

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.6 1998 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上のご支援をいただきました。粉体技術に対する社会のニーズは、ますます大きく、また高度化し、その基礎となる粉体工学の重要性もますます高くなっています。私といたしましては、いささかの私財を学術振興、特に粉体工学を通して社会に少しでも還元できればと望むものであります。

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

学術振興のもたらす社会への貢献は、人類のみならず、人類をとりまく美しい豊かな自然界にとっても、よりよい環境に導いてくれるものと確信するものであります。粉体一筋に歩んできたホソカワミクロン㈱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7回助成金・援助金贈呈式」理事長挨拶	理事長 細川益男.....	1
1. 事業内容と実施状況の概要.....		3
2. 役員等名簿		5
3. 平成10年度助成・顕彰事業		7
4. 研究成果等報告(概要)		13
4-1 研究助成成果報告.....		17
4-2 海外渡航者援助成果報告.....		125
4-3 研究者育成のための助成成果報告.....		135

■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」を目的とする非常にユニークな財団でありまして、国内においても、外国においても、このような財団は見あたらないようであります。

当財団は最大の事業であります「助成・援助事業」、更に自主事業としての「粉体工学に関する講演討論会」の開催、粉体工学に関する英文学術誌「KONA」誌の発行を通じて、「粉体工学の振興」に貢献すべく、努力しております。

本日、私はこれら諸事業のうち助成・援助事業について話してみます。

財団の事業に要する資金は、私共が出捐致しました13億円の基本財産を運用して得られる収益によって賄われております。

財団発足時には6%程の銀行金利があり、研究助成に対してだけでも2,600万円を配分することが出来ました。

その後、予想外の事ながら銀行金利が大幅に低下し、現在のような超低金利時代となりました。

そのために当財団の研究助成費も当初のほぼ半分又はそれ以下になった年もございました。財団としましては、基本財産の運用に鋭意努力しておりますが、お陰様で昨年度あたりから研究助成費は当初の約70%近くまで回復させることが出来ました。そして今年度の研究助成採択者1人当たりの平均額は、当初の平成4年度について第2位の金額になっております。

昨平成9年度は研究助成に対する応募が例年になく少なく、その理由が分からぬために、財団当事者にとっては非常に気がかりなことでした。幸い平成10年度の研究助成申請数は、昨年度より約15%程増加し、申請件数が減少し続けるという事態は避けることができました。

財団が提供致します助成金・援助金は些少ではありますが、選考委員会の構成員である大学の教授方にお尋ねしてみますと、全員の方がこの助成金・援助金の金額は、研究遂行上非常に有り難い金額であるといっておられ、財団としても意を強くしております。

皆様方が当財団の助成金・援助金を十分に活用されまして、よい研究成果を挙げられますことを祈りまして、私の挨拶と致します。

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

* 財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団 第7回助成金・援助金贈呈式での理事長挨拶より抜粋

■ 1. 事業内容と実施状況の概要

1-1 事業内容の概要

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

I. 助成・褒賞事業

事業種目	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■3.に記載しております。

1-2 実施状況の概要

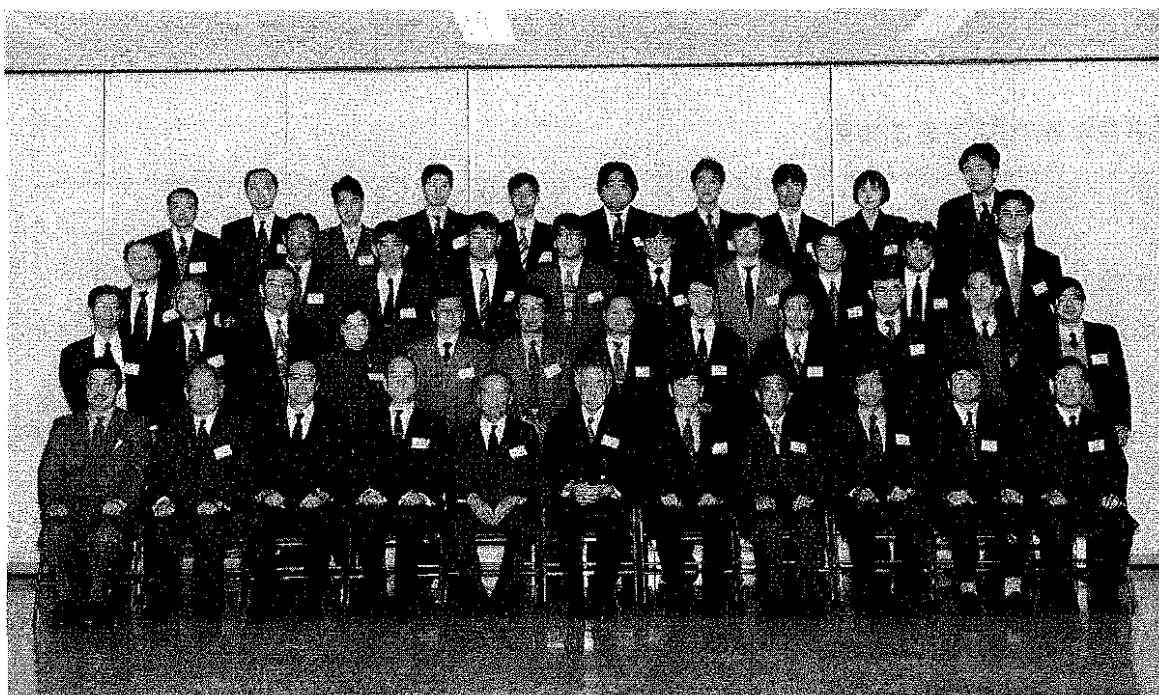
I. 助成・褒賞事業の実施状況

初年度以来の年次別助成等事業の実施状況は下記の通りです。

(単位：千円)

平成 年度	研究助成			KONA賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助		
	応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択	
		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額
H 4	69	20	25,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
H 5	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
H 6	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
H 7	88	27	15,280	5	1	1,000	11	5	1,500	1	1	200
H 8	84	27	15,000	3	1	1,000	8	5	1,500	(募集せず)		
H 9	57	29	18,000	5	2	2,000	8	5	1,500	0	0	0
H10	66	25	17,800	5	2	2,000	7	3	900	0	0	0

平成 年度	研究者育成の援助			出版物刊行援助			合 計		
	応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択	
		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額
H 4	8	5	1,000	1	1	10,000	95	36	46,800
H 5	15	5	1,000	2	2	10,065	122	48	40,765
H 6	19	6	1,200	1	1	8,000	108	41	30,500
H 7	19	7	1,400	0	0	0	124	41	19,380
H 8	20	7	1,400	(募集せず)			115	40	18,900
H 9	16	6	1,200	(募集せず)			86	42	22,700
H10	16	9	1,800	(募集せず)			94	39	22,500



第7回(平成10年度)助成金・援助金贈呈式記念写真

II. 自主事業の実施状況の概要

平成 年度	粉体工学に関する講演討論会					KONA誌の発行			
	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	巻数	総頁数	発行部数	経費
H 7	第29回	粉体プロセスにおける 安全・健康問題	5	232	336 ^円	No.13	240	2300	773 ^円
H 8	第30回	先端機能性材料の 製造プロセス	5	144	255 ^円	No.14	200	2300	749 ^円
H 9	第31回	環境保全技術と粉体工学	6	142	375 ^円	No.15	254	2200	750 ^円
H10	第32回	最近の造粒と粒子設計 —医薬品/食品製造プロセスを中心として—	6	210	463 ^円	No.16	256	2200	870 ^円 (予算)

◎第32回 粉体工学に関する講演討論会の開催

日時：平成10年8月27日 9:30～17:10

場所：ホテル ラフォーレ東京 地下1階 御殿山ホール

メインテーマ：最近の造粒と粒子設計

講演1：AFBGプロセスにおける基礎的諸現象並びに2、3のトピックス

……………中央大学教授 関 口 勲

講演2：高分子ナノパーティクルシステムの設計とDDSへの展開

……………岐阜薬科大学教授 川 島 嘉 明

講演3：離散粒子シミュレーション(実用性と課題)……………大阪大学教授 辻 裕

講演4：食品製造における粒子マイクロデザイン…味の素㈱食品総合研究所 吉 田 照 男

講演5：ステロイド系気管支喘息治療剤KSR-592のドライパウダー吸入剤のための粒子設計

……………キッセイ薬品工業㈱製剤研究所 池 上 一 彦

講演6：流動層応用装置による新しい造粒・コーティング技術

……………ホソカワミクロン㈱ 辻 本 広 行

(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。)

◎第32回 粉体工学に関する講演討論会の開催

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(1998)はKONA No.16として平成11年2月18日に発行された。

その内容はレビュー8篇、研究論文9篇、日本で発表された報文の翻訳4篇より成り、アジアブロックおよびヨーロッパブロックから各8篇、アメリカブロックから5篇が寄稿されている。本年は2,050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(株)代表取締役会長

常務理事

森川 敬信……大阪大学名誉教授

理 事

大塚 昭信……名城大学名誉教授

奥田 聰……同志社大学名誉教授

向阪 保雄……大阪府立大学教授

新宮 秀夫……京都大学教授

新保 元二……名古屋大学名誉教授

鈴木 昭明……元 ホソカワミクロン(株)相談役

外山 茂樹……名古屋大学名誉教授

細川 明彦……元 ホソカワミクロン(株)副社長

細川 悦男……ホソカワミクロン(株)代表取締役社長

宮南 啓……大阪府立大学教授

渡辺 龍三……東北大学教授

監 事

松本 恭輔……(株)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……(株)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……大阪州市長

井上外志雄……東京大学名誉教授

伊夫伎一雄……(株)東京三菱銀行相談役

江見 準……金沢大学教授

大島 敏男……姫路工業大学名誉教授

川勝 堅二……(株)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

杉本 益規……富山大学教授

仙名 保……慶応義塾大学教授

辻 裕……大阪大学教授

長尾 真……京都大学総長

山田 勇……大阪府知事

湯 晋……九州工業大学教授

〔選考委員〕

奥山喜久志……広重大学教授
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
椿 淳一郎……名古屋大学教授
永井 宏……大阪大学教授
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
堀尾 正鞠……東京農工大学教授
増田 弘昭……京都大学教授
山本 英夫……創価大学教授

■ 3. 平成10年度助成・顕彰事業

3-1 平成10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	増 田 弘 昭	京都大学教授	粉粒体ならびにエアロゾル微粒子の特性と挙動に関する研究
2	仙 名 保	慶応義塾大学教授	微粒子材料の調製と特性に関する物理化学的解析

(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。

粉粒体ならびにエアロゾル微粒子の 特性と挙動に関する研究

増田氏の粉体工学に関する研究の主な成果は以下のとおりである。

1. 粉体計測と操作に関する基礎的研究

粉体には粒径分布を伴うが、粒径分布が異なっているにもかかわらず、プロセスを統一的に表す方法を検討し、与えられた誤差以下のデータを得るために必要な粒子数を求める解析式を導いた。これによって、粒子径分布による計測誤差の推定が可能になった。さらにエアロゾル粒子のサンプリング、分散、分級採取の方法について、系統的な優れた研究を展開した。一方、微粉体の定量供給に関しても、静特性ならびに動特性の解析を種々の供給器に対して行い、微量供給法を開発するとともに、物体物性と供給精度の関係を明らかにした。

2. 粒子の帯電と静電気現象

粉粒体プロセスにおいて生じる粒子の帯電機構に長年にわたって取組み、新しい測定法を開発し、この分野の体系化に大きな貢献をした。また帯電が関与する粒子の沈着、凝集、分散など、多くの静電気現象について、重要な基礎的知見を与えた。

3. 微粒子の沈着と再乳散

微粒子の沈着と再飛散は、ほとんどすべてのエアロゾル操作にかかわる重要な現象である。同氏は沈着層の構造、再飛散の機構、沈着と再飛散の同時現象、沈着層の移動機構などについて、多面的な研究を進め、帯電粒子の沈着位置制御や固気二相流の流量計測のための基礎的知見を得ている。

以上のように、増田氏は粉粒体ならびにエアロゾル微粒子の特性と挙動に関して、多くの独創的な基礎研究を行い、応用の可能性を示すとともに、粉体工学の発展のために、多大の貢献をしたことにより、KONA 賞の受賞に値するものと認められる。

微粒子材料の調製と特性に関する 物理化学的解析

仙名氏の粉体工学に関する研究は、微粒子材料の調製、複合化、反応性などの分野であって、早くから微視的・科学的な取組みを進め、以下のような成果を得ている。

具体的には、微粒子混合系に対して、非等方性の応力を加えたときの、微粒子界面における結合の不飽和性と官能基の活性増大を応用して、複合酸化物などを合成するときの、ソフトメカノケミカルな過程の解析を行い、 PBTiO_3 などのプロプスカイト型強誘電材料や CaSiO_3 などの構造セラミックスに適用して成果を挙げた。また複合化に際しての、結合の不飽和性の役割などについて、ソフトメカノケミストリーの理論的な解析支援のために、クラスターモデルに立脚した分子軌道シミュレーションを行った。

さらに微粒子のハンドリングに不可欠な、コロイド分散系の特性に関して、表面分極特性解明の観点から、エレクトロレオロジーの基礎研究を行うほか、ナノ粒子の膜化条件の最適化などのための、定常粘性レオロジーの研究も行い、それぞれ成果を挙げている。

このように、仙名氏は微粒子材料の調製、複合化などにおいて、一貫して科学的なアプローチをしている点で、字間的に高く評価されている。以上のことから、仙名氏はKONA賞の受賞に値するものと認められる。

3-2 平成10年度 研究助成（交付対象者25名 総額 1,780万円）

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
1	野 村 俊 之	大阪府立大学工学部 (助手)	気相中における均一核および不均一核生成による微粒子の生成
2	笹 木 圭 子	北海道大学工学部 (文部技官)	ホタテ貝殻から合成するアラゴナイトのファイン化と形状制御
3	丸 山 博 之	京都大学大学院 工学研究科化学 工学専攻 (助手)	走査型プローブ顕微鏡を用いた粒子間相互作用の解析
4	空 閑 良 壽	室蘭工業大学 工学部応用化学科 (助教授)	電導性グラファイトマイクロレイクの生成とその評価
5	馬 越 佑 吉	大阪大学大学院工学 研究科マテリアル科学 専攻 (教授)	硬組織再生用アパタイト複合体の開発と生体反応性
6	野 田 勝 嗣	静岡大学 工学部物質工学科 (教授)	減圧・振動流動層による付着性粒子の気流分離
7	青 木 清	北見工業大学 (教授)	活性ガス中MAによる非平衡物質の創製と新機能の発現
8	白 川 善 幸	同志社大学工学部 物質化学工学科 (講師)	MGによる非晶質半導体形成過程の基礎的研究
9	横 田 勝	高岡短期大学 (教授)	パルス通電加圧焼結による新しい粉末固化成形法と新素材の開発
10	新 井 紀 男	名古屋大学大学院高 温エネルギー変換研 究センター (教授)	高温場での微粉体群の流れ特性のレオロジー的方法による予測
11	萩 野 文 丸	京都大学大学院工学 研究科化学工学専攻 (教授)	反応を伴う固気混相噴流シミュレーション法の開発
12	寶 澤 光 紀	東北大学 反応化学研究所 (教授)	高せん断流中におけるシリカ微粒子のダイナミクスの解明
13	木 俣 光 正	神奈川工科大学 (助手)	単分散磁性粒子の調製に関する研究

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
14	秋 山 友 宏	国立宮城工業高等 専門学校機械工学科 (助教授)	粉体間発熱反応を高密度に利用する水素吸蔵 合金製造
15	大 谷 吉 生	金沢大学工学部 物質化学工学科 (助教授)	表面間力を利用した微粒子の精密濾過と性能 評価法の確立
16	富 吉 昇 一	愛媛大学工学部 (教授)	メカニカル・アロイングによる磁性複合材料 の作製とその評価
17	西 川 直 宏	名古屋工業大学 工学部材料工学科 (助教授)	遠心分離法によるセラミックス基傾斜材料の 作製と耐熱衝撃性
18	竹 内 孝 次	東京大学大学院 工学系研究科 (助手)	粉体ハンドリングのためのセンサーの開発
19	横 山 嘉 彦	姫路工業大学 工学部材料工学科 (助手)	メカニカルアロイング法及びメカニカルグラ イディング法による MnBi 系硬質磁性材料の 創製
20	黒 田 泰 重	岡山大学理学部 (助教授)	高効率 NOX 分解触媒(銅型ゼオライト)の開発
21	河 合 晃	長岡技術科学大学 (助教授)	微細探針を用いた接触帯電法による微粒子の 凝集挙動解析
22	津 田 健	東京工業大学 工学部化学工学科 (教授)	粒子充てん複合材料のサンドエロージョン機 構解明
23	京 藤 敏 達	筑波大学 (助教授)	粘塑性流体中の粒子沈降特性および破壊面の 可視化
24	田 村 英 樹	東京工業大学大学院総合 理工学研究科材料物理 科学専攻(助教授)	粉体の電熱爆発を利用した超機能性炭化珪素 溶射コーティングの創造
25	高 崎 明 人	芝浦工業大学工学部 機械工学第2学科 (助教授)	準結晶粉末の創製と水素吸放出特性

3-3 海外渡航者援助（3名）90万円

No.	氏 名	所 属	発表課題、発表学会等の名称
1	淡 野 正 信	名古屋工業技術 研究所 (主任研究官)	磁性検知・駆動用デバイスへのナノコンポジットの応用 MRS 1998 Fall Meeting (Boston, USA) 及びワシントン大学材料科学科 (Seattle, USA)
2	足 立 泰 久	筑波大学農林工学系 (講師)	モデルコロイドを用いたブロックの形成過程の動力学 International Conference on Solid-Liquid Separation System, Hawaii, U.S.A.
3	綿 野 哲	大阪府立大学工学部 (助手)	①流動層造粒における画像解析を用いた粒子成長の精密制御 ②回転流動層による乾式コーティング ①第18回北米ファジー情報処理学会国際会議 New York ②国際微粒子研究学会国際会議 New Jersey

3-4 研究者育成のための助成（9名）180万円

No.	氏 名	所 属	研 究 テ ー マ
1	神 田 英 輝	京都大学工学研究科 化学工学教室博士 後期課程2年	多孔性微粒子のナノ細孔特性評価法の開発
2	藤 本 敏 行	広島大学博士課程 後期2年	CVD成膜プロセスにおける気相核生成現象の評価と制御
3	渡 辺 秀 夫	創価大学工学部 生物工学科博士 後期課程1年	機能性微粒子作製のための高粘度液体の静電微粒化法に関する研究
4	アセップ ハンダヤサプトラ	東京工業大学大学院理工学研究科 化学工学専攻国際大学院 コース博士後期課程2年	粒子充てん複合材料のサンドエロージョン損傷機能
5	アンドレイ・ ログACHEフ	名古屋大学大学院工学研究科 結晶材料工学専攻博士 後期課程2年	ZnFe ₂ O ₄ のメカノケミカル合成
6	杉 本 理 充	名古屋大学工学研究科 物質制御工学専攻博士 後期課程2年	分散粒子の連続体化に関するシミュレーション
7	馬 渡 佳 秀	静岡大学大学院理工学研究科 環境科学専攻博士 後期課程1年	振動流動層内における微粒子の流動化学動
8	坂 野 健 夫	金沢大学自然科学研究科 博士前期課程2年	中性能エアフィルタの構造の最適化
9	木 村 綾 子	慶応義塾大学理工学部 機械工学科修士課程1年	粉末冶金法によるチタン-アルミニウム合金の作製

■ 4. 研究成果等報告 (概要)

4.1 研究助成成果報告 (概要) 目次

No.	報告者	所属	研究課題	頁
95111	富田 佳宏	神戸大学工学部 機械工学科 (教授)	粉体の非局所的変形挙動のモデル化とシミュレーションに関する研究	17
95118	堀尾 正靱	東京農工大学大学院 生物システム応用科学 研究科 (教授)	流動層造粒・凝集過程の粉体力学的解析	20
95119	高田 潤	岡山大学工学部 (教授)	プラズマ窒化による焼結性窒化物セラミックス・金属複合粉体の創製	24
95122	杉本 忠夫	東北大学 素材工学研究所 (教授)	濃厚水溶液からの単分散セラミックス微粒子の大量製造法の開発	27
95124	三浦 秀士	熊本大学 (教授)	MIM鉄系焼結材料の高性能化に及ぼす粉末特性と微細不均質組織の関係	30
95127	高橋 実	名古屋工業大学 工学部 (教授)	有機界面における無機物の結晶化と形態制御	37
96103	真島 一彦	大阪大学大学院工学研究科 マテリアル応用工学専攻 (助教授)	MA法による超巨大エネルギー積を有する交換スプリング磁石の試作	40
96105	相津 佳永	室蘭工業大学工学部 (助教授)	直交偏波位相検出に基づく2ビーム干渉粒子解析法の開発	43
96106	高野 剛浩	東北工業大学工学部 (教授)	減衰する屈曲進行波利用の粉体移送デバイス	49
96109	武居 昌宏	日本大学理工学部 機械工学科 (助手)	粉粒体の管内壁への低接触化輸送とその評価技術に関する研究	54
96111	綿野 哲	大阪府立大学工学部 (助教授)	流動層造粒における粒子成長機構の解析とモデリング	58
96113	春日 敏宏	名古屋工業大学 工学部 (助教授)	抗菌機能をもつマイクロポーラス微粉体の合成	62
96114	松坂 修二	京都大学大学院 工学研究科 (助教授)	静電粉体塗装用高性能摩擦帯電材の開発	66

No.	報告者	所属	研究課題	頁
96115	入 山 裕	山梨大学 教育人間科学部 (助教授)	低温プラズマ法による有機-無機複合ミ クロスフェアの合成	69
96116	福 井 国 博	広島大学工学部 化学工学講座 (助手)	機械化学法による粒子複合化に与える粒 子物性の影響	75
96117	長 岡 勉	山口大学工学部 (助教授)	電気燃料としての電導性ポリマー微粒子 の開発	79
96119	萩 原 隆	福井大学工学部 (助教授)	エマルションからの単分散超微粒子の合 成と生成機構	82
96120	佐 藤 次 雄	東北大学 反応化学研究所 (教授)	縮合リン酸カルシウムゲルの水熱処理に よる単分散水酸アパタイトの合成	87
96121	若 林 勝 彦	九州大学大学院 工学研究科 ()	高性能光触媒開発を目的とした金属クラ スター分散型チタニア超微粒子の調製	92
96112	米 持 悦 生	千葉大学薬学部 (助手)	医薬品粉体の分子状態制御による製剤特 性の改善	96
96123	小宮山 政 晴	山梨大学工学部 無機合成研究施設 (教授)	AFMによるゼオライト表面での芳香環 化合物の吸着構造	101
96124	森 英 利	名古屋大学大学院 工学研究科物質制御 工学専攻 (助手)	有機金属熱分解法によるセラミックス膜 のナノ構造制御	104
96126	奥 原 敏 夫	北海道大学大学院 地球環境科学研究科 (教授)	超微粒子集積法による多孔性複合酸化物 粉体の合成	109
96127	柴 田 修 一	東京工業大学 工学部 (助教授)	光非線形効果・球状微粒子の作製	118
97119	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 —ポリ塩化ビニルを対象とする場合—	120

4.2 海外渡航者援助成果報告（概要） 目 次

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
95403	會 田 忠 弘	山形大学工学部 物質工学科	種々の有機溶媒に分散可能な酸化チタン 超微粒子の調製とその光触媒への応用	125
96401	小 口 敏 夫	千葉大学薬学部 (助教授)	クロモグリク酸ナトリウムの固体物性評価	126
97401	藤 正 智	東京都立大学大学院 工学研究科 (助手)	シリカの付着力に及ぼす物理吸着水の効果	128
97403	川 口 寿 裕	大阪大学工学研究科 (助手)	鉛直プラグ流の離散粒子シミュレーション	129
97404	原 田 泰 典	豊橋技術科学大学 生産システム工学系 (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	131
97405	眞 島 一 彦	大阪大学大学院 工学研究科 (助教授)	ホットプレス法、sps 法、常圧焼結法に よって作製された FeSi_2 熱電材料の性能 比較	133

4.3 研究者育成のための助成成果報告（概要） 目 次

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
96502	岩 橋 由 貴	東京農工大学 大学院工学研究科	付着性粉体の流動層における凝集体形成	135
96503	稲 垣 雅 彦	名古屋工業大学 大学院 (教授)	$Y_{1-x}P_xBa_2Cu_3O_7$ 超電導酸化物の合成およびレオロジー的研究	138
96504	インドラ アディウィジャヤ	京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻	微粉体の沈着・再飛散同時現象に関する研究	140
96505	番 場 教 子	大阪大学大学院工学 研究科物質化学専攻 博士後期課程	Y_2O_3 安定化ジルコニア/ β -SiC ナノコン ポジットの作製と微細組織及び機械的性 質の評価	141
96507	季 迪	千葉大学大学院 自然科学研究科	噴霧反応性による複合超微粒子の設計と 炭酸ガス変換触媒への応用	142
97502	山 本 康 輔	名古屋工業大学 材料工学科 無機材料コース	高性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	144
97506	殷 澍	東北大学大学院	超臨界非水溶媒中でのセラミックスの結 晶化と特性評価	146

4 - 1 研究助成成果報告



粉体の非局所的変形挙動のモデル化と シミュレーションに関する研究

Mechanical Modelling of Non-Local Behavior of
Powder Materials and Computational Simulation

95111

代表研究者 神戸大学工学部機械工学科 教授 富田 佳宏 Yoshihiro Tomita

The problems associated with the microvacancies and their evolution are very important to investigate the deformation behavior of the powder materials and the strength of the products fabricated by compaction of the powder materials. The precise information of the distribution of the density and flow stress is very important to predict the strength of the products and to model the suitable fabrication processes. So far, very simple constitutive equations traced back to the Gurson's constitutive equation for void material, which was established by assuming the rigid plastic deformation of the materials, have been widely used. However, the problem associated with the residual stress and with the nonlocal behavior of the materials appeared in the highly localized deformation regions can not be solved by employing these constitutive equations.

In this investigation, the generalization of the Gurson type constitutive equation to the thermo-elasto-viscoplastic deformation of powder materials with the nonlocal response has been done. The nonlocality of the response of the materials was incorporated by introducing the high strain gradient terms into the flow stress of the matrix materials and the corresponding thermo-elasto-viscoplastic constitutive equation was developed. The finite element method with newly proposed constitutive equation has been established and then the simulation of the thermo-coupled deformation behaviors have been performed for the basic problems.

The results clarified that the finite element mesh dependence of the obtained results was substantially eliminated, and the specimen size and shape independent natures of the localization behaviors were reproduced, which were observed in the experiments. Furthermore, the results also clarified the possibility of the predictability of the local stress, especially residual stress, which is indispensable to the prediction of the strength of the product fabricated through hot or cold compaction processes. It also is expected to provide the important information to establish the design of the fabrication processes which produces the product with locally desired strength.

研究目的

難加工材の成形法として広範に利用されている粉体の圧縮による成形では、成形品の内部の材料の密度分布あるいは流れの予知は成型品の強度評価ならびに適切な成形過程の設計において重要である。通常、粉体の変形に対して、圧縮性塑性理論に立脚した構成式を用いて解析・シミュレーションが行われる。しかしながら、流れ応力は、一点における各種物理量によって記述される局所形のものに限定されている。従って、局所的に極めて大きいひずみあるいは応力勾配が存在する場合問題となる局所領域の大きさに対する粉体の粒子の相対的大きさ及び近接粒子に加えて離れた粒子との相互作用等、いわゆる密度変化に対する非局所的性質は考慮されていない。

本研究では、ひずみあるいは応力勾配が極めて大きい領域における粉体の密度変化の非局所性に注目し、流れ応力に高次ひずみ勾配依存性を導入することにより、非局所形式の流れ応力の表現式を提案する。つぎに、それをもとに非局所形圧縮性塑性理論を構築する。提案した構成式と塑性理論を基礎に、有限要素法を定式化し、有限要素シミュレーションにより粉体の成形限界あるいは成形物の最終強度の予知を可能ならしめることを目的とする。

概要

難加工材の成形法として広範に利用されている粉体の圧縮による成形においては、成形品の内部の材料の密度分布あるいは材料の流れの予知は成型品の強度評価ならびに適切な成形過程の設計において重要である。通常、粉体の変形に対して、圧縮性塑性理論に立脚した構成式を用いて解析・シミュレーションが行われる。しかしながら、流れ応力は、一点における各種物

理量によって記述される局所形のものに限定されている。従って、局所的に極めて大きいひずみあるいは応力勾配が存在する場合問題となる局所領域の大きさに対する粉体の粒子の相対的大きさ及び近接粒子に加えて離れた粒子との相互作用等、いわゆる密度変化に対する非局所的性質は考慮されていない。

本研究では、ひずみあるいは応力勾配が極めて大きい領域における粉体の密度変化の非局所性に注目し、それを表現可能な非局所流れ応力の表現式の提案と対応する非局所形圧縮性塑性理論の構築ならびにそれを用いた有限要素シミュレーションによる粉体の成形限界あるいは成形物の最終強度の予知を目的とし、以下の結果を得た。

- (1) 大きなひずみ勾配が存在する単位領域に対して、位置に依存した形式の局所的な密度の発展方程式を適用し、ひずみ勾配の存在と平均的な密度の変化との関連を数値シミュレーションによって詳細に検討した。
- (2) (1)の結果をふまえて、ひずみ勾配の存在を考慮した形式の巨視的な流れ応力の高次ひずみ勾配依存形式の非局所的な表示式を構築し、粉体に対する圧縮性弾塑性構成式に導入することにより、それを非局所形式に一般化した。
- (3) 提案した構成式を導入した粉体の変形挙動の有限要素シミュレーションの特徴及び精度を検討するために、有限要素メッシュ依存性、解析の安定性、変形の局所化領域の大きさ、ひずみ分布等を詳細に検討した。
- (4) シミュレーション結果から、ひずみあるいは応力勾配が大きい領域での粉体成形における正確な密度分布、残留応力、ひずみの評価が可能となることが明らかとなったので、提案した構成式ならびにシミュレーション法を成形過程の設計、強度の評価等に用いることができる。

今後の研究の見通し

研究報告に見られるように、本研究で提案した粉体に対する非局所形の構成式は、用いた有限要素メッシュの大きさに依存することなく、粉体の変形挙動のシミュレーションを可能ならしめる。これにより、変形場はもとより、応力、とりわけ残留応力の正確な評価が可能となる。このようなことは、これまでの局所形の構成式を用いたシミュレーションでは実現できなかった点であり、本研究の主たる成果である。しかしながら、これまでに報告されている粉体の変

形挙動に対する実験結果及び数値シミュレーション結果との詳細な比較検討に加えて、電子顕微鏡あるいは超微小硬度計による局所的な密度の分布測定結果とシミュレーション結果の比較、ならびに提案した構成式の妥当性をさらに深く検討することは、本研究を現実の粉体の変形挙動の詳細な検討を可能にするためにも必要であり、今後の研究課題として取り組むべく、研究計画を立案中である。

発表論文

現在準備中。

流動層造粒・凝集過程の粉体力学的解析

Particle Dynamic Analysis of Fluidized Bed Granulation and Agglomeration

95118

代表研究者 東京農工大学大学院生物システム応用科学研究所 教授 堀 尾 正 毅 Masayuki Horio
共同研究者 東京農工大学大学院生物システム応用科学研究所 助教授 神 谷 秀 博
東京農工大学大学院工学研究科物質生物工学専攻博士後期課程2年 三 上 敬 史
東京農工大学大学院工学研究科物質生物工学専攻博士後期課程1年 岩 楯 由 貴

To clarify the mechanisms that determine the sizes of agglomerates and granules formed in fluidized bed processes the following four issues were studied in this project.

① The relationship between the surface conditions and the properties of granules obtained by Pressure Swing Granulation: It was found that when the number of OH groups and water molecules on the particle surface was increased, the cohesive force between particles became stronger and accordingly large granules were obtained. Furthermore, it was found that the value of cohesive force between particles determined in this study was close to the value of van der Waals force calculated with the assumption that the distance between particles is in the range of 1.5 to 4.0Å.

② The particle pressure distribution in dense and lean phases in a fluidized bed: The theoretical analysis on the particle-particle collisions in the dense phase and the experimental results concerning particle-particle collision velocity in the lean phase are presented. For the dense phase, the particle pressure distribution around a bubble was calculated and found that in the above region of a bubble the dense phase was expanded and in its below region the bed was compacted. In the lean phase including coalescing and erupting bubbles the observed particle collision velocity was greater for higher location in the bed. This is in accordance with the bubble growth.

③ The prediction of sizes of granules formed in fluidized beds: To predict the sizes of agglomerates formed in fluidized beds of cohesive particles, several mechanistic force balance and energy balance models are developed and compared. In these models the van der Waals force was adopted for particle adhesion force. The van der Waals forces or energies are equated with the collision force or energies to obtain agglomerate size. The average relative collision velocity was estimated from the average particle pressure theory developed in ②. The equilibrium agglomerate size predicted by the force balance between the collision force and the van der Waals force for spherical agglomerates agreed with the previous experimental data.

④ The numerical simulation base on the discrete element method for cohesive powder fluidization : A numerical simulation model based on the discrete element method was developed for cohesive powder fluidization. In this model the interparticle interaction due to the cohesive force was introduced to the DEM model. Example computation was conducted for a two dimensional bed of spherical particles of 1mm in diameter, density of 2650kg/m³, moisture content of 0.25wt% and gas velocity of 1.2m/s. It was confirmed from the simulation that such a cohesive powder is fluidized forming agglomerates.

研究目的

近年の各種工業における微粉体利用のニーズから、造粒プロセスおよびそれに基づく新しい粒子設計が注目を集めている。従来の流動層スプレー造粒プロセスでは、微粒子間にバインダ液の架橋を形成して粒径の増大が図られている。また、バインダを用いず、粉体の表面付着力のみを利用する圧力スイング造粒法も提案されてきた。これらの造粒法では、流動化の過程で粒子凝集体の成長と破壊・摩耗が繰り返されることで、球形で大きさのそろった造粒物が得られている。しかし、付着力の如何によっては、粒子成長が過大となったり、流動化停止のトラブルが発生する。

流動層内では、凝集体の成長と破壊のいずれにも粒子の衝突が重要な役割を演じている。衝突の役割は、Fig.1に示すように整理できる。つまり、付着性粒子の場合には、衝突によって粒子間に結合が形成され、凝集体の成長がおこる。可塑性の粒子では、衝突によって変形が生じ、凝集体内の密度が上がる。脆性粒子では、衝突により凝集体の破壊が起こる。また、粒子が破壊せず、弾性衝突を起こす場合には、粒子の運動方向は変化するものの、その形状や性質は変化しない。このように、粒子の衝突によって成長と破壊のいずれが生じるのかは、粒子の性質と流体力学的な条件によっていると考えられる。

また、粒子の可塑性、脆性、弾性は、凝集体の粒子間結合が固いものであるかどうかによっており、粒子表面の性質が重要となる。これをまとめると Fig.2 のようになる。液架橋力や van der Waals 力などの表面の性質および、表面間距離と表面の形から決まる付着力と、流体力学的な条件から決まる粒子の衝突による破壊力とのつりあいで、凝集体の大きさは決まっていると考えられる。

しかし、流動層内ではたらく粒子間相互作用のうち、流体力学的なもの、粒子表面力によるものについては、これまで別個に研究されることが多く、総合的な視点からの研究はほとんどなかった。本研究では、凝集流動化に着目し、付着力と流体力学的粒子間応力の広い範囲に適用可能な理論の展開を行うため、①粒子表面の相互作用や、粒子凝集体のキャラクターゼーションを凝集体径分布、空隙率、圧縮破壊強

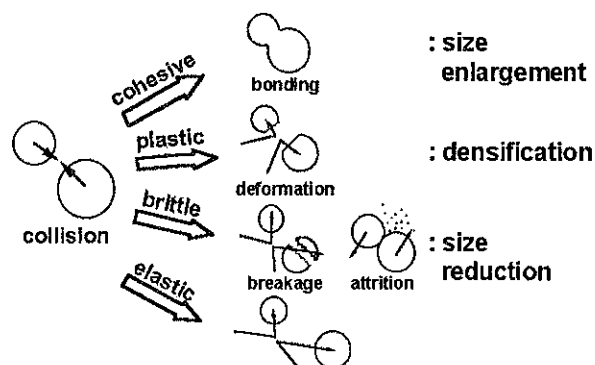


Fig.1 粒子の衝突が粒子に与える影響

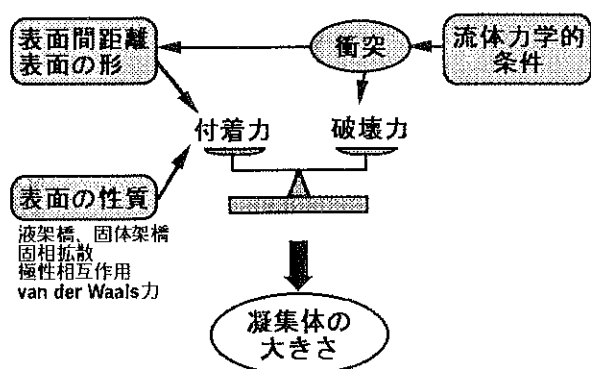


Fig.2 流動層内での凝集体形成

度などの測定にもとづいて行いつつ、②高速度、ビデオ撮影を行い、粒子間の力学的相互作用を定量化し、さらに、③スプレー造粒、バインダレス造粒、金属粉の付着・凝集などの実験とそれらに関連するコンピュータシミュレーションを行って、造粒物の大きさを決める因子を決定することを目的とした。すなわち、粒子間にはたらく力(付着力)と流体が与える力のバランスを考慮して造粒物径を推算し、粒子設計の基礎を提供するような理論を確立することを目指とした。

概要

流動層内での凝集体・造粒物の形成のメカニズムを明らかにするために、次の4つのテーマで研究を行った。①表面処理粉体の圧力スイング造粒物の評価、②流動層内粒子圧力の理論的解析および粒子衝突速度の実測、③流動層内で形成される凝集体径の推算モデルの構築、④流動層内粒子挙動の直接シミュレーション。

①では、チタニア微粉体に水蒸気を吸着処理した試料を用いて圧力スイング造粒を行ない、得られた造粒物の径分布、空隙率、圧縮破壊強度を測定し、その結果と表面状態のFTIR分析結果をあわせて考察した。そして、表面水酸基や表面に吸着した水が多いほど粒子間の付着力は増大し、大きな造粒物が得られることを明ら

かにした。また、粒子間付着力の値が表面が水分子で覆われた粒子間の van der Waals 力に等しいと仮定した場合、粒子間距離は $1.5 \sim 4.0 \text{ \AA}$ であることを確認した。

②では、流動層内濃厚相での粒子衝突を理論的に解析し、希薄相での粒子衝突速度を実験的に求めた。濃厚相について、気泡まわりの粒子圧力分布を計算により求め、気泡の下側では粉体層の圧密が生じ、高い粒子圧力となり、気泡の上側では、層の膨張が起こって粒子圧力は負になることがわかった。このことは、気泡の下側の領域では凝集体の成長と破壊の両方が起こり、上側では凝集体の破壊のみが起こると考えられる。また、2次元流動層内の希薄相(ジェット内部、気泡内部、層表面)での粒子の衝突の相対速度を、高速度ビデオカメラを用いて測定した。そして、粒子の衝突相対速度は気泡径が大きいほど大きくなることを明らかにした。

③では、粒子間の付着力が粒子自身のもつ van der Waals 力である場合に形成される凝集体の大きさは、粒子間(凝集体間)の付着力と粒子の衝突力との釣り合いで決ると仮定して、凝集体径を推算するモデルを構築した。力のバランスのモデルでは、凝集体間の van der Waals 力と衝突力とのバランスのみが凝集体径について解くことができ、このモデルから推算した凝集体径は既存の実験データに近いものとなった。一方、従来、エネルギーバランスによるモデルが提出されているが、エネルギーバランスでは実験データを説明できず、力のバランスのモデルであるべきであることを示した。

④では、粒子間に付着力がはたらく場合の DEM 法による流動層シミュレーションモデルを開発した。粒子が衝突すると粒子間に水滴が形成されるというモデルを導入し、粒子間、粒子-壁間の液架橋力は、実験データから計算した。また、液架橋を持つ粒子間の最大距離も、

実験データから決定した。ガス側の運動には Anderson-Jackson の局所平均化した Navier-Stokes 式を用い、SIMPLE 法により積分した。粒子の運動については、粒子の衝突による Hook の反撥、dumping 力、重力、抗力および粒子付着力を含む個々の粒子の運動を積分した。2次元でのシミュレーションを行ない、付着力を有する系では、粒子は凝集流動化することが確かめられた。

今後の研究の見通し

本研究の最終的な目標は、流動層内で凝集体が形成されるメカニズムを明らかにし、付着力と流体力学的な粒子間応力の広い範囲に適用可能な理論を展開することにある。粉体表面状態と粒子間付着力との間に関係のあることが示唆されたが、いまだ定量的な議論には至っていないので、今後、表面状態(吸着種および吸着量)と粒子間付着力との定量的関係を実験的に明らかにしていきたい。現在の凝集体径推算のモデルでは、Van der Waals 力についてのみ検討を行ったが、他の付着力(液架橋力、固体架橋力など)の場合についても付着力の導入をモデル化し、同様の検討を行ない、広く付着性粉体の凝集流動化のメカニズムを明らかにしていく考えである。

また、シミュレーション環境の発展に伴い、粒子の挙動の直接シミュレーションが可能となった。今後、van der Waals 力や、粘性をもつ液の架橋力、および、金属の表面拡散を考慮したシミュレーションコードに拡張をはかり、幅広い粒子の流動層内の挙動について検討を進めていく予定である。また、2次元流動層を用いてシミュレーションと同じ条件下での粒子の挙動の観察を行い、シミュレーション法の妥当性を検討していく。

今後、以上の結果を総合して、流動層内での

付着性粉体の挙動のメカニズムを解明していく予定である。

発表論文

- (1) 岩楯由貴、神谷秀博、堀尾正毅、“表面処理粉体の圧力スイング造粒物の評価”、粉体工学会誌、33 (9)、722-727 (1996)
第33回 粉体に関する討論会(1995年10月31日～11月2日、福岡)にて口頭発表
- (2) 岩楯由貴、菅谷智樹、神谷秀博、堀尾正毅、“流動層内粒子の凝集体形成機構”、第1回 流動層シンポジウム(1995年12月13～14日、東京)にて口頭発表
- (3) M. Horio and Y. Iwadate, “The Prediction of Sizes of Agglomerates Formed in Fluidized Beds”, submitted to AIChE Journal.
The 5th World Congress of Chemical Engineering / 2nd Particle Technology Forum(1996年7月14～18, San Diego)にて口頭発表
- (4) 三上敬史、神谷秀博、堀尾正毅、“流動層内凝集シミュレーションモデルの開発”、第61回 化学工学会年会(1996年4月2～4日、名古屋)にて口頭発表
- (5) T. Mikami, H. Kamiya and M. Horio, “The Numerical Simulation of Cohesive Powder Behavior in a Fluidized Bed”, AIChE 1996 Annual Meeting (1996年11月10～15日)にて口頭発表
- (6) 三上敬史、神谷秀博、堀尾正毅、“液架橋を持つ粉体の流動化挙動の数値シミュレーション”、第2回 流動層シンポジウム(1996年12月5～6日、東京)にて口頭発表

プラズマ窒化による焼結性窒化物セラミックス・ 金属複合粉体の創製

Development of nitride-ceramics/metal composite powder and its
sintering by plasma nitriding

95119

代表研究者 岡山大学・工学部教授 高田 潤 Jun Takada
共同研究者 京都大学・大学院工学研究科 助教授 富井 洋一

Development of New Nitride-Ceramics/Metal Composite Powder and Its Sintering by Plasma Nitriding

In order to develop sintered Cr-nitride/Fe composite, plasma nitriding behavior of Fe-Cr alloys has been investigated and sintering and nitriding of their powder have been studied through microstructural observation, X-ray diffraction analysis and measurements of hardness distribution. Plasma nitriding by using mixed gas of $N_2:H_2=1:3$ was conducted at temperatures between 650 and 800°C for 4 to 49h.

