbulence model to estimate turbulence boundary layer accurately. The particle trajectories were simulated by means of Lagrangian method. The turbulence fluctuation component of fluid velocity was sampled randomly from the Gaussian probability density function based upon turbulence energy. The particle equation included wall- and shear-induced lift and rotary lift to estimate those effects to the particle adhesion behavior near wall region. It is assumed that the particle will stick to the surface when a particle once contacts to the wall. By the introduction of particle-wall collision model, the effect of particle collision angle on particle adhesion was considered. The simulation result for the particle deposition rate reasonably agrees with the experimental and simulation result of the other researchers.

Key Words: Multi-phase Flow, Numerical Analysis, Shear Flow, Turbulent Flow, Adhesion Behavior, Wall, Lagrangian Method

研究目的

濡れ壁への微粒子の付着現象の解明は、粉体の関わる多くの工業プロセスにおいて重要である。例えば、発電プロセスについては、火力発電における微粉炭燃焼時に高温炉内にて発生する溶融灰粒子（主成分は金属酸化物）の炉壁を流下するスラグ流れへの付着がこの現象に相当する。

省エネルギー・環境保全が重要視される昨今において、より高効率な微粉炭燃焼技術の確立が重要である。溶融灰粒子の炉壁への付着現象の解明は、微粉炭燃焼技術開発の中でも最も重要な課題であるが、溶融灰粒子が炉壁に付着することにより、①炉内と炉壁間の伝熱が阻害される、②付着層が再固化および成長し鬼瘤大に

なると、流動抵抗の増加により炉内を閉塞させる、③付着層の自重の増加による落下が炉の損傷をもたらす、等の問題が起こる。また近年では、溶融灰粒子を積極的に炉壁に付着させ、クリーンなガスを生成し、そのガスを燃焼させるスラグタッピング燃焼技術も注目されており、いずれにしても溶融灰粒子の付着現象を制御することが非常に重要である。

このような背景により、本研究は開始されたが、本現象は高温度場および複雑な流れ場における現象であり、かつ溶融灰粒子の性状（成分）も石炭により異なるため、全ての現象を同時に取り扱うことは非常に困難である。したがって、本研究は付着現象の中でも最も重要と考えられる粒子と乱流および壁の相互作用のみを対象とした。

また、近年のシミュレーション技術の向上により、実験では計測困難な壁近傍における粒子挙動を表現することが可能になりつつある。コンピュータを用いたシミュレーションの利点は1) 時間の短縮が可能であり、実験と比較して安価、2) 従来実験で測定することの難しかった領域についても結果を得ることができる、3) 任意の条件で行うことができるため、得られて知見をあらゆる対象に応用できる点などが挙げられる。このようなことから、本研究では濡れ壁への粒子付着現象の解明に向け、等温度場の矩形ダクト内を飛行する粒子の壁面付着挙動を対象にシミュレーションを行い、粒子径、気流速度および粒子の壁面への衝突角等の検討を行う。

研究内容及び成果

概要：

濡れ壁への微粒子の付着挙動解明に向け、 $110 \times 110 \times 500$ の3次元矩形ダクトを対象にシミュレーションを行った。本研究の対象とする壁近傍の気流—粒子間の相互作用を詳細に取り扱うために、気相については、乱流モデルとして壁近傍の流れ場を詳細に表すことの可能なAbeらの低レイノルズ数型 $k-\varepsilon$ 2方程式モデルを用い、粒子相については、個々の粒子について運動方程式を解き粒子飛跡を追跡するLagrange法を用いて解析した。気流の変動速度成分をガウス分布よりランダムにサンプリングし、乱流渦と粒子との相互作用を考慮した。粒子にかかる力としては、抵抗力、回転揚力、せん断流れおよび壁による揚力および重力を考慮し、粒子と壁面との衝突モデルとして粒子の壁面への衝撃力により粒子が壁面上で滑る場合と、滑らない場合に分類したTsujiらのモデルを用いた。解析条件は、気流速度について

3.5m/s、4.5m/s、粒子径について $10 - 300 \mu\text{m}$ であり、解析により得られた気流速度、粒子飛跡、粒子の壁面への衝突角の影響、壁近傍において粒子にかかる力の大きさの比較および付着量解析結果と既往の粒子付着量実験結果との比較検討を行った。

その結果、粒子挙動は気流の乱流変動に大きく影響されることがわかった。抵抗力は粒子と気流間の速度差が駆動力であるため、乱流変動により気流と粒子間の速度差が大きくなることにより、粒子に働く力として支配的になると考えられる。特に壁近傍では乱流による速度変動が極大値を示すために、乱流の変動成分の予測が粒子挙動を考慮する上で非常に重要であることがわかった。また、粒子径が大きくなると重力の影響が大きくなり、支配的になることがわかった。せん断流れおよび壁による揚力については、壁近傍の $y^+ = 1$ 以下の領域において極大値を示し、抵抗力と拮抗していることがわかった。これはせん断流れおよび壁による揚力は気流の速度勾配が駆動力であり、壁近傍には大きな速度勾配があるためであると考えられる。回転揚力については、今回対象とした粒子の粒子径範囲においては、他の力に比べほとんど影響がないことがわかった。

また、粒子の壁面への衝突角の影響については、粒子と壁面との衝突角が小さいほど、粒子の衝突後の反射による壁面—粒子間距離が小さく、粒子が壁近傍の低速領域に留まるため、粒子の壁近傍における滞在時間が増加し粒子が付着しやすいことがわかった。

粒子径および付着量を表す変数として無次元緩和時間および無次元付着速度を導入し、既往の付着実験結果と壁に衝突した粒子がすべて付着すると仮定した本シミュレーション結果を比較した結果、本シミュレーション結果は、無次元緩和時間（粒子径）が大きい場合には慣性が

大きく無次元付着速度（付着量）が一定で、一方、無次元付着速度（粒子径）が小さい場合には無次元付着速度（付着量）が減少するという既往の付着実験結果と良好な一致を示し、本シミュレーションの妥当性を示している。

本研究では、静電気、熱泳動力、ブラウン運動力等の影響を考慮していないが、今後はそれらの影響についても考慮する必要があると考えられる。また、壁面に粒子が付着することにより壁の粗さに変化し、流れの状態にも影響を及ぼすと考えられるため、その考慮も重要である。本シミュレーション結果をもとに、トータルシミュレーションモデルに適要可能な粒子の壁面付着モデルを構築することが重要である。

1. 緒論

固気二相流は、工業でしばしば用いられるプロセスである。なかでも壁近傍の乱流境界層における微小粒子の壁面への付着現象に関する問題は、工業面および環境面の両面から重要であり、その事例としてはクリーンルーム制御、粉体輸送、フィルタリングおよび微粉炭燃焼後に発生するフライアッシュの集塵等多岐にわたる。

粒子付着現象に関しては、実験的な研究が古くから行われている。Friedlanderら⁽¹⁾は実験結果から、Free-Flight理論を提案している。この理論によれば、壁近傍に乱流変動速度成分によって決定される粒子停止距離を仮定し、その距離まで達した全ての粒子が、乱流および粒子拡散の両方(Free-Flight)によって壁に付着すると仮定している。この理論について、これまでCleaverら⁽²⁾、Brookeら⁽³⁾が検討すると共に、その理論によらない数値計算による粒子付着挙動の検討も行われている。

固気二相流の数値解析例として、気流側についてはNavier-Stokes方程式を $k-\epsilon$ 2 方程式モ

デル、レイノルズ応力モデル、ラージ・エディ・シミュレーション (LES) あるいは直接数値計算 (DNS) で解き、粒子側を気相と同様に粒子全体を一つの相とみなし、輸送方程式を解くEuler法、あるいは個々の粒子について運動方程式を解き、飛跡を求めていくLagrange法が一般的な方法として挙げられる。

Euler法の利点としては、計算時間および負荷がLagrange法と比較して少なく済み、経済的であることが挙げられる。しかしながら、Euler法は実験で証明困難な各種定数を決定しなければならず、その妥当性の検証などさらなる開発が求められている。一方、Lagrange法は個々の粒子運動を正確に表現できるという利点を持つ。反面、粒子-粒子、粒子-壁間衝突等の外部との相互作用を新たに考慮しなければならず、多数の粒子の計算では計算時間、負荷の両面から経済的とはいえない。しかしながら、最近ではコンピュータの発達により、多数の粒子計算も可能となりつつあり、Euler法に比べ、盛んに研究がなされている。

壁近傍の粒子挙動については、重力および抵抗力のほかに、温度勾配による熱泳動力、ブラウン運動力、壁-粒子間の静電気力、壁近傍の速度勾配（せん断流れ）による揚力、乱流エネルギーの増大による粒子の乱流変動速度の影響、壁の粗さ等考慮しなければならないパラメータが増え、その解明を困難なものにしている。また付着判定法については多くの既往の研究にて粒子が壁に接触した際に付着すると仮定しているが、その詳細な検討はなされていない。

著者等は水平ダクト内におけるダクト側面への粒子付着挙動について、重力、乱流変動および特に壁近傍の粒子運動を重要視し、壁近傍のせん断域で重要と考えられるせん断および壁揚力、回転揚力を考慮し飛跡計算を行い、それぞれの力の粒子付着挙動への影響を検討した。壁

近傍の流れ場を正確に表現するために、低レイノルズ数型 $k-\epsilon$ 2 方程式モデルを用い流れ場を計算した。壁面への衝突・付着モデルとして Tsuji ら⁽⁴⁾ のモデルを用い、壁との衝突角による付着挙動の検討を行った。粒子間衝突および

粒子による流体への影響については、本解析では希薄流を対象としているため無視し、粒子の緩和時間および付着速度を導入し、計算結果の妥当性を検討した。

2. 記号

a^+	: 無次元粒子半径	[—]
C_D	: 抵抗力係数	[—]
C_w	: 壁抵抗力係数	[—]
C_μ	: モデル定数	[—]
D_p	: 粒子径	[m]
e_w	: 回復係数	[—]
FM	: 回転揚力	[N]
FL	: 壁およびせん断流れによる揚力	[N]
f_w	: 動摩擦係数	[—]
G, G_x, G_y	: 粒子周りの摩擦速度	[ms ⁻¹]
g	: 重力加速度	[ms ⁻²]
H_0	: 壁からの距離	[m]
I_p	: 慣性モーメント	[kgm ²]
I_x, I_y	: 揚力係数	[—]
i	: x 方向の単位ベクトル	[—]
J	: 力積	[kgms ⁻¹]
J_x, J_y	: 揚力係数	[—]
j	: y 方向の単位ベクトル	[—]
K_x, K_y	: 揚力係数	[—]
k	: 乱流エネルギー	[m ² s ⁻²]
$\hat{k}$	: z 方向の単位ベクトル	[—]
L_e	: 乱流渦のコルモゴロフスケール	[m]
L_G	: サフマン長さ ($= \nu / G$)	[m]
L_s	: ストークス長さ ($= \nu / (w_p - w_g)$)	[m]
M	: 定数	[—]
m_p	: 粒子質量	[kg]
N	: 粒子数	[—]
N_0	: 初期粒子数	[—]
N_d	: 付着粒子数	[—]
P	: 時間平均圧力	[Pa]
Re_p	: 粒子レイノルズ数	[—]
Re_{pw}	: 回転粒子レイノルズ数	[—]

Re_τ	: 摩擦レイノルズ数	[—]
r	: 半径ベクトル	[m]
t	: 時間	[s]
t_d	: 粒子付着時間	[s]
t_e	: 乱流渦の寿命	[s]
t_{int}	: 粒子積分時間	[s]
t_{max}	: 最大積分時間	[s]
t_{tr}	: 粒子捕捉時間	[s]
U, V, W	: 時間平均気流速度	[ms ⁻¹]
u, v, w	: 速度	[ms ⁻¹]
u_d	: 粒子付着速度	[ms ⁻¹]
u_g	: 粒子周りの気流速度	[ms ⁻¹]
u_p	: 粒子速度	[ms ⁻¹]
u^*	: 壁面近傍の摩擦速度	[ms ⁻¹]
u'	: 気流の変動速度	[ms ⁻¹]
u^+	: 無次元気流速度	[—]
x, y, z	: 座標	[m]
y_w	: 壁からの距離	[m]
y_w^+	: 壁からの無次元距離 ($= u^* y_w / \nu$)	[—]

<ギリシャ文字>

Γ	: 乱流拡散係数	
ε	: 渦消散率	[m ² s ⁻³]
$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$	: 定数	[—]
μ	: 粘度	[Pas]
ν	: 動粘度	[m ² s ⁻¹]
ρ	: 密度	[kgm ⁻³]
σ	: 標準偏差	[ms ⁻¹]
τ	: 粒子緩和時間	[s]
ϕ	: 変数	
ω_p	: 粒子角速度	[rads ⁻¹]

<下付き文字>

eff	: 有効	
g	: 気体	
in	: 流入	
p	: 粒子	
α, β, γ	: 粒子衝突のための座標	[m]
ϕ	: 変数	[—]
+	: 無次元数	
→	: ベクトル	
^	: 単位ベクトル	
'	: 衝突後の変数	

3. 数値解析モデル

3.1 流れ場の計算

3.1.1 時間平均の流れ場の計算

非圧縮性流体において、支配方程式の一般形は(1)式のように表される。

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho U \phi) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho V \phi) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho W \phi) =$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma_{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma_{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\Gamma_{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + S_{\phi} \quad (1)$$

ここで、 ϕ は従属変数($\phi=1(\text{mass}), U, V, W, k, \epsilon$)であり、 Γ_{ϕ} と S_{ϕ} は変数 ϕ に対する乱流拡散係数および生成項である。それらの値を表1に示す。

Table 1 Source terms and turbulent diffusion coefficients for gas phase governing equations

Conservation Equation of ϕ	Γ_{ϕ}	S_{ϕ}
Mass	1	0
Velocity Component	U V W	μ_{eff} μ_{eff} μ_{eff}
Kinetic Energy	k	$G_k - \rho \epsilon$
Dissipation Rate	ϵ	$\frac{\epsilon}{k} (f_1 C_{\epsilon 1} G_k - f_2 C_{\epsilon 2} \rho \epsilon)$
	C_{μ}	$C_{\epsilon 1}$
	0.09	1.5
		$C_{\epsilon 2}$
		1.9
		σ_k
		1.4
		σ_{ϵ}
		1.4

表1中の μ_{eff} および G_k は(2),(3)式のように表される。

$$\mu_{\text{eff}} = C_{\mu} f_{\mu} \rho k^2 / \epsilon + \mu \quad (2)$$

$$G_k = \mu_{\text{eff}} \left\{ 2 \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial z} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial x} \right)^2 \right\} \quad (3)$$

本研究では壁近傍の流れ場を正確に表すために、低レイノルズ数型 $k-\epsilon$ モデルを用いた。表1中の f_1 、 f_2 および f_{μ} は低レイノルズ数型 $k-\epsilon$ モデル特有の係数であり、Abeら⁽⁵⁾によると(4)–(6)式のように表される。

$$f_1 = 1.0 \quad (4)$$

$$f_2 = \{1 - \exp(-y_w^*/3.1)\}^2$$

$$[1 - 0.3 \exp\{-(Rt/6.5)^2\}] \quad (5)$$

$$f_{\mu} = \{1 - \exp(-y_w^*/14)\}^2$$

$$\left[1 + \frac{5}{Rt^{3/4}} \exp\{-(Rt/200)^2\} \right] \quad (6)$$

ここで、(5),(6)式中の Rt および y_w^* は以下のように表される。

$$Rt = \frac{\rho k^2}{\mu \epsilon}, \quad y_w^* = \left(\frac{\rho^3 \epsilon}{\mu^3} \right)^{1/4} y_w$$

以上の式をコントロールボリューム法により離散化し、離散化方程式の解法にはTDMA法を用い、SIMPLE法により圧力場および速度場を補正しながら反復計算より収束解を求める⁽⁶⁾。表2に本解析における境界条件を示す。本解析では十分発達した流れ場を想定し、出口解析解を入口流入条件とする解析を繰り返し、入口主流速度分布の前回解析結果との差が0.1%以下となった時点における解を求めた。

Table 2 Boundary condition for governing equations

ϕ	Inlet plane	Symmetrical plane	Wall	Outlet plane
U	U_{in}	$U=0$	$U=0$	$\partial U/\partial z=0$
V	V_{in}	$V=0$	$V=0$	$\partial V/\partial z=0$
W	W_{in}	$\partial W/\partial y_w=0$	$W=0$	$\partial W/\partial z=0$
k	k_{in}	$\partial k/\partial y_w=0$	$k=0$	$\partial k/\partial z=0$
ϵ	ϵ_{in}	$\partial \epsilon/\partial y_w=0$	$\epsilon=2\nu(\partial^2 \bar{k}/\partial y^2)$	$\partial \epsilon/\partial z=0$

3.1.2 乱流の変動速度

粒子の壁面への付着挙動には気流の乱流変動が大きな影響を及ぼす。乱流変動については、Shuenら⁽⁷⁾の方法を用いる。

彼等の方法では、瞬間の気流速度は反復計算よりもとめた平均の速度成分に乱流変動による変動速度成分を加えたものとして、(7)式のように与える。

$$\vec{u}_g = \vec{U} + \vec{u}' \quad (7)$$

変動速度成分は気流が等方性乱流である事を仮定して、乱流渦と粒子が相互作用する時間毎に、(8)式による標準偏差 σ の正規分布確率密

度関数からランダムに選択される。

$$\sigma = (2k/3)^{1/2} \quad (8)$$

乱流渦と粒子が相互作用する時間 Δt は粒子が大きさ L_e の乱流渦を通過する時間 t_{tr} と乱流渦の寿命 t_e の小さい方を採用する。

$$t_e = \frac{L_e}{(2k/3)^{1/2}} \quad (9)$$

$$t_{tr} = \frac{L_e}{|\vec{u}_g - \vec{u}_p|} \quad (10)$$

$$\Delta t = \min(t_e, t_{tr}) \quad (11)$$

以上の方法にて、乱流変動による粒子の影響を考慮する事が可能となる。

本解析では粒子の回転速度についても計算するために、粒子の積分時間を決定する際には、以上に加え回転速度の方程式が発散しない程度の積分時間 t_{int} を選ぶ必要がある。一般に粒径が小さくなるほど最大積分時間が小さくなり、解析時間が増大する。表3に積分時間の選択と乱数発生の有無について示す。

以上のように積分時間の合計が Δt に達するまで一定の変動速度成分を用い、積分時間が Δt と等しくなった際に再び変動速度成分を求めることになる。

Table 3 Selection of integral time and random number

	t_{int}	Δt	u'
$\Delta t > t_{max}$	t_{max}	$\Delta t - t_{max}$	old u'
$\Delta t \leq t_{max}$	Δt	Δt	new u'

3.2 粒子の運動方程式

壁およびせん断流れによる揚力、回転揚力を考慮した微小球形粒子の並進運動の運動方程式は(12)式のように表される。

$$\frac{\pi}{6} D_p^3 \rho_p \frac{d\vec{u}_p}{dt} = \frac{\pi}{8} C_D C_{wi} \rho_g D_p^2 |\vec{u}_g - \vec{u}_p| (\vec{u}_g - \vec{u}_p) + \frac{\pi D_p^3}{6} (\rho_p - \rho_g) \vec{g} + \vec{FM} + \vec{FL} \quad (12)$$

である。(12)式の右辺第一項は粒子と気流間

の抵抗力である。抵抗力は一般に粒子運動について支配的な項であると言われている。Schillerら⁽⁸⁾によると、抵抗力係数 C_D は(13)式のように表される。

$$C_D = \frac{24}{Re_p} (1 + 0.15 Re_p^{0.687}) \quad (13)$$

壁近傍においては粒子運動は壁により制約を受ける。この影響をKimら⁽⁹⁾により抵抗力の係数 C_{wi} で表し、(14),(15)式のようにまとめる。

壁に対する垂直成分：

$$C_{w1} = \left(1 - \frac{9}{16} \frac{D_p}{y_w} + \frac{1}{16} \left(\frac{D_p}{y_w} \right)^3 \right)^{-1} \quad (14)$$

壁に対する平行成分：

$$C_{w2} = \left(1 - \frac{9}{32} \frac{D_p}{y_w} + \frac{1}{64} \left(\frac{D_p}{y_w} \right)^3 \right)^{-1} \quad (15)$$

(12) 式中右辺第二項は重力項である。第三項 $\vec{FM}$ は回転揚力で、 $Re_p < 4$ の範囲においてRubinowら⁽¹⁰⁾ が導出したOseen近似にもとづく理論解より

$$\vec{FM} = \frac{\pi}{8} \rho_g D_p^3 (\vec{u}_g - \vec{u}_p) \times \left(\frac{1}{2} \nabla \times \vec{u}_g - \vec{\omega}_p \right) \quad (16)$$

のように表される。式中の $\vec{\omega}_p$ は粒子の回転角速度であり、(17)式より求める。

$$I_p \frac{d\vec{\omega}_p}{dt} = \frac{1}{2} M \left(\frac{D_p}{2} \right)^5 \rho_g \left| \left(\frac{1}{2} \nabla \times \vec{u}_g - \vec{\omega}_p \right) \right| \left(\frac{1}{2} \nabla \times \vec{u}_g - \vec{\omega}_p \right) \quad (17)$$

また、(17)式右辺の M についてはTakagi⁽¹¹⁾ およびDennisら⁽¹²⁾ により(18)式のように表される。

$$M = \lambda_1 Re_{pw}^{-0.5} + \lambda_2 Re_{pw}^{-1} + \lambda_3 \quad (18)$$

ここで λ_1 , λ_2 および λ_3 は、表4のように表される。

Table 4 Relation between λ_i and Re_{pw}

	λ_1	λ_2	λ_3
$Re_{pw} < 1$	0	16π	0
$1 \leq Re_{pw} < 10$	0	16π	0.0418
$10 \leq Re_{pw} < 20$	5.32	37.2	0
$20 \leq Re_{pw} < 50$	6.44	32.2	0
$50 \leq Re_{pw} < 100$	6.45	32.1	0

(12) 式中第四項 $\vec{FL}$ はせん断流れおよび壁による揚力⁽¹³⁾であり、強せん断流れにおいて重要なSaffman揚力⁽¹⁴⁾に壁の影響を考慮し、(19)–(21)式のように表される。

$y_w^+ \leq 1$ の場合、

$$\vec{FL} = \frac{\pi^2}{16} \left(\frac{w_g - w_p}{G_x} + \frac{11}{6} x_p^{+2} \right) \frac{9D_p^2 \rho_g G_x (w_g - w_p)}{4\pi} \hat{x} + \frac{\pi^2}{16} \left(\frac{w_g - w_p}{G_y} + \frac{11}{6} y_p^{+2} \right) \frac{9D_p^2 \rho_g G_y (w_g - w_p)}{4\pi} \hat{y} \quad (19)$$

$1 < y_w^+ \leq 5$ の場合、

$$\vec{FL} = \frac{9D_p^2 \rho_g G_x (w_g - w_p)}{4\pi} J_x \hat{x} + \frac{9D_p^2 \rho_g G_y (w_g - w_p)}{4\pi} J_y \hat{y} \quad (20)$$

$5 < y_w^+$ の場合、

$$\vec{FL} = \left[\frac{9D_p^2 \rho_g u^2}{8x_p^{+2}} I_x + \frac{9D_p^2 \rho_g G_x (w_g - w_p)}{4\pi} K_x \right] \hat{x} + \left[\frac{9D_p^2 \rho_g u^2}{8y_p^{+2}} I_y + \frac{9D_p^2 \rho_g G_y (w_g - w_p)}{4\pi} K_y \right] \hat{y} \quad (21)$$

なお、(19)式で表される揚力が働くのは、(22)式の条件が成立する時である。

$$\alpha^+ \leq y_w^+ \leq \min(L_G^+, L_S^+) \quad (22)$$

ここで、 L_G^+ 、 L_S^+ はそれぞれSaffman長さ、Stokes長さであり、(23)、(24)式のように表される。

$$L_G^+ = \frac{1}{|G^+|} \quad (23)$$

$$L_S^+ = \frac{1}{|w_g^+ - w_p^+|} \quad (24)$$

なお、本研究で用いる無次元数は u^* および v により無次元化され以下のように表される。

$$\alpha^+ = \alpha \frac{u^*}{v}, G^+ = \frac{G}{u^*}, L_G^+ = L_G \frac{u^*}{v}, L_S^+ = L_S \frac{u^*}{v},$$

$$w_g^+ = \frac{w_g}{u^*}, w_p^+ = \frac{w_p}{u^*}, x_p^+ = x_p \frac{u^*}{v}, y_p^+ = y_p \frac{u^*}{v},$$

3.3 粒子壁間衝突モデル(Tsujiら⁽⁴⁾)

衝突判定としてタイムステップ内に粒子が壁と重なる際に衝突が起これと考える。衝撃方程式

を解くことにより、衝突後の粒子に関するパラメータを決定している。衝撃方程式を(25)、(26)式に示す。

$$\vec{u}_p' = \vec{u}_p + \frac{1}{m_p} \vec{J} \quad (25)$$

$$\vec{\omega}_p' = \vec{\omega}_p + \frac{1}{I_p} (\vec{r} \times \vec{J}) \quad (26)$$

衝突入射角により衝突の際に粒子の回転が停止する場合と停止しない場合に分類する。衝突における座標系を図1に示す。

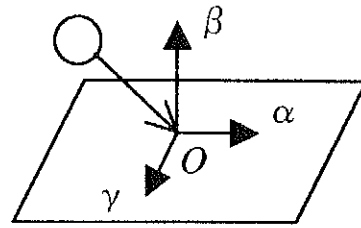


Fig.1 Particle-wall interaction

粒子の回転が衝突過程で停止する場合

$$u_\beta / |U| < -2/7 f_w (1 + e_w) \\ \vec{J} = -\frac{2}{7} m_p \left(u_\alpha + \frac{\omega_\gamma D_p}{2} \right) \vec{i} - m_p (1 + e_w) u_\beta \vec{j} - \frac{2}{7} m_p \left(u_\gamma - \frac{\omega_\alpha D_p}{2} \right) \vec{k} \quad (27)$$

粒子の回転が衝突過程で停止しない場合

$$u_\beta / |U| \geq -2/7 f_w (1 + e_w) \\ \vec{J} = m_p \epsilon_\alpha f_w (1 + e_w) u_\beta \vec{i} - m_p (1 + e_w) u_\beta \vec{j} + m_p \epsilon_\gamma f_w (1 + e_w) u_\beta \vec{k} \quad (28)$$

で表される。

3.4 計算条件

表5に計算条件を示す。図2に本シミュレーションにおける計算領域を示す。計算領域は対象ダクトの4分の1の部分とした。計算領域における側面への一回の衝突により、粒子は付着すると考え、一度付着した粒子については再浮遊しないと仮定する、図3にグリッドの配置を示す。計算領域は $60 \times 60 \times 40$ 分割され、 x および y 成分については壁より公比1.1の等比級

Table 5 Calculation condition

Fluid properties:		
Duct Reynolds number ($Re_L = UL/\nu$) $L=0.11\text{m}$	25700, 33000	
Mean fluid velocity [m s^{-1}]	3.5, 4.5	
Fluid viscosity [Pa s]	1.8×10^{-5}	
Fluid density [kg m^{-3}]	1.204	
Particle properties:		
Particle feeding rate [kg s^{-1}]	1.667×10^{-3}	
Particle diameter [μm]	10, 20, 30, 40, 80, 150, 300	
Particle density [kg m^{-3}]	1200	
Number of calculation particle	25-4500	
Calculation domain:		
Size of calculation domain [m]	$0.055 \times 0.055 \times 0.5$	
Grid arrangement	$60 \times 60 \times 40$	

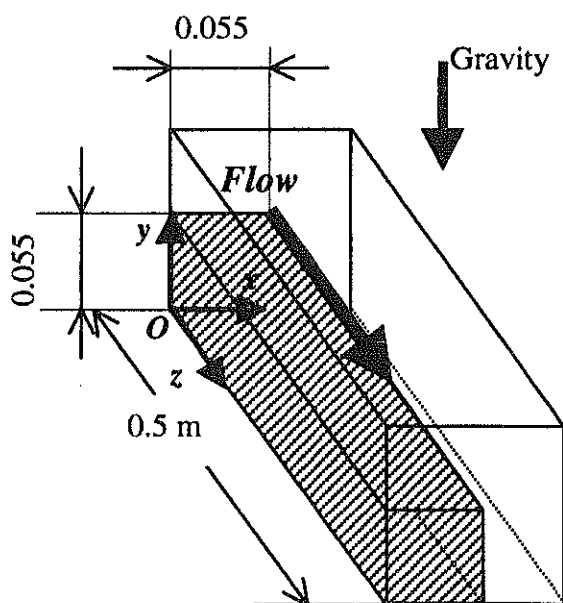


Fig. 2 Calculation domain

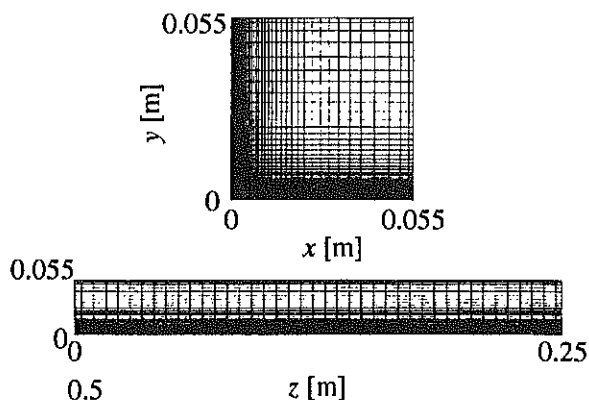


Fig. 3 Grid arrangement of calculation domain

数でセルの大きさが増加するように設定した。粒径10から300 μm の粒子はダクト入口に均一に配置され、それぞれの粒子がz方向の気流速度と等しい速度でダクト内に流入すると仮定し、計算を行った。粒子数に関しては25から4500個の範囲で計算を行いダクト入口における壁から0.01m或いは0.055mの範囲に平均気流速度を与え均一に分布させた。

4. 結果と考察

4.1 壁近傍の流れ場の計算結果

図4に壁関数と本計算結果の比較を示す。一般に壁近傍において壁法則が成立するが、本計算結果は壁関数と良好な一致を示しており流れ場の計算結果の妥当性を示している。

4.2 各断面における速度分布

図5にダクト内に均一に粒子を分散させた場

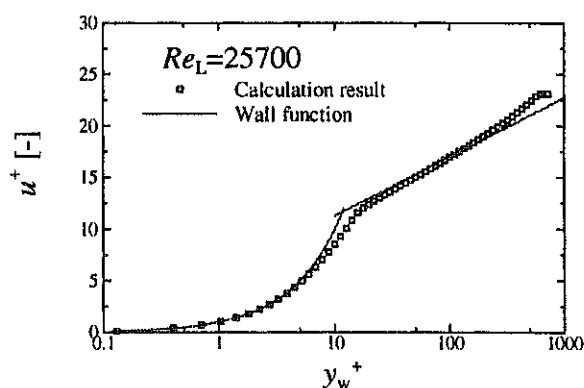
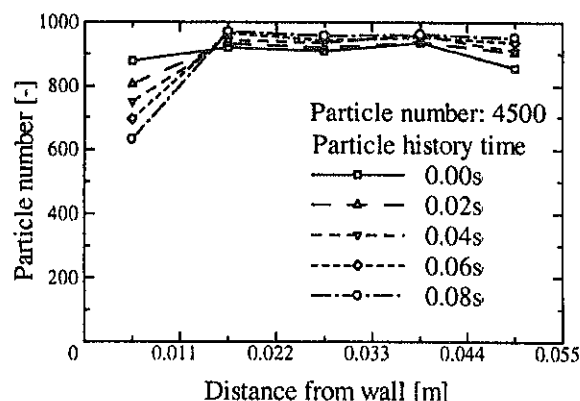


Fig. 4 Velocity distribution in the calculation domain

Fig. 5 Particle distribution in the duct
($D_p: 20 \mu\text{m}$)

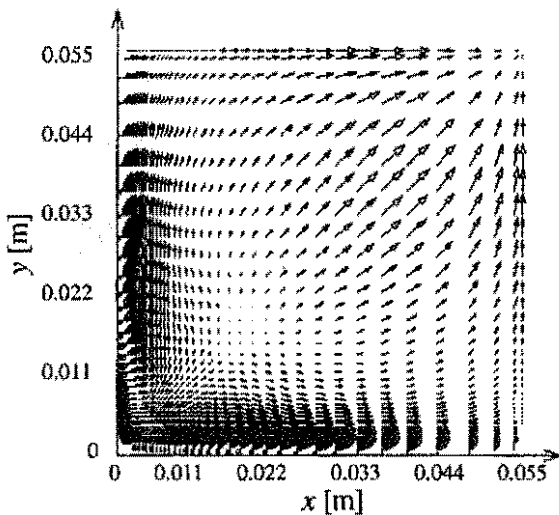


Fig. 6 Velocity distribution in x-y direction at $z = 0.25\text{m}$ ($\rightarrow : 0.002\text{ms}^{-1}$)

合の時間毎の粒子の存在位置を示す。粒子は時間が経つにつれ、ダクト中心に向かって移動していることがわかる。図6, 7にそれぞれx-y断面における u, v 速度分布およびy-z断面における v, w 速度分布の計算結果を示す。結果からダクト中心に向かって気流が流れていることがわかる。従って、粒子がダクト中心に向かって移動するのは気流の影響によると考えられる。

4.3 粒子飛跡計算結果

図8, 9にそれぞれx-yおよびy-z断面による粒径 $20\mu\text{m}$ の粒子(粒子数25個)をダクト内に均

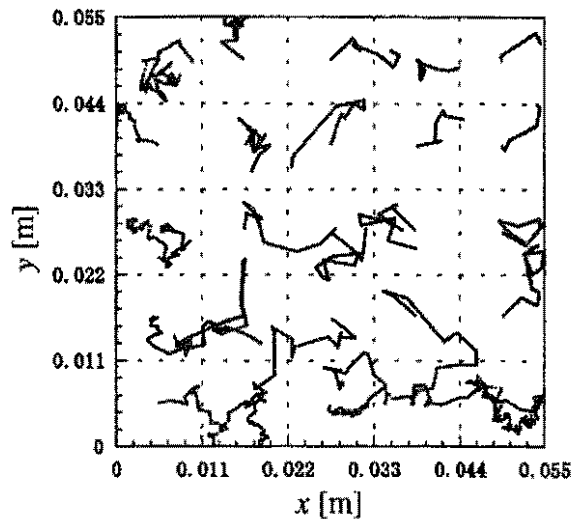


Fig. 8 Particle trajectory in x-y direction

一に配置した場合の飛跡計算結果を示す。図8より粒子運動は乱流速度変動によって大きな影響を受けることがわかる。

4.4 粒子の壁との衝突角による付着挙動の変化

図10に衝突モデルを用いた際の衝突角によるその後の粒子挙動の差異を示す。図11に付着粒子の衝突角の頻度分布を示す。結果より粒子と壁との衝突角が大きい際には粒子は大きく反射することになり付着は困難になるが、衝突角が小さい際には衝突後の粒子の反射は小さく、より付着しやすいと考えられる。この結果

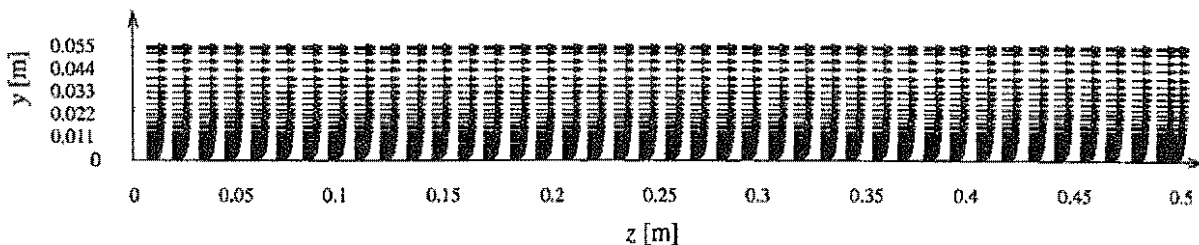


Fig. 7 Velocity distribution in y-z direction at $x = 0.055\text{m}$ ($\rightarrow : 4.5\text{ms}^{-1}$)

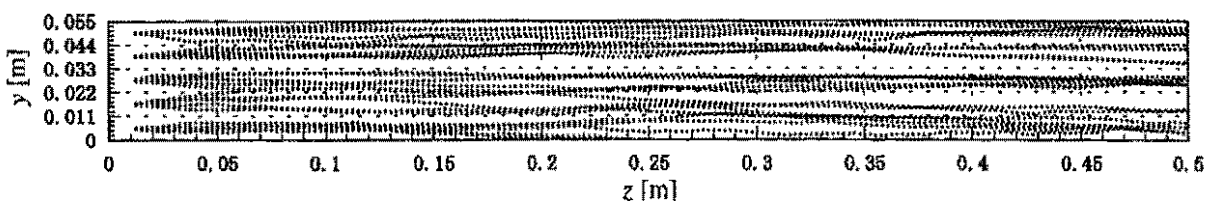


Fig. 9 Particle trajectories in y-z direction

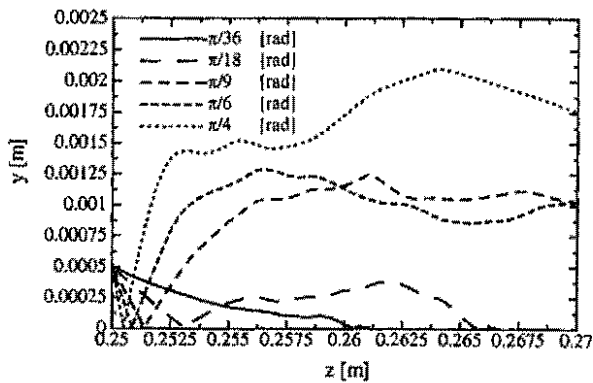


Fig.10 Relation between particle collision angle and particle trajectories ($D_p: 20 \mu\text{m}$)

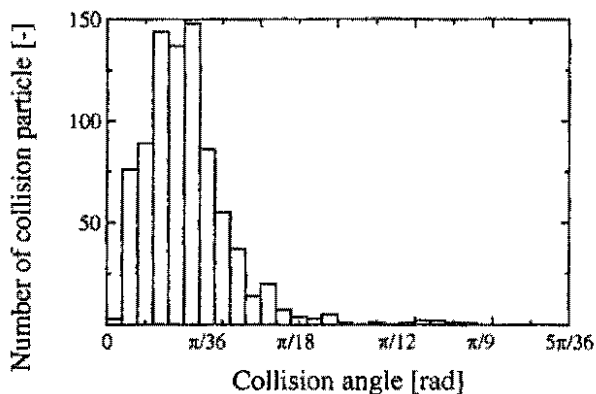


Fig.11 Frequency of particle collision angle ($D_p: 20 \mu\text{m}$, Particle number: 4500)

より、衝突角を考慮することで、付着力を定義し、より詳細な付着現象の表現が可能となると考えられる。

4.5 粒子にかかる力の比較

図12, 13に粒径 $20, 100 \mu\text{m}$ の粒子における底壁近傍における1000個の粒子の時間平均による粒子にかかる各力の絶対値の分布を示す。粒径 $20 \mu\text{m}$ の場合、粒子運動は粘性底層においても抵抗力が支配的である。一方、粒径 $100 \mu\text{m}$ では重力の影響が粒径 $20 \mu\text{m}$ に比べ大きくなることがわかる、壁およびせん断流れによる揚力は y^+ が1以下の領域において極大値を示し、抵抗力と拮抗している。これはその領域において乱流による気流の瞬間速度が極大値を示し、速度勾配が大きくなるためであると考えられ

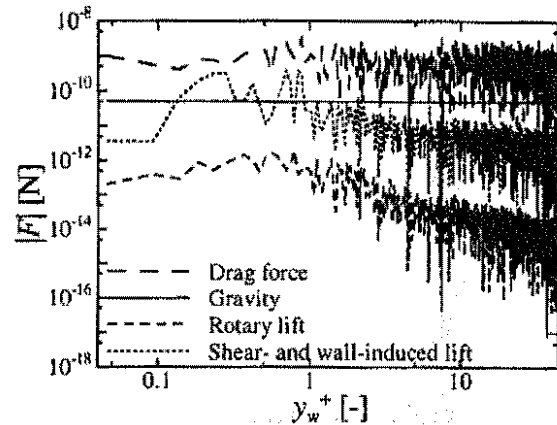


Fig.12 Relation between drag force, gravity, rotary lift and shear- and wall-induced lift ($D_p: 20 \mu\text{m}$)

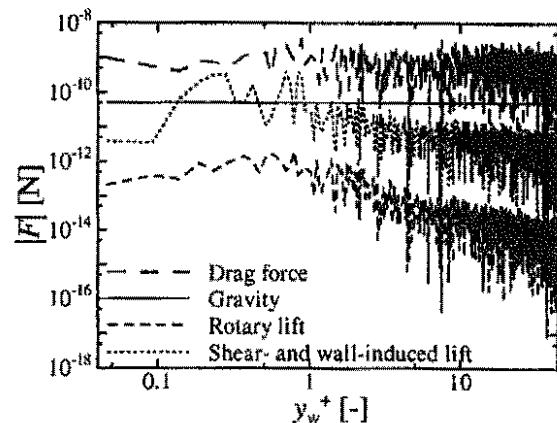


Fig.13 Relation between drag force, gravity, rotary lift and shear- and wall-induced lift ($D_p: 100 \mu\text{m}$)

る。回転揚力は他の力に比べ小さく殆ど影響がないことがわかった。

4.6 無次元緩和時間、無次元付着速度による付着現象の検討

既往の研究^{(15), (16), (17)}において(29), (30)式で示される粒子の無次元緩和時間 τ^+ および無次元付着速度 u_d^+ にて粒子の付着現象の整理がなされている。

$$u_d^+ = \frac{u_d}{u^*} = \left(\frac{N_d/t_d}{N_0/H_0} \right) \frac{1}{u^*} \quad (29)$$

$$\tau^+ = \tau \frac{u^{*2}}{\nu} = \left(\frac{\rho_p D_p}{18 \mu} \right) \frac{u^{*2}}{\nu} \quad (30)$$

ここでは、 $u^* = 0.195 \text{ms}^{-1}$ (平均気流速度: 3.5ms^{-1})、

$H_0 = 0.01\text{m}$ (粒子のダクト流入時の分布として壁から 0.01m に均一に分布するとしたため) として計算を行った。本研究では、 τ^+ による u_d^+ の変化を異なる粒径による解析を行うことにより検討した。なお、既往の実験では粒子としてオリブオイル等の付着性の高い微粒子を使用する場合や、壁に粘着テープを設置する場合における付着挙動を対象としていることから (1)、ここでは粒子が壁に接触した時点で付着すると仮定した。図14に無次元緩和時間と側壁への無次元粒子付着速度の関係を示す。本研究においては粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子を対象としたため、 $\tau^+ = 1$ 以上が計算対象である。結果より τ^+ (粒径) が増加するほど、 u_d^+ が増加していることがわかる。これは粒子に与える乱流変動の影響が増加するためであると考えられる。 τ^+ が10以上においては u_d^+ は一定値となるが、粒子運動への慣性の影響が大きくなるためであると考えられる。計算結果は既往の研究の実験結果と良好な一致を示しており、本計算結果の妥当性を示している。

5. 結論

数値解析モデルを構築し、粒子付着挙動の定量化を図った。流れ場の計算には低レイノルズ数型 $k-\epsilon$ 2 方程式モデルを用い、粒子運動に関しては Lagrange 法により乱流変動を考慮して粒子飛跡の計算を行った。壁近傍において重要と考えられる回転揚力、壁およびせん断流れによる揚力の検討を行った。粒径 $20\mu\text{m}$ の粒子の場合、壁近傍において粒子運動は抵抗力が支配因子であることがわかった。粒径が大きくなるほど重力の影響が大きくなることがわかった。また粒子と壁との衝突角による粒子の壁面反射挙動を検討した結果、衝突角が小さいほど粒子は壁面に付着しやすい事が分かった。無次元緩和時間と無次元付着速度を導入し、既往の研究

結果と比較検討を行った結果、本計算結果は良好な一致を示し、計算結果の妥当性が示された。今後は静電気、壁の粗さ、気流と粒子の密度の比および粒子濃度の影響等についても検討が必要であると考えられる。

今後の研究の見通し

本研究はシミュレーションを中心に進められてきたが、現象を解明し、壁面への微粒子の付着量を定量化するためには実験との比較検討も重要であり、今後の課題である。このため、本研究室が所有する PIV を用いた壁近傍の粒子挙動の考察および付着量定量化に向けた付着量を測定するための実験方法の考案が必要である。

また、シミュレーションについては、本研究で考慮した抵抗力、回転揚力、せん断流れおよび壁による揚力および重力のほかにブラウン運動力、熱泳動力および静電気力についての見当が重要であると考えられる。さらに等温度場を非等温度場に移行し、実プロセスを対象としたシミュレーションを行うことが重要である。このため、本研究成果を元に付着モデルを構築し、実プロセス解析に必要なサブモデル (乱流モデル、輻射伝熱モデル、気相反応モデル、粒子反応モデル等) を新たに導入し、現在トータルシミュレーション構築に向けた研究開発が進められている。

文 献

- (1) Friedlander, S. K. and Johnstone, H. F., Deposition of Suspended Particles from Turbulent Gas Streams, *Ind. Engng. Chem.*, 49, (1957), 1151-1156.
- (2) Cleaver, J. W. and Yates, B., A Sub Layer Model for the Deposition of Particles from a Turbulent Flow", *Chem. Engng. Sci.*, 30, (1975), 983-992.
- (3) Brooke, J. W. and Hanratty, T. J. and McLaughlin,

- J. B., Free-Fright Mixing and deposition of Aerosols, *Phys. Fluids*, 6 (1994), 3404-3415.
- (4) Tsuji, Y., Morikawa, Y., Tanaka, T., Nakatsukasa, N. and Nakatani, M., Numerical Simulation of Gas-Solid Two-Phase Flow in a Two-Dimensional Horizontal Channel, *Int. J. Multiphase Flow*, 13, (1987), 671-687.
- (5) Abe, K., Nagano, Y. and Kondoh, T., Numerical Prediction of Separating and Reattaching Flows with a Modified Low-Reynolds-Number $k-\epsilon$ Model, *J. Wind Engng. and Ind. Aerodynamics*, 46 & 47, (1993), 85-94.
- (6) Patanker, S. V., Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Hemisphere Pub. Co., (1980), 52-54, 126-131.
- (7) Shuen, J-S., Solomon, A. S. P., Zhang, Q-F. and Faeth, G. M., Structure of Particle-Laden Jets: Measurement and Predictions, *AIAA J.*, 23, (1985), 396-404.
- (8) Schiller, V.L. and Naumann, A., Über die Grundlegenden Berechnungen bei der Schwerkraftaufbereitung, *Z. Vereines Ingenieure*, 77, (1933), 318-320.
- (9) Kim, S. and Karrila, Mycrohydrodynamics: Principles and Selected Applications, Butterworth-Heinmann, Boston, (1991), 311-320.
- (10) Rubinow, S. I. and Keller, J. B., The Transverse Force on a Spinning Sphere Moving in a Viscous Fluid, *J. Fluid Mech.*, 11, (1961), 447-459.
- (11) Takagi, H., Viscous Flow Induced by Slow Rotation of a Sphere, *J. Phys. Soc. Japan*, 42, (1977), 319-325.
- (12) Dennis, S. C. R., Singh, S. N. and Ingham, D. B., The Steady Flow due to a Rotating Sphere at Low and Moderate Reynolds Numbers, *J Fluid Mech.*, 101, (1980), 257-279.
- (13) Chen, M. and McLaughlin, J. B., A New Correlation for the Aerosol Deposition Rate in Vertical Ducts, *J. Colloid and Interface Sci.*, 169, (1995), 437-455.
- (14) Saffman, P. G., The Lift on a Small Sphere in a Slow Shear Flow, *J. Fluid Mech*, 22, (1965) 385-400, 31, (1968), 624.
- (15) Liu, B. Y. H. and Agarwal, J. K., Experimental Observation of Aerosol Deposition in Turbulent Flow, *J. Aerosol Science*, 5, (1974), 145-155.
- (16) McCoy, D. D. and Hanratty, T. J., Rate of Deposition of Droplets in Annular Two-phase Flow, *Int. J. Multiphase Flow*, 3, (1977), 319-331.
- (17) Wang, G. and Squires, K. D., Large Eddy Simulation of Particle Deposition in Vertical Turbulent Channel Flow, *Int. J. Multiphase Flow*, 22, (1996), 667-683.

発表論文

鈴木朗, Priambodo, T. B.,山本剛、青木秀之、三浦隆利、数値計算によるダクト内固気二相流における微粒子の壁面付着挙動の解明、日本機械学会論文集（B編）、67-(664). pp. 2985-2992 (2001)

学会発表

- 1) 鈴木朗、原田陽介、山本剛、青木秀之、三浦隆利、数値解析による石炭溶融灰の付着挙動の解明、第38回日本伝熱シンポジウム講演論文集、1124 [2001-5、さいたま]
- 2) 原田陽介、鈴木朗、山本剛、青木秀之、三浦隆利、2流体モデルを用いた粒子堆積現象に関する数値シミュレーション、粉体工学会2001年度秋季研究発表会発表論文集、PP. 60-61 [2001-10、大阪]

流体透過法による粒子層構造の三次元的 不均一性の評価

Evaluation of Three-dimensional Pore Structure in Particle Bed by Fluid Penetration Method

00115

代表研究者 山口大学工学部機械工学科・助教授 後 藤 邦 彰 Kuniaki Gotoh

Based on the fluid penetration method, evaluation method of two-dimensional pore structure in particle bed was developed. The apparatus for the evaluation has a test section in which pressure drop of airflow through a packed bed can be measured, and has a cubic sample box that can be set at any direction. By means of the apparatus, pressure drops through the packed bed in the same direction as the packing direction and the cross direction of that were measured. It was found that the fluid penetration resistance in gravitational direction (=packing direction) was higher than that in cross direction to gravity. The differences between them depend on the particle size and shape. In order to represent the differences as the apparent alignment of packed bed structure, model experiments was conducted by using rough aligned model packed bed constructed by circular bars having a diameter of 4mm. As a result, correlation between aligned angle and the ratio of equivalent diameter of packed bed in the cross direction to that in the gravitational direction was obtained. By use of the correlation, packed bed non-uniformity can be evaluated as the apparent aligned angle.

Two new evaluation methods of packed bed based on the fluid penetration method were also developed. One method is for measurement of two-dimensional pore structure distribution. In order to measure the local penetration resistance, airflow was fed through small hole having a diameter of 5mm or 10mm. By this method, distribution of two dimensional penetration resistances was obtained. The distribution reflects local packed bed structure in each 25mm in diameter by the hole of 5mm or 40mm by the hole of 10mm.

The other method intended to estimate a pore size distribution in the packed bed. The method is consisted of the selective chocking of pore and measurement of pressure drop that caused by the remaining pore. The selective chocking of the pore is attained by form a liquid bridge. Because the humidity at which the liquid bridge is formed depends on the pore size, increase of the pressure drop with humidity reflects the pore size. It was confirmed by mono-disperse glass beads particles that the pressure drop increased with humidity and the humidity at which the pressure drop starts to increase, depends on the size of the particles. In addition, the tendency of the increase can be expressed by improved Kelvin's equation and Funning's equation.

研究目的

粒子の充填層は、燃焼操作や触媒層、粒子層フィルターとして、多くのプロセスで利用されている。これらのうち、特に燃焼操作では、ごみ焼却炉や石炭発電、溶鉱炉など固定床燃焼という形で古くから用いられている。また、最近では、環境およびエネルギー問題から燃焼の高効率化や燃焼操作のクリーン化が求められるようになってきたため、固定床燃焼を高度に制御する事が不可欠となっている。しかし、これまでの多くの検討では、粒子充填層を均質な多孔体と仮定している。一方で、例えば熱・物質移動だけに着目しても、粒子径や形状が影響を及ぼすことは多くの伝熱の研究から知られている。よって、特にRDF (Refuse Derived Fuel) や石炭のように比較的大きな粒子の充填層燃焼では、燃料粒子径や粒子形状を考慮した粒子充填層の評価が重要であると考えられる。

そこで、本研究では、流体透過法を基礎とし透過抵抗の非等方性より構造の3次元的不均一さを表現することを試みた。一般的な流体透過法では、円柱状セルに粒子充填層を作成し、円柱の軸方向に流体を透過させたときの透過抵抗を測定する。本研究では粒子充填部分 (= 充填セル) を立方体とし、充填セルの挿入方向を変えることで、粒子充填層の2方向での透過抵抗をそれぞれ測定できるような流体透過実験装置を試作した。

そのような測定装置で2方向の透過抵抗を測定すると、等方的な構造を持った粒子層では透過抵抗はどの方向に流体を透過させても変わらないが、非等方的な構造を持った粒子層では透過抵抗は流体透過方向により異なることが予想される。特に1方向に配向した構造をもつ粒子層では、配向方向への透過抵抗は他の方向への抵抗に比べて極端に小さくなることが予想され

る。よって、透過抵抗よりErgun式を用いて、球相当直径または比表面積を求めて2方向での比を取ることで、配向した不均一構造を定量的に評価できると考えた。

研究成果の概要

1. 緒言

粒子の充填層は、燃焼操作や触媒層、粒子層フィルターとして、多くのプロセスで利用されている。これらのうち、特に燃焼操作では、ごみ焼却炉や石炭発電、溶鉱炉など固定床燃焼という形で古くから用いられている。また、最近では、環境およびエネルギー問題から燃焼の高効率化や燃焼操作のクリーン化が求められるようになってきたため、固定床燃焼を高度に制御する事が不可欠となっている。これまでの多くの検討では、粒子充填層を均質な多孔体と仮定しているが、例えば熱・物質移動だけに着目しても、粒子径や形状が影響を及ぼすことは多くの伝熱の研究から知られている。よって、特にRDF (Refuse Derived Fuel) や石炭のように比較的大きな粒子の充填層燃焼では、燃料粒子径や粒子形状を考慮した粒子充填層の評価が重要であると考えられる。

実際に、向流操作による粒子充填層燃焼過程での燃焼面進行速度 u_f を測定すると、Fig.1に示すように、球径粒子でも破碎物 (= 非球形粒子) でも、同一空気供給速度 (= 空塔速度 u_g) においては、篩い径の小さい方が燃焼面進行速度は大きく、また、同一篩い径では破碎物の方が大きくなることがわかった¹⁾。また、この種々の粒子形状および空気供給速度で得られた燃焼面進行速度は、空気透過法により求めた球相当径を代表径として、次式から算出した有効物質移動係数 k と関連することを示した (Fig.2)。

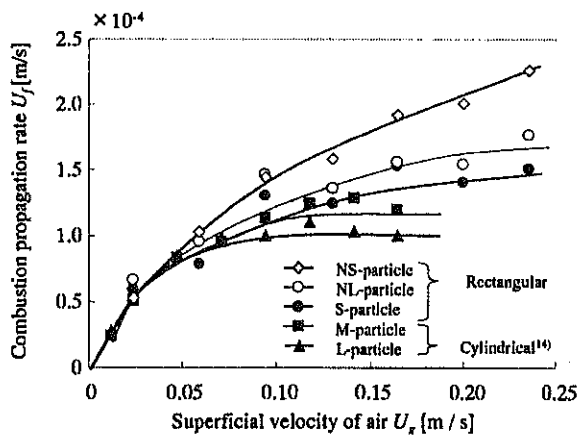
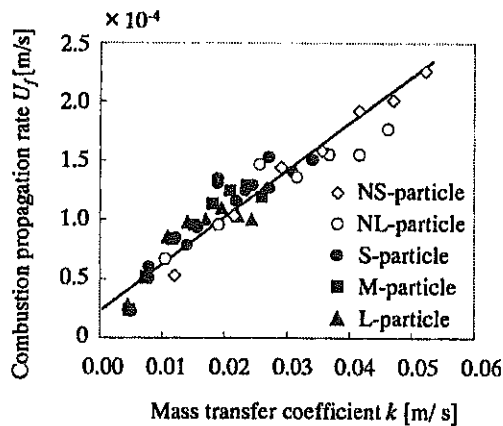


Fig.1 Combustion propagation rate

Fig.2 Correlation between u_f and k

$$k = \frac{0.357 D Re^{0.641} Sc^{1/3}}{D_p \varepsilon} \quad (1)$$

なお、 Sc 数は以下のものである。

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (2)$$

さらに、形状の非等方性の強い薄片状モデル粒子（紙片）を用いて燃焼実験を行った結果、モデル粒子においても燃焼面進行速度は、空気透過法により求めた球相当径を代表径として算出した有効物質移動係数 k と相関することがわかった²⁾。このことから、燃料形状の燃焼過程に与える影響の評価指標として、流体透過法によって求められる有効比表面積が有効であると考えられる。また物質移動係数と燃焼面進行速度が相関するのは、有効球相当直径が接触効率を反映した値であったためと考えられる。すな

わち、有効球相当直径を用いて求めた有効物質移動係数は接触効率を含み、物質移動容量係数と等価となると考えられる。

このように、空気透過法は従来の充填物の流体透過抵抗を測定するだけでなく、反応を伴う系において粒子充填層特性の評価に用いることができると考えられる。そこで本研究では、流体透過法を基礎とした充填層特性の評価法を発展させることを目的として、透過抵抗の非等方性より構造の3次元的不均一さを表現することを試みた。そこで、粒子充填部分（＝充填セル）を立方体とし、充填セルの挿入方向を変えることで、粒子充填層の2方向での透過抵抗をそれぞれ測定できるような流体透過実験装置を試作した。得られた2方向での透過抵抗から、見かけの配向方向を定義するために、モデル実験を行い、充填物の配向角度と透過抵抗の関係を検討した。さらに、充填層内部での空気透過に有効な空隙の2次元的な分布または空隙径の分布を測定する方法を考案し、実験的に検証した。

2. 空気透過実験装置

透過装置の本体の概略図をFig.3に示す。充填セル（＝粒子充填部）は内法で一辺100mmの立方体形状で、アルミングルにより立方体骨子を構成し、相対する2面を強度保持のためアクリル板とし、その他4面は目開き約0.5mmの金属メッシュとした。金属メッシュのうち1枚は開閉することができ、そこから粒子を充填する。開閉可能部を鉛直上方にし、アクリル板部を流路壁側にして装置内にセットすると、充填方向と直交する方向での流体透過圧力損失を測定することができる。また、セルを90度回転させ、開閉可能部を空気流入方向に向け、アクリル板部を流路側壁側にして装置内にセットすると、充填方向での流体透過圧力損失を測定することができる。

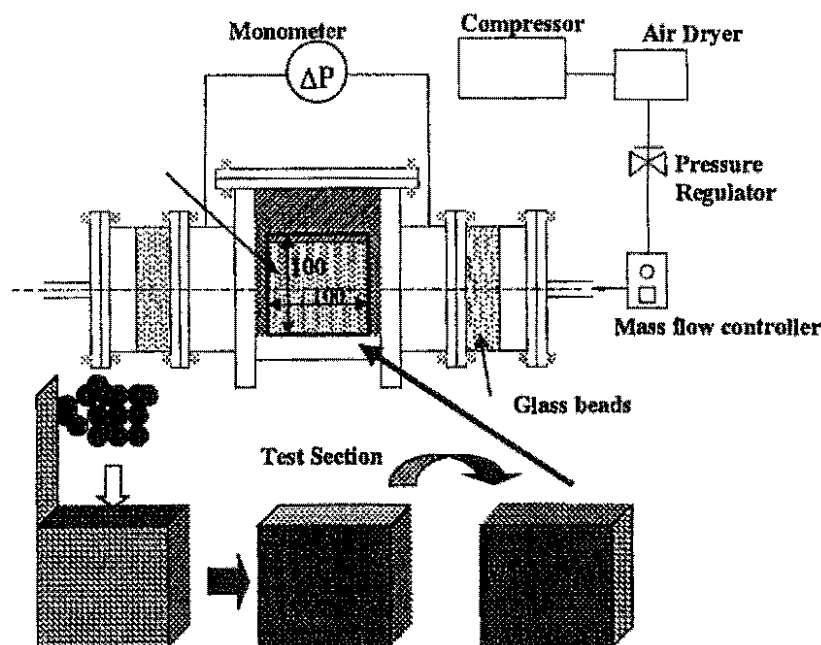


Fig.3 Apparatus for penetration method

なお、充填セルの上流側および下流側には整流のため球状ガラスビーズ充填層を設置した。充填セルでの圧力損失は、ガラスビーズ充填層と充填セルの間に設置した圧力タップ間にマンメータを接続して測定した。また、空気はコンプレッサーで供給し、エアドライヤーにて乾燥させた後、圧力調整バルブとマスフローコントローラーで流量調節して装置に導入した。

試料粒子は同一の一次粒子(投影法・定方向最大径 $1 \sim 30 \mu\text{m}$)から構成された造粒球形粒子(北炭産業製:GAC)と、球形粒子を破碎した後、

篩い分けした非球形粒子を用いた。試料粒子の粒径範囲はTable1に示した。また、粒子の充填率は試料粒子の形状によらず 0.5 ± 0.03 でほぼ一定とし、空気空塔速度 U_g を $0.012 \sim 0.165$ の範囲で圧力損失を測定した。

3. 実験結果

3.1 3次元的不均一さの定量化

実験結果の一例として、破碎物粒子NL, NM, NSでの圧力損失測定結果をFig.4に示す。どの粒子でも空塔速度の増加に伴い圧力損失は

Table 1 Sample particles size	
Sample name	Size range (mm)
Non-spherical	
NS (small) Particle	1.0 - 2.0
NM (medium) Particle	2.0 - 2.8
NL (large) Particle	2.8 - 4.0
Spherical	
S (small) Particle	2.8 - 4.0
M (medium) Particle	4.0 - 5.6
L (large) Particle	5.6 - 6.7

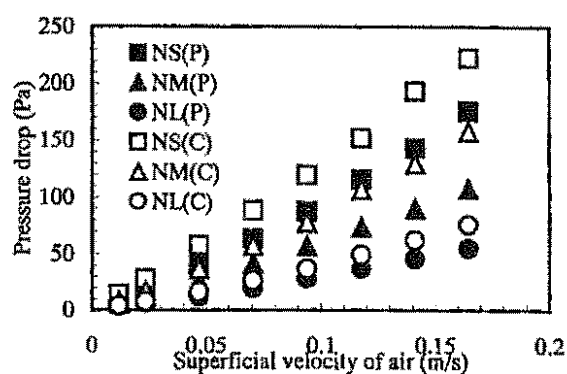


Fig.4 Pressure drop for non-spherical particles

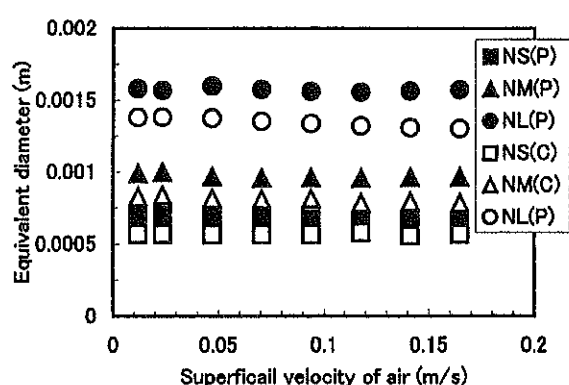


Fig. 5 Equivalent diameter of non-spherical particles

増加する。また、同一粒子でも充填方向での圧力損失の方が、直交方向よりも大きくなっていることがわかる。この結果とErgun式(Eq.3)を用いて比表面積球相当直径 D_{pe} を算出した。

$$\Delta P = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2 \mu U_g}{\varepsilon^3 D_{pe}^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon) \rho U_g^2}{\varepsilon^3 D_{pe}} \quad (3)$$

算出した球相当直径 D_{pe} を空塔速度に対してプロットした結果をFig.5に示す。球相当直径は空塔速度に依存せずほぼ一定値となり、本実験結果はErgun式で表わせることがわかる。各試料粒子の球相当直径をTable 3にまとめて示す。Table3中では算出した球相当直径 D_{pe} と比表面積の関係 ($S_v = 6/D_{pe}$) から求めた比表面

積 S_v 、および、充填方向と直交方向での違いを表わす代表値として、比表面積比 ($= S_{v(p)} / S_{v(c)}$, $S_{v(p)}$: 充填方向での比表面積, $S_{v(c)}$: 直交方向での比表面積) も合わせて示した。

Table 3をみると、球形粒子では当然のことながら篩径の小さい粒子ほど球相当直径も小さくなる。また、充填方向と直交方向の違いに着目すると、どの球形粒子でも充填方向での球相当径は小さく、すなわち、比表面積は大きくなるが、比表面積比はほぼ1となり空気透過方向による違いはほとんどない。これに対し、非球形の破碎粒子では、篩径が小さいほど球相当径が小さくなるが、充填方向と直交方向での違いが大きく、10～20%程度充填方向での比表面積が大きくなる。本実験では、平均的な空間と粒子の体積比である充填率を一定にしているので、破碎粒子での空気透過方向による比表面積の違いは、空間構造に依存すると考えられる。すなわち、充填方向では粒子は均一に充填され、その結果、粒子間隙で形成される空気の流路は小さくなり、圧力損失が大きく、Ergun式で比表面積が大きいと評価されたのに対し、充填方向と直交する方向では、粒子が密に詰まった部分と疎な部分とが存在し、空気は主として透過抵抗の小さい疎な部分を通過したために、圧力

Table 3 Equivalent diameter and specific surface area

	$D_{pe(p)}$	$D_{pe(c)}$	$S_{v(p)}$	$S_{v(c)}$	$S_{v(p)}/S_{v(c)}$
Sphere					
L	0.00387	0.00379	155.	1583	1.021
M	0.00259	0.00255	2317	2351	1.015
S	0.00229	0.00225	2624	2665	1.016
Non-sphere					
NL	0.00157	0.00129	3825	4617	1.207
NM	0.00096	0.00078	6227	7684	1.234
NS	0.00064	0.00057	9336	10610	1.137
P-AC	0.00176	0.00168	3417	3574	1.046
Y-AC	0.00233	0.00182	2572	3303	1.284

損失が小さく、比表面積が小さいと評価されたと考えられる。この結果から、破碎物の充填層は、充填方向から見ると均一で、直交方向から見ると粗密がある層となっていると予想される。

Table 3中には破碎物以外の非球形粒子での実験結果も合わせて示した。P-ACは直径が4 mm、長さが6～8 mmの円柱状粒子であり、Y-ACは厚さ1.5～2 mm、平面部6×8 mm²程度のフレーク状粒子である。非球形粒子でも、比較的形状の揃ったP-AC粒子では、球形粒子と同様に、粒子充填方向とその直交方向で充填構造に差異はないのに対し、フレーク状のY-ACでは充填方向には密に詰まり、その直交方向から見ると疎な充填構造になっていると考えられる。

このように、2方向空気透過法を用いると、

充填構造の不均一さを数値として評価できることがわかる。粒子充填層で2方向からみた充填構造が異なるということは、粒子の隣接粒子との配位が等方的ではないことを表わす。よって、2方向での充填構造が異なる粒子層は特定方向に配向していると考えられる。そこで、比表面積比、または、球相当直径比から、見かけの配向角度が定義できないかと考え、円柱群を用いたモデル実験を行った。

円柱には直径4 mmのストローを用い、Photo.1に示すように、ほぼ一定方向に配向するように充填し、モデル充填層とした。このときの配向角度は、写真上でそれぞれのストローの角度を計測し、その平均値とした。また、配向角度0°(=空気透過方向と平行)と90°(=空気透過方向に直交)は、千鳥配列で規則配列させた。

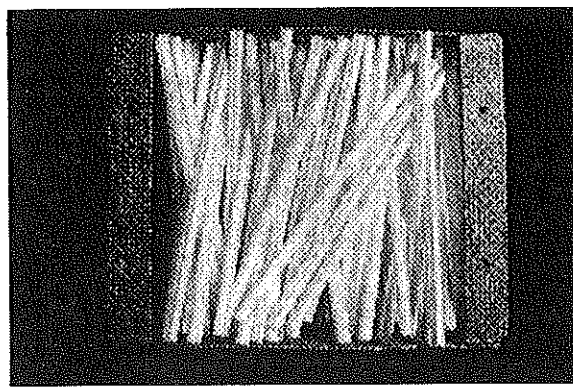
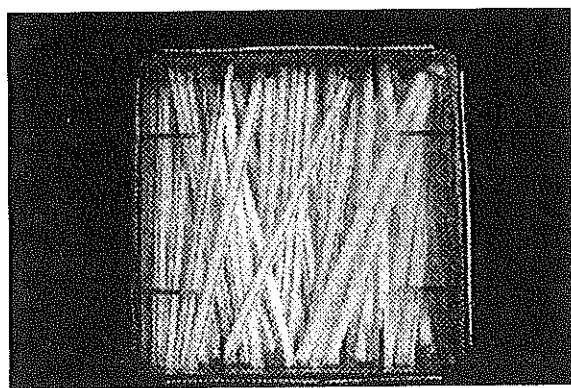


Photo 1 Model inclined packed bed

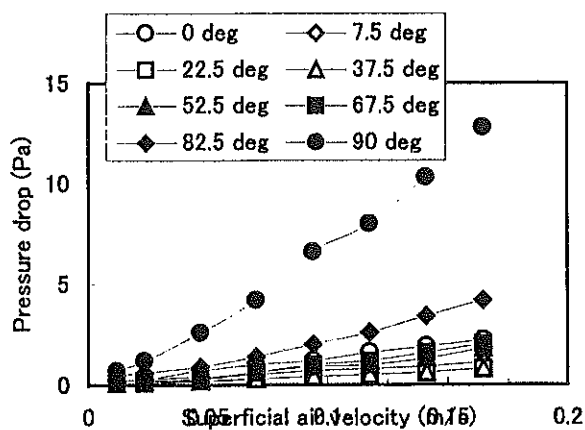


Fig. 6 Pressure drop for model bed

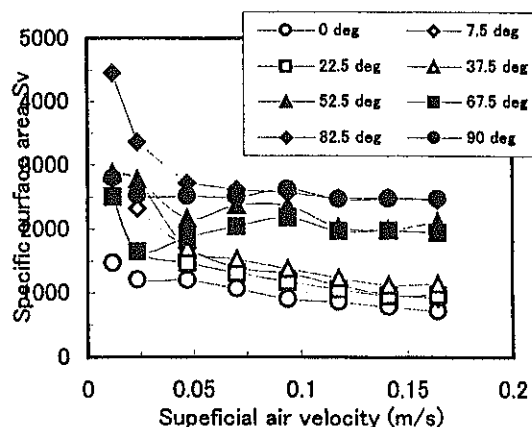


Fig. 7 Specific surface area of model bed

透過空気流速（＝空塔速度）を変えて、圧力損失を測定した結果を Fig.6 に示す。この測定結果を、Ergun 式に適用し比表面積を求めた結果を Fig.7 に示す。Ergun 式は球を仮定して求められているので、本実験のように円柱状物体に適用するには議論を要する。グラフをみると、低流速域では比表面積が流速の増加に伴い減少する角度もあり、低流速域での Ergun 式の適用に問題があることを示すが、高流速域においてはどの角度でもほぼ一定値となるので、高流速域での適用には問題がないものとする。

そこで、配向角度に対して、直交方向と平行方向の比表面積比をプロットした結果を Fig.8 に示す。比表面積比は見かけ配向角度の増加に伴い、減少することがわかる。ここで、見かけ配向角度 45° は、充填方向およびその直交方向どちらからみても同じとなることから、ランダ

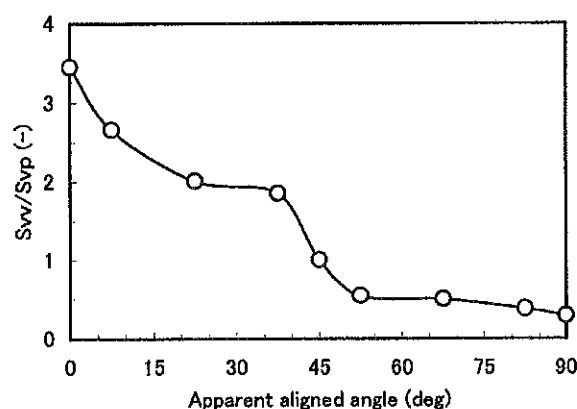


Fig. 8 Ratio of specific surface area as a function of apparent aligned angle

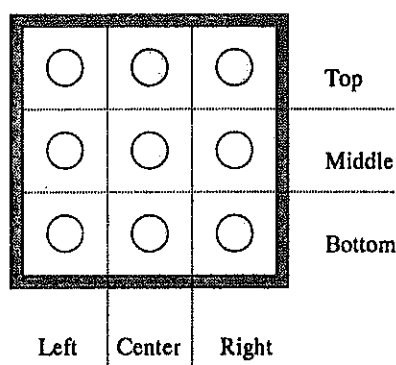


Fig. 9 Measured point

ム充填に相当する。この 45° 近傍で比表面積比の変化が大きい。このため、 45° 近傍での見かけ角度と比表面積比の関係は、さらに詳細な検討を要すると考えられるが、このようなモデル充填層を使った実験から、充填方向と直交方向の比により見かけ配向角度を定義することが可能であると考えられる。

3.2 2次元空隙率分布の測定

空気透過法を利用して、空気透過に有効な空隙の2次元分布測定するために、ここでは、充填層の一部にのみ空気を透過させて圧力損失を測定した。実験は、Fig.3と同じ装置を用い、試料充填セルの前後に直径 d の孔明き板を挿入し、充填層内での空気流路を制限した。本実験では、直径 d は 5 mm および 10 mm とし、孔の位置は Fig.9 に示した 9ヶ所とした。試料粒子は、先の3次元的不均一さの検討で、充填方向と直交方向とで球相当径の違いの大きかった Y-AC を用いた。各測定位置での圧力損失測定結果を Fig.10 に示す。図中では、中心の孔 (No.5) での値を基準とした比で示した。

この図から空気透過圧力損失は、孔の設置位置により異なっていることがわかる。この違いの原因としては装置壁面の影響も考える。しかしながら、壁との位置関係が相似の上部 (Top) 左右、および下部 (Bottom) 左右でも値が異

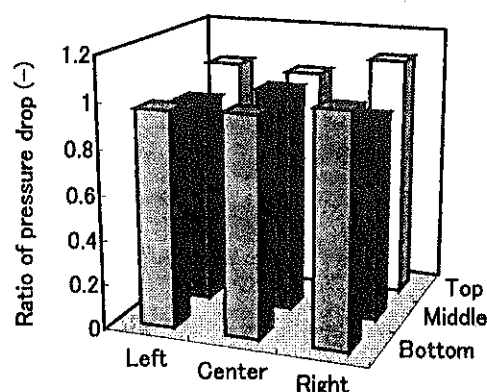


Fig. 10 Distribution of penetration resistance

なっていることから、測定結果は充填層の空隙分布を反映していると考えられる。

ここで問題となるのが、この圧力損失がどの範囲の粒子層の構造を反映しているのか、ということである。そこで、充填状態が均一となると考えられる単分散球状ガラスビーズをほぼ細密構造（充填率0.7）に充填し、充填層中心部での圧力損失測定して、空気透過範囲を推定した。

まず、ガラスビーズでの圧力損失測定結果を供給空気流量に対してプロットした結果をFig.11に示す。供給流量が同じ範囲であるので当然のことではあるが、粒子層への流入空気速度の一番大きい $d=5\text{mm}$ で圧力損失が最も大きく、次いで $d=10\text{mm}$ 、 $100\times 100\text{mm}^2$ の順となる。試料粒子層は最密充填に近い粒子層であるので、ほぼ均一な充填構造であると考えられ、Fig.11からErgun式によって計算される球相当径は、空気流入面積によらず一定になるはずである。そこで、孔を設置したときの圧力損失から計算される球相当径が、全面から空気を流入させたときに得られた球相当径と等しくなるように見かけ空塔速度 U_g' を計算し、圧力損失測定時の体積流量を空塔速度 U_g' で割って求めた見かけ透過面積をFig.12に示す。見かけ透過面積はRe数に依存するが、孔径の小さい方が小

さく、また、層断面積（ $=100\times 100\text{mm}$ ）よりも小さく、孔径 5mm の時には約 25mm 、 10mm の時には 40mm となる。よって、充填層の一部に空気を透過させることによって、局所の空隙率を反映した球相当径を測定できると考えられる。

この測定法を実用化するには、空気の透過面積を推定する方法を確立する必要がある。現在、数値シミュレーションによりこの空気透過面積推定法を検討している。

3.3 流体透過に有効な空孔径分布の測定

空気透過法は、粒子充填層に限らず多孔質体においても、流体が透過する空隙構造を反映した値を測定できることが特徴である。よって、例えば吸着法などのように窪みや行き止まりになった空隙まで測定するのではなく、流体透過に有効な空孔のみを選択的に測定できる方法であるといえる。このことは、緒言に示したような透過流体が酸化剤として燃焼反応を起こす充填層燃焼だけでなく、多孔質体を担体として用いる触媒層などでも、その有効比表面積または有効流路を評価する方法として、流体透過法が利用できることを示唆する。一方で、これまでの流体透過法では平均的な値（比表面積など）しか測定できず、孔径分布が測定できないことが

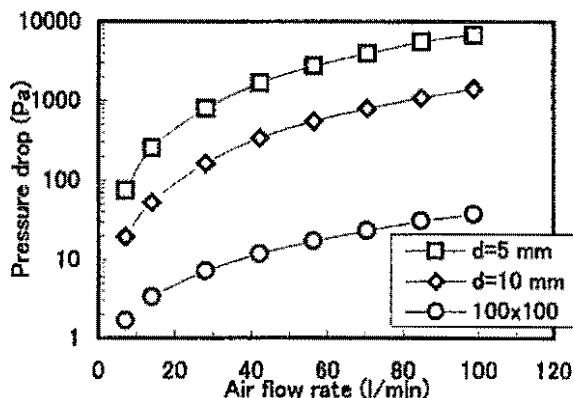


Fig. 11 Pressure drop

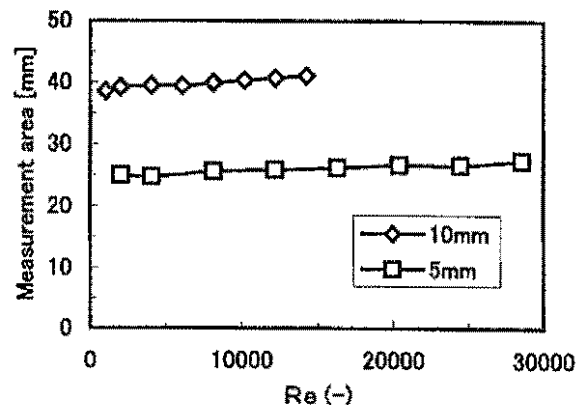


Fig. 12 Estimated measurement area

問題である。そこで、ここでは流体透過法を応用して、充填層内の空孔径分布を測定する方法を試みた。

流体透過法では充填層内の実質的流路を流体が透過する時の圧力損失を測定するので、空隙の一部を閉塞させると圧力損失に変化が生じる。よって、その閉塞させた流路が予測できれば、圧力損失の変化から充填層内に存在する空孔径が予測できると考えた。空隙の一部を閉塞させる方法として、湿度増加による液架橋形成を考えた。液架橋量は、粒子表面の物性以外に湿度と流路の幾何学的形状に依存し、一般に、狭小な空間ほど液架橋が形成されやすい。そこで、湿度を順次増加させると、狭小な空間から順次閉塞し、それに伴い圧力損失が増加すると予想される。また、液架橋量は Kelvin 式によって推定することができるので、任意の湿度で閉塞した空隙径を予測することも可能であると考えた。

この予測に基づき、Fig.13 に示した装置を用いて、湿度による圧力損失の変化を 3 種類の試料粉体（ガラスビーズ、アルミナ、ポリスチレン）で測定した結果を Fig.14 に示す。

予測どおりに、湿度の増加に伴い圧力損失は増加することがわかる。また、試料粒子により

増加傾向が異なるが、これは実質的な流路形状、すなわち、粒子層内部の空間構造の違いを反映しているものと考えられる。この結果は、加湿による液架橋形成で、空隙の一部閉塞が可能であり、それによる圧力損失の増加を測定することができる、すなわち、本アイデアによる流体透過法を応用した充填層内の有効空孔径分布の測定の可能性を示唆するものとする。

