

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.5 1997 年報

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士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。

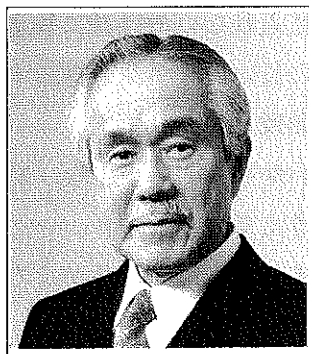
（設立 平成3年12月20日）

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

「第 6 回助成金・援助金贈呈式」理事長挨拶……………理事長 細川益男…………	1
1. 巻頭言・雑感 —粉体技術・粉体工学とは— ……………理事 大塚昭信…………	3
2. 事業内容と実施状況の概要 ……………	5
3. 役員等名簿……………	7
4. 平成 9 年度助成・顕彰事業……………	9
5. 研究成果等報告(概要)……………	15
5-1 研究助成成果報告……………	19
5-2 海外渡航者援助成果報告……………	113
5-3 研究者育成のための助成成果報告……………	119

■財団の贈呈式における理事長挨拶*



ご承知のように当財団は「粉体工学の振興」を目的とする大変ユニークな財団でありまして、他にはこのような財団はございません。

私共は自主事業として粉体工学に関する英文学術誌「KONA」を毎年発行し、その2,000部以上を世界の粉体関係の研究者、大学、図書館等に寄贈して大変高い評価を受けております。又毎年「粉体工学に関する講演討論会」を開催して、粉体工学に関する重要なテーマについて、研究発表・討論の場を提供しております。

これらの事業は「粉体工学の振興」という財団の目的に対し大変有益な仕事であります。当財団の事業の中心はやはり助成事業であります。ご承知のように本年は研究助成、KONA賞、海外渡航費及び研究者養成の4種の助成及び顕賞を行います。

この中でも研究助成が助成事業の中心となりますので、本日は特にこれを注目してお話申し上げます。

さてこれらの事業に要する資金は、私共の出捐しました13億円の財団基本財産を運用して得た収益により賅って参りました。財団発足時は6%程の銀行金利がございまして、研究助成だけに3,600万円を投入することが出来ました。従って1研究当たり100万~200万円、20件の助成をすることが出来ました。その後預金金利が急速に低下し、現在の超低金利時代となり、そのため多くの助成財団は運営に大変困っており、事業を縮小せざるを得ない状況でございます。

当財団の研究助成費は最近当初の半以下、1,300万、1,500万に低下し、研究助成費としては甚だ不十分な単価となって参りました。

平成9年度におきましては、私共は基本財産の運用に色々苦心をいたしまして、幸いに例年より少し多い収益をあげることができました。その結果、昨年度1,500万円であった研究助成費の予算を2割増の1,800万円に増額いたし、皆様の申請をお待ち致しました。

ところが本年度の公募の結果は、他の助成種目はほぼ例年通りの応募数でありましたが、研究助成の申請のみが、例年の80数件から57件へと、3割程度急減致しました。

この減少が本年限りの現象であればよいのですが、財団としては大変気がかりな事実であります。来年度の結果を見て対処致したいと考えております。

申請数が3割減で予算は2割増でありますので、今年度研究助成を申請された皆様は大変運が良かったと申しますか、申請者57名中29名が採択され、採択率50.9%と今までの最高と成りました。但しこの採択率は来年度は保証致し兼ねます。

助成財団というものは、本来政府とか地方公共団体の手が回らないような、又やりたくても出来ない様な独自の事業を展開して、自己の責任において国民の福祉とか学術の進歩とかに貢献することが使命であります。

最近科学技術基本法が成立致しまして、大学関係の一部の研究室にもかなり潤沢に研究費が配分されるようになりましたが、まだまだよい着想の研究が研究費不足に悩んでおられる場合も多いと思います。

*財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団 第6回助成金・援助金贈呈式での理事長挨拶より抜粋

現在は財団の運営が非常に難しい時期であり、皆様のご要望に十分に答えられないのは誠に残念ですが、この困難な時期を何とかしのいで、10年、20年、30年と息の長い助成事業を継続することによって、助成の効果がはっきりと認められるようになることを念願致しております。

又私共の助成した研究で立派な成果が挙げられた時に、お互いに喜びをわかちあえるような、助成する者と助成される方との間に、心の通い合うような関係を作りたいと考えております。

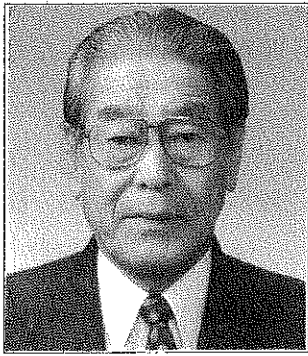
本日普通はお話しないような内輪の実情をザックバランにお話申し上げましたのは、私共がこの事業にかける気持ちを十分にご理解頂きたいためでございます。

又些少な助成金ではありますが、十分にご活用頂きまして、皆様のお仕事の上にいささかでもプラスする事が出来れば私共の大きな喜びでございます。

精進を期待し、ご研究の成功をお祈り致しまして私のご挨拶と致します。

理事長 細川 益男

(ホソカワミクロン株式会社)
代表取締役会長



雑感 — 粉体技術・粉体工学とは —

平成9年度の第2回理事会・評議員会合同会議で、常務理事の吉岡直哉先生から平成9年度の研究助成の申請数が例年に比べ甚だ少なかつたことについて、資料(本年報 p.6 参照)に基づき説明がなされました。その理由について、その場で若干の論議がなされましたが、結論は出ず仕舞いに終わりました。今年度の減少は偶然のことであり、来年度はまた増加に転じるのかも知れませんが、ここらで現在までの応募状況の推移を把握しておくことも必要かと存じます。

本来なら、応募論文を内容別に分類できればよいのですが、浅学非才の私には無理なので、一計を案じ、応募者を、いわゆる従来の粉体工学研究者の大方が所属していると考えられる『粉体工学会』の会員と非会員に区分し、年次ごとに応募数やその率を出して見ました。まず応募数ですが、申請総数における粉体工学会員の割合は、初回の平成4年度から6年度までは約3割、7～9年度は2割かそれ以下に減少しています。従来の粉体工学分野以外からの申請が多くなることは、当財団の設立の趣旨の中で、細川益男理事長が“〇〇〇等、あらゆる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”と述べておられることや、また、公募案内が国内の300以上の学協会・大学・高専に送達されていることから当然予想されたところであり、本事業への注目度の高さを現すものでしょう。ただし、非会員の応募数では9年度の大規模な減少が目立ちました。また、採択率は、会員の場合8、9年度にそれ以前と比べ格段の上昇を示し、非会員のそれは9年度だけが高く、これらのことは応募数の減少に伴った現象と考えられます(採択件数は毎年ほぼ変化がないので)。

次に、会員、非会員を問わず、研究助成の募集も数年に及ぶと、応募者は年報所載の採択論文の数、内容、あるいは論文末尾に記された関連既発表論文数などを見て、論文選考の基準、採択論文の水準などを肌身で感じるものと思われれます。そこで、自分の研究の内容は果たして選考対象としてふさわしいか、現在までの研究実績で申請に踏み切るか、もう少し研究の質・量を上げてから応募するか、いろいろと応募者の心は惑い、結果的に申請に慎重になることもあるに違いありません。9年度に応募者数の大巾な低下が、仮に、先に示した申請件数の一般傾向や、ここに記したような応募者心理に因るものであれば、10年度も少数精鋭の基調は変わらぬ可能性が高いと思われれます。ただ9年度の異常現象の反動が来ることも十分考えられれますし、粉体工学会員の応募数が、6年度以降隔年ごとに増減を繰り返す、実は次年度は増加の年に当たります。まあ、このことは蓋を開けて見なくては分からぬこととして置かざるを得ないでしょう。

それにしても、応募研究の内容がこのように多岐にわたって来ると、まず、論文の審査、選考をなさる先生方のご苦労がつくづく偲ばれ、心から敬意を表さずにはおれないのですが、他方、今や、粉体技術・粉体工学なるものをいかに捕らえるべきかという根本的な命題に立ち入らねばならないように思われれます。今回、この駄文を綴るに当たり、年報 No.3(1995)の中で、当時選考委員であ

った金沢大学工学部の江見準先生が述べておられた“粉体工学の学問領域をどこまで広げ、体系化をはかっていくのか真剣に議論すべき時期にきているのではないか”という問題提起に、あらためて共感致したことでした。

理事 大塚 昭 信
(名城大学名誉教授)

■ 2. 事業内容と実施状況の概要

2-1 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	助成等の対象
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. 助成事業以外の事業(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■4.に記載しております。

2-2 実施状況の概要

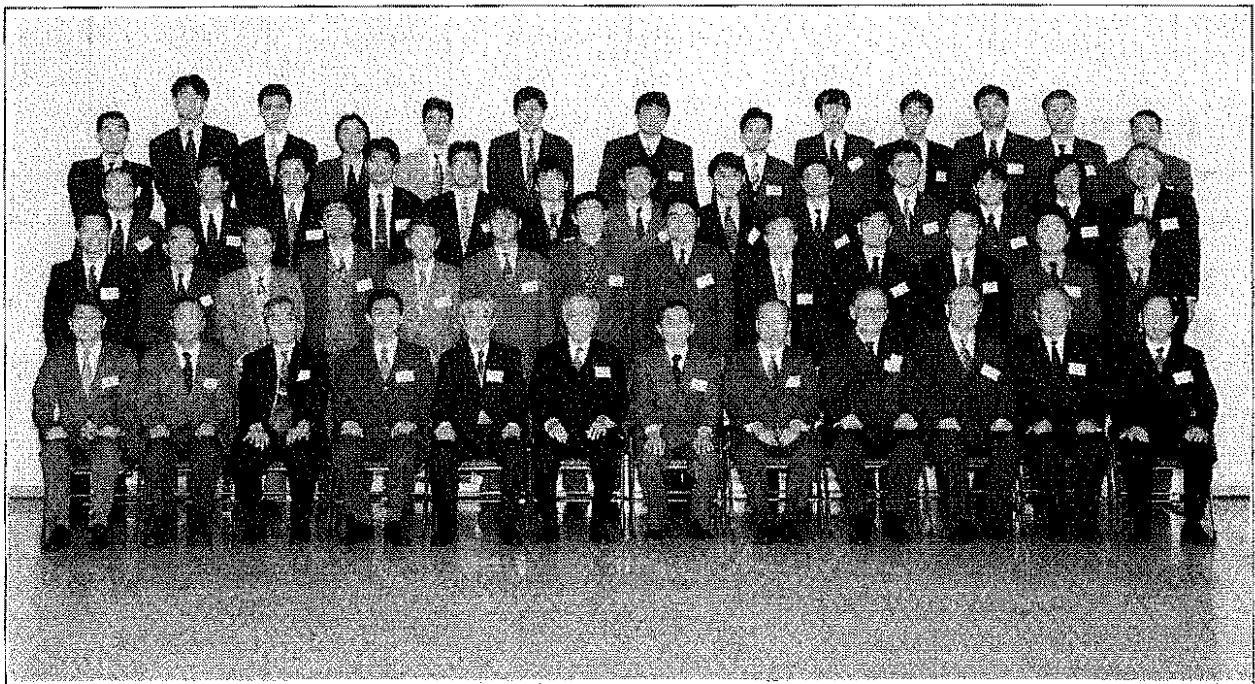
1. 助成・褒賞事業の実施状況

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	26,000	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	(募集せず)		
H 9	57	29	18,000	5	2	2,000	8	5	1,500	0	0	0

	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	(募集せず)			115	40	18,900
H 9	16	6	1,200	(")			86	42	22,700



第6回(平成9年度)助成金・奨励金贈呈式記念写真

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	800万 予算

◎第31回 粉体工学に関する講演討論会の開催

日時：平成9年8月28日 9:30~17:00

場所：千里ライフサイエンスセンター 5階 ライフホール

メインテーマ：環境保全技術と粉体工学

- 講演1：廃棄物管理と粉体工学……………大阪府立大学教授 宮 南 啓
 講演2：メカノケミカル法を利用した都市資源からのレアアース抽出
 ………………東北大学教授 斉 藤 文 良
 講演3：(KONA 賞受賞講演)固気混相流の数値シミュレーション
 ………………九州工業大学教授 湯 晋 一
 講演4：粉粒体の選別・分離について —リサイクルへの応用—
 ………………富山大学教授 杉 本 益 規
 講演5：廃棄物処理回収事例……………ホソカワミクロン(株) 山 下 治 寿
 講演6：高温集塵を中心とする粒子分離……………金沢大学教授 金 岡 千嘉男
 (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.15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(1997)はKONA No.15として平成10年2月上旬に発行予定である。

その内容はレビュー8篇、研究論文8篇、日本で発表された報文の翻訳7篇より成り、3ブロックより略々同数が寄稿されている。

本年は2200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。

〔理事ならびに監事〕

理事長

細川 益男……ホソカワミクロン㈱代表取締役会長

常務理事

吉岡 直哉……京都大学名誉教授

理事

井伊谷 鋼一……京都大学名誉教授

大塚 昭信……名城大学名誉教授

向阪 保雄……大阪府立大学教授

新宮 秀夫……京都大学教授

神保 元二……名古屋大学名誉教授

鈴木 昭明……ホソカワミクロン㈱相談役

細川 明彦……ホソカワミクロン㈱特別顧問

細川 悦男……ホソカワミクロン㈱代表取締役社長

宮南 啓……大阪府立大学教授

森川 敬信……大阪大学名誉教授

渡辺 龍三……東北大学教授

監事

松本 恭輔……㈱百十四銀行会長

湯浅 光章……センチュリー監査法人代表社員

〔評議員〕

安部川 澄夫……㈱大和銀行相談役

荒川 正文……元京都工芸繊維大学教授

磯村 隆文……大阪市市長

井上外志雄……東京大学名誉教授

井村 裕夫……京都大学総長

伊夫伎一雄……㈱東京三菱銀行相談役

江見 準……金沢大学教授

大島 敏男……姫路工業大学名誉教授

奥田 聰……同志社大学名誉教授

川勝 堅二……㈱三和銀行相談役

川島 嘉明……岐阜薬科大学教授

岸本 忠三……大阪大学総長

仙名 保……慶応義塾大学教授

外山 茂樹……名古屋大学名誉教授

山田 勇……大阪府知事

湯 晋一……九州工業大学教授

(選考委員)

- 神田 良照……山形大学教授
桑原 好孝……名古屋工業技術研究所部長
杉本 益規……富山大学教授
辻 裕……大阪大学教授
椿 淳一郎……名古屋大学教授
中村 雅彦……京都工芸繊維大学教授
野城 清……大阪大学教授
東谷 公……京都大学教授
日高 重助……同志社大学教授
福森 義信……神戸学院大学教授
増田 弘昭……京都大学教授
山本 英夫……創価大学教授

■ 4. 平成9年度助成・顕彰事業

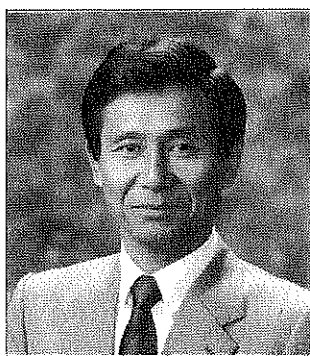
4-1 平成9年度 KONA 賞 (2名) 賞状および副賞として各100万円

No.	氏名	所属	業績の表題
1	川島 嘉明	岐阜薬科大学 教授	機能性粒子の設計工学の構築とその展開
2	関口 勲	中央大学理工学部 教授	造粒に関する研究

(注) KONA 賞は毎年1名受賞が例となっていますが、本年は特例として上記2名の方に贈呈しました。

4-1-1 川島嘉明氏の業績の紹介

機能性粒子の設計工学の構築とその展開



KONA 賞受賞者 川島嘉明氏

川島氏の業績は主として液中における造粒操作を通じて、薬剤としての種々の機能性(速溶性、徐放性、流動性、打錠性、含料の均一性等)をもった造粒物を生産する独創的な設計手法を開発された事である。

まず第1に噴霧乾燥によって得られた各種の薬剤が、乾燥温度や噴霧の条件の制御によって、その一次的、二次的物性に種々の特性を与えることができ、又噴霧原液に高分子を配合し、乾燥条件を制御することによって、種々の型のマイクロカプセルができることを

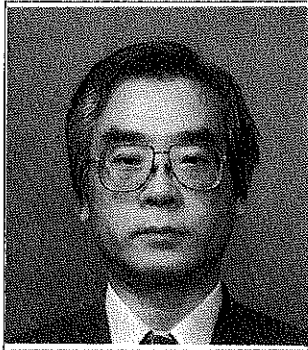
示し、これによって薬剤の徐放性などを調節する手法を示した。

第2に湿式球形造粒法(液中造粒法)については、ある一つの液体中に分散した固体微粒子は、その液と混和せず、その粒子と親和性をもつ第2の液を加えて攪拌すると、第2の液滴中にとりこまれて凝集し、球形の緻密な造粒物となることが知られており、水処理などに応用されて来たが、その造粒機構や速度論は不明であった。川島氏は炭酸カルシウム粉末などを用いたモデル実験と、コンピュータ・シミュレーションによりこれを速度論的に研究し、その造粒機構を明らかにした。この基礎研究にもとづいて、種々の液々系と各種の薬品を使用する系について生成造粒物の機能的特長を研究し、薬品のコーティング、DDS法としてこれを応用する道を開いた。

第3に球形晶析法(Spherical Crystallization)は、第2の湿式造粒法を更に発展させたもので、晶析と造粒を同時に行う複合操作法として初めて開発された。晶析溶媒としては、良溶媒、貧溶媒、(液体架橋剤)の2または3成分の混合溶媒を使用し、液の成分割合の調節により相分離した良溶媒又は液体架橋剤により析出した結晶を球形造粒物とする方法である。この方法はさらに反応系にも拡張され、反応と造粒を同時に達成できることを示した。

以上の3手法は粒子の一次的物性と造粒後の二次的物性を同時に制御することを可能にし、機能性の高い種々の薬剤を簡易に製造できるプロセスの提案として広く受け入れられている。このように川島氏の業績は、新しい多くの着想と多くの応用面の開発により、薬剤として種々の優れた機能をもつ粒子の新設計法を確立したのものとしてその功績は非常に大きく、又粉体工学の内容の充実に新生面を開いたことにより、KONA 賞の受賞に値するものと認められる。

4-1-2 関口 勲氏の業績の紹介



KONA賞受賞者 関口 勲氏

造粒に関する研究

前述の川島氏の研究が主として湿式即ち液中における造粒であるのに対し、関口氏の研究は気相中の造粒が主対象である。この操作は古来より広く実施されてきたが、極めて多くの因子の関与する非定常的な現象であり、理論的解析の非常に困難なテーマである。関口氏はこの操作の技術的重要性に鑑み、昭和33年頃より、東畑平一郎教授の指導の下に、日本では当時殆んど学術的な研究者のないこの分野の研究に着手された。

昭和37年には「熔融液滴の急冷による固化」(エア・プリリング)、昭和43年には「転動造粒機構の研究」、昭和49年には「流動層を利用する造粒法」、平成3年には「タッピング旋回造粒法の研究」等のいくつかの典型的な造粒法について基礎的な研究を行い、造粒物の粒度分布則の導出などを初めとする優れた研究成果を挙げた。一方これらの研究にもとづいて、各工業界で使用される多種多様な造粒法、造粒装置をその操作の原理、材料の特性、製品に対する要求に応じてこれを分類し、造粒技術全般の体系化に寄与された。又、多くの技術分野を視野に入れた多数の技術図書、ハンドブック等を逐次発表し、関係業界の技術者、研究者に大きな指針を与えて来た。これらの多年にわたる業績は粉体関連技術の中でも重要な操作の一つである造粒操作の進歩に大きく貢献したものであってKONA賞の受賞に値するものと認められる。

4.2 平成9年度 研究助成（交付対象者29名 総額1,800万円）

No.	氏名	所属	研究課題
1	坪川紀夫	新潟大学工学部 機能材料工学科 (教授)	超分岐高分子グラフト超微粒子からのナノ複合体の合成
2	高橋順一	北海道大学大学院 工学研究科物質工学 専攻(助教授)	複噴霧法による組成傾斜高温セラミックフィルターの作製
3	定岡芳彦	愛媛大学工学部 (教授)	有機多核錯体を前駆体とする微粒子粉体の調整と応用
4	菊池靖志	大阪大学接合科学 研究所再帰循環システム 研究センター(教授)	機能性高窒素ステンレス鋼微粒子の開発と特性評価
5	井原敏博	熊本大学工学部 (講師)	超微粒子を利用する新規遺伝子診断法の開発
6	佐伯隆	山口大学工学部 応用化学工学科 (助手)	石炭スラリーの凝集・分散特性と調整技術に関する研究
7	奥宮正洋	豊田工業大学工学部 機械システム工学科 (助教授)	Al ₂ O ₃ 粉末活性化プラズマ流動床によるAlの窒化
8	川勝孝博	東北大学大学院 工学研究科化学工学 専攻(助手)	マイクロチャンネル乳化法による超単分散微粒子の製造
9	小幡英二	室蘭工業大学 応用化学科 (教授)	流動層晶析装置のオンライン粒度分布測定法の開発
10	野村俊之	大阪府立大学 工学部 (助手)	均一核及び不均一核生成による微粒子の生成
11	石川邦夫	岡山大学歯学部 歯科理工学講座 (助教授)	球状リン酸水素カルシウムの湿式合成がアパタイトセメントの強さ及び生体親和性に及ぼす影響
12	山本孝夫	大阪大学工学研究科 原子力工学専攻 (助教授)	次世代磁気冷凍作業物質としての鉄窒化物ナノコンポジット
13	大塚誠	神戸薬科大学薬学部 製剤学研究室 (助教授)	骨親和性Caガラス-ポリマー複合体DDSの構築
14	大久保達也	東京大学大学院 工学研究科 (講師)	チクニア相変態の制御によるナノ組織の安定化

No.	氏名	所属	研究課題
15	清水 昭比古	九州大学総合理工学 研究科エネルギー変換 工学専攻 (教授)	直接混合軸流サイクロン型固気熱交換器の開発
16	外本 和幸	熊本大学工学部 (助教授)	新素材粉末の高温衝撃成形技術に関する研究
17	飯村 兼一	宇都宮大学 工学部応用化学科 (助手)	展開単粒子膜における二次元機能構造の制御
18	梅本 実	豊橋技術科学大学 工学部生産システム 工学系 (教授)	フラーレン添加合金の創製とその機械的・物理的特性評価
19	齋藤 文良	東北大学 素材工学研究所 (教授)	メカノケミカル法による有機化合物からの脱ハロゲン化
20	河合 晃	長岡技術科学大学 (助教授)	微細探針吸着法による微粒子の付着・凝集挙動解析
21	田辺 郁男	長岡技術科学大学 工作センター (助教授)	パウダー集合体の特性値推定システムの開発
22	香山 滉一郎	姫路工業大学 (教授)	希土類酸化物分散タングステン粉末の新製造法
23	武居 昌宏	日本大学 理工学部機械工学科 (助手)	スパイラルフローを用いた低接触化輸送を可能とする特殊形状ベンド管の開発
24	中平 敦	京都工芸繊維大学 工芸学部 (助教授)	光触媒用の金属分散セラミック微粉末の開発
25	西村 龍夫	山口大学工学部 機械工学科 (教授)	二重拡散対流に起因する粒子堆積層の崩壊・再分散
26	小西 康裕	大阪府立大学 工学部化学工学科 (助教授)	CO ₂ ガス逆抽出法による酸化希土微粒子のプロセッシング
27	角田 範義	豊橋技術科学大学 工学部物質工学系 (助教授)	前駆体の形状が粉体の物性に及ぼす効果
28	田里 伊佐雄	岡山大学工学部 (教授)	粉体の品質管理と特性評価に関する簡易法の開発と普及
29	武田 真一	岡山大学工学部 精密応用化学科 (助手)	超音波分光法による濃厚スラリー中の粒度制御法の開発

4.3 海外渡航者援助 (5名) 150万円

No.	氏名	所属	発表課題、発表学会等の名称
1	李 輝	鹿児島大学 工学部機械工学科 (助手)	水平管内旋回流空気輸送の数値シミュレーション 第3回粉体工学世界会議 (イギリス)
2	原田 泰典	豊橋技術科学大学 工学部生産システム 工学系文部教官 (助手)	加工熱処理したクロム-ニッケル焼結体の力学的性質 環太平洋先端技術とプロセッシング国際会議 (ハワイ)
3	藤 正 督	東京都立大学 大学院工学研究科 工業化学専攻(助手)	シリカの付着力に及ぼす物理吸着水の効果 第3回粉体工学世界大会 (イギリス)
4	真島 一彦	大阪大学工学部応用 理工学科マテリアル 応用工学科(助教授)	異方性を有する硬・軟ナノコンポジット磁性 粉末の試作 粉末冶金国際会議 (スペイン)
5	川口 寿裕	大阪大学工学研究科 機械物理工学専攻 文部教官 (助手)	Discrete Particle Simulation of Vertical Plug Flows World Congress on Particle Technology 3 (イギリス)

4.4 研究者育成のための助成 (6名) 120万円

No.	氏名	所属	研究テーマ
1	井田 旬一	創価大学工学部 博士後期課程1年	SPCP法によるセラミック粒子および多孔質 膜の表面改質と酵素固定
2	山本 康輔	名古屋工業大学 博士後期課程1年	高機能かつ優れた細孔構造を有するマイクロ ポーラスセラミックス粉体の合成とその特性 向上
3	保地 毅彦	岐阜薬科大学大学院 博士後期課程2年	直接打錠可能な新規徐放性基剤の開発とその 評価
4	吉田 宜史	名古屋大学大学院 工学研究科化学工学 専攻博士後期課程2年	液中微粒子構造体の圧密現象に関する研究
5	石田 尚之	京都大学工学研究科 化学工学教室博士 後期課程1年	親・疎水性粒子表面管の相互作用力のAFM による評価
6	殷 澍	東北大学大学院工学 研究科応用化学専攻 博士課程後期1年	有機溶媒を用いるセラミックスの結晶化と特 性評価

■ 5. 研究成果等報告 (概要)

5.1 研究助成成果報告 (概要) 目次

No.	報告者	所属	研究課題	頁
94119	池崎和男	慶應義塾大学 理工学部 (教授)	熱誘起電流スペクトル法による高分子粉体帯電特性の評価	19
95101	マヌエル アロンソ	大阪府立大学 工学部 (助手)	分子クラスターを含む超微粒子のワイヤースクリーンにおける透過特性	23
95102	齋藤弥八	三重大学工学部 (助教授)	耐候性カーボンナノカプセルに保護された磁性単結晶超微粒子の合成と磁気特性	27
95103	町田憲一	大阪大学大学院 工学研究科 (助教授)	高性能・高耐久性希土類金属間化合物磁性粉体の創製	30
95104	木村啓作	姫路工業大学 理学部 (教授)	光による超微粉体除去の基礎研究	34
95105	鈴木道隆	姫路工業大学工学部 産業機械工学科 (助教授)	液中沈降法を用いた傾斜成分充填層の作製	37
95106	原田誠	京都大学エネルギー 理工学研究所 (教授)	特殊反応場を用いた半導体超微粒子の合成とプロセッシング	42
95108	下坂厚子	同志社大学 (実験講師)	コンピュータシミュレーションによる焼結現象の解析	45
95109	福永俊晴	名古屋大学工学部 (助教授)	メカノ・インターカレーションの基礎ならびに応用研究	48
95110	島田学	広島大学工学部 第三類化学工学講座 (助教授)	CVD法により製造される微粒子の粒径と形態の制御	52
95112	木村勇次	九州大学大学院 工学研究科 (助手)	メカニカルアロイング処理粉末から作製した炭化物複合硬質ステンレス鋼の性質	55
95113	土田猛	北海道大学大学院 工学研究科 (助教授)	M(Al, Ti, Zr)-C系混合粉のメカニカル活性化とそれによって誘起された燃焼合成反応による炭化物および窒化物粉体の合成	59
95114	石川邦夫	徳島大学歯学部 文部教官 (助手)	リン酸四カルシウムおよびリン酸水素カルシウムの表面制御によるアパタイトセメントの高強度化に関する検討	62
95115	市川秀喜	神戸学院大学 薬学部 (助手)	気中懸濁被覆法および乾式複合法による薬剤微粒子機能化のための新規高度粒子加工技術の開発	65

No.	報告者	所属	研究課題	頁
95116	田村英樹	東京工業大学 (助教授)	粉体の電熱爆発現象の解明と高圧相窒化 ホウ素を複合した新機能性ホウ化物セラ ミックスの合成	71
95117	池野順一	豊橋技術科学大学 (講師)	光放射圧による3次元微細構造物の創成 技術に関する研究	75
95121	国森公夫	筑波大学物質工学系 (助教授)	貴金属と酸化物との貴金属複合酸化物超 微粒子の調製とキャラクタリゼーション	78
95123	山本健市	富山大学工学部 (助教授)	微細粒子群の湿式形状分離装置の開発	82
95125	日下英史	京都大学大学院 エネルギー科学研究科 (助手)	油-水2液系を用いた固体微粒子の分離 に関する基礎的研究	85
95126	加藤邦夫	群馬大学工学部 (教授)	新しいタイプの流動層(粉粒流動層)内 での微粉体のホールドアップについて	89
96104	藤正督	東京都立大学大学院 (助手)	無機酸化物粉体の表面設計 —改質基の作用機構の解明—	92
96107	宮原稔	京都大学大学院 工学研究科 (助教授)	多孔体のナノオーダー細孔特性評価法	96
96108	新苗正和	京都大学大学院 工学研究科 (助手)	晶析逆抽出法による微粉体製造への超音 波の利用	100
96110	長谷川政裕	山形大学工学部 (教授)	単分散導電性微粒子の製造	105
96112	竹下武成	静岡大学工学部 物質工学科 (助教授)	プラスチック粒子に対する連続式静電分 離装置の開発	108

5.2 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
94405	宮 嶋 孝一郎	京都大学薬学部	リポソームの凍結乾燥における膜流動性とグルコース鎖長の効果	113
96402	内 田 聡	東北大学 反応化学研究所 (助手)	キレート熱分解を利用した水酸アパタイト粉末の合成	114
96403	大 橋 文 彦	名古屋工業技術研究所 セラミックス応用部 (通商産業技官)	調湿材料に関する研究 (1) アモルファスシリカより調製されたシリケートメソ構造材料の性質	115
96404	岡 田 清	東京工業大学 (教授)	新規な調製法による多孔質粉体の高機能化	116
96405	小 林 明	大阪大学 (助教授)	プラズマ溶射による高機能傾斜ジルコニア皮膚の開発	118

5.3 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
95501	徳 満 宏 之	神戸学院大学薬学部	物理的増感作用を利用した癌治療のための機能性微粒子の開発	119
95503	塩 尻 進	大阪大学大学院 基礎工学研究科	逆相ミセルを用いた半導体微粒子の調製と光触媒反応	121
95505	I. WULED LENGGORO	広島大学大学院 工学研究科	噴霧熱分解法による微粒子および薄膜の製造と評価	123

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that proper record-keeping is essential for transparency and accountability, particularly in financial reporting and auditing. The text highlights how detailed records can help identify discrepancies, prevent fraud, and ensure compliance with regulatory requirements.

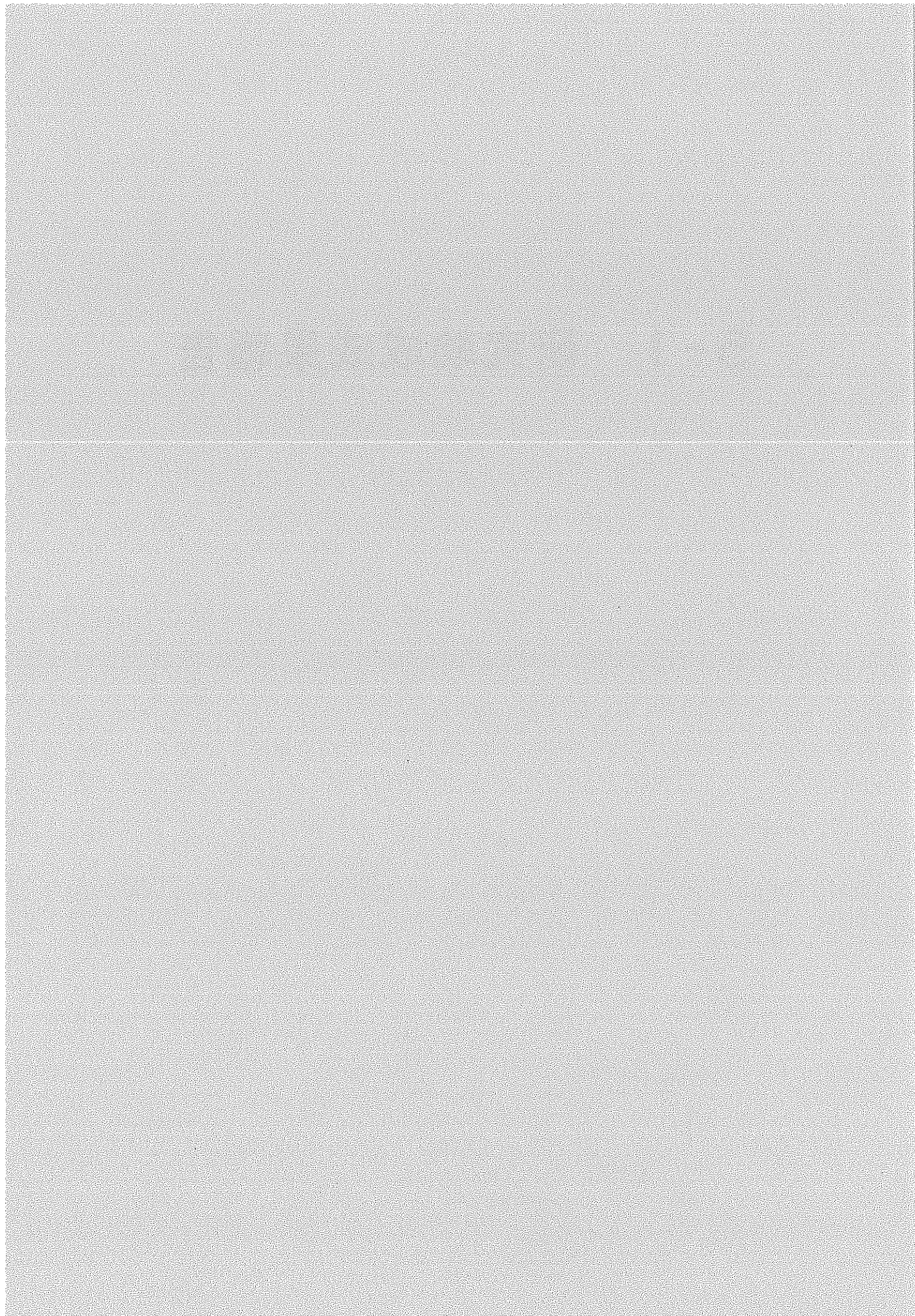
2. The second part of the document focuses on the role of internal controls in risk management. It explains that well-designed internal control systems can help organizations identify and mitigate potential risks before they become significant issues. This includes implementing strong policies, procedures, and monitoring mechanisms across all levels of the organization.

3. The third part of the document addresses the importance of communication and collaboration in achieving organizational goals. It stresses that effective communication is key to ensuring that all team members are aligned with the organization's vision and mission. Regular communication and collaboration foster a sense of ownership and commitment among employees, leading to improved performance and innovation.

4. The fourth part of the document discusses the impact of technology on business operations. It notes that while technology offers numerous opportunities for efficiency and growth, it also presents challenges such as data security and privacy concerns. Organizations must carefully evaluate the risks and benefits of new technologies and implement robust security measures to protect sensitive information.

5. The fifth part of the document concludes by emphasizing the need for continuous learning and improvement. In a rapidly changing business environment, organizations must stay up-to-date on the latest trends and best practices. Encouraging a culture of learning and innovation allows organizations to adapt to new challenges and seize opportunities for growth.

5-1 研究助成成果報告



熱誘起電流スペクトル法による 高分子粉体帯電特性の評価

Evaluation of charging characteristics of polymer powders
by the thermally stimulated current spectroscopy.

94119

代表研究者 慶應義塾大学工学部 教授 池崎 和男 Kazuo Ikezaki

共同研究者 慶應義塾大学工学部 研究員 堀 健志

慶應義塾大学工学部 4年生 山田 有紀

For a commercial binder resin for copy toners, commercial toners and polymethylmethacrylate (PMMA), thermally stimulated current (TSC) spectra of these powder compactions were observed in the temperature range from room temperature to the melting temperatures of these polymeric materials. For the binder resin, the TSC spectra were examined on their electric field and compaction pressure dependence. The temperature of the TSC peak of the powder compactions shifted to low temperatures with the electric field. This field-dependent TSC peak shift decreased with decreasing particle size of the sample powders and finally the TSC peak temperature was found to be field-independent for the binder resin powders with a particle size less than $38 \mu\text{m}$. The peak temperature of the toners of 10 and $6 \mu\text{m}$ particle sizes, was also found to be field-independent. These facts ascertain that the charge transport process hardly affects on their TSC properties, especially for smaller particle size powders, and the TSC technique is useful for evaluation of charge trapping properties of powder-formed polymeric samples. For PMMA, the TSC spectra were also examined. Three TSC bands were observed in their spectra: P_1 band around $70-75^\circ\text{C}$, P_2 band $130-135^\circ\text{C}$ and P_3 band $140-145^\circ\text{C}$, respectively. The peak temperatures of these TSC bands slightly depended on the particle size of the sample powders but not on the electric field in the samples. This field-independence of the TSC peak temperature of PMMA powders assures that the TSC technique is effective also for PMMA. The relative peak intensities of the P_1 and P_2 bands increased with decreasing size of the sample powders, though the increase of the P_1 was small. Therefore, the charge trapping sites corresponding for the P_1 and P_3 bands are thought to be introduced into PMMA powders during pulverization process. These new charge trapping sites were confirmed to be thermally unstable because the P_1 and P_2 bands disappeared by annealing the sample powders at 90 and 130°C , respectively, before TSC measurements.

研究目的

本助成金申請の目的は次の二つに大別できる。

- (1)高分子粉体試料に対する熱誘起電流測定法の確立
- (2)ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 粉体の帯電特性に及ぼす、試料高分子粉砕時の機械的および熱的履歴の影響

高分子粉体試料の物性の研究、とくに粉砕という操作が試料粉体の物性にどのような影響を与えるか調べた研究例は、粉砕によるラジカルの生成について ESR により調べた例をのぞくと極めて少なく、とくに電気的性質に関する研究は皆無といってよい。その理由は、常温においては、高分子物質の電気抵抗が極めて高く粉体層の電気抵抗の測定自体が困難であるうえに、粉体層の電気抵抗が粉体粒子バルクの特性和粉体粒子表面層の特性に依存するだけでなく、粒子間の接触状態にも依存するため、粉体粒子充填状態に依存して、粉体粒子固有の特性などは求められないように思われてきたためである。

一方、熱誘起電流 (TSC) スペクトルは、それが空間電荷に起因するものであると、トラップから解放されただけでは TSC は外部から観測することができない。TSC が観測されるためには、トラップから解放された電荷の移動が不可欠である。この電荷輸送過程は、試料がフィルム状のものであれ、粉体状のものであれ、試料厚さおよび試料内部電界に依存する。フィルム状試料を利用して、使用した試料の帯電特性に決定的な影響をもつ電荷トラップの性質を知るためには、一連の実験を同じ電界強度、同じ試料厚さで行ない、得られた結果の相対的比較をすればよい。しかし、粉体試料の場合には試料厚さを同じにしても、粉体粒子の粒径を変化させた場合はどうか、あるいは充填状態、すなわち充填圧力を変えたらどうなるのかという問題が解決されな

ければ観測された TSC スペクトルの解析は不可能である。理想的には、観測される TSC スペクトルが電荷輸送過程には事実上依存しない。すなわち電荷輸送過程が TSC の律速過程とならないことが望ましい。本研究の最大の目的は、フィルム状試料で威力を発揮している TSC 法が粉体試料でも適用できるかどうか見極めることである。そのためには、電荷輸送過程は TSC の律速ではないことを示すことである。

第二の目的は、粉体粒子を作成する粉砕という操作により高分子粉体粒子の電荷トラップの状態がどのように変化するか知ることである。粉砕のような激しい操作を試料に施せば試料の電荷トラップの状態は必ず変化するはずである。一方、TSC 法は極めて感度の高い測定法であるから、粉砕時の機械的履歴等が TSC 法で必ず検出できるはずである。PMMA を用いて、粉砕過程が高分子粉体粒子の電気的性質にどのような効果をもつか実験的に検証することがもう一つの目的である。

概要

高分子物質の帯電特性に決定的な影響をもつ電荷トラップの情報は熱誘起電流 (TSC) スペクトル法により極めて簡便に調べられることはよく知られていて、これまで多くの研究がなされてきた。しかし、これらの研究のほとんどはフィルム状の高分子試料に対するものであり、粉体試料の TSC スペクトルの測定についての報告は、われわれの知る限り、公刊されていない。高分子粉体の帯電特性は、コピー機用のトナー、静電粉体塗装用の塗料などの性能評価の上で重要な調査対象であるため、帯電特性評価に TSC 法が利用できればそれは極めて有用な評価法となる。

本研究の目的は次の二つである。一つは、粉体試料に対して TSC、とくに空間電荷が関与す

るTSCの手法が利用できるかどうか確認することであり、二つめの目的は、粉体を作る過程の一つである粉碎という機械的過程が、試料粉体の帯電特性を支配する電荷トラップにどのような影響を与えるかをTSCの手法により調べることである。

空間電荷によるTSCはトラップに捕獲されていた電荷の解放という因子と、解放された電荷の移動、すなわち電荷の輸送という因子により支配される。電荷輸送過程がTSCの律速過程であると、試料の厚さや試料内電界が直接TSCに影響し、TSCの解釈が困難になる。とくに、粉体試料では試料粉体層の電気伝導度がパッキングの状態に著しく依存するため、粉体試料のTSCスペクトルは試料粉体層の厚さや充填状態に依存し、TSCからは試料粉体固有の電荷トラップの情報は得られないと考えられがちである。

われわれは、TSCが粉体試料にも適用できることを確認するため、トナー用バインダー樹脂を粉碎分級して試料粉体を作成し、これを用いて試料粉体層の厚さ、充填圧力、試料内部電界強度等を広範囲に変化させて、TSCスペクトルを観測した。これらのスペクトルの解析から、使用したバインダー樹脂のような高抵抗高分子の粉体試料では、粉碎により試料粉体粒子の粒径が小さくなるほどTSCに及ぼす電荷輸送過程の影響の程度は小さくなることを確認した。この結果、高分子粉体試料の電荷トラップ解析に対してもTSCを利用できることが実証された。

二つめの目的を達成するために、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を試料高分子として選び、これを液体窒素中に分散させたまま粉碎機に注ぎ込み粉碎したあと音波ふるいを用いて分級して試料粉体とした。これらの粉体試料を種々の初期表面電位にコロナ帯電してTSCスペクトルを測定した。観測されたスペクトルには70°C付近に小さなピーク P_1 、130°Cおよび145°C付近

に主ピーク P_2 、 P_3 がみられた。これらのピーク温度は試料の初期表面電位の値にはほとんど依存しなかった。このことより、PMMA粉体試料に対してもTSCスペクトル法が適用できることが確認された。

また、試料初期表面電位を同じにして、TSCスペクトルの試料粉体粒径依存性を調べると、 P_1 は粒径依存性はそれほど顕著ではないが粒径が小さくなると増加するような傾向がみられた。一方、 P_3 の P_2 に対する比は粉体粒径が小さくなるほど明らかに増加した。小さな粒径をもつ粉体粒子ほど粉碎時に多数の打撃、摩擦などを受けていると考えられるから、粒径が小さくなるほど顕著になるTSCピークは試料高分子が粉碎時に受けた機械的履歴により導入された電荷トラップによるものと考えられることができる。これら試料粉碎時に導入された電荷トラップが熱的に安定なものかどうか調べるために、試料を90°Cおよび130°Cの温度で種々の時間保持したあとゆっくり室温まで冷却するというアニール処理をした試料でTSCを測定した。アニール試料のTSCスペクトルでは、 P_1 および P_2 の強度が減少していたことから、粉碎時に導入された電荷トラップは熱的に安定なものではなく、試料粉碎時に一時的に導入された電荷トラップであることが確認された。

以上のことから、トナー用バインダー樹脂およびPMMAいずれの高分子粉体に対して、TSC法が適用できることが確認された。また、PMMA粉体では、粉碎時に新たな電荷トラップが導入されるが、それらの電荷トラップは熱処理により消失することが明らかになった。

今後の研究の見通し

スチレン・アクリル系バインダー樹脂およびポリメタクリル酸メチルでは電荷トラップの調査に熱誘起電流スペクトル法が利用できること

が確認できたが、さらに多くの高分子粉体に対して熱誘起電流スペクトル法が適応可能かどうか調べる。また、トナーや静電粉体塗装用塗料など特定の高分子粉体試料について、それらの帯電特性に関連した性質を熱誘起電流法を利用して研究する予定である。

発表論文

1. Thermally stimulated currents of pulverized polymers. T. Hori and K. Ikezaki
The 8th International Conference on Electrostatics (4-16 June 1997, Poitiers-Futuroscope, France)
2. Introduction of charge trapping sites in polymethylmethacrylate powders during pulverization process. (tentative title) Y. Yamada and K. Ikezaki
The 3rd International Conference on Applied Electrostatics (14-16 November 1997, Shanghai, China)

分子クラスターを含む超微粒子の ワイヤースクリーンにおける透過特性

Penetration of nanometer-sized aerosol particles through wire screen

95101

代表研究者 大阪府立大学工学部 助手 マヌエル アロンソ Manuel Alonso

Penetration of nanometer-sized aerosol particles and ions through a single wire screen and a laminar flow tube has been measured using a tandem DMA (differential mobility analyzer) system to accurately determine the size of the particles. The results obtained using a CNC (condensation nucleus counter) as a particle detector showed that penetration of particles down to 2 nm in particle diameter follows the predictions of the theories of Cheng-Yeh and Gormley-Kennedy. This result suggests that thermal rebound of particles on wire or tube surfaces does not occur. The measured penetrations for negative ions smaller than 2 nm also agreed well with the theoretical predictions. In this case, however, concentration was measured with an electrometer and there exists the possibility of electron transfer between the ions and the surfaces without the (neutralized) ions being attached to them.