One or two nitriding layers were formed parallel to the specimen surface for plasmanitriding of Fe-3~32wt%Cr alloys, but no formation of iron nitrides such as γ' -Fe₄N. The kind of nitride were found to be dependent upon nitriding temperature as well as the distance from specimen surface; Above 750°C CrN was formed throughout the nitriding layer. On the other hand, the formation of two nitriding layers was observed; A outer layers in which α -Fe and CrN coexist and an inner layer consisting of CrN, Cr₂N and α -Fe. Hardness distribution on cross section of nitrided Fe-Cr alloys corresponded to the amount of CrN formed in the nitriding layer.

In Fe-17 and 35wt%Cr alloy powders sintered in N_2 gas at 1200°C, Cr₂N was found to be formed. Plasma nitriding of the sintered body lead to formation of CrN from Cr₂N, whereas CrN and iron nitrides, such as γ -Fe₄N and ϵ -Fe₂₋₃N were formed by NH_3 gas nitriding. Hardness was much higher in plasma-nitrided composites than in NH_3 gas nitrided ones.

These results strongly suggest that the new ceramics/metal composite consisting of Cr-nitride and α -Fe can be effectively prepared by plasma-nitriding and exhibit excellent features such as hardness.

研究目的

近年 AlN, Sm₂Fe₁₇N₃, GaN など機能性窒化物が注目されている。しかし一般に窒化物に関

する合成や物性に関する基礎データは酸化物や炭化物に比べると極めて乏しい。

また、窒化物を他の材料と複合化すれば、新規な高性能材料の開発が期待されるにもかかわらず

らず、現在までこの種の複合材料の作製と物性についての研究はほとんどなされていない。

さらに、窒化物セラミックスは一般に高強度で難加工であることから、これを実用に供するには薄膜材料を作製するか、粉末材を焼結する必要がある。後者の窒化物粉末の焼結体を得るには、窒化物のセラミックスが普通難焼結性であることのためHIP処理などの経費のかかるプロセスを用いなければならない。

我々は、これまでFe-Cr, Fe-Ti, Fe-Al, 合金のプラズマやNH₃ガスを用いた優先窒化挙動を詳細に検討し、Cr, Ti, Alの窒化物粒子分散型鉄基複合材料の開発と種々の特性を明らかにして来た。最近、Fe-Cr合金が全率固溶体であることに注目し、Cr-rich組成の合金バルク材を優先窒化することによって、Cr窒化物が主相となる窒化物セラミック-鉄複合材料を作り出すことが可能となる予備的結果を得た。

本研究では、上記Cr窒化物セラミックス基複合材料の創製とその焼結体の開発を目指した研究である。そのために、まず種々の組成のFe-Cr合金バルク材を用いて、そのプラズマ窒化挙動と特性(主として機械的特性)を明らかにする。次にCr-rich組成のFe-Cr合金粉末材をN₂ガス中でのホットプレスした後、NH₃ガス及びプラズマ窒化を行い、それらの窒化挙動を検討し、Cr窒化物を主相とし鉄を第二層とする新規なCr窒化物セラミック-鉄系複合材料焼結体の作製すなわち窒化および焼結性を検討する。次にこのようにして作製した新規なCr窒化物セラミック基複合焼結体の諸特性(強度特性、熱的特性、化学的特性、電気的特性など)を明らかにした後、これらの特長を活かした応用への一例として切削工具材料への展開の可能性を検討することを目的とした。

概要

窒化物セラミックスを他の材料と複合化すれば、新規な高機能性複合材料の開発が期待されるにもかかわらず、現在までこの種の複合材料の作製と物性の研究はほとんどなされていない。

本研究は全率固溶体であるFe-Cr系合金に注目し、プラズマを用いてCrの優先窒化を行い、Cr窒化物濃度を任意に選ぶことが可能でその上焼結性の優れたCr窒化物-鉄系粉末の作製とその焼結体で従来にない機能性複合材料の創製を狙ったものである。

この目的のために、本研究はFe-Cr合金のプラズマ窒化挙動とCr窒化物-Fe系複合材料の特性に関する基礎的実験Aと、Fe-Cr合金粉末を出発物とし、Cr窒化物セラミック-鉄系の複合焼結体の作製と特性を検討する発展実験Bを行った。以下にそれらの実験で得られた主な成果を示す。

実験A

Fe-3~32wt%Cr合金をN₂:H₂=1:3の混合ガスを用いた直流グロー放電によりプラズマ窒化を行った。窒化条件は温度650~800°C、時間4~49hで、プラズマ発生電圧220~300V、電流0.40~0.85Aである。

本実験条件下では、試料表面に平行にいわゆる窒化層が一層ないし二層形成するが、最表面には、従来の550°C以下の窒化で形成する鉄の窒化物(γ' -Fe₄Nや ϵ -Fe₂₋₃N)膜の生成は認められない特徴的な組織を呈することがわかった。この窒化層内は α -FeとCr窒化物が共存し、本プラズマ窒化によりCrの優先窒化が生じたと判断した。

この窒化物の種類に対応し、試料断面の硬さ分布が異なることが判った。つまり、750°C以上では硬さは試料表面から内部に向かって減少するのに対し、700°C以下では窒化層内ではほぼ一定

の高い硬度を示すことを見出した。また、表面近傍の硬さはCr量の増加とともに高くなることが分かった。

以上の結果より、従来不明であったFe-Cr合金の650～800℃でのプラズマ窒化挙動とCr窒化物-Fe系複合材料の強度特性が明らかとなった。

実験B

Fe-17および35wt%Cr合金（以後これらを17Cr, 35Crと呼ぶ）粉末を1200℃でN₂ガス中でホットプレスし焼結体を作製した後、550～700℃でプラズマ窒化またはNH₃ガス窒化を行い、Cr窒化物-Fe系複合材料焼結体を創製することを試みた。

このN₂ガス中でのホットプレス処理によって、従来窒化反応が生じないと考えられていた本合金の一部が窒化されることを見出した。即ち、ホットプレスによりCrの優先窒化が生じ、 α -FeとCr₂Nが共存した焼結体を作製することに成功した。

この焼結体をプラズマ窒化すると、Cr₂NがCrNへと変化すると同時に最表面に γ' -Fe₄N層が生成することが判った。他方、NH₃ガス窒化すると、CrNへの変化と2種類の鉄窒化物（ ϵ -Fe₂₋₃N、 γ' -Fe₄N）が生成することを見出した。

試料断面の硬さ分布測定より、NH₃ガス窒化よりもプラズマ窒化した焼結体の方が大きな強度を示すばかりでなく、耐酸化性なども優れていることが分かった。

35Cr合金中のCrが完全にCrNに窒化される

とすると、焼結体のCrNとFeの体積比は1:1であり、セラミックスと金属の両方の特性を兼ね備えた新しい複合材料を開発することに成功した。さらにCr濃度の高い粉末を窒化すればセラミック-金属系の複合材料焼結体の創製の可能性が非常に期待できる。

今後の研究の見通し

本研究では、Fe-Cr系合金粉末をN₂ガス中でホットプレス・窒化し従来になく窒化物基複合材料焼結体を作製し、更にこれをプラズマ窒化することによって、新規なセラミックス/鉄複合材料焼結体を創製することに成功した。このような作製法による高強度・高靱性・高耐食性を兼ね備えた新規な窒化物セラミックス複合材料の開発は実用材としても非常に魅力的な材料開発法である。今後本Cr窒化物-Fe系以外の系でも同様な新規複合材料の開発が盛んに行われることが期待される。

一方本研究で取り扱ったCr窒化物基鉄複合材料の切削工具への応用は、さらに詳細な基礎的・実用的検討を加え、より一層の特性の改善を行えば、非常に近い将来従来の材料よりも優れた特性を持つ切削工具材料として実現可能と考える。

発表論文

現在準備中。

学会発表

粉体粉末冶金協会平成7年度秋季大会、講演番号3-24
平成7年11月8日～11月10日（仙台）

「Fe-Cr合金の窒化挙動に及ぼす溶質濃度の影響」

魏彦林、岡田成敏、高田潤、桑原秀行、西川進、濱敏彦

濃厚水溶液からの単分散セラミックス微粒子の 大量製造法の開発

Development of synthesis of monodispersed ceramics fine particles
from concentrated solution in large quantities

95122

代表研究者 東北大学素材工学研究所 教授 杉 本 忠 夫 Tadao Sugimoto

共同研究者 東北大学素材工学研究所 助教授 村 松 淳 司

The preparation of monodispersed Cu₂O particles from condensed CuO suspension was carried out as application of the Gel-sol method, developed by the authors. Also, monodispersed CdS particles were prepared with aging the Cd(OH)₂ suspension in the presence of gelatin. Fortunately, either processes succeeded, because the nucleation was completely separated from the growth due to the controlled release of solutes from solids, such as CuO and Cd(OH)₂ as reservoirs and the inhibition of coagulation of growing particles owing to the their fixation in the network made by the gelatin.

研究目的

正確に粒径、形状、構造が揃った0.1~5 μm程度のセラミックスの単分散微粒子を製造する試みはこれまでに数多くなされているが、よく定義された単分散粒子の合成は希薄溶液中(10⁻² mol dm⁻³ オーダー)でのみ可能であり、高濃度溶液からの製造は極一部の系を除いて不可能であった。

最近、申請者等によって開発された手法、すなわち水酸化鉄ゲル(数mol dm⁻³)から出発し、収率ほぼ100%の単分散ヘマタイト粒子の大量製造法およびその構造と形態の制御の手法(ゾルーゲル過程の逆概念であるのでゲルゾル法と命名)を、一般的な手法として確立することを目標とし、本研究では濃厚系における粒子間凝集の防止および核生成と成長期の完全分離の手法を開発することにより、極めて濃厚な金属塩溶液から、形状と粒径が完全に制御された各種の単分散微粒子を、大量に製造する一般的な方

法を提案することを目的とする。

特に凝集の駆動力となる、微粒子間に働く相互作用力を精緻なレーザーラッピング技術を用いて正確に解明・定量しようという全く新しい発想に基づく試みであり、これにより凝集防止手法を確立した上で、ミクロな視点から粒子の単分散化技術を創出することに重点を置く。

概要

正確に粒径、形状、構造が揃った0.1~5 μm程度のセラミックスの単分散微粒子を製造する試みはこれまでに数多くなされているが、よく定義された単分散粒子の合成は希薄溶液中(10⁻² mol dm⁻³ オーダー)でのみ可能であり、高濃度溶液からの製造は極一部の系を除いて不可能であった。

最近、申請者等によって開発された手法、すなわち水酸化鉄ゲル(数mol dm⁻³)から出発し、収率ほぼ100%の単分散ヘマタイト粒子の大量製造法およびその構造と形態の制御の手法(ゾ

ルーゲル過程の逆概念であるのでゲルゾル法と命名)を、一般的な手法として確立することを目指し、本研究では濃厚系における粒子間凝集の防止および核生成と成長期の完全分離の手法を開発することにより、極めて濃厚な金属塩溶液から、形状と粒径が完全に制御された各種の単分散微粒子を、大量に製造する一般的な方法を提案することを目的として研究を行った。特に凝集の駆動力となる、微粒子間に働く相互作用力を精緻なレーザートラッピング技術を用いて精確に解明・定量しようという全く新しい発想に基づく試みであり、これにより凝集防止

手法を確立した上で、ミクロな視点から粒子の単分散化技術を創出することに重点を置き、下記のような結果を得た。

まず、水酸化物鉄ゲルからの粒子生成における、粒径・形状・構造等の精密制御法の機構論研究を実施し、 Cu_2O , CuO などの単分散粒子の合成に成功した(図参照)。出発塩のアニオン、物質、pH、濃度、温度、経時時間等の反応因子が粒子生成過程に与える効果を検討し、それら反応因子が最終的に得られる粒子の平均粒径、粒径分布に与える効果を明確に分離し、同時に反応初期の核生成期とその後の成長期における溶液中のイオンや錯体等の組成変化や、原子レベルでの粒子表面及び内部の構造変化を追跡して全体の粒子生成機構を明らかにすることができた。

上記の粒子はゼラチンの投入等の粒子の凝集防止と、リザーバー固体の存在による反応初期の核生成期と成長期の分離により得られたものであり、この技術をCdS等の硫化物微粒子合成(図参照)に応用した。この場合、水酸化ゲルからの反応経路に硫化過程が加わり、粒子の凝集防止と核生成期と成長期の分離に関する高度な技術が必要であった。

今後の研究の見通し

粒径、形状、構造等をきわめて精密に制御した単分散セラミックス微粒子は焼結材料、電子材料、磁気材料、触媒、センサー等機能性材料の分野においてきわめて有効であることは論を待たない。例えば、形状や構造が揃った粒子が得られても粒径に分布があると焼結する過程で隙間ができ、機械的強度が著しく損なわれることはよく知られているし、ある構造のとき高い磁気特性や触媒性能を発現するような性質が、粒径、形状が均一でも構造が不均一であると結局平均化されてしまう。つまり全ての機能性材

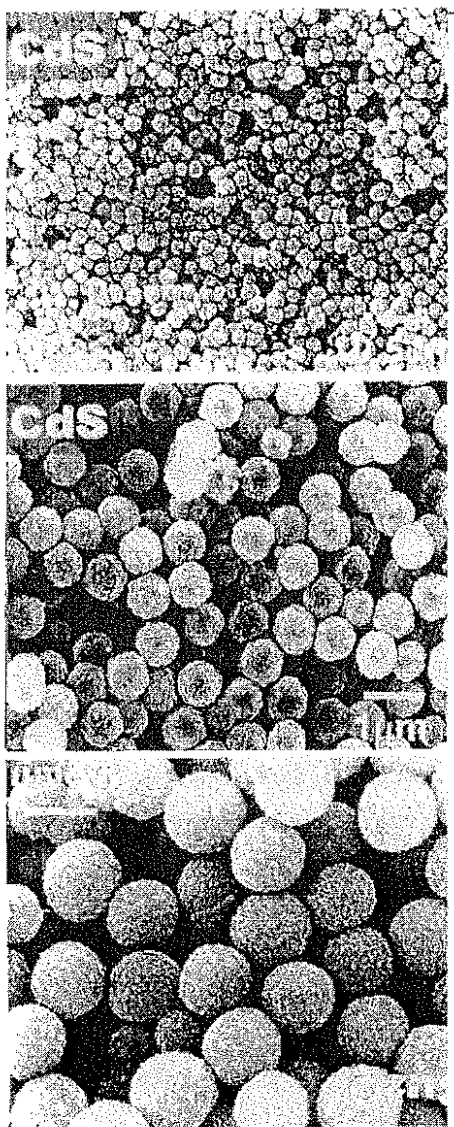


Fig.

料は、粒径、形状、構造等の構成微粒子の主要な性質が大きく寄与するわけであり、微粒子製造において、要望されるような性質に制御しかつ一度に多量に得るための方法の開発が社会的にも要請されている。このようにいったん本手法が確立されれば、すべての材料工業分野に多

大な影響を与えるだけでなく、本研究で考えている粒子間力の直接観察手法の確立は、コロイド科学、材料工学、界面物理化学等学問分野の発展に大きく寄与することは間違いない。今後も、このような単分散微粒子合成研究を継続していく所存である。

MIM鉄系焼結材料の高性能化に及ぼす 粉末特性と微細不均質組織の関係

Effects of Powder characteristics and Heterogeneous Structures
on the High Performance MIM Ferrous Sintered Materials

95124

代表研究者 熊本大学 教授 三 浦 秀 士 Hedeshi Miura

共同研究者 熊本大学 教授 本 田 忠 敏 Tadatoshi Honda

High performance sintered 4600 steels were obtained by Metal Injection Molding (MIM) process in our previous study. This was due to the fine heterogeneous structure which consisted of bainite, martensite and retained austenite by the segregation of Ni added as alloying element. This study has been performed to confirm whether the effect of heterogeneous structure upon the steel strengthening in other steels. With respect to the mechanical properties, not only static tensile test but also dynamic impact test were performed by using prealloyed and elemental 4100 powders.

For both specimens of prealloyed and elemental powders, the final carbon content was widely controlled by adjusting the debinding atmosphere, and the similar densities were also obtained by adjusting the sintering conditions. Sintered microstructures of prealloyed powder specimens were dual homogeneous structures consisted of ferrite and fine pearlite. On the other hand, heterogeneous structure of bainite and martensite appeared in the elemental powder specimens. Both sintered specimens showed almost the same ductility and toughness, but the strength of elemental powder specimens were higher than that of prealloyed powder specimens because of the heterogeneous structure with high strength bainite and martensite. However, the difference of strength between the both powder specimens were diminished with an increase in tempering temperature through the homogenization in the structures.

研究目的

著者らは以前に、Fe-Ni系の4600鋼種 (Fe-1.8Ni-0.5Mo-0.2Mn)の混合粉末法による射出成形材において、微細な不均質組織を利用して高性能な焼結合金鋼が得られることを報告した^{1,2)}。これは、添加合金元素であるNiの偏析により、マルテンサイト組織や残留オーステナイト組織

が出現し強度を向上させたためであり、原料粉末である微細なカーボニルNi粉の凝集に起因したものである。

そこで本研究では、他鋼種材においてもこのような微細不均質組織が得られるかどうか、またそのような組織が強度の向上に寄与するかどうかを確認する意味も含め、Fe-Cr系の4100鋼種 (Fe-1.1Cr-0.65Mn-0.3Mo)について、合金粉

および混合粉を用い金属粉末射出成形(MIM)プロセスにより焼結鋼を作製し、均質および不均質組織の機械的性質に及ぼす影響を調査した。そのためには、まず本鋼種の射出成形材の脱バインダおよび焼結特性を検討したのち、両粉末を用いた焼結材および熱処理材の機械的性質に関し、静的引張特性だけでなく、実用的にも重要な衝撃特性についても併せて調査し、両者の比較検討を行った。

研究内容及び成果

実験方法

原料粉末には平均粒径 $11.9\mu\text{m}$ のSCM415合金粉(神戸製鋼所製)、および平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ のカーボニルFe粉(BASF製)にフェロCr、フェロMn、およびMo粉を添加した混合粉の両粉末を用いた。これら各粉末の諸特性および組成をTable 1、2に示す。バインダにはワックス系バインダを用い、Table 2に示すような組成および配合割合で両粉末との加熱混練を 418K で 1.8ks 行ったのち、冷却粉碎して成形用原料とした。成形は横型スクリー式射出成形機(日本製鋼所製、型締力 490kN)を用い、射出温度 375K (合金粉)、 359K (混合粉)、射出率 $22\text{cm}^3/\text{s}$ (混合粉)、金型温度 $298\sim 303\text{K}$ 、冷却時間 10s の条件で、長さ 110mm 、厚さ 4mm の引張試験片および $9.2\times 9.2\times 45.2\text{mm}$ のシャルピー衝撃用有溝(Uノッチ)試験片を作製した。

得られた成形体は、まずヘプタン気相中に約 358K で 18ks 保持しワックス成分を抽出したのち、残りのバインダを種々の濃度の H_2/N_2 または CO/H_2 混合ガス雰囲気中で加熱揮散させ、焼結は $10\%\text{H}_2/\text{N}_2$ 混合ガス中、種々の温度で 3.6ks 行った。この場合、脱脂炉を用いて 873K まで加熱してバインダを揮散させ、その後のハンドリング性を考慮してさらに 1173K まで仮焼結を施したのち焼結炉を用いて本焼結する方法

と、脱バインダおよび焼結を同一の炉で続けて行う連続プロセスの両者を用いた。また一部の試料には、 1173K で 1.8ks 溶体化後油焼入れし、 $473\sim 823\text{K}$ で 3.6ks 焼きもどしを施した。得られた試料を密度、硬度測定および炭素分析や組織観察に供し、さらに引張試験および衝撃試験を行い、各種機械的性質を調査した。

Table 1 Characteristics of the powder used.

	Prealloyed powder (SCM415)	Elemental powder			
		Carbonyl Iron	Fe-62Cr	Fe-80Mn	Mo
Mean particle size(μm)	11.9	4.5	8.8	32.1	4.0
Particle shape	Nodular	Spherical	Irregular	Irregular	Polygonal

Table 2 Compositions of the powder and binder.

		Prealloyed powder	Elemental powder
Powder (mass%)	Cr	0.95	1.10
	Mn	0.72	0.65
	Mo	0.26	0.30
	C	0.17	0.88
	O	0.52	0.40
	Fe	Bal.	Bal.
Binder (mass%)	Paraffine wax	69	70
	Carnauba wax	10	
	Polypropylene	20	25
	Stearic acid	1	5
Powder loading (vol.%)		58	63

結果および考察

脱バインダおよび焼結特性

まず合金粉および混合粉を用いた両試料間の差異を組織のみに限定するためには、炭素量や密度の挙動を十分に把握しておく必要がある。そこで、これらと密接に関係する脱バインダおよび焼結特性について調査を行った。はじめに両粉末の焼結特性について検討した。Table 1に示したように合金粉は混合粉に比べ粒度が粗く、また脱バインダ後に炉外へ出すと試料は多孔質で酸化され易いことから、続く焼結を高温で施しても通常のMIM材で得られるような高密度のものが得られなかった。そのため、脱バインダ後の試料取り扱い時の酸化を避ける³⁾ 目的で、

先にも述べた脱バインダと焼結を同一の炉中で続けて行う連続プロセスによって試料作製を試みた。Fig.1に、混合粉は通常の脱バインダと焼結で、また合金粉はこの連続プロセスによって作製した試料の相対密度と焼結温度の関係を示す。焼結温度が1598Kまでは、合金粉の方が混合粉に比べ焼結性に劣っていることがわかる。しかし1623Kの焼結では、両者とも相対密度で95%と、ほぼ同程度の良好な密度が得られたので、以下の実験では本条件で試料を作製した。

次に炭素量の調整であるが、これには脱バインダ時の雰囲気ガスが最も影響を及ぼすことが著者らのこれまでの研究^{4,5}より知られているので、溶剤によるワックス成分抽出後の加熱揮散時の雰囲気を変化させ、各試料の炭素分析を行った。まず混合粉の場合、もともとFe粉末中に0.88mass%の炭素を含有していることから、脱バインダ雰囲気としては H_2 と N_2 を種々の割合で混合したガスを用いた。その結果をFig.2に示す。30% H_2 濃度までは脱バインダ後の炭素量にさほど変化はないが、その後は H_2 濃度の増加とともに急激に炭素量は減少している。このことは粉末中に含まれているOと大いに関係している。

すなわちOは脱炭に寄与するが、低 H_2 雰囲気下では H_2 による脱炭反応が生じ、このため炭素量はわずかに減少したにすぎなかったものと思われる。しかし、さらに H_2 濃度が増加すると、 H_2 による脱炭反応が大きくなり炭素量は急激に減少する。なお同図中には焼結後の炭素分析結果も併示しているが、焼結雰囲気として10% H_2 濃度の混合ガスを用いたため、脱バインダ後に比べると炭素量は減少している。

合金粉の場合、もともと粉末中には0.17mass%の炭素しか含有されていないため、結果は省略するが、 H_2/N_2 混合ガスの脱バインダ雰囲気では炭素を残存させることは困難であった。そこで、容易に浸炭を行うことが可能なCOを用いて^{3,6)}、 H_2 との混合ガス雰囲気にて脱バインダを行ったところ、Fig.3に示すようにCO濃度の増加に伴い単調に炭素量は増加した。この場合、少量のCOを H_2 に混合するだけで広範囲に炭素量を制御することが可能であり、例えば焼結後に0.4mass%の炭素を残存させたい場合には、7.5%CO/ H_2 雰囲気中で脱バインダを行えばよいことがわかる。

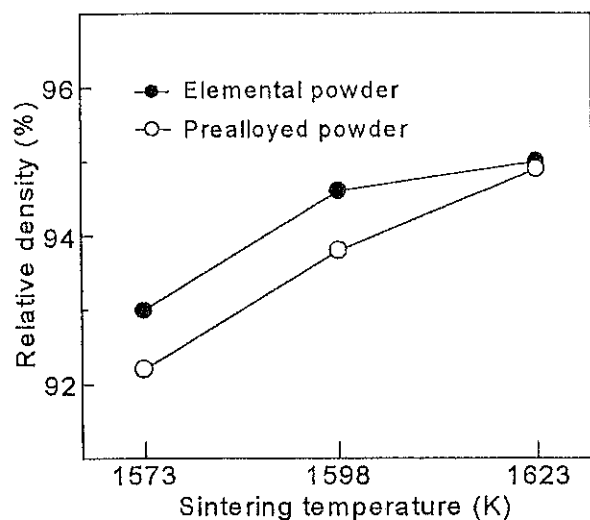


Fig.1 Relationship between relative density and sintering temperature of MIM 4100 steels sintered for 3.6ks in 10% H_2/N_2 .

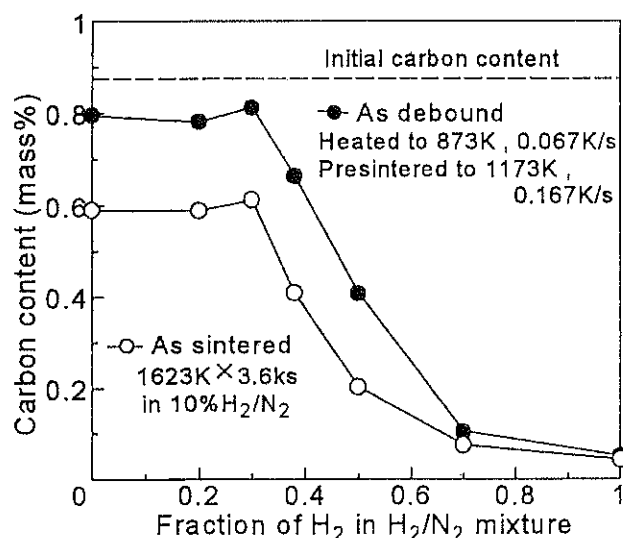


Fig.2 Effect of thermal debinding atmosphere on the carbon retention of MIM 4100 steels with elemental powder.

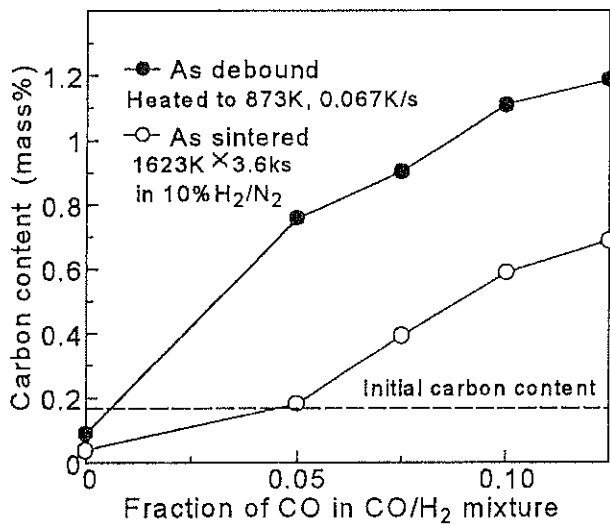


Fig. 3 Effect of thermal debinding atmosphere on the carbon retention of MIM 4100 steels with prealloyed powder.

焼結組織および機械的性質

Photo. 1 に、合金粉および混合粉を用いた焼結材の代表的な光学顕微鏡組織を示す。なお、両焼結材ともに炭素量はほぼ0.4mass%となるように調整してある。まず合金粉を用いた試料では、フェライトおよび微細パーライトの均質

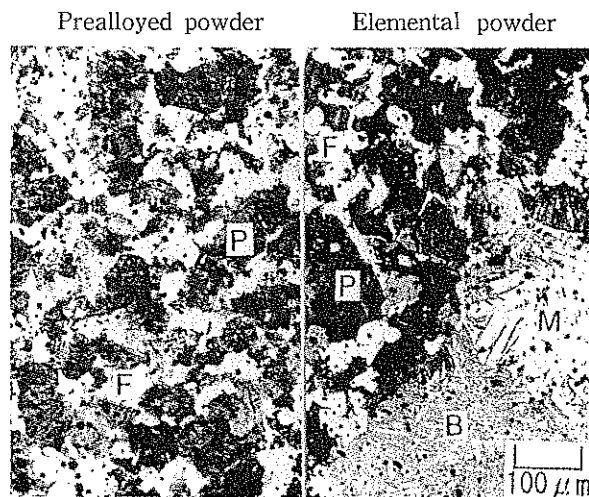
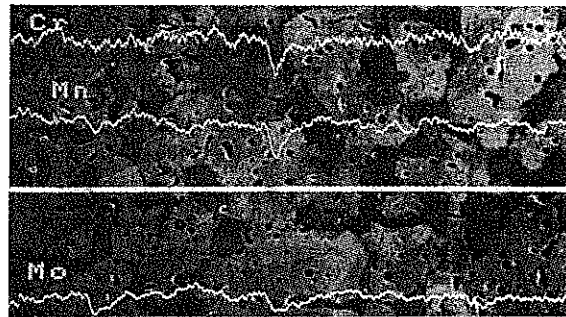


Photo.1 Microstructures of MIM 4100 steels (0.4mass%C) sintered at 1623K for 3.6ks in 10%H₂/N₂.

Prealloyed powder



Elemental powder

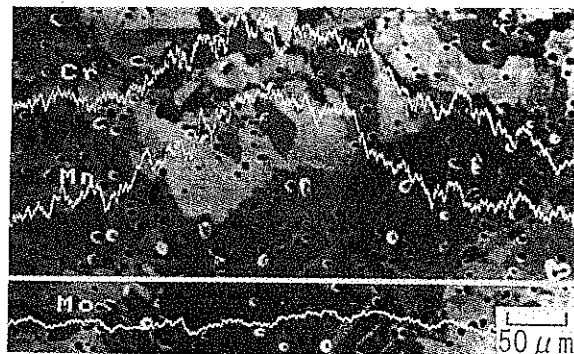
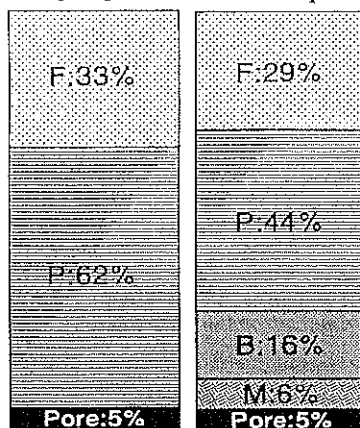


Photo.2 EDS line analyses of sintered MIM 4100 steels.

Prealloyed powder Elemental powder



F : Ferrite B : Bainite
P : Pearlite M : Martensite

Fig. 4 Fraction of respective structures of MIM 4100 steels (0.4mass%C) sintered at 1623K for 3.6ks in 10%H₂/N₂.

な2相混合組織であるが、混合粉ではさらにベイナイトおよびマルテンサイトが出現しており、不均質な組織を呈している。これら各組織の割合をFig.4に示すが、混合粉の焼結試料では合金粉のものに比べフェライト量は若干少ないだ

けで、微細パーライトの占める割合が減少するとともに、その分ベイナイトおよびマルテンサイトが出現していることがわかる。そこで、このような組織が異なる原因を明らかにするため、各合金元素の分布状態を調査した一例をPhoto.2に示す。予想通り、合金粉を用いた試料ではCr、Mn、Moの各合金元素は試料中に均一に分散していたが、混合粉を用いた試料中のマルテンサイトやベイナイト組織には主にMn、Crが偏析していることがわかった。

次に、これら両焼結材における均質および不均質組織が機械的性質にどのような影響を及ぼすか調査した。Fig.5は両焼結材の引張試験結果を示したもので、これら試料は前述した脱バインダ雰囲気制御に混合粉を用いた試料の方が合金粉のものに比べ明らかに引張強度は高く、とくに高炭素量のものになる程その傾向は大きいことがわかる。一方、伸びは炭素量に関係なく両焼結材ともに同程度の値を示しており、両者に差異はほとんどない。引張試験片同様に炭素量を変化させたシャルピーUノッチ試験片を用いて、衝撃試験を行った結果をFig.6に示す。

両焼結材ともに炭素量が増加するにつれ、衝撃値はほぼ直線的に減少している。ここで両試料間についてみると、高炭素側において合金粉の方が混合粉のものに比べわずかに高い値を示すようであるが、全体的にはほぼ同程度の値を示しており、やはり両者に差異はないと言える。以上の結果より、4100鋼種においても混合粉を用いたMIM焼結材は合金粉のものに比べ、延・靱性はほぼ同程度でありながら優れた強度を示すことがわかった。これは、やはり合金元素の偏析により高強度なベイナイトおよびマルテンサイト相が出現したためで、このような微細不均質組織を利用することで、溶製法や合金粉末法では得られない高性能なMIM焼結材料が創製可能であることを示唆している。

熱処理材の機械的性質

本鋼種は一般に熱処理が施されることも多く、また熱処理により上記不均質組織がどのように変化するかについても調査するため、溶体化焼入れ後、種々の温度で焼もどしを行った。Fig.7、8に両粉末を用いた熱処理の引張および衝撃試験結果を示す。まず引張特性についてみると、

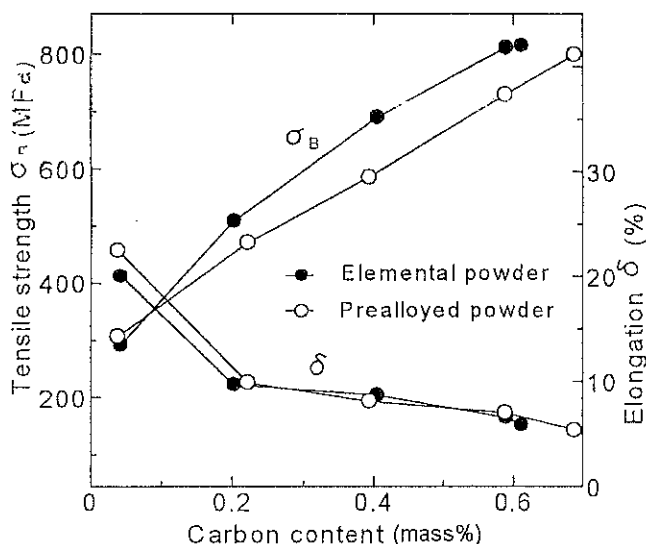


Fig. 5 Effect of carbon content on the tensile properties of MIM 4100 steels.

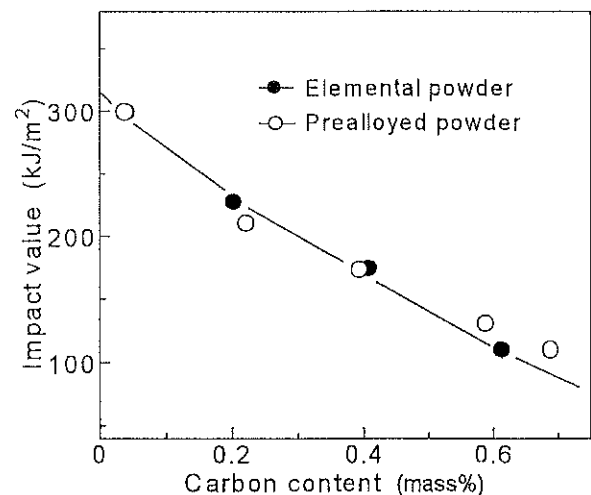


Fig. 6 Effect of carbon content on the U-notched Charpy impact value of MIM 4100 steels.

焼もどし温度が上昇するにつれて、明らかに強度は低下し伸びは上昇するが、両試料を比較すると焼結材同様、強度において混合粉の方が合金粉のものを上回っており、伸びには両者とも同程度の値を示している。ただ詳細にみると、473Kの焼もどし材では両者の強度差が200MPa程度あったものが、焼もどし温度の上昇とともにその差が徐々に小さくなっていることがわかる。また、衝撃値も焼もどし温度が高くなるにつれ上昇しており、合金粉の方が混合粉に比べ若干高い値を示す傾向にあるが、引張強度と同様焼もどし温度の上昇とともに両者の差は減少していることがわかる。

これら両熱処理材の組織観察結果を Photo. 3 に示す。両者ともに焼もどし温度が高くなるにつれ、マルテンサイト基地での微細炭化物の析出およびフェライト化が進行する様子がうかがわれる。ただ、合金粉を用いた場合は均一な焼もどしマルテンサイト組織のみが観察されるが、混合粉では、Mn、Crの偏析した部分が白地の部分(A)として観察され、しかもこの白地の偏析部が焼もどし温度の上昇とともに不明瞭になっているのがわかる。なお Photo. 3 には、基地および偏析部の硬度測定結果も併示しているが、

これら基地と偏析部の硬度差も同様に小さくなっており、焼もどし温度の上昇に伴う組織の均質化によって両粉末試料間の強度差も減少したものである。

結言

4100鋼種の焼結鋼において、均質および不均質組織が機械的性質にどのような影響を及ぼすか検討するため、合金粉および混合粉を用いMIMプロセスにより焼結鋼を作製し、静的および動的破壊特性を調査し比較検討を行った結果、以下の結論を得た。

- 1) 混合粉および合金粉ともに、脱バインダ時の雰囲気調整することにより、焼結後の炭素量を広範囲に制御することができた。なお、焼結性に劣る合金粉においては、連続プロセスを適用することで混合粉と同程度の高密度のものを得ることができた。
- 2) 合金粉を用いた焼結試料の組織はフェライトおよび微細パーライトの均質な2相混合組織となるのに対し、混合粉の場合は主にMn、Crの偏析のため、さらにベイナイトおよびマルテンサイト組織が出現し不均質な組織を呈した。これらMn、Crの偏析部は熱処理後も依然として観察されたが、焼もどし温度が上

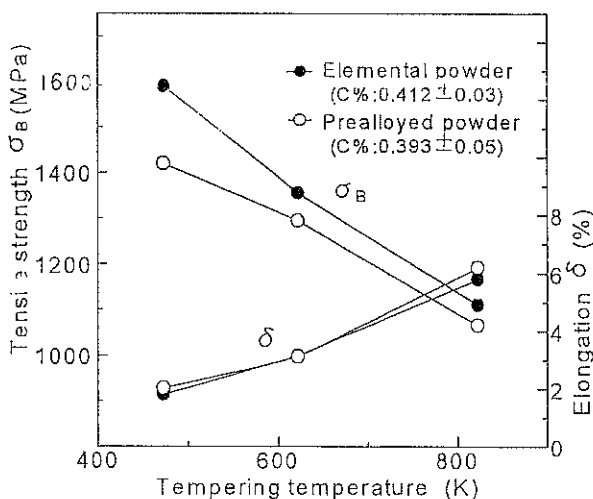


Fig. 7 Effect of tempering temperature on the tensile properties of MIM 4100 steels.

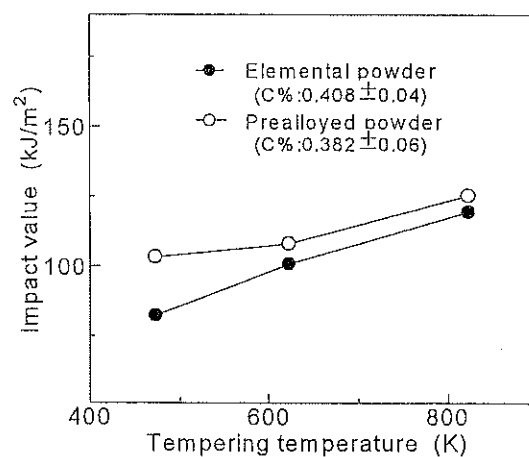


Fig. 8 Effect of tempering temperature on the U-notched Charpy impact value of MIM 4100 steels.

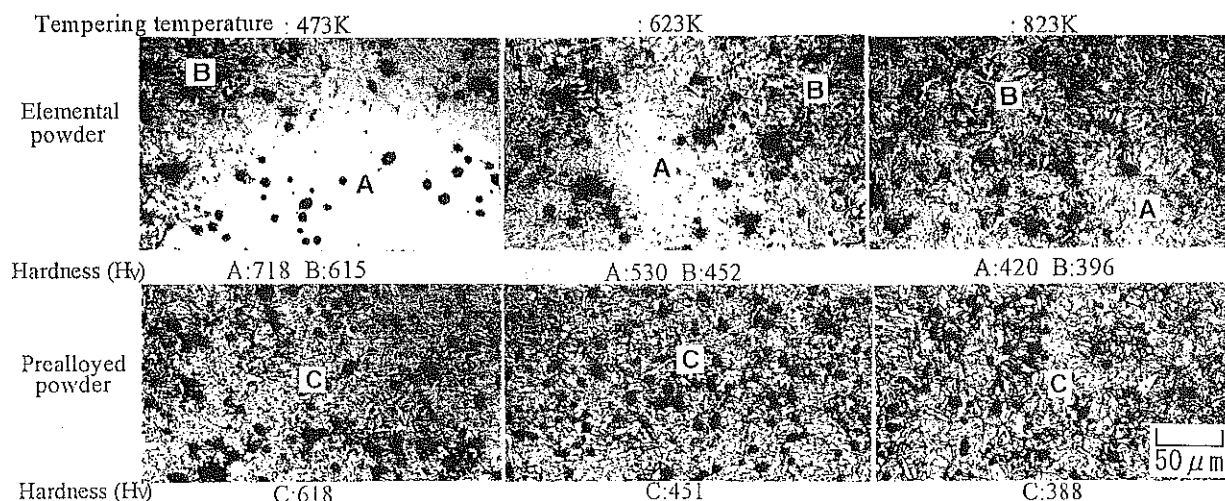


Photo.3 Microstructures and hardness of sintered MIM 4100 steels for several tempering temperatures.