次に、この圧力損失変化データより、空隙径分布を推定する方法を検討した。そのために、まず、基準となる均一粒子径の球状ガラスビーズ 2 種類（平均粒子径 $20, 800\mu\text{m}$ ）を用いて、湿度による圧力損失の変化を測定した (Fig.15)。当然のことながら、(Fig.15-a) に示すように圧力損失の値は、空隙サイズの小さい $20\mu\text{m}$ の結果の方が大きくなるが、乾燥状態（＝湿度 15%）の値を基準値 DP0 として圧力損失比で表す (Fig.15-b) と、 $80\mu\text{m}$ の方が圧力損失の変化率は大きいことがわかる。また、ほぼ最密充填となった $800\mu\text{m}$ の結果は、湿度 70% から急激な圧力損失の増加を示すのに対し、 $20\mu\text{m}$ では上昇の始まる湿度は低くなり、湿度に対する圧力損失の増加は緩やかであることがわかる。この結果から、湿度による圧力損失の増加は、粒子径の他、充填率にも依存する

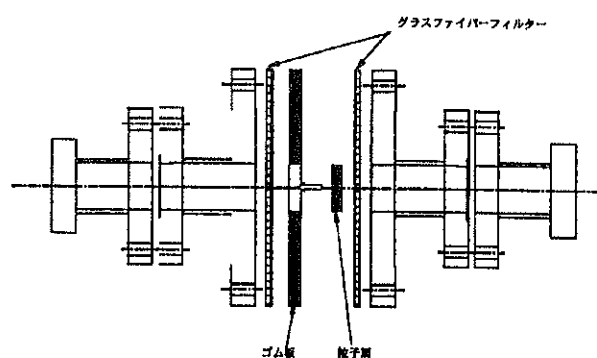
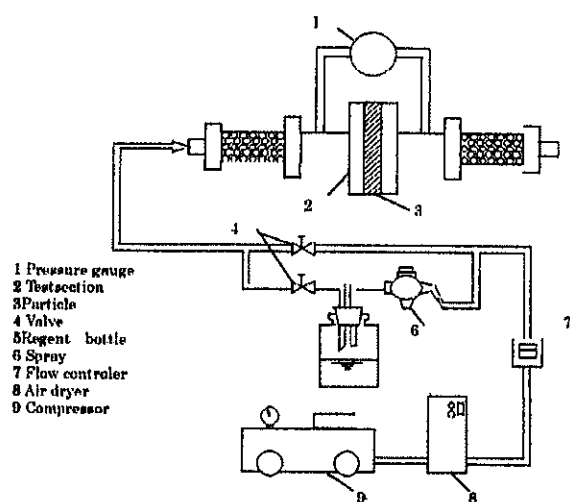


Fig. 13 Experimental apparatus

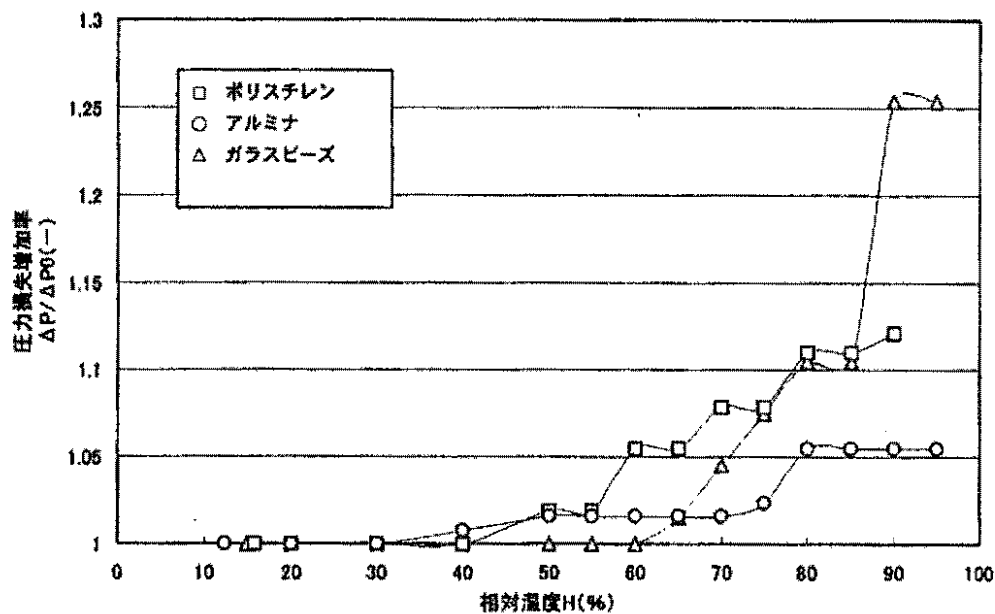


Fig. 14 Pressure drop under various humidity

ことがわかる。そこで、充填率による圧力損失の増加モデルを検討した。

ここではFig.16に示す最密充填を表すType1を基本とし、最密充填よりも低い充填状態のモデルとして2つのモデルを考えた。Type2は粒子中心間距離が充填率に応じて広がるモデルであり、Type 3は最密充填構造を持つ粒子の一部が欠損するモデルである。これらモデルを用い、液架橋量をEq. (5) で表される修正Kelvin式を用いて計算し、液架橋による流路断面積変化を考慮してFunningの式 (Eq.(6)) から圧力

損失を計算した。

$$H = (1 - \gamma) P_{kel}$$

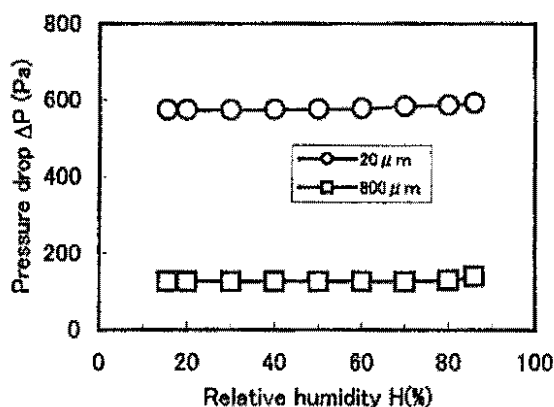
$$\gamma = \frac{iM_w / \rho_w}{v / v_p N_s - M_s / \rho_s + iM_w / \rho_w} \quad (4)$$

$$P_{kel} = \exp\left(-\frac{M\sigma_w}{RT\rho_w} \times \frac{1.5}{r_2}\right)$$

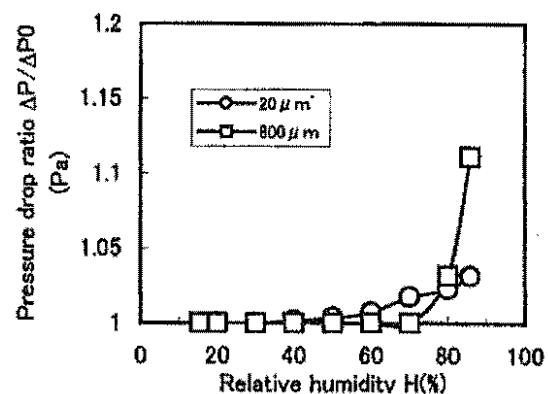
$$\Delta P = f \frac{L}{D} \frac{\rho_f u^2}{2} \quad (5)$$

$$f = 16 / \text{Re}$$

計算結果 (Fig.17) を実験結果 (Fig.15) と



a) Pressure drop



b) Pressure drop ratio

Fig. 15 Pressure drop for spherical glass beads

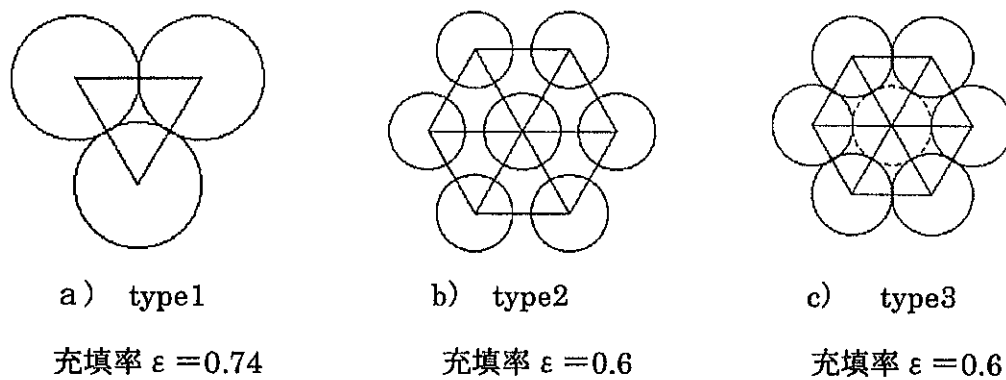


Fig. 16 Model arrangement of particles

比較すると、最密充填をモデル化したType1での計算結果は、最密充填に近い800 μ mの実験結果と同様の变化傾向となっていることがわかる。定量的には改良の余地があるが、定性的にはKelvin式とFunningの式により圧力損失変化が予測できる可能性がある。一方、充填率の低い20 μ mの結果は、Type2の計算結果と類似した变化傾向となっていることがわかる。よって、充填率依存性については、粒子の一部が欠損したモデル (Type3) よりも、平均的に粒子間隔が広がったモデル (Type2) の方が妥当であると考えられる。

次に、粒子径分布の影響を検討するために、モデル粒子層として上記の実験で用いた20 μ mと800 μ mの球状ガラスビーズを、Fig.18に示すように、面積比にして50:50に規則的に充填した試料での圧力損失を測定した。ここでは、

20 μ mの粒子を中心に充填し、800 μ mの粒子をその周りに環状に充填した場合、および、その逆、すなわち、800 μ mの粒子を中心に充填し、20 μ mの粒子をその周りに環状に充填した場合で測定した。その結果、乾燥状態からの圧力損失増加で示したFig.19のように両者は一致した。このことは、局所的に空隙の小さい層が存

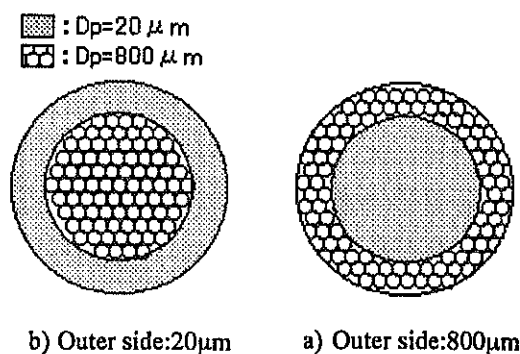


Fig. 18 Model mixture of two size particles

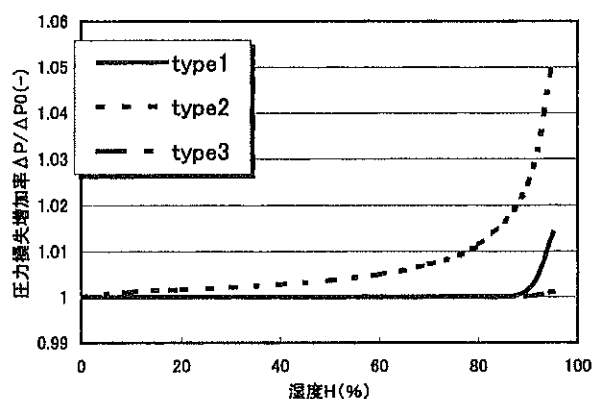


Fig. 17 Calculated results

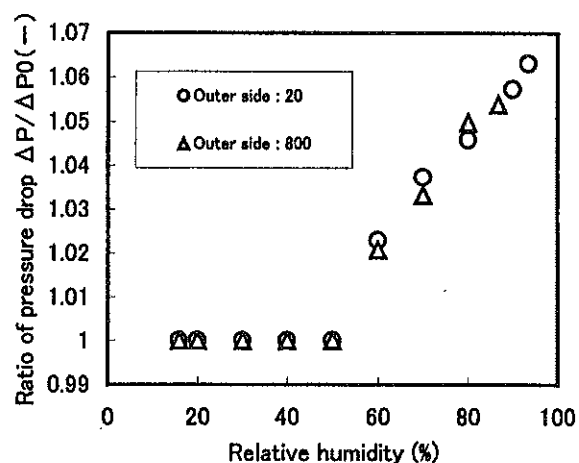


Fig. 19 Results of model mixture

在した場合でも、流れの偏りなどの影響はなく、混合物の圧力損失は占有面積だけに依存することを示す。

次に、この混合物での圧力損失を均一径粒子層 ($20\mu\text{m}$ および $800\mu\text{m}$) での結果と比較すると、Fig.20-a に示したように、粒子径 $20\mu\text{m}$ と $800\mu\text{m}$ の均一径粒子層のほぼ中間になる。粒子径 $20\mu\text{m}$ と $800\mu\text{m}$ で得られた圧力損失を算術平均し、図中にプロットすると、混合物での圧力損失のオーダーと一致することがわかる。この算術平均と混合物の値をより詳細に見ると (Fig.20-b)、乾燥時の値は一致し、さらに、圧力損失の上昇が始まる湿度もほぼ一致するが、それ以上の湿度での圧力損失には差異が生じていることがわかる。圧力損失の上昇が始まる湿度がほぼ一致するのは、 $20\mu\text{m}$ の粒子で形成された空間が液架橋で閉塞し始めたためと考えられ、それ以降の圧力損失が均一径粒子層の平均値と一致しないのは、閉塞により気流が $800\mu\text{m}$ の粒子で形成された空間に集中し、気流速度が増加したためと考えられる。この混合物の圧力損失を推定するモデル式は、現在検討中であり、このモデル式が確立すれば、充填層内の空隙径分布を測定する方法として利用できると考える。

4 まとめ

流体透過法を基礎とした充填層特性の評価法を発展させることを目的として、透過抵抗の非等方性より構造の3次元的不均一さを表現することを試みた。そこで、粒子充填部分 (= 充填セル) を立方体とし、充填セルの挿入方向を変えることで、粒子充填層の2方向での透過抵抗をそれぞれ測定できるような流体透過実験装置を試作した。実際に、非球形粒子を用いて空気透過圧力損失を測定した結果、2方向空気透過法を用いると、充填構造の不均一さを数値として評価できることがわかった。

粒子充填層で2方向からみた充填構造が異なるということは、粒子の隣接粒子との配位が等方的ではない、すなわち、特定方向に見かけ上配向していると考えられる。そこで、比表面積比、または、球相当直径比から、見かけの配向角度が定義できないかと考え、円柱群を用いたモデル実験を行った。その結果、充填方向と直交方向の球相当径の比により見かけ配向角度を定義することが可能であることがわかった。

さらに、充填層内部での空気透過に有効な空隙の2次元的な分布を測定するために、充填層の一部にのみ空気を透過させて圧力損失を測定した。ここでは、 $100 \times 100\text{mm}^2$ の断面を持つ

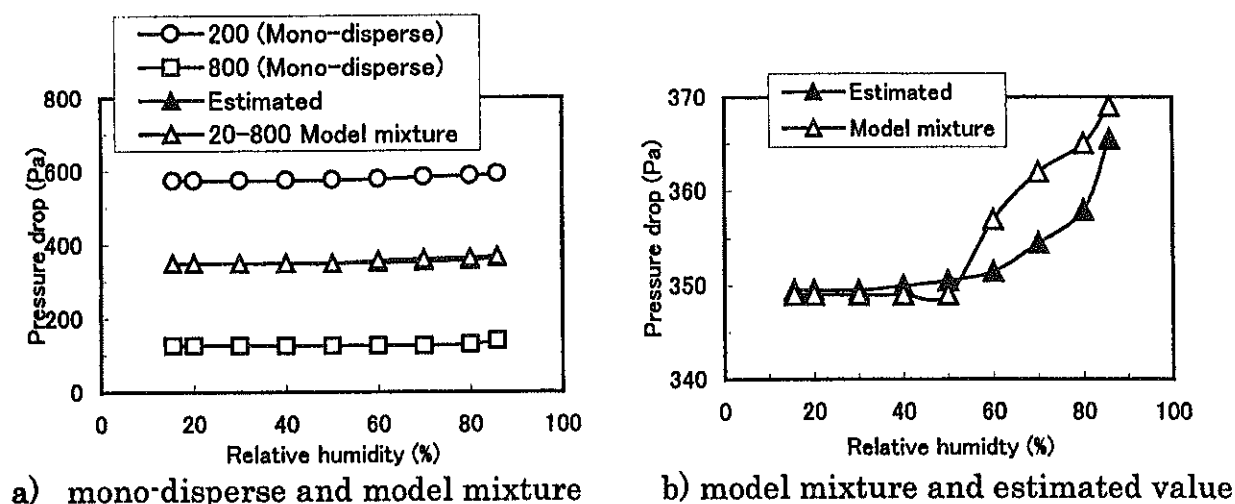


Fig. 20 Comparison between mono-disperse and model mixture

粒子層に対して、直径5mmおよび10mmの孔から空気を流入させた。その結果、充填層の空隙分布を反映していると考えられる圧力損失分布が得られた。また、直径5mmの孔では直径約25mmおよび10mmの孔では約40mmの範囲の粒子層構造を反映していると予測された。この測定範囲はRe数に依存しているので、現在、数値シミュレーションを行って、測定範囲の予測法を検討している。

また、湿度を変えることで形成される液架橋により、空隙の一部を閉塞させ、閉塞により生じる圧力損失の変化から充填層内に存在する空隙径分布を測定する方法を考案し、ガラスビーズ粒子を用いた基礎実験を行った。透過空気の湿度を増加させることにより、圧力損失は増加し、その増加傾向は充填する粒子径に依存することが確認できた。また、均一径の粒子充填層では、修正Kelvin式とFuningの式により変化傾向は予測できることがわかった。しかし、混合物については、圧力損失変化を表すモデル式を現在検討中であり、このモデル式が確立すれば、充填層内の空隙径分布を測定する方法として利用できると考える。

今後の研究の見通し

本研究で検討した、透過法を応用した粒子充填層の構造評価法は、さらに検討を進めれば、実用に供することが可能であると考ええる。充填層内部での透過に有効な空隙の2次元分布測定法については、現状で、充填層の一部に空気を透過させることによって、局所の空隙率を反映し

た球相当径を測定できることが確認された。しかし、見かけ透過面積はRe数に依存するので、この測定法を実用化するには空気の透過面積を推定する方法を確立する必要がある。現在、数値シミュレーションによりこの空気透過面積推定法を検討している。

また、湿度を変えることで形成される液架橋により、空隙の一部を閉塞させ、閉塞により生じる圧力損失の変化から充填層内に存在する空隙径分布を測定する方法では、単分散ガラスビーズ粒子を用いた基礎実験により透過空気の湿度を増加させることで圧力損失は増加し、その増加傾向は充填する粒子径に依存することが確認できた。また、均一径の粒子充填層では、修正Kelvin式とFuningの式により変化傾向は予測できることがわかった。しかし、多分散粒子については、圧力損失の湿度による増加に対し、粒子層の一部が閉塞したことにより残った空間に気流が集中する影響が見られた。よって、この圧力損失を推定するモデル式の検討が必要である。

以上の現在検討中の課題をクリアできれば、本研究で提案した測定法を充填層構造評価法として利用できると考える。

引用文献

- 1) 山田善之, 中村雄一, 後藤邦彰, 西村龍夫: “向流粒子充填層燃焼における球形・非球形粒子での燃焼過程の比較”, 粉体工学会誌, 39, 10, p.p.743-750 (2002)
- 2) 山田善之, 後藤邦彰, 西村龍夫: “向流操作における充填層燃焼に対する固体燃料形状の影響”, 化学工学論文集 (in print)

希土類酸化物の水和と表面疎水化に関する研究

Surface Hydration and Modification of Rare-earth Sesquioxides

00116

代表研究者 岡山大学理学部・教授

長尾 眞彦 Mahiko Nagao

共同研究者 岡山大学大学院自然科学研究科・助教授

黒田 泰重 Yasushige Kuroda

Reactivity to water vapor and hydration process for rare-earth sesquioxides having different crystal structures were investigated by measuring the adsorbed amounts, infrared spectra, and water contents. The adsorption of water vapor on neodymium oxides (Nd_2O_3) with two different crystal structures (A-type and C-type), which are stable at room temperature, led to the formation of neodymium hydroxide, $\text{Nd}(\text{OH})_3$. The variation of adsorbed amount with time of exposure to water vapor suggested that the hydration process is influenced by the crystal structure of Nd_2O_3 ; the hydration of C-type Nd_2O_3 proceeds by two steps, while that of A-type Nd_2O_3 does by one step after the induction period accompanying a small weight increase. Furthermore, the infrared spectra and water contents revealed that the A-type Nd_2O_3 is hydrated directly to $\text{Nd}(\text{OH})_3$ and the C-type Nd_2O_3 is hydrated to $\text{Nd}(\text{OH})_3$ via neodymium oxyhydroxide, NdOOH . By analyzing the adsorbed-amount curves, the hydration of A-type Nd_2O_3 was found to proceed by the two-dimensional nucleation growth of $\text{Nd}(\text{OH})_3$.

The adsorption of water vapor on other rare-earth sesquioxides was also examined. The hydration process of A-type La_2O_3 was similar to that of A-type Nd_2O_3 , while those of C-type Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , and Y_2O_3 were different from each other. From these results, it is obvious that the hydration process for C-type sesquioxide with the same crystal structure is not necessarily the same. Furthermore, the rate of hydration was found to be correlated with the basicity of oxide, and consequently, it is controlled by the ionic radius of rare-earth metal ion. The surface modification or coating of Nd_2O_3 by the adsorption of metal-alkoxide vapor was also tried to make the surface resistant to water vapor. As a result, it was revealed that the surface-coated Nd_2O_3 has a water-resistant property.

研究目的

我々が各種の原料・材料を取り扱う環境は通常大気中である。その大気中には水蒸気をはじめ、酸素や二酸化炭素などの反応性に富んだガスが存在しており、原料・材料の表面とこれらガスとの相互作用というものを十分認識しておく必要がある。とりわけ金属酸化物粉体は比表

面積が極めて大きいことから、その表面の性質はこれらの相互作用によって著しい影響を受ける。とくに、水蒸気によっては、高温真空引き処理でしか除去できないような表面水酸基の生成という避けがたい重大な影響を受けることが、我々のこれまでの研究で明らかにされている。このことは遷移金属系の酸化物に限らず、希土類元素を含む酸化物でも同じであると考え

られる。一方、この表面水酸基自身が固体の表面構造とも関連して、酸・塩基の特性を有しており、この性質を利用して固体表面の改質をすることができる。

近年、希土類元素を含む化合物が注目され、超伝導材料や磁性材料、光学材料、触媒、さらに水素貯蔵合金の材料として工業的にも盛んに利用されるようになってきた。これらの希土類化合物の中には大気中の水や酸素、二酸化炭素などのガスに対する反応性が極めて高く、不安定なものが少なくない。とくに、希土類酸化物の水や水蒸気に対する反応性が高いことは、水酸化物の形成に導き（水和）、材料としての特性や機能が損なわれることになる。希土類酸化物を各種材料として利用するうえで、この水和を如何にして抑えることができるかが重要な研究課題である。

本研究の目的は、酸化ネオジム (Nd_2O_3) を主として、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化サマリウム (Sm_2O_3)、酸化イットリウム (Y_2O_3) などの数種の典型的な希土類酸化物粉体について水蒸気吸着を行い、これら粉体表面の吸着特性および水和の機構を明らかにするとともに、表面水酸基との反応を利用して表面の疎水化を図り、安定な希土類酸化物材料を得ることにあ

因するものである。何らかの方法で表面水酸基を他の基種で置き換えることができれば、水和を抑制することも可能であると考えられる。本研究では、この表面疎水化についても検討する。

2. 実験方法

- (1) 試料調製：希土類酸化物は、その熱履歴により水吸着特性が変化することが予想されるので、すべての試料について予め水酸化物を調製し、それを熱分解して酸化物を得るという方法をとった。試料は主としてA型およびC型の酸化ネオジム (Nd_2O_3) を用いた。他に、酸化ランタン (La_2O_3 ：A型)、酸化サマリウム (Sm_2O_3 ：C型)、酸化イットリウム (Y_2O_3 ：C型) を用いた。試料はすべて873 Kで真空熱処理した。
- (2) 粉末X線回折 (XRD) および赤外線吸収スペクトル (IR) の測定：XRDおよびIRスペクトル (透過法) は常法により測定した。
- (3) 吸着量および含水量の測定：試料調製から測定まで一貫して *in situ* で行った。調製した試料は真空下で十分に放冷した後、298 Kで水蒸気にさらし、水蒸気吸着による重量変化を石英製のMcBain型スプリングを用いて測定した。また、逐次昇温脱離法により試料に含まれる水の量を測定した。
- (4) 吸着等温線の測定：水蒸気吸着等温線は298 Kで容量法により測定した。また、試料の比表面積は77 Kにおける窒素吸着等温線にBET式を適用して求めた。平衡圧の測定には、MKS Baratron type-390Bまたはtype-122Aを用いた。
- (5) 表面コートとコート量の定量：炭酸塩の分解と試料表面の活性化を目的として、予め1123 K、アルゴンガス雰囲気下で3時間焼成した Nd_2O_3 を室温まで放冷した後、アルゴン

研究成果の概要

1. はじめに

本研究は、研究目的にもあるように、水に対する親和性の高い希土類セスキ酸化物 (M_2O_3) について、その実態を水吸着をとおして把握するとともに、水吸着の進行によって酸化物表面が水和されていく過程およびその機構を明らかにすることに目的をおいている。このような固体表面の親水性は、表面に存在する水酸基に起

ガスでバブリングさせることにより発生させたテトラエトキシシラン $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ (これをシリカコートと称することにする) あるいはチタニウムテトラエトキシド $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ (これをチタニアコートと称することにする) の蒸気に3時間接触させ、 Nd_2O_3 試料にそれぞれの金属アルコキシドを吸着させた。ケイ素の定量はケイモリブデン酸法により、また、チタンの定量は、過酸化水素吸光光度法およびチロン吸光光度法により行った。

3. 結果および考察

Nd_2O_3 試料の結晶相はXRDにより同定を行い、C型のものについては水酸化ネオジム $[\text{Nd}(\text{OH})_3]$ を873 Kで真空熱処理することにより、また、A型のものについては、それを1073 Kで真空熱処理することにより得られることがわかった。 La_2O_3 (A型)、 Sm_2O_3 (C型)、 Y_2O_3 (C型) についても、各結晶相を同定した。

Nd_2O_3 (A型、C型) 試料を室温で飽和水蒸気 (3.2 kPa) にさらしたときの、時間に対する重量変化の割合 (試料重量に対する吸着による重量増加分の割合) を Fig. 1 に示す。C型 Nd_2O_3 では、水蒸気導入直後に急激に重量が増加し、その後は時間に対して緩やかな増加を示している。すなわち、この試料では、初期の急

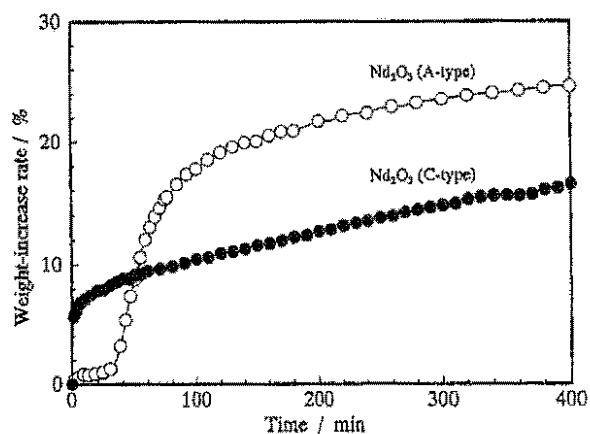


Fig. 1 Variation of weight-increase rate with exposure time to water vapor at 298 K.

激な水和と、その後の緩慢な水和の二段階で水和が進行していると考えられる。一方、A型 Nd_2O_3 では、水蒸気導入後しばらくは重量増加が見られないが、その後急激な増加を示している。この場合、吸着重量の増加しない誘導期 (約30分) を経た後、一段階で水和が進行していると考えられる。これらのことは、酸化物の結晶構造によって水和過程が異なることを示唆している。

A型 Nd_2O_3 を水蒸気にさらした際のIRスペクトルと、参照試料として用いた $\text{Nd}(\text{OH})_3$ および NdOOH のIRスペクトルとの比較から、A型 Nd_2O_3 の水和によって $\text{Nd}(\text{OH})_3$ が生成されることがわかった。逆に、A型 Nd_2O_3 を十分水和して $\text{Nd}(\text{OH})_3$ にしたもののについて、真空熱処理温度を変えてIRスペクトルの変化を調べたところ、 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ の分解反応は二段階で進行することがわかった。

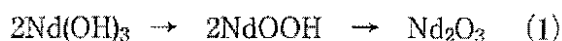


Fig. 2に、 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ の含水量の処理温度による変化を示す。この図より、373~473 Kおよび473~623 Kの二つの温度領域で含水量の著しい減少が見られ、前者の温度領域における含水量の減少量が後者の温度領域におけるその約2倍であることがわかる。すなわち、反応式1と対応させると、373~473 Kの温度域において $\text{Nd}(\text{OH})_3$ から NdOOH への熱分解が起こり、473~623 Kで NdOOH から Nd_2O_3 への熱分解が起こっていると考えられる。これらの結果から、A型 Nd_2O_3 を水蒸気にさらすことにより $\text{Nd}(\text{OH})_3$ が生成されることが明らかになった。一方、C型 Nd_2O_3 については、吸着過程における重量変化 (Fig. 1) から、水和が二段階で進行すると考えられる。この試料についてのIRスペクトルと、 NdOOH および $\text{Nd}(\text{OH})_3$ のIRスペクトルとの比較から、水和の一段階目で NdOOH が生

成され、ついで二段階目で $\text{Nd}(\text{OH})_3$ が生成されることが示唆された。このことを確認するために、C型 Nd_2O_3 を298 Kで1分間飽和水蒸気にさらして、その含水量を測定した (Fig. 2)。Fig. 2より、この試料は一段階 (423~523 K) で熱分解していることがわかる。また、この温度領域が $\text{Nd}(\text{OH})_3$ から NdOOH への熱分解温度 (373~473 K) よりも高いことから、この分解は NdOOH から Nd_2O_3 への分解であると考えられる。すなわち、C型 Nd_2O_3 では、先ず NdOOH が生成されることが確認された。

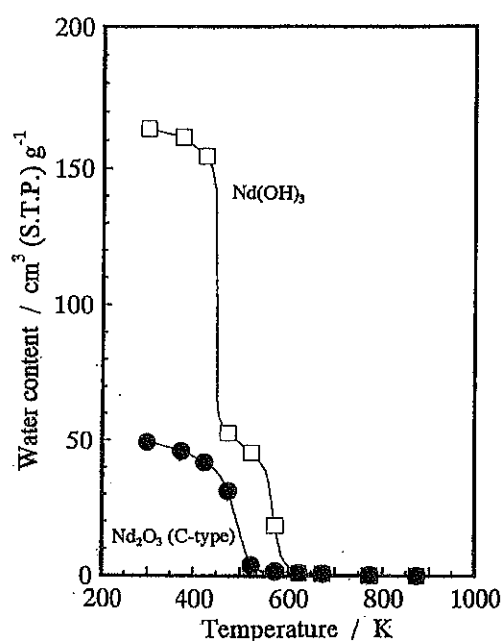
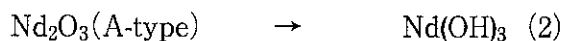


Fig. 2 Water contents of $\text{Nd}(\text{OH})_3$ and Nd_2O_3 (C-type) at various temperatures.

以上の結果から、A型およびC型の Nd_2O_3 を室温 (298 K) で飽和水蒸気にさらすことにより、結晶構造の違いにより異なった水和過程で $\text{Nd}(\text{OH})_3$ が生成されることが明らかになった。



C型の Nd_2O_3 について、水蒸気吸着における重量変化の各段階が、反応3の各水和段階に対応する。A型の Nd_2O_3 については、水和の初期において重量増加を伴わない誘導期が観測され

たが、この過程を、重水 (D_2O) を用いたH-D交換によりIRスペクトルで詳細に追跡したところ、前駆体が形成されていることがわかった。この前駆体はその後の水和を促進しているようである。また、A型 Nd_2O_3 の水和の際の重量変化曲線は、固相間反応でよく見られる形状であることから、この重量変化曲線にたいして、固相間反応のモデル式を用いて水和のメカニズムの解析を試みた。その結果、結晶内部の各所に結晶核が発生し、成長部分が重なるようになると、出発物質と生成物質の界面が減って反応が遅くなるという成核・成長型のモデル式であるAvrami-Erofeev式によく適合することがわかった。すなわち、最初の誘導期において先ず $\text{Nd}(\text{OH})_3$ の核が形成され、重量増加の段階においてその核成長が起こると考えることができる。また、適合式に含まれる定数の解析により、誘導期に形成される $\text{Nd}(\text{OH})_3$ の核は、二次元方向に成長していくことが推測された。このような解釈は、A型 Nd_2O_3 から $\text{Nd}(\text{OH})_3$ への水和過程を結晶構造と関連づけて極めてよくモデル化できることから支持される。すなわち、A型 Nd_2O_3 は結晶学的に $\text{Nd}(\text{OH})_3$ に非常によく似た構造をしている。A型 Nd_2O_3 の水和は、Avrami-Erofeevモデルで解析可能であり、水酸化物 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ の二次元的核成長により水和が進行していくと解釈できる。一方、C型 Nd_2O_3 は結晶構造が非常に複雑で、 NdOOH あるいは $\text{Nd}(\text{OH})_3$ の結晶構造との類似性を見出すことはできなかった。しかし、 NdOOH を熱分解するとC型 Nd_2O_3 を生成する (換言すれば、A型 Nd_2O_3 を生成しない) ことから、 NdOOH は構造的にC型 Nd_2O_3 に近いと推測できる。このことは、C型 Nd_2O_3 が NdOOH を経て $\text{Nd}(\text{OH})_3$ になる理由の一つとして考えられる。

水和速度という観点から、結晶構造の違いによる水和特性への影響を考察した。一般に、酸

化物の水和のされやすさは、酸化物の塩基性度に対応するといわれている。これは、酸化物が塩基性であれば、酸化物表面の化学吸着水である OH^- が安定に存在することが可能であると考えられることによる。実際、表面炭酸塩の脱離温度を比較すると、C型 Nd_2O_3 についての炭酸塩の脱離温度の方が高いことから、C型 Nd_2O_3 の塩基性の方が、A型 Nd_2O_3 のそれよりも強いと予測できる。そこで、 Nd_2O_3 を含む数種の希土類元素のセスキ酸化物について、その結晶構造と塩基性度との関係を調べた。酸化物表面の酸性・塩基性度を数値化する尺度として表面等電点 (IEPS) を用い、このIEPSとイオン半径の関係から評価した。その結果、塩基性は、 Y_2O_3 (C型) < Nd_2O_3 (A型) < Sm_2O_3 (C型) < Nd_2O_3 (C型) < La_2O_3 (A型) の順で強くなることがわかった。これは、 $M^{3+}-\text{O}^{2-}$ 間の距離が長いほど、すなわち、金属イオンのイオン半径が大きいほど、塩基性の強いことを表している。

希土類酸化物の塩基性の強さと水蒸気に対する反応性との関係を明らかにするために、 La_2O_3 (A型)、 Sm_2O_3 (C型) および Y_2O_3 (C型) についても Nd_2O_3 と同様に、飽和水蒸気にさらしたときの重量変化を測定した。Fig. 3にその結果を示す。水和開始直後の水和速度につ

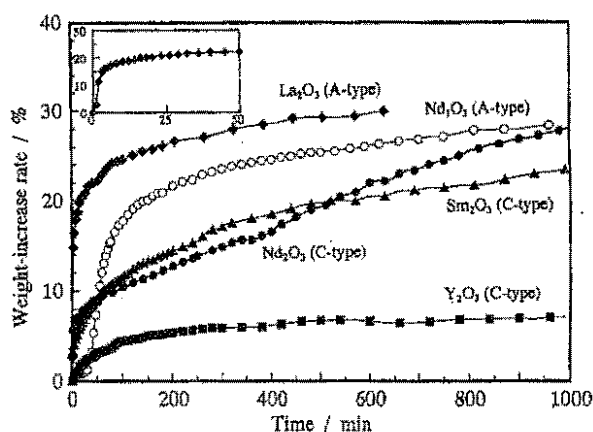


Fig. 3 Variation of weight-increase rate with exposure time to water vapor at 298 K.

いてみると、 Y_2O_3 (C型) < Nd_2O_3 (A型) < Sm_2O_3 (C型) < Nd_2O_3 (C型) < La_2O_3 (A型) の順に速いことがわかる。この水和速度の順がIEPSの大きさの順と一致することから、希土類酸化物の水蒸気に対する反応性の順は、その塩基性度の強さの順、すなわち、希土類金属イオンのイオン半径の大きさの順とよく対応している。

希土類酸化物の水蒸気に対する反応性は、酸化物表面の塩基性度の強さに対応することが明らかになったことから、その塩基性度を弱めることにより、希土類酸化物の耐水性を向上させることが可能である。塩基性度を弱める方法として、化学的な観点から、希土類酸化物の表面を酸性物質で中和する方法が考えられる。そこで、塩基性表面の中和に固体の酸性酸化物を利用した表面コートを試みた。 Nd_2O_3 表面に $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ または $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の蒸気を吸着させ、ついでこの金属アルコキシドを熱分解してシリカ (SiO_2) またはチタニア (TiO_2) で表面をコートした。このようにして表面コートした Nd_2O_3 についての水蒸気吸着等温線を、未処理 Nd_2O_3 についてのものと共に Fig. 4に示す。未処理 Nd_2O_3 では、相対圧0.2を過ぎたあたりから水和が急激に進行し、吸着平衡圧がバックするという現象が見られた。しかし、シリカコートあるいはチタニアコートした Nd_2O_3 について

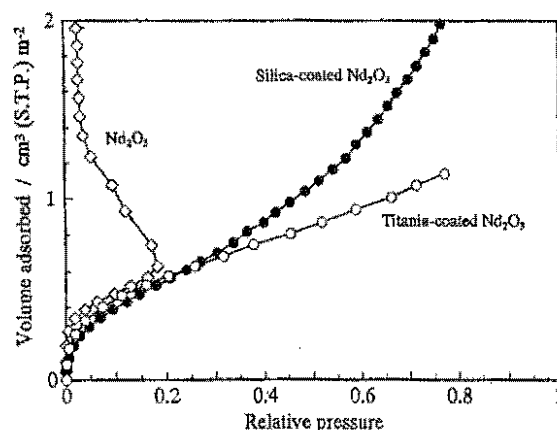


Fig. 4 Adsorption isotherms of water vapor on Nd_2O_3 at 298 K.

の水蒸気吸着等温線では、そのようなことは起こっていない。これから、表面コートによってNd₂O₃の耐水性が向上し、また、シリカコートよりもチタニアコートの方が優れていることが確認された。

4. まとめ

希土類元素のセスキ酸化物について、吸着量、IRスペクトルおよび含水量の測定により、結晶構造による水和過程および水蒸気に対する反応性の違いを調べた。その結果、結晶構造の異なるA型とC型のNd₂O₃について、その水和過程は異なり、A型の水和は成核・成長型の機構で直接Nd(OH)₃になるが、C型はNdOOHを経てNd(OH)₃になることがわかった。また、A型の結晶構造を有するNd₂O₃とLa₂O₃については、水和過程は同じであるが、C型の結晶構造を有するNd₂O₃とSm₂O₃およびY₂O₃については、水和過程は必ずしも同じではないことがわかった。さらに、酸化物の塩基性が強いほど、すなわち、希土類元素のイオン半径が大きいほど、水蒸気に対する反応性が高いことが明らかにされた。このような表面特性に着目して、酸性酸化物層で表面をコートすると、Nd₂O₃の水和を抑制することができた。そして、チタニアコートしたものの方がシリカコートしたものよりも耐水性に優れていることがわかった。

今後の研究の見通し

本研究により、希土類酸化物（セスキ酸化物）の水和が如何にして進行するかが明らかにされた。とくに、多形（A型およびC型）を有するNd₂O₃に関して、表面から水和が進行して最終的には水酸化物 [Nd(OH)₃] が形成されるのであるが、その水和の機構は結晶構造により異なることがわかった。しかし一方で、同じA型の結

晶構造を有するNd₂O₃とLa₂O₃については、水和過程は同じであるが、同じC型の結晶構造を有するNd₂O₃、Sm₂O₃およびY₂O₃については、水和過程は必ずしも同じではないこともわかった。A型のものについては、水和過程を結晶学的にモデル化できたが、C型のものについては結晶構造の複雑さもあって水和機構の完全な解明には至っていない。これは残された研究課題である。また、希土類酸化物表面は塩基性を呈するが、これが水和を促進する原因となっていることに着目して、表面を酸性酸化物で覆い、水和を抑制することを試みた。Nd₂O₃については、その表面をシリカ (SiO₂) またはチタニア (TiO₂) でコートして表面水和を抑えることができたが、それらの酸化物層の厚みについては問題が残されている。すなわち、できるだけ薄層にして、希土類酸化物としての特性を維持する必要がある。今後の研究の展開として、酸化物微粒子の薄膜化を図ることがあげられる。とくに、チタニアを薄膜でコートできれば、希土類酸化物の本来の特性に、チタニアのもつ光特性を賦与することができ、新規な機能を有する材料の開発が期待される。

本助成金による主な発表論文・著者名

- 1) "Hydration Process of Rare-earth Sesquioxides Having Different Crystal Structures", M. Nagao, H. Hamano, K. Hirata, R. Kumashiro, and Y. Kuroda, *Langmuir* (投稿中)
- 2) "Hydration Process of Neodymium Oxides Having Different Crystal Structures", M. Nagao, R. Kumashiro, H. Hamano, K. Hirata, and Y. Kuroda, 10th International Conference on Colloid and Interface Science, Bristol (UK), July, 2000.

参考論文

- 1) "Specific Adsorption Behavior of Water on a Y_2O_3 Surface", Y. Kuroda, H. Hamano, T. Mori, Y. Yoshikawa, and M. Nagao, *Langmuir*, 16 (2000) 6937.
- 2) "Adsorption of Water on Nd_2O_3 : Protecting a Nd_2O_3 Sample from Hydration through Surface Fluoridation", H. Hamano, Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, and M. Nagao, *Langmuir*, 16 (2000) 6961.

超臨界アルコール中でのB/C/N化合物微粒子の合成

Synthesis of B/C/N compound fine particles using
supercritical alcohol.

00118

代表研究者 群馬大学工学部材料工学科 助教授 尾崎 純一 Jun-ichi Ozaki

共同研究者 群馬大学大学院工学研究科

材料工学専攻 博士前期課程1年 穴原 知典 Tomonori Anahara

In this paper we describe a new preparation technique of B/C/N fine particles, which includes polymerization in high-temperature and high pressure methanol in a closed vessel, followed by heat treatments. Large particles of $2\sim 5\ \mu\text{m}$ in diameter and small particles of $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ were produced by the polymerization of furan resin in methanol at $150\sim 200^\circ\text{C}$. Such fine particles could not be formed by simple heating the solution at the boiling point of methanol in an open vessel with a condenser. We also found that much finer polymer particles with 100nm in diameter could be retrieved by eliminating solvent from the filtrate of the product solution. Hence the preparation of polymers containing boron and nitrogen was conducted in methanol at 200°C in a closed vessel. The obtained polymer particles were heat treated at 1000°C in an inert atmosphere to convert polymer particles into B/C/N particles. N 1s and B 1s X-ray photoelectron spectra of the samples showed an opposite trend in the chemical shift of these two species with the (B+N) doping level; i.e. nitrogen was negatively charged and boron positively charged with the (B+N) doping level. The electrocatalytic activity of these B/C/N compounds was also found to become active with the (B+N) doping level.

研究目的

本研究では、超臨界あるいは亜臨界状態のアルコールの溶媒特性を用いる、窒素およびホウ素を含むサブミクロンオーダーのポリマー微粒子の調製とそれらの熱処理の二点を要素とするB/C/N化合物超微粒子の調製法の開発、およびその電気化学的な特性について検討することを目的としている。

理想的なB/C/N化合物は六方晶窒化ホウ素(h-BN)とグラファイトが結晶学的に混ざり合った物質である。h-BNとグラファイトは両者と

も六角網面が積層した構造を持っているが、h-BNは絶縁体、グラファイトは半金属と両者は異なっている。ところで、炭素はシリコンと同じ14族元素であり、シリコンが周期表上隣り合った13族や15族の元素により価電子制御されるように、グラファイト網面に13族のホウ素および15族の窒素を固溶置換することによるグラファイトの電子的性質の修飾が期待できる。B/C/N化合物は以上のような電子的な観点から興味を持たれ、高温熱反応法¹⁾や化学蒸着法(CVD)²⁻⁵⁾による合成が検討されてきた。最近、アミン系化合物とフッ化ホウ素のルイス

酸塩基錯合体を熱分解することによりB/C/N化合物を合成するルートが開拓され⁶⁾、その合成に化学的な手法を用いることができる道筋がつけられている。

超臨界流体は臨界圧力および臨界温度を超えた状態にある物質の状態であり、その拡散性と溶解性を温度・圧力といった外部パラメータで制御できる特徴を持つ流体である。超臨界流体を用いた微粒子の調製法としてRapid Expansion of Supercritical (RESS) 法⁷⁾やGas Anti-Solvent (GAS)法⁸⁾、Aerosol Solvent Extraction System法⁹⁾が開発されており、これらは医薬品、高分子や無機物質の均一な微粒子材料を調製するのに用いられている。一方、亜臨界流体とは臨界点以下の高温・高圧状態にある流体であり、この流体も常温・常圧下にある流体とは異なる溶解性や反応性を示すことが知られている。

予備的な検討において、我々は亜臨界および超臨界アルコール中で熱硬化性樹脂の重合を行うと、溶媒の激しい分子運動による攪拌効果と等方的な場の効果によりサブミクロンの径を持つ超微粒子ポリマーが得られることを見出している。そこで、高温・高圧のアルコールを溶媒として熱硬化性樹脂の重合を行い、そのとき窒素およびホウ素前駆体を共存させることにより、これらの元素がドーピングされたポリマー微粒子を調製する。ついで、これらの微粒子を不活性雰囲気下で熱処理することにより、炭素含有量の高いB/C/N化合物を得ることができると考えた。

炭素材料は導電性、耐化学薬品性、耐熱性などの優れた特性を持つ材料である。この材料に、これまでにない特性を付与するひとつの手法に異種元素のドーピングがある。B/C/N化合物の調製は、炭素基質へのホウ素および窒素のドーピングとみなすことができ、この材料のり

チウム電池の負極への応用¹⁰⁾も検討されている。われわれは炭素表面の電極触媒活性に関心を持っており¹¹⁻¹³⁾、BやNのドーピングが電極活性に及ぼす影響に興味を抱いている。特に、現在実用化に向けて研究のなされている固体高分子形燃料電池の酸素還元用電極触媒にこの材料を応用することは、学術的にも実用上の面からも興味深い課題である。そこで、本研究では調製したB/C/N化合物の電気化学的特性として酸素還元反応を取り上げ、電極活性を評価することにした。

研究成果の概要

1. 超臨界および亜臨界メタノール中でのフルフリルアルコールの重合

本研究の目的であるB/C/N化合物微粒子を調製する前に、炭素源として用いるフルフリルアルコールの高温・高圧のメタノール中における重合挙動について検討を行った。

1.1 実験方法

モノマーであるフルフリルアルコールのメタノール溶液 (6 g/150cc)に、濃塩酸6ccを添加しマグネチックスターラーで十分に混合した。この溶液50ccを内容積70ccのテフロンライナー付きステンレス製オートクレーブに取り、200℃で1h反応を行った。反応後オートクレーブをオープンより取り出し、すぐに水に投入することにより反応を停止させた。反応終了後のオートクレーブ内には沈殿と溶液のほかに溶液に浮遊している粒子の3種類が認められた。そこで、はじめに浮遊粒子を含む溶液を静かに移し、ついで容器底に沈んでいる沈殿を新しいメタノールとともに親水性PTFEメンブレンフィルター (開孔径0.45 μ m) 上に取り出し回収した。一方、溶液中に浮遊している粒子について

も同様にメンブレンフィルターを用いて分離した。さらに、溶液は黒色を呈しており、まだフルフリルアルコール重合物が含まれていると考えられたので、ロータリーエバポレーターを用い、80℃で90 min溶媒を留去した。

得られた粒子を減圧乾燥器にて乾燥後、走査型電子顕微鏡観察に供した。

1.2 反応温度の効果

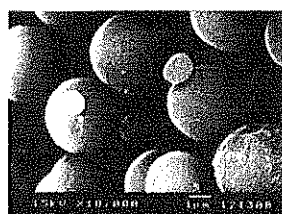
はじめに臨界温度以下の温度で反応を行ったときの結果について述べる。Fig.1に100～200℃の範囲で変えたときのボトム粒子と浮遊粒子の走査型電子顕微鏡写真を示す。反応温度100℃の場合、ボトム粒子、浮遊粒子ともに3～5 μm であり、粒子径に差は見られなかった。浮遊粒子を乳鉢で粉碎しその断面を観察したが、特にこの粒子の内部に空孔は見られなかった。このことはこの系の場合、粒子の浮沈はその密度差によるのではなく、沈降速度が遅いためたまたま二つのフラクションに分かれたもの

と考えられる。反応温度が150、200℃と上昇すると、反応容器の底に沈殿している粒子の大きさは3～5 μm 、溶液中に浮遊している粒子は0.5～1 μm となり、二つのフラクションの粒子系には大きな差が現れるようになる。

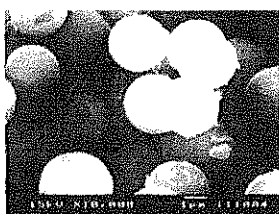
超臨界条件である250℃および300℃で反応を行った場合、ろ紙上に重合により析出したポリマーが残る。電子顕微鏡により生成物を観察すると、粒子が互いに融着しており、微粒子を調製するのには不適であることが分かった。また、密閉圧力容器を用いずにメタノールの還流条件下(80℃)で同様の重合実験を行ったが、収率は1%以下と低く、かつ得られた粒子の径は0.2～5 μm と幅広い分布を持つことが分かり、微粒子の調製には高温・高圧条件が必要であることがわかった。

Fig. 2に100～250℃で反応を行ったときの浮遊粒子とボトム粒子の収率を温度の関数として示す。反応温度200℃までに全収率は2%から7%へと単調に増加し、200～250℃で急激に20%程度まで増加する。粒子径の小さな浮遊粒子

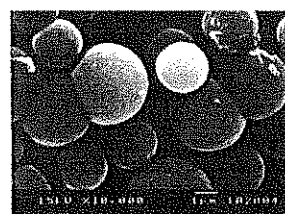
Bottom particles



100℃



150℃

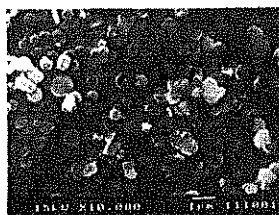


200℃

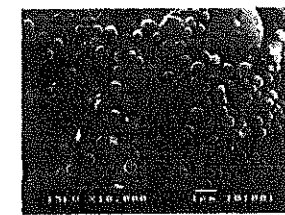
Suspended particles



100℃



150℃



200℃

Figure 1 SEM images of the bottom and suspended particles obtained by polymerization in high-temperature and high-pressure methanol at the temperatures indicated below the images.

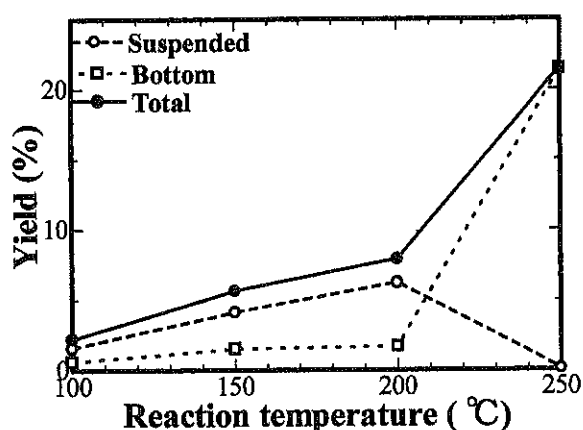


Figure 2 Dependence of the yields of furan resin particle on the reaction temperature.

の収率は200℃までは温度とともに5 %程度まで増加するが、250℃では上に述べた融着のため、その収率はゼロになる。250℃反応時の高い全収率は、ボトム粒子の生成に負うところが大きいことが分かる。

以上より、微小な浮遊粒子は150～200℃の亜臨界条件下で生成することが分かった。特に、Fig. 2に示されているように、微小な浮遊粒子は200℃でもっとも効率よく生成するため、以後の検討には200℃を用いることにした。

1.3 反応ろ液よりのサブミクロン粒子の回収

200℃で反応を行った後の反応混合物をメンブレンフィルターで分離したときに得られるろ液は黒色溶液であり、その中に微粒子のフルフリルアルコール重合物が含まれているものと推測した。そこで、得られたろ液中の溶媒をロータリーエバポレータを用いて留去し、溶質の回収を試みた。Fig. 3にメタノール留去により回収した固体生成物の走査型電子顕微鏡写真を示す。上に説明した微小粒子の0.5～1μmに比べてもさらに小さな、100nm前後の超微粒子が得られている。ただし、この超微粒子は一部融着が認められ、これは十分に重合することのできなかったオリゴマー成分が溶媒留去で除去されずに粒子表面に残留してしまったためであると

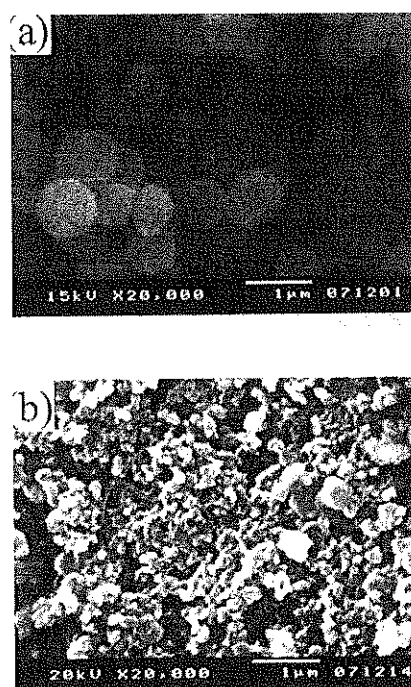


Figure 3 SEM images of the suspended particles (a) and the fine particles retrieved from the filtrate solution (b).

考えている。

このように、我々が求めていたポリマー超微粒子はろ液の中に存在しており、これより回収することにより得られることが明らかになった。そこで、本研究の主題であるB/C/N化合物の調製では、反応温度として200℃を選び、そこで得られたろ液より回収する手法を用いることにした。

2. B/C/N超微粒子の調製

第1節で確立したポリフルフリルアルコール(PFA)超微粒子調製の手法を用いて、ホウ素および窒素を含むポリマー超微粒子を調製し、ついでそれらを熱分解することによりB/C/N超微粒子を調製した。

2.1 実験

モノマーであるフルフリルアルコールのメタノール溶液(6g/150cc)に、所定量のメラミンと三フッ化ホウ素-メタノール錯体をホウ素：

窒素原子比が1:2になるように混合した。ここに濃塩酸6ccを添加しマグネチックスターラーで十分に混合した。この溶液50 ccを内容積70 ccのテフロンライナー付きステンレス製オートクレーブに取り、200℃で1h反応を行った。反応混合物を親水性PTFEメンブレンフィルター（開孔径 $0.45\mu\text{m}$ ）でろ過し、固体生成物と溶液成分を分離した。なお、溶液成分についてはロータリーエバポレーターを用い、80℃で90 min溶媒を留去し、固形成分を回収した。

得られた粒子を減圧乾燥器にて乾燥後、走査型電子顕微鏡観察に供した。

2.2 ホウ素および窒素を含むPFA超微粒子の合成

本研究ではTable 1に示した仕込み比でポリマーを合成し、最終的に7種類のB/C/N試料と対照試料を調製した。ここで、ポリマーの仕込み値と第5行目に示した1000℃熱処理物のXPS測定より求めた(B+N)/C比の間に一部序列の乱れがあるが、ここでは(B+N)/C比を基準に並べ替え、表に示したように各試料をA～

Table 1 Elemental compositions of polymer and B/C/N compounds.

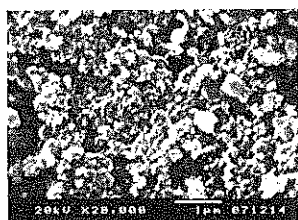
Sample	Polymer	B/C/N compounds		
	C : B : N	Yield (%)	B/N*	(B+N)/C*
Ref	1 : 0 : 0	43	—	—
A	7.9 : 2 : 1	51	0.25	0.038
B	5.6 : 2 : 1	49	0.19	0.043
C	5.2 : 2 : 1	48	0.32	0.060
D	9.3 : 2 : 1	41	0.42	0.066
E	6.5 : 2 : 1	39	0.28	0.076
F	3.8 : 2 : 1	39	0.26	0.081
G	2.7 : 2 : 1	8	0.20	0.220

* Obtained from XPS spectra.

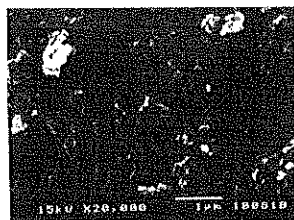
Gと呼ぶことにする。なお、表の第4行目のB/N原子比を見ると多少のばらつきが見られるが、ほぼホウ素1原子に対して、4～5原子の窒素という一定の比になっていることが分かる。

Fig. 4に得られたろ液より回収したポリマー超微粒子とその1000℃熱処理後の走査型電子顕微鏡写真を示す。Ref試料は一部500nm程度の粒子を含むが、概して100nm程度の微粒子が主体となっていることが分かる。これを1000℃で熱処理することにより、超微粒子の

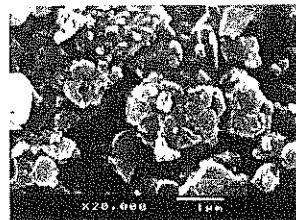
As-prepared particles



Ref

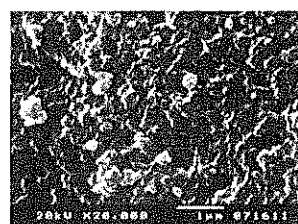


Sample E

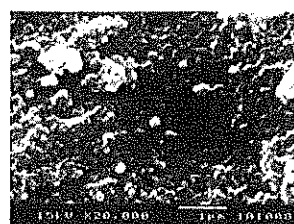


Sample G

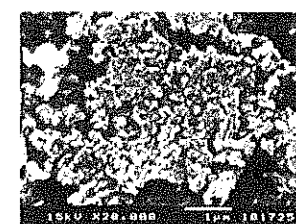
Heat treated particles



Ref



Sample E



Sample G

Figure 4 Morphological changes of B/C/N particles with a heat treatment at 1000℃.

形態を残したまま炭素化することが分かる。中程度のドーブ量を持つ試料である試料EもRefと同様にサブミクロンのポリマー超微粒子を示している。このポリマー微粒子はRefに比べて幾分大きな粒子径を持っているが、1000℃で熱処理をすることによりRef試料と同程度の粒子径を持つ炭素超微粒子の生成することが分かる。今回調製した中でもっとも多量にホウ素と窒素を含む試料Gは、熱処理前に凝集した構造を示しており、他の試料とは異なっている。ところが、この試料を熱処理すると図に示すようにサブミクロンの微粒子の集合体が現れてくる。

1000℃までの熱分解を熱重量測定(TG)により検討した。結果をFig. 5に示す。Ref試料は100℃を超える温度から徐々に重量減少が始まり、350～550℃にかけて約35%の重量減少を示す。これはポリフルフリルアルコールに特徴的な熱重量変化挙動である。ホウ素と窒素の導入量の最も少ない試料Aは、Refと類似の挙動を示している。試料Aに比べて2倍のドーブ量を持つ試料Eは、180℃前後から急激な重量減少を示し、Refよりもわずかに低い収率を示す。もっとも高いドーブ量を持つ試料Gは210℃および400℃の二箇所で大きな重量減少

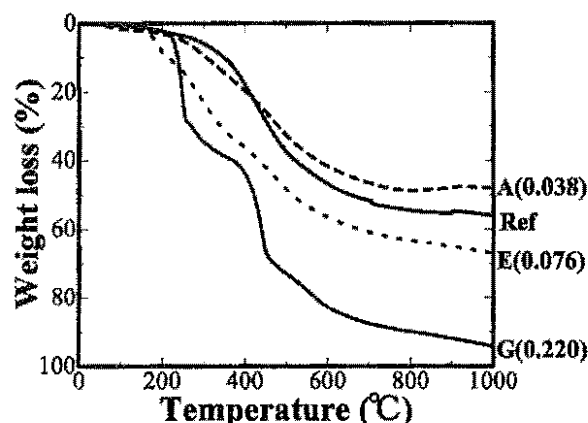


Figure 5 Weight loss curves of the B and N-containing polymers obtained in methanol at 200℃.

を持つ二段階の挙動を示している。これら二つの顕著な重量減少はメラミンと三フッ化ホウ素のルイス酸塩基錯合体の分解挙動に類似しており、最終的に1000℃までに97%の重量が見られている。

Fig. 4より分かるように、比較的熱重量減少の小さなRefや試料Eは熱処理前後のモルフォロジーはほとんど変化していないが、熱重量減少の大きな試料Gでは熱処理によりはっきりと粒子構造が見えるようになる。これは次のように説明できる。すなわち骨格となるポリフルフリルアルコール超微粒子は熱処理前にもすでに存在しているが、ルイス酸塩基複合体により覆われているため大きな凝集構造を示す。ところが、ルイス酸塩基複合体は熱処理により容易に分解・揮発し、粒子が露出するためFig. 4の試料Gのような結果が得られる。

2.3 X線光電子分光法による熱処理試料のキャラクタリゼーション

1000℃で熱処理を行った試料のN 1sおよびB 1sスペクトルを測定し、窒素およびホウ素の状態分析を行った。Fig. 6にN 1sスペクトルを示す。もっとも(B+N)/C比の小さな試料Aは402eVと399.5 eVに二つのピークからなるスペクトルを示し、前者の方がより大きな強度を示す。試料BからFでは、(B+N)/C比の増大

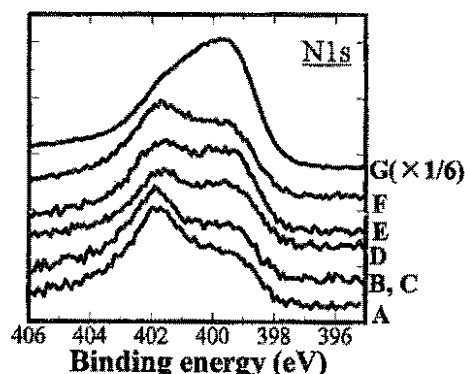


Figure 6 N 1s XPS spectra of B/C/N particles (after heat treatment).

とともに399.5 eVのピークが大きくなる傾向を示し、最大の(B+N)/C比を持つ試料Gでは両者の相対強度は逆転し、399.5 eVのピークが優勢となる。

次にFig. 7に示したB 1sスペクトルについてみる。試料Aは189.5 eVと191.2 eVにピークを持つブロードなバンドを示す。このような形状のスペクトルは試料Bでも見られる。さらに(B+N)/C比を大きくしていくと185.5 eVに比べて191.2 eVのピークが顕著になり試料Gではもはや低エネルギーピークの寄与はわずかになってしまう。

以上より、得られたB/C/N化合物のXPSスペクトルにおいて、(B+N)/C比が大きくなるに従い、N 1sは低結合エネルギー側へ、そしてB 1sは高結合エネルギー側へとそれぞれシフトしていることが明らかになった。このことは、N原子が δ^- に帯電しB原子が δ^+ に帯電していることを意味しており、(B+N)/C比とともに両原子の間に電子の移動が生じていると推測できる。Paulingによると二つの原子間の結合のイオン性は、二つの原子間の電気陰性度の差から求めることができる。B、C、Nの電気陰性度はそれぞれ1.5、2.0および2.5である。これよりB-NおよびC-N結合のイオン結合の割合はそれぞれ22 %および6 %と求められ、CよりもBと結合したときにN上の電子密度が向上す

ることが分かる。つまり、(B+N)/C比の増加とともに隣接したBとNの割合が増加し、Nはさらに電子密度が高くなり陰性に、そしてBは陽性になることが分かる。

以上のように導入された窒素およびホウ素の電子状態はその導入量に依存して大きく変わっていくことが分かった。

3. B/C/N化合物の酸素還元反応に対する電極触媒活性

現在、固体高分子型燃料電池の実用化に向けての研究が精力的に行われている。その実用化を阻む大きな問題のひとつに、白金の多量使用に基づく高い製造コストがある。これは、過電圧の大きな酸素還元のカソード極で深刻であり、白金使用量の低減または白金代替触媒の利用技術の開発が重要な克服すべき課題となっている。また、電極触媒は固体高分子電解質上に印刷などの手法により塗布され、いわゆる膜-電解質膜複合体(MEA)に加工されるため、触媒の粒子径はカーボンブラック並みのサブミクロンオーダーであることが望ましい。そこで、本研究ではB/C/N化合物の電気化学的性質を検討するために酸素還元反応を取り上げた。

3.1 実験

B/C/N化合物をナフィオン溶液に分散させて調製したスラリーを直径5mmのガラス状炭素電極上に塗布し、乾燥させたものを作用極とした。反応は、室温で酸素を飽和させた1 M H_2SO_4 水溶液を電解質として用いる酸素還元反応を取り上げ、回転電極法により行った。なお、参照電極には銀-塩化銀電極を用い、電極を1500rpmで回転させながら、20mV/sで電位掃引しボルタモグラムを記録した。

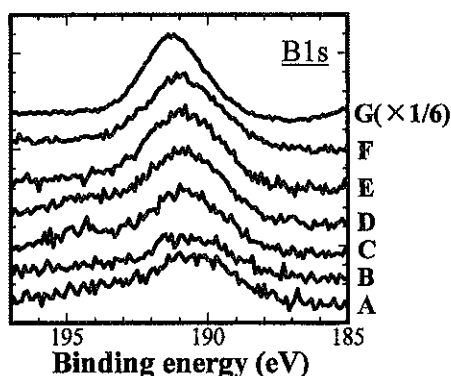


Figure 7 B 1s XPS spectra of B/C/N particles (after heat treatment).

3.2 B/C/N化合物の酸素還元活性

Fig. 8に本研究で調製した試料の、代表的な酸素還元反応に対するボルタモグラムを示す。このボルタモグラムでは、電流密度が大きく、かつ反応の起こり始める電位がより貴である方が活性の高い電極触媒であることを意味している。図中のglass-like carbonは回転電極の下地に使われているガラス状炭素そのものを表している。ガラス状炭素は全く酸素還元に対する活性を持っておらず、以下の電極活性に関する議論では、下地の影響を考慮しなくてもよいことが分かる。本研究で調製した試料は、いずれもより卑な電位で電流が増加するパターンを示している。この電流の増加は電解液である硫酸水溶液を窒素で置換した場合には見られず、酸素を飽和したときのみに見られる。このことより、得られた電流の増加は酸素の還元に対応したものであると判断できる。(B+N)/C比が大きくなるに従い、酸素還元電流の流れ始める電位はより貴な方向にシフトしている。そこで、ボルタモグラムに二つの接線を引き、その交点を便宜的に酸素還元電位と表すことにした。

Fig. 9(a)に酸素還元電位の(B+N)/C比に対するプロットを示す。酸素還元電位はホウ素

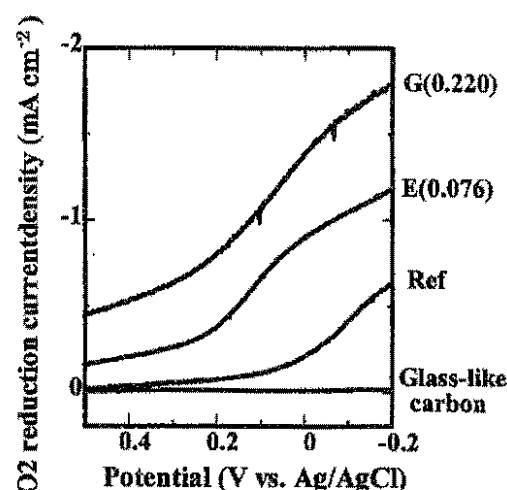


Figure 8 Representative voltammograms of B/C/N particles for an oxygen reduction reaction in 1 M H_2SO_4 solution.

および窒素を少量ドーピングするだけで急激に増加し、電位は最大250mVの増加を示している。このような反応促進効果がホウ素または窒素いずれのドーピングによりもたらされるのかを検討するために、N/C比とB/C比に対する酸素還元電位をプロットしたのがFig. 9 (b)および(c)である。しかしながら両者とも類似のS字曲線を示しており、どちらの元素により電極活性がもたらされているのかを判断することはできなかった。これは表1に示したように(B+N)/C比を変えてもB/N比はほぼ一定の値を示し

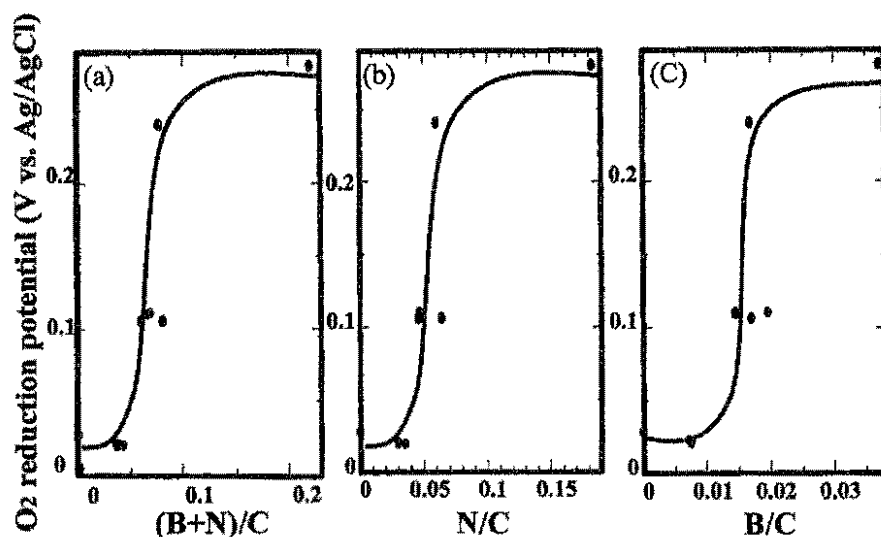


Figure 9 Dependence of oxygen reduction potential on three different ratios; (a) total dopant (B+N)/C, (b) N/C, (c) B/C.

ていることに因るものと考えられる。

3.3 酸素還元活性の発現機構

ここで取り上げた酸素還元反応は酸素分子を四電子還元し水に還元する反応である。この素過程はよくわかってはいないが、電極表面への酸素の解離吸着を含むと考えられる。酸素分子は三重結合により酸素原子が結びついたものであり、その解離は困難なものであり、これが律速段階になることは十分にあり得る。この分子を解離するためには、二個の電子が平行に入っているもっとも高い反結合性分子軌道に電子が入り、結合エネルギーを低下させることが必要である。つまり、電極表面に接近した酸素分子に効率的に電子を流し込むようなサイトがあれば酸素還元反応は促進されるであろう。

2. 3節のXPSスペクトルの項で述べたように、(B+N)/C比が大きくなるとBとNの相互作用が増してきてN原子上の電子密度が増大する。つまり、N原子上に現れた余分な電子はより高い軌道に入り、高いポテンシャルを持つことになる。このような電子は他の電子に比べて反応性が高く、これが電極表面に接近した酸素分子に電子を与えて酸素分子の解離吸着を促すものと推測できる。つまり、本研究で調製したB/C/N化合物の酸素還元の活性点は多分炭素エッジ面にある窒素原子であり、ホウ素は窒素原子上の電子密度を高める助触媒として働き酸素還元反応を促進しているものと考えている。

今後の研究の見通し

本研究ではB/C/N化合物超微粒子の調製をアルコール溶媒中で行うことを検討し、超臨界条件よりも亜臨界条件の方が微粒子を与えるのに望ましい条件であることを明らかにした。こ

れにより100nm程度の粒子径を持つポリマー微粒子を得ることができ、またこれを熱処理することにより相当する炭素超微粒子もしくはB/C/N超微粒子が得られることを明らかにした。このような超微粒子はスラリー調製に非常に有利な形態である。さらに、本研究ではB/C/N超微粒子が高い酸素還元能を持つことを明らかにしており、現在そのコストが高いことで実用化が阻まれている固体高分子型燃料電池の酸素還元電極としての応用が期待できる。

現段階での問題点として、超微粒子の収率が非常に低くまたホウ素と窒素の量を独立に変化させることができないことが挙げられる。そこで、今後連続反応法を開発し短時間に多量の粒子を製造する技術を開発すること、そしてホウ素および窒素の導入の仕方を工夫すること、この二点が製造方法に関する検討課題となる。これらの製造法の問題点をクリアしつつ、表面の詳細なるキャラクタリゼーションおよび燃料電池デバイスへの応用を図っていく予定である。

引用文献

1. T. Ya. Kosolapova, G. N. Makarenko, T. I. Serebrayakova, E. V. Prilutskii, O. T. Khorpyakov and O. I. Chernysheva, *Pooshikovaya Metallurgiya*, 1, 27 (1971).
2. A. R. Bazian, T. Niemyski, S. Appenheimer and E. Olkusnik, *Proc. 3rd Int. Conf. Chem. Vap. Dep., The Electrochem. Soc., Pennington, NJ*, p. 747(1972).
3. J. Kouvestakis, R. B. Kaner, M. L. Sattler and N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1758(1986).
4. J. Kouvestakis, T. Sasaki, C. Shen, R. Hagiwara, M. Lerner, K. M. Krishnan and N. Bartlett, *Synth. Metals*, 34, 1(1989).
5. T. Sasaki and N. Bartlett, *Proc. 197th ACS Natl. Mtg. (Inorg.)*, Dallas, TX, ACS, Washington DC, p.46(1989).
6. M. Kawaguchi and T. Kawashima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1133 (1993).
7. D. W. Matson, J. L. Fulton, R. C. Pertersen and R. D. Smith, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2298(1987).

8. V. J. Krukonis, AIChE Ann. Meeting, San Francisco, 140f, Nov. 1984.
9. D. J. Dixon, K. P. Johnston and R. Bodmeier, AIChE J., 39, 127(1993).
10. M. Morita, T. Hanada, H. Tsutsumi, Y. Matsuda and M. Kawaguchi, J. Electrochem. Soc., 139, 1227 (1992).
11. J. Ozaki, M. Mitsui and Y. Nishiyama, "Carbonization of ferrocene containing polymers and their electrochemical properties", *Carbon*, 36 (1-2), 131-135 (1998).
12. J. Ozaki, M. Mitsui, Y. Nishiyama, J. D. Cashion and L. J. Brown, "Effects of ferrocene on production of high performance carbon electrodes from poly(furfuryl alcohol)", *Chem. Mat.*, 10(11), 3386-3392 (1998).
13. J. Ozaki, K. Nozawa and A. Oya, "Controlling factor of electrocatalytic activity of iron containing carbon materials", *Chem. Lett.*, 1998, 573-574.

音場による微少粒子の分離とキャラクターゼーション

Acoustic Separation and Characterization of microparticles

00119

代表研究者 東京工業大学大学院理工学研究科・教授 岡田 哲男 Tetsuo Okada

An acoustic field is proposed as a novel external field for particle separation and characterization. When a standing plane ultrasound wave is generated, particles move to the node of the wave along the ultrasound force gradient. Although the acoustic radiation force can be a potentially useful mechanism for particle separation, there are some difficulties in utilizing this force to particle separation. One of the most serious problems to be overcome is that the quantitative evaluation of the ultrasonic radiation force is rather difficult. In this research, this problem has been solved by use of a coupled ultrasound-gravity field. If the particles undergo a sedimentation force in addition to the acoustic force, they aggregate at the equilibrium position, where these two forces are balanced. The equilibrium position, which is determined by the density and compressibility of a medium and particles, characterizes the particles. The local ultrasound energy is thus evaluated using a standard particle, the physical parameters of which are unambiguously determined; aluminum particles are used in the present study. The local ultrasound energy makes possible the determination of the compressibility of unknown materials. Nonporous particles of inorganic and polymeric materials, the particle sizes of which range from 3 to 100 μ m, follow a derived model, suggesting that the local ultrasound energy and a derived model be valid. In addition, the behaviors of porous particles in this field are also investigated, and a novel model has been constructed to explain them without controversy.