研究目的

粉体を扱う種々の工業において粒子の高品質化、高機能化が進む中でより微小な粒子を利用する要求が高まってきている。研究面においても同様で、とくにエアロゾルの分野では粒径2nm前後の大きさの粒子にまで研究の対象が移ってきている。このように粒径が小さくなると、融点降下、光吸収の増加、極低温における熱伝導性の向上、焼結温度の低下などのサイズ効果が生じることがわかっているが、分子クラスター(気体としての性質が支配的)と超微粒子(固体もしくは液体としてのバルクな性質が支配的)の区別がつかない領域ではまだまだ不明な点が多い。その理由は、実験が非常に困難であること、すなわち、そのような微小な粒子を気相中で高濃度で発生させること、および、それを精度よく計測することが非常に難しいことにある。

申請者の研究室で長年にわたり行ってきたエアロゾルの技術(粒子の発生、計測方法など)を応用し、分子クラスターを含む超微粒子の挙動解明の第一歩として、粒径2nm前後の超微粒子が気相中で粒子的な性質のほかにガス分子的な挙動(粒子が壁に衝突したときに跳ね返る現象)を示すことをすでに予備実験で確かめている。この研究をさらに発展させるために、本研究では分子クラスターを含む超微粒子の沈着・透過特性について実験的に検討する。すなわち、蒸発凝縮法で発生される超微粒子および有機ガスをイオン化させることによって粒子化された分子クラスターなどを高濃度で発生させ、さらに一定のモビリティを得るために静電分級する。分級された粒子をワイヤースクリーン型拡散バッテリーに通し、その前後の粒子個数濃度を高感度の電流計を用いて測定する。粒径が2nm前後の粒子では、ガス分子的な性質をもつために、

スクリーンに拡散で捕捉されない粒子割合(透過率)が通常の粒子に対する透過率の理論値よりも増大することが予想されるので、それを実験によって正確に調べるのが本研究の目的である。

概要

1. はじめに

ワイヤスクリーンを用いた粒子の透過率に関する Cheng らの理論は粒径がおよそ 4nm 以上の粒子に対して実験的に確かめられている。さらに粒径が 2nm 以下になると、ワイヤスクリーン表面での跳ね返り現象により透過率が理論より大きくなると報告されている。また、ワイヤスクリーンや金属円管を用いた沈着実験でも、2nm 以下でナノメートルサイズ粒子の跳ね返り現象が報告されている。しかし、ナノメートルサイズの粒子の測定法には種々の問題があり、現段階ではこれらの結果の妥当性について疑問が残っている。ナノメートルサイズ粒子の測定に有効な DMA (微分型静電分級器) でナノメートルサイズ粒子を分級する場合、DMA 内でのブラウン拡散、および帯電粒子の空間電場による電気移動度のシフトが生じることが明らかとなっている。本研究では DMA をタンデムにすることでこれらの影響を少なくした測定システムを用いて、ワイヤスクリーンおよび円管内層流における粒子の透過特性を実験的に検討した。

2. 実験方法

Fig.1 に実験装置を示す。測定に用いた NaCl および Ag 粒子は蒸発凝縮法によって発生させた。次に、ナノメートルサイズの超微粒子を分級する場合、電気移動度のシフトがおこるため、DMA をタンデムに接続し発生粒子を分級したのち、図に示す方法で単分散の帯電粒子と無帯電粒子を得た。二台の DMA の寸法はともに有効長さ 79.5mm、内筒半径 28mm、外筒半径 33mm のワイヤ型のものであり、沈着の影響を少なくす

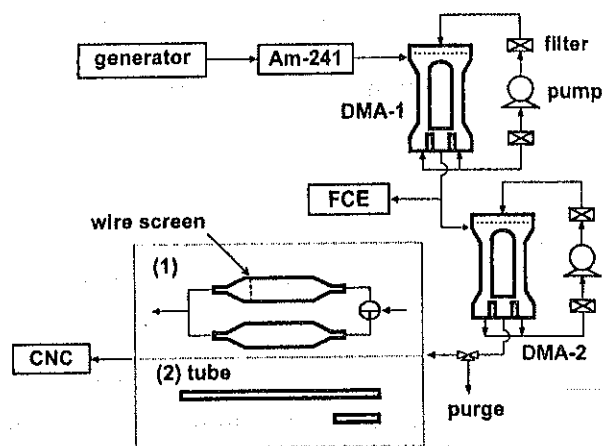


Fig. 1 Experimental set up

するために大流量化をはかった(シース流量 33 l/min、エアロゾル流量 6 l/min)。一方、イオンについては清浄空気を放射線源 Am-241 に通過させることにより発生させ、それを一台の DMA のみを用いて個数濃度がピークになる電圧を印加し、電気移動度のシフトの影響がでない条件で測定を行った。透過率の測定は次に示す 2通りの方法で行った。

(1) ワイヤスクリーンの透過率

ワイヤスクリーン (sus 316、目開き 106 μm 、線径 0.075 μm) を一枚装着したものと装着しない同一の大きさのシリンダ (直径 32mm および 11mm) を用い、3 方コックにより、分級後のエアロゾル粒子をこれらに交互に通過させ、CNC (凝縮核計数器) で測定した粒子個数濃度の両者の比よりワイヤスクリーンの透過率を求めた。

(2) 層流円管内を通過する粒子の透過率

内径 4mm、長さ 1.2m と 0.2m のステンレス製の直管を用い、分級後のエアロゾル粒子をこれらに交互に通過させ、CNC で測定した粒子個数濃度の両者の比率より 1m の層流円管に対する粒子の透過特性を求めた。なお、0.2m は今回の測定条件で円管内に層流が十分発達する長さである。

また、イオンについても (1)、(2) と同様の方法で測定を行ったが、個数濃度の測定には CNC

の測定限界の問題からEM(エレクトロメータ)を使用した。

3. 実験結果および考察

(1)電気移動度のシフトの影響について

Fig. 2にDMA1の印加電圧とDMA2の印加電圧から得られる粒径と透過率の関係を示す。また図の実線はCheng-Yehの理論線で次式で表される。

$$P = e^{-S\eta} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 P は透過率、 S はスクリーンパラメータ(本実験では $S=1.24$)、 η は単一捕集効率である。Eq.(1)で表される透過効率のモデルはスクリーン繊維に衝突した粒子はすべて付着する、すなわち付着効率を1とおいたものである。なお、 η は粒子のブラウン運動が支配的なきは次式で与えられる。

$$\eta = 2.7Pe^{-2/3} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、ペクレ数 Pe は、ワイヤ径を d_f 、スクリーン透過流速を u 、粒子の拡散係数を D とすると $Pe = d_f u / D$ で表される。粒径が2nm以下では、DMA1で得られる結果は理論線より大きくなるが、DMA2から得られる結果は理論線とほぼ一致している。このように1台のDMAで測定したときには正しい結果が得られない。また、3~4nm付近ではDMA1とDMA2との測定結果に差異は見られないが、これは発生粒子の電気移動度分布の個数濃度ピークがこのサイズ領域にあるため電気移動度のシフトが生じたためである。以後、電気移動度はDMA2で得られたものを用いる。

(2)ワイヤスクリーンを用いた透過率

Fig. 3にNaClおよびAgの荷電粒子および無帯電粒子とイオンの透過率の測定結果を示す。図の実線は、Cheng-Yehによる理論線である。図より、粒径4nm以下でもAg、NaClの帯電粒

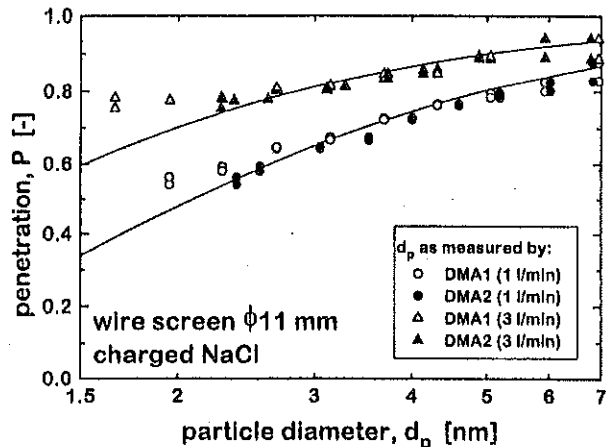


Fig. 2 Comparison between measurements with single and tandem DMA

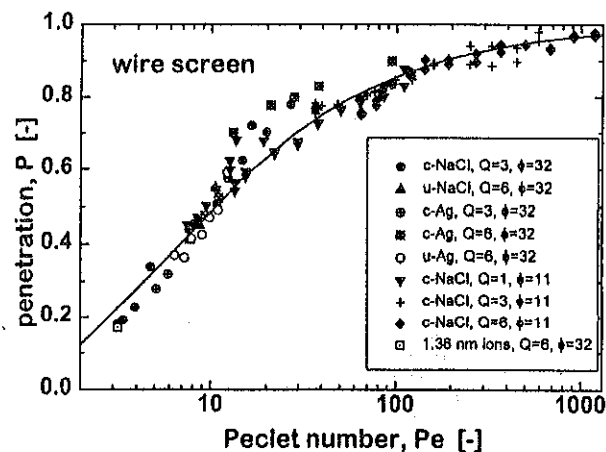


Fig. 3 Penetration of ions, charged and uncharged particles through a single wire screen as a function of the Peclet number. c=charged; u=uncharged; Q=aerosol flow rate in l/min; phi=screen diameter in mm

子、無帯電粒子とも理論線と一致しておりスクリーン表面で粒子の跳ね返りは起こらないと考えられる。イオンについても理論と一致した結果が得られており跳ね返り現象がないようにみえるが、EMで測定しているためワイヤスクリーンの表面でイオンの電荷のみの移動が生じる可能性もある。

(3)層流円管内を通過する粒子の透過率

Fig. 4にNaClおよびAg粒子の透過率の測定結果を示す。図中の実線は、層流円管内を通過する粒子のブラウン拡散による沈着を表す次の

Gormley-Kennedyによる理論式である。

$$\begin{aligned}
 P &= 0.8191 \exp(-3.657\beta) \\
 &+ 0.0975 \exp(-22.3\beta) \\
 &+ 0.325 \exp(-57\beta) \quad (\beta > 0.0312) \\
 P &= 1 - 2.56\beta^{2/3} + 1.2\beta + 0.177\beta^{4/3} \\
 &\quad (\beta < 0.0312) \\
 \beta &= \pi DL/q \dots\dots\dots (3)
 \end{aligned}$$

ここで、 L は管長、 q は円管内流量である。図よりNaCl粒子、Ag粒子ともに理論線と一致し、円管内表面での跳ね返りは起こらないと考えられる。また、イオンも理論線に一致しているがワイヤスクリーンと同様な問題が考えられる。

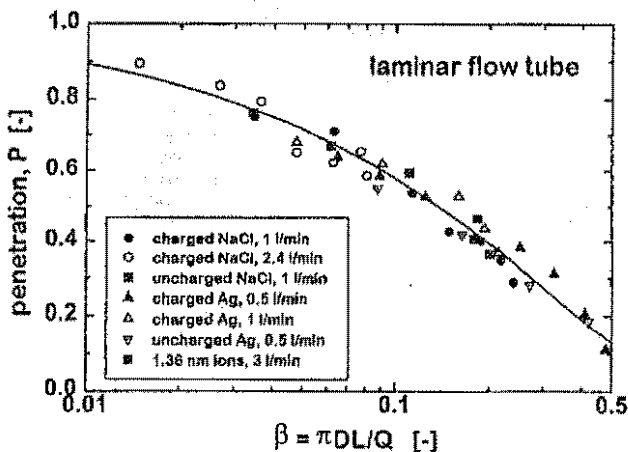


Fig. 4 Penetration of ions, charged and uncharged particles in laminar flow through a tube as a function of the parameter β

4. まとめ

タンデムDMA測定システムを用いてナノメートルサイズ粒子とイオンのワイヤスクリーンおよび円管内層流における透過率を測定し、それぞれCheng-YehおよびGormley-Kennedyの式と比較した。その結果、粒子に関しては粒径2nm以上では理論と一致し、粒子の跳ね返りの現象は見られなかった。イオンに関しては、電荷のみの移動が起こる可能性が考えられるが、スクリーンおよび円管内表面でイオンの跳ね返

りまたは消滅が生じているのかどうか現段階で確かめることは困難である。また、粒径2~3nmの粒子の粒径を、従来の一台のDMAで測定したときにはその値を小さく評価することになり、正しい結果を与えないことを指摘した。

今後の研究の見通し

本研究によって、タンデムDMA測定システムを用いてナノメートルサイズ粒子のワイヤスクリーンおよび円管内層流における透過率を測定し、それぞれCheng-YehおよびGormley-Kennedyの式と比較した結果、粒径2nm以上では理論と一致し、粒子の跳ね返り現象がおこらないことを明らかにした。

しかし、イオンに関しては、電荷のみの移動がおこる可能性が考えられるため、スクリーンおよび円管内表面でイオンの跳ね返りまたは消滅が生じているのかどうかについては現段階では確かめることは困難であった。今後、この点について、さらに検討を進めていく予定である。

発表論文

- 1) M. Alonso, Y. Kousaka, T. Hashimoto and N. Hashimoto; Submitted to J. Aerosol Sci.

耐候性カーボンナノカプセルに保護された 磁性単結晶超微粒子の合成と磁気特性

Synthesis and Magnetic Properties of Single Crystalline Magnetic Fine Particles Cosseted in Carbon Nanocapsules

95102

代表研究者 三重大学工学部 助教授 齋藤 弥八 Yahachi Saito

共同研究者 三重大学工学部 教授 増田 守男

Carbon-coated cobalt particles were produced by arc-evaporation of a Co-packed graphite rod in a modified fullerene generator. Cobalt particles grown were in an fcc phase, with a trace amount of hcp-Co. The particles were nominally spherical in shape, and typically 10 to 100nm in diameter. Thickness and structure of outer carbon layers could be controlled by varying the relative area of a Co-packed hole drilled in the graphite rod. Saturation magnetization (M_s) and the coercive force (H_c) was measured between room temperature and 800°C for powder samples: Temperature dependence of the measured M_s was consistent with that for fcc Co. The highest value of M_s of 160emu/g at room temperature, nearly the same value for bulk fcc-Co, was obtained for Co particles covered with thin carbon layers. H_c varied from 600 Oe to 300 Oe, depending on the size of Co particles.

研究目的

金属(あるいはその酸化物)粉末を詰めた炭素棒をアーク放電により蒸発することにより、金属超微粒子を包み込んだ炭素ナノカプセルを合成できる。ナノカプセルの外殻は数層から20層の黒鉛層で形成され、その内部に10nmから50nmのサイズの金属超微粒子が閉じ込められている。外殻のグラファイト層は気密性に優れ、内部のナノ物質を酸化や加水分解から保護する機能を有している。炭素ナノカプセルの耐候性、微細性、さらにグラファイトに由来する潤滑性は、この複合材料の新しい機能性材料としての潜在能力を示している。本研究では、アーク放電の電流と電圧、バッファガスの種類と圧力などを系統的に変え、良く制御された条件のもとで、

鉄、コバルトなどの金属単結晶超微粒子を内包したナノカプセルを合成し、まず、X線回折、電子顕微鏡法などによる生成物質の同定、カプセルの構造および形態などのキャラクタリゼーションを行う。次に、カプセルにより安定化された磁性超微粒子の磁気特性を明らかにする。

概要

今日の情報化社会は、磁気ディスク装置やVTRなど磁気を用いる情報記録技術の寄与なしでは考えられない。磁気による情報記録技術は、過去30年間に記録密度を約1000倍向上させた。記録密度を大きくするために、記録ビットの寸法を微細化しなければならない。磁気記録メディアとして、形状磁気異方性を利用した針状磁性粒子が使用されているが、その記録密度を大

きくする手段として、結晶磁気一軸異方性を利用した球状磁性粒子が有望視されている。

申請者らは炭素電極を用いたアーク放電蒸発法により、強磁性金属の超微粒子を炭素ナノカプセルに包み込む技術を開発した。このカプセルは球状の形をもち、外殻が多層の黒鉛層から成り、気密性に優れ、内部金属微粒子を酸化や加水分解から保護する機能を持っている。強磁性金属コバルトは、室温で六方稠密構造(hcp)を持ち、磁化容易軸がc軸である。本研究では、hcp-Coの結晶磁気一軸異方性に着目し、Co単結晶微粒子を内包するカーボンナノカプセルの合成を試み、その磁気特性を調べた。

1. コバルト超微粒子内包ナノカプセルの合成

Co内包ナノカプセルの合成には、金属Coを詰め込んだ炭素棒(コンポジット棒)を電極とするアーク放電蒸発法を用いた。ヘリウムガスの中で、純炭素棒(陰極)とこのコンポジット棒(陽極)の間で直流アークを飛ばし、コバルトと炭素を蒸発・凝縮させる。本研究では、Heガスの圧力およびコンポジット棒のCo/C比を系統的に変えて、内包型Co超微粒子の構造・形態、外殻炭素層の厚さ、および磁気特性の制御を試みた。Heガス圧力は50、100、250及び500 Torrの4種類とした。また、コンポジット棒のCo/C比は、コバルトを充填するために陽極炭素棒に開ける穴の大きさを変えることにより、変化させた。外径20mmの炭素棒の中心にコバルト充填用の穴(深さ10mm)を1つ開けるが、その直径を5mm、8mm、10mm及び13mmの4種類を準備した。

2. コバルト超微粒子の結晶構造と粒径

内包されたCo超微粒子はfcc構造の β -Coが常に支配的であり、hcp構造をもつ α -Coは痕跡程度の量しか得られなかった。金属Co以外にも、セメントイト Co_3C も痕跡量程度生成した。生成した β -Co超微粒子は、融合成長による肥大化が起こらない限り、熱処理を施しても

hcp-Coへは変態しなかった。

内包型Co超微粒子の粒径はHe圧力の増加に伴い、単調に増加した。例えば、50 Torrでは平均粒径 180\AA 、500 Torrでは 250\AA となった。

3. コバルト超微粒子を包む炭素層の厚さ

陽極炭素棒のコバルト充填穴が直径8mm以下の時には、超微粒子外側の炭素層は厚く(約 $40\sim 60\text{\AA}$)、グラファイト化していた。他方、穴が大きくなると(直径13mm)、炭素層は薄くなり(約 $15\sim 25\text{\AA}$)、アモルファス炭素であった。グラファイト化した厚い炭素層で覆われたコバルト超微粒子は 800°C まで加熱されても、融合成長することなく、元の粒径を維持していた。

4. 保磁力 H_c の粒径依存性

平均粒径が 180\AA から 210\AA に増加すると、 H_c は 640Oe から 300Oe に急激に低下したが、これを超えて粒径が増大(測定した最大粒径は 260\AA)しても H_c はほとんど変化しなかった。これは、約 200\AA 以下のCo微粒子は単磁区構造であることを示唆する。

5. 飽和磁化 M_s

コンポジット棒の全断面積に占めるCo充填穴の面積が16%以上あれば、合成された内包型Co微粒子の単位質量当りの飽和磁化 M_s はバルク値の88%以上あった。バルク値より小さいのは、個々の微粒子を包む非磁性のグラファイト層の存在のためである。

6. 飽和磁化、保磁力の温度依存性

厚いグラファイト外皮により包まれたCo微粒子は、 800°C まで加熱しても、酸化や粒子間の融合は起きなかった。内包型Co微粒子の M_s はバルクfcc-Coと同様の温度変化を示した。また、 H_c は温度の上昇とともに単調に減少する可逆的变化を示した。

他方、Co微粒子が薄い非晶質カーボン層で覆われている試料では、室温での M_s は約 160emu/g で、100%Coの値に近い値であるが、昇温過程

において、 H_c は400~500°Cの間に急激に減少し、降温過程では小さいままであった。これは、外側のカーボン層が薄すぎて、Co微粒子がグラファイト層を突き破って互いに直接付着し、より大きなCo粒子を形成することによるものである。

今後の研究の見通し

本研究では、カーボン電極を用いたアーク放電蒸発法により、強磁性3d遷移金属Co単結晶微粒子を内包したカーボンナノカプセルが大量に合成でき、内部の金属超微粒子は、熱処理などの過程においても非常に安定していることが確かめられた。これは、反応性に富み不安定なメゾスコピック物質を安定化し、メゾスコピック粒子本来の特異な物性を探索する上で、有効な試料準備法を提供するものである。

磁気記録媒体への応用という点では、今回合成されたCo微粒子はfcc構造で、当初目的としたhcp構造は得られなかった。今後、hcp-Co微粒子を得るために、hcpを安定化させる不純物の添加、コバルトとの間でhcp相を形成する合金の利用、あるいは気相でゆっくり冷却される蒸発方法の開発などの工夫が必要である。

発表論文

- 1) "Carbon Nanocapsules and Single-Layered Nanotubes Produced with Platinum-Group Metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by Arc Discharge" *J. Appl. Phys.* **80** (5), 3062-3067 (1996).
Yahachi Saito, Keishi Nishikubo, Kenichiro Kawabata and Takehisa Matsumoto
- 2) "Encapsulation of Carbides of Chromium, Molybdenum and Tungsten in Carbon Nanocapsules by Arc Discharge"
J. Cryst. Growth **172** (1/2), 163 (1997)
Yahachi Saito, Takehisa Matsumoto and Keishi Nishikubo
- 3) "Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of Co Particles Encapsulated in Carbon Nanocapsules"
Z. Phys. D, in press
Yahachi Saito, Jun Ma, Jun Nakashima and Morio Masuda

高性能・高耐久性希土類金属間化合物 磁性粉体の創製

Preparation of the High Performance and Corrosion-resistance
Magnetic Powders of Rare Earth Intermetallic Compounds

95103

代表研究者 大阪大学大学院工学研究科 助教授 町 田 憲 一 Kenichi Machida
共同研究者 大阪大学大学院工学研究科 教授 足 立 吟 也 Ginya Adachi

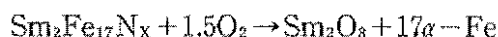
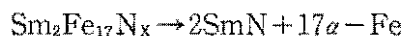
Uniformly ground $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ fine powders with high performance permanent magnetic property were coated with the zinc metal formed by a CVD process of diethylzinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). The resulting coating films consisted of Zn metal fine particles and showed a good oxidation resistance. Consequently, they were effectively stabilized against the formation of soft magnetic phase such as α -Fe compared with uncoated samples, so that the B_r , H_{cj} , and $(BH)_{max}$ values were maintained at high levels even after heat treatments at 353-423 K for several hours as required to cure epoxy resin bonded magnets. The bonded magnets prepared from the $\text{Zn}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders provided a high $(BH)_{max}$ value around 170 kJm^{-3} even after exposure to air.

研究目的

$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を始めとする希土類金属間化合物は、従来のフェライトあるいはアルニコ磁石と比べ桁違いに優れた磁化特性を示すことから、高性能小型モーターなどに使用され、最近の小型電子機器には不可欠の材料となっている。しかしながら、さらに小型の機器とするためには、従来の焼結型磁石よりも成型性の点で優れたボンド磁石(原料粉末をバインダーと混合して作製する)が好適とされている。しかしながら $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ では、キュリー温度が低く ($T_c = 586 \text{ K}$) 温度特性が劣ることから、ボンド磁石用の原料粉末には不向きと考えられる。また現在使用されている $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ では、高価な Co を原料として大量に使用する必要があり、コスト面で大きな障害となっていた。

一方、1990年に Coey らによって報告された

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ は、従来の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と比べキュリー温度が高く ($T_c = 750 \text{ K}$)、異方性磁界も大きいこと ($H_a > 260 \text{ kOe}$) から優れた磁化特性を示す。そのため、高性能永久磁石材料として主流をなす $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ をも凌ぐ永久磁石材料として注目されている。しかしながら、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ は高温あるいは酸化性雰囲気中で容易に分解するため未だ実用化に至っていない。



これに対し申請者らは、界面活性剤を用いた湿式ボールミル粉砕により $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ を効率良く単磁区粒子サイズまで粉砕し、さらに生成したこれらの微粉末表面をジエチル亜鉛の光分解で生成した金属亜鉛で均一に被覆することで、試料 ($\text{Zn}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$) の耐酸化性が著しく向上することを発見した。

そこで本研究では、ジエチル亜鉛蒸気を原料とするCVD法を上記の金属亜鉛被覆工程に適用すると共に、これにより得られた条件をもとに $Zn/Sm_2Fe_{17}N_x$ 粉体の製造プロセスを実用レベルまでスケールアップするための知見を得ることを目的とした。

概要

1. 緒言

$Sm_2Fe_{17}N_x$ の永久磁石としての実用化は、上述したように、この化合物の不安定性(本来準安定相であるため高温で分解すること、および酸化され易いこと)のために未だ達成されていない。これに対し、界面活性剤を用いた湿式ボールミル粉砕により極めて良好な磁化特性を有する異方性の単磁区粒子が作製でき、さらにはこれらの表面を直ちに金属亜鉛で均一に被覆することで、試料本来の優れた磁化特性がボンド磁石として十分活用できるものと期待される。本研究では、ジエチル亜鉛蒸気の光分解反応(CVD法)により生成した金属亜鉛で $Sm_2Fe_{17}N_x$ 微粉末表面の被覆を行うと共にこれを用いてボンド磁石を作製し、その磁気特性ならびに耐候性を評価した。

2. 実験

Fig. 1に、試料表面の亜鉛金属被覆に本研究で用いた光CVDセルを示す。試料表面への被覆は $Sm_2Fe_{17}N_x$ 微粉末をセルの中央部に、またジエチル亜鉛/ヘキサン溶液をセルの下部に導入後、上部の石英製窓から低圧水銀ランプを用いた紫外線で照射することにより行った。なお、窓ガラス内部への亜鉛金属の付着を避けるために、窓下部へはHeガスを流通させた。一方、ここで用いた $Sm_2Fe_{17}N_x$ 微粉末は、 Sm_2Fe_{17} 母合金を NH_3-H_2 混合気流中、 $450^\circ C$ 、2時間加熱することで窒化後、界面活性剤を含むヘキサン溶液中でボールミル粉砕することにより行っ

た。次に、上記で得られた $Zn/Sm_2Fe_{17}N_x$ 微粉末をエポキシ樹脂と混合後、磁場中プレス装置を用いてボンド磁石に成形し、その磁気特性を試料振動型磁力計を用いて評価した。

3. 結果

ジエチル亜鉛を原料とした光CVDプロセスで $Sm_2Fe_{17}N_x$ 微粉末表面に形成させた亜鉛被膜は微細な亜鉛金属粒子からなり、従来の液相法で形成されるdendrite状の亜鉛被膜とはかなり性状が異なることが、XPS測定、SEM観察等から明らかになった。その結果、今回の光CVD法で得られた亜鉛被覆 $Zn/Sm_2Fe_{17}N_x$ は従来の液相法のものに比べ、耐酸化性の点で優れているものと考えられる。

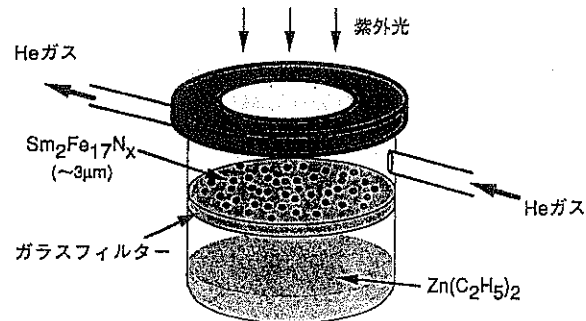


Fig. 1 光CVD用ガラスセル

Fig. 2は、光CVD法により0.2wt.%亜鉛を被覆した $Zn/Sm_2Fe_{17}N_x$ における酸素量、保磁力(H_{cj})、残留磁束密度(Br)および最大エネルギー積($(BH)_{max}$)の熱処理時間依存性を、未被覆試料($Sm_2Fe_{17}N_x$)のそれらと共に示したものである。エポキシボンド磁石の熱硬化条件(in Ar, $150^\circ C$)において亜鉛を被覆した試料の酸素量は、未被覆試料のそれと比べ増大が効果的に抑制されていることがわかる。その結果、熱処理に伴う H_{cj} 値の低下が大幅に緩和されると共に Br 値もほとんど変化せず、被覆試料の $(BH)_{max}$ は10時間の熱処理後でも $315 kJ m^{-3}$ 前後の値を維持していた。

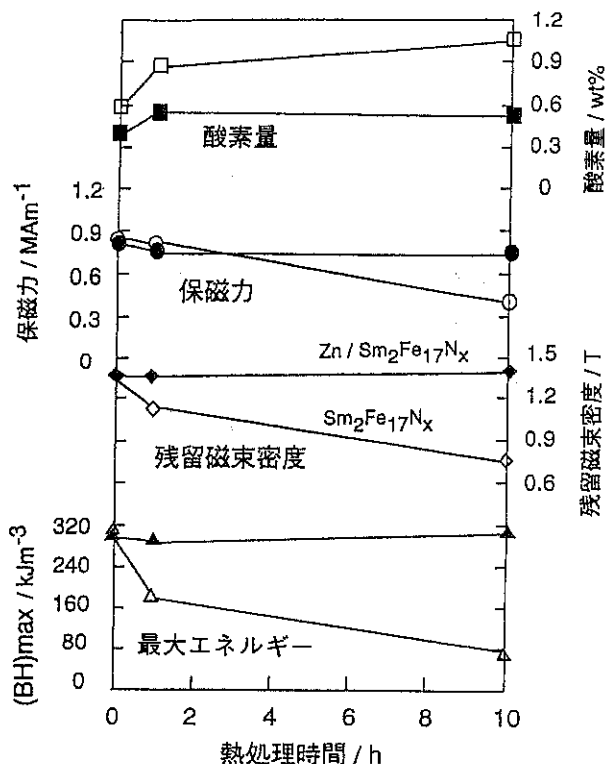


Fig. 2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ および $\text{Zn}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の熱処理時間に対する酸素量、および磁気特性の変化 (in Ar, 150°C)

次に、この粉末を用いてエポキシボンド磁石を作製したところ、 $(\text{BH})_{\text{max}} = 164 \text{kJm}^{-3}$ をもつボンド磁石 (密度 5.9gcm^{-3}) が得られ、未被覆試料で報告されている最高値と同じであった。しかしながら、耐久性の点では本研究で作製されたボンド磁石の方が優れており、大気中に2週間放置した後の未被覆試料の磁化が10-15%も低下するのに対し、亜鉛を被覆した試料にはこのような低下はほとんど見られなかった。

一方、今回の光CVD法により被覆した試料の $(\text{BH})_{\text{max}}$ 値は、本研究グループがこれまでにに行った液相法による $\text{Zn}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 試料のそれ ($(\text{BH})_{\text{max}} = 176 \text{kJm}^{-3}$) と比べると、幾分低かった。これは、光CVD法の場合紫外線の照射方向に対し試料の下部に陰が生じ (Fig. 1参照)、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粒子表面を亜鉛で完全に被覆できていないためと考えられる。したがって、より優れた磁気特性を有する試料を光CVD法で作製

するためには、原料粉末を反応中に流動させるなどの化学工学的な工夫がさらに必要であると考えられる。

4. 結論

優れた磁気特性を有する希土類金属間化合物である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 微粒子表面を、ジエチル亜鉛を原料とした光CVDプロセスで生成した亜鉛金属膜で被覆することにより、本来の性質を損なうことなく効果的に試料の耐候性を向上させることに成功した。この結果は、光CVD法が従来の液相法と比べ量産化性に優れていることから、 $\text{Zn}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 微粉体の作製をより容易に実用レベルまでスケールアップできるものと期待される。

今後の研究の見通し

今回の研究により、さらに耐候性に優れた亜鉛被覆膜を光CVD法で $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 微粉末表面上に形成できることが明らかとなった。このCVD法は、従来のジエチル亜鉛をヘキサン溶液中で光分解する液相法とは異なり、被覆亜鉛膜と $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 表面との密着性が良好であること、被覆量を容易に制御することができること、およびプロセス設備の大型化が容易であることなどの点で優れており、高性能・高耐久性を有する $\text{Zn}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 微粉体の作成に有効なプロセスとなるものと期待される。しかしながら、成果概要で指摘したように、光CVD反応は照射によって進行するため、その照射方向あるいは照射光量によって $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 微粉末表面の亜鉛被覆が不均一になるものと考えられる。そこで、これを避けるために光CVD反応中に試料粉体を攪拌するなどの操作機構をもつ装置を開発する必要があり、これの完成により $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ を用いるボンド磁石より実用化に近づくと期待される。

発表論文

1. High-performance Characteristics of Bonded Magnets Produced Using $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Powder Stabilized by Photoinduced Zinc Metal Coating, H. Izumi, K. Machida, A. Shiomi, M. Iguchi, and G. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35, L894-L896 (1996).
2. High-Performance Characteristics of the Bonded Magnets Produced from the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Powder Stabilized by Photo-induced Zinc Metal Coatings, K. Machida, H. Izumi, A. Shiomi, M. Iguchi, and G. Adachi, in "Rare-Earth Magnets and Their Applications," ed. by F. P. Missell, V. Villas-Boas, H. R. Rechenberg, and F. J. G. Landgraf, World Scientific, Hong Kong (1996) pp. 203-212.
3. Electronic Structure of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{X}_x$ ($X=\text{C}$ or N) Calculated by DV- $X\alpha$ Method, H. Izumi, K. Machida, and G. Adachi, *J. Alloys Comp.*, 259, 191-195 (1997).
4. Particle Size Dependence of the Magnetic Properties for Zinc-coated $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{17}\text{N}_{2.9}$ Powders, A. Arlot, H. Izumi, K. Machida, D. Fruchart, and G. Adachi, *J. Mag. Mag. Mater.*, 172, 119-127 (1997).
5. Zinc Coatings on $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Powder by Photoinduced Chemical Vapour Deposition Method, H. Izumi, K. Machida, M. Iguchi, A. Shiomi, and G. Adachi, *J. Alloys Comp.*, 261, 304-307 (1997).
6. Preparation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Powders and Their Bonded Magnets with High Performance Magnetic Characteristics, H. Izumi, K. Machida, A. Shiomi, M. Iguchi, K. Noguchi, and G. Adachi, *Chem. Mater.*, in press.

光による超微粉体除去の基礎研究

Fundamental Research on Segregation of ultrafine particles by light irradiation

95104

代表研究者 姫路工業大学理学部 教授 木村 啓作 Keisaku Kimura
共同研究者 姫路工業大学理学部 助手 井田 隆 Takashi Ida

The influence of laser light irradiation at the surface plasmon frequency of the gold nanoparticles suspended in 2-propanol is examined by the UV-VIS absorption spectral measurement and also by a transmission electron microscope. It has been found that the laser light irradiation on the colloidal suspension causes coagulation or dispersion of the particles depending on the particle concentration of the suspension. To investigate the cause of this finding, we have measured the zeta-potential of the particles by an electrophoretic light scattering method. This measurement suggests that the dispersion phenomenon of flocculates is due to the increment in the zeta-potential of the particles which prevents mutual access of negatively charged particles. The photochemical reaction, in which the gold particles obtains electrons from a solvent molecule, is suggested to be responsible for this process.

研究目的

すべての物質間にはファンデルワース力と呼ばれるごく弱い引力が働く。分子の場合このエネルギーは1モル当たり数kcalの程度であるが、粒子の場合には分子に比べて質量が大きいためモル当たりでは通常の化学結合力に匹敵する大きさになる。いずれの場合も物質に固有の量であると考えられていた。金属の小粒子にそのプラズマ振動の光を照射すると、伝導電子の集団励起(プラズモン)が起こり、これによって巨大な振動双極子が誘起される。この双極子は周囲粒子を分極してあたかもファンデルワールス力と同じように、ただしけた違いに大きな引力を発生する事が理論的に明らかにされた。これによってプラズモン励起粒子はその周囲のナノ粒子をその巨大引力によって吸引し大きな粒

子クラスターを形成する事が可能となる。すなわち標的粒子が周囲粒子を吸着し大きく成長して沈降することが可能になる。この相互作用は提案された理論に依れば粒子のサイズと照射光子のエネルギー及び電場強度に依存する。これらパラメーターを実験的に変えて理論との対応を見るのが本研究の目的である。

上述の光励起粒子は周囲の極微小粒子に対して引力中心となるため、その粒子を中心として多くの粒子が集合し凝集塊を形成することになる。参考文献(J. Phys. Chem. 98 (1994) 2143)の写真を見れば明らかなように凝集塊の大きさは1次粒子(9nm)のサイズの数百倍に増大する。また光照射時のみに働く相互作用であるため凝集体形成は必要に応じ自由にスイッチオン、オフができる。またこの巨大引力により大きな粒子塊が形成されるためナノ粒子除去が効果的に

できる(超高純度水の製造への応用)。試験液に少量の金属粒子を引力センターとして添加し、実際にナノ粒子が除去できるかをテストする。

さて最近の先端テクノロジーが要求する気体や液体などの流体中の微小汚染物質の除去のレベルは一昔前のミクロンからナノのレベルに上昇してきている。これらを除去するために限外濾過膜などの特殊製品も開発されてきているが、濾過膜の目が小さくなると当然のこととして処理効率が極端に低下する。もしナノ粒子を凝集剤などの添加物なしにミクロン粒子にまで大きく成長できれば通常の濾過法で効率よく極微粒子除去ができる訳である。更に通常の静止流体だけではなく流動中の流体に対しても連続的な光照射によって流体中のナノ粒子を大きく成長させフィルターによってナノ粒子除去を連続的に行う応用も開けると期待できる。

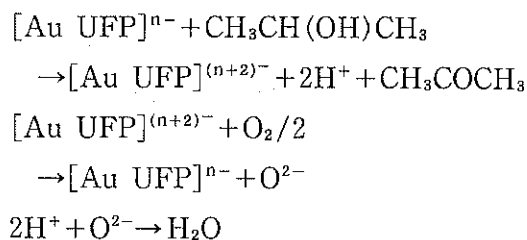
概要

平均サイズ8nmの金ナノコロイド溶液に金微粒子のプラズモン吸収帯を照射することにより急速な粒子凝集が生じ、フラクタルクラスターを与えることが報告されている。従来のコロイド理論によればこれは粒子間引力が数千倍に増加したとして説明できる。この光誘起ナノ粒子凝集現象を解明する為 Ar イオンレーザー0.45~1.8Wにおいて照射光の強度依存性の、また溶液中の粒子濃度依存性の実験を行った。更に光相関法によるζ-電位の測定により分散の進行と同時にζ-電位が大幅に減少していることが示された。またアセトンによる紫外部の吸収が増大していることが分かった。

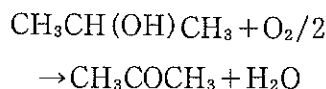
これらの結果を踏まえ本研究課題によって有機液体中の金ナノクラスターの凝集、分散という特異な系の機構と反応経過をより詳細に調べた。

1) アセトン生成とナノ粒子の帯電機構

アセトンが2-プロパノールから生成するのは2-プロパノールの酸化反応を暗示している。比較のためエタノール中で同一の条件の下に実験を行った。暗所下でも、レーザー光照射下でも粒子の分散現象は観測されなかった。すなわち粒子の電荷の増大は無いものと推測された。また1H-NMR測定においても吸収スペクトルにおいてもアセトンや他の新たな生成物は確認されなかった。2-プロパノールを用いた場合にはアセトンの最終量は実験の都度大幅に変化し、また光照射前の平衡ζ-電位の値も-45mVから-65mVと変動した。すなわち実験条件依存性が強い。以上の結果より次のような反応機構を提案した。



ここで $[\text{Au UFP}]^{n-}$ は帯電した金ナノ粒子を表し、 O_2 は溶媒中に存在する極微量の酸素である。上記反応はしたがって全体として下記の式のように表せる。



すなわち金微粒子を触媒とする2-プロパノールのアセトンへの酸化が暗所下で進行することを示す。光照射によってさらにアセトンが増加するのは一種の光触媒反応と思われるが詳細は不明である。

2) 有機液体中でのクラスター生成反応

前節では超微粒子の電荷が増大することによって分散が加速されることを述べたが、それでは一定電荷の下ではどうなるであろうか? 標準

的なコロイド理論によると粒子間には分子間とは比較にならないほど大きなファンデルワールス力が働き、これによって最終的には粒子は凝集するはずである。光誘起凝集にはこの機構が働いているはずであるがすでに述べたように実験条件依存性が強くその詳細を議論する事は困難である。そこで粒子間力を制御するための比較実験として塩添加による凝集反応を行った。液体中の金属粒子は様々な要因で帯電しているが粒子間のクーロン相互作用は帯電による表面電位の他に液体中のイオンによる静電遮蔽の影響を受ける。遮蔽定数は液体中のイオン濃度の平方に比例するためイオン濃度が高いほど粒子間の静電反発は減少し凝集しやすくなる。これは等方的な相互作用のため基本的に光凝集のモデルにできる。研究成果本文中の図に、金超微粒子の2-プロパノール分散液に NaCl を添加し $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ としたときの凝集状態の経時変化を示した。

この様なコロイド系の挙動は化学工学の分野において DLVO によるモデルポテンシャル曲線を仮定してすでに数値シミュレーションが行われている(佐藤明、粉体工学会誌、28(1991)508)。通常のモンテカルロ法によると粒子数、数個からなるクラスターが生成した段階で収束が悪くなりまたその結果も非現実的なものを与えるが、クラスター自身も単粒子と同様に拡散できるとする Cluster-moving MC 法を用いるとほぼ図のような結果を与えることが分かった。

今後の研究の見通し

レーザー光照射系の温度を精密に制御することにより光凝集は直接的なプラズモン励起による引力の増大ではなく、局所的な熱反応による可能性が高くなった。しかしバルク溶液の加熱によっては観測された凝集の大幅な加速は見られなかったため、マイクロなレベルでのエネルギー

緩和を考える必要がある。すなわち 2eV 以上の電磁波のエネルギーが金属コロイドによって吸収、熱緩和する過程での粒子-液体界面でのナノレベルでの温度を規定する必要がある。しかしこの様なマイクロなレベルでの温度や熱緩和を記述する熱力学はまだ十分に発展していない。局所的な温度増大とバルクの温度との違いを説明する必要がある。

また金属コロイドで光増大引力が観測されなかったのは金属中におけるプラズモンの急速な減衰によることが示唆されているためこの様な減衰のない芳香族化合物によって光増加ファンデルワールス力が観測される可能性が依然としてある。吸収位置や大きさが適当な多環芳香族分子の探索が次の課題である。

発表論文

- 1) 木村啓作「微粒子・クラスターの作成とその物性」表面、34, 143 (1996)
- 2) K. Kimura, "Rate Process of the Coagulation of Nano-particles". Surf. Rev. Letts. 3, 1219 (1996)
- 3) K. Kimura, "Increase of van der Waals Attractive Force under Electromagnetic Field", Bull. Chem. Soc. Jpn. 69, 321 (1996)
- 4) T. Takeuchi, T. Ida and K. Kimura, "Temperature Effect on Gold Nano-dispersion in Organic Liquids" Surf. Rev. Letts. 3, 1205 (1996)
- 5) H. Ishikawa, T. Ida and K. Kimura, "Plasmon Absorption of Gold Nano-particles and their Morphologies Observed by AFM", Surf. Rev. Letts. 3, 1205 (1996)
- 6) Y. Takeuchi, T. Ida and K. Kimura, "Colloidal Stability of Gold Nanoparticles in 2-propanol Under Laser Irradiation", J. Phys. Chem. in press.
- 7) H. Ishikawa and K. Kimura, "Instability of Gold Nanoislands in Several Organic Media", J. Nanostructured Materials, in press.