昇するに伴い不明瞭となり、基地との硬度差も小さくなった。

- 3) 混合粉を用いた焼結材は合金粉を用いたものと比較し、延・靱性はほぼ同程度でありながら優れた強度を示した。これは、前者において出現するマルテンサイトおよびベイナイト組織が強度の向上に寄与したためである。また、熱処理材においても、混合粉の方が合金粉のものに比べ高い強度を示したが、焼もどし温度の上昇とともに両者間における強度差は減少した。

今後の研究の見通し

鉄系焼結材料の組織制御と材質改善に関し、報告で述べたMIMプロセスが高性能な鉄系焼結材料を設計する上での指針になり、新しいタイプの焼結部材の開発の一助となれば幸いである。そして、鉄系焼結材料と言え、近年の新素材や先端材料といった分野のものに比べると些か陳腐な響きがしないわけでもないが、依然

として焼結部材の主流をなすもので、その将来展望においてはまだまだ量的な拡大と質的な改善が大いに期待できる。とくに後者に関しては、溶製法では不可能な組織制御材料を粉末冶金法では創製できることから、鉄系焼結材料の高性能化、高機能化に向けてのMIMプロセスの応用展開を続けていきたいと思っている。

文 献

- 1) 三浦、本田、R. M. German: 粉体および粉末冶金、**39** (1992) 254.
- 2) 三浦: 日本金属学会会報、**31** (1992) 711.
- 3) 三浦、山西、安藤、本田: 粉体および粉末冶金、**41** (1994) 1067.
- 4) 三浦、浦上、安藤、本田: 粉体および粉末冶金、**40** (1993) 388.
- 5) 三浦、本田、R. M. German: 粉体および粉末冶金、**38** (1991) 767.
- 6) D. R. Bankovic, R. M. German: Advances in Powder Metallurgy 1991, vol. 2, Ed. by L. F. Pease III and R. J. Sansoucy, MPIF, Princeton, NJ, (1991) 195.

有機界面における無機物の結晶化と形態制御

Control of Morphology of Inorganic Crystals Precipitated
on Organic Interfaces

95127

代表研究者 名古屋工業大学工学部 教授 高 橋 実 Minoru Takahashi

共同研究者 名古屋工業大学工学部 助教授 鵜 沼 英 郎

The elucidation of the effects of organic interface on the morphology of inorganic crystals is the target of the present study. As a model system to begin with, the nucleation and growth of hydroxyapatite (HAp) crystals from the solutions with and without Langmuir monolayer of stearic acid (SA) were investigated. The monolayers apparently enhanced the nucleation of HAp. Monolithic, film-like polycrystalline HAp with preferred orientation of (001) planes parallel to the monolayer interface was precipitated, while colloidal and powdery precipitation in the bulk solution was predominant in the absence of the monolayer. Geometrical similarity was found between the hexagonal packing conformation of the SA headgroups in the monolayers and the alignment of calcium ions in (001) plane of HAp. It was suggested that HAp crystals nucleated and grew epitaxially on the monolayer interface.

研究目的

サイズ、形態、結晶相などが均一に制御された無機物の結晶性粉末の製造技術を確立することが、セラミックス、製薬、化粧品、触媒、高分子、電子産業など幅広い産業分野で求められている。

これまでは、気相法によるエアロゾル製造技術、ゾルゲル法をはじめとする機能性無機粉末の製造技術など、無機化学的手法による各種の粉末製造技術が研究され、それらの一部は実用化されてもいるが、粒径、形態、結晶相など粉体のあらゆる観点においてその性状を制御できる製造技術というものは未だ確立されていない。

一方、自然界において生物が自らの体内や体表面に無機物を生成する現象(バイオミネラリゼーション)に視点を移すと、生成物の粒径、形態、

結晶相などが極めて含目的に制御されていることに気づく。このような無機生成物はそれに接する有機基質による結晶核形成促進作用と空間的な規制によって形成される。このような生体内における有機物の界面の機能を無機粉末製造技術に取り入れることができれば、新たな粉体の性状制御法の確立とより自由度の高い粉末設計が可能になる。

本研究はこのような構想に基づき、まずはできるだけ単純な有機界面であるラングミュア単分子膜を用い膜物質の種類や充填構造など有機界面を特徴づける諸要因と、得られる無機結晶の性状との相関を調べ、有機界面の影響を抽出し、より実用的な結晶性無機化合物粉末の合成に応用することを目的とする。

概要

1. 背景

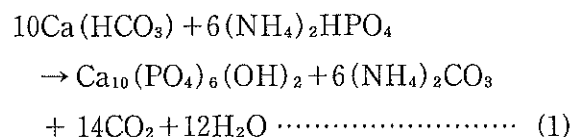
無機結晶を他の固体基板上に析出させたときに、析出結晶の配向や形態が基板の原子配列に影響を受けることがある。この現象はエピタキシーと呼ばれており、化合物半導体のヘテロエピタキシャル成長などに応用されているが、近年になって有機分子からなる界面(有機界面)上でもエピタキシーと思われる現象が観察されることが報告されている。一方、貝殻や卵殻を構成する無機結晶粒子も有機界面上のエピタキシーによって成長するとも考えられており、同様な手法を一般の結晶性無機化合物に拡張できれば任意の形態や結晶配向を持つ粉体合成に応用可能であると考えられる。

本研究では、対象の無機化合物として水酸アパタイトを選び、原料となる水溶液上に展開したラングミュア単分子上に水酸アパタイトを析出させ、その形態、結晶配向、組成等に対するラングミュア単分子膜の影響を調べた。水酸アパタイトは骨を構成する主要物質の一つであり、有機物、無機物、金属など種々の基板上への析出が研究されているという背景を持つ。またその結晶成長は核形成条件に影響され易いため、本研究の目的には最適な対象物質と考えられる。

2. 実験

水酸アパタイトの析出のための溶液は、炭酸水素カルシウム2.5mM、燐酸アンモニウム1.5mMを含む水溶液である。これをラングミュアトラフに満たし、溶液表面にステアリン酸のヘキサン溶液を適量滴下した。ラングミュア単分子膜作製の定法に従い、トラフのバリアを移動させて表面上のステアリン酸分子を表面圧20mN/mまで圧縮し、液体凝縮膜状態の単分子膜を作製した。トラフを室温に1日～1週間放置する間に、(1)式に示すように溶液からの炭酸ガスの

脱離に伴って水酸アパタイトが析出した。比較のために単分子を展開しない溶液からも同様に水酸アパタイトを析出させた。



単分子膜が存在する場合には、析出物は主として単分子界面、すなわち溶液表面に析出する。そのため、析出時の結晶配向を乱さないように析出物をスライドガラスですくい取り、X線回折、FT-IR測定、SEM観察を行った。また化学組成はICP発光分光器で定量した。

3. 結果および考察

膜物質の種類にかかわらず単分子膜が存在する場合、溶液表面全体が析出物で覆われたようになることから、単分子膜が析出物である水酸アパタイトの核形成を促進していることがわかる。得られる析出物は透明で緻密な厚さ約5μmの皮膜状であった。一方、単分子膜を展開せずに水酸アパタイトを析出させた場合には溶液内部全体から析出が起これ、析出物の形状は不規則であった。

皮膜状の析出物を粉末X線回折用のホルダーにひろげ、析出時の結晶配向を維持したままX線回折を測定したところ、水酸アパタイトの(001)面の回折線が強く現れる結果となった。すなわち、ステアリン酸単分子膜存在下では、水酸アパタイトの(001)面が単分子膜界面に平行になるように優先配向して析出することがわかった。FT-IRスペクトルおよび化学組成については単分子膜の有無による影響は見られなかった。

単分子膜下で析出した水酸アパタイトに結晶の優先配向が見られたことについて、単分子膜と水酸アパタイトの間のエピタキシーの可能必の点から考察する。まず液体凝縮膜状態のラングミュア単分子膜において、ステアリン酸分子

は二次元六方最密充填構造をとることが知られている。また分子間距離は、本研究の条件下では0.475nmと見積もられた。一方、水酸アパタイトの(001)面には「コラムナー」Caと呼ばれる Ca^{2+} イオンが六回対称的に配列しており、その原子間距離は0.472nmである。すなわち、単分子膜内のステアリン酸分子と、水酸アパタイト(001)面内の Ca^{2+} イオンとは互いに良く似た幾何学的配置をとっていることがわかる。さらに溶液内においては大部分のステアリン酸分子が酸解離して負電荷を持っていることを考えると、溶液内の Ca^{2+} イオンが静電的にステアリン酸分子に引き寄せられるとともに六回対称的な位置に配列させられることによって、水酸アパタイトの(001)面のエピタキシャルな核形成が促されたと考えられる。

今後の研究の見通し

ラングミュア単分子膜界面上に燐酸カルシウム(水酸アパタイト)を析出させることにより、結晶の優先配向と形態を様々に制御可能であることが明らかになった。今後、対象となる系の拡張、およびさらに高度な形態制御方法の確立により、無機粉末合成と成形を融合させたプロセスの開発が可能になるものと考えられる。

そのための研究の方向として、以下の事柄が挙げられる。

1. ラングミュア単分子膜以外の有機界面の利用
合成脂質二分子膜形成分子による、ラメラ、ミセル、ベシクルなどの利用。これらのうちの一部は、すでにメソポア多孔体の合成などにも応用されつつあるが、より広い形態制御の可能性があるのであるように思われる。
2. 室温における無機結晶析出手法の拡張
できるだけ有機界面が安定な環境で、かつ有機界面付近でのみ無機物の過飽和度を高めるような手法を開発することにより、対象となる無機物の系を拡張することが可能になる。

発表論文

1. Hidero Unuma, Kazutoshi Ito, Toshitaka Ota and Minoru Takahashi: "Precipitation of Hydroxyapatite under Stearic Acid Monolayers", Journal of the American Ceramic Society, **79** (1996), in press
2. H. Unuma, K. Ito, T. Ota and M. Takahashi: "Epitaxial Nucleation of Hydroxyapatite on Compressed Langmuir Monolayers", Proc. 9th Int. Symp. on Ceramics in Medicine, ed. T. Kokubo, 1996, Ohtsu, in press

MA法による超巨大エネルギー積を有する 交換スプリング磁石の試作

Exchange-Spring Magnet with Giant Energy Product
prepared by MA

96103

代表研究者 大阪大学大学院工学研究科 マテリアル応用工学専攻

助教授 真 島 一 彦 Kazuhiko Majima

研究目的

磁石材料に関与している研究者の間に「10年周期でより強力な永久磁石が登場する。」という言葉がある。現在、最強のNdFeBも開発されてから、10年以上たち、これに代わる、より強力な永久磁石の開発にしのぎを削っている。

強力な永久磁石材料が発見されるたびに、エレクトロニクス部品の性能向上がはかられていることは周知の事実であり、また、日本人研究者がこの分野で果たした役割は非常に大きく、現在、磁石材料の製造量に関し、日本が諸外国を完全に圧倒していることも周知の事実である。日本が世界一の技術を誇れるのも、上記のように強力な永久磁石材料の開発競争において、常に諸外国より一歩先んずることができたことが、大きな要因の一つである。

永久磁石(ハード磁性)材料には(1)一軸磁気異方性エネルギーが大きいこと、(2)キュリー点 T_c が高いこと、(3)単位体積あたりの飽和磁化が大きいことなどが要求される。従来、永久磁石材料の開発は、上記のような思想のもとに行われているが、近年、磁性材料にも、他の新素材の開発の場合と同様、製造プロセスからの高性能化が検討されはじめた。永久磁石材料の場合には、その組織を単磁区径以下の結晶粒にすることが夢であり、この夢を実現できるのがMA法である。

本研究では、MA法による単磁区径以下の結晶粒からなる磁性材料の製造プロセスの確立を図るとともに、その方法を用いて、理論的には100MGOe以上に達する可能性があると言われているナノコンポジットの交換スプリング磁石(硬、軟複合磁石)材料の作製をも目指すものである。

概要

強力な永久磁石材料が発見されるたびに、エレクトロニクス部品の性能向上がはかられていることは周知の事実であり、また、日本人研究者がこの分野で果たした役割は非常に大きく、現在、磁石材料の製造量に関し、日本が諸外国を完全に圧倒していることも周知の事実である。日本が世界一の技術を誇れるのも、上記のように強力な永久磁石材料の開発競争において、常に諸外国より一歩先んずることができたことが、大きな要因の一つである。

永久磁石(ハード磁性)材料には(1)一軸磁気異方性エネルギーが大きいこと、(2)キュリー点 T_c が高いこと、(3)単位体積あたりの飽和磁化が大きいことなどが要求され、これらの特性を具備した永久磁石材料の探索が精力的に行われた結果、Sm-Co系に始まり、現在、最強の永久磁石であるNdFeB系材料に至る各種希土類永久磁石材料の開発に至っている。

従来、永久磁石材料の開発は、上記のような

思想のもとに行われているが、近年、磁性材料にも、他の新素材の開発の場合と同様、製造プロセスからの高性能化が検討されはじめた。永久磁石材料の場合には、その組織を単磁区径以下の結晶粒にすることが夢であり、この夢を実現できるのがMA法である。

MA法による単磁区構造を有するNdFeB粉末の作製を初めに試みたのは、Shultzらである。彼らはその後、Coehyらが発見した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁性材料にもMA処理を施し、単磁区化した試料で3Tという高い保磁力を得ている。ShultzおよびCoeyともにヨーロッパの研究者であり、諸外国がこれまで日本に後れをとっていた分野でいかに精力を注いでいるかが伺える。国内では、筆者ら、他、多くの研究者がこれに関する実験に着手している。その結果、筆者らは、ようやくShultzらより優れた結果を得る方法を開発するに至っている。

MA法による永久磁石材料の作製は、通常、素粉末からなる混合粉末(MG法の場合は合金粉末)にミリング処理を施し、一旦、非晶質化した後、結晶化処理(窒化物の場合には、この後、窒素処理)を行い、単磁区径以下の結晶粒からなる磁性材料を得る方法であるが、以下のような問題点を有している。

- (1)ミリング過程で完全に非晶質化した方がいいのか、それとも結晶化時に核となる $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ がわずかに残留する方がいいのか？
- (2)ミリングおよび結晶化時の雰囲気としてはArあるいは真空等が考えられるが、酸化あるいは希土類元素の蒸発等を考慮するとどちらが最適か？
- (3)TEMによる結晶粒径を観察しているが、一部だけを見ていないか、結晶化後の粒径は一般に約50nmと報告されているが、均一な粒径なのか、結晶化後の粒径は微細であればある程いいのか、それとも最適粒径があるのか？

通常、MA粉末そのままを観察するため、電子線が透過出来る粉末表面の極薄い特殊な部分だけを観察しており、粉末内部全体を観察できる方法の確立が急がれていた。最近、筆者らは内径3mmのグイスを作製し、この方法により得られたMA粉末とエポキシ系樹脂との混合粉末圧粉体をそのままイオンシニングしてTEM試料とする方法を確立した。これにより、粉末内部全体を観察できるので、試料全体にわたっての結晶粒径は勿論のこと、窒素等の分布の解明にもあたれるので、磁気特性との関連ひいては特性の向上に大きく寄与できるものと考えている。

(4)酸化が問題になるが、希土類元素の酸化物はどのような形態でどこに存在するのか？また母相との結晶学的な結合状態は？

(5) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 等の窒化物の場合、N量により磁気特性は大きく左右されるが、窒素量は粉末表面部と内部とで均一であるか？

本実験では、上記のような問題に対する系統的な検討を施し、 SmCo_5+Fe から成る交換スプリング磁石の試作に成功したが、筆者のみならずMA法による交換スプリング磁石の作製に関し、今、最も話題になっているのは、いかにして、異方性を具備するかである。

筆者らはこの問題にも、挑戦し、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料に関し、結晶粒はナノサイズとなるが、アモルファス化しない時点までのMG処理を施すことにより、試料の異方性が保たれることが明らかとなった。この方法を利用することにより、異方性を具備した交換スプリング磁石の作製も可能になるものと考えられる。

今後の研究の見通し

近年、永久磁石にはきわめて複雑な形状が要求されるため、形状任意性のあるボンド磁石の需要が増大し、その性能の一層の向上が要望さ

されている。この場合、十分な保持力を得るには、単磁区径以下の結晶粒からなるナノ組織にすることが必須であり、これを実現できるのが、超急冷法あるいはメカニカルアロイング(MA)法である。現在、超急冷法により得られたものがボンド磁石粉末として、最も多量に使用されているが、等方的になるため磁化の強さが半減する弱点がある。この問題を解決すべく登場したのが HDDR 法による異方性 Nd-Fe-B 系粉末であり、実用化への試みが急がれているが、性能的には焼結法による Nd-Fe-B 系磁石を越えるものではない。これに対し、従来とはまったく異なる発想のもとに提案されたのが硬・軟複合磁石からなる交換スプリング磁石である。この磁石は約 20nm のナノサイズ結晶粒からなる硬質磁性相と軟質磁性相をカップリングさせ、硬質磁性相の足りない磁化の強さを軟質磁性相で補うものであり、その強さは 100MGOe にも達すると言われている。現在筆者をも含めて数多くの研究者がこれに携わっているが、この場合にも超急冷法あるいは MA 法を採用するため等方的になってしまう点が大きな問題である。

以上が超高エネルギー積を有する永久磁石材料開発に関する研究背景であり、将来に向けてのキーワードは異方性交換スプリング磁石ということになる。

超急冷法による異方性化は現在のところ不可能と考えられる。MA 法に関しても従来法では一旦非晶質化した後、結晶化させるので異方性は困難である。これに対し、筆者らは MA プロセスの簡素化をねらってナノ結晶粒になっているが、非晶質に達していない状態と磁気特性と

の関連について種々調査した結果、十分な保磁力および非常に大きな磁化を有する磁性粉末試料の作製に成功した。後でこの試料には異方性が具備されていることが明らかになった。現在、この手法による $\text{SmCo}_5 + \text{Fe}$ からなる異方性交換スプリング磁石の試作にあたっている。一方、上記の機械的手法とは異なる化学的手法による異方性交換スプリング磁石の試作にも取りかかっている。Nd-Fe-B 系より優れた磁気特性を有するとも言われている Sm-Fe-N 系に関し、Fe の一部を Mn で置換したものに対し、 $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ ガスによる窒化を試みたところ、10at% Mn 置換の試料が異方性を具備するのは勿論のこと、1.2T という大きな保磁力を有し、しかもリコイル現象を呈する異方性交換スプリング磁石になっていることを偶然発見した。この異方性交換スプリング磁石の発見は全世界で初めてのものである。現在、この生成機構の解明と超高(BH)max を具備させる手法の確立を急いでいる。

これに成功すれば 100MGe の (BH)max を得る可能性がある。これが今後の研究の見通しである。

発表論文

1. K. Majima, M. Ito, S. Katsuyama and H. Nagai : Structure and Magnetic Properties of $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_{17}\text{N}_x$ Coarse Powders with High Coercivity, J. Appl. Phys., 82 (1997), 4530.
2. K. Majima, M. Ito, S. Katsuyama and H. Nagai : A New Process for Anisotropic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Powder with Nanocrystalline Structure, J. Appl. Phys., 82 (1997), 4536.

直交偏波位相検出に基づく 2 ビーム 干渉粒子解析法の開発

Development of the Two-Beam Interferometric Particle Sizing Method
Based on the Phase Detection of Cross Polarized Light

96105

代表研究者 室蘭工業大学工学部 助教授 相 津 佳 永 Yoshihisa Aizu
共同研究者 室蘭工業大学工学部 教 授 高 橋 洋 志 Hiroshi Takahashi
室蘭工業大学工学部 教 授 三 品 博 達 Hiromichi Mishina
室蘭工業大学工学部 助 手 湯 浅 友 典 Tomonori Yuasa

Phase Doppler anemometry (PDA) is one of the useful techniques for sizing spherical particles in microns. In the conventional PDA measuring principle, the phase difference is detected between two Doppler beat signals observed at different scattering angles. Then, two detecting apertures placed in the image plane must define exactly the same measuring volume. However, this adjustment is very microscopic and usually difficult for PDA users. Any probe displacement between two detectors reduces data acquisition efficiency and causes error to results. Alignment difficulties and the probe volume non-overlap are serious problems with typical PDA optical systems.

In this paper, we propose a new alternative PDA configuration to conventional ones, which provides a solution to the non-overlapping problem. A proposed *uni-directional* system detects a phase difference between reflected and refracted rays within a single scattering direction. Polarization characteristics are effectively used to separate the reflected and refracted components. Numerical simulations based on the generalized Lorenz-Mie theory (GLMT) were made to optimize the two polarizer angles for the separation of two cross-polarized components. Experiments using polystyrene particles in water showed that the *uni-directional* PDA method proposed here was useful for reducing alignment difficulties in the probe volume overlap. We found also that the proposed configuration is effective for removing the trajectory dependent phase error. Therefore, we consider that the proposed PDA configuration can be certainly a new alternative to the conventional PDA configurations.

研究目的

粉体粒子の挙動、粒子径、密度などの計測は、粉体特性の研究に必要不可欠であり、これまで

に様々な粉粒体計測技術が研究されている。中でも光学的手法は非接触、高感度、*in situ* (その場) 条件で測定できる等の特長があり、広く積極的に利用されている。その中で、運動球形微粒

子の速度、屈折率、濃度と同時に粒子径(サブミクロン〜数百ミクロン)を決定できる技術として、位相ドップラー法がある。この方法は既に実用にも供している有用な技術であるが、実験室内での良好な測定性能が実際の応用測定では十分発揮されず、光学系設定や調整に多大な労力を要する一方で測定誤差を思うように十分に低減できないという事例もまた数多く認識している。

これは位相ドップラー法の本質的原理によるもので、本来、被測定粒子によって散乱されたレーザー光を異なる2方向の光検出器で同時観測し、2つのビート信号の位相差から粒径を決定すべきであるのを、実際には2つの検出器が正確に同一散乱点からの光を受光するような調整は極めて困難である。結果として、全く異なる粒子からの信号位相を比較するといった誤差を引き起こしてしまっていた。

我々は最近粒子散乱光をある1方向だけから観察し、その中に含まれる直交する2つの偏光波(垂直・水平)成分を分離検出した場合、その2成分間の位相差が、従来の位相ドップラー法と同じように粒子径に比例することに着眼した。この方法で粒子計測を行えば、位相ドップラー法が従来有していた上記のような問題点を原理的に解決することができる。

このような考えに基づき、本研究では直交す

る2つの偏光波成分の位相差を利用した新規な測定法を提案し、実際に実験システムの開発を行う。それにより本方法の有用性とこれまでの位相ドップラー法にまさる利点を確認することを本研究の目的とする。特に、実際の調査研究では次の2点を重点目標とした。

- (1) 散乱光波を2つの直交する偏光成分に分離する上で、最も分離度の高い偏光条件の光学的調査とその特定。
- (2) 2偏光波成分を極力等しい強度で検出するための散乱波の各成分(反射、屈折、高次屈折光)の散乱角強度パターンの幾何光学的解析と最適検出角度の測定。

概要

従来から最も一般的に用いられる位相ドップラー光学系をFig. 1に示す。レーザー光を2分割し、必要に応じて半波長板により偏光面を調整したのち測定領域で2ビームを交差させる。ここを通過する粒子によって散乱された光はドップラーシフトを受け、異なる検出角に設置した2つの検出器から、信号処理ののち最終的に図中の枠内のようなドップラービート信号が得られる。このどちらの信号のビート周波数を測ってもレーザードップラー速度計の原理により粒子速度が求まる。ここで2つのビート信号の

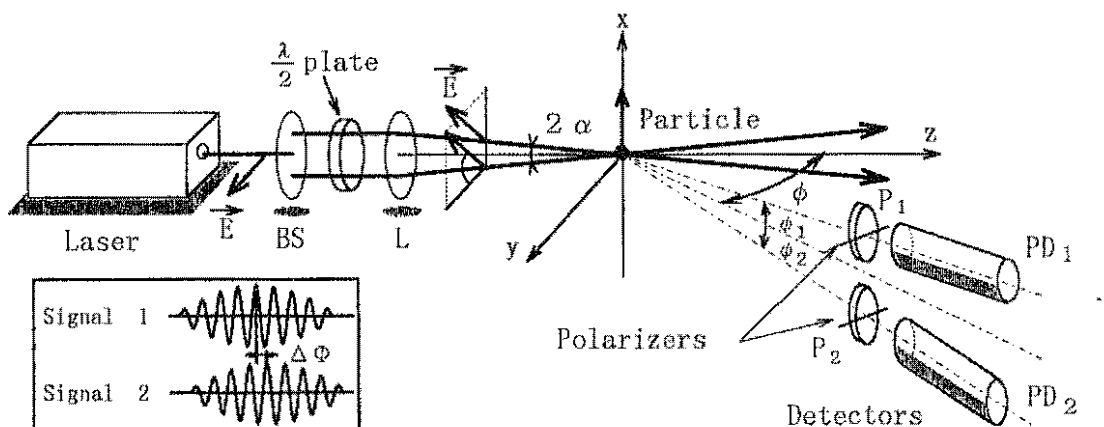


Fig. 1

間には、検出角の違いに応じた一定の位相差 $\Delta\phi$ が生じ、それが散乱粒子の直径や屈折率の関数で与えられることから、粒径計測を行うことができる。これが位相ドップラー法の原理である。

以上の原理によれば Fig. 1 における 2 つの検出器は正確に同一測定点からの散乱光を受光しなければならない。しかし、現実には μm オーダーでの調整と維持は実用上極めて困難であり、これが時として大きな誤差を生じていた。そこで本研究は一つの検出角のみを用いることにし、代わりにその散乱光内に含まれる直交偏光する 2 成分を分離検出し、その成分間の位相差が粒子径に比例するという性質を用いることにした。これを実現するには、まず、ある散乱光内の水平偏光成分と垂直偏光成分をいかに効率よく分離するかが問題となる。これには入射光偏光角 (Fig. 1 で電気ベクトルが y - z 面となす角)、散乱検出角 ϕ 、検出側偏光解析角が関係するが、これまでの研究で前者 2 つの最適条件は明らかなので今回は受光側偏光解析角を調べるため、一般化 Lorenz-Mie 理論に基づくシミュレーションにより位相対粒子径特性を求めた。その一例が Fig. 2 である。光源は He-Ne レーザー ($\lambda =$

632.8nm)、粒子は水中のポリスチレン球を仮定し相対屈折率 $m = 1.1919$ 、検出角 $\phi = 56.8^\circ$ 、入射偏光角 45° 、2 ビームの交差半角 4.2° 、ビームウェスト直径 $64\mu\text{m}$ 、粒子が測定領域の中心 ($y = 0$) を通過する場合であり、パラメータは受光側偏光角である。右下がりの特性は散乱光中の 1 次屈折光の位相特性であり、右上がりが反射光の位相特性である。これらは偏光板角度によってどちらの特性も取り得ることが分かる。つまり、適切な偏光角を設定することで反射光と屈折光を分離できることを示している。また、これらのうち最も直線性の良い最適角を選択すれば、線形性が保証されるので単一散乱角方向でありながら、その中の反射光と屈折光間のビート信号位相差から粒子径を特定するという、全く新しい測定原理を実現できることが分かる。

最適角を評価するため、理想的な幾何光学で得られる位相対粒子径の特性に対する Fig. 2 のシミュレーションデータの変動量を標準偏差として評価したものが Fig. 3 である。Fig. 2 に対応するのは Fig. 3(b) であり、(a) と (c) は粒子通過位置が測定領域の端の場合である。基準となる幾何光学の値は反射光特性と屈折光特性の

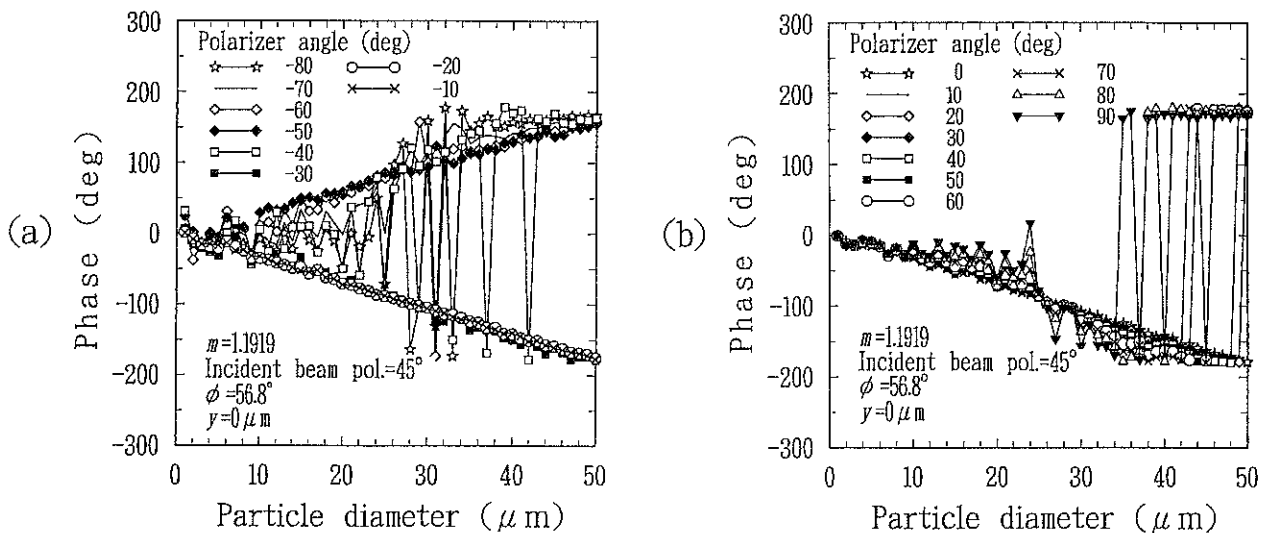


Fig. 2

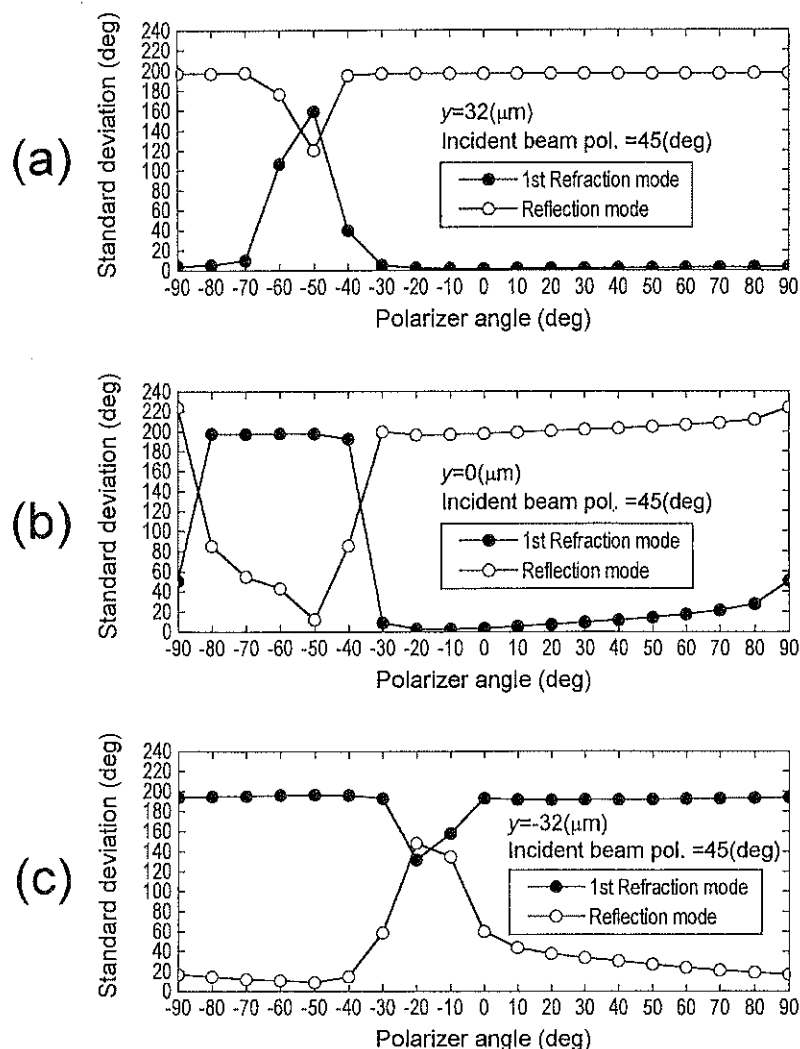


Fig. 3

2つがあるので、それぞれに対する標準偏差を評価した。したがって反射モードで偏差(○プロット)が小さくなっている偏光角では反射光を優位に検出でき、1次屈折モードでの偏差(●プロット)が小さい偏光角では1次屈折光が主に検出できることを示している。これを(a)~(c)全体で評価し、1次屈折光は-20~-10°、反射光は-50°付近を最適偏光解析角とした。

Fig. 4は、今回新規に提案した単一方向検出型光学系である。2本の入射ビームを半波長板により散乱面(y - z)に対して45°方向に直線偏光させた後、交差させながら移動粒子を照射する。粒子による散乱光は z 軸から角度 ϕ の方向でレ

ンズLにより受光し、ピンホール面に結像する。このピンホールによって実質的な測定領域が制限される。ピンホールを通過した散乱光成分をプリズムで2割したのち、片方は-10°、他方は-50°に設定した偏光板 P_1 及び P_2 で、それぞれ1次屈折光及び反射光を分離して取り出す。それぞれのピーク信号の位相差を測定すれば粒子径が決定できる。

直径 $40 \pm 2.6 \mu\text{m}$ のポリスチレン球を水中に分散させて流しながら行った実験の結果をFig. 5に示す。(a)は従来型(Fig. 1)、(b)は今回提案の原理(Fig. 4)によるもので、(b)のヒストグラムはかなりの広がりを持つているがその中心は

真値に近い約 $38\mu\text{m}$ 程であり、本提案の手法により実際に粒径測定が可能であることを示している。(a)では $40\mu\text{m}$ 付近のピークのほかに $15\mu\text{m}$ 付近に第2ピークが認められるが、これは粒子が測定領域内の検出器と反対側($y < 0$)を通過する際に生じるガウスビーム効果と呼ばれる位相変動誤差であって粒径誤認を導く。今回提案による手法では原理的にこの問題は生じることがなく、実際結果(b)に現れていない。

以上より、今回提案した直交偏光成分の分離検出による新規な単一方向型位相ドップラー法によれば、1個のピンホール的位置合わせが2つの検出器に対して共通の同一測定領域を規定することになり、位置合わせや測定中の維持が極めて容易で安定化させることができるようになった。また、実験を通して実際に粒径測定が可能であることを確認すると共に、副次的成果としてガウスビーム効果による位相変動誤差も

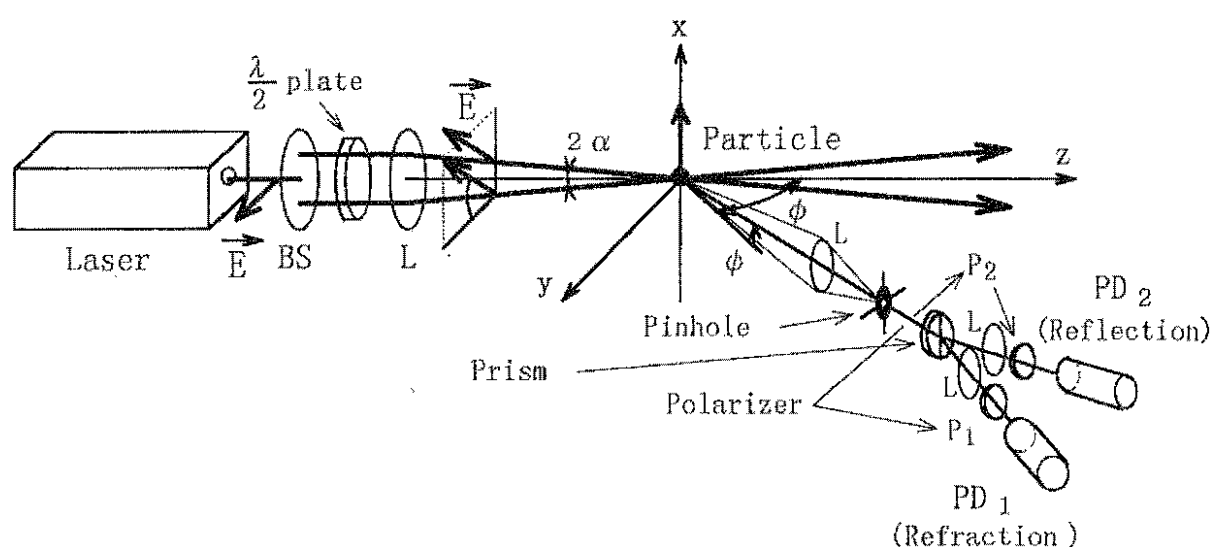


Fig. 4

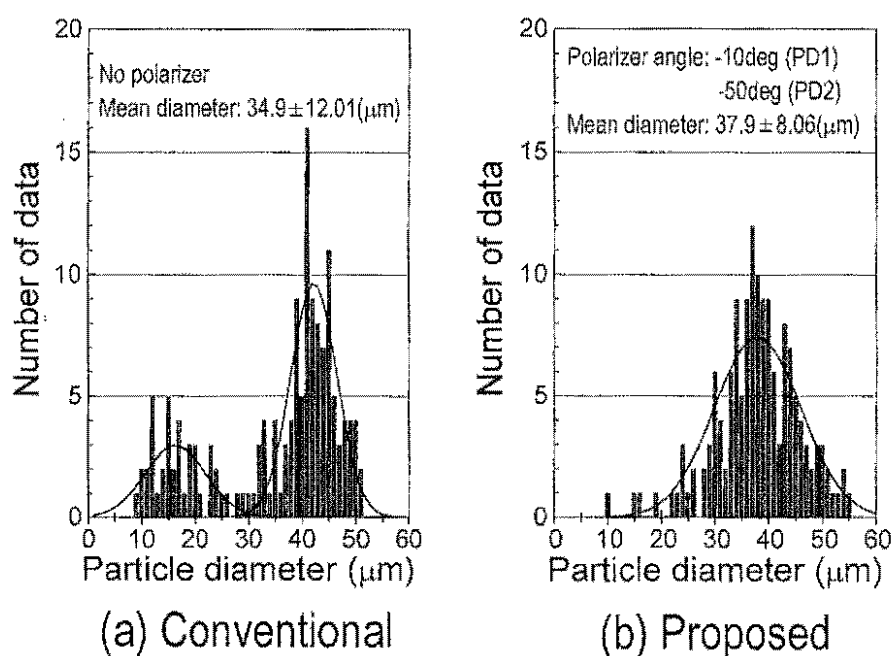


Fig. 5

原理的に除去できることがわかった。

今後の研究の見通し

今回の研究では、我々が提案した新規な粒子径計測法を実現する実験システムを構成し、その有用性を確認することができた。特に検出器の位置調整の困難さの欠点は本方法により原理的に解決できた。しかし、直交2偏波光の位相差を解析計測するソフトウェアがまだ十分な誤差判定機能と計算速度を有しておらず、結果の粒子径ヒストグラムに分散が目立った。このままでは従来の位相ドップラー法と同程度の測定精度しか得られない。そこで、今後の課題としてこれら信号処理系の性能改善がまず必要である。また、偏光分離に用いる偏光解析板（偏光フィルター）は厳密にはいくらかの偏光漏れが存在することがわかっており、これが結果に及ぼす影響を幾何光学や一般化 Lorenz-Mie 理論に基づく計算機シミュレーションで評価考察しておく必要が有る。さらに、今後は様々なタイプの微粒子に対して、各々適切な偏光分離条件を短時間で特定することのできる評価プログラムを開発することも、本手法を実際の現場で利用できるようにするための必須条件と考えられる。

発表論文

1. 横井直倫、相津佳永、三品博達、“位相ドップラー光学系の改良：単一散乱方向の偏光分離検出”
第33回応用物理学会北海道支部学術講演会(1998. 1)
p. 64.
2. 横井直倫、相津佳永、三品博達、“偏光分離型位相ドップラー粒子径計測法”
第45回応用物理学関係連合講演会(1998. 3).
3. 横井直倫、相津佳永、三品博達、“位相ドップラー粒子計測：偏光を利用した位相誤差の低減”
計測自動制御学会論文集(投稿中)。
4. Yoshihisa Aizu, Naomichi Yokoi, and Hiromichi Mishina, “Uni-directional phase Doppler method”,
5th International Congress on Optical Particle Sizing, Minneapolis, Minnesota USA (August, 1998) (発表予定)。

減衰する屈曲進行波利用の粉体移送デバイス

Powder Feeding Device Using Flexural Progressive Waves with Propagating Loss

96106

代表研究者 東北工業大学工学部 教授 高野 剛 浩 Takehiro Takano

共同研究者 山形大学工学部 教授 富川 義朗 Yoshiro Tomikawa

We have studied powder-feeding devices, which use a flexural progressive wave traveling along a lossy transmission line and a plate. The use of a lossy transmission line causes the reflected wave to reduce in magnitude. Therefore, the wave, transmitted from the driving source, becomes dominant in the line. That is, the progressive wave is generated in the line. The distinctive feature of the devices lies in exciting the flexural progressive wave along the line, without taking into account any kinds of acoustical matching.

This study dealt with experimental investigations of powder-feeding devices using such a progressive wave. In the first part, the operational principle of the powder-feeding devices is presented briefly and the construction of the device is shown. The second part contains the vibrating characteristics and the feeding characteristics are investigated experimentally. It was found that the device is applicable to a feeding one for a small amount of powder with quantitative accuracy.