研究目的

本研究の目的は以下の3点に要約できる。

1. 音場特に申請者が考案した音場—重力複合場内での微粒子の挙動を説明することができる物理的モデルを構築し、それにより音場および音響放射圧の局所的な定量的評価を可能にする。
2. 1により定量的な評価が可能になった音場内での、種々の粒子の挙動を検討し、モデルの妥当性、粒子の物理学的定数評価法としての場を確立する。

3. 2に基づいて粒子の新たな分離法の可能性を探る。

研究成果の概要**1. はじめに**

物質分離は科学において最も基礎的な領域の一つであり、他の領域への影響が大きいことはもちろんであるが、特に化学ではなくてはならない分野であり、対象物質の拡大や分離能の向上などに関する研究が盛んに行われている。クロマトグラフィーを始めとする方法の確立により、一般的な小分子から高分子に至る幅広い対

象が分離可能になっているが、比較的大きい物質（粒子）の分離は相対的に遅れている分野の一つである。粒子分離の有力な方法に、フィールド・フロー・フラクシヨネーション（FFF）がある。FFFは移動媒体の方向に垂直に場を形成し、流れのプロファイルを利用することで分離する方法である。電場、磁場、温度、流れなどが場として利用されているが決め手になるようなものは確立されていない。

一方、音場内に置かれた任意の物質には、媒質流体の流れが存在しない場合でも、一種の力が作用する。この力は音響放射力と呼ばれる。この力は物質の分離やキャラクタリゼーションに利用できるはずであるが、これまでの研究は物理的な切り口による研究に著しく偏っており、力学的モデルの妥当性に関する研究が圧倒的に多い。また、音響放射力が粒子の大きさの

関数であるために、粒子径に基づいて粒子挙動に差が生じる。多くの研究では、その挙動を追跡しており、その結果物質分離、キャラクタリゼーションの観点からの研究例はなかった。

本研究では、(1)静水系において、音響放射圧と重力を複合させた場の構築法を確立すること、(2)粒子の密度、圧縮率の違い（物質の違い）などに基づく粒子挙動の違いを明らかにすること、(3)従来の分離法では利用されてこなかったパラメータに基づく物質分離手法の確立を最終目標に、そのための基礎的な検討を行うことを目的とした。そのために、場の定量的評価、モデル化、モデルの適正性に関する検討を中心に研究を行った。

2. 実験

2.1 装置

実験装置の概略を図1に示す。熔融石英製の

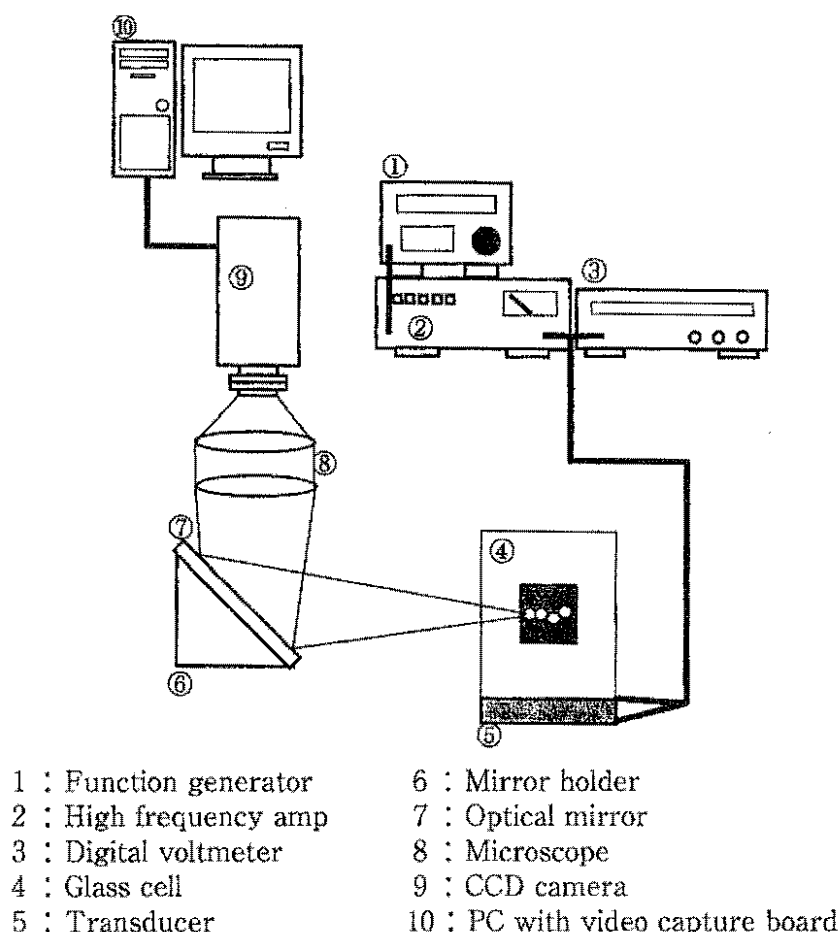


図1 装置の概略

5.56mmの厚さを持つ壁に挟まれた1.5mmの溝を持つセルを用いた。このセルの壁の厚さと溝の幅は、それぞれ石英と水での500kHz超音波の半波長になるように設計されている。したがって、セル溝内の中央に定在波の節を作ることが出来る。このセルの下方の壁面に、共振周波数500kHzのセラミックトランスデューサーをエポキシ系接着剤によって固定した。トランスデューサーに直接ガラス製キャピラリーを接着したセルも併用した。

ファンクションジェネレーターで発生した正弦交流電気信号を高周波アンプによって増幅し上記トランスデューサーを励振した。同時に、デジタルボルトメーターで増幅された信号の電圧実効値を測定した。トランスデューサー印加実効電圧を0Vから20Vまで変化させ、印加電圧に対するセル内部の分散粒子の挙動を、顕微鏡で捕らえ、CCDカメラでデジタル信号に変換しビデオキャプチャーボードによりパーソナルコンピュータに読み込み、画像解析ソフトにより、粒子凝集座標を求めた。

2.2 測定試料

微粒子として以下のものを用いた。

- (1) 3 μm ポリスチレンラテックス (シグマアルドリッチ)

平均粒子系3 μm の水分散液として入手した。密度1.052g/cm³、圧縮率2.3753 $\times 10^{-10}\text{Pa}^{-1}$ 。

- (2) 石英ガラス粒子

石英ガラス板を粉砕して使用した。粒子径

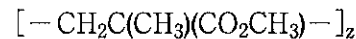
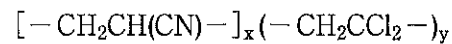
100mm程度。密度2.694g/cm³、圧縮率2.6992 $\times 10^{-11}\text{Pa}^{-1}$ 。

- (3) 10 μm アルミナ (住友化学)

住友化学より入手した。密度3.698g/cm³、圧縮率3.7721 $\times 10^{-11}\text{Pa}^{-1}$ 。

- (4) Poly (acrylonitrile-co-vinylidene chloride-co-methyl methacrylate) (シグマアルドリッチ)

以下のような構造式を持つ、アクリロニトリル共重合体。



密度1.200g/cm³、粉径5-8 μm 。

- (5) シリカゲル: Wakogel®C-200 (和光純薬工業)

粒径75-150 μm 。表1に示す条件で再焼成し、4種類の空隙率の異なるシリカゲルを作成した。

3. 原理

超音波定在波場中に半径 r の粒子が存在すると、その粒子は以下に示すような、音響放射力を受ける。

$$F_{ac} = -\frac{4\pi}{3} r^3 k E_{ac} A \sin(2kz) \quad (1)$$

ここで、 r は粒子半径、 k は超音波波数 ($=2\pi/\lambda$)、 A は平均超音波エネルギー密度である。は粒子、媒質の密度と音速、または、密度と圧縮率による関数で以下のように表すことが出来る。

$$A = \frac{5\rho^* - 2\rho}{2\rho^* + \rho} \frac{\rho c^2}{\rho^* c^{*2}} = \frac{5\rho^* - 2\rho}{2\rho^* + \rho} - \frac{\Gamma^*}{\Gamma} \quad (2)$$

表1. シリカゲルサンプルの空隙率と処理条件

Sample name	Temperature /°C	Time /min	Porosity /%
Sample_1	400	30	72.5
Sample_2	600	30	69.6
Sample_3	940	120	22.7
Sample_4	950	120	38.9

図2に定在波の節の位置からの距離と、直径 $10\mu\text{m}$ の石英ガラス球に対する、周波数 444kHz 、超音波平均エネルギー密度 10J/m^3 及び 5J/m^3 の超音波の音響放射力を示す。

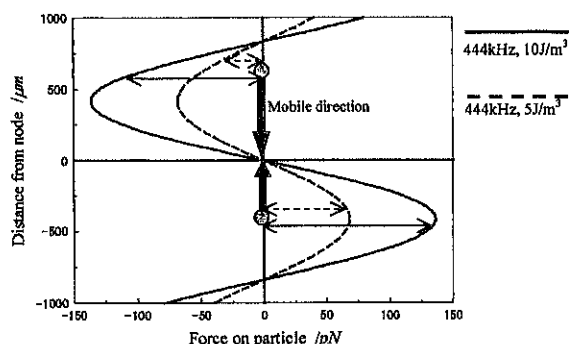


図2 超音波定在波内での粒子に対する音響放射力

図2より、超音波平均エネルギー密度の大きさによらず、音響放射力場においては、粒子は定在波の節に凝集することがわかる。

分散媒体中に存在する粒子にかかる沈降力(または浮力)は、以下のように表される。

$$F_{sed} = \frac{3}{4}\pi r^3(\rho - \rho^*)g \quad (3)$$

超音波定在波を垂直に発生させた場、即ち、音響放射力-重力複合場において、粒子は音響放射力と沈降力(または浮力)の両方を受ける。音響放射力と沈降力を受けた粒子はその合力の方向に移動し、最終的には二力が釣り合う位置に静止することになる。

粒子の受ける合力は、以下のように表される。

$$F = F_{ac} + F_{sed} \quad (4)$$

(1)式及び(3)式から、

$$F = \frac{4}{3}\pi r^3\{(\rho - \rho^*)g - kE_{ac}A\sin(2kz)\} \quad (5)$$

が得られる。

図3に定在波の節の位置からの距離と、直径 $10\mu\text{m}$ の石英ガラス球に対する、複合場における音響放射力-重力複合力を示す。グラフ中の

実曲線は平均超音波エネルギー密度 10J/m^3 、点曲線は 5J/m^3 の時の理論値を示す。

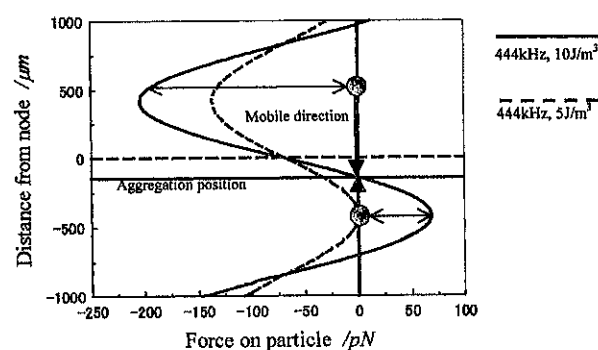


図3 超音波-重力複合場内での粒子挙動

図3より、粒子凝集位置が定在波の節の位置から、下方にシフトすることが分かる。また、平均超音波エネルギー密度が 5J/m^3 では、粒子は凝集せずに全て沈降してしまうことが伺える。

粒子凝集位置は、以下のように表すことができる。

$$z = \frac{1}{2k} \sin^{-1} \left\{ \frac{(\rho - \rho^*)g}{kAE_{ac}} \right\} \quad (6)$$

したがって、音響放射力-重力複合場においては、粒子の組成物質により凝集位置が異なること、すなわち物質分離の可能性があることが分かる。

4. 結果と考察

4.1 平均超音波エネルギー密度の測定

音場を定量的に記述するには、媒体内での音場エネルギーを測定しなければならない。従来温度測定などが用いられてきたが、正確な評価は困難であった。平均超音波エネルギー密度は、トランスデューサーへの印加電圧実効値と以下のような関係で表されることが知られている。

$$E_{ac} = \alpha V^2 \quad (7)$$

ここで、 α は電圧-超音波変換係数であり、ト

ランスデューサー及びセルの共振周波数に依存する係数である。(6)式に(7)式を代入すると、以下の式より、粒子凝集位置が印加電圧の関数で表される。

$$z = \frac{1}{2k} \sin^{-1} \left\{ \frac{(\rho - \rho^*)g}{kA\alpha V^2} \right\} \quad (8)$$

したがって、密度と圧縮率、または密度と音速が既知の物質（標準物質）からなる粒子の印加電圧に対する凝集位置の一連のデータを、(8)式に基づいてフィッティングすることにより、電圧－超音波変換係数を求めることができる。

標準物質として、アルミニウム粉末 ($\rho^* = 2.669 \text{ g/cm}^3$, $\Gamma = 1.37 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$) を選んだ。印加電圧実効値に対する定在波の節の位置からの距離を図4に示す。プロットは測定結果を示し、曲線は(8)式に基づくものである。 $\alpha = 0.2$ の時に実験結果とよく一致することから、この実験装置系（石英セル）における電圧－超音波エネルギー変換係数を0.2と決定した。

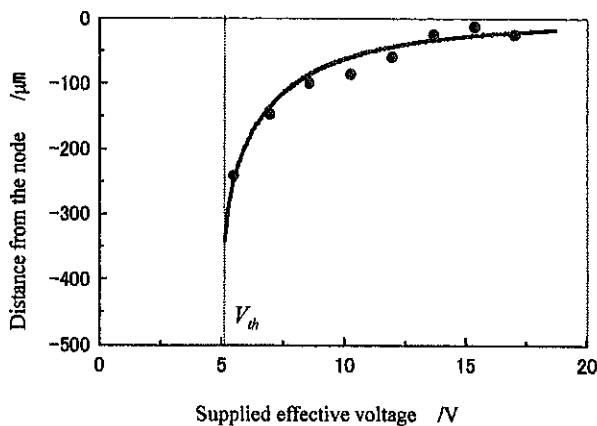


図4 アルミニウム粉末の挙動（印可電圧と捕捉位置の関係）

4.2 平均超音波エネルギー密度の妥当性および物質分離の可能性

種々の粒子の凝集位置に対する印加電圧の影響を図5にまとめた。このグラフより、種々の物質からなる粒子の挙動は(8)式によって説明され、標準物質（アルミニウム）のより決定さ

れた電圧－超音波変換係数も妥当であることがわかる。しかし、シリカゲルの挙動はこの式では説明することができなかった。これは、シリカゲルの多孔質性による見かけ密度の変化などが原因と考えられる。このことは、音響放射力によるシリカゲルの空隙率測定、空隙率による物質分離の可能性を示唆する。

図4および5に示した V_{th} は、粒子浮上限界電圧であり、この電圧より大きい電圧を印加すると粒子は音響放射圧により浮上する。物質ごとに粒子浮上限界電圧が異なることから、多種物質からなる粒子懸濁からある物質のみを凝集させるなどの分離技術への応用が可能である。また、音響放射圧を利用した分離は、対象物の密度のみならず圧縮率の変数でもあるので、従

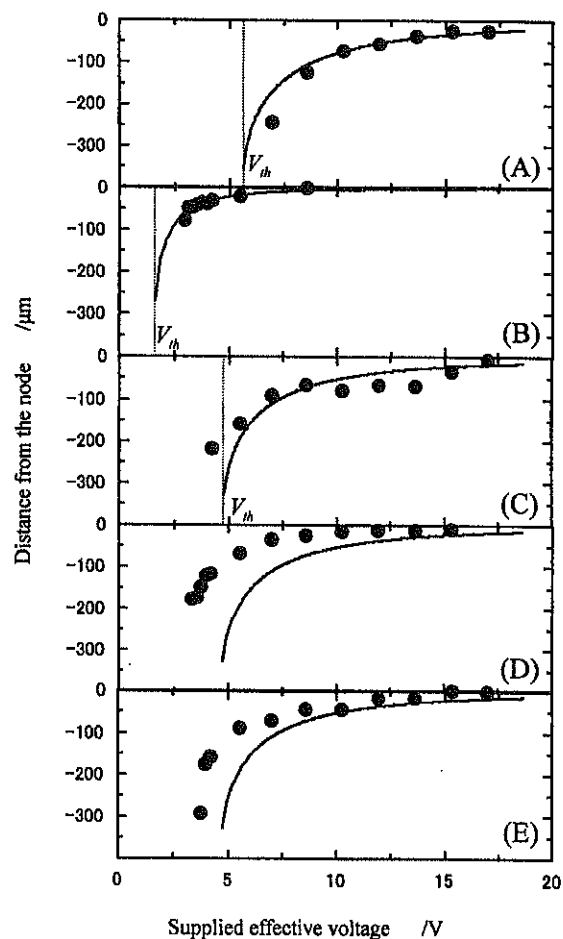


図5 各種粒子の音場－重力複合場内での挙動 (A) アルミナ, (B) ポリスチレンラテックス, (C) 石英ガラス, (D) シリカゲル(Wakogel LP40) (E) シリカゲル (Wakogel C100)

来の方法（遠心分離や電気泳動など）では分離できなかったものの分離が可能である。表2に、それぞれの物質の、本実験における粒子浮上限界電圧 V_{th} と、それから計算される粒子浮上限界平均超音波エネルギー密度 E_{th} をまとめた。

表2 粒子浮上限界電圧 (V_{th}) および粒子浮上限界平均超音波エネルギー密度 (E_{th})

Material	V_{th}/V	$E_{th}/J \cdot m^{-3}$
num	5.10	5.20
alumina	5.61	6.29
silica glass	4.74	4.49
PS	1.41	0.40
PANVCMM	2.65	1.40

4.3 多孔体に関する風船様モデル

水に分散させた多孔質シリカゲルはその空隙中に水を束縛する。シリカゲルの空隙の孔径は0.1nm～100nm前後とされている。シリカゲルの孔を単貫通孔の集合と仮定すると、シリカゲル内部の水の挙動はポアズイユ流れの考察から推測される。

毛細管内の水に対して圧力勾配 dp/dx が存在すると、その流速は以下の式で表される。

$$u = -\frac{1}{4\eta} \frac{dp}{dx} (a^2 - r^2) \quad (9)$$

ここで、 u は流速、 a は孔の半径、 η は流体の粘性係数、 r は中心軸からの距離である。本実験における超音波放射圧、即ち dp/dx は1N以下である。また、シリカゲル孔径を $a=10^{-6}m$ （これは大変大きい）と想定すると、水の粘性係数が $\eta=1.0 \times 10^{-3} N \cdot sec \cdot m^{-2}$ である。これらを(9)式に代入すると $u \approx 10^{-11} \cdot sec \cdot m^{-1}$ を得る。この結果から、シリカゲル孔内の水は、超音波放射圧によって動かされることはないと考えられる。シリカゲル孔内の水が機械的に動かされることがないので、シリカゲル孔内の水はシリカゲルの石英骨格と共に挙動すると考えること

は妥当である。

空隙率 ε のシリカゲル粒子が水に分散している状態では、粒子の見かけ密度は以下の式で与えられる。

$$\rho' = \varepsilon \rho + (1 - \varepsilon) \rho^* \quad (10)$$

したがって、シリカゲル粒子にかかる見かけ沈降力は以下の式で表される。

$$F_{sed}' = \frac{4}{3} \pi R^3 \{ (1 - \varepsilon) \rho - (1 - \varepsilon) \rho^* \} g \quad (11)$$

超音波定在波場においてシリカゲル粒子にかかる音響放射力は、シリカゲル/水境界の音響物性の違いから生じる。境界における音響物性はシリカゲルとシリカゲル孔内に含まれる水の両方の影響を受けることになるが、シリカゲル表面の構造は大変複雑であり妥当な見積もりを与えることは困難である。しかし、シリカゲル石英骨格はシリカゲル粒子表面の隅々まで張り巡らされているので、シリカゲル/水境界面は石英/水境界面と同じと見なすと大幅な簡略化を想定することができる。この簡略化を、シリカゲル粒子が水を内包する石英の風船のようにモデル化されるので、風船様モデルと名づけた(図6)。

風船様モデルによると、沈降力は空隙を持つことによって変化するが、音響放射力は変化しない。したがって、音響放射力-重力系での空隙率のシリカゲル粒子凝集位置は以下のよう

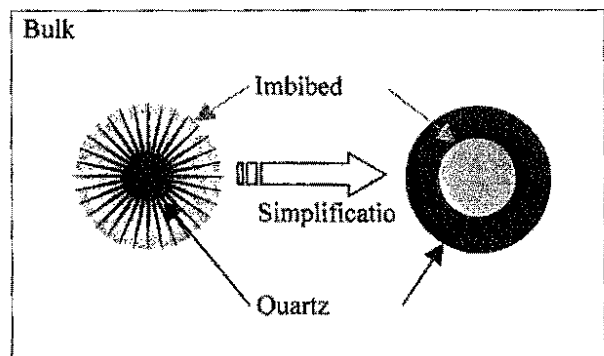


図6 多孔体粒子の風船様モデル

に表される。

$$z = \frac{1}{2k} \sin^{-1} \left[\frac{\{(1-\varepsilon)\rho - (1-\varepsilon)\rho^*\}g}{kAE_{ac}} \right] \quad (12)$$

図7に印加電圧と空隙率の異なるシリカゲル粒子の凝集位置を示した。グラフ中のプロット、実線曲線、破線曲線はそれぞれ、測定値の平均値、 ε を変数としたときの理論値、水滴定から求められた ε を使用したときの理論値を表している。また、エラーバーは15個のデータの標準偏差を表している。

水滴定法と、風船用モデルを用いたシリカゲ

ル空隙率を、表3にまとめた。それぞれの値を比較すると、Sample_3, Sample_4, に関しては、水滴定法、超音波法どちらも全く異なった原理から出発しているにも関わらず、どちらの方法においても空隙率はよく一致した。しかしながら、Sample_1, Sample_2 に関しては、超音波法で求めた空隙率は水滴定法で求めた空隙率を大きく下まわった。風船様モデルにおいて、水/シリカゲル境界を水/石英境界に置き換えた。しかし、高空隙率のシリカゲルは空隙の影響を大きく受けるために異なる値を与えたものと考えられる。

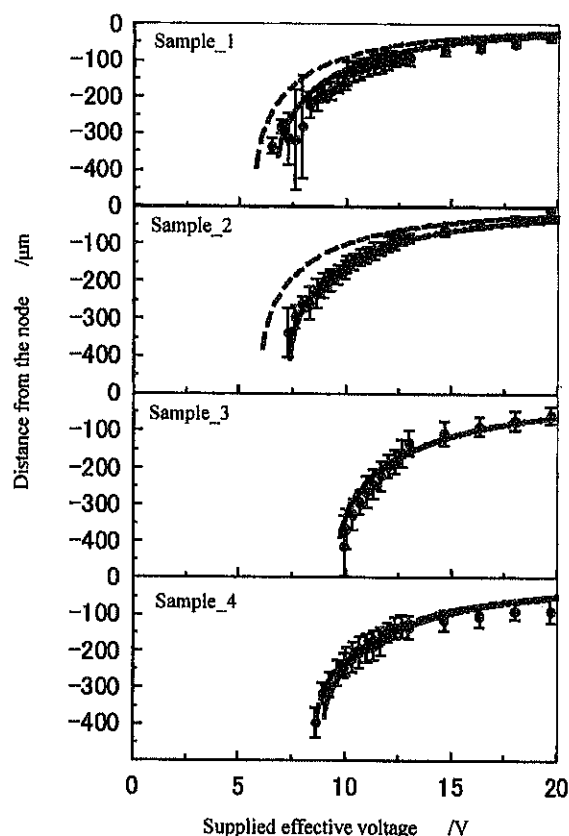


図7 空隙率が異なるシリカゲルの挙動

5. 結論および今後の展開

以上述べた通り、本研究で提案した音場－重力複合場は粒子のキャラクタリゼーションに有用であり、さらに従来の分離法では分離パラメータとして用いることができなかった圧縮率、空隙率などに基づく分離が可能であることがわかった。しかし、水を分離媒体としたときには媒体内でのわずかな静水圧の違いが粒子の挙動に影響を与えるために、粒子間の分離が達成できないという問題に直面している。これを克服するために、一度壁にすべての粒子を集めた後に、粒子を音場内に持ち上げる緩和法の開発、粒子濃度を下げることにより音場の乱れを小さくできるような工夫を行っている。近い将来、新しい微粒子分離法として報告できるものと考えている。

表3 シリカゲル空隙率の比較

Sample Name	Porosity /%	
	Water Penetration	Acoustic-gravity
Sample_1	72.5	63
Sample_2	69.6	55
Sample_3	22.7	22
Sample_4	38.9	34

今後の見通し

上述した通り、今後以下の問題点を解決し、新しい粒子分離法、キャラクターゼーション法へと発展させる予定である。

1. 分離場内の媒体の流れを抑制する。このためには音場の均一性を高めることが必要である。
2. 粒子濃度を抑制し、粒子による反射、二次的な音響放射を抑えることにより音場の均一性を高める。このためには、少数粒子の挙

動が観察できるよう、蛍光マーキング、オンライン光散乱法などの検出法を確立しなければならない。

3. 従来のFFFでは、流れのフロープロファイルが分離の重要要素であるとされているが、私達の実験やシミュレーションでは流れプロファイルではなく、流路の壁との相互作用が重要であることがわかっている。したがって、壁から媒体中への粒子拡散や緩和を有効に利用できるような分離系の設計を現在行っている。

表面の電磁現象を利用する 多成分微粒子系の粒径同時測定法の開発

Development of Particle-Size-Measurement Method for Particles Consisting of Lots of Components by Using Surface-Electromagnetic Phenomena

00120

代表研究者 鹿児島大学工学部・助手(現助教授) 吉 留 俊 史 Toshifumi Yoshidome

Fundamental researches were carried out to develop size-measurement method for particles consisting of lots of components by using attenuated-total-reflection (ATR) and surface-enhanced-infrared-absorption (SEIRA) phenomena. These two phenomena give absorption bands in infrared region for samples. ATR and SEIRA generate electrical field of infrared light on surface in micro-meter and nano-meter region, respectively, which makes possible to measure particle size of every component. ATR technique was applied to thinly deposited silica-gel particles measuring several microns in diameter. The band intensity increased monotonously with decreasing the particle diameter as expected from the characteristic of the ATR phenomenon. The silica-gel particle size was proved to be determined by use of the ATR technique. Conditions best for measurements were discussed in detail. SEIRA was studied on its basic characteristics for application to the size-measurement method.

研究目的

近年、コンピュータメモリの大容量化に伴う磁性粒子のミクロ化や機能性セラミクス開発のための原料粉体の高度制御などに見られるように、微粒子科学は急速に進展している。さらに「量子サイズ効果」などの基礎研究の進展も粒子サイズの微小化と高度制御化に拍車をかけている。上記の例は粒子サイズにその性能や用途を大きく左右される典型であり、このような動向は、粒子サイズ測定法の高度化の要求として分析科学に波紋を投げかけている。一方、申請者はユニークな計測法の開発という観点から赤外分光法の新しい側面を研究しており、例えば近年発見された表面増強赤外吸収 (SEIRA)

現象におけるPb薄膜の示す特異性を見い出すなど、独自の研究を展開している。

このような背景から本課題は、SEIRAおよび赤外全反射吸収測定 (ATR) 法を応用する既存の手法とはまったく異なった新しい原理に基づいて、多成分混合粉体の微粒子サイズを、各成分ごとに同時に測定する手法を開発することを目的とする。ATR法による粒子サイズ測定法の原理は次のとおりである。ATR法で、赤外光が高屈折率結晶側から入射すると、空気側にはエバネッセント波が波長程度しみ出す。空気側に微粒子が一粒子層存在すると、小さい粒子はエバネッセント波に多く曝されるので赤外吸収が強くなり、大きい粒子では弱くなる。既にシリカ単粒子を用いた実験で、粒径と

ATR信号に直線関係があることを明らかにしている。一方、SEIRAとはKBr等の結晶基板上に金属薄膜を形成させ、その表面に分子を滴下すると、金属薄膜がない場合と比較して、分子の赤外吸収強度が100倍以上強くなる現象である。これは、赤外光照射により金属薄膜近傍に強い光電磁場が形成されることによる。この増強機構によると分子が表面に近いほど増強率が高いので、小さい粒子ほど吸収は強く、粒径が大きくなると吸収は弱くなる。SEIRAで形成される光電磁場の到達範囲は数十ナノメートル程度なので、ミクロンオーダーの粒子はATR法で、それ以下の粒子はSEIRAで判定することにより、広い粒度分布の混合粉体をその成分別に簡単に測定することが可能となる。

研究内容および成果

1. 緒言

本研究は急速に進展する微粒子科学に対応するため、多成分混合粉体を対象に、赤外全反射吸収(ATR)および表面増強赤外吸収(SEIRA)現象を応用した既存の手法とはまったく異なる新しい原理に基づいて、各成分ごとの微粒子サイズを同時に測定する手法を開発することを目的とする。ATRおよびSEIRA現象では表面からそれぞれ、マイクロメートルおよびナノメートル領域に赤外光電磁場が形成される。これを利用して広い粒度分布の混合粉体をその成分別に簡単に測定することが可能となる。既存の方法では混合粉体の場合分離操作を行わなければならないが、本法はその必要が無く有意義である。

今回、ATR法の粒径計測法への応用に関して、モデルとしてシリカ粒子を用い、最適な計測条件の検討を行った。SEIRAに関しては、現象そのものがまだ解明されていないため、そ

の基礎的特性、特に基板依存性について研究を行った。

2. ATRおよびSEIRAによる粒径計測の原理

ATR配置で、赤外光が高屈折率結晶側から表面に入射すると、空気側にはエバネッセント波が波長程度しみ出す。空気側に粒子が一粒子層存在すると、小さい粒子はエバネッセント波に多く曝されるので赤外吸収が強くなり、大きい粒子では弱くなる (Fig.1)。

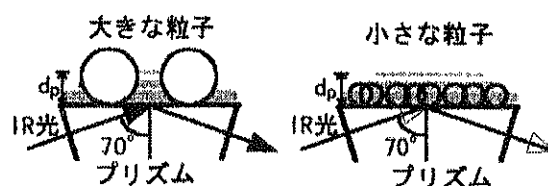


Fig. 1 ATR法を用いた粒径計測の原理

エバネッセント波の電場の理論式：

$$E = T_0 \exp \left\{ -i\omega \left(t - x \frac{\sin \phi}{n_{21}} \right) - kz \sqrt{\frac{\sin^2 \phi}{n_{21}^2} - 1} \right\}$$

からプリズム上の粒子が受けるエバネッセント波エネルギーを計算した。プリズムに対する空気の屈折率を n_{21} 、入射角を ϕ 、入射光の波数を k とすると、1個の粒子が受けるエバネッセント波エネルギーは次式で与えられる。

$$I = \pi e^{-4g^2} \left(\frac{1}{2} \frac{r}{g^2} + \frac{1}{4g^3} \right) + \pi \left(\frac{1}{2} \frac{r}{g^2} - \frac{1}{4g^3} \right)$$

$$\text{ただし、 } g = k \sqrt{\frac{\sin^2 \phi}{n_{21}^2} - 1}$$

これから、スペクトルのピーク強度の粒径依存性等をシミュレーションした。

一方SEIRAとは基板上に金属薄膜を形成させ、その表面に分子を滴下すると、金属薄膜がない場合と比較して、分子の赤外吸収強度が100倍以上大きくなる現象である。これは、赤外光照射により金属薄膜近傍 (ナノメートル領

域)に強い光電磁場が形成されることによる。この増強機構によると分子が表面に近いほど増強率が高いので、小さい粒子ほど吸収は強く、粒径が大きいと吸収は弱くなる。

3. 実験法

ATR法による粒径計測に関して、測定はFT-IRを用いて入射角 70° で行った。全反射プリズムとしてKBr($12 \times 12 \text{ mm}$)とGe($20 \times 20 \text{ mm}$)、微粒子としてシリカ(粒径 0.8 、 1.5 、 3.0 、 $5.2 \mu\text{m}$)を用いた。微粒子溶液を反射面に滴下し、溶媒を蒸発させた後スペクトルを測定し、ピーク強度の粒径依存性等を調べた。

SEIRAに関して、基板として研磨KBrと CaF_2 を用い、これに金属(Pb, Ag)を蒸着して試料溶液をマイクロピペットで滴下し、溶媒を蒸発させた後透過法で測定した。

4. 結果と考察

4.1 ATR法による粒径計測

KBrプリズムを用いてシリカ粒子のATRスペクトルを測定し、 1090 cm^{-1} の $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$ のピーク強度を求めた。各粒径でのピーク強度の滴下量依存性をFig.2に示す。図中各種の線は理論計算による。滴下量が少ない領域では、滴下量依存性が直線的で、かつピーク強度が粒径の順に並んだ。滴下量が多いとその傾向が消失し、ピーク強度は飽和した。これは多粒子層を形成したためと推測される。この結果より、滴下量

には粒径計測に用いることのできる上限が存在することが明らかとなった。

滴下量 0.08 mg と 0.024 mg の場合について、ピーク強度の粒径依存性をまとめた(Fig.3)。これらの滴下量ではすべて単粒子層以下である(最多層は 0.08 mg 滴下の $0.8 \mu\text{m}$ 粒子のときで 0.57 粒子層)。実線は理論によるもので、粒径 $3.0 \mu\text{m}$ で規格化してある。滴下量が少ないと(0.024 mg)、粒径に伴うピーク強度の減少は顕著であった。強度変化が大きいほど分解能が高いので、滴下量は少ない方が粒径計測に適していることが明らかとなった。しかしシミュレーションは滴下量が多いほうがよく一致した。これについては検討中である。

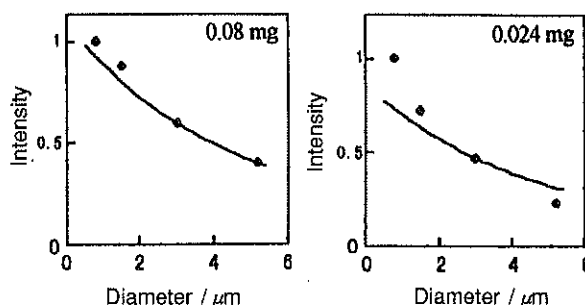


Fig. 3 粒径依存性。実線は理論値($3 \mu\text{m}$ で規格化)

複数回滴下の影響を調べた。2種類の滴下量(4.0 mg 、 1.2 mg)を設定し、それぞれ1回滴下と複数回滴下(10, 3回)した場合とを比較した(Fig.4)。その結果、すべて同様な粒径依存性を示したが、いずれにおいても1回滴下の方が複数回滴下よりピーク強度が大きかった。ピーク強度は大きい方が好ましいので、粒径計測には滴下回数は少ない方が

良いことが明らかとなった。

次に、Geプリズムを用いて粒径依存性を調べた(Fig.5)。線は理論による

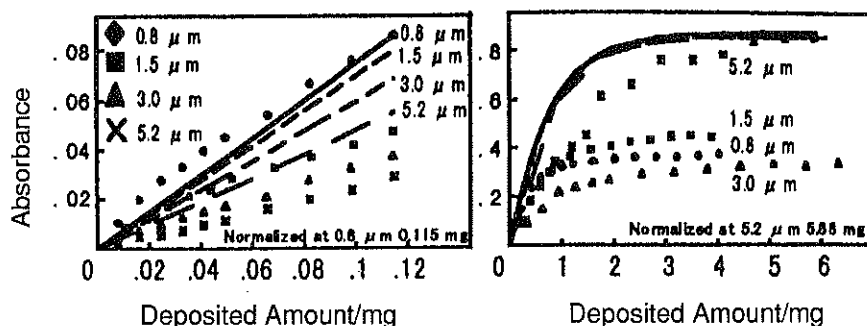


Fig. 2 $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$ のピーク強度の滴下量依存性

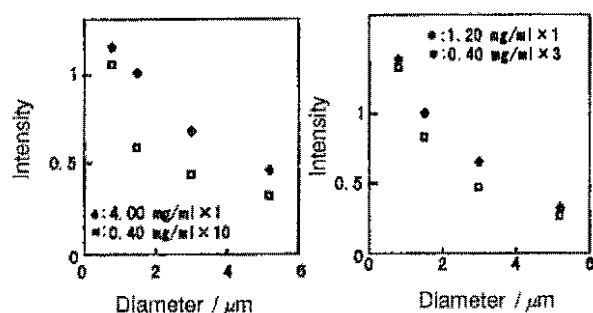


Fig. 4 滴下回数の影響

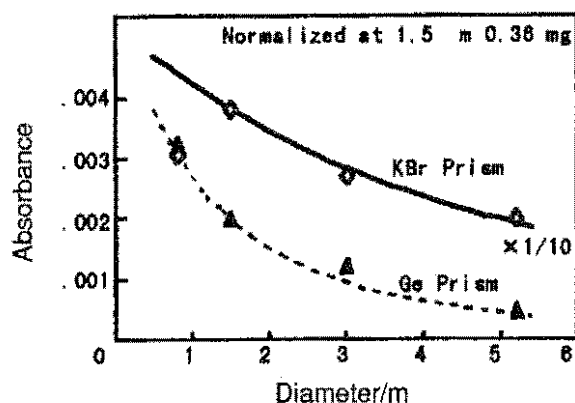


Fig. 5 KBrとGeプリズムの比較

もので、 $1.5 \mu\text{m}$ で規格化してある。ほぼ理論に近い依存性を示した。KBrプリズムの粒径依存性と比べてGeプリズムではより指数関数的に変化した。粒径約 $2 \mu\text{m}$ 以下では粒径によるピーク強度変化が大きいので、KBrプリズムより粒径計測に適していることが明らかとなった。

4.2 SEIRAの粒径計測への応用のための基礎的特性の解明

ここではSEIRAスペクトルに観られる顕著な基板依存性について調べた。KBr基板と CaF_2 基板に鉛膜を形成し、p-ニトロ安息香酸(PNBA)クロロホルム溶液を滴下してスペクトルを測定した(Fig.6)。2つのスペクトルを比較すると、KBr基板では 1619 , 1581 , 1517cm^{-1} にそれぞれ $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ のピークが観測されたのに対し、 CaF_2 基板では 1543cm^{-1} に $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ のピークが観測され、基板

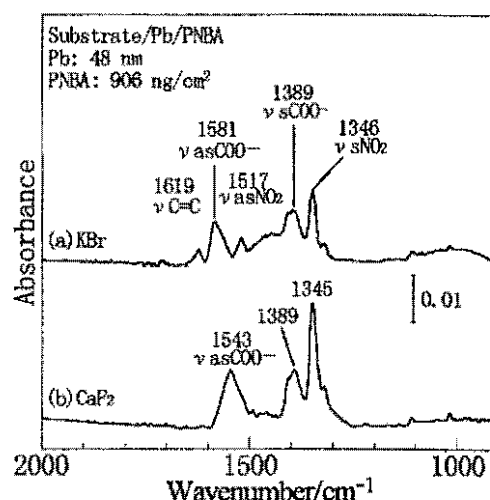


Fig. 6 基板に鉛を蒸着後PNBAを滴下したスペクトル

により異なるスペクトルが得られた(基板依存性)。

まず、基板と鉛膜との間に酸化鉛層を形成することで、鉛膜の形状等に及ぼす基板の影響を減少させることを試みた。しかしスペクトルには依然として基板依存性が観られた。これより基板依存性の原因が金属膜の形状等の差異によるものではないことが示唆された。

次に、基板依存性がSEIRA特有か否かについて調べた。基板上に酸化鉛膜を形成し、PNBAクロロホルム溶液を滴下した。その結果やはりスペクトルには基板依存性が観られた。これより、基板依存性はSEIRA特有ではないこと、また金属膜による光の反射や屈折などの光学的現象が関与したものでもないことが示唆された。

PNBAは金属表面に PNBA^- として吸着しているので、 PNBA^- と基板との相互作用が基板依存性の原因である可能性がある。これについて調べるため、KBr基板と CaF_2 基板それぞれにPNBAのK塩とCa塩のメタノール溶液を滴下した。その結果、K塩は両基板で同じスペクトルが得られた。しかし、Ca塩では(Fig.7)、 CaF_2 基板(b)ではCa塩のスペクトルが得られたが、KBr基板(a)ではK塩のスペクトルが得

られた。これは、KBr基板の K^+ が Ca^{2+} と置換してPNBAのK塩が生成したことを示している。

以上より、PNBAのSEIRAスペクトルに観られる基板依存性は、KBr基板では K^+ が表面に吸着した $PNBA^-$ と反応してPNBAのK塩が生成し、 CaF_2 基板ではその反応が起こらないことが原因と推測される。

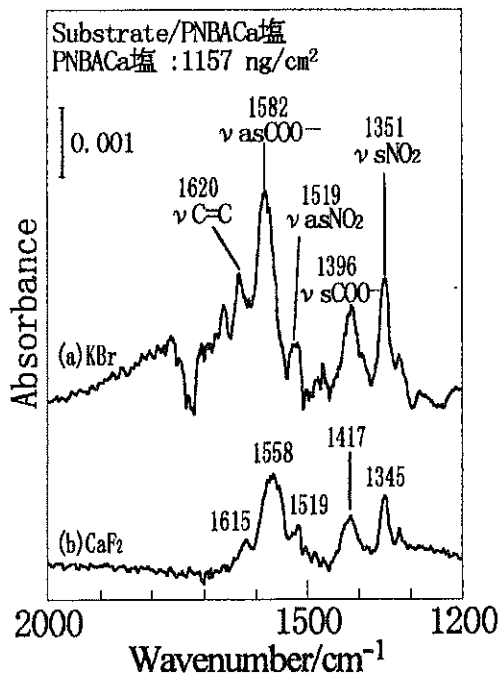


Fig. 7 PNBA Ca塩のスペクトル

5. 結言

ATR法の粒径計測への応用に関して、最適な計測条件の検討を行った。その結果、プリズムへの微粒子の滴下量、滴下回数いずれも少ない方が適していることが明らかとなった。また、Geプリズムは粒径の小さい範囲で、KBrプリズムは大きい範囲で有効であることが明らかとなった。今後他の粒子として、研磨紙に用いられる炭化ケイ素等を取り上げ同様な実験を行い、更にシリカと炭化ケイ素を混合して模擬的混合粉体を作成し、成分ごとに粒径を求められるか調べる予定である。また粒度分布のある場合について、数値計算を援用することで分散を

求める手法を現在検討しており、今後実験に取りかかる予定である。

SEIRAの粒径計測への応用に関して、その基礎的特性、特に基板依存性について研究を行った。

その結果、基板依存性は金属膜に吸着した $PNBA^-$ が基板の陽イオンと反応することが原因と推測された。今後、基板依存性等の基礎的特性を完全に明らかにし、粒径計測への応用のための実験に進む予定であり、試料として用いる超微粒子を現在求めているところである。

本課題は、申請者の固有のアイデアに基づくもので、他に類を見ない。今後実験を継続して実用化を目指したいと考えている。

今後の研究の見通し

本課題は混合粉体を対象として、分離操作等を行うことなく成分ごとの粒径計測を可能にする手法の開発を目指したものである。赤外全反射吸収(ATR)法および表面増強赤外吸収(SEIRA)法という粒径測定とは一見無関係な一種の赤外分光法を応用し、成分ごとの粒径計測を可能にするところに特徴がある。両分光法の特徴からATR法はマイクロメートル領域の粒子に、SEIRAはナノメートル領域のものに有効と推測している。

ATRに関して、これまでの研究からシリカ粒子において、粒径にともない信号強度が減少するという相関があることを明らかにしている。今回の研究により、粒径計測における最適な測定条件に関する指針が得られた。今後、他の粒子として研磨紙に用いられる炭化ケイ素等を取り上げ、報告書に示したシリカと同様な実験を行う。シリカの場合に観られた粒径と信号強度との相関が同様に観られると期待される。更にシリカと炭化ケイ素を混合して模擬的混合

粉体を作成し、実際に成分ごとに粒径を求められるか調べる予定である。以上は単分散の場合についての研究であるが、分散のある場合は、実験のみから粒度分布を求めるのは困難と予想される。現在、入射角依存性の結果を用いて数値計算を援用することでこれが可能になるのではないかと検討している。原理的に可能であることが確認できしだい、まず数値シミュレーションを行い、その後実証のための実験に取り組む予定である。

SEIRAに関して、歴史が新しく基礎的特性がまだ十分わかっていない。今回は特にSEIRAの基板依存性の解明を目指して実験を行い、その機構を提案するにいたった。今後、基板依存性等の基礎的特性を十分明らかにし、粒径計測への応用のための実験に進む予定であり、現在、試料として用いるナノメートルサイズの超微粒子を求めているところである。

本課額は、申請者の全く固有のアイデアで、他に類を見ないものである。今後実験を継続して実用化を目指したいと考えている。

本助成金による主な発表論文・著者名

1. 福島雄一郎、吉留俊史、肥後盛秀「粉体試料の場合の減衰全反射法における計測条件の検討」、日本分析化学会第51年会（北海道）、2002年9月発表予定
2. T. YOSHIDOME, Y. FUKUSHIMA, M. HIGO, "Discussion of Measurement Condition for Particle Samples by Using Attenuated Total Reflection Method", Anal. Sci., in contribution.
3. T. YOSHIDOME, W. MIYAZAKI, M. HIGO, "Substrate dependence of Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy in Cases of KBr and CaF₂ Crystal", J. Phys. Chem., in contribution.

アルミナ超微粒子を用いたナノ構造 セラミックスの作製

Preparation of Nano-structured Ceramics by Using Nanosized Al_2O_3 Particles

00121

代表研究者 豊橋技術科学大学エコロジー工学系

助教授 金 熙 濬 Kim HeeJoon

研究者 豊橋技術科学大学エコロジー工学系

博士課程 野 田 弘 之 Noda Hiroyuki

This study is established with the theory that toughness of ceramics can be improved by reducing the grain sizes of alumina (Al_2O_3) ceramics. For nano-structured Al_2O_3 ceramics, nano-sized Al_2O_3 Particles can be synthesized by MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) method with $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. The synthesized particle sizes were 5.6, 11.2 and 22.4 nm, and these particles were used as initial materials. The grain sizes in nano-structured ceramics were controlled by both sintering temperature and holding time. They transformed dramatically from γ - Al_2O_3 to α - Al_2O_3 when sintered above 1223 K for two hours. The transformation temperature was lowered by 250 K than a temperature of the phase transformation in bulk. The grain size of nano-structured alumina ceramics grew with increasing sintering temperature. At the sintering temperature of 1173 K, it is necessary of an incubation time for grain growth. The incubation time became longer while particle size decreased. After the incubation time, the rate of grain growth was steeply increased. Above 1273K, the grain growth directly occurred without any incubation time.

研究目的

研究の目的はバルクのセラミックスを作製する時、出発粒子としてナノ粒子をもちいて焼結を行いことにより、結晶の組織と粒径を制御することで、新しい機能創出とセラミックスの最大欠点である低い靱性の改善を目標にする研究である。CVD法を用いて高純度アルミナ粒子(ナノサイズ粒径もつ)を合成する。粒径の制御は反応温度、圧力、アルミ原の濃度を変化させて行い、数ナノから数百ナノまで粒径をコントロール可能な実験方法及び実験式を確立す

る。これらの粒子を用いて焼結を行う。予想する特徴としてはバインダー剤などの添加物なしでも加圧成型特性と低温焼結特性が期待される。

研究成果の概要

Introduction ;

The materials with nano-structure have been given much attention in the possibility for functional materials of electrical parts and structural materials of mechanical parts. The

ceramics with nano-structured grains has some special properties such as super plasticity and low sintering temperature. Nano-sized particles could be prepared by CVD due to the possibility of mass-production of highly pure nano-sized particles with good uniformity in size. During sintering process, nano-structured ceramics are affected by various factors of sintering process, such as sintering temperature, holding time and pressure. However, the relationships between grain growth and particle size for various sintering temperatures, holding times and pressures on nano-structured ceramics have not been reported yet.

This study was started to fabricate the ceramics with high toughness and control the toughness by reducing the grain size in nano-structured ceramics. This grain size can be controlled by designating a particle size, by controlling a sintering temperature and by having an appropriate holding time.

In order to prepare the nano-structured alumina ceramics, some nano-sized Al_2O_3 particles were synthesized by MOCVD with $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, (Trimethyl Aluminum, TMA). The average sizes of particles were 5.6, 11.2 and 22.4

nm respectively. They were used as initial materials. The grain growth in the nano-structured ceramics was controlled by both sintering temperature and hold time.

Experimental Method;

The nanosized Al_2O_3 particles were prepared in a tube type thermal MOCVD system, which consists of bubbler, thermal reactor and filters. Figure 1 shows the schematic diagram of the thermal MOCVD system used in this experiment. $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (TMA) was used as raw material and was bubbled in the bubbler, and finally was carried into the reactor by He gas at a flow rate of $50\text{cm}^3/\text{min}$. The TMA concentration was changed from 0.011 to 0.182 mol % by controlling the evaporation temperature under Helium atmosphere. Flow rate of gases was controlled with Mass Flow Controller (MFC). The flow rate of oxygen gas was $200\text{ cm}^3/\text{min}$. TMA and oxygen were entered and reacted with each other in the thermal reactor. The conditions of reaction were 1273 K in temperature and 37 kPa in pressure. The synthesized Al_2O_3 particles were collected in the attached micro-filters. The crystalline phases were identified by X-ray diffraction (XRD, Rigaku RINT-2500) analysis using $\text{CuK}\alpha$

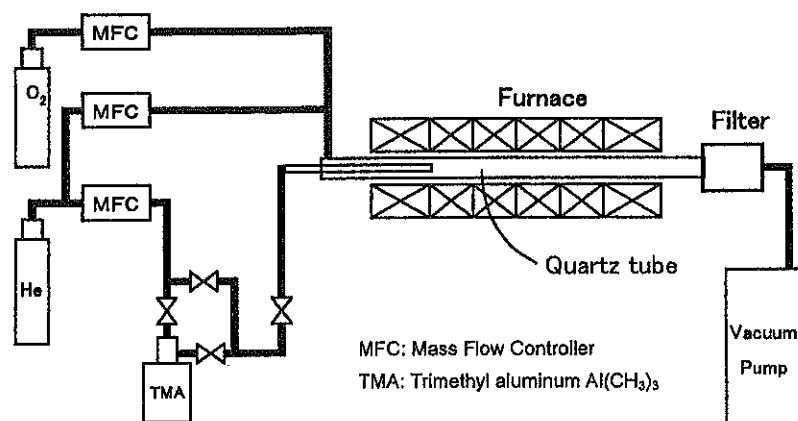


Fig.1 The schematic diagram of thermal MOCVD system

radiation. The particle morphologies and sizes were determined by observation through transmission electron microscopy (TEM, HITACHI H-800).

Nano-sized Al_2O_3 particles were pelletized under the pressure of 2.5 GPa on a uniaxial direction for one minute. Figure 2 shows the schematic diagram of the mold made by SKH and SKD steel. In order to investigate the effects of various particle sizes on sintering temperatures and holding times, the three different particle sizes were used as initial particles. All the initial particles had γ type crystal phases. The properties of the particles and the size distribution are shown in Table 1 and Figure 3, respectively. The diameter and weight of the pelletized Al_2O_3 samples were 10 mm and 40 mg, respectively. These pelletized Al_2O_3 samples were sintered in the electric furnace. The sintering temperature varied from

1123 K to 1623 K. The holding time during sintering process also changed from the start to 16 hours. The X-ray diffraction (XRD) was used for determining crystal phases. The average grain size in the sintered ceramics was estimated by Scherrer's equation from the XRD pattern and also observed by transmission electron microscopy.

Results and Discussion :

The particle sizes of the nano-sized Al_2O_3 particles were measured by TEM micrographs. Table 1. shows the properties of the synthesized Al_2O_3 particles with various sizes. The crystal phase of the nano-sized Al_2O_3 particles below 11.2nm was γ phase. When the particle size became 22.4 nm, the crystal phase γ and δ phases came out. The average size of Al_2O_3 Particles decreased from 22.4 nm to 5.6 nm with decreasing the TMA concentration from 0.182 to 0.011 mol %. Also, the BET surface

Table 1 The properties of Al_2O_3 particles synthesized by CVD method

TMA concentration (mol %)	Average particle size (TEM) (nm)	Standard deviation (nm)	BET surface area (m^2/g)	Al_2O_3 Phase
0.011	5.6	1.18	206	γ
0.066	11.2	3.57	128	γ
0.182	22.4	8.27	122	$\gamma + \delta$

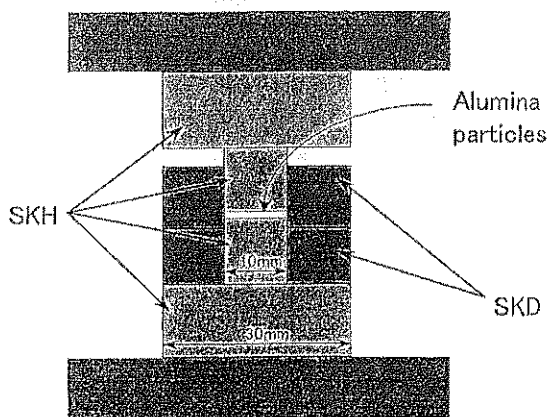


Fig.2 The schematic diagram of mold made by SKH and SKD steel

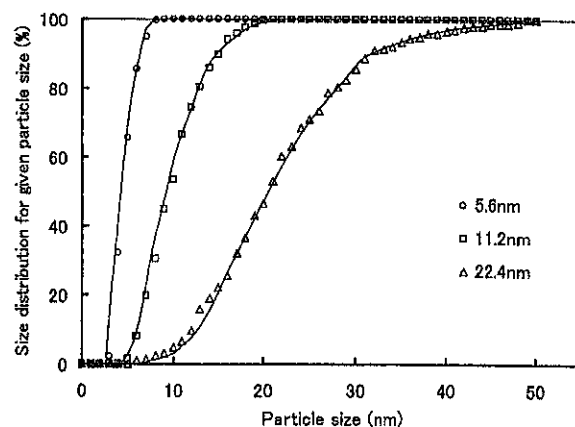


Fig.3 The particle size distribution of Al_2O_3 synthesized with O_2 reactant gas as a function of grain size.

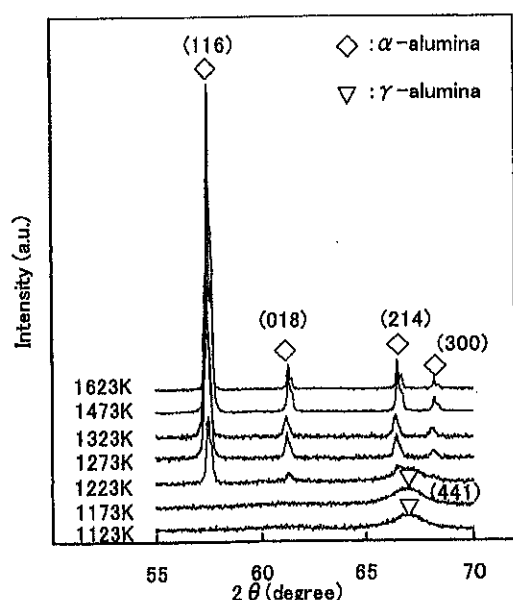


Fig.4 X-ray diffractions pattern of nano-structured Al_2O_3 as a function of sintering temperature. Initial particle size was 11.2nm.

area decreased with increasing TMA concentration from 0.011 to 0.182 mol%. The relationship between the BET surface and the TMA concentration did not show linearity. Figure 3 shows the particle size distribution of the nano-sized Al_2O_3 particles. The standard deviation was increased with increasing the particle size.

Figure 4 and Figure 5 show the X-ray

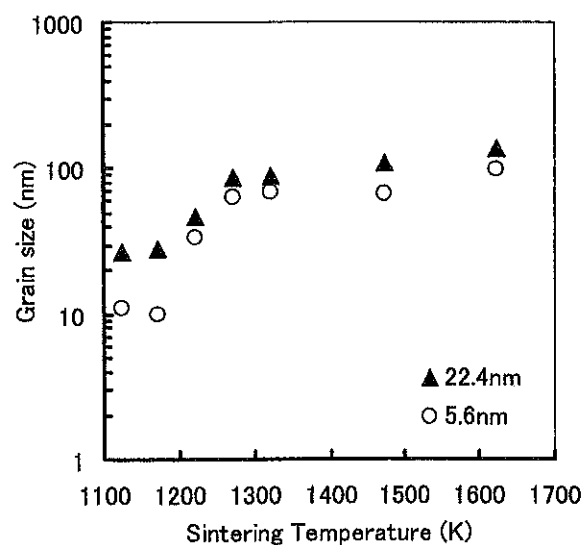


Fig.5 The sintering temperature dependence of grain sizes of nano-structured Al_2O_3 for various particle sizes.

diffraction patterns of sintered Al_2O_3 ceramics and the grain sizes estimated by Scherrer's equation for various sintering temperatures, respectively. For all samples, sintering time was 2 hours.

Figure 6 shows the TEM photomicrographs of the samples sintered at (a) 1123 K, (b) 1273 K and (c) 1623 K and where the initial particle size was 5.6 nm and sintering time was 2 hours. As shown in Figure 5 and 6, there is a good agreement between the grain size estimated by

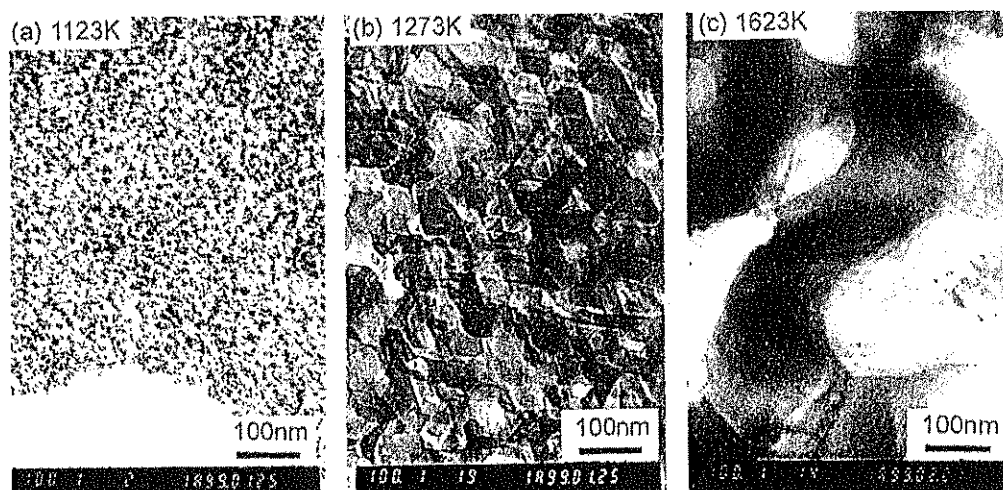


Fig.6 TEM micrographs of nano-structured alumina ceramics sintered at (a) 1123K, (b) 1273K and (c) 1623K.

Scherrer's equation from the XRD pattern and observed by TEM photomicrographs at under 1273 K. However, the results obtained at 1623K were quite different. The particle size estimated by Scherrer's equation was 100nm, the result of obtaining from the TEM photomicrograph exceeded 130nm. The cause of this discrepancy was considered to be that the internal stress according to quick phase transformation (from γ to δ and crystal growth was existed, when the grain rapidly grew at high temperature (1623K). Thus this research was mainly discussed under 1323K, because of having a good agreement between two measuring methods.

The crystal phase of the sintered sample at below 1173K was γ phase, and it was the same for the starting particle (Figure 4). In this temperature range, a grain growth was also not observed (Figure 5). However, the crystal phase had a sudden transformation from γ phase to α phase at 1223 K. This temperature was lowered by 250K rather than a change of

temperature of the crystal phases in bulk as reported by J. Freim et al [15]. At the high temperature above 1223K, the diffraction peak intensity of α phase was rapidly rising with increase of the sintering temperature. Also, the grain size rapidly grew approximately five times in the temperature range from 1123 K to 1323 K, and then it was slowly increased over 1323 K, as shown in Figure 5. The TEM micrographs in Figure 6 show the difference in grain growth of the samples sintered at 1123 K and 1273 K. These results suggest that there is a close relation between phase transformation and grain growth. Figure 7-9 present the variation of the grain size of sintered samples

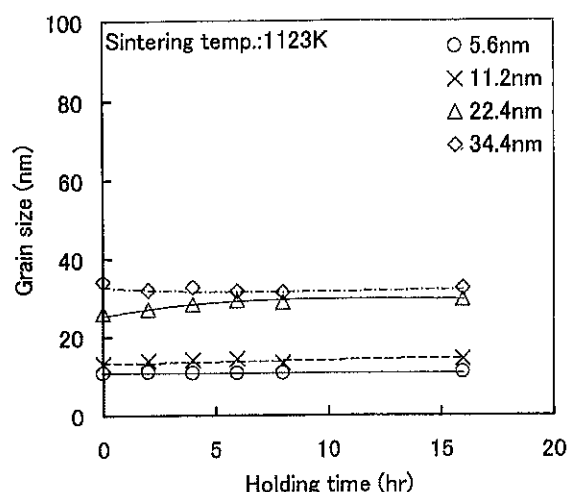


Fig.7(a). The grain sizes of nano-structured Al_2O_3 depending on initial particle size, sintering temperature and holding time at 1123K. Grain sizes estimated by Scherrer's equation.

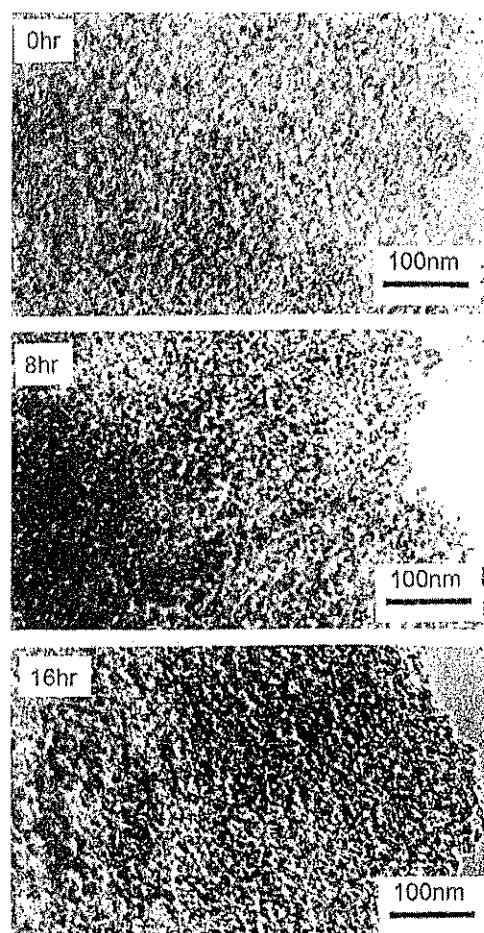


Fig.7(b). TEM micrographs of nano-structured alumina ceramics depending on holding time at 1123K. Initial particle size: 5.6nm.

at various particle sizes in starting powder for various holding times at the sintering

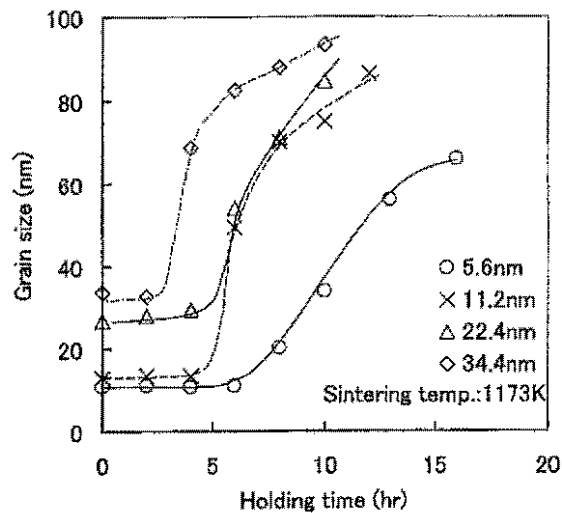


Fig.8(a). The grain sizes of nano-structured Al_2O_3 depending on initial particle size, sintering temperature and holding time at 1173K. Grain sizes estimated by Scherrer's equation.

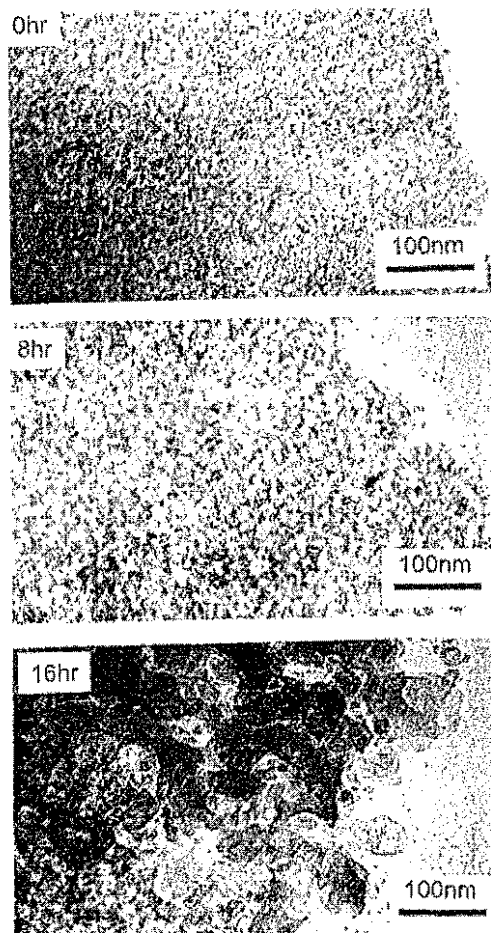


Fig.8(b). TEM micrographs of nano-structured alumina ceramics depending on holding time at 1173K. Initial particle size: 5.6nm.

temperatures of 1123 K, 1173 K and 1273 K, respectively. In these figures, the (a) shows the grain sizes estimated by Scherrer's equation from XRD patterns, where the vertical axis is the grain size and the horizontal axis is the holding time, and the (b) shows TEM photomicrograph of the sintered sample with 5.6 nm. The pelletized samples were manufactured from nano-sized Al_2O_3 Particles under the pressure of 2.5 GPa on a uniaxial direction for one minute. As indicated in Figure 7, when the sintering temperature was 1123 K, the grain growth was barely enhanced even though the holding time was more than 16 hours, and did not depend on the particle size. When the sintering temperature was 1173 K, the grain growth needed an incubation time as shown Figure 8. This incubation time was lengthened with decreasing particle sizes. After the incubation time, the grain growth rate was rapidly increased and it was decreased with smaller particle sizes. As shown Figure 9, when the sintering temperature was 1273 K, the grain growth increased rapidly and directly without any incubation time, and then grain growth rate was quite low for a long holding time. The final grain size grew smaller by decreasing the particle size of the starting powder. From the XRD patterns and the TEM photomicrographs, the rapid grain growth occurred mainly at the temperature of crystal phase transformation.

Conclusions;

For nano-structured Al_2O_3 ceramics, nano-sized Al_2O_3 Particles were synthesized by the MOCVD with $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. The crystal phases of the pelletized alumina samples prepared from

the nano-sized Al_2O_3 particles dramatically transformed from $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. When it

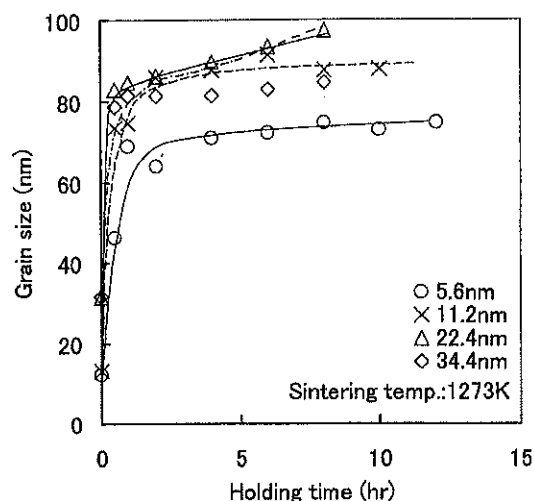


Fig.9(a). The grain sizes of nano-structured Al_2O_3 depending on initial particle size, sintering temperature and holding time at 1273K. Grain sizes estimated by Scherrer's equation.

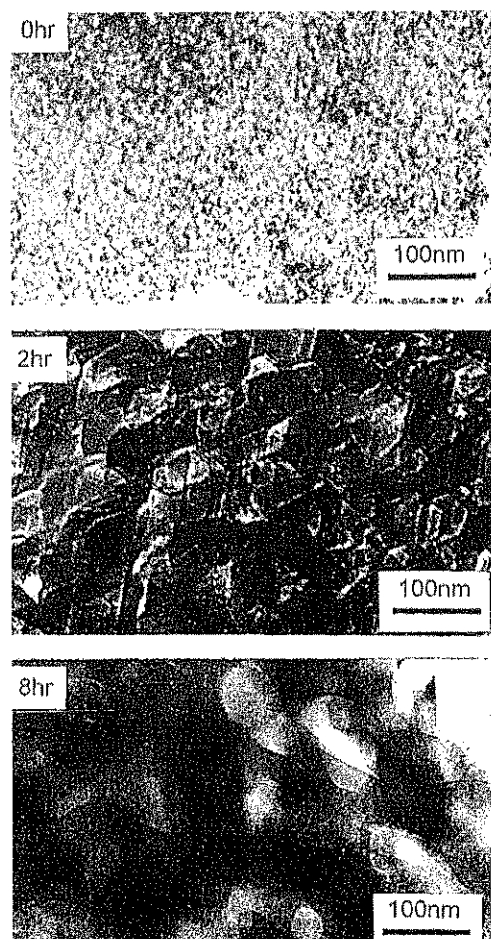


Fig.9(b). TEM micrographs of nano-structured alumina ceramics depending on holding time at 1273K. Initial particle size: 5.6nm.

was sintered above 1223 K for two hours. The temperature for the phase transformation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was lower by 250 K than a temperature of phase transformation in bulk. The grain sizes of nano-structured alumina ceramics increased as sintering temperature rose. The experimental results suggested that the grain growth needs an incubation time at the sintering temperature of 1173 K. This incubation time depends on particle size. After the incubation time, the grain growth rate increased rapidly. Above 1273 K, the grain growth directly occurred without any incubation time. Finally, it is evident through this study that grain size control in nano-structured ceramics is strongly dependent on the temperature of the phase transformation, and is improved when a sintering temperature has an incubation time.

今後の研究の見通し

光透過性セラミックスに本研究を応用する予定である。簡単にその結果を紹介する中ナノサイズアルミナ超微粒子を用いて、室温において超高圧一軸成型法によりナノ構造アルミナセラミックスを作成した。得られた成型体は低密度でありながら、良好な光透過性を示した。光学特性の粒径依存性を評価するため、4種類の粒径の異なるアルミナ粉体を用いナノ構造アルミナセラミックスを作成した。粒子径が10nm以下の粒子の場合、光透過率は可視光領域において40%以上であるのに対し、20nm以上の粒子を用いた場合はいずれも20%以下となった。

This study will be applied to the optical transparency ceramics. The results are simply introduced as following. Nano-size $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

particles of four different sizes are synthesized by MOCVD method and translucent nano-structured γ - Al_2O_3 ceramics are pelletized under a pressure of 2.5 GPa/cm² by a uniaxial compaction-method. The relationship between transmittance and thickness of these specimens can be described by Lambert-Beer's law. The nano-structured γ - Al_2O_3 ceramics with different particle diameter and thickness have been prepared in order to clarify the dependence of particle size on the optical transmittance. The optical transmittance decreases with increasing initial particle diameter. In the case of 0.25mm thickness samples, the γ - Al_2O_3 With 5.6 nm initial particle diameter shows an optical transmittance of about 60 %. However, the optical transmittance decreases less than 20% when initial particle diameter is increased to 20 nm.

参考文献 (References)

1. J. Karch, R. Birringer and H. Gleiter, Nature 330 556 December (1987)
2. F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki and K. Niihara, Nature 344 421 (1990)
3. L. Jiguang, S. Xudong, R. Hongqiang, S. Dan, S. Xiangyun, L. Xiaodong and H. Shining, Chinese Journal of Materials Research 12 105 (1998)
4. S.-C. Liao, Y.-J. Chen, B.H. Kear, and W.E. Mayo, Nanostructured Materials 10 1063 (1998).
5. S. Y. Kim, J. H.Yu and J. S. Lee, Nano Structured Materials 12 471 (1999)
6. Y.-J. Chen, N.G. Glumanac, B.H. Kear and G. Skandan, NanoStructured Materials 9 101 (1997)
7. B. K Kin, G. G. Lee, H. M. Park and N. J. Kim, Nano Structured Materials 12 637 (1999)
8. Y.-J. Chen, N.G. Glumanac and B.H. Kear, Chemistry and Physics of Nanostructures and Related Non-Equilibrium Materials 143 (1997)
9. W. M. Zeng, L. Gao, and J. K Guo, Nanostructured Materials, 10, 543 (1998)
10. R. J. Hellmig, J. -F. Castagnet, and H. Ferkel, Nanostructured Materials 12 1041 (1999)
11. E. J. Gonzalez, G. White and L. Wei, J. Mater. Res. 15, 744 (2000)
12. M. J. Mayo, International Materials Reviews 41 85 (1996)
13. W.-B. Du, K. Tatsuzawa, T. Aizawa and J. Khara, Journal of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy 46 1129 (1999)
14. S. Ishihara, N. Furushiro and S. Hori, Materials Transactions 40 1005 (1999)
15. J.Freim, J.McKttrick, J. Katz, and K. Sickafus, Nanostructured Materials 4 371 (1994)

研究成果 (専門誌発表)

Preparation of nano-structured ceramics using nanosized Al_2O_3 particles, Journal of Material Science, H Noda, K. Muramoto and H.J. Kim, 38, 1-5, 2003 (掲載決定)

粒子分散型複合材料における3次元微細組織形成 予測技術

Simulation of three dimensional microstructural evolution in powder-dispersed composites

00122

代表研究者 東京工業大学応用セラミックス研究所

構造デザイン研究センター 教授 若 井 史 博 Fumihiko Wakai

Three-dimensional grain growth was analyzed using the Surface Evolver program that simulated grain boundary motion by curvature. When the grain boundary network reached a statistically self-similar steady state structure in the normal grain growth period, the mean life span until the disappearance of grains could be predicted from the distribution function of the normalized grain size. The topological transformation of grain was analyzed also. The statistics on elemental processes, which change the number of faces f of a grain, were determined from the simulation. The distribution function of the number of faces $P(f)$ in a steady structure could be predicted from the difference in the current of grains arriving at and leaving from state f .

研究目的

第2相粒子の分散した複合材料は、分散粒子の機械的、電気的、磁氣的性質に応じて、強度とセンサー機能、アクチュエーター機能を兼ね備えたスマート材料として応用されることが期待される。これらの物性は第2相粒子の体積分率、3次元的な分散状態、粒子間の連結状態を変えることにより制御できる。ところが、粉末冶金的な手法により、セラミックス複合材料を製造する場合、粉体成形段階での第2相粒子の分散状態と、緻密化した複合材料内での微細組織との間には大きな相違がある。これは、焼結過程で、結晶粒の移動、回転、粒成長が生じるためである。したがって、複合材料の特性を制御するためには、高温での3次元微細組織のダイナミックな変換プロセスを解析し、予測する技術が必要である。

本研究では複合材料に対して新しい視点にたった材料設計手法、組織解析予測技術を開発するための最初のステップとして、3次元の組織形成シミュレーション手法を開発し、組織形成プロセス、具体的には粒成長における新しい概念の提案や基本原理の再定式化を行うことを目的とする。

研究内容及び成果

概 要

本研究では複合材料に対する新しい組織解析予測技術を開発するための第一段階として、3次元の組織形成シミュレーション手法を開発し、粒成長における組織形成プロセスのダイナミクスを新しい視点から解析した。粒成長過程では、ある粒子は収縮し、消滅し、生き残った粒子の平均粒径が増加する。従来の「粒成長」

理論が、生き残った粒子の粒径の時間的変化や粒径分布を対象としてきたのに対して、本研究では消滅していく粒子、すなわち、粒子の寿命に着目することによって組織形成プロセスの定式化を行なった。さらに組織形成過程における粒子形態の変化が粒子スイッチング、つまり、粒子界面の生成と消失プロセスであることに着目して、粒子スイッチングの統計に基づく定式化も行なった。

本研究によって、粒子の平均寿命が正常粒成長における粒径分布から予測できること、また、粒子の界面数分布関数が面形成スイッチング、面消失スイッチング、粒子消失のダイナミックなプロセスのバランスにより決定されることを明らかにした。本研究では粒界エネルギーと粒界移動度が等方的な場合について解析したが、今後、異相界面での粒界エネルギーや粒界移動度の変化をシミュレーションに取り入れることによって、粒子分散型複合材料の組織解析予測技術を開発することが可能になるとの展望が得られた。

1. はじめに

金属やセラミックスの性能を最大限向上させるためには、複合化など組織制御技術がその鍵となる。多結晶固体の粒界は複雑な3次元ネットワーク構造を形成している。高温で粒界は全エネルギーを最小とする方向に運動し、その結

果、粒界ネットワーク構造のトポロジーは変化する。小さな粒子は収縮して消失し、残った粒子の平均粒径は増大する。粒界ネットワーク構造は統計的な意味で幾何学的に相似な定常構造に到達する。この正常粒成長領域では、粒径分布関数 $F(R/\langle R \rangle)$ は自己相似形を保つ。ここで $\langle R \rangle$ は平均粒径である。ある粒子の状態は界面の数 f で区別することができる。 f は隣接粒子数に等しい。粒子の界面数分布 $P(f)$ もまた正常粒成長領域では一定となる。あるひとつの粒子がその大きさを変化させるにつれて、その粒子のトポロジー状態 f もFig.1に示すように変化する。

トポロジー変化の素過程は粒子スイッチング(T1プロセス)と粒子の消失(T2プロセス)である。粒子スイッチングは他の粒子と接触を形成したり、失ったりする過程、すなわち、粒子界面の生成と消滅プロセスである。

正常粒成長領域において平均粒径は時間とともに次式に従って変化する。

$$\langle R(t) \rangle^2 - \langle R(0) \rangle^2 = 2 \beta M \gamma t \quad (1)$$

ここで t は時間、 M は粒界の移動度、 γ は粒界エネルギー、 β はMullinsの係数である。この「粒成長」の自乗則は、生き残った粒子に関する統計に基づいた概念である。

一方、ただひとつの粒子を除いて、すべての粒子は長い時間が経過した後ではいつか収縮

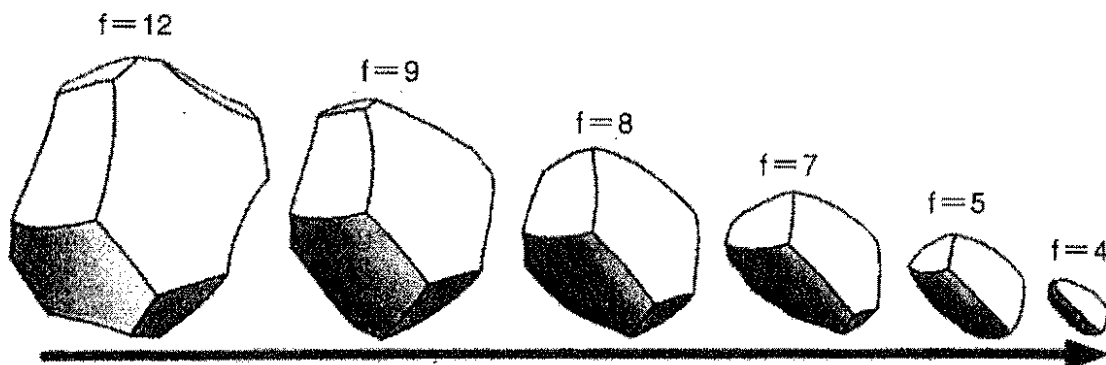


Fig.1 Topological evolution of a grain in the 3D simulation.

し、消滅する。なぜなら最小エネルギーの状態は単結晶だからである。消失する粒子に着目することによって「粒成長」プロセスを別の方法で定式化することができる。ひとつの粒子を除いてすべての粒子は遅かれ早かれ収縮し、消滅する。つまり粒子にはある寿命がある。

本研究では「粒成長」を消失する粒子に関する統計、あるいは粒子スイッチングに関する統計から再定式化することを試みた。

2. 数値シミュレーション

3次元粒成長をシミュレーションするためにBrakkeのSurface Evolverプログラムを用いた。粒子の粒界はFig.2に示すように3角形の有限要素の集合で表現される。粒界は面積に比例するエネルギーをもつ。プログラムでは粒界はエネルギーを最小とする方向へと運動する。シミュレーションは粒界エネルギーと粒界移動度が等方的である理想的粒成長に対して行ない、粒界の曲率に駆動された粒界運動を追跡した。

すべての粒子の体積が同一である理想化された初期組織から出発しても、ある遷移期間の後に粒界ネットワーク構造は定常状態に到達した。以下の議論では、時間の原点を定常構造で

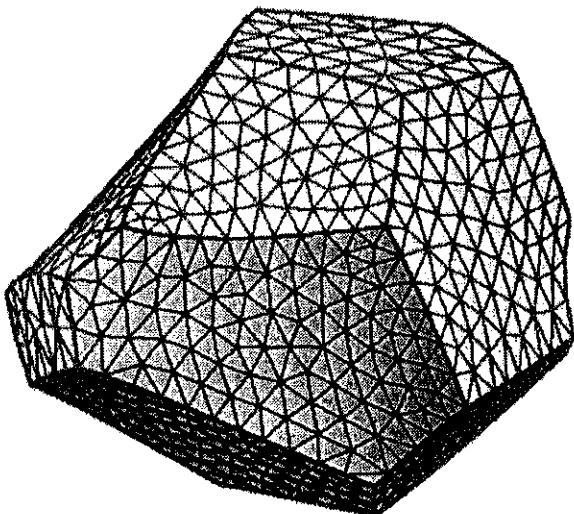


Fig.2 Example of triangular mesh of a grain.

特徴づけられる正常粒成長領域の開始時点とする。

3. 粒子の寿命

いくつかの粒子について等価球半径の時間変化をFig.3に示した。ここで特性時間 γ は粒子数が初期値の半分に減少するまでの時間である。大きな粒子の半径は単調に増加するが、すべての粒子は非常に長い時間の間には収縮し、消失する。粒子が消失するまでの時間が寿命 t_d である。一般的に大きな粒子は寿命が長いが、粒径—時間空間の中での個々の粒子の軌跡が交差する場合も観察された。寿命と初期粒径との関係をFig.4に示した。小さな粒子の寿命は短

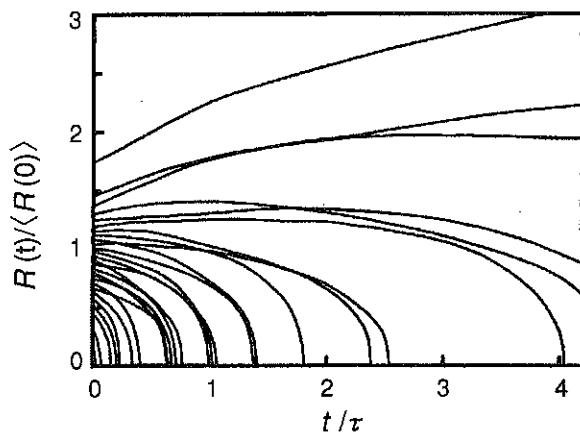


Fig.3 Variation in the individual grain size with time in normal grain growth. The curves for some selected grains are shown.

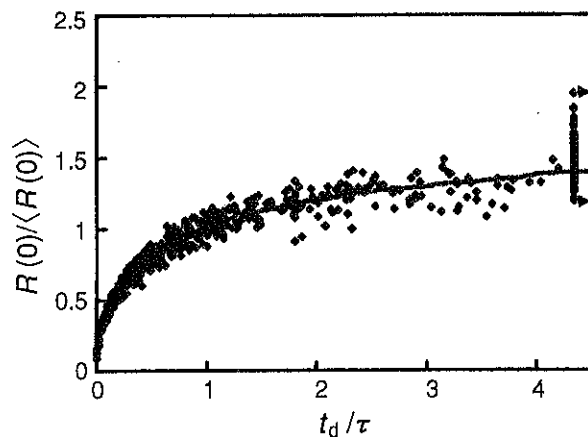


Fig.4 Plot of life span against initial grain size.