液中沈降法を用いた傾斜成分充填層の作製

Packing of Binary Powder Mixture with a Gradient Composition Profile
by Sedimentation Method in Liquid

95105

代表研究者 姫路工業大学工学部産業機械工学科 助教授 鈴木 道隆 Michitaka Suzuki

To develop a functionally gradient material, a packing technique for binary packed bed with continuous composition profile is very important. We propose a model equation to estimate a composition profile of binary mixture made by sedimentation method in liquid. The calculated results by the model was compared with the experimental results of iron-alumina powder composite. The calculated composition profiles are in good agreement with the calculated ones by the model. Therefore, if the size distribution of ceramic or metal powder was adjusted to the calculated size distribution by the model, the binary packed bed with a gradient composition profile can be obtained by simple sedimentation of the powder mixture slurry under the gravitational or the centrifugal field.

研究目的

近年、金属とセラミックスのような異なる材料を厚さ方向に成分組成を連続的に変化させて組み合わせた複合材料である傾斜機能材料が注目を集めている。例えば材料の高温側には遮音性や耐熱性を与えるとともに、低温側には強靱性や他の部材との接合機能を与え、さらに材料全体としては温度差によって生じる熱応力を緩和する機能を持たせるといった高機能性を有するからである。これまで、この傾斜機能材料の製造法としては、PVDやCVDなどを用いた薄膜積層法、スラリー噴霧法、濾過式充填法などが提案されているが、いずれも組成を厚さ方向に傾斜させるために、原料混合比を時間とともに精密に制御する必要があり、これが傾斜機能材料の大量で安価な生産を難しくしている原因の一つとなってきた。

そこで我々は、傾斜機能材料を大量に安価に

製造するための新しい方法として、粒子沈降速度が粒子密度や粒子径で異なることを利用し、粒度分布を調整した原料粉体を混合して容器に入れ、重力や遠心力を利用して沈降させるだけで一定の傾斜組成が得られる方法を考案した。この製造方法では原料の粒度分布だけを調整しておけば、製造中にはまったく制御が必要ないという特徴を持ち、簡単な装置で大量にしかも安価に傾斜機能材料を作ることができる可能性がある。

その基礎実験として粒度分布と粒子密度のことなる原料粉体を液中で良く混合し、容器に入れて沈降させ、作成した粒子沈降層を脱水成形してから、その組成分布を測定する。一方、沈降速度から組成分布を計算するモデル式を提案し、実測値と比較検討して、モデル式の妥当性を検証する。モデル式の妥当性が検証されれば、この式によって原料粉体の粒度分布と密度から得られる組成分布が求められるばかりでなく、

求める組成分布を得るためにはどのような原料粒度分布に調整すれば良いかを逆算することも出来るはずで、この液中沈降法で傾斜機能材料

を製造する方法を実用化する上で大きな意義を持つ研究である。

概要

実験方法

実験は、金属-セラミックの一例として鉄-アルミナ系の傾斜組成充填層を用いた。粒度分布幅が狭い#240~#10000の研磨剤用アルミナ粒子(不二見研磨剤工業製)を適当な比率で混合し、後述のモデル式に基づいて得られる粒度分布に調整した。この粒度調整を行ったアルミナ粒子と50%粒径が $7.1\mu\text{m}$ の鉄微粒子(神戸製鋼製)とを分散剤へキサメタリン酸ナトリウム0.2wt%を含んだ蒸留水中に投入混合し、円筒形容器に入れ、重力あるいは遠心力により粒子を沈降させた。遠心沈降はFig.1のような実験室用遠心分離器を用い、回転数1000rpmで行った。沈降後、Fig.2の装置を用いて13.3kPaで減圧

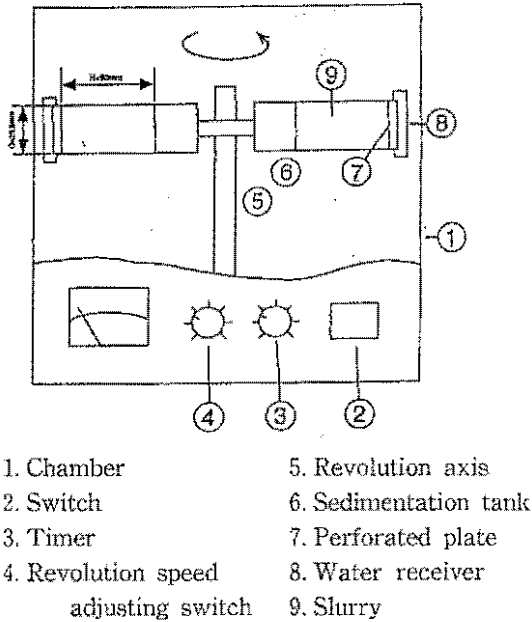


Fig.1 Schematic diagram of centrifugal sedimentation apparatus

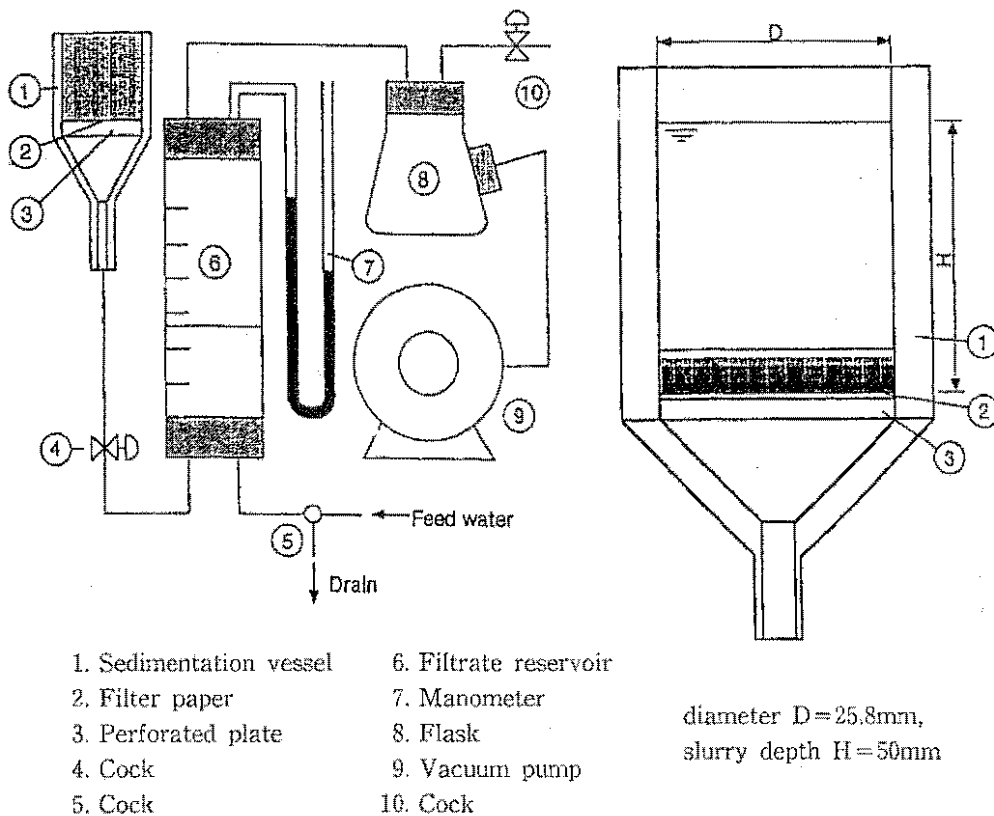
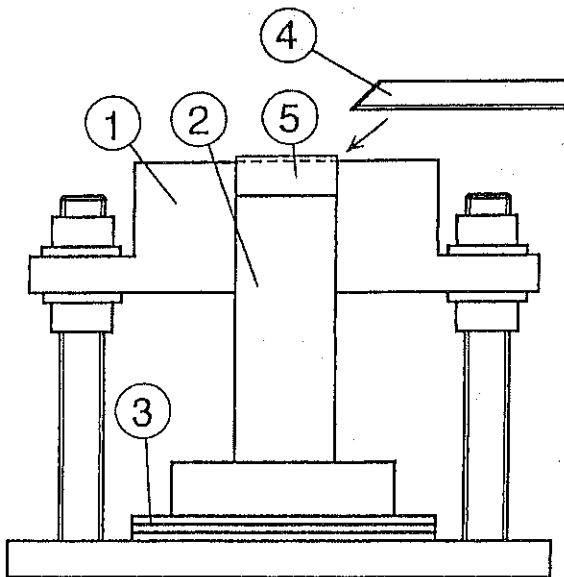


Fig.2 Schematic diagram of filtration apparatus

diameter $D=25.8\text{mm}$,
slurry depth $H=50\text{mm}$

濾過を行い、生成した粒子層に含まれる水分をできるだけ取り除き、油圧ジャッキを用いて23.4Mpaの垂直圧を加えてピストン圧縮し、円柱形の粒子成形体を得た。この成形体を Fig.3の装置を用いて1.1mm間隔に薄くスライスし、秤量した後、塩酸を加えて鉄粒子だけを溶解除去して再び秤量し、これらの測定値から厚さ方向の組成分布を求めた。



- 1. Fixed table 4. Cutter
- 2. Adjusting rod 5. Compressed powder bed
- 3. Spacer

Fig. 3 Schematic diagram of slicing apparatus for composition profile measurement

組成分布推定モデル式

組成分布が沈降速度のみに依存すると考え、Fig. 4 に示すような概念に基づき組成分布推定式を導いた。重力場ならびに遠心力場で沈降する粒子の終末沈降速度 u_g, u_c は Stokes 式より次式で表される。

$$u_g = \frac{D_p^2 (\rho_p - \rho_f) g}{18 \mu_f} \times 10^{-12} \dots \dots \dots (1)$$

$$u_c = \frac{D_p^2 (\rho_p - \rho_f) r \omega^2}{18 \mu_f} \times 10^{-2} \dots \dots \dots (2)$$

ここで $D_p [\mu m]$ は粒子径、 $g [m/s^2]$ は重力加速

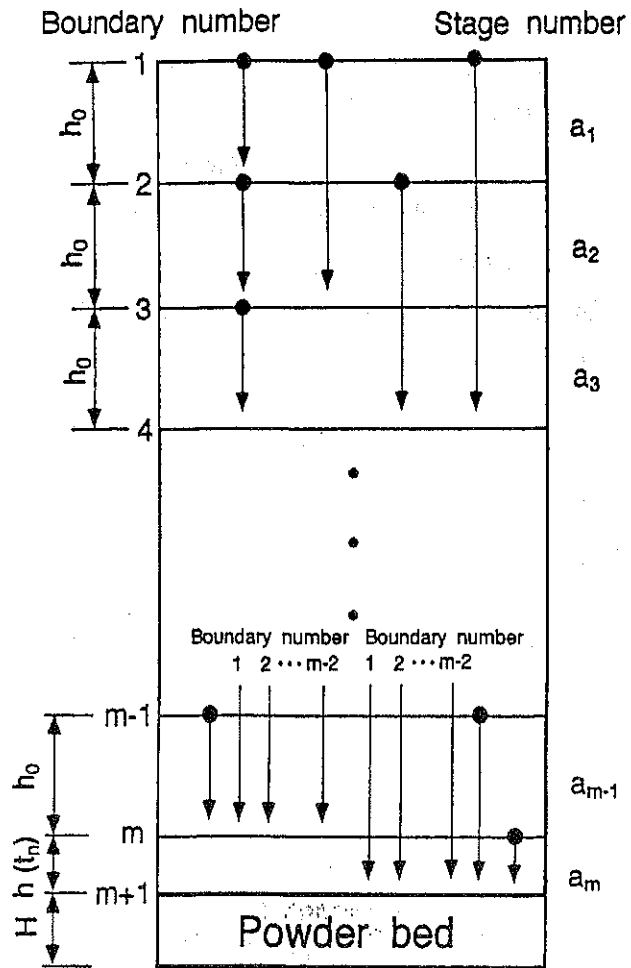


Fig. 4 Concept of the model for estimation of composition profile

度、 $\rho_p, \rho_f [kg/m^3]$ はそれぞれ粒子および液体の密度、 $\mu_f [Pas]$ は液体の粘度、 $r [m]$ は回転半径、 $\omega [rad/s]$ は回転角速度である。スラリー層を m 段に分割したときに $t [s]$ 後に容器の底かに堆積する A、B 各成分粉体の質量 $M_a(t), M_b(t) [kg]$ は (1)、(2) 式に従って各段から沈降してくる粉体の質量の総和なので次式で表される。

$$M_A(t) = \sum_{i=1}^{m-1} C_A(O, a_i) \cdot R_A(t, l, m+1) \cdot A \cdot h_0 + C_A(O, a_m) \cdot R_A(t, m, m+1) \cdot A \cdot h(t) \dots \dots \dots (3)$$

$$M_B(t) = \sum_{i=1}^{m-1} C_B(O, a_i) \cdot R_B(t, l, m+1) \cdot A \cdot h_0 + C_B(O, a_m) \cdot R_B(t, m, m, 1) A \cdot h(t) \dots \dots \dots (4)$$

ここで $C_A(0, a_1)$ 、 $C_B(0, a_1)$ [kg/m³] は a_1 段目の初期濃度で、括弧内の第1変数は沈効開始後の経過時間、第2変数は段番号を表す。 $R_A(t, 1, m+1)$ 、 $R_B(t, 1, m+1)$ [-] はFig.3の境界番号1から $m+1$ まで沈降する粒子のふるい下積算質量分率で、括弧内の第1変数は時間、第2、第3変数は沈降始めたところと完了したところの境界番号である。 A [m²] は沈降容器の断面積、 h_0 [m] は $a_1 \sim a_{m-1}$ の各段の厚さでそれぞれ一定であるが、 a_m 段目の厚さ $h(t)$ は沈降時間とともに下から粒子が堆積するので小さくなる。さらに、沈降開始から t [s] 後に沈降するA、B各成分粉体の質量を $G_A(t)$ 、 $G_B(t)$ [kg]とすれば、この時の各成分の体積分率 $V_A(t)$ 、 $V_B(t)$ は次式で表される。

$$V_A(t) = \frac{G_A(t)/\rho_A}{G_A(t)/\rho_A + G_B(t)/\rho_B}$$

$$V_B(t) = 1 - V_A(t)$$

このとき

$$G_A(t) = M_A(t + \Delta t) - M_A(t) \dots\dots\dots (5)$$

$$G_B(t) = M_B(t + \Delta t) - M_B(t)$$

ここで ρ_A 、 ρ_B [kg/m³] はA、B各成分の粒子密度である。また、時間 t における粉体層厚さの増加分 $\Delta H(t)$ [m]は次式で表される。

$$\Delta H(t) = \frac{G_A(t) + G_B(t)}{\rho_{ave}(t) \cdot A \cdot \{1 - \epsilon(t)\}} \dots\dots\dots (6)$$

ここで空間率 $\epsilon(t)$ [-]は、多成分粒子層空間率推定モデル³⁾を用いて求めた値である。(6)式で求められる $\Delta H(t)$ を積算すると粉体層全体の層厚さ H が求められ、(5)式と組み合わせることによって充填層高さ H と各成分の体積分率 V との関係すなわち組成分布が得られる。

実験結果および考察

Fig. 5に実験に用いた鉄粉とアルミナ微粒子混合物の粒度分布を示す。狭い粒度分布の研磨剤用アルミナ微粒子を所定の比率で混合し、直線的な組成分布が得られるようにモデル式で推

定した粒度分布(図中の実線)に近い分布に調整されていることが確認できる。

Fig. 6に重力沈降で作成した傾斜組成粉体充填層の組成分布を、Fig. 7に遠心沈降で作成した充填層の組成分布を示した。いずれについても体積濃度9%のスラリーを用いた結果は、モ

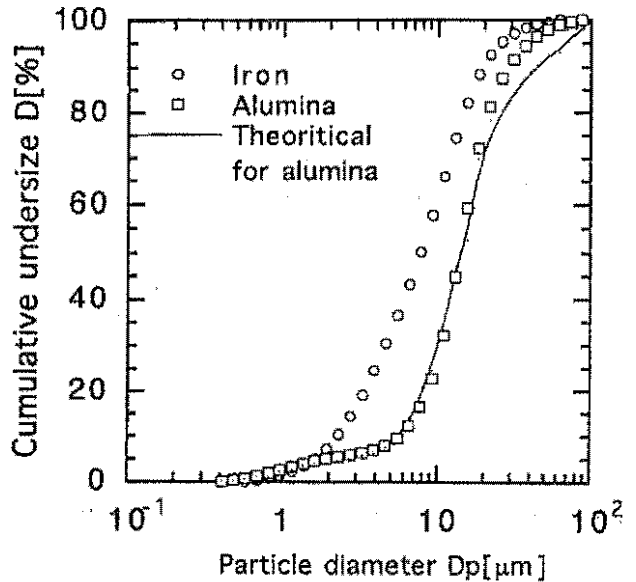
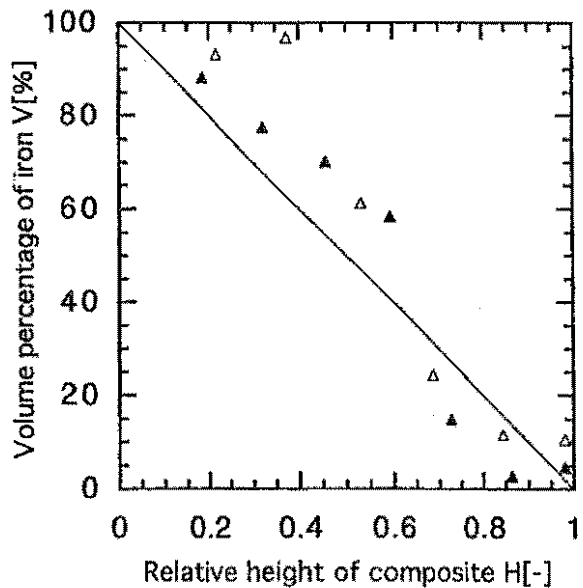


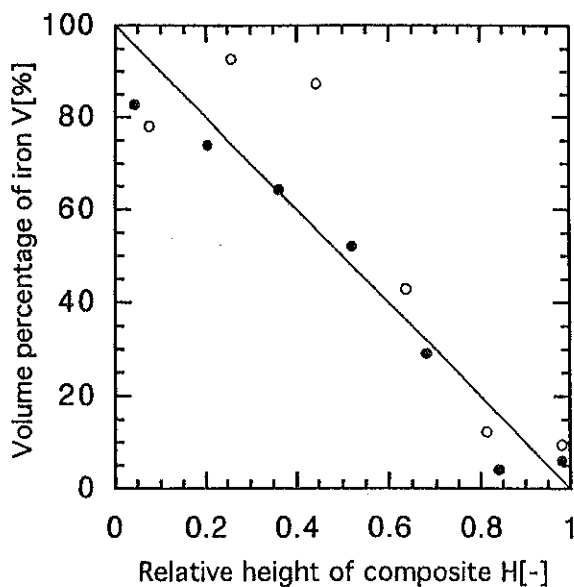
Fig. 5 Particle size distribution



▲ 9vol% Centrifugal sedimentation
△ 4vol% Centrifugal sedimentation
— Theoretical

Fig. 6 Composition profile of iron-alumina composite made by gravitational sedimentation method

デル式で推定した実直線で表される組成分布と近い結果が得られ、モデルの妥当性が検証できた。体積濃度4%のスラリーを用いた場合には鉄粒子が沈降中に磁力により凝集し、モデル計算の際に用いた粒径と異なる粒径として挙動したために、特に相対高さHは低い底部で鉄の比率が多くなるという結果となった。



- 9vol% Gravitational sedimentation
- 4vol% Gravitational sedimentation
- Theoretical

Fig. 7 Composition profile of iron-alumina composite made by gravitational sedimentation method

結論

粒子密度や粒度分布による沈降速度の違いを利用して、重力場ならびに遠心力場で傾斜成分充填層が作製できることを実験により確かめた。また、層流域での沈降速度式に基づき求めた組成分布推定式による推定結果と実測値を比較検討した結果、スラリー濃度が9%程度の場合、両者はほぼ一致し、推定式の妥当性が検証された。

今後の研究の見通し

これまでの研究で、重力沈降ならびに遠心沈降によって傾斜成分充填層が作製できること、およびその組成分布を粒度分布や粒子密度などから推定できることを明らかにした。したがってこの推定モデル式に基づき、得たい組成分布を与えるための粒度分布を逆算することもできるので、その粒度分布に合うようあらかじめ粒度調整した粉体を混合したスラリーを液中で沈降させるだけで欲しい傾斜成分充填層を安いコストで大量生産する可能性が開けた。しかし、特に磁性を持った金属微粒子を用いた場合にはスラリー濃度が薄いと粒子同士が凝集して速く沈降し、組成分布に影響を与えることや沈降速度の違いを利用して組成分布を持たせているために作製された充填層の上部と下部では粒度分布に若干違いがあるという問題があることが分かった。今後はこれらの問題についても検討を進めていきたい。

引用文献

- 1) 未踏科学技術協会、傾斜機能材料研究会編：“傾斜機能材料”、p.36～279 (1993)
- 2) 岩田ら：粉体工学会誌、29, 762 (1992)
- 3) 鈴木ら：化学工学論文集、16, 1074 (1990)

発表論文

近く、研究内容をまとめて論文として投稿する予定である。

特殊反応場を用いた半導体超微粒子の 合成とプロセッシング

Synthesis and Processing of Semiconductor Ultrafine Particles in Peculiar Reaction Fields

95106

代表研究者 京都大学エネルギー理工学研究所 教授 原 田 誠 Makoto Harada
共同研究者 福井大学工学部助手 鈴木 清 Kiyoshi Suzuki
京都大学エネルギー科学研究科 学生 水谷 範 昭 Noriaki Mizutani
京都大学エネルギー理工学研究所 助手 塩井 章 久 Akihisa Shioi

Nanometer-size semiconductors are novel materials for photocatalysis, non-linear optics etc. due to their quantum size effect. Techniques for synthesis of the particles that have been utilized are traditional colloids, zeolyte, glasses, Langmuir-Blodgett membrane, polymer membranes and reverse micelles. All of these techniques are methods to keep the nanoparticles from coalescing into larger particles, and do not aim at the control of the particle size and its distribution. Among them, reverse micelles are novel reaction fields for synthesizing nanoparticles, because the micelles have potential ability for that control. Much interest have been aroused in the reverse micelles. However, the methods of controlling the particle size and its distribution, and also the process to keep the particles from coalescence have not yet been well understood. To developing the methods, we must understand the particles growth processes and the functions of the reverse micelles. In this work, we focussed our attention on the growth processes of CdS nanometer-size particles. From this results, we propose the methods to control the size, size-distribution and the stability of the particles. First, we investigate the particle growth processes in the reverse micelles composed of Aerosol-OT (AOT). The growth occurs via irreversible coalescence process by binary aggregations. Its rate constant strongly decreases as the particle growth, and some mechanism to restrain the growth process was found to work in this micellar system. Dioleylphosphate (SDOLP) provides highly isolated micelles. The restraining process is remarkably enhanced by the addition of SDOLP into this AOT systems. Therefore, the stability of surfactant layer/nanoparticle composites and their sizes are controlled by designing the surfactant layer. The cadmium/SDOLP complex was also prepared. This complex generates reverse micelles in which the restraining of particle coalescence works strongly over some particle size. The CdS-nanoparticles of sharp size-distribution can be obtained by utilizing this strong restraining. Also, by utilizing this restraining, we can synthesize nano-

particles in concentrated state in which nobody has not succeeded so far.

研究目的

硫化カドミウム(CdS)などのナノスケール半導体超微粒子は、量子サイズ効果のため、超微粒子のサイズに特有なバンドギャップをもつ。半導体超微粒子は、この特性によって、種々の酸化還元反応の触媒等として機能し、有機合成、水の光分解、光殺菌、紫外線吸収剤、非線形光学材料や機能素子などへの応用が考えられ、きわめて将来性のある粉体材料である。

上記の応用に関して、半導体超微粒子のサイズとその分布の制御が必要であり、かつ、粒子の凝集抑制による超微粒子の安定化も問題となる。さらに、有機合成や機能素子の高度化を図るには、粒子サイズと分布だけでなく、微粒子の配列も問題になる。これらの諸問題について研究がなされているが、その本質の理解はきわめて不十分である。また、量子サイズ効果を反映した光吸収特性などの基礎的理解は未だ不十分な状況にあるが、この理由の一つに単分散性の超微粒子をえにくいことが挙げられる。

本研究は、特殊反応場、すなわち、逆ミセルや高分子を用いて、超微粒子の形成過程、粒径とその分布の制御方法、ならびに、粒子の安定化機構を明かにし、さらに、これらの知見を活用して、濃厚状態の超微粒子合成の指針をうることを目的とする。とくに、吸収スペクトルの結果が比較的多く蓄積されている硫化カドミウム(CdS)に焦点をあてて研究する。

逆ミセルは、ナノスケールの微小な水滴が有機溶媒中に分散した系であり、微粒子合成の特殊な場を提供するとともに、生成した粒子の安定化にも寄与することが期待できる。また、高分子を媒体として、単分散性の超微粒子を合成できると考えられる。本研究は、これらの特殊

な反応場を用いて、上述の目的を達成することを目指した。

概要

ナノメータサイズの半導体は、量子サイズ効果を示し、光触媒、非線形光学材料など、貴重な機能材料である。従来、半導体超微粒子調製のために、コロイド、ゼオライト、ガラス、ラングミュア-プロジェクト膜、ポリマー薄膜、逆ミセルなどの媒体が用いられてきた。これらの技術は、全て、ナノ粒子がより大きい粒子へ凝集するのを防ぐために展開されたもので、ナノ粒子の粒径とその分布の制御をあらわに狙ったものではない。上述の媒体の中でも、逆ミセルという特殊反応場は超微粒子合成にとって重要である。なぜなら、これは、粒径とその分布を制御できる機能を潜在的にもつからである。しかし、これらの制御や生成する粒子の安定性を維持する方法は、分かっていない。この方法を展開するには、逆ミセル系における超微粒子の成長過程を理解することが必要になる。

本研究の目的は、半導体として硫化カドミウムを選択し、その超微粒子成長過程を解明し、これを基礎として、粒径とその分布、粒子安定性の制御方法を提案することにある。最初に、エアロゾル-OT (AOT) 界面活性剤からなる逆ミセルを用いて、CdS粒子の成長過程を明らかにした。すなわち、この成長は、初期には逆ミセルの衝突・融合過程によって律速されているが、ある限界粒径で成長は抑制され始め、その後、2段階の粒径プラトー値に達する。CdS超微粒子の粒径は、ミセル内の含水量とCd/Sの比によって、制御できる。また、上述の成長の抑制は生成した粒子表面に存在する界面活性剤分子の安定性に起因することを明らかにした。

上述の結果は、逆ミセルを構成する界面活性剤層の性質が重要であることを示唆する。著者らは、既に、ジオレイルリン酸ナトリウム (SDOLP) という界面活性剤が、孤立性の高い逆ミセルを形成することを明らかにしている。この SDOLP 界面活性剤を含有する逆ミセル系を用いて、CdS 超微粒子を合成し、SDOLP 分子は、CdS がある粒子径以上に成長することを抑制する機能をもつことを明らかにした。この抑制効果をさらに促進するため、SDOLP の Cd 塩 (CDOLP) からなる逆ミセルを調製し、これを出発原料として、CdS 超微粒子を合成した。初期には、一個の逆ミセル内の Cd イオン数に相当する 1.4nm 程度の比較的鋭い分布をもつ粒子が形成される。さらに、この系では、ある粒径値以上の粒子の成長が著しく抑制される。最大径がこの値に近づくと、この粒子は成長を止め、しかも、より小さい粒子は成長し続ける。この結果、粒子径分布はより鋭くなって、単分散化される。この様に、粒径依存の成長抑制機構を利用して、粒子径分布の制御が可能であることが明らかにされた。

逆ミセルを反応場とした超微粒子合成の従来の問題点は、ナノ粒子を濃厚な状態で調製できなかった点にある。CDOLP 系では、界面活性剤に対する Cd イオンのモル比が十分大きい。しかも、逆ミセルを自発形成する。したがって、CDOLP 系を用いれば、濃厚な状態で超微粒子を安定に調製できるはずである。本研究で、このことを実証した。さらに、キシレンないしポリスチレンのキシレン溶液を溶媒とした CDOLP ミセル相を用意し、キシレン溶媒を蒸発させた後、 H_2S を反応させると、粉末状の CdS 超微粒子が作製される。また、上記の濃厚状態の CdS 粒子系にチオフェノールとピリジンを添加すると、超微粒子が沈澱析出して、これを分離乾燥させると、粉末状の超微粒子が得られることを

明らかにした。

今後の研究の見通し

本研究によって、CdS 超微粒子形成のための逆ミセル特殊反応場の特性が解明できた。これを基礎として、超微粒子の径とその分布の制御が可能になった。この研究を、CdS 以外の超微粒子 (例えば、 TiO_2 等) 調製に適用する方向へ、展開させたい。

さらに、本研究は当初 3 年計画で、超微粒子の 2 次元配列法の研究まで行う予定であった。しかし、本研究は規約上 2 年を限度とするので、現在、2 次元配列の研究までには至っていない。この 2 次元配列法の研究へも展開したいと考えている。

発表論文

- Growth Mechanism of Cadmium Sulfide Ultrafine Particles in Water-in-Oil Microemulsion
Journal of Chemical Engineering of Japan, 29, 264-276 (1996)
K. Suzuki, M. Harada and A. Shioi
- ジオレイルリン酸ナトリウム/AOT 混合系逆ミセル間のコミュニケーション
化学工学会第62年会研究発表講演要旨集、A311 (1997)
原田 誠、塩井章久、水谷範昭、足立基斉、鈴木 清
- ジオレイルリン酸塩を用いた硫化カドミウム超微粒子の調製
化学工学会第30回秋季大会研究発表講演要旨集、N316 (1997)
鈴木 清、水谷範昭、塩井章久、原田 誠

コンピュータシミュレーションによる焼結現象の解析

Analysis of Sintering Phenomena by Computer Simulation

95108

代表研究者 同志社大学 実験講師 下坂 厚子 Atsuko Shimosaka

共同研究者 同志社大学 教授 日高 重助 Jusuke Hidaka

Two kinds of Computer simulation of the sintering process were tried to understand the effect of sintering conditions on sintering behavior of powders.

First, the simulation method for two spherical particles having different size and different composite was proposed. This method involves major transport mechanism in the initial-stage sintering process: volume diffusion, evaporation-condensation, grain boundary diffusion and grain growth. The sintering experiment was performed with spherical copper and/or silver particles in contact. The simulated values of neck radius agreed well with measured one. It was shown that the neck growth between sintering particles is restrained by grain growth.

Second, the simulation microstructure of sintered body based on MC-simulation was presented. Initial microstructure of sintered body was mapped onto a discrete triangular lattice which is consisted of grain and grainboundary. Microstructure development in sintered body was simulated by moving grainboundary using MC-algorithm. It was shown that the simulated grain size and size distributions for a microstructure of growing grain were very similar to experimental ones.

So, it is possible to analyze the material transfer of the sintering process by these simulations and to determine the best condition for sintering.

研究目的

高度なエネルギー変換特性を有する機能性セラミックスの開発はますます盛んであり、多くの分野で熱い注目を集めている。この機能性セラミックスに希望のエネルギー変換特性を発現させるためには、セラミックスの微構造を適切に制御することが重要であり、この微構造の形成を支配する焼結操作には極めて高度な要求がなされている。しかし、焼結現象は極めて多くのパラメータが関与する非常に複雑な現象であるために、その工学解析は大変遅れており、

現在でも焼結は経験的要素が非常に高いプロセスとなっている。

固体粒子の基本的な焼結機構については、古くから多くの追究が精力的になされてきた。すなわち、焼結過程での物質移動機構として、粘性流動、塑性流動、表面拡散、蒸発凝縮、粒界拡散などが考えられ、それぞれの機構にもとづく焼結の速度式が実験と理論の両面から提案されている。しかし、実際の焼結では、これらの物質移動が単独に起こることはなく、必ず複数の物質移動機構が同時に複合して起こるために、これらの焼結理論から実際の焼結操作に対する

十分有用な情報を得ることはできず、複雑な焼結現象の工学解析は焼結技術における重要な課題となっている。

最近、コンピュータの発達にともなって、複雑な現象のコンピュータシミュレーションが可能になり、多くの工学分野でいろいろな成果を挙げている。原子や分子の移動が関与するミクロの世界でも種々のシミュレーション法が開発され、複雑な化学現象の解明に威力を発揮している。

そこで本研究では、コンピュータシミュレーションを用いて、焼結挙動の工学的解析を行い、焼結挙動におよぼす粒子の化学的性質や物理的特性ならびに操作条件の影響を明かにすることを試みる。まず、焼結現象の基礎的理解を深める目的で、多くの物質移動機構が複合して進む球形粒子焼結過程のコンピュータシミュレーション法を確立する。これにより焼結過程で関与する多くの物質移動機構のそれぞれにもとづく物質移動量と焼結条件ならびに粒子の特性、化学的性質との関係を微視的立場から詳しく検討する。つづいて、モンテカルロ法により焼結過程における微構造の形成挙動のシミュレーションを行い、微構造の均質性と焼結条件の関係を明かにする。

概要

1) 2粒子複合焼結過程のシミュレーション法

2粒子間の境界を通過して物質移動が起きないと仮定し、さらに焼結過程を(1)凝着過程-2粒子中心間距離が一定で、焼結粒子の半径が減少する過程と(2)緻密化過程-焼結粒子の半径が一定で2粒子間距離が変化する過程とに分けて考える。物質移動機構としては凝着過程で表面拡散、表面への体積拡散および蒸発・凝縮機構、緻密化過程で粒界拡散および粒界への体積拡散機構を考慮する。

また、粒子径比が大きく異なる場合や2粒子の組成が異なる場合では2粒子の表面エネルギーの差が無視できなくなるため、粒界を通過しての物質移動が生じると考えられる。よって、より一般的な条件に適用できる複合焼結過程のシミュレーションモデルを提案するために、さらに粒成長機構を考慮する。

まず、シミュレーション法の妥当性を検討するために、銅、銀粒子の焼結実験を行い、ネック成長の様子を比較した結果良い一致を示し、さらに2粒子の粒径比が大きい場合や焼結時間が長い場合では、従来初期過程では生じないとされていた粒成長が起きていることが示された。次に、粒成長が焼結に与える影響について検討を行った結果、平均粒径が小さく粒径比が大きいほど粒成長が起りやすく、結果としてネック成長を妨げることが分かった。

また、組成が異なる場合Cu-Ni系のように固容体を形成するケースでは曲率を持ったネックが形成され粒界面の移動を考慮することで本シミュレーションによるネック成長が推算された。

2) モンテカルロ法による焼結体微構造形成過程のシミュレーション

エネルギー平衡状態への遷移過程がシミュレートできるMC法を用いて、焼結過程におけるグレインの成長をシミュレートした。

まず、2次元の座標に3角格子を配置し粒界を表す格子を設定することで格子の集合体としてグレインを配置する。各格子点のジョイント(粒界-粒界、粒界-粒内)には対応するエネルギーを与える。次に、焼結体内の1個の格子をランダムに選択しMC法のアルゴリズムにより近接格子への移動を行う。この操作の繰り返により、粒界の移動がシミュレートされる。

さらに、MC法においては時間の概念はないが、基準となる実験値に対応するMCステップ数を設定することで、本シミュレーションによ

るグレイン成長過程の結果を純Ni板での実験結果と比較した。また、温度に依存する拡散係数を用いてIMCステップあたりの各温度における移動量比を考慮することで焼結温度に対する考察も可能となった。

このように、今回開発した2種類のシミュレーション法では焼結過程における様々なパラメータの考慮が可能であり、実際には観測することができない微視的現象の逐次観測ができる。このことは焼結現象の基礎的理解を深めるのに非常に役立つとともに、実際の焼結操作に多様な情報を提供するものと考えられる。

今後の研究の見通し

2粒子複合焼結過程のシミュレーション法では、組成が異なる場合、焼結が固容体を形成しながら進むと曲率を持ったネックが形成され、今回提出したモデルでの推算は非常によく一致した。しかし固容体を形成しないケースでは焼結条件により種々の様相を呈する。これに対応するためにはさらに塑性流動、粘性流動などの物質移動機構を考慮するモデルの開発が必要で

ある。また、拡散係数が未知である物質への適用にあたっては、MD法による自己拡散現象のシミュレーションなどを行って空位拡散係数の推算法を提案してきたが、この手法の確立が急がれる。

MC法による焼結体微構造形成過程のシミュレーションにおいては、かなり実験値との比較が可能な展開を行ってきた。今後、より実際の問題への適用を考えるにあたって、モデルへの気孔や結晶成長の異方性などの導入が可能であるので検討を行う予定である。

発表論文

- 1) 上田安志、下坂厚子、日高重助、“組成が異なる二粒子焼結挙動に関する考察”、1996年度粉体工学会春期研究発表会講演論文集、p.49
- 2) 上田安志、下坂厚子、日高重助、“組成を異にする球形二粒子の焼結におけるネック形成機構”、化学工学会第62年会研究発表講演要旨集[II]、p.62
- 3) 杉江繁伸、下坂厚子、日高重助、“Ni焼結体における微構造形成過程のシミュレーション”、化学工学会第62年会研究発表講演要旨集[II]、p.63

メカノ・インターカレーションの 基礎ならびに応用研究

Synthesis of Graphite-Lithium Intercalation Compound
by Mechanical Alloying and its application

95109

代表研究者 名古屋大学工学部 助教授 福永俊晴 Toshiharu Fukunaga

The crystal structure of graphite is characterized by layers. The large separation (3.35 Å) compared with the C-C bond length of 1.42 Å in the layers indicates relatively feeble binding between the atoms of different layers. Therefore, up to date, graphite intercalation compounds with many kinds of atoms and molecules have been reported. In this work mechanical alloying (MA) was employed to synthesize graphite-lithium intercalation compounds. (002) peak of graphite after MA was observed to be located at lower angle than that before MA. The color of the MA sample was found to become gold. These results allow us to conclude that Li atoms were intercalated into graphite layers. Neutron diffraction was carried out to get information of the short range structure around a Li atom. The coordination number of the C-Li correlation for the MA sample with nominal LiC_2 composition teach us the formation of $\text{LiC}_{3.1}$ intercalation compound, the Li concentration of which is much higher than that of stable LiC_8 intercalation compound.

研究目的

昨今、メカニカルアロイング(MA)という方法を用いた新しい材料開発の研究が行われている。この方法はミリングすることによって原子レベルまでの混合を行う。この方法では、混合エンタルピーが負の系すなわち合金になりやすい系ばかりではなく、混合エンタルピーが正の系すなわち水と油のように通常混ざり合わない非混合系においても原子レベルで混合させることが出来ることが我々の研究によって見いだされている。しかも、ミリング中にそれぞれの元素の結晶構造の破壊によって、そのアモルファス化が進むことも明らかにされている。

我々は中性子回折ならびにX線回折の特徴を

用い、メカニカルアロイングの研究を構造の観点から行ってきている。この研究から異なる種類の原子の混合過程ならびにそれに伴う結晶構造の破壊過程を明らかにしてきている。このような研究結果を基にして原子レベルの混合と同様に、メカニカルアロイングという手法を用いて、インターカレーションを起こさせることが出来るのではという着想を得ることが出来た。さらに結晶Seのミリングによるアモルファス化の研究から、ミリングによって弱い結合の部分すなわち π 結合が選択的に破壊されていくことが明らかになった。この事実はグラファイトの層間にミリングによって歪みを起こさせ、金属原子をインターカレートさせることが可能になることを示唆するものと考えられる。それ故、

本研究ではグラファイト層間に金属原子をメカニカルにインターカレートさせる基礎的研究を行い、さらにそれを用いた応用研究を行うことを目的とする。

本研究ではグラファイトにLi原子をインターカレートさせることを試みる。得られるインターカレーション化合物がこれまで報告されている通常の方法で安定相として得られるグラファイトインターカレーション化合物(GIC) LiC_6 と同じものであるのか、それとも大きく異なっているのかを明らかにしていきたいと考えている。

概要

グラファイトは各層面は一辺 1.42\AA の σ 結合によって結ばれたC原子の六角格子によって構築され、それがvan der Waals力によって積層している層状構造を有する物質である。本研究ではグラファイト層間化合物の作製手段として固相反応による合金化が可能であるメカニカルアロイング(MA)に着目し、MAによってグラファイト層間化合物を作製し、X線回折や中性子回折を用いた構造観察を行なうことによりMAによって作製された層間化合物の特徴を明らかにすることを目的とする。

出発原料としてグラファイト粉末(平均粒径 $25\mu\text{m}$ 、4N)およびリチウム粉末(粒径 $50\sim 300\mu\text{m}$ 、3N)を用いた。メカニカルアロイング装置は遊星型ボールミル栗本鐵工所製 High-G を使用した。容器およびボールの材質はSUS304製であり、直径4mmのボール(250g)を試料(6gのグラファイトと各々の組成比になる分量のリチウム粉末)とともに容器にAr封入しMAを行なった。MA過程における観察はCu-K α 線を用いた連続スキャン法によるX線回折で行なった。さらに詳細な構造観察はMo-K α 線を用いたステップスキャン法によるX線回折、そして高エネルギー物理学研究所ブースター利用施設に設置されて

いる全散乱中性子分光器 HIT-II を用いた中性子回折により行なった。示差走査型熱量計(DSC)を用いた熱分析ならびに核磁気共鳴による観察も行なった。

MA0時間においてグラファイトが有する(002)面のX線回折ピークはMA時間の増加にともなって徐々に低角側にシフトしていくことが観察された。インターカレーションによりグラファイト層間が広がるという事実から、MAによりLi原子はインターカレートしていくことを示している。そのピークはMA6時間後に 3.70\AA の層間距離の位置までシフトした。Li濃度を変化させてMAを行なった試料において、Li濃度が増加するにつれ(002)面のピークはより低角側にずれ、Li濃度が非常に高いMA試料では従来の LiC_6 と同じ 3.70\AA の層間距離に対応する位置にピークが移動することが分かった。この結果は仕込みの段階におけるLi濃度に関係なくステージ1化合物が形成されることを示している。 LiC_x において $x=6$ の試料は仕込み組成は従来の LiC_6 と同じであるにもかかわらず、MA後の試料の層間距離は 3.70\AA に達していない。これからMAによってすべてのリチウム原子がインターカレートするのではないことが推察される。MA試料において LiC_8 、 LiC_6 の試料はわずかに茶色を呈するものの大きな外見上の変化は観察されなかった。ところが、 LiC_4 、 LiC_3 、 LiC_2 の試料は黄金色を呈しながらMAのボールのまわりに付着していた。それ故、MA後の試料の外見からも、すべてのLi原子がインターカレーションに寄与するわけではないことを示唆しており、黄金色を呈する3試料は少なくとも従来の LiC_6 と類似な層間化合物であることが推察される。

さらにMAで形成された層間化合物の実体を詳しく調べるために核磁気共鳴ならびに中性子回折実験を行なった。核磁気共鳴による ^7Li 核

のケミカルシフトにおいて、40 ppm 付近に LiC_6 中の ^7Li 核のピークが観測された。仕込みにおける Li 濃度が高くなるとともにその LiC_6 中の ^7Li 核のピークに対し、260 ppm 付近に観察される金属 Li 中の ^7Li のピークの強度比が増大することが分かった。これは層間化合物の他にインターカレートしなかった金属 Li が残存していることを示している。層間化合物内部の情報を得るためにリチウムの量が最も多い $x=2$ の MA 試料について中性子回折を用い、Li 原子の存在位置を調べた。MA 試料の構造因子 $S(Q)$ は MA を行なったにもかかわらず非常に鋭いブラックピークを有し、その結晶性が高いことを示している。これら 2 つの $S(Q)$ をフーリエ変換することにより得られた動径分布関数 $\text{RDF}(r)$ の特徴的な相違は、MA 試料における C-C 相関を表す第 1 ピークと第 2 ピークの間の領域がグラファイトのそれに比べて負の側に落ち込んでいることである。また C-C 相関を表す第 1、3 ピークに対する第 2 ピークの強度比が低いことも分かった。この 2 つの事実は、 ^7Li 核の中性子に対する散乱振幅が負であるためにグラファイト層間にインターカレートした Li 原子と C 原子による C-Li 相関が負の分布となってこの領域に拡がって存在していることを示唆している。最隣接の C-C 相関の配位数が 3 とすることにより、インターカレートした Li の量を算出すると、 $\text{LiC}_{3.1}$ 組成の層間化合物が形成されていることが分かった。さらにグラファイトと MA 試料の $\text{RDF}(r)$ の差をとることにより C-C 相関を消去した後、C-Li 相関を表す分布の面積を求めたところ 2.9 であった。この値から C 原子からみた Li 原子の配位数は 3.9 となった。これからも LiC_6 における C 原子からみた Li 原子の配位数 2 を上回っていることが明らかとなった。

さらに MA 試料の熱的安定性を知るために $x=4, 3, 2$ の試料について DSC による熱分析を行

なった。その結果、 $x=2$ の試料については 180°C 付近に見られる Li の融解にもなう吸熱ピークの他に 230°C 付近にブロードな発熱ピークが観察された。C-Li 二元状態図は LiC_6 が熱分析を行なった範囲で安定な化合物として存在することを示していることから、 $x=2$ で表される MA 試料で得られた発熱ピークはこれが LiC_6 とは異なる新たな種類の層間化合物であることを示唆している。

以上の実験事実から、Li 原子が LiC_6 以上にインターカレートしている層間化合物における Li の面内構造を推察することにする。NMR の結果から LiC_6 が形成されていることは明らかであるため、インターカレートした Li 原子は LiC_6 を形成するものとそうでないものの 2 種類に大別されると考えられる。MA 試料における層間距離が LiC_6 と同じ 3.70\AA であることや、C-Li 相関を表す負の分布が非常にブロードであったことなどから、 LiC_6 を形成しさらに過剰な Li 原子は C 原子と結合を持たずに、2 原子分子 Li_2 を形成しながら“ランダム”にグラファイト層面に配置されているものと推察される。Li の電子配置は $(1s)2(2s)1$ であり安定な等殻 2 原子分子を形成することが事実として知られており、実際 Li 気体中に 2 原子分子を形成する Li が多くの割合で存在する。その結合長は 2.67\AA であり、Li がグラファイトの六角格子の中心に位置したときの最隣接距離 2.46\AA よりも長い。このことは種々の距離を持つ C-Li 相関の存在を意味しており、中性子回折で観察された C-Li 相関のピークがブロードであることに対応している。さらに熱分析における発熱ピークは、この不安定な Li_2 分子が熱エネルギーの投入によりグラファイト層間の外に出されるディインターカレーションが起こったため発現したと推察される。

グラファイトとリチウム粉末をメカニカルアロイングすることにより Li 原子がグラファイト

層間に挿入されるインターカレーション(メカノ・インターカレーション)が起こり、グラファイト層間化合物が形成されることが明らかとなった。MAによるインターカレーションでは、仕込みの段階におけるLi濃度に関係なくステージ1化合物が形成されることが分かった。さらに仕込み段階におけるLiの量を大幅に増やすことにより、従来の LiC_6 を上回るLi濃度を有するステージ1化合物が形成されることも明らかとなった。

今後の研究の見通し

今回のC-Li系のメカノ・インターカレーションによるGICの研究は主にメカニカルにLi原子がグラファイト層間にどのような形態で入っていくのかという疑問と、配合したすべてのLi原子が層間に入り金属として残留していないかどうか、そして最大限どの組成割合まで混合(インターカレート)するかどうかなどの疑問を明らかにするために、基礎的な研究を中心に行ってきた。この結果、想像していたとおり、高温高圧でしか作製できなかった LiC_2 に近い組成のグラファイトインターカレーション化合物が作製された。このように、グラファイト層間の中に

かなりの割合でLi原子がインターカレートしており、一部は Li_2 分子的な状態に入っていることも示唆された。今後、メカノ・インターカレーションがLi金属だけではなく他のアルカリ金属でも起こるのか、また起こるのであればLi原子と同じ形態で存在するのか、なども明らかにしていきたいと考えている。

メカノ・インターカレーションによりすべての層間にLi原子がミリングの初期から入ることも確認された。この結果はこれまでのステージの考え方とは異なるもので、Li原子によってすべての層間が押し広げられていることを示している。これはまさにリチウム電池材料としてLi原子が入る場所が多く形成される可能性を示しており、リチウム電池材料として期待できることから応用研究も手がけていきたいと考えている。

発表論文

1. メカニカルアロイングによるC-Li層間化合物の作製
永野 啓、福永俊晴、水谷宇一郎、若山博昭、
福嶋喜章
粉体粉末冶金、(1997) 投稿中
2. Formation of lithium-graphite intercalation compound by mechanical alloying and its structure
T.Fukunaga, K.Nagano and U.Mizutani
J. Phys : Condensed Matter 投稿準備中

CVD法により製造される微粒子の粒径と形態の制御

Control of Size and Morphology of Fine Particles Produced
by a CVD Method

95110

代表研究者 広島大学工学部第三類化学工学講座 助教授 島田 学 Manabu Shimada

The Change in size distribution and morphology of TiO_2 agglomerates consisting of nanometer-sized primary particles by coalescence due to sintering in a heated gas flow is studied. The change in the size distributions of agglomerates and their primary particles are measured using aerosol techniques and transmission electron microscope. Coalescence of the agglomerates and growth in primary particle size are observed at temperatures corresponding to 50 to 70 percent of the bulk melting point. To model the changes in the size distribution, a two-dimensional sectional representation is employed for the equations governing the size distributions. The calculated results successfully explain the observed changes in the agglomerate and primary particle size distribution.