研究目的

近年、食品、製薬、セラミックスなど粉体を取り扱う各種の工業分野において、少量の粉体を制御性良く移送する技術への要求が高まっている。これに対して筆者らは、超音波の伝送路として損失のある材料を用いることにより振動伝搬媒体に屈曲進行波が励振できることを見いだし、この屈曲進行波を利用して物体の搬送ができることを実験的に確認した。

現在まで各種の実験を通して、筆者らの提案した構造が粉体の移送とその制御に有効であり、上記の要求に応え得るデバイスとして期待されるに至った。さらに、その過程で反射波が混在する超音波伝送体においても、物体の搬送を効

率よく行えることが明らかになった。この現象は様々な応用の可能性を有しており、そのメカニズムの解明と設計法の確立が急がれている。そこで、本研究の目的として

1. 超音波伝送体として円筒を用いた構造について、移送のメカニズムを明らかにし駆動系をも含めたデバイスの設計方法を確立する
2. 平板など種々の構造への適用を図り、様々な粒径、粉質に対応できるデバイスを考案するを設定した。

概要

1. まえがき

最近、超音波を利用する粉体移送の試みがいくつか報告されており、有効な装置が実現でき

れば様々な分野での使用が期待される。超音波振動はその使用する周波数帯域や振動振幅のために人体に感じる騒音や振動がほとんど発生しないので、移送粉体の計測や制御にも好都合である。

本研究では、円筒に励振される減衰屈曲進行波を利用して粉体を搬送する方法について、その動作原理を明らかにし、粉体の移送特性の基礎的なデータを与えた。この方法は駆動方法と整合素子を用いることなく進行波が励振できることに特徴があり、小型な粉体搬送・供給装置に適した構造となる。

2. 動作原理と構造

ある媒体に屈曲進行波を励振するとその表面質点には進行波の進行方向に対して Fig. 1 に示す方向に橢円運動が形成される。この進行波を利用して物体を搬送する試みは古くから行われており、超音波の分野では進行波型超音波モータとして、従来の電磁モータとは特徴を異にするモータが提案され、一部は実用に供されている。

この進行波を粉体の搬送に利用できないかというのが本研究の発端である。適当な長さの棒状超音波伝送路の一端を駆動すると、伝送路が伝搬損失の少ない材料の場合は他端での反射のために定在波が形成される。したがって、進行

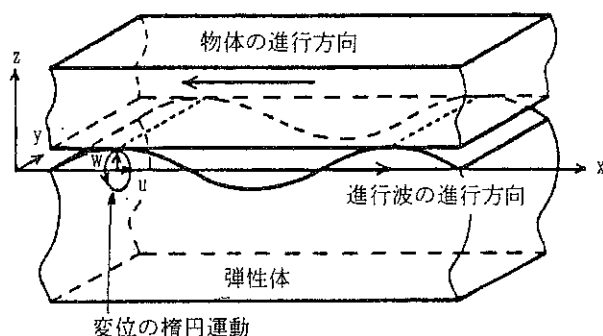


Fig. 1 進行波による物体の搬送

波を励振するためには何らかの方法で反射波を消去する必要がある。リニア型超音波モータとしてその一つの方法が提案されている。これはステンレス製矩形棒の両端に取り付けた2個のランジュバン型振動子により、屈曲波の励振・吸収を行うもので、栗林等によりその動作解析と特性が示されている。このように伝搬損失の少ない材料を用いると、終端部に波を吸収するための素子(振動子)を用いる必要がある。これに対して筆者らは伝搬損失の多い超音波伝送路を用いることに着目した。これを用いると Fig. 2 に示すように終端部での反射が少なくなり、結果として進行波が支配的な超音波伝送線路が構成できるものと期待したためである。

超音波の伝送路としてアクリルパイプ、駆動素子として圧電セラミックス円環振動子を用いた装置を試作し、円環の径方向伸縮振動の共振周波数で粉体の搬送が行えることを確認した。実験では、損失のある伝送路として市販のアクリルパイプを用いた。これは粉体搬送を目的としていたことと、駆動用の振動子形状を考慮したためであるが、今まで試みた材料では最も良い搬送特性を示している。進行波としてはFig.3

- (a) 対称モード
- (b) 反対称モード
- (c) 回転する反対称モード

を用いた。これらのモードは、それぞれ圧電セ

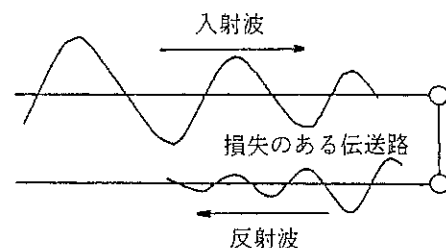


Fig. 2 減衰のある伝送線路での進行波の生成

ラミックス円環振動子の径方向対称伸び振動1次(R, 1)モード、圧電セラミックス円環の非軸対称振動(1, 1)モードによって励振される。

Fig. 4 に試作した粉体搬送装置を示している。搬送路としてアクリルパイプ(外径15mmφ、内径9mmφ、肉厚3mm)を用い、駆動素子用の圧電セラミックス(直径30mmφ、内径13mmφ、厚さ2mm)は、電極を挟み込んで2枚接着され、上に述べたモードが励振できるような分極・電極配置を施し、図のようにパイプの一端に挿入

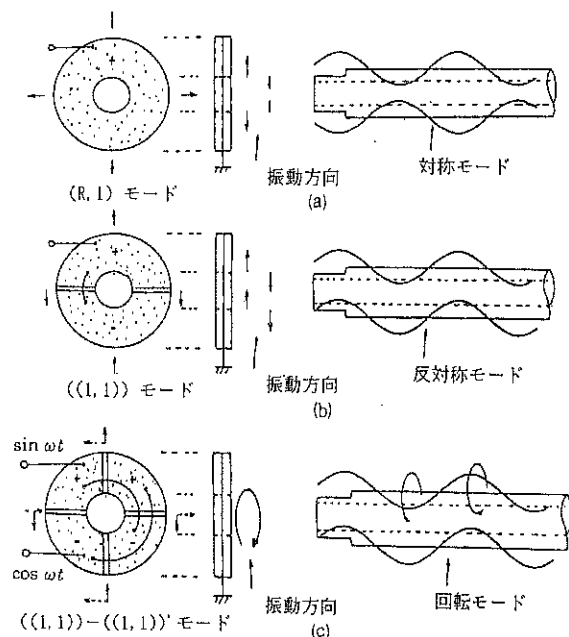


Fig. 3 圧電セラミックスと屈曲進行波

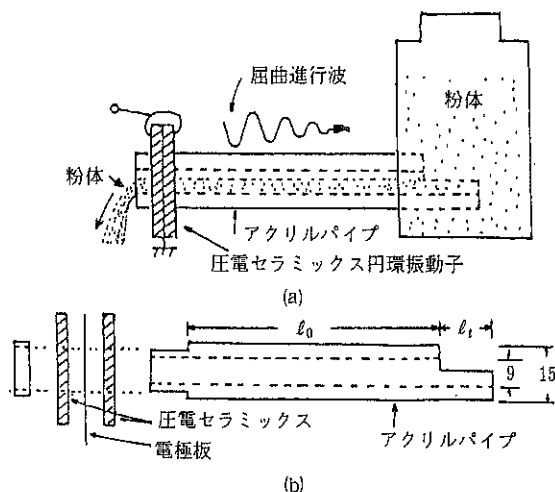


Fig. 4 粉体搬送・供給装置

し、接着している。パイプの他端は図のように一部を切り欠き、粉体供給用の容器に挿入した。

(R, 1)モードの共振周波数は約51kHz、((1, 1))モードは約60kHzである。粉体の粒径と入力電力にも依るが、実験ではこの構成で、30~40cmの長さまでは連続的にパイプへ取り込まれ、搬送量の定量的な測定が可能であった。パイプを多段に接続することにより、より長い距離の搬送ができる。

3. 試作測定結果

3.1 パイプの振動変位

Fig. 5 に対称モードの場合のパイプ表面(パイプ長40cm)での振動変位の測定値を示しているが、全体的に変位はかなり小さい。左端の最も変位の大きい部分は駆動セラミックスの円周上の位置であり、この点での変位でも1.5μm程度である。パイプの中央部から終端部にかけては反射波の影響が見られるが、全体としては減衰する屈曲進行波となっている。

3.2 粉体の供給特性

Fig. 4 の粉体供給装置を用いて、進行波モード、パイプの長さ、粉体の粒径を変えて搬送特性を測定した。Fig. 6 は粉体としてカーボランダム100#(研磨材として使用しているもので、

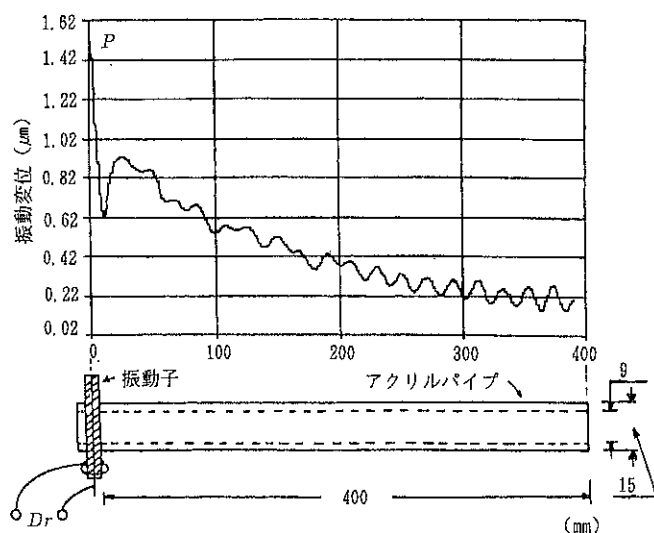


Fig. 5 パイプ表面の振動変位(入力1W)

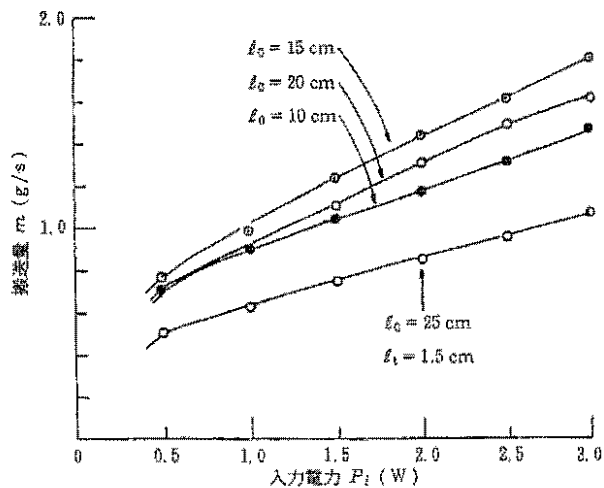


Fig. 6 対称モード利用の搬送特性

粒径は約0.1mm)を用い、パイプ長をパラメータとしたときの対称モード利用の入力-搬送量特性である。これより移送量に対して最適なパイプ長が存在することが分かる。これは反射波の影響によるものと考えられるが、搬送のメカニズムとも合わせてより詳しい検討が必要である。5 cm程度の短いパイプでも十分な搬送が行える。入力が2~3Wになると動作が多少不安定になるが、これは主にパイプの振動損失による発熱に起因するものと思われる。適度な減衰定数を有し、さらに耐熱性、耐薬品、強度に優れたエンジニアリングプラスチックや減衰材料のコーティングされた金属の使用により、ハイパワー時での使用ならびに構造的にもより安定な装置を実現したい。

この構造では、パイプの取り口への供給は粉体の自然落下になるために、粒径が小さくなるとパイプへの取り込みは行われなくなる。しかし、パイプ内での搬送はかなり小さな粒径まで行われるので、パイプへの供給に他の超音波振動を利用するなどの工夫が必要である。進行波による搬送は粉体の自重によるパイプ内壁面との摩擦力によって行われるので、軽い粉体の搬送には適さない。このような場合には、空気の

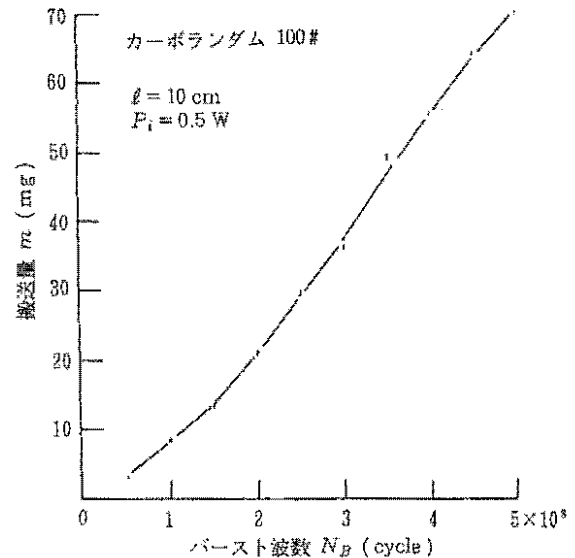


Fig. 7 パースト波による粉体の供給特性

流れを伴う構造なども考える必要があろう。空気の流れによって物体を搬送する試みは、超音波浮揚として精力的な研究が行われている。

縮退する非軸対称振動((1,1)-(1,1))モードを利用する構造では、粉体の回転が生ずるためには、粉体がある程度パイプ内に充満している必要がある。この実験ではパイプの流出口をセンターに4mmφの孔を持つキャップで閉じることによって流出口付近に粉体を充満させ、円周方向の回転を生じさせた。この状態でセンター孔から流出する粉体を測定した。この場合の粉体の搬送量は、((1,1))モードによる反対称モード利用の構成と同程度の値が得られた。

以上この実験においては、3種類のモードを利用した粉体搬送装置の搬送特性を測定した。実験的には(R,1)モード利用の構成が動作の安定性、小入力の場合の特性などの点で(1,1)モード利用よりも優れていることが確かめられた。しかしパイプの直径が小さい場合は、(R,1)モード利用よりも、円環の中心で変位の大きい((1,1))モードの利用が有効であろう。回転する((1,1))モード利用の構成は特殊な方法であるが、今までの搬送方式にはみられない構成であり、数種類の粉体の混合搬送や回転力を利用した微小

量粉体の切り出し供給などへの利用を考えている。

定量供給装置への応用を念頭において、入力に間欠信号(バースト波)を用いた時の特性を測定した。パイプ長10cmの構造で、カーボランダム100#の粉体を用いたときの特性をFig. 7に示す。バースト波数に対して直線状に変化し、微少量から精度良く供給される。

4. まとめ

減衰する屈曲進行波利用の粉体供給装置の原理と特性例を紹介した。この装置は微少量からある程度の量までの粉体を制御性良く供給でき、小型構造に適する。安定なパイプ材料、セラミックスの取り付け方法など検討すべき点も多いが、磁気の影響を受けないなど従来の機器には見られない特徴を有しており、様々な分野の要求に応え得る可能性を有している。種々の粉体の搬送・供給に対応するためには構造の再検討、他の超音波振動の利用(複合振動構成)、また駆動、制御系とも併せて今後さらに検討したい。

今後の研究の見通し

本研究では伝搬損失のある材料を超音波の伝送路として用いることにより終端の整合素子を考慮することなく伝送路に屈曲進行波が励振できることを提案しこれを利用して物体の搬送ができることを確認した。特に、アクリルパイプ

に励振される屈曲進行波を利用して粉体の搬送を試み、基礎的なデータを基にその有効性を指摘した。しかしながら、今後解決されなければならない問題も数多く指摘されている。

1. 伝送路として金属製パイプを用いること。すなわち、いかにして減衰特性を持たせるか。
2. パイプの直径が細くなった場合(直径が1mm程度)、パイプへの粉体の注入方法
3. 付着性の強い粉体への対応
4. 粉体の流量計測法の開発

などへの取り組みが急がれている。1, 4については基礎的な実験によってその可能性を確かめている。2, 3については実際の粉体との関わりの中で取り組む必要があるが、複合振動の利用など新しい方法を試みる予定である。

以上の問題に精力的に取り組み、高精度な微少量粉体の定量供給デバイスを開発したいと考えている。

発表論文

- (1)Takehiro Takano and Yoshiro Tomikawa:
"Excitation of a progressive wave in a lossy ultrasonic transmission line and an application to a powder-feeding device", Smart Materials and Structure, Vol.7, No.5, pp.1-5 (1998).
- (2)高野剛浩、富川義朗："圧電振動子を利用した粉体の移送量計測"、平成10年度日本音響学会秋季研究発表会(発表予定)(1998. 9)。

参考文献

- (1)T. Takano, T. Suzuki et al. Jpn. J. Appl. Phys. Vol.30 Suppl. 30-1, pp.200-202 (1991).
- (2)山田、中川、中村、日本音響学会誌、50巻5号、pp.369-373 (1994-05)。
- (3)M. Kuribayashi, S. Ueha et al. J. A. S. A., Vol.87, No.4, pp.1431-1435 (1985-04)。
- (4)高野、富川、音響学会平成8年秋季講演集、pp.915-916 (1996-9)。

粉粒体の管内壁への低接触化輸送と その評価技術に関する研究

Low Touching Transportation of Powder and Particles
and Its Estimate

96109

代表研究者 日本大学理工学部機械工学科 助手 武 居 昌 宏 Masahiro Takei

共同研究者 日本大学理工学部機械工学科 教授 越 智 光 昭

白百合女子大学共通科目 教授 堀 井 清 之

A transportation system with low pressure drop using spiral flow has been developed. With this system, ceramic balls are transported at the rate of 190 kg/hour in a 15.0m long pipeline that is composed of a 5.0m vertical section and a 10.0m horizontal section with 44.0mm diameter. The pressure drop is dramatically decreased by about 40% from 6.91×10^2 [Pa/m] to 3.88×10^2 [Pa/m] as compared with the typical method. The particles movement is observed at the vertical section to discuss the low pressure loss. The particles move as rotating without touching the inner pipe wall.

The pneumatic transport of fragile and viscous materials is a big challenge in chemical and food industries; the problems of material breaking and sticking to the inner wall of pipeline. Currently the batch system has been used for handling these chemical materials, but the efficiency is too low. Many techniques have been employed to overcome these drawbacks of both pneumatic and batch systems, but none is completely satisfactory. The final goal of this work is to develop a high performance pneumatic transportation system for fragile and viscous materials. The concept for the development is to use a spiral flow which has a steep axial velocity profile with swirling. This characteristic of spiral flow should transport particles without touching the inner wall, resulting in a high performance system. Swirling flow has been used for controlling the particles motion, but particles have touched to the inner wall of pipe. This is the reason why conventional swirl mainly consists of forced vortex.

The requirements can be responded by swirling motion of the spiral flow with large free vortex region and steep axial velocity. The nozzle is designed with an annular slit connected to a conical cylinder. Pressurized fluid is forced through the sides of the device into the buffer area, and then through the annular slit into a vertical pipe entrance. The suction force is generated at the back of the nozzle by Coanda effect. The fluid, passing through the conical cylinder, develops a spiral structure with a steeper axial velocity and an azimuthal velocity distributions, even if it is not applied tangentially.

研究目的

現在、圧縮空気を用いた粉粒体の管路輸送は、あらゆる製品の製造プロセスで用いられている。このプロセスは製品のコストに直接的に影響するものであり、その効率化とその効率化を正確に評価するための方法の確立が急務である。従来までの管路輸送法では、一般的にエジェクターなどから噴出した乱流を用いて、粉粒体の管路輸送を行っており、その粉粒体の輸送時において、粉粒体と管内壁との接触・衝突は決して避けることができない。したがって、それに起因する損失エネルギーは、全輸送エネルギーの20%にも達し、より高効率な輸送方法の確立が急がれていることは言うまでもない。またさらに、このような粉粒体の管内壁への接触・衝突は、多大なエネルギー損失の原因となるだけでなく、粉粒体の破壊が生じ品質の低下が避けられない。特に、薬品を輸送する場合には、このような接触・衝突は非常に深刻な問題であり、すなわち、薬品の輸送時に薬品の表面ポーラスが破壊してしまい、その結果、溶解速度のばらつきが生じるといった大きな欠点があった。したがって、薬品の輸送においては、いま現在においても、非連続的なバッチ式で輸送している場合が多く、輸送効率の向上が必要不可欠である。

一方、このような粉粒体の接触・衝突に関して、その衝突損失エネルギーを評価する方法としては、一般的に一定の距離において、その圧力損失を算出して、エネルギー損失を求める方法が一般的にであり、すなわち、マクロ的な衝突損失エネルギーの評価しか行われておらず、より正確な評価は不可能であった。

このような産業界のニーズを正確に評価することを可能とすることを目的とする。そのために、本研究においては、管軸に収斂する渦であ

るスパイラルフローによって粉粒体を輸送し、粉粒体と管内壁との接触・衝突を激減させ、その粉粒体と管壁との衝突損失エネルギーをミクロ的な視点から正確に評価することに大きな特徴がある。

概要

実験

スパイラルフローを用いた輸送実験の実験装置は、コンプレッサー、ノズル、サイクロン、内径34.0mmと44.0mmのパイプライン、および、多管マノメータからなり、そのパイプラインは5.0mの鉛直管、300mmのベンド半径をもつベンド管、および10.0mの水平管からなる。スパイラルフローノズルは、環状スリットに漸縮小管を接続したものである。

多管マノメータに接続された4つの静圧タップをノズルの出口から0.0mと5.0m、および、水平管の入り口から0.0mと10.0mの地点にとりつけ静圧を測定した。セラミックボールの平均粒子直径は3.2mmであり、密度は $3,600\text{kg/m}^3$ であり、球形のものを用いた。セラミックボールはノズルの吸引口から吸引されパイプライン内を輸送される。

スパイラルフローを用いた輸送では、通常乱流を用いた輸送と比べて、例えば、 $D=34\text{mm}$ の水平管の場合43.4%、鉛直管では49.5%、また、 $D=44\text{mm}$ の水平管の場合46.2%、鉛直管の場合48.7%も圧力損失を減少させることが可能となった。

次に、鉛直管内においてセラミックボールの挙動を観察した。このセラミックボールの挙動の観察結果は、セラミックボールはノズル出口からおよそ4.0mの高さにおいて、管内壁と衝突せずに旋回する挙動を示した。これらのセラミックボールは、気流からの抗力と重力とのバランスをとって同一平面で回転運動を行っており、

空気供給量を増加させると、セラミックボールは旋回運動を行いながら、管路内壁と接触せずに上昇していった。一方通常のエジェクターを用いて乱流を発生させ、同一の条件で乱流内のセラミックボールの挙動を観察した。通常乱流中のセラミックボールは管内壁と何度も衝突を繰り返した。

一方、粒子の壁面衝突による圧力損失は、一粒子が衝突時に失うエネルギーを調べることにによって、微視的に求めることができる。以上により、(1)荷重と出力電圧のキャリブレーション実験、(2)自由落下による垂直衝突実験、(3)衝突角の変化による実験を行い、粒子がどのような入射角度で管壁と衝突してもそのときの衝突損失エネルギーを予想することが出来る実験式を確立した。

考察

鉛直管に気流のみの単相流を用いて、管路内の空気単相流の旋回速度と軸速度とを測定し、それらについて比較検討を行った。その結果、スパイラルフローは自由渦の領域の大きな旋回流であることがわかった。このことから、セラミックボールはスパイラルフローノズル内で生じたスパイラルフローにより旋回運動を始め、4.0mの地点まで持続する旋回速度成分によりその旋回運動が維持され、セラミックボールの重力と鉛直方向の抗力とのバランスにより、一定の管断面内で旋回運動を呈したと思われる。一方、通常乱流についても、同様の条件で旋回速度成分を測定したが、その値は測定することはできなかった。

次に、スパイラルフローと通常乱流の単相流状態での軸速度分布を求めた。その結果、スパイラルフローは通常乱流と比べて、軸速度が急峻となる。したがって、スパイラルフロー中のセラミックボールは、このスパイラルフロー急峻な軸速度から非常に大きな向心力を得て、旋

回運動で生じる遠心力とのバランスを保ちながら、管内壁に接触せずに旋回したと思われる。

以上の考察より、スパイラルフロー内の粉粒体は、急峻な軸速度から非常に大きな向心力を得て、旋回運動で生じる遠心力とのバランスを保ちながら輸送され、その結果、管内壁との接触が非常に少なくなったと思われる。したがって、その接触による摩擦損失の低減が図られ、前記の実験結果に示したスパイラルフローを用いたセラミックボールの輸送において、その圧力損失が劇的に低減されたものと思われる。

結論

管路内壁への粉粒体の低接触化を実現するスパイラルフローを用いた空気輸送システムを構築した。このシステムを用いて全長15.0mのパイプラインに、190kg/hourの割合でセラミックボールを供給し輸送したところ、単位長さあたりの圧力損失は、通常乱流では 6.91×10^2 [Pa/m]であったところ、スパイラルフローでは 3.88×10^2 [Pa/m]となり、スパイラルフローを用いることによって、およそ40%も圧力損失が低減した。

この高性能な輸送は、管内壁に粒子があまり接触しないで、旋回運動しながら輸送され、その接触損失が大幅に低減されたことに起因する。スパイラルフローの軸方向の速度分布は、通常乱流のそれと比較して非常に急峻であり、この急峻な速度分布によってスパイラルフロー中の粉粒体はより大きな向心力を得ることができる。

一方、実際に輸送する粒子、および管壁と同材質のものを使用した垂直衝突のモデル実験を行うことで、輸送中の粒子速度と衝突角を計測することにより、粒子の壁面衝突時の衝突力と衝突損失エネルギーを求めることができる。これにより、粉粒体の管路輸送の際に生じる粒子の壁面衝突による圧力損失を予測することが可

能であると考えられる。

今後の研究の見通し

今回の研究テーマについては、粉粒体の管内壁への低接触化輸送に関する実験とその評価技術の確立といった2点が大きな柱として存在する。

そのひとつである粉粒体の管内壁への低接触化輸送実験においては、粉粒体の物性や固気比、さらには、パイプラインの長さなどの各種実験条件について、非常に限定された範囲において輸送実験を行った。

今後の研究は、この実験範囲を限定せずに、具体的には、密度がどの程度大きいものまで輸送可能なのか、また、固気比をあげた場合どの程度までであれば低接触化が可能であるのか、さらには、球形ではない歪な粒子さらには針状結晶などの非球形粒子についての非接触性について実験を行う必要がある。特に、針状結晶については非接触性だけではなく、流れと平行に針状結晶の長軸が配向する配向性輸送についても、化学薬品や化学材料産業からのニーズが非常に高い。スパイラルフローを用いた配向性輸送についても実験を行う必要がある。

また、今回用いた垂直管だけではなく、水平管、垂直管およびベンド管からなるパイプラインを用いて実験を行う必要がある。この中でも一番低接触化が難しい管はベンド管である。ところが、漸拡大部、ベンド部および漸縮小部からなる特殊な形状をしたベンド管をすでに作製しており、今後はその特殊形状ベンドを通過するスパイラルフローの旋回持続性、固気二相流中の固体粒子の非破壊性などについて詳細に実験および理論的な解析を行う予定である。この特殊形状ベンド管に関する研究については、貴財団の第7回(平成9年度)助成金により、研究を推進する予定である。

一方、粉粒体の管内壁への低接触化輸送の評価技術についても、応用研究を行う必要がある。実際にはピックアップを管路内に多数配置して、さらに、他チャンネルのオシロスコープを多数用意し、リアルタイムで粉粒体の接触状況、ならびにその接触エネルギーを算出することができるようになる必要がある。

発表論文

1. 佐々木渉、武居昌宏、越智光昭：粒子と平板における衝突力と衝突エネルギーの評価、粉体工学会第32回粉体技術討論会、pp.11-14 (1997)
2. Takei, M., Ochi, M., Horii, K., Zhao, Y. and Li, H., Transporting Particles without Touching Pipe Wall Forum on Gas-Solid Flows, ASME Summer Annual Meeting Bancouver, Canada, FEDSM97-3629 (1997)
3. Takei, M., Ochi, M., Horii, K. and Zhao, Y., Transportation System with Low Pressure Drop Using Spiral Flow, EuroMech 3rd European Fluid Mechanics Conference, Gottingen, Germany, September 354-356 (1997)
4. Takei, M., Ochi, M., Horii, K. and Zhao, Y., High Performance Transportation System Using Spiral Flow, 2nd International Conference on Material Handling ICMH/ICAW 97, Beijing China, 579-583 (1997)

流動層造粒における粒子成長機構の 解析とモデリング

Analysis and modeling of granule growth in fluidized bed granulation

96111

代表研究者 大阪府立大学工学部 助教授 綿 野 哲 Satoru Watano

共同研究者 大阪府立大学工学部 教授 宮 南 啓 Kei Miyanami

An attempt has been made to propose a mathematical model for granule growth in fluidized bed granulation. In this model, adhesion force generated by a liquid bridge between two particles and separation force based on the grinding theory have been considered. A population balance equation has been used to analyze temporal change in granule size distribution during granule growth process. It was found that the simulated results were in good agreement with the experimental data under various operational variables.

研究目的

流動層造粒は、流動状態にある粉粒体に結合剤を含んだ溶液を噴霧することで粉粒体どうしを付着・凝集させ、目的とする機能・形態を有する粒子を作る操作である。

本造粒法は、原料の混合、造粒、乾燥などのいくつかの工程を密閉した同一の容器内で短時間に行えるため、他の造粒法と比較して工程数の減少が可能である。さらに、交叉汚染（クロスコンタミネーション）が防止できることに加え、構造上GMP(Good Manufacturing Practice)に適していることから、作業の合理化、品質の向上が特に必要とされる化学、食品、医薬品業界などを中心に普及してきた。さらに今日、消費者ニーズに対応する少量多品種生産化の進展や、ハイテクノロジーを支える機能性複合材料の開発においても本法の適用が検討されており、流動層造粒における粒子成長の基礎的なメカニズムの解明と、その粒子設計への応用に関心が集まりつつある。

しかし、流動層造粒において粒子成長あるいは得られた造粒物の物性に及ぼす操作因子は極めて多く、また、それらが複雑に相互作用しているため、粒子成長のメカニズムを理論的に解析することは極めて困難であった。流動層造粒が実用化された1960年代から今日に至るまで、報告された論文は数多くあるが、そのほとんどが定性的な検討であり、粒子成長機構を理論的に解析したものではない。本来、湿式造粒における粒子成長は、主に粒子間に形成される液体架橋による付着力と、流動化空気や機械的な攪拌作用などにより生じる分離力とのバランスによって進行すると考えるのが妥当であるが、このような考えを反映したモデルや理論的な検討はない。

本研究では、2粒子間に働く液体架橋による付着力と、粒子に働く分離力を考慮した数学的モデルを提案し、機械的な攪拌翼の付いた流動層による造粒粒子の成長機構を理論的に明らかにすることを目的とする。

概要

1. 研究方法

本研究では、まず、流動層造粒において2粒子間に働く液体架橋による付着力と、粒子に働く分離力を考慮した数学的モデルを提案した。

具体的には、コンピュータを用いて、実際の実験に用いる粉体試料と2流体ノズルなどを用いて供給される結合液の噴霧液滴と全く同じ粒度分布、幾何平均径を持つ対数正規分布に従う球形粒子を仮定し、それらを任意に選択し、順次衝突させる。この時、粒子表面に噴霧された噴霧液滴に作用する付着力は、Rumpf¹⁾の提案した手法を用いて、液体架橋に働く付着力とし

て計算した。さらに、2粒子間に働く分離力の影響の解析にはHayashiら²⁾の破碎理論を適用し、分離力による付着(凝集)と粒子の破碎・粉化などの影響を定量的に解析した。最終的にこれらの応力を考慮したPopulation Balance式を求め、粒子成長の経時変化を追跡した。ここで、凝集項にはEq.(1)を、破碎項にはEq.(3)をそれぞれ使用した。

なお、実際の造粒実験は、機械的な攪拌翼を備えた転動流動層を用いて行った。

2. 研究結果

破碎実験を行い、Eq.(3)における選択関数を求めた。Fig.1に選択関数と粒子径の関係を示す。粒子径が大きくなるほど粒子の破碎が生じ

(凝集項)

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(D, t)}{\partial t} = & -C' \cdot q \cdot \left[\int_{d=0}^{\infty} C(D, d) \cdot P(D, d) \cdot f(D, t) \cdot f(d, t) \cdot dd \right. \\ & + \frac{1}{2} \int_{d=0}^D C(\sqrt[3]{D^3 - d^3}, d) \cdot P(\sqrt[3]{D^3 - d^3}, d) \cdot \left(\frac{D}{\sqrt[3]{D^3 - d^3}} \right)^2 \cdot f(\sqrt[3]{D^3 - d^3}) \cdot dd \\ & + f(D, t) \int_{D=0}^{\infty} \int_{d=0}^{\infty} C(D, d) \cdot P(D, d) \cdot f(D, t) \cdot f(d, t) \cdot dd \cdot dD \\ & \left. - \frac{1}{2} f(D, t) \int_{D=0}^{\infty} \int_{d=0}^D C(\sqrt[3]{D^3 - d^3}, d) \cdot P(\sqrt[3]{D^3 - d^3}, d) \cdot \left(\frac{D}{\sqrt[3]{D^3 - d^3}} \right)^2 \right. \\ & \left. \times f(\sqrt[3]{D^3 - d^3}, t) \cdot f(d, t) \cdot dd \cdot dD \right] \end{aligned} \quad \text{..... (1)}$$

ここで、付着確率 $P(D, d)$ には、Eq.(2)に示すKauper³⁾の式を用いた。

$$P(D, d) = \frac{(D^3 + d^3)^a}{(D^3 \cdot d^3)^b} \quad \text{..... (2)}$$

(破碎項)

$$\frac{\partial f(D, t)}{\partial t} = \int_{\gamma=D}^{\infty} S(\gamma) \cdot f(\gamma, t) \cdot \frac{\partial B(\gamma, D)}{\partial D} \cdot d\gamma - S(D) \cdot f(D, t) \quad \text{..... (3)}$$

使用記号

$B(\gamma, D)$: 破碎関数	[-]	D : 粒子径	[μm]	$P(D, d)$: 付着確率	[-]
C : 配位数	[-]	d : 粒子径	[μm]	$S(\gamma)$: 選択関数	[-]
$C' = 16(1 - \epsilon_A)$	[-]	$f(D, t)$: 頻度分布関数	[-]		

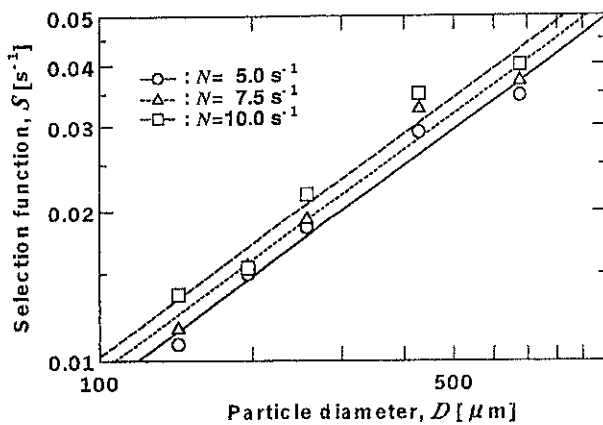
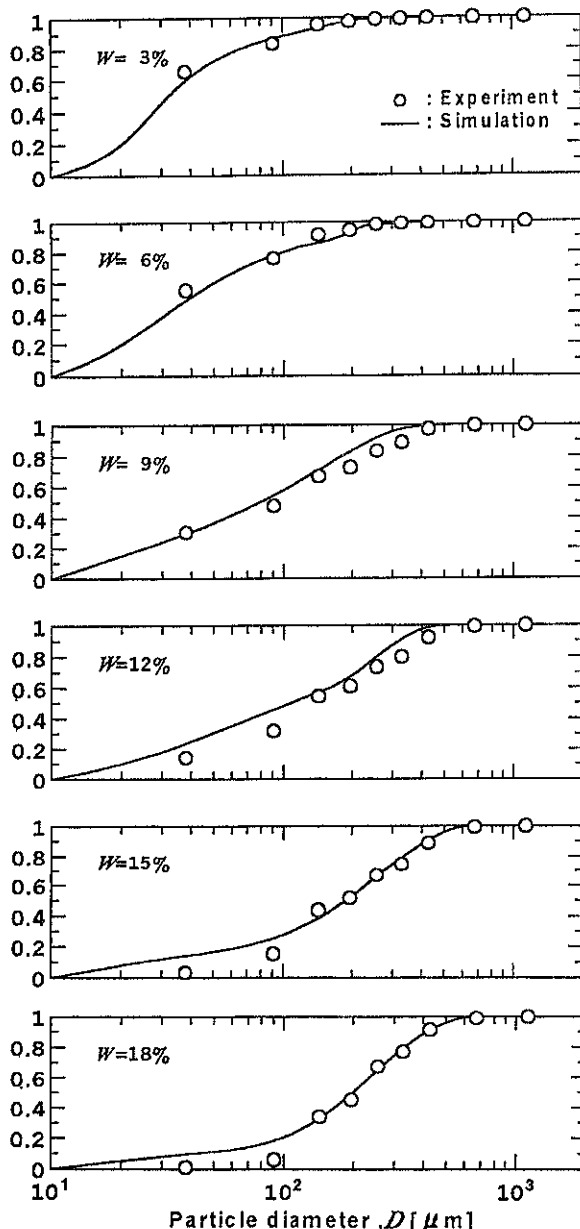


Fig.1 選択関数と粒子径の関係

Fig.2 粒度分布の経時変化 ($N=5.0\text{s}^{-1}$)

やすくなること、また、選択関数 S は粒子径 D と $S \propto D^n$ の関係があることがわかった。

得られた選択関数を用いて、粒子成長の数値シミュレーションを行った。Fig.2 に得られた結果を示す。図より、低水分域では、粒度分布幅が広がるが、その後、水分の増加に伴い粒度分布が次第に狭くなっていく様子が観察できる。また、シミュレーション結果は実験値と良好な相関関係を示していることがわかる。

以上の結果、付着・凝集と破碎の両者を考慮した Population Balance 式を用いて造粒シミュレーションを行い、得られた結果と実験結果を比較した結果、良好な相関関係が得られた。つまり、造粒は粒子同士の付着・凝集と粒子の破碎が同時に進行していると解釈して良い事を明らかにすることができた。

3. 結言

流動層造粒において 2 粒子間に働く液体架橋による付着力と、粒子に働く分離力を考慮した数学的モデルを提案し、数値シミュレーションを行った結果、粒子成長のメカニズムを明らかにすることができた。また、造粒過程においては、粒子同士の付着・凝集と破碎が同時に進行していると考えて良いことを明らかにした。

今後の研究の見通し

本研究において、付着・凝集項と破碎項の両者を考慮した Population Balance 式を提案し、流動層造粒における粒子成長のシミュレーションを試みた。その結果、操作条件と粒子成長の関係を定量的に明らかにすることができた。今後は、装置サイズを考慮に入れたモデルを提案し、スケールアップの解析に使用可能かどうかを検討してみたいと考えている。

参考文献

1. Rumpf, H. : *Chemie. Ingr. Tech.*, **30**, 144-158 (1958).
2. Hayashi, M. and Tanaka, T. : *J. Chem. Eng. Japan*,
5, 308-310 (1972).
3. Kauper, P.C. : *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1863-1869
(1972).

抗菌機能をもつマイクロポーラス微粉体の合成

Preparation of Microporous Powders with Bacteriostatic Activity

96113

代表研究者 名古屋工業大学工学部 助教授 春日 敏 宏 Toshihiro Kasuga

We have developed a series of porous glass-ceramics in $\text{RTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, 1/2\text{Ca}$). The dense glass-ceramics in which the crystalline phases consist of $\text{RTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ are obtained by heat-treatment; the former crystal is non-soluble and the latter is soluble in acid. By acid-leaching of the dense glass-ceramics, porous glass-ceramics with a skeleton of $\text{RTi}_2(\text{PO}_4)_3$ are prepared. The mobility of Li^+ ions in grain bulk of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ceramics are very high. Porous $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics have excellent ion exchanging properties and Li^+ ions in the glass-ceramics are easily exchanged by Ag^+ ions. Porous glass-ceramics whose surface consists mainly of $\text{AgTi}_2(\text{PO}_4)_3$ crystal by using an ion-exchange method have excellent bacteriostatic activity. The specific surface area and the pore diameter were estimated to be $\approx 10\text{m}^2/\text{g}$ and $\approx 150\text{nm}$ by the BET method, respectively. And also, multi-functional porous glass-ceramics with excellent activities such as bacteriostaticity, adsorption of ammonia gas, and intercalation of polar molecules were prepared by acid-treatment of porous glass-ceramics with the surface consisting predominantly of $\text{AgTi}_2(\text{PO}_4)_3$ crystal and the interior phase of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ crystal: the novel materials were prepared by utilizing a phenomenon that $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ crystal is converted into $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal in acid solutions at $\approx 100^\circ\text{C}$. The specific surface area was estimated to be $\approx 30\text{m}^2/\text{g}$ by the BET method. The pore size distribution is bimodal and two peaks are located at $\approx 50\text{nm}$ and $\approx 1\mu\text{m}$.