かった。図中の右側の点はシミュレーション終了時に生き残った粒子の初期粒径を示す。初期粒径の大きな粒子ほど生き残る確率が高いことがわかる。なお、粒径が大きいほど寿命のバラツキも大きい。

粒子の寿命は初期粒径だけで一義的に決定されるわけではないが、平均寿命は初期粒径分布から予測することができる。ここで、粒子は最も小さな粒子から順番に消失していくと仮定すると、時間 t までに消失した粒子数の累計とそれまでに消失した粒子の最大粒径とを対応づけることができる。初期粒径 R であった粒子の平均寿命は次式で与えられる。

$$\bar{t}_d = \frac{\tau}{(2^{2/3}-1)} [1 - \tilde{F}(R/\langle R \rangle)]^{2/3} - 1 \quad (2)$$

ここで粒径の累積分布関数は以下のとおりである。

$$\tilde{F}(R/\langle R \rangle) = \int_0^R F(R/\langle R \rangle) dR \quad (3)$$

粒径分布関数 $F(R/\langle R \rangle)$ と累積分布関数をFig.5に示した。Fig.4中の灰色の曲線は(2)式による平均寿命予測値を示す。観察された寿命は、粒径分布から予測される平均寿命値の近

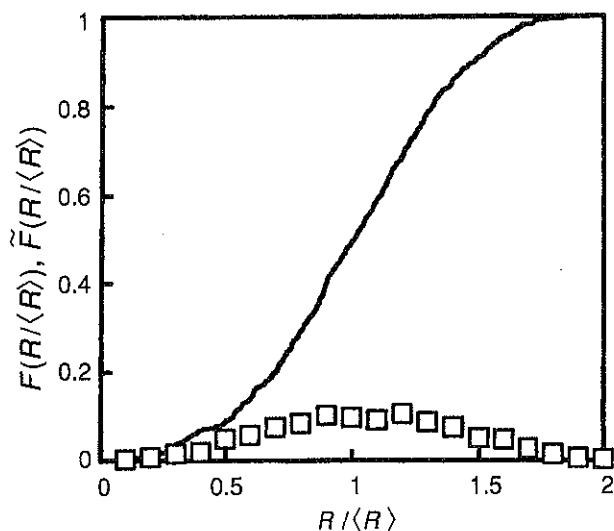


Fig.5 The distribution function (□) and the cumulative distribution function (solid line) in normal grain growth.

くにばらついていて、これはFig.3に示すように粒子の軌跡が交差するからである。

しかしながら、理論曲線はシミュレーションの統計的な特徴を良く再現している。

4. 粒子スイッチングの3次元モデル

粒子のトポロジー変化は粒子スイッチングによって生じる。RhinesとCraigは3次元における粒子スイッチングを最初に議論した。ここでは3次元における粒子スイッチングの素過程をFig.6の粒子集合体モデルを用いて説明する。

粒子Aと粒子Bとの界面が n 個の粒子により取り囲まれていれば、その界面は n 個の辺を持つ。多くの場合、界面が消失する直前の界面の形は3角形である。もしも粒子Aと粒子Bとの大きさが周囲の粒子よりも小さければ、粒子Aと粒子BはFig.6の上部に示すように収縮していく。粒界運動の結果、AとBの間の小さな3角形の界面は消失し、最初接触していた粒子AとBはお互いに分離する[2]→[4]。このプロセスを面消失スイッチングと呼ぶことにする。一方で、もしも粒子Aと粒子Bの体積が周囲の粒子よりも大きければ、逆のプロセスが起こることになる[4]→[3]→[2]。(4)における2つの点が合体した後、新しい3角形が生成する。これを面形成スイッチングと呼ぶことにする。

粒子AとBを取り囲む粒子のひとつである粒子Eの界面をFig.6の下部に示した。面消失スイッチングの過程で面aとbは共通の辺を失い、面cとdは共通の辺を獲得することがわかる。この界面パターンの変化は2次元粒子スイッチングのパターン変化と類似している。

5. 粒子のトポロジー・パス

KurtzとCarpayはその先駆的な研究において界面数 f によって区別されるクラス間の遷移率をもとにした粒成長モデルを提案した。状態

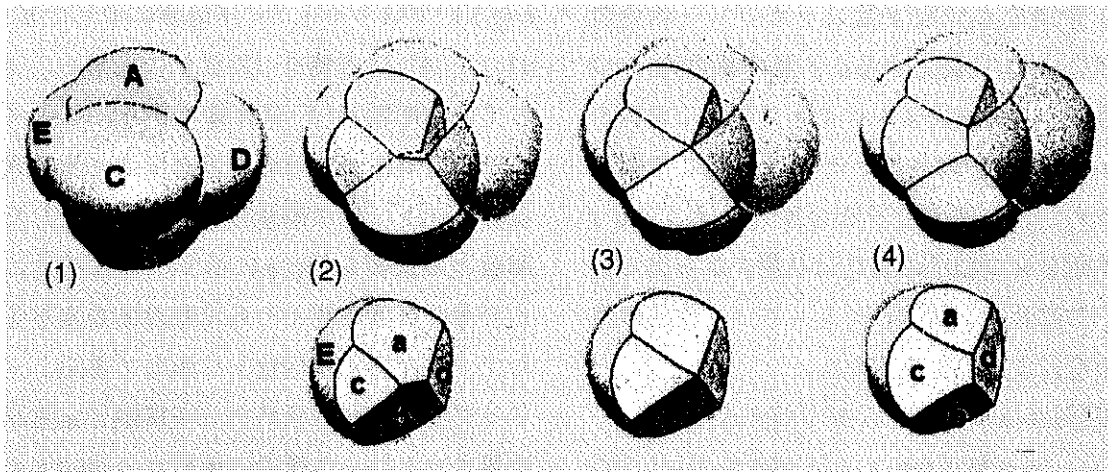


Fig. 6 Five-grain model of grain switching in 3D : (1) surface of five grains; (2) initial stage; (4) final stage. The upper figures show the internal interface. The interfaces among the encircling grains (C, D, E) are shown also. The lower figures show the interfacial patterns of encircling grain E. The faces a, b, c, and d show the interfaces to grains A, B, C and D, respectively.

f から状態 $f-1$ への遷移は面消失スイッチングあるいは粒子消失によって隣接粒子が失われることによって起こる。状態 $f+1$ への遷移は面形成スイッチングによって新しい粒子との接触が形成されることにより生じる。

Fig.7はいかに粒子の f が時間とともに変化するかの例を示す。小粒子(a)は収縮していくにつれて界面を次々に失っていく。粒子(b)は16個の界面をもち、最初の段階では粒径も f も増加するが、ある時点で収縮を開始し、界面数も減少し始める。この粒子は小さな4面体 ($f=1$)

になった後、消失した。最初に23個の界面をもつ粒子(c)の界面数は増減を繰り返した。粒子が成長を続けていく過程で面形成スイッチングがしばしば起こる。界面の減少がときどき起こるのは、成長する粒子に隣接する粒子が消失することに対応する。

粒成長の全過程を全ての粒子について f の変化を追跡することによって調べた。次節で粒子スイッチングの統計的な解析について述べる。

6. トポロジーのダイナミクス

ここでは3次元粒子スイッチングによる界面の生成と消滅に対応する状態間の遷移プロセスを定式化する。時間 t までに消失した粒子数の合計は次のように表される。

$$\Delta N = N(0) - N(t) \quad (4)$$

ここで $N(t)$ はその時点で生き残っている粒子数である。正常粒成長領域では界面数の分布関数 $P(f)$ が時間的に変化しないと仮定すると、 f 個の界面をもつ粒子数の変化は以下のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta N(f) &= N(0)P(f) - N(t)P(f) \\ &= \Delta NP(f) \end{aligned} \quad (5)$$

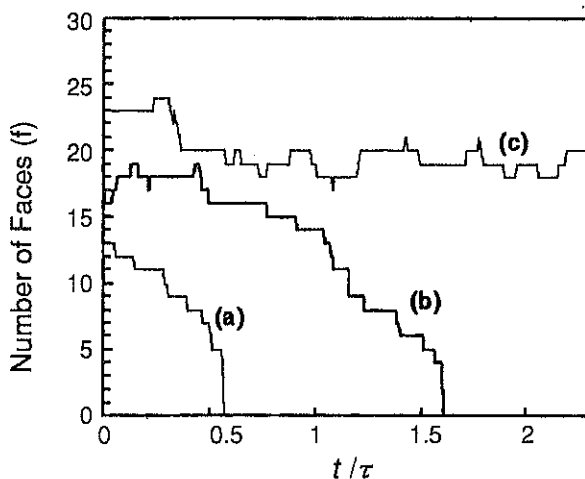


Fig. 7 Variation of individual grain's f with time.

f 個の界面をもつ粒子数はトポロジー状態間の遷移によって変化する。 f 個の界面をもつ粒子数のうち面消失スイッチングを起こす数を $\Delta N^-(f)$ 、面形成スイッチングを起こす数を $\Delta N^+(f)$ 、消失する粒子を $\Delta N^*(f)$ とする。 f 個の界面をもつ粒子の変化は状態 f から出て行く粒子の流れと、状態 f に入っていく粒子の流れとの差によって決定される。

$$\Delta N(f) = \Delta N^-(f) + \Delta N^+(f) + \Delta N^*(f) - \Delta N^-(f+1) - \Delta N^+(f-1) \quad (6)$$

(5)式を(6)式に代入した後で、(6)式を ΔN で規格化すると以下ようになる。

$$P(f) = n^-(f) + n^+(f) + n^*(f) - n^-(f+1) - n^+(f-1) \quad (7)$$

ここで $n^-(f)$ 、 $n^+(f)$ 、 $n^*(f)$ は規格化された粒子数である。例えば、 $n^-(f)$ は一個の粒子の消失あたり、 f 個の界面をもつ粒子が面消失スイッチングを起こす数を示す。(7)式の左辺のトポロジー状態分布 $P(f)$ は粒子スイッチングや消滅していく粒子の割合で決定されることがわかる。

3次元シミュレーションにおいて、すべての粒子に対して f の変化を解析することによって、 $n^-(f)$ 、 $n^+(f)$ 、 $n^*(f)$ を f の関数として

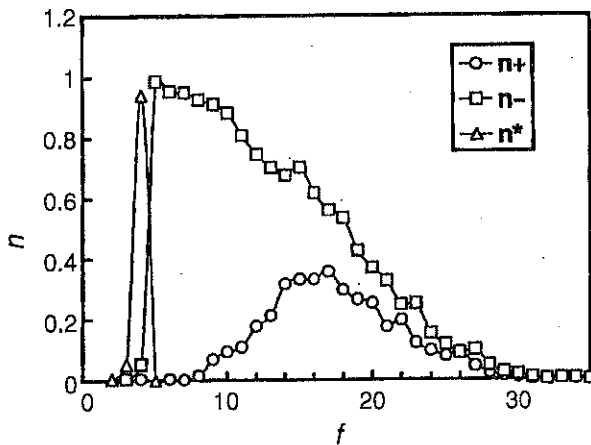


Fig. 8 Normalized number of face-creation switching (n^+), face-elimination switching (n^-), and grain disappearance (n^*) as a function of f .

Fig.8にプロットした。Fig.8に示した $n^-(f)$ 、 $n^+(f)$ 、 $n^*(f)$ の値を (7)式に代入することによって分布関数 $P(f)$ が計算できる。このダイナミックな解析から求めた分布関数と定常状態の粒界ネットワーク構造の解析から決定した分布関数との比較をFig.9に示す。定常構造における分布関数は時間とともに統計的な変動を示すので、時間的に平均化して示してある。ダイナミックな解析から求めた分布関数と定常状態の粒界ネットワーク構造の解析から決定した分布関数とは良い一致を示した。

7. 結 論

3次元粒成長における粒界運動をSurface Evolverプログラムによってシミュレートした。ネットワーク構造が統計的な意味で定常構造をとる正常粒成長領域においては、粒子の平均寿命は定常構造の粒径分布 $F(R/\langle R \rangle)$ から予測できた。個々の粒子は粒子の成長あるいは収縮につれて、その界面の数 f を変化させた。シミュレーション結果の解析より、粒子が f から $f+1$ へと遷移する確率、 f から $f-1$ へと遷移する確率、消失する確率を決定した。正常粒成長領域において観察された界面数分布関数 $P(f)$

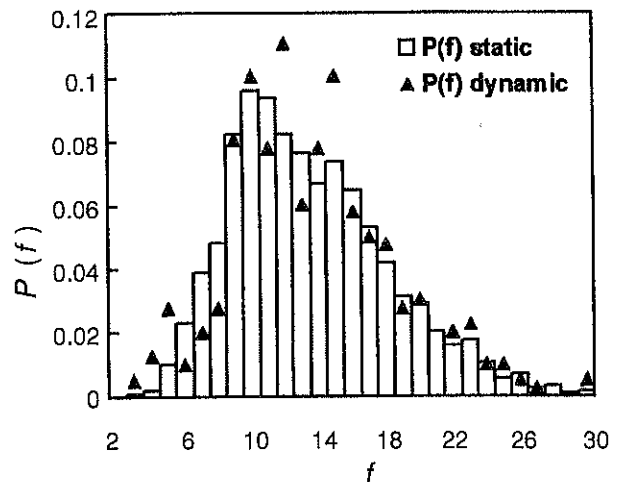


Fig. 9 Distribution function of the number of faces in the steady structure (static) and that from the dynamic analysis.

は、トポロジー的な状態遷移間の平衡から予測される界面数分布関数と一致した。

今後の研究の見通し

材料の3次元的な組織形成におけるダイナミックな変化をシミュレーションする手法を確立し、それから得られた知見にもとづいて、「粒成長」挙動を新しい概念のもとで定式化できた。今後は、異相粒子が分散した複合材料において、界面ごとに異なる粒界エネルギーと粒界の移動度を導入することが課題である。粒界エネルギーについては現在でも技術的に可能であるが、粒界の移動度に異方性を導入するためには新しいアルゴリズムを確立する必要がある。

複合材料の微細組織形成に関しては、Zenerによる粒界のピンニングモデルなどの古典的な取り扱いがあるが、多結晶体の中で第2相粒子が互いに連結して、マトリックス粒子と第2相粒子が互いに入り組んだ現実の材料を解析するには全く不十分である。本研究の成果をさらに発展させることによって、複合材料の組織形成解析予測技術に対する新しい展開が期待できる。

参考文献

- [1] D. Weaire and N. Rivier, *Contemp. Phys.*, 25, 59 (1984).
- [2] H. V. Atkinson, *Acta Metall.*, 36, 469 (1988).
- [3] W. W. Mullins, *Acta Metall.*, 37, 2979 (1989).
- [4] W. W. Mullins, *Acta Mater.*, 46, 6219 (1998).
- [5] F. N. Rhines and K. R. Craig, *Metall. Trans.*, 5, 413 (1974).
- [6] S. K. Kurtz and F. M. A. Carpay, *J. Appl. Phys.*, 51, 5725 (1980).
- [7] K.A. Brakke, *Exp. Math.*, 1, 141 (1992).
- [8] F. Wakai, N. Enomoto, and H. Ogawa, *Acta Mater.*, 48, 1297 (2000).

助成金による主な発表論文・著書名

- 1) F. Wakai, Y. Shinoda, S. Ishihara, and A. Domínguez-Rodríguez, "Statistics of grain disappearance in three-dimensional normal grain growth", *Phil. Mag. B*, 81 [5] 517-524 (2001).
- 2) F. Wakai, Y. Shinoda, S. Ishihara, and A. Domínguez-Rodríguez, "Topological transformation of grains in three-dimensional normal grain growth", *J. Mater. Res.*, 16 [7] 2136-2142 (2001).

乾燥・濃縮過程の細菌死滅の解析と
その粉粒体殺菌への応用

Analysis of bacterial death in drying and condensation processes
and its application to microbial control of particulates

00124

代表研究者 関西大学 教 授 土 戸 哲 明 Tetsuaki Tsuchido

共同研究者 関西大学 専任講師 松 村 吉 信 Yoshinobu Matsumura

When logarithmically growing cells of *Escherichia coli* were exposed to hyperosmotic shock by injection of the suspension into sodium chloride solution at high concentrations (0.45 to 3.15M) at 37°C, many cells were killed. The time course of cell death demonstrated a two-phase pattern consisting of a rapid reduction in viable counts for several minutes followed by a slow decrease. The concentration of sodium chloride affected the degree of the first rapid death but not the death rate of the second phase. Although the cell death in the second phase did not, the death in the first phase depended upon the rate of dilution for transfer of cells into a high concentration sodium chloride solution. An increase in the dilution rate from four-fold to 100-fold caused an increase in the death. Whether the hyperosmotic shock-induced death was observed with other solutes was also examined. At a concentration of 3.15M in sodium nitrate solution, the killing effect was similar to that in sodium chloride but less effective in potassium chloride. The effect of ammonium chloride was similar to that of sodium chloride in the first phase of death. As for sugars at a concentration of 1.3 M, glucose and sucrose were less effective than sodium chloride and glycerol was ineffective. The killing effect of hyperosmotic shock increased with an increase in pH in a range between 6 and 8 and decreased at 4°C. The stationary phase cells were less sensitive to the hyperosmotic shock. Results obtained suggest that the first rapid death may be derived from damages to the cell membrane by being exposed to a large gradient of solute concentration, whereas the death in the second phase is due to some physiological degradation activity. The investigation on properties and the mechanism of hyperosmotic shock may contribute to develop or design a drying or condensation process active in killing contaminated bacteria.

研究目的

近年、さまざまな食品において有害微生物による食中毒や変敗事故が頻発しており、殺菌の重要性が指摘されている。最近では、いわゆる HACCP（危害分析重要管理点）システムが各種食品に導入されつつあり、原料や製品の微生物

物管理が次第に整備されつつある。香辛料、小麦粉などの粉粒体食品原料は、原料の収穫時に付着、混入した大腸菌や孢子形成細菌、カビなどの汚染微生物がそのままその後の加工工程に持ち込まれ、種類によっては相当数の微生物によって汚染されている。また、その後の製造や流通過程においても、それらの環境から微生物

が混入する危険にさらされている。

食品の加工中には微生物数が減少することが多いが、最終製品においては一般に相当数のものが生残し、それらが製品を変敗、腐敗させる可能性があるほか、食中毒の原因となり、疾病や重篤な場合には死をもたらしこともある。食品衛生法では、粉末食品・原料中について微生物基準が設けられているものがあり、たとえば、粉乳、粉末清涼飲料では1gあたりの細菌数がそれぞれ、5/g、3000/g以下、大腸菌数はともに陰性であることとなっている。しかしながら、粉粒体は乾燥状態にあり、微生物は低水分下では加熱処理などに対して抵抗性が高いことから、これらを有効に殺菌する方法がないのが現状である。

報告者らは、一定の水分活性下では抵抗性が高くても、乾燥や濃縮の過程で起こりうる急速な水分活性の変化に対しては、微生物は障害を受け、死に至ることもありうるものと考えた。これらのプロセスは浸透圧の変化をもたらす操作であるが、高い浸透圧から低浸透圧にさらす低浸透圧ショックについては古くから研究があり、殺菌作用は見られないものの、ペリプラズム酵素の遊離など、細胞表層の損傷が知られている。しかし、逆に低浸透圧から高浸透圧にさらす高浸透圧ショックの障害について検討した例は、ほとんどない。

本研究では、この高浸透圧ショック処理を、殺菌手段の一つとして利用することを企図し、乾燥、濃縮操作に伴う水分の急速な移動に伴う細菌の死滅挙動を調査することとし、応用のための基礎的知見を得ることとした。

研究内容及び成果

概 要

粉粒体製造の際の乾燥、濃縮過程における微

生物の生残、死滅挙動を解析するために、塩化ナトリウムなどの溶質の高濃度溶液に希釈法によって急速に大腸菌細胞を注入する高浸透圧ショック処理を行った。対数増殖期の大腸菌細胞を37℃の0.45～3.15Mの塩化ナトリウムを含む50mMカリウムリン酸緩衝液（pH7.0）に10倍希釈法によって急にさらしたとき、顕著な死滅が引き起こされた。この死滅経過には2相性が見られ、ショック後数分間の第1相では塩化ナトリウムの濃度に応じて急激に生存数が低下し、その後の第2相では、溶質濃度により顕著に依存しない速度で緩やかに死滅した。

次に、3.15M塩化ナトリウムによる高浸透圧ショック時の希釈倍率を10倍以外に4倍、50倍、100倍でも検討した。その結果、第2相の死滅速度はあまり変化しなかったが、第1相における死滅がほぼ希釈倍率の増大に対応して増加した。なお、対照の塩化ナトリウムを含まないKPB中では希釈倍率によらず、死滅は認められなかった。ショック時の菌数の影響についても検討し、 10^6 、 10^7 、 10^8 の各オーダーの間では塩化ナトリウムの10倍希釈法による死滅挙動に差は見られなかった。

ここで見出された浸透圧ショック死が他の溶質でも同程度起こるかどうかにについて検討した。3.15Mの濃度では、塩化ナトリウムが最大の効果を示し、硝酸ナトリウムがほぼそれに近い程度、塩化カリウムではやや少ない程度であり、塩化アンモニウムでは第1相の死滅の程度は塩化ナトリウムと差はなかったが、第2相での死滅が著しく低下した。有機溶質としての糖類は飽和濃度が無機塩に比べて低いので、1.3Mに下げて検討したところ、ショック処理後60分では、塩化ナトリウムで約1桁生存数が低下したのに対して、グルコース、スクロースで約0.5桁かそれ以下、グリセリンでは全く効果が見られなかった。

次に、ショック時の温度とpHの影響を調べた。このとき、3.15M塩化ナトリウム中でのショック処理前後の温度、pHは変わらないように、細胞懸濁液をそれぞれの処理条件に合わせて調製した。ショックにさらしたとき、37℃に比べて4℃では第1相の死滅の程度が減少したが、それでもある程度の死滅が起こった。また6～8の範囲では、pHが高いほど第1相における死滅の程度が大であったが、第2相における死滅の速度は大差なかった。

これまでの実験では、対数増殖期細胞を用いたが、定常期細胞を用いて2.56M塩化ナトリウムによる死滅をみると、その程度は著しく低下した。このことから、浸透圧ショック死は生育相の影響を受け、活発な細胞において顕著であることがわかった。

本研究で認められた高浸透圧ショックによる死滅経過の2相性の要因として、第1相の急速な死滅は、溶質濃度の急激な変化に由来する著しい細胞内外の浸透圧差がもたらす、おそらく細胞膜の物理的な損傷によるものであると推測される。そして、その後の第2相における緩慢な死滅は、第1相の障害に起因する二次的な生理学的な損傷反応が関与していると見られ、これには細胞の脱水過程など、さらした浸透圧条件に依存した影響も関わっていることが考えられた。この効果はとくに塩化ナトリウムや硝酸ナトリウムで著しいことから、ナトリウムイオンがさらに有害に働くように見受けられた。

本研究で得られた高浸透圧ショック処理による大腸菌の死滅現象は、急速な細胞内外の溶質濃度変化と水の移動が細胞に致死的障害を引き起こすことを示すもので、粉粒体製造における急速な脱水、濃縮による殺菌システムの開発や殺菌を目的としたプロセス設計に応用できるものと期待される。

緒言

本研究は、粉粒体製造に関わる乾燥・濃縮工程における微生物の生残・死滅挙動を解析することを目的に、そのモデル系としての緩衝液に懸濁した大腸菌を高濃度の塩化ナトリウム溶液に急速に注入する高浸透圧ショック処理にさらし、その殺菌作用の有無とその作用が認められる場合には、その特性を検討しようとしたものである。

実験材料および方法

研究室保存の大腸菌 (*Escherichia coli*) OW6 (プロリン要求株) を供試菌株とした。培養にはEM9液体培地を使用した。その組成は、1Lあたり、 Na_2HPO_4 7 g、 KH_2PO_4 3g、 NaCl 0.5g、 NH_4Cl 1g、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.25g、ビタミンフリーカザミノ酸 1 g、グルコース 2 g である。平板培養ではこの組成の培地に1.5%の粉末寒天を加えた。

大腸菌を37℃で16h前培養後、それぞれ、EM9培地20mlを含む2本の100ml容フラスコに植菌し、同温度で約3時間、120rpmの速度で振とう保温した。濁度 (OD_{650}) が0.2の対数増殖期に到達したとき、双方の培養液をまとめて遠心分離にて集菌し、50mMカリウムリン酸緩衝液 (pH7.0、以下KPB) で2回洗浄後、約2 mlのKPBをベースとする所定の溶液に懸濁した。

浸透圧ショック処理は、基本実験系として、上述の細胞懸濁液2 mlを自動ピペットで37℃に保温した高濃度の塩化ナトリウム溶液18mlに注入して行った。ショック時のpHや温度、溶質の種類などを変化させる場合、溶質濃度以外の条件は変化しないよう、先の細胞懸濁液の組成や保温状態を目的のショック条件に合わせて調製した。細胞懸濁液を注入した後、同温度で振とう保温した。その間、経時的に試料

0.5mlを採取し、直ちに4.5mlのKPBを含む試験管中に注入後、10倍毎段階希釈してからEM9平板に塗布し、その平板を37℃で一晩培養後、生成コロニー数から生存数を求めた。

実験結果

異なる濃度の塩化ナトリウム溶液を含むKPB(pH7.0)中での浸透圧ショック処理により、大腸菌が死滅するかどうかについて検討した。

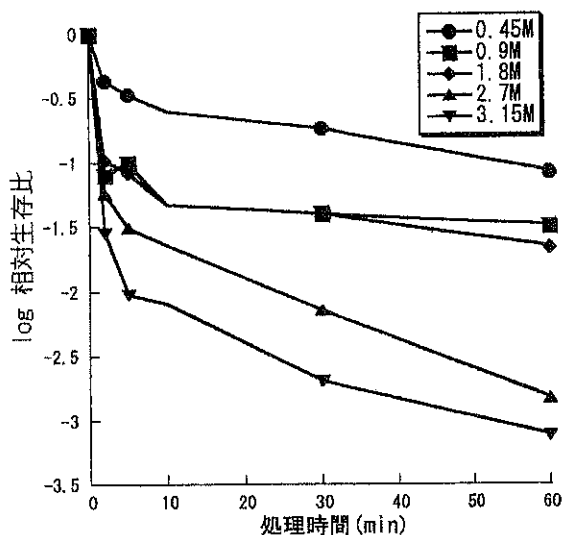


Fig. 1 37℃, pH7.0での高濃度塩化ナトリウムによる浸透圧ショック処理による大腸菌の死滅経過

対数増殖期の細胞を37℃の0.45～3.15Mの塩化ナトリウム溶液に10倍希釈法によって急にさらしたとき、顕著な死滅が認められた (Fig.1)。この死滅経過には2相性が見られ、ショック後数分間の第1相では塩化ナトリウムの濃度に応じて急激に生存数が低下し、その後の第2相では、溶質濃度により顕著に依存しない速度で緩やかに死滅した。以下の実験では、とくに断らない限り、最も効果が大きかった3.15Mの塩化ナトリウムを用いて浸透圧ショックを行った。

浸透圧ショックが大腸菌の死滅を引き起こすことが判明したので、次に塩化ナトリウムによるショック時の希釈倍率を10倍以外に4倍、50倍、100倍でも検討した (Fig.2AとB)。その結果、第2相の死滅速度はあまり変化しなかったが、第1相における死滅がほぼ希釈倍率の増大に対応して増加した。なお、対照の塩化ナトリウムを含まないKPB中では希釈倍率によらず、死滅は認められなかった。ショック時の菌数の影響についても検討し、 10^6 、 10^7 、 10^8 の各オーダーの間では塩化ナトリウムの10倍希釈法による死滅挙動に差は見られなかった。

ここで見出された浸透圧ショック死が他の溶

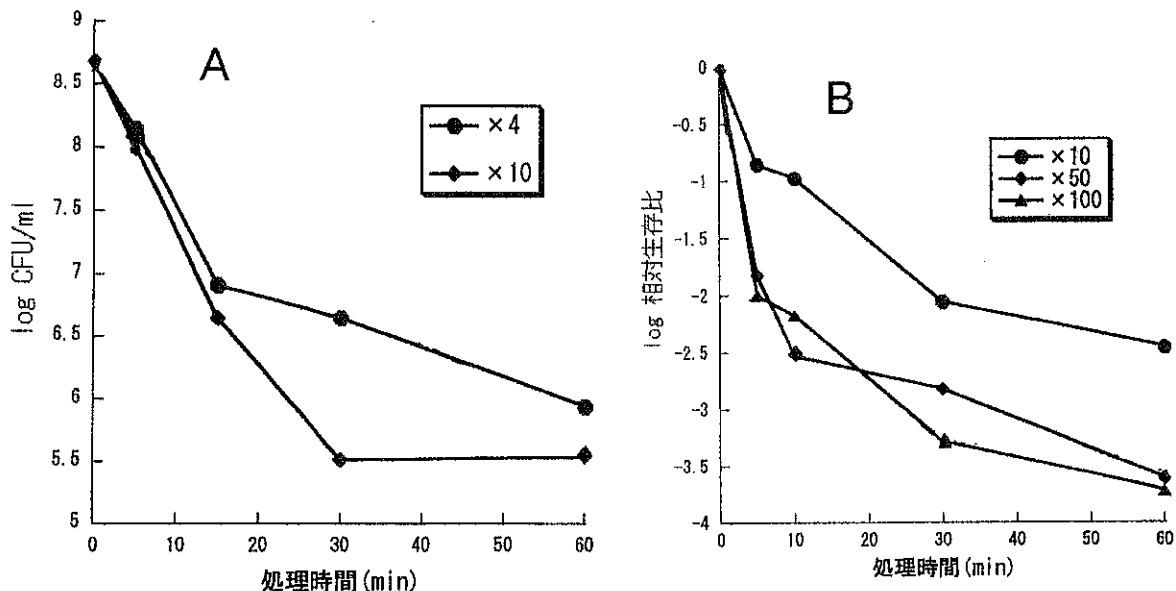


Fig. 2 塩化ナトリウムによる浸透圧ショック死に対する希釈倍率の影響 (A) 希釈倍率4倍と10倍との比較; (B) 希釈倍率10倍、50倍と100倍との比較

質でも同程度に見られるかどうかについて検討した。3.15Mの濃度では、塩化ナトリウムが最

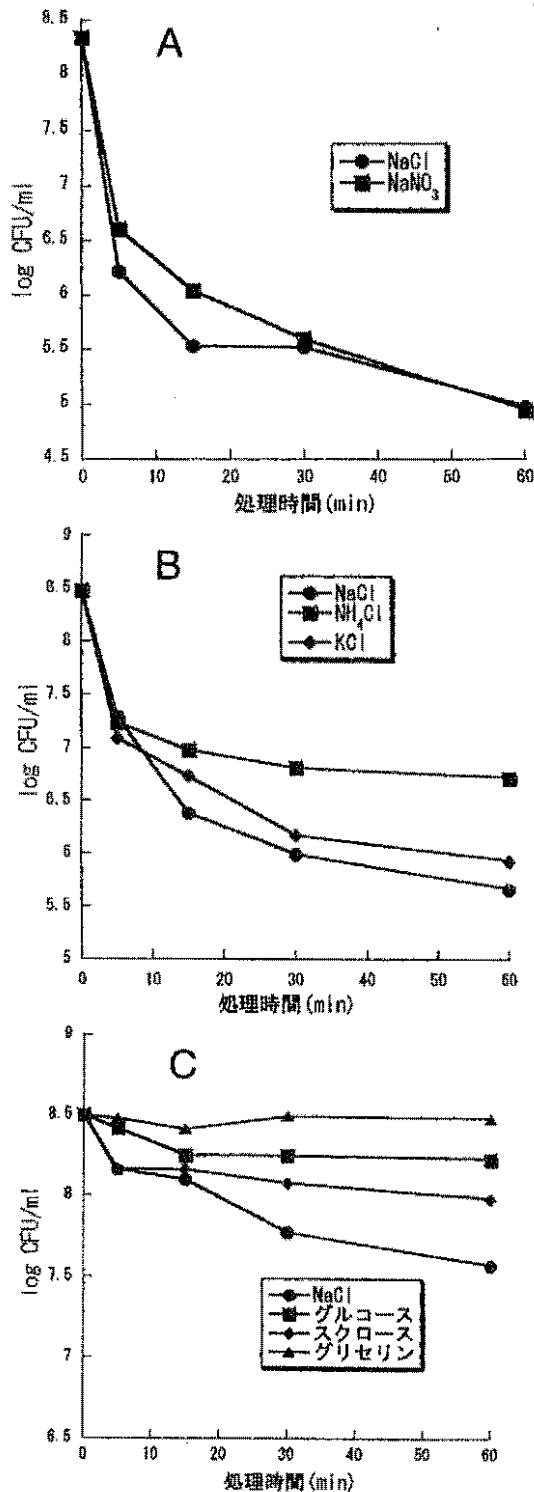


Fig. 3 高浸透圧ショック死における溶質の影響
(A) 塩化ナトリウムと硝酸ナトリウムとの比較 (3.15M) ; (B) 塩化ナトリウムと塩化カリウム、塩化アンモニウムとの比較 (3.15M) ; (C) 塩化ナトリウムと糖類との比較 (1.3M)

大の効果を示し、硝酸ナトリウムがほぼそれに近い程度 (Fig. 3A)、塩化カリウムではやや少ない程度であり、塩化アンモニウムでは第1相の死滅の程度は塩化ナトリウムと差はなかったが、第2相での死滅が著しく低下した (Fig. 3B)。有機溶質としての糖類は飽和濃度が無機塩に比べて低いので、1.3Mに下げて検討したところ、ショック処理後60分では、塩化ナトリウムで約1桁生存数が低下したのに対して、グルコース、スクロースで約0.5桁かそれ以下、グリセリンでは全く効果が見られなかった (Fig. 3C)。

次に、ショック時の温度とpHの影響を調べた。このとき、3.15M塩化ナトリウム中でのショック処理前後の温度、pHは変わらないように、細胞懸濁液をそれぞれの処理条件に合わせて調製した。ショックにさらしたとき、37℃に比べて4℃では第1相の死滅の程度が減少したが、それでもある程度の死滅が起こった (Fig. 4)。

また6～8の範囲では、pHが高いほど第1相における死滅の程度が大であったが、第2相における死滅の速度は大差なかった (Fig. 5)。

これまでの実験では、対数増殖期細胞を用い

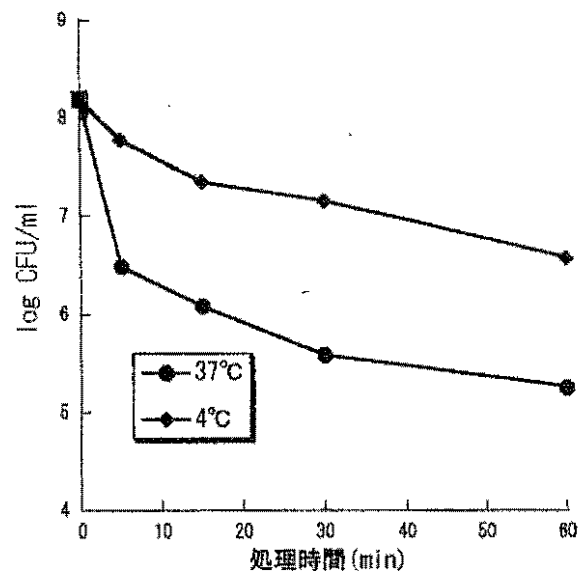


Fig. 4 塩化ナトリウムによる高浸透圧ショック死に対する温度の影響

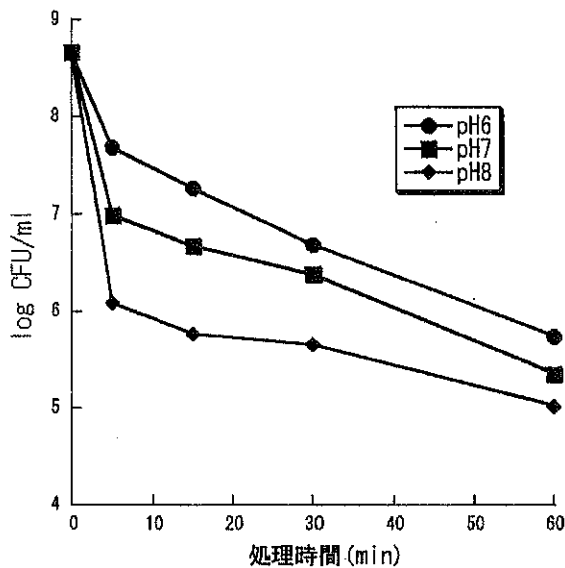


Fig. 5 塩化ナトリウムによる高浸透圧ショック死に対するpHの影響

たが、定常期細胞を用いて2.56M塩化ナトリウムによる死滅をみると、その程度は著しく低下した (Fig. 6)。このことから、浸透圧ショック死は生育相の影響を受け、活発な細胞において顕著であることがわかった。

考 察

高濃度の溶質を含む溶液に急に大腸菌をさらすことによって、細胞の死滅が起こった。この死滅は2相性を示したが、第1相の急速な死滅

は、溶質濃度の急激な変化に由来する急な著しい細胞内外の浸透圧差がもたらした、おそらく細胞膜の物理的な損傷によるものであろう。

その後の第2相における緩慢な死滅は、第1相の障害に起因する二次的な生理学的な損傷反応が関与していると見られ、これには細胞の脱水過程など、さらした浸透圧条件に依存した影響も関わっていることが考えられる。この効果はとくに塩化ナトリウムや硝酸ナトリウムで著しく、ナトリウムイオンがさらに有害に働くように見受けられる。

また、温度やpHなどの影響についての検討から、この死滅には細胞の生理学的な反応が関与していることが窺える。我々は、枯草菌を急速な加熱・冷却の温度ショックにさらしたときに、細胞のもつDNA分解酵素が活性化され、この作用でDNAが切断されることを報告しているが、浸透圧ショックの場合にも、単なる脱水による障害によって死滅するだけでなく、その迅速な濃度変化と水分子の移動によって細胞膜が損傷を受けた可能性がある。

結 言

大腸菌細胞を高濃度の塩化ナトリウムなどの

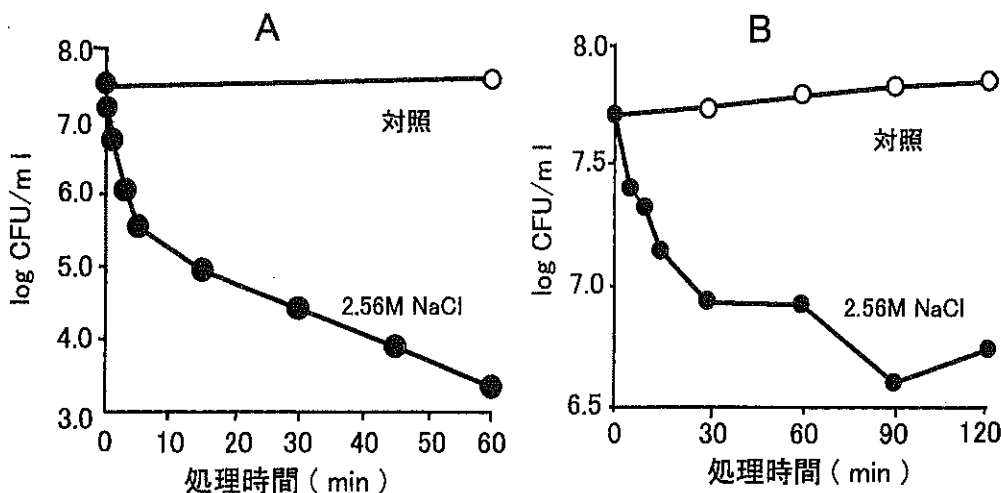


Fig. 6 塩化ナトリウムによる高浸透圧ショック死に対する細胞生育相の影響
(A) 対数増殖期；(B) 定常期

溶質を含む溶液に急にさらす高浸透圧ショック処理により、顕著な死滅が起こることが見出された。この死滅は2相性を示し、生存数は最初に急速に低下した後、援やかに低下した。この効果は、溶質濃度、ショック処理のための希釈の倍率、温度、pH、溶質の種類、生育相の影響を受けることがわかった。

学会発表

- ・八木政勝, 松村吉信, 土戸哲明: 浸透圧ショック殺菌, 日本防菌防黴学会第28回年次大会要旨集, P.87 (2001)

論文発表

投稿準備中

今後の研究の見通し

浸透圧ショックによる細菌の死滅は、これまであまり報告例がなく、本研究でその効果が認められたもので、今後さらに、その特性の解析と、死滅機構についての検討が待たれるとともに、急速な脱水、濃縮による殺菌システム開発や殺菌を目的としたプロセス設計が図られることを期待したい。

具体的な検討項目として、本研究で行った大腸菌以外の細菌を含む微生物についての検討、予め高浸透圧に適應させた細胞に対する浸透圧ショック処理、細胞膜損傷による細胞内成分漏洩の可能性についての調査、また細胞膜障害に基づく可能性のある二次的な生理学的な損傷反応の同定とその解析などが挙げられる。

軽量・耐熱・高強度 3 元系 Ni-Ti-Al 金属間 化合物の燃焼合成

Combustion synthesis of refractory and highly strengthened
intermetallic compound of 3-Component Ni-Ti-Al System

00127

代表研究者 大阪産業大学教養部・教授 山 田 修 Osamu Yamada

Present research purpose is to develop the material with excellent thermal characteristics using the combustion synthesis method and to construct new process which combined the synthesis of SHS reaction with the such manufacturing technology as metal injection molding. Intermetallic compounds of Ni-Al, Ni-Ti-Al and Ti-Al-B system were combustion synthesized and sintered by using spark plazma sintering (SPS) apparatus. Three point bending strength of the sintered compact at the composition ratio of Ni:Al=75:25 indicated high value of 1500MPa. The lamellar structure was observed with the sintered compact at the composition ratio of Ni:Al=70:30. In the system of Ni-Ti-Al, ternary compound of Ni_{0.35}Ti_{0.35}Al_{0.30} could be combustion synthesized in addition with binary compound of NiAl and NiTi.

研究目的

現代社会において、材料科学の寄与する分野は多岐に渡っている。これら多種材料の中でも金属・プラスチック・ガラス等を補完する次世代無機材料として、TiAlやNiAlに代表される金属間化合物やSi₃N₄、AlN、TiCなどの非酸化物セラミックスを有効に取り入れることは重要である。一方、製造プロセスも省資源・省エネルギー・環境負荷低減を目的として、従来技術からの抜本的改革が求められている。さらに今後、これらの材料開発と製造技術が分離することなく、適切な材料を創製すると同時に複雑形状品の製造まで完了できる新しい融合システム開発が期待される。

これまでの燃焼工学は、主として熱エネルギー利用の観点から発展してきたが、近年、上記

の新素材化合物を自らの反応熱によって瞬時に合成する「燃焼合成」を利用した材料合成の研究が粉末冶金・材料・化学の広い領域で進展している。燃焼は人類の歴史と文明に大きく関わってきたが、その利用が熱エネルギーの面に限られていたのを、物質や材料合成プロセスとしてより高度な応用を図ることにより、研究のみならず、生産活動に大きな波及効果をもたらし得る。燃焼の特徴である自己発熱・自己伝搬機能を活かした材料合成の省エネルギープロセスとして、高速・低コスト合成プロセスとして、また二酸化炭素を出さない環境保全プロセスとしての発展と、21世紀に向けた材料開発の新たな分野を開くことが可能である。しかも合成された化合物や材料は、急務である地球環境とエネルギー問題に寄与する新素材となるのが多い。これら新素材の中でも特に、軽量・耐

熱・耐摩耗材料としてTiAlやNiAlに代表されるアルミナイド金属間化合物を乗用車用エンジンバルブやフライホイール、小規模発電のためのマイクロガスタービン用ブレード材として利用することが望まれている。

一方、それらの製造技術としてロストワックス法に代表される鑄造を用いた場合は、高い溶解温度や厳密な雰囲気制御が必要なことに加えて、部品コストや生産歩留まりに幾多の問題を含んでいるため、生産の実用化が困難となっていた。有機樹脂部品の作成から始まった射出成型法は、現在は金属粉末を用いたMIMまで発展しており、今後はセラミックスや金属間化合物の複雑形状部品の製造する方法として適していると思われる。

そこで今回の具体的な研究目的は、優れた軽量・耐熱・耐酸化・高強度を有する2元系Ni-Al、3元系Ni-Ti-Al、3元系Ti-Al-B金属間化合物粉末を燃焼合成によって創生すると共に、複雑形状品の射出成形技術の開発を行い、新材料創生～製造技術の融合システムを確立することである。

研究成果の概要

1 緒言

現代社会において、材料科学の寄与する分野は多岐に渡っている。これら多種材料の中でも金属・プラスチック・ガラス等を補完する次世代無機材料として、TiAlやNiAlに代表される金属間化合物やSi₃N₄、AlN、TiCなどの非酸化物セラミックスを有効に取り入れることは重要である。一方、製造プロセスも省資源・省エネルギー・環境負荷低減を目的として、従来技術からの抜本的改革が求められている。さらに今後、これらの材料開発と製造技術が分離することなく、適切な材料を創製すると同時に複雑

形状品の製造まで完了できる新しい融合システム開発が期待される。

そこで今回の具体的な研究目的は、優れた軽量・耐熱・耐酸化・高強度を有すると予想される2元系Ni-Al、3元系Ni-Ti-Al、3元系Ti-Al-B金属間化合物粉末を燃焼合成によって創製すると共に、Ti-Al-B系において複雑形状品の射出成形技術の開発を行い、新材料創製～製造技術の融合システムを検討した。

2 燃焼合成

燃焼合成は、セラミックスや金属間化合物を構成する元素間の化学反応が、通常強い発熱反応であることを積極的に利用した材料合成法で、元素混合粉末圧粉体の一端に化学反応を励起（着火）させ、この化学反応を燃焼波として圧粉体中に自己伝播させることによって秒単位で化合物を得る方法である。

3 結果と考察

3.1 2元系Ni-Al

3.1.1 断熱燃焼温度の計算結果

燃焼温度は、燃焼合成反応が連鎖的に進行するか否か、生成物への転換率および微細組織などに影響を及ぼす因子の一つである。Table 1に、本実験で行った各組成比における断熱燃焼温度の計算結果を示す。計算に用いた化学反応式はNiAlを表す(1)式と、Ni₃Alを表す(2)式を組成比Xで混合した(3)式である。

$$(1-X)[\text{Ni} + \text{Al}] = (1-X)[\text{NiAl}] \quad (1) \text{式}$$

$$X[3\text{Ni} + \text{Al}] = X[\text{Ni}_3\text{Al}] \quad (2) \text{式}$$

$$(1+2X)[\text{Ni}] + [\text{Al}] = (1-X)[\text{NiAl}] + [\text{Ni}_3\text{Al}] \quad (3) \text{式}$$

3.1.2 燃焼合成粉末の特性評価

Ni-Al 2元系に関してNi、Alの組成比を変化させアルゴンガス雰囲気中で燃焼合成を行っ

た。その結果、Ni:Al = 50:50からNi:Al = 75:25の組成比において燃焼合成は容易に行えることがわかった。これは熱力学データから計算した断熱燃焼温度が比較的高く、反応時の活性化エネルギーが小さいためである。

燃焼合成後、粉碎処理を施した各組成における構成相の同定をX線回折により行った結果をFig.1に示す。いずれの出発原料組成においても、生成物中にNiAl金属間化合物が同定されており、Niの量比が増加するにしたがって、

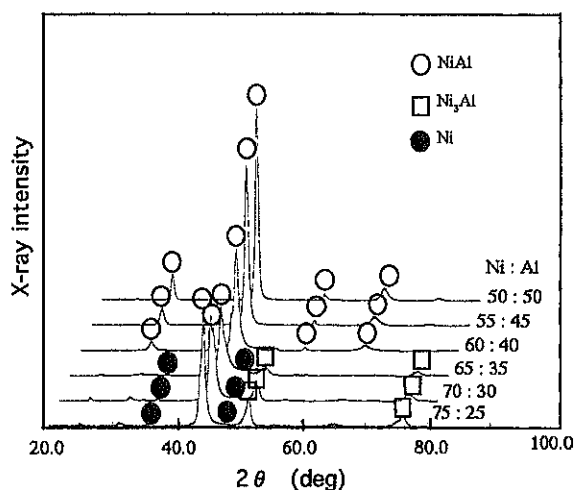


Fig.1 X-ray diffraction patterns of combustion synthesized NiAl powder

NiAl金属間化合物のピーク強度は弱くなる傾向が見られた。またNiの量比が65以上のところではNiAl金属間化合物のピーク強度はさらに弱くなりNi₃Alのピークが強くなるためNi₃Alの生成量が増加していることがわかる。Niの量比が50ではNiAl金属間化合物の回折ピークが強く半値幅も狭いことから、個々のNiAl粒子は良く結晶化していることがわかる。また、回折図形から未反応のNiおよびAlのピークは観察されず、NiAlへの転換率は、ほぼ100%であった。しかし、Niの量比が65から75の範囲では、NiAlおよび残留Niのピークが同定されており、Ni₃Alへの転換率は低かった。

3.1.3 プラズマ放電焼結体の化合物同定

燃焼合成で得られた化合物は、ボールミルを用いた乾式粉碎処理により35μmまで粉碎した。Fig.2は焼結温度1473Kでプラズマ放電焼結 (SPS) した試料のX線回折図形を示す。Niの量比が50から60まではNiAl、65から70まではNiAlおよびNi₃Al、75ではNi₃Alのピークが観察された。焼結前の粉末状態では、Fig.1に

Table 1 Relationship between adiabatic combustion temperature and Ni/Al ratio

X	T _{ad} (K)	Δ H _f (kJ/mol)	REACTANT		PRODUCT			
			Ni	Al	NiAl	(%)	Ni ₃ Al	(%)
0.00	1912	117.600	1.00	1.00	1.00	(100)	0.0	(0)
0.10	1912	121.153	1.20	1.00	0.90	(90)	0.10	(10)
0.20	1805	124.706	1.40	1.00	0.80	(80)	0.20	(20)
0.30	1668	128.259	1.60	1.00	0.70	(70)	0.30	(30)
0.40	1668	131.812	1.80	1.00	0.60	(60)	0.40	(40)
0.50	1668	135.365	2.00	1.00	0.50	(50)	0.50	(50)
0.60	1668	138.918	2.20	1.00	0.40	(40)	0.60	(60)
0.70	1668	142.471	2.40	1.00	0.30	(30)	0.70	(70)
0.80	1662	146.024	2.60	1.00	0.20	(20)	0.80	(80)
0.90	1623	149.577	2.80	1.00	0.10	(10)	0.90	(90)
1.00	1587	153.130	3.00	1.00	0.00	(0)	1.00	(100)

NiAl T_m = 1912K

Ni₃Al T_m = 1668K

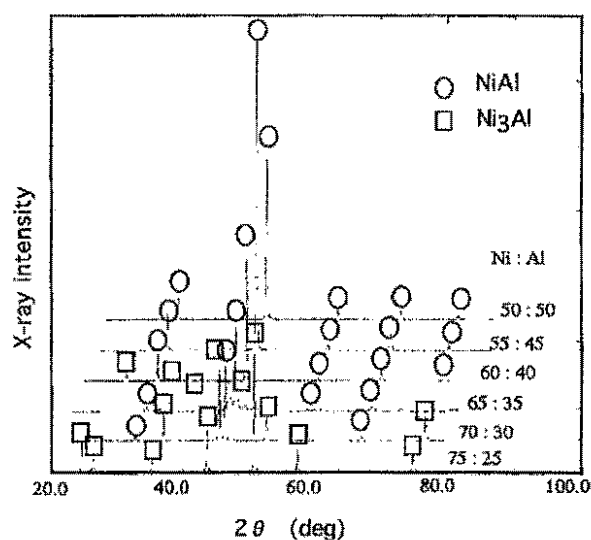


Fig.2 X-ray diffraction patterns of sintered NiAl

示されるようにNiの量比が75で残留NiおよびNiAl金属間化合物が同定されていたのに対し、焼結後はNi₃Alのピークのみが同定されていた。これは焼結することにより、残留NiとNiAlが反応して組成比通りのNi₃Al単一相に変化したためと考えられる。Fig.3は、Niの量比70で得られた化合物粉末を焼結温度1473Kで焼結した焼結体の微細組織を示す。図からもわかるように層状の組織が観察された。これはFig.

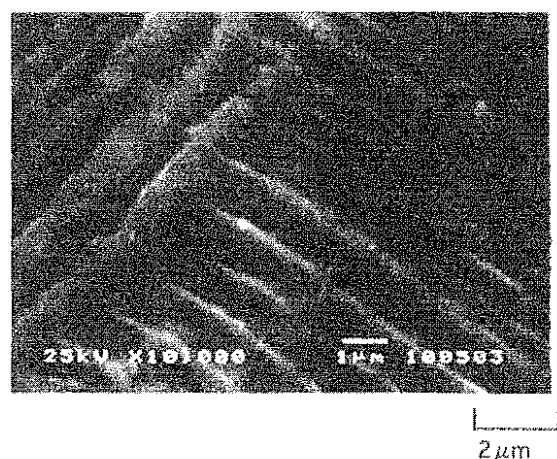


Fig.3 Microstructure of sintered Ni_{0.7}Al_{0.3} compact (SPS ; 1473K, 600sec, 300MPa)

2に示されるX線回折結果からも明らかなようにNiAl/Ni₃Alのラメラ構造と考えられる。Ti-Al 2元系でのα₂-γラメラ構造はすでに多くの研究結果が報告されているが、Ni-Al 2元系でのラメラ組織は前例がない非常に特異なものであり、今後のさらなる解明が期待される。

3.1.4 焼結体の組織

SPS焼結により得られた試料の組織観察を行うため、塩酸により腐食を行った。各試料の組

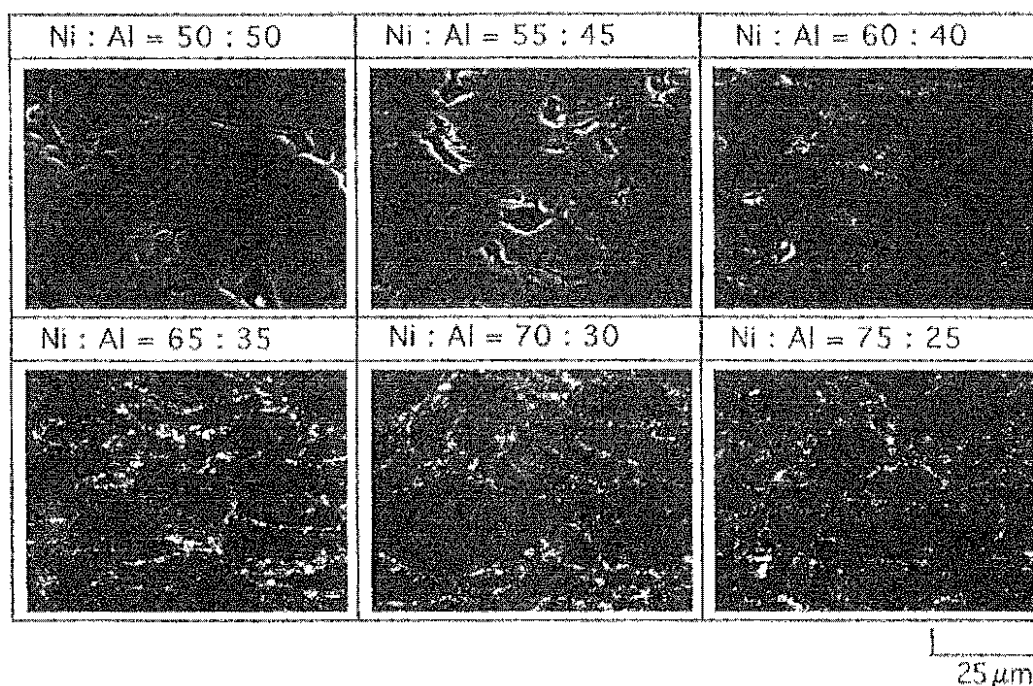


Fig.4 Microstructure of sintered NiAl compact (SPS ; 1473K, 600sec, 30MPa)

織をFig.4に示す。いずれの焼結温度においても粒成長はほとんど起こっておらず、出発原料に用いた粉末粒径とほぼ同サイズであった。放電焼結法は他の焼結法と比較して、低温・短時間での焼結が可能であり、粒成長が抑制された結果といえる。

また、図に示されるとおりNiの量比が少ない場合、粉末粒子間に多くの空隙が観察された。これはNiの量比が50で燃焼合成により得られるNiAlの融点は1912Kと高く、焼結時の拡散が十分に行われなかったためである。Niの量比が増加するにしたがい融点が低下する結果、空隙は減少し、Ni量比75の焼結体密度を測定した結果、焼結温度1473Kで95%以上の緻密化が達成された。

3.1.5 焼結体の機械的特性

Fig.5は、各組成比における焼結体の相対密度およびビッカース硬度の関係を示す。焼結体の硬度は、Niの量比が増加するにしたがい高くなっていることがわかる。また、いずれの測定値も焼結温度1373Kの焼結体に比べ、焼結温度1437Kでの焼結体の方が高い値を示した。最も高い値を示したのは、焼結温度1473K、Niの量比が70の焼結体で、約5.2GPaであった。つ

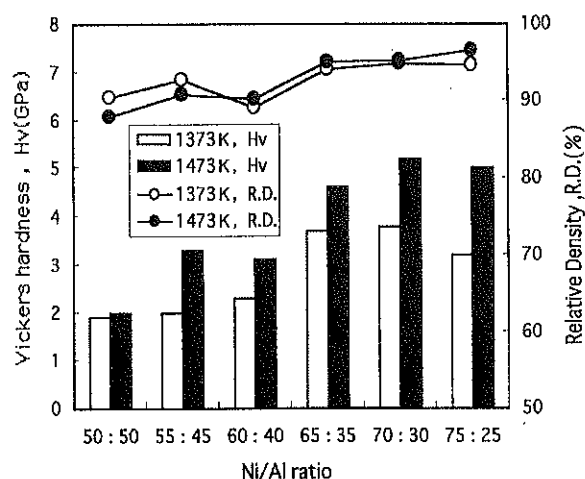


Fig.5 Relationship of Ni/Al ratio on vickers hardness and relative density

いで高い値を示したのは、焼結温度1473K、Niの量比が75の焼結体で約5GPaであった。また、焼結体のビッカース硬度は、相対密度の変化とほぼ比例関係にあることがわかる。Niの量比が少ない時に比較的低い値を示したのは、Fig.4の組織写真からも推測されるように、焼結体内部に多数存在する空隙により応力が吸収されたものと考えられる。Ni量比が75の焼結体硬度は、5GPaと従来の報告値と同程度の値を示すものの、通常観察されるクラックはFig.6に示すように観察されなかった。また、いずれの条件の試料においても同様にクラックは観察されなかった。これは、プラズマ放電焼結を用いたことによって、比較的低温かつ焼結時間を極めて短くすることができる。その結果、粒成長が抑制され、脆性破壊の抑制につながったものと考えられる。

Fig.7は、各組成比における焼結体の相対密度および三点曲げ試験による最大破断応力を示す。図からも明らかなように、各試料の破断応力には大きな差が認められた。最も高い破断応力を示したのは、焼結温度1473K、Niの量比が75の焼結体で約1500MPaと従来の報告値600MPaをはるかに上回る値を示した。ついで高い値を示したのは、焼結温度1473K、Niの量

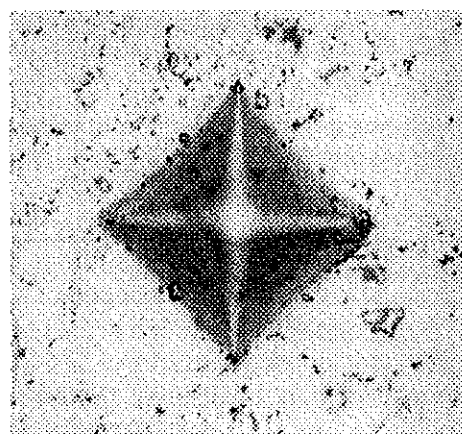


Fig.6 Optical image of vickers indentation without cracks (SPS : 1573K, 30MPa, 600sec and Vickers hardness = 5GPa)

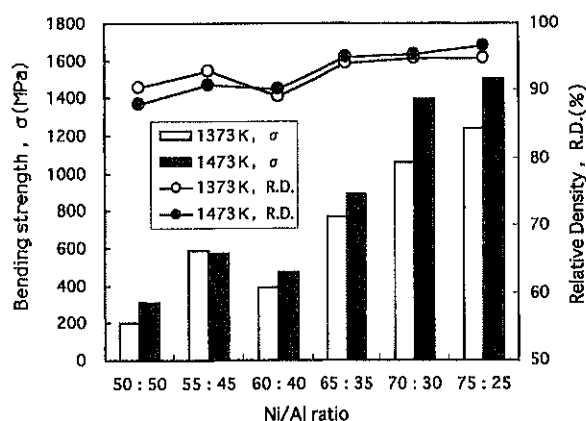


Fig.7 Dependence of Ni/Al ratio on bending strength and relative density

比が70の焼結体で約1400MPaであった。焼結温度1373Kおよび1473K、Niの量比が65から50の焼結体で、破断応力は極めて低い値を示した。破断応力もビッカース硬度と同様に、Niの量比が少なくなるにしたがい、また焼結温度が低いほど破断応力は低くなる傾向を示した。これは、Fig.4の組織写真からも明らかなように、Niの量比が少ない場合は、多くの空隙が観察されており、空隙が生じた場合その部分に結合がないため破断応力の低下につながったものと考えられる。

3.2 3元系Ni-Ti-Al

3.2.1 燃焼合成反応

Ni、Ti、Al各粉末をTable 2に示す組成比に乾式混合を行い、常圧のArガス雰囲気中で燃焼合成を行った。Tiの比率が大きい（すなわ

Table 2 Chemical reaction formula of Ni-Ti-Al system

Chemical reaction formula	mol ratio		
	Ni	Ti	Al
$0.25\text{Ni} + 0.75\text{Ti} + \text{Al} = 0.25\text{NiAl} + 0.75\text{TiAl}$	0.25	0.75	1.00
$0.50\text{Ni} + 0.50\text{Ti} + \text{Al} = 0.50\text{NiAl} + 0.50\text{TiAl}$	0.50	0.50	1.00
$0.75\text{Ni} + 0.25\text{Ti} + \text{Al} = 0.75\text{NiAl} + 0.25\text{TiAl}$	0.75	0.25	1.00

ち生成物中のTiAlが増加する)ほど、計算より求めた断熱燃焼温度は低くなった。実験ではNi:Ti:Al=0.25:0.75:1とTiの量比が大きい所は着火しなかった。一方、Ni:Ti:Al=0.5:0.5:1とNi:Ti:Al=0.75:0.25:1のTi量比が小さい所では、着火して燃焼合成は可能であった。このことから実際に燃焼合成されるか否かは、計算により求めた断熱燃焼温度から推測できることが判明した。

3.2.2 燃焼合成粉末の特性評価

Fig.8はNi:Ti:Al=0.5:0.5:1の組成比で混合した出発原料を用いて、燃焼合成された化合物の相同定を行った結果である。NiAlやNiTiなどの2元系化合物に加えて、3元系 $\text{Ni}_{0.35}\text{Ti}_{0.35}\text{Al}_{0.30}$ が合成されている。今回の組成比は、この3元系化合物の単一相を燃焼合成することができない領域であったが、断熱燃焼温度の結果から $\text{Ni}_{0.35}\text{Ti}_{0.35}\text{Al}_{0.30}$ 単一相は生成可能と推測される。

3.3 3元系Ti-Al-B

3.3.1 断熱燃焼温度

Table 3は、生成物としてTiAl+TiB₂複合体を燃焼合成する際の、大阪産業大学で開発されたプログラムCalTadにより熱力学データを用

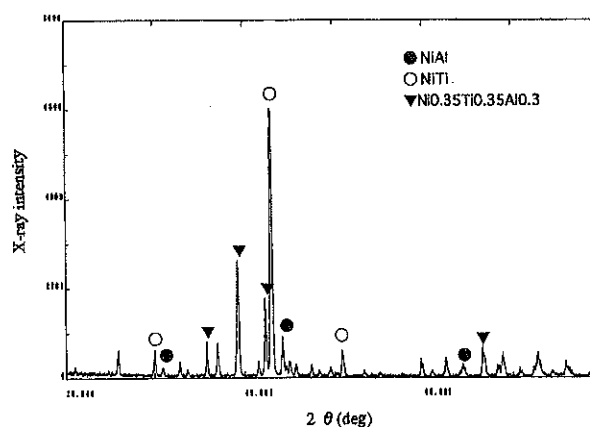


Fig.8 X-ray diffraction pattern of Ni-Ti-Al product

Table 3 Adiabatic combustion temperature calculated in Ti-Al-B system

X	T _{ad} (K)	ΔH_f (kJ/mol)	REACTANT			PRODUCT			
			Ti	Al	B	TiAl	(%)	TiB ₂	(%)
0.00	3193	323.800	1.00	0.00	2.00	0.00	(0)	1.00	(100)
0.10	3193	298.950	1.00	0.10	1.80	0.10	(10)	0.90	(90)
0.20	3193	274.100	1.00	0.20	1.60	0.20	(20)	0.80	(80)
0.30	3191	249.250	1.00	0.30	1.40	0.30	(30)	0.70	(70)
0.40	2921	224.400	1.00	0.40	1.20	0.40	(40)	0.60	(60)
0.50	2623	199.550	1.00	0.50	1.00	0.50	(50)	0.50	(50)
0.60	2295	174.700	1.00	0.60	0.80	0.60	(60)	0.40	(40)
0.70	1932	149.850	1.00	0.70	0.60	0.70	(70)	0.30	(30)
0.80	1733	125.000	1.00	0.80	0.40	0.80	(80)	0.20	(20)
0.90	1733	100.150	1.00	0.90	0.20	0.90	(90)	0.10	(10)
1.00	1557	75.300	1.00	1.00	0.00	1.00	(100)	0.00	(0)

TiAl T_m = 1557KTiB₂ T_m = 3193K

いて計算した断熱燃焼温度T_{ad}と、生成物の相状態の関係を示している。全体に占めるTiB₂量が増大するに従い、断熱燃焼温度T_{ad}も上昇している。1.00 ≥ X ≥ 0.95の範囲では、TiAlとTiB₂の2相とも固相で燃焼合成される。しかし、TiB₂量の増える0.90 ≥ X ≥ 0.80では断熱燃焼温度がTiAlの融点と一致するため、TiAlの一部は溶融することがわかる。0.75 ≥ X ≥ 0.30では更に燃焼温度が上昇して、融点が3193Kと高いTiB₂は固相で析出するもののTiAlは完全に液相となった後に、冷却されて固相となる。0.25 ≥ XではTiAlは完全に溶融すると共に、TiB₂の一部も溶融するような高い燃焼温度に達することが分かる。種々の組成比Xで燃焼合成した結果をFig.9に示す。X = 0.90では大半のTiAlが固相で得られるため、試料外観も圧粉体状となるが、X = 0.80では部分的に融着した層状構造となり、X = 0.70 ~ 0.50では試料表面が溶融・固化した形状を示した。いずれの実験結果も計算より求めた断熱燃焼温度と生成物の相状態は良く合致しており、燃焼合成という秒単位の高速反応系の場合は、反応が断熱状態

で進行しているという理想状態で取り扱えることが実証された。

3.3.2 燃焼合成粉末の特性評価

燃焼合成により得られるTiB₂分散TiAl基複合粉末は、粒度分布が数十ミクロン~数百ミクロンと広くかつ荒い粒子から成っている。この

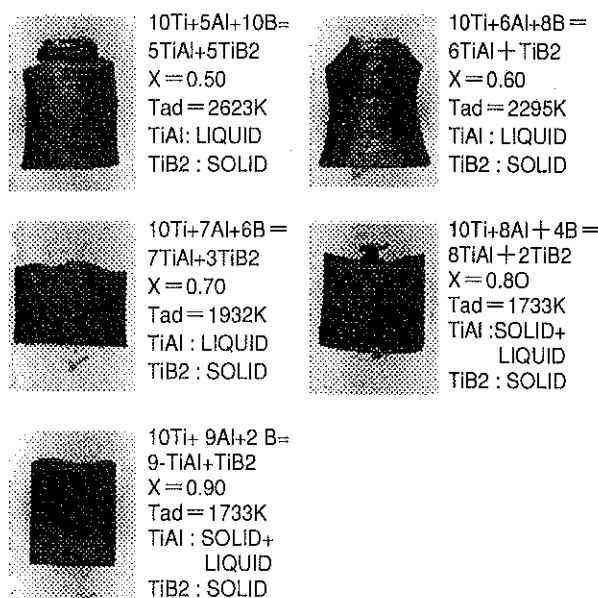


Fig.9 Relationship between combustion temperature and shape of samples

まの状態で焼結用粉末としては不適切であるため、乾式粗粉碎（フリッチュ製ジョークラッシャー）、乾式中粉碎（フリッチュ製ディスクミル）、湿式微粉碎（三井鉱山製SCミル）の各処理をした後、真空乾燥（三井鉱山製ヘンシェルミキサー）させた。90mol % TiAl + 10mol % TiB₂の場合、平均粒径はD₅₀ = 4.98ミクロンまで微細化することができた。他の組成に関してもほぼ同様の結果となった。また粉碎後試料の不純物量を分析した結果、酸素量は3.9wt %と高いものの窒素量やイオウ量、水素量に関しては設定した基準値内に納まった（Fig.10参照）。

3.3.3 射出成形

微粉碎処理した90mol % TiAl + 10mol % TiB₂複合粉末の射出成形に関する結果をFig. 11に示す。平均粒径5.67ミクロンの粉末を用いて、熱可塑性バイндаを加えて十分に混練後、ペレット化した。その後、射出成形機にペレットを入れて射出圧力1000気圧、射出速度30mm/sec

の条件下で試験片形状のグリーン体を成形した。脱バイндаした後、1420～1470℃で真空焼結を行った。1450℃の焼結では、相対密度が96.0 %まで上昇して試験片が10 %以上収縮していることが分かった。90mol % TiAl + 10mol % TiB₂射出成形後に真空焼結した試料のビッカース硬度（荷重5kg）を測定した所、Fig.11に示されるように、焼結温度の上昇と共にビッカース硬度も上昇する傾向を示した。一般的なTiAlのビッカース硬度はHv = 500程度であり、焼結温度の高い部分では妥当な値を取っているものの、低い焼結温度では相対密度の低さに起因してビッカース硬度も小さな値を示した。

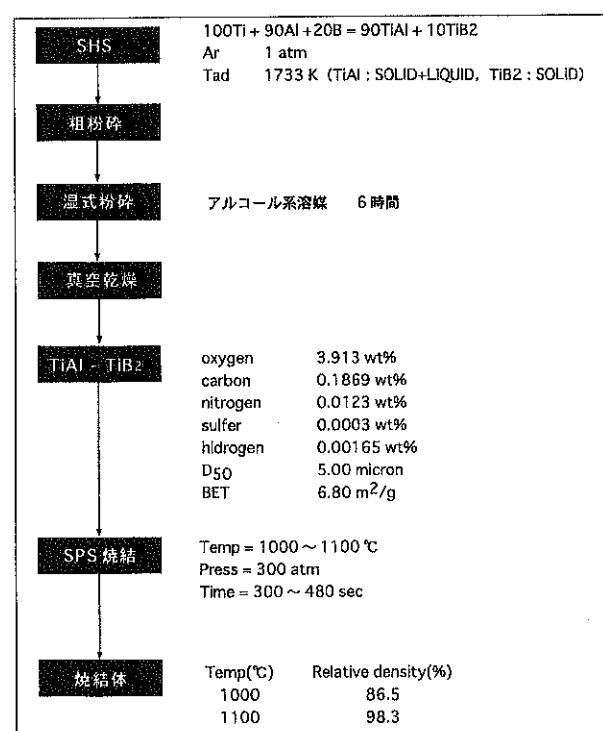


Fig.10 Characteristics of TiAl + TiB₂ powders treated by milling and SPS'ed compact

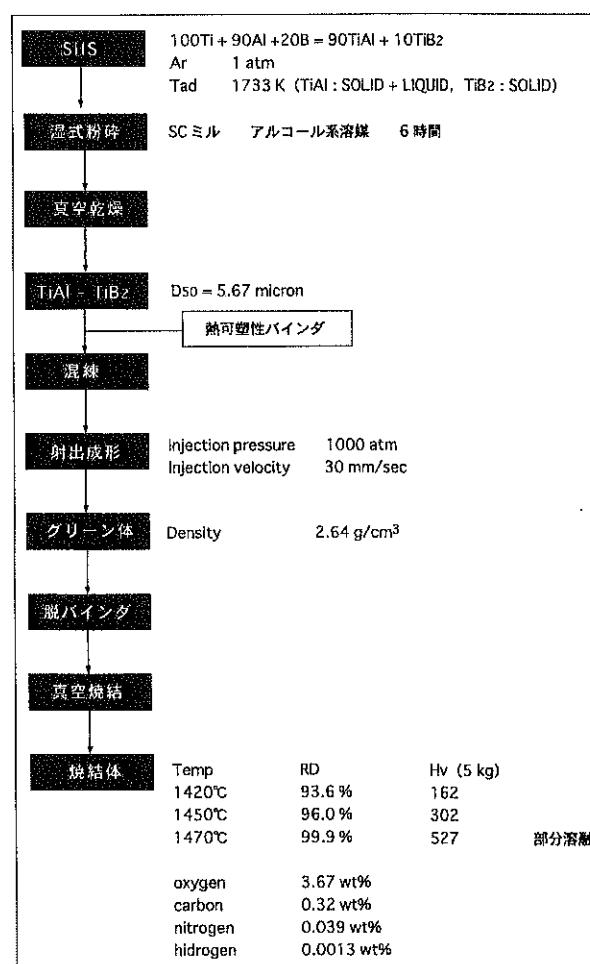


Fig.11 Results of metal injection molding and vacuum sintering used by TiAl + TiB₂ powders

4 結言

2 元系 Ni-Al, 3 元系 Ni-Ti-Al, 3 元系 Ti-Al-B 金属間化合物粉末を燃焼合成によって創生すると共に、Ti-Al-B 系において複雑形状品の射出成形技術の開発を行った結果、以下のようなことが判明した。

- 1) 2 元系 Ni-Al に関して Ni, Al の組成比を変化させアルゴンガス雰囲気中で燃焼合成を行った。その結果、いずれの組成比においても燃焼合成は容易に行えた。
- 2) Ni と Al の組成比が 70 : 30 での SPS 焼結体は、2 元系 Ni-Al ではこれまで報告例のないラメラ構造が観察された。またビッカース硬度試験において、通常 NiAl 金属間化合物で観察されるクラックは、いずれの条件の試料でも観察されなかった。Ni と Al の組成比が 75 : 25 での SPS 焼結体は、3 点曲げ試験において約 1500MPa とこれまでの報告値をはるかに上回る高い破断応力を示した。
- 3) 3 元系 Ni-Ti-Al では、Ni : Ti : Al = 0.5 : 0.5 : 1 と Ni : Ti : Al = 0.75 : 0.25 : 1 の組成 (Ni の量比が大きく、Ti の量比が小さい) では燃焼合成が可能で、NiAl や NiTi に加えて、3 元系化合物 $\text{Ni}_{0.35}\text{Ti}_{0.35}\text{Al}_{0.30}$ が生成されることが分かった。
- 4) 3 元系 Ti-Al-B では、 TiB_2 を含む TiAl 複合

粉末が燃焼合成された。微粉碎処理を行った平均粒径 5.67 ミクロンの粉末を用いて MIM を行った後に、真空焼結して射出成形品を試作した。

今後の研究の見通し

燃焼合成粉末に関して：2 元系 Ni-Al, 3 元系 Ni-Ti-Al, 3 元系 Ti-Al-B 金属間化合物粉末のいずれも燃焼合成できる組成範囲が確定した。今後、さらに詳細を詰めることにより新しい金属間化合物を創生する予定である。

焼結に関して：燃焼合成によって作成した Ni_3Al 粉末をプラズマ放電焼結した結果、室温での 3 点曲げ強度が 1500MPa と高強度を示した。この強度は今までの報告値の 2 倍以上に達する。また $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ の組成比で作成した NiAl 粉末を作成してプラズマ放電焼結した焼結体の微細構造を調べた結果、NiAl - Ni_3Al ラメラ構造を示した。TiAl - Ti_3Al ラメラ構造と同様の形態が得られたことから、さらなる高強度化が期待できる。

MIM に関して： TiB_2 を含む TiAl 複合粉末の射出成形～真空焼結が可能となったので、燃焼合成により生み出される他系に関して実験を実施して新材料創生～製造技術の融合システムを構築したい。

層状酸化物粉体によるナノハイブリッド 超格子膜の作製

Preparation of nano-hybrid superlattice from layered oxides

01106

代表研究者 熊本大学大学院自然科学研究科 教授 松本 泰道 Yasumichi Matsymoto

共同研究者 熊本大学工学部物質生命化学科 講師 鯉沼 陸央 Michio Koinuma

共同研究者 熊本大学工学部物質生命化学科 助手 鎌田 海 Kai Kamada

Some layered oxides intercalated with various cations and metal complexes were prepared using the atomic exfoliation technique, where the exfoliated nano-sheet was self-assembly deposited. The prepared hybrid layered oxides were electrophoretically deposited on Pt electrode. These were used as the electrode in the electrochemical tests. The Ti layered oxides acted as an n-type semiconductor, where a photocurrent was observed under anodic bias. The intercalated molecules were preferentially photo-decomposed. That is, the intercalated materials are very active rather than the chemical species in the solution.

Methanol was photoelectrochemically oxidized easily at the Nb layered oxide electrode. This is due to the suitable layer distance which fits with the molecular size of methanol. The large photocurrent for the methanol oxidation was not observed for other layered compounds and for other alcohol compounds. Pt will be acted as the catalyst for the photocatalytic oxidation.

Electrochemical metal oxidation/reduction reactions were observed for the Nb layered oxides intercalated with Cu. The Cu existed as Cu^{2+} under the electrochemical oxidation potential region, while a cluster metal existed under the electrochemical reduction potential region. The Cu cluster will consist of two Cu atoms in the layer, because the layer distance corresponds to that of two atoms of Cu. Thus, very small size metal can be prepared in the layered space in the layered compounds. Consequently, layered oxides can give the nano-space for the preparation of nano-materials. Moreover, some molecular devices can be prepared using the intercalated layered oxides, because the layered oxides are superlattice material, and its properties can be controlled with the intercalated molecules.