研究目的

粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子は、低い焼結温度、大きな比表面積による高い活性などの特徴を活かして、セラミックス材料、電子・光学機能性材料、触媒材料などの原料粉体として注目されている。ガスの気相化学反応(CVD)によってこれらの微粒子材料を製造する方法、いわゆる気相法は、粒子の組成制御、不純物の混入防止などの点で、特に高付加価値の粒子や粉体の製造において有利であって、すでにカーボンブラック、金属酸化物粒子などの製造法として工業化されている。しかしながら微粒子の機能を有効に発現させるためには、粒子の組成のみならず平均粒径、粒径分布、凝集状態などの形態を制御することがきわめて重要であるにもかかわらず、CVD粒子製造装置の種々の操作因子、たとえばガスの流量、温度、原料ガス濃度などが生成した粒子の粒径分布や凝集状態、凝集体の一

次粒径に及ぼす影響はいまだに十分に明らかとなっていない。したがって、CVD法によって製造される微粒子の性状について、製造装置の操作条件との関係を定量的に予測可能とするために、微粒子の生成・成長過程を基礎的に理解することが必要となっている。

そこで本研究では、一般に高温場で製造される粒子のサイズ分布と形態の変化過程に大きな影響を及ぼす粒子の焼結の影響に着目し、この影響を実験と理論の両面から明らかにするための検討を行った。実験では、工業的な観点からも興味深い、ナノメーターオーダーの一次粒子で構成された酸化チタン凝集粒子の気相製造を行ったうえで、粒子をガス中で浮遊状態のまま再加熱して凝集粒子の粒径分布と一次粒径の変化を、電子顕微鏡とエアロゾルの測定技術の併用によって明らかにする。理論的には、まず、実験時の粒子の加熱履歴を把握するために、再加熱用の電気炉内の温度とガスの流速分布を数

値シミュレーションで解析する。次に、焼結により変化する粒子のサイズと形態の変化過程を表現する数理モデルを導き、求められたガス流速と温度の分布を用いて数値シミュレーションによって解析する。得られた計算結果を実験結果と比較検討することより、一般にサイズ分布のある凝集粒子の、焼結による粒子径分布ならびに一次粒子径の変化を定量的に評価することが、本研究の目的である。

概要

筆者の所属する研究グループでは、これまで明らかにされていなかった、ナノメーターオーダーの一次粒子で構成された凝集体の焼結によるサイズと形態変化を検討するために、静電分級装置によってあらかじめサイズを揃えた試験粒子を用いた系統的な実験により、一次粒子の焼結による合体速度(焼結特性速度)を求め、粒子の材質、一次粒子のサイズならびに温度に対する依存性を明らかにしてきた。本研究では、この研究を、一般の粒子製造プロセスで生成されるサイズ分布のある凝集粒子に対して拡張し、製造装置内での粒子の輸送と沈着現象を支配する凝集体としての粒径分布、ならびに主に粒子の機能発現に影響する一次粒子径分布の、焼結による変化を評価することを検討した。

まず、実験では、チタンの金属アルコキシド(titanium tetrapropoxide)蒸気の熱分解で製造した、一次粒子径が約10nm以下で、凝集体としての粒子径が約20~200nmの範囲に分布する多分散粒子を試験粒子として用いた。試験粒子はキャリアガス(窒素)とともに電気炉を有する再加熱用円管に導入し、室温から1500°Cの範囲で加熱した。再加熱管出口における凝集体としての粒子径(電気移動度径)分布を、静電分級器と凝縮核計数器で測定した。また出口に粒子の熱泳動を利用した粒子捕集装置を設置し、透過型

電子顕微鏡(TEM)によって粒子の形状と一次粒子径を求めた。

一方理論的には、まず粒子の加熱履歴を明らかにするために、再加熱管内のガスの流速と温度分布を、流れの基礎式とエネルギー方程式の数値計算によって求めた。次に、焼結による凝集粒子の変化を表現するために、以下のように計算モデルを構築した。ここでは始めに、これまでの研究で導いた、粒子の焼結特性速度を考慮した粒子の形態の変化速度を表す式を、凝集粒子の粒径分布を表すポピュレーションバランス式に組み込んだ。ここで、焼結による形態の変化は、一次粒子の合体による凝集粒子の表面積の変化として表したが、焼結過程で体積が保存されることより、この変化を一次粒子径の変化として表すこともできる。また、ポピュレーションバランス式では、凝集粒子の大きさだけでなく形態も表現するために、2つのサイズパラメータ(体積と表面積)で表される粒径分布の連立偏微分方程式を導出した。この式を数値的に解析するために、粒径分布を体積ならびに表面積に対してそれぞれ10ないし20の区間に分割して離散的な表現に変換し、時間微分項を有する連立常微分方程式へと変換した。この方程式中に含まれる焼結特性速度を、上述したように求められた粒子の熱履歴および計算過程で導出される一次粒子径によって評価しつつ、粒子が再加熱管の出口に達する時刻まで連立方程式の時間積分を進めた。微分方程式の初期条件には、実験で得られた加熱を行わない場合の凝集体粒子径分布と一次粒子径を用いた。管出口の位置に対して得られた方程式の解を、凝集粒子の粒子径と一次粒子径の分布に再変換し、実験結果と比較した。

TEMを用いた観察によると、再加熱していない試験粒子の一次粒子の平均径は約7nmで、凝集体の粒径分布は約100nm付近にピークがあ

る、ほぼ対数正規分布に近い分布であった。この粒子を1000°Cまで加熱すると、一次粒子同士の接触界面にネッキングが観察された。温度の上昇とともに、一次粒子の合体による一次粒子径の増大と凝集体の緻密化が顕著になり、酸化チタンの融点の約50~70%に対応する1500°C付近の加熱では、凝集体はほぼ焼結を完了し、単一の粒子に変化した。また、静電分級器と凝縮核計数器による凝集体粒子径の測定結果より、1000°Cを超える加熱では、加熱温度の上昇に伴い粒子径が減少するとともに、サイズ分布が徐々にシャープになっていく傾向が示された。さらに、1500°Cの加熱では、凝集粒子が単一粒子にまで焼結したため、上記の2つの測定手法で測定された粒径分布が一致した。

以上の凝集体、一次粒子の粒径分布の変化は、本研究の理論計算結果によってよく説明された。また定量的な一致も十分であったことから、本研究の計算モデルの妥当性が示されたといえる。したがって、粒子の物性を適切に考慮すれば、他の粒子製造プロセスに対しても、本研究で提示された手法によって焼結による粒子の形態変化過程を予測することが可能と考えられる。

今後の研究の見通し

現在は、以上の研究で検討された実験ならびに理論計算の手法を、シリカ粒子、アルミナ粒子など材料として工業的に興味深い他の微粒子に対して適用し、これらの手法の妥当性をさらに吟味しているところである。また、気相法による微粒子の製造過程には、原料ガスの化学反応による粒子のモノマーの発生、モノマー同士・モノマーと粒子・粒子同士の衝突合体(凝集と凝縮)による成長、焼結による凝集体の緻密化と粒子の蒸発といった粒子のダイナミクスとともに、成長・形態変化過程にある粒子の輸送と製造装置壁面への粒子沈着が関与しているため、製造

過程全体を評価し、操作条件と製造された粒子の性状の関係を明らかにするためには、これらの要因をすべて考慮することが必要である。今後の予定としては、まず、粒子の成長過程において最も重要な凝集現象について、これが焼結によるサイズ・形態変化と同時に生じている系についての検討を行う。具体的には、本研究で得られた計算モデルに凝集による成長を表す項を考慮して、対応する実験との比較を行う予定である。その後、ガスの反応によるモノマーの生成速度ならびに製造装置内の粒子の輸送現象をさらに付加したモデルを構築することで、最終的には、実際の製造プロセスにおいて装置設計やスケールアップの指針を与えることを可能とするような粒子製造プロセスのシミュレーターを確立していきたい。

発表論文

- 1) Seto, T., A. Hirota, T. Fujimoto, M. Shimada and K. Okuyama:
Change in Size Distribution and Morphology of Polydisperse Agglomerates Consisting of Nanoparticles by Sintering.
1996 Joint Japan-US Workshop on Nanoparticle Synthesis and Applications, p.36, Tsukuba, Japan (1996)
- 2) Seto, T., M. Shimada and K. Okuyama:
The Effect of Sintering on the Size and Morphology of Nanometer-Sized Agglomerates Generated by Gas Phase Reaction.
Proc. of Int. Centre for Heat and Mass Transfer (ICHMT) Symposium on Molecular and Microscale Heat Transfer in Materials Processing and Other Applications, Vol.1, pp.408-418, Yokohama, Japan (1996)

メカニカルアロイング処理粉から作製した 炭化物複合硬質ステンレス鋼の性質

Properties of Carbide Composite Hard Stainless Steels
Produced from Mechanically Alloyed Powders

95112

代表研究者 九州大学大学院工学研究科 助手 木村 勇次 Yuuji Kimura
共同研究者 九州大学大学院工学研究科 教授 高木 節雄 Setsuo Takaki

Fe-(30~41)%Cr-(4.3~6.0)%Ni-(1.8~3.4)%C alloys were produced from mechanically alloyed powders and their properties were examined by means of hardness testing and microstructural examinations. Mixtures of iron, chromium, nickel and graphite powders were mechanically alloyed with vibration-ball-mill in Ar atmosphere. MA powders obtained were packed in stainless steel tubes and then sealed in vacuum after degassing at 973K. The stainless steel tubes were hot-rolled at 1473K to consolidate MA powders. Bulk materials were subjected to annealing, followed by air-cooling. After ball-milling of 720ks, extremely large deformation energy is stored within powder particles and this leads to the formation of nanocrystalline α -Fe. On heating to a consolidation temperature, $M_{23}C_6$ carbide precipitates and this results in the formation of microduplex structure of (γ Fe + $M_{23}C_6$). The microstructure is very fine in comparison with that of material produced by ingot metallurgy. In an Fe-41%Cr-4.3%Ni-3.4%C MA bulk material, microstructure at room temperature is composed of 60vol% $M_{23}C_6$ and 40vol% γ Fe, and this leads to a marked hardening to HV700.

研究目的

現在、核融合炉やリニアモーターカーなどの開発に伴い透磁率が小さくかつ耐摩耗性に優れた非磁性鋼の開発が望まれている。耐食性や延性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼の基地中に30vol%以上の硬質の炭化物を分散させれば、非磁性の耐摩耗硬質ステンレス鋼を作製できる可能性がある。しかしながら、溶解・鑄造のプロセスでは凝固過程で粗大な炭化物、またはオーステナイト相が晶出してデンドライト状の組織となるために脆性的な破壊が生じたり、

疲労強度も低いなどの構造材料としては致命的な問題点もあり、この種の合金の実用化は困難とされている。また、アトマイズ法で製造した合金粉も組織の細かさが異なるだけで形態はデンドライト状の組織となり、炭化物を微細かつ均一に分散させた組織を得ることは難しい。

一方、粉末冶金の分野で注目されているメカニカルアロイング(以下MA)法では、試料粉末とともに粉砕媒体の硬球を密閉容器に充填してミリングするという簡単な操作により、1)固相の状態で任意の組成の過飽和固溶体やアモルファス相を得ることができる、2)MAによる非平

衡相合金の形成過程で粉末には従来の溶製材の圧延加工では付与できないような大きな加工歪が導入され、粉末の内部組織が十数ナノメートルの寸法まで微細化されるなどの利点がある。すなわち、超微細な組織を有するMA粉を作製し、MAによる組織の微細化の効果があまり損なわれないような温度域で固化成形すれば多量の炭化物を超微細に分散させた非磁性の超硬質ステンレス鋼を作製することも可能と思われる。

本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼の基地に高温でも安定な高Cr炭化物($M_{23}C_6$)が微細に分散した非磁性の硬質ステンレス鋼を作製することを目的として、まずFe-(30~41)%Cr-(4.3~6.0)%Ni-(1.8~3.4)%C混合粉末について、MA処理による非平衡相合金粉末の形成過程、加熱過程でのMA粉末の相変態や炭化物の析出挙動を明らかにした。ついでMA粉を固化成形して得られたバルク材の性質を調査した。

概要

実験方法

実験には、還元鉄粉(-100mesh)、電解金属クロム粉(-200mesh)、カーボニルニッケル粉(粒径5~7 μ m)、およびグラファイト粉(平均粒径5 μ m)を用いた。これらの粉末は、Fe-Cr-C系で得られたデータをもとに $M_{23}C_6$ の化学組成をCr=55mass%、C=5.5mass%、Fe=bal.と仮定し、Fe-20mass%Cr-10mass%Ni組成(以下mass%は単に%と記す。)の γ 系ステンレス鋼(密度7.9g/cm³)の基地中に $M_{23}C_6$ 炭化物(密度7.2g/cm³)が30~60vol%析出するようなFe-(30~41)%Cr-(4.3~6.0)%Ni-(1.8~3.4)%C組成に配合した。MA処理は、混合粉を容量3Lのステンレス製ポットに直径15mmの鋼球622個とともに充填した後、振動型ボールミル装置を用いて、アルゴンガス雰囲気中で720ksまで行った。なお、鋼球と混合粉末の重量比は12:1で

ある。MA粉は直径12mm(肉厚1mm)のステンレス(SUS304)製パイプに充填し、973Kで脱ガス処理・真空封入後、これを1473Kで厚さ1.5mmまで熱間圧延して固化成形した。得られた試料は組織観察、ならびに硬度測定などの各種試験に供した。

実験結果

Fig. 1は、一例として γ 系ステンレス鋼の基地に50vol%の $M_{23}C_6$ 炭化物が分散するような組成に合金設計したFe-37%Cr-4.9%Ni-2.9%C混合粉末のミリング処理に伴うX線回折パターンの変化を示す。ミリング処理に伴って α Fe、Cr、Ni、Cは合金化してゆき、720ksのミリング処理では α Fe相を基地相とする非平衡相粉末が得られた。MA処理した粉末をDSCで分析した結果、360ks以上のMA処理を施した粉末では850K付近に鋭い発熱反応が現れ、発熱量はミリング時間が長くなるにつれて顕著になることが確認された。発熱反応の前後で焼鈍したMA粉のX線回折の結果から、この発熱反応は非平衡なナノ結晶 α Feからの M_7C_3 や $M_{23}C_6$ 炭化物の析出によるものであることがわかった。さらに、720ksMA粉末については1173K以上の(γ +

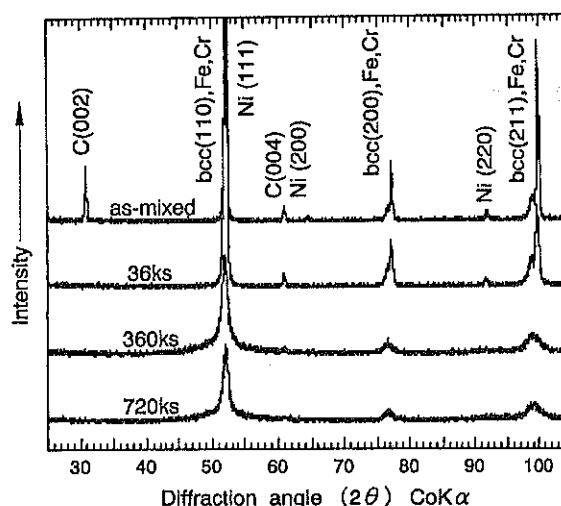


Fig. 1 Change in X-ray diffraction pattern of an Fe-37%Cr-4.9%Ni-2.9%C powder mixture with mechanical alloying.

$M_{23}C_6$) 2相域で焼鈍すれば、MAによる組織の微細化効果をあまり損なうことなく粉末中に存在する高Cr炭化物をすべて $M_{23}C_6$ とすることができた。ただし、粉末の焼鈍処理では冷却速度が遅かったために基底相を目的の γ 相にすることができなかった。この結果は他の組成のFe-Cr-Ni-C混合粉でも同様であった。なお、 $M_{23}C_6$ の分散量は混合する炭素の量でおおよそ調整

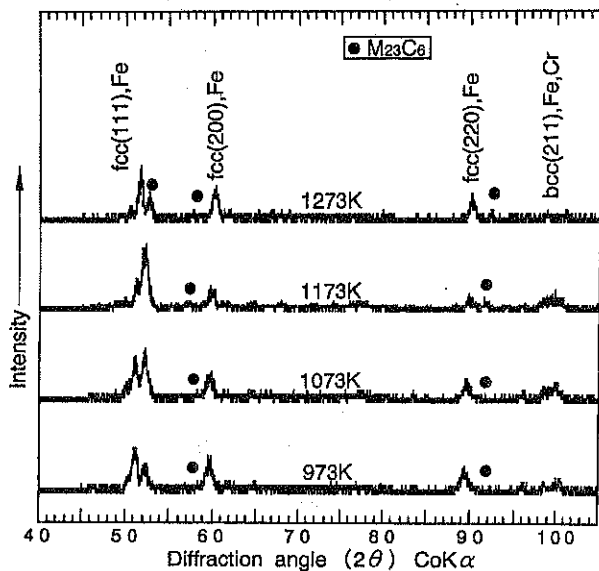


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of an Fe-37%Cr-4.9%Ni-2.9%C MA bulk material with heat treatment. Powders mechanically alloyed for 720ks were consolidated at 1473K and then subjected to annealing, followed by air-cooling.

できる。

Fig. 2は($\gamma + M_{23}C_6$) 2相域で焼鈍・空冷したFe-37%Cr-4.9%Ni-2.9%C MA粉の固化成形体のX線回折パターンを示す。1073K~1173Kの温度で焼鈍・空冷した場合には $M_{23}C_6$ や γ 相に加えて強磁性のマルテンサイト組織が混在するが、1273Kの温度域から空冷すれば目的とする($\gamma + M_{23}C_6$) 2相組織を得ることができた。

Fig. 3は、(a) MA・熱間圧延法ならびに(b) 溶解・鋳造のプロセスで作製したFe-37%Cr-4.9%Ni-2.9%C合金の光学顕微鏡写真を示す。内部組織はどちらも(γ +炭化物) 2相組織である。(b)ではデンドライト状初晶と共晶組織からなる不均一な組織となっているのに対し、MA法を用いたプロセス(a)では極めて微細な $M_{23}C_6$ 炭化物が γ 相の基地に均一に分散した2相組織が得られることがわかる。MA材で微細な2相組織が得られているのは、固化成形温度までの粉末の加熱過程で微細に析出した $M_{23}C_6$ 炭化物が基底 γ 相の粒成長を顕著に抑制しているためである。また、Fig. 4にからわかるように($\gamma + M_{23}C_6$) 2相組織を有する非磁性のFe-(30~41)%Cr-(4.3~6.0)%Ni-(1.8~3.4)%C合金の硬さ

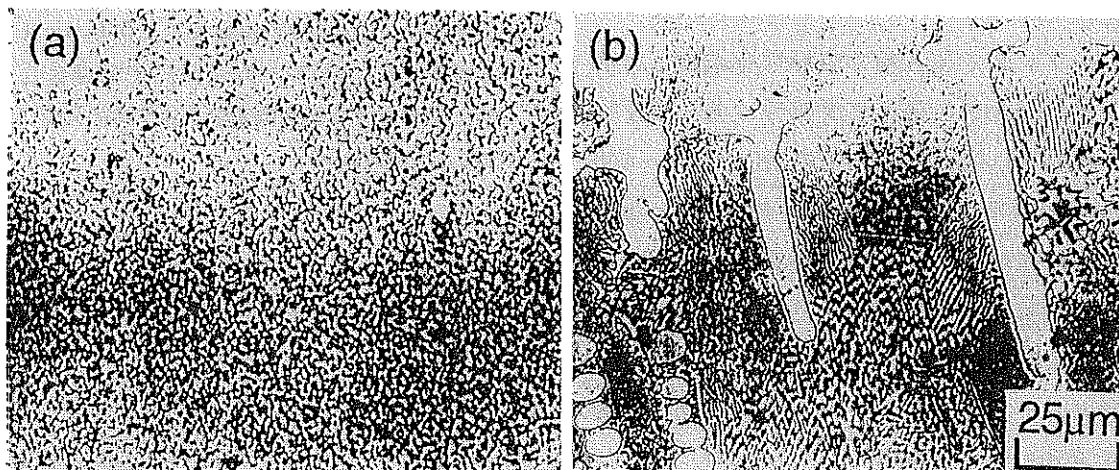


Fig. 3 Microstructures of an Fe-37%Cr-4.9%Ni-2.9%C alloy produced by (a) MA process and (b) ingot metallurgy.

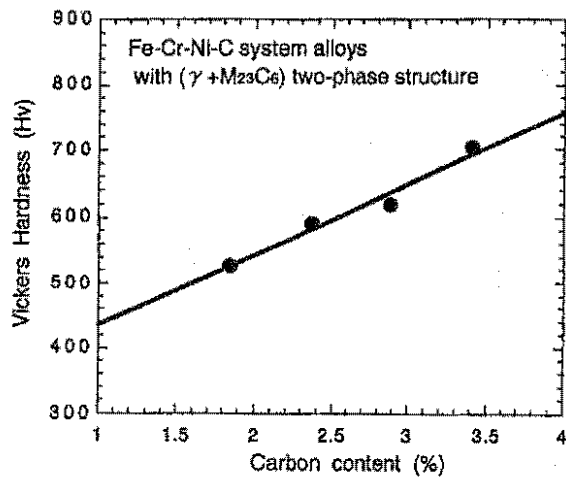


Fig. 4 Relation between carbon content and Vickers hardness in MA bulk materials. Powders mechanically alloyed for 720ks were consolidated at 1473K and then subjected to annealing at 1273K, followed by air-cooling.

は混合する炭素量、すなわち $M_{23}C_6$ の量に比例して高くなる。例えば、約60vol%の $M_{23}C_6$ が分散した Fe-41%Cr-4.3%Ni-3.4%C合金はビッカース硬さ (Hv) で約700の高硬度を示した。以上のことから、Fe-(30~41)%Cr-(4.3~6.0)%Ni-(1.8~3.4)%C 720ks MA粉を1473K付近の $(\gamma + M_{23}C_6)$ 2相の温度域で粉末を固化成形後、空冷すれば微細な組織を有する非磁性の硬質ステンレス鋼を作製できることが明らかになった。

ホットプレスでMA粉の成形性を調査した結果、低温では非常に硬くて成形性に劣るMA粉でも、 $(\gamma + M_{23}C_6)$ 2相域の1273Kでは60~100MPa程度の圧力で固化成形できることがわかった。固化成形体の組織が平均粒径が数 μm 以下の微細2相混合組織であったことから、固化成形中にMA粉自体の超塑性変形が起こったことが示唆されたが、この点については今後、詳細な調査が必要であった。

今後の研究の見通し

Fe-(30~41)%Cr-(4.3~6.0)%Ni-(1.8~3.4)%C混合粉末をMA処理して超微細な αFe 粒組織を有する非平衡相粉末を作製した後、これを1273~1473Kの $(\gamma + M_{23}C_6)$ 2相域で固化成形後空冷すれば、従来の溶製法では作製が困難な、多量の $M_{23}C_6$ 炭化物を γ 相の基地中に微細に分散させた非磁性の硬質ステンレス鋼を作製できることが明らかとなった。以上のような、粉末の加工と熱処理を組み込んだ固化成形プロセスは粉末冶金における加工熱処理として位置づけることができ、他の合金系にも広く応用することができる。

今後は、得られたバルク材の耐摩耗性や耐食性などの諸特性を明らかにするとともに、MA粉の微細2相組織に起因する超塑性変形を利用した“Near Net Shape”成形に関連して、バルク材の高温変形挙動を調査・検討していく予定である。

発表論文

- 1) 加茂孝浩、高木節雄; “MA法を用いて作製した高クロム炭化物分散型超硬質合金の組織”、日本鉄鋼協会133回春季講演大会 (1997年4月、ポスターセッション)
- 2) 木村勇次、高木節雄、後藤秀人; “メカニカルアロイニング粉末から作製したFe-Cr-Ni-C系硬質合金の組織”、粉体および粉末冶金協会春季講演大会 (1997年5月、口頭発表)

M(Al, Ti, Zr)-C系混合粉のメカニカル活性化と
それによって誘起された
燃焼合成反応による炭化物および窒化物粉体の合成
Self-propagating high-temperature synthesis of carbides and
nitrides induced by mechanical activation of M(Al, Ti, Zr)-
C powder mixtures

95113

代表研究者 北海道大学大学院工学研究科 助教授 土 田 猛 Takeshi Tsuchida

Mechanical activation or mechano-synthesis is a potential process for the production of advanced ceramics as metal carbide and nitride. In the present study, a novel technique for producing carbides and nitrides of aluminum and zirconium by exposing the powder mixtures of aluminum-graphite and zirconium-graphite to air after mechanical activation by grinding has been developed.

The powders of Al or Zr and C mixed in various molar ratios (Al/C=7/0~0/7, Zr/C=1/3~19/1) were ground in a planetary ball mill. When the mixtures thus activated mechanically were transferred into a graphite crucible and exposed to air, they ignited spontaneously and the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) took place in two successive steps, evolving red heat initially and then white heat. The products were sliced along the depth and examined by XRD, SEM and XPS. In the Al-C powder mixtures, depending on the depth of the crucible, aluminum nitride, aluminum carbide, aluminum oxynitride, aluminum oxycarbide and alpha alumina were detected. From the measurement of the lattice constant, it was found that aluminum nitride of 97% purity was obtained at the bottom of the graphite crucible. In the Zr-C powder mixtures, zirconium carbide was formed in all Zr/C ratios, but zirconium nitride as well in the ratios of Zr/C=3/1 or above. The formation of solid solutions between ZrC and ZrN was assumed from their lattice constants. From the experimental results, a possible reaction process for the formation of carbides and nitrides of aluminum and zirconium was discussed.

研究目的

炭化物や窒化物などの非酸化物セラミックスは、酸化物が持たない機能性を発揮するため新しい材料として開発、実用化の研究が行われて

いる。これらは高硬度、高融点、耐摩耗性、耐食性に優れているため、研削材料や耐火材料ばかりではなく種々のエンジニアリングセラミックスとしての使用が期待されている。また、AlN等の窒化物は絶縁性や熱伝導性に優れているた

めIC基板として利用されている。ほとんどの炭化物および窒化物は、一般に1000°C以上の高温において金属の直接炭化、窒化反応によって合成されており、雰囲気コントロールが重要である。一方、反応物質を2000°C以上の高温に加熱すると着火し、高い反応熱を放出して反応が連鎖的に伝播していく燃焼合成法も、セラミックスの合成法として最近注目されている。

著者は、Al-C混合粉をボールミル中で粉砕活性化後、空气中にさらすことによって直ちに自然着火し、反応が連鎖的に伝播して Al_4C_3 やAINが合成される新しいプロセスを見いだした。このプロセスは、反応物質を着火温度まで加熱する必要もなく、単にボールミル中、室温で1時間程度粉砕することによって活性化し、空气中で自然着火、燃焼反応を起こすことによって、簡単に炭化物、窒化物を合成できるもので、メカニカル活性化と燃焼合成法を組み合わせたユニークな合成法である。室温、短時間でしかも空气中で合成できれば、それだけ省エネルギー的手法であることは明白であり、この技術の確立が与える社会的インパクトは非常に大きいものと思われる。本研究の目的は、この新しい手法をAl-C混合粉系のみならずZr-C、Ti-C混合粉系にも拡大応用し、これらの炭化物や窒化物の合成を検討することである。

概要

【実験方法】

金属アルミニウム粉末(純度99.9%、粒径61~104 μ m)および金属ジルコニウム粉末(純度98%、粒径150 μ m以下)と天然黒鉛(純度97%、平均粒径5 μ m)をそれぞれ種々のモル比で混合した後、タングステンカーバイト製容器(25ml)にボール7個とともに入れ、遊星型ボールミル中で粉砕した。粉砕後、試料をアルミナ磁性皿(内径70mm、深さ10mm)および黒鉛るつぼ(内径30mm、

深さ40mm)に移し、空气中で自己着火させた。燃焼合成反応後、生成物のX線回折、顕微鏡観察、XPS測定などを行い同定した。

【結果と考察】

1. Al-C混合粉から Al_4C_3 およびAINの合成

Al-C混合粉をボールミル中で粉砕活性化後、空气中へさらすと2段階にわたって燃焼反応が進行することを見いだした。第1段階では、着火後赤熱を放出して Al_4C_3 が生成し、引き続きこの反応熱を利用して第2段階では白熱を放出して主にAINが生成した。Al/C混合比、粉砕時間(0~120min)、雰囲気(air, N_2 , Ar)および反応容器の種類(アルミナ磁性皿、黒鉛るつぼ)の影響等について調べた。モル比Al/C=7/0、6/1では、15分粉砕でアルミニウム粉体は直径数mmの球に変化したただけであった。Al/C=5.75/1.25、5/2、4/3では、75~120分間粉砕後アルミナ磁性皿上で空气中に開封すると、直ちに2段階で発熱反応(燃焼反応)が進行し窒化アルミニウムが生成した。窒素、アルゴン雰囲気中に開封した場合は着火しなかった。Al/C=1/6では第1段階目の反応のみが起って Al_4C_3 が生成し、Al/C=0/7では着火しなかった。また、粉砕された試料では粒子径の減少、無定形化したCによるAl粒子の被覆、試料温度の上昇などが観察され、これらの結果から反応機構について考察した。また、生成した窒化アルミニウムは、XRDによる格子定数の精密測定やXPS測定の結果から、 $(Al_2OC)_{1-x}(AIN)_x$ ($x=0.8$)の組成を持つ固溶体であると推定された。一方、粉砕活性化されたAl-C混合粉を、空气中で黒鉛るつぼに開封、反応後、生成物を深さ方向に厚さ1~1.5mm間隔で切断し各部の同定を行った。AIN、 Al_4C_3 の他に表面より内部に向かって α - Al_2O_3 、 Al_2OC AIONsの生成も認められた。るつぼ最下部ではより純度の高い窒化アルミニウム($x=0.97$)が得られた。

2. Al-C混合粉からAlNの合成、Zr-C混合粉からZrCおよびZrNの合成

2. Zr-C混合粉からZrCおよびZrNの合成

Zr/C=1/1の混合粉を遊星型ボールミル中で約30分間粉碎後、黒鉛るつぼ中に開封し空気中にさらすと、Al-C混合粉の場合と同様に直ちに自然着火し、2段階で発熱反応(燃焼合成)が進行して主としてZrCが生成した。生成物は3~4cmの高さに膨張し、薄片状に積み重なったバンド状構造を示した。種々のモル比(Zr/C=1/3~19/1)の混合試料における生成物の同定、組織の観察結果から、メカニカル活性化状態および反応機能などについて検討した。すべての混合比でZrCが主生成物であったが、Zr/C=3/1以上ではZrNの生成も観察され、Zr/C比の増加とともにその生成量は増加した。得られたZrCおよびZrNの格子定数 a_0 は、それぞれ0.4637~0.4693nm、0.4589~0.4615nmの範囲で混合粉中のC含有量の増加とともに増加する傾向が見られ、ZrCとZrNの固溶が推定された。

今後の研究の見通し

本研究で見い出されたプロセスでは、特別な反応装置や2000°C以上に加熱して着火させる装置などを必要とせず、わずか1時間程度の粉碎によ

って、活性化された試料を空気中にさらすことによって自己着火、燃焼反応を引き起こし、容易にAlN、Al₄C₃やZrC、ZrN粉体を合成できるもので、世界でも新しい合成プロセスである。空気中で起こる反応であるために、微量の酸素の混入は避けられないが、むしろ(Al₂OC)_{1-x}(AlN)_xやAlONなどのAlN基セラミックスやZrONなどのZrN基セラミックスとしての応用が期待できるだろう。Ti-C混合粉の場合には、Al-C、Zr-C系とは異なる挙動が観察され現在検討中である。Al-C系で確立した手法を拡大応用し、Al-M-C(M=Si, Ti, Zrなど)三元系混合粉から新しいAlN基セラミック複合材料の合成なども検討したい。

発表論文

- (1) T. Tsuchida, T. Kitagawa and M. Inagaki, "Self-propagating high-temperature synthesis of AlN in graphite crucible in air by mechanical activation". Journal of Materials Science, in press
- (2) T. Tsuchida, T. Kitagawa and M. Inagaki, "Synthesis of AlN by the self-ignition and self-propagating reaction in a graphite crucible in air", Proceedings of the 2nd International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, 1996, in press

リン酸四カルシウムおよびリン酸水素カルシウムの表面制御によるアパタイトセメントの高強度化に関する検討

Hardening of the apatite cement by the surface control of tetracalcium phosphate and dicalcium phosphate anhydrous

95114

代表研究者 徳島大学歯学部文部教官 助手 石川 邦夫 Kunio Ishikawa

The reaction between tetracalcium phosphate (TTCP) and dicalcium phosphate anhydrous (DCPA) that forms hydroxyapatite (HAP) has been shown to be responsible for the hardening of a calcium phosphate cement (CPC). The present study examined the effects of particle sizes of TTCP and DCPA on the pH of the slurry and on the mechanical strength of set CPC specimens to understand factors which could influence the mechanical strength of CPC. TTCP with mean particle sizes ranging from 1.33 to 10.80 μm and DCPA with mean particle diameters of 0.69 and 2.89 μm were prepared. Eight equimolar TTCP and DCPA mixtures were prepared from the powders. The pH of the slurry prepared by mixing 0.5g of a mixture with 1 mL of 25mM phosphoric acid was measured for a 24-h period. Samples were removed periodically and characterized by powder x-ray diffraction. The pH profiles varied in the range of 7.5 to 11.5 with the different combinations of small and large particle size TTCP and DCPA. The particle size was found to have strong effect on the pH by controlling the rates of dissolution of TTCP and DCPA. Also, percent conversion from CPC to HAP, crystallinity of formed HAP and bulk density of the set CPC were affected by the particle sizes. Achievement of higher conversion to HAP with large crystal size HAP and less porosity seems to be the requirements for stronger CPC. Although it seems difficult to achieve all the requirements, the mixture containing the largest TTCP and small DCPA particle gave highest compressive strength (65.6 MPa) within the mixtures used.

概要

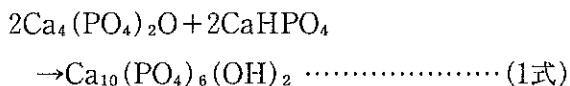
アパタイトセメントは硬化挙動を示し、その硬化体が骨や歯など生体硬組織の無機主成分であるアパタイトになるため、優れた生体親和性をしめす画期的な生体活性セメントで骨欠損部の修復材料として期待されている。しかし、ア

パタイトセメント硬化体の機械的強さは石膏程度でありその臨床適用領域は限定されるものであり、その高強度化が適用領域拡大の重要要素であった。

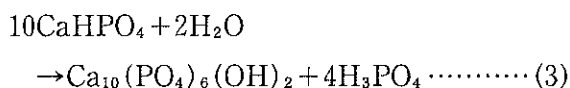
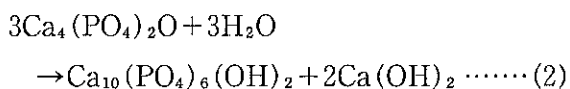
アパタイトセメントの硬化反応はリン酸四カルシウムとリン酸水素カルシウムからのカルシウムおよびリン酸イオンの溶解、最安定相であ

るアパタイトの析出、アパタイト結晶の絡み合いによる硬化というカスケードを経て進行する。したがって、アパタイトセメント硬化体の機械的性質は、形成されるアパタイトの性質に大きく影響される。本研究においては様々な平均粒径をもつリン酸四カルシウムとリン酸水素カルシウムからなる8種類のアパタイトセメントを調整し、硬化反応中におけるpH変化、硬化体の機械的性質、24時間後におけるアパタイトへの変換率、形成されたアパタイトの結晶性、形成されたアパタイトセメントの気孔率を検討し、アパタイトセメントの強度に及ぼす様々な要素を検討した。

硬化反応中におけるpH変化を測定するとpHは初期に上昇した。またリン酸四カルシウムの平均粒径が小さいほど、またリン酸水素カルシウムの平均粒径が小さいほどpH変化が大きくなることがわかった。リン酸四カルシウムとリン酸水素カルシウムの反応が理想的に進行した場合は(1)式のようにアパタイトのみが形成され、硬化反応は中性領域で進行するので、アパタイトセメント硬化反応中にpH変化が観測されるということは(1)式の硬化反応が理想的には進行していないと考えられる。



アパタイトセメントの構成成分であるリン酸四カルシウムおよびリン酸水素カルシウムはそれぞれ下記(2)、(3)式のように加水分解する。



(2)式に示したリン酸四カルシウムの加水分解反応ではpHが上昇し、(3)式に示したリン

酸水素カルシウムの加水分解反応ではpHが低下する。したがって、実際のアパタイトセメントの硬化反応においてはリン酸四カルシウムの溶解反応がリン酸水素カルシウムの溶解反応より早く進行しpHが上昇していると考えられる。硬化反応中のpHが上昇すると反応系におけるアパタイトに対する過飽和度が急上昇し、その結果アパタイトの結晶成長が一気に進行するため、得られるアパタイトの結晶性が低くなる。すなわち、格子欠損が多く、また小さな結晶のアパタイトが形成されることが知られている。実際、本研究においてもpH上昇が大きかったアパタイトセメントの結晶性は小さくなった。

また、アパタイトセメント硬化体の機械的強さはリン酸四カルシウムとリン酸水素カルシウムの粒子径に大きく依存し、平均粒径が最大(10.80 μm)であるリン酸四カルシウムと平均粒径が最小(0.67 μm)であるリン酸水素カルシウムとを混合した場合、すなわちアパタイトの結晶性が一番大きい場合のアパタイトセメント硬化体において最大の圧縮強さ(65.6 \pm 2.6MPa)が得られ、逆に平均粒径が最小(1.33 μm)であるリン酸四カルシウムと平均粒径が最大(2.89 μm)であるリン酸水素カルシウムとを混合した場合にアパタイトセメントは硬化挙動も示さなかった。

これらの結果からアパタイトセメントの機械的性質はその構成成分であるリン酸四カルシウムとリン酸水素カルシウムの表面制御により大きく依存することがわかった。また高強度のアパタイトセメントを設計するには、形成されるアパタイト結晶の結晶性が大きくなるようにリン酸四カルシウムとリン酸水素カルシウムの表面制御を検討すべきであると結論された。

今後の研究の見通し

本研究結果より、アパタイトセメントの構成

成分であるリン酸四カルシウムとリン酸水素カルシウムの表面制御はアパタイトセメントの機械的強さに大きく影響を与えることが分かった。本研究計画の立案段階においては 1) リン酸四カルシウムとリン酸水素カルシウムの粒径と、調製されるアパタイトセメント硬化の機械的強さを系統的に検討する、2) セメント粒子を減水剤で修飾する、3) セメント粒子を球状化させる、という 3 種類の方法でセメント粒子の表面制御を行いアパタイトセメント硬化体の機械的性質を向上させる計画であったが、研究助成金が1/3に減額されたため、1) の検討しか行えなかった。しかし、本研究結果で得られた結果は、2) セメント粒子を減水剤で修飾する、3) セメント粒子を球状化させる、という試みがアパタイトセメントの高強度化に特に有効である可能性が高い事を示唆しており、さらなる検討が必要であると考えられる。

発表論文

投稿準備中。

気中懸濁被覆法および乾式複合化法による 薬剤微粒子機能化のための新規高度粒子加工技術の開発

Development of novel powder processing techniques for functional adaptation of fine pharmaceutical particles by air suspension coating and dry coating processes

95115

代表研究者 神戸学院大学薬学部 助手 市川 秀喜 Hideki Ichikawa

共同研究者 神戸学院大学薬学部 教授 福森 義信 Yoshinobu Fukumori

As novel powder processing techniques for functional adaptation of fine pharmaceutical particles by air suspension coating and dry coating processes, the following three techniques were developed in this work.

1) Microagglomeration of pulverized pharmaceutical powders by spouted bed assisted with a draft tube and bottom spray (the Wurster process): Pulverized phenacetin (model drug) with mass median diameter less than $10\mu\text{m}$ was agglomerated with aqueous polymeric dispersion. By adapting appropriate liquid flow rate dense microagglomerates of $20\text{--}25\mu\text{m}$ could be produced at 60% yield, with production of large aggregates larger than $53\mu\text{m}$ being suppressed to 2.8%. It was also found that by spreading glass beads ($600\mu\text{m}$) bed on the air distributor agglomeration of fine particles less than $10\mu\text{m}$ tended to be predominantly enhanced while large agglomerates were not excessively produced. Further, compaction of agglomerates and smoothing of their surfaces were enhanced as the length of draft tube became long.