研究目的

多孔質ガラスは、1934年に発表されたバイコールガラス以来、ケイ酸塩系を骨格とするものに限定されてきた。筆者らのグループは、1989年に $\text{CaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスから $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ を骨格とする細孔径が 30nm で気孔率が約 50% のバイコールタイプの多孔質結晶化ガラスを作製できることを報告している。 P_2O_5 は、バイコールガラスの改良型として分相後溶出される成

分のひとつとして検討されたことはあるが、リン酸塩の機能性結晶を骨格とする微小な連続細孔をもつ多孔質結晶化ガラスの合成はこれが初めてである。ガラスのスピンノーダル分解による相分離現象を利用して、制限された細孔と大きな表面積を持ち、かつ骨格をつくる結晶の機能を相乗的に利用できる新しい多孔質材料の合成法である。他では、このような機能性多孔質材料は合成されていないと思われる。

この方法を用いると、組成や作製条件を選ぶ

ことで、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上にも及ぶ $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を骨格とするマイクロポーラス結晶化ガラスも合成できる。この結晶は高いイオン交換特性を持つことが報告されている。そこで、これを利用して銀イオンを骨格に導入できれば、抗菌機能をもつ新しい材料となると期待される。比表面積が大きいので、少量で高い抗菌性を示す粉体となる可能性がある。さらに、近年、用途に応じた多機能型(プラスチックと混合しやすいもの、撥水性をもつもの、悪臭を吸着したり分解する機能をも示すもの等)抗菌剤が望まれているという現状がある。 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶は、有機極性分子をインターカレートできるので、これを利用すれば塗料やプラスチックと複合させやすい材料が得られる可能性がある。また、この結晶は、アンモニア等の悪臭ガスを吸着する能力もある。これらのことから、 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を骨格とするマイクロポーラス結晶化ガラスは、多機能型の抗菌剤を開発するためのベースとなる材料として有望と考えられる。また、現在、印刷技術や塗料の分野、また、プラスチックとの複合化の分野で、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の超微細抗菌性粉体が切望されている。インクや塗料と混合されたとき著しく流動性を変化させないため、またプラスチック製品の透光性を失わせないために重要である。このような要求に対応できる粉末は得られていないが、意図的に極端に大きな高分子をインターカレートすることで、結晶骨格を破壊させ、結果として目的とする微細な抗菌粒子が得られる可能性もある。本研究の目的は、結晶化ガラス法を用いて $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ をベースとする骨格をもつ多孔質体を作製し、このイオン交換能、インターカレーション能、吸着能を利用して多機能型の抗菌材料を得ること、および、意図的に極端に大きな高分子をインターカレートして結晶骨格を破壊させ、微細な抗菌粒子が得られ

るかどうか可能性を探索することである。

概要

当研究グループは、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系の緻密な結晶化ガラスを 60°C 程度の薄い酸で処理すると、 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶を骨格とする多孔質結晶化ガラス(THP)となることを報告している。この結晶化ガラスは、2次元層状構造を持つ結晶を骨格とする比表面積の大きな多孔質材料であり、ガス吸着能や有機分子のインターカレーション能をもつ。本研究では、まず、この結晶化ガラス THP がイオン交換により、銀イオンを導入できるかどうか検討した。 0.1 mol/L の AgNO_3 水溶液 20 mL に THP 0.2 g を浸漬すると、 1 h 以内に 2 meq/g もの銀イオンが THP に導入された。これは THP の層間域にある $\text{P}-\text{OH}$ 基の H^+ と水溶液中の Ag^+ イオンとのイオン交換による。次に、 Ag^+ イオンを導入した THP 0.1 g を生理食塩水 20 mL に浸漬して試料から溶出する Ag^+ イオン量を調べたところ、 1 h 以内に $1 \sim 1.5 \text{ meq/g}$ の Ag^+ イオンが溶出した。つまり、このイオン交換はある程度可逆的で、一旦担持した銀イオンが、周囲の環境によっては多量に溶出してしまうことが明らかになった。このような材料は安全性の面での問題を懸念せざるを得ない。一方、 $(\text{Ag}, \text{Li})\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶を骨格とする多孔質結晶化ガラス A-LTP は Ag^+ イオンの溶出がほとんどない安全な抗菌剤であることを既に報告している。そこで、本研究では、骨格を A-LTP 結晶と THP 結晶とが混在一体型の形態をとる新しい多孔質結晶化ガラスを得ることを考案・成功して、これらの問題点を克服した。

$0.7\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.5\text{CaO} \cdot 1.6\text{TiO}_2 \cdot 2.0\text{P}_2\text{O}_5$ (モル比)のガラスを熱処理して $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶と $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 結晶が析出した緻密な結晶化ガラスを得た。これを $1\text{N}-\text{HNO}_3$ で処理(室温、

72h)した後、0.1 M- AgNO_3 水溶液に浸漬(室温、72h)して、骨格表層に Ag^+ イオンが導入された多孔質結晶化ガラスA-LTPを得た。さらに900℃、1h熱処理すると、 Ag^+ イオンがほとんど溶出し、抗菌性多孔質結晶化ガラス(以下、A-LTP(900)と略す)とすることができる。

次に、多孔質結晶化ガラスA-LTP(900)に含まれる $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶部分を $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶に改質することを試みた。A-LTP(900)を100℃の1N- HNO_3 水溶液に入れ1日間処理した。この処理により、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶は消滅したが $\text{AgTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶は残存しており、新たに $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶が生成することがわかった。多孔質結晶化ガラスA-LTP(900)を酸処理することにより、本来のA-LTP(900)のもつ0.1~1 μm の細孔に加え、10~50 nmの細孔が新たに生成した。これはTHPの細孔径に近く、A-LTP(900)とTHPとが複合一体化されたものとなっていると考えられる。骨格中にあった $\text{AgTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶はほとんど変化せず、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶のみが溶解してリチウムとリン酸成分の一部が溶出し、残存した成分が $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相を作るものと思われる。比表面積は約30 m^2/g まで増大した(処理前の6倍)。シェイクフラスコ法により、*E. coli*(IFO 3301)を用いて抗菌性を調べたところ、静菌率99.9%以上という高い値を示した。つまり、この複合多孔質材料は高い抗菌性をもつ。

脂肪族アミンではドデシルアミン(C:12個)までは完全にインターカレートしたが、より長鎖であるヘキサドデシルアミン(C:16個)では、ほとんどインターカレートしなかった。脂肪族アミンがインターカレートした試料では、撥水性を示すようになることがわかった。抗菌性をもつ塩化ベンザルコニウム、ベンゼトニウムなどについてはインターカレーションは起こらなかった。また、インターカレーションによる自

己破壊やエクスフォリエーションなどはいまのところ確認されていない。

アンモニアガスの吸着にも優れた性能を示した。この結晶化ガラス粉体を生理食塩水に入れ、室温で3日間振盪したのち、溶液中に溶出した銀イオン量をICP発光分析により調べたところ、0.01 meq/g以下であり、極めて少ないことがわかった。

すなわち、本研究で得られたマイクロポーラス微粉体は、大きな比表面積をもち、銀イオンの溶出も極めて少なく安全性に優れているだけでなく、撥水性、悪臭の吸着等の機能をも具備した新しいタイプの抗菌機能材料である。

今後の研究の見通し

本研究では、いったん、 $(\text{Ag}, \text{Li})\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶を骨格とする多孔質結晶化ガラスを作製して、これをさらに100℃で酸処理することで、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ のみを変化させて $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶を生成させたハイブリッド型の多孔質材料を合成することに成功した。 $\text{AgTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶に抗菌機能を持たせることで、銀の溶出のほとんどない安全性の高い材料とし、さらに $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶のインターカレーションや吸着能を利用できる多機能型抗菌剤である。ただし、今回の研究では、極端に大きな極性分子を導入することはできず、これを利用した結晶の自己破壊を起こす条件は見いだせていない。超微細抗菌粉体の合成は、この分野で重要とされており、従来の粉碎などによる方法では合成は難しい。その意味で、インターカレーション等を利用したアイデアは大きな意味を持っている。今後、多くのインターカレーション可能な高分子を見い出すこと、ピラリング、エクスフォリエーション等を利用してこの可能性を探ることが必要であり、さらに研究を進める予定である。

発表論文

1. Microporous Glass-Ceramics with Integrated Skeleton Consisting of $\text{AgTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals
T. Kasuga, H. Nakamura, and Y. Abe(投稿中)
2. リン酸チタニウム銀結晶とリン酸水素チタニウム結晶の複合-体型骨格をもつ多孔質結晶化ガラス
春日敏宏、中村 一、阿部良弘
日本セラミックス協会1997年年会(大阪、1997. 4. 1)
3. 結晶化ガラス法により作製したリン酸水素チタニウム系抗菌性多孔質材料
春日敏宏、中村 一、阿部良弘
第36回セラミックス基礎科学討論会
(仙台、1998. 1. 20)

静電粉体塗装用高性能摩擦帯電材の開発

“Development of a high-performance tribo-charging material for electrostatic powder coating”

96114

代表研究者 京都大学大学院工学研究科 助教授 松 坂 修 二 Shuji Matsusaka

共同研究者 京都大学大学院工学研究科 教 授 増 田 弘 昭 Hiroaki Masuda

The electrostatic phenomenon in particle collision with a flat target has been investigated both theoretically and experimentally. The target consists of a polymer film (PET, PFA or FEP) in a range of $12.5\sim 250\mu\text{m}$ in thickness and a grounded metal plate. When test particles ($D_{50}=12\mu\text{m}$) collide with the polymer film, the charge transferred from the particle to the polymer is detected as an electric current. The current and initial electric charge are measured. As for PET film, the current generated by the electrostatic induction decreases with increasing charge on the film. The time-course of the current is explained by the effective contact potential difference between the materials. In PFA and FEP film, the leakage current is detected as well as the electrostatic induction. The value of the leakage current is relatively high and steady. This is because the particle collision is able to make structural defect in the film and the charge passes through the defect. Further the leakage current can be detected by a porous polymer film and increases with the number density of the pore and with decreasing thickness.

研究目的

管内固気二相流では、粒子は管壁と衝突を繰り返しながら移動しており、衝突時の電荷移動によって帯電が進行する。一般に、管内における粒子帯電は壁面沈着量を増加させたり、粉体操作を難しくするなど好ましくない現象として捉えられているが、摩擦帯電型ノズルによる静電粉体塗装や粒子帯電を基礎とする粉体質量流量計測などのように静電気の積極的な利用も行われている。特に、静電粉体塗装では、粒子をいかに効率よく帯電させるかが重要である。しかし、現在使われている摩擦帯電材は必ずしも満足できるものとは言えない。使用開始時には

高性能を有していたものでも、すぐに性能が低下することがある。高分子微粉体は空気輸送管の内壁に融着して塗膜を形成しやすいため、粒子が付着しにくい素材を選定する必要がある。また、効率良く粒子を帯電させるためには、接触電位差を大きくできる材料でなければならない。これらの条件を満足するものとしてフッ素樹脂が挙げられるが、フッ素樹脂をはじめとする高分子材は電気伝達率が小さく、自己帯電によって性能が維持できなくなるという欠点がある。高分子にカーボンを混入させた導電性の素材が高性能を有することについては既に報告しており、本研究では、絶縁破壊による放電効果を利用するために高分子膜を金属基盤に接着し

た摩擦帯電材を試作し、粒子の衝突帯電実験によって性能の評価を行うとともに、高分子膜材の電荷移動について検討する。

概要

1. 実験装置および方法^{1,2)}

粉体の供給にはテーブルフィーダーを用いるが、ここでは微量定量供給を行うため、回転テーブル上に形成された粉体層を細管で直接吸引し、エジェクターで気中分散させて固気二相流にした。固気二相流は、電磁シールド内に設置した高分子膜(φ38mmのターゲット)に衝突させ、そのとき生じる電流を検流計で測定し、0.1秒毎にパソコンに取り込んだ。ターゲットに使用した高分子材は、ポリエチレンテレフタレート(PET)、フッ素樹脂：フッ化エチレンプロピレン樹脂(FEP)、パーフロロアルコキシ樹脂(PFA)であり、膜厚は12.5~250μmである。各高分子膜は金属基板に固定され、検流計を介して接地(アース)される。試料粉体の質量基準中位径は12μmである。

2. 実験結果および考察

PET膜を用いると、実験開始直後には比較的大きな電流が検出されるが、時間の経過とともに徐々に小さくなりゼロに漸近する。発生電流の大きさは粒子の帯電量に直接関係しており、このことから初期の帯電性能が維持できないことがわかる。この原因として、粒子から高分子膜に移動した電荷がそのまま蓄積し、膜上で生じる逆電界によって粒子の電荷移動が抑制されることが考えられる。逆電界の影響を含めた有効接触電位差に基づくコンデンサーモデルを用いると、全移動電荷量 Q の経時変化は次のような簡単な指数関数として導かれる。

$$Q = k \left\{ 1 - \exp \left(\frac{-t}{T} \right) \right\} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 k は定数、 t は運転時間、 T は時定数で

ある。

Eq.(1)の計算結果は実験で得られた発生電流の積算値(すなわち、電荷)とよく一致し、PET膜で発生した電流は透過型の電流ではなく誘導電流であることが分かった。

一方、フッ素樹脂膜(FEP、PFA)ではPETとは異なる発生電流が検出された。膜厚は12.5μmのFEPの電流値は時間の経過とともに徐々に大きくなり、膜厚25μmのPFAは初期においてPETとよく似た電流が見られるが、その後、電流値は増加してほぼ一定値に達することが分かった。粒子衝突後の膜の表面をSEMで観察した結果、1~3μmの粒子が膜表面に埋まっていることも分かった。このことから、粒子の衝突が膜に物理的な欠陥を引き起こし、誘導電流とは異なる透過型の電流が検出されたものと考えられる。そこで、PFA膜(膜厚：50μm)に一定間隔で多数の微小細孔を設けた人工欠陥を施して発生電流を測定した結果、実験開始直後から定常値を示し、その電流値は先の実験における定常電流と同程度であることが分かった。なお、高分子膜を取り外して粒子を基板に衝突させると、材質の違いから発生電流が逆符号になるため、これらの定常電流は粒子が微小細孔を通り抜けて高分子膜の背後の基板に直接接触したためではなく、粒子から高分子膜に移動した電荷が微小細孔を移動したためと考えられる。さらに、膜厚および細孔数を変化させた実験結果から、膜厚が薄いほどあるいは細孔数が増えるほど大きな電流が得られることも分かった。

3. 結論

固気二相流を高分子膜に衝突させたときの帯電現象について理論的および実験的に検討し、以下の結論が得られた。

(1)PET膜で発生する電流は透過型の電流ではなく、粒子から膜に移動した電荷がそのまま蓄積したために生じた誘導電流であり、電荷の

蓄積を考慮した有効接触電位差によって理論的に説明することができる。

(2)フッ素樹脂膜(膜厚:25 μ m以下)では、誘導電流だけでなく比較的大きな透過型の定常電流も検出された。これは、粒子衝突によって膜に物理的な欠陥が生じ、その部位を電荷が通過したためと考えられる。

(3)膜に微小細孔を設けて人工的な欠陥を施した場合にも同様の定常電流が得られた。この定常電流は膜厚を薄く、かつ細孔の数を増やすことによって大きくなることが分かった。高分子のもつ静電気的なポテンシャルによって粒子を帯電させ、高分子材の物理的な導電処理によって高帯電特性を維持する方法は、新たな高摩擦帯電材の作製手段として期待される。

今後の研究の見通し

化学的安定性および帯電特性に優れたフッ素樹脂に細孔処理を施すことによって透過型電流を得ることができ、これによって所期の性能を低下させることなく高帯電特性を維持できるこ

とを見出したが、今後は、細孔処理の適正化について検討を進めたい。また、膜表面上の電荷の蓄積と細孔による電荷移動のメカニズムについても詳細に検討していきたい。さらに、市販の多孔性フッ素樹脂の適用可能性、および母材やコーティング粒子などの組み合わせによる多種多様な粉体塗料の適用性について確証実験を行っていく予定である。

発表論文

西田知則、後藤佳昭、松坂修二、増田弘昭:「固気二相流の高分子膜への衝突帯電現象」、粉体工学会春期研究発表会講演論文集、pp.31-34、京都 (1998) (BP賞:受賞)

引用文献

- 1) 増田弘昭、松坂修二、下村裕明、“静電気を利用した高分子系粉体の質量流量計測”、粉体工学会誌、第34巻、第12号、919-923 (1997)
- 2) 増田弘昭、松坂修二、秋葉 聡、下村裕明、“管内固気二相流における微粉体の帯電現象”、粉体工学会誌、第34巻、第2号、91-96 (1997)

低温プラズマ法による 有機-無機複合ミクロスフェアの合成

Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Microspheres
by Low-Temperature Plasma Technique

96115

代表研究者 山梨大学教育人間科学部 助教授 入 山 裕 Yu Iriyama

Plasma polymerization of tetraethoxysilane (TEOS) was carried out for the formation of powdery materials. In the most of the plasma conditions in the plasma polymerization, monodispersed microspheres were obtained. The particle size and deposition rate varied depending on the plasma condition. The chemical composition of the particles was basically similar to that of the monomer (TEOS). The microspheres can be called organic-inorganic hybrid. It was possible for us to reduce the organic portion by heating of the particles after the plasma polymerization. It was also possible to form particles with less amount of organic portion in the plasma polymerization by the addition of water into the monomer during the polymerization. The addition of water also affected the particle size.

研究目的

ミクロスフェアはその比表面積が非常に大きいといった物理的性質、および表面の官能基や分子構造から発現する種々の化学的性質を利用することにより、高機能性材料として、触媒担体から複合材料の充填材、さらには生体関連物質まで極めて広い分野への応用が考えられる。その機能をさらに高めるために、有機-無機の複合化に関する研究が関心を集めている。これは有機セグメント、無機セグメントの特長を同時に取り入れようとするものである。しかしながら一般に、有機-無機は相溶性がよくないために、細かい粒子内に両方のセグメントを共有することは容易ではない。そこで、有機-無機の区別なく容易に重合しミクロスフェアを得ることができる低温プラズマ重合法の利用を考えた。

本研究の第一の目的は、安価な化合物から効率よく単分散の有機-無機複合ミクロスフェアを合成することである。「安価な化合物」の具体的な例としては、ゾル-ゲル法にもよく使われる有機ケイ素化合物であるテトラエトキシシラン (TEOS) で、低温プラズマを用いて乾式で効率よく行おうとするものである。一般には有機-無機の複合化は容易ではないが、本方法においては、例えばTEOSをモノマーとして用いた場合、もともと有機と無機のセグメントが含まれているので有機-無機複合化が容易に達成される。この複合化はTEOSのような有機、無機セグメントを含む一つのモノマーからだけではなく、有機モノマーと無機モノマーを混合することによっても達成される。

本研究の第二の目的は合成したミクロスフェアを多孔性に変えることである。この過程にもプラズマ技術であるエッチングの利用が考えら

れる。一般にミクロスフェアの機能を高める手段の一つとして表面積を大きくすることがあり、この多孔性化により表面積は大きくなるが、それだけでなく、ポアサイズの制御、および有機-無機割合の制御も同時に行うことにより付加価値をさらに高める。

概要

1. 緒言

プラズマとは電離した気体のことで、通常の気体より高いエネルギー状態にあることから、固体、液体、気体に次ぐ第四の状態と呼ばれることもある。プラズマはその電子温度とガス温度との関係から平衡プラズマ(高温プラズマ)と非平衡プラズマ(低温プラズマ)に大別される。化学の分野では通常後者の、電子温度だけが高くガス温度がそれほど上がらない低温プラズマが用いられる。化学反応に利用されるプラズマは放電で得られ、放電状態としては主にグロー放電が用いられる。

プラズマを利用した主な技術としては、エッチング、表面処理、重合がある。その中でプラズマ重合とは、有機化合物をモノマーガスとしてプラズマ化することにより重合反応が進行し、薄膜が基板上に生成・堆積するものである。このプラズマ重合で、モノマーの種類およびプラズマ条件によってはプラズマ空間で重合が著しく速やかに進行し、粉体を得られる場合がある。低温プラズマによる粉体の合成例は以前から報告されているが^{1,2)}、特にプラズマを使って粉体を合成して利用しようという試みはない。また、高温プラズマでは無機粉体の合成は行われているが、有機粉体の合成は低温プラズマでだけ可能である。

本研究では、ケイ素にエトキシ基がついた有機-無機複合モノマーといえるテトラエトキシシラン(TEOS)を用い、プラズマ重合により有

機-無機複合の単分散微粒子を作製すると同時に、条件を操作し、また別のガスを導入するなどして、生成する粉体の有機-無機の比率をコントロールする試みを行った。

2. 実験

粉体作製のためのプラズマ重合モノマーとしてテトラエトキシシラン(TEOS)を用いた。TEOSのプラズマ重合に添加した水はイオン交換蒸留水を用いた。

プラズマ重合装置は、Fig.1に示すように、内径150mm、高さ1150mmの円筒型のパイレックス製の反応器を垂直に立てたものを用いた。反応器上部からあらかじめ脱気したTEOSをニードルバルブで流量を制御しながら導入し、また、排気も上部から行った。反応器のほぼ中央に電極となる銅リングを取り付け、13.56MHzの高周波を印加した。グロー放電は電極付近で発生し、TEOSの重合で生成した粉体は落下し、反応器底の時計皿で回収された。プラズマ重合条件は、出力が5~30W、モノマー流量が1~5cm³(STP)/minで60分を行った。

生成した粉体は、走査型電子顕微鏡(SEM)および原子間力顕微鏡(AFM)で観察し、FT-IR、NMR、熱分析、X線光電子分光法(XPS)で分析した。

3. 結果と考察

TEOSは、プラズマ条件にもよるが、プラズマ重合で粉体が最も生成しやすいモノマーの一つである。Fig.2にはこの研究で用いた装置とは異なる装置で行ったTEOSのプラズマ重合におけるエネルギー密度(W/FM)と堆積速度の関係を示す。この図で、極大値が現れそうなW/FMが0.5GJ/kg付近以下ではパウダーが生成してしまう。したがって、TEOSのプラズマ重合では薄膜を生成するほうが難しいと考える方がいい。

しかしながら、粉体が生成する領域でも生成物が100%粉体になるわけではない。粉体が生成

する反応器の内壁には、少しずつではあるが薄膜が堆積していつている。Table 1はTEOSのプラズマ重合で生成した粉体と、電極近くの内壁に堆積した薄膜のXPSでの分析結果を示す。炭素の割合は、モノマー組成に比べ粉体では少なくなっているが、薄膜ではさらに減少している。

これは粉体はプラズマ中で比較的短時間で生成し、落下したあとはプラズマの影響を受けないが、電極近くの薄膜は常にプラズマに曝されているため、炭素の減少率が大きくなると考えられる。

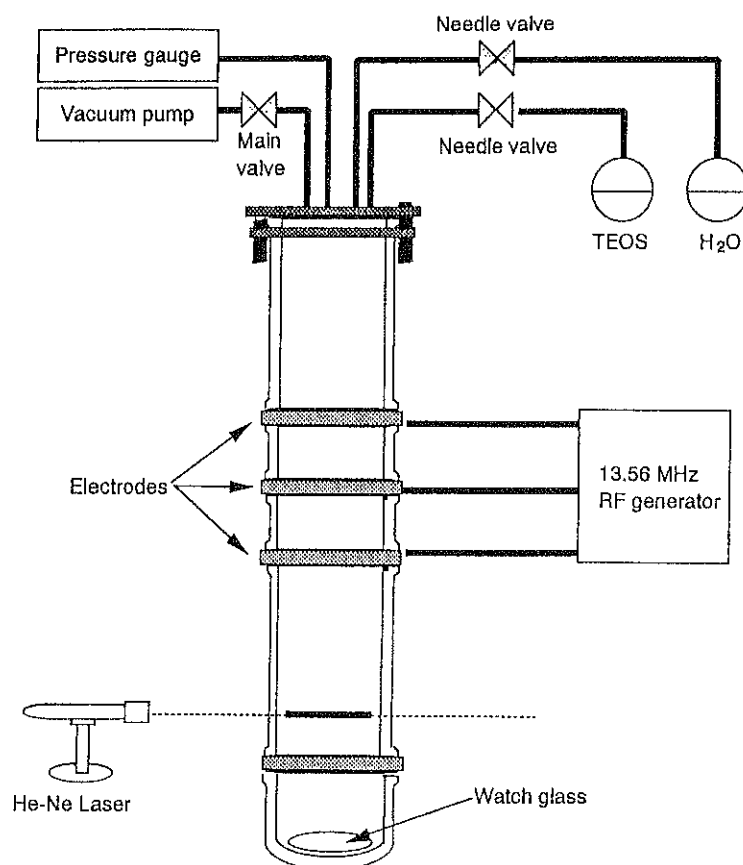


Fig. 1 Plasma polymerization apparatus for the formation of powders.

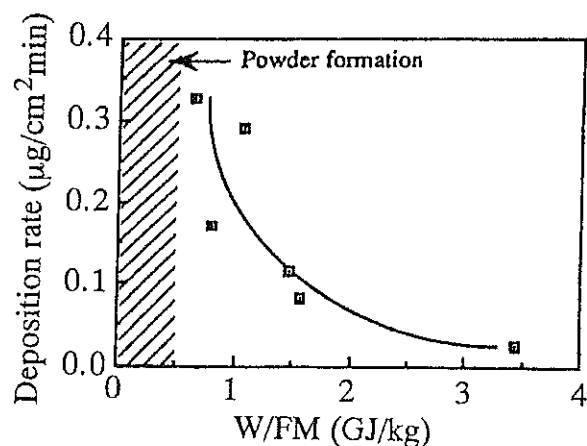


Fig. 2 Relationship between deposition rate and plasma energy density (W/FM) for the plasma polymerization of TEOS.

Table 1 Composition of plasma polymerized TEOS powder and film.

	Atomic percent		
	Monomer	Powder	Film
C	61.5	56.7	41.5
O	30.8	30.7	39.5
Si	7.7	12.6	19.0

TEOSのプラズマ重合で生成した粉体は疎水性で、水には分散しにくい、アセトンやアルコールにはよく分散する。Fig.3にアセトン中で10分間超音波処理した後、測定した粒度分布を示す。生成して落下・堆積した粉体は凝集しているが、アセトン中で超音波をかけたあと、粒度分布を測定すると、超音波処理時間の増加とともに分布ピークが細く鋭くなり、 $0.5\mu\text{m}$ 付近にピークのある単分散といえる粉体が生成していることがわかる。この図でも超音波時間を伸ばすと $3\mu\text{m}$ 付近のピークは減少する。

次に、生成した粉体の組成を調べるためにXPSでの分析を行った。Fig.4に3つの異なるプラズマ条件で得られた粉体のCl_s XPSスペクトルを示す。モノマーのTEOSにはエトキシ基が含まれており、プラズマ重合で生成した粉体もエトキシ基が存在する有機-無機混合粉体となる。この粉体に含まれるエトキシ基（有機基）の割合は、プラズマ条件を変えることによってある程度制御できる。それは一般にプラズマエネルギー密度の高い状態でプラズマ重合を行うと多くの結合が切れやすく、比較的原子量の大きいケイ素は重合膜中に取り入れられるが、酸素を含む有機基は分解され除かれる。図からもわかるように最も大きいエネルギー密度では高結合エネルギー側のピークが少なくなっており、酸素に結合した炭素が減少していることが示唆されている。

有機-無機粉体から有機基を取り除く方法に、加熱する方法がある。Fig.5はプラズマで生成した粉体およびそれを加熱したもののIRスペクトルである。まず明らかなのが 2900cm^{-1} 付近にある大きなピークが加熱により完全に消滅している。このピークはアルキル基によるもので、エトキシ部分が分解消滅したと考えられる。さらに 510°C で加熱したものではSi-Cに起因する 1390cm^{-1} 付近の吸収も消滅し、有機部分は完全に分

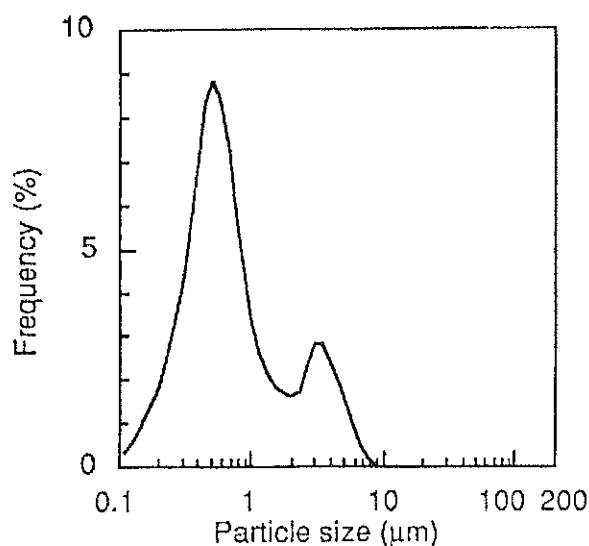


Fig.3 Size distribution of powder obtained by the plasma polymerization of TEOS.

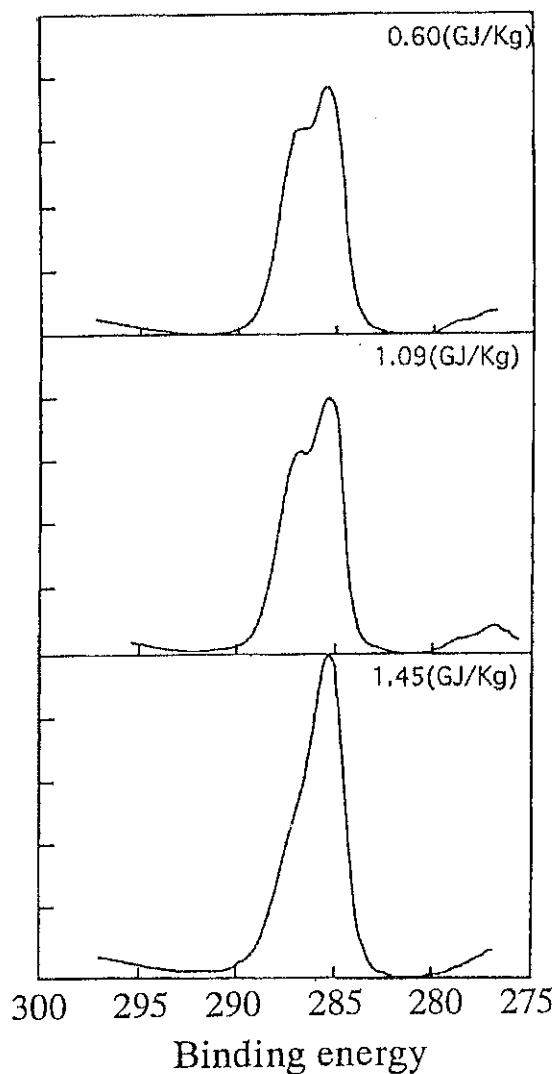


Fig.4 Cl_s XPS spectra of powders obtained by the plasma polymerization of TEOS.

解して SiO_2 に近い組成に変わったと考えられる。なお、このIRスペクトルの結果は同時に行った熱分析の結果も支持するものであった。

また、この化学組成の制御はプラズマ条件を変えることの他に、TEOSに他のガスを混合させることでも行うことができる。本研究で混合した他のガスとはエトキシ基を酸化することが期待される酸素、水およびアルゴンである。その結果、アルゴンを添加して得られた粉体は多くの有機基が存在し、TEOSのみの場合とほとんど違いは見られなかった。酸素を添加したものは、期待したほど有機基の減少はみられなかった。水を添加したものは、酸素ほど酸化の効果は期待されないにも拘わらず、有機基が大きく減少し SiO_2 の無機シリカ粒子に近づく傾向が見られた。

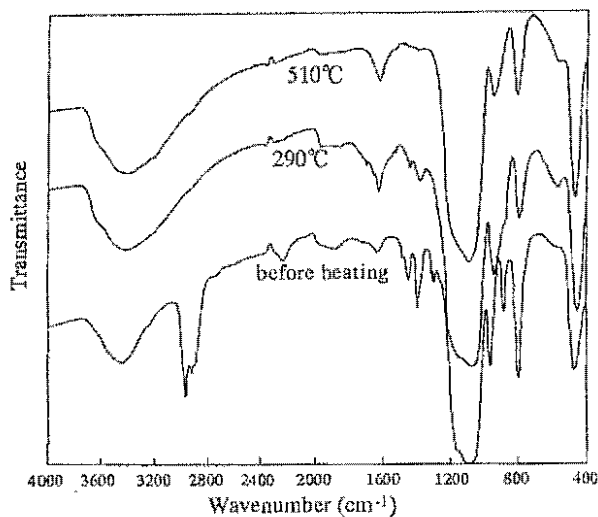


Fig.5 FT-IR spectra of powder obtained by the plasma polymerization of TEOS before and after heating.

TEOSのプラズマ重合における粉体の生成において、プラズマ条件によってその組成だけでなく粒径も変化することがわかった。Fig.6はプラズマ出力と粒径の関係を示している。出力が高くなるほど粒径も大きくなることがわかる。

例えば10Wで得られた粉体の粒径は $0.14\mu\text{m}$ であるが、15Wでは $0.28\mu\text{m}$ まで大きくなる。しかしこれに水を混合して行ったところ、Fig.7に示すように、出力が15Wでも水がTEOSの20%入ると、生成する粒子の径が大きくなり、10Wで行ったときと同程度であった。なお、水の量をそれ以上増やしても、粒径に変化はなかった。10Wの場合は水添加の粒径に及ばず影響はみられなかった。なお、粉体の収量は水の割合が増えるに従って減る傾向があることがわかった。

なおこれら生成した粉体の形状は、SEMおよびAFMによる観察ではほぼ球状で、表面も比較的平滑であった。

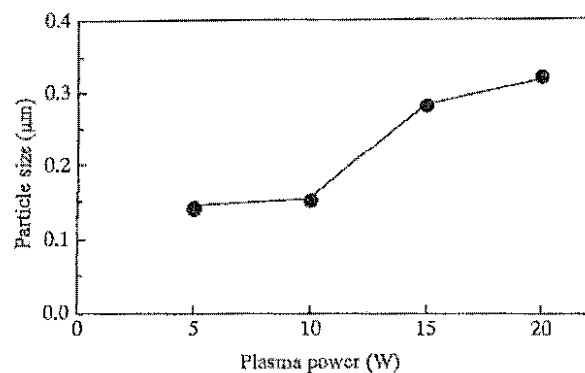


Fig.6 Relationship between discharge power and the mean particle size of powder obtained by the plasma polymerization of TEOS.

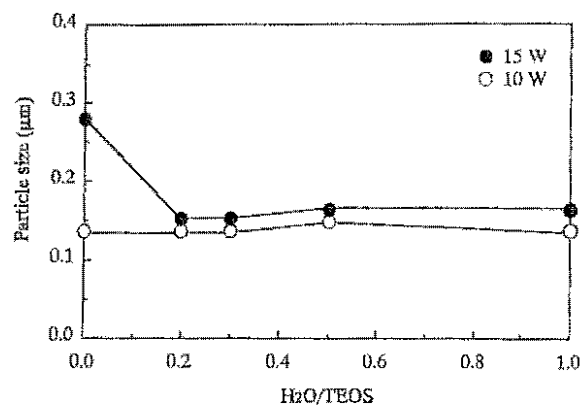


Fig.7 Relationship between H₂O/TEOS ratio and the mean particle size of powder obtained by the plasma polymerization of TEOS.

今後の研究の見通し

TEOSのプラズマ重合により有機-無機複合ミクロスフェアが生成し、その有機-無機組成はプラズマ条件を変化させたり、水をモノマーに混合して重合することによりある程度は制御できることがわかった。しかしながらその組成の変化量はわずかであった。したがって、混合するガスとして水のような非重合性ガスに限定せず、粉体生成能が落ちない重合性のモノマーの使用も組成制御の目的で検討したい。また、ミクロスフェアの表面形状は、これまで行った実験ではプラズマ条件等による違いはほとんど

ないため、水や酸素のような化学的反応性ガスに加え、アルゴンなどの不活性ガスによる物理的エッチングによる多孔性化などの改質も検討したい。

引用文献

- (1) R. Liepins and K. Sakaoku, J. Appl. Polym. Sci., **16**, 2633 (1972).
- (2) H. Kobayashi, A. T. Bell, and M. Shen, Macromolecules, **7**, 277 (1974).

発表論文

現在、投稿準備中。

機械化学法による 粒子複合化に与える粒子物性の影響

The Effect of Particle Properties on the Production of
Composite Particles with a Mechanochemical Process.

96116

代表研究者 広島大学工学部化学工学講座 助 手 福 井 国 博 Kunihiro Fukui

共同研究者 広 島 大 学 工 学 部 教 授 吉 田 英 人

Effect of particle properties on the morphological change of particles induced by impaction against a solid surface has been investigated using tristearin powders mixed with large and hard particles.

It is found that the change in the bulk density of the heap formed on the solid surface can be successfully evaluated based on the effective impaction load introduced in our previous paper.

At low impaction load, the heap constituted by tristearin powder having a larger Young's modulus shows a smaller bulk density. On the other hand, the bulk density of the heap at high impaction load is independent of the Young's modulus of tristearin powders. Furthermore, the degree of α type crystal structure in the heap increases with increasing the bulk density.

These results suggest that high impaction load causes melting as well as deformation or crushing of tristearin particles.

研究目的

近年、新素材の創製を目指した粒子の複合化による材料の高機能化・多機能化に強い関心が持たれている。粒子複合化法の一つである機械化学的複合化法は、機械的エネルギーを直接付与し複数種類の粒子同士を混合、付着、溶融させて複合粒子を作製する方法であり、生産コストが低く、比較的大量の粉体を処理できるという長所を有している。このため、本法に関する研究報告は数多く、また、数種類の装置が市販されている。

しかし、これらの報告は、限られた粒子の組み合わせにおける複合化の最適な操作条件を示すにとどまっており、本法による粒子複合化の

詳細なメカニズム、そのメカニズムに基づいた定量化までは言及されていない。したがって、複合化の操作条件や装置形状は、試作錯誤によって決定されているのが現状である。

そこで、申請者らは、系統的な実験を行い、粒子物性及び機械的エネルギーの種類が粒子性状変化に与える影響を明らかにする必要があると考える。すなわち、圧縮力、衝撃力、剪断力など、どのような形態で機械的エネルギーを付与する場合が最も効果的に粒子の性状を変化させる（複合化させる）ことができるのか、同一の機械的エネルギーが付与された時の粒子性状変化は、粒子径、機械的物性（ヤング率、破壊荷重、硬度など）、熱的物性（融点、比熱、熱伝導度、融解エンタルピーなど）など、いかなる

粒子物性に依存するのかを明らかにすることを研究の目的とする。

粒子物性、機械的エネルギー、粒子性状の変化、この三者の関係を明らかにするために、投入される機械的エネルギーの形態の把握が容易な粒子-粒子間の衝突時の性状変化について着目する。インパクトにエアロゾル化した試料粉体を供給し、壁面に衝突した粒子を評価する。衝突した粒子によって壁面上に構成される粒子堆積層は、粒子-粒子間衝突に起因することが明らかになっており、これを評価することで衝突による粒子の性状変化を把握することができる。

概要

【1.緒言】

近年、粉体材料の高機能化・多機能化を目的とする粒子複合化技術に強い関心が持たれている。粒子複合化技術の一つに機械化学的粒子複合化法が挙げられる。この方法の最適な操作条件や装置形状を原料粉体の物性や粒径から直接理論的に決定できるまでには至っていない。これは衝撃、圧縮、剪断といった力が粒子に付与された時の粒子性状変化と粒子物性の関係に関する検討が、まだ不十分であるためと考えられる。これまでに壁面衝突時の微粒子性状変化を評価する方法を単一種の粒子群について提案し、粒子性状変化と粒子物性の関係を検討してきた。

そこで、今回は機械的物性の異なる硬化油脂粒子と、衝突によっても性状変化を生じない異種粒子を種々の割合で混合した粒子群について検討を行った。

【2.実験方法】

性状変化に着目する粒子は球形トリステアリン粒子と油脂類縁体が添加された4種類のトリステアリン粒子の計5種類とした。混合する異種粒子には、材質、粒径の異なる5種類の球形

粒子を使用した。本研究では試料粉体の全質量に対する異種粒子の質量割合を混合比と呼ぶことにする。

円形ジェット形式のバーチャルインパクトの捕集ノズル上部にほう珪酸ガラス板を設けたものを実験装置として使用した。混合試料粉体をエアロゾル化し、インパクトに供給した。混合比を0~0.9、ジェット部における断面平均気流流速を60~196m/sまで変化させて混合試料粉体をガラス板に衝突させた。

衝突による粒子の性状変化は衝突板上に形成された堆積層の形態、かさ密度、結晶構造で評価した。

さらに、実験装置内の流れ及び粒子軌跡を数値計算により求め、衝突板に粒子が衝突する時の衝突速度、衝突角度を算出した。

【3.実験結果及び考察】

3.1 壁面への粒子衝突速度及び衝突角度

粒子が衝突板に衝突・捕捉される領域を単分散球形ポリスチレンラテックス粒子を用いて実測した結果と数値計算結果から求めた衝突領域はほぼ一致しており、数値計算の妥当性が確認できた。

そこで、粒子が衝突板に衝突する直前の衝突速度 v 、衝突角度 θ をそれぞれ算出し、衝突速度の垂直方向成分の平均値 v_n を定義し、以下の議論では、このようにして得られた v_n の値を使用した。

3.2 混合する異種粒子の物性の影響

混合する異種粒子の種類による硬化油脂粒子の性状変化の違いを検討した。混合する異種粒子の種類によらず混合比が大きくなるにつれて、堆積層のかさ密度は増加し、真密度に漸近することから粒径の大きな粒子を混合することにより、堆積層のかさ密度は増加することが分かった。しかし、気流流速が速く、粒径が大きく真密度の大きな異種粒子を混合するほど、堆積層

はより小さな混合比で真密度に到達することが分かった。また、堆積層の断面のSEM観察によって、かさ密度が増加するにつれて、堆積層は粒子充填層から粒子の形態が消失した固着層へと変化していることが確認された。

そこで、筆者らが提案したモデル、評価方法を本実験に適用し検討を行った。筆者らが提案した定性的な緻密化機構を2球が中心軸上で垂直に衝突するモデルを用い、弾性論に基づいて定式化し、有効衝突荷重の平均値 F_e を定義した。有効衝突荷重 F_e と堆積層のかさ密度の関係を求めた結果、気流流速、混合する異種粒子の粒径、物性や種類によらず、両者の関係はほぼ一本の相関線で表すことができた。すなわち、性状変化を生じない粒径の大きな異種粒子を混合した粒子の性状変化を上記の評価方法で予想しうることが確認された。

3.3 硬化油脂粒子の物性の影響

硬化油脂粒子の物性が衝突時の性状変化に及ぼす影響を検討した。硬化油脂粒子の物性によらず、混合比が増加するにしたがって、堆積層のかさ密度は増加したが、その増加傾向は試料によって異なっており、ヤング率が小さい試料ほど、低混合比における密度が高く、密度変化の混合比依存性は小さいことが分かった。そこで、前項と同様の方法を用いて有効衝突荷重 F_e とかさ密度の関係を求めた結果、有効荷重 F_e と無次元化かさ密度の関係は、それぞれ一本の相関線で表すことができた。さらに、高荷重域では試料の種類に依らず一本の相関線で表せることが分かった。また、堆積層の密度が真密度となる時の有効衝突荷重はすべての試料に等しく、性状変化する粒子のヤング率に依存しないことが分かった。一方、低荷重域では密度増加の傾向はヤング率によって異なっていた。

さらに、堆積層の結晶構造変化から、衝突によって形成される堆積層の密度増加は、低荷重

域では主として粒子の変形に起因するために粒子のヤング率に依存しており、一方、高荷重域では粒子の溶融が生じるので、粒子の機械的物性に依存しなくなったと予想された。

【4. 結言】

- 1) 混合する異種粒子の種類、粒径、物性に依らず、堆積層の密度変化は二粒子衝突モデルから算出される有効衝突荷重によって評価できる。
- 2) 有効衝突荷重が増加するにしたがって、トリステアリン粒子の堆積層のかさ密度及び α 型結晶成分の割合は増加する。
- 3) 低荷重域における堆積層の密度変化は硬化油脂粒子の機械的物性に依存し、ヤング率が小さい粒子ほど、より大きな密度を持つ堆積層を形成する。一方、高荷重域における堆積層の密度変化は硬化油脂の機械的物性に依存しない。

今後の研究の見通し

壁面衝突時に生じる造粒現象ならびに粉体層の緻密化現象は、共に壁面衝突時に粒子に加えられる荷重によって定量的に評価することが可能である。すなわち、粒子や壁材料の機械的物性を測定することにより、近年注目を浴びている粒子の複合化や表面改質を行う上においても有効な指針を与えようとする。

しかしながら、本研究の検討内容は、衝突時に固体表面で反応が生じない場合を主に取り扱っており、衝突時に粒子間あるいは粒子-壁面間の界面において化学反応を生じる場合の性状変化に関しても、今回提案した評価方法によって定量的に把握しうるか否かは不明である。また、本研究では、壁面衝突時の粉体層の緻密化と粒子の機械的物性の相関を示したが、粒子の機械的物性から粉体層の密度変化の絶対値を理論的に算出するまでには至っておらず、物性に

基づく相対評価を可能とした段階である。さらに、衝突に起因する粒子性状変化に粒子の溶融が関与することを明らかにすることができたが、その定量的評価法および粒子物性との関連にまでは言及していない。今後、粒子複合化の操作条件の選択を理論的に行うためには、今回言及できなかった点に関して詳細に検討していく必要があると考える

発表論文

- 福井国博、増田弘昭、中尾健一、鈴木幹彦、馬場研一、端本謙一
“異種粒子を混合したトリステアリン粉体の壁面衝突時の性状変化に及ぼす粒子物性の影響”、粉体工学会誌、34、840-848 (1997)

電気燃料としての電導性ポリマー微粒子の開発

Electroconducting Polymer colloidal particles as Electric Fuel

96117

代表研究者 山口大学工学部 助教授 長 岡 勉 Tsutomu Nagaoka

共同研究者 山 口 大 学 教 授 小 倉 興太郎

山口大学大学院 学 生 中 尾 秀 信

山口大学大学院 学 生 S. M Ahmed

Composite colloidal particles of polypyrrole-poly(vinyl alcohol) and polypyrrole-poly(vinylpyrrolidone) doped with benzenesulfonate were prepared by using poly(vinyl alcohol) and poly(vinylpyrrolidone) as steric stabilizers and evaluated as an electric fuel. Voltammetric investigation indicated that the particles possessed virtually no redox activity, probably due to insulation effects of the stabilizer layer adsorbed on the polypyrrole nucleus or to the formation of reduced polymer at the nucleus surface. To make the colloidal particles electroactive, a polypyrrole-poly(vinyl alcohol) composite doped with 9,10-anthraquinone-2-sulfonate was prepared. The colloid was characterized by thermogravimetry coupled with mass spectroscopy and by FT-IR to confirm that the anthraquinone was inserted in the polypyrrole matrix. The inserted quinone exhibited electroactivity and was not ejected appreciably on anion exchange and redox reaction. Quinone mediation was also studied by adding the quinone into a dispersion of polypyrrole-poly(vinylpyrrolidone) doped with benzenesulfonate, but the two quinone systems displayed different voltammetric behavior.