研究目的

ナノマテリアルは、次世代機能素子になりうるものとして大きな期待がかけられている。その中で、層状構造を持つチタン系層状酸化物粉体は、高効率光触媒作用、各種金属イオンなどとのイオン交換、錯体や有機分子のインターカ

レーションなど興味深い性質を持つ典型的な原子・ナノハイブリッドマテリアルである。この材料は、チタン—酸素からなる層が伝導パスに成りうること、この層が半導体として作用すること、層間の分子の活性が高いことが、我々のこれまでの研究から分かっている。この材料の電気・電気化学的機能性を評価するためには、

導電性基板とのコンタクトをとるために配向させながら強く密着させる必要がある。これまで、スピコート法などが用いられてきたが、密着性は不十分であった。

この材料粉体をボールミルを使用して、より均一な微粉体とし、アルコールやアミン系の有機溶媒で分散させながら泳動電着させることにより、チタンの単分子層が剥離しながら金属基板に電析することを発見した。密着性は極めて高く、さらに原子・ナノレベルで制御しながら電析できる手法として高い評価を受けている。このような手法を用いて、金属超微粒子を溶媒に加えながら電気量を制御して電析すれば、任意の厚さの層間に存在する物質の量を制御したハイブリッド型超格子膜が作製できる可能性があり、これらは特殊な機能、例えば金属超微粒子が量子サイズ効果をもたらし、特殊発光素子やナノダイオードに成りうる可能性を秘めている。

本研究の目的は、我々が既に開発している層状酸化物の原子レベル剥離と泳動電着法を駆使して金属超微粒子とともに積層させ、ナノハイブリッド超格子膜を作製し、その素子の光機能やナノダイオードなどの新規な電氣的機能性を有する素子を開発することである。

研究内容及び成果

概 要

セラミックスを研究している者にとって、その材料が溶液中で原子レベルで剥離し再構築する、という事実を知った時、これこそ溶液化学から最先端素子を生み出す新素材になり得ると確信した。その代表格は、層状化合物特に層状金属酸化物である。その層間に様々な分子、イオン、超微粒子、そして最近ではDNAまでも挿入させることができるのである。しかもこの

ような材料は、溶液化学という立場から色々な手法を用いて作製可能なのである。すなわち、近い将来には、研究者の意図のまま、自由に目的の複合層状化合物を作製できるようになるであろう。そのように考えれば、その材料の可能性は無限にあると断言できる。

層状金属酸化物の中で、例えば、チオールがチタン層状酸化物にインターカレートした場合を考えてみると、層を形成するのは、チタンと酸素からなっているのであるが、層を形成する(ナノシートとも言う)化合物はその他にも数多く知られている。例えば、ニオブ—酸素、タンタル—酸素、マンガン—酸素、各種水酸化物、そして古くから知られているケイ酸塩(カオリンや雲母など)がその代表的なものである。その他、ハロゲン化物(特にヨウ化物)にも層状のものが知られている。このように、層状化合物そのものは決して目新しいものではないが、多種類ある層および層間物質を組み合わせれば、新しい層状化合物を無数に作製できることになる。そして、以下に示す機能性も無数に変化させることが可能になるのである。

層状酸化物の重要な特徴に、層状酸化物がアミン系溶液中で原子レベルで剥離し、ゾル溶液となり、その溶液のpHなどを調整することにより簡単に再構築することがある。剥離したゾル溶液に様々な分子やイオンを含んだ溶液を混ぜると自己組織的にそれらのイオンがインターカレートした新規な層状酸化物が沈殿することが分かった。このようにしてコバルト、ルテニウム、その他種々の金属錯体のインターカレートに成功した。

層状酸化物を薄膜として金属基板に固定化する手法としては色々あるが、単なるスピコート法では密着性が充分ではない。そこで、電気泳動法を用いたところ充分なる密着性の膜を作製することが分かった。しかもその膜はb軸方

向に非常に高い配向を示したのである。この膜の厚さは流す電気量で容易に制御することが可能であることも膜作製方法として最適であると言える。以上のようにして作製したチタン層状酸化物の電気化学特性を測定した。チタン層状酸化物はn型半導体として挙動することが判明した。光電流は層間にヒドロニウムイオンとして存在する水分子が、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光照射のもとでTi-O層に生成したホールにより酸化されて酸素分子を生成する反応と考えられる。

ニオブ層状酸化物を用いてメタノールの電気化学酸化反応を測定してみると、極めて大きな光電流を観測した。他の層状酸化物ではこのような大きな光電流は観測されないことなどから、このニオブ層状酸化物の層間の大きさはメタノールの分子サイズにちょうどよい大きさであり、層間に入りやすいためと判断された。ニオブ層状酸化物に銅をインターカレートしたのは、銅に特有な電気化学的酸化還元反応を示した。すなわち、酸化で銅は層間でイオンとして存在しており、それを還元すると、層間で金属銅に還元されるのである。結局、層間で金属がイオンになったり、金属原子になったりする反応を見出したのである。金属は、層間の大きさから約2原子のクラスターとして存在しているのではないかと考えられた。

以上のように層状酸化物は特異な電気化学特性を示すことが明らかとなった。

研究内容及び成果

はじめに

セラミックスを研究しているものにとって、その材料が溶液中で原子レベルで剥離し再構築する、という事実を知った時、これこそ溶液化学から最先端素子を生み出す新素材になり得る

と確信した。その代表格は、層状化合物特に層状金属酸化物である。その層間に様々な分子、イオン、超微粒子、そして最近ではDNAまでも挿入させることができるのである。しかもこのような材料は、溶液化学という立場から色々な手法を用いて作製可能なのである。すなわち、近い将来には、研究者の意図のまま、自由に目的の複合層状化合物を作製できるようになるであろう。そのように考えれば、その材料の可能性は無限にあると断言できる。

層状金属酸化物の中で、例えばチオールがチタン層状酸化物にインターカレートした場合を考えてみると、層を形成するのは、チタンと酸素からなっているのであるが、層を形成する(ナノシートとも言う)化合物はその他にも数多く知られている。例えば、ニオブ-酸素、タンタル-酸素、マンガン-酸素、各種水酸化物、そして古くから知られているケイ酸塩(カオリンや雲母など)がその代表的なものである。その他、ハロゲン化物(特にヨウ化物)にも層状のものが知られている。このように、層状化合物そのものは決して目新しいものではないが、多種類ある層および層間物質を組み合わせれば、新しい層状化合物を無数に作製できることになる。そして、以下に示す機能性も無数に変化させることが可能になるのである。

層状化合物の機能性

層状化合物の代表的機能性としては以下の3つが挙げられる。

- 1) イオン交換
- 2) 分子のインターカレーション
- 3) 光触媒

層状化合物の層間には、金属カチオン、例えばアルカリ金属イオンが存在している場合が多いので、別のカチオン(金属イオンだけでなく有機化合物のイオンも可能)が含まれている溶

液に浸漬すれば、イオン交換を生じるのである。例えば、 CsTiO の層状酸化物では、 Cs^+ イオンは他のあらゆる金属イオンやプロトン、アミン系有機化合物カチオンと容易にイオン交換し、その大きさに応じて、層間距離が大きく変化する。このように層間に入るイオンや分子の大きさに応じて層間距離が簡単に変化する事も層状化合物の特徴の1つと言える。層状化合物が単に別の分子が存在する気体や溶液に入れておくと、その層間に分子がインターカレートする場合がある。そのため層間は分子の大きさやその量に応じて広がる。

層状酸化物の興味深い機能性の1つに水を水素と酸素に分解する光触媒がある。その代表格はチタン、ニオブ、そしてタンタル層状酸化物である。一般にこれらの層状酸化物のバンドギャップは、それらの基準酸化物である TiO_2 、 Nb_2O_5 、そして Ta_2O_5 のバンドギャップより大きく、従って紫外光線によってしか水を光分解できないことになる。各種層状酸化物のバンドギャップは一般に3-4eVである。これら層状酸化物の高いエネルギーギャップは、おそらく二次平面ナノシート形成による量子サイズ効果によるものであろう。いずれにしろ、紫外領域であるにしろ、水分解の量子効率にはニオブおよびタンタル層状酸化物で数10%にのぼることが報告されている。太陽光を利用するためには可視光に応答する光触媒が必要であるが、このためバンドギャップの小さい半導体の超微粒子を層状酸化物の層間にインターカレートした材料が作製され、光触媒として試験された。これらの材料による水の完全光分解は認められてはいないものの、可視光に応答する材料がいくつか開発されている。層間のバンドギャップの小さい半導体超微粒子の励起によって生じた電子が、ホストのナノシートの伝導帯に移動しながら光触媒作用するという機構が提案されてい

る。

本研究では、このような層状酸化物を原子レベルで剥離し、各種イオンが存在する溶液に浸漬させることにより、自己組織的にインターカレートした超格子物質を作製することに成功した。またいくつかのユニークな電気化学的性質を見い出した。

原子剥離法

層状酸化物の重要な特徴に、層状酸化物がアミン系溶液中で原子レベルで剥離し、ゾル溶液となり、その溶液のpHなどを調整することにより簡単に再構築することがある。剥離したものは、ナノシートとして新しいナノ物質を作製する出発物質として利用することも可能であり、その可能性は無限にあると感じている。剥離した状態は、基本的に1枚のナノシートからなっていることが予想されるが、例えばそのゾル溶液の薄いものをマイカ表面上にスピコートすることした後に、そのXRDやAFM測定すると2枚のナノシートからなっていることが明らかとなった。このように剥離したナノシートは、マイナスイオンに電荷を帯びているので、溶液にプラスの電荷を帯びたイオン種を添加すると、静電相互作用によって、結合することが予想される。そこで、剥離したゾル溶液にプラス電荷を帯びた様々な分子やイオンを含んだ溶液を混ぜたところ、自己組織的にそれらのイオンがインターカレートした新規な層状酸化物が沈殿することがわかった。我々は、この手法を原子剥離法と命名した。このようにしてコバルト、ルテニウム、その他種々の金属錯体のインターカレートに成功した。もちろんこれらの層状酸化物の層間距離は層間の金属錯体の大きさに比例して大きく変化する。このようにして作製した層状酸化物は、その実験条件から水分子を含んでいることが熱分析から明らかとなっ

た。例えば、ルテニウムビピリジンの場合、その分子1個に対して約6個の水分子が存在していることがわかった。このようにして作製した新規な層状酸化物は、分子レベルでハイブリッド化しているため、様々な分子デバイスとして利用できる可能性がある。

層状化合物の電気化学

チタン層状酸化物

層状物質の電気化学の代表格はグラファイトであろう。伝導性が高いために有機溶媒中ではリチウムイオンなどの電気化学インターカレーションがよく知られている。リチウム二次電池の陰極にもよく伝導性の層状酸化物であるコバルトやマンガンの複合酸化物が使用されている。これらも電気化学的にリチウムイオンがインターカレーションされることでよく知られている。

伝導性の低い粘土系の層状酸化物の電気化学も以前から研究されている。いわゆる粘土修飾電極である。このような電極上でフェリ/フェロなどのレドックス反応を行うと粘土の層間にこれらの化学種が濃縮され、大きい電流が観察されている。すなわち、粘土は反応物や生成物を層間に貯えることにより間接的に電気化学反応に影響を与えているのである。

層状酸化物の電気化学特性を測定するためには薄膜状にしなければならない。なぜならバルブメタル系層状酸化物の電気伝導度は低いからである。例えば、伝導度が $10^7 \Omega \text{ cm}$ であった場合には、厚さを $1 \mu\text{m}$ にすれば、抵抗は $10^3 \Omega$ であることになり、電流が 0.1 mA であっても抵抗電圧は 0.1 V にすぎない。実際の測定電流は 0.1 mA 以下であるので、電気化学測定に影響することはなくなるのである。層状酸化物を薄膜として金属基板に固定化する手法としては色々あるが、単なるスピンコート法では密着性が充

分ではない。そこで、電気泳動法を用いたところ充分なる密着性の膜を作製することがわかった。しかもその膜はb軸方向に非常に高い配向を示したのである。この膜の厚さは流す電気量で容易に制御することが可能であることも膜作製方法として最適であると言える。この場合、溶媒としては、アルコール、アセトンそして剥離溶媒であるアミン/水混合溶液を用いるが、剥離したTi-Oナノシートがマイナスの電荷を帯びているので、陽極に泳動電着するのである。しかし、その状態は溶媒により異なり、アセトンではb軸配向がなく、アルコールでは配向が認められ、さらに剥離溶液では剥離したナノシートがきちんとそろって配向状態で電着するのである。溶媒により、電着膜の状態が変化することは興味深い。

以上のようにして作製したチタン層状酸化物の電気化学特性を測定した。ほぼ中性の水溶液中では、 0.1 V 付近で大きなカソード電流が観察され、さらに 0.5 V より貴な電位では、アノード光電流が観察された。すなわち、このチタン層状酸化物はn型半導体として挙動することが判明した。また、 0.1 V 付近で観察されたカソード電流は水素の電気化学吸収反応と推定された。この酸化物のPZCは、 $\text{pH} = 10 - 11$ であり、これよりアルカリ性の強い溶液では、カソード電流や光電流は観察されなかった。すなわち、PZCより酸性の強い溶液では、プロトン H^+ がヒドロニウムイオン H_3O^+ として層間に入り、これらが電気化学反応や光電気化学反応に重要に影響する。特に、光電流は層間にヒドロニウムイオンとして存在する水分子が、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光照射のもとでTi-O層に生成したホールにより酸化されて酸素分子を生成する反応と考えられる。層で生成した一方の電子は電極側へ流れることになる。この光アノード電流が発生する機構としては、

層間の反応が優先して生じることを意味している。

ニオブ層状酸化物

ニオブ層状酸化物も同様に白金電極上に電気泳動法で薄膜を作製した。これを用いてメタノールの光電気化学酸化反応を測定してみると、極めて大きな光電流を観測した。他の層状酸化物ではこのような大きな光電流は観測されないことなどから、このニオブ層状酸化物の層間の大きさはメタノールの分子サイズにちょうどよい大きさであり、層間に入りやすいためと判断された。このため、他のサイズの大きいアルコールでは大きな光電流は観測されないのである。結局、層間に入った物質は容易に光酸化されることになるのである。このとき、白金は何らかの触媒作用を有していることも予想された。また、異なる角度から機構を考えて見ると、これは電解酸化した後に、大きな光電流が観察されることから、電解酸化した後に生じたアルデヒドやギ酸が層間に存在し、結局これらが、光照射の状態で電解酸化するのではないとも言える。しかしながら、明確な機構解明のためにはさらなる研究の継続が必要である。

カリウムを含んだニオブ層状酸化物を塩酸中に浸漬することにより、カリウムとプロトンがイオン交換したニオブ層状酸化物のプロトン体を作製することができる。このプロトン体を銅イオン飽和溶液中に浸漬すると、銅イオンがインターカレートしたニオブ層状酸化物を作製できた。この物質をアルコール溶液中で電気泳動法により白金電極に電析した。これを電極としてその電気化学特性を測定した。結局このインターカレートした電極は、銅に特有な電気化学的酸化還元反応を示した。すなわち、酸化で銅は層間でイオンとして存在しており、それを還元すると、層間で金属銅に還元されるのである。

結局、層間で金属がイオンになったり、金属原子になったりする反応を見出したのである。金属は、層間の大きさから約2原子のクラスターとして存在しているのではないかと考えられた。金属クラスターの存在は、XPSの測定からも明らかであり、イオンだけでなく、電気化学還元により、金属が生じていることを確認した。

まとめ

以上本研究で得られた結果をまとめると以下のようなになる。

- 1) 原子剥離法を利用することにより、原子、分子レベルでインターカレートしたハイブリッドの超格子の層状酸化物を簡単に合成できる。
- 2) このようにして作製した層状酸化物は、電気泳動条件下で容易に電析でき、その状態（配向性や膜厚）は、溶液や電圧などで制御できる。
- 3) チタンやニオブ層状酸化物は、n型半導体として作動する。
- 4) 層間にインターカレートした物質は光学的に非常に活性である。
- 5) 層間を利用することにより、層間というナノ空間でのナノマテリアル合成に有用であろう。
- 6) 分子・原子レベルでハイブリッドできる層状酸化物は将来の分子デバイスとしての大きな可能性を有している。

今後の研究の見通し

本研究では以下のような結果を得た。

- 1) 原子剥離法を利用することにより、原子、分子レベルでインターカレートしたハイブリッドの超格子の層状酸化物を簡単に合成でき

る。

- 2) このようにして作製した層状酸化物は、電気泳動条件下で容易に電析でき、その状態（配向性や膜圧）は、溶液や電圧などで制御できる。
- 3) チタンやニオブ層状酸化物は、n型半導体として作動する。
- 4) 層間にインターカレートした物質は光学的に非常に活性である。
- 5) 層間を利用することにより、層間というナノ空間場でのナノマテリアル合成に有用であろう。
- 6) 分子・原子レベルでハイブリッドできる層状酸化物は将来の分子デバイスとしての大きな可能性を有している。

このような結果から以下のような将来構想ができよう。

- 1) 層間にp型超微粒子をインターカレートすることにより、層間内でp/n接合型ダイオードの作製が可能になろう。
- 2) この物質は光触媒として、可視光で水を分解できるであろう。
- 3) ナノマテリアルやナノシートが層間の場合で容易に作製できるであろう。
- 4) 層間に様々なレドックス体を混入させることによりナノ電池ができるであろう。
- 5) 上記の方法に、光応答物質を入れることにより、新規な光電池が作製できることになるう。
- 6) 超格子物質であるので、様々な分子デバイスが作製可能になろう。

MMおよび蒸着法による合金材料の形態制御 とリチウム吸蔵特性

Synthesis and Anode Performance of Lithium Storage Alloy Thin Films

01108

代表研究者 鳥取大学工学部 教授 江坂 享 男 Takao Esaka

共同研究者 鳥取大学工学部 教授 坂口 裕 樹 Hiroki Sakaguti

Mg₂Sn thin film was prepared from mechanically alloyed powder of Mg₂Sn by vacuum evaporating method and evaluated as a negative electrode material for rechargeable lithium batteries. From X-ray energy dispersive analysis, the film composition was found to be changed depending on the substrate temperature; the thin film prepared at the substrate temperature of 250°C was stoichiometric in composition. X-ray diffraction showed that the thin film have a structure of cubic Mg₂Sn corresponding JCPDS data and is homogeneous in structure. However, the Mg₂Sn thin film showed the big irreversible capacity for the initial charging-discharging and the discharge capacity faded gradually with repeating cycles.

Li_xMg₂Sn was also synthesized by the same method. In this case, the lithium composition of x was not able to be determined only by the lithium content in the starting material. However, electrochemical tests demonstrated that the initial discharge capacity of Li_{1.1}Mg₂Sn was ca. 380 mA h cm⁻³, and the capacity was maintained after 10 or more cycles. This would be due to that the preliminary mixing of lithium into the Mg₂Sn lattice could relax the internal stress rising from lithium-alloying and dealloying, which should control the electrode degradation.

研究目的

昨今、環境問題が地球的に大きく取り上げられているが、この問題に関しては省エネルギーとソフトエネルギーパスを第一に考えて行く必要がある。この場合必要となるものの一つに化学電池の仲間である高エネルギー密度型リチウム電池の開発がある。

本研究では、金属材料の高い電子伝導性およびリチウムと合金や金属間化合物をつくるものが多々あることに注目し、このようなものを基にしてリチウム電池の電極材料に使用可能な

種々の新しい合金、および金属間化合物の材料をメカニカルミリング（MM）や蒸着法を用いて調製する。さらにこれらを実際のリチウム電池に応用する場合に問題となるそれぞれの材料のリチウム吸蔵特性や、リチウムを吸蔵した材料の様々な条件での化学的安定性を明らかにする。またそれらの材料ではアモルファス化および薄膜化することなどの形態変化を施すことが、リチウムの吸蔵にどの程度有利になるかを検討する。

リチウム電池の負極には、現状ではリチウムイオンのインサージョンを利用する炭素材料が

用いられているが、充放電容量の高容量化の発展の見込みは乏しいものである。新しい材料として特定の酸化物や窒化物、あるいは特定のリチウム合金の検討もされてきてはいるが、これらはリチウムの出入りに際して非常に大きな体積変化が起こるため電池のサイクル寿命に問題をもつ。リチウム侵入型合金をメカニカルミリング (MM) や蒸着により調製し、同時に形態制御し電池材料として高性能化する試みは、当研究室の独創的な考え方によるものである。高性能合金系負極材が本研究で提案する方法で開発できれば、いま実用化されている炭素材料を用いた電池より容量が大きく、かつサイクル寿命の長い理想的なリチウム電池が生まれる事になる。

研究内容及び成果

<概要>

リチウム二次電池の負極材料に使用可能な種々の新しい合金、および金属間化合物材料のリチウム吸蔵特性は、その結晶系や形態を変化させることにより大きく変化する。一方、リチウム電池の小型化や薄膜化を考えた電池電極の薄膜化する試みもなされている。この場合、薄膜電極を導電材や結着剤を使用せずに作製することができれば、活物質そのものの性質を直接評価できる面でも有利であろう。我々はこれまでに、 Mg_2Sn 電極が魅力的な充放電特性を示すことや、希土類系金属間化合物負極材料の研究においてあらかじめ試料の一部をリチウム化することにより電池充放電特性が向上することを報告してきた。本研究ではこの Mg_2Sn と、それを部分的にリチウム化した Li_xMg_2Sn を、真空蒸着法を用いて薄膜として調整し、それらの電極性能を調べた。

試料薄膜は、原料にメカニカルアロイング (MA)

法により合成した Mg_2Sn および Li_xMg_2Sn ($x = 0.2, 1.1$) を用い、真空蒸着法で銅箔基板 ($20\mu m$) 上に作成した。作製した薄膜は、薄膜用 X 線回折装置およびエネルギー分散型 X 線分析装置により化合物の同定および組成分析を行い、また走査型電子顕微鏡により膜厚を測定した。一方、電気化学特性を調べるために、作用極に作製した薄膜、対極と参照極に金属リチウム、電解液に $1M LiClO_4$ /プロピレンカーボネイト (PC) を用いた三極式セルを作製し、 $0.1mAcm^{-2}$ の定電流で充放電測定を行った。

Mg_2Sn の薄膜 X 線回折パターンにおいて X 線の薄膜への入射角度を変え、膜の表面部分と深い部分に存在する物質の構造を検討した。いずれの入射角においても立方晶 Mg_2Sn に帰属する単一相のパターンが観測されたことから、均一な構造の薄膜が得られたと考えられた。さらに走査型電子顕微鏡により膜の断面像を観測したところ、それぞれほぼ均一で Mg_2Sn 薄膜では約 $1.0\mu m$ 、リチウムを添加した $Li_{0.2}Mg_2Sn$ および $Li_{1.1}Mg_2Sn$ 薄膜では、それぞれ $4.0\mu m$ および約 $0.7\mu m$ の膜厚であることがわかった。

これらの薄膜電極に対して $0.0V-2.5V$ の電位幅で充放電を行った。MA で調製したバルク電極の充放電プロファイルと比較すると、充放電容量が小さく、プラトー電位が低いといった相違点がみられた。しかし、1 サイクル目を除いて 2 段の電位プラトーが見られることや、リチウムを含んだ合金電極の方が不可逆容量が小さいことなど、バルク電極のそれと非常によく似た点もあった。このことは薄膜においてもバルク状試料と同様の電極反応で充放電が進行していることを示してものと考えられた。1 サイクル目の充電電位の異常や不可逆容量が大きい理由は、薄膜表面の酸化物の影響と考えられる。サイクル数を増やしていった時の放電容量の変化を見ると、薄膜 Mg_2Sn 電極はバルク電極よ

り放電容量は小さく、その上サイクル寿命も短いことがわかった。他方、薄膜 $\text{Li}_{1.1}\text{Mg}_2\text{Sn}$ 電極は、 Mg_2Sn 単独のものと同様に容量は小さいものの、サイクル特性が著しく改善されることが明らかになった。リチウム添加量を減らした $\text{Li}_{0.2}\text{Mg}_2\text{Sn}$ 電極では、サイクル特性が大きく異なることから放電特性やサイクル特性を左右するリチウム添加量には最適値のあることが推測された。

1. 緒言

リチウム二次電池の負極材料にはリチウム金属を用いるのが理想であるが、安全面において不安があり、現在リチウム合金や炭素材料が提案されている。前者は充放電時に合金中のリチウム濃度の変化に伴って生じる相変化と体積変化により電極形状が崩れ集電効率が低下するという欠点があり、後者は充放電容量が小さいという問題がある。このような背景のもと次世代の電池の負極材料として金属間化合物が注目されている。当研究室では新しい合金系として安価で軽量のマグネシウムと、リチウムと高い反応性を示すスズとの二元系合金である Mg_2Sn に着目しその負極特性を調査してきた。その結果、この Mg_2Sn は初期不可逆容量の面では炭素より劣っているものの、炭素より大きな放電容量と、合金として最高の特性を有する Sn_2Fe 、 Ni_3Sn_2 に匹敵する性能を示すことを見いだした。また電極性能のさらなる向上を図るため、この合金に合成の過程でリチウムを添加し、その充放電特性についても調べた。この結果 $\text{Li}_{1.1}\text{Mg}_2\text{Sn}$ では、不可逆容量が減少するだけでなく、サイクル特性も向上することが分かった。

一方、近年マイクロマシーンやICカード電源へのリチウム電池の利用を視野に入れ、この電極を薄膜化する試みがなされている。一般に

薄膜電極は、通常のバルク電極より欠陥が多く存在し、また密度が小さく電極活物質が基板に直接固定されていることから、バルク電極とは異なる電極特性を示すことが予想される。これまでも、 SnO_2 薄膜が充放電を100サイクル以上行った後においても 500mAhg^{-1} もの高い容量を示すこと^(1,2)や、電析により作製されたSn薄膜が優れたサイクル特性を示すことが報告されている⁽³⁻⁶⁾。また、電極の薄膜化は導電材や結着材を使用せずに電極を作製できる上、リチウムと電極物質との反応を表面から内部にわたって観測することができるため、電極反応の評価の面においても有用であると考えられる。

そこで本研究では、当研究室で検討されてきた金属間化合物 Mg_2Sn や、これにリチウムを添加したものを原料として真空蒸着法により薄膜を作製し、その物性と電極特性を調べた。

2. 実験方法

蒸着原料の Mg_2Sn は、マグネシウム粉末とスズ粉末を $\text{Mg}/\text{Sn}=2.0$ となるように秤量した試料を、アルゴン雰囲気下でステンレスボールとともにボールミル容器内（出発原料とステンレスボールの重量比は1:15）に仕込んだ後ボールミルするメカニカルアロイング（MA）で調製した。 $\text{Li}_x\text{Mg}_2\text{Sn}$ （ $x=0.2, 0.5, 1.1, 2.0$ ）も、リチウムチップ（ $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ ）を加えること以外、前法と変わらない方法で調整した。

このMA処理によって得られた粉末試料をタンタルフィラメントに乗せ、真空蒸着装置により薄膜化を行った。リチウム、マグネシウムおよびスズでは蒸気圧がそれぞれ異なるために目的の薄膜を得るには基板を適正な温度に設定する必要がある、そのため基板温度は常温、 150°C 、 250°C 、 300°C とした。蒸着基板には、構造と組成の分析用にはガラスおよび石英を、電気化学的測定用には銅箔を使用した。

得られた薄膜は、前処理として薄膜表面上に導電性物質である金をイオンコートしたのち、SEMおよびEDSによって薄膜の均一性および平均組成を測定した。リチウムを含む薄膜のリチウムの含有量の測定には原子吸光分析装置を用いた。

充放電試験には三極式セルを用いた。試験極には真空蒸着法によって銅箔に蒸着させた Mg_2Sn 薄膜および $\text{Li}_x\text{Mg}_2\text{Sn}$ 薄膜を用いた。電解液には1M過塩素酸リチウム/プロピレンカーボネートを用いて、対極および参照極はリチウム板とした。なお、試料作製から充放電試験までの一連の操作はすべてアルゴン雰囲気で行った。電流密度は 0.06mAcm^{-2} 、対リチウム電位領域は $0.0 \leftrightarrow 2.5\text{V}$ とし、測定温度は 30°C とした。

3. 結果と考察

3.1 蒸着膜のキャラクタリゼーション

MA処理試料の粉末X線回折の結果、25時間処理した試料についてはリチウムを含む含まな

いに拘わらず、ほぼ立方晶の Mg_2Sn に対応した相が得られることが分かった。このうち Mg_2Sn を蒸発源として、ガラス基板温度 250°C で得られた Mg_2Sn 薄膜のSEM像およびマグネシウムとスズの元素マッピングを、Fig.1に示した。各元素マッピングにおける白い斑点が各々の元素の分布を表している。この図より、得られた膜はマグネシウム、スズ両元素とも膜面内に均一に分布していることがわかる。またEDSにより算出した基板温度を変えた場合の平均組成をTable.1に示したが、これらから基板温度 150°C と 250°C で作製した膜が Mg_2Sn に最も近い組成になることがわかった。Fig.2に、

Table 1 Ratio of Mg to Sn in the thin films.

Substrate temperature	Mg (%)	Sn (%)	Film composition
Room temperature	83	17	$\text{Mg}_{4.9}\text{Sn}$
150°C	69	31	$\text{Mg}_{2.2}\text{Sn}$
250°C	64	36	$\text{Mg}_{1.8}\text{Sn}$
300°C	61	39	$\text{Mg}_{1.6}\text{Sn}$

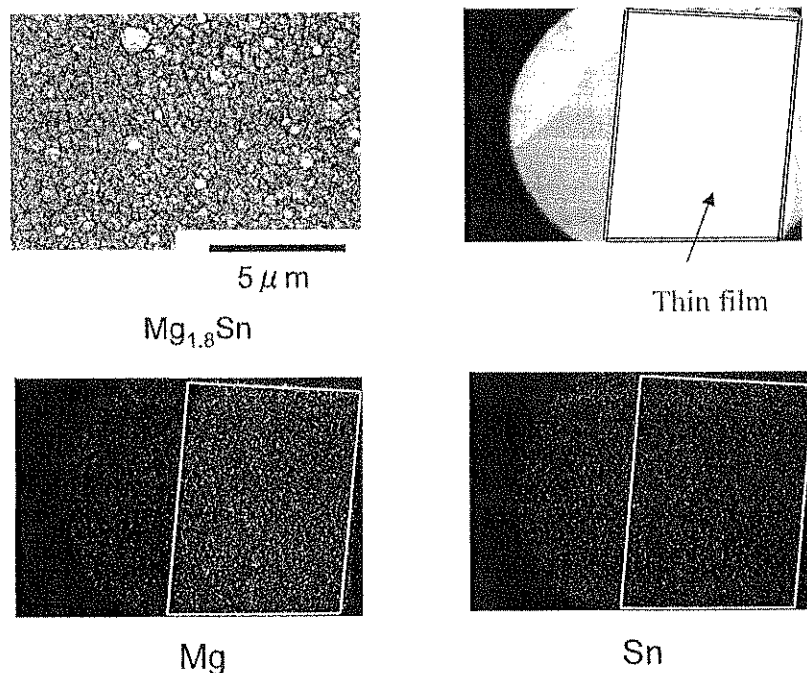


Fig.1 SEM photographs and mapping images of Mg and Sn for the Mg_2Sn thin film.

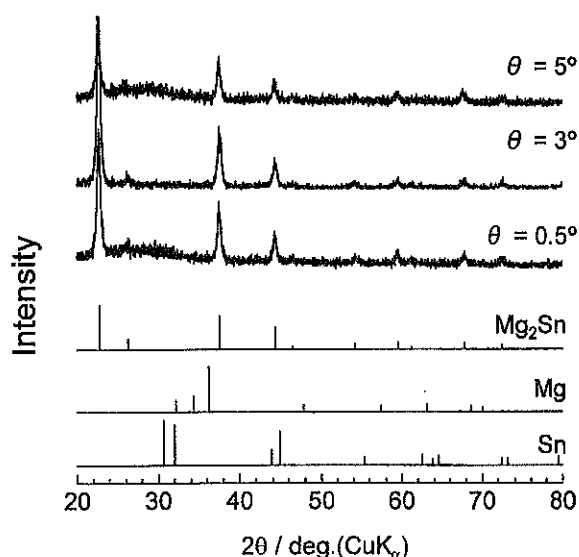


Fig. 2 XRD patterns of Mg_2Sn thin film on glass substrate at 250°C

Mg_2Sn 薄膜のXRD回折パターンを示した。回折図の右側に示した θ は薄膜へのX線入射角度を示しており、 θ の値が大きいくほど膜の深い部分に存在する物質の情報を多く反映していることになる。基板温度 250°C での膜は、先に示したように Mg_2Sn に最も近い組成であったが、この場合もどの深さにおいても Mg_2Sn のみに帰属するピークを観測された。これに対して基板温度 150°C や 300°C では、組成分析結果に対応してマグネシウムやスズのピークの存在が確認された。以上より、基板温度 250°C で蒸着した膜が目的に近い均一な組成および構造の薄膜であることが明らかになった。

他方 $\text{Li}_{1.1}\text{Mg}_2\text{Sn}$ を蒸着源とし基板温度 250°C で作製した薄膜の表面形状と組成をFig.3に示した。この薄膜でもリチウムを含まないものと同様の表面形状であったが、その組成は $\text{Li}_{0.1}\text{Mg}_2\text{Sn}_{1.4}$ となり蒸着源のそれと大きく異なった。またこのもののX線回折図は、リチウムを含まない膜よりピークがブロードになっており、更にスズのピークが確認されたが、 Mg_2Sn に帰属するピークも確かにあることが分かった。

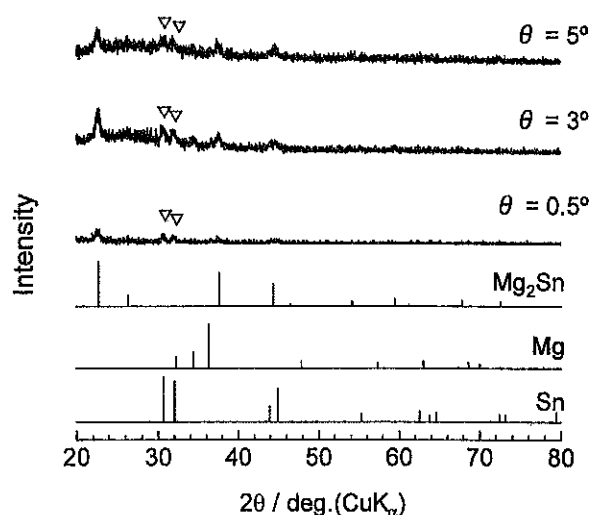


Fig. 3 XRD patterns of $\text{Li}_{1.1}\text{Mg}_2\text{Sn}$ thin film on glass substrate at 250°C

電気化学的測定のために銅箔上に調製した薄膜試料に対しても組成分析および構造解析を行った。その結果、 Mg_2Sn を蒸着源とした場合はガラスを基板としたものと同様であることが分かった。他方リチウムを含む薄膜では、いずれも Mg_2Sn を母体とする構造の薄膜であるが、やはりリチウム含有量は蒸着源のそれとは異なることがわかった。

3.2 充放電特性

Mg_2Sn 薄膜電極の充放電曲線をFig.4に示した。充電および放電のいずれの場合にも見られる2段の電位プラトーは、これまでに報告した

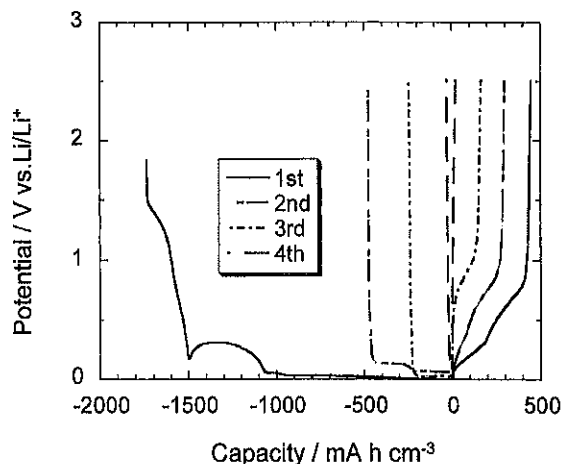


Fig. 4 Charge-discharge curves for the thin film electrode of Mg_2Sn .

Mg₂Snバルク電極と同様のものではあったが、その電位はバルク電極より低く充放電容量も小さいものであった。また初期不可逆容量が72%となりバルク電極よりかなり大きいものであった。これは調整時にできた電極表面の酸化物によるものと考えられる。

Li_xMg₂Sn (x=0.5) 薄膜電極の充放電曲線をFig.5に示した。この結果、リチウムを含まない膜と同様にバルク電極より低い電位で2段の電位プラトー部がみられ充放電容量も小さいものであった。また初期不可逆容量は69%であり、バルク電極でリチウムを予め添加した場合のような著しい改善は見られなかった。したがって薄膜中のリチウム量は蒸着源試料のそれより少ないと考えられた。しかし蒸着源試料のリチウム含有量が増すにつれリチウムを含まない薄膜電極で見られた初期充電曲線の電位の異常はなくなった。これらから薄膜中のリチウム量は不明ではあるが、蒸着源にリチウムを含む試料を使用することで合金薄膜中の結晶格子が膨張し、律速であったリチウムの拡散がスムーズに行われるようになったと推察された。

3.3 サイクル特性

Mg₂Sn薄膜電極について、充放電サイクル

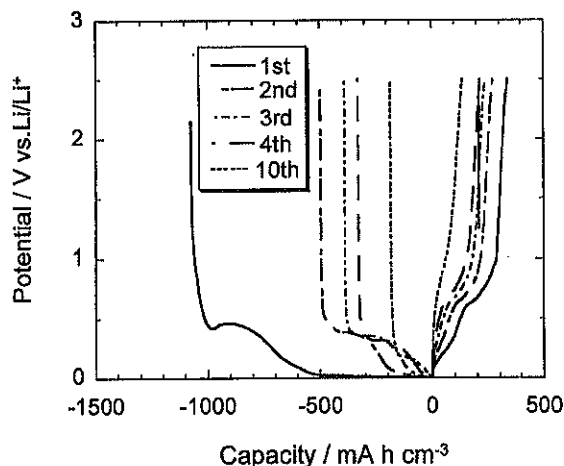


Fig. 5 Charge-discharge curves for the thin film electrode of Li_{0.5}Mg₂Sn.

を重ねて行くときの放電容量の変化をFig.6に示した。この薄膜電極はバルク電極の比較して容量は小さく、かつサイクル寿命も短いことがわかった。薄膜電極は電極活物質が基板に直接強固に固定されていることから、バルク電極より充放電の際のリチウムの出入りによる電極の体積変化を緩和しにくいと考えられた。

Fig.7にLi_xMg₂Sn (x=0.2, 0.5, 1.1, 2.0) 薄膜電極のサイクル特性を示した。リチウムを含まない膜と同様に充放電容量は小さいが、サイクル寿命は著しく改善されていることがわかる。リチウムの添加量の最も少ないLi_{0.2}Mg₂Snを蒸着源とした電極では6サイクル以降その容量は

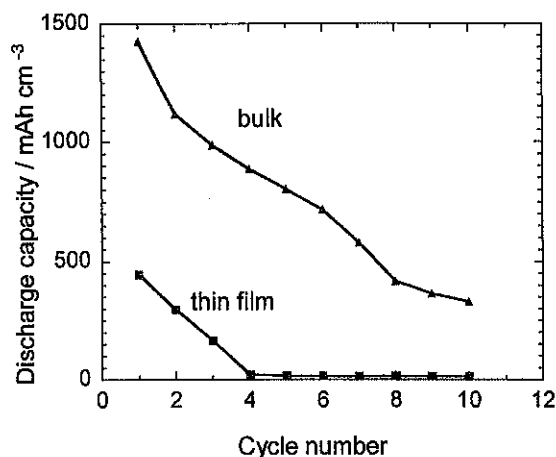


Fig. 6 Dependence of discharge capacity on charge-discharge cycling for Mg₂Sn electrodes.

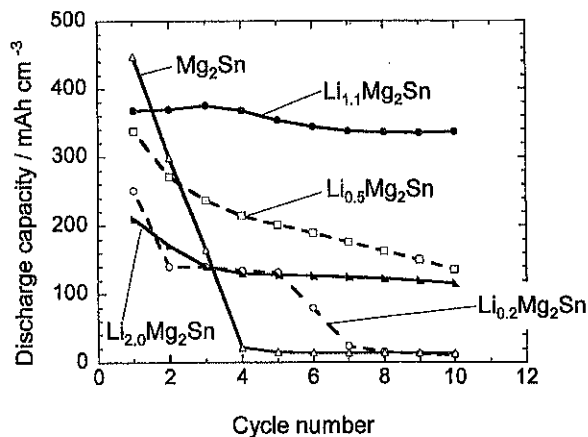


Fig. 7 Dependence of discharge capacity on charge-discharge cycling for the thin film electrodes.

減少した。他方、 $\text{Li}_{0.5}\text{Mg}_2\text{Sn}$ を蒸着源とした電極では10サイクル後も初期放電容量の40%を維持することがわかった。この値は、 $\text{Li}_{2.0}\text{Mg}_2\text{Sn}$ では55%、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mg}_2\text{Sn}$ では91%であったので、リチウムの添加量には最適値があると考えられた。これらリチウムを含む薄膜電極が優れたサイクル特性を示すのは、バルク電極の場合と同様にリチウムを機械的に混合し電極をあらかじめ膨張させておくと、リチウムとの合金化-脱合金化により発生する内部応力を緩和し電極の破壊が抑制されると考えられる。また膜の付着強度は基板と膜の組み合わせによって影響を受ける^(7,8)ことから、 Mg_2Sn 薄膜がリチウムの添加により基板と絶縁されにくい構造となったことも理由の1つと考えられる。

Fig.8には、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mg}_2\text{Sn}$ を蒸着源として作製した膜厚が $0.7\mu\text{m}$ と $2\mu\text{m}$ の薄膜電極のサイクル特性を示した。 $2\mu\text{m}$ の薄膜電極は $0.7\mu\text{m}$ の薄膜電極よりも放電容量が減少している。膜厚を大きくなると容量が減少するのは、基板と膜との界面が体積変化により生じる内部応力を緩和できなくなることや、膜中に存する欠陥が減少し体積変化を緩和できなくなるためと推察された。

ここで、充放電サイクル後の薄膜電極の膜表

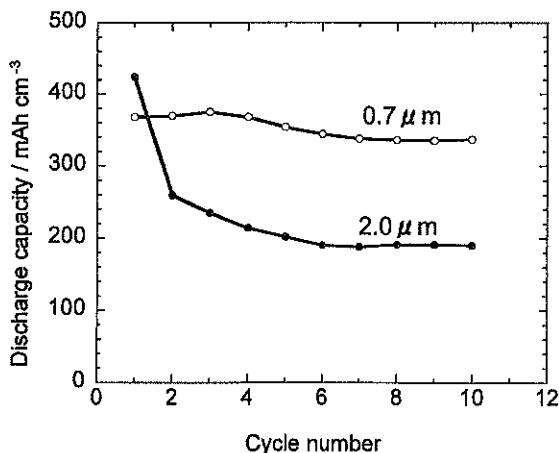


Fig. 8 Dependence of discharge capacity on charge-discharge cycling for the $\text{Li}_{1.1}\text{Mg}_2\text{Sn}$ thin film electrodes.

面形状と構造の関係を調べた。まず薄膜電極への充電機構が、リチウムと薄膜の合金化によるものではなく、膜表面上に析出している可能性があるため、充放電後の薄膜電極の表面をSEMを用いて観察した。その結果、この薄膜電極はデンドライドのような形でのリチウム金属の析出は確認されなかった。またXRDパターンでは、 Mg_2Sn のピークが消滅し完全にブロード化していることがわかった。これらの結果から、薄膜はリチウムとの合金化-脱合金化による電極反応で充放電が進行しているものと考えられた。

3.4 薄膜電極とバルク電極の反応機構の比較

バルク電極は、機械的にミリング (MM) した粉末合金を固めて作製した。このため、合金粒子は三次元方向に体積を緩和することができ、充放電容量が大きい。しかし充放電サイクルを重ねて行くと体積変化による合金粒子同士または合金粒子と集電体との間に絶縁空間が生じやすい。他方、薄膜電極は電極活物質が基板に直接固定されているので、体積変化を緩和しにくく充放電容量は小さい。しかし、充放電サイクルを繰り返すと膜に引っ張り応力と圧縮応力がかかり、基板に対して縦方向に割れを生じる。したがって、電極物質と基板である集電体が絶縁されにくく、サイクル特性は向上すると考えられる。また上記で述べたようにバルク電極より欠陥が多く存在する密度が小さい薄膜電極は、充放電にともなう体積変化をバルク電極より緩和しやすいためサイクル特性が向上することも予想された。

4. 結論

真空蒸着法により、 Mg_2Sn を原料とした表面および深さ方向に均一な組成と構造を有する薄膜を作製することができた。この薄膜電極は、

バルク電極と比較して充放電容量は減少したが、それと類似した充放電曲線形状を示した。また、リチウムを含む薄膜についてはまだ目的組成のものは得られなかったが、リチウムを含まないものと比較して優れたサイクル特性を示すことがわかった。

今後の研究の見通し

今回の研究においては、真空蒸着法でリチウム吸蔵性の Mg_2Sn 合金薄膜の調製を試み、そのキャラクタリゼーションとリチウム電池負極特性を検討した。その結果、真空蒸着法により当該合金薄膜の生成が可能であり、電池負極材としても働き得ることを示せた。また同様の方法でリチウムを合金薄膜内に添加することが可能であることも示せた。しかしながら、現状において生成し得た膜、特に Mg_2Sn 膜はリチウムを吸蔵はするものの、その吸蔵-放出のサイクル性は非常に悪いものであった。またリチウムを予め加えた Li_xMg_2Sn では、そのようなサイクル性は大きく改善できたが、絶対的な充放電容量は必ずしも十分であるとは言えないものであった。現在これらの原因は、用いた組成試料が、特に酸化され易かったためであろうと考えており、今後は試料自体を酸化に強い新しい系のものに変更したり、できた膜の酸化を防ぐ手段を考慮する必要があると考えられる。この前者に関しては、既に Mg_2Ge 系試料の検討に入っており、今回の Mg_2Sn より改善された結果が出つつある。

参考文献

- 1) 坂口裕樹、江坂享男、GS News Technical Report 60, 1-7 (2001)
- 2) T.Brousse, R.Retoux, U.Herterich, D.M.Schleich, J. Electrochem. Soc. 145, 1-4 (1998).
- 3) N.Tamura, R.Ohsita, M.Kamino, I.Yonezu, J. Power Sources 107, 48-55 (2002).
- 4) T.Sonoda, H.Kobayashi, K.Komoto, K.Tatsumi, 第43回電池討論会要旨集 pp.312-313 (2002).
- 5) T.Sonoda, T.Fujieda, K.Tatsumi, 第41回電池討論会要旨集 pp.532-533 (2002).
- 6) T.Sonoda, H.Kobayashi, H.Sakaebe, T.Sakai, 第42回討論会要旨集 pp.284-285 (2001).
- 7) 北田正弘, 入戸野修, 大坂敏明, 薄膜材料工学 pp.11-12 (1989).
- 8) 早川茂, 和佐清孝, 薄膜化技術, pp. 23-24 (1983).

本研究助成による学会発表

- 1) 山田浩之, 坂口裕樹, 本田仁彦, 藤川邦博, 江坂享男: リチウム貯蔵性金属間化合物の薄膜化とその二次電池特性, 第43回電池討論会, 九州産業大学 (福岡), 2002年10月, 【講演要旨集 pp. 316-317】

本研究助成に関係する学会発表

- 1) 赤坂有一, 坂口裕樹, 本田仁彦, 石田龍司, 堀内弥生, 江坂享男: 希土類系金属間化合物のリチウム二次電池特性, 2002年電気化学秋季大会, 東京工芸大学 (厚木), 2002年9月 【講演要旨集 p. 106】
- 2) 長尾恭孝, 坂口裕樹, 本田仁彦, 前阪将之, 福永俊晴, 江坂享男: リチウム貯蔵性金属間化合物 Li_xCeSn_3 の構造解析, 第28回固体イオニクス討論会, 大阪大学 (大阪), 2002年11月, 【講演要旨集 pp. 10-11】

各種焼却灰を原料とするゼオライト合成法の最適化

Optimization of zeolite synthesis method from incineration ash

01109

代表研究者 広島大学大学院工学研究科

物質化学システム専攻 助手 福井 国博 Kunihiko Fukui

共同研究者 広島大学大学院工学研究科

物質化学システム専攻 教授 吉田 英人 Hideto Yoshida

Effects of NaOH concentration on the crystal structure and the reaction rate of the zeolite synthesized from fly ash with a hydrothermal treatment method was investigated. Fly ash or the mixture of fly ash with silica powder was treated hydrothermally with using NaOH aqueous solutions of various concentrations.

As a result, an increase in the NaOH concentration lessens the selectivity of phillipsite to the generated zeolite, and raises that of hydroxysodalite. The reaction rates of them increase consistently with the NaOH concentration. It is clarified that the dependence of crystal structure of generated zeolite on the NaOH concentration is not only induced by the dependence of the dissolution rates of silicate ion and aluminate ion from fly ash on it. The fraction of additive silica powder required to synthesize Phillipsite selectively increases with increase in NaOH concentration, but the required treatment time decreases with it.

研究目的

火力発電所から副生されるフライアッシュの新しい再利用法の一つとして「水熱法によるフライアッシュからのゼオライト合成」が提案されている。これまでに筆者らは、フライアッシュからのゼオライト合成の反応機構の定式化、各素反応の反応速度定数の算定を行い、原料フライアッシュの性状（成分組成・結晶構造・溶出速度）と生成するゼオライト結晶種の間を予測することを可能とした。また、この過程において、ゼオライト合成に適さないフライアッシュに不足成分を新たな添加物として付与することで高性能なゼオライト（フィリップサイト）を合成できることが明らかとなった。

この不足成分を補う添加物として、フライア

ッシュ以外の焼却灰を使用することが可能であると考えられる。その一例として粉殻焼却灰が挙げられる。粉殻焼却灰の主成分は高純度のシリカであり、高性能なゼオライトを合成するにはシリカが不足しているフライアッシュと粉殻焼却灰の混合物を原料とすることで高性能なゼオライトを合成できると考える。

現在、火力発電所から排出されるフライアッシュだけでなく、上下水道の活性汚泥の焼却灰、都市ゴミから作られるRDFの焼却灰などの処理が大きな問題となっている。そこで、それぞれの焼却灰のみを原料とした場合、過剰成分・不足成分が生じるために高性能なフィリップサイトを合成することは不可能であるが、これらを適当な割合で混合することでフィリップサイトを合成する原料として使用することが可能に

なると考える。

この各焼却灰を混合する割合を予測することが重要なポイントであると考え。フライアッシュの性状は、排出する発電所や微粉炭の種類によって異なり、RDF 焼却灰についても原料となる都市ゴミの種類によって大きく異なる。そこで、申請者がこれまでに考案したフライアッシュの性状(成分組成・結晶構造・溶出速度)と生成するゼオライト結晶種との関係を予測する手法を各種焼却灰あるいは各種焼却灰の混合物に適用することで、各種焼却灰の性状と生成ゼオライトの結晶種を予測しようとする。この知見を基にゼオライト合成の原料として最適な各種焼却灰混合原料を作製できると考える。

本研究によって、その最終処分法が大きな社会問題となっている各種の焼却灰から、その性状に左右されることなく高性能ゼオライトを安定的に生産できるようになり、焼却灰の再利用率が向上するものと確信する。また、合成コストの低減のために水熱合成に必要な水酸化ナトリウム水溶液のリサイクル使用についても検討することになっている。さらに、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を変化させることで、ゼオライトを合成するのに要する時間を短縮する手法についても検討することになっている。

研究内容及び成果

【緒言】

フライアッシュの新たな再利用法として、水熱合成法によるフィリップサイトの合成が提案されている。当研究室ではこれまでに、シリカ含有率が低いフライアッシュにシリカ粒子を添加した混合物を水熱処理することで、フィリップサイトのみを選択的に合成できることを明らかにした。しかし、純粋なシリカ粒子は高価であるため、廃棄物のリサイクルに使用する添加

物としては不適當である。

そこで、添加物として使用するシリカ粒子の代替として、多量に焼却処分されている籾殻焼却灰が利用可能であるかについて検討した。また、水熱処理に使用する NaOH 水溶液濃度と生成するゼオライトの結晶形態との関係についても検討を行い、最適な処理条件を探索した。

【実験方法】

Fig.1 に実験装置概略を示す。フライアッシュ(質量組成 SiO₂ 51.0%, Al₂O₃ 37.0%) にシリカ粒子あるいは籾殻焼却灰を添加した混合原料 40.0g を 373K に保たれた 1N ~ 2.5N の NaOH 水溶液 1.0l 中に懸濁させて水熱処理を行った。なお、シリカ粒子と籾殻焼却灰の性状は Table 1 に示す通りである。

処理終了後ろ過及び水洗し、393K で 48 時間乾燥を行うことで生成粉体を得た。また、生成粉体の性状は結晶構造と NH₄⁺ 吸着量で評価した。

Table 1 Properties of additive silica and rice husk ash

	Silica	R.H.A.(f)	R.H.A.(c)
SiO ₂ content [%]	100	93.8	47.2
Incineration time [sec]	—	1	420
Incineration temp. [K]	—	1123	773
Mass median diam[μm]	2.0	(Fine)	(Coarse)

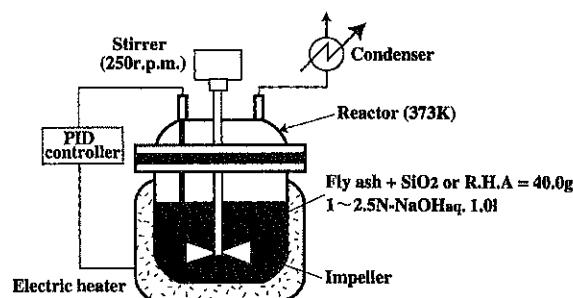


Fig. 1 Experimental apparatus (hydrothermal synthesis reactor)

【実験結果および考察】

フライアッシュにシリカ粒子を添加した混合原料を12時間水熱処理した時のシリカ粒子添加量と生成粉体中のフィリップサイトおよびヒドロキシソーダライトのXRDピーク強度の関係をFig.2に示す。いずれのNaOH濃度で処理した場合もシリカ粒子添加量が増加するに伴い、ヒドロキシソーダライトのピーク強度（[110]面）は減少し、フィリップサイトのピーク（[020]面）強度は増加している。また、NaOH濃度が高いほど、ヒドロキシソーダライトの生成を抑制するのに必要なシリカ添加量は増加していることがわかる。

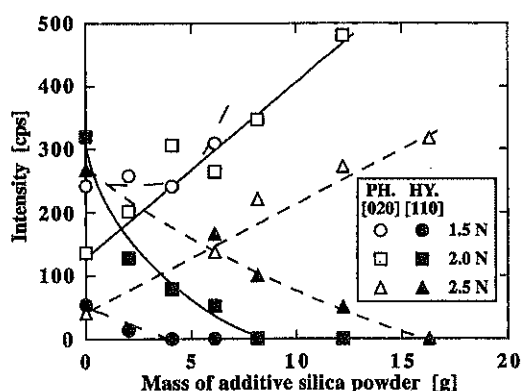


Fig. 2 XRD peak intensity of products as a function of additive silica mass for various NaOH concentrations (Treatment time = 12hr., Fly ash + Silica powder = 40.0g)

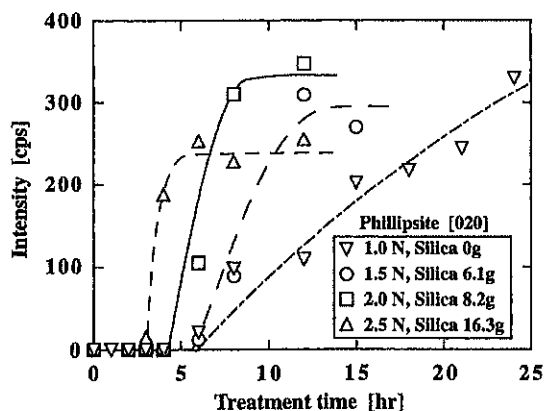


Fig. 3 Change in phillipsite peak intensity of products with treatment time for various NaOH concentration (Fly ash + Silica powder = 40.0g)

各NaOH濃度においてヒドロキシソーダライトの生成を抑制し得る最少量のシリカ粒子を添加した混合原料から得られる粉体のフィリップサイトのXRDピーク強度と水熱処理時間の関係をFig.3に示す。いずれのNaOH濃度においても、水熱処理時間に伴い、フィリップサイトのピーク強度は単調に増加した後、ほぼ一定となっている。また、NaOH濃度が高いほど、ピークが現れるまでの時間は短く、ピーク強度の勾配は大きくなっており、反応が終了するまでの所要時間も短くなっていることがわかる。

Fig.4にNaOH濃度と反応に要する時間およびフィリップサイトのみを得るために必要なシリカ粒子の添加量の関係を求めた結果を示す。水熱処理に用いるNaOH濃度を高くすると、フィリップサイトのみを得るために必要なシリカ粒子の添加量は増加するものの、反応に要する時間は短縮できると言える。

各水熱処理条件において、反応が終了した時刻で得られた粉体の NH_4^+ 吸着量をFig.5に示す。いずれの粉体も NH_4^+ 吸着量に大きな差異は見られない。このことから、シリカ粒子添加量の多い混合原料をNaOH濃度が高い処理液で水熱処理を行うことで、吸着能を低下させることなく短時間でフィリップサイトを合成できると言える。

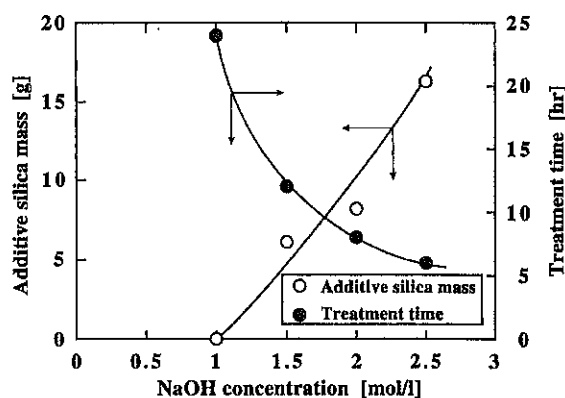


Fig. 4 Additive silica mass and treatment time as a function of NaOH concentration (Fly ash + Silica powder = 40.0g)

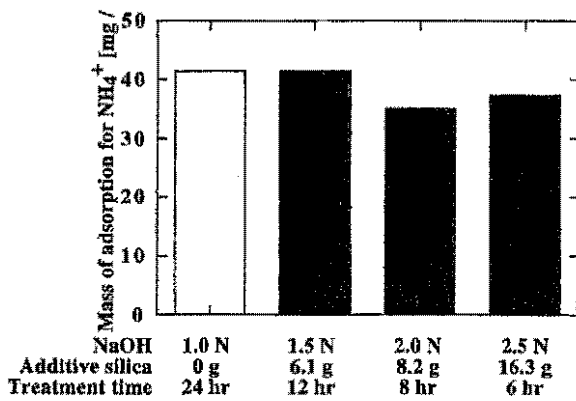


Fig. 5 Adsorption mass of NH_4^+ for products synthesized under various experimental conditions

しかし、多量のシリカ粒子を使用することは生産コストの増加を意味する。そこで、廃棄物である籾殻焼却灰に着目し、シリカ粒子の代替品としての可能性について検討した。

373K, 2N-NaOHに籾殻焼却灰を溶解させた時の溶存シリケートイオン濃度の経時変化を次式によって近似することで、シリケートイオン

Table 2 Dissolution rate constant for R.H.A.

	K [$\text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$]
R.H.A. (f)	5.6×10^{-5}
R.H.A. (c)	5.0×10^{-5}
Silica	4.3×10^{-5}

の溶出速度定数を算出した。その結果をTable 2に示す。R.H.A. (f), R.H.A. (c) いずれの溶出速度定数もシリカ粒子の溶出速度に匹敵する値を示している。

$$\frac{dC}{dt} = Km (C - C_s) \quad (1)$$

但し、Cは濃度、tは溶出時間、Kは溶出速度定数、mは粉体質量、 C_s は飽和濃度をそれぞれ示す。

フライアッシュに籾殻焼却灰を添加した混合原料を12時間水熱処理した時の籾殻焼却灰添加量と生成粉体中のフィリップサイトおよびヒドロキシソーダライトのXRDピーク強度の関係をFig.6に、吸着量との関係をFig.7に示す。

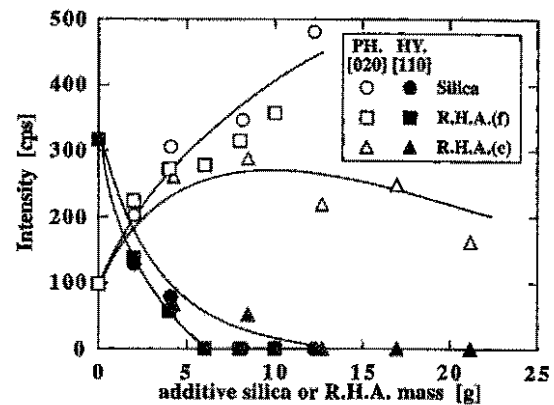


Fig. 6 XRD peak intensity of products as a function of additive silica or rice husk ash mass (Treatment time = 12hr)

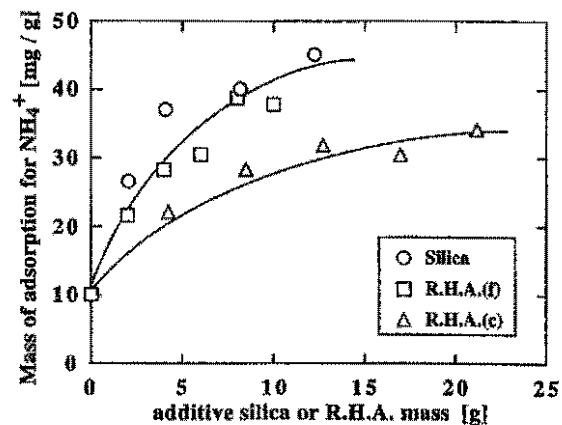


Fig. 7 Relationship between adsorption mass of NH_4^+ for products and additive silica or rice husk ash mass

R.H.A. (f) を添加した場合、ピーク強度、吸着量共にシリカ粒子を添加した場合とほぼ同等の変化傾向を示しており、十分にシリカ粒子の代替品として使用できると考えられる。一方、R.H.A. (c) の場合、ヒドロキシソーダライトの生成を抑制するのに必要な添加量が多く、フィリップサイトのピーク強度、吸着量共にシリカ粒子を添加した場合には及ばない。これは、R.H.A. (c) には不溶性の不純物が多く含有されていることに起因すると考えられる。

【結言】

- 1) 高濃度のNaOH水溶液でフライアッシュとR.H.A. (f) の混合原料を水熱処理することで、

コストを増加させることなく、短時間にフィリップサイトのみを合成できる。

今後の研究の見通し

研究助成期間中、主に水熱処理液である水酸化ナトリウム水溶液濃度の影響について検討を行った結果、水酸化ナトリウム水溶液濃度が増加するにしたがって、水熱合成に要する時間は短くなることがわかった。しかし、その反面、水酸化ナトリウム濃度が高い場合、副生物であるヒドロキシソーダライトの生成が生じやすくなるために、原料であるフライアッシュに多量のシリカ源を添加しなければ、フィリップサイトのみを合成することができないことがわかった。

この問題点の解決方法として、シリカ源にも廃棄物を使用することでコストの増加を防ぐことが可能と考える。即ち、純度が高く、溶解しやすいシリカ源として、粉殻焼却灰を使用すれば良いと考えられる。フライアッシュと粉殻焼却灰を原料として今回報告した方法で実験を行い、水熱処理時間を短縮できれば、コストの削

減に大きく寄与できると考えられる。

また、フライアッシュを原料とするフィリップサイトの合成法の問題として、生成フィリップサイトに未反応のフライアッシュが混入しているために、純粋フィリップサイトよりも性能が劣ることが挙げられる。これについても、若干の検討を行った。フィリップサイトを合成する途中の段階で固液分離プロセスを導入することで、フィリップサイト収率を増加させ、さらにほぼ純粋フィリップサイトを合成できる目処が立った来ている。

今後は、これらの知見を有機的に結びつけて、各種の焼却灰から低コストで純粋なゼオライトを合成できる手法を提案し、その技術を体系化できればと考えている。

本助成金による主な発表論文・著者名

- ・水熱合成法によるフライアッシュからのゼオライト合成に及ぼす水酸化ナトリウム濃度の影響 (Effects of NaOH Concentration on the Zeolite Synthesis from Fly Ash with Hydrothermal Treatment Method)
福井国博、西本孝司、滝口真弓、吉田英人
粉体工学会誌に投稿中

不均質粉末成形体の構成モデルを用いた焼結欠陥予測

Prediction of sintering defects by a constitutive model for heterogeneous powder compacts

01115

代表研究者 香川大学工学部助 教授 品 川 一 成 Kazunari Shinagawa

共同研究者 徳島県立工業技術センター専門研究員

平 島 康 Yasushi Hirashima

Effects of the sintering characteristics and the number of layers on cracking and warping of graded powder compacts were studied experimentally and the internal stress was analyzed theoretically with the finite element method to find the condition for crack formation. Many cracks were observed on the surface of the top ceramic layer when the number of layers was large. Although the direction of warping of the compacts depends on the sintering characteristics of the top layer, it does not influence crack formation. In this analysis, the tensile stress is found to be produced in the top layer as a consequence of constrained shrinkage and warpage in the multilayered compacts. Even when the mismatch stress due to the constrained shrinkage is small in the top layer, the tensile stress on the top surface does not decrease much, because the bending stress compensates it.

研究目的

近年の電気、電子機器産業の成長は目覚ましく、コンデンサー、抵抗器、センサーなど、電子部品の高性能化、軽薄短小化が進んできている。これには金属やセラミックスなどの積層構造における薄膜化や多層化の技術が重要な役割を果たしている。積層構造の作製では粉末とバインダーを混合したペーストを成膜あるいは積層させ、乾燥後、脱バインダー、焼成する方法が主に用いられている。

粉末成形体の焼成では一般に粉体の焼結、緻密化による収縮を伴う。通常の単一な粉末成形体の焼成では自由に収縮できるが、積層体の場合は基盤あるいは収縮の少ない他層によって薄膜層の焼結収縮が拘束されることになり、この

ような条件下では、しばしばクラックの発生が観察される。また、各層で熱膨張率が異なる場合は焼成後の冷却過程で熱応力が生じ、さらなるクラックの起点となることも考えられ、このような焼結欠陥は積層体製造上の問題となっている。

焼結欠陥は基本的に各層間の焼結収縮の差に起因すると言えるが、発生状況は焼成前のペーストにおける粉末粒子の大きさ、粒度分布、分散状態に強く影響されると考えられる。すなわち、粉末成形体の密度が不均一である場合、密な領域は焼結速度が大きくなり、疎な領域は小さくなるため、密な領域と疎な領域の間に応力が生じ、その結果、疎な領域のクラックの発生を助長することが考えられる。しかしながら、ペーストの設計は経験に頼っているのが現状で

ある。

本研究では積層粉末成形体の微細構造が焼結欠陥に及ぼす影響を調査し、理論化を行う。これによりクラック発生条件を明らかにし、積層粉末成形体の設計、製造プロセスの最適化を可能にすることを目的とする。

研究内容及び成果

概要

1. はじめに

積層材のクラック発生に及ぼす焼結特性と積層数の影響をまず実験的に調査し、次に焼結過程の有限要素法により内部応力を解析した。モデル材料として、ステンレス鋼とアルミナの混合粉末を基板層に、粒度の異なる3種類のアルミナ粉末を表面層に用いた。

2. 焼結実験

2.1 方法

ステンレス粉末〔日本アトマイズ加工(株)、SFR-SUS304L (6 μ m)〕とアルミナ粉末〔住友化学工業(株)・Al:AKP53 (0.25 μ m) ; A2: AKP30 (0.37 μ m) ; A3: AKP20 (0.57 μ m)〕をバインダー、分散剤とともにボールミルで混合し、積層材の構成粉末層を表1のように準備した。表2に示す組み合わせで積層させながら円盤状(直径40mm、各層厚約1mm)にプレス成形した後、196MPaでCIPした。その後真空炉で毎分5℃で昇温し、1350℃で2時間焼成した。昇温途中の状態を観察するため、1200℃で直ちに炉冷した試料も作製した。また、すべての粉末は単層として同条件で焼結し、焼結バ

Table 2 Crack formation in graded layers

	Components bottom.....top	Cracks on F6	
		1200℃	1350℃, 2h
L3	F4, F5, F6l	free	single
L5	F2, F3, F4, F5, F6l	many	many
N3	F4, F5, F6n	free	free
N5	F2, F3, F4, F5, F6n	many	many
M3	F4, F5, F6m	free	free
M5	F2, F3, F4, F5, F6m	many	many

ランスを調査するとともに構成モデルのパラメータ決定のデータとした。

2.2 結果

図1は各層の焼結挙動を示している。F6l層の収縮が最も大きく、積層材とした場合、最も悪い焼結バランスを与え、大きな内部応力を発生させる可能性があることがわかる。各積層材のクラック発生状況は表2に示してある。図2に示すように5層材表面のアルミナ層F6で多くのクラックが焼結の初期段階で発生した。3層材では見られなかった。図3に積層材のそりの様子を示す。そりの方向はF6層の組み合わせ

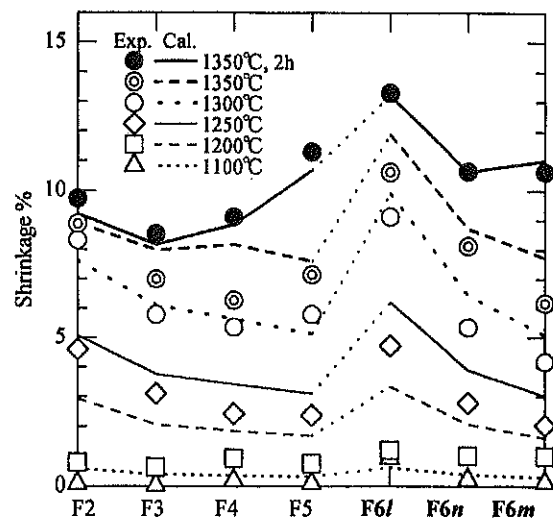


Fig. 1 Sintering balance of component layers

Table 1 Components for graded layers

Layer	F2	F3	F4	F5	F6l	F6n	F6m
Volume fraction of Alumina	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.0	1.0
Alumina powder	A1	A1	A1	A1	A1	A2	A3

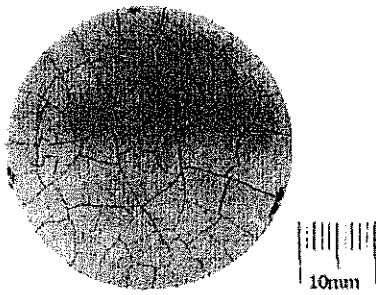


Fig. 2 Many cracks which appeared on F6I, the top layer of L5 (1250°C)



Fig. 3 Warpage in graded layers at 1200°C

せと積層数に依存して変化したが、クラック発生状況には影響しなかった。

3. 有限要素解析

3.1 構成モデル

F2-F5層に用いた混合粉末の構成式およびF6層に対して用いた不均質セラミックスの構成式を統一モデルとして以下に示す。

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{1}{2\eta_{ABC}} \frac{1}{\rho^{2n-1}} \left\{ \sigma'_{ij} + \delta_{ij} \frac{2}{9f^2} (\sigma_m + \sigma_{SABC}) \right\} \quad (1)$$

$$f = 1/(2.5\sqrt{1-\rho}), n=2.5, \rho = V_A\rho_A + V_B\rho_B + V_C\rho_C$$

$$\eta_{ABC} = \frac{6.25}{3} \frac{1-\rho}{\rho^4} \frac{V_B F_{AC} + (V_A + V_C) F_B}{F_B F_{AC}},$$

$$\sigma_{SABC} = V_B \sigma_{SB} + \frac{V_A F_A}{F_{AC}} \sigma_{SA} + \frac{V_C F_C}{F_{AC}} \sigma_{SC}$$

$$F_{AC} = \frac{V_A F_A + V_C F_C}{V_A + V_C}, F_I = \frac{6.25}{3} \frac{1}{\eta_I} \frac{1-\rho_I}{\rho_I^4}$$

$$\eta_I = c_1 T \cdot \exp \frac{c_2}{T} \cdot d^3, \quad d = \frac{c_3}{T d^3} \exp \frac{c_4}{T}$$

$$\sigma_{SI} = \frac{2\gamma}{K_I R} \rho_I^N \left\{ \frac{\rho_I (1-\rho_0)}{\rho_0 (1-\rho_I)} \right\}^{1/3}, N=6, \rho_0=0.6$$

ここで、 $\dot{\epsilon}_{ij}$ ($i, j = x, y, z$) はひずみ速度、 η は粘性係数、 ρ は相対密度、 σ'_{ij} は偏差応力、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタ、 σ_m は静水圧応力、 σ_s は焼結応力、 d は結晶粒径である。添え字A,

B, CまたはI ($=A, B, C$) は粉末成形体の不均質組織における領域を示してある。すなわち、AとBはアルミナ粉末の密と疎の領域をそれぞれ表し、CはF6における大気孔またはF2-F5におけるステンレス鋼粉末領域を表す。 V_I は各領域の体積率、 K_I は初期気孔径の大きさを表すパラメータである。その他の材料定数とこれらのパラメータの値は文献および焼成実験データを基に決定した。構成モデルによる収縮挙動の計算結果は図1に示してある。

3.2 解析結果及び考察

図4に1100°Cにおける円盤状試料の中心軸に沿った半径方向応力分布を示す。5層材ではF6層表面に引張応力が発生していることがわかる。3層材では基板層が薄い分だけ拘束が弱まり、5層材と比べて引張応力の値が小さくなっている。これが実験において5層材のみクラックが発生した理由と考えられる。一方、積層材L5に比べ、N5、M5の表面層の焼結バランスは良いにもかかわらず、表面の引張応力はそれほど低減していない。これは試料が下側にそりることにより上表面に引張の曲げ応力が発生していることに起因する。すなわち、N5、M5

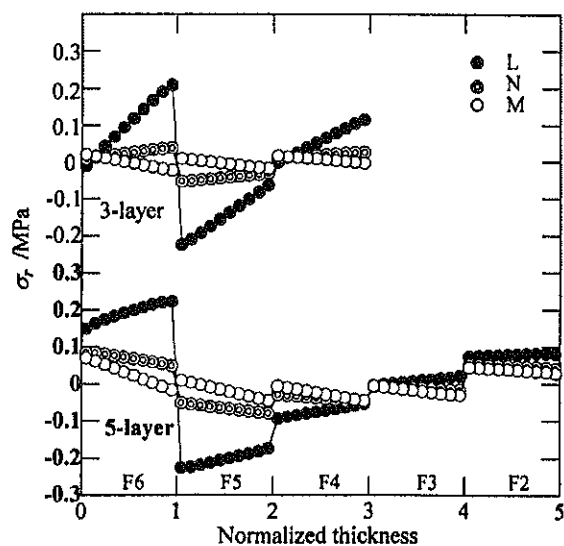


Fig. 4 Stress distributions along center axis of powder compacts at 1100°C

では表面層の収縮率が小さくなった分、ミスマッチ応力は低減したが、それを補うように曲げ応力が発生し、内部応力の全体としては変化が少なかったということになる。実験においてF6層の組み合わせと積層数に依存してその方向が変化したが、クラック発生状況が変わらなかったのはこのためと考えられる。

4. まとめ

不均質セラミック粉末成形体の焼結特性を構成式で表し、これを用いて積層粉末成形体の内部応力の解析を行った。これより積層数が多いと表面に引張の内部応力が発生することがわかった。また、内部応力は各層の焼結特性の差異によるミスマッチ応力だけでなく、変形による曲げ応力の寄与も大きいので、材料設計にはその点も考慮することが重要であることがわかった。

今後の研究の見通し

本研究により粉末成形体の焼結特性を考慮して積層材の内部応力を予測する基礎的な手法は開発できた。今後は積層構造、焼結特性を制御し、内部応力を低減する方法をシミュレートし、さらに焼結実験による実証を踏まえて本手法の有効性を確認していく必要がある。また、現段階では定量的な予測はできなかったが、クラック発生の応力条件等も本解析を用いて検討可能であるため、今後の研究課題である。今回のモデル材料だけでなく、広く種々の材料に適用するには焼結特性のデータベース化も重要であり、もう一つの課題である。

本助成金による主な発表論文・著者名

- ・焼結クラックを生じる傾斜機能材料の内部応力解析・品川一成，平島康
平14秋粉体粉末冶金協会講演概要集，(2002)，99.

水系噴霧乾燥法によるシルクマイクロスフェアの開発 Preparation of Silk Microspheres by Spray-drying of an Aqueous System

01116

徳島大学薬学部 助教授 日 野 知 証 Tomoaki Hino

Scoured silk fiber was dissolved in a solution of calcium chloride in water and ethanol. After dialysis against purified water, theophylline as model drug was added to the solution. Silk microspheres prepared after spray-drying were round but somewhat wrinkled; their diameter was $5\mu\text{m}$ (approx.). According to powder X-ray diffractometry, and FTIR and Raman spectroscopy, fibroin and theophylline were amorphous in the microsphere. The microspheres formed gels immediately after soaking in purified water and in Japanese Pharmacopoeia XIV solutions 1 (pH 1.2) and 2 (pH 6.8); the gels dissolved slightly in these aqueous media. In this way we have developed a new drug carrier for sustained release without the use of poisonous organic solvents or glutaraldehyde.

研究目的

精練によりセリシンを除去した絹糸は、タンパク質の一種であるフィブロインから構成されている。精練絹糸は免疫原性が低く血栓を作りにくい、かつて手術時の縫合糸に利用されていた。また、絹糸は化学繊維に比べて水に弱い、この性質は絹フィブロインを使ってドラッグキャリアーを調製し、顆粒剤やインプラント等にすれば、優れた生体内分解性が期待できることを示唆する。さらに、絹は化学繊維に比べて染色が容易であり、そのことは種々の薬物を絹フィブロインに吸着できることを意味する。

フィブロインは分子量約40万のタンパク質で、 $-G(\text{グリシン})-A(\text{アラニン})-G-A-G-A-$ なるユニット(Aは一部セリンに置換されることもある)が反平行 β シート構造を形成している結晶性部分とその他のアミノ酸残基を含

む非結晶性部分から成り立っている。

現在種々の素材を用いてマイクロカプセルを調製し、これを医薬品の担体に応用しようとする研究が行われているが、その基剤の殆んどが合成高分子であり、またこれらのマイクロカプセル調製時に有機溶媒やグルタルアルデヒド等の架橋剤が使用されている。しかし、その有機溶媒や架橋剤が製品中に残留することは、製剤としての実用上好ましくない。

この問題を解決するために本研究では、塩化カルシウム水溶液とエタノールの混液に精練絹糸を溶解後、これを精製水で透析することによりカルシウムを除去し、フィブロイン水溶液を調製した。調製した水溶液をそのまま或いはこれに薬物(テオフィリン)を加えて噴霧乾燥することにより、直径数マイクロメートルから成る微小球体(シルクマイクロスフェア)の調製を行った。なお、薬物封入シルクマイクロスフェアは顆粒剤あるいはインプラントとしての利

用を目ざし、薬物非封入シルクマイクロスフェアは賦形剤としての利用を目ざしたものである。

また、シルクマイクロスフェア調製によるシルクフィブロインの2次構造変化についても検討した。

研究内容及び成果

【概要】

精練絹糸を塩化カルシウム水溶液/エタノール混液に加温下溶解後、精製水で透析してエタノール及び塩化カルシウムを除去した。この溶液をそのまま、或いはテオフィリンを添加し、噴霧乾燥することで微粒子を調製した。走査型電子顕微鏡観察の結果、この微粒子は直径約5 μm の球形粒子であることがわかった（以後、これをシルクマイクロスフェアと称する）。水中にシルクマイクロスフェアを加えたところ、水面にゲルを形成した。本法により、生体に有害な溶媒やグルタルアルデヒドを使用することなく、直径数マイクロメートルの微小球体であるシルクマイクロスフェアを調製することができ、新規な徐放性基剤としての可能性が示唆された。次に、精練絹糸及びシルクマイクロスフェア中のフィブロインの2次構造を粉末X線回折、FT-IRおよびFT-ラマンで調べた。粉末X線回折実験より、精練絹糸は結晶部分と非晶質部分から構成されているが、シルクマイクロスフェアは非晶質であることがわかった。FT-IRのアミドI、アミドII及びN-H伸縮バンドより、フィブロインは絹糸中では反平行 β -シート構造であるが、シルクマイクロスフェア中では不規則構造であることがわかった。このフィブロインの2次構造変化は、FT-ラマンのアミドI及びアミドIIIのバンドのシフトでも確認された。

1. 緒 言

絹はカサン *Bombix mori* (Bombycidae) の繭から得られる天然繊維で、2本のフィブロイン（タンパク質の一種）繊維がその周囲をセリシン（タンパク質の一種）の鞘で覆われた構造を成している。精練によりセリシンを除去した絹糸は、フィブロインから構成されている。精練絹糸は免疫原性が低く血栓を作りにくいため、かつて手術時の縫合糸に利用されていた。また、絹糸は化学繊維に比べて水に弱い、この性質は絹フィブロインを使ってドラッグキャリアーを調製し、顆粒剤やインプラント等にすれば、優れた生体内分解性が期待できることを示唆する。さらに、絹は化学繊維に比べて染色が容易であり、そのことは種々の薬物を絹フィブロインに吸着できることを意味する。

アルブミン、エチルセルロース、キトサン、ポリ乳酸-グリコール酸共重合体等、種々の素材を用いてマイクロカプセルを調製し、これを医薬品の担体に応用しようとする研究が行われているが、その基剤の殆んどが合成高分子であり、またこれらのマイクロカプセル調製時に有機溶媒やグルタルアルデヒド等の架橋剤が使用されている。しかし、その有機溶媒や架橋剤が製品中に残留することは、製剤としての実用上好ましくない。

この問題を解決するために本研究では、精練絹糸を用いて水系（微量のエタノールを含有）の噴霧乾燥操作により、直径数マイクロメートルから成る微小球体（シルクマイクロスフェア）の調製を行った。

また、シルクマイクロスフェア調製によるシルクフィブロインの2次構造変化についても検討した。

2. 実 験

2.1 試料

精練絹糸は、セイシン企業から恵与されたも

のを使用した。他の試料はすべて試薬特級を用いた。モデル薬物としてテオフィリンを使用した。

2.2 シルクマイクロスフェアの調製

精練絹糸25 gを60 w/v% 塩化カルシウム水溶液(325ml)/エタノール(175ml)混液に60℃、2時間加温して溶解後、精製水で透析してエタノール及び塩化カルシウムを除去した。この溶液をそのまま、或いはテオフィリン2.5 gを添加し、噴霧乾燥を行うことでシルクマイクロスフェアを調製した。噴霧乾燥操作は以下の通りである。使用機種；GB-21(ヤマト)、送液速度；12 mg/min、噴霧圧；3 kgf/cm²、送風温度；120℃。

2.3 シルクマイクロスフェアの物理化学的性質の評価

精練絹糸、テオフィリン原末及びシルクマイクロスフェアにつき、S-430(日立)による走査型電子顕微鏡観察及びAU-501(東芝)による粉末X線回折実験(走査速度；1°/min、電流；16 mA、電圧；30 kV)を行った。

また、精練絹糸及びシルクマイクロスフェア中のフィブロインの2次構造をFT-IR(臭化カリウム錠、直径；3 mm、東芝420型、積算回数；100)およびFT-ラマン(日本電子NRS-2100、アルゴン・レーザー波長；514.54nm、顕微鏡倍率；20、レーザー出力；150mW、積算回数；2)で調べた。なお、FT-ラマン実験では、試料から発生する蛍光を消光するためにスペクトル測定直前に、試料を1.5時間露光した。

2.4 シルクマイクロスフェアの水溶液中への分散性

シルクマイクロスフェアの水溶液中への分散

性を、日本薬局方第14改正溶出試験法第2法(パドル法)にて評価した。シルクマイクロスフェア 500mgを37℃の溶出液 900ml 中に入れ、パドルを50rpmで攪拌した。溶出液には日本薬局方第1液(pH 1.2)及び第2液(pH 6.8)を用いた。

3. 結果と考察

3.1 シルクマイクロスフェアの物性

精練絹糸、テオフィリン原末及びシルクマイクロスフェアの走査型電子顕微鏡写真を図1に示す。絹糸は撚れた繊維(図1(A))で、その表面は滑らか(図1(B))でセリシンが除去されていることがわかる。テオフィリンは結晶性粉末(図1(C))である。テオフィリンの有無に関わらずシルクマイクロスフェアは僅かな凹凸を含むものの球形粒子(直径；約5 μ m、図1(D)及び(E))で、マイクロスフェア表面にはテオフィリン結晶やフィブロイン繊維は観察されなかった。

精練絹糸、テオフィリン原末及びシルクマイクロスフェアの粉末X線回折図を図2に示す。絹糸では $2\theta = 19.8^\circ$ に緩やかなピークが観察された(図2(a))。

テオフィリン原末は結晶性の粉末であった(図2(b))が、これをシルクマイクロスフェアに封入すると非晶質になった(図2(c))。フィブロインはシルクマイクロスフェア中では、テオフィリンの有無に関わらず不規則構造を採っていることが観察された(図2(c)及び(d))。

精練絹糸のX線回折図に於て $2\theta = 19.8^\circ$ にピークが観察された理由については、以下のように考えられる。すなわち、Braggの反射条件の式(式(1))を用いて、この回折角に対応する周期構造間の距離(d)を算出すると4.5 Åであった。

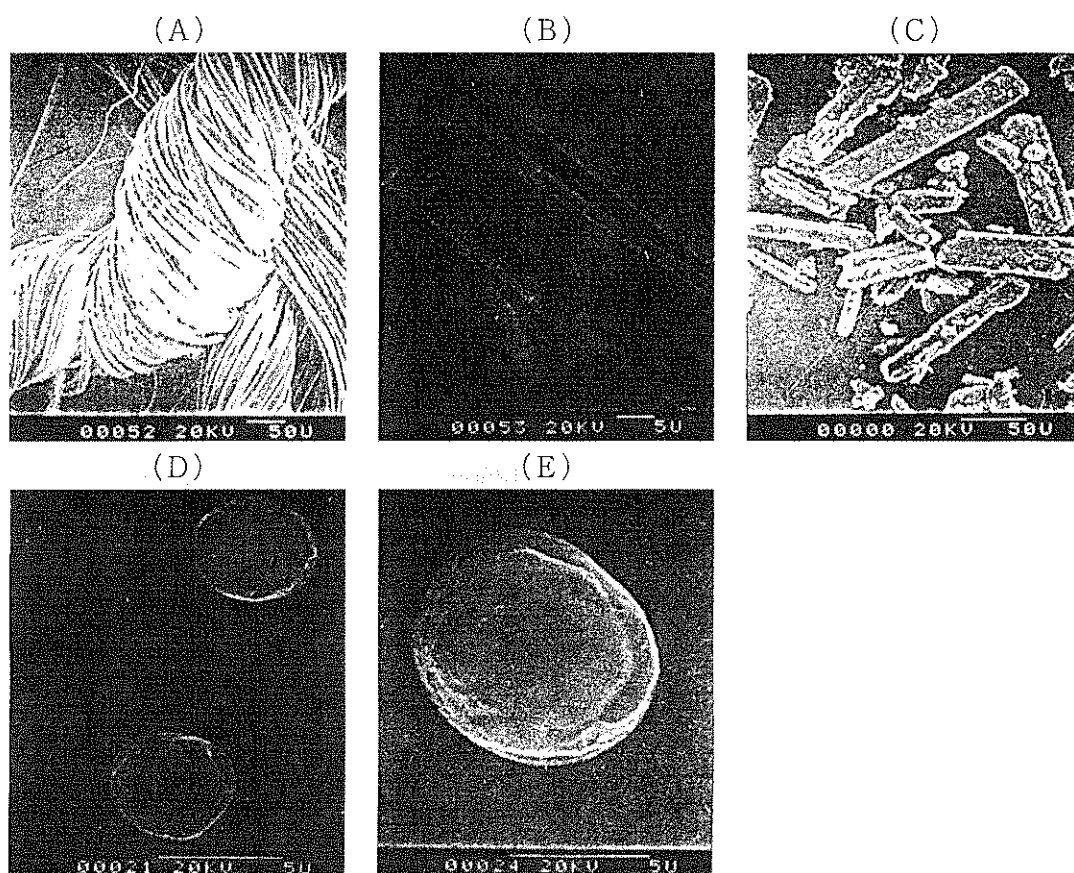


図1 SEM photographs of silk fiber, theophylline and silk microspheres. (A) and (B); Scoured silk fiber, (C); Original powder of theophylline, (D); Silk microspheres prepared with theophylline, (E); Silk microspheres prepared without theophylline. The scale bars represent $50\mu\text{m}$ in (A) and (C) and $5\mu\text{m}$ in (B), (D) and (E).