2) Structural design of microcapsule membranes for controlled-release drug delivery: Two kinds of microcapsules (MCs) were prepared by the Wurster process; one was thermosensitive drug-release MCs and the other was prolonged-release MCs of diclofenac sodium (DS) for oral suspensions. The former, whose membranes consisted of hydroxypropylcellulose (HPC) sandwiched between water-insoluble ethylcellulose, showed negatively thermosensitive drug release with response to change of water-solubility of HPC layer. The latter MCs with mass median diameter of $92\mu\text{m}$ and drug content of 29% exhibited a prolonged release of highly water-soluble DS when constructing undercoat of an acidic polymer in the MCs to decrease the solubility of DS.

3) Dry coating process for small scale production of controlled-release MCs: A high-speed elliptical-rotor type mixer was applied to prepare MCs with a high drug-content and a controlled-release property. A pulverized lauric acid powder was first layered on core-particles of crystalline cellulose ($149\text{--}180\mu\text{m}$) and then a micronized drug powder was layered on those particles. This made it possible to produce drug-layered particles with a high drug content of 43% under the well-established operating conditions.

It was also demonstrated that by subsequently coating the drug-layered particles with an ethylcellulose powder the MCs having a very long-term prolonged release over 50h were achieved.

研究目的

医薬品製剤においては、いずれも湿式スプレーを用いた流動層、噴流層、転動・遠心流動層が造粒またはコーティングのための単位操作として汎用されてきた。これら気中懸濁法は、液中乾燥法や相分離法などの液相を基本とした物理化学的方法では困難である多層複合構造化が容易であり、また、機械的方法であるがゆえにほぼ設計通りの粒子製造が可能であることに最大の特徴があろう。今日では、造粒に関しては200 μ m程度の細粒の製造が広く行なわれており、他方、薬物送達システムとの関連から、種々の経口徐放性コーティング製剤の開発も盛んに試みられている。

こうした気中懸濁法による医薬品の造粒・コーティング技術を既に実用化されている粒子径範囲に隣接する10-50 μ mのいわゆるサブミクロン領域まで拡張するため、著者らはこれまで、気中懸濁被覆法の一つであるドラフトチューブ付き噴流層(ワースター法)を用いた医薬品のマイクロカプセル化における製剤素材・処方の開発や凝集・成膜機構の解析を中心とした研究に取り組んできた。これは、従来の技術では操作可能な粒子径が100 μ m以上に制限されていたゆえに経口剤のみに限定されていたコーティング製剤の適用範囲を組織注入用懸濁剤などに広げたいためである。実際、こうした粒子径域で高度な機能を持つ薬物送達システムの製造に対する要望は、化学塞栓療法や中性子捕捉療法などの癌治療の臨床現場から強く寄せられている。

ワースター法を用いた微粒子の被覆操作に関しては、サブミクロンサイズの高分子水分散液

であるラテックスを適用することにより10 μ mオーダーの粒子の単核カプセル化を可能にするに至っている。しかしながら、実際に有用な機能を有するサブミクロン領域薬剤粒子を製造するためには、克服すべきいくつかの課題が依然として残されている。第一に、例えば、上述の癌治療用製剤のように、治療効果発現のために高い薬物濃度が要求されるケースにおいては、実際上十分量の薬物を保持した微細芯粒子の製造技術が必要とされる。第二に、薬物送達システムの進展に伴い、薬剤微粒子に求められる機能は質的にも数的にもますます高くなってきており、より高度な機能を発現するためには、新しい製剤素材の導入が不可欠になっている。しかし、その一方で、医薬品製剤では用い得る素材や添加剤に法的制限がある。そのため、使用実績の豊富な汎用素材を用いて、それが持つ特性をうまく引き出して、求められる機能に結び付けることも重要な課題になっている。第三に、上述の癌治療のための注射用マイクロカプセル製剤のように、これから治療の有効性を高めるための機能の最適化を行おうとする場合には、当面、機能が異なる多種類のオーダーメイド製剤が調製できる必要がある。従って、このような場合には、無菌環境下で数gオーダーでの少量生産が可能で、将来的には生産機にまでスケールアップが可能な単純な機構の装置開発が望まれる。最近、その期待に応えうる可能性を秘めた乾式複合化装置が開発され、従来の粉碎機を転用した乾式被覆法での最大の問題であった医薬品に多い結晶などの脆性粒子の非破壊的操作を可能にするものとして注目を集めている。しかし、本法による粒子の機能化が実際どこま

で可能なのかは定かではなく、素材・粒子設計を含めた機能化技術の開発が待たれている。

本研究は、こうした課題に対して、気中懸濁法が特徴とする多層複合構造化と著者らがこれまで得た微粒子の被覆操作技術ならびに新たに開発された乾式複合法を用いて、薬剤微粒子の機能化のための粒子加工技術を開発しようとするものである。具体的には、1)高精度微細造粒技術の開発、2)機能性微粒子構築のための膜構造設計、3)薬剤微粒子の微量・精密加工技術の開発を目指した。

概要

1. 高精度微細造粒技術の開発

気相法、液相法を問わず、薬物含有機能性微粒子の製造においては、粒子に薬物を大量に保持させることが容易ではない。気中懸濁法の場合、薬物含量を最も高く維持できるのは、薬物結晶そのものを芯粒子に用いる場合であるが、晶析操作によって $100\mu\text{m}$ 以下で粒子径の揃ったものを効率よく得ることは実際問題として困難であり、また、脆性であるため被覆操作中に粒子の破碎を生じやすい、従って、薬物含量を高く維持しつつ、破碎を生じない芯粒子を調製するには、数ミクロンに微粉碎した医薬品粉体から $20\text{--}50\mu\text{m}$ 程度の表面が緻密な造粒粒子を製造する微細造粒プロセスが有用と考えた。ここでは、粉碎医薬品粉体として平均径 $10\mu\text{m}$ 以下に微粉碎したフェナセチン粉末($10\mu\text{m}$ 以下の粒子が60%)、結合剤には市販のラテックスタイプの水系分散剤 (Eudragit RS30D) を用いたモデル系で、ボトムスプレー方式のドラフトチューブ付き噴流層により造粒操作を行ない、こうしたサブミクロン領域での微粉体の造粒操作と粒度分布の制御を可能にする運転条件・装置機構について検討した。その結果、適切なスプレー送液速度を設定することによって、粗大凝集粒子

の少ない($53\mu\text{m}$ 以上が2.8%) $20\text{--}50\mu\text{m}$ の微細造粒粒子を高収率(約60%)で調製できた。また、流動化用媒体粒子(ガラスビーズ： $600\mu\text{m}$)を装置底部の気流分配盤上に堆積させ、その最小流動化風量近傍で造粒操作を行なうと、微粒子の造粒が促進される一方で粗凝集粒子の成長が抑制され、造粒粒子の粒度分布幅を狭められること、ドラフトチューブの長さは粒子表面の圧密や凝集粒子の解砕・分離に影響を及ぼし、チューブを長くすることによって表面の緻密化・粒子の球形化が促進されることが分かった。

2. 機能性微粒子製剤の構築のための膜構造設計

ここでは、以下に示す機能を持つ2種類のマイクロカプセル(MC)の調製を例として、使用実績のある市販の製剤素材を種々組み合わせて気中懸濁被覆法が特徴とする膜の多層複合構造化を行なうことによって、意図した機能を実際に製剤に付与できるかどうかの実証を行った。

(1) 温度応答性薬物放出を示すマイクロカプセルの設計

薬物送達法の進展に伴って、従来採用されてきた単純な拡散抑制による徐放化に替わる新しい放出制御様式が求められるケースが出現するようになってきた。製剤外部からの、例えば、熱、pH、光、電・磁場、化学物質などの刺激に応じて薬物放出速度の制御を行なう、いわゆる刺激応答性放出制御はその代表例である。これらのうち、特に熱を利用した温度応答性放出制御は、医薬品のみならず、農薬、肥料、化成品、バイオメディカル材料の分野において、その各種工業製品への応用の観点から近年注目を集めている。

温度応答性デバイスの構築にあたっては、多くの場合、水中で下限臨界共溶温度(LCST)を示す熱応答性高分子が利用されている。医薬品分野では、製剤の造粒・コーティング用素材として永らく汎用されてきたヒドロキシプロピル

セルロース(HPC)が、このような特性を持つ高分子としてよく知られている。HPCは、人体の体温に比較的近い40°C付近にLCSTを有し、LCSTを境にして低温側では水に溶解する一方、高温側では水に不溶となって析出する特異な水溶解特性を示す。従って、MC表面にHPCのコーティング膜を形成させれば、これがLCST以下の温度で高透過性、LCST以上の温度で低透過性になる負の温度応答性を示す薬物拡散障壁として働くことが期待される。この考えに基づいて、75-90 μm の炭酸カルシウム結晶粒子に水溶性モデル薬物のカルバゾクロムスルホン酸ナトリウム(CCSS)をレイヤリングして製した核粒子上に、HPCを水不溶性のエチルセルロース(EC)のサブコート、HPCの温度応答性層、ECのオーバーコートの順で3層膜を持つMCを設計・調製した。20°Cから50°Cの温度範囲で生理食塩水中でのCCSSの溶出を評価した結果、溶出温度がHPCのLCST(42°C)以下の20°Cから37°Cの範囲では、溶出率は温度上昇に伴って増加するが、LCST近傍になると逆に急激に低下する負の温度応答性を示した。この場合、LCSTを境にして高温側(50°C)と低温側(37°C)での溶出速度を比較すると、その差は約10倍になり、LCST以上の温度では水透過性の低い拡散障壁が形成されることが示唆された。一方、ECのオーバーコートを施さないMCからのCCSSの放出は、明確な温度応答性を示さず、これはHPC層の水への溶解もしくは分散によるMC表面からの剝離・消失が原因と推察された。このことから、HPCをEC膜で挟み込んだサンドウィッチ構造を採用することによって、粒子にHPC層を保持することができ、これが溶出温度に応じたHPCの溶解特性の変化による熱応答性薬物放出につながる事が分かった。

(2) 高水溶性薬物を高含量に含む徐放性微粒子懸濁剤の設計

ジクロフェナックナトリウムは、高齢者に多い慢性関節リウマチや変形性関節症などの慢性疾患の治療に広く用いられている非ステロイド性抗炎症薬であるが、長期投与により消化管障害を起こしやすく、また、体内での消失半減期が短いため、製剤からの放出の制御が望まれている。このような背景から、ここでは、経口懸濁剤に適用できるジクロフェナック含有徐放性MCの設計を企図した。この薬物は、水に対する溶解度が高く、その一方で、徐放性懸濁剤として適用するためには製品粒子径はできるだけ小さくしなければならず、加えて高い薬物含量が要求される。一般に、市販のコーティング剤では放出制御のために最低10 μm 以上の膜厚が必要といわれ、それ以下の膜厚で放出制御可能な低透過性のコーティング剤は見い出されていない。従って、できる限り薄い厚みで放出制御を可能にするような膜をいかに構築するかが課題となる。

これらのことを考慮して、次のような構造のMCを調整した。まず、核粒子に32-44 μm の炭酸カルシウムを用い、これに対して重量比で2倍量の薬物を被覆造粒した。この段階での平均粒子径は71 μm 、薬物含量は55%であった。この薬物被覆粒子に対して重量比で12.5%量の酸性物質からなる下掛け層を設け、その上から市販の徐放性コーティング剤でラテックスタイプのEudragit RS30Dを溶出制御膜として重量比で50%量コーティングしたMCを調製した。この下掛け層は、酸性物質であるジクロフェナックナトリウムの溶解度を低下させることによって薬物放出速度を低く抑えることを意図して導入したものである。低分子の酸性物質では、それ自身のカプセル外部への溶出によってその効果が経時的に弱まる可能性が予想されたため、RS30Dと同じくラテックスタイプで、カルボキシル基の側鎖を持つ腸溶性のアクリル系高分子

であるEudragit L30D-55を用いた。日本薬局方第2液(pH 6.8)中での溶出を調べた結果、下掛け層を持たないRS30Dの単層膜のMCでは徐放化に100%量のコーティングを要したのに対し、下掛け層を設けた場合は、溶出制御膜の被覆量が38%レベルで適度な徐放性を示した。これは意図したようにカプセル内に共存するL30Dがジクロフェナックナトリウムの溶解度を低下させたためと考えられた。このように下掛け層と溶出制御層の組み合わせによって徐放化に必要な膜剤を半分量まで低減でき、これは高い薬物含量を維持し、製品粒子径を小さくするのに有用であった。結果として、平均粒子径92 μm 、薬物含量29%の水溶性薬物含有徐放性MCの調製が可能であった。

3. 薬剤微粒子の微量・精密加工技術の開発

例えば、癌治療の臨床現場で求められる多種類の特性を持つオーダーメイド製剤などの開発に際しては、数gオーダー以下の極く少量でこうした機能性微粒子製剤を製造できる精密加工プロセスが求められることがある。また、注射剤などへ応用するためには無菌環境設定が容易であることも重要になる。これは、高く複雑な機能を生み出すために材料のデリケートな物性を利用している製剤への加熱・ガス・放射線などによる滅菌操作は、その機能を著しく損なわせることが多く、滅菌操作の適用が実際上困難なためである。最近、新たに開発された高速楕円ロータ型粒子複合化装置は、低速回転する楕円型の容器内部で高速逆回転する楕円ロータにより粒子を混合・圧密・被覆できる乾式粒子加工プロセスであり、小型で単純な装置機構を持ち、また、粒子に作用する機械力を広く調節できることから、このような医薬品微粒子の精密加工プロセスとしての可能性を秘めた装置として注目される。ここでは、核粒子に球形セルロース粒子を用いたモデル系で、本装置による

大量の粉碎医薬品微粒子の被覆造粒および徐放性コーティングの2つのプロセスについて基礎的検討を行った。

最初に、核粒子の149–180 μm の球形セルロース粒子25gに粉碎したラウリン酸(63 μm 篩過品)3gを薬物被覆用の結合剤としてレイヤリングした。次いで微粉碎したCCSS(32 μm 篩過品、平均径5.4 μm)21g(7gずつ分割添加)をラウリン酸層中に包埋させる方法で、薬物を被覆造粒した。種々の操作条件下で予備検討した結果、薬物に対するラウリン酸の添加割合(L/D比)が14w/w%のとき、薬物を効率よく被覆できることが分かった。最適条件下で製した薬物被覆粒子の全収率は95%、薬物含量は最高43%に達し、本処方系では、L/D比が14w/w%の場合に安定で緻密な薬物粒子充填構造が形成されるものと推察された。この結果を受けて、次に薬物被覆粒子の徐放性コーティングを試みた。被膜剤としては、市販のエチルセルロース偽ラテックスに付着防止剤として10%量の軽質無水ケイ酸を加え、凍結乾燥したものを63 μm に篩過して用いた。L/D比が14w/w%の約2倍になる過剰のラウリン酸を含有する薬物被覆粒子に上記エチルセルロース凍結乾燥粉末を添加してコーティングを行なったところ、操作性は良好で、全収率は98%、エチルセルロースの付着収率は97%の高値を示した。得られたコーティング粒子を60 $^{\circ}\text{C}$ で12時間加熱エージングした後、精製水中にて溶出試験した。その結果、薬物被覆粒子に対して38%のコーティングレベルにおいて、初期バーストがない50時間にわたる極めて長時間の徐放性が得られることが分かった。

今後の研究の見通し

本研究では、機械的表面被覆を原理とする気中懸濁法および乾式複合化法を用いて、機能性薬剤微粒子の製造のための基礎となる粒子加工

技術の開発を試みた。

第一の課題であった気中懸濁法による高精度微細造粒技術については、適切な装置運転条件と装置機構を選択することによって、当初目的とした20-50 μ mの粒子径範囲で粒度分布幅が狭く、表面が緻密な医薬品の微細造粒粒子が調製できることが分かった。今後、造粒プロセスの詳細なメカニズムの解析や物性の異なる薬物への本法の適用性について検討が必要と考えている。筆者らが提唱したこの緻細造粒技術は、本報告で述べた微粒子コーティング用の薬物含有率の高い核粒子の製造法としての適用はもとより、取り扱いに困難なことが多い付着凝集性の強い粉体あるいは医薬品に多い疎水性の強い粉体の表面処理として、また、賦形剤に何らかの機能を付加する方法としても有用と考えられる。さらに、医薬品を例にとれば、このようにして製した微細造粒粒子はその小さな粒子径ゆえに、錠剤や懸濁剤にするための2次加工が可能であるため、従来にない高度な機能を持った医薬品製剤の製造への応用の可能性が期待され、このような方向での検討も進めたい。

第二の課題であった機能性微粒子構築のための膜構造設計については、温度応答性薬物放出制御型MCおよび経口懸濁剤に適用可能な高水溶性薬物含有MCの調製の実施例を通して、市販の製剤素材を適切に組み合わせて気中懸濁法が特徴とする多層複合構造化を行なうことによって、それぞれの製剤が目標とする機能を具体的に発現させることが確認できた。ここで試作した製剤はまだ完成に至っていないが、単純

な機械的表面被覆法である気中懸濁法では無限の組み合わせの膜剤が適用でき、これからさらに製剤特性の最適化を図りたい。

第三の課題であった薬剤微粒子の微量・精密加工技術の開発については、新たに開発された高速楕円ロータ型粒子複合化装置を用いて、160 μ m程度のモデル核粒子に対して良好な操作性と高い被覆効率および薬物徐放化を可能にする製剤処方と操作条件を見い出すことができた。今後は、さらに小さなサイズの粒子のプロセッシングを可能にするための操作条件設定、素材・処方開発を含めた包括的な検討を進めたい。

発表論文

1. H. Ichikawa, Y. Fukumori and C. M. Adeyeye, "Design of prolonged-release microcapsules containing diclofenac sodium for oral suspensions and their preparation by the Wurster process", *International Journal of Pharmaceutics*, (1997), in press.
2. H. Ichikawa and Y. Fukumori, "Microgranulation of pulverized pharmaceutical powder with aqueous polymeric dispersion using a spouted bed process", *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, in preparation.
3. H. Ichikawa, A. Ohdoi and Y. Fukumori, "Design and preparation of thermosensitive controlled-release microcapsules with sandwich-membrane of LCST polymer", *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, in preparation.
4. Y. Fukumori, H. Ichikawa and M. Ueda, "Preparation of controlled-release microcapsules by a high-speed elliptical-rotor type powder mixer", *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, in preparation.

粉体の電熱爆発現象の解明と高圧相窒化ホウ素を複合した 新機能性ホウ化物セラミックスの合成

Study on the Electrothermal Explosion of Conductive Powders and
Synthesis of Novel Functional Boride Ceramics Composed of Boron
Nitride of High Pressure Phase

95116

代表研究者 東京工業大学 助教授 田村 英樹 Hideki Tamura

The electrothermal explosion of conductive powders has been applied to produce spray coatings of refractory ceramics without any additives. The powder of conductive zirconium boride was plugged in a container made of an inner insulating tube and an outer metal cylinder having a window for ejection of molten particles. Such a container was held between a pair of electric contacts in a vacuum chamber. The spray of the ceramics was done by the explosion caused by electrical rapid heating due to high voltage application and large current discharge. In order to obtain dense and adhesive coatings of novel functional boride ceramics, the explosion and spray of ceramic powders was observed by Schlieren photography which was composed of a high speed camera and a high power argon-ion laser. It was found that high power electrical discharge caused the production of a high speed jet containing molten particles. The representative velocity of the jet was estimated 3000m/s or more on the basis of one dimensional approximation of intense shock wave formation. Thus it was revealed that this spray technique is characterized with high temperature and speed jet which have not been obtained in other techniques yet.

The mixture of zirconium boride and hexagonal boron nitride powders with average particle size of $10\mu\text{m}$ was sprayed to produce novel functional coatings. Although no cubic boron nitride has been found in any coatings yet, other important results were obtained. Although the amount of boron nitride contained in coatings was smaller than its initial one in starting powders, it increased with the increase of its initial one. The electric energy supplied to the powder was estimated by measuring voltage and current applied to the powder. Thus it was found that the dense coating could be obtained with the supplied energy about 2.5 times larger than theoretical one to melt the powder without any thermal loss. The material mixing around the interface of the coating and aluminum substrate was found, thus adhesive coatings on substrates was expected. It was concluded that these dense and adhesive coatings were obtained due to the speed jet containing molten particles.

研究目的

申請者が考案した、導電性粉体の電熱爆発現象を利用した溶射法(電熱爆発溶射法)により、優れた高温耐食性を有するとともに難焼結性でもあるホウ化ジルコニウムに耐熱衝撃性と耐磨耗性を同時に付与するため、低圧相(六方晶)窒化ホウ素とその場転換した高圧相(立方晶)窒化ホウ素とを複合した新しいセラミック溶射皮膜の合成法の開発と、溶射プロセスを支配する導電性粉体の電熱爆発現象の解明が本研究の目的である。本研究の意義は、ダイヤモンドに次ぐ硬度を有する高圧相窒化ホウ素をその場転換により合成し、複合化して過去に全く例のない新しい機能性セラミックスを生み出すことだけにとどまらず、混合粉体の電熱爆発現象という未知の現象を解明し、その知識に基づいて新しい機能性材料の合成に適した粉体試料を設計することができる。即ち、新しい機能性溶射皮膜の設計を可能にする新たな粉体工学が誕生する契機となる。

独創的な構想として、絶縁容器内に充填された導電性ホウ化ジルコニウム粉体と粉体粒子周囲の気体に直接、パルス状高電圧大電流を流し、ジュール加熱による高い加熱効率で短時間(100万分の20~30秒)のうちに高温高圧状態にする。一般に他の溶射法では溶融困難な融点3000°C以上の物質を容易に溶融して一部を気化することができる。さらに独創的なことは、混合した結果、密接している非導電性窒化ホウ素粉体粒子を融液中に取り込みつつ窒化ホウ素の昇華を抑制しながら十分に加熱することである。この際に粒子周囲の気体は粉体の融点以上に加熱されて高圧状態になっているので絶縁容器の瞬時の破壊に伴う圧力解放時に高圧の気体が噴出し、その高速流に乗って溶融試料の液滴は加速されて基板に高速度溶射される。窒化ホウ素を取り

込んだホウ化ジルコニウムは基板衝突時に衝撃圧縮されるので窒化ホウ素の高圧相への転換が期待できる。実際、秒速1000m以上の衝突では相転移圧を超える10万気圧の衝撃圧の発生が期待でき、さらに衝突時の初期温度が高温であることも転換を容易にすると期待できる。

本合成法の問題点は低圧相と高圧相窒化ホウ素の膜中含有比率の制御性である。即ち、高圧相への転換の比率は液滴の温度と溶射時に発生する衝撃圧力及び膜中の温度履歴に強く依存すると考えられ、これらを制御するために粉体の加熱、爆発状態を解明する必要がある。

概要

ホウ化ジルコニウム粉体と低圧相である六方晶窒化ホウ素の粉体を乾式混合したものを出発試料として電熱爆発溶射を行うにあたり、先ず、電熱爆発現象の解明のために爆発溶射状態をレーザーを光源とするシュリーレン法により観察を行うこととした。ホウ化ジルコニウム粉体を、絶縁管とそれを内包する金属製の円筒からなる試料容器に充填した。充填に際してはアルゴン雰囲気下で行い、純タングステン製の電極により容器の両端を封じた。このようにして準備した試料容器を減圧用容器内の電流供給部に据え付けた。試料容器の一部の側面には溶射用の「窓」が予め設けられており、ここより溶射が容器外部に行われる。

電熱爆発溶射は単発の溶射を基本単位としており短時間で終了することから爆発溶射の観察には画像を高速で記録することができる撮影装置を必要とした。それとともに短時間撮影には明るい光源を必要とした。これらの条件を満足するために高速度カメラと高出力のアルゴンイオンレーザーを用いた。光学系を用いてレーザー光を直径100ミリ程度に拡大した後に減圧容器の窓を通して容器内に入射した。レーザー光

は試料容器の「窓」に隣接した空間を通過して反対側にある出射用の窓から減圧容器外部に出て、別の光学系により収束した後にカメラに入射する。放電爆発の際の試料からの自発光を抑えてレーザー光によるシュリーレン写真を撮るためにレーザー光だけを透過するバンドパスフィルターをカメラレンズの前に置いた。

試料の加熱状態を、試料粉体の両端に印加されている電圧と試料中に流れる電流を測定して電力を算出し、時間積分から消費エネルギーを見積って評価した。即ち、熱的な損失を考慮せずに粉体粒子を溶かす為に必要な理論的なエネルギーと上記の消費エネルギーを比較した。

パルス放電(印加電圧8kV、放電最大電流80kA、放電時間100 μ s)により短時間に加熱された試料粉体は外部に爆発的に噴出する。外部は予め減圧した乾燥空気を充填した。この様子を駒撮り撮影(露光時間700ns、インターフレーム3 μ s)した。その結果、溶融した粒子を含むガスジェットが前方に衝撃波を形成しながら高速で噴出することを見いだした。減圧空気中を伝播する衝撃波の速さをもとに噴出するジェットを一次元近似により算出したところ秒速3000~3500mであることが分かった。また、試料に炭化タンタル(融点:3880 $^{\circ}$ C)を用いた場合においても同程度の速度が得られることが分かった。この速度は他の溶射法における速度と比較すると極めて高速である。高融点セラミックスを完全に溶融してこのような高速で噴出する溶射法は他に例がない新しいものであることを明らかにした。この高温・高速ジェットにより形成した皮膜は膜中に空孔が見られない極めて緻密であるとともに基板との界面において一部が混合した密着性の良いものであることを見いだした。また、空気中に於ける溶射にも拘わらずほとんど酸化されないことも分かった。これはジェットが空気を押しつけて溶射が行われるからと思

われる。

次に、高圧相窒化ホウ素を複合した新機能性ホウ化物セラミックスの合成に関する成果の概略を記す。

ホウ化ジルコニウム粉体に低圧相である六方晶窒化ホウ素(h-BN)の粉体を乾式混合して試料混合粉体とした。平均粒径はどちらも10 μ mであった。一連の実験を行ったところ、本報告時点では高圧相である立方晶窒化ホウ素の合成は確認できていない。以下に本研究により得られた知見をまとめて記す。混合比率による効果を調べるため、混合の比率をモル比率で9:1、7:1、5:1および3:1とした。この試料を容器に50~55%の充填率で詰めて溶射試料とした。X線回折分析によりいずれの比率においても溶射皮膜中にh-BNが混在していることを確認した。h-BNの膜中に於ける比率は出発状態に比べて減少しているものの混合比率の増加は膜中の比率の増加を促すことを見いだした。投入エネルギーによる効果を次に調べた。粉体中にて消費される電気エネルギーは、粉体を充填した絶縁容器の肉厚を変えることにより増減させることができる。熱的な損失を考慮せずに充填した粉体だけを融点にまで加熱するのに必要なエネルギーに比較して、供給した電気エネルギーが3倍を越える場合には膜中のh-BNの量は急激に減少することを見いだした。また、2倍に満たない場合には緻密な溶射膜が得られず、これらのことから膜中にh-BNを多く取り込むためには供給エネルギーが2.5倍程度が最適であることを見いだした。基板によるコーティングの影響をしらべるために、基板にはアルミナ焼結体と純アルミニウムを用いた。膜中のh-BNの量は基板による影響は見いだされなかったが、膜の形状に明瞭な違いを見いだした。アルミナ基板上では収縮時に発生する亀裂部分を除いて緻密な皮膜であるが膜と基板の界面では物質が明

際には異なっていた。しかし、アルミニウム基板上の膜は基板と数十マイクロメートルにわたって混合した相が形成されることを見いだした。このことから、得られる膜の密着性は良いものと期待できる。

今後の研究の見通し

本研究の成果に基づいて以下のような見通しをもっている。

① 溶射ジェットの高速度化：

電熱爆発により発生するジェットの有する温度と速度は皮膜の構造に大きく影響を与えることから、さらに高速度化することにより基盤の表面層と十分な混合領域を有する緻密な皮膜を形成できると期待できる。このためにはジェットの噴出部の形状と粉体に供給するエネルギーの量と供給速度を最適化することにより可能と思われる。

② 高圧相窒化ホウ素の合成：

皮膜の形成時に高圧相である立方晶窒化ホウ素を効率よく合成するために供給するエネルギー量と窒化ホウ素と混合する相手材の窒化物の融点について考慮する。これは窒化ホウ素が導電性の相手材より熱を受けることにより加熱、昇華して減少すると推測されるからである。ま

た、溶融した相手材が窒化ホウ素の粒子を十分に包み込めるように相手材との混合比率と粒径の比率について考慮する必要がある。

③ 新機能性ホウ化物セラミックス皮膜の合成：

耐熱衝撃性と耐食性に優れる六方晶窒化ホウ素と耐磨耗性を有する立方晶窒化ホウ素を他の導電性セラミックスに複合して新しい機能性皮膜を合成するためには両窒化ホウ素の皮膜中の分散を制御することが必要である。膜の堆積時に物質移動を考慮すると混合する相手材との比重差を変えることにより分散状態を変化させることができ、比重差の最適化によりセラミックス皮膜の複合化をデザインすることができる。

発表論文

1. 「粉体の電熱爆発による高温・高速ジェットの発生」
池田吉謙、田村英樹、河野上正晴、雙田飛鳥、
澤岡 昭、平成8年度衝撃波シンポジウム講演論文集
(印刷中)
2. 「High speed jet production by the electrothermal explosion of conductive ceramic powders」
Hideki Tamura, Masaharu Konoue, Yoshinori Ikeda, Takatori Soda and Akira B. Sawaoka
Journal of Thermal Spray Technology
(投稿準備中)

光放射圧による 3次元微細構造物の創成技術に 関する研究

Study on New Assembly Technique of 3D-microstructures by
Applying Radiation Force

95117

代表研究者 豊橋技術科学大学 講師 池野 順一 Junichi Ikeno

When a laser beam is refracted or reflects on a surface, a force called “radiation force” is generated. Although it is too small for one to feel usually, this force is found to be able to manipulate a transparent fine particle. As a laser beam is irradiated on a particle, a very unique phenomenon that a fine particle levitates from the base plate was observed by our research team for the first time in 1996. This phenomenon could not be explained by traditional mechanism theory of a radiation force. However, a possible 3D-manipulation of fine particles in the air can be achieved without touch by the levitation of fine particles. This study aims to develop a new assembly technique of 3D-microstructures using both the levitation and a radiation force of YAG laser beam. We can complete 3D-microstructure, which consists of some silica particles, assembled by the new technique.

研究目的

微小な機能要素を集積化したマイクロマシンに対する期待が高まっている。微細で複雑な加工を必要とするマイクロマシンは、従来の機械加工技術の延長では実現が困難である。現在は化学加工である半導体微細加工技術や電気加工である精密放電加工技術が用いられている。しかし、これらは使用できる材料に制限がある。例えば、前者では化学的に除去可能なものであり、後者は導電性を有する材料のみである。しかも、今後さらに複雑で高精度な微細加工の要求が予想されることから、新しいコンセプトに基づく微細加工法の開発が望まれている。そこで本研究では、新たな試みとして、光放射圧を用いて微粒子を組み立て、3次元微細構造物を創成する技術の構築を目的とした。

概要

はじめに

ソーダガラス基板上の微粒子にレーザ光を照射すると、大気中で微粒子の浮上現象が生じる。この浮上現象は、基板形状や基板の材質等に影響される特性を有しており、興味深い現象である。本現象の応用としては、3次元微小構造物の組立技術が挙げられる。これによって各種微粒子を配列し、組み上げて焼結すれば、機能材料を部分的に組み込んだマイクロ部品の製造が可能になるものと考えられる。そこで、この現象を利用して微粒子の3次元微小構造物の組立を試みた。

装置

レーザトラッピング装置はレーザ発振部、ビーム操作部、集光部の3要素から構成されてい

る。CW YAG レーザ発振器 (Lee Laser 818TQ、TEM₀₀ 18W, $\lambda=1.06\mu\text{m}$) から出た光は、照明光と経路が一致するよう光学顕微鏡に入り、対物レンズで約 $1\mu\text{m}$ に集束される。ガイド用の He-Ne レーザと操作用の YAG レーザ間に生じる色収差は、対物レンズ50倍でキャンセルされるよう顕微鏡に改良を加えた。顕微鏡ステージ面に対して水平方向の粒子操作は、2枚のガルバノミラーを用いて行った。一方、垂直方向の粒子操作は、ステージを上下させて行った。観察は垂直、水平の両方向から CCD カメラを介して行い、VTR に記録した。

垂直方向の微粒子操作特性

3次元組立の可能性を探るために、基板に対して垂直方向の微粒子操作特性を調査した。実験では基板上で粒子を捕らえた後、基板の置かれたステージを $5\mu\text{m}$ ずつ降下させ、基板と粒子間の距離を計測した。実験条件は次の通りである。レーザ照射出力：130mW、Q-SW 周波数：35kHz、対物レンズ：50倍 (N.A=0.8)、微粒子： $\phi 5.6\mu\text{m}\sim 8.0\mu\text{m}$ シリカ粒子、基板：ソーダガラス、環境：大気中。

実験の結果、基板の降下量が $20\mu\text{m}$ 以下では、基板とともに微粒子も数 μm 降下することが分かった。また、基板の降下量が $20\mu\text{m}$ を超えると、微粒子と基板との間隔変化量は、レーザ焦点と基板との間隔変化量と一致することが分かった。この実験では、最大浮上量は $67\mu\text{m}$ であった。よって、 $67\mu\text{m}$ までの高さで微粒子の組立が可能と考えられる。

微粒子の3次元組立

上述した実験結果を受けて、まず2次元組立を試みることにした。Fig. 1 に基本的な組立方法を示す。①基板上の微粒子を捕捉する。その後、ステージを降下させ、基板と垂直方向に微粒子を操作する。②基板と水平にレーザ光を走査し、組み上げる位置まで微粒子を搬送する。

③基板上の微粒子と搬送した粒子が接するまで、ステージを上昇させて微粒子を組み上げる。実験条件は前回と同様である。

垂直方向の組立：まず、基板に対し垂直方向に1列に微粒子を組み上げる“垂直方向の組立”を試みた。粒径約 $8\mu\text{m}$ のシリカ粒子4個を組み立てることができ、垂直方向の組立が可能であることが明らかになった。

水平方向の組立：微粒子では重力の影響が減少し、表面張力が支配的になる。したがって、組み上げられた粒子の側面に粒子を吸着させて、水平方向への組立が可能と思われる。そこで、垂直方向に微粒子を2個組み立てた後、上方の微粒子の両側面に、捕捉した微粒子を2個ずつ組み立てることを試みた。その結果、水平方向の組立も可能であることが明らかになった。

3次元組立：これまでの組立に奥行きを加えれば、3次元組立である。そこで、粒径約 $13\mu\text{m}$ のシリカ粒子10個で四面体を組み立てることを試みた。まず、基板表面で6個の微粒子を水平操作して三角形を組み立てた。次に、3個の微粒子を3次元操作して2段目を組み立て、最後に頂点の1個を組み立てた。これにより、本浮上現象を利用した大気中での3次元微小構造物の組立が可能であることが明らかになった。

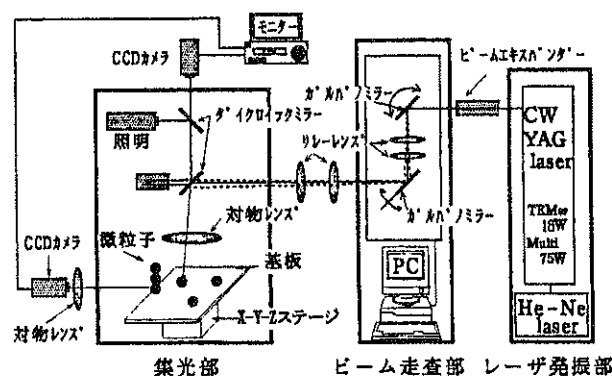


Fig. 1 実験装置の概要

レーザー光による微粒子の操作と配列

おわりに

大気中で微粒子の垂直方向への操作特性を調査し、3次元微小物体の組立が可能であることを明確にした。

今後の研究の見通し

本研究で確立した光放射圧を利用した3次元微細構造物の創成技術は、今後様々な分野での応用が期待できる。幾つかの例を以下に挙げる。

- ①マイクロ部品の製造技術としての応用が考えられる。微粒子の配列を考慮すれば、部分的に機能性材料を形成でき、コンパクトで材料設計も同時にできる部品製造が可能になるものと期待される。
- ②液晶パネル中のスペーサ配列への応用である。

高解像度のパネルを作製するには、バックライト部を避けてスペーサを配列させる必要がある。このような微粒子の配列は現在手段が無く、本技術が唯一応用できるものと考えられる。

- ③今後半導体製造プロセスがウエハからボールセミコンに変換された場合、これらボールの非接触搬送に有力な技術として応用できる。

発表論文

- レーザー光線による微粒子の操作とその応用に関する研究(第3報)
～水中における微粒子の回転特性～、1996年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集、池野順一、沢木大輔、堀内 宰、p.703

貴金属と酸化物との貴金属複合酸化物超微粒子の 調製とキャラクタリゼーション

Preparation and characterization of Rh ternary oxide particles
containing rhodium and transition metal oxide

95121

代表研究者 筑波大学物質工学系 助教授 国 森 公 夫 Kimio Kunimori

We have found that a ternary compound containing rhodium, a transition metal and oxygen such as RhNbO_4 , RhVO_4 and Rh_2MnO_4 can be formed on an SiO_2 support by mutual interaction between Rh and the oxides (vanadia, etc.) during calcination treatment in O_2 or in air at high temperature (700–900°C), and demonstrated that these ternary oxides play important roles not only in the catalytic properties but also in the morphology changes of the supported Rh. The characteristic features of the ternary oxide system are as follows: (i) Rh metal is highly dispersed after decomposition of RhVO_4 or Rh_2MnO_4 by H_2 reduction above 300°C; (ii) a strong metal-oxide (e. g., Rh- VO_x) interaction (SMOI) is induced after the H_2 reduction; (iii) regeneration of the ternary oxide by calcination treatment; and (iv) redispersion of Rh metal by the H_2 reduction again. Therefore, regeneration of catalyst can be achieved by the calcination and reduction treatments of a spent (coked and/or sintered) Rh catalyst. The present investigation was undertaken to clarify the catalytic performance of RhVO_4 and Rh_2MnO_4 supported on SiO_2 or NaY zeolite for the syngas conversion and dehydrogenation of cyclohexane and to compare the results with those of unpromoted Rh/ SiO_2 catalyst. A $\text{RhVO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst showed a higher activity and selectivity of to C_2 oxygenates (ethanol, acetic acid etc.) than a $\text{Rh}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst after Rh was dispersed by H_2 reduction. Regeneration of these catalysts was possible by calcination and reduction treatments.

研究目的

最近、エネルギー・環境問題の重要性がますます高くなり、フロン分解、二酸化炭素の有効利用、窒素酸化物の分解除去などの触媒研究が必要になっている。これらの触媒材料の高機能化のために必要な基本要素として、高分散超微粒子の安定化と再現性(触媒再生)および金属・酸化物相互作用(助触媒効果)の制御などがあげ

られる。

本研究では、シリカ表面上およびNaYゼオライトなどの多孔質結晶の細孔(マイクロ空間)に RhVO_4 、 RhLaO_3 などの貴金属複合酸化物微粒子を合成することを目的とした。これらの貴金属複合酸化物は還元・分解することにより、Rh金属が分散し、Rh- VO_x などの特異な金属・酸化物相互作用(SMSI)が生じ、高性能、高選択性を実現できる。また、高温焼成で貴金属複合

酸化物が再生できる場合は、焼成、再還元処理で繰り返し使用可能であり、触媒性能が飛躍的に向上する(触媒再生と金属の再分散)。さらに、マイクロ空間(ナノスペース)に閉じこめることにより、高分散を維持することが可能であり、高活性、高寿命を維持できる。ゼオライトはマイクロ空間の構造が既知の優れた機能性材料である。今まで、合金金属微粒子の合成研究の例は見受けられるが、これらの貴金属複合酸化物合成の試みは本研究が初めてである。触媒反応としては、シクロヘキサン脱水素反応(ベンゼン生成)、 N_2O 分解反応、合成ガス($CO+H_2$)の変換反応などに適用した。

概要

NaYゼオライトまたはシリカに Rh^{3+} をイオン交換または含浸し、含浸法、固相加熱法などを用いて、 $RhVO_4$ 、 $RhLaO_3$ 、 Rh_2MnO_4 などの貴金属複合酸化物の合成を検討した。 V_2O_5 は比較的低融点であり、高温でmobilityが高いことを利用し、高温焼成法により $RhVO_4$ を合成することに成功した。 $RhLaO_3$ の合成は困難であったが、後述するように、顕著な La_2O_3 添加効果が見られた。Fig. 1およびFig. 2にシクロヘキサン脱水素(ベンゼン生成)の活性と選択率の反応温度依存性を示す。Fig. 1に示すように、 V_2O_5 を添加しない Rh/NaY 触媒では、転化率の上昇とともに選択率が著しく減少する(メタン副生)。一方、 $RhVO_4/NaY$ 触媒では、 $400^\circ C$ で転化率100%の条件でも選択率100%で、高活性、高選択性を実現できた。Fig. 3に La_2O_3 添加 Rh/NaY 触媒の N_2O 分解反応の活性を示す。 Rh/NaY 触媒(無添加)に比べて高活性であることがわかった。TPR測定からもピークのシフトが認められ、何らかの強い金属・酸化物相互作用が生起したことがわかった。金属・酸化物相互作用の特性を知るために行ったエタン水素化分解

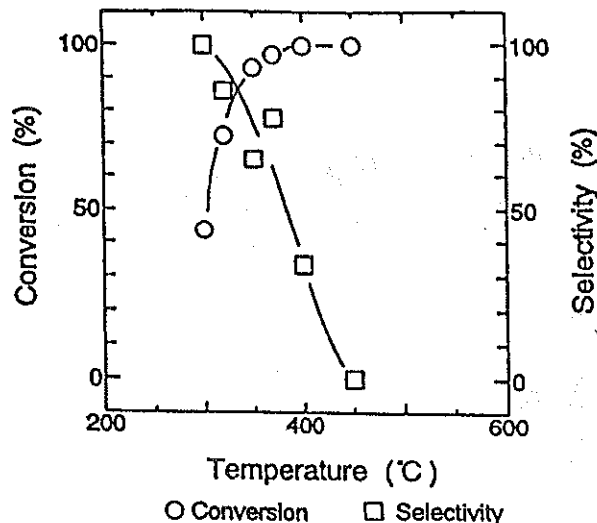


Fig. 1 Rh/NaY上のシクロヘキサン脱水素反応(ベンゼン生成)

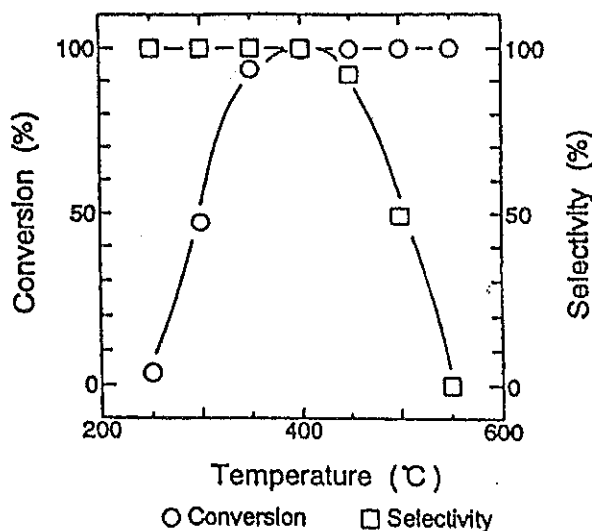
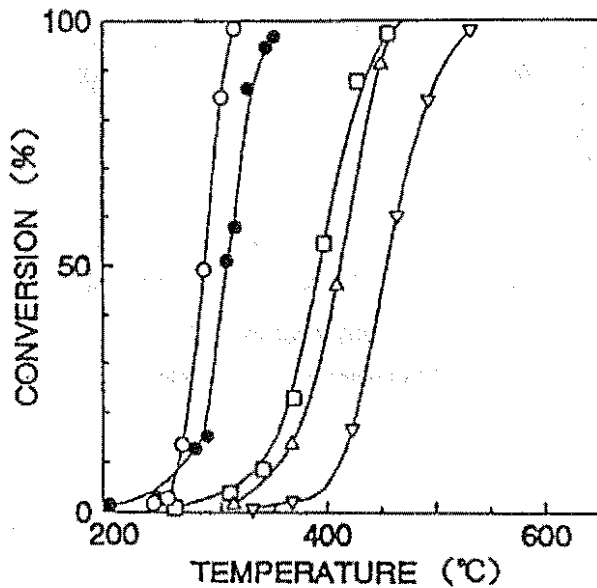


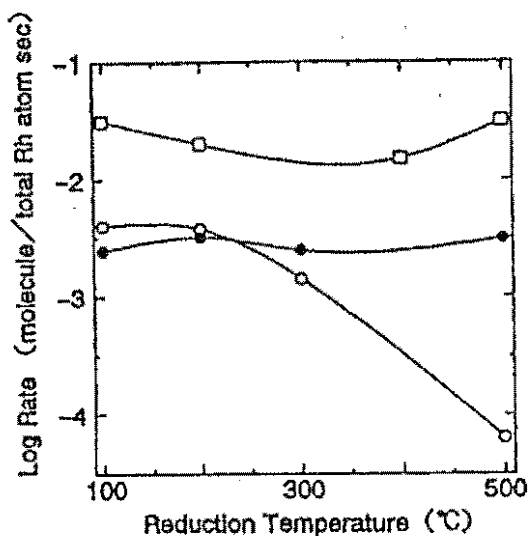
Fig. 2 $RhVO_4/NaY$ 触媒上のシクロヘキサン脱水素反応(ベンゼン生成)

反応の結果をFig. 4に示す。 Rh/NaY 触媒(無添加)に比べ、 $RhVO_4/NaY$ 触媒では高温還元処理後顕著に活性が低下し、典型的なSMSI挙動を示す。これは、マイクロ空間内の $RhVO_4$ が還元され、強い $Rh-VO_x$ 相互作用が生じたと考えられる。一方、 La_2O_3-Rh/NaY では、 Rh/NaY より活性が高く、むしろ高温還元後少し活性が上昇する。このことから、酸化ランタン添加系では、貴金属複合酸化物は生成しないが、SMSIとは異なる新規な金属・酸化物相互作用



La₂O₃-Rh/NaY (Co-imp) : ●, ○ after HTR at 500°C, □ after LTR at 200°C; Rh/NaY (imp) : △ after HTR at 500°C, ▽ after LTR at 200°C. N₂O concentration was 5% in He except ○ (0.5% N₂O).