研究目的

最近、ローカル発電や電気自動車など、エネルギー源およびその利用形態に多様化が要求されている。これらエネルギーに対する要求は、必然的に高効率かつ安全な電力貯蔵システムを必要としている。この様な目的のため、レドックスフローなど、さまざまな電池が考案されているが、現在まで報告されているこれらの貯蔵システムは、大量の金属（イオン）を用いるため、環境への安全性において問題が大きく、またコスト、効率に関しても多くの問題を抱えて

いる。特に、大気汚染防止や地球温暖化阻止のため、電気自動車の普及は今世紀中に達成が望まれている重要な技術課題の一つであるが、エネルギー貯蔵体である電池の重量が実用化をはばんでいる。

この研究ではエネルギー貯蔵システムのこのような現状を考え、電導性ポリマーコロイド（超微粒子）を用いる新しい電気エネルギー貯蔵体（電気燃料）を研究する。我々は電導性ポリマーをコロイドとして可溶化することに成功し、燃料としての可能性を検討してきた。

このポリマー微粒子の水溶液を燃料として使

用する場合、従来の化学燃料にはないユニークな特徴があると考えられる。(1)コロイドを還元型として充電したものを燃料とし、酸素(大気)と燃料電池で酸化させれば、有害物質を排出しないクリーンな電気エネルギーを得ることができる。(2)電気自動車に应用する場合、電池のように充電時間が問題なることはなく、ガソリンと同じように補給することができる。(3)使用済みの酸化型コロイドはろ過により圧縮保存が可能であり、ろ液は純水であるので、その場での廃棄も可能である。さらに、このポリマーは軽量かつ安全である。今回の研究の目的は、このような特徴が実際に実現可能かどうか検証することにある。

概要

【1.はじめに】

ポリアニリン、ポリピロール等の電導性ポリマーは既存の金属、無機半導体にはない興味ある性質を有するため、様々な分野への応用が期待される新素材である。最近、著者らはこれら電導性ポリマーを分離分析への応用を試みてきた。一般的に電導性ポリマーは溶媒不溶であるため、その加工性向上が大きな課題となっている。しかし、電導性ポリマーもコロイド粒子とすることによって溶媒中に分散させることができる。また、このようなコロイド粒子は溶液中のイオンを電気化学的にドーブ、脱ドーブすることができるので、機能性分離剤、マイクロカプセル等の微少環境の構築も容易である。さらに、このコロイド粒子は酸化還元が可能であるので、電氣的なエネルギー貯蔵体としての用途も考えることができる。

そこで著者らはポリピロールの電導性ポリマーと立体安定化剤(ポリビニールアルコールなど)からなる複合体コロイドのイオン交換特性および酸化還元挙動を検討した。ポリピロール

は親水性ポリマーであるポリビニールアルコールなどと複合化されながら重合され、比較的親水性な微粒子となって水溶液中に分散できると考えられる。

【2.実験】

コロイドの調製は以下の方法で行った。ピロール、アニリンなど電導性高分子に重合されるモノマーを酸化剤(過酸化アンモニウム)、安定化剤(ポリビニールアルコールなど)、ドーパントとして酸や塩類を含んだ溶液に加え、攪拌しながら一晩放置した。酸化還元活性を増大させるためにはアントラキノンスルホン酸塩をさらにこの溶液に加えた。得られた黒色溶液を遠心分離することでコロイド粒子の堆積物を得た。これに水を加えてさらに数回遠心分離を行い粒子の精製を行い、純水中に分散させてコロイド濃縮液とした。ポリピロール(PPy)およびポリビニールアルコール(PVA)から作成したコロイド粒子を以下PPyPVAと略す。特に、酸化合成時にドーブされた陰イオン(X^-)を明記する場合にはPPyPVA(X^-)の様に表記する。このコロイド状粒子の大きさは30-500 nmの範囲であった。

【3.結果および考察】

3.1 コロイドの基礎的物性

コロイドの基礎的性質を知るため、水溶液中での安定性を検討した。水溶液に分散されたコロイド状粒子は徐々に会合し、沈殿物を生ずることが確認されたが、その速度は合成時の各化合物の種類、濃度に依存した。一般に、酸化剤の量が多いと精製した粒子が大きくなり、また、ポリアニリンよりもポリピロールの方が安定な粒子を与えた。また、ドーパントとして無機塩類よりも有機酸(スルホン酸)を用いた方が安定であった。安定な粒子では、調製時から数週間後においても95%以上の濃度で存在した。さらにコロイドの熱重量分析(TGA-MS)を行ったところ、PPyPVA(2-アントラキノンスルホン

酸)では、確かにアントラキノンがドーパントとして挿入されており、コロイド粒子はかなり親水性であることが分かった。

3.2 コロイドの酸化還元特性

コロイド粒子をエネルギー保持体として利用する場合には、その酸化還元反応が容易に進行することが求められる。すなわち、コロイド粒子が還元されて電気エネルギーを蓄え、酸化されることにより放電するという過程が、可逆的かつ高能率で進行する必要がある。この性質を実際に検討するために、カーボン電極上においてボルタンメトリ実験を行った。その結果、有機酸、無機酸をドーブしたPPyPVA粒子は良好な酸化還元ピークを与えなかった。これは(1)粒子表面に吸着する安定化剤が絶縁体として働くため、(2)還元された電導性ポリマーは絶縁体であるので、粒子表面の一部が還元されるとその部分が絶縁体となり、それ以上還元が内部へ進みにくいため、などの理由が考えられる。このような欠点は溶液内部に少量の酸化還元メディエータを添加することにより解決することができた。メディエータとして2-アントラキノンスルホン酸を添加するとポリピロールの酸化還元に基づくピークがキノンの還元ピークよりも少し正側において観測され、このような条件下ではコロイド粒子はエネルギー保持体として機能することが示された。これは電極上で還元されたキノンがコロイド粒子を覆うことになるため、フラックスが結果として増大するためと考えられる。この結果より、キノンはこのような目的のための良いメディエータとなることが分かったので、キノンをドーブしたPPyPVA(2-

アントラキノンスルホン酸)を合成した。ボルタンメトリの結果を検討したところ、この粒子も良好な酸化還元特性を与えた。PPyPVA(2-アントラキノンスルホン酸)に実際に蓄積された電荷を定電位電解法によって検討したところ、溶液中に溶解したキノンの10%程度の効率が得られた。このような粒子は濾過や遠心分離により溶液から分離でき、エネルギー保持体として濃縮した形で保存できるため、今回の結果はこの微粒子の実用化を期待させるものとなった。

今後の研究の見通し

ここで検討した電導性高分子微粒子はキノンなどの酸化還元メディエータが系内に存在するとき、良好な酸化還元特性を示すことが明らかとなった。現在のレドックスフロー型の電力貯蔵システムは酸化還元体の貯蔵体積が大きくなることが欠点とされている。今回開発したコロイド状微粒子は、簡単に溶媒から分離できるために、このような貯蔵スペースの問題を解決できると考えられる。今後さらに、実用化を目的として、脱水条件や酸化還元安定性などの面から検討を進めてゆく計画である。

発表論文

1. Nagaoka, T.; Nakao, H.; Suyama, T.; Ogura, K. Anal. Chem. 1997, 69, 1030-1037.
2. Nakao, H.; Nagaoka, T.; Ogura, K. Anal. Sci. 1997, 13, 327-331.
3. Nagaoka, T.; Nakao, H.; Suyama, T.; Ogura, K. Analyst, 1997, 122, 1399-1404.
4. 長岡 勉 ぶんせき, 1998, 535-535.

エマルションからの 単分散超微粒子の合成と生成機構

Synthesis and formation mechanism of monodispersed
fine particles from emulsion

96119

代表研究者 福井大学工学部 助教授 荻原 隆 Takashi Ogihara

Monodispersed spherical alumina particles were prepared by the hydrolysis of aluminum alkoxide in the mixture of alcohol and dipolar aprotic solvent. Emulsion was formed by the addition of dipolar aprotic solvent to alkoxide solution. Nitrile compound such as acetonitrile was most effective for the formation of emulsion. Emulsion was stabilized in the alcohol solution by the addition of HPC. Emulsion size and size distribution were depended on concentration such as alkoxide, HPC and dipolar aprotic solvent. Emulsion size distribution was also influenced by ultrasonic output using homogenizer. The greater output become, the narrower, emulsion was. The diffusion of water to emulsion was occurred and then aluminum alkoxide was hydrolyzed to form the aluminum hydroxide in the emulsion. The particle size increased with increasing the concentration of alkoxide and dipolar aprotic solvent. On the other hand, the particle size decreased with increasing HPC concentration. It is possible to control the particle size from 100nm to 10 μ m by varying the concentration such as alkoxide, solvent and HPC.

研究目的

マイクロエマルションは粒子形態、粒径、粒径分布などを容易に制御できる粉体調製法として注目されている方法であるが、その殆どが高分子ミクロスフェアの合成にのみ利用されている。一方、金属アルコキシドを用いたゾルゲル法は高純度セラミックス粉体の合成法として、研究が盛んである。しかしながら、これまでのゾルゲル法では、粉体組成の精密な制御は克服したが、粒子形態、粒径、粒径分布および凝集状態に関しては依然として困難であるのが現状である。

そこで、本研究ではエマルションをマイクロ

リアクターとする反応場を利用して金属アルコキシドの加水分解を行い、粒子形態、粒径、粒径分布および凝集状態を制御した高純度単分散粒子を合成し、その生成機構について検討した。セラミックス粉体の合成に、この手法が用いられたのは、金属硝酸塩水溶液のW/Oマイクロエマルションによりアルミナなどの球状多孔体が得られているものの、依然として、粒径や粒径分布の制御および純度の点で問題が残されている。

本研究は、エマルションの液滴径分布を単分散にする方法に着目し、アルコール中に溶解した金属アルコキシドに双極子モーメントの大きい非プロトン溶媒を添加すると、液・液界面の

界面張力が減少して均一なエマルションが生成することを見い出した。この方法では、複酸化物の金属成分の制御が容易に行なうことも可能である。従来は、金属アルコキシドの加水分解の速度差の違いから、前駆体として複合アルコキシドを調製する必要があったのに対し、逆に、コンポジット粒子を作ろうとすると、通常の方法では反応容器（例えばビーカー）中でコンポジット成分が分離して、均一に各粒子に分散することは困難であったが、エマルション法では予め、エマルションの液滴中に混合しておくだけで各粒子が均一に分散できる。

本研究では混合有機溶媒中でアルミニウムアルコキシドのエマルションを調製し、エマルションからの単分散アルミナ粒子の生成をモデルとして、その生成機構の解明および粒径制御技術の確立を目的として実験を行った。

概要

1. はじめに

本研究ではアルミナ粒子をモデルとして、アルミニウムアルコキシドの加水分解反応をマイクロエマルションの液滴内で行った。アルミニウムアルコキシドがアルコール中でマイクロエマルションが生成するための有機溶媒の選択基準には、(1)有機溶媒間の溶解パラメーター(δ)の差が大きいこと、(2)金属アルコキシドとの反応性が低いこと、(3)水素結合特性が弱いことが挙げられる。これらの基準を満足する溶媒は双極非プロトン性溶媒であり、ニトリル基やカルボニル基を有する有機溶媒は単分散粒子の調製に有効であった。

2. 実験方法

本実験で用いた金属アルコキシドはアルミニウムセカンダリーブトキシド($\text{Al}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_3$ 、以下ASBD)であり、これをオクタノールまたはブタノールに還流しながら溶解し、ヒドロキシ

プロピルセルロース(HPC)および非プロトン性溶媒を添加後、ホモジナイザー(20KHz)で乳化した。これに水のエタノール溶液を添加して室温で加水分解を行い、60分間反応させてアルミナ粒子を得た。ここでは非プロトン性溶媒としてアセトニトリルを用いた結果について報告する。エマルションからの粒子の生成過程はレーザー光散乱による粒径分布の経時変化から検討した。

3. 結果および考察

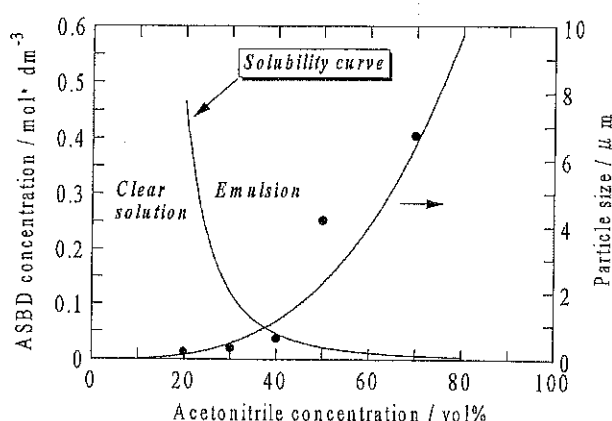


Fig.1 Relation between solubility of ASBD and particle size

アルコールに溶解しているASBDにアセトニトリルを添加したときの溶解度曲線および生成粒子の粒径変化をFig.1に示す。ASBDはアセトニトリル濃度の添加に伴い、吸熱反応が起こる。それに伴い溶液温度が急激に減少し、ASBDの溶解度は著しく減少する。その結果、ASBDのアルコール溶液は乳化する。乳化は30 vol%以上のときに起こり、その添加濃度の増加と共に白濁度は増加する。それに伴いアルミナ粒子の粒径も大きく増加する傾向を示した。従って、アセトニトリル濃度の増加と共にエマルションの液滴径も増加しているものと考えられる。このとき、ホモジナイザーを用いたASBD溶液の乳化は、その後の生成粒子の粒径および粒径分布に影響を及ぼすことがわかった。ホモジナイザ

一を用いず乳化した溶液ではアルミナ粒子の粒径分布は広くなったが、ホモジナイザーで乳化した溶液では粒径分布が狭くなり、出力が大きいほどその効果が顕著であった(Fig.2)。ホモジナイザーによりエマルションの液滴径分布をより狭く、且つ、微細になることが明らかとなった。これは、ホモジナイザーによるせん断力に

よりエマルションが細分化されたものと考えられる。

HPC 濃度とアルミナ粒子の粒径との関係を Fig.3に示す。HPCは本来、エマルションの安定化剤であるが、アセトニトリル濃度に関係なく、HPC濃度の増加に伴いアルミナ粒子の粒径は減少する傾向を示した。このことは、HPCの吸着

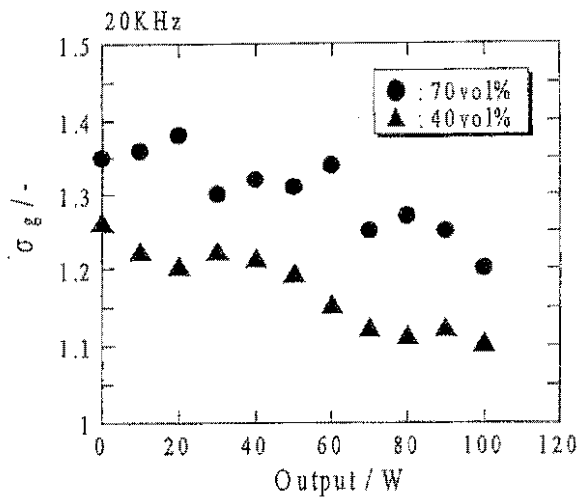


Fig.2 Output dependence on particle size distribution

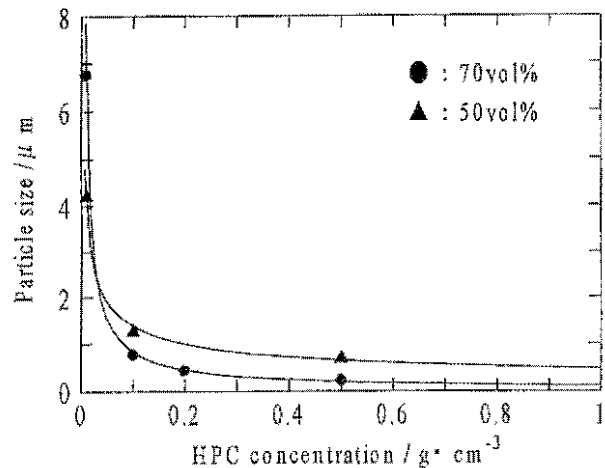


Fig.3 Relation between HPC concentration and particle size

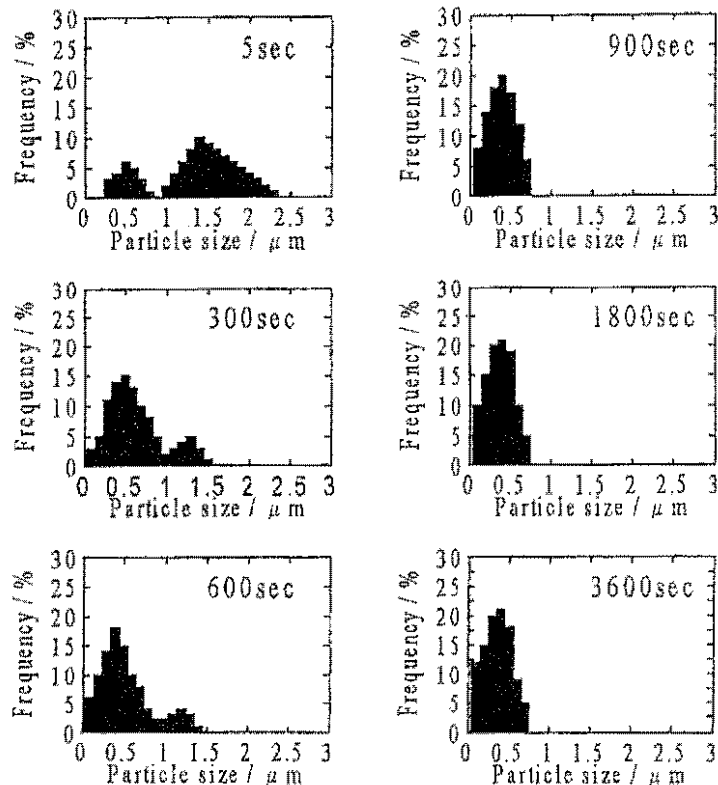


Fig.4 Relation between reaction time and particle size distribution

によりエマルションの液滴径が大きく減少していることを示唆している。HPCを多量に添加と、液・液界面に吸着して界面張力を大きく減少させるためにエマルションの液滴径が大きく減少するものと考えられる。

また、乳化した条件でも40 vol%以下では1 μ m以下の単分散粒子が得られ、同様にHPC濃度の増加に伴い、粒径は100nmまで減少することが見いだされた。HPCはエマルションの安定化に加えて、エマルションのサイズを減少させる効果を有していることがわかった。

このようなエマルションからの粒子の生成過程がどのようなものであるかをレーザー光散乱を用いて、溶液中のエマルションの挙動についてその場観察した。その結果をFig. 4に示す。これはアルミニウムアルコキシドのオクタノール/アセトニトリル混合溶液から、エマルションの生成と加水分解によるアルミナ粒子の粒径変化を示している。5秒後、1~2 μ mと0~1 μ mにバイモーダルな粒径分布曲線が得られる。これは、初期に生成したアルミナ粒子と未反応のエマルションの分布である。300秒経過すると0~

1 μ mの粒度分布が大きくなり、未反応エマルションの分布は900秒で消滅している。この時点で未反応エマルションは全てアルミナ粒子になり、その後、1800秒で最大径が1 μ m以下となり、その後も粒径分布は変化しなくなる。このときの平均粒径はFig. 5のように時間と共に減少している。これは、生成機構が個々のエマルションから粒子が徐々に生成していることを示唆している。このときの生成過程を模式的に示すとFig. 6のようになる。

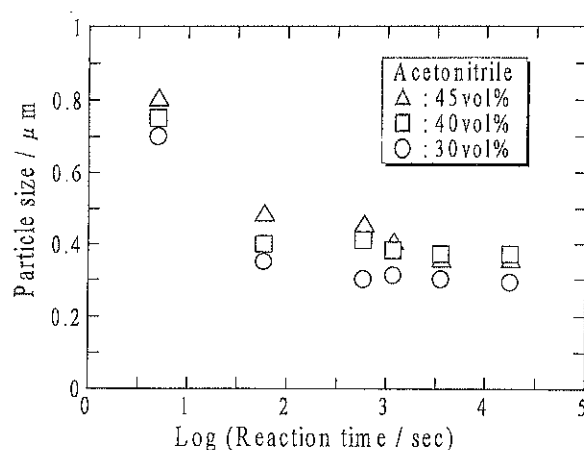


Fig.5 Change of particle size as a function of reaction time

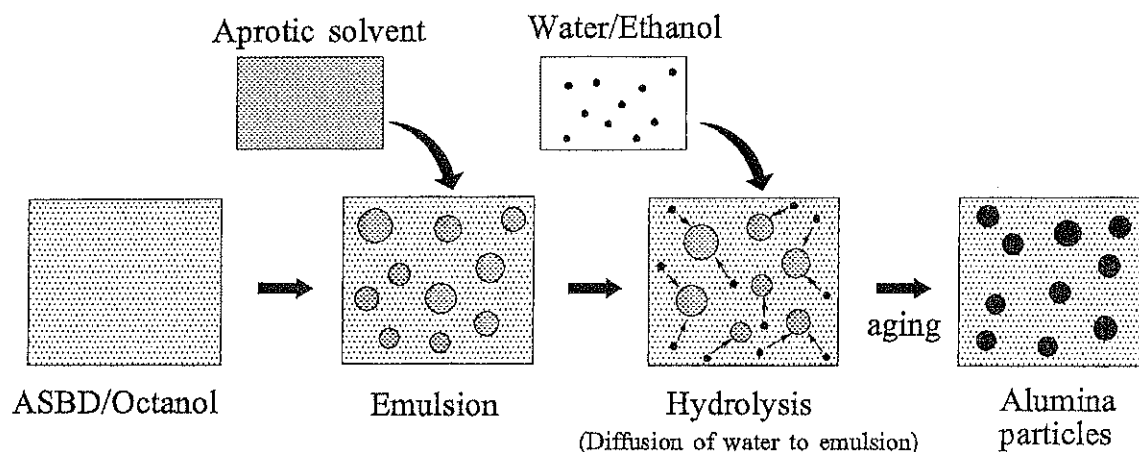


Fig.6 Formation model of alumina particles from emulsion

今後の研究の見通し

従来のアルコキシド法では、加水分解による核生成とその後の成長では反応が関与する場 (Reactor) として容器 (溶液) 全体を対象としている。このような広い反応場を均一に制御するには、粒子各々に自己制御機能がないと難しくなる。エマルジョン法はアルコキシド溶液をエマルジョン粒子とする狭い反応場に閉じこめて、この場だけを均一に反応させようとするもので、制御は格段に容易になる。さらに、この1つ1つのエマルジョン粒子を化学修飾、例えば、貴金属、色素、磁性体を入れるとかドーピングする

など、様々な工夫が考えられる。乳化法という古い方法に新しい溶媒や考え方を導入したセラミックス粉体の合成法と位置づけることができ、今後の発展が期待される。

発表論文

- 1) 荻原隆、小形信男、藤田和美、桒村守、堀ノ内和夫、竹内美明、“テイラー渦中でのアルコキシド法による単分散球状アルミナ粒子の合成”、粉体工学会春期研究発表会講演論文集、B-5、p166.
- 2) 荻原隆、小形信男、水谷惟恭、堀ノ内和夫、竹内美明、“エマルジョン法による単分散アルミナ粒子の粒径制御”、日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演予稿集、2H16、p329.

縮合リン酸カルシウムゲルの水熱処理による 単分散水酸アパタイトの合成

Synthesis of monodispersed hydroxyapatite using
calcium polyphosphate gels as precursors.

96120

代表研究者 東北大学反応化学研究所 教授 佐藤 次雄 Tsugio Sato

共同研究者 東北大学反応化学研究所 助手 藤代 芳伸 Yoshinobu Fujishiro

Monodispersed rod-like hydroxyapatite (HAp) crystals, 1-7 μm length and 0.1-2 μm in diameter, were prepared under hydrothermal conditions around 140-200°C using calcium polyphosphate gels as precursors. The size and morphology of the crystals changed significantly, depending on the concentrations of calcium ions, calcium polyphosphate gel, and in the presence of additives. The addition of alcohols such as 2-propanol was found to be useful in promoting the formation of monodispersed hydroxyapatite crystals with large aspect ratio. With increasing Ca^{2+} ion concentration in the solution the Ca/P atomic ratio of hydroxyapatite crystals increased, but the aspect ratio greatly decreased.

研究目的

セラミックスの機能性の高度発現を目的として化学組成や形態の制御された単分散微粒子の合成が行われている。単分散微粒子の合成には、粉末の凝集抑制のため、希薄な反応溶液または反応ガスを用い、生産効率が低いことから、高生産性で低コストな製造方法の開発が望まれている。近年、セラミックス粉末の前駆体物質の高濃度ゲル溶液を熱処理するゲル-ゾル法により、単分散セラミックス粉末の生成が可能であることが明らかとなってきた。水酸アパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)は、骨歯置換材料としての利用や、吸着材、イオン交換体などの分離材料として利用可能であり、機械特性や分離特性の改善のため、板状粒子、柱状粒子、ワイスカーなどの異方性粒子の製造法が開発が望まれている。本申請者らは、安価なカルシウム塩と縮合

リン酸塩を原料として、縮合リン酸カルシウムの濃厚ゲルを作成し、水熱処理すると、容易に単分散水酸アパタイト粒子を合成できることを見出したが、生成物の形態に及ぼす諸因子の影響については不明の点が多かった。そこで、本研究では、縮合リン酸カルシウムゲルの水熱処理により生成する水酸アパタイトの形態制御について詳細な検討を行い、イオンクロマト充填材あるいは歯骨置換材料の強化材等としての利用が期待できる柱状水酸アパタイトの合成最適条件を明らかにすることを目指す。

概要

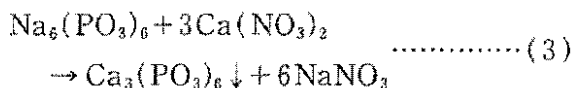
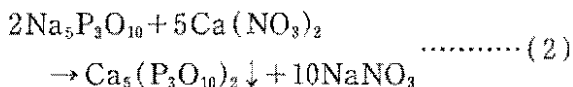
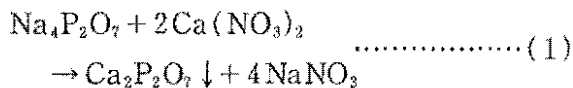
緒言

液相反応による単分散微粒子の合成は、粒子の凝集を抑制するため低イオン濃度溶液が用いられ生産効率が低い。ゲルを前駆体とすると反応物も生成物も固体であることから反応物濃度

を増加させても溶存イオン濃度を低く保つことが可能であり、粒子の凝集を抑制できると期待される。また、縮合リン酸は水熱条件ではオルトリン酸に加水分解することから、リン酸塩の水熱合成の前駆体としての利用が期待できる。そこで、本研究では、縮合リン酸カルシウムゲルを前駆体とする水酸アパタイトの合成を行い、生成物の形態制御について検討した。

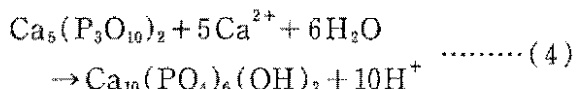
方 法

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液と $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ および $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$ 水溶液を混合し、(1)-(3)式の反応により生成した縮合リン酸カルシウムゲルと添加剤をステンレス製封管に封入し、所定の温度・時間反応させた後、生成物の形態の観察を行った。なお、Ca/P原子比は $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を加え、1.67とした。また、反応による pH 低下を抑制するため、あらかじめ所定量の NH_3 を反応溶液に添加した。



結果および考察

$\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ゲル- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混合水溶液の水熱反応は 120°C 以上で進行し、 140°C 付近で最も粒成長が進行した (Fig. 1)。反応は (4) 式のように考えられる。



粒成長が 140°C 付近で最大となるのは、 120°C 以下では $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ゲルの加水分解速度が遅く粒成長せず、 140°C 以上では $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ゲルの加水分解速度が速すぎ多数の結晶核が生成されるためと考えられる。生成物は c 軸方向に成長した柱状水酸アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (六

方晶)であったが、生成物の Ca/P 原子比は 1.55 であり、水酸アパタイトの化学量論比 (1.67) より小さく、格子定数は a 軸および c 軸のいずれも化学量論比の水酸アパタイトの値より大きかった。また、IR スペクトルの測定これより、 CO_3^{2-} は PO_4^{3-} 位置に置換固溶していることがわかった。以上の結果より生成物は PO_4^{3-} の一部が HPO_4^{2-} および CO_3^{2-} に置換したカルシウム欠損型炭酸アパタイトであることがわかった。なお、 NaHPO_4 と $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を混合し同様の温度で水熱処理すると、著しく微細な水酸アパタイトの凝集体しか生成しなかった (Fig. 2)。これより、縮合リン酸カルシウムゲルの溶解 (分解) -析出反応は異方性水酸アパタイトの生成反応として有効であることがわかった。

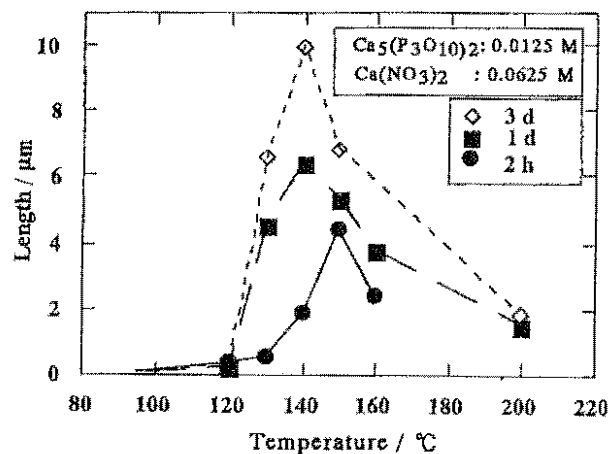


Fig. 1 $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ゲル- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混合水溶液の水熱反応による水酸アパタイトの粒径と温度の関係

$\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ゲル- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混合水溶液のみの水熱処理では、単分散水酸アパタイト粒子の合成は困難であったが、溶媒にメタノールや2-プロパノールなどのアルコールと水の混合溶媒を用いると長さ $2\sim5\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $10\sim20$ の単分散柱状水酸アパタイト粒子が得られた。これは、アルコールの吸着により a 軸方向への結晶成長が抑制されるためと思われる。生成物のアスペクト比はアルコールの種類により異な

り、2-プロパノールの添加の場合最も大きなアスペクト比が得られた (Fig. 3)。また、アルキルアミン、アミノ酸、カルボン酸類の添加では、粒子サイズが著しく低下した。2-プロパノール添加による効果が大きいのは、その立体構造に起因する。すなわち、Fig. 4に示されるように水酸アパタイトのa面のCa-Ca間距離は3.44Åであり、水酸アパタイトのa面のCaサイトに吸着された2-プロパノール (分子鎖長2.3Å) が他のアルコールより効果的にa面を被覆し、 PO_4^{3-} の吸着を抑制するため、a軸方向への結晶成長を妨げc軸方向への結晶成長を促進すると考えられる。

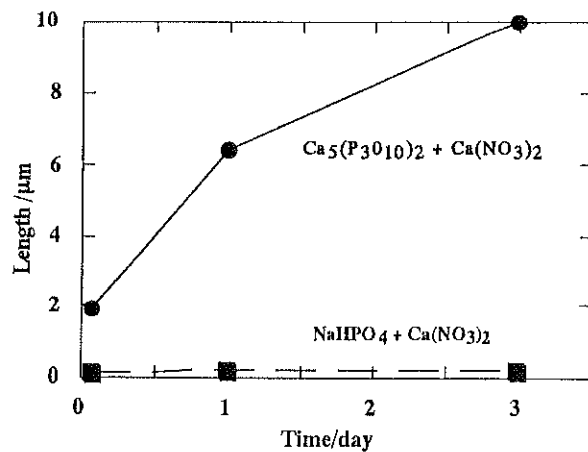


Fig. 2 $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ゲル- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ および NaHPO_4 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液の水熱処理による HAp の生成

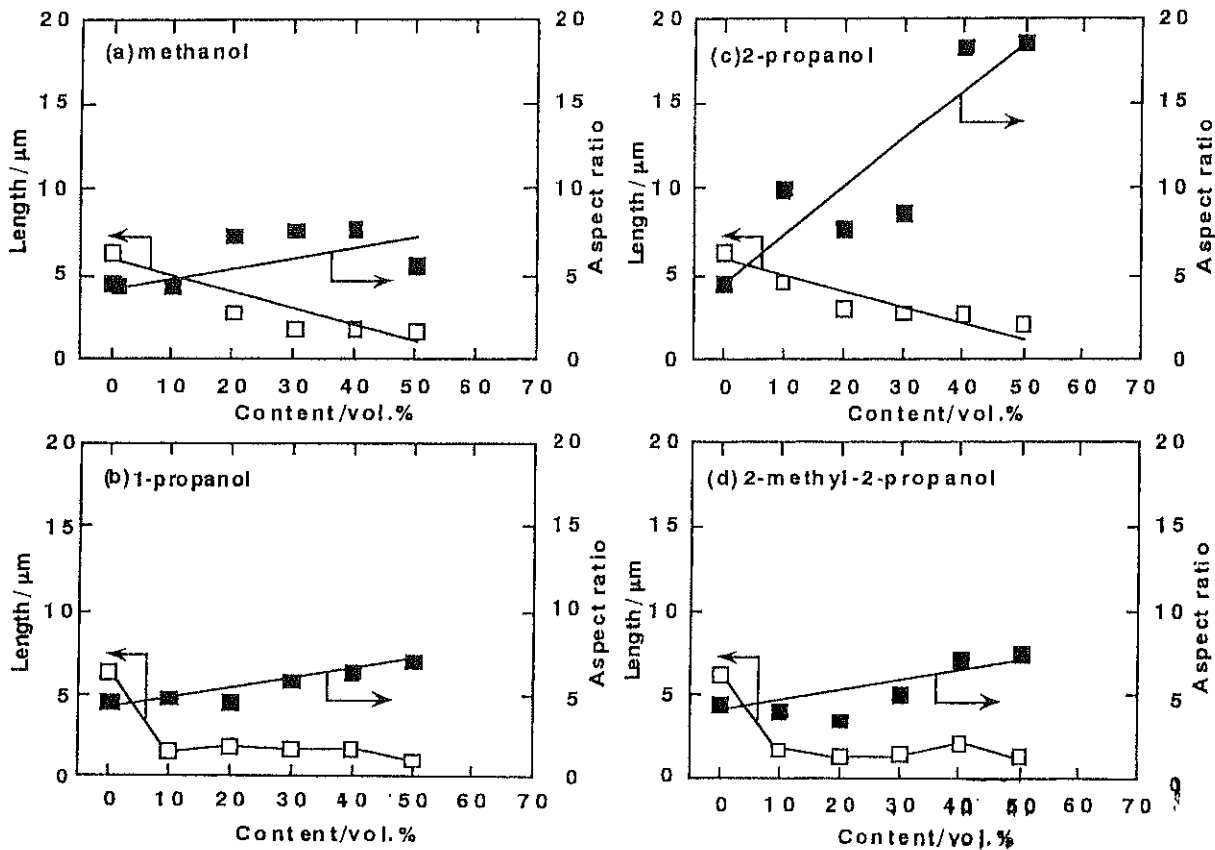


Fig. 3 $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ゲル- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混合水溶液の水熱処理により生成する HAp の形態に及ぼすアルコール添加の影響

生成する水酸アパタイトの Ca/P 原子比は、共存する $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 濃度の増加により増加し、ほぼ化学量論組成 (Ca/P=1.67) の水酸アパタイトも合成できたが、共存 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 濃度の増加を増加させると過飽和度が高くなるため粒子

サイズは著しく減少した。同様の反応条件で $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ゲルを用いると $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ゲルの場合より粒子サイズおよびアスペクト比が低下し、 $\text{Ca}_6(\text{PO}_3)_6$ ゲルでは単分散粒子が合成できなかった (Fig.5)

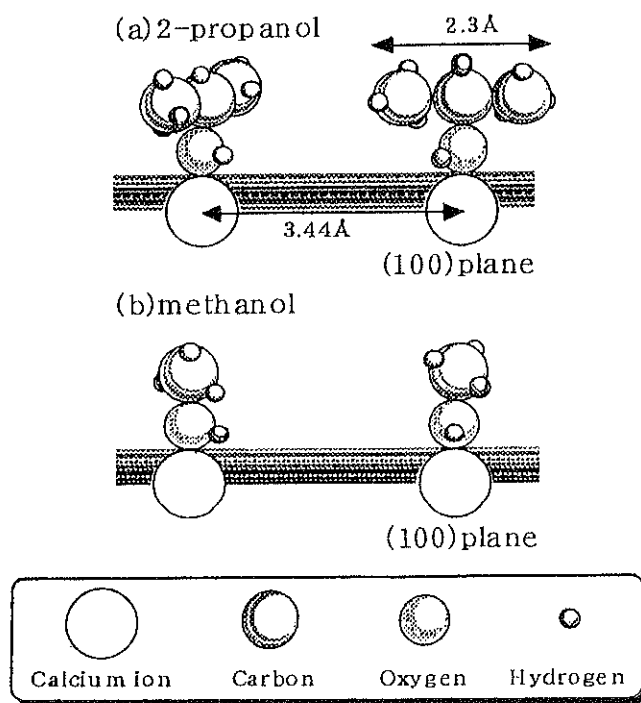


Fig.4 水酸アパタイトの (100) 面上における (a) 2-,プロパノールおよび (b) メタノールの吸着状況



Fig.5 種々の縮合リン酸カルシウムゲル溶液の水熱反応 (140°C, 1d) により生成した水酸アパタイトの SEM 写真

- (a) 12mM $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ゲル - 62.5mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - 125mM NH_3 - 30vol.% 2-プロパノール
 (b) 37.5mM $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ゲル - 50mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - 100mM NH_3 - 30vol.% 2-プロパノール
 (c) 12mM $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_6$ ゲル - 87.5mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - 175mM NH_3 - 30vol.% 2-プロパノール

今後の研究の見通し

本研究では、トリポリリン酸カルシウムゲル溶液の水熱処理により、柱状単分散水酸アパタイトの生成に成功し、高効率で単分散水酸アパタイトを生成する反応設計指針を得た。しかし、ピロリン酸やヘキサメタリン酸等の他の縮合リン酸カルシウムゲルを前駆体とする単分散水酸アパタイトの形成は困難であった。これは、これらの縮合リン酸カルシウムゲルの加水分解挙動が異なることに起因すると思われる。これより水酸アパタイトの形態に及ぼす縮合リン酸カルシウムゲルの加水分解速度の影響を明らかにすることにより、他の縮合リン酸カルシウムゲルを前駆体とする単分散水酸アパタイトゲルの生成も可能となると考えられる。

発表論文

学会発表

1. 水谷洋一郎・藤代芳伸・内田 聡・佐藤次雄、“縮合リン酸カルシウムゲルの水熱処理による単分散水酸アパタイトの合成”、第35回セラミックス基礎科学討論会 (1997. 1. 21 福岡)
2. 水谷洋一郎・藤代芳伸・内田 聡・佐藤次雄、“縮合リン酸カルシウムゲルからの単分散水酸アパタイトの合成”、無機マテリアル学会第94回学術講演会 (1997. 6. 5 船橋)
3. 内田 聡・水谷洋一郎・藤代芳伸・佐藤次雄、“縮合リン酸カルシウムゲルを用いる単分散水酸アパタイトの合成”、化学系7学協会連合東北地方大会 (1997. 9. 26 盛岡)
4. 藤代芳伸・内田 聡・佐藤次雄、“縮合リン酸カルシウムゲルを前駆体として利用する単分散水酸アパタイト粒子の水熱合成”、第13回日本アパタイト研究会 (1997. 12. 10 東京)

研究論文

1. Yoichiro Mizutani, Satoshi Uchida, Yoshinobu Fujishiro and Tsugio Sato, 'Synthesis of Mono-dispersed Hydroxyapatite using Calcium Polyphosphate Gels as Precursors', Brit. Ceram. Trans., in press.