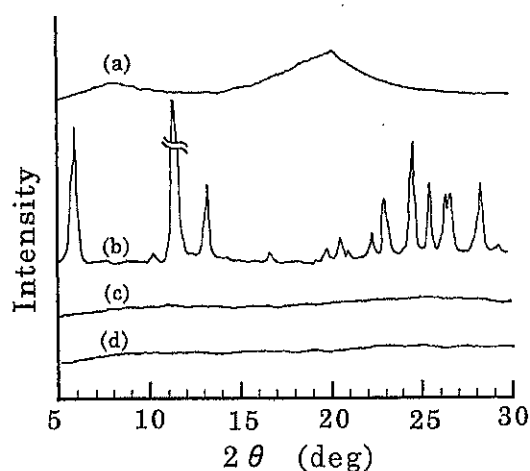


図2 X-ray diffraction patterns of silk fiber, theophylline, and silk microspheres. (a); Scoured silk fiber, (b); Theophylline original powder, (c); Silk microspheres prepared with theophylline, (d); Silk microspheres prepared without theophylline.

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

ここに、 n は反射の次数で、 $n=1$ 、 λ は Cu $K\alpha$ 線の波長 ($1.542 \text{ \AA}$)、 θ は入射角である。

絹フィブロインは分子量約40万のタンパク質で、 $\cdots$ グリシン-アラニン-グリシン-アラニン-グリシン-アラニン $\cdots$ なるユニット (Aは一部セリンに置換されることもある) が反平行 β -シート構造を形成している結晶性部分とその他のアミノ酸残基を含む非結晶性部分から成り立っている。 β -シート構造の片面にはグリシンが並び、多面にはアラニンが並んでいる。このグリシンの面が隣接する別の β -シートのグリシンの面と $3.5 \text{ \AA}$ の間隔で水素結合し、その裏面のアラニンの面では隣接する他の β -シートのアラニンの面と $5.7 \text{ \AA}$ の間隔で水素

結合している。精練絹糸の粉末X線回折図に於けるなだらかなピークの $2\theta = 19.8^\circ$ に対応する周期構造間の距離の $4.5\text{ \AA}$ は、 $3.5\text{ \AA}$ と $5.7\text{ \AA}$ との相加平均に等しく、 β -シート間の平均的な距離と考えられる。

この β -シート構造は塩化カルシウム水溶液・エタノール混液中に加温下溶解することにより不規則構造となり、これを噴霧乾燥してシルクマイクロスフェアを調製しても β -シートに戻らず不規則構造のままであった。

3.2 シルクマイクロスフェアの調製による絹フィブロインの2次構造変化

精練絹糸及びシルクマイクロスフェアのFT-IRスペクトルを図3に示す。精練絹糸では 1532 , 1630 及び 3290 cm^{-1} にピークが認められるが(図3(a))、それらのピークはシルクマイクロスフェアに於てはそれぞれ 1542 , 1655 及び 3376 cm^{-1} にシフトした(図3(b))。これらのピークはそれぞれアミドII、アミドI及びN-H伸縮バンドである。絹フィブロインは絹糸では β -シート構造を採るが、シルクマイクロスフェア中では不規則構造になることがFT-IRスペクトルからも確認された。

精練絹糸、絹糸を塩化カルシウム水溶液・エ

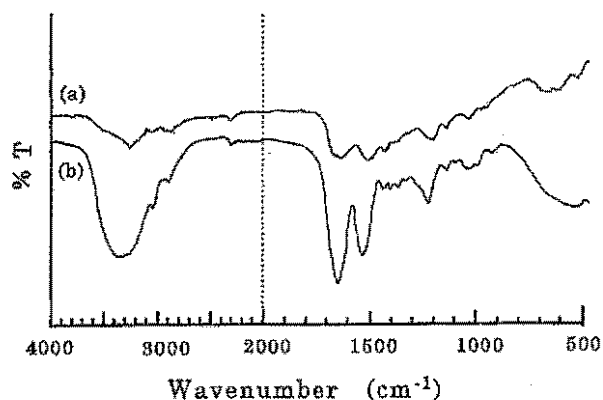


図3 FT-IR spectra of silk fiber and silk microspheres.

(a); Scoured silk fiber, (b); Silk microspheres prepared without theophylline.

タノール混液に溶解した溶液、その溶液を精製水で透析後の溶液及びシルクマイクロスフェアのFT-ラマンスペクトルを図4に示す。フィブロインのアミドIバンドは、絹糸では 1666 cm^{-1} に観測されたが、絹溶液、透析後の溶液及びシルクマイクロスフェアでは 1660 cm^{-1} に観測された。アミドIIIバンドは、絹糸では 1228 cm^{-1} に観測されたが、絹溶液及びシルクマイクロスフェアでは 1251 cm^{-1} に、透析後の溶液では 1250 cm^{-1} に観測された。Careyによると、アミドIのラマンのバンドは、 β -シートでは $1665 - 1680\text{ cm}^{-1}$ 、不規則構造では $1660 - 1670\text{ cm}^{-1}$ に現れる。また、アミドIIIバンドは β -シートでは $1230 - 1240\text{ cm}^{-1}$ に、不規則構造では $1240 - 1260\text{ cm}^{-1}$ に現れることが示されている。これらの点より、フィブロインは絹糸中では β -シート構造を有するが、その塩化カルシウム水溶液・エタノール混液中の溶液や、その溶液を透析した溶液及びシルクマイクロスフェア中では不規則構造を有することがわかった。

絹フィブロイン分子は原糸や精練糸中では反平行 β -シート構造を採り、水に殆んど溶けな

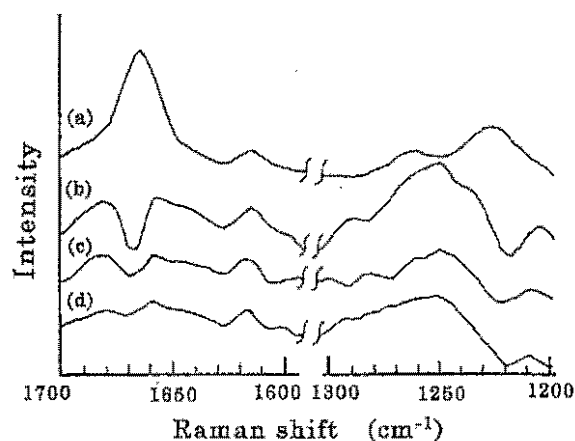


図4 Raman spectra of the scoured silk fiber, silk solution, dialyzed silk solution, and silk microspheres.

(a); Scoured silk fiber, (b); Silk dissolved in a calcium chloride aqueous-ethanol solution, (c); Dialyzed silk solution, (d); Silk microspheres prepared without theophylline.

い。絹は銅-アンモニア水溶液や有機酸（ギ酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸等）、中性塩（臭化リチウム、チオシアン化リチウム、塩化カルシウム等）の濃厚水溶液に溶解する。フィブロインは銅-アンモニア水溶液や有機酸に溶解させると分解することが報告されている。そこで、本研究では塩化カルシウム水溶液・エタノール混液を溶媒として選択した。この溶媒がフィブロインを溶解する機構としては、カルシウムイオンが β -シート同士を固定させている水素結合を開裂し、エタノールがフィブロインの疎水性部分に侵入してフィブロインを親水化するためと考えられる。この溶解により、フィブロインはコンフォメーション変化を生じ、不規則構造に変化する。この不規則構造は、溶媒中のカルシウムイオンやエタノールの透析や噴霧乾燥処理を行っても α -ヘリックスや β -シートに変化することはなかった。

フィブロインは50℃以上で溶液を乾燥すると β -シートに変化することが報告されているが、本研究では不規則構造のままであった。これはおそらく噴霧乾燥という非常に早い液滴の乾燥処理によりフィブロインのコンフォメーション変化すなわち結晶化が生じなかったためと考えられる。

3.3 シルクマイクロスフェアの水溶液中への分散性

シルクマイクロスフェアの日本薬局方第1液（pH 1.2）及び第2液（pH 6.8）中への分散性を調べたところ、マイクロスフェアは液中で膨潤・融合して水面にゲルを形成し、殆んど溶けなかった。

4. 結 言

生体に有害な溶媒やグルタルアルデヒドを使用することなく、直径数マイクロメートルの微

小球体であるシルクマイクロスフェアを調製することができた。粉末X線回折より、精練絹糸は結晶部分と非晶質部分から構成されているが、シルクマイクロスフェアは非晶質であることがわかった。FT-IR及びFT-ラマンスペクトルより、フィブロインは絹糸中では反平行 β -構造であるが、シルクマイクロスフェア中では不規則構造であることがわかった。水中にシルクマイクロスフェアを加えたところ、水面にゲルを形成した。本研究により調製したシルクマイクロスフェアは新規な徐放性のドラッグキャリアとしての可能性が期待できる。

今後の研究の見通し

本研究により、噴霧乾燥操作でシルクマイクロスフェアが得られることがわかったので、薬物封入シルクマイクロスフェアの溶出試験を行い、薬物放出機構の解明を行う。また、薬物非封入シルクマイクロスフェアに薬物を加えて錠剤を調製し、その錠剤からの薬物放出についても検討する。なお、これらのシルクマイクロスフェアの調製時に架橋剤を加え、その影響についても検討を行なうとともに、凍結乾燥操作によっても同様のシルク微粒子を調製し、製法による違いも検討する。

さらに、噴霧乾燥あるいは凍結乾燥により得られた絹フィブロインの医薬品封入微粒子を水和させることにより、医薬品封入ヒドロゲルも調製する。

上述の一連の *in vitro* 実験により、薬物封入シルクマイクロスフェアの顆粒剤及びインプラントとしての、また、薬物非封入シルクマイクロスフェアの賦形剤としての実用化の可能性を探り、さらにはシルク・ヒドロゲルの咀嚼製剤としての可能性についても検討する。

発表論文

現在投稿準備中

学会発表

日野知証, 谷本政雄, 岡本真紀子, 中井敦, 嶋林三郎:
エタノール／水系の噴霧乾燥法によるシルクマイクロ
スフェアの調製、日本薬学会第121年会（千葉）講演要
旨集 4 76 (2002).

日野知証, 谷本政雄, 嶋林三郎: 噴霧乾燥法によるシ
ルクマイクロスフェアの調製とその物性の評価、日本
薬学会第122年会（長崎）講演要旨集 4 95 (2003).

マグネシウム／ガラス廃材を用いたリサイクル技術

Solid-state recycling process in employing magnesium
and glass wastes

01118

代表研究者 東京大学先端科学技術研究センター

特任助教授 近 藤 勝 義 Katsuyoshi Kondoh

Solid-state recycling process to fabricate high-performance magnesium composite alloys has been established via cyclically repeated plastic working (RPW) to synthesize Mg_2Si dispersoids, in employing wastes of magnesium alloys and silicon wafers or glasses. RPW process is effective on the ignition synthesis of Mg_2Si from the elemental magnesium alloys and silicon powder mixture at lower temperature, close to 400K. Magnesium composite alloys reinforced Mg_2Si particles show remarkably high mechanical properties, such as tensile strength, hardness and Young's modulus, compared to the conventional magnesium alloys. In using glass wastes, Mg_2Si and MgO compounds are in-situ formed via deoxidization of SiO_2 by Mg , and also increase the mechanical properties of magnesium composites. It was clarified the solid-state recycling process could be applied to fabricate advanced magnesium composites by using some wasted materials including non-metallic ones.

研究目的

物質循環リサイクルプロセスを構築する際の重要課題である、エネルギー消費や大気汚染物質 (CO_2 , NO_x / SO_x) の削減等の環境負荷低減策を考える場合、その製品の使用時と製造過程の両者における影響を検討する必要がある。例えば、自動車や車両では走行時のエネルギー消費が支配的であるために軽量化技術は有効な手段であり、一方の製造過程に関しては素材を問わずリサイクル時の再溶解工程を経由する場合に顕著なエネルギー消費および大気汚染物質を伴う。当然ながら廃材の再資源化による環境負荷削減へのプラス寄与はいうまでもない。こうした社会的背景のもと、顕著な軽量化効果を有する反面、再溶解時のエネルギー消費が大きいなどの理由で用途に制約がある軽金属、特にマ

グネシウム合金に着目し、その廃材を溶解せずに固体状態でリサイクル加工する技術の研究開発が急務である。一方、環境負荷問題はガラスや樹脂など他の素材分野においても共通しており、例えば、ガラス瓶は回収・洗浄して再利用する他に、ガラス屑にして再溶解の後に容器にリサイクルする方法があるが、この場合も1600℃付近での再溶解過程での高いエネルギー消費と大気汚染物質を伴うために環境への負荷低減策の実施が重要課題となっている。

以上のような背景のもと、本研究ではマグネシウムとガラスのそれぞれの廃材を用いて環境低負荷型リサイクルプロセスを構築すると同時に、本プロセスによるマグネシウム合金の高機能化・高性能化を実現して用途拡大を狙う。具体的な研究構想として次の3項目を検討している。

- ① 油圧プレスを用いた常温高速押出／圧縮工程からなる反復的塑性加工によってマグネシウムとガラスのそれぞれの廃材からナノスケール超微細構造体を作製。
- ② 続いて低温真空熱処理による固相反応合成を利用してマグネシウム基複合材料（超微細 Mg_2Si 粒子分散）を創製。
- ③ また本固相リサイクルプロセスでのエネルギー消費量のインプロセス計測技術を確立し、現行再溶解リサイクル工程との比較を行なう。
また本研究計画が提案する物質循環リサイクルプロセスに関しては、
 - ① 反復的な塑性加工による組織微細化は投入する廃材の形態に制約がない、いわゆるモルフォロジーフリー・固相リサイクルプロセスである。
 - ② 従来の溶解工程のように熱エネルギーに頼るのではなく、塑性加工による機械エネルギーを利用するためにエネルギー変換効率に優れる。
 - ③ ナノ構造化した微細組織を実現することで反応合成に要するエネルギーを削減できる。といった特徴を有することから、本プロセスでは廃材を直接入力してナノスケールの微細組織構造を有したバルク固化体を出力することが可能であり、回生材料の再資源化に基づくマグネシウム合金の高機能化プロセスという1つの新しい工学プロセスとなり得るという点で本研究を遂行する意義があると考えられる。

研究内容及び成果

1. 緒言

地球環境問題への関心が高まる中、環境負荷が小さい素原料の利用や製品・システムの設

計、さらには有限資源の効率的な循環システムの確立に向けた革新的な材料プロセッシング技術の構築が急務である。特に近年、深刻化する地球温暖化現象に関して。経済産業省の報告（2002年1月）によると温室効果ガスである二酸化炭素（ CO_2 ）温暖化ガスの8割を占めるの2000年度排出量が1990年度比で10%増となり、京都議定書に記載の「2008－2012年の日本での温暖化ガス排出量を1990年度比で6%削減」といった目標達成に対して一段と厳しい状況にある¹⁾。 CO_2 ガスの多くは自動車を主とする輸送機器からの排出であり、車体重量の軽量化による排出量削減効果は既に認められており、例えば、アルミニウムやマグネシウムなどの低比重材料（軽合金）の適用は CO_2 ガス排出量削減に直結する有効な手段である。

一方、金属材料に限らず、製品・部材を世の中に創出する場合には、その製造および使用過程、そして再利用あるいは廃棄といった物質循環過程における大気汚染物質の排出抑制も視野に入れた材料・製品設計を行なう必要があり、今後は消費者のみならず製造側での責務が厳しく問われることになる。

本研究はこのような社会的背景に立脚し、回生材料（廃材）から高機能・高品質な軽合金部材を創製するリサイクルプロセスの構築を目的とする。具体的には

- ① 回生材料の投入形態に影響を受けない（モルフォロジーフリー）
- ② 再溶解工程を経由せずに直接、回生材料を素形化する低エネルギー消費型である
- ③ CO_2 や NO_x / SO_x などの大気汚染物質の排出量を削減する
- ④ 廃材中の不純物・介在物を有効利用した品質向上設計により成分調整工程を省略する、といった特徴を有する環境調和型リサイクル技術の開発を行う。

これまでにアルミニウムやマグネシウム系回生材料を対象に、これらの直接固相リサイクルを実現するための要素技術となるBMA (Bulk Mechanical Alloying) 法によるインプロセス組織微細化を実証した^{2,3)}。また従来の粉末冶金プロセス製品との比較を行うため、直接粉末鍛造法により固化したBMA素材の特性評価を行うと共に、固相リサイクル過程でのエネルギー消費の更なる低減に向けた新しい高速BMAプロセスを提案し、Al-Si系回生材料において実証した⁴⁾。

そこで、これまでの研究成果に基づいて本研究では、軽合金の中で最も大きな軽量化効果が期待できるマグネシウム (Mg) に着目し、反復式塑性加工法による微細粒化・複合化技術と新たに開発したマグネシウム化合物の低温固相合成法との融合によってマグネシウム合金の高機能化を実現すると共に、安価廃材の再利用による新しい材料設計指針を明確にした。またこのプロセスを利用して廃材の有力な候補の一つである廃ガラスを用いたマグネシウム基複合材料の作製を行い、リサイクル技術としての実用化の可能性を検討した。

2. BMAによる微細Mg₂Si固相合成プロセスとその応用

本研究では、マグネシウム化合物との複合化によるMg合金の性能付与を目指し、固相リサイクル過程でのMg合金のインプロセス高機能化技術の開発を行う。具体的には、固相リサイクル過程で後述するようなマグネシウム化合物Mg₂Xをin-situ合成し、その分散強化によるMg基複合材料機構の積極的な活用を行う。

平衡状態図⁵⁾に示されるように、マグネシウム(Mg)は炭素(C)を除く第IVB族元素(X=Si, Ge, Sn, Pb)とMg₂Xといったマグネシウム化合物を形成し、いずれの化合物もMgに比べ

て高融点を有する。言い換えると、Mgとの複合化によりマトリックス中に粒子として分散することでMg合金の高強度化に寄与するものと考ええる。なかでもSiを利用することで生成物の比重が1.999/cm³と最も小さいMg₂Siの分散はMg合金の特徴である軽量化効果を十分に活かした材料設計を可能とする。またMgの高還元能を利用することでシリカ或いはガラスの主成分であるSiO₂を用いた場合であっても、Mg₂Siを生成することができる。後述するように、本研究成果の応用例となる、ガラス廃材とマグネシウムとの組合せによる新しいマグネシウム基複合材料の創製においても、本固相合成プロセスの構築は重要な基盤研究として位置付けられる。しかしながら、Mg素原料表面に存在する酸化物(主にMgO)によってMgとSiとの直接反応が阻害されるためにMg₂Siの固相合成は容易ではなく、これまではSi粉末骨格内へのMg溶湯の浸透によるMg/Si間でのMg₂Si液相合成法について検討されていた。そこで、本研究グループではMg₂Siの固相合成プロセスの構築を目指し、先ず、Mg/Si混合体の圧粉成形過程において、塑性加工によるMg表面酸化膜の破壊とその後の熱処理によるMg₂Siの合成挙動を熱分析により解明し、次いで既に確立した固相微細粒化リサイクルプロセスであるBMA法を用いて微細化Si粒子とMg間での固相反応合成の低温化現象について検討した。

2.1 Mg₂Si合成挙動に及ぼす塑性加工条件の影響

MgとSiの混合素材を圧粉成形する過程においてMg素材の塑性変形を利用し、その表面酸化膜を機械的に分断・破壊して形成される活性なMg新生面とSi粒子との間における固相反応挙動を解明すべく、熱分析およびX線回折(XRD)による構造解析を行った。

原料粉末として純Mg粉末（純度；99.9%，平均粒子径； $111\mu\text{m}$ ）とSi粉末（純度；99.9%，平均粒子径； $110\mu\text{m}$ ）を準備し、両者をMg:Si=2:1at%の組成比で混合した後、常温にて面圧100、300、600MPaの3条件下で圧粉成形した。得られた圧粉体試料についてArガス雰囲気中で示差熱量分析（DSC）を行った（試料重量；5mg。昇温速度；0.33k/s）。Fig.1にDSC測定結果を示す。いずれのDSC曲線も発熱挙動を伴った後に923K付近に吸熱挙動を呈している。また発熱ピーク温度は成形圧力の増加と共に低温側に移行している。

ここで、発熱ピーク温度付近で真空熱処理した圧粉体試料についてXRDによる構造解析を行ったところ、出発原料であるMgとSiの回折ピークに加えて Mg_2Si のピークが検出された。この結果より750～890K付近での発熱挙動は

Mg/Si間での反応による Mg_2Si 合成によると考えられ、Mg融点以下の固相温度域で Mg_2Si の合成が可能であることが明らかとなった。なお、923Kでの吸熱現象は Mg_2Si の合成に寄与しなかった未反応Mgの液相出現による潜熱の影響と考えられ、言い換えるといずれの試料においても固相反応のみでは Mg_2Si は完全に合成されず、一部の液相反応を伴うものと考えられる。

Fig.2に成形体試料の走査型電子顕微鏡（SEM）観察結果を示す。成形圧力の増加に伴い、硬質なSi粉末片は比較的軟質なMg粉末側に機械的により埋め込んだ状態となり、それによってMg粉末自身が大きく塑性変形していることがわかる。

つまり、Mg/Si混合粉体を圧粉成形する過程でMg粉末表面の酸化皮膜を機械的に分断・破壊でき、露出したMg新生面とSi粒子が接触した状態で加熱することにより両者間での固相反応が進行したものと考えられる。また成形圧力の増加によって発熱（反応合成）開始温度がより低温側に移行したが、これは成形体の相対密度の増加によりMg/Si粉末間の接触領域（反応面積）が増大したことによると考えられる。

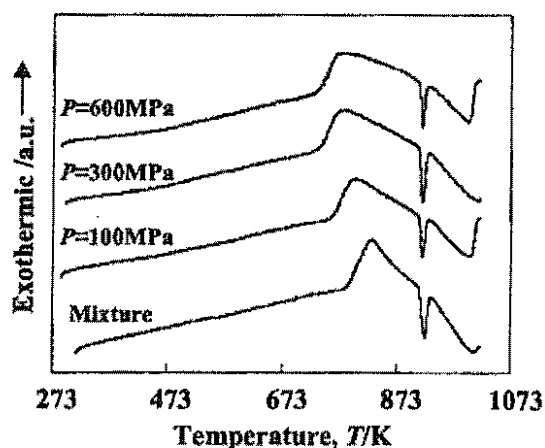


Fig.1 Effect of compacting pressure on thermal behavior in DSC thermograms of Mg-33.33mol% Si green compact.

2.2 BMAによる Mg_2Si 完全固相合成

BMAプロセスは繰返し塑性変形（圧縮・押出工程）を基調とした反復的強制歪付与加工であり、これにより各軽合金の組織構造の微細・複合化や合金化が進行することは既に報告⁴⁾



Fig.2 SEM observation on Mg-33.33mol%Si green compact consolidated at 100MPa (a), 300MPa (b) and 600MPa (c).

している。この手法によれば、Mg/Si混合粉体のBMA過程でMg素材の表面酸化膜を容易に分断・破壊でき、しかもMgとSiと機械的密着状況を向上できると考える。実験結果の一例として、長さ2～5mmの純MgチップとSi粉末（平均粒子径； $38\mu\text{m}$ ）をMg:Si=2:1at%の組成比で混合した試料のBMA処理後（サイクル数 $N=150$ ）の光学顕微鏡組織をFig.3に示す。BMAによりMg素地内に平均粒径 $2\mu\text{m}$ 程度に微細粒化したSi粉末が均一に分散した複合構造粉末が得られた。この試料を上記と同様の条件下でDSC熱分析を行なった結果をFig.4に示す。

BMA処理試料においてその発熱ピーク温度は500K程度にまでシフトしており、 Mg_2Si 合成温度が顕著に低温側に移行していることが認

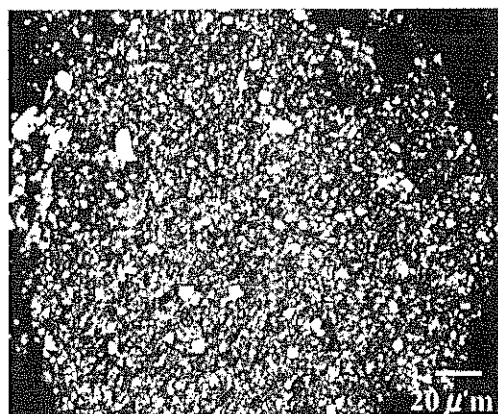


Fig.3 Optical microstructure of BMAed Mg-33.33mol%Si composite powder.

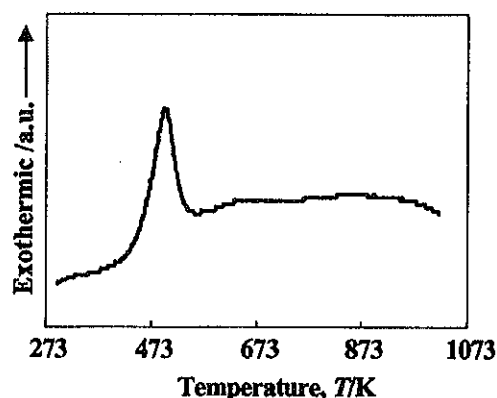


Fig.4 DSC thermograms of BMAed Mg-33.33mol%Si composite powder.

められた。またBMA試料での発熱量に関しては約92kJ/molとなり、理論値（89.2kJ/mol）⁶⁾に極めて近い値を示した。

さらにFig.5のXRD結果に見るようにMgの融点よりも300K低温側の623Kでの熱処理後の試料では出発原料のMgやSiの回折ピークは検出されず、 Mg_2Si 単相であることが確認された。これらの結果より模擬廃材であるMgチップを用いた場合であっても、Mg/Si混合体に対してBMA処理後に低温熱処理工程を経由することで Mg_2Si の完全固相合成が可能であることが示された。

BMAによる Mg_2Si 合成温度の低温化に関してはFig.3に示したようにBMA過程で微細化したSi粒子がMg素地中に埋め込まれることで①Si粒子表面のほぼ全域がMgO皮膜を介さずに直接、活性なMg新生面と接触した状態となり、しかも②Si粒子の微細化により比表面積が増加することでMg/Si間での接触領域（反応面積）が増大し、さらに③Mg素地の結晶粒微細化と蓄積された歪（内部エネルギー）により

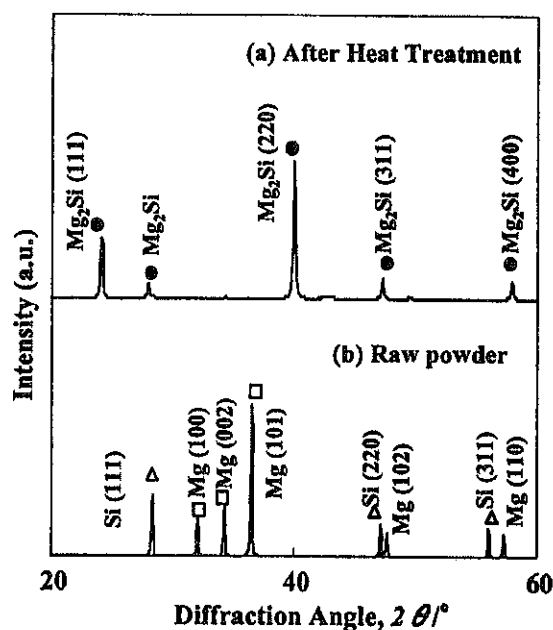


Fig.5 XRD patterns of Mg-33.33mol%Si via heat treatment after BMA process (a) and raw premixed powder (b).

Mgが易拡散状態になったことで Mg_2Si の合成温度が約500K以下にまで低下したと考えられる⁷⁾。

2.3 Siウェハー廃材を使用した Mg_2Si 粒子分散型Mg基複合材料の創製

次に、上記の固相合成プロセスを利用して Mg_2Si 粒子分散型マグネシウム基複合材料の試作・評価を行なった。また出発原料として従来のSi粉末に加えてSiウェハー廃材の粉碎試料を併せて使用し、回生原料としての利用の可能性について検討した。

純Mg粉末（純度；99.9%。平均粒子径； $111\mu m$ ）とSi粉末（純度；99.9%。平均粒子径； $22\mu m$ ）の混合粉末においてSi添加量を

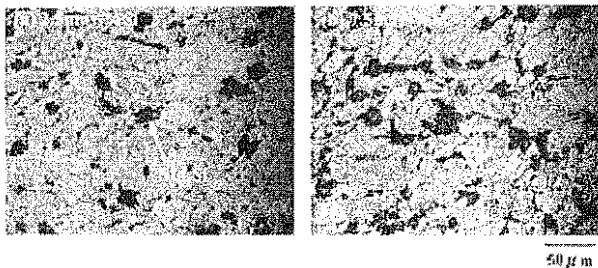


Fig.6 Optical microstructures of powder forged Mg_2Si -Mg composite material with the Si content of 2.5mass% (a) and 7.5mass% (b).

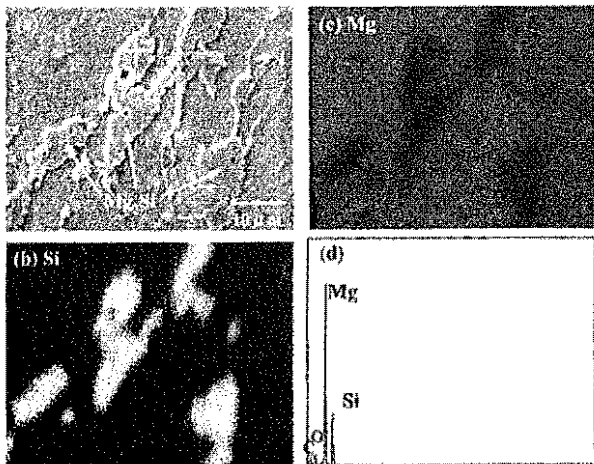


Fig.7 EDX analysis results on powder forged Mg_2Si -Mg composite material with 5mass%Si, SEM photo (a), Si (b) and Mg (c) element mappings and EDX quantitative result on distributed particle in matrix (d)).

2.5, 5, 7.5, 10mass%の4水準とし、各粉末を金型内で圧粉成形した後、窒素ガス雰囲気中で温度；853K、加熱時間；120sの熱処理を行った。加熱後、直ちに圧粉体試料を温間鍛造法により固化した。鍛造条件は金型温度；523K、加圧力；784MPa（歪速度； $3.1s^{-1}$ ）としており、また上記の熱処理工程ではMgの変形抵抗低下による温間鍛造性の向上と併せてMg/Si間の固相反応による Mg_2Si 合成を目的とした。

単純混合粉末（BMA工程を経由しない）を用いて作製したMg基複合材料の組織写真の一例とEDX分析結果をFig.6およびFig.7にそれぞれ示す。EDXによる定量分析の結果からFig.6に示す黒色粒子は Mg_2Si であり、それらが素地を構成するMg粉末の旧粉末粒界に沿って分散することがわかる。また画像解析により求めた Mg_2Si 粒子の粒径分布は出発原料であるSi粉末のそれとほぼ一致しており、Si粒子径の管理によって固相合成後の Mg_2Si 粒子径は制御可能といえる。

Fig.8にMg基複合材料の機械的特性とSi添加量の関係を示す。(a)はマクロ硬さHRE（ロックウェル硬度Eスケール）、(b)は引張強さの測定結果であり、特に(b)においてはBMA工程を経由した場合（○印）とSi粉末に代わってSiウェハー粉碎屑を用いた場合（△印）の結果を併せて示す。

まず、マクロ硬さに関してHRE値はSi添加量、すなわち Mg_2Si 含有量と直線関係にあり、一般の複合材料に見られる混合則的な挙動を示した。例えば、Si粉末を10mass%添加した場合、約80HREとなりSi無添加時（純Mg）の約2倍の値を有し、また素地が純Mgであっても Mg_2Si 粒子の分散強化により工業用マグネシウム合金AZ91D鑄造材を越える高硬度を示した。一方、(b)の引張強さの結果において、その値は(a)に示したマクロ硬さと同様、Si添加量

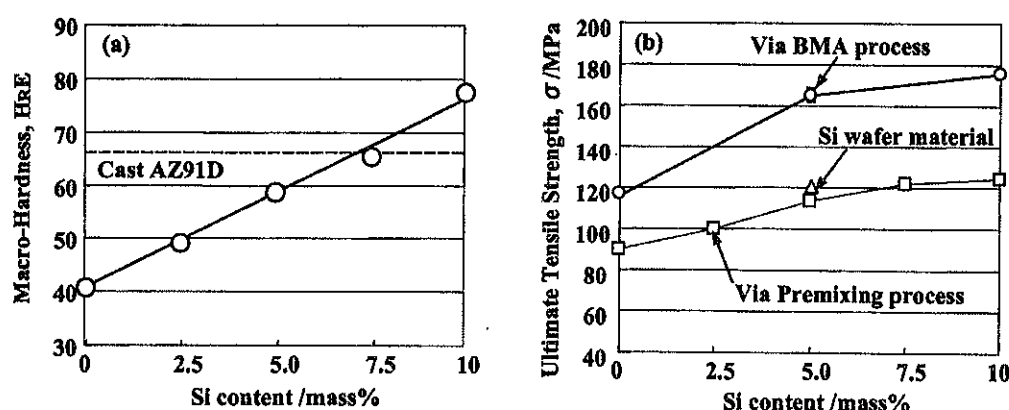


Fig.8 Mechanical properties of powder forged Mg_2Si -Mg composite materials, relationship between Si content and macro-hardness HRE (a) and ultimate tensile strength (b).

に対してほぼ直線的に増加する傾向を示しており、 Mg_2Si 粒子の分散強化機構によるものと考えられる。

特にBMA工程を経由することで引張強さは約30～50%程度増加するが、これはFig.9の組織写真に見るようにBMA過程で微細粉碎されたSi粉末から固相合成された Mg_2Si （粒子径；約1～5 μm ）が素地中に均一に微細分散し、しかも素地を構成するMgの結晶粒微細化の効果も加算されたためと考えられる。またSiウェハー廃材層を用いた場合の引張強さはほぼ同一粒子径のSi粉末を使用した際の結果と同等であることから、本固相合成リサイクルプロセスを経由することでSiウェハー廃材も回生材料として

有効活用できることが実証された。

3. 石英ガラスの再利用の可能性について

効率的な物質循環および環境低負荷を目指したリユース・リサイクル技術に関する研究は金属系材料に限らず、ガラス系材料やプラスチック、木材などにおいても行われている。ガラスびんリサイクル促進協議会（2000年5月）の報告によれば、国内でのガラス瓶総生産量の約90%が使用後に回収・洗浄し、再利用する「リターナル瓶」として使用されるが、残りの10%は「ワンウェイ瓶」と称され、粉碎して塊状素材（カレット）とし、その大半が再溶解工程を経由して再度、ガラス瓶の原料素材として使用される。カレットは1500℃付近にまで加熱して再溶解するが、その際に膨大なエネルギー消費を伴うと同時に、 CO_2 ガスなどの大気汚染物質の排出量がアルミ缶やペットボトルなど他の容器材料に比べて多い⁸⁾ことが明らかとされており、ワンウェイ瓶の再利用に際しても環境低負荷型リサイクル技術の確立が重要な課題となっている。そこで、本研究グループでは、ガラス瓶の主成分であるシリカ（ SiO_2 ）に着目し、石英ガラス廃材（カレット）を安価かつ安定に入手できる回生材料として位置付け、BMAを基調とした固相リサイクル技術の適用

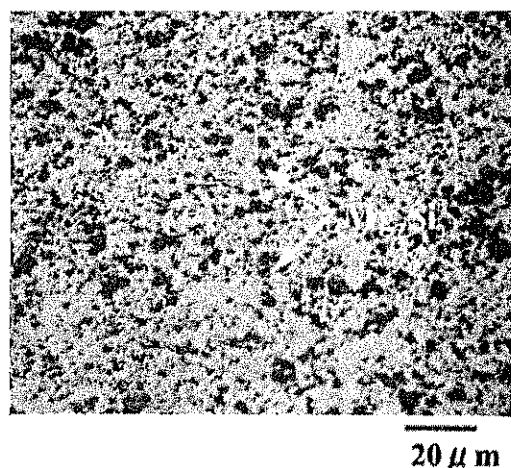


Fig.9 Optical microstructure of powder forged Mg_2Si -Mg composite material with 10mass%Si via BMA process.

により安価かつ高機能性Mg合金の開発について検討した。具体的には、Mgの高い還元能と上記の Mg_2Si 固相合成プロセスとの融合によりMgと SiO_2 との酸化還元同時固相合成を実現し、生成した $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{MgO}$ 粒子をMg素地中に分散させたMg基複合材料の創製を試みた。

そこでまず、上記の同時固相合成プロセスの構築の可能性について次のような予備実験を行った。純Mg粉末(純度; 99.9%、平均粒子径; $111\mu\text{m}$)とシリカ粉末(平均粒子径; $21\mu\text{m}$)を準備し、シリカ粉末の含有量が36.6mass%となるように両者を配合し、種々の圧力下で各粉末試料を成形固化した後、Arガス雰囲気中でDSC熱分析を行った。その結果をFig.10に示す。比較としてSi粉末(平均粒子径; $38\mu\text{m}$)を用いた結果も併せて示す。いずれの SiO_2 粉末においてもMg融点より低い固相温度域で発熱挙動を示し、またSi粉末と同様に発熱ピーク温度は成形圧力の増加と共に低温側に移行した。Si粉末に比べて SiO_2 粉末を用いた場合の発熱量が2倍以上の値を示したが、その理由として後述するようなMgによるシリカの還元反応

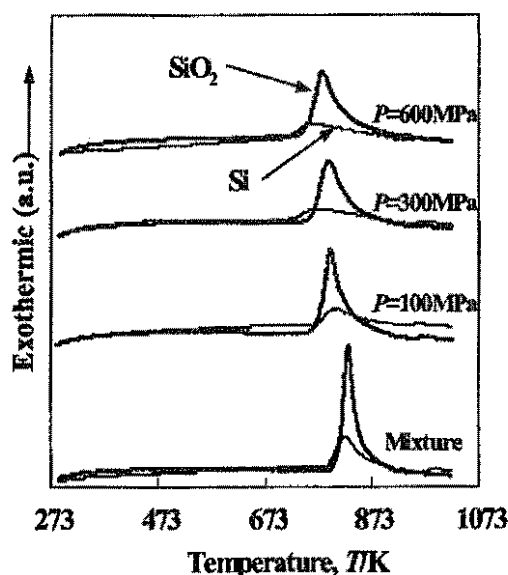


Fig.10 DSC thermograms of Mg-SiO₂ and Mg-Si green compacts consolidated at various pressures.

後に生じるMgの酸化反応が原因と考えられる。DSC熱分析結果に基づき、圧力600MPa下で固化した圧粉体試料を真空熱処理(温度; 803K, 加熱時間; 600s)した後、XRDによる構造解析を行った。

Fig.11に見るように真空熱処理後の試料においては出発原料であるMgあるいは SiO_2 の回折ピークは検出されず。 Mg_2Si とMgOのみであることが確認できた。以上の結果より石英ガラス廃材の模擬回生材料としてシリカ粉末を用いた際、熱処理過程においてMgによるシリカの還元反応($4\text{Mg} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{MgO}$)が進行し、それと並行して固相反応により Mg_2Si とMgOを合成できることを明らかにした。

今後においては、実際にガラス廃材(カレット)を用いて上記の反応合成プロセスの有効性を検証すると共に、 $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{MgO}$ 粒子分散型Mg基複合材料の試作と構造・特性解析を行う予定である。

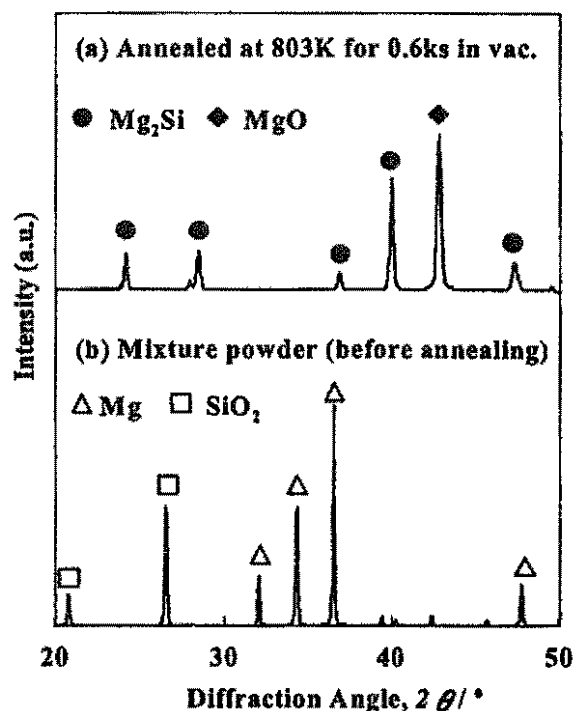


Fig.11 XRD patterns of Mg-36.6mass%SiO₂ green compact after annealing at 803K (a) and raw mixture powder (b).

4. 結言

本研究で提案する回生材料の微細粒化プロセスの特徴は、塑性加工を基調としたインプロセスでの組織構造微細化制御において成分調整を行わずに回生材料を出発原料として投入し、また形状を付与したグリーン成形体として出力する点にある。しかもその際に従来のリサイクルプロセスのような熱エネルギー附加ではなく、塑性加工時の機械エネルギーを利用した材料への効率的な強制ひずみ付与プロセスといったこれまでとは全く異なる視点からのリサイクル工法である⁸⁾。ここでは、最も軽量化効果が大きいMgに着目し、その高機能化・品質向上と各種廃材との組合せを想定した場合の複合材料の実用化プロセスの構築を目的に、上記の固相リサイクル技術と微細粒化による固相合成法の融合によって安価なMg基複合材料創製のための材料設計指針を提案した。具体的には、(1) 高融点・低比重マグネシウム化合物 Mg_2Si の固相合成プロセス、(2) 固相リサイクル技術であるBMAプロセスとの融合による Mg_2Si の微細化技術を構築すると共に、(3) これらをMg素地中に均一分散させることで機械的特性を50%以上向上した Mg_2Si 粒子分散型Mg基複合材料を開発した。さらに(4) 酸化還元同時固相合成プロセスにより安価な回生原料である石英ガラス粉砕屑（カレット）を利用した Mg_2Si/MgO 粒子分散型Mg基複合材料の創製のための方向性を示唆した。

以上のように、これまでに本研究で提案した固相リサイクル技術を展開し、高機能性Mg基複合材料の創製のための新しい材料設計指針を示したわけであるが、今後はこれらの研究成果の実用化（技術移転）を目指す。具体的には、スケールアップ技術やカレットなどの安価廃材の積極利用を含めた低コスト化技術の開発を行なうと共に、有力な対象製品の一つである自動

車用部品において軽量化／材料リサイクルの強いニーズが潜在する部品での性能実証に向けた基礎評価を進める予定である。

今後の研究の見通し

上記の研究成果を元に、現在、板硝子メーカーから工場内で排出される硝子廃材（端材や切断屑、表面研磨粉など）を回収し、本固相リサイクルプロセスによるマグネシウム基複合材料の試作・特性評価を進めており、各種廃ガラスの適用可否の見極めを平成15年度内に実施・完了する計画である。特に耐腐食性能に及ぼす不純物の影響（中でも含有鉄成分）を電気化学測定等によって定量化することで、in-house廃材の管理範囲を提案する。併せて本研究成果の実用化に向けて素形材メーカーに技術移転する（既に2社とライセンス契約実施）。

一方、固相リサイクル技術の利点である大気汚染物質の排出量低減に関して、現行のガラス再生工程（再溶解）によれば、1tonの廃ガラス処理において0.28tonの CO_2 ガスを排出しており、ラボ装置での測定では固相リサイクルによる結果を換算すると、約300g（現行比1/1000）にまで削減できると予想している。そこで、固相（非溶解）プロセスの適用による製造過程での CO_2 ガス排出量およびエネルギー消費の削減効果を検証すべく、民間工場での量産用大型設備での検証実験を平成15～16年度に予定している。

参考文献

- 1) 日本経済新聞（2002年2月1日）掲載記事より抜粋
- 2) 相澤龍彦, Tachai Luangvaranunt, 近藤勝義, 回生材料からアルミ合金への高効率固相リサイクル, 日本金属学会誌, Vol. 7 (2001) 581-588.
- 3) 近藤勝義, Tachai Luangvaranunt, 相澤龍彦, AZ91Dマグネシウム合金チップを回生原料とした固

相りサイクルプロセス, 軽金属, Vol. 10 (2001) 516-520.

- 4) 社団法人未踏科学技術協会、平成12年度科学技術振興調整費「材料の低環境負荷ライフサイクルデザイン実現のためのバリアフリープロセッシング技術に関する研究」研究成果報告書 (2001年3月)
- 5) 日本金属学会編、金属データブック (改訂3版), 丸善株式会社
- 6) A.A.Nayeb-Hashemi and J.B.Clark, editors. Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys, ASM (1988), 280-288.
- 7) Katsuyoshi Kondoh, Hideki Oginuma, Eiji Yuasa, and Tatsuhiko Aizawa, "Solid-State Synthesis of Mg_2Si from Mg-Si Mixture Powder", JIM, Metal Transactions, Vol.42, (2001), 1293-1300.
- 8) 相澤龍彦、環境適合型マニファクチュアリングシステムへの転換とエコマテリアル、エネルギーと資源、23-1 (2002) 35-39.

本助成金による主な発表論文・著者名

1. "Solid-State Recycle Processing for Magnesium Alloy Waste via Direct Hot Forging", Materials Transactions, Vol.43, No. 3, (2002) 322-325, K.Kondoh, T.Luangvaranunt and T.Aizawa
2. "Magnesium Matrix Composite with Solid-state Synthesized Mg_2Si Dispersoids", Materials Transactions Vol.44, No.4 (2003), K.Kondoh, H.Oginuma, R.Tsuzuki and T.Aizawa,
3. "Tribological Properties of Magnesium Composite Alloy with In-situ Synthesized Mg_2Si Dispersoids", Materials Transactions Vol.44, No.4 (2003), K.Kondoh, H.Oginuma, and T.Aizawa
4. "Mg₂Si/Mg Composite Material via Solid-State Synthesis Processing", PM²TEC, (2002), K.Kondoh, W.Du, R.Tsuzuki, T.Aizawa,
5. "Solid-state synthesis of Mg_2Si by heat treatment after repeated plastic working and its application to form magnesium composite materials", Advanced Technology of Plasticity, (2002), K.Kondoh, H.Oginuma, H.Muramatsu, T. Aizawa and E.Yuasa

ガス中蒸発法を応用した半導体ナノ複合粒子の作製

Preparation of semiconductor composite nanoparticles
prepared by gas-evaporation technique and
subsequent vapor condensation

01121

代表研究者 岐阜工業高等専門学校 機械工学科

教授 大野 武久 Takehisa Ohno

X-Y composite nanoparticles of four immiscible binary systems (Si-In, Ge-In, Al-In and Al-Pb) were prepared according to the following procedure. First, Ar gas at a low pressure P_{Ar} is introduced into chamber A after it was evacuated. Next, smoke consisting of X nanoparticles is produced by evaporating the pure material at a source temperature T_s in an Ar atmosphere (so-called, gas-evaporation technique). Then, the smoke is introduced into the differentially evacuated quartz tube through nozzle 1 with the Ar flow and there, Y vapor, which is vaporized at a furnace temperature T_F , condenses onto the flying X nanoparticles. The specimens were collected directly on TEM microgrids in chamber B through nozzle 2.

X-Y composite nanoparticles prepared in this study were composed of two or more crystallites of the elements and showed morphological features characteristic of the phase diagrams, which are classified in two groups depending on whether they form or do not form two melts at high temperature. The smoke consisting of X nanoparticles is introduced into the differentially evacuated quartz tube with Ar flow and there re-heated at T_F to re-melt and re-evaporate in part. For Si-In system and Ge-In one at lower T_F , In vapor condenses onto the surface of solid Si or Ge, migrates to a most stable position and then solidifies there. At higher T_F , In is alloyed with melted Ge and then the droplet separates into several parts of Ge and In crystallites on the process of cooling. For Al-In and Al-Pb systems, In or Pb vapor first condenses onto the surface of spherical liquid Al. Then, for the former, In is alloyed with Al and next the droplet separates into two parts of Al-rich and In-rich melts, which finally solidify as Al and In crystallites. For the latter, Pb vapor which condenses onto the liquid Al surface is not alloyed with Al because of less solubility and solidifies on the Al sphere.

研究目的

超微粒子は巨視的結晶と比べて比表面積が大きいことに由来して巨視的結晶と比べて融点降下などの物性上の特異な性質を示すために学問上の研究対象である。また、工業材料としての

応用が考えられているが、いくつかの難点（超微粒子は互いに融着して煤状になるために分散性が悪い、表面が酸化しやすい、純金属あるいは合金といった一様組成の超微粒子ではその用途が狭い、等）があるためにその用途は限られている。

本研究においては、超微粒子が新規な工業材料として広い分野で用いられることを目指して、超微粒子表面を他の材料で積極的にコーティングする方法を開発する。この方法は本研究において開発した独創的な手法である。本研究ではガス中蒸発法（不活性ガス中で材料を加熱蒸発して煙状の超微粒子を得る方法）により作製されたナノ微粒子が空間を飛行する途中でその表面を他の材料でコーティングする。そのため他の方法には見られないいくつかの特長がある。

特長1：この方法では不活性ガス中における成長であるため不純物が混じることはなく、他の方法と比べて最も清浄なナノ複合粒子が得られるため、成長過程を調べる上で都合がよい。

特長2：この方法では主に不活性ガスの種類（He、Ne、Ar、Xe）とその圧力を変化させることにより、粒径が1～100nmの範囲で容易に制御可能である。

特長3：金属内包ナノカプセルではカプセル材料はカーボンに限られているし、メカニカルアロイング法では粒径が大きすぎ、ナノ複合化は不完全である。この方法では表面コーティング材料に特別な制限はなく、ナノ複合化は完全である。

これらの特長を生かして、本研究においては主に半導体材料のナノ複合粒子を作製して成長過程を調べる。

研究内容及び成果

概要

4種類の溶け合わないX-Y 2元系（Si-In、Ge-In、Al-In 及び Al-Pb）ナノ複合粒子が以下の手順により作製された。最初に、真空排気されたチャンバーAに低圧のアルゴン（Ar）ガ

スを導入する。次に、X 材料をArガス雰囲気中で蒸発源温度 T_F で加熱することによりXナノ粒子からなる煙が発生する（ガス中蒸発法）。その後、煙はArの流れに乗ってノズル1を通過して差動排気されている石英管中へ導かれる。石英管内は温度 T_F で加熱されていてY蒸気が存在しており、その蒸気が飛行途中のXナノ粒子表面上に凝縮する。最後に、成長したナノ粒子はノズル2を通過して試料捕集室Bへと導かれて電子顕微鏡用マイクログリッド上に直接捕集される。

本研究において作製されたX-Yナノ複合粒子は構成元素の2つまたはそれ以上の結晶からできていて、相図に特有な形態的特徴を示した。その特徴はX-Y系が高温において2つの融液を形成するかしないかにより分類された。Xナノ粒子が石英管中に導入されると、そこで再溶解あるいは再蒸発する。Si-In及びGe-In系において T_F が低い場合に、In蒸気は固体のSiまたはGe表面上に凝縮して安定な位置まで拡散してその後に凝縮する。 T_F が高い場合にはInは融けているGeと合金化し、その後、その合金液滴が冷却過程でGeとInの2つの結晶に分離する。Al-In及びAl-Pb系の場合には、最初にInあるいはPbは融けているAl球の表面上に凝縮する。その後、Al-In系の場合にはInがAlと合金化してAlに富む融液とInに富む融液の2つの部分に分離し、最終的にはAl結晶とIn結晶として凝固する。Al-Pb系の場合には、融けているAl球の表面上に凝縮するPbはAlとはほとんど溶け合わないので合金化しないままAl球上で凝固する。

今後の研究の見通し

従来までに具体的な半導体材料のX-Yナノ複合粒子系としてSi-In、Ge-In、Al-In、Al-Pb、

Cu-ZnおよびGe-Mg系の6種類のナノ複合粒子に関する成長について述べた。このうち、前の4つの系では室温で互いの元素をほとんど固溶しない。Cu-Zn系では α 相、 β 相、 γ 相、 δ 相、 ϵ 相および η 相の間で5組の包晶反応を示す。Ge-Mg系では金属間化合物 Mg_2Ge とGeおよび Mg_2Ge とMgとの間に2組の共晶反応を示す。以上の2元系の熱平衡状態図を参考にしてそれぞれのナノ複合粒子の作製条件とを関連させて成長過程について検討した。

今後は半導体以外の材料についてX-Yナノ複合粒子を作製し、成長過程を調べる。現在はAu-Pb系について作製していて、中間の成果を物理学会において口頭発表することが決まっている。その後も種々のX-Yナノ複合粒子について調べることにより、これらがバルク物質とは異なる成長過程を経て成長することを示し、本研究において得られるナノ複合粒子が新規の工業材料となることを目指す。

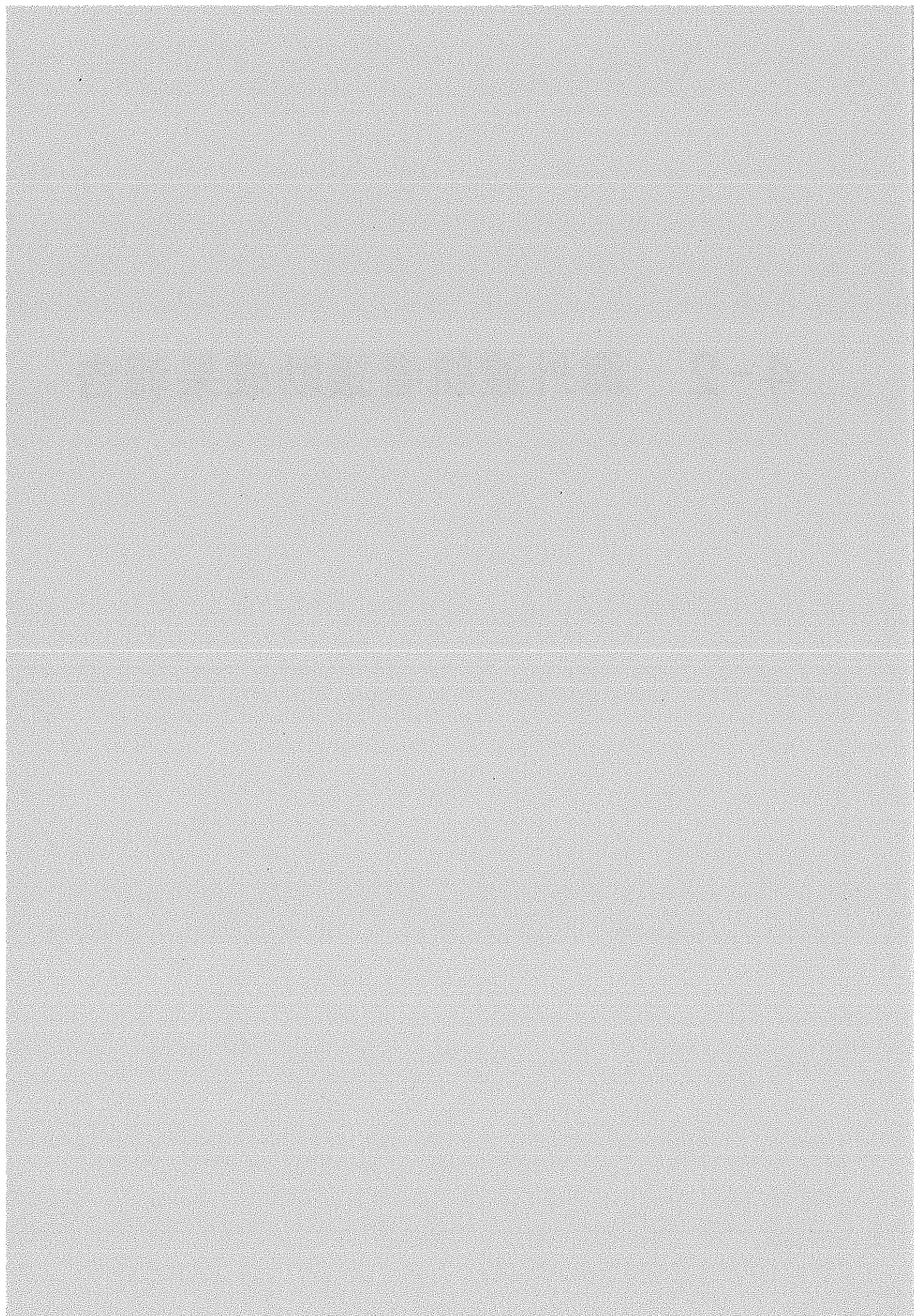
論文発表

- (1) 大野武久：ガス中蒸発法を応用したナノ複合粒子の結晶成長科学と工業, Vol. 76 (2) (2002) pp. 83-91.
- (2) T.Ohno : Morphology of composite nanoparticles of immiscible systems prepared by gas-evaporation technique and subsequent vapor condensation Journal of Nanoparticles Research 4 (2002) pp. 255-260.

口頭発表

- (1) 大野武久、白木正洋：溶け合わない2元系ナノ複合粒子の形態Ⅱ
日本物理学会第57回年次大会（2002年3月）
- (2) 大野武久：ガス中蒸発法を応用して作製した溶け合わない2元系ナノ複合粒子の形態
粉体粉末冶金協会平成14年度春季大会（2002年5月）
- (3) 大野武久：ガス中蒸発法により作製される全率固溶体超微粒子の形態
第32回結晶成長国内会議（2002年8月）
- (4) 大野武久、金澤正明：ガス中蒸発法を応用して作製したAu-Pbナノ複合粒子の結晶成長
日本物理学会第58回年次大会（2003年3月）（発表することが決定済み）

4-2 海外渡航者援助成果報告



セラミックス／金属ナノコンポジットの 開発と多機能特性

Development and Properties of Multifunctional Ceramic／Metal Nanocomposites

01401

発表学会名 第10回国際セラミックス学術会議（略称：CIMTEC 2002）
開催場所 イタリア、フローレンス（フィレンツェ）、国際会議場
発表月日 2002年7月14日～7月18日（講演日：7月15日）
発表者 大阪大学産業科学研究所 助教授 関 野 徹

発表の概要

標記国際会議運営委員会よりナノコンポジットの焼結と多機能性に関する研究発表について招待講演を依頼され「Development and Properties of Multifunctional Ceramic／Metal Nanocomposites（セラミックス／金属ナノコンポジットの開発と多機能特性）」のタイトルで招待講演を行った。

本発表では、酸化物（アルミナ、ジルコニア）基ナノコンポジットに関して、強磁性金属であるニッケルやコバルトをナノ複合化することで優れた多機能性を示すという最近の研究成果について講演を行った。

目的の材料を得るために、溶液化学的手法を採用し、ナノサイズ磁性金属をセラミックス原料粉末表面に一様にコーティングするためのプロセスおよびそれを焼結するプロセスについて示した。これら過程における材料のナノ構造変化を電子顕微鏡やX線回折法などで解析し、プロセスの最適化条件を示した。得られた材料は100nm程度のナノ金属粒子が均一に分散したナノコンポジット構造を示すこと、および、異相界面は整合性が良く、反応物の無いことを見いだした。

作製したナノコンポジットについて、破壊強度や靱性といった力学的性質を評価し、金属を添加しているにもかかわらず強度が向上することを報告した。また、磁氣的性質について調べ、強磁性が保持されること、磁性金属サイズが小さくなるに従い顕著なサイズ効果のために保磁力が向上することを示し、異種材料のナノコンポジット化が有効であることを見いだした。加えて、磁性体の磁気歪み現象に由来してナノコンポジットに応力を印加した場合、その磁化が線形的に変化する現象を確認すると共に、この変化は添加した磁性金属が小さいほど、即ち微細な金属が分散したナノコンポジットでより顕著であることを見いだした。このことから、本材料は材料中に発生する応力場を磁化変化という形で検出できるセンシング機能を持っていることを示した。

以上の結果より、制御されたプロセスによるセラミックス／磁性金属ナノコンポジットは、優れた力学的性質に加え、磁氣的な機能を併せ持った多機能型材料であることを示し、ナノコンポジット組織制御法が多機能化に極めて有利であることを報告した。

発表学会の概要等

本国際会議は隔年毎にイタリアで開催されているものであり、ヨーロッパで開催されるセラミックス関連国際会議としては比較的規模の大きいものである。今回は同一会場同一期間で第3回ニューマテリアルフォーラムと共催で行われた。会議期間中は両会議併せて計19セッション（国際セラミックス学術会議13セッション、ニューマテリアルフォーラム6セッション）が行われ、参加者はいずれの会議も聴講が自由に行うことが出来た。

両会議合わせた講演件数は約1000件であり、うち約550件が口頭発表、450件がポスター発表で行われた。参加者はヨーロッパ各国、日本、アメリカを含め80ヶ国以上から集まり、参加登録人数は凡そ1200人程度であり、大きな国際会議であった。

講演内容は多岐に渡り、セラミックス粉末合成、構造用セラミックス、機能性セラミックス、焼結、耐摩耗摩擦材料や炭素材料、超伝導セラミックス、バイオセラミックスなどの合成・プロセス・機能などに加え、各種ガラス材料、

新規な合成・作成技術、物性評価技術やデバイス応用技術などと、セラミックスや材料の基礎科学から工業的応用技術に渡る広範囲なものであった。特に近年ではセラミックス材料にも求められる環境対策材料（触媒、エネルギー材料など）やニアネット成型などの低コストプロセス技術などの講演に加え、本発表者が行ったようなセラミックスの多機能化やナノテクノロジーに関する研究報告も多数見られた。

会議では特に休憩時間や昼食時間を通常の国際会議に比べて長めに設定しており、自由な討論を積極的に行うことが出来るような環境が設けられていた。こうした休憩時間に加えてポスターセッション会場、懇親会会場では参加者同士で自由に討論できる雰囲気があり、お互いに研究成果について討論を行ったり、新しい技術、材料についての情報交換が頻繁に行われていた。本参加者もこうした時間を用いて最近の研究動向などについて情報を得ると共に、現在行っている広範囲な多機能型ナノコンポジットについての他の研究例などを他の参加者に紹介するなど、有益なものであった。

脆性材料の粉砕速度定数に関する実験的検討

Experimental Study on the Grinding Rate Constant of Brittle Materials

01402

発表学会名 World Congress on Particle Technology (WCfT4)
開催場所 Australia, Sydney
発表年月日 2002年7月23日（開催期間：7月21日～25日）
発表者 山形大学工学部 助手 小竹直哉

渡航先での研究活動

◎発表論文の概要

粉砕速度定数（選択関数）は、粉砕の基本となる指標であり利用価値は高く、その特性を知ることが粉体に関する材料プロセスの指針としても重要である。本研究では、石英ガラス、石英、石灰石、石膏を用いて脆性材料の粉砕性を転動ボールミルによる粉砕速度定数によって検討し、材料のフィード粒子径と粉砕媒体径を種々変えて、これらの粉砕条件が材料の粉砕性におよぼす影響について実験的に考察した。その結果、粉砕速度定数とフィード粒子径の関係が修正したSnow式で表わすことができた。さらに、粉砕速度定数が最大になるフィード粒子径（最適粒子径）、速度定数の最大値がそれぞれ粉砕媒体径の関数で表わすことができ、用いた材料についてフィード粒子径と粉砕媒体径による粉砕速度定数の実験式を得た。これらの結果から材料の種類による粉砕操作条件の最適化の指針に関する知見を得た。

◎発表学会の概要

第4回粉体工学世界会議（WCPT4）は、2002年7月21日～25日の5日間、シドニー（オーストラリア）のシドニー・コンベンション&エキシビジョンセンターにおいて開催され

た。初日は夕方のウェルカムレセプションであり、本格的なセッションは、22日から始まり一日6会場に分かれて粒子と粉体特性、粒子設計、新技術と工業的応用、粉体のハンドリング、固液分離プロセス等の分野で行われた。セッションは、はじめに招待講演者によるプリナリーセッション、一般講演者によるオーラルプレゼンテーション、会場を移してポスタープレゼンテーションの順序で進められた。午前と午後にはそれぞれティータイムが十分に設けられ、個々の情報交換も活発に行われていた。また、ポスターセッションと同じ会場では会議と並行して企業、出版社の展示コーナー、アジアの粉体工学コーナーやインターネットコーナーが設けられた。アジアコーナーでは2003年にマレーシアで開催される第2回アジア粉体工学シンポジウム（APT2003）や日本で行われる国際粉体工業展（2002年東京、2003年大阪）等の展示があり、盛況であった。

Summary

The grinding rate constant is one of the important factors required to evaluate a grinding process. It has been found that the decreasing rate of mass fraction of the feed size is described by a first-order equation in the initial grinding stage of various mill types.

In this study, we conducted batch grinding tests on silica glass, quartz, limestone and gypsum using a ball mill, and investigated the influences of the feed size and the ball diameter on the grinding rate constant of the materials used when the mass of balls, the mass of feed, and the mill's rotational speed were constant. The results indicated that the variation of the grinding rate constant with feed size of the materials could be expressed by revising the equation proposed by Snow. For the grinding rate constant of each material, empirical equations were developed to express it as a function of the feed size and the ball diameter.

Keywords : Grinding rate constant; Brittle material; Ball mill; Feed size; Ball diameter

INTRODUCTION

Comminution is an important operation to prepare the fine particles for the development of new materials and for improving product quality. For a long time, grinding processes have been subjected to statistical and kinetic analysis and have been especially investigated on ball mills^(1,2). When a grinding rate in a batch grinding process is examined in terms of materials balances, there are two basic functions, the selection function indicating the fracture probability of a particle, and the breakage function showing the size distribution of fractured particle. These functions make it possible to express the material balance for a particle size in the following way^(3,4).

$$\frac{dm_i(t)}{dt} = -S_i m_i(t) + \sum_{j=1}^{i-1} b_{ij} S_j m_j(t) \quad (1)$$

where $m_i(t)$ is the mass fraction of the particles of component i , S_i is the selection function, b_{ij} is the rate at which particles of the ground component j become particles of component i , and t is the grinding time. It is often the case for $i=1$ that the decreasing rate of the largest particle group is described by the following first-order equation.

$$\frac{dm_1(t)}{dt} = -S_1 m_1(t) \quad (2)$$

The selection function S_1 has been investigated by many authors using a wide variety of grinding mills and conditions⁽⁵⁻⁸⁾. Eq. (2) corresponds to the decreasing rate of the feed size and we expressed $m_1(t)$ as the mass fraction of the feed size R , and S_1 as the grinding rate constant K_1 in Eq. (3).

$$-\frac{dR}{dt} = K_1 R \quad (3)$$

The grinding rate constant is one of important factors to evaluate the grinding process and the grindability of solid materials. We performed the batch grinding tests of four brittle materials with a laboratory ball mill and investigated the effects of feed sizes and ball diameters on the grinding rate constant of materials used.

EXPERIMENT

PREPARATION OF EXPERIMENTAL MATERIALS

Four kinds of materials used in this experiment were silica glass, quartz, limestone and gypsum. Density and hardness of the materials are shown in Table 1. In order to obtain the experimental materials, large fragments of silica glass and massive quartz,

Table 1 Density and hardness of materials.

Material	Density ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Moh's hardness (-)	Vicker's hardness ($\text{kgf} \cdot \text{mm}^{-2}$)
Silica glass	2,150	6~7	465
Quartz	2,620	6	245
Limestone	2,700	4	115
Gypsum	2,300	2	36~70

limestone and gypsum were crushed with a hammer and a jaw crusher, and classified by sieving using a rotational and tapping shaker (Ro-Tap shaker). The ratio of aperture size of adjacent screens used was $10^{3/20}$.

EXPERIMENTAL METHOD

The grinding mill used is made of alumina with an inside diameter of 144 mm and an inner volume of $2,100\text{cm}^3$, and the grinding ball is also made of alumina. Ball diameters were used five kinds in the range of 3 ~ 30 mm and feed sizes were varied in the order of 10^{-3} to 10^{-1} as a ratio of ball diameter. Table 2 shows the ball diameters and feed sizes used in quartz. Ball mass and feed mass were set at 2kg and 200g, respectively, in consideration of the optimum grinding conditions of silica glass reported in the previous paper⁽⁹⁾. The mill was operated at 108 rpm, equivalent to about 90 % of its critical speed. Batch grinding

Table 2 Ball diameters and feed sizes in quartz.

Ball diameter d_B (mm)	Feed size x_f (mm)	Number of feed size	x_f / d_B (-)
3	1.18 ~ 1.0 — 0.075 ~ 0.038	12	0.36 — 0.019
5	2.0 ~ 1.7 — 0.075 ~ 0.038	15	0.37 — 0.011
10	1.7 ~ 1.4 — 0.075 ~ 0.038	14	0.155 — 0.0057
20	4.0 ~ 3.36 — 0.075 ~ 0.038	19	0.184 — 0.0028
30	4.0 ~ 3.36 — 0.075 ~ 0.038	19	0.123 — 0.0019

tests were carried out for three spans of 1, 3 and 5 minutes with silica glass, quartz and limestone, the spans of 1, 2 and 4 minutes with gypsum for each set of conditions. Ground products were sieved with a Ro-Tap shaker, and the mass of unground particles were measured. Ground products put back into the mill, and the Grinding was continued again for the desired time period.

RESULTS AND DISCUSSION

MEASUREMENT OF GRINDING RATE

CONSTANT

Figs.1 and 2 show examples of the relationship between the mass fraction of the feed size and the grinding time at quartz and limestone using balls with a diameter of 20mm. They exhibit almost linear relationships when plotted on semi-log graph paper, and it is possible to calculate the grinding rate constant K_1 of Eq.(3). These figures indicate that the value of K_1 is dependent on the feed size.

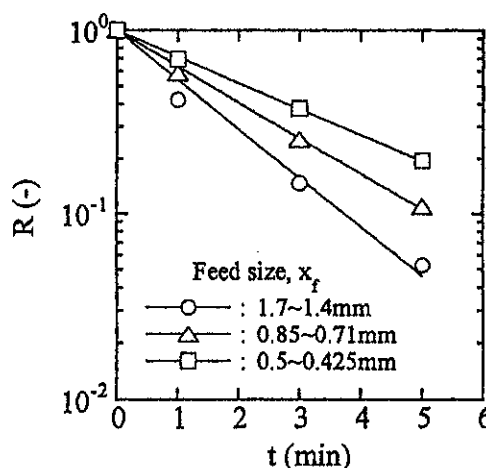


Fig.1 Relationship between mass fraction of feed size and grinding time ($d_B=20\text{mm}$, Quartz).

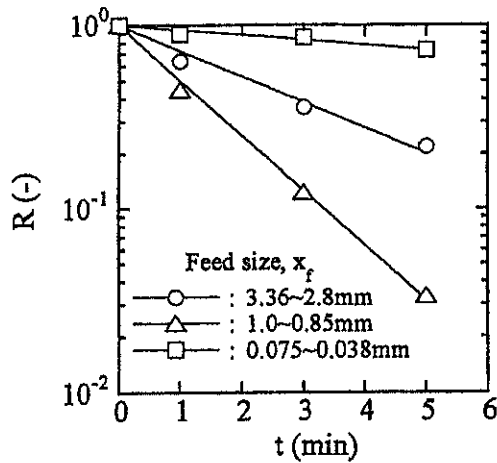


Fig.2 Relationship between mass fraction of feed size and grinding time ($d_B=20\text{mm}$, Limestone).

INFLUENCES OF FEED SIZE AND BALL DIAMETER ON GRINDING RATE CONSTANT

Fig.3 shows the relationship between the grinding rate constant K_1 and the feed size x_f of quartz which was plotted on the log-log scale with ball diameter as a parameter. K_1 increases to a maximum and then decreases, as feed size increases. There is an optimum feed size at which K_1 takes a maximum. From Fig.3, one can see that the dependency of K_1 on the feed size takes a similar pattern

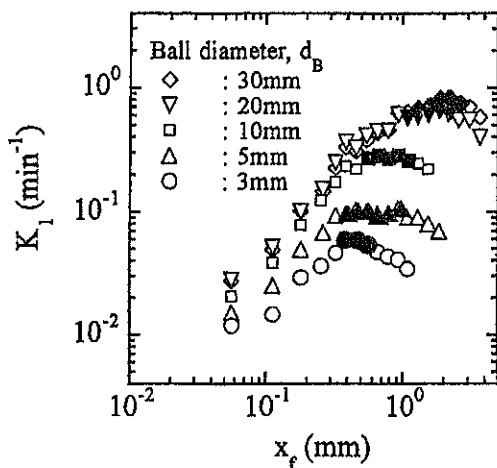


Fig.3 Variation of grinding rate constant with feed size (Quartz).

irrespective of the ball diameter. Fig.4 shows the results obtained when normalizing K_1 and x_f by K_m and x_m . K_m is the maximum value of K_1 , and x_m is the optimum feed size which maximizes the grinding rate constant K_1 . As one can see from Fig.3, it is difficult to specify x_m at which K_1 has a maximum. Then as shown by the solid marks in Fig.3 we chose feed size averages that are within 10% of the maximum values of K_1 , and used them as the average values of K_m . From Fig.4, it is evident that the relationship between the dimensionless grinding rate constant K_1/K_m and the dimensionless feed size x_f/x_m lies fairly well along a convex curve, irrespective of the ball diameter. A possible explanation is that in the initial stage of grinding, the grinding rate itself depends on the ball diameter and the diameter hardly affects the grinding mechanism.

In a previous paper⁽¹⁰⁾, it was showed that the variation of the dimensionless grinding rate constant with the dimensionless feed size in various ball media mills could be sufficiently

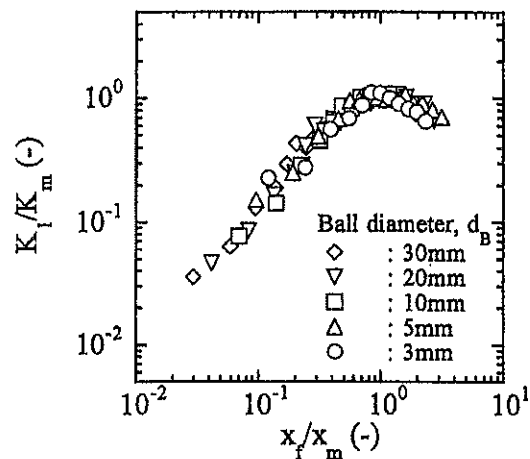


Fig.4 Variation of dimensionless grinding rate constant with dimensionless feed size (Quartz).

expressed using the following formula obtained by revising Snow's equation⁽¹¹⁾.

$$\frac{K_1}{K_m} = \left(\frac{x_f}{x_m} \right)^\alpha \exp \left(-c \frac{x_f - x_m}{x_m} \right) \quad (4)$$

where α and c are constants, respectively.