Fig. 3 Rh/NaY, La₂O₃-Rh/NaY 上の N₂O 分解活性



V₂O₅-Rh/NaY (IE) (○), La₂O₃-Rh/NaY (Co-imp) (□) and Rh/NaY (IE) (●) as a function of reduction temperature.

Fig. 4 エタン水素化分解活性の水素処理温度依存性 (162°C)

が生起したと考えられる。Fig. 5 に合成ガス転換反応(CO水素化)の結果を示す。通常のV₂O₅添加触媒あるいは無添加のRh/SiO₂触媒に比べ、貴金属複合酸化物RhVO₄/SiO₂触媒の活性が高いことがわかる。また、エタノールなどのC₂含酸素化合物の収率が増大した。さらに、これらの貴金属複合酸化物微粒子触媒は、焼成、還元処理により、触媒の再生およびRh金属の再分散が可能であった。

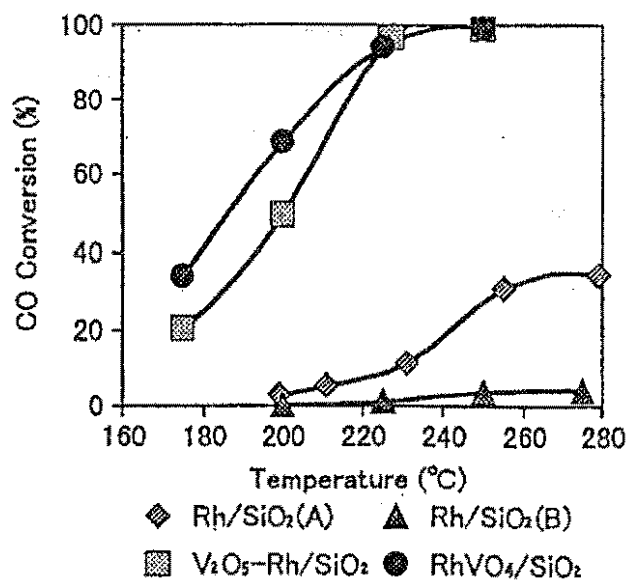


Fig. 5 水素還元後のRh微粒子触媒上のCO水素化反応活性

今後の研究の見通し

貴金属複合酸化物微粒子の特徴として、焼成処理による触媒再生およびそれを還元することによるRh活性金属の再分散があり、触媒寿命、耐久性の観点から優れた性能が期待できるので、今後、石油の枯渇など、資源・エネルギー問題で必ず重要になるCO水素化反応をさらに検討する。この場合、新しい検討対象として、Rh-Mo、Rh-Nbなどの貴金属複合酸化物微粒子触媒に注目する、また、メソポーラス材料などの新規材料の担体への応用を目指したい。さらに、触媒耐久性の向上の観点から、メタンと

CO₂から合成ガス(CO+H₂)生成反応を取り上げる。吸熱反応のため高温を必要とするが、シンタリングした触媒の再生が期待できる。さらに、これらの貴金属複合酸化物触媒の還元後SMSI状態になるが、SMSI機能の応用として、水素中のCOの選択的酸化反応を取り上げる。SMSI状態では、CO吸着能に比べ水素吸着能が著しく抑えられるので、選択性の向上が期待できる。この選択的酸化反応は、センサー、自動車用燃料電池のオンボードリフォーミングへの適用へのニーズがある。

発表論文

- 1) K. Kunimori, K. Yuzaki, T. Yarimizu, M. Seino, and S. Ito, "Metal-Oxide Interactions and Catalytic Behaviors of La₂O₃- and V₂O₅-promoted Rh/NaY Catalysts", The Proc. of 11th International Zeolite Conference, Seoul, Korea, 1996, Studies in Surface Science and Catalysis, 105 (1997) 2083.
- 2) S. Ishiguro, S. Ito, and K. Kunimori, "CO Hydrogenation over a Rhodium Vanadate Catalyst: Reduction and Regeneration of RhVO₄ on SiO₂", Asia-Pacific Congress on Catalysis, Nov. 2-5, 1997, Korea, submitted.
- 3) S. Ishiguro, S. Ito, and K. Kunimori, "Syngas Conversion using RhVO₄ and Rh₂MnO₄ Catalysts: Regeneration and Redispersion of Rh metal by Calcination and Reduction Treatments", JECAT'97, Nov. 25-28 (1997) Tsukuba, submitted.

微細粒子群の湿式形状分離装置の開発

Development of a Wet Separator for Differently Shaped
Fine Solid Mixtures

95123

代表研究者 富山大学工学部 助 教 授 山 本 健 市 Kenichi Yamamoto

共同研究者 富山大学工学部 文部技官 宮 嶋 俊 明 Toshiaki Miyajima

In order to separate fine particles differing in shape, a wet shape separator was developed in this study. Performance and separation characteristics of the separator were experimentally investigated using differently shaped particle mixtures of about 50 to 130 μ m in diameter as feed materials. It was confirmed that separation of particles based on their shapes could be performed in this separator, and that separation efficiency depended on various operating conditions, such as particle size, liquid flow rate of a jet for sweeping residual particles on a rotating conical disk, and rotational speed of separator.

研究目的

最近の各種新素材の開発においては、素材を構成する原料粒子群の大きさのみならず、その“形状”を厳密にコントロールすることが重要な課題となっている。これは、原料粒子群を望ましい形状に制御することにより、素材の機能性を高め、各種製品の高品質化を図ることが可能となるためである。

粒子形状制御は粒子の生成・製造段階で行われることが最善であるが、多くの場合、まだ困難である。従って、次善の策として、製造された各種形状を有する混合粒子群から望ましい形状粒子群を選別・分離（以下、形状分離と呼ぶ）する技術が必要とされる。特に最近では素材の微細化の要求が高まっており、これに伴い微細粒子群の形状分離技術の確立が切望されている。

筆者らはこれまでに二、三の形状分離装置(乾式)の開発を試み、その分離特性を検討してきた[引用文献 1、2 参照]。その結果、付着性を

有する微細粒子群では、大気中での形状分離操作がかなり困難になることを確かめた。

このような問題を解決するために、微細粒子群が固体表面に付着しにくく、また良好な粒子分散が期待できる液体中での形状分離操作に着目し、近年これに関する基礎的な研究を行ってきた。その結果、微細粒子群の形状分離の可能性を示唆する二つの方法(原理)が得られた。一つは遠心流体場中斜面上での異形粒子間の挙動の差違を利用した分離法[3]であり、もう一つは遠心流体場中での粒子配向姿勢の制御による異形粒子間の沈降距離の差違に着目した方法[4]である。

本研究の目的は、上記の一番目の原理を応用した連続式形状分離装置(湿式)の開発を試み、その分離特性および分離性能について検討することである。

概要

1. はじめに

前述のように、液体中での粒子形状分離は微細粒子や湿潤粒子など大気中では付着・凝集し易い粒子に対して有用な方法と考えられる。本研究では、斜面(傘型円板)上での異形粒子間の転がり摩擦特性の差を利用した湿式粒子形状分離装置を試作した。約50~130 μm の異形粒子混合物を用い、同装置の形状分離特性に及ぼす斜面の表面粗度など各種操作条件の影響について基礎的に検討した。

2. 実験装置および方法

実験装置： Fig. 1 に本研究で試作した湿式粒子形状分離装置の仕組みを模式的に示す。16枚のバフフル(兼・仕切板)付き円筒形容器は所定の回転速度 n_v [min^{-1}] で時計方向に回転し、また容器内中心に取り付けられた傘型円板(表面傾斜角 $\beta = 40^\circ$) は容器に対して反時計方向に $n_d = 1 \text{min}^{-1}$ で回転する。容器内には界面活性剤水溶液(MERCK社、Extran MA 03 0.2vol%)を満した。点 P_F から供給された粒子のうち、粒子 b のように斜面上から落下せず回転円板上に残留している粒子を連続的に円板上から掃き流し排除することを目的として、容器内に設置した掃流ノズルの先端 P_P から水流を噴出できるようにした(以下、これを掃流操作と呼び、その流量を掃流流量 Q [cm^3/s] で示す)。

実験方法： 実験試料には同一篩目範囲の球状および非球状(破碎状)のムライト粒子からなる異形2成分混合粒子群を3種類用いた(篩目開き平均径 $d_p = 54, 84, 127 \mu\text{m}$ 、真密度 = $2920 \text{kg}/\text{m}^3$)。

所定量の異形混合粒子群を粒子供給管の先端位置 P_F から回転傘型円板上に微少個数ずつ供給した後、傘型円板上からサンプラーの各区分(全16区分)に落下した粒子群、および傘型円板上に

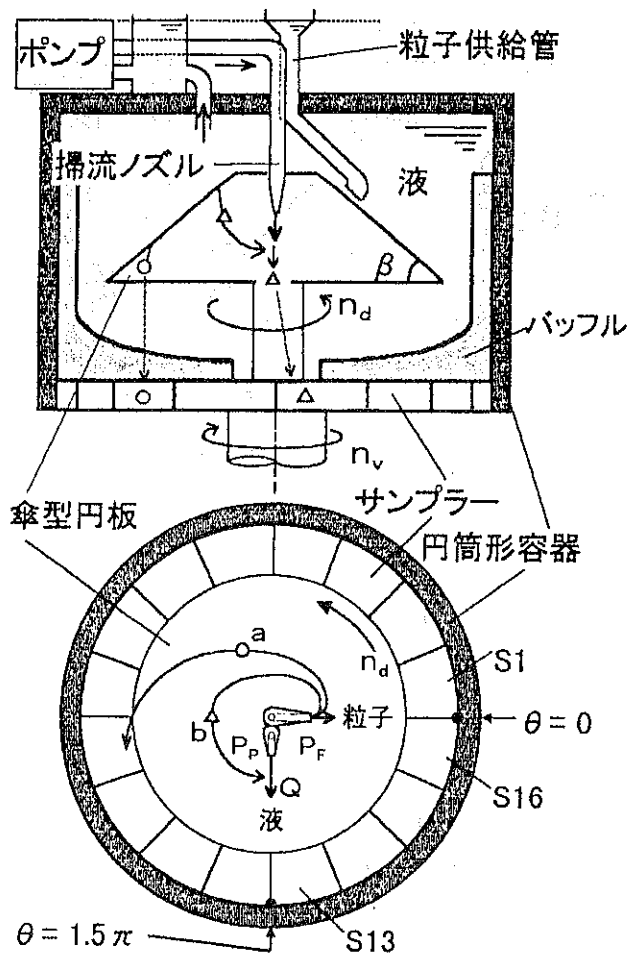


Fig. 1

残留した粒子群を各々採取し、球状および非球状粒子の個数を計数した。本研究では、 $n_v = 0 \sim 150 \text{min}^{-1}$ 、 $Q = 0 \sim 3.6 \text{cm}^3/\text{s}$ 、また、円板の表面素材を2種類(耐水研磨紙#2000(三共理化学、表面粗度=粗)、ラッピングポリエステルフィルム#10,000(住友スリーエム、表面粗度=滑))に変え、実験を行った。

3. 実験結果および考察

掃流操作を行わなかった場合($Q = 0$)、球状粒子はサンプラー中に落下し、また非球状粒子は円板上に残留する傾向が認められた。

一方、掃流操作を行った場合($Q > 0$)には、球状粒子はサンプラー中の小さな偏角 θ の範囲で、また、非球状粒子はサンプラー中の $\theta = 1.5\pi$ rad 近傍の範囲で多く回収される傾向が観測された。

Fig. 2 は実験結果の代表例を示したものであ

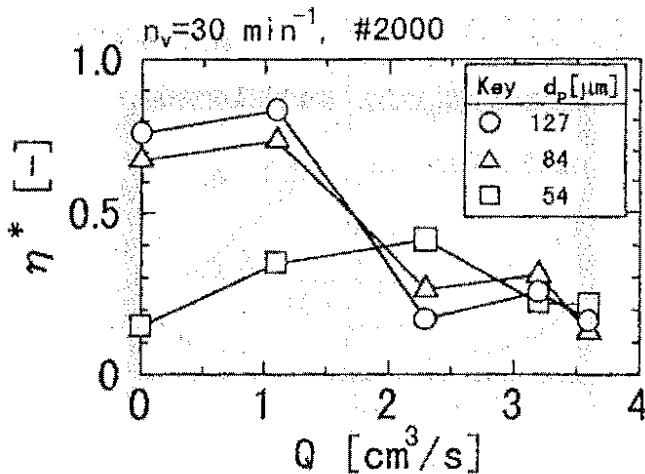


Fig. 2

る。ここで、縦軸の η^* は以下の手順によって求められた分離効率の値である。サンプラー中の各区分(偏角 θ)で回収された全粒子のうち、 $\theta=0$ から任意の仕切位置(偏角 θ_c)までの範囲のサンプラー中で回収された粒子を製品P($0 \leq \theta < \theta_c$)、それ以外を非製品R($\theta_c < \theta \leq 2\pi$, および斜面上に残留した粒子)とみなした。球状粒子を有用成分、非球状粒子を不用成分とみなし、 $\theta_c = \pi/8 - 2\pi$ radの範囲で $\pi/8$ radごとに種々に変化させてNewton分離効率 η を求め、その最大値 η^* を各実験条件に対する分離特性の代表値として採用した。同図は分離効率 η^* に及ぼす掃流流量 Q の影響を各試料粒子径 d_p について示したものである。いずれの d_p においても η^* は Q によってかなり影響を受け、また、適切な Q のもとでは $d_p=127$ 、および $84\mu\text{m}$ の試料では比較的高い分離効率 η^* ($\approx 0.75 \sim 0.85$)が得られている。

ここで、 η^* の最大値を与える Q は粒子径によって異なるが、いずれの d_p においても $Q > 0$ における η^* の最大値は $Q=0$ の場合の η^* よりも大きいことが分かる。この結果は、掃流操作の導入によって、分離効率の向上、および連続的形状分離が可能となり、本分離法が有効であることを示している。

分離効率 η^* は円板表面素材の種類や容器回転速度 n_v によっても影響を受けることが認められた。

4. 結言

湿式粒子形状分離装置の開発を試みた結果、同装置によって比較的微細な異形粒子群を連続的に分離することが可能であることを確かめた。

また、異形粒子の分離挙動は粒子径や掃流流量など各種操作条件によって影響を受けることが確かめられた。

今後の研究の見通し

本研究において開発を試みた湿式粒子形状分離装置の有効性が基礎的に確かめられたので、今後、装置の最適操作条件や、分離特性に及ぼす処理量の影響などについて更に系統的な検討を加えたい。

引用文献

- 1) 山本健市、杉本益規：粉体工学会誌，22，626-633 (1985)
- 2) 山本健市、奥村哲也、杉本益規：粉体工学会誌，30，620-626 (1993)
- 3) 田中稲城、山本健市、杉本益規：第31回粉体に関する討論会講演要旨集，pp.126-129 (1993) 神戸
- 4) Yamamoto, K. and M. Sugimoto：J. Chem. Eng. Japan, 28, 449-455 (1995)

発表論文

- 1) 清水直樹、山本健市、杉本益規：化学工学会第62年会研究発表講演要旨集I，p.109 (1997) 東京
- 2) 清水直樹、山本健市、杉本益規：第35回粉体に関する討論会講演要旨集，pp.199-203 (1997) 東京

油-水 2 液系を用いた固体微粒子の分離に関する 基礎的研究

Separation of Fine Solid Particles Using Oil-Water Two-Liquids System

95125

代表研究者 京都大学大学院エネルギー科学研究科 助手 日下英史 Eishi Kusaka

As part of fundamental studies on the recovery of fine particles using an oil-water two-liquids system, α -Fe₂O₃, α -Al₂O₃ and CuO fines were liquid-liquid extracted with and without the aid of chelating reagent 8-hydroxyquinoline (oxine) as a surfactant collector. Isooctane and water were used as two liquid phases. The percent recovery of these oxide fines was determined in terms of aqueous pH.

The addition of 1 mM oxine in isooctane enhanced the recovery of these three oxide particles in the wide pH range, specific for the oxide, while the three oxides could not be recovered without oxine. Calculations of conditional stability constants of these metaloxinate complexes were well concerned to the possible pH ranges to obtain high recoveries. It is even in consideration of the presence of isooctane that the pH-criterion to obtain high recoveries by the two-liquids system was comparable to that in the absence of the oil. However, the amount of oxine absorbed on α -Fe₂O₃ was reduced in a certain pH range. Calculation of iron (III) ions in equilibrium with iron (III) hydroxide and iron (III) oxinate indicated that the pH range in which the amount of adsorption decreased was well related to the stability of ferric oxinate complex.

研究目的

鉱物処理工学の分野においては、近年の高品位鉱床の枯渇に伴い、処理する鉱石の品位は年々低品化かつ複雑化の傾向にある。また、資源リサイクリングの分野においては、産業の高度化に伴い、工場から廃棄される固体物質も複雑なものとなっている。したがって、これらのような複雑低品位な鉱石や廃棄物を処理する高度な分離技術の開発が望まれている。このような複雑組成を有する固体物質を対象として有用成

分を濃縮する場合、まず、単体分離するために粉砕工程が設けられているが、複雑物質では多種多様な固体結晶が非常に細かく分散しているため、より微細に粉砕することが要求されている。このようにして発生した微粒子は、運動量が小さいために従来の選別法では操業成績が著しく悪化することが知られている。微粒子の選別方法として泡沫分離法が最も盛んに導入されているが、その方法でさえ分離容器に供給される粒径は、粒子が細くなるほど分離媒体である気泡との付着確率が極度に低下する。このよ

うな微粒子はスライムとして未利用のまま放置されているか廃棄されている。高価な成分を含有するものに対しては直接湿式・乾式製錬に供されているが、試薬・エネルギーの多量消費、廃液の多量発生などの問題は未解決のままである。したがって、未利用資源の有効利用、省資源・省エネルギー、地球環境の保全という観点から、これら微粒子を精製する高度な分離技術の確立が急務となっている。そこで、気泡-粒子間の付着力よりも油滴-粒子間の付着力のほうがより大きいことを利用し、固体微粒子の懸濁液中に油を多量に添加して油-水界面あるいは油相中に微粒子を選択的に濃縮させる2液系の微粒子分離プロセスが提案されている。しかしながら、この2液系においては、固相も含めて3相系の界面現象が複雑に関与しているため、分離機構については不明な点が多く残されている。

本研究においては、水性金属酸化物ゾルを対象とし、キレート試薬の錯体形成反応を表面改質に応用した場合の微粒子の分配挙動について、油相、水相あるいは油-水2相系に関与する諸条件を逐次変化させ、金属酸化物粒子の液-液抽出試験を行い、その結果に対する熱力学的な考察を併せて行うことにより、粒子を油中移行させるために関与する各種因子の役割について検討することを目的とする。

概要

1. はじめに

本研究では、水中使用の難しい油溶性界面活性剤を含む油相と水相の2液系における粒子の分配挙動を把握すると共に、その試薬添加の指針を確立して新しい試薬系列を提案する目的の一環として、油溶性キレート試薬が加えられた油相を用いて、2液系における金属酸化物粒子の分配挙動に及ぼす水相pHの影響について検討を試みた。

2. 試料及び実験方法

固体試料の α - Fe_2O_3 、 α - Al_2O_3 及びCuO、8-ヒドロキシキノリン(オキシン、oxine)、pH調節剤(HNO_3 及びKOH)はすべて市販品を用いた。油-水2液系における微粒子の分配試験(液-液抽出試験)の方法としては、まず、水性懸濁液60mlを分液漏斗に取り、10min超音波分散させた後pH調節を行い、更に10min振盪器により攪拌する。これにoxineのイソオクタン溶液15mlを添加して振盪器により更に20min攪拌し、静置・分液後、水相に残留した粒子濃度を化学分析により求め、分液漏斗上部に浮上回収された粒子の重量割合を求めた。

吸着量は、油無添加・添加の系のそれぞれにおいて、粉末試料投入前後の水相及び油 oxine濃度を分光光度計(波長241nm付近)を用いて測定することにより求めた。

3. 実験結果及び考察

まず、oxineを含まない油相を用いて、 α - Fe_2O_3 、 α - Al_2O_3 及びCuO粒子の液-液抽出試験を行った。その結果、試料により僅かなピークは見られるものの、いずれの酸化物粒子も水相pHとは無関係に回収率は40%以下であった。このことから、これら酸化物粒子を界面活性剤無添加の油-水2液系で分離回収することは極めて困難であることが確かめられた。

次いで、oxineのイソオクタン溶液を油相として用いた場合の α - Fe_2O_3 、 α - Al_2O_3 及びCuO粒子の油-水2液系での分配挙動を検討した。その結果をFig. 1に示す。Oxineを添加すると、いずれの系でも回収率が著しく増加し、oxine添加の効果が顕著であることが認められる。また、 α - Fe_2O_3 のpH 5-10、 α - Al_2O_3 のpH 6-10、CuOのpH 9.5付近でそれぞれ回収率が極大となる。

一般に、水溶液中でキレート試薬と金属イオンの反応がどのpH域で進行しやすいかは、金

属-キレート錯体の条件安定度定数(K')で推定可能である。同じFig. 1に、Fe(III)-oxine錯体 $\text{Fe}(\text{ox})_3$ 、Al(III)-oxine錯体 $\text{Al}(\text{ox})_3$ 及びCu(II)-oxine錯体 $\text{Cu}(\text{ox})_2$ の $\log K'$ をpHの関数としてそれぞれ示す。回収率曲線と比較すると、これら錯体の K' が大なるpH域と高回収率の得られるそれとは良好な相関関係が認められる。このことから、本油-水2液系においても、粒子構成金属イオンとキレート化学種との反応性が極めて重要な因子であるといえる。

しかしながら、油-水2液系では中性oxine分子の分配が起こっており、これら金属-oxine錯体形成に何らかの影響を及ぼすことが示唆される。一例として、イソオクタン無添加及び20 vol%添加の場合について、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ へのoxine吸着量をpHの関数としてFig. 2に示す。イソオクタン無添加の場合と比較して、イソオクタンが系に存在すると中性領域で吸着量の低下が認められる。これは、oxine分子がイソオクタン相に抽出され、表面に吸着するoxine化学種の濃度が低下したことを意味する。

Fig. 3は、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶出により供給される Fe^{3+} 濃度 $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{sol}}$ と、oxineを水相基準で $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 添加したときにFe(III)-oxine形成に必要な最低 Fe^{3+} 濃度 $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{ppt}}$ をpHの関数として示す。Fig. 3と比較すると、イソオクタン添加による中性付近の吸着量低下と、このpH域における $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{sol}}$ と $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{ppt}}$ の差の減少とが対応している。中性oxine分子の分配により、水相oxine化学種が低下したためである。しかしながら、Fe(III)-oxine錯体が安定に存在するpH領域は、イソオクタン添加・無添加に拘わらず変化は認められない。

分離回収の最適pHについて、Fig. 1とFig. 3を比較して考えると、 $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{sol}} > [\text{Fe}^{3+}]_{\text{ppt}}$ なるpH領域で高回収率が得られ、 $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{sol}} < [\text{Fe}^{3+}]_{\text{ppt}}$ なるpHにおいては逆に低回収率となる。すな

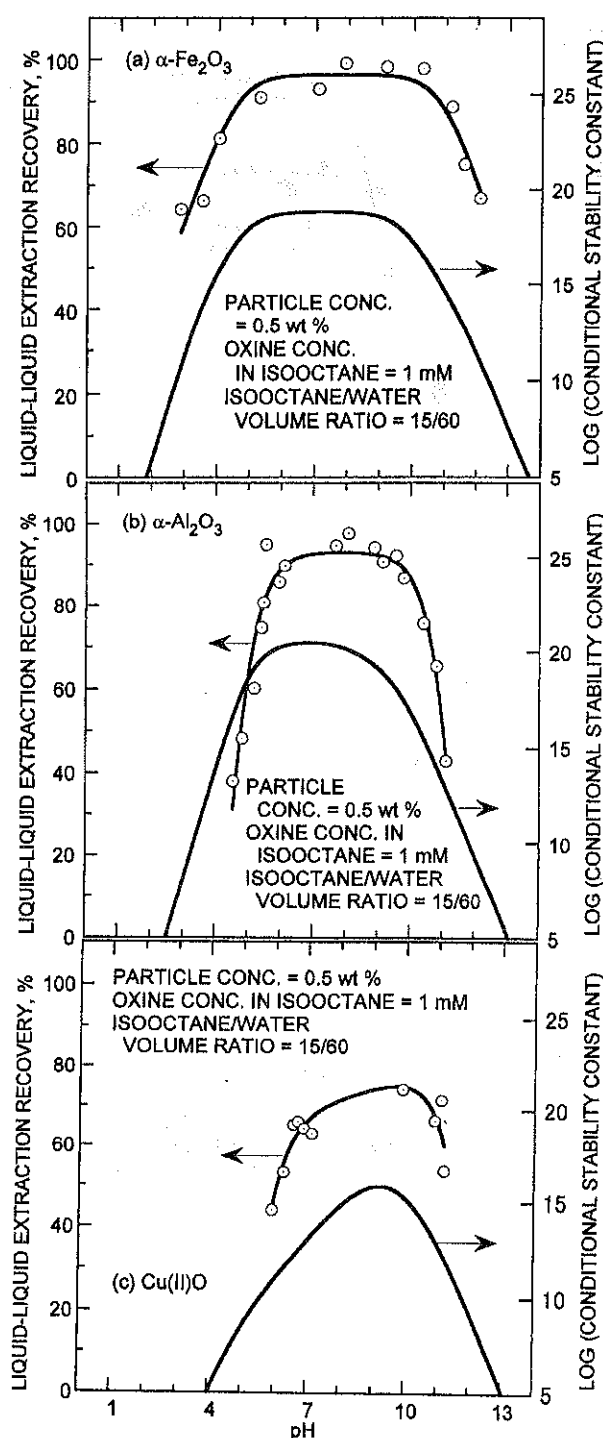


Fig. 1 pH variations in liquid-liquid extraction recovery of (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and (c) CuO particles with the isooctane solution of 1 mM oxine and in logarithmic conditional stability constant of (a) Fe(III)-, (b) Al(III)- and (c) Cu(II)-oxinate complexes.

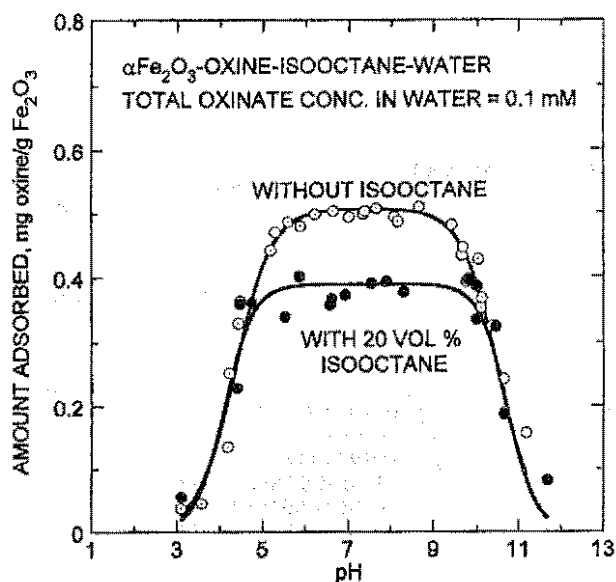


Fig. 2 Amount adsorbed of oxine on α - Fe_2O_3 in the absence and presence of 20vol% isooctane as a function of pH.

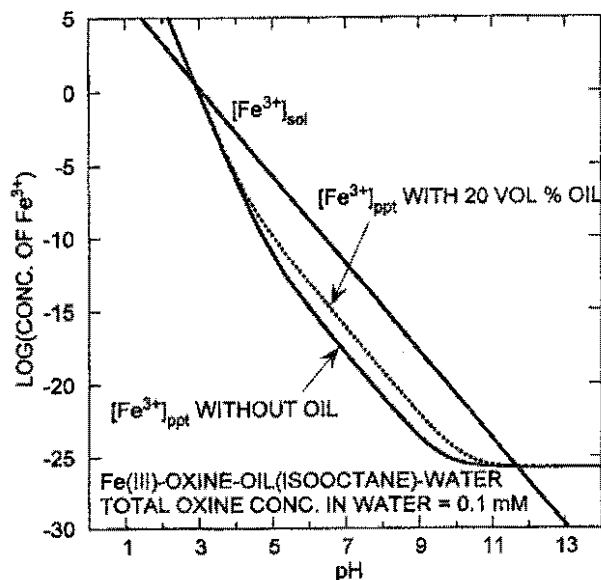


Fig. 3 Logarithmic concentrations of Fe^{3+} in equilibrium with $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($[\text{Fe}^{3+}]_{\text{sol}}$) and ferric oxinate ($[\text{Fe}^{3+}]_{\text{ppt}}$), in the absence and presence of 20vol% isooctane.

わち、 $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{sol}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{ppt}}$ を満たすpH値が分離回収の臨界pH値と対応しているものと思われる。

以上、油-水2液系での粒子の分配現象は、

油が存在しないバルク中における構成金属イオン-キレート錯体の反応性、すなわち条件安定度定数を検討することにより、分離に最適なpH条件を類推可能となることを示した。また、油相の存在下においても化学種濃度を算出することにより、吸着量低下並びに回収のための最適pH域を類推するために有効であることを指摘した。

今後の見通し

本研究により、油溶性キレート試薬を添加した油相を用いた油-水2液系での粒子の分配現象が、キレート試薬と粒子構成金属イオンとの反応性により論じられることが確かめられた。今後は、油-水2液系において吸着座席と吸着化学種との反応性を考慮に入れた吸着モデルとそれに対応した油-水-固体3相系の界面現象との相関性を検討し、油-水2液系を用いた微粒子分離法の分離機構についても更に詳しく検討を進めていく予定である。

発表論文

- 1) 前川・日下・福中・中廣：(社)資源・素材学会 1996年春季大会一般発表(研究・業績発表)講演要旨集、p.157 (1996)
- 2) 前川・日下・福中・中廣：(社)資源・素材学会 資源・素材'96 一般発表講演要旨集、p.49 (1996)
- 3) 前川・日下・福中：(社)資源・素材学会平成10年度春季大会一般発表(研究・業績発表)講演要旨集、(1998) (予定)

新しいタイプの流動層(粉粒流動層)内での 微粉体のホールドアップについて

Study on Hold-up of Fine Particles in a Powder-Particle
Fluidized Bed

95126

代表研究者 群馬大学工学部 教授 加藤 邦夫 Kunio Kato

共同研究者 群馬大学工学部 助教授 中川 紳好 Nobuyoshi Nakagawa

The effect of operating conditions, i. e., gas velocity, feed rate of fine particles and bed height, on hold-up of fine particles in a Powder-Particle Fluidized Bed was clarified using silica sand, glass beads and activated alumina beads with a diameter in the range of 420–920 μ m as coarse particles, and Al(OH)₃ with a diameter of 3 and 15 μ m as fine particles. In the experiment, fine particles were fed continuously to the bed of coarse particles and hold-up of the fine particles under steady state was measured. It was found, that the hold-up of fine particles increased linearly with decreasing gas velocity and increasing the feed rate of fine particles. An empirical equation for the hold-up of Al(OH)₃ fine particles was proposed as a function of gas velocity, feed rate of the fine particles and the bed height.

研究目的

通常50 μ m以下の微粒子は、流動層に適さない粒子とされてきた。その理由は、50 μ m以下の微粒子は粒子と粒子の付着凝集性が強いので、容易に2次粒子を形成すること、および微粒子が一次粒子状態で存在している場合には、その終末速度が小さいので粒子を流動化するための空筒基準ガス速度をあげることができないためである。

申請者らは、これらの微粒子または超微粒子の処理を目的とした新しいタイプの流動層(粉粒流動層)を考案した。粉粒流動層においては粗い300 μ m以上の媒体粒子をガスで流動化しているところへ数10 μ m以下の微粒子を連続供給し、粗い媒体粒子とともに層内で流動化した後、微粒子のみをガスとともに装置外へ流出させ、回

収する流動化方法である。粉粒流動層では微粒子は粗い媒体粒子の表面に付着し、層内で一様に分散して流動化するので、層内での微粒子の滞留時間が非常に長くなることが知られている。

当研究室では粉粒流動層による微粒子の乾燥、SiCとカーボン微粒子混合物の脱炭、転炉ダストの還元、石炭やバイオマスの接触熱分解などの研究を行っている。

これらの研究を行うにあたり、層内での微粒子の挙動に対する正確な情報が非常に重要である。すなわち、粗い媒体粒子をガスで流動化しているところに微粒子を連続供給した場合に層内で微粒子がどの程度の割合を占めるか。また、微粒子の層内からの飛び出し速度と粗い媒体粒子層内に存在する微粒子の割合とはどのような関係があるかを調べるのは、粉粒流動層を用いて新しいプロセスを開発する場合に基本的に重

要となる事項である。

本研究ではコールドモデルの粉粒流動層を用いて、微粒子を連続供給した場合の粗い媒体粒子層内に含まれる微粒子のホールドアップおよび層からの微粒子の飛び出し速度を測定し、それらの値に対する微粒子の粉体物性、流動化条件などの影響を定量的に調べることを目的とする。

概要

粉粒流動層とは、流動化の容易な媒体粒子(Geldartの分類のB粒子)を通常の流動層で流動化させておき、そこに微粒子(C粒子)を連続的に供給、排出させ、層内で微粒子とガス、微粒子と媒体粒子の接触操作を行わせるものである。粉粒流動層は既に、SICの脱炭技術として実用化されている他、同時脱硫脱硝技術、バイオマスの熱分解技術、ケイソウ土の焼成等への応用化研究が先行しているものの、その流動化挙動に関する基礎的知見は少ない。これまで微粒子の滞留時間分布に関し定量的データが得られている程度である。本研究では、微粒子のホールドアップと凝集に着目し、粉粒流動層の流動化挙動を明らかにする事を試みた。微粒子を連続供給し定常状態での種々の操作条件下で層内の微粒子ホールドアップを測定し、操作条件と微粒子ホールドアップの関係を明らかにした。

実験では内径10cm、高さ70cmの透明塩ビ製円筒形流動層を使用し、内側に静電気防止剤を塗布した。流動化空気は相対湿度50%に調湿されたものを供給した。初めに媒体粒子を所定の条件で流動化させ、そこに微粒子を連続供給した。流動層から飛び出す微粒子を一定時間毎にバグフィルターで捕集し、飛び出し速度が一定になった事を確認した後、流動化空気と微粒子供給を同時に、かつ瞬時に止めた。微粒子のホー

ルドアップ量は実験前後の層内重量差から求めた。媒体粒子としては、相馬標準砂(Silica sand)、ガラスビーズ、活性アルミナ粒子の3種類を用い、微粒子としては、水酸化アルミニウム(平均粒子径 $3\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$)を用いた。

操作条件の影響としては、微粒子の層内ホールドアップ量はガス流速の1次に比例して減少し、また微粒子供給速度の1次に比例し増加する事がわかった。また、媒体粒子径、媒体粒子種類にも影響を受けることがわかった。媒体粒子径の影響として、微粒子が付着する場となる媒体粒子表面積の増大、すなわち媒体粒子径の減少に伴いホールドアップが増加すると予想したが、結果は媒体粒子の種類およびガス流速の範囲で異なるものとなった。ホールドアップは、表面積増加に基づくホールドアップ量増大の要因と、動きの活発化に基づくホールドアップ量減少の要因が競合作用のバランスで決定されるものと考えられる。静止層高の影響としては、静止層高が高くなるほど、ホールドアップ量の絶対量は増加したが、重量パーセントで表した相対的なホールドアップ量は減少した。層高が高くなる程、気泡の成長が大きくなるため、それに伴う粒子の動きや気泡の破裂状況が活発となり、微粒子が層内から飛び出し易くなったためと考えられる。

微粒子径を変えた場合の結果としては、 $3\mu\text{m}$ 微粒子のホールドアップ量はガス流速が遅くなるに従い、 $15\mu\text{m}$ 微粒子のそれと比較し著しく大きくなった。同様の結果は、媒体粒子がガラスビーズにおいても認められた。しかし媒体粒子が活性アルミナ粒子、微粒子が水酸化アルミニウム($d_p=3\mu\text{m}$)の組み合わせにおいては、同様の操作条件で、微粒子の著しい凝集や偏折が生じ、ホールドアップ量が時間とともに増加し定常操作ができなかった。この結果には、静電気力等による微粒子-媒体粒子間の反発力が大

粉粒流動層の微粒子ホールドアップ

大きく影響していると考えられた。対象粒子を、媒体粒子：砂(dp=550~920 μ m)、微粒子：水酸化アルミニウム(dp=3 μ m)とし、流動化空気湿度を50%と限定した場合について、実験条件下で得られたホールドアップ量に関する推算式を求め、次式を得た。

$$X = (-302 \times (U - U_{mf}) + 296) \times F_p \\ \times (1.45 - 4.5 \times L_{mf})$$

今後の研究の見通し

本研究においては微粒子としてAl(OH)₃を用いて実験を行い、微粒子ホールドアップに及ぼす主に操作条件の影響を明らかにした。しかし、研究成果でも明らかにしたように微粒子ホールドアップは微粒子と媒体粒子の組み合わせや湿度などにも大きく影響される。すなわち静電気的作用や液架橋力による微粒子-媒体粒子間、あるいは微粒子どおしの付着力が層内微粒子ホールドアップの大きな原因の一つと考えられる。そこで、いくつかの材質が異なる微粒子および

媒体粒子を用いその組み合わせの影響を調べ、層内の静電気量や微粒子付着力、ガス湿度など微粒子付着力の主要因と考えられるものとホールドアップの関連性を明らかにしてゆきたいと考える。

また、層内に付着微粒子、微粒子の凝集体の生成が観察されたが、装置開発において微粒子の反応物質としての利用を考えたとき、層内での微粒子のホールドアップ量の情報とともに微粒子の層内滞留時間の分布を知ることが重要である。すなわち、付着・凝集微粒子と非付着・非凝集微粒子の層内滞留時間の差に関する調査が必要である。そのために微粒子の付着、凝集機構を観察し、明らかにしてゆきたいと考えている。

発表論文

- 粉粒流動層の微粒子ホールドアップと凝集に関する研究、種田大介、高萩 仁、青鹿松一、中川紳好、加藤邦夫、化学工学論文集、印刷中

無機酸化物粉体の表面設計 — 改質基の作用機構の解明 —

Surface design for inorganic oxide powders
— elucidation for functionality and its mechanism of modifiers —

96104

代表研究者 東京都立大学大学院 助手 藤 正 督 Masayoshi Fuji
共同研究者 東京都立大学大学院 教授 近 沢 正 敏 Masatoshi Chikazawa

Microscopic and macroscopic wettabilities of various silica surfaces loaded with trimethylsilyl groups (TMS) were studied. Especially, we focussed on the effect of the surface geometrical structure on such wettabilities. The modification was carried out by chemical reaction of hexamethyldisilazane molecules with surface silanols and the TMS coverage was determined by elemental analysis of carbon. The geometric structures in micro and macro scale on the sample surfaces were determined by gas adsorption and AFM respectively. The microscopic wettability was investigated by water vapor adsorption. The macroscopic wettability was examined by contact angle measurement. The results are summarized as follows: (1) The modified surface with ultramicropore was wet, when the continuous two dimensional water layer was formed on the outer surface. Micropore filling of water molecules occurred for the ultramicropore, which was unable to be modified. However, the property of ultramicropore did not directly influenced on the wettability. (2) The macroscopic wettability was affected by capillary condensation and surface roughness. For hydrophilic surface with mesopore such as spaces among particles, the occurrence of capillary condensation was effective for the macroscopic wettability. The apparent contact angle is always zero for penetration of water. In the case of hydrophobic surface, the penetration of water did not occur and the outer surface roughness of mesopore is effective for macroscopic wetting. (3) The wettability of surface was essentially governed by the microscopic wettability. The property is considered as the primary effects for wettability. On the other hand, capillary condensation and surface roughness as the secondary effects enhance the wettability as the results of the primary effects.