高性能光触媒開発を目的とした 金属クラスター分散型チタニア超微粒子の調製

Novel Synthesis of Metal Cluster Supported on Titania Nanoparticles
for Development of Highly Active Photocatalysts

96121

代表研究者 九州大学 大学院工学研究科 教授 若 林 勝 彦 Katsuhiko Wakabayashi

Three types of titania catalysts were prepared by novel methods using colloidal titania with the object of enhancing the photocatalytic activity of titania catalysts. The photocatalytic activity was evaluated for the decomposition of acetic acid under UV irradiation. Firstly, titania catalysts without supports were prepared by injecting dropwise titanium tetra-*n*-butoxide solution in cyclohexane into water-in-oil microemulsion. The titania catalyst thus prepared had a smaller crystal size (8nm) compared with that of the commercial titania catalyst, P-25 (Degusa), though several titania crystals were agglomerated to become large particles of ca. 100 nm in diameter. It was found that this catalyst exhibited threefold higher photocatalytic activity than P-25, which might be due to smaller crystal size of titania. Secondly, we made an attempt to prepare titania-supported platinum cluster catalysts by a similar method to that in case of titania catalysts. The platinum size of the catalyst after air-calcination was over 10 nm, while the platinum size of silica-supported catalyst prepared by the same method was 3 nm. Such a large platinum size of the titania-supported catalyst was found to be due to sintering of platinum clusters during air calcination. The sintering was considered to be derived from the physical movement of titania with phase-transition of amorphous phase to crystalline one (anatase). Thirdly, small titania catalysts dispersed on carbon could be prepared by calcining in nitrogen colloidal titania stabilized by phenol polymer in methanol. The phenol polymer was converted into carbon at 600°C in nitrogen. The titania size of the catalyst was much smaller than that of impregnated titania catalysts supported on commercial active carbon. It was found that the titania catalyst supported on carbon exhibited a higher photocatalytic activity than P-25 and the impregnated catalysts.

研究目的

近年、光触媒が注目を集めており、汚染大気・汚濁水の光浄化、水の光分解など多くの工学的応用が考えられている。しかし、現状の光触

媒では触媒活性が低いため、大気浄化の場合を除いて、実用化は困難な状況である。通常、光触媒は粒子径が小さくなるほど活性が向上するため、種々の方法によって光触媒の超微粒子化が検討されている。しかし、超微粒子は高密度

で存在すると安定でなくなり凝集を引き起こすために、系全体としての光触媒効率を上げることができていない。なお、光触媒への貴金属微粒子の固定化は、光触媒活性を向上させることが知られている。

本研究では、現在最も高い光触媒活性を有する TiO_2 をとりあげ、マイクロエマルジョン (ME) を利用した新規な調製法によって貴金属を分散担持した TiO_2 超微粒子を最小の粒子径で合成し、そのまま高密度かつ均一に不活性媒体に固定化することによって、光触媒活性の向上を図ることを目的とする。このような超微粒子の最小化と高密度固定化を同時に達成した例は他に無い。さらに、この課題を達成するために用いる本研究の調製手法は、粒子径の制御に適した全く新しい手法である。

概要

【研究方法】

触媒の調製

TiO_2 単独触媒は次のようにして調製した。まず、油中水滴型 (W/O) の ME を用意し、その中に TiO_2 原料であるチタニウムテトラ-*n*-ブトキシド (TTB) のシクロヘキサン溶液をペリスターポンプを用いて 2 時間かけて滴下した。その結果、TTB の加水分解が起こり TiO_2 ゲルが生成した。このゲルをエタノール洗浄、乾燥 (80°C、一晚)、空気焼成 (400°C、2 時間) し、界面活性剤を除去するとともに TiO_2 を結晶化させて触媒とした。なお、ME 系には主として NP-5 /cyclohexane 系を用いた。

貴金属超微粒子の TiO_2 への固定化は、あらかじめ ME 中で Pt 錯体微粒子を合成しておき、その ME 中において上述の操作で TiO_2 を合成することによって行った。

さらに、 TiO_2 の炭素への固定化は、活性炭原料であるフェノール樹脂 (住友デュレズ社から

提供) で保護した TiO_2 コロイドをメタノール溶液中で合成し、そのコロイド溶液を真空乾燥、窒素焼成 (600°C、2 時間) することによって行った。また、得られた TiO_2 / 炭素を薬品賦活あるいは空気賦活によって活性炭にした。薬品賦活は、 TiO_2 / フェノール樹脂と等倍重量の賦活薬品 (H_3PO_4 、 ZnCl_2 、 NaOH) を TiO_2 固定化後のフェノール樹脂に混合し、先と同じ条件で窒素焼成することで行った。一方、空気賦活は、 TiO_2 / 炭素を空気雰囲気下 325°C、3 時間焼成することで行った。

これらの触媒との比較のため、市販の高活性光触媒である P-25 (日本アエロジル社製) および市販活性炭に TTB を含浸担持した触媒も使用した。

なお、微粒子の粒子径測定および TiO_2 の結晶構造の同定には X 線構造回折装置を用いた。

触媒活性の評価

2.5mol/l の酢酸水溶液 35ml と触媒 0.1g をパイレックス製の反応容器に入れ、空気雰囲気下で密閉し、常温・常圧で磁気攪拌しながら紫外光を照射して酢酸の光分解反応を行った。光源は 400W 高圧水銀灯 (理工科学産業社製) で、反応器の 10cm 上方から照射した。酢酸の分解によって発生した CO_2 をガスクロマトグラフで分析し、反応の進行度を測定した。

【研究概要】

TiO_2 単独触媒

マイクロエマルジョンを利用して調製した TiO_2 単独触媒は、単離可能な量の TiO_2 が生成するように TTB 濃度を高くして調製したために、単離した TiO_2 は約 100nm の大きさの凝集体となっていた。しかし、TTB 濃度、界面活性剤の種類およびその濃度などを種々検討した結果、結晶粒界の大きさが 8.5nm の TiO_2 粒子を得ることができた。P-25 の結晶粒界の大きさは約 20nm であるため、この粒界の大きさは非常に

小さいと言える。また、その TiO_2 の表面積は $110\text{m}^2/\text{g}$ であり、すべての1次粒子が8nmの大きさで、かつ凝集がないと仮定したときの80%の値であった。すなわち、 TiO_2 の凝集体であっても、1次粒子表面の約20%しか互いに接触していない、非常に空隙率の高い状態であることがわかった。

この TiO_2 単独触媒の酢酸光分解活性を調べたところ、P-25の約3倍もの高活性を示した。このような高活性を示す TiO_2 はあまり報告されておらず、かつ本法では1回の調製で多量の TiO_2 が得られる点において、本触媒調製法は非常に優れていると言える。

貴金属/ TiO_2 触媒

Pt超微粒子を TiO_2 微粒子に固定化することを試みた。しかし、数nmの貴金属微粒子をME中で TiO_2 に固定化しても、 TiO_2 の結晶化過程すなわち空気焼成過程で凝集し、担持貴金属粒子径は10nm以上と大きくなった。Pt超微粒子を SiO_2 など TiO_2 以外の非晶質担体に、 TiO_2 と同じ条件で固定化した場合には、3nmのPt超微粒子が担持された触媒が得られた。したがって、 TiO_2 に固定化した場合のPtの凝集は、 TiO_2 が結晶化（相変化）する際に TiO_2 粒子の移動が起こり、同時にPt微粒子も移動するためと考えられた。そこで、凝集を防ぐための検討（焼成条件を変えるなど）種々行ったが、Ptの凝集を抑制することはできなかった。

TiO_2 /活性炭（炭素）触媒

TiO_2 を活性炭に含浸担持した触媒は報告されているが、細孔の小さい活性炭に TiO_2 を高分散させることは非常に困難である。そこで、本研究では、ポリマーで保護された TiO_2 コロイドを合成し、そのコロイドを窒素焼成および賦活することによって、 TiO_2 微粒子が担持された活性炭触媒を調製するという新規な方法を提案した。ポリマー（炭素材料）としてフェノール樹脂を

選択したが、フェノール樹脂にも様々な種類のものがあるため、種々のフェノール樹脂を用いて TiO_2 /炭素触媒を調製した。その結果、フェノール系フェノール樹脂（PR-9480あるいはPR-50087）よりも、アルキルベンゼン系（PR-53123）及びクレゾール系（PR-912）のフェノール樹脂の方が TiO_2 粒子径が小さくなることがわかった。また、アルキルベンゼン系樹脂の方が、クレゾール系樹脂よりも比表面積が高いものが得られたため、以降の検討ではアルキルベンゼン系フェノール樹脂（PR-53123）を担体原料として用いた。

次に、触媒中の TiO_2 含有量を10~90%の間で変化させて TiO_2 /炭素触媒を調製した。本法による TiO_2 /炭素触媒は、 TiO_2 担持量が変わっても TiO_2 粒子径は6~7nmと変わらなかった。一方、含浸法 TiO_2 /活性炭触媒は、10~90wt%と TiO_2 担持量に伴って TiO_2 粒子径は13~18nmと単調に増加した。これらの TiO_2 粒子径の比較から、本調製法では含浸法よりも TiO_2 微粒子を炭素に高分散できることがわかった。これは焼成の際に起こる TiO_2 どうしの凝集をフェノール樹脂が抑制したためと考えられる。しかし、本法の TiO_2 /炭素触媒は、賦活をしていないため、光触媒活性は非常に低かった。これは、 TiO_2 表面のほとんどが炭素に被覆されて、 TiO_2 が反応物と接触していないためと考えられた。そこで、担体炭素の賦活について薬品賦活法および空気賦活法の2種類の方法を検討した。薬品賦活法ではBET表面積の著しい向上（ $1300\text{m}^2/\text{g}$ ）が認められた。しかし、賦活の際に TiO_2 粒子の凝集（結晶径15nm）が起こった。また、触媒活性もあまり高くはなかった。これに対して、空気賦活を行った TiO_2 /活性炭触媒は、BET表面積はそれほど大きくならなかった（ $150\text{m}^2/\text{g}$ ）が、 TiO_2 粒子の凝集も起こらず（7nm）、含浸法触媒の2倍、およびP-25の3倍も高い光触媒

活性を示した。

今後の研究の見通し

本研究では、当初の目的であった TiO_2 担持金属クラスター触媒を調製することができなかったが、 TiO_2 単独触媒および活性炭担持 TiO_2 微粒子触媒を新規な方法で調製し、従来の TiO_2 触媒よりも著しく光触媒活性の高い触媒を得ることに成功した。 TiO_2 触媒を汚濁水浄化用光触媒として実用化するためには、低濃度の汚染物質でも効率よく分解できるように、高い汚染物質吸着能が必要となる。その点、活性炭に担持した TiO_2 微粒子触媒は、高い吸着能と高い分解能を兼ね備えており、実用化の最有力候補とな

りうると考えられる。今後は、 TiO_2 の露出割合を高めて活性のさらなる向上を図るとともに、活性炭をより高表面積化して汚染物質吸着能の向上を図る予定である。また、本触媒調製法では、活性炭をポリマーから調製しているため、実際の使用に即した形状（膜状など）に整形することが容易である。したがって、先の検討に加えて、触媒の整形の問題なども検討することによって、汚濁水浄化用の光触媒としての実用化が期待できるものと考えられる。

発表論文

投稿準備中。

医薬品粉体の分子状態制御による 製剤特性の改善

Application of molecular state control for characteristic
improvement of pharmaceutical powders

96112

代表研究者 千葉大学薬学部 助手 米 持 悦 生 Etsuo Yonemochi

Naproxen crystals were heated in the presence of controlled pore glass (CPG) or porous crystalline cellulose (PCC) to prepare solid dispersions. The physicochemical changes and dissolution behavior of naproxen from the solid dispersion have been investigated. The dissolution rate of naproxen from a physical mixture with each of the porous materials was slightly higher than that of intact naproxen crystals, although no significant change was found in the powder X-ray diffractograms or infrared (IR) spectra. When a physical mixture with CPG 120 (mean pore diameter: 128 Å) or PCC (mode pore diameter: 40 Å) was heated at 90°C for 3h in a vacuum, amorphization of naproxen was observed. In the IR spectra, the carbonyl stretching vibration band of naproxen at 1727cm^{-1} was shifted to a lower wavenumber of 1714cm^{-1} in the CPG120 system and 1704cm^{-1} in the PCC system. The dissolution rate of naproxen from the heated sample was markedly enhanced in comparison with the physical mixture. In the heated samples, naproxen molecules were physically adsorbed onto the pore surface of the additives, and have superior properties for fast dissolution.

研究目的

現在、固形製剤の研究分野において、Drug Delivery Systemに関連して薬品の徐放化や溶出性の改善または製剤の安定化など製剤特性の向上を目的とした固体分散系の調製や薬品の非晶質化などが、実際しばしば利用されている。また、固体医薬品として用いられている製剤の殆ど全ては多くの成分の混合系であり、混合系中での各成分の分散性により医薬品の安定性、薬効が影響されることが知られている。しかし固形製剤に関して、その固体状態での測定手段が限られていることから、固体分散系における

薬品と添加剤との分子間相互作用に関しては現象論的、推論的考察に終わる場合が多い。本研究は、高分子、糖類など頻繁に製剤中に用いられる物質と医薬品の分子レベルでの相互作用を結晶学、熱分析、さらに分光学的な手法を駆使して究明し、固形製剤の安定性、結晶性、溶出性などに関する従来の研究結果を、分子製剤学の立場からの評価に結びつけ、より有効な固形製剤の開発に有益な指針を与えることを目的とする。

本研究では、特に、著者がこれまでに検討した多孔性添加剤と医薬品の固体分散系での相互作用発現のメカニズムを明らかにすることを目

的としている。多孔性粉体は、その大きな比表面積と細孔構造により多くの化合物を吸着することができる。その一例となる活性炭は典型的な多孔性粉体として知られており、医薬品としても利用されている。ところで多孔性ガラス粉体 (CPG) は、クロマトグラフィーの担体として利用されている粉体であり、大きさのそろった細孔構造を持っていることが知られている。著者はこれまで多孔性添加剤のモデル化合物として CPG を用いて、医薬品と多孔性粉体との相互作用について検討してきた。固体分散体中では、この多孔性粉体の存在により、薬品分子は容易に多孔性粉体中に吸着し非晶質状態になり、このとき薬品分子は、安定性、溶解性などが変化する。

さらに本研究では固体分散体の他にも、粉碎、混合などの、医薬品製造工程中の種々の単位操作による医薬品の非晶質化についても主要な課題として進め、経験に頼られがちな製造工程を科学的に検討することにより、従来研究されていなかった新たな製剤学分野の発展を期するものである。

概要

Naproxen は、非ステロイド性抗炎症薬として知られており水に難溶性である。このため製剤化時には、溶出特性の改善が重要と考えられている。今回の研究では、この Naproxen と多孔性ガラス粉体 (CPG)、あるいは多孔性結晶セルロース (PPC) を用いて固体分散体を調製し、分散体中の Naproxen の物理化学的変化、さらに、固体分散体からの溶出挙動について検討を行った。

実験

実験には CPG120 (平均細孔径 $128\text{\AA}$) と CPG1000 (平均細孔径 $1010\text{\AA}$) 及び、PCC (モード細孔径 $40\text{\AA}$) を用いた。これら多孔性粉体は 120°C

で減圧下 3 時間乾燥し使用した。物理的混合物は、多孔性粉体に Naproxen を 10% 混合し調製した。この物理的混合物を減圧下 90°C で 3 時間加熱し、加熱処理試料を調製した。

これら得られた試料は、粉末 X 線回折測定、赤外吸収スペクトルにより評価した。また、試料からの Naproxen の溶出挙動についても検討した。

結果と考察

1. CPG との混合系

CPG120、CPG1000 (平均細孔径 $120\text{\AA}$ 、 $1000\text{\AA}$) は、それぞれ $141, 21.8\text{m}^2/\text{g}$ という大きな比表面積を持つ。Naproxen 結晶をこれら CPG に濃度 10% となるように混合したところ、Fig. 1b に示すように粉末 X 線回折測定では、ブロードな CPG 回折パターンに混じって Naproxen の結晶の回折ピークが観察された。この CPG120 との混合試料を 90°C で加熱処理したところ (Fig. 1c)、Naproxen 結晶由来の回折ピークは消失し、非晶質化したことが確認された。一方、CPG1000 との混合試料 (Fig. 1d, e) では、加熱処理後も Naproxen 結晶由来の回折ピークが確認された。この結果より、多孔性粉体との混合・加熱処理による Naproxen の非晶質化現象においては、多孔性粉体の細孔径、比表面積、細孔構造が重要な因子であることが明らかとなった。

赤外吸収スペクトル (Fig. 2) において、Naproxen 結晶のカルボニル基の伸縮振動による吸収ピークは、 1727cm^{-1} に観察される。加熱後、この吸収ピークは 1714cm^{-1} にシフトした。この結果は Naproxen のカルボニル基に水素結合が生じたことを示しており、Naproxen は CPG120 との混合・加熱処理により、分子レベルで CPG 中に分散し、CPG 表面に吸着し、CPG 表面のシラノール基と水素結合生成することが確認された。CPG1000 との混合系では、加熱処理前後において、顕著な赤外吸収スペクトルの違いが

認められず相互作用が弱いことが確認された。

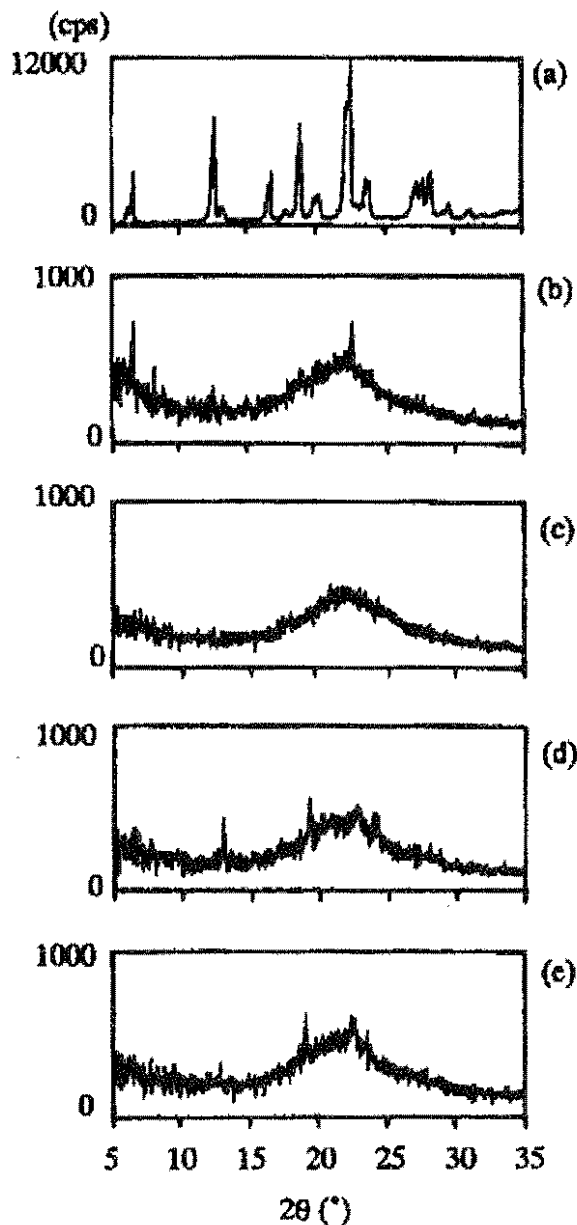


Fig.1 Powder X-ray Diffraction Patterns of Naproxen-CPG Systems

(a) naproxen crystals, (b) physical mixture of 10% naproxen crystals and 90% CPG 120, (c) sample *b* after heating at 90°C for 3 h. (d) physical mixture of 10% naproxen crystals and 90% CPG 1000, (e) sample *d* after heating at 90°C for 3 h.

Fig.3に日本薬局方第1液への薬品の試料からの溶出を検討した結果を示した。CPG120との物理的混合物からのNaproxenの溶出は、Naproxen

結晶単独での結果と顕著な違いが認められなかった。しかし、加熱処理試料からのNaproxenの溶出速度は大幅に増大し、特に溶出初期においてその増加は顕著であった。一方、CPG1000との混合系においては、この溶出速度の増加は僅かであった。これらの結果より、Naproxenの溶出速度の改善はNaproxenのCPG表面への分子分散によるものであり、この溶出速度改善効果はCPGの細孔構造に影響されることが明らかになった。

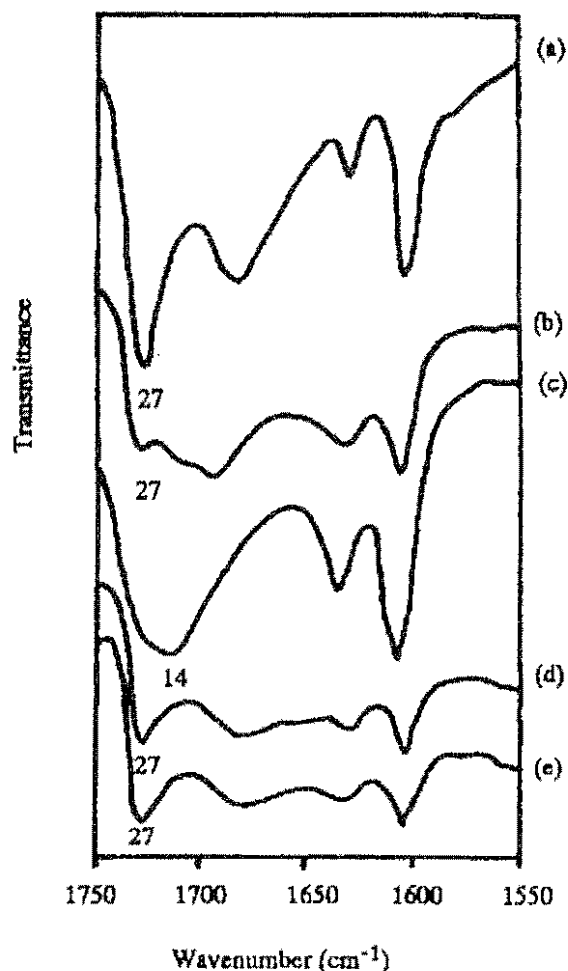


Fig.2 IR Spectra of Naproxen-CPG Systems

(a) naproxen crystals, (b) physical mixture of 10% naproxen crystals and 90% CPG 120, (c) sample *b* after heating at 90°C for 3 h. (d) physical mixture of 10% naproxen crystals and 90% CPG 1000, (e) sample *d* after heating at 90°C for 3 h.

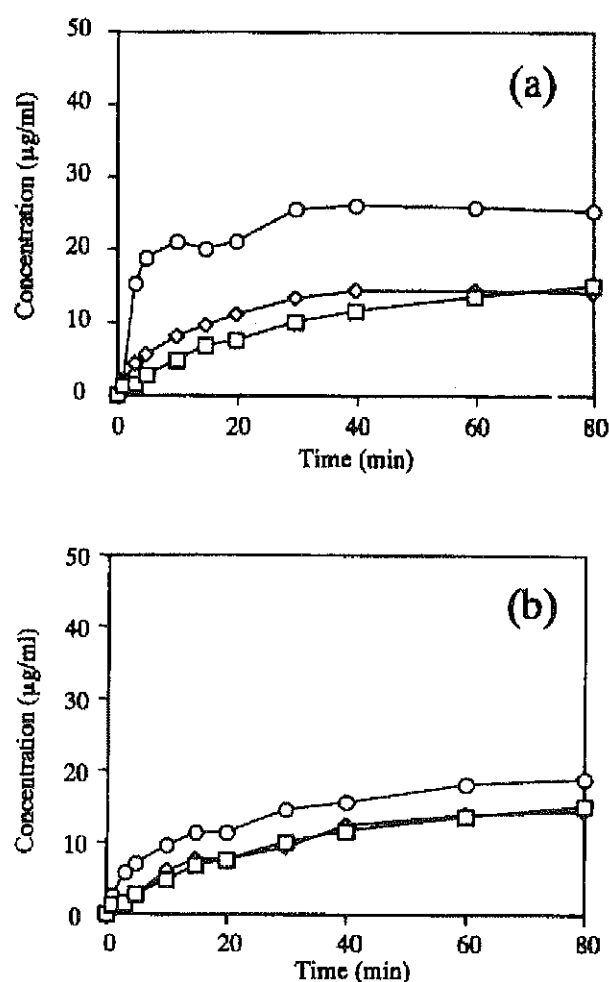


Fig. 3 Dissolution Patterns of Naproxen in JP XIII 1st Fluid at 37.0°C
(a) naproxen-CPG 120 system, (b) naproxen-CPG 1000 system. $\square$: naproxen crystals, $\diamond$: physical mixture of 10% naproxen crystals and 90% CPG, $\circ$: physical mixture after heating at 90°C for 3 h. Each point represents the mean value ($n=3$).

2. 多孔性結晶セルロースとの混合系

多孔性結晶セルロース (PPC) は、製剤添加剤でもある結晶セルロースから造粒により調製されたものである。PCC も CPG と同様に細孔構造を持つことが知られており、そのモード細孔径は 40 Å である。

この PPC に Naproxen を 10% 濃度になるように混合し、加熱試料を調製した。Fig. 4 に示すように、粉末 X 線回折測定においては、加熱に

より Naproxen 結晶由来の回折ピーク強度は減少した。

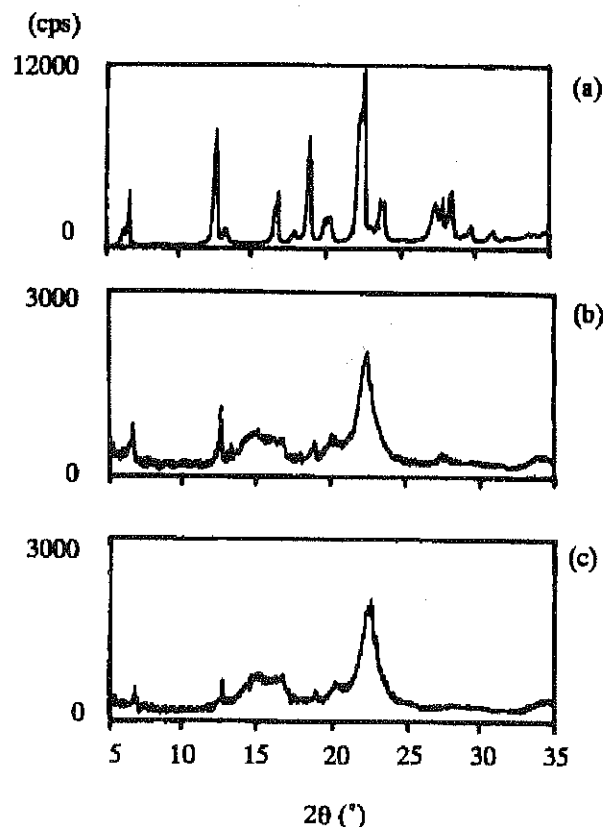


Fig. 4 Powder X-ray Diffraction Patterns of Naproxen-PCC System
(a) naproxen crystals, (b) physical mixture of 10% naproxen crystals and 90% PCC, (c) sample b after heating at 90°C for 3 h.

Fig. 5 の加熱試料の赤外吸収スペクトルにおいても、カルボニル基の伸縮振動に由来するピークは 1704cm^{-1} にシフトしていた。このピークシフトはセルロースのヒドロキシ基と Naproxen のカルボニル基の水素結合によるものと考えられた。また、この試料は加熱後においても Naproxen 由来の吸収ピークの肩が 1727cm^{-1} 認められており、この試料中には Naproxen 結晶が存在していることが確認された。この結果より PCC の固体分散体生成能は、CPG120 に比較し低いことが確認された。

Fig. 6 に、PCC との混合試料からの Naproxen

の溶出曲線を示した。CPG120 との混合試料と同様に、PCC との混合・加熱処理により Naproxen の溶出は顕著に促進された。特に、物理的混合物においても顕著な溶出速度の増大が認められた。

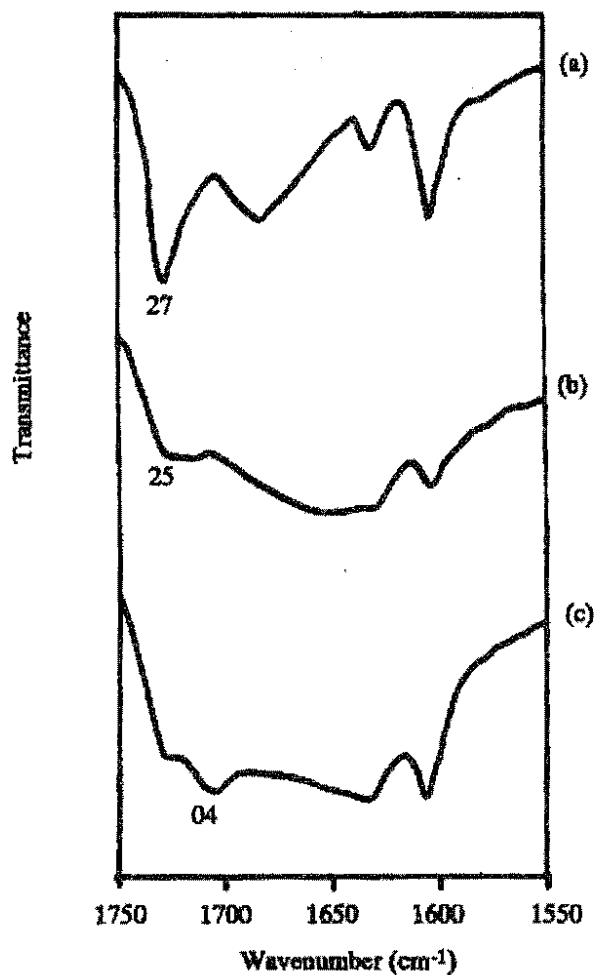


Fig.5 IR Spectra of Naproxen-PCC System
(a) naproxen crystals, (b) physical mixture of 10% naproxen crystals and 90% PCC, (c) sample b after heating at 90°C for 3 h.

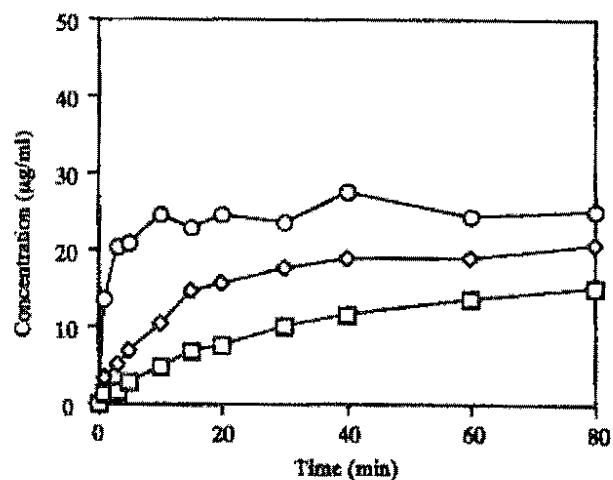


Fig.6 Dissolution Patterns of Naproxen from Naproxen-PCC System in JP XIII 1st Fluid at 37.0°C
□:naproxen crystals, ◇:physical mixture of 10% naproxen crystals and 90% PCC, ○:physical mixture after heating at 90°C for 3 h. Each point represents the mean value ($n=3$).

結論

CPG120 あるいは PCC との物理的混合物の加熱処理により、Naproxen の非晶質化した固体分散体が調製できた。このような、難溶性医薬品の活性化技術は、溶出挙動の改善に非常に効果的であることが明らかになった。

AFMによるゼオライト表面での 芳香環化合物の吸着構造

Adsorption Structure of Aromatic Molecules over
Zeolite Surfaces observed by AFM

96123

代表研究者 山梨大学工学部無機合成研究施設 教授 小宮山 政 晴 Masaharu Komiyama

Self assembly of pyridine base molecules, pyridine and β -picoline, were observed by atomic force microscopy (AFM) on (010) surfaces of natural zeolites, heulandite and stilbite, respectively. The molecular array structures of the selfassembled-adlayers were determined from the AFM images, and they showed well-ordered, two-dimensional (quasi-) hexagonal lattice structures. Orientations of the molecules within the 2D adlayers were also estimated from the AFM images, and their energetics were calculated by means of a semi-empirical molecular orbital method.

研究目的

走査型トンネル顕微鏡 (STM) およびそれから派生した原子間力顕微鏡 (AFM) などの種々の走査プローブ顕微鏡 (SPM) は、試料によっては容易に原子像を観察できるため、これまで特に表面科学の分野で活発な研究が展開されてきた。SPMの特徴は測定雰囲気を選ばずに例えば水中でも非常な高分解能で表面/界面構造を観測できるという点にあり、粉体材料の表面/界面で生起する吸着などの現象の解明に非常に有効なものである。それにもかかわらず、このような粉体材料表面における吸着などの研究へのSPMの応用はほとんどなされていない。本研究は、AFMを用いてゼオライト表面への芳香環分子の吸着状態を原子レベルで検討して本系の吸着構造を明らかにすると共に、粉体表面/界面キャラクタリゼーションにおけるSPM手法の確立を図ることを目的とした。

概要

ゼオライト試料として、天然のスティルバイト (STI) およびヒューランダイト (HEU) を使用した。この試料表面に種々の有機小分子 (主にピリジン塩基分子) の水溶液を接触させ、その表面に生成した有機分子の分子像を AFM により観察し、その配列・配向構造を決定した。また AFM 像で観察された分子の配列からこれら超薄膜内部の分子配向構造のモデルを作成し、そのエネルギー関係を半経験分子軌道法および分子力場法により検討した。

ピリジン、 α -、 β -、 γ -ピコリンなどのいわゆるピリジン塩基分子は、HEU、STI いずれの表面でもほぼ六回対称の配列を有する吸着構造を生成した。これら吸着層の AFM 像ではピリジン塩基分子のスケルトン構造に相当するリング状の構造がきれいに解像され、また場合によってはピコリンのメチル置換基の位置も解像さ

れた。これより、STI (010) 面に生成した β -ピコリン超薄膜では C-N または 5,6 炭素の C-C いずれかの結合を表面平行にした edge-on 配向をしていることがわかった。また HEU (010) 表面の α -ピコリン吸着層では N または 3 炭素を表面に向けた corner-on 配向をしているものと推定された。AFM で観察された超薄膜形成の機構を検討する目的で、これら配列・配向構造のエネルギー関係を MOPAC プログラムを用いた半経験分子軌道法および MM2' プログラムを用いた分子力場法により検討した。その結果、STI 上の β -ピコリン超薄膜では AFM で観察された可能な edge-on 配向 2 種のうち C-N edge-on 配向構造の吸着層が最も低い生成熱 ΔH_f を示し、かつそれは自由ピコリン分子よりも小さいことがわかった。さらに興味深いことには、この ΔH_f 最小の配向構造のみが、表面に対してピリジン環を傾斜させた際の ΔH_f の傾斜角度依存性に極小を示し、最も安定な傾斜角約 65° を与えることである。

HEU 表面の α -ピコリン吸着層では、同じく AFM 観察から可能から考えられる corner-on 配向 2 種のうち、N corner-on 配向吸着層が最も低い ΔH_f を示した。他の edge-on ならびに corner-on 配向吸着層はすべてこの配向構造よりも高い値を示した。この系でも、AFM で観察されかつ最少の ΔH_f 計算値を示す N corner-on 配向のみが ΔH_f の傾斜角度依存性に極小を示した。この場合最も安定な傾斜角は約 80° であった。

HEU 上のピリジン吸着層については、AFM 像からその配向構造を決定することができなかった。しかしながら上に述べた β -および α -ピコリンの例からすると、ここで行った MOPAC 計算で最も小さな ΔH_f を与える配向構造が最も可能性が高いものと推測される。可能な edge-on ならびに corner-on 配向構造に関する計算結果

によれば、この系では N corner-on 配向が最も安定で、かつこの構造のみが傾斜角約 60° に極小を示すことがわかった。この傾斜角は、金属表面で NEXAFS により測定されている気相吸着ピリジンの傾斜角 (Ag (111) 上で $45 \sim 70^\circ$ 、Pt (111) 上で $52 \sim 74^\circ$) の範囲にある。

今後の研究の見通し

以上本研究により、これまでの手法では不可能であったゼオライトなどの絶縁性固体表面の吸着分子の像を、しかも水溶液中で観察することが、AFM により可能であることが明らかとなった。

本研究で目的としている、AFM による粉体材料表面/界面での分子吸着構造の解明と粉体表面キャラクタリゼーション手法の確立により、これまでの手法では得られなかった新たな情報が得られるようになることが予想される。とくに粉体表面における分子吸着構造の解明は、粉体の濡れ特性などの分子レベルでの理解に不可欠なものである。粉体材料はその高機能化が一段と進んできており、本手法の確立は新たな粉体材料の設計・開発にも大きく資するものと期待される。

発表論文

- 1) K. Tsujimichi, H. Tamura, A. Hirotsu, M. Kubo, M. Komiyama, A. Miyamoto, "Simulation of Atomic Force Microscopy Images of Cleaved Mica Surfaces," J. Phys. Chem. B, **101**, 4260 (1997).
- 2) M. Komiyama, M. Gu, "Liquid-phase Adsorption Process of β -Picoline on Stilbite (010) Examined by Atomic Force Microscopy," J. Vac. Sci. Technol. B, **15**, 1325 (1997).
- 3) M. Komiyama, "Adsorption Characteristics of Pyridine Bases on Zeolite (010) Examined by Atomic Force Microscopy (AFM)," Stud. Surf. Sci. Catal., **109**, 185 (1997).
- 4) M. Komiyama, M. Gu, "Atomic Force Microscopy Images of MgO (100) and TiO₂ (110) under Water

- and Aqueous Aromatic Molecule Solutions," Appl. Surf. Sci., **120**, 125 (1997).
- 5) M. Komiyama, K. Tsujimichi, Y. Oumi, M. Kubo, A. Miyamoto, "Ambient Atomic Force Microscopy Images of Natural Zeolite and their Interpretation by Molecular Simulations," Appl. Surf. Sci., **120/122**, 543 (1997).
 - 6) 小宮山、"原子間力顕微鏡 (AFM) によるゼオライト研究: 結晶成長、表面原子像および吸着分子配列、" ペトロテック、**20**, 52 (1997).
 - 7) 小宮山、顧、島口、"ゼオライト (010) 表面に液相吸着したピリジン塩基分子薄膜内部の分子配向構造: AFM/半経験分子軌道計算による検討、" 触媒、**39**, 154 (1997).
 - 8) 小宮山、"AFM 技術の幕開け、" 触媒、**39**, 604 (1997).
 - 9) M. Komiyama, M. Gu, T. Shimaguchi, H.-M. Wu, T. Okada, "Adlayer Formation of DNA Base Cytosine over Natural Zeolite Heulandite (010) Surface by AFM," Appl. Phys. A, **66**, S635 (1998).
 - 10) H.-M. Wu, M. Komiyama, "A Study of Local Processing on Solid Surfaces with Atomic Force Microscopy," Jpn. J. Appl. Phys., **37**, 3816 (1998).
 - 11) M. Komiyama, T. Shimaguchi, M. Gu, H.-M. Wu, "Self-Assembly of Aromatic Molecules over Zeolite (010) Surfaces: An AFM and Semiempirical Study," Supramolec. Sci., **5**, 635 (1998).
 - 12) 小宮山、"液相吸着系の AFM 観察、" 電子顕微鏡、**33**, Suppl. 2, 237 (1998).
 - 13) M. Komiyama, T. Shimaguchi, M. Kobayashi, H.-M. Wu, T. Okada, "Adlayer Structures of Pyridine Base Molecules over Zeolite (010) Surfaces: an Semiempirical Study based on AFM Observations," Surf. Interface Anal., 印刷中。

有機金属熱分解法による セラミックス膜のナノ構造制御

Characterized nano-structure of ceramic membranes using
the pyrolysis of organo-substituted precursor

96124

代表研究者 名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻 助手 森 英 利 Hidetoshi Mori

The fabrication process is described of supported microporous Si_3N_4 membranes, prepared by pyrolytically decomposing organo-substituted polysilazane precursor. The membrane had a composite asymmetric structure consisting of a mechanically strong porous Si_3N_4 support which had 42vol.% pores between 0.4 and $0.52\mu\text{m}$, coated with an intermediate and one or two thin active top layers. The individual layers were fabricated by the conventional dip-coating technique.

Permeation experiments with He , N_2 and CO_2 have been performed to determine the gas transport characteristics and separation performance of the processed membranes. The permeation is pressure-independent, indicating no viscous flow in the supported top layer. The proposed process has made it possible to prepare membranes with He permeation rates of $\geq 5.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ and He/N_2 permselectivities of ≥ 2.0 , even in the membrane with one top layer. It is also demonstrated from separation experiments, that the membrane with high quality top layer has the separation factors of 4.7 for He/N_2 and of the theoretical of Knudsen flow for CO_2/N_2 .