Fig. 5 shows the relationship between the dimensionless grinding rate constant and the dimensionless feed size of silica glass, quartz, limestone and gypsum. The relationships are roughly similar to each other. This suggests that the basis of the size reduction in a ball mill results from the interactions between grinding balls and particles, and that the essence of

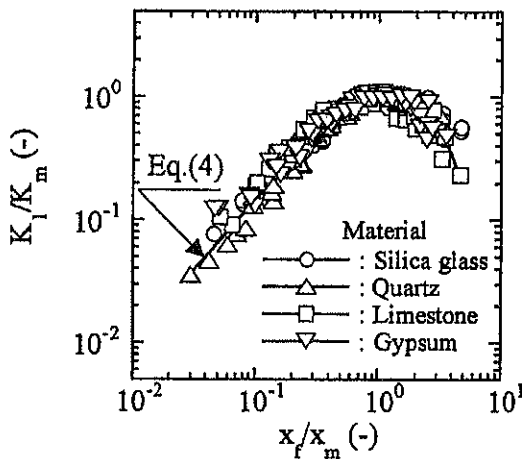


Fig. 5 Variation of dimensionless grinding rate constant with dimensionless feed size (Materials used).

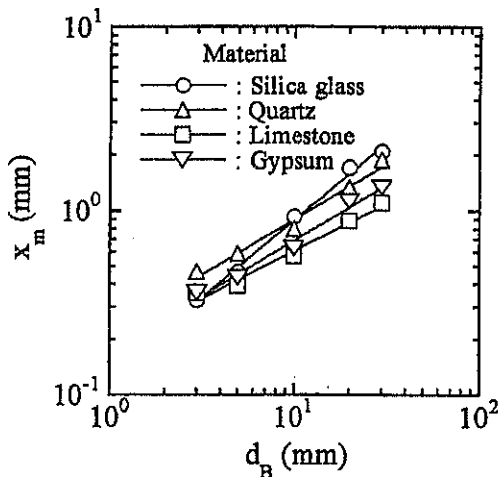


Fig. 6 Relationship between x_m and ball diameter.

this mechanism is hardly affected even if materials are changed. Eq. (4) can explain the experimental results well, and it was obtained that the constants $\alpha = 1.2$ and $c = 1.0$ from the fitted curve.

EXPERIMENTAL FORMULA OF GRINDING RATE CONSTANT

Fig. 6 shows the relationship between the optimum feed size and the ball diameter for the materials used. The relationship is similar to that described by Zhao et al.⁽⁷⁾ for grinding with ball media mills. In these experiments, we obtained Eq. (5) for materials used.

$$x_m = A d_B^B \quad (5)$$

where $A = 0.13$, $B = 0.84$ for silica glass, $A = 0.22$, $B = 0.60$ for quartz, $A = 0.18$, $B = 0.51$ for limestone and $A = 0.17$, $B = 0.60$ for gypsum.

Fig. 7 shows the relationship between the maximum value of the grinding rate constant and the ball diameter for materials used.

The following Eq. (6) was obtained for solid lines shown in Fig. 7.

$$K_m = A' d_B^{B'} \quad (6)$$

where $A' = 0.01$, $B' = 1.38$ for silica glass,

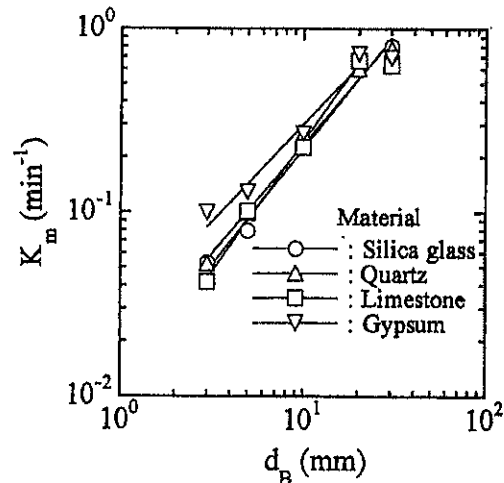


Fig. 7 Relationship between K_m and ball diameter.

$A'=0.015$, $B'=1.21$ for quartz, $A'=0.009$, $B'=1.43$ for limestone ($d_B \leq 20$ mm) and $A'=0.026$, $B'=1.06$ for gypsum ($d_B \leq 20$ mm).

Substituting Eqs. (5) and (6) into Eq. (4), the grinding rate constant for each material can be expressed by the feed size and the ball diameter :

$$K_1 = C_1 d_B^m x_f^a \exp \left(-C_2 \frac{x_f}{d_B^n} \right) \quad (7)$$

where C_1, C_2, m and n are constants, respectively.

The values for constants C_1, C_2, m, n and a in Eq. (7) were tabulated in Table 3. There is not a adequate correlations between these constant values and the properties of materials as shown in Table 1. It will be necessary to investigate more kinds of feed materials in the future.

On the other hand, the theoretical formula for the ultra-fine grinding rate with ball media mills was derived by Tanaka⁽¹²⁾. The formula is similar to Eq. (7) but the sign of m is minus. A reason of this difference may arise from that the effective breakage in a ball media mill is performed by the action of the impact force of a ball to particles for the initial grinding stage (as this experiment), and is dependent on the collision frequency of balls and particles for the fine or ultra-fine grinding (as long time grinding). The grinding rate equation for ball media mills is roughly expressed by the form of Eq. (7) regardless of the short time grinding and the long time one. The comparison of the

experimental values and the calculation values in Eq. (7) is shown in Fig. 8. Eq. (7) gives a certain degree of approximation to the experimental data.

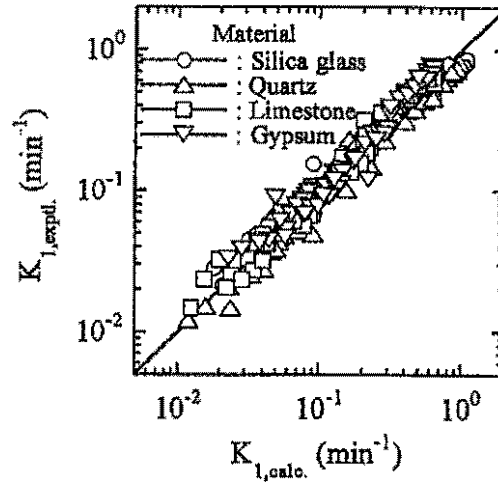


Fig.8 Comparison of experimental values and those calculated by Eq.(7).

CONCLUSION

In this study, it was carried out batch grinding tests of four kinds of brittle materials with a small ball mill and investigated the effects of the feed size and the ball diameter on the grinding rate constant. The results were summarized as follows.

- (1) Variation of the dimensionless grinding rate constant with the feed size was roughly analogous, and it was independent of ball diameters and materials. We were able to explain experimental results using the formula obtained by developing Snow's equation.
- (2) It were obtained equations for the relationships between the optimum feed size and the ball diameter, and between the maximum grinding rate constant and the ball diameter for the materials used.
- (3) We obtained empirical equations of the

Table 3 Values of constants in Eq. (7).

Material	C_1	C_2	m	n	a
Silica glass	0.31	7.7	0.37	0.84	1.2
Quartz	0.25	4.5	0.49	0.60	1.2
Limestone	0.19	5.6	0.82	0.51	1.2
Gypsum	0.59	5.9	0.34	0.60	1.2

grinding rate constant for the brittle materials with a ball mill.

Nomenclature

A	: constant in Eq.(5)	(-)
A'	: constant in Eq.(6)	(-)
B	: constant in Eq.(5)	(-)
B'	: constant in Eq.(6)	(-)
b_{ij}	: fraction of broken particles of size j which falls into the particle size i	(-)
C_1	: constant in Eq. (7)	(-)
C_2	: constant in Eq.(7).	(-)
c	: constant in Eq. (4)	(-)
d_B	: ball diameter.	(mm)
K_1	: grinding rate constant of feed size reduction ($=S_1$)	(min ⁻¹)
K_m	: maximum value of K_1 , ($=S_m$)	(min ⁻¹)
m	: constant in Eq. (7)	(-)
$m_1(t)$	: mass fraction of maximum particle size at time t	(-)
$m_i(t)$	: mass fraction of particle component i at time t	(-)
$m_j(t)$	: mass fraction of particle component j at time t	(-)
n	: constant in Eq. (7)	(-)
R	: mass fraction of feed size ($=m_1(t)$)	(-)
S_1	: selection function of maximum particle size	(min ⁻¹)
S_i	: Selection function of particle component i	(min ⁻¹)
S_j	: Selecdon function of particle component j	(min ⁻¹)
t	: grinding time	(min)
x_f	: feed size	(mm)
x_m	: feed size for which the rate constant K_1 is maximum at a given ball diameter	(mm)
α	: constant in Eqs. (4) and (7)	(-)

References

- (1) Epstein B(1948) Logarithmic-normal distribution in breakage of solids. *Ind. Eng. Chem.*, 40, pp 2289-2291.
- (2) Herbst J A and D W Fuerstenau (1968) The zero-order production of fine sizes in comminution and its implications in simulation. *Trans. AIME*, 241, pp 538-549.
- (3) Gaudin, A M and T P Meloy (1962) Model and a comminution distribution equation for repeated fracture. *Trans. AIME*, 223, pp 43-50.
- (4) Reid K J (1965) A solution to the batch grinding equation. *Chem. Eng. Sci.*, 20, pp 953-963.
- (5) Kelsall D F, K J Reid and C J Restarick (1968) Continuous grinding in a small wet ball mill part I. -A study of the influence of ball diameter-. *Powder Technol.*, 1, pp 291-300.
- (6) Kanda Y, H Gunji, H Takeuchi and K Sasaki (1978) Rate constants of wet and dry ball mill grinding. *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, 27, pp 663-666.
- (7) Zhao Q Q and G Jimbo (1988) The effect of grinding

- media on the breakage rate of planetary mill. *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 25, pp 603-608.
- (8) Nomura S, K Hosoda and T Tanaka (1991) An analysis of the selection function for mills using balls as grinding media. *Powder Technol.*, 68, pp 1-12.
- (9) Kotake N, K Shimodaira, H Nishihara, Y Abe and Y Kanda (1993) Production of submicron particles by ball milling and its evaluation. *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, 42, pp1265-1270.
- (10) Snow R H (1973) Grinding mill simulation and scale-up of ball mills, *Proc. 1st Int. Conf. Particle Technol.*, IITRI, Chicago.
- (11) Kanda Y, K Shimodaira, N Kotake and Y Abe (1998) An experimental study on the grinding rate constant of a ball mill -The effects of feed size and ball diameter-. *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 35, pp 12-17.
- (12) Tanaka T (1994) Determining the optimum diameter of grinding media used for ultrafine grinding mechanisms. *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 31, pp 25-31.

僅かな密度差を利用した固気流動層による 物体比重分離

Gravity Separation of Objects by Gas-solid Fluidized Bed Utiling Slight Defference in Density

01403

発表学会名 GRAVITY SEPARATION OF OBJECTS BY GAS-SOLID
FLUIDIZED BED UTILIZING SLIGHT DIFFERENCE IN DENSITY

開催場所 AUSTRALIA, SYDNEY

発表年月日 平成14年 7月22日

学会開催期間：平成14年 7月21日～25日

発表者 岡山大学 工学部・助手 押谷 潤

発表の概要

もののリサイクル・リユースが叫ばれる現在、廃棄物を各素材に分離する技術が求められており、特に水を用いない乾式法の開発が望まれている。そこで本研究では、固気流動層を用いた乾式比重分離技術の開発を行った。粉体を下部からの送風で流動化させた固気流動層は、液体に類似した性質を持ち、固気流動層の見掛け密度よりも小さな密度を持つ物体は層内で浮揚し、大きな密度を持つ物体は沈降する。この原理を利用して、密度の異なる物体を分離することが可能となる。同様の分離は、重液などを用いた湿式法でも可能であるが、廃液処理や分離後の乾燥工程を必要とするため、これらの問題を抱えない本技術が注目を集めている。乾式比重分離の一例として、珪石とろう石の分離を試みた。その結果、密度差が約 250kg/m^3 と僅かであるにもかかわらず、流動化媒体であるガラスビーズとスチールショットの混合割合を最適に調整することで、流動層の上下層に分離でき、しかも連続的にそれらを取り出すことに成功した。本研究の成果は、廃棄物の乾式比重分離を行う上で重要な情報に成り得るものと思わ

れる。

学会の概要

2002年 7月21日～25日の5日間、オーストラリア・シドニーにてWorld Congress on Particle Technology 4(WCPT4)が開催された。本学会は、4年に1度開催される粉体工学世界大会であり、世界中の国々の粉体工学に携わる研究者・技術者が一堂に会した。日本からも多数参加があり、学会を大いに盛り上げる一端を担った。発表は多岐に渡り、粒子間相互作用力やナノ粒子特性などのミクロ系、流動層や粉体輸送などのマクロ系が発表の対象となった。特にコンピューターシミュレーションを用いた研究発表が多く、これからの粉体工学には欠かせない分野であると認識した。

本学会への参加は初めてであり、その規模の大きさには驚かされた。粉体工学の世界動向を十二分に学ぶことができ、今後の研究活動に大いに役立つ。

最後に、このよう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理事長を始め関係者の皆様に深く感謝の意を表します。

INTRODUCTION

Separation of materials from the mixture of various components is one of the important processes for product manufacturing in the industry. It is also necessary for wastes treatment from the point of view of using limited resources efficiently. Gravity separation is one of the physical processes. In general, the gravity separation is carried out using dense medium of liquid as a wet process. However, the wet process needs waste liquid treatment that costs a lot and may cause problems of destruction of environment, and cannot be used easily at areas where there is no water and at cold districts. Therefore, a dry process of separation that does not have such disadvantage is desired.

One possibility of the dry process is using a gas-solid fluidized bed. It is generally known that a gas-solid fluidized bed has properties similar to liquid, such as density and viscosity⁽¹⁻⁴⁾. When objects are dropped into the fluidized bed, the objects that have smaller density than the apparent density of the fluidized bed float and those of larger density sink in the fluidized bed. By controlling the apparent density between the densities of the objects, they can be separated at top and bottom of the fluidized bed. Zaltzman et al. utilized the principle for sorting crops, such as separation of potatoes from clods and stones⁽⁵⁻⁷⁾. The authors investigated coal cleaning and material separation of automobile shredder dust, and obtained high separation efficiency^(8, 9). As a fundamental experiment of mineral processing, separation of silicestone and pyrophyllite was investigated using a relatively small fluidized bed⁽¹⁰⁾. Although the difference in density of the ores is about 250kg/m^3 , they could be separated at the top and bottom of the fluidized bed by using a binary powder of glass beads and steel shots. In this study, continuous

separation of silicestone and pyrophyllite is investigated using an apparatus developed modifying the previous one⁽⁸⁾. The apparatus has a system to take away the floating and sinking objects. The apparent density of the fluidized bed is controlled by changing mixing ratio of glass beads and steel shots to be suitable for separation of the ores. The separation efficiency is examined changing the apparent density, the pressure drop of the air distributor and the operating conditions of the apparatus. Some factors affecting floating and sinking of objects in the fluidized bed are discussed.

EXPERIMENT

MATERIAL

50 pieces each of silicestone and pyrophyllite are prepared. Figure 1 shows distributions of density and sphere equivalent diameter of the ores. The density of silicestone distributes widely in the range of $\rho_{\text{ore}}=2350\sim 2550\text{kg/m}^3$. Pyrophyllite has a sharp peak at $\rho_{\text{ore}}=2700\text{kg/m}^3$. The sphere equivalent diameter of both

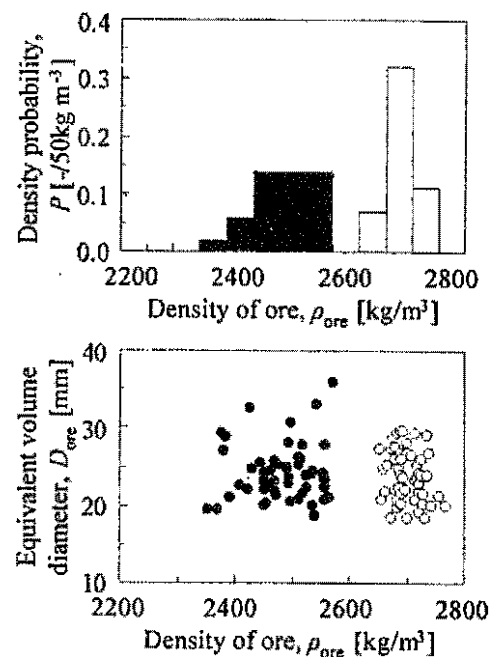


Fig. 1 Density and diameter distributions of silicestone (black) and pyrophyllite (white)

ores is in the range of $D_{\text{ore}}=20\sim 40$ mm. The averaged values and the standard deviations are $D_{\text{ore}}=24.2\pm 3.7\text{mm}$ for silicestone and $D_{\text{ore}}=23.8\pm 3.3\text{mm}$ for pyrophyllite.

Glass beads (G.B.) of $180 \sim 250 \mu\text{m}$ and steel shots (S.S.) of $45 \sim 106 \mu\text{m}$ are used as dry medium for separation, the same as the previous study ⁽¹⁰⁾. A Mixture of G.B. and S.S. is used changing the bulk volume fraction of V_{ss} to 0.35, 0.40 and 0.45 of S.S.. In order to avoid segregation during fluidization, G.B. and S.S. of almost the same minimum fluidization velocity⁽¹⁰⁾ are used. The minimum fluidization velocity of the mixture is about 2.4 cm/s.

MEASUREMENT OF APPARENT DENSITY OF FLUIDIZED BED

Figure 2 shows the schematic drawing of the fluidized column. The air chamber is divided into six parts in order to control precisely the superficial air velocity. The distributor is fabricated by holding two pieces of cloths of high pressure drop of 0.1cm thickness by two perforated metal plates of 0.1cm thickness forming equilateral triangular mesh of 0.2cm hole diameter, 0.3cm pitch and 40.3% open area. The mixture of G.B. and S.S. of a given V_{SS} is put into the column to give a bed height = 40 cm. The mixture is fluidized by air from the blower at $u_0 = 4.0\text{cm/s}$ at which floating and

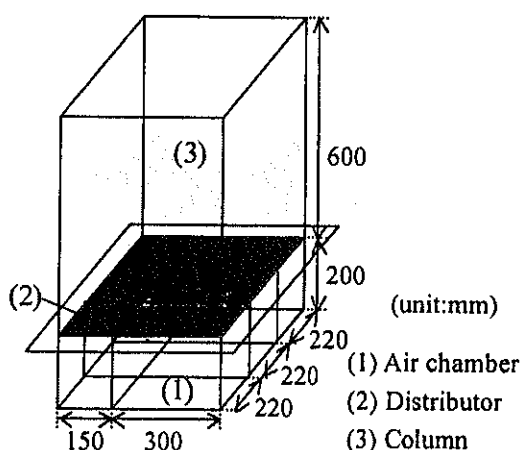


Fig. 2 Schematic drawing of fluidized column

sinking of the ores stably occurred in the previous study⁽¹⁰⁾. The air flow rate is controlled by motor valves. The superficial air velocity u_0 and the pressure drop between the air chamber and the atmosphere are measured by using calibrated orifices and pressure transducers. The pressure drop ΔP_d of the distributor is 1550 Pa and the ratio $\Delta P_d/\Delta P_b$ of the pressure drops of the distributor and the bed is 0.15 at $u_0 = 4.0\text{cm/s}$.

Spheres of density ρ_{sp} in the range of 2100~3000kg/m³ are prepared by adding a given amount of S.S. into table tennis balls of 3.75cm diameter. The sphere is dropped into the center of the column. After 1min, the height h_{sp} of the gravity center of the sphere from the bottom of the bed is measured. The measurements are carried out 3 times for each sphere. If ρ_{sp} is nearly equal to the apparent density ρ_{fb} of the fluidized bed, the sphere does not either float or sink but drifts in the fluidized bed. The averaged value of ρ_{sp} of the spheres that drift in the fluidized bed is roughly regarded as ρ_{fb} .

EVALUATION OF FLOATING AND 'SINKING OF ORE

A silicestone of $\rho_{\text{ore}}=2495\text{kg/m}^3$ and $D_{\text{ore}}=24.2\text{mm}$ and a pyrophyllite of $\rho_{\text{ore}}=2701\text{kg/m}^3$ and $D_{\text{ore}}=23.8\text{mm}$ are chosen respectively as a sample of each ore. The ores are dropped into the center of the six air chambers. After 1 min, the height of the gravity center of the ore from the bottom of the bed is measured. The measurements are carried out 10 times for the two ores at each air chamber. The existence probability x_i of silicestone and pyrophyllite at each step i is obtained by using the measured heights. The value of i denotes the height of every 2cm from the bottom of the bed, for example, $i = 20$ shows the range of 18 ~ 20 cm height. In order to examine the contribution of the pressure drop of the distributor to floating

and sinking of the ores, two different distributors are tested; the same as above and the distributor of $\Delta P_d=60$ Pa and $\Delta P_d/\Delta P_b=0.006$ at $u_0=4.0$ cm/s.

APPARATUS OF CONTINUOUS GRAVITY SEPARATION

Figure 3 shows the schematic drawings of the separation apparatus and the separation process. The air chamber and the distributor of high pressure drop are the same as those described. The apparatus has the system to take away the floating and sinking ores from the fluidized bed. The sinking ores fall down along the guide board and are taken away by the rotating basket. The floating ores are picked up by the conveyer. Then as shown by the dotted arrow in fig.3-(c), flow of the powders exists because of swelling of the powders by rotating of the basket. The floating ores move along the flow to the conveyer. The rotational frequency r of the basket is changed in the range of 1~5rpm and that of the conveyer is constant to be 2 rpm. The mixture of G.B. and S.S. of $V_{SS}=0.40$ is put into the column to be a bed height=30cm and is fluidized by air from the blower at $u_0=3.5, 4.0, 4.5, 5.0$ and

5.5cm/s. ΔP_d is 1090~1700 Pa and $\Delta P_d/\Delta P_b$ is 0.10~0.16 at each u_0 .

One each of silicestone and pyrophyllite are dropped into the fluidized bed at every 1 sec. It takes 50sec to drop all of the ores. The disposal speed is about 140kg/h. All of the ores are taken away by the conveyer or by the basket in a few minutes without drifting in the fluidized bed. As a parameter to evaluate separation efficiency, recovery x_r of silicestone and pyrophyllite defined by Eqs.(1) and (2) are obtained. The measurements are carried out 3 times at various experimental conditions. When the dependence of the separation efficiency on the disposal speed is examined, the disposal speed is changed in the range of 35~720 kg/h. For silicestone

$$x_1 = \frac{\text{number of silicestone picked up by the conveyer}}{\text{total number of silicestone (= 50)}} \times 100 \quad (1)$$

For pyrophyllite

$$x_1 = \frac{\text{number of pyrophyllite taken away by the basket}}{\text{total number of pyrophyllite (= 50)}} \times 100 \quad (2)$$

RESULT AND DISCUSSION

APPARENT DENSITY OF FLUIDIZED BED

Floating and sinking of the spheres of $\rho_{sp} = 2100 \sim 3000 \text{ kg/m}^3$ is investigated by changing

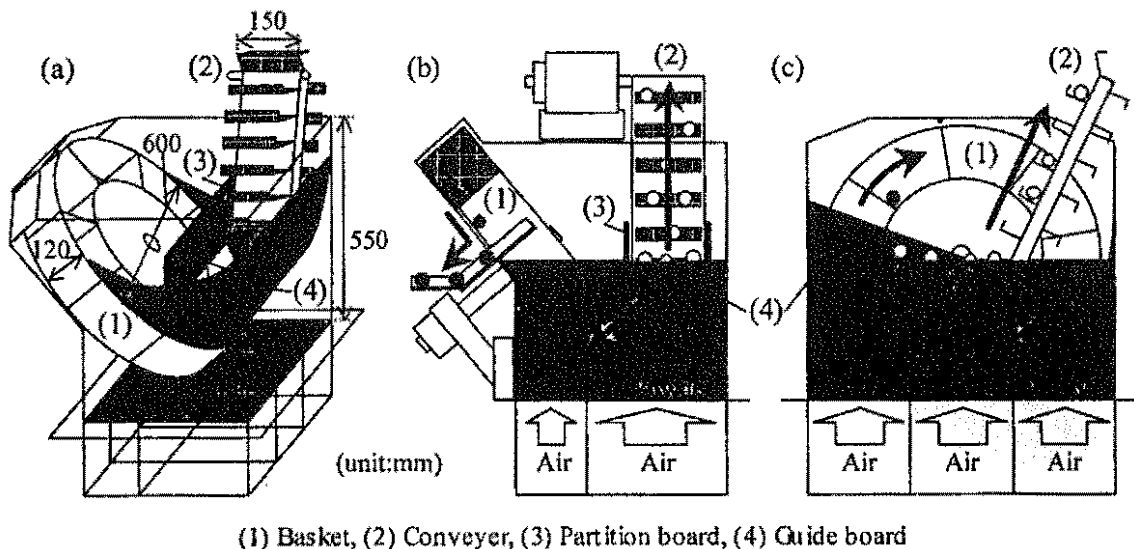


Fig. 3 Schematic drawings of (a) separation apparatus, (b) side and (c) front views of separation process

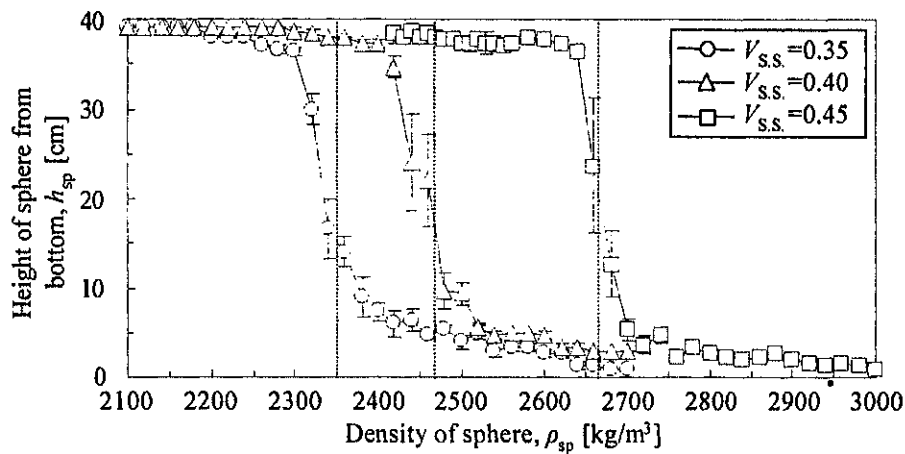


Fig. 4 Dependence of height of sphere from bottom on density for various bulk volume fraction of S.S. ($u_0 = 4.0 \text{ cm/s}$, distributor of high pressure drop)

V_{ss} at $u_0 = 4.0 \text{ cm/s}$. Figure 4 shows the dependence of h_{sp} on ρ_{sp} for various V_{ss} . Light spheres float and heavy spheres sink at each V_{ss} . However, the density of the spheres that drift in the fluidized bed increases with V_{ss} . This indicates that the apparent density ρ_{fb} of the fluidized bed increases with increasing the bulk volume fraction of heavy component of the mixture. The values of ρ_{fb} are approximately 2350 kg/m^3 for $V_{ss} = 0.35$, 2470 kg/m^3 for $V_{ss} = 0.40$ and 2670 kg/m^3 for $V_{ss} = 0.45$ as shown by dotted lines in Fig. 4. Thus the apparent density of the fluidized bed can be roughly estimated by measuring the height of spheres of various

densities dropped in the fluidized bed.

FLOATING AND SINKING OF ORE

Floating and sinking of the ores is investigated changing V_{ss} at $u_0 = 4.0 \text{ cm/s}$. Figure 5 shows the dependence of h_{sp} on ρ_{sp} for various V_{ss} . Figure 5 shows the existence probability of the ores at each step for various V_{ss} . Both of silicastone and pyrophyllite sink at $V_{ss} = 0.35$ and float at $V_{ss} = 0.45$. On the other hand, silicastone floats and pyrophyllite sinks at $V_{ss} = 0.40$. This tendency mostly depends on ρ_{fb} . However, the value of ρ_{sp} at $V_{ss} = 0.40$ is 2470 kg/m^3 as shown above which is equal to the

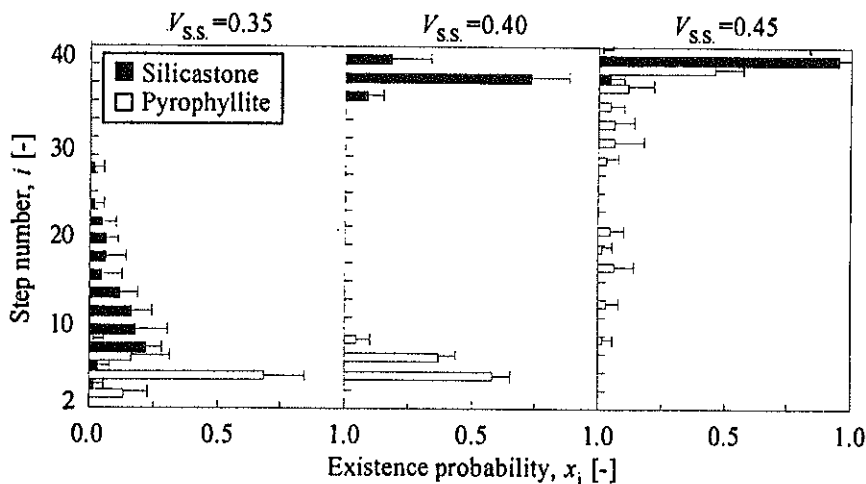


Fig. 5 Existence probability of silicastone and pyrophyllite at each step for various bulk volume fraction of S.S. ($u_0 = 4.0 \text{ cm/s}$, distributor of high pressure drop)

average density of silicastone. Nevertheless the ores are separated at the top and bottom of the fluidized bed. This suggests that floating and sinking of objects in the fluidized bed depends on the size and shape of the objects. The values of ρ_{fb} are obtained using the sphere of 3.75 cm diameter. However, size and shape of the ores are different from those of the sphere. This would cause the difference in floating and sinking of the sphere and the ore. In the previous study⁽¹⁰⁾, the ores are similarly separated at not $V_{ss}=0.40$ but $V_{ss}=0.45$ in the column of 20.5 cm diameter and 15 cm bed height. This suggests that floating and sinking is additionally dependent on the size of the fluidized bed.

Floating and sinking of the ores is investigated using the distributor of low pressure drop at $V_{ss}=0.40$ and $u_0=4.0\text{cm/s}$. Figure 6 shows the existence probability of the ores at each step. Both of silicastone and pyrophyllite drift in the fluidized bed although they are separated using the distributor of high pressure drop as shown in Fig.5. It is generally known that the distributor of high pressure drop should be used in order to stabilize fluidization^(11, 12). It is visually observed that fluidization of powders in the case of low pressure drop is completely

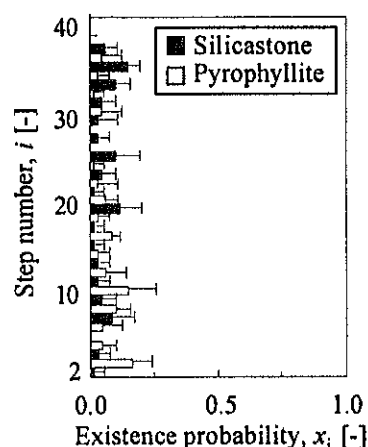


Fig. 6 Existence probability of silicastone and pyrophyllite ($V_{ss}=0.40$, $u_0=4.0\text{cm/s}$, distributor of low pressure drop)

different from that for high pressure drop. Fluidization is steady in the latter case but powders fluidize strongly and large air bubbles exist in the former case. The unstable fluidization would disturb floating and sinking of the ores. This result suggests that floating and sinking of the objects is affected by the stability of fluidization.

CONTINUOUS GRAVITY SEPARATION OF ORE

Separation of silicastone and pyrophyllite is investigated using the continuous gravity separation apparatus. The experiments are

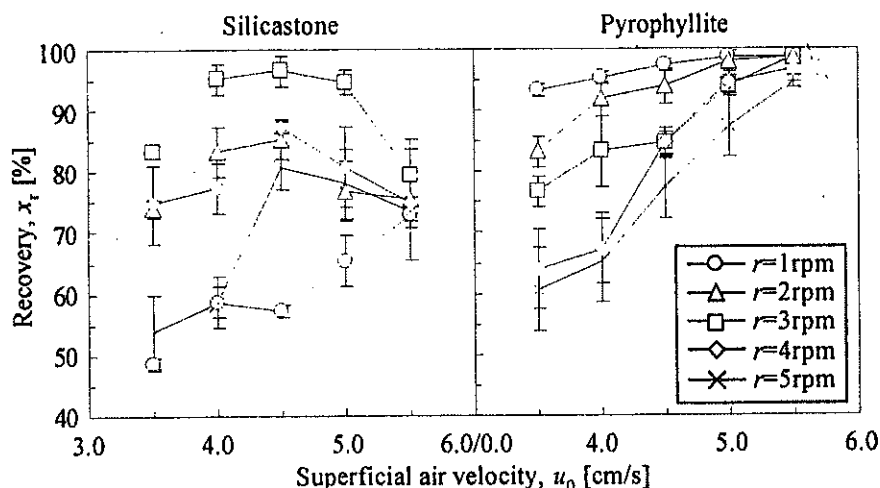


Fig. 7 Dependence of recovery of silicastone and pyrophyllite on superficial air velocity for various rotational frequency of basket ($V_{ss}=0.40$, $Q=140\text{kg/h}$, distributor of high pressure drop)

carried out changing the superficial air velocity u_0 and the rotational frequency r of the basket at $V_{ss} = 0.40$ at which the ores are separated at the top and bottom of the fluidized bed. Figure 7 shows the dependence of x_r on u_0 for various r . In the case of pyrophyllite, the value of x_r decreases with increasing r and decreasing u_0 . When r is large, the flow of powders shown in fig.3-(c) is so strong that there is not enough time for pyrophyllite to sink and it moves to the conveyer. When u_0 is small, fluidization is so weak that it takes much time for pyrophyllite to sink, and it is, therefore, picked up by the conveyer before sinking.

The result for silicastone is complicated. The value of x_r is small at $r = 1$ rpm. This is because the flow of powders is so weak that silicastone cannot move to the conveyer, gathers at the center of the column without being picked up and sinks with pyrophyllite. The value of x_r increases with increasing r at $1 \text{ rpm} \leq r \leq 3 \text{ rpm}$ because the flow of powders is strong enough to bring silicastone to the conveyer. On the other hand, it decreases with increasing r at $3 \text{ rpm} \leq r \leq 7 \text{ rpm}$. This is because the flow of powders is so strong and the ores move to the conveyer so often that the conveyer cannot pick up all of the floating ores. The value of x_r becomes maximum at $u_0 = 3.0 \text{ cm/s}$ at all r except $r = 1 \text{ rpm}$. When u_0 is small, fluidization is so weak that swelling of the powders is large and the flow of powders becomes strong as same as the case of large r . On the other hand, when u_0 is large, fluidization is so strong and unstable that silicastone cannot easily float although pyrophyllite can sink.

The experimental condition of the highest separation efficiency is $u_0 = 5.0 \text{ cm/s}$ and $r = 3 \text{ rpm}$ at which $x_r = 94.7\%$ and 94.0% for silicastone and pyrophyllite respectively. Although difference in densities of silicastone and pyrophyllite is small, they are continuously separated at high

efficiency by the apparatus.

Separation of silicastone and pyrophyllite is investigated changing Q at $V_{ss} = 0.40$, $u_0 = 5.0 \text{ cm/s}$ and $r = 3 \text{ rpm}$. Figure 8 shows the dependence of x_r on Q . The value of x_r of pyrophyllite is almost constant to be about 94% independent of Q . On the other hand, that of silicastone decreases with increasing Q . This is because there are so many floating ores at large Q that the conveyer cannot pick up all of the floating ores. If the picking up speed of the conveyer were increased, the recovery of silicastone would increase. It should be noted here that more than 90 % of ores picked up by the conveyer at $Q = 720 \text{ kg/h}$ is silicastone. At least silicastone can be selectively separated from the mixture of these ores at such a large disposal speed.

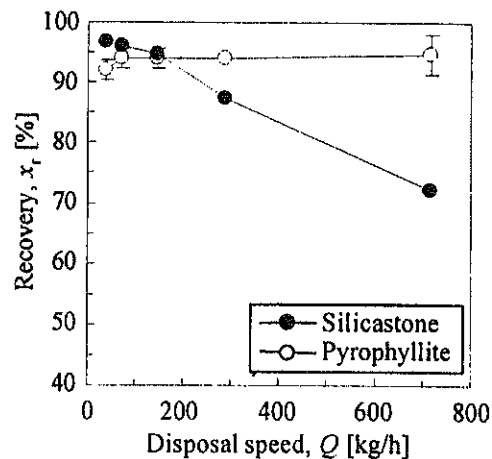


Fig. 8 Dependence of recovery of silicastone and pyrophyllite on disposal speed ($V_{ss} = 0.40$, $u_0 = 5.0 \text{ cm/s}$, $r = 3 \text{ rpm}$, distributor of high pressure drop)

CONCLUSION

Gravity separation of objects by a gas-solid fluidized bed is investigated employing silicastone and pyrophyllite. The following features are found.

- (1) The apparent density of the fluidized bed is roughly estimated by measuring the height of

spheres of different densities in the fluidized bed.

- (2) The apparent density for separating silicstone and pyrophyllite is obtained by controlling the mixing ratio of glass beads and steel shots.
- (3) The ores are continuously separated by using the apparatus that has a system to take away floating and sinking objects.
- (4) Floating and sinking of objects in the fluidized bed would be dependent on size and shape of the objects, size of the fluidized bed, and stability of fluidization.

References

- 1) Kunii D and Levenspiel O (1991) *Fluidization Engineering 2nd edn.* 4p. (Butterworth-Heinemann, Boston)
- 2) Association of Powder Process Industry & Engineering, Japan, Edited by Horio M and Mori S (1999) *Fluidization Handbook.* 57p. (Baifuhkan, Tokyo)
- 3) Schmlovitch Z, Zaltzman A, Wolf D and Verma B P (1992) Apparent density variations in a fluidized bed. *Transactions of the ASAE*, 35, pp11-16.
- 4) Bakhtiyarov, S I and Overfelt R A (1998) Fluidized bed viscosity measurements in reduced gravity. *Powder Technology*, 99, pp53-59.
- 5) Zaltzman A, Feller R, Mizrach A and Schmlovitch Z (1983) Separating potatoes from clods and stones in a fluidized bed medium. *Transactions of the ASAE*, 26, pp987-990, 995.
- 6) Zaltzman A and Schmlovitch Z (1986) Evolution of a potato, fluidized bed medium separator. *Transactions of the ASAE*, 29, pp1462-1469.
- 7) Zaltzman A, Verma B P and Schmlovitch Z (1987) Potential of quality sorting of fruits and vegetables using fluidized bed medium. *Transactions of the ASAE*, 30, pp823-831.
- 8) Tanaka, Z, Oshitani J, Nakamura T, Syouji T and Horiuchi A (2000) Development of technology for separating low grade coals from raw coals by fluidized bed of dry heavy medium. *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, 26, pp327-330.
- 9) Oshitani, J, Kajiwaru T, Kiyoshima K and Tanaka Z (2001) Material separation from automobile shredder dust by gravity method using gas-solid fluidized bed. *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 38, pp702-709.
- 10) Oshitani, J, Kondo M, Nishi H and Tanaka Z (2001) Separation of silicstone and pyrophyllite by gas-solid fluidized bed utilizing slight difference in density. *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 38, pp4-10.
- 11) Kunii D and Levenspiel O (1991) *Fluidization Engineering 2nd edn.* 102p. (Butterworth-Heinemann, Boston)
- 12) Svensson A, Johnsson F and Leckner B (1996) Fluidization regimes in non-slugging fluidized beds: the influence of pressure drop across the air distributor. *Powder Technology*, 86, pp299-312.

イオン交換ーゲル化法による リチウムイオン導電体前駆体粒子の合成

Preparation of Ceramic Precursor Particles of Lithium Ionic
Conductor by Sol-Gel and Ion-Exchange Method

01405

発表学会名 8th International Conference on Ceramic Processing Science
開催場所 ドイツ・ハンブルグ
発表年月日 2002年9月3日～5日（学会開催期間：2002年9月2日～5日）
発表者 東京都立大学大学院 工学研究科 助手 須田 聖一

発表学会の概要

第8回セラミックプロセッシングに関する国際会議（8th International Conference Science）が2002年9月2日～5日の4日間にわたってドイツのハンブルグで開催された。

ハンブルグに到着した1日は、1週間のフェスティバルの最終日であったようで、中心街、特に市庁舎の周辺とアルスター湖畔は大変な賑わいであった。初日の9月2日は市庁舎の一室で、歓迎レセプションが行われた。この市庁舎は19世紀末の建築物で現在も州議会の議事堂として使われている。この市庁舎は昼間ガイドツアーが催されており、一般に公開されている。このような歴史的な重厚さや細部にわたるみごとな装飾をそなえた一室を国際会議のレセプションに利用するというのは、ヨーロッパで開催される国際会議ではたまにあるようだが、いずれにしても非常に印象深いものであった。

さて、実際の学会の方はハンブルグの郊外のハールブルグに位置するハンブルグ工科大学で行われた。特にポスターセッションについては、会期の全日にわたって掲示されており、ディスカッションの時間は十分すぎるほど用意されていた。日本からの参加者は多く、参加者の国別

ではおそらくドイツに次ぐ参加人数ではなかったかと思われるほどであった。発表の内容としては、50nm～0.5 μ mのレベルの制御によっていかに材料を構築していくかといったような発表が目についた。粒子としての材料設計から、インクジェットプリンティングによる配列化の試み、緻密化のシミュレーションなど興味深い結果が得られており、今後の研究遂行に参考になる内容もいくつか見られた。

最後に、ホソカワ粉体工学振興財団およびその関係者に深くお礼申し上げるとともに、貴財団のますますのご発展をお祈り申し上げます。

概要

室温において高いリチウムイオン導電性を有する (La, Li)TiO₃セラミックスの前駆体球状粒子をイオン交換ーゲル化法により合成し、組成制御とリチウムイオン導電性について検討することにより、25℃におけるバルク導電率が $4.0 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ を示すことを明らかにした。

ペロブスカイト構造をとる (La, Li)TiO₃は、室温で 10^{-3}Scm^{-1} 程度と高いイオン導電性を示すことから、センサーなどのデバイスや全固体型リチウム電池用固体電解質として期待されて

いる。このようなセラミックスを室温付近で使用する際には、粒界やバルクの均質性が大きく影響するため、出発原料の検討が不可欠となる。出発原料としては、それがもたらす高い焼結性や微細構造の均質性の観点から、単分散の非晶質球状粒子が大いに期待できる。我々はこれまでにゾルーゲル反応過程でイオン交換反応を導入することで、多成分からなる単分散非晶質球状粒子が合成できる（イオン交換ーゲル化法）ことを明らかにするとともに、ここで得られた非晶質球状粒子が機能性セラミックスの前駆粒子として有望であることを示してきた。また、ゾルーゲル法による単分散粒子の合成法のひとつであるエマルジョン法は、ゾルーゲル反応が速いアルコキシドでも利用でき、一般に粒径のそろった球状粒子を合成できるとされる。

そこで本研究では、エマルジョン中でイオン交換ーゲル化法を進行させることによって得た非晶質球状粒子をもとに (La, Li)TiO₃セラミックスを合成し、その導電特性を検討した。まず、イオン交換ーゲル化法によってLi⁺-TiO₂非晶質球状粒子を合成した。その結果、粒径が1~3μm程度の球状粒子が得られ、合成条件を検討することにより粒子中のLi/Tiを1.0以下の範囲で制御することがわかった。次に、得られたLi⁺-TiO₂非晶質球状粒子中のリチウムの一部をランタンでイオン交換することによってLa³⁺/Li⁺-TiO₂非晶質球状粒子を合成した。La³⁺/Li⁺イオン交換条件、すなわちランタン濃度、pH、さらに溶媒として用いた水とエタノールの混合比などを制御することによって、従来の固相法による報告やパーコレーション理論から最も高いリチウムイオン導電性を示すとされる組成比Li/La/Ti=0.35/0.55/1.0に近づけることができた。これを熱処理することによって単相の(La, Li)TiO₃が得られ、1200℃、12時間の熱処理によって、焼結密度が88%程度の

緻密なセラミックスを得ることができた。さらに、得られたセラミックスの導電性を検討したところ、25℃でのバルク導電率が $4.0 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ を示し、リチウム電池用固体電解質や各種デバイスへ十分利用可能な導電性をもつリチウムイオン導電体セラミックスが得られた。以上の結果から、リチウム導電体セラミックスの前駆粒子として、本プロセスで合成したLa³⁺/Li⁺-TiO₂非晶質球状粒子が適していることがわかった。

Preparation of ceramic precursor particles of lithium ionic conductor by Sol-Gel and Ion-Exchange method

(La, Li)TiO₃ Ceramics is a promising material of solid electrodes or some sensing devices because of high lithium ionic conduction. We synthesized La/Li-TiO₂ amorphous spheres, and investigated conductivity for ceramics derived from the spheres in order to lower sintering temperature and improve ionic conductivity of grain boundaries at room temperature. The sintering of La/Li-TiO₂ amorphous spheres at 1200℃ for 12h in air resulted in dense (La, Li)TiO₃ ceramics, which had relative density higher than 88%. Ionic conductivity of the grain boundaries was about one order lower than that in bulk, and would be controlled using various La/Li-TiO₂ spheres.

噴霧乾燥法によるキトサンを用いた テオフィリンの粒子設計

Theophylline Particle Design Using Chitosan by The Spray Drying

01406

発表学会名 62nd Congress of FIP

開催場所 France/フランス・nice/ニース

発表月日 2002年9月2日～4日

発表者 名城大学薬学部 教授 檀 上 和 美

発表の概要

薬物が固体分散体を形成すると、薬物が非晶質化するので高エネルギー状態にあるため、薬物の溶解に有利に働く。キトサンは酸性水溶液中でゲルを形成する性質と塩基性水溶液中に不溶という性質を持つため、薬物の保持力が強く徐放性製剤への応用が期待される。本研究では、モデル薬物にテオフィリンを用い、キャリアーにキトサンを用いて噴霧乾燥法により固体分散体を形成させ、その結晶性を確認するとともに、薬物の放出制御を試みた。

固体分散体は、薬物とキャリアーを所定の質量比で混合させたのち、0.5%酢酸水溶液に溶解させ、これを噴霧乾燥させて調製した。物理混合物は、上記と同じ混合比のものを10分間混合した。得られた試料の形状と粒子径は、走査電子顕微鏡（SEM）で観察した。噴霧乾燥して調製した複合粒子（固体分散体）は球形粒子となり、平均粒子径が約 $5\mu\text{m}$ であった。粉末X線回折から複合粒子（固体分散体）の結晶性を確認したところ、テオフィリンの 13° 付近に存在する強いピークが僅かに残っており完全に非晶質化していなかった。

これらの試料を用いた溶出試験は日本薬局方第14局収載の溶出試験法第2法に準じ、pH1.2

およびpH6.8の溶液で行った。70%溶解した時間T70を求めて比較したところ、噴霧乾燥して複合粒子を形成させた試料は、pH1.2溶液中では原末に比べ約5.7～8倍徐放化し、pH6.8溶液中では約11.3～14.8倍徐放化した。これは、キトサンが酸性溶液中ではゲルを形成し、薬物が溶出するにはゲルを透過する必要があるため、また、キトサンは塩基性溶液中では溶解しない性質のため薬物の溶出を制御したものと考えられる。

本研究で試みたキトサンをキャリアーとした噴霧乾燥法による複合粒子の形成は、薬物の徐放化に有用であると考えられる。

発表学会の概要

2002年9月1日から5日までの5日間、フランス・ニースにおいて第62回FIPの会議が開催された。アブストラクトの登録は約570件、会場は9会場に分かれ、研究発表だけでなく、企業の展示、セミナーおよび見学会も開催された。FIPの特徴は見学会が非常に多いことである。今回も午前中から見学会にチャーターバスで出かけていた。また、この学会は、薬剤師の参加が圧倒的に多く、したがって、医療関連の研発表が多い。

参加者は、地元フランスが最も多く196名、アメリカが135名で、日本からは108名の参加であり4番目に多い参加者であった。アブストラクトから、発表登録者を数えると約1400名に達していた。

ニースは南フランスに位置し、観光地としても有名であり、各国から多くの観光客が訪れるので、治安があまりよくなく、特に旧市街地は危ないと聞いていたが、勇気を出して到着翌日に探索に出かけてみた。さすがに人が多くて一ヶ所に数分と立っては居られなかった。その旧市街を通り抜けて海岸にでてみると、少し肌寒いのに泳いでいたり日光浴をしている人が意外に多かったのには驚いた。ニースは大小幾つかの美術館があり、その二三の美術館も見学して楽しい時間を過ごすことができた。

最後に、ホソカワ粉体工学振興財団ならびに理事長はじめ関係者の皆様に、この場をお借りして心より御礼申し上げます。

Abstract

Solid dispersions of theophylline with chitosan as a carrier were prepared using a spray-drying method. Chitosan dissolved in an acid solution forms a gel, but it does not dissolve in an alkaline solution. Therefore, chitosan in an acid solution would have strong preservation abilities for use in drugs. In this study, we aimed to apply this ability to sustained release pharmaceuticals.

In this study, we used theophylline as a model drug and chitosan as a carrier. Mixtures of chitosan and the drug in prescribed ratios were dissolved in an acid solution.

The physicochemical properties of the solid dispersions obtained were investigated by powder X-ray diffraction, differential scanning

calorimetry and dissolution rate analyses with a view to clarify the effect of crystallinity on the dissolution rate. Furthermore, the interaction between the drug and the carrier was investigated by FT-IR analysis.

The powder X-ray diffraction peaks of the drug in the spray-dried samples decreased with the increase in chitosan content, indicating that the drug was amorphous. These results indicated that the system formed a solid dispersion. The dissolution profiles of the drug from the physical mixtures and solid dispersions were almost the same at pH 1.2. However, at pH 6.8, the release from the solid dispersions was sustained more than that from the physical mixtures. The FT-IR spectroscopy for the theophylline solid dispersions suggested that the carbonyl group of theophylline and the amino group of chitosan formed a hydrogen bond.

Mass median aerodynamic diameter (MMAD) was measured by using a cascade impactor to evaluate the possibility of the solid dispersions as dry powders inhalation. The MMAD of the spray-dried theophylline-chitosan systems were 4.5~5.0 μ m. The results suggested that the spray drying method is useful to produce dry powders for inhalation.

1. Introduction

Numerous studies have shown that coprecipitation with polyvinylpyrrolidone (PVP) can markedly enhance the dissolution of drugs (Simonelli et al., 1969, 1976, Corrigan and Timoney, 1975). The mechanism responsible for this enhanced dissolution has been the subject of debate. Some authors have proposed that the

increased drug dissolution rate is due to the formation of a high energy amorphous drug phase (Corrigan et al., 1980, 1983, 1984, 1985, 1985). Others have attributed the effect to the molecular dispersal of the drug (Chiou et al., 1969, 1971) or an increased complexity in PVP (Shefter and Cheng, 1980), while coacervation was suggested by Sekikawa et al. (1979) and Baddawi and El-Sayed (1980). Several water-soluble polymer carrier systems, such as polyethylene glycol (PEG), PVP and hydroxypropylcellulose (Law et al., 1992, 1996, Mura et al., 1996, Tantishaiyakul et al., 1996, Ozeki et al., 1993) have been used in fast-release preparations. The mechanism of the interaction between the drug and the carrier in solid dispersions has also been studied (Sekizaki et al., 1995, El-hinnawi and Najib, 1987, Doherty and York, 1969, 1987). However, there have been few studies of solid dispersions using low molecular weight substances as carriers (Allen et al., 1977, Ghanem et al., 1980, Danjo et al., 1997).

Recently, a spray drying technique was shown to yield an amorphous form of crystalline drugs using a carrier such as PVP (Hirasawa et al., 1998) or lactose (Hirasawa et al., 1999). However, there have been few studies of solid dispersions for sustained or prolonged release type preparations.

Chitosan is a cationic natural biopolymer produced by the alkaline N-deacetylation of chitin, the abundant natural polymer after cellulose. It has become an interesting material in pharmaceutical application, especially as an inhalation drug due to its biodegradability, biocompatibility, and low toxicity. It can easily

form solid dispersions using a casting technique and a spray-drying technique.

In this study, the physicochemical properties of spray-dried theophylline-chitosan systems were investigated with a view to clarifying the amorphous nature of these systems. Chitosan dissolves in an acid solution, but it swells in an alkaline solution and does not dissolve. Therefore, the preservation ability of a drug with chitosan is strong in an alkaline solution, and an application for sustained release preparations is expected. We tried various combinations of the composite particles, which had properties of sustained release, by changing the mixture ratio of the drug and the carrier.

2. Experimental

2.1 Materials

Theophylline (model drug) was purchased commercially (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Chitosan (carrier) was kindly supplied by Japan Chelate Co., Ltd., of which the degree of deacetylation was calculated to be 89.0% from the amino group content, and with a coefficient of viscosity of 70 mPa·s. Other materials and solvents were of analytical reagent grade.

2.2 Preparation of matrix particles

Theophylline (Theo or T) and chitosan (Chit or C) were dissolved in 0.5% acetic acid aqueous solution. These solutions were spray-dried under the following conditions: inlet temperature was 140 °C, the drying air flow was 0.50 m³/min, the atomizing air pressure was 50 kPa, and the outlet temperature was 90 ~ 95 °C. The matrix particles were prepared by

spray drying using a SD-1000 instrument (Tokyo Rikakikai Co., Ltd. Japan).

2.3 Preparation of physical mixtures

The physical mixtures were prepared by mixing the drug and the carrier (ratios of the drug and carrier were 1:1, 1:3 and 1:5) using a test tube mixer (Scientific Industries, Vortex-Genie 2, Japan) for 10 min at a constant amplitude and rate.

2.4 Confirmation of the particle morphology

A scanning electron microscope (SEM, JEPL Type JSM-T20) was used to observe the morphology of the matrix particles.

2.5 Confirmation of the crystallinity of the drug

(A) Powder X-ray diffraction

Powder X-ray diffraction analysis was performed with a Rigaku Geiger-Flex diffractometer (Rigaku, Rad-2VC, Japan) using a Ni-filter, $\text{CuK}\alpha$ radiation, a voltage of 40 kV, and a current of 20 mA. The scanning rate was $5^\circ/\text{min}$ over a 2θ range of $5 \sim 45^\circ$.

(B) Thermal analysis

Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out with a type 3100 instrument (MAC Science Co., Ltd., Japan). The operating conditions in the open pan system were: sample weight, 10 mg; heating rate, $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.6 Dissolution test

Dissolution tests were performed according to the JPXIV paddle method using sample powders, including 50 mg of the drug and 1000mL of the dissolution medium at pH 1.2 or pH 6.8 at $37 \pm 0.1^\circ\text{C}$. The rotation speed of the paddle was 100rpm. The quantity of theophylline was assayed by HPLC at 275nm. The mobile phase was 20mM acetic acid buffer:CH₃CN:CH₃OH-900:35:65 (V/V), which flowed through an ODS column (Cosmosil 5C18-AR II, 4.6x150mm, Nacalai Tesque) at a flow rate of 1.0ml/min.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Confirmation of matrix particles

SEMs of the Theo-Chit systems are shown in Fig. 1. Theo was an acicula particle. Although the spray-drying pharmaceutical preparation of

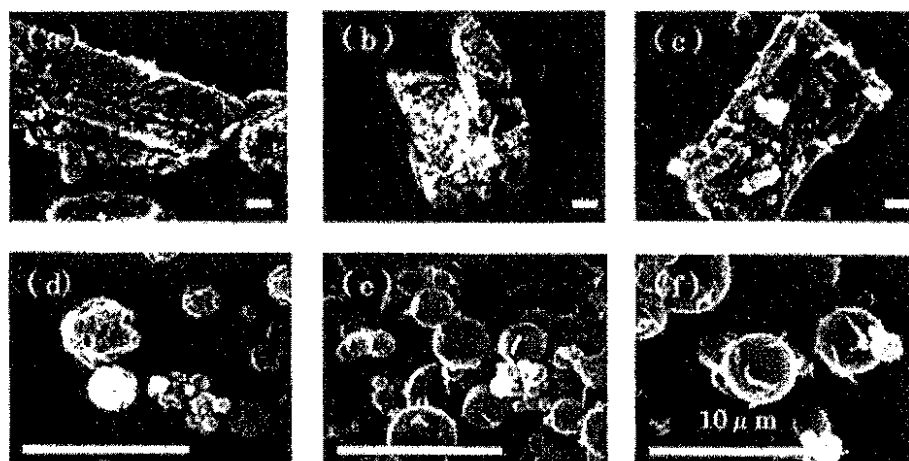


Fig. 1. Scanning electron micrographs of Theo/Chit systems.

(a) Theo; (b) Chit; (c) Theo/Chit=1/1 PM; (d) Theo/Chit=1/1 SD (1day);
(e) Theo/Chit=1/3 SD; (f) Theo/Chit=1/5 SD.

this system produced spherical particles, minute acicula particles and whiskers on the particle surface occurred. Whiskers arose in the particle after a few days without observation. There are reports in which whiskers arise by the capillary condensation phenomenon in caffeine (Yuasa, et al., 1981) and in a tablet of ethenzamide (Yuasa et al., 1981). It was regarded that the whikers arose as a result of the theophylline, which resembled the structure of caffeine in the spray-drying pharmaceutical preparation that was used.

3.2 Degree of crystallinity of theophylline in matrix particles

DSC thermograms for Theo, Chit, their physical mixtures and samples which were prepared by spray-drying, are shown in Fig. 2.

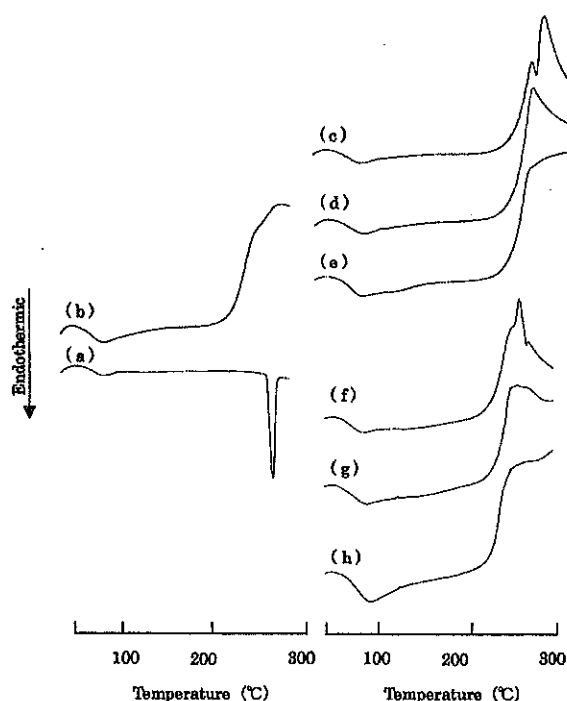


Fig. 2. DSC thermograms of Theo/Chit systems. (a) Theo; (b) Chit; (c) Theo/Chit=1/1 PM; (d) Theo/Chit=1/3 PM; (e) Theo/Chit=1/5 PM; (f) Theo/Chit=1/1 SD; (g) Theo/Chit=1/3 SD; (h) Theo/Chit=1/5 SD.

There was an endothermic peak with a melting point for Theo near 274°C, as shown in Fig. 2. The endothermic peak which accompanied the crystal melting in Theo:Chit 1:3 and 1:5, which were prepared with an acetic acid solution had disappeared on the spray-dried matrix particles. Chit exhibited a peak from the exothermic reaction with the decomposition near 200°C. These results indicated that Theo had been amorphized. However, the endothermic peak disappeared in the physical mixture due to the endothermic peak of Theo and the exothermic peak of Chit overlapping.

The melting point and the heat of fusion of the samples are shown in Table I. However, for samples prepared using the spray-drying technique the ΔH values were very small as shown in Table I, suggesting a decrease in the crystallinity of the original crystalline.

Powder X-ray diffraction patterns for Theo and Chit, their physical mixtures and the samples prepared using the spray-drying technique are shown in Fig. 3. Many sharp

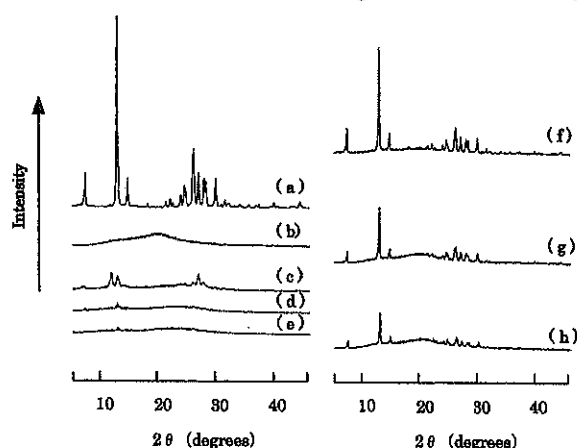


Fig. 3. Powder X-ray diffraction patterns of Theo/Chit systems.

(a) Theo; (b) Chit; (c) Theo/Chit=1/1 SD; (d) Theo/Chit=1/3 SD; (e) Theo/Chit=1/5 SD; (f) Theo/Chit=1/1 PM; (g) Theo/Chit=1/3 PM; (h) Theo/Chit=1/5 PM.

Table I Melting Point and Heat of Fusion(ΔH) of the Theophylline Systems.

Sample	Melting point (°C)	ΔH (J/g)
Theo	273.6	105.3
Theo/Chit = 1/1PM	—	16.7
Theo/Chit = 1/3PM	—	—
Theo/Chit = 1/5PM	—	—
Theo/Chit = 1/1SD	—	6.6
Theo/Chit = 1/3SD	—	—
Theo/Chit = 1/5SD	—	—

PM, physical mixture ; SD, solid dispersions ; —, peaks weret detected.

peaks were observed in the diffraction patterns of Theo. Chit exhibits signs of being amorphous, as a diffraction peak was not observed. In the physical mixture, the diffraction peaks decreased with an increase in the mixing ratio of chitosan, however, crystallinity was confirmed. In the spray-drying samples of the 0.5% acetic acid solution system, the diffraction peaks decreased with an increase in the chitosan content, and a diffraction peak was not observed when the mixing ratio of Theo and Chit was 1:5. These results indicated that the spray-drying samples of 1:5 had formed solid dispersions. These X-ray diffraction studies and DSC measurements suggested that although

the drug and the carrier could not form solid dispersions by physical mixing, solid dispersions could be obtained when the mixtures were spray-dried. The degree of crystallinity of the drug in the solid dispersions was dependent on the ratio of the drug to carrier.

3.3 Release rate of theophylline from matrix particles

Figure 4 shows the result of the dissolution of theophylline. In comparison with the dissolution rate in an acidic medium (pH=1.2), the spray-drying pharmaceutical rate was delayed more than the original, with exception to the physical

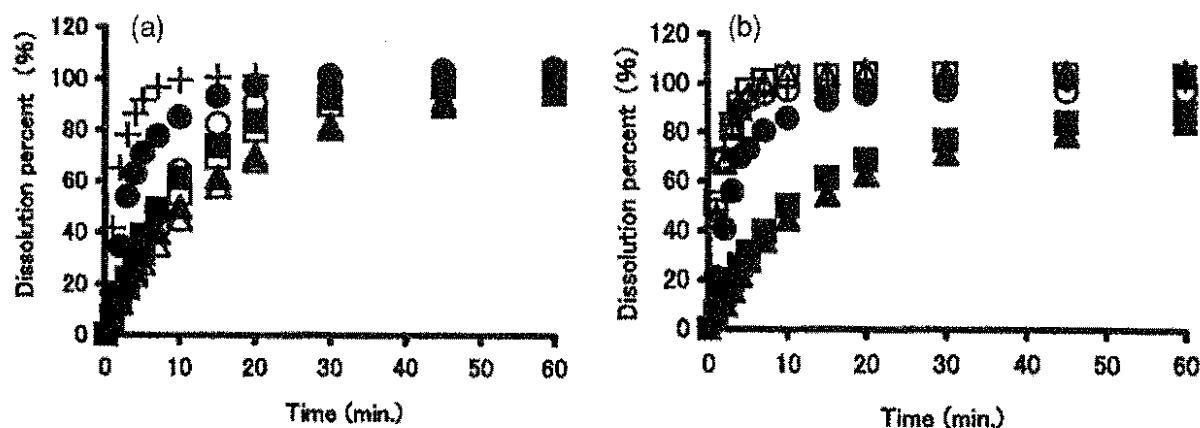


Fig. 4. Dissolution profiles of Theo/Chit systems.

(a) pH1.2; (b) pH6.8.

+ Theo; ○ Theo/Chit=1/1 PM; □ Theo/Chit=1/3 PM; △ Theo/Chit=1/5 PM;
● Theo/Chit=1/1 SD; ■ Theo/Chit=1/3 SD; ▲ Theo/Chit=1/5 SD.

Each point represents the average (n=3).

mixture and Theo/Chit=1/1 in the acetic acid sample.

A 70% dissolution time was obtained in order to compare the latter half of the dissolution. These results of the calculation result is shown in Table II.

The physical mixture is regarded as showing a dissolution rate equal to the composite particles, because the dissolution of theophylline is controlled so that the chitosan may form a gel in the acid solution. However, though chitosan had no effect on the dissolution of theophylline in the physical mixture, because chitosan swells in a pH 6.8 solution, the dissolution from the matrix particle was controlled.

In the case of the Theo/Chit=1/1 in AA sample, the lowering effect of the crystallinity was greater than the swelling effect of the chitosan since the solid dispersion was not perfect, and the dissolution of theophylline was accelerated.

4. CONCLUSIONS

1) The matrix particles of theophylline prepared by spray-drying using chitosan,

which were dissolved in acetic acid, remained a little crystalline. The matrix particles of this system were spherical.

2) The slow release of the dissolution rate of the matrix particles obtained by spray-drying was made in a pH6.8 medium as opposed to the physical mixture.

REFERENCES

- Allen, Jr. L. V., Yanchick, V. A., Manesss, D. D., 1977. Dissolution rate of corticosteroids utilizing sugar glass dispersions. *J. Pharm. Sci.* 66,494-497.
- Badawi, A. A., El-Sayed, A. A., 1980. Dissolution studies of povidone-sulfathiazole coacervated systems. *J. Pharm. Sci.* 69,492-497.
- Chiou, W. L., Riegelman, S., 1969. Preparation and dissolution characteristics of several fast-release solid dispersions of griseofulvin. *J. Pharm. Sci.* 58,1505-1510.
- Chiou, W. L., Riegelman, S., 1971. Pharmaceutical applications of solid dispersion systems. *J. Pharm. Sci.* 60, 1281-1302.
- Corrigan, O. I., Timoney, R. F., 1975. The influence of polyvinylpyrrolidone on the dissolution properties of hydroflumethiazide. *J. Pharm. Pharmacol.* 27, 759-764.
- Corrigan, O. I., Farvar, M. A., Higuchi, W. I., 1980. Drug membrane transport enhancement using high energy drug polyvinyl-pyrrolidone (PVP) co-precipitates. *Int. J. Farm.* 5, 229-238.

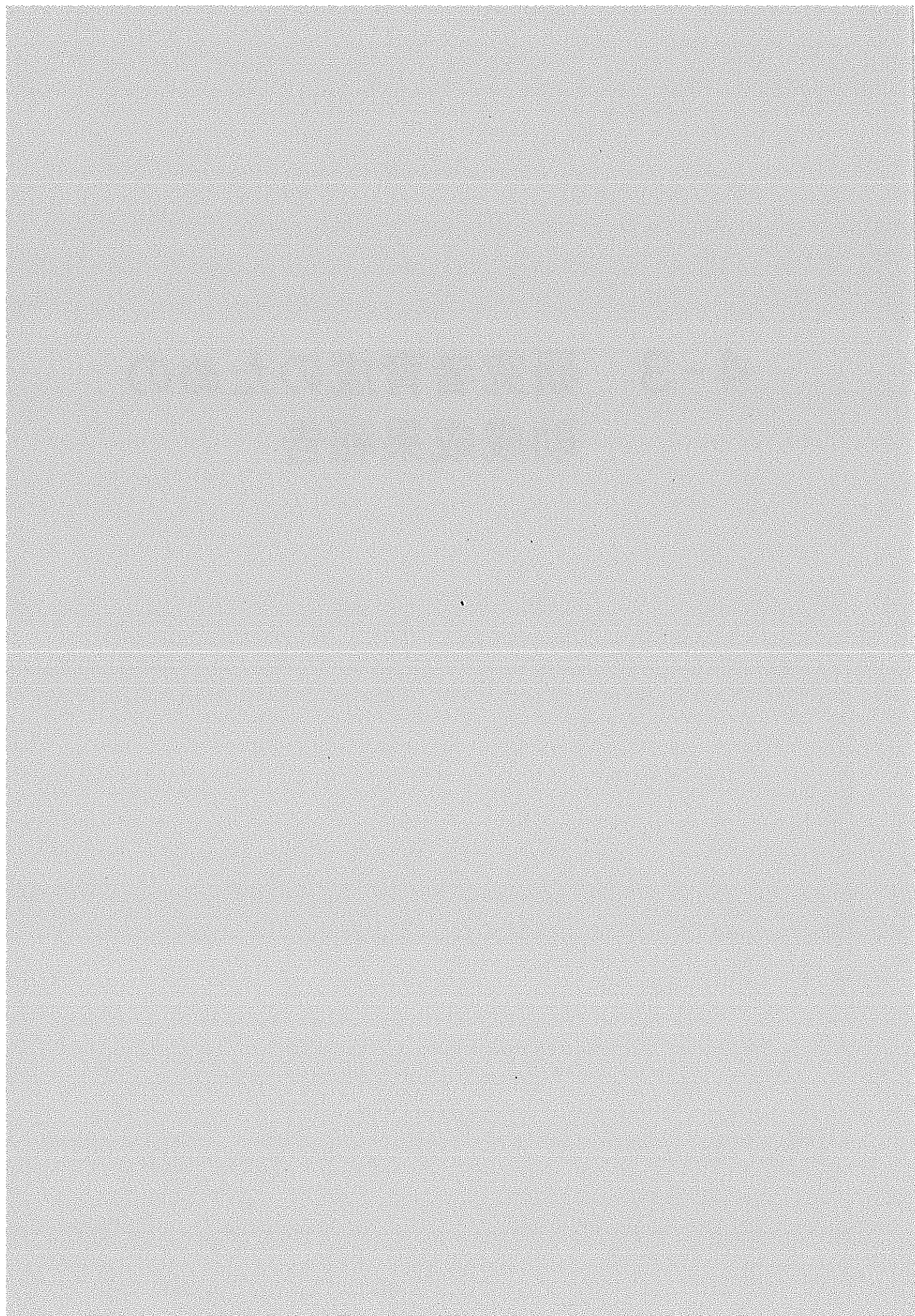
Table II 70% Dissolution Time T_{70} of Theophylline

Sample	pH1.2	pH6.8
	T_{40} (min)	T_{70} (min)
Theo	2.39	1.90
Theo/Chit = 1/1PM	11.64	2.06
Theo/Chit = 1/3PM	15.38	2.09
Theo/Chit = 1/5PM	21.39	2.17
Theo/Chit = 1/1SD	4.62	4.00
Theo/Chit = 1/3SD	13.58	21.45
Theo/Chit = 1/5SD	20.09	28.09

PM, physical mixture ; SD, solid dispersions

- Corrigan, O. I., Sobra, K., Holohan, E. M., 1983. Physicochemical properties of spray dried drugs: phenobarbitone and hydroflumethiazide. *Drug Develop. Ind. Farm.* 9, 1-20.
- Corrigan, O. I., Holohan, E. M., 1984. Amorphous spray dried hydroflumethiazide-polyvinylpyrrolidone systems: physicochemical properties. *J. Pharm. Pharmacol.* 36, 217-221.
- Corrigan, O. I., Holohan, E. M., Reilly, M. R., 1985. Physicochemical properties of indomethacin and related compounds co-spray dried with polyvinylpyrrolidone. *Drug Develop. Ind. Pharm.* 11, 677-695.
- Corrigan, O. I., 1985. Mechanism of dissolution of fast release solid dispersions. *Drug Develop. Ind. Pharm.* 11, 697-724.
- Danjo, K., Nakata, T., Otsuka, A., 1997. Preparation and dissolution behavior of ethenzamide solid dispersions using various sugars as dispersion carriers. *Chem. Pharm. Bull.* 45, 1840-1844.
- Doherty, C., York, P., 1969. Accelerated stability of an X-ray amorphous frusemide-polyvinylpyrrolidone solid dispersion. *Drug Develop. Ind. Pharm.* 15, 1969-1987.
- Doherty, C., York, P., 1987. Evidence for solid- and liquid-state interactions in afurosemeide-polyvinylpyrrolidone solid dispersion. *J. Pharm. Sci.* 76, 731-737.
- El-hinnawi, M. A., Najib, N. M., 1987. Ibuprofen-polyvinylpyrrolidone dispersions. Proton nuclear magnetic resonance and infrared studies. *Int. J. Pharm.* 37, 175-177.
- Ghanem, A., Meshali, M., Ibraheem, Y., 1980. Dissolution rates of sulfamethoxazole utilizing sugar glass dispersions. 32, 675-677.
- Hirasawa, N., Danjo, K., Haruna, M., Otsuka, A., 1998. Physicochemical characterization and drug release studies of naproxen solid dispersions using lactose as a carrier. *Chem. Pharm. Bull.* 46, 1027-1030.
- Hirasawa, N., Okamoto, H., Danjo, K., 1999. Lactose as a low molecular weight carrier of solid dispersions for carbamazepine and ethenzamide. *Chem. Pharm. Bull.* 47, 417-420.
- Law, S. L., Lo, W. Y., Lin, F. M., Chaing, C. H., 1992. Dissolution and absorption of nifedipine in polyethylene glycol solid dispersion containing phosphatidylcholine. *Int. J. Pharm.* 84, 161-166.
- Lo, W. Y., Law, S. L., 1996. Dissolution behavior of griseofulvin solid dispersions using polyethylene glycol, talc, and their combination as dispersion carriers. *Drug Develop. Ind. Pharm.* 22, 231-236.
- Mura, P., Manderioli, A., Bramanti, G., Ceccarelli, L., 1996. Properties of solid dispersions of naproxen in various polyethylene glycols. *Drug Develop. Ind. Pharm.* 22, 909-916.
- Ozeki, T., Yuasa, H., Kanaya, Y., Oishi, K., 1993. Application of the solid dispersion method to the controlled release of medicine. VII. Release mechanism of a highly water-soluble medicine from solid dispersion with different molecular weights of polymer. *Chem. Pharm. Bull.* 43, 660-665.
- Sekikawa, H., Nakano, M., Arita, T., 1979. Dissolution mechanisms of drug-polyvinylpyrrolidone coprecipitates in aqueous solution. *Chem. Pharm. Bull.* 27, 1223-1230.
- Sekizaki, H., Danjo, K., Eguchi, H., Yonezawa, Y., Sunada, H., Otsuka, A., 1995. Solid-state interaction of ibuprofen with polyvinylpyrrolidone. *Chem. Pharm. Bull.* 43, 988-993.
- Shefter, E., Cheng, K. C., 1980. Drug-polyvinylpyrrolidone (PVP) dispersions. A differential scanning calorimetric study. *Int. J. Pharm.* 6, 179-182.
- Simonelli, A. P., Mehta, S. C., Higuchi, W. I., 1969. Dissolution rates of high energy polyvinylpyrrolidone (PVP)-sulfathiazole coprecipitates. *J. Pharm. Sci.* 58, 538-549.
- Simonelli, A. P., Mehta, S. C., Higuchi, W. I., 1976. Dissolution rates of high energy sulfathiazole-povidone coprecipitates II: Characterization of form of drug controlling its dissolution rates via solubility studies. *J. Pharm. Sci.* 65, 355-361.
- Tantishaiyakul, V., Kaewnopparat, N., Ingkatornworng, S., 1996. Properties of solid dispersions of piroxicam in polyvinylpyrrolidone K-30. *Int. J. Pharm.* 143, 59-66.
- Yuasa, H., Miyata, K., Ando, T., Kaneya, Y., Asahina, K., Murayama, H., 1981. Quantitative measurement and mechanism of whisker, *YAKUZAIGAKU*, 41 (3), 161-171.
- Yuasa, H., Takahashi, M., Asano, M., Washitake, M., 1981. Effect of some constituents on the generation and growth of ethenzamide whisker. *YAKUZAIGAKU*, 41 (4), 237-244.