研究目的

粉体や材料の表面改質、あるいは添加剤や界面活性剤を用いた粉体の処理は、各種の産業分

野で行われている。磁気メモリーや複写機等に使用される機能性粉体の分散、複合材料中への各種充填材の分散は、製品の性能や機能に密接に関係する。また化粧品、塗料、インキ中への

含量の分散も重要である。しかしながら表面改質は経験的部面が多く、改質基の作用機構の界面化学的解明に立脚して行われるとは言い難い。固体表面の結晶学的知見、あるいは改質反応に利用される活性サイト量等に関する情報が得にくい上に、改質基の被覆率と粉体物性との間の定量的関係が不明のため表面設計が行えないことによると考えられる。したがって表面改質による粉体の表面設計、あるいは材料の表面制御を効果的かつ効率的に行うために、目的とした物性を与える改質基の作用機構の定量的解明が急務といえる。

そこで本研究の第一の目的は種々の改質剤を用いて表面改質した粉体試料に対し各種物性測定(吸着、固体NMR、IR、浸漬熱、接触角…)と同様なモデルに対するコンピュータシミュレーションを行い、それらの結果を総合的に吟味し、無機粉体や材料の表面改質を精密化し、表面設計を具体化することにある。すなわち改質基の量や質と、目的物性発現との間の関係を定量的に明らかにし、改質に関する基本原則を確立すると同時に、粉体や各種材料の表面制御・設計技術を開発することにある。

また、これら厳密に表面制御・設計された粉体を用いることで、表面におけるミクロ物性と粉体の集合体としてのマクロ物性との間の相関関係が定量的に解明することが可能であると思われる。粉体工学において粉体の濡れを知ることは付着、凝集性の制御にとって必須である。そこで、第二の目的として水蒸気吸着機構と濡れについて検討することとした。

概要

1. 目的

粉体工学において濡れ特性を知ることは分散性の向上や粉体の固結・凝集防止の制御等に関係し、非常に重要である。そこで本研究では種

々のシリカ粉体や多孔性シリカガラスを用い、ナノレベルからマクロレベルの表面構造の評価を水蒸気吸着実験及びAFM測定から行い、さらに接触角測定及び水蒸気吸着測定から得られた濡れ性と比較することによりナノレベルからマクロレベルまでの表面構造と濡れ性の関係について検討した。

2. ナノレベルでの濡れ性評価

水蒸気吸着等温線及びV-Vプロットによる吸着機構の評価からマイクロポアを有するシリカの吸着機構を提案した。未改質試料では最初に水分子は入れるが改質基は入ることのできないウルトラマイクロポアへポアフィリングによる水分子の吸着が起こり、その後ウルトラマイクロポアの外表面で島状吸着を起こす。そして島状吸着同士が互いに接し2次元水膜が形成され多分子層吸着を起こす。親水性改質試料では最初に改質基に閉塞されていないウルトラマイクロポアへポアフィリングによる水分子の吸着が起こる。その後、改質基に閉塞されていないウルトラマイクロポアの外表面で島状吸着を起こす。表面水酸基の数の減少や改質基の立体障害等の影響で2次元水膜の形成が困難ではあるが改質基を乗り越える形で2次元水膜が形成され多分子層吸着を起こす。疎水性改質試料では、最初に改質基に閉塞されていないウルトラマイクロポアへフィリングによる水分子の吸着が起こる。その後、改質基に閉塞されていないウルトラマイクロポアの外表面で島状吸着が起こるが表面水酸基の数の減少や改質基の立体障害、親水性パッチ面積の減少により2次元的な連続した大きな水膜は形成されない。そのため多分子層吸着は起こらない。

水蒸気吸着実験の結果から水分子レベルの濡れ性(ミクロな濡れ性)はウルトラマイクロポアの外表面で2次元水膜が形成されるかどうかにより決まり、2次元水膜が形成された試料は、

粒子間もしくはメソポアの毛管凝縮を起こしマクロ的にも濡れることがわかった。

3. マクロ的濡れ性の評価

マクロレベルの濡れ性(マクロな濡れ性)の評価法として接触角測定を行った。接触角測定には多孔性である板状の#7930及び粉体をペレット成形したAerosil-200を用いた。未改質Aerosil-200試料の球状粒子6配位充填モデルから求めた粒子間の間隙直径は約6nmである。#7930では0.9TMS/nm²、Aerosil-200では1.2TMS/nm²を越えると有限の接触角を得ていることがわかる。しかし接触角が有限の値になる以前は液滴がメソポア内への毛管凝縮により浸透し、接触角が見かけ上0°のままであることが観察された。そこで有限の接触角が現われる以前の試料(親水性試料)について、水滴が浸透し終わるまでの時間(浸透終了時間)を濡れ性の指標とし、改質基密度との関係を検討したその結果、改質基密度が高くなるに従い、浸透終了時間が遅くなることがわかった。これはメソポア及び粒子間で毛管凝縮が起こりにくくなったためだと推察される。水蒸気吸着実験から#7930のメソポア内への毛管凝縮は、水分子の2次元水膜形成に影響されることがわかっている。つまり水滴の浸透終了時間が改質基密度の増加に伴い遅くなった原因は、改質基の立体障害により2次元水膜の形成が困難になり毛管凝縮が起こりにくくなったためだと思われた。一方、疎水性試料は改質基密度の増加に伴い若干のばらつきはあるがほぼ直線的に接触角が増大することがわかった。この場合、録画映像から水滴のボリュームは変わっていないことが観察された。つまり疎水性試料には毛管凝縮が起こらず水滴が浸透しないと言える。これらの検討から疎水性試料のマクロ的濡れ性は毛管凝縮を起こすメソポアの構造とは関係せず、メソポア外の表面における改質基量変化に伴う表面エネルギー変化及びメソポ

ア外の表面ラフネスが影響していると考えられた。

4. 結論

①ミクロな濡れ性はウルトラマイクロポアの外表面に2次元水膜が形成されるかどうかにより決定されることがわかった。また改質基が侵入することができない大きさの細孔内ではポアフィリングによる強い水蒸気吸着は起こるが濡れ性には関係しないことが推察された。②マクロな濡れ性はメソポアもしくは粒子間で毛管凝縮を起こすかどうかにより決定され、親水性試料はメソポアでの毛管凝縮に、疎水性試料はメソポアの外表面の構造に影響されることが推察された。③親水性表面が濡れなくなるかどうか本質的に支配するものはミクロな濡れ性であり、接触角の変化はメソポアでの毛管凝縮及びメソポアの外表面の構造に2次的に影響されることが推察された。

今後の研究の見通し

本研究では無機酸化物粉体を化学的改質をもちいて表面設計するにあたって重要な表面水酸基の量やタイプの違いを任意に制御する方法や、それらの評価方法を確立した。また、表面改質により粉体表面に導入された改質基の原子、分子オーダーでの定量的評価法も確立できた。さらに、粉体表面の幾何学的構造について評価する方法についてもおおむね確立することができた。これら定量的評価法は本研究においてはシリカ粉体のみを対象としたが、今後多くの粉体表面のキャラクタラズに適用できるものと思われる。

またこれら原子分子オーダーで表面設計された試料を用いることで、不確定性の多い粉体物性について詳細な知見がえられるものと思われる。一例として、本研究においてはミクロ的視野に立脚した改質シリカの水蒸気吸着性および

マクロ的な濡れ性の相関について明らかにすることができた。今後はこれらの技術および知見を生かして湿度と付着力の関係について検討して行きたいと思う。今回同様、精密に表面キャラクターライズが行われたシリカ粉体間の付着力を測定することによって、分子オーダーでの粒子間付着力の起源や液架橋形成のメカニズムなどが解明できる可能性がある。また、表面改質の分子レベルでの効果と付着力の関係について重要な知見が得られることが期待される。さらに表面の幾何学的形状と液架橋形成メカニズムについて検討できるものと思われる。

発表論文

- 1) 荒木正和、藤 正督、近沢正敏
日本化学会第72春季年回講演予稿集 I p.84
1997年3月
- 2) 荒木正和、藤 正督、武井 孝、渡辺 徹、近沢正敏
粉体工学会秋期研究発表会講演論文集要旨 p.94
1997年11月
- 2) 藤 正督、荒木正和、武井 孝、渡辺 徹、近沢正敏
粉体工学会誌 投稿中

多孔体のナノオーダー細孔特性評価法

Determination of Pore Sizes in Nano-scale

96107

代表研究者 京都大学大学院工学研究科 助教授 宮原 稔 Minoru Miyahara

Determination of pore sizes in the scale of nanometers suffers from the lack of an accurate and handy model that relates the pore size to the critical relative pressure for the onset of capillary condensation. The famous classical model, or the Kelvin model underestimates pore sizes considerably in this scale. Direct application of statistical thermodynamics such as the density functional theory and molecular simulation technique might be one solution at the expense of the simplicity. What was aimed at in this study was to give a simple concept and a model to describe the condensation phenomena in nanopores, where the attractive potential from pore walls and the surface tension deviated from that of flat interface at least should affect the condensation equilibrium. A model for cylindrical nanopores was developed in which the meniscus of condensed phase exhibits two different principal curvatures that vary depending on the radial location in the pore as a result of attractive potential exerted by the pore walls: The Kelvin model simply assumes hemispherical menisci in cylindrical pores. The present model was successfully verified through the comparison with results of molecular dynamics simulations of adsorption/condensation within various sizes of pores. It was not only in the above ideal experimental system but also in a real experimental system that the success of the model was confirmed: The model was able to predict the pore size of a mesoporous silicate FSM-16 of the diameter 3.2 ± 0.2 nm.

Another important demand for nanopore characterization would be a scheme to find out geometrical feature of pores because a given critical condensation pressure would give different pore sizes, e. g., for a slit-shaped pore and for a cylindrical pore. Possibility of utilizing freezing transition in nanopores for this purpose was found out through molecular simulation study, in which the freezing behavior in cylindrical pores was found to differ significantly from those in slit-shaped pores. A further study on their quantitative nature would be desirable to establish a model for freezing in nanopores.

研究目的

多孔質固体の多くは、内包する細孔空間ゆえ

に独自の機能を発現し、従って細孔空間のサイズが、その付加価値を決定する重要な因子のひとつとなる。ゼオライト、シリカ、活性炭など、

工業的に重要な多孔質固体はナノメータオーダーの細孔を有する場合が多い。このような材料は古くから、その膨大な表面積や微細空間構造を生かし、分離・精製、触媒、触媒担体などに多用されてきている。さらに近年、層状シリケートから両親媒性鎖状分子の自己組織化現象を利用して合成された超均質多孔体FSM-16や、放電アーク中のラジカル再構成により生成されるフラーレン様物質の一種であるカーボンナノチューブなど、新たなナノ多孔体の発見・開発が相次いでおり、これら材料にはこれまでの応用例にとどまらぬ様々な応用が期待される。

このような材料の合理的な応用を図るには、その特性を合目的的に適切に評価することが重要であり、物理吸着現象を利用した測定が一般的であるが、現状においては、ナノオーダーの分子集団の持つ、単一分子とバルク流体との中間的性質の解明が不十分であるがゆえに、その評価手法は確立されたものとは言い難い。すなわち、細孔径の測定・評価は、今世紀初頭に提案されたKelvin凝縮モデルが、いまだに、ナノ細孔領域においても適用され続けているのである。すでにいくつかの報文が、ナノ細孔径領域でのKelvinモデルの破綻あるいは定量性の喪失を報告しているにもかかわらず、このモデルに頼らざるを得ない現状は、それにとって変わるべき有効な手法の欠如を端的に物語っている。さらに、細孔のサイズを決定するには、一般に、細孔形状を先験的に与えることが必要である。なんらかの測定を通じて細孔形状を与え得るような評価手法の報告例は見あたらない。種々のMicroscopy技術は、固体構成原子の一つ一つを、あるいは、表面上の分子・原子オーダーの構造も直接「見られる」までに発展したが、固体「内部」の空間を知る手法はその影にあって研究の手が及ぶのを待ち望んでいる。この主題は、今まさに取り組まれるべきものと考えられ

よう。

そこで本研究では、分子シミュレーション手法を用いてナノオーダー細孔内部での単純分子の相転移挙動を観測し、それをモデル化することで、細孔特性評価に適したナノ細孔内相転移モデルを構築することを目的とする。一般に、細孔分布測定には、アルゴンや窒素などの単純な粒子が用いられるため、特定系での挙動しか実際に観測できないという分子シミュレーションの欠点が、本研究の目的には大きな障害とはならない。

対象とする相転移現象は、気液相転移(凝縮・蒸発)および固液相転移(凝固・融解)である。気液相転移を記述するKelvin凝縮モデルでは、細孔形状の情報を用いてのみ細孔径決定が可能であり、先験的な細孔形状の仮定が必要となる。逆に言えば、ある臨界凝縮圧が測定された場合、それを満足する細孔径は例えばシリンダ状細孔とスリット状細孔で異なってくる。一方、固液相転移現象は、凝固分子が構成すべき固体状格子構造と細孔空間形状との整合性が相転移挙動に大きく影響すると考えられ、したがって、その挙動の解析を通じて、細孔形状の情報を抽出可能な細孔特性評価法が開発できる可能性がある。また、窒素吸着等温線測定に加え、比較的容易に行える凝固点測定を組み合わせることで、より信頼性の高い細孔径測定が可能と考えられる。

以上のように、本研究は、従来多用されている気液相転移現象について、ナノオーダー空間ゆえの特異性を考慮した精緻な細孔径推定モデルの構築を図ることに加え、理論的検討例がきわめて乏しい固液相転移現象を追跡しこれら2つを組み合わせた新しい細孔特性評価法の開発を目指すものである。

概要

ナノ細孔内での単純分子の相転移現象を組み合わせた細孔特性評価法の開発のため、本研究では以下の通り、気液相転移および固液相転移の分子シミュレーションおよびそのモデル化を行った。

1. ナノ細胞内での気液相転移現象の分子シミュレーションおよびモデル化

通常、窒素やアルゴンなどの単純分子間に働く力は分散力によるものであり、その作用限界距離は1~2nm程度である。しかし、固体である細孔壁から細孔内分子におよぶ力については、分子サイズに比して半無限的にひろがる固体構成原子すべてが積分的に作用するため、その相互作用距離が2~3nmほどになり得る。従って、数nm程度の広がりを持つナノ細孔空間での凝縮状態の分子集団に対しては、この二つの相互作用距離が、どちらもその影響を及ぼし得ることになり、この点こそが、ナノ細孔空間内分子集団の特異性の根元と考えられよう。

Kelvin凝縮モデルは、この固体細孔壁からの作用の寄与を全く考慮しないものであり、それが故に、単純な凝縮条件の導出に成功する一方で、ナノ細孔径の定量的記述に失敗しているのである。他方、近年報告例のある密度汎関数法によるモデル計算によれば、この影響をある程度正確に表現することが可能とみられるが、このような計算は理学的素養を持つ研究者がはじめてなし得るものであり、汎用的な細孔特性評価手法への適用には多大の困難が伴う。そこで本研究では、正確かつ広範な利用に適した簡便性を有する細孔径推定手法の確立のため、ナノ細孔特有の作用力である細孔壁ポテンシャルの効果を凝縮メカニズムに組込んだモデル化を行った。すなわち、飽和蒸気圧より低い気相圧で液体とし凝縮するために補償されるべき自

由エネルギーを、細孔内で生ずる有曲率界面の効果に加え、細孔壁ポテンシャルによる安定化作用の和として記述したのである。また、ナノオーダー有曲率界面における界面張力は、平界面の値から有意に変化するため、この効果も組み入れた。

細孔壁ポテンシャルの凝縮への寄与を見極める実験系として、分子シミュレーション手法の一つである分子動力学(MD)法により、種々の細孔径におけるナノ空間内での分子集団の挙動を観測し、相転移の起こる臨界凝縮圧力のみならず、凝縮分子集団のバルク流体との類似点・相違点、気液界面の形状など、多角的な視点から提案モデルの検証を行った。単に臨界凝縮圧力と細孔径の関係のみで検証を行った場合、誤ったメカニズム設定によるモデルでも誤差の相殺などで見かけ上の一致が生ずる可能性を否定できないが、分子シミュレーションという、分子集団の構造を詳細に観測できる実験系において多角的に検証を行うことで、この懸念は払拭され、より信頼性の高い検証が可能である。これら種々の視点からの検証において、提案モデルはシミュレーション結果と良好な一致を示し、提案モデルの妥当性が検証された。

2. ナノ細孔内固液相転移現象の分子シミュレーションによる凝固点の細孔形状依存性の発掘

ナノ細孔内では細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果が存在すると考えられるが、同時に、たかだか10分子程度の空間サイズ内に分子の規則構造を発生させねばならないという要請から、凝固分子の構造と細孔幾何形状の整合/不整合によって、凝固の促進/阻害の両方の効果の存在が考えられる。この効果を見極めるため、典型的形状としてスリット状及びシリンダ状の細孔空間を設定し、MD法とともに、系の化学ポテンシャルを設定できるGrand Canonical Monte Carlo(GCMC)法により細孔内流体の凝固/融

解挙動を観測した。

スリット状細孔内では、細孔壁が凝固分子の配置をほとんど阻害しないため、細孔壁ポテンシャルの強度が直接、細孔内凝固点のバルクからの変動に影響した。すなわち、細孔壁ポテンシャルが、流体分子の固体状態と比して強い場合には、細孔内凝固点は上昇し、逆に弱い場合には低下するという結果が得られた。

一方、シリンダ状細孔では、「強い」細孔壁ポテンシャルの場合でも凝固点上昇は認められず、細孔幾何形状による凝固阻害効果の存在が明らかになった。また、凝固の過程は、スリットの場合ほどシャープではなく、ある程度の温度範囲にわたるブロードな状態変化を示した。すなわち、同一物質で構成される多孔質材料であっても、その細孔形状によって凝固現象は顕著に異なる挙動を示すのである。こうした結果から、凝固現象を細孔幾何形状の抽出手法として利用できる可能性が明らかとなった。

3. 実在系での検証

近年開発された超均質多孔性粉体FSM-16は、その均質性ゆえに本手法の検証に適していると考えられ、これを用いて、窒素吸着等温線の測定および細孔内液体の凝固点測定を行った。真の細孔径は、高解像度TEMおよび、Rh超微粒子コロイド分散液を用いたいわば「粒子プローブ液相吸着実験」により、 $3.2 \pm 0.2 \text{ nm}$ と決定された。Kelvinモデルに基づく細孔分布が2.6nm近傍に細孔分布ピークを示し、明らかに過小評価した一方、提案シリンダ細孔内凝縮モデルは、3.3nm付近に細孔分布のピークを与え、はるかに正確な細孔径予測が可能であることを実証した。

今後の研究の見通し

ナノオーダー細孔内での単純分子の相転移現象を利用した細孔特性評価手法の開発をめざし、

本研究ではこれまでに、ナノ細孔内凝縮現象のモデル化を行い、理想実験系である分子シミュレーション系、および実在実験系としての均質メソポーラスシリカ系の両方において、提案モデルがKelvinモデルよりもはるかに正確に細孔径を予測可能であることを示し、その検証に成功した。すなわち、細孔形状が既知であれば、窒素吸着などの物理吸着等温線からナノ細孔径分布を定める手法がほぼ確立されたと言える。また、ナノ細孔内凝固現象の分子シミュレーションを行い、同一の材料で構成された多孔体であっても、幾何形状によってその凝固挙動が異なることが定性的に明らかにされた。

凝縮現象を細孔径評価のメインの手法とし、凝固現象を副次的に利用するならば、以上の成果は十分に有用性のあるものと考えられる。しかしながら、もし凝固点変動からも細孔径が決定できるならば、評価手法の信頼性が高められよう。またシリンダ状細孔内凝固現象に関しては、学術的にもそのメカニズムの解明が望まれる現状にある。従って今後は、シリンダ状ナノ細孔内で凝固した分子集団の構造・配位状態などについて、分子シミュレーションによって詳細に、定量的に把握し、バルク固体との類似性及び相違点を見極めることで、その凝固機構のモデル化を図ってゆきたいと考えている。

発表論文

- 1) 神田英輝、吉岡朋久、宮原 稔、岡崎守男：「シリンダ状ナノ細孔内凝縮の分子シミュレーションとそのモデル化」、化学工学会第62年会研究発表講演要旨集、第3分冊、R319, p.225 (1997)
- 2) 神田英輝、宮原 稔、吉岡朋久、岡崎守男：「シリンダ状ナノ細孔内凝縮モデルとナノ細孔径評価—MD法およびメソポーラスシリカを用いた検証—」、第11回日本吸着学会研究発表会(日本吸着学会・日本イオン交換学会連合年会)講演要旨集、p.30 (1997)

晶析逆抽出法による微粉体製造への超音波の利用

Utilization of Ultrasound for Production of Fine Particles
by Precipitation Stripping

96108

代表研究者 京都大学大学院工学研究科 助手 新 苗 正 和 Masakazu Niinae

Recently, applicability of integrating stripping and metal recovery (as powder) into a single process step has been investigated. Some researchers studied the precipitation stripping of rare earth oxalates from solutions containing acidic extractants by mechanical stirring. However, the control of the powder size and morphology seems to be difficult. Equilibrium form of the particle has a characteristic shape, but growth form of the particle is dependent on the degree of supersaturation. In the present system, the degree of supersaturation correlates closely with the reaction rate (stripping rate, formation and precipitation rates of samarium or cobalt oxalate); therefore, it is considered that the degree of supersaturation is dependent on samarium concentration in an organic phase, oxalic acid concentration and acidity in an aqueous phase. In the precipitation stripping, the droplet size and the reaction rate have a significant effect on the precipitate size and morphology. In such a system, ultrasound, because of its compression and expansion, can tear the liquid droplets, increasing the contact area between the immiscible organic and aqueous phases through emulsion and dramatically increasing the rate of stripping. In addition to its emulsifying effect, ultrasonic energy further increases precipitation stripping through enhanced agitation and the removal of stagnant liquid near the interface between the organic and aqueous phases. Therefore, we investigated the utilization of ultrasound for the purpose of controlling the size and morphology of the powders.

研究目的

本研究は、希少金属並びに一般金属の製錬工程において不可欠の分離・精製単位操作である溶媒抽出法を駆使して、各種金属成分を含む水溶液から、対象金属のみを選択的に有機抽出剤を含む有機溶液中に抽出分離し、適当な化合物(晶析剤)を含む水溶液と上記有機溶液と接触することにより、対象金属の難溶性塩を水相に沈殿晶析させ、高純度金属塩微粉体の調整を可能

にするものである。

異なる金属を含有する2種以上の有機相を混合して、任意の組成の金属含有有機相とした後に、この晶析現象を適用すれば、2成分あるいは3成分系等の任意の組成をもつ複合微粉体材料を調整することが可能となる。しかし、溶媒抽出法に基づく晶析逆抽出法におけるこれまでの内外の研究から、機械的攪拌法による有機相と水相の接触を行わせる従来の方法では、生成微粉体の形態(粒径、形状)を精密に制御するこ

とは不可能で、その形態は、水相と有機相の化学組成によって狭い範囲で変化するのみで劇的な変化は見られない。したがって、同法の大きな発展は期待できない。

そこで本研究では、水相と有機相の接触に超音波を利用し、そのキャビテーション効果を利用することにより、生成される金属微粉体の形態を幅広く変化させることを可能にするとともに、その精密な制御を可能にすることを目的とする。本報告は、その第一段階の研究という位置付けから上記目的の可能性を示すために、まず、微粉体として希土類磁石材料として広く利用されている Sm-Co 系合金の出発原料である Sm および Co を研究対象とし、Sm および Co シュウ酸塩微粉体の生成を通じてその可能性を検討することにする。

概要

1. 緒言

近年、溶媒抽出した金属イオンを有機相から直接金属や化合物の形態で逆抽出する方法が研究され、また、この方法は金属微粒子を生成する方法としても注目されている。本研究では逆抽出剤にシュウ酸を用い含 Sm および Co 有機相から Sm および Co をシュウ酸塩微粒子として回収することを試みた。微粒子の物理化学的性質はその粒子形状、粒径および粒度分布などにより大きく左右される。

本研究では、D2EHPA を用いて Sm および Co を抽出した有機相とシュウ酸を含む逆抽出水相を超音波を照射してエマルション化することにより晶析逆抽出反応を促進し、晶析逆抽出における諸因子が晶析物の形態にどのような影響を与えるかを検討した。

2. 実験方法

有機相は抽出剤として di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) を使用し、ベンゼ

ンに所定濃度になるように溶解して調整した。含 Sm および Co 有機相は上記有機相で Sm (III) および Co (II) を抽出することで調整した。また、逆抽出水相はシュウ酸二水和物を有機相中の Sm および Co 濃度の 1~4 倍モル当量になるように蒸留水に溶解し調整した。晶析逆抽出実験は、Sm については含 Sm 有機相と逆抽出水相を 15cm³ ずつ 50cm³ の円心沈殿管に入れ、ホーンの下端を界面に合わせて周波数 20kHz の超音波を発生させ有機相と水相をエマルション化することにより行った。一方、Co については、容量 1000cm³ の反応容器に 250cm³ ずつの含 Co 有機相と水相を入れ、機械的攪拌 (300rpm) と超音波を照射することにより晶析逆抽出を行った。遠心分離を行った後に有機相を 10cm³ 分取し、その有機相から Sm (III) および Co (II) を各々

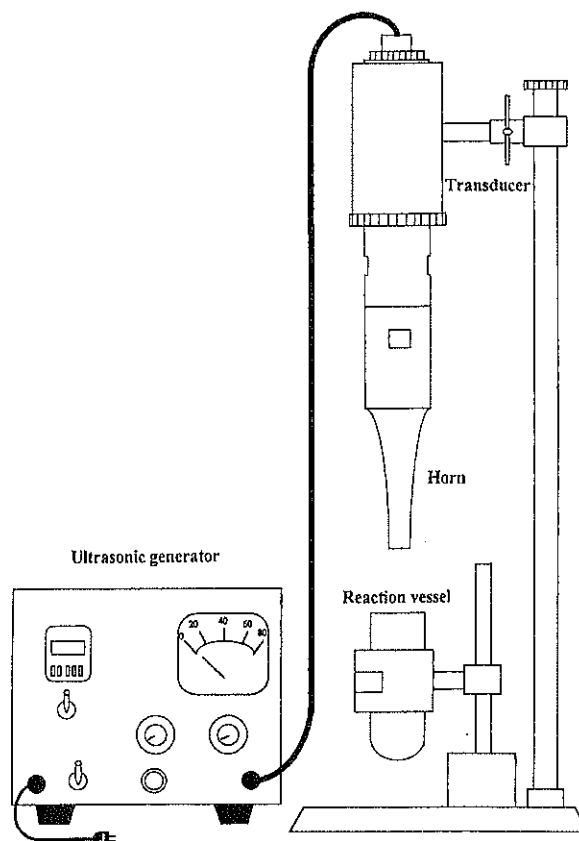


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus for precipitation stripping with ultrasound.

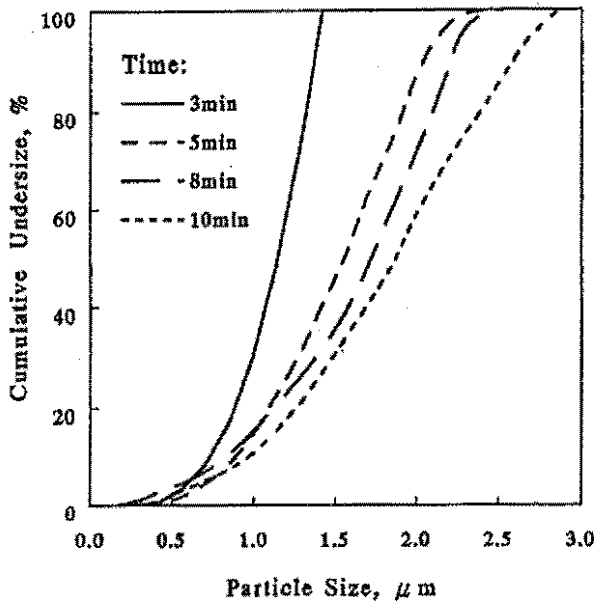


Fig. 2 Effect of the irradiation time on the cumulative size distributions of samarium oxalate based on weight.

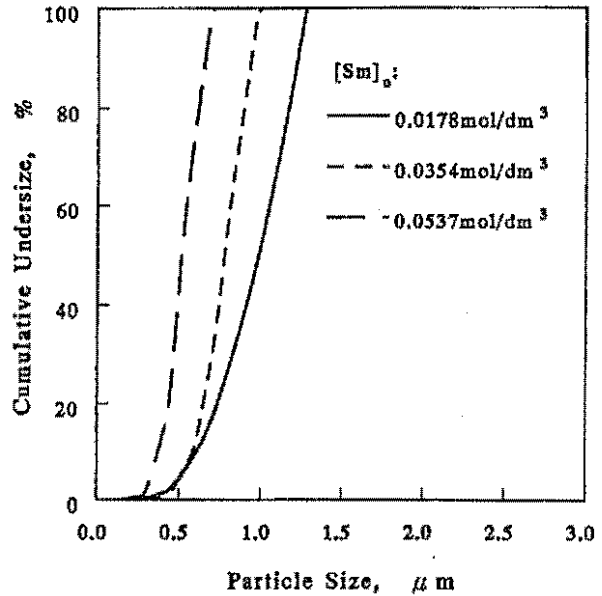


Fig. 3 Effect of the samarium concentration in the organic phase on the cumulative size distributions of samarium oxalate based on weight.

1 mol/dm³および2 mol/dm³塩酸溶液で完全逆抽出し、Sm濃度はEDTA滴定により、また、Co濃度は原子吸光法により定量した。また、晶析物は0.2 μmのメンブランフィルターを用いてろ過した後、アセトンにより付着有機物を洗浄し、その後蒸留水により残存するアセトンを除去した。得られた晶析物は、真空乾燥後、その形態を、走査電子顕微鏡または電解放射型走査電子顕微鏡を用いて観察した。また、粒度分布測定は、円心沈降透過式粒度分布測定装置を用いて行った。

3. 結果および考察

生成したシュウ酸サマリウム (Sm₂(C₂O₄)₃ · 10H₂O) 粒子のストークス径は超音波照射時間とともに大きくなり、また、粒度分布曲線の傾斜が緩やかになることから、照射時間の増加とともに粒度分布が多分散になることが分かった。これは粒子の成長と同時に核の発生が起こるためと考えられる。次に、シュウ酸サマリウムの粒度分布に与える逆抽出水中のシュウ酸濃度の影響を検討した。その結果、シュウ酸濃度の増

加とともに粒子径が小さくなる傾向を示したが、シュウ酸濃度が初期有機相中 Sm(III) 濃度の2.5倍モル当量以上になるとほとんど変化しないことが分かった。また、有機相中の Sm(III) 濃度の増加とともに粒子径は小さくなり、また、単分散に近づいていくことが分かった。さらに、逆抽出水中の塩酸濃度の増加とともに粒子径が大きくなること、また、超音波出力の増加とともに粒子径が小さくなることが分かった。次に、晶析速度と50%積算ふるい下粒子径(重量基準)の関係を検討した結果、晶析速度が速いほど微細な粒子を生成する傾向にあることが分かった。しかし、逆抽出水に塩酸を添加した場合、晶析速度が促進されるにも関わらず、その粒子径が大きくなったことは、塩酸濃度の増加によるシュウ酸イオン濃度の減少によりシュウ酸サマリウムの核発生域が水相/有機相界面近傍以外にバルク相全体に広がることにより、過飽和度が小さくなったことがその原因と考えられる。

次に、生成したシュウ酸サマリウムの形状について簡単に報告する。超音波出力および有機

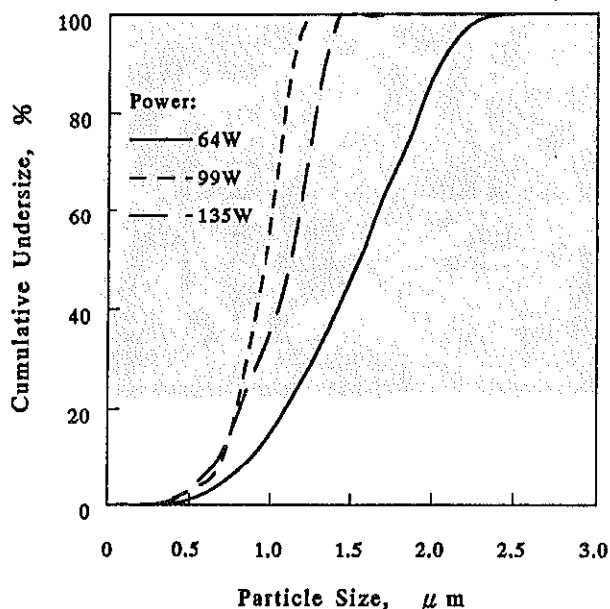


Fig. 4 Effect of the ultrasonic power on the cumulative size distributions of samarium oxalate based on weight.

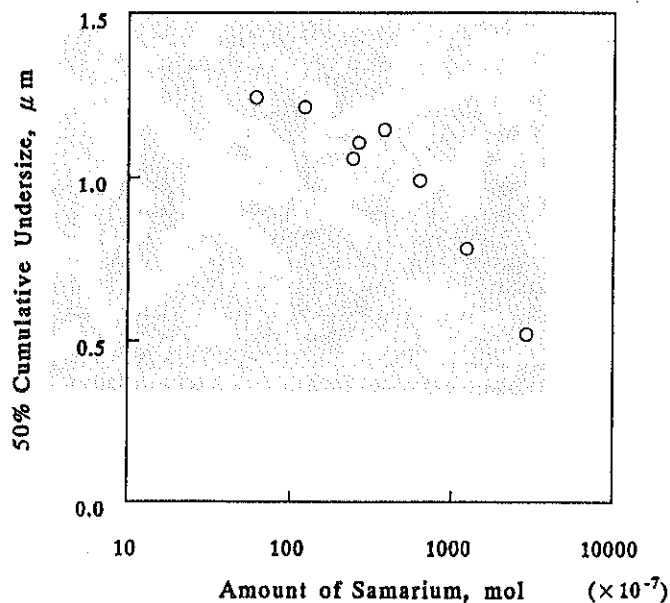


Fig. 5 Relationship between the amount of samarium precipitated as samarium oxalate for an irradiation time 3 min and its cumulative undersize at the weight percent of 50%.

相中 Sm(III) 濃度の増加は粒子形状を板状から針状にさらにはより微細な不規則形状な粒子へと変化させる。逆抽出水中のシュウ酸濃度は粒子形状にほとんど影響しなかった。一方、逆抽出水に塩酸を添加することにより幅広で厚みのある板状粒子を生成することが分かった。これは先にも述べた塩酸添加によるシュウ酸イオン濃度の減少により核発生域が水相/有機相界面近傍以外にバルク相全体に広がることにより、結果的に過飽和度が減少した影響と考えられる。

一方、シュウ酸コバルト ($\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の生成について検討を行った結果、シュウ酸コバルトの生成には逆抽出水の pH が 3~4 で最大の晶析率が得られること、また、機械的攪拌のみによる場合と比べて、超音波を照射することにより微細でしかも結晶性の高いシュウ酸コバルトが生成すること、さらに、結晶性は超音波出力の増加とともに高くなることが確認できた。コバルトについては、現在さらにその形状について検討を加えている所である。

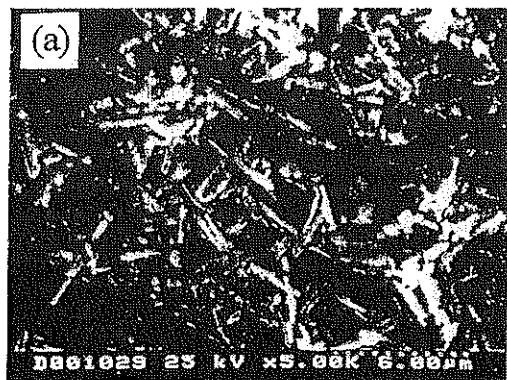


Fig. 6 Samarium oxalate particles obtained by adding hydrochloric acid in the stripping solutions. (a) Without HCl; (b) With 0.15 mol/dm^3 HCl

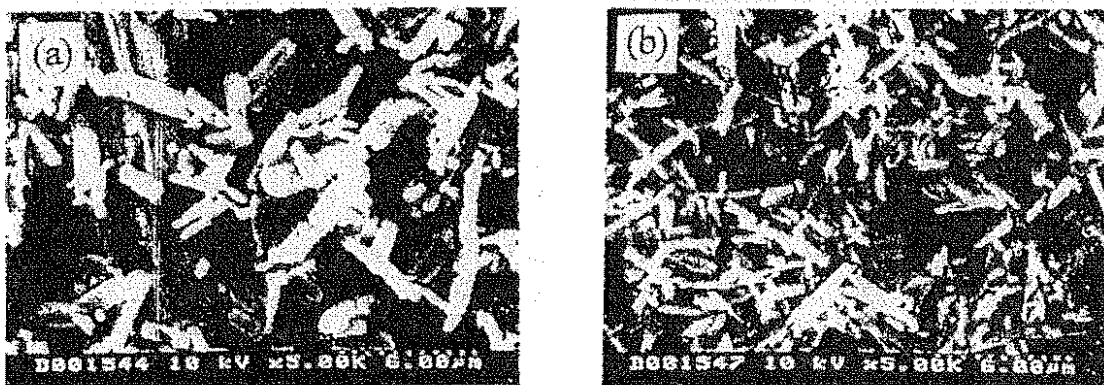


Fig.7 Samarium oxalate particles obtained by changing the ultrasonic power.

(a) 64W; (b) 99W

以上、シュウ酸サマリウム生成を中心として述べてきたが、従来の機械的攪拌法では、粒子径が50%積算ふるい下粒子径(重量基準)で数 μm のものしか得られなかったのが、本実験では例えば超音波出力135W、照射時間3min、 $[\text{D2-EHPA}] : 1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $[\text{Sm}] : 0.0537\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $[\text{シュウ酸}]/[\text{Sm}] : 4$ で $0.5\mu\text{m}$ と微細な粒子が得られた。また、機械的攪拌法では得られなかった形状をもつ粒子を幅広く生成できることが分かった。このように晶析逆抽出に超音波を利用することにより、微細でしかも機械的攪拌法では得られない形態の粒子を製造でき、しかもその形態を制御できる可能性が確かめられた。

今後の研究の見通し

シュウ酸サマリウムの晶析逆抽出での超音波の影響とその形態制御の可能性をある程度示すことができた。今後は、新たに界面活性剤を導入するなどにより、より多様な形態をもつ微粒子の生成とその制御を超音波を利用して検討する予定である。一方、シュウ酸コバルトについては、従来の機械的攪拌による晶析逆抽出実験の報告例がないことから、超音波照射実験に先だてて比較すべきデータを得ることに時間を費やしたため、現在、超音波照射実験の途中であるが、機械的攪拌法と比べて微細かつ結晶性の

高いシュウ酸コバルトが得られることが確認でき、現在その形状と超音波照射の影響を詳細に検討している。今後はさらに多くの反応系に適用し、体系的なものにしていきたい。

発表論文

研究論文：現在投稿準備中

口頭発表：

- 1) 新苗正和、中西英夫、葛谷俊博、中廣吉幸：超音波を利用したサマリウム含有有機相からのシュウ酸サマリウム微粒子の生成、平成8年度資源・素材学会春季大会講演要旨集、p.21 (1996)
- 2) 葛谷俊博、新苗正和：D2EHPAで抽出したSmのシュウ酸による晶析逆抽出への超音波の利用、第15回溶媒抽出討論会講演要旨集、pp.75-76 (1996)
- 3) M.Niinae, H.Nakanishi, T.Kuzuya, Y.Nakahiro and T.Wakamatsu : Utilization of Ultrasound for Precipitation Stripping of Samarium Oxalate from Samarium-loaded Organic Solutions by Oxalic Acid, Proceedings of XX International Mineral Processing Congress (in press), Aachen (1997)

単分散導電性微粒子の製造

The Preparation of Monodisperse Electroconductive Particles

96110

代表研究者 山形大学工学部 教授 長谷川 政 裕 Masahiro Hasegawa

The preparation of monodisperse electroconductive particles was attempted by nitriding composite particles which were the spherical silica particles coated uniformly with titania layer. The composite particles were synthesized by hydrolysis of titanium isopropoxide in the presence of silica seed particles. The appearance of electroconductivity is due to titanium nitride produced by the nitriding reaction between titania and ammonia. The nitriding experiments of composite particles were carried out under various conditions and the effect of nitriding reaction conditions on the electroconductivity of composite particles after nitriding were investigated. As a result, an X-ray diffraction patterns of composite particles after nitriding revealed that titanium nitride was produced at the temperature higher than 700°C. From scanning electron micrographs, it was found that composite particles after nitriding were maintained monodisperse form of seed particles and composite particles. The electroconductivity of composite particles after nitriding was high enough for practical usage.

研究目的

近年の半導体・液晶産業の発展に伴い、種々の電化および工業製品はますます小型化、軽量化が計られており、その中で微粒子が極めて重要な役割を果たしている。特に、最近では微細ピッチのICコンポーネントを効率よく接着するための導電性接着剤が注目され、それに充填する精度良く粒径の揃った単分散性の導電性微粒子の開発が要望されているが、理想的な導電性微粒子は未だに得られていないのが現状である。

ところで、著者らは形状が球形で凝集がなく粒子径の揃った微粒子が容易に得られる金属アルコキシド法に関する研究を行ってきており、これまでにシード粒子成長法との組み合わせによりチタニア被覆シリカ微粒子の合成法および

そのチタニア層の厚さの制御法に関する知見を得ている。ここで得られたチタニア被覆微粒子は、アンモニア雰囲気下で焼成して窒化し、低次酸化チタンおよび窒化チタンを含む被覆層を形成させれば、比較的容易に単分散導電性微粒子を製造することができる。

そこで本研究は、シード粒子成長法で合成したチタニア層厚さの異なるチタニア被覆単分散シリカ微粒子の窒化処理を行い、その窒化機構を解明すると共に、得られた導電性微粒子の種々のキャラクタリゼーションから、単分散導電性微粒子の製造プロセスの設計指針を得ることを目的とするものである。

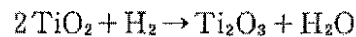
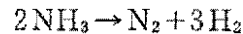
概要

単分散導電性微粒子の製造は、次の三つのス

トップのプロセスからなる。第一のステップは、テトラエトキシシランの加水分解による単分散シリカ微粒子の合成後、シード粒子成長法により、単分散シリカ粒子を目的粒子径まで大粒径化するプロセスである。次いで、そのシリカ微粒子存在下でチタンアルコキシドの加水分解を行い、均一にチタニアをコーティングした単分散複合微粒子の合成プロセスが第二ステップである。さらに、得られた単分散複合微粒子をアンモニアによる窒化処理によって、チタニアを導電性の窒化チタンに転化させるプロセスの三つである。当研究室では、金属アルコキシドの加水分解反応による単分散微粒子の合成に関する研究を行ってきており、これまでに単分散性を維持したシリカ微粒子の大粒径化法およびシリカーチタニア複合微粒子の合成に関する技術はほぼ確立されている^{1,2)}。

本研究では、これまで得られた知見に従い、まずチタニアのコーティング厚さの異なる二種類のシリカーチタニア単分散複合微粒子を合成した。なお、単分散性を維持させ、かつチタニアのコーティングの厚さを増加させる場合には、反応開始後、エタノール-水の混合溶液を一定速度で滴下して行った。その結果、粒径約1 μ mでチタニアコーティング厚さがそれぞれ0.06および0.1 μ mの2種類の単分散複合粒子を合成した。

次いで、これらの複合粒子を石英ガラスチューブを備えた電気炉で、アンモニアガスを流しながら加熱処理を行い、窒化反応を進行させた。この際、アンモニアガスの流量、電気炉の昇温速度および所定の窒化処理温度の保持時間を一定にし、窒化処理温度を500 $^{\circ}$ Cから1000 $^{\circ}$ Cまで変化させて行った。なお、アンモニアによる窒化反応は以下の反応式に従って進行するとされている³⁾。



窒化処理後の複合微粒子は、まず走査型電子顕微鏡によりその形態を観察した。その結果、窒化処理によって若干粒子は収縮し、粒径は10%程度小さく、かつ単分散性の指標である変動係数は窒化処理前に比べてやや大きくなることがわかった。しかし、変動係数の値は4.6%であり、単分散性の目安となる10%より十分に小さく、単分散性は窒化処理後も十分に維持されていると判断した。粉末X線回折のスペクトルパターンからは、チタニアコーティング厚さの違いに拘わらず窒化チタンが700 $^{\circ}$ C以上の処理温度で生成されることが明らかになった。この温度はチタニアファイバーの窒化が生ずると報告された900 $^{\circ}$ C³⁾と比較するとかなり低いことがわかる。また、チタニアコーティング層の厚い複合微粒子では、窒化チタンのピークと共に酸化チタンのアナターゼ型およびルチル型のピークも同時に観察され、アンモニア雰囲気であっても窒化反応と同時に、酸化チタンの結晶化も生じているものと思われる。次に、光電子分光分析(XPS)によって、窒化処理後の複合微粒子の表面から深さ方向に元素分析を行った。その結果、窒化処理温度を高くするほど、窒素原子の濃度が増加しており、表面近傍だけでなくチタニアコーティング層の比較的内部まで窒化反応が進行していることが示唆された。XPSによって得られた情報から、チタニア層内の窒化物をすべて窒化チタンと仮定して、窒化チタンの転化率を計算すると、転化率は窒化処理温度の増加と共に大きくなり、1000 $^{\circ}$ Cではおよそ70%以上になることがわかった。

次に、窒化処理後の複合微粒子の電気伝導率を測定した。電気伝導率は処理温度の増加と共に

窒化チタンを被覆した単分散導電性微粒子の製造

に増加するが、700°C以上で急激に大きくなり、窒化チタンが生成し始める温度に一致することがわかる。また、チタニア層の厚い方が電気伝導率は若干高い値を示すようである。なお、処理温度1000°Cの場合に得られた複合微粒子の電気伝導率はおよそ $1.4 \times 10^3 \text{ S/m}$ であり、窒化チタンのバルクの値である $4.6 \times 10^6 \text{ S/m}$ と比較するとかなり低い値である。これは、測定方法にも多少の問題はあるが、ITO電極の電気伝導率が $10^1 \sim 10^2 \text{ S/m}$ 程度であることを考慮すれば、これらの複合微粒子の電気伝導率でも実用上十分であると思われる。

今後の研究の見通し

シード粒子成長法を利用した金属アルコキシドの加水分解反応で合成された単分散複合微粒子を窒化処理することで、単分散導電性微粒子の調整を試みた。その結果、チタニアコーティング微粒子をアンモニア雰囲気下、700°C以上で熱処理すれば、チタニアは窒化チタンへと転化し、しかもその際に窒化チタン層には割れや剝離は認められず、単分散性は十分に維持されることがわかった。また、窒化処理後の複合微粒子の電気伝導率も十分な値を示すことが明らかとなり、本法によって十分に単分散導電性微粒子の製造が可能であることを立証できた。

しかし、単分散導電性微粒子として、より実用性の高いものとするためには、今後の検討課題もいくつか残されている。すなわち、単分散複合微粒子の合成時のチタニア層の厚さと電気伝導率の関係や窒化反応機構の解明などである。

今後、これらの課題が明らかにされれば、より効率的な単分散導電性微粒子の製造プロセスの開発が可能となり、良質の導電性接着剤が誕生し、電化および工業製品等の生産性は飛躍的に向上するものと思われる。

本研究における単分散機能性微粒子の合成の手法では、利用可能な金属アルコキシドは極めて多い。したがって、種々の用途に合致した単分散複合微粒子の合成はもちろん、還元や窒化などの熱処理を施すことによって、得られる機能性もまた一段と拡大し、新素材の製造法としての展開も期待される。

参考文献

- 1) 長谷川政裕、木俣光正、石橋昭一郎、神田良照：化学工学論文集、21, 879-885 (1995)
- 2) 木俣光正、小泉満宏、長谷川政裕：化学工学論文集、22, 1366-1372 (1996)
- 3) K.Kamiya, T.Yoko and M.Bessho : J.Mater. Sci., 22, 937 (1987)

発表論文

- 1) 木俣光正、柏谷 仁、柳沢秀樹、笈川直樹、長谷川政裕：“チタニアコーティングシリカ粒子の還元・窒化処理による単分散導電性粒子の調整”、化学工学会第62年会研究発表講演要旨集、No.3, p.106 (1997.3, 東京)
- 2) 柏谷 仁、笈川直樹、中川大樹、木俣光正、長谷川政裕：“単分散導電性微粒子の調製”、粉体工学会秋期研究発表会講演論文集、p.206-209 (1997. 11, 東京)
- 3) 木俣光正、柏谷 仁、長谷川政裕：“単分散導電性粒子の調整”、化学工学論文集 (投稿中)

プラスチック粒子に対する連続式静電分離装置の開発

Continuous Triboelectric Separator for Plastics Mixture

96112

代表研究者 静岡大学工学部物質工学科 助教授 竹下 武成 Takenari Takeshita

An apparatus for separating a specified plastic from other kinds was devised, which consisted of a triboelectric section and a separating section with the both polarities. The triboelectric series of various kinds of plastics were examined with the condition of temperature 20°C, humidity 40%. By using this triboelectric series, various plastic sheets were frictionally electrified in the fluidized bed and then were blown off into the electrode unit, in which they were separated according to their own polarity.