4-3 研究者育成のための 助成成果報告



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開発

00505

申請者 桂 典 史 同志社大学大学院工学研究科
研究の直接の指導者 日 高 重 助 同志社大学 教授

研究成果の概要

大規模な粉体現象の直接シミュレーションを可能にする新しい粉体シミュレーション法の開発が強く望まれている。そこで、セルオートマトンを利用することにより、計算負荷の低い新しい粉体流動挙動のシミュレーション法を開発した。この粉体セルオートマトン法は、1個1個の粒子を運動方程式に基づいて運動させるのではなく、粒子間相互作用とその運動をオートマトンルールにより表現し粉体粒子を追跡する粒子法シミュレーションである。したがって、この方法を開発するには、粒子間相互作用を表現する適切なオートマトンルールを見出すことが最大の課題となる。

そこで本研究では、重力流動挙動の粒子要素法シミュレーションから得られる粒子間相互作用と粒子の運動に関する微視的な情報に基づいてオートマトンルールを見出して導出した。オートマトンルールは、移動ルールと粒子間相互作用ルールからなり、粒子間相互作用ルールは衝突ルールと接触ルールからなる。

提案した粉体セルオートマトン法の妥当性ならびに適用性は、代表的な粉体流れである重力流動や振動流動の観察実験との比較から検証した。粒子群重力流動挙動のオートマトンシミュレーションから得られた流動模様は、実験ならびに粒子要素法シミュレーションから得られた結果と良く一致し、粉体オートマトン法の妥当性が確認された。粒子群振動流動挙動のオートマトンシミュレーションからは、実験で観察される対流現象が確認された。またこの方法は、流動挙動のみならず流動過程の物理量も得ることが可能であり非常に有用な方法といえる。

【学会発表】

- ・ Katsura, N., A. Shimosaka, Y. Shirakawa and J. Hidaka : Proc. of 1st Asian Particle Technology Symp., 114 (2000)
- ・ Katsura, N., A. Shimosaka, Y. Shirakawa and J. Hidaka : Powders & Grains 2001, pp. 525-528, Balkema (2001)
- ・ Cellular automaton simulation for granular flow under gravity : World congress on Particle technology 4, Sydney Australia (2002, 7)
- ・ 粒子群流動挙動の三次元粉体オートマトンシミュレーション : 秋季大会, 神戸 (2002, 9)

2 流体モデルを用いた粒子堆積現象に関する 数値シミュレーション

00506

申請者 鈴木 朗 東北大学大学院工学研究科
 研究の直接の指導者 三浦 隆 利 東北大学大学院工学研究科 教授

成果の概要

本研究は、微粒子の濡れ壁への付着挙動の解明を目的としており、工学的に重要な意味を持つテーマである。

従来、低濃度の固気二相流において微粒子が壁面に付着する現象を定量化する実験が数多く行われてきた。これらの実験は、直径10-20mm程度の鉛直管もしくは水平管内において、空気に同伴させた粒径数 μm から数100 μm の水、油、アルミナ等の粒子を飛散させ、円管内壁への粒子付着量を定量化したものである。この際、研究者らは円管内壁に両面のセロハンテープを貼り付けるなどして粘着性を強めた上で、壁面に接触した飛散粒子が全て壁面に付着したものとし、付着量を算出した。これらの実験結果を基に、Papavergos and Hedley¹⁾は粒径と粒子付着量の関係を、無次元緩和時間と無次元堆積速度の関係としてまとめ、微小粒子の付着しやすさを表す指標とされている。ここで無次元緩和時間は粒径と粒子真密度及び気相の摩擦速度や層流粘度などにより決定される変数であり、その大きさは粒子の大きさと流れの状態に左右される。また無次元堆積速度は粒子の壁面への付着量と空間平均の粒子濃度、及び気相の摩擦速度などにより決定される変数である。それによると、無次元堆積速度の大小により無次元緩和時間を三つの領域に分けることができ、無次元緩和時間が大きい方から第一、第二、第三領域とすると、第一領域においては、粒子が大きく、慣性力が強く働くため、無次元堆積速度は三領域中最も大きく、ほぼ一定の値をとる。第二領域においては、慣性力が強く働かなくなることにより、壁面近傍における空気の乱流変動の影響を次第に強く受けるようになり、無次元堆積速度は粒径とともに減少する。そして、第三領域においては、粒径がサブミクロン程度と小さくなるために、ブラウン運動力が粒子運動に大きな影響を及ぼし、無次元堆積速度は粒径の減少とともに増大する傾向を示す。

本研究においては、数値解析を用いて固気二相流の乱流場を解くことにより、無次元緩和時間および無次元堆積速度を算出し、実験結果と比較した。通常、ガスタービン燃焼器や邪魔板後方流れなど複雑な形状の流れの状態を数値解析的に解く場合、乱流の等方性を仮定した $k-\epsilon$ 型二方程式モデルを使用するが多い。しかし、壁面と流体との間に働く摩擦により、壁面近傍では乱流強度が特に大きいとされ、さらに乱流の非等方性が強いことが分かっている。そこで本研究では、固相及び気相を連続体と考える2流体モデルを簡略化したYoungらのモデル²⁾を用いて、非等方性乱流の再現を試みた。このモデルは、上記の粒子付着量測定実験における円管内流れ場と同様に、流れの状態が軸方向に変化しない十分発達した流れであると仮定して気相流れ場の情報を経験式により与え、粒子相運動方程式及び粒子相濃度保存式を数値解析的に解くものである。

今回、粒子を壁面に近づける駆動力として抵抗力及びサフマン揚力を与えることにより、無次元緩和時間と無次元堆積速度に関して実験値との定性的な一致が示され、数値解析的な付着量の定量化に向けての指針を示した。

【緒 言】

微粉炭燃焼炉内では、石炭中に含まれる灰分が飛散して内壁に付着し、潤滑な流動を阻害し、伝熱効率を低下させるなど炉の操業を妨げる原因となることが問題となっている。本研究では、この微粉炭溶融灰の壁面への付着現象を数値解析により解明することを目的とし、今回、その初期段階として単純な等温場での円管内固気2相流に関して壁面への粒子堆積量を算出する。一般に、低濃度固気2相流について数値解析を行う場合には、粒子個々の運動方程式を解くラグランジェ法と、粒子相を連続体と考え輸送方程式を解くオイラー法（2流体モデル）の二通りの手法が用いられる。粒子堆積現象に関しては、主としてラグランジェ法による研究が進められてきたが、ラグランジェ法では実炉内での巨視的な粒子堆積現象の解明に不向きであると考え、本研究ではオイラー法を採用した。

【粒子堆積モデル】

円管内壁面への粒子堆積量を測定した過去の研究者らの実験データは無次元堆積速度 (V_{dep+}) 及び無次元緩和時間 (τ_{p+}) によりまとめられる。 V_{dep+} は管の半径方向の粒子相質量流束を粒子の空間平均濃度と気相の摩擦速度により無次元化した変数である ((1)式)。また、粒子の粒径を種々の気相の特性値により τ_{p+} として表した((2)式)。粒子が気流中を移動する際の駆動力は、主に気流の乱流変動に基づく対流の影響と粒子の濃度勾配に基づく分子拡散及び乱流拡散の影響によるとされている。(1)式の右辺第1項は対流、第2項は拡散の影響をそれぞれ表す。

【解析モデル】

1. 基礎式¹⁾: 固気2相流を対象とし、気相速度を対数法則に基づく経験式により与えた。解析対

$$V_{dep+} = \frac{J_w}{\rho_{pm} u_*} = \overline{\Psi} \overline{V}_{r+} + \frac{1}{r_+} \frac{\partial}{\partial r_+} \left[r_+ \left(\frac{1}{Sc} + \frac{1}{Sc_{turb}} \frac{v_{turb}}{v_g} \right) \frac{\partial \overline{\Psi}}{\partial r_+} \right] \quad (1)$$

$$\tau_{p+} = \frac{\rho_{mat} d_p^2 u_*^2}{18 \rho_g v_g^2} (1 + 2.7 Kn) \quad (2)$$

$$\overline{V}_{r+} \frac{\partial \overline{V}_{r+}}{\partial r_+} = -\frac{\overline{\Phi}_D}{\tau_{p+}} \overline{V}_{r+} - \frac{\partial}{\partial r_+} \left[\underbrace{\Gamma(\overline{u}'^2) - I_{m+}}_{\text{(memory effect term)}} \frac{\partial \Gamma(\overline{u}'^2)}{\partial r_+} \right] \quad (3)$$

$$\overline{V}_{r+} \frac{\partial \overline{V}_{z+}}{\partial r_+} = \frac{\overline{\Phi}_D}{\tau_{p+}} (\overline{U}_{z+} - \overline{V}_{z+}) + g_+ - \frac{\partial}{\partial r_+} (\overline{V}_{r+} \overline{V}_{z+}) \quad (4)$$

$$\frac{1}{r_+} \frac{\partial}{\partial r_+} (r_+ \overline{\Psi} \overline{V}_{r+}) = K \overline{\Psi} \overline{V}_{r+} + \frac{1}{r_+} \frac{\partial}{\partial r_+} \left[r_+ \left(\frac{1}{Sc} + \frac{1}{Sc_{turb}} \frac{v_{turb}}{v_g} \right) \frac{\partial \overline{\Psi}}{\partial r_+} \right] \quad (5)$$

象となる流れ場を、一様で軸方向に変化せず、軸対称かつ旋回流が存在しない2次元等温乱流場とした。気相は粒子相の影響を受けず、粒子同士の衝突を考慮しないものとした。また粒子に働く外力として、抵抗力のみ考慮した。これら仮定を非圧縮性流体のための粒子相半径方向・軸方向運動方程式及び質量保存式に適用し簡略化を施した((3)-(5)式)。

2. 基礎式の数値解法：各微分方程式はコントロールボリューム法により離散化し、TDMA（三重対角行列アルゴリズム）法を用いた反復法により収束解を求めた。
3. 乱流のモデル化：(3)式の右辺第2項の速度変動成分を変動成分比 Γ を用いて壁座標 y_+ の関数である気相の速度変動成分により表し、また(4)式の右辺第2項の速度変動成分を、勾配拡散理論により気相の無次元乱流粘度を係数としてモデル化した。
4. memory effect²⁾：memory effectは気流中に分散する粒子が気相の乱流変動の影響を蓄積する効果を意味し、オイラー法により粒子挙動を再現する際に必要となる影響であり、(3)式の右辺第2項の後半部分として定義される。 τ_{p+} が非常に小さい場合にはmemory effectを考慮する必要はないが、粒子の緩和時間と気流の乱流特性時間が同程度のオーダーの場合には、(3)式の右辺第2項に関して無視できない大きさとなり、無次元堆積速度を増大させる。
5. 粗壁面モデル：実験は平滑面とされているが、実炉内は溶融した灰が付着し、粗壁面である方が普通である。また今回解析結果と比較する実験においても、平滑管を使用したとはいえない。Wood³⁾は無次元数 $k_s+ (=k_s u_* / \nu_g)$ を用いて円管内壁に堆積したスラグ厚さを表した。円管内壁から気相壁面までの距離はスラグ厚さ全体の55%を占めるものとし、数値計算を行う際の気相壁面と粒子相壁面の位置をずらすことにより粗壁面に対する粒子堆積現象を良好に再現した (Fig. 1)。

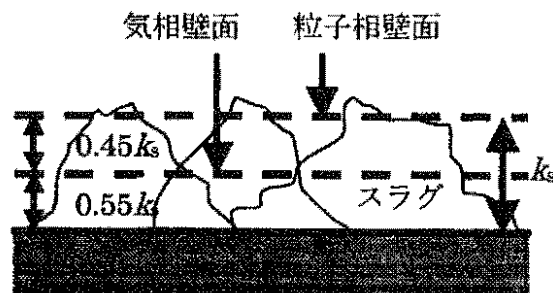


Fig. 1 粗壁面モデルの概念図

【結果と考察】

Fig.2にmemory effectを含む場合と含まない場合の粒子相半径方向速度成分の半径方向分布を各 τ_{p+} 毎に示す。但し、 $\tau_{p+}=1000$ の場合のmemory effectを含む V_{r+} は省略した。 τ_{p+} が大きくなるにつれて、壁面最近傍での値が次第に大きくなる。これは $y_+=5$ 以下の領域に気相の粘性底層が存在するため、 τ_{p+} が小さく粘性底層を突き抜けて壁面に到達する慣性力を持たない粒子ほど粘性抵抗による影響を大きく受けるためである。 τ_{p+} が大きく、大きな慣性力をもつ粒子の場合には、乱流域での速度を壁面最近傍まで維持し、 V_{dep+} が大きいことを示す。また $\tau_{p+}=0.1, 1.0$ の場合はmemory effectの有無による違いは見られないが、 $\tau_{p+}=100$ の場合、memory effectを含むことにより壁面最近傍での V_{r+} が2倍以上に増大したことが分かる。

本研究においては、粒子相濃度を円管中において常に一定で気流中の粒子の輸送が対流支配であると、無次元粒子濃度 $\Psi=1$ とした。Fig.3に V_{dep+} の実験結果及び本研究における解析結果を示す。memory effectの影響は $\tau_{p+}=2.0$ 付近で明確に現れることを確認した。次に同図において粗壁面モデルを導入した場合の V_{dep+} を示す。 k_{s+} の値がより大きい場合に、 τ_{p+} が10以下の微小粒子領域で V_{dep+} が増大する傾向がある。これは、 k_{s+} の値が大きくなるのに伴い、粒子相壁面が円管の中心方向に後退し、気相の粘性底層の影響による速度の減衰効果が緩和されたためである。粗壁面の影響を加えることで実験結果との一致が見られた。

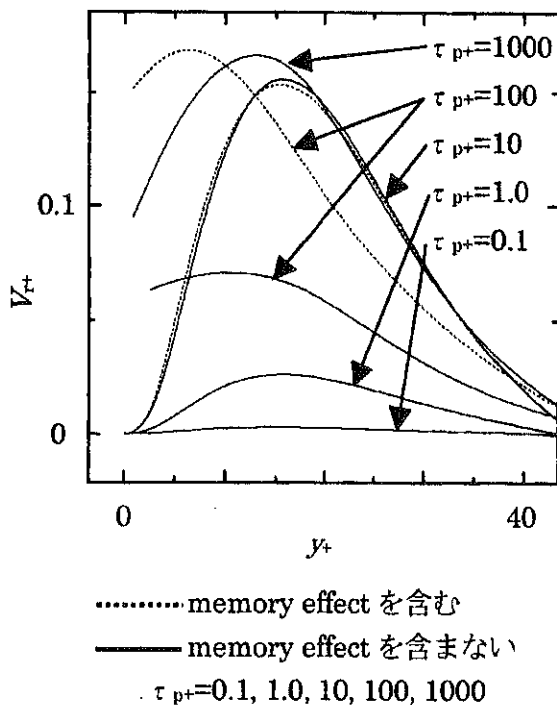
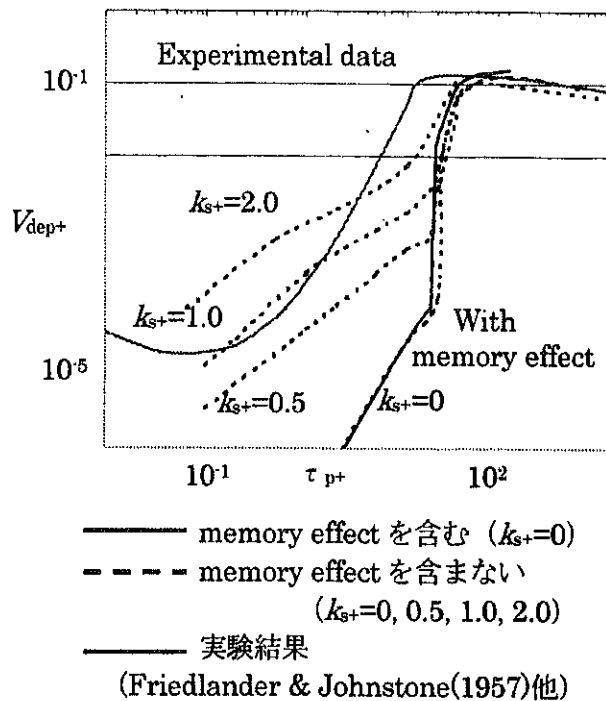


Fig. 2 粒子相半径方向速度

Fig. 3 V_{dep+} の解析結果及び実験結果

【結 言】

円筒2次元固気2相流の簡単な流れ場を対象として、2流体モデルの支配方程式により解析を行い、壁面への無次元粒子堆積速度を計算した。粒子の輸送が対流支配であり、円管内壁が平滑でないとした場合、解析結果は実験結果と良好な一致を見せた。今後は解析対象を拡張し、一様でない流れ場において壁面への粒子堆積量を算出する。

参考文献

- 1) I. Young and A. Leeming, *J. Aerosol Sci.*, 340, pp. 129-159(1997)
- 2) M. Shin and W. Iee, *J. Aerosol sci.*, 12, pp. 675-693(2001)
- 3) Wood, N. B., *J. Aerosol Sci.*, 12, pp. 275-290(1981)

研究成果参考資料

- 1) Papavergo, S. P. G. and Hedley, A. B., *Chem. Eng. Res. Des.*, 62, 275(1984)
- 2) J. Young and A. Leeming, *J. Aerosol Sci.*, 340, 129(1997)

カラム浮選機に関するプロセス工学的研究

00507

申請者 所 千 晴

東京大学大学院工学系研究科地球システム工学専攻

研究の直接の指導者 定 本 淳

東京大学大学院工学系研究科地球システム工学専攻 講師

研究成果の概要

【目 的】

本研究は、資源処理工程において重要な単位操作であるカラム浮選機に関して、制御系の設計に有用である包括的なモデルを得るために、特に、制御変数として取り上げられることが多いパルプ液位（フロス層とパルプ層の境界面）のモデル化を目的としている。パルプ液位のモデル化には、フロス層およびパルプ層内のモデルが不可欠であるが、得に、フロス層に関しては、その複雑さから未だ包括的なモデルが得られていない。したがって本研究では、実験によりフロス層における液相および気相流れのモデルを得た後、それを用いてパルプ液位のモデル化を行う。

【実 験】

内径50[mm]、高さ3[m]の透明プラスチック製上部開放型カラムによりカラム浮選機の一部を再現し、側面に10[cm]毎に圧力測定用タップを取り付け、内部圧力を測定することによりガスホールドアップを測定した。また、カラム頂部の溢流量、底部より圧入する空気量も同時に測定した。デジタルカメラにより気泡の様子を撮影し、気泡の径を測定した。実験は、定常状態における諸変数の測定と、圧入空気量および洗浄水量がステップ状に変化した場合における諸変数の過渡状態における測定との2種類を行った。また、実験は全て気液2相系で行った。

【結果・考察】

実験より得られた溢流量、圧入空気量、ガスホールドアップおよび気泡径の関係は、単一球形粒子に対して一般的に知られている抗力モデルに、適当な空間率関数と見かけの密度および粘性係数を用いて修正を加えることによって得られるモデルとよく一致することが確認された。また、抗力係数とReynolds係数の関係は、パルプ層およびフロス層の双方において、単一球形粒子に対して一般に知られているStokes式とAllen式を補間した式であるSchiller-Naumann式によく合うことが確認された。

【モデル化】

気液1圧力2流体モデルを用いてカラム内部の気液の流れをモデル化した。計算の数値的安定性を保証するため、運動量保存則において動圧を無視した関係を用いた。また、気液相間抵抗力は

気液の相対速度の関数であることを考慮して、移動する気泡に沿ったLagrange的な軸を導入して計算を行った。この場合、液相の流速は気相の流速に対する相対速度のみが計算に関与することから、液相流れの向きが上下どちらの向きでも同じ差分式で計算することが可能となり、カラム浮選機のように場所によって液相流れの向きが異なるような系には適した計算方法であると言える。得られたモデルを用いたシミュレーションの結果より、パルプ液位が圧入空気量や洗浄水量に対して逆応答を呈する非最小位相系であると同時に、パルプ液位が変化し続ける積分系であることが確認された。この性質は、実験結果と一致するものである。

研究成果参考資料

1. 徳田吉範・所千晴・岡屋克則・定木淳（2001）：「カラム浮選機のプロス層モデル」，資源素材2001講演要旨集（春季大会）。
2. 所千晴・徳田吉範・岡屋克則・定木淳（2001）：「カラム浮選機におけるパルプ液位変動のモデル化」，資源素材2001講演要旨集（春季大会）。

また、投稿を検討中である以下の論文を添付する。

3. 所千晴・岡屋克則・定木淳：「カラム浮選機における液相流れの静特性 — カラム浮選機における気液2相系のモデル化（第1報） —」
4. 所千晴・岡屋克則・定木淳：「カラム浮選機におけるパルプ液位変動の動的モデル化およびシミュレーション — カラム浮選機における気液2相系のモデル化（第2報） —」

粉体の連続体モデルの構築とその粉体流への応用

01501

申請者 御手洗 菜美子 九州大学大学院 理学府
 研究の直接の指導者 中西 秀 九州大学理学研究院 教授

研究成果の概要

斜面上の粉体流は、粉体流の複雑な挙動を見ることのできるもっとも単純な系の一つである。傾斜角が小さいと粉体は静止しているが、ある臨界角を越えると流れ出す。傾斜角を更に増やしていくと、粒子間相互作用を摩擦が支配する遅い流れから、非弾性衝突が支配する速い流れに変化する。このような粉体流の複雑な振舞の解明が工学的にも重要であることは言うまでもなく、新たな理論的手法の開発が望まれている。本研究では、粉体流の総合的に理解できる理論の構築を目指す基礎的研究として、特に重力下で斜面上を流れる粉体の定常流に注目した。

相互作用を非弾性衝突が支配するような「低密度で速い流れ」については、ナビエーストークス方程式による記述がある程度まで有効であることが知られている。また我々は近年、ナビエーストークス方程式の拡張である極性流体方程式によって、粉体流ではしばしば重要になる粒子回転の記述に成功した。しかし、「高密度で遅い流れ」では、粒子間相互作用が複雑になり、ナビエーストークス方程式の範囲では記述できない挙動を示す。粉体の連続体モデルの構築には、「高密度で遅い流れ」の基礎的性質についての知見が不可欠である。

我々は、「低密度で速い流れ」と「高密度で遅い流れ」の違いを、数値実験によって調べた。粉体の分子動力学シミュレーションで広く用いられている離散要素法は、粒子同士の有限時間の接触を許す軟体球 (Soft Sphere) モデルである。このモデルにおいて、粒子間の反発係数を一定に保ったまま粒子の硬さのパラメータを大きくしていく剛体極限での、定常流の性質の変化を調べ、二つの流れが定性的に異なる振舞を示すことを見いだした。速い流れにおいては、粒子間の単位時間当たりの衝突回数は一定で、単位時間あたりの接触時間はゼロに収束する。これは、剛体極限での粒子間相互作用が二体衝突のみで表されるということである。しかし、遅い流れにおいては、衝突回数は粒子の硬さのパラメータに対して冪的な発散を示した。また、各々の衝突を二体衝突と考えて衝突回数から見積もった接触時間はゼロに収束するが、重力と多体効果による残りの接触時間が、剛体極限でも有限に残るという結果が得られた。

また、低密度で速い粉体流のモデルとして提案されたナビエーストークス方程式を用いて、斜面上の一樣流の安定性を解析を行った。流れ方向の長波長の摂動に対して線形不安定となるパラメタ領域があるという結果を得た。一樣な流れが不安定化して密度波を形成する現象は、数値実験でみつかっており、流体モデルによる結果と比較した。

論文・学会発表

- (1) Namiko Mitarai and Hiizu Nakanishi,
“Hard Sphere Limit of Soft Sphere Model for Granular Materials : Stiffness Dependence of Steady Granular Flow”, Phys. Rev. E67, 021301 (2003).
- (2) 御手洗菜美子、中西秀、日本物理学会第57回年次大会（立命館大学）.
- (3) Namiko Mitarai and Hiizu Nakanishi, Dynamics days *Asia-Pacific 2* (China).
- (4) 御手洗菜美子、中西秀、日本物理学会大会2002年秋季大会（中部大学）.

セラミックスの製造における欠陥生成機構の 解明と高性能化の指針

01502

申請者 齊藤 豊 長岡技術科学大学大学院
工学研究科材料工学専攻
研究の直接の指導者 植松 敬三 長岡技術科学大学化学系 教授

成果の概要

セラミックスプロセスにおいてプロセス—構造—特性の相互関係の理解は必要不可欠である。この理解に基づいてすべての材料と操作を注意深く制御することにより、優れた特性の材料が実現可能となり、また、最大の課題である信頼性の向上とコストの低減につながる。しかしながらセラミックスの製造プロセスは多くの単位操作からなり、しかもそれらが複雑に相互作用するため、各単位操作が最終製品にどのような影響を及ぼすかを特定することは困難である。また内部構造を正しく把握することは極めて重要であるが、特に粉体成形体においては不可能であった。スプレードライ顆粒加圧成形プロセスは産業において極めて重要な製造プロセスである。このプロセスにおいて、成形時の環境（温度・湿度）が製品品質に重大な影響を及ぼすことが知られている。高品質の製品を安定に生産するためには水分量の制御が必要不可欠であるが、湿度変化に伴う試料中水分量変化の速度論については詳しく検討されていないうえ、それが構造—特性にどのような影響を及ぼすのかについては推測の域を出ていないのが現状であった。本研究では新規なプロセス評価手法を用い、一般的な系であるPVA添加アルミナスプレードライ顆粒加圧成形プロセスについて、水分の制御とそれが成形体の微構造および焼結体の特性におよぼす影響を解明することを目的とした。

第1章では「序論」として本研究の背景および目的を述べている。

第2章では顆粒成形時の水分量制御の指標とするため、PVAを添加したアルミナスプレードライ顆粒の堆積層内および予備成形体内の見掛けの水分拡散係数を求めた。見掛けの水分拡散係数は湿度変化時の試料重量変化から計算された。得られた見掛けの拡散係数から顆粒堆積層中の水分量分布を算出し、この水分量分布から予測される内部構造が実際に成形時に水分量不均一が生じた場合の内部構造の変化と矛盾しないことを確認した。

第3章では顆粒加圧成形時の湿度が成形体内部構造におよぼす影響について、新規な評価技術を用いて調べた。開発した評価法は試料を屈折率の同じ液体を含浸させて透明化すると共に、粒子間の隙間を蛍光染料で発光させて共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡により観察するもので、極めて鮮明に試料内部の不均質構造を直接観察することができた。内部構造観察の結果、乾燥顆粒より作製した成形体では顆粒間に隙間が生じていた。これに対し、高湿度下で成形した成形体で

は極めて均一な内部構造となった。これらの結果より従来、成形体の破断面観察により確認された顆粒痕が顆粒同士の接着力不足と顆粒間の隙間が原因で生じていたことが明らかになった。

第4章では顆粒作製時に添加された有機バインダー（PVA）および分散剤（ポリアクリル酸アンモニウム）が顆粒成形時の湿度依存性について検討した。分散剤のみの系では湿度依存性は極めて小さかったがPVAのみおよびPVA＋分散剤の系では湿度依存性があった。特にPVA＋分散剤の系では単一顆粒圧縮挙動の湿度による変化が顕著であった。また、焼結体曲げ強度の変化も顕著であった。すなわちPVAを添加した系では水分によって変形挙動が変化するが、さらに分散剤を添加することにより増幅された。この原因はPVA＋分散剤の系では顆粒形状が非球系であるため、バインダーが弾性的変形挙動を示す低湿度領域では顆粒形状がその変形挙動に重大な影響を及ぼすためである。この場合、成形時に顆粒変形特性のばらつきが原因で圧縮が不十分な顆粒が生じてしまう。一方、バインダーが粘弾性的変形挙動を示す高湿度下では顆粒内の一次粒子同士のバインダーを解する結合が崩れるため、形状の影響が小さくなる。球状の顆粒では顆粒圧縮時の変形挙動のばらつきが小さく、成形時に均一に潰される。以上より、水分の影響を最小限に抑えるためには顆粒形状を球状にすることが極めて有効であることが明らかになった。

第5章では新規に開発した成形体内部構造観察法をより高度に制御し、半定量的内部構造不均質評価法として確立した。本評価方法の弱点は蛍光強度が変化しやすく、異なる試料の比較が困難なことであったが、観察条件（観察深さ、スキャン回数）を制御することにより良好な再現性で内部構造評価が可能となった。また、平均輝度および輝度分布を直接比較することにより、平面充填率および均一性を評価できた。成形圧の異なる試料の観察から、従来推測されていた顆粒界面における高密度化現象を直接観察できた。

第6章では、本研究で得られた結果をまとめている。

以上の様に、本研究はスプレードライ顆粒加圧成形プロセスについて、水分量制御における速度論的指標を示すと共に、新規成形体内部構造評価法により水分が構造と強度特性におよぼす影響を明確にし、今後のセラミックスプロセスの理解向上に対する指針を示した。

論 文

- (1) *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 110 [4] 237-242 "Moisture Diffusion in Alumina Green Compact Containing Poly Vinyl Alcohol Binder", ([Yutaka Saito](#), Jyunichi Nyumura, Kiyoteru Fukai, Yao Zhang, Nozomu Uchida and Keizo Uematsu)
- (2) *Journal of the European Ceramic Society*, 22 [16] 2835-2840 "Kinetics of Property Change Associated with Atmospheric Humidity Changes in Alumina Powder Granules with PVA binder", ([Yutaka Saito](#), Jyunichi Nyumura, Yao Zhang, Satoshi Tanaka, Nozomu Uchida and Keizo Uematsu)
- (3) *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 109 [10] 901-902 "Novel Characterization Method for Internal Structure of a Ceramic Green Body (セラミック成形体内部気孔構造の新規評価方法)", ([Yutaka Saito](#) and Keizo Uematsu)
- (4) *Journal of the American Ceramic Society*, 84 [10] 2454-2456 "Direct Evidence for Low-Density Regions in Compacted Spray-Dried Powders", ([Yutaka Saito](#), Satoshi Tanaka, Nozomu Uchida and Keizo Uematsu)

- (5) *American Ceramic Society Bulletin*, 81 [1] 35-38 "CLSM for Ceramic Green Microstructure" , (Yutaka Saito, Satoshi Tanaka, Nozomu Uchida and Keizo Uematsu)
- (6) *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, 9 105-108 "Novel Examination Method of Internal Structure for Porous Materials (多孔材料内部構造の新規評価方法)" , (Yutaka Saito, Satoshi Tanaka, Nozomu Uchida and Keizo Uematsu)
- (7) *Journal of Electron Microscopy*, 51 [4] 215-223 "New Characterization Method for Pore and Packing Structure in Powder Compacts using Confocal Laser Scanning Microscope" , (Yutaka Saito, Satoshi Tanaka, Nozomu Uchida and Keizo Uematsu)
- (8) Improved Ceramics Through New Measurements, Processing, and Standards, *Ceramic Transactions Volume 133*, Edited by M. Matsui, S. Jahanmir, H. Mostagaci, M. Naito, K. Uematsu, R. Waesche, and R. Morrell, pp. 99-104 "New Observation Method of Internal Structure for Green Body using Confocal Laser Scanning Microscope" , (Yutaka Saito, Satoshi Tanaka, Nozomu Uchida and Keizo Uematsu)
- (9) *British Ceramic Proceedings*, 61 [15] 97-104 "The Effect of Moisture Diffusion on the Forming Process and Structure of Alumina Compacts" , (Yutaka Saito, Yao Zhang, Nozomu Uchida and Keizo Uematsu)

気相プロセスによる多成分系ナノ粒子合成 と付着・配列

01503

申請者 中 曾 浩 一

広島大学大学院工学研究科・博士後期課程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 教授

研究成果の概要

ナノメートルオーダーの材料、特にナノ粒子はバルクとは異なる化学的、物理的な性質を持つことから、現行のデバイス等の機能を著しく向上させる新規材料として、現在注目されている。特に電子デバイス等の分野では、ナノ粒子を基板上に精密に付着・配列することで、より一層の機能化が期待されている。このような微小な材料を製造する手法として、CVD（気相化学反応）法やPVD（蒸発-凝縮）法などの気相プロセスが現在有力候補のひとつとして挙げられている。しかし、その生成過程は、化学反応、凝縮、蒸発、凝集、焼結、拡散沈着などが連続的あるいは同時に進行する非常に複雑なものであるため、生成粒子の形態やサイズを制御することは非常に困難で、通常得られる粒子は、一次粒子と呼ばれる微小粒子が多数鎖状に凝集した粒子となり現在問題となっている。そこで本研究では、①気相プロセスを用いて、サイズや形状が制御されたナノ粒子（特に、球形のナノ粒子）を効率よく合成できるように、気相プロセスのプロセスを評価し、生成粒子の形態を支配する現象に着目してプロセスの最適化を試みた。さらに、②ナノ粒子の基板上への付着・配列を検討し、ナノ粒子による機能化を検討した。そのさい、光触媒・顔料などに広く用いられている酸化チタン（チタニア）粒子をまずはモデル材料として用いた。

①に関しては、CVD法における操作条件（反応温度やキャリアガス流量など）が生成チタニア粒子へ与える影響を実験的に検討し、粒子生成現象における支配的な因子の観点から評価を行った。反応温度に関しては、低温から高温域まで変化させて検討したところ、粒子が生成し始める低温の初期段階では、化学反応が大きく影響し、十分に反応温度が高く、反応器内で反応が完了する場合は、主に生成粒子は凝集と焼結の影響を大きく受けることがわかった。次に、原料濃度の影響に関しては、原料濃度の増加に伴って一次粒子径は増大するが、ある一定値へ漸近した。このとき、一次粒子径の幾何標準偏差は1に近づき、より大きさの揃った一次粒子が製造できた。これは原料濃度の増加に伴う表面反応の影響が強くなったためであると考えられる。また、キャリアガス流量の影響に関しては、高温で粒子を製造した場合、キャリアガス流量の減少に伴って粒子径は増大した。これは装置内滞留時間の増大に伴う、焼結の促進であると考えられる。

しかしながら、これまでの検討では、一次粒子のみの制御ができたが、凝集粒子の形態制御には至っていない。そこで、これまでの結果と既往の文献をまとめたところ、気相プロセスにおける粒子の最終形態は、反応器出口付近において粒子が受ける凝集と焼結の影響の大小で決定されることがわかった。そこで、反応器内の高温領域に多量の冷却ガスを導入し、生成エアロゾル粒

子の効率よい冷却と希釈を行ったところ、凝集・焼結の効果が緩和されたため、非凝集粒子が得られた。

さらに、凝集を緩和させて球形粒子を製造するためのひとつの手段として、粒子間に働く静電反発力の影響を観察した。このため、静電噴霧法を用いて帯電原料液滴を反応器へ導入した。本研究ではこの手法をElectrospray assisted CVD法（ESCVD法）と呼ぶ。ここでは単極荷電した非凝集のシリカ、チタニア、ジルコニア粒子が製造できた。

②に関しては、当初は静電気力を用いたナノ粒子の付着・配列の検討として、微分型静電分級器（DMA）を用いて単分散・単極荷電粒子を製造した後に静電捕集器で捕集を行う予定だったが、本研究で検討したESCVD法を用いた場合、生成粒子があらかじめ単極帯電した粒子として得られ、しかもかなりシャープなサイズ分布（幾何標準偏差 ~ 1.2 ）であるため、球形ナノ粒子の合成～静電気力による基板上への付着・配列がダイレクトに行えるプロセスのひとつが提案できた。

研究成果

イ) 関連論文

1. Nakaso, K., B. Han, K.H. Ahn, M. Choi and K. Okuyama: Synthesis of Non-agglomerated Nanoparticles by An Electrospray Assisted Chemical Vapor Deposition (ES-CVD) Method, *J. Aerosol Sci.*, (印刷中).
2. Nakaso, K., K. Okuyama, M. Shimada, and S. E. Pratsinis: Effect of reaction temperature on CVD-made TiO_2 primary particle diameter. *Chem. Eng. Sci.*, (投稿中).

ロ) 学会発表

1. 中曾浩一, 小塩正夫, 島田学, 奥山喜久夫: CVDによるチタニアナノ粒子の形態評価とその制御, 第19回エアロゾル科学・技術研究討論会, 京都市, 2002年8月
2. Nakaso, K., M. Shimada, K. Okuyama: Control of size and morphology of titanium dioxide nanoparticles generated by chemical vapor deposition method., the 6th International Aerosol Conference, 台北市, 2002年9月
3. Nakaso, K., M. Shimada, K. Okuyama: Evaluation and control of morphology and size of titania nanoparticles using vapor phase synthesis., 21st Annual AAAR (the American Association for Aerosol Research) Conference, シャーロット市 (米国), 2002年10月
4. 中曾浩一, 小塩正夫, 島田学, 奥山喜久夫: 気相法によるナノ粒子の製造と形態制御, 化学工学会第35回秋季大会, 兵庫県神戸市, 2002年9月

トリジマイト型酸化物粉体の相転移における 巨大粒子サイズ効果の研究

01504

申請者 山下 勲

東京工業大学応用セラミックス研究所 博士後期課程3年

研究の直接の指導者 川路 均

東京工業大学応用セラミックス研究所 助教授

研究成果の概要

本研究では「トリジマイト型酸化物粉体の相転移における巨大粒子サイズ効果の研究」を主題として以下の学位論文を執筆し、それに関連する2報の学術論文を発表した。表題と直接関連するサイズ効果についての論文は、現在審査中である。以下に学位論文の要旨を記述し、研究成果の概要を報告する。

学位論文題目

トリジマイト型化合物 $AZnPO_4$ ($A = \text{アルカリ金属}$) の相転移に関する熱力学および構造的な研究

概 要

トリジマイト型化合物 $CsZnPO_4$ のⅢ-Ⅳ相転移において0.1 mmという巨大な結晶サイズを境として、それより小さいサイズでは相転移が消失するという特異なサイズ効果を見出した。本研究では誘電体結晶における特異なサイズ効果の起源を探究することを最終目的として、一連のトリジマイト型化合物 $AZnPO_4$ ($A = K, Rb, Cs$) の逐次相転移系列を熱力学および構造的立場から系統的に研究を行い、相転移のメカニズムを明らかにすると共に、 $CsZnPO_4$ に観測された巨大サイズ効果の起源について考察した。本論文は以下の全9章からなる。

第1章「序論」では、本研究の主題となる $BaZnGeO_4$ に観測された特異なサイズ効果について概説し、高温相から低温相への相転移が時間に依存する現象および著しい不均一核発生機構による相転移の進行が巨大サイズ効果のメカニズムと関連する可能性を指摘した。さらにトリジマイト型化合物 $CsZnPO_4$ Ⅲ→Ⅳ相転移においても同様に相転移が時間に依存する現象が観測されることから巨大サイズ効果を示す相転移の候補となることを指摘した。

第2章「実験装置」では、本研究に用いた断熱型熱量計、放射光粉末X線回折装置 (SPRING-8 BL02B2) および誘電率測定装置などの詳細について言及した。

第3章「 $CsZnPO_4$ Ⅲ→Ⅳ相転移の熱力学的研究」では、Ⅲ-Ⅳ相転移の相転移挙動を誘電率、熱容量測定などにより詳細に調べた。その結果、室温相Ⅲ相は転移点以下の広い温度領域において容易に過冷却し、その相転移量は試料の経験温度およびそこでの保持時間に依存するという特徴を見出した。これらのⅢ-Ⅳ相転移挙動は1次相転移における Johnson-Mehl-Avrami 式に従い、

結晶成長の次元を示すパラメーター n はおよそ1となった。これはⅢ→Ⅳ相転移の著しい不均一核発生機構を反映するものと考えられる。また相転移は、試料純度にも鋭敏に影響を受け、Ⅲ→Ⅳ相転移温度およびⅢ→Ⅳ相転移量も純度によって著しく変わることが明らかとなった。

第4章「 CsZnPO_4 高温相転移における秩序-無秩序機構」では、 CsZnPO_4 の高温相転移の起源を明らかとした。最大エントロピー法を用いた精密構造解析からⅠ相は酸素原子に関して無秩序状態にあり、Ⅰ-Ⅱ相転移は ZnO_4 , PO_4 4面体の配向に関する秩序-無秩序相転移であることを見出した。さらに熱異常の形状は、平均場近似から予想されるものと比較して非常に鋭く、何らかの短距離的な相互作用が相転移に関与していることが示唆された。また強弾性転移であるⅡ→Ⅲ相転移においては、自発ひずみはⅡ-Ⅲ相転移点において1次相転移に特徴的な不連続な飛びを示すことがわかった。

第5章「 CsZnPO_4 における巨大サイズ効果」では、Ⅲ-Ⅳ相転移について精密熱容量測定および精密構造解析などを行った結果、0.1 mm程度を境に相転移挙動が変化する巨大サイズ効果が存在することを見出した。またサイズ効果はⅢ-Ⅳ相転移のみに観測され、室温以上のⅠ-Ⅱ, Ⅱ-Ⅲ相転移には観測されなかった。放射光を用いた粉末X線回折から室温における臨界粒径以下の微細結晶の構造は単結晶のものと同一であり、微細結晶では室温相が液体ヘリウム温度まで過冷却していることがわかった。

第6章「 AZnPO_4 ($A = \text{K}, \text{Rb}$)の逐次相転移」では、 CsZnPO_4 の類似化合物である KZnPO_4 , RbZnPO_4 の相転移挙動について研究を行った。その結果、 RbZnPO_4 において490 Kに新たな相転移を見出し、 RbZnPO_4 では4つの相(Ⅰ→Ⅳ相)が存在することを明らかにした。Ⅱ相、Ⅲ相の結晶構造は、 CsZnPO_4 のⅡ, Ⅲ相構造と非常に類似した構造であり、 RbZnPO_4 においても α 軸方向への超格子構造を有するⅢ相が存在することを見出した。

第7章「 $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{ZnPO}_4$ の逐次相転移および低温熱容量」では、 $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{ZnPO}_4$ 固溶体の相転移挙動について詳細に調べた。その結果、固溶体に観測された熱異常は、いずれも RbZnPO_4 と CsZnPO_4 のⅡ-Ⅲ, Ⅲ-Ⅳ相転移温度を結ぶ直線上に位置することが明らかとなった。従って両者のⅡ-Ⅲ, Ⅲ-Ⅳ相転移が同一の相転移であり、両者のⅣ相構造は同一であることが明らかとなった。また AZnPO_4 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) においてはアルカリ金属の質量減少とともに熱容量が小さくなる傾向が明瞭に観測された。これらの熱容量差はアルカリ金属の質量効果によって説明することができた。

第8章「Ⅲ-Ⅳ相転移における特異な相転移挙動の起源」では、第3章から第7章までにおいて明らかになった結果に基づいて、 AZnPO_4 ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) についての逐次相転移系列について構造および熱力学的な立場から検討し、特に CsZnPO_4 のⅢ→Ⅳ相転移において観測されたマルチサイト転移的挙動および巨大サイズ効果の起源について考察した。偏光顕微鏡による RbZnPO_4 のⅢ→Ⅳ相転移の直接観察および相転移を起こさない CsZnPO_4 微結晶の電子線回折測定から、Ⅲ→Ⅳ相転移においては強弾性ドメイン構造が何らかの影響を与えていることが示唆されたことから、強弾性ドメイン構造によるせん断ひずみ成分 e_{13} の空間変調を考慮に入れた核発生モデルを提案し、強弾性ドメイン壁中央からの核発生が最もエネルギー的に有利であることを示した。このモデルを用いて AZnPO_4 ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) に観測されたⅢ→Ⅳ相転移挙動を統一的に説明することに

成功した。

第9章「総括」では、本研究をまとめ、巨大サイズ効果を示す相転移の候補となりうる相転移挙動の特徴を指摘した。また空隙構造の多いトリジマイト型化合物が巨大サイズ効果を示す理由を説明した。

発表論文

- 1) Isao Yamashita, Takeo Tojo, Hitoshi Kawaji and Tooru Atake, "Thermal study of the IV-III phase transition in CsZnPO_4 ", *Physical Review B* 65, 212104 (2002).
- 2) Isao Yamashita, Hitoshi Kawaji, Tooru Atake, Yoshihiro Kuroiwa and Akikatsu Sawada, "Order-disorder mechanism of the I-II phase transition in CsZnPO_4 ", *Physical Review B* 67, (2003), in press.
- 3) Isao Yamashita, Hitoshi Kawaji, Tooru Atake, Yoshihiro Kuroiwa and Akikatsu Sawada, "Giant size effect on III-IV phase transition in CsZnPO_4 ", submitted to *Physical Review B*.

超高压合成法による新規高密度水素 吸蔵合金粉末の創製

01505

申請者 京井大 典 大阪大学大学院工学研究科

研究の直接の指導者 永井 宏 (故人)

大阪大学大学院工学研究科 教授

研究成果の概要

【目的】

水素雰囲気中での粉末焼結により合金水素化物を作製する場合、従来のオートクレーブ式では負荷圧力に限界があった。近年、中央大学の深井らによって岩塩法が考案され、アンビル式高压プレスを用いてギガパスカルオーダー (GPa) の高压水素雰囲気下での焼結合成が可能となった。この超高压合成法を用いることで高密度構造が誘起され、3mass%以上の水素含有量に富んだ新しい水素吸蔵合金の創製が期待できる。本研究ではMg-Mn系において新規水素化物相の探索を行い、超高压領域において合成された新規相についての結晶構造および水素放出特性を検討した。

【実験方法】

図1に超高压法の実験系を示す。原料となる MgH_2 およびMn粉末を所定の組成に配合して圧縮成形した。BNセパレータを介し、水素供給源の $\text{NaBH}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末と共に水素シールのNaClカプセルに充填した。これをカーボンヒーター、パイロフェライト製八面体圧力媒体に順次封入して高压合成用セルとした。8個のWC製アンビルでセルを囲んで立方体を形成し、6つの加圧面

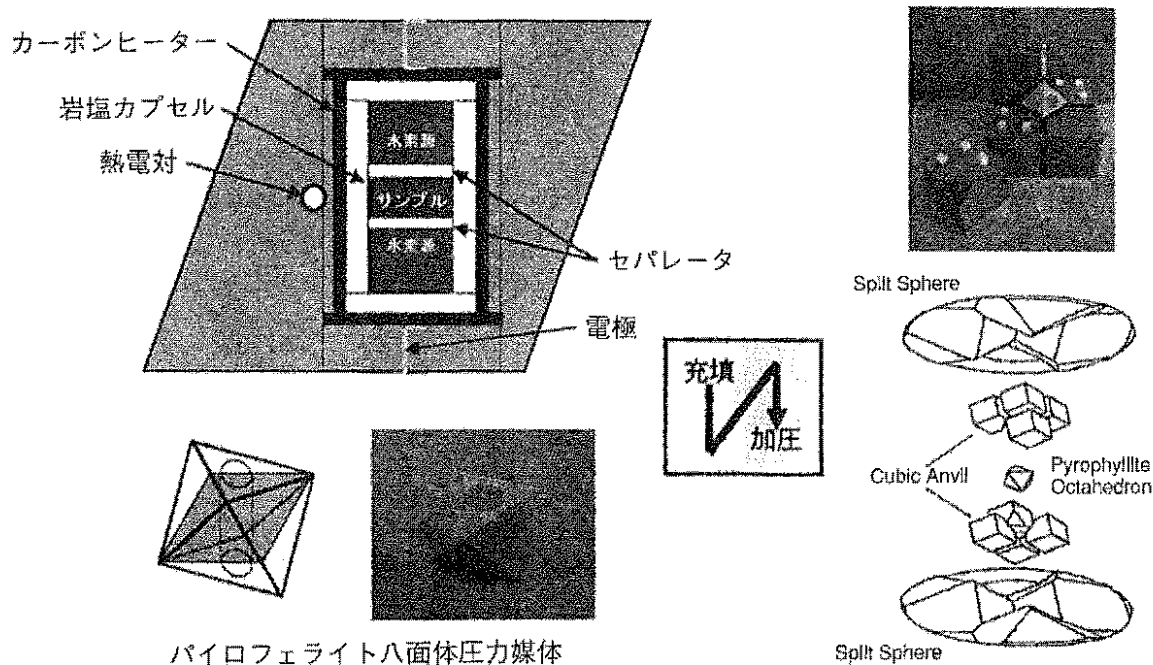


図1 超高压合成用セルおよびアンビル式高压プレス装置

を備えた超高压プレス装置を用いて加圧した。内部サンプルに対する負荷圧力は最大10 GPaとし、一定時間保持させた。ヒーターに電流を印加してセル内部を加熱することで、水素源を熱分解させて高压水素をサンプル部に供給し、さらに600℃での加熱合成処理を行った。冷却、減圧後に回収して得られたサンプルの構成相をSEM-EDXSにより検討し、新規相については粉末X線回折を用いて結晶構造解析を行った。また、昇温脱離ガス分析(TPD)を行って合成化合物の水素放出特性を評価した。

【結果および考察】

$\text{MgH}_2\text{:Mn}=\text{x:1}$ ($\text{x}=1,2,3,4$) にそれぞれ配合した原料サンプルに対し、負荷圧力6 GPa、温度600℃の条件で超高压熱処理を施した。回収したサンプルはいずれも茶色を呈しており、固相反応の進行による新規相の形成が示唆された。SEM-EDXS分析結果から、高压処理されたサンプルはいずれも未反応Mn相等を含む3つの相から構成され、その内の1相が組成比 $\text{Mg:Mn} \approx 3:1$ の新規相であることが確認された。各サンプルのX線回折パターンにおいては、同一種の新しい回折ピーク群が観察された。また、合成圧力を8GPaおよび10GPaに変化させてもほぼ同様の回折パターンが得られた。構造解析結果から、新規相は単斜晶系に属する化合物であると判断された。図2に示すように、Mg原子で構成されるcubic格子内にMn原子がひとつおきに配置され、a軸方向に積層した構造を有している。格子パラメータは $a=0.8827(2)\text{nm}$ 、 $b=0.4657(2)\text{nm}$ 、 $c=0.4676(2)\text{nm}$ 、 $\beta=105.72(2)^\circ$ であった。

水素原子の正確な位置については調査中であるが、現段階では、Mn原子の周りに錯体として4または5配位するサイトと層間に位置するサイトの2種類が存在しているのではないかと推測している。化学式は Mg_3MnH_6 と想定され、水素質量%は4.5mass%に換算される。

図3に $\text{MgH}_2 + \text{Mn}(3:1)$ 高压合成サンプルのTPD分析結果を、原料と比較して示す。原料のTPD曲線が示すように $\beta\text{-MgH}_2$ 相が約475℃で脱水素化するのに対し、高压処理されたサンプルは約335℃で水素を放出した。水素放出後のサンプルを粉末X線回折に供して相同定を行った結果、

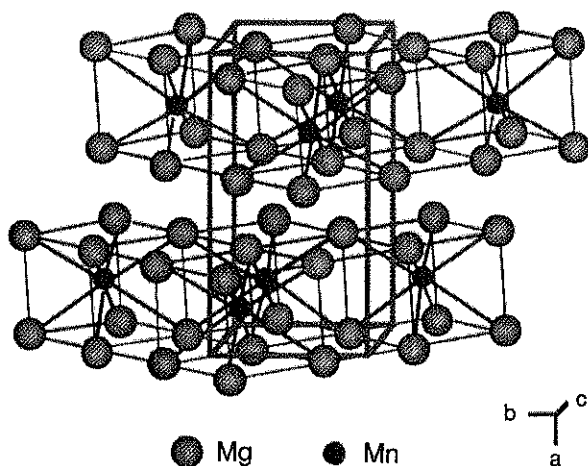


図2 Mg_3MnH_x の結晶構造図

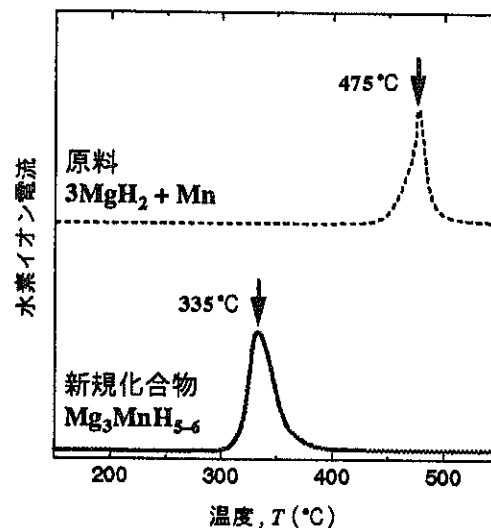


図3 $3\text{MgH}_2 + \text{Mn}$ (原料) および Mg_3MnH_x のTPD水素ガス分析結果

Mg相およびMn相が確認される一方で、新規相に由来する回折ピーク群は消失していた。したがって、先に示されたMg-Mn系単斜晶化合物が水素化物であることが明確となった。すなわち、新規水素化物 Mg_3MnH_x ($x \approx 6$) は、335℃付近において次式：



にしたがって分相し、Mg水素化物と比較して約140℃低い温度域において水素を放出することが明らかになった。

研究成果参考資料

- 1) D.Kyoi, E.Rönnebro, H.Blomqvist, J. Chen, N.Kitamura, T.Sakai and H.Nagai: Mater. Trans. 43 (2002) 1124-1126.
- 2) H.Blomqvist, E. Rönnebro, D.Kyoi, T.Sakai and Dag Noréus: J. Alloy. Compd. (2003) in press.

国際学会発表

- 1) D. Kyoi, N. Kitamura, E.Rönnebro, S. Katsuyama, M. Ito, T. Sakai: "Gigapascal High-Pressure Synthesis of New Magnesium-Based Hydrides", International Symposium on Metal Hydrogen Systems Fundamental and Applications (MH2002), Annecy, FRANCE, September 1-6, 2002.

国内口頭発表

- 1) 京井大典、永井宏、境哲男、北村直之、陳軍、Ewa Rönnebro、Helen Blomqvist: "ギガパスカル高圧法によるマグネシウム系水素化物の合成"、日本金属学会、東京理科大学、2002.3.28-30.
- 2) 京井大典、勝山茂、井藤幹夫、北村直之、上田厚、境哲男: "超高压水素雰囲気下で合成された新規Mg-Cr系水素化物の水素放出特性"、日本金属学会、大阪大学、2002.11.2-4.

光機能性粒子と酵素を複合化した 人工光合成システムの構築

01506

申請者 倉山文男 創価大学大学院工学研究科
研究の直接の指導者 山本英夫 創価大学工学部環境共生工学科 教授

研究成果の概要

TiO₂のような半導体光触媒粒子を利用して直接CO₂固定を行う場合、光エネルギーの変換効率が高いことが期待できる反面、生成物の反応選択性に乏しいという欠点がある。一方、CO₂固定化に酵素（反応）を利用する場合、多様な生成物を選択的に生成できることが期待されるが、酵素は光に弱いという問題点がある。そこで、半導体光触媒反応と酵素反応を電子伝達物質を介して複合化し、これら2種類の触媒反応を光照射場（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酵素の光失活を防ぐことが可能となり、光エネルギーを用いて単一のCO₂還元生成物を選択的に合成できる人工光合成システムの構築が可能であると期待できる。また、このコンセプトを1個粒子に適用した場合、つまり酵素を包括した固定化酵素粒子表面に半導体光触媒粒子を被覆することで光照射場（粒子外部）と暗所（粒子内部）を達成できれば、人工光合成反応を行う機能性粒子を製造することが可能であると期待される。

そこで上述のコンセプトを実現する為に、光触媒粒子としてTiO₂、CO₂固定化触媒として蟻酸脱水素酵素（FDH）を用い、メチルピオローゲン（MV）、ジアホラーゼ酵素（DAH）、NAD⁺を間に介することでTiO₂の光触媒反応とFDHのCO₂固定化反応を複合化した電子伝達系を考案した。この系では、TiO₂粒子で光励起した電子が電子伝達物質（MV²⁺）を還元する。その際、正孔には水の電子が供給される。還元されたMVはDAHにより酸化され、この時NAD⁺はNADHに還元される。そしてFDHの触媒反応によってNADHによるCO₂の還元が進行し、最終生成物である蟻酸を生成させる。

本研究では基礎的研究として、考案した電子伝達系の構築が可能であるかを検討した。さらに暗反応部位を構成する2つの酵素と1つの電子伝達物質を単一ゲル粒子内部に包括した複合酵素粒子の製造を行った。主な成果の概要は次の通りである。

1. 明反応を構成するMV²⁺のTiO₂での還元反応を検討した結果、水を電子供給源としてMV²⁺をMV⁺へ還元できることがわかった。また反応はMV²⁺およびTiO₂の両方の濃度に依存し、その初速度はLangmuir-Hinshelwood式で表現できることがわかった。
2. 暗反応を構成するFDHとDAHの反応の至適pHはともに7付近であることがわかった。また、2つの酵素の共役反応の構築が可能であることが実験的に確認できた。この共役反応は本実験範囲でFDH濃度よりもDAH濃度に依存する結果を得た。
3. 本研究で提案した電子伝達系を回分式で調べたところ、エタノールまたは水を電子供給源と

しても本系でのCO₂固定が進行することが確認された。

4. 暗反応を構成する DAH/NAD⁺/FDHの全てを単一粒子内部に包括した固定化酵素を作成するために、低分子量のNAD⁺を予め結合試薬 (EDC) で共有結合させたアルギン酸ナトリウムを担体として2つの酵素をアルギン酸ゲル内に固定化した。この手法を用いて作成した固定化酵素ゲル粒子が活性を有することを蟻酸の酸化によるMV⁺の生成反応によって定性的に確認できた。

研究成果参考資料

研究論文

1. Fumio KURAYAMA, Tatsushi MATSUYAMA, Hideo YAMAMOTO, "A Feasibility Study of a New Photosynthesis Bioreactor Design using TiO₂ Particles Combined with Enzymes", Advanced Powder Technology (in press)

学会発表

1. 倉山文男、松山 達、山本英夫、"TiO₂粒子と酵素を複合した人工光合成システムにおけるTiO₂粒子の光触媒特性の評価"、化学工学会第67年会、2002年3月、福岡
2. Fumio KURAYAMA, Tatsushi MATSUYAMA, Hideo YAMAMOTO, "A Design of Artificial Photosynthesis: Photoinduced Electron-transfer from TiO₂ Particles in a Light Stage to Biocatalysts in a Dark Stage", World Congress on Particle Technology 4 (poster session), Sydney, Australia, July, 2002

ジルコニア基ナノコンポジット 積層複合材料の作成

01507

申請者 安達 智彦 大阪大学大学院工学研究科
研究の直接の指導者 新原 皓一 大阪大学産業科学研究所 教授

研究成果の概要

【目的】

一般的に、セラミックス材料の破壊は材料表面近傍から脆性的に発生する。従って、破壊源となる材料表面付近を強化することにより、材料強度の向上が予想される。セラミックマトリックス中に数vol%のナノ粒子を分散した「ナノコンポジット」では、室温・高温環境下での著しい機械的特性の改善が可能であることが知られており、構造材料としての応用が図られつつある。一方、異なる物性を持つ複数の材料がサンドイッチ状に積層した「積層複合材料」では、それぞれの層の熱膨張係数の差によって残留応力が生じ、熱膨張係数が小さい層には圧縮の残留応力が生じ、逆に大きい層には引張りの残留応力が生じる。この圧縮残留応力を材料表面に導入することができれば、材料表面の強化に利用することができる。

本研究では、「ナノコンポジット」と「積層複合材料」という異なる組織制御法を融合させることで、材料表面の更なる強化が可能であると考えた。そこで、ジルコニア/5vol%炭化ケイ素ナノコンポジット層によって単相ジルコニア層がサンドイッチされた新規な「ナノコンポジット積層複合材料」を設計した。この複合材料では、材料表面が「ナノコンポジット」により強化されているために、従来の「ナノコンポジット」と同様の強化メカニズムが期待できる。加えて、炭化ケイ素を分散したナノコンポジット層の方が単相ジルコニア層よりも低い熱膨張係数を持つために、表面のナノコンポジット層に圧縮の残留応力が生じ、圧縮応力による表面強化も得られることが予想される。

【実験方法】

ジルコニア/5vol%炭化ケイ素ナノコンポジット層、単相ジルコニア層ともに、原料粉末として3mol% Y_2O_3 安定化ジルコニア粉末と炭化ケイ素粉末を使用した。これらの粉末を使用して、スラリーを調製し、ドクターブレード法でグリーンシートを作製した。得られたグリーンシート（厚み50～60 μ m）を積層して成形体（直径15mm、厚み約1.5mm）を得た。表面層と内部層の厚みの比は、積層枚数を変えることによって任意に制御した。熱処理によりサンプル内部のバインダを除去した後、1500℃で焼成して「ナノコンポジット積層複合材料」を得た。

表面の残留応力の測定はX線応力測定法により行った。また、表面の機械的特性の評価は、ビッカース圧子圧入試験により行い、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡により、表面の亀裂の進展挙動

を観察した。

【結果・考察】

作製したナノコンポジット積層複合材料の表面の残留応力を測定した結果、表面ナノコンポジット層には圧縮の残留応力が生じていることが確認された。また、材料表面の残留応力の大きさは、表面ナノコンポジット層の厚みを薄くするに従って、0MPaから130MPaの圧縮へと次第に大きくなることが分かり、表面層の厚みを制御することで、任意に表面残留応力を制御できることが示された。表面層の残留応力の理論計算からも同様の応力変化が裏付けられ、このような応力の制御が可能であると示された。

表面層のナノ粒子と圧縮残留応力が表面の機械的特性に及ぼす影響を、亀裂の進みにくさ（IF靱性）を用いて評価した。その結果、ナノ粒子の分散効果が現われ、IF靱性は $4.5\text{MPam}^{1/2}$ から $5.0\text{MPam}^{1/2}$ へと改善することが分かった。また、表面の圧縮残留応力が小さい場合（0 MPa）ではIF靱性が $5.0\text{MPam}^{1/2}$ であるのに対して、大きい場合（130MPaの圧縮）では約 $5.5\text{MPam}^{1/2}$ へと改善され、圧縮応力によるさらなる表面強化が示された。これらナノ粒子及び残留応力による強化メカニズムは、本研究で提案した「ナノコンポジット積層複合材料」の設計概念が、材料表面の強化に有効であることを強く示唆するものである。

円管内固液二相流に突発的に発生する 閉塞についての研究

01508

申請者 小林 一 暁 京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻
推薦者 萩野 文 丸 京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 教授
研究の直接の指導者 稲室 隆 二 京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 助教授

研究成果の概要

鉱石・土砂の水力輸送等に関連し、固液混相流は粉体工学、化学工学、土木工学など多岐にわたる分野において、未だ重要な研究課題である。その中で、特に氷雪輸送や血管内流動に見られるような、粒子と流体の密度差がほとんど無く、粒子と流路の直径比が大きい混相流に関する系統的な研究が改めて必要とされており、本研究室ではこれまで、このような固液混相流の流動状態に対し、詳細な解析を行ってきた。一方、固液混相流に生じる大きな問題の一つとして、輸送中に固体粒子が流路を塞いでしまう、閉塞現象が挙げられる。一般に固液混相流に生じる閉塞現象は、その原因として、固体粒子と流体の密度差による固体粒子群の沈積が挙げられる。しかしながら、粒子と流体の密度差がほとんど無い固液混相流においては固体粒子群の沈積が生じないものの、固体輸送中に突発的に閉塞が生じることが知られており、問題となっている。そこで本研究では、粒子と流体の密度差がほとんど無く、粒子と流路の直径比が大きい固液混相流に突発的に生じる閉塞現象に着目し、その実験的研究を行った。

実験には、固体粒子としてポリスチレン球（密度 1.41g/cm^3 、直径 6mm ）を用い、流体には、塩化カルシウムを溶解させ、密度が固体粒子と等しくなるよう調整した水を用いた。また、装置における測定部は、内径 24mm 、および 12mm の透明アクリルパイプを連結することで急縮小部を設け、測定部における閉塞の発生状況と、レイノルズ数、および粒子体積流量率の関係を調べた。なお、レイノルズ数は、内径 24mm のパイプを代表径として、 $5000\sim 10000$ の範囲で実験を行った。また、発生する閉塞の詳細なメカニズムを解析するため、測定部をデジタルビデオカメラにて撮影した。

以上の実験により、次のような結論が得られた。

- レイノルズ数が低くなるほど、より低い粒子体積流量率で閉塞が起きる。
- 撮影された映像により、閉塞は急縮小部の下流側ではなく、その上流側で起きる。
- 閉塞が発生する瞬間、急縮小部手前において、粒子の衝突が起きている。

なお、今後の予定として、より低いレイノルズ数における測定を行うこと、急縮小部の管径比を変更し、測定を行うこと、ならびに、撮影した閉塞発生時の映像を、Particle Tracking Velocimetry (PTV) を用いて詳細に解析し、その発生メカニズムの解明を行い、モデリングを行うことが挙げられる。

粉末冶金技術を用いた新しい電極材料の創製

01509

申請者 吉 永 弘

神戸大学大学院自然科学研究科資源エネルギー科学専攻

研究の直接の指導者 境 哲 男 神戸大学大学院自然科学研究科 教授

研究成果の概要

近年、携帯電話の電源であるリチウムイオン電池の有効性が多くの人々に認識されるようになった。黒鉛化炭素を負極に用いて実用化いらい十数年の年月が経って、改良研究が進みほぼ完成度を高めている。しかし、情報処理量が増大する現在は、高容量化や長寿命化が更に求められている。新しい要求に答えるべきリチウム金属そのものを負極に用いればエネルギー密度の点で有利であるが、充放電の繰り返しに伴う電極表面でのリチウムのデンドライト状析出のため、電極内での電子伝導性が欠落するため、充放電可逆性を十分に得ることが困難であった。

そこで、実用化されている負極の重量容量密度が372mAh/gあるが、新しい材料としてLi⁺を吸蔵放出する金属とLi⁺を吸蔵放出しない材料を混合、合金化などして負極を作る方法の研究が始まっている。金属の種類により高放電容量が得られるが、サイクル寿命が短い欠点がある。

研究には、重量容量密度が994mAh/gと高容量である金属Snを選定した。カーボン系の2倍以上の容量が得られる可能性がある。しかし、初期に大きな不可逆容量が観察される。どのようなSn系合金か、どのような作製方法をすればリチウムイオン電池の新しい負極材料となるか調査をした。

- 1) Snの放電容量とサイクル寿命を調べるために、熔融法で実験した。放電容量は800mAh/gあった。その後、7サイクルまで進むと放電容量の劣化が始まった。20サイクル程度から200mAh/gと低い値が続くことがわかった。この劣化はSn膜が充放電されることによりLiイオンの充填と放出が繰り返される結果、Snが微粉へ崩壊し粒子間の抵抗が悪くなり特性の劣化が始まることと推察した。
- 2) Snの合金化など行うことにより、容量劣化を防止する効果があるかを調べてみた。Sn-2Cuのアトマイズ合金 (-350mesh) を作製した。その放電容量は、500mAh/gあった。これに比べてメカノフュージョンで粉碎したものは600mAh/gと高い値を示した。
- 3) アトマイズ合金で作製したもののサイクル特性は、急激に劣化して悪かった。一方これをメカノフュージョンで粉碎したものは、ゆっくりと劣化して40サイクルで初期の半分である300mAh/gを示した。
- 4) Sn粉の粒径が小さいほどサイクル特性が長くなることがわかった。
- 5) 金属間化合物 Cu₆Sn₅ を用いるとサイクル特性が50サイクルと長くなった。

以上の結果より、更に放電容量やサイクル特性を改良すると新しい負極の創製が可能であることがわかった。

学会発表

1. 吉永弘、山本浩一、狭間亜友、梶田治、境哲男：第105回表面技術協会、2002年9月
2. 吉永弘、山本浩一、狭間亜友、梶田治、境哲男：第43回電池討論会、2002年10月

医薬品粉末の圧縮成形性と打錠障害の機構解明

01510

申請者 柳 楽 慎 介 岐阜薬科大学製剤学教室
 研究の直接の指導者 川 島 嘉 明 岐阜薬科大学製剤学教室 教授
 竹 内 洋 文 岐阜薬科大学製剤学教室 助教授

研究成果の概要

医薬品粉体を圧縮成形して錠剤を製造する場合の臼壁面に加わる圧力（臼壁面圧力）に着目し、動的圧縮下、様々な圧力を経時的に測定できる打錠プロセス解析装置（TabAll）を用いて解析した。評価として経時的な臼壁面力変化および圧縮パラメーター（最大臼壁面圧力、残留臼壁面圧力、上杵から下杵への圧力伝達率、錠剤の放出力）から医薬品粉体の圧縮特性と打錠障害の関係を検討した。以下にその結果を示す。

賦形剤として汎用されている糖および糖アルコールにおいて臼壁面力の経時変化からラクトースは残留臼壁面力が大きく、錠剤の放出時に特異的な上昇を示しキャッピングが見られた。同様にマンニトールも残留臼壁面力が大きくキャッピングが生じた。一方、ソルビトールでは残留臼壁面力が小さく、良好な成形体を得られたことから残留臼壁面力の大きさとキャッピング現象の間に相関が認められた。この時、圧縮パラメーターもこれらの違いをよく表しており、ラクトース、マンニトールでは残留臼壁面圧力が大きく、ソルビトールでは小さかった。さらに、ラクトース、マンニトールでは錠剤の放出力も大きかったことから臼壁面と成形体との摩擦力が残留臼壁面圧力およびキャッピング現象にとって重要であることが示された。ここに少量の滑沢剤を添加したところラクトース、マンニトールではキャッピングが改善され成形体を得られた。この時、添加量に依存して残留臼壁面圧力、錠剤の放出力は減少する傾向にあり錠剤の引張強度は増大した。また、ラクトースとソルビトールでは最大臼壁面圧力が増大していることから成形性が向上していることが示唆された。これは滑沢剤が粒子間および粒子と臼壁面との摩擦力を減少させたためと考えられた。一般に、滑沢剤は粒子間および粒子と臼壁面との摩擦を減少するが、滑沢剤が粒子間に存在すると粒子間結合力の低下を招いて引張強度が減少すると考えられる。しかし、本実験では添加量に依存して引張強度が増大する逆の傾向が見られた。これは、粒子間の結合力が減少する程度に比べて残留臼壁面圧力が減少する程度が大きかったことと粒子自体が破砕性であるため圧縮中に粒子が破砕し、新たな結合面ができたためと考えられた。また、ラクトース、マンニトールについて臼壁面のみに滑沢剤を塗布した外部滑沢法を適用した場合、内部滑沢法と同様に臼壁面力の経時変化において残留臼壁面力が減少する傾向が見られた。この残留臼壁面力の減少の程度はラクトースでは内部滑沢法の1.0%とマンニトールでは0.5%と同程度であった。ゆえに、臼壁面との摩擦力を減少させることが残留臼壁面圧力を減少させるためには重要であることが明らかとなった。さらに、マンニトールでは内部滑沢法と異なり、最大臼壁面力も増大す

る傾向にあったことから外部滑沢法の有用性が示唆された。この時、ラクトース、マンニトールいずれにおいてもキャッピングは見られず良好な成形体を得られた。特にマンニトールでは引張強度の最も高かった2.0%で内部滑沢した場合に比べても顕著に高かったことから外部滑沢法の有用性が示された。

以上のことから、臼壁面力の経時的変化に着目した本手法によって医薬品粉体の圧縮特性を解析することが可能であることを明らかにできた。特に、残留臼壁面圧力の大きさとキャッピング現象の間には良い相関性が認められ、本解析方法の有用性が示された。また、滑沢剤の添加量、添加方法によるキャッピングの改善傾向も良く表しており、打錠障害の予測の可能性が示された。

研究報告

【緒 言】

糖および糖アルコールは一般に溶解性に優れ、安価なこと、薬物との反応性が低いことから錠剤、医薬品製剤の賦形剤として汎用されている。しかし、これらの賦形剤は単独では成形性に乏しいものも多く、キャッピング等の打錠障害がよく問題となる。キャッピングは抜圧後臼壁面に残留する残留臼壁面圧力によって臼中の錠剤が破壊する現象であることが報告されており¹⁾、我々も臼壁面力を経時的に測定し、その変化および残留臼壁面圧力を中心とした圧縮パラメータを評価することでキャッピングとの関係を検討してきた。

特に、ラクトースではキャッピングが起こる条件下で錠剤の放出時に臼壁面力の特異的な上昇が見られることが明らかとなった。そこで、本報告では種々の糖および糖アルコールの圧縮特性を評価し、打錠障害との関係を検討した。

【実 験】

1. 使用物質

糖としてマルトース（キシダ化学）、糖アルコールとしてソルビトール（キシダ化学）、マンニトール（キシダ化学）を用いた。滑沢剤としてステアリン酸マグネシウム（キシダ化学）を用いた。

2. 試料の調製

各試料は125 μ mの篩を用いて篩下し、125 μ m以下のフラクションを用いた。滑沢剤の添加は0.1～2.0w/w%を直接混合する方法（内部滑沢法）と臼壁面にのみ塗布する方法（外部滑沢法）により行った。

3. 粉体物性の評価

粒子径の測定

乾式分散装置（PD-10S, 東日コンピュータ）を用いて空気圧3.0kg/cm²で分散させ、レーザー散乱法（LDSA-2400A, 同上）で粒子径を測定した。

真密度の測定

空気比較式比重計（Model930, ベックマン-東芝）を用いて測定した。

水分含量の測定

カールフィッシャー測定装置 (MKA-510, 京都電子) を用いて容量滴定法によって行った。

粒子形状の観察

粒子を試料台に固定し、金を蒸着させた後、走査型電子顕微鏡 (JSM-T330A, 日本電子) を用いて観察した。

4. 圧縮成形性の評価

圧縮試験

試料200mgを直径8mmの臼に充填し、圧縮プロセス解析装置(TabAll, 岡田精工)を用いて圧縮圧100MPa、圧縮速度10rpmで行った。臼壁面力の経時的变化および圧縮パラメーター(最大臼壁面圧力、残留臼壁面圧力、圧力伝達率、錠剤の放出力)を算出し評価に用いた。

錠剤物性評価

得られた錠剤はシリカゲルの入った容器中で24時間保存後、重量と体積から空隙率を求めた。また、課粒硬度測定装置 (GRANO, 岡田精工) を用いて100 μ m/secの速度で直径方向に圧裂破断し、引張強度を算出した。

【結 果】

1. マルトースの圧縮特性

Fig.1にマルトースに種々の割合で滑沢剤を添加して圧縮したときの臼壁面力の経時的变化を示す。滑沢剤を添加しない場合、錠剤の放出力が大きく測定することができなかったが、0.1%の滑沢剤を加えることにより測定は可能となった。その際の残留臼壁面力は大きく、錠剤の放出時に臼壁面力の急激な上昇が見られた。滑沢剤の添加量を増やすと錠剤の放出時のピーク、残留臼壁面力は大きく減少した。この時の圧縮パラメータの変化をTable 1に示す。滑沢剤の添加量が増えるにつれて残留臼壁面圧力は減少する傾向が見られ、臼壁面力の経時的变化と良く相関していることが確認された。また、圧力の伝達率は増大し、錠剤の放出力は顕著に減少したことから、圧縮成形性が改善されていることが推察された。

0.1%の滑沢剤を添加した時に観察された臼壁面力の上昇はラクトースの場合と同様なものであったが、マルトースではキャッピングが見られなかった。これはマルトース粒子の結合力がラクトースのそれに比べて大きいと推定された³⁾。

2. ソルビトール、マンニトールの圧縮特性

Fig.2にソルビトールに種々の割合で滑沢剤を添加して圧縮したときの臼壁面力の経時的变化を示す。ソルビトールは単独でも残留臼壁面力が小さいことから成形性は良好であると考えられたが、実際に測定した錠剤の引張強度が高かったことからこのことは確認された。さらに、滑沢剤の添加量を増大させると最大臼壁面力が増大し、放出時のピークは減少した。これらの結果より、臼壁面への圧力伝達性が改善されており成形性が向上していることが推察された。

一方、マンニトールの場合、滑沢剤を添加しないと成形直後にキャッピングが見られ、0.1w/w%の添加で錠剤は成形できるものの硬度試験時にキャッピング様の破断が見られた。これ

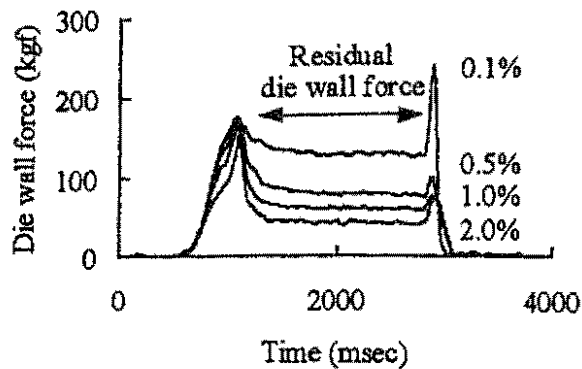


Fig.1 Effect of amount of lubricant on the profile of maltose compressed at 100MPa

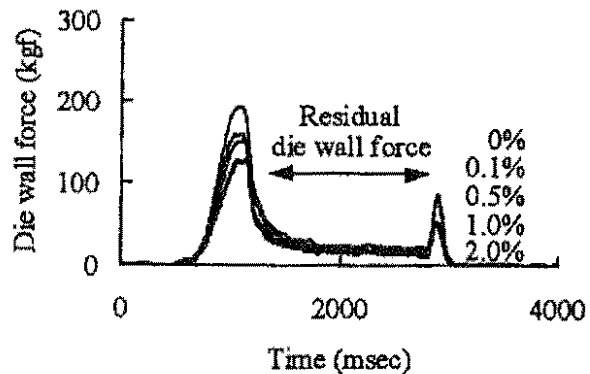


Fig.2 Effect of amount of lubricant on the profile of sorbitol compressed at 100MPa

Table 1 Effect of amount of lubricant on the compaction parameter of maltose compressed at 100MPa (n = 4)

Lubricant (%)	MDP (MPa)	RDP (MPa)	PTR (%)	EF (kgf)
0.0	—	—	—	—
0.1	24.6 ± 0.7	17.0 ± 1.1	62.9 ± 0.8	94.7 ± 16.6
0.5	24.6 ± 0.8	10.2 ± 0.9	73.0 ± 2.0	23.5 ± 5.0
1.0	27.3 ± 0.9	7.5 ± 0.5	82.0 ± 1.4	8.3 ± 3.9
2.0	26.8 ± 0.7	5.6 ± 0.3	86.2 ± 1.0	4.5 ± 0.6

MDP : Maximum die wall pressure, RDP : Residual die wall pressure, PTR : Pressure transmission ratio, EF : Ejection force of tablet

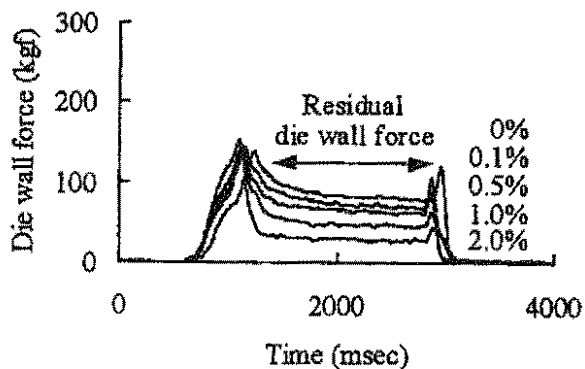


Fig.3 Effect of amount of lubricant on the profile of mannitol compressed at 100MPa

らの結果より、マンニトール自身の圧縮成形性は乏しいと考えられた。この時の臼壁面力の変化をFig.3に示す。最大臼壁面力はソルビトールと変わらない大きさであるのに対し残留臼壁面力は大きく、錠剤の放出時のピークも大きいことからマンニトール自身の成形性が乏しいことが本実験からも確認された。ここに滑沢剤を添加すると添加量に依存して残留臼壁面力は減少し、キャッピングは改善される傾向を示した。錠剤の引張強度も増大したことからラクトースの場合と同様に滑沢剤の添加によって臼壁面との摩擦力が減少し、残留臼壁面圧力が減少することでキャッピングが改善されていることが判った。

【結 論】

マルトースはラクトースと同様な臼壁面力変化を示したものの粒子間の結合力が大きいためにキャッピングが見られなかった。また、ソルビトール、マンニトールの臼壁面力変化はそれらの圧縮特性をよく示しており、特にキャッピングの見られたマンニトールでは残留臼壁面力が大きかったが、滑沢剤の添加によって残留臼壁面力が減少していく傾向とキャッピングが改善される傾向が相関することが判った。

【引用文献】

- 1) K. Sugimori, S. Mori, Y. Kawashima ; *Chem. Pharm. Bull.*, 37, 1064-1067 (1989)
- 2) S.Nagira, H. Yamamoto, H. Takeuchi, Y. Kawashima,
第38回粉体に関する討論会講演論文集、P100-103 (2000)
- 3) 水元隆雄, 増田義典、福井宗夫、大村忠義、第15回製剤と粒子設計シンポジウム講演要旨集、P165-167
(1998)

ナノ複合化による固体電解質セラミックスの高機能化

01511

申請者 和田 匡 史

大阪大学大学院工学研究科物質化学専攻 博士後期課程2年

研究の直接の指導者 関 野 徹 大阪大学産業科学研究所 助教授

研究成果の概要

ZrO₂は熱的・化学的に安定な物質であり、立方晶相で安定化したc-ZrO₂は高温で高い酸素イオン伝導性を持つことから、固体電解質型燃料電池等の電解質材料として広く用いられている。しかしながら、その機械的特性は低く、c-ZrO₂の優れた電気的特性を保ったままで機械的特性を改善することが望まれる。本研究では、高強度かつ絶縁体であるAl₂O₃を分散相として用いたナノ複合材料を作製することによって、機械的特性の向上を図るとともに、諸特性に与える分散相の影響の評価を行った。

焼結用混合粉末はAl₂O₃源として、Al(NO₃)₃・9H₂Oを用いて作成した。まず焼結体とした際にAl₂O₃添加量が0-20vol%となるようにAl(NO₃)₃・9H₂Oを秤量し、エタノール中で完全に溶解するまで攪拌した。これにm-ZrO₂粉末(93mol%)とYb₂O₃粉末(7mol%)をZrO₂の安定化剤として加え、ボールミルによる混合を行った。得られたスラリーは乾燥後、大気中500℃、800℃および1200℃の条件で仮焼を行い、混合粉末を得た。その後、温度1600℃・保持時間4時間の条件で大気中にて常圧焼結を行い、焼結体を作製した。

様々な仮焼温度で作製した混合粉末について、TEM観察を行ったところ、500℃と800℃で仮焼を行った粉末に関しては、ジルコニア粒子に非晶質のアルミナがコーティングされているような構造をしていることが観察された。それに対して、1200℃で仮焼を行った粉末ではアルミナは結晶化しており、一部ジルコニア粒子内に取り込まれているものも見受けられた。これら3種類の粉末に関して常圧焼結を行ったところ、仮焼温度が1200℃の粉末を用いた場合には理論密度99%以上と十分に緻密化したものの、500℃および800℃で仮焼した粉末では緻密な焼結体を得られなかった。500℃および800℃で仮焼した粉末では、アルミナは準安定な構造として存在し、その格子内に水を含んでいると考えられ、焼結の際にはガスとして抜けるために、緻密化が阻害されたと考えられる。以後、1200℃で仮焼を行った粉末の焼結体について評価を行った。

得られた焼結体に関して、X線回折分析を行った結果、立方晶ジルコニアと α -Al₂O₃の相のみが認められ、他の不純物相は認められなかった。X線による格子定数の測定結果からも、単相および複合材料ともにはほぼ同じ値が得られており、アルミナのジルコニアへの固溶はほとんど無いと考えられた。続いて、SEMを用いて焼結体の微細組織を観察したところ、アルミナ添加量が増えるに従ってマトリックスであるジルコニアの粒成長の抑制が確認された。また、アルミナ添加量が5vol%の焼結体については、マトリックス粒内に100~300nm程度の微細なアルミナの分散が観察

され、典型的なナノコンポジット構造を持つ材料が作製できたことが確認された。

イオン導電率に関しては、複合材料の全伝導度は低温では単相に比べて低下したものの、1000℃においては単相とはほぼ同じ値を示した。 Al_2O_3 粒子による酸素イオン拡散の阻害が高温では緩和されたためと考えられる。また、アレニウスプロットを行ったところ、800℃付近でプロットが変曲点を持つことが確認された。これは、この温度付近で活性化エネルギーが変化していることを示唆するものと考えられ、800℃以上の温度域とそれ以下の温度域に分けて活性化エネルギーの算出を行った。その結果、低温度域についてはほぼ一定の値を示したが、高温度域では低温度域に比べて、全体的に活性化エネルギーが下がり、更に添加量の増加とともに活性化エネルギーが増加する傾向を示した。

複合材料の破壊強度はアルミナ5vol%の添加で400MPaと単相の220MPaに比べ、大きく向上した。更にアルミナ添加量が増えるに従って破壊強度の上昇が見られ、アルミナ20vol%の添加で、500MPa程度にまで達した。SEM観察より、アルミナ添加量の増加とともにマトリクス粒径の微細化と均一化が確認されたが、これが破壊源寸法の減少に繋がり、破壊強度の向上に寄与したと考えられる。また、破壊靱性に関しては単相・複合材料ともほぼ同程度の値を示した。

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.10 2002 年報

2003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 ナニワ印刷株式会社

〒530-0043 大阪市北区天満1丁目9番19号

TEL. 06(6351)7271