In this experiment, the conditions of electric field strength 0.66kV/cm, triboelectric time 30sec, plastic sheet size 10×10mm and charge of plastic sheet 0.9cm²/cm³ (60number) were required for the high recovery of plastics.

Investigations for the continuous apparatus are now under review in this laboratory.

研究目的

今、資源のリサイクルはごみ問題、また資源の節約の観点から、その必要性が求められている。特にプラスチック類の廃棄物を処理するのは厄介な問題が多くあり、早急に解決が望まれている。静岡県では紙産業が盛んで膨大な紙類が廃棄物として排出されているが、その廃棄物は、主としてプラスチックがコーティングされている紙で、焼却処分すると発熱量が大きく燃焼炉を傷める上に、ポリ塩化ビニル等の塩素を含むプラスチックの場合は有害なガスを発生し、環境に悪影響を与える。これらの廃棄物をリサイクルするには廃棄物中に含まれている紙とシート状のプラスチック類を分離し、さらにそのプラスチックを種類別に分離する必要がある。

プラスチックの分離には比重分離、溶剤溶解分離、溶融分離、摩擦帯電などを利用した静電分離などがある。プラスチックの静電分離は

Kail & Salz社(ドイツ)がESTAプロセスにより混合廃プラスチックの分離に成功して以来、乾式であることと同一比重のものでも分離できることから注目されている。また国内でも電線総合技術センターが電線被覆材であるポリエチレンとポリ塩化ビニルの分離テストを行い、高い分離効果を得ている。しかし、これらの静電分離は球状、ホース状などに対するもので、シート状のものに対する分離技術はシート状プラスチックの重力落下が難しいため、まだ報告されていない。

ここで本研究に用いた摩擦帯電による静電分離の原理について説明する。二つの物質を摩擦帯電させると一方の物質が正に、もう一方が負に帯電する。これを異なった物質で繰り返していくと負帯電から正帯電まで物質相互の順列が決まる。これを帯電列と言い、古くから知られているが測定する雰囲気条件で順列が入れ替わる。プラスチックの比重等の物性はかなり類似

しているが、プラスチック同士を摩擦すると必ず一方が正に、他方が負に帯電する。摩擦帯電させるには流動層によって異なった粒子同士を摩擦帯電させる方法、固定壁と物質を摩擦して帯電させる方法などが考えられる。本研究で分離回収する物質はシート状プラスチック細片でそれらだけで流動化は困難で、また固定壁との摩擦も行い難い。そこで本研究では、流動媒体として帯電列が二種類のシート状プラスチック細片の中間に位置するプラスチック粒子を用い、複数種類の混合プラスチックを流動化し、摩擦帯電させる。正または負に帯電したシート状プラスチック細片のみを流動層上部にある電極部に飛散させ、それぞれ対応する電極に引き寄せて分離回収する。

そこで本研究では上記の原理を用いた回分式の装置を製作し、異種のプラスチック細片を成分別に分離する基礎実験を行い、この結果のデータに基づき連続式装置を開発し、実機に対する基礎データを提供することを目的としている。

概要

本研究では異種のプラスチック細片を流動層で摩擦帯電させ、帯電状態を保ったまま電極部に飛散して分離捕集する回分式の実験装置を製作し、回収率に対する電界強さ、帯電時間、充填量、シート状プラスチック細片の大きさの影響について基礎実験を行い、操作の最適条件を検討した。また連続式装置の帯電時間として必要な流動層内におけるプラスチック細片の滞留時間を測定した。

1. 回分式静電分離装置

回分式静電分離実験装置の概略を Fig. 1 に示す。装置は塩化ビニル製流動塔内で摩擦帯電を行う流動層部と平行電極板でシート状プラスチック細片の分離を行う電極部に分けられる。なお流動塔上部で塔壁にプラスチック細片の付着

がみられたので塔頂付近に空気を吹き込み、附着を防いだ。

帯電防止剤を塗布して乾燥させた流動塔に直流式除電器を用いて除電した被分離シート状プラスチック細片と流動媒体を充填し、十分な混合状態を得る気流速度をプラスチック細片が飛散しない範囲内で一定時間流動化させて摩擦帯電を行う。その後、被分離シート状プラスチック細片の飛散気流速度以上に流速を上げて平行電極板間に飛散させ、分離捕集する。充填した一成分のプラスチックに対する分離回収された同じプラスチックの割合を回収率として計算した。なお温度20°C、相対湿度40%の条件で実験を行った。

被分離シート状プラスチック細片として市販シートのポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)を使用し、また流動媒体粒子はバージンプラスチック(PVC、PE、ポリスチレン)を粉砕したものを使用した。この方法で分離を行うにはプラスチック類の帯電列とシート状プラスチック細片の飛散空気速度を知る必要があるので、予め、これらの実験を行った。

予備実験から得られた目安としてシート状細片の充填量 $0.45\sim 0.50\text{cm}^2/\text{cm}^3$ 、帯電時間60秒、

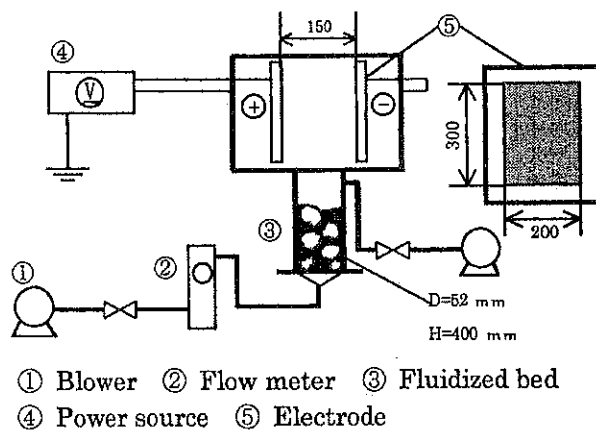


Fig. 1 Electrostatic separation apparatus

電界強さ6.7kV/cmの条件を用いて回収率に対するシート状細片の大きさの影響を検討した。Fig. 2 に一例としてPVCとPETの分離結果を示したが、80~120mm²に回収率の最も良い大きさがあり、100mm²(10×10mm)を最適値とした。これよりも大きすぎると流動媒体中に沈降せず、小さすぎるとシート状細片が集まり、流動媒体との摩擦が妨げられるため回収率は減少する。

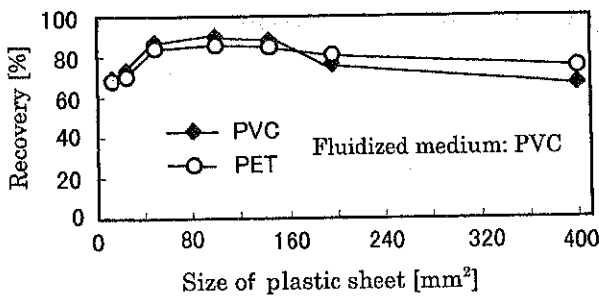


Fig. 2 Relationship between recovery and size of plastic sheet

シート状細片の充填量0.45~0.50cm²/cm³、電界強さ6.7kV/cm、シート状細片の大きさ10×10mmとして回収率に対する帯電時間の影響を調べた。その一例としてPVCとPETの分離結果をFig. 3 に示した。30秒以上の帯電時間が必要であるがあまり長いと飽和帯電量に達し、時には空気の絶縁破壊を引き起こし局所的な放電を生じるので30~60秒が妥当であるとした。

電界強さ6.7kV/cm、シート状細片の大きさ

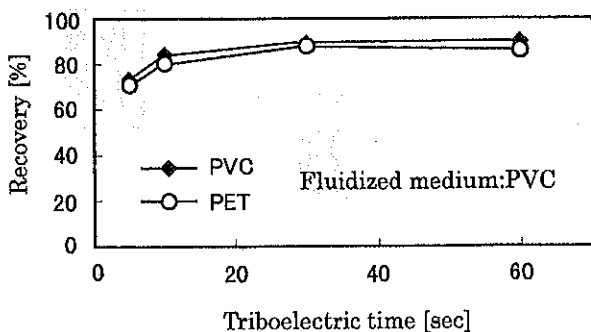


Fig. 3 Relationship between recovery and triboelectric time

10×10mm、帯電時間30秒として回収率に対する充填量の影響についてFig. 4 に一例を示した。PVCとPETの分離であるが、充填量が0.9cm²/cm³(60枚)以上になると回収率が低下している。これは充填量を増加していくと流動化しにくくなり、シート状細片同士の摩擦も起こるためと思われる。

シート状細片の大きさ10×10mm、帯電時間30秒、充填量0.9cm²/cm³(60枚)として平行板電極の電圧を5~20kV(電界強さ0.33~1.33kV/cm)に変化させて回収率に対する影響を調べた。Fig. 5 にPVCとPETの分離実験結果を示す。電界強さが大きくなるほど回収率は高くなるが、10kV以上ではほとんど同じ回収率である。

以上の実験結果より、本回分式静電装置の最適操作条件はシート状細片の大きさ10×10mm

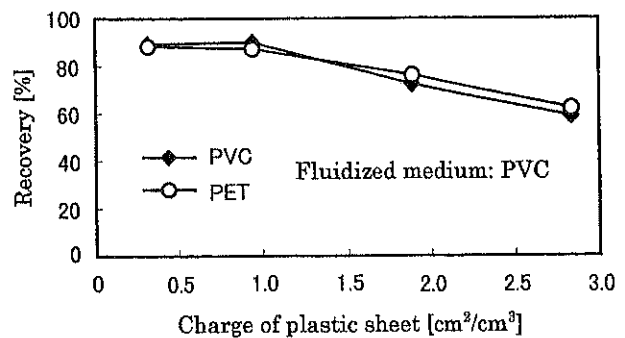


Fig. 4 Relationship between recovery and charge of plastic sheet

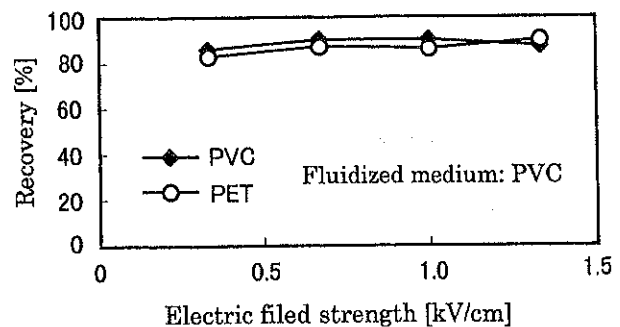


Fig. 5 Relationship between recovery and electric field strength

帯電時間30秒、シート状細片の充填量 $0.9\text{cm}^2/\text{cm}^3$ (60枚)、電界強さ $0.66\text{kV}/\text{cm}$ と考えられるので、この条件で被分離プラスチックの他の組み合わせについて分離実験を行った結果例をFig. 6に示す。いずれも高い回収率が得られており、上記で得られた条件が最適値と思われる。

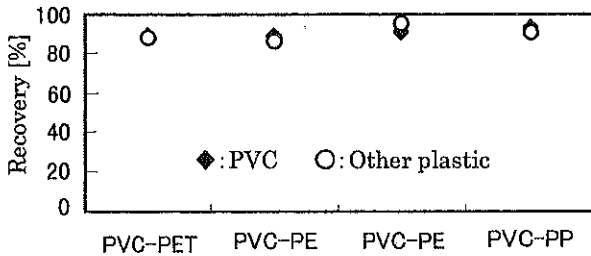


Fig. 6 Separation between PVC and other plastic

2. 連続式流動層における粒子滞留時間

Fig. 7に連続式流動層装置の概略図を示す。流動媒体とトレーサー粒子はホッパーより流動層(96cm^3)へ流入し、設定した気流の空塔速度で流動化されて溢流する。トレーサー粒子が流動層に入って出るまでの時間を滞留時間とし、気流速度を変えて実験を行った。本実験では流動媒体としてPS球形粒子(平均粒子径 1.2mm 、 $u_{mf}=0.31\text{m}/\text{s}$)を用い、球形粒子とシート状PE細片($3\times 3\text{mm}$)をトレーサー粒子として用いた。

気流速度を変化させた時の球形粒子とシート状細片の滞留時間の平均値をFig. 8に示す。また流動層内の流れをプラグフローと考えると理論的な滞留時間は流動層内粒子量を粒子供給速度で割ったものになり、この計算値も図示した。球形粒子の滞留時間は計算値とほぼ一致したが、シート状細片は非常に短い時間となった。気流速度が小さいときにはシート状細片が流動媒体中へ沈降せずにそのまま層表面を移動して溢流し、また大きくなると沈降するが出入り口の距離が短いために短い滞留時間となった。シート状細片を流動媒体と摩擦帯電させるにはシ

ート状粒子が流動媒体の中に沈降する必要があり、それには気流速度を $1.6u_{mf}$ 以上にすればよいことがわかった。

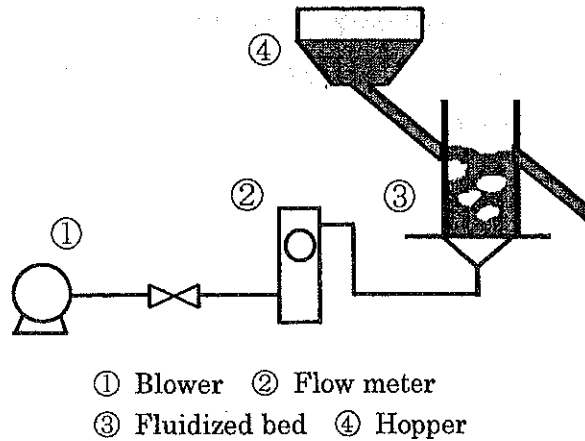


Fig. 7 Continuous fluidized bed

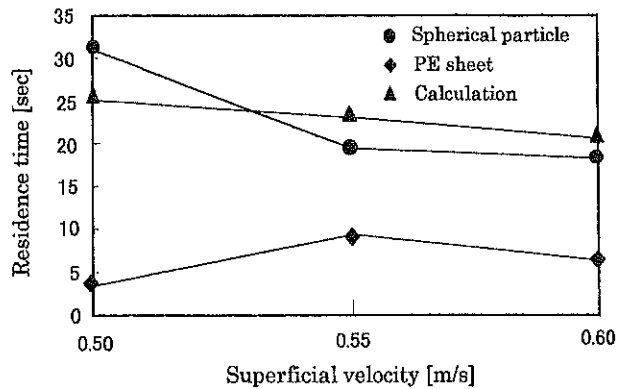


Fig. 8 Relationship between residence time and superficial velocity

今後の研究の見通し

回分式静電分離装置において温度 20°C 、湿度40%の雰囲気中で操作の最適条件を実験的に検討した結果、シート状細片の大きさ $10\times 10\text{mm}$ 、帯電時間30秒、シート状細片の充填量 $0.9\text{cm}^2/\text{cm}^3$ (60枚)、電界強さ $0.66\text{kV}/\text{cm}$ であることがわかった。しかし、これらの条件でも回収率90%前後であり、回収率100%に近づけるにはプラスチック細片が電極に接触することにより逆電荷になり反対方向に飛散することや流動層内

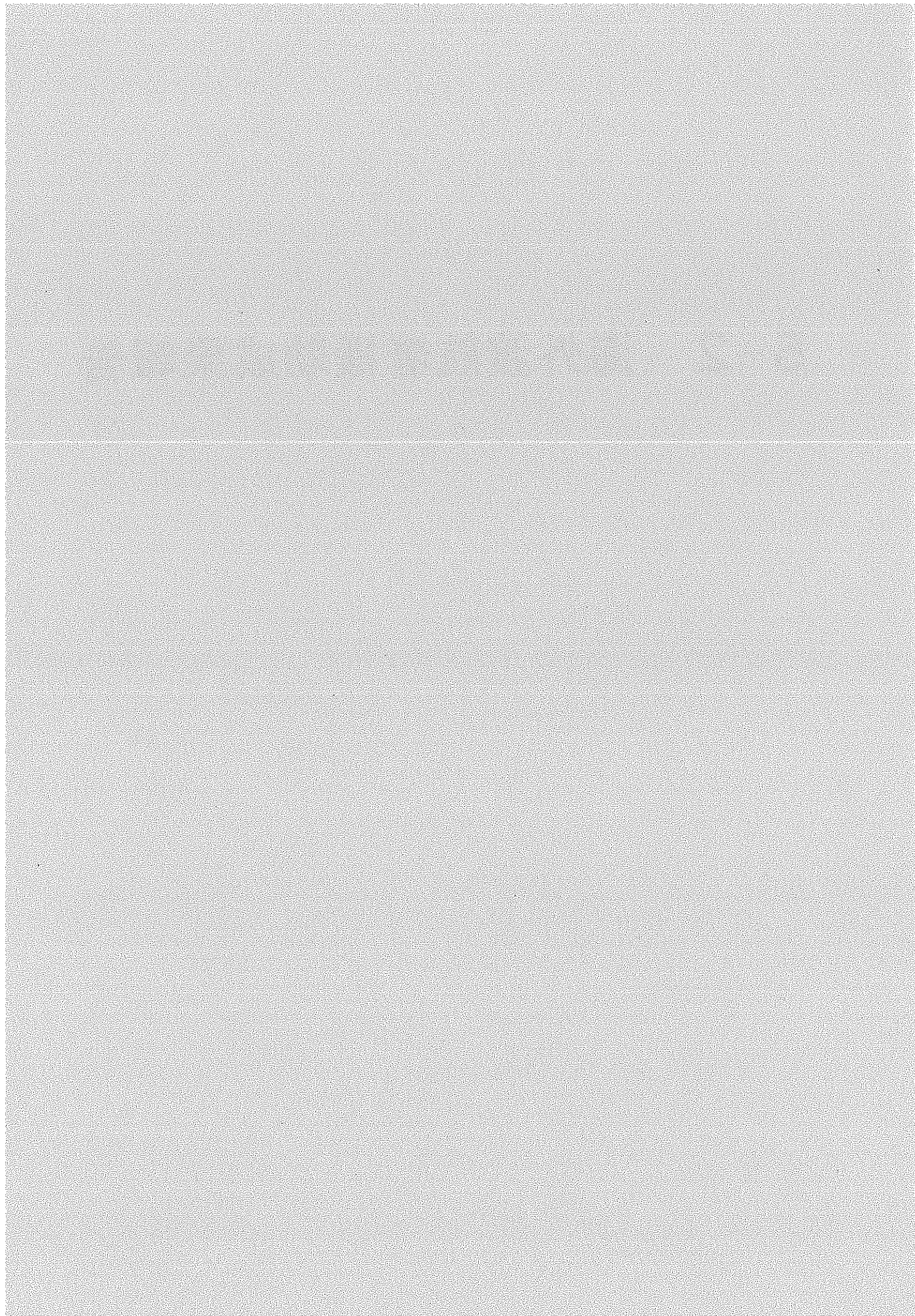
の壁に付着すること等の防止対策を検討しなければならない。

連続式静電分離装置に関しては回分式装置の知見と連続式では最も大切な流動層内におけるプラスチック細片の滞留時間(帯電時間)のデータからエネルギー及び分離効率のよい設計基準を得たいと考えている。

発表論文

- 1) 原田敏宏、平岩泰孝、武市誠治、竹下武成、渥美邦夫;「シート状プラスチック粒子の静電分離」、第28回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集、p.139 (1997)
- 2) 竹下武成、渥美邦夫、岩崎由浩、原田敏宏;「シート状プラスチック片の静電分離」、粉体工学会誌、Vol.35, No.2 (1998) に掲載決定

5-2 海外渡航者援助成果報告



リポソームの凍結乾燥における
膜流動性とグルコース鎖長の効果

Effect of membrane Fluidity and the glucoside chain
length on lyophilization of liposome

94405

発表学会名 第22回 CRS国際シンポジウム
開催場所 アメリカ・シアトル
発表年月日 1995年8月1日
発表者 京都大学薬学部 宮 嶋 孝一郎

発表の概要

グルコースとそのオリゴマーを用いて Egg PC(卵黄レシチン)と DPPCを膜物質とするリポソームの凍結乾燥機構、凍結乾燥物の物性について講演した。又 UC、デービスのクロウ教授と、糖の保護機構について討論し、有益であった。

キレート熱分解を利用した水酸アパタイト粉末の合成

Hydrothermal Synthesis of $\text{CaTiO}_3/\text{HAp}$ Films on Ti Plates

96402

発表学会名 第5回水熱反応国際会議
開催場所 アメリカ・テネシー州ガトリンバーグ
発表年月日 1997年7月21日 (会期 7月20~24日)
発表者 東北大学反応化学研究所 助手 内田 聡

発表の概要

比較的単分散粒子が得られやすい水熱合成という手法を用いて金属チタン板上に水酸アパタイト (HAp) 粉末を膜状にコーティングした。これにより従来の乾式法では得られない組成がチタンからHAPへと連続的に変化する傾斜材料の合成が可能となった。

学会は200人程度の規模で行われ、なおかつ20ヶ国を越える国からの参加があり、水熱反応に関わる第一線の研究者らが集まった。会場では発表での質疑応答はもちろんのこと、お互いが直接顔を合わせることによって活発な意見交換がなされた。

調湿材料に関する研究 (1)

アモルファスシリカより調製されたシリケートメソ構造材料の性質

Study on humidity self-control materials (1) : properties of silicate mesostructured materials derived from amorphous fumed silica

96403

 96403
 96403

発表学会名 The 11th International Clay Conference
 開催場所 Canada, Ottawa, Carleton University
 発表年月日 1997年6月20日 (1997年6月15日~6月21日)
 発表者 名古屋工業技術研究所 セラミックス応用部 通商産業技官
 大橋文彦

96403

96403

発表の概要

テンプレートとして炭素鎖長の異なる第4級アンモニウム塩、マトリックスとしてアモルファスシリカをアルカリ性溶液中で水熱処理した後、テンプレートを焼成除去することにより細孔径の異なるメソポーラスシリカの合成を試みた。得られた試料は六方晶系構造を有することがX線回折、透過型電子顕微鏡観察の結果より明らかとなった。またB.E.T.法による比表面積は965~1344m²/g、全細孔容積は0.54~1.10 ml/g、また平均細孔直径は2.1~3.2nm程度の数値を示した。これらの試料を調湿材料として評価するため25°Cの条件下で水蒸気吸脱着測定を行った。その結果平均細孔直径の増加に伴い、吸着水量増加開始蒸気圧が高蒸気圧側へ移動した。これらの試料の最大吸着水量は50~90wt%であり、高い吸湿性能を有することが明らかとなった。これらの結果は比表面積や全細孔容積の結果と良く一致していた。また相対蒸気圧の低下と共に吸着した水分を放出する挙動も確認され、優れた湿度調節機能を有することを明らかとした。

発表学会の概要

International Clay Conferenceは4年毎に開催される粘土鉱物ならびに類縁無機化合物に関する研究発表を行う国際会議である。今回第11回の会議はオタワ市カールトン大学内で6月15日から21日の会期で開催された。発表内容は地質学的観点からみた粘土鉱物の評価法、工業材料としての粘土鉱物の精製法や人工合成法、構造解析、高度利用ならびに評価方法と多岐に渡り、40分の特別講演、質疑応答を含めた20分の一般講演、ならびに2時間のポスターセッションで構成されていた。

本国際会議にてメソポア材料に関する研究成果を発表したところ、当該内容に関心のある研究者と生成機構についてディスカッションを行うことが出来、新たな知見が得られた。

新規な調製法による多孔質粉体の高機能化

Improvement of Functions of Porous Powder by New Preparation Methods

96404

発表学会名	第11回国際粘土会議(カナダ・オンタリオ州・オタワ市)
開催場所	第5回ヨーロッパセラミックス学会年会(フランス・ベルサイユ市)
発表年月日	1997年6月19日(6月15日~21日)
	1997年6月23日(6月22日~27日)
発表者	東京工業大学 教授 岡田 清

発表の概要

1997年6月15~21日にカナダオタワ市で開催された第11回国際粘土会議において“Sorption Properties of Mesoporous γ -Alumina Prepared by Selective Leaching of Calcined Kaolin Minerals”と題する口頭発表、および、1997年6月22~27日にフランスベルサイユ市で開催された第5回ヨーロッパセラミックス学会年会において“Thermal Resistance of Porous Alumina Ceramics Prepared from the Spray Pyrolyzed Powders”と題するポスター発表を行った。前者の発表では、触媒、担体、吸着剤として広く用いられている γ -アルミナを新しい合成法である選択溶解法で調製した試料に対して様々な吸着質の特性を調べた結果に関し、また後者の発表では、噴霧熱分解法で作製したアルミナ粉体の調製条件と得られた多孔質粉体の耐熱性について検討した結果について報告した。

発表学会の概要

第11回国際粘土会議

本国際会議は従来4年に一度ずつ開かれていた粘土関連でただ一つの国際的な集まりで、今回から3年毎の開催となった。今回の参加者は41ヵ国約500名で内日本からの参加者は65名を数え、米国に次いで2番目に多い参加者であっ

た。会議では、粘土に関する鉱物学、地質学、コロイド科学の基礎的な分野とその応用的な分野として工業、農業、環境、廃棄物、健康などに関する多彩な観点からの口頭発表295件、ポスター発表179件、特別講演6件の合計474件の発表があった。筆者は“Clays in Industry”のセッションで19日午後に発表を行った。このセッションでは合計55件の発表があり、活発な質疑応答があった。また、自身の発表や他の発表に対する質疑応答及び各国からの参加者との研究交流は大変有意義で、今後の研究に対する様々なヒントが得られた。

第5回ヨーロッパセラミックス学会年会

本年会はヨーロッパ地域の各国セラミックス学会の連合大会で2年に一度ずつ開かれており、セラミックスの分野では米国で毎年開かれている米国セラミックス学会の年会と並んで国際的な会議である。今回はヨーロッパ各国を中心に、それ以外からも日本、韓国、台湾、インド、米国、カナダ、メキシコ、ブラジル、オーストラリア、ニュージーランドなど世界各国から多数の参加があった。会議では、9つの特別セッションと一般セッションとに分かれ、一般セッションは粉体・プロセッシング、高温・構造材料、電磁気材料を中心としたセッションに分けられていた。全体で約750件の多くの発表をこなすため、ポスター発表が中心であった。筆者の発

第10号 海外からの参加者による発表の機会を確保する

表は粉体・プロセッシングのセッションに組み込まれていたため、学会初日に発表があり、関連の深い分野であるセラミック分離膜材料の発表とはセッションが違っていた。このため、かえってそのセッションの発表者たちとの質疑応答の時間が十分にとれることになり、研究交流の面で大いに実りがあがった。また、筆者が英

国留学中に同じ大学に居た各国からの留学生とも久しぶりの旧交とディスカッションを楽しむことができた点でも得るところが大きかった。

今回の2つの学会への参加に対して多大なる援助を頂きましたホソカワ粉体工学振興財団に感謝申し上げます。

山本 浩一

山本 浩一

山本 浩一

山本 浩一

山本 浩一

山本 浩一

山本 浩一

プラズマ溶射による高機能傾斜ジルコニア皮膜の開発

Development of High Functionally Graded Zirconia Coating
Produced by Gas Tunnel Type Plasma Spraying

96405

研究機関名	カリフォルニア大学、ロサンゼルス校
国名(場所)	米国 (ロサンゼルス)
渡航期間	平成9年3月23日～4月6日
研究者	大阪大学 助教授 小林 明

研究の概要

本研究では、UCLAに設置したガストンネル型プラズマ溶射装置を用いて断熱性、耐腐食性にすぐれた高機能傾斜ジルコニア皮膜(コーティング)の開発に関する共同研究をゴニーム教授と行った。

具体的には、ガストンネル型プラズマ溶射により、さまざまな溶射条件においてジルコニア皮膜を作製した。このとき、特にジルコニア溶射粉末の種類、形状、サイズなどがジルコニア皮膜の傾斜特性に及ぼす影響を調べた。また、得られたジルコニア皮膜の緻密性については、光学顕微鏡による組織観察などにより検討した。

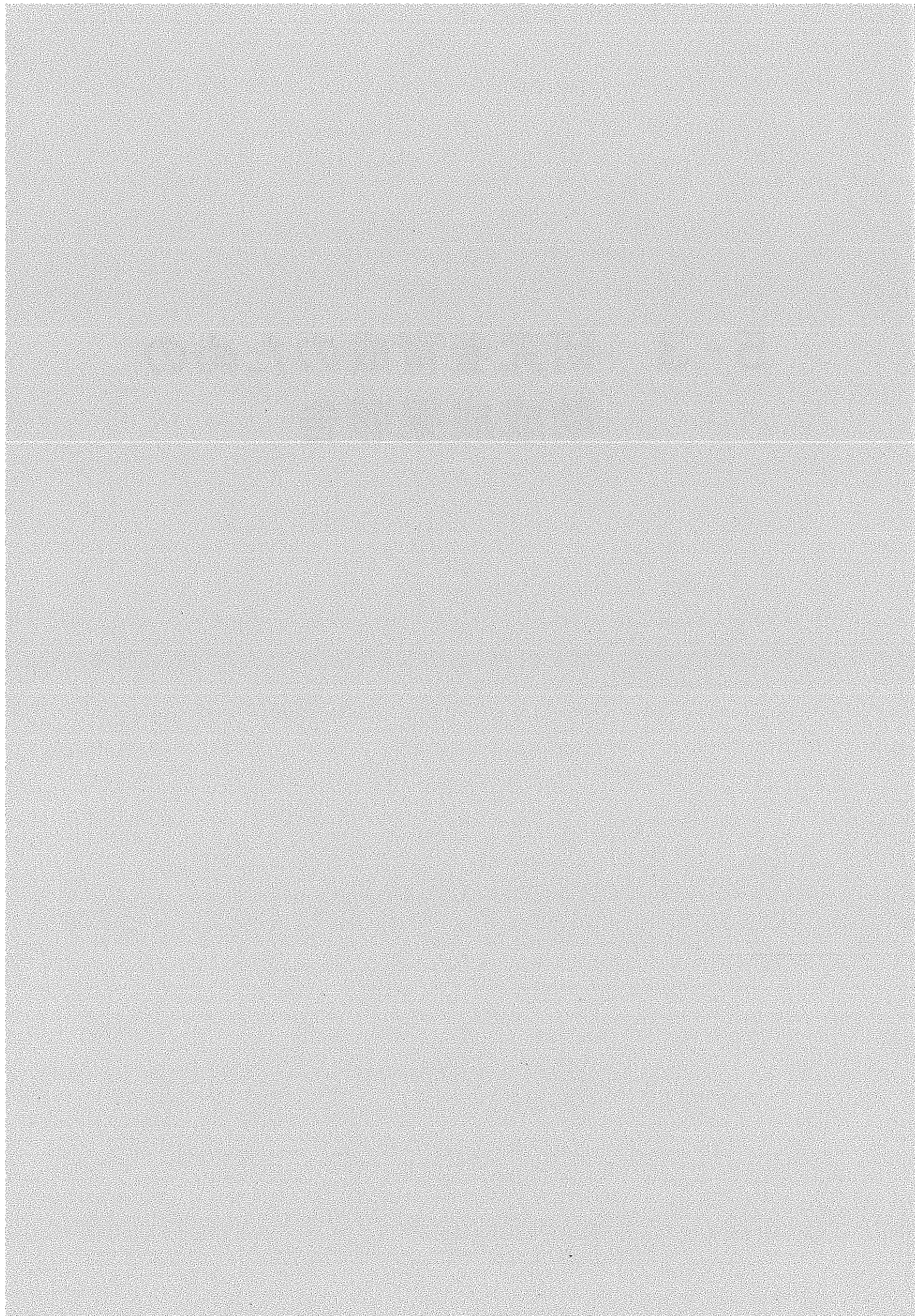
以上の結果をもとに、適切な溶射条件、ジルコニア溶射粉末の種類などを求め、ジルコニアコーティングの傾斜機能性の向上について討議するとともに、新しいタイプの高機能傾斜ジルコニアコーティング作製のための今後の共同研究の進め方について協議した。

受け入れ機関の概要

受け入れ機関のカリフォルニア大学、ロサンゼルス校(UCLA)は、芸術・医学・工学などにおいて優れた大学で、またスポーツの盛んな大学として日本においても著名である。プラズマ関係の研究では、プラズマ物理の理論的研究が主体であるが、大型の核融合装置を保有し実験研究も同時に行っている。しかし、最近のプラズマ応用に関する研究については、著者が文部省在外研究員として滞在した1995年度におけるプラズマ溶射に関する共同研究により開始されたばかりである。

現在、UCLAにおいて稼働しているプラズマ応用装置は、著者が開発したガストンネル型プラズマ溶射装置のみであり、それを用いて熱遮蔽ジルコニア皮膜の作製の共同実験を進めているが、今後UCLAにおいてプラズマ応用に関する研究の一段の拡充・進展が期待される場所である。

5-3 研究者育成のための 助成成果報告



物理的増感作用を利用した 癌治療のための機能性微粒子の開発

95501

申請者 徳満宏之
神戸学院大学薬学部
研究の直接の指導者 福森義信教授

研究成果の概要

【緒言】

Neutron capture therapy (NCT) や photodynamic therapy (PDT) などの物理的増感作用を利用した癌治療法は、一般的な化学療法と異なり、生体に不活性な化合物を投与して、生体外より熱中性子または長波長の光を腫瘍組織部へ照射することで、その部位でのみ化合物を活性化(NCT: 増感元素との核反応による放射線の放射、PDT: 増感化合物の光吸収による二次的な活性酸素の発生)して腫瘍を殺傷させる方法である。化学療法に比べ副作用回避の面で有利で、また抗ガン剤では治療効果が低いといわれている固形癌に対しても治療上の利点を有している。一般的にNCT用の化合物(増感元素)にはボロン(B、 α 線を放射)が用いられているが、ガドリニウム(Gd)を用いたNCTは中性子捕捉断面積がBの66倍であることや、核反応の結果飛程の長い γ 線を放射し広範囲の腫瘍細胞殺傷の可能性をもつことから期待されている。今回、生体適合性が高く生体分解性を持つ高分子物質キトサンと既にMRI(Magnetic Resonance Imaging)用造影剤として汎用され高い生体安全性をもつガドペンテト酸(Gd-DTPA)を用いて、Gd-NCTのための、生体に無害で大量投与が可能な、高Gd含量の非架橋型キトサンマイクロパーティクル(Gd-CMP)の調製を試みた。キトサンはグルタルアルデヒド(GA、架橋剤)を用いてマイクロスフェアを調製している例が多いが、GAは生体に有害であり、また架橋によりキトサンのアミノ基を封鎖してしまうことでGd-DTPAなどの酸性薬物の封入量を大きく制限してしまう可能性が高い。よって今回、架橋剤を用いない調製法の検討により新規に開発したエマルジョン液滴融合法と、調製したGd-CMPの基礎的な評価を行った結果について報告する。

【実験】

今回開発したエマルジョン液滴融合法は、高速ホモジナイザーによって、キトサン(2.5w/w%)・Gd-DTPA(10w/w%)水溶液1mlと5%アラセルC・クロロホルム溶液(ポリビニルアルコール(PVA)飽和)からなるW/O型エマルジョンAおよびキトサンの凝固剤として用いる3N水酸化ナトリウム1.5mlと5%アラセルC・クロロホルム溶液(PVA飽和)からなるW/O型エマルジョンBをそれぞれ調製し、エマルジョンAとBを合わせて激しく攪拌することでキトサン・Gd-DTPA水溶液の液滴と水酸化ナトリウムの液滴を衝突、融合させてキトサンの固化を行う方法である。固化により生成

新規架橋型キトサンゲルマイクロスフェアの調製

する Gd-CMP はクロロホルム除去後、遠心分離操作によって洗浄・分取を行った。本法により調製した Gd-CMP は平均粒子径 $4\mu\text{m}$ 、Gd-DTPA 含量 12% (脱アセチル化度 100% のキトサン使用時) であった。また、等張リン酸緩衝液 (PBS) を用いた Gd-CMP からの Gd の溶出試験の結果、開始直後約 1% の溶出が認められたものの、以降、5 日間まで経時的な溶出は全く認められなかった。(架橋剤を用いて調製したキトサンスフェアは Gd 含量が低く、経時的な溶出を示した。) また、使用するキトサンの脱アセチル化度のおよぼす影響について検討した結果、脱アセチル化度を低くすると粒子径は増大し、Gd 含量もわずかに増大する傾向を示した。

【まとめ】

Gd-CMP はそのサイズに対し、異例なほど高い Gd 含量を示し、その上、高水溶性の Gd-DTPA を全く溶出しないという特性を持つことが確認された。これは、キトサンと Gd-DTPA の強い相互作用を示唆するもので、新規に開発したエマルジョン液滴融合法で特異に引き起こすことができた現象であり、製剤的に大きな機能となる。現在、ほとんど Gd-NCT の研究には市販の MRI 造影剤が用いられているが、MRI 造影剤は、その目的から水溶性が高く、血管外への漏出が低く、細胞内への移行性が著しく低いために、Gd-NCT 用デバイスとしては不適な面が多い。それに対して、微粒子性キャリアーである Gd-CMP は、エンドサイトーシスによる細胞内取り込みが期待できることや増感元素の非溶出性を確保することで、長時間にわたり局所的高濃度の状態を維持することができ、熱中性子照射において大きな利点となると考えられる。

学会発表

○日本薬学会第116年会 (1996. 3. 27-29, 金沢)

“新規エマルジョン液滴融合法による非架橋型キトサンゲルマイクロスフェアの調製”

○日本薬学会第117年会 (1997. 3. 26-28, 東京)

“エマルジョン液滴融合法による癌中性子捕捉療法用ガドリニウム含有非架橋型キトサンマイクロパーティクルの調製”

逆相ミセルを用いた半導体微粒子の調製と光触媒反応

95503

申請者 塩尻 進
 大阪大学大学院基礎工学研究科
 研究の直接の指導者 駒沢 勲 教授

研究成果の概要

逆相ミセル(逆ミセル)を用いた超微粒子の調製法は、ナノスケールの単分散超微粒子が簡便に得られるため、触媒や半導体光触媒などの機能性微粒子材料の調製に有用であると期待される。しかし逆相ミセルを破壊すると得られた超微粒子が凝集する傾向が高く、粒子の回収が困難である。この問題に対して、粒子を回収せず系に安定に保持したまま利用する、あるいは粒子の表面を修飾して凝集を防止しつつ回収する、という2つの観点から検討を行った。

まずAOT/シクロヘキサン系逆相ミセル溶液中で調製したTiO₂超微粒子を、そのまま光触媒として用い、有機相のシクロヘキサンを光酸化することを検討した。空気雰囲気においてはシクロヘキサンが酸化され、シクロヘキサノンおよびシクロヘキサノールが生成した。酸素消費後には水素がミセル内水相の水の光還元により生成した。また酸素消費後には、TiO₂粒子の前駆体として調製時に添加されるチタネートラプトキシド(TTB)の溶媒として加えられた1-ブタノール、TTBの1-ブトキシル基、またはTTBの加水分解により生じる1-ブタノールの、酸化および脱カルボニルが起こる副反応によって、一酸化炭素が生成した。TTBに対する水のモル比 $W_1 (= [H_2O]/[TTB])$ の値が、光触媒反応の挙動に大きく影響した。空気雰囲気では18時間の光照射を行った場合には、酸素消費速度は W_1 の減少に伴って単調に増加したが、シクロヘキサノンおよびシクロヘキサノールの生成量は、 $W_1 < 10$ ではむしろ減少した。これは、 W_1 がごく小さい領域ではTTB分子の加水分解が十分に進行せず、残留した1-ブトキシル基が反応する副反応が起こりやすくなるためと考えられる。(“Preparation and Photocatalytic Reactions of Titanium Dioxide Ultrafine Particles in Reverse Micellar Systems,” S. Shiojiri, T. Hirai and I. Komasaawa: *J. Chem. Eng. Japan*, 30, (1), 137-145 (1997))

また、逆相ミセル系を用いて調製したCdS超微粒子を、チオール類を用いて表面修飾し、非ミセル溶媒に再分散させることについても検討した。 $0.4 < \gamma (= [S^2]/[Cd^2]) < 0.9$ の条件で調製したCdS超微粒子は、CdS粒子の表面に吸着した過剰Cd²⁺イオンと加えたチオフェノールが結合し、ピリジン中への優れた再分散性を示した。粒子の再分散率 R は、逆相ミセル溶液中の粒子の吸光度に対する、同量の溶媒中に再分散させた粒子の吸光度の比と定義した。ピリジン、ジクロロメタンのいずれを再分散溶媒に用いた場合でも、粒子生成後チオフェノールを添加するまでの時間(t_{SH})の増加に伴って再分散率が低下した。CdS粒子の蛍光($\lambda_{cm} = 570nm$)の強度も、粒子生成後時間とともに低下した。この蛍光はCdS粒子の表面のS空孔に起因することから、このS空孔がチオールによるCdSの

表面修飾に重要な役割を果たしていると考えられる。粒子の再分散過程において、チオフェノールは、ミセルの不安定化およびCdS粒子表面への結合による粒子の保護の2種類の機能をもつと考えられる。チオフェノールで被覆した粒子の再分散溶媒には、配位子となるための基と疎水基の両方をもつ溶媒分子が適当であった。

("Preparation of Cadmium Sulfide Ultrafine Particles Surface-Modified with Thiols in Reverse Micellar Systems and Redispersion in Non-Micellar Solvents," S. Shiojiri, T. Hirai and I. Komasaawa : *J. Chem. Eng. Japan*, 30, (1), 86-93 (1997))

噴霧熱分解法による微粒子および薄膜の製造と評価

95505

申請者 I. WULED LENGGORO
広島大学大学院工学研究科
研究の直接の指導者 奥山 喜久夫 教授

研究成果の概要

本研究では、噴霧熱分解法を用いて蛍光物質、液晶の材料、CO₂ガスなどの光還元触媒用の機能性材料として注目されているZnS、CdSなどの金属硫化物の半導体微粒子の製造を例にとる。噴霧熱分解法により製造されるZnS、CdSの微粒子の性状および形態が、噴霧液滴のサイズや噴霧溶液のプリカーサ(溶質)濃度などによりどのように変化するかを、微粒子の製造実験により検討した。

ZnS、CdSなどの金属硫化物の組成のプリカーサを含む溶液を調整し、これを噴霧装置より霧化させ、生成された液滴を適当な温度に設定した管状の電気炉に導入し、出口に捕集した。今までの研究では、一定の液滴径が発生できる超音波噴霧器を用いて製造された粒子のX線回折およびSEM/TEM解析の結果によると、生成したZnSおよびCdSの微粒子は、ほとんど同じプリカーサでありながら、ZnS粒子は表面がなめらかな球形粒子となるのに対して、CdS粒子の場合はポーラスでナノメーターオーダーの一次粒子からなる凝集体という興味深い結果を得た。噴霧する原料溶液濃度を変化させることによって、生成粒子の粒径を制御することができた。これによって、生成粒子の微小化が得られるが、生成速度が低下するという困難を伴う。

そこで、現在の噴霧熱分解法の研究において一般的な噴霧方法である超音波噴霧法や加圧または二流体ノズルに比べてより微小な液滴の発生が可能である静電気力を利用する静電噴霧法に注目した。静電噴霧熱分解法により、ZnS、CdS微粒子の製造を試み、生成微粒子の特性を調べ、粒子径および粒子形状などについて従来利用してきた超音波噴霧熱分解法により生成した粒子との比較を行った。超音波噴霧法で発生する液滴径が4~5 μ m程度となっているが、静電噴霧法を用いることで0.1 μ mオーダーの液滴の発生が推算された。これによって、超音波噴霧熱分解法で得られた凝集粒子の径より、静電噴霧熱分解法で得られた凝集粒子の径が一桁も小さくなっており、ナノオーダー(数十nm)の粒子が製造できた。

以上より、噴霧熱分解法によりサブミクロンオーダーまたはナノオーダーの機能性微粒子の製造および評価について、実験的に検討を行った。今後操作条件を検討すればナノオーダー粒子、またそれに伴う薄膜がより容易に製造できることが期待される。

研究成果參考資料

1. Preparation of nanometer-sized zinc sulfide particles by electrospray pyrolysis. Lenggoro, I. W. and Okuyama, K., *Proceedings of European Aerosol Conference 1997, Hamburg: Journal of Aerosol Science*, 28, S351-S352, 1997
2. Characterization of nanometer-sized zinc sulfide particles prepared by electro-spray pyrolysis. Lenggoro, I. W. Okuyama, K., Fernandez de la Mora, J. and Tohge, N. *Journal of Aerosol Science*, 1997. 投稿中

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.5 1997 年報

1998年3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. 0720(67)1686
FAX. 0720(67)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(351)7271