研究目的

地球温暖化の原因とされる炭酸ガスの分離をはじめとして、高温ガスの分離・回収プロセスには、セラミック膜を適用する方法が経済的にも有利であることが知られている。高温ガス分離膜には、気体を透過させるために気孔率が高く、また高温下での機械的強度ならびに耐腐食性、耐熱履歴性に優れた材料が求められる。これらの特性を満たす材料として窒化ケイ素が有望であるが、細孔径制御が容易でなく、また高気孔率では強度が低下するなどの問題があった。これらの問題を解決するため、これまでに、焼

成時に無機化する有機プレカーサ（ポリシラザン）を添加した窒化ケイ素焼成体の特性に関する研究を進めてきた。その結果、ポリシラザンの添加量および焼成温度の制御により、高気孔率で十分な強度を保持した窒化ケイ素基材の細孔径が、100-1 nm 範囲で制御できることを実証してきた。本研究では、実用に供する窒化ケイ素膜の製造プロセスの開発を目的として、窒化ケイ素管状基材表面にポリシラザンを含浸させ、その熱分解の制御により製膜するプロセスの技術的な可能性について検討した。

窒化ケイ素は焼結温度が高く、また焼結助剤を要するため、その特性は助剤に左右されるこ

とが知られている。有機プレカーサを利用する方法は、窒化ケイ素を低温焼結で製造するためのプロセスとして考案されたものであるが、熱分解に伴って発生する微細なガスの放出孔の生成が窒化ケイ素緻密体の作製には問題となってきた。本研究は、これら微細孔を積極的に制御することにより分離膜として活用しようとするものであり、窒化ケイ素膜の開発としては他に例をみない。

概要

本研究では、窒化ケイ素基材に有機金属前駆体としてポリシラザンを含浸させ、その熱分解

反応を利用して製膜するプロセスを開発し、膜の細孔径制御に関与するプロセス条件を詳細に検討することを目的とした。

1. Si_3N_4 膜の作製

Fig. 1に、最終的に決定した分離膜の作製プロセスを示す。製膜プロセスは、基材の作製、中間層の被覆および分離活性層の製膜よりなる。

(1) 基材の作製

窒化ケイ素粉体 (宇部興産 (株): SN-E10, 平均径 200nm) に蒸留水を添加し、湿式ボールミルにより 16h 解砕・混合して 35 wt.% のスラリーを調整した。スラリーを真空脱泡した後、排泥鑄込み成形法により成形体を作製した。成形

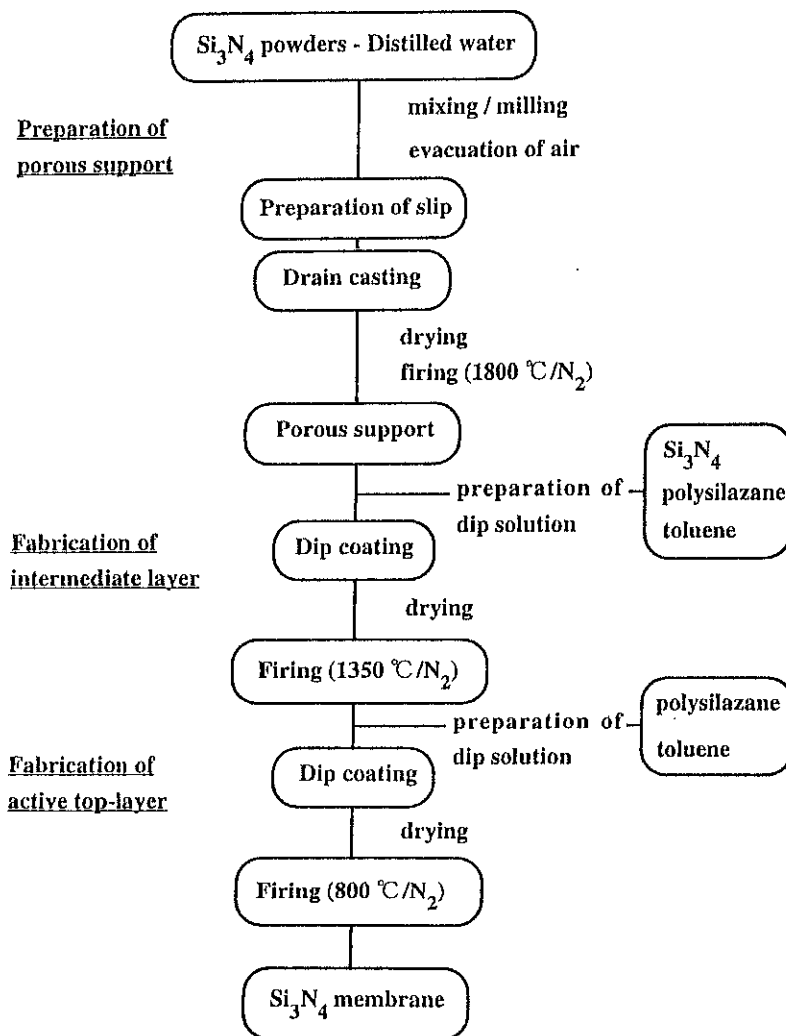


Fig. 1 Preparative procedure of supported Si_3N_4 membranes by thermal decomposition of polysilazane.

体は室温で24h、その後105℃にして24h乾燥した後、窒素雰囲気中1,800℃で焼成し、分離膜基材とした。基材の外径は12mm、肉厚は約1.5mm、また水銀ポロシメーターにより測定した平均細孔径は450nmで細孔径分布もシャープであり、気孔率は約42%であった。

(2) 中間層の被覆

基材の細孔径は比較的大きく、直接基材表面上に製膜できないため、細孔径を傾斜化させる目的で中間層を被覆した。窒化ケイ素粉末およびトルエンに溶解させたポリシラザン（チッソ（株）NCP-201）を超音波槽で混合してスラリーを調製し、基材外表面にディップコーティング法により含浸させた。ディップ溶液の条件を確定するため、窒化ケイ素に対するポリシラザン量（120, 160 vol.%）および濃度（窒化ケイ素+ポリシラザン：2.5, 5, 7.5, 10, 15 wt.%）を変化させたスラリーを調製した。なお、ディップ条件は1s-1回とした。中間層を被覆した成形体は、室温で2d乾燥させた後、窒素雰囲気中1,350℃¹⁾

で焼成した。

(3) 分離活性層の製膜

中間層で最も良い分離特性を示すプロセス条件を設定し、この条件下で作製した基材外表面に分離活性層を製膜した。ディップ溶液はトルエンに溶解させたポリシラザン濃度を1, 5, 10 wt.%に変化させ、超音波槽内で混合して調製した。ディップ条件は1s-1回とし、1wt.%濃度のディップ溶液に対しては1s-2回の実験も行った。ポリシラザンを含浸させた基材は室温で2d乾燥させた後窒素雰囲気中800℃¹⁾で焼成した。

作製した分離膜は、リークチェックで粗大孔のないことを確認した後、単成分ガスによる透過試験および混合ガスによる分離試験を行った。ガスの透過速度測定装置の概要をFig.2に示した。使用したガスは主にHe, N₂, CO₂である。測定温度は室温、流入ガスの総流量を400ml/min、または混合ガスの場合は供給側でのガス混合比（vol.）は1:1とした。

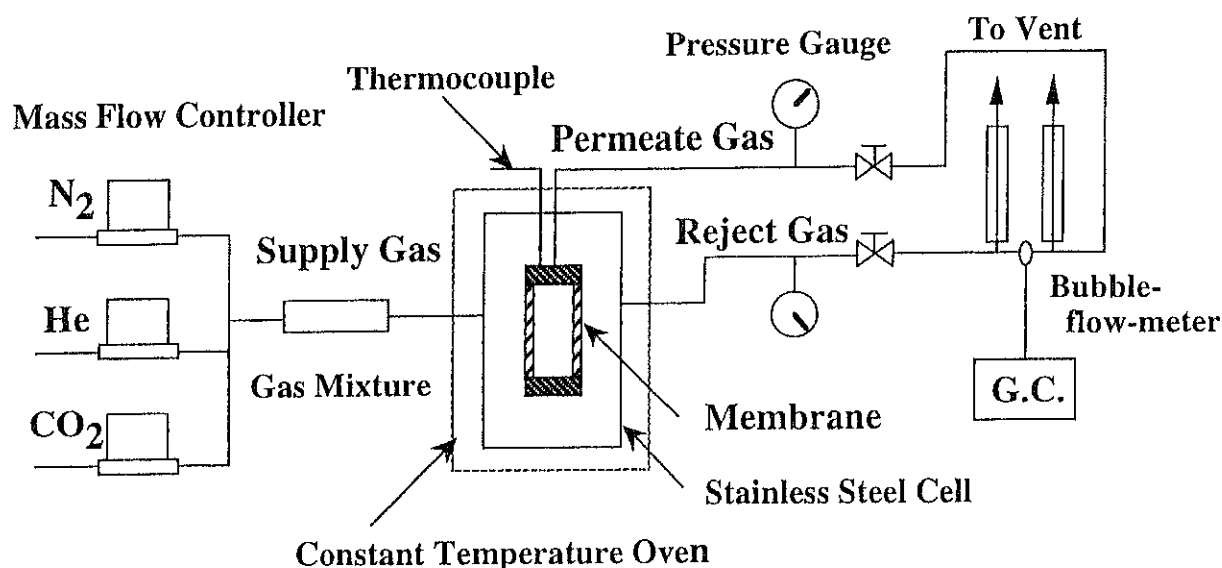


Fig.2 Experimental configuration for gas permeation and separation experiments.

2. 実験結果および考察

最適な中間層被覆条件を決定するため、ディップ溶液条件を変化させた中間層で被覆した基材の、He-N₂ 混合ガスによるガス選択透過性の評価を行った。その結果、分離膜の開発指針は高い透過速度と高い分離係数であることを考慮し、実験範囲内で最も高性能を発揮する中間層被覆条件としてポリシラザン量 160 vol.% およびスラリー濃度 5 wt.% を採用することとした。また、この条件下で作製した中間層は、単成分ガス透過試験による結果も最も高い選択係数を示すことを確認している。

Fig. 3 には、ポリシラザン濃度を変化させて製膜した Si₃N₄ 膜の、He-N₂ 混合ガスによるガス選択透過性の評価を示す。濃度 10 wt.% の条件下で最も分離特性が高く、He 透過速度 7.2×10^{-6} mol/m²·s·Pa、He/N₂ 分離係数 4.7 が得られた。ポリシラザン濃度が低くなるに従い、膜の分離係数も減少する傾向がみられる。また、濃度の低い 1 wt.% 溶液を使用した場合にはディップコーティング操作を 1 回および 2 回行ったが、繰り返し製膜による大きな分離特性の改善は期待されなかった。

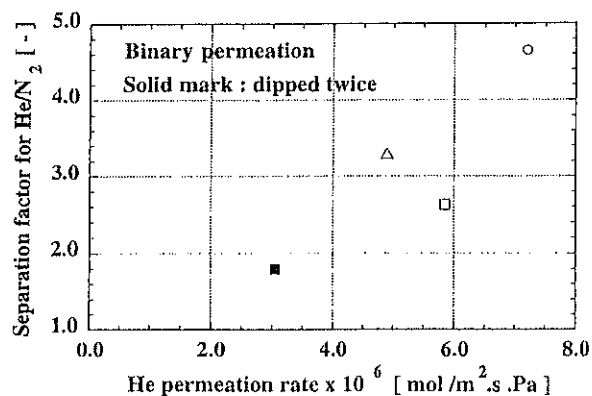


Fig. 3 Separation factor for He/N₂ for membrane with top layer: concentration of dip solution; 10 wt. % (○), 5 wt. % (△), 1 wt. % (□)

Fig. 4 には、本実験範囲で最も分離性能がよい膜断面の SEM 像を例示した。図より、厚さ 2-3 μm の分離活性層が中間層 (および基材表面) とよく密着している様子がうかがえ、またミクロな欠陥も観察されない。

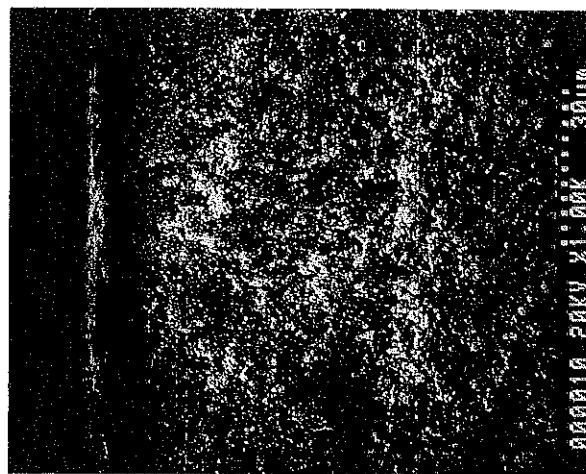


Fig. 4 SEM-micrograph of fabricated supported Si₃N₄ membrane.

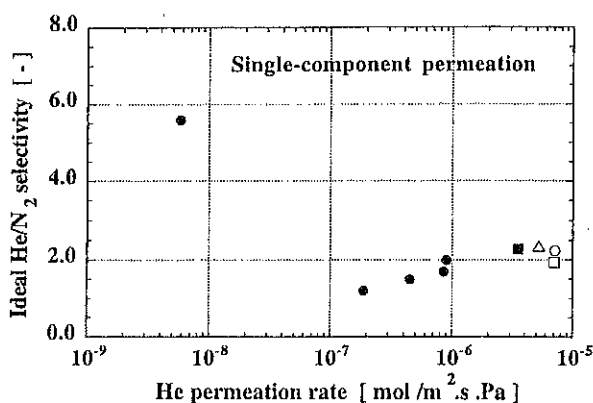


Fig. 5 Ideal He/N₂ selectivity for membrane with top layer; concentration of dip solution; 10 wt. % (○), 5 wt. % (△), 1 wt. %, dipped (□) once and (■) twice; (●) are data for sol-gel derived SiO₂/Al₂O₃ membranes

Fig. 5 には、Sol-Gel 法により Al₂O₃ 基材表面に SiO₂ をディップコーティングしたセラミック膜の選択係数²⁾ との比較を行った。性能評価は He および N₂ の単成分ガスの透過速度の測定

で行い、分離係数は透過速度比で表してある。図から明らかなように、本法で製膜した Si_3N_4 膜は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜に比べて 1-2 オーダー高い透過速度を示しており、また分離係数も十分に高い性能を示している。この結果は、本プロセスにより細孔径が高精度で制御されていることを裏付けている。ディップ溶液濃度を变化させたコーティングを繰り返し適用して細孔径を徐々に減少させるか、あるいは基材までの最孔径の傾斜構造を制御するなどの方法により、さらに膜の分離性能を向上させることが期待できる。

3. 結言

ポリシラザンの熱分解を利用した Si_3N_4 セラミック膜の開発を行い、ガス分離性能評価より、製膜プロセスの設計指針を得ることができた。最終的に確定したプロセス条件より作製した分離膜は、従来の Sol-Gel 法による $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と比較して 1-2 オーダー高い透過速度を示し、また分離係数も十分に高い性能を示しており、細孔径の揃った分離膜が作製された。現在最も実用に適しているセラミック膜は Sol-Gel 法によりアルミナ基材上にディップコーティングした $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と考えられるが、その製膜法は化学的な不安定さを伴っており、また耐熱的にも 200°C 程度が限界である。本法の有機プレカーサ法で作製されるセラミック膜は基材および分離活性層がともに窒化ケイ素であり、耐熱履歴性にも強く、600°C 程度まで化学的、熱的に安定している。さらに、細孔径の制御はディップ溶液濃度のみであるため、Sol-Gel 法などに比べ、極めて再現性に優れた製膜プロセスと考えることができる。

今後の研究の見通し

有機金属化合物を前駆体とし、その熱分解反応の制御により細孔径が制御されたセラミック分離膜の合成が可能であることが実証された。また、本製膜プロセスにおいて形成される細孔径は焼成温度および有機プレカーサ濃度に依存しており、その制御は他の製膜法 (Sol-gel 法など) に比べて極めて容易である。

本研究の遂行により、基本的な製膜プロセスの設計指針が確立されたため、今後の研究課題として、

- (1) ディップコーティングによる製膜条件の最適化
- (2) 分子径を変化させたガスの透過試験および分離性能試験
- (3) 分離メカニズムからみた最適細孔径の制御を計画している。

参考文献

- 1) Tsubaki, J., Mori, H. et al.: "Characterized Microstructure of Porous Si_3N_4 Compacts Prepared Using the Pyrolysis of Polysilazane," J. Membrane Sci., in press (1997)
- 2) Japan Fine Ceramics Center and Japan Fine Ceramics Society: The Survey Report on 1994 (H-6) Research and Development of High Temperature CO_2 Fixation and Utilization Technology, pp.118-127 (1994)

発表論文

口頭発表

- 1) 森 英利、椿 淳一郎、堀田 禎、内藤牧男、山田祐丈 「有機プレカーサ熱分解法によるセラミック気体分離膜の開発」化学工学会第 30 回秋季大会 vol.3 p.152 (1997)

論文発表

- 1) Mori, H., Mase, S., Yoshimura, N., Hotta, T. and Tsubaki, J. Fabrication of supported Si_3N_4 membranes using the pyrolysis of liquid polysilazane precursor, J. Membrane Sci., in press (1998)

超微粒子集積法による 多孔性複合酸化物粉体の合成

Preparation of Porous Mixed Oxides by Accumulation
Method of Ultrafine Particles.

96126

代表研究者 北海道大学大学院地球環境科学研究科 教授 奥 原 敏 夫 Toshio Okuhara

An ultramicroporous heteropoly compound, $\text{Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, was synthesized by a titration method using aqueous solutions of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and Cs_2CO_3 . Concentrations of the starting materials and the drop rate of Cs_2CO_3 solution were determined to synthesize $\text{Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ having nearly uniform micropores and very low external surface area. Mesopore size distribution by Dollimore-Heal method of N_2 isotherm showed that $\text{Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ prepared by the controlled conditions has no mesopores. Adsorption of various molecules having different size revealed that the micropore size of $\text{Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ was in the range from 0.43 to 0.59 nm and the fraction of the external surface area was less than 3% of the total surface area. A model for the unique ultramicropores has been proposed on the basis of the pore size, pore volume, and the primary crystallite size, in which the ultramicropores are spaces formed between the crystal faces of the microcrystallites as the primary particles of $\text{Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

Pt-promoted porous heteropoly compounds, $\text{Pt-CsxH}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, were synthesized and their pore size distributions in micro and meso regions were analyzed by means of adsorption of various molecules with different size and Dollimore-Heal method of isotherm of N_2 , respectively. 0.5 wt % $\text{Pt-Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ showed a Type I isotherm of N_2 adsorption with a flat plateau, indicating that this has a nearly uniform micropores. On the other hand, 1.0 wt % $\text{Pt-Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 1.5 wt % $\text{Pt-Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ as well as 0.5 wt % $\text{Pt-Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ gave Type IV isotherms which are usually observed for mesoporous materials. Adsorption of various molecules such as N_2 (molecular size (MS)=0.36nm), *n*-butane (MS=0.43nm), isobutane (MS=0.50 nm), benzene (MS=0.59nm), 2,2-dimethylpropane (MS=0.62nm), and 1,3,5-trimethylbenzene (MS=0.75 nm) demonstrated that the pore-width of 0.5 wt % $\text{Pt-Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ was in the range of 0.43-0.50 nm and the external surface area was very small. Due to the constrained pores, 0.5 wt % $\text{Pt-Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ exhibited an efficient reactant shape selectivity for catalytic oxidations; smaller molecules like methane (MS=0.38nm) and CO (MS=0.38nm) were readily oxidized, while benzene (MS=0.59nm) was not oxidized. This efficient shape selectivity in-

dicates that Pt is exclusively present in the pores, but not on the external surface of 0.5wt%Pt-Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀.

研究の目的

均質に制御された細孔（マイクロポア、メソポア）を有する複合酸化物粉体は、吸着剤、固体触媒、センサー、光、電子機能材料として、広い範囲への応用が期待される。従来の多孔性材料としてゼオライトが知られているが、結晶性があり、また構成元素が Si, Al, P, Ga など極めて限られており、このため、細孔径の大幅な変化や化学的機能の多様化は、まさに偶然を頼りにする合成法に委ねなければならない。

著者らはごく最近、高い酸化力や酸機能をもつヘテロポリ酸の Cs 酸性塩を見出している。この素材は超微粒子を一次粒子とする集合体であり、粒子間が空隙となった多孔性粉体である。すなわち、この材料は、触媒機能として最も重要である酸と酸化力を併せもつ高機能の触媒材料のみならず、材料工学、粉体工学の分野で極めて意義深い材料と考えられる。

この材料の重要な特徴は、細孔が結晶性超微粒子の集合によって形成され、その一次粒子の配列はアモルファス的事であることである。従って、一次粒子のサイズを変化させることによって形成される細孔の大きさを自在に変化できる可能性がある。さらに、一次粒子は、SiO₂や Al₂O₃ さらにここでとり上げた Cs₃PW₁₂O₄₀ でもよく、極めて多彩な化合物に適用できる。この特徴を利用して、本方法によるポーラス材料の構築とその高選択的触媒作用（分子形状選択性）への応用を展開する。現在解決すべき問題点として、調製条件の変化による細孔分布の不均質性があり、沈殿生成時の pH、温度、溶液の濃度勾配など基本的な条件の精密制御が必要である。これらの影響について解明する。

概要

ゼオライトの特有とされていた均一細孔がヘテロポリ化合物に付加できる。H3PW12O40 の H⁺を Cs⁺に置換した Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀ は N₂ 分子および n-ブタン分子を吸着できるが、イソブタンやそれ以上のサイズをもつ分子は吸着せず、その細孔のサイズは 0.43-0.50 nm の範囲、すなわちウルトラマイクロ孔であることを明らかにした。N₂ 吸着等温線の DH 解析によって、この Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀ や 0.5wt%Pt-Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀ にはメソ孔（2-50 nm の細孔をさす）は全く存在しない事が明らかになった。さらに、Ar 吸着の解析によるマイクロ孔分布ではこれらの多孔性ヘテロポリ酸は、約 0.5 nm にピークをもつ unimodal な分布であることを解明した。

0.5wt%Pt-Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀ はアルケンの水素化やアルカンの酸化にシャープな分子形状選択をしました。エチレンは水素化できるがシクロヘキセンやシクロオクテンは全く水素化されなかった。さらに、酸化反応ではメタンを容易に酸化するがベンゼンやネオペンタンのようなかさ高い分子は全く酸化されることがわかった。

XRD によれば、Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀ や 0.5wt%Pt-Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀ の結晶子のサイズは 1.2 nm であり、その微結晶の集合体であることがわかった。これらの材料の細孔は Cs⁺ やポリアニオンの欠損では説明できず、著者らはこれらの細孔は微結晶の接触面のミスマッチングによって生じた二次元の細孔と推定した。このモデルを基に計算した細孔容積は実測値とよく一致し、このモデルが妥当であることを示す。

1. 序論

ゼオライトはその細孔の分子認識によって形状選択性を発現する[1-3]。多くの望む反応に適用するには、注目する分子のサイズや構造にフィットした細孔をもつゼオライトを取りそろえる必要がある。最近の新規ゼオライト合成の世界的盛り上がりの中で、TS-1、 AlPO_4 -8、VPI-5、MCM-41、UTD-1、MCM-22、FSM-16などが新に合成されてきた実績がある。しかし、望みの細孔とともに反応に要求される酸や酸化機能をも兼備している素材は多くはない。

一方で、学術的にも実用的にも興味を持たれて来たヘテロポリ酸[4-8]は、細孔とは一見無縁と思われていた。しかし、最近になって、ヘテロポリ酸特有の強酸性とゼオライトの分子識別能を兼備したCs酸性塩が合成できることがわかって来た[9-13]。さらに、金属との複合体もその細孔を保持しており水素化、酸化、骨格異性化など幅広い反応に適用可能になっている[12-13]。

本稿では、多孔性ヘテロポリ化合物のこれまでの研究報告例をはじめに総括し、その後、著者らの最近の結果について解説する。

2. 多孔性ヘテロポリ化合物の報告例

著者らの知る限り、多孔性ヘテロポリ化合物の最初の報告はGreggらによるものである[14]。彼らはヘテロポリ酸、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ の NH_3 量論塩が N_2 吸着等温線でI型(低圧で吸着量が多い)を与えることから、マイクロ孔を有する固体であるとした。マイクロ孔とは、IUPACの定義[15]で直径2nm以下の細孔を示し、メソ孔は2~50nm、マクロ孔は50nm以上の細孔をさす。マイクロ孔でも0.7nm以下のウルトラマイクロ孔と0.7~2nmのスーパーマイクロ孔とさらに細かく分類されている。

同じヘテロポリ酸でも、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の NH_3 量論塩 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ には、マイクロ孔と

もにメソ孔、マクロ孔も共存しているとも述べている[14]。これらの NH_4^+ 塩についてはInumaruらの最近の詳しい研究がある(後述)。

Misonoら[16]は、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ のCs塩は著しく高表面積であり、部分酸化反応の触媒活性も高いことを報告した。MisonoとMizuno[17]は、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ のCs量論塩の細孔について解析し、この塩の結晶そのものはnon-porousで、メソ孔は粒子間のすき間と考えた。

著者らのCs酸性塩の話に入る前に、InumaruおよびMoffatらの報告について述べる(詳しくは、彼らの解説[18,19]を参照)。

Inumaruら[20-22]は $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ を90℃の水溶液中で調製すると、約500nmの正12面体の粒子として存在することをSEMで観察した。もし、この粒子がnon-porousで、この塩がこのサイズの粒子のみでできているならば、表面積は $2\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 程度になるが、実際は $65\text{m}^2\text{g}^{-1}$ である。つまり、この粒子は多孔性であると考えた。しかし、この粒子の電子線回析は単結晶と同様のスポット状パターンを与え、さらに、X線回析線の巾から、結晶のサイズは15nmと見積もられた。すなわち、この大きな粒子は、ナノ結晶粒子(10nm程度)が方位をそろえて密に集合しており、そのすき間が細孔となっていると推定した。Ar吸着解析によってこの塩の細孔が約0.6~1.3nmの間であると推定し[22]、その細孔は単結晶からポリアニオン(約1.1nm)と NH_4^+ (0.34nm)が連続して欠落してできたものと考えた。つまり、「多孔質な単結晶」の生成を提案した[18]。

Moffat[23]は一価カチオンの12-タングストリン酸塩の中で、特定の範囲の大きさのカチオンとも塩がマイクロ孔を持つことを報告した。Fig.1にカチオン直径とマイクロ孔容積およびそれらの塩のXRD回折線の(110)と(222)ピーク強度比の関係を示す。直径が0.25から0.40nm

の間のカチオンとの塩が大きなマイクロ孔容積を持つ。さらに、これらの塩では(110)と(222)のピーク強度比が小さい。彼はこれらの塩の二次構造に interstitial void があって、それらはケギンアニオンの末端の酸素原子の配列で変化すると推定した。(110)面はその配置を反映しているとしており、上記XRDピーク強度比との相関は妥当と考えた。しかし、彼等自身も認めているように、 NH_4 塩では調製法によっては相関がなくなる。また、後述するように、Cs酸性塩ではその組成によってマイクロ孔があったりなかったりするが、XRDピーク強度比は変わらない。さらに、Moffatら[24]はポーラスな $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ などを用いてアルキル化反応における分子形状選択性を主張しているが、パラ選択性はさほど高くない。

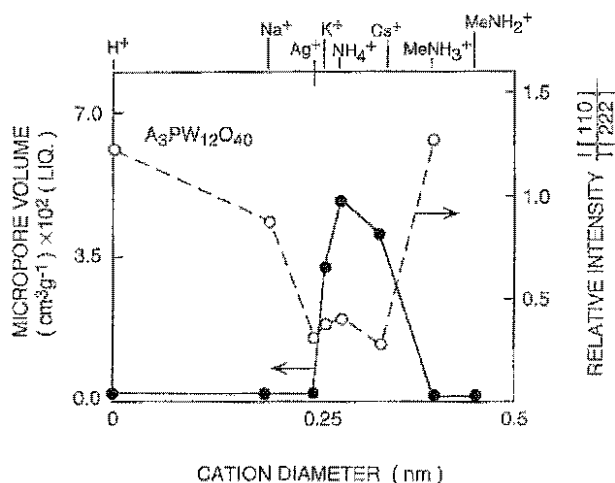


Fig.1 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の一価カチオンの塩のマイクロ孔容積とXRDピーク強度比

3. マイクロポーラス Cs 酸性塩の発見

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の Cs 酸性塩では3つの H^+ の内、2つ以上の H^+ を Cs^+ に置換したところで、突然表面積が増大しはじめ、すべての H^+ を Cs^+ に置換すると($\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)、 $150\text{m}^2\text{g}^{-1}$ にまで増加した($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の表面積は $6\text{m}^2\text{g}^{-1}$) [25]。Fig.2

に酢酸シクロヘキシルの直接分解反応の活性とCs酸性塩の表面酸量との関連を示す[10]。ここで、表面酸量は、表面積(N_2 吸着のBET法)と酸性塩の組成から計算で求めた。この計算は H^+ の分布が粒子全体で均質であることを前提にしているが、この前提はNMR解析によって支持された[25]。Fig.2の結果は、Cs酸性塩の活性が表面酸量によって決まっている事を見えるが、Cs2.1だけは全く活性を示さないという、一見理解し難いものである。しばらく悩んだ後、ひょっとするとCs2.1では N_2 は吸着できるが(N_2 で測った表面積が $65\text{m}^2\text{g}^{-1}$ と大きい)、反応物である酢酸シクロヘキシル(分子サイズ約0.6nm)は入れない微細孔のみからなっているのではないかという考えに至った。まさかとは思ったが、以下調べていく内に極めてユニークなマイクロ孔のみを有する素材であることが次第に明らかになって来た。

Ptを0.5wt%になるようにCs酸性塩合成時に仕込んでも、その細孔構造は同じだったので、以下高い触媒機能を発揮する0.5wt%Pt-Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀について述べることにする。Fig.3は N_2 の吸着等温線のDH解析によるメソ孔分布を示す[13]。0.5wt%Pt-Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀(以下Pt-Cs2.5と書く)では約4.5nmをピークとする分布を与えるが、0.5wt%Pt-Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀(以下Pt-Cs2.1)にはメソ孔がない。外表面は極めて小さい事がわかっており(後述)、 N_2 分子は2nm以下のマイクロ孔内に吸着していることは間違いない。しかし、その細孔のサイズを N_2 吸着法では求めることは困難なので、他の方法を用いなくてはならなかった。

そこで、種々のサイズの分子の吸着を検討した。Pt-Cs2.5では0.75nmのサイズの1,3,5-トリメチルベンゼンをも十分に吸着し、その吸着面積(全吸着量×分子断面積)は、 N_2 のBET表面積に近い。すなわち、Pt-Cs2.5ではメソ孔

(Fig. 2)の他に、マイクロ孔も共存しているが、そのマイクロ孔の大きさは1,3,5-TBMの分子サイズの0.75nm以上のものがあることがわかった。Pt-Cs2.1への分子吸着では驚くべき結果が得られた。この触媒には N_2 (0.36nm)とn-ブタン (0.43nm)は吸着できるが、同じブタンでもイソブタン (0.50nm)は吸着しなかった。当然であるがイソブタンより大きなベンゼン、2,2-ジメチルプロパン、 CCl_4 、1,3,5-トリメチルベンゼンもほとんど吸着しなかった。これら大きな分子の吸着量が極めて少ないのは、同時に外表面が小さいことを意味する。外表面の割合は全表面積の3%以下であり、多孔性物質として理想的なものである。吸着量だけでなく、吸着の速度も細孔に関して面白い情報を与える。Fig. 4にPt-Cs2.1へのn-ブタンとイソブタンの吸着の経時変化を示す[26]。参考のために0.2wt%Pt-H-ZSM-5へのイソブタンと2,2-ジメチルプロパンの吸着結果も示してある。ブタンおよび2,2-ジメチルプロパンの吸着は196Kおよび273Kで行った。

0.2wt%Pt-H-ZSM-5にイソブタンはスムーズに吸着した。これはH-ZSM-5の細孔入口径(0.54×0.56nm)がイソブタンの分子サイズ(0.50nm)よりも十分大きいためである。一方、細孔よりやや大きい2,2-ジメチルプロパン(0.62nm)は極めてゆっくりではあるが吸着した。吸着分子や細孔がフレキシブルであり、みかけ細孔径よりも大きい分子も吸着できると考えている。n-ブタンはPt-Cs2.1へ吸着はするが、極めて遅く、平衡吸着量に到達するのに30時間を要した。イソブタンはPt-Cs2.1に初期にわずかに吸着するのみであった。つまり、0.5wt%Pt-Cs2.1の細孔入口径はn-ブタンの分子サイズ(0.43nm)よりもわずかに大きい程度のもので結論できる[10, 26]。

これから方法で細孔のサイズがおよそ分か

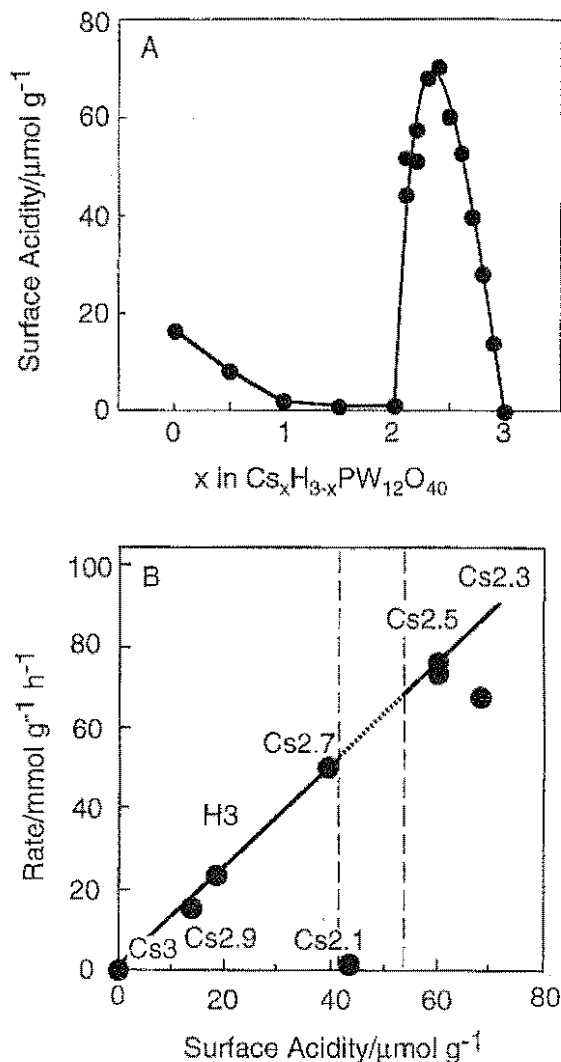


Fig. 2 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{Cs}$ 酸性塩の表面積 (A) と 酢酸シクロヘキシル分解活性 (B)

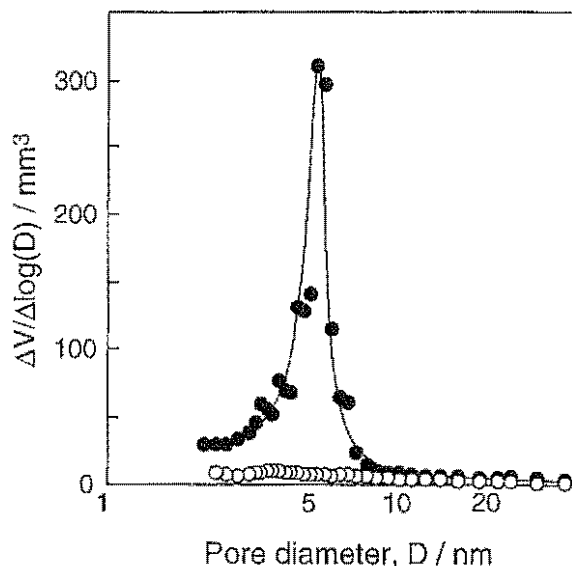


Fig. 3 ヘテロポリ二元機能触媒のメソ孔分布
(●): 0.5wt%Pt- $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$
(○): 0.5wt%Pt- $\text{Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

って来たが、その分布は不明であった。最近、Saito-Foley は各種ゼオライトのマイクロ孔の解析にAr吸着法を用いて成果を得ている[27]。この方法は初期のHorvath-Kawazoe法を発展させたもので、 O^{2-} のシリンダー状細孔を仮定している。この方法を用いた著者らの解析結果をこれまでのメソ孔分布とともに Fig.5 にまとめて示す[28]。マイクロ孔領域では各種ゼオライトは、その入口径を反映したところにピークを示し、この解析法の妥当性を示している。Pt-Cs 2.1 ではややブロードだが約0.5nmの位置にピークを与え、これまでの結果とは矛盾しない。明らかに Pt-Cs2.1 ではウルトラマイクロ孔のみを有する unimodal な分布を有し、スーパーマイクロ孔やメソ孔はほとんど存在しないことを意味する。

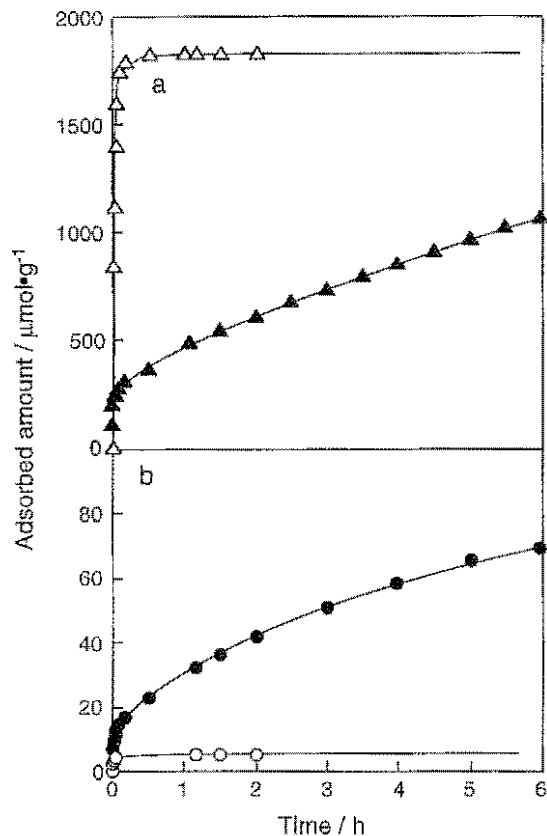


Fig.4 分子吸着の経時変化

- a: H-ZSM-5 へのイソブタン(Δ)および2,3-ジメチルプロパン(▲)の吸着、
b: 0.5wt% Pt-Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀ へのイソブタン(○)およびn-ブタン(●)の吸着。

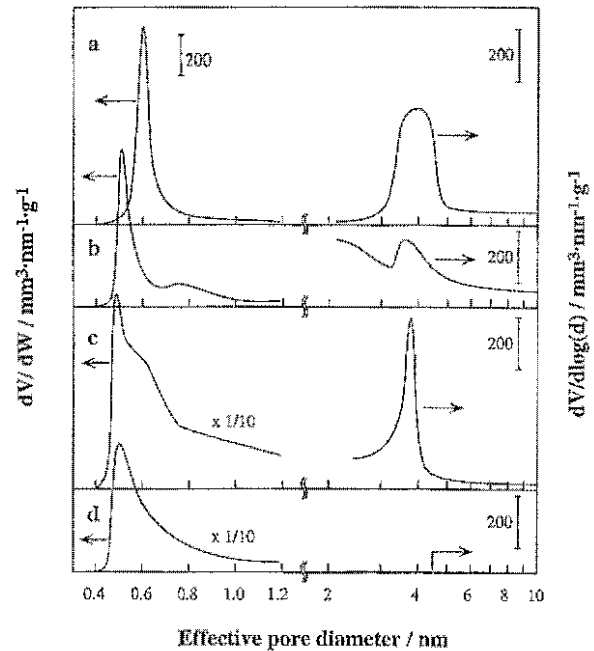


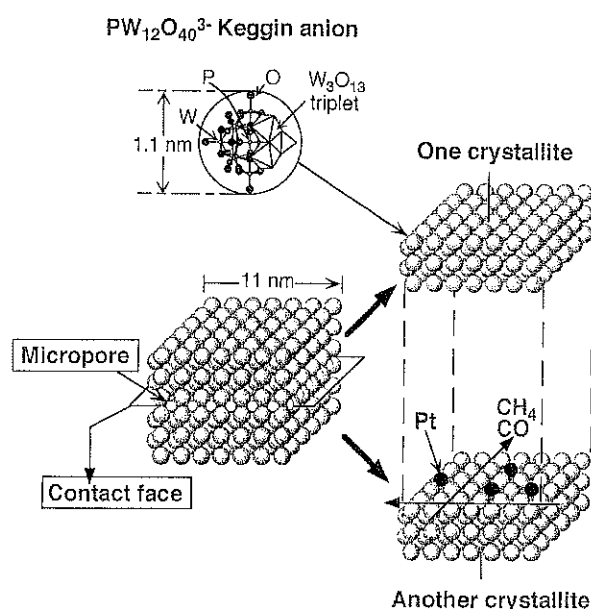
Fig.5 各種多孔性物質の細孔分布

- a: AlPO₄-5, b: H-ZSM-5 (HSZ-860HOA),
c: Cs_{2.5}H_{0.3}PW₁₂O₄₀, d: Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀.

4. Cs2.1のウルトラマイクロ孔のモデル

Cs_{2.5}の細孔はマイクロ孔とメソ孔の2種が共存し、つまり bimodal な分布をしている (Fig.5) ことはすでに報告した[25]。メソ孔は一次粒子(結晶粒子)の間の隙間で理解できたが、マイクロ孔がどのようにできているかは不明である。Cs_{2.1}やPt-Cs_{2.1}のマイクロ孔の生成機構はCs_{2.5}のそれと同じと考えている。ここではCs_{2.1}のマイクロ孔について考察する。微結晶中の欠損という考えもできる。しかし、Cs⁺のサイズは0.34nm、ヘテロポリアニオンは1.1nmであり、これらのいずれかの欠損でも細孔サイズはうまく説明ができない。なぜ、どのようにしてこのような細孔が生成したのかは、はなはだ不思議である。Moffat らの結晶内のゆがみの根拠[19]をそのまま持ち込んでも、Cs_{2.1}とCs_{2.5}でのXRDピーク強度比は彼らの相関には対応せず、説明できない。

著者らはマイクロ孔は結晶面のすき間にできると考えた[26, 29]。Fig.6にモデルを示す。X線解析ピークの線巾より、結晶粒子の大きさは約

Fig. 6 0.5wt%Pt-Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀の細孔モデル

12 nm と見積もられ、その結晶粒子の接合面が何らかの理由によってミスマッチングを起こし（バルクと同じ並びで接合しているならば、結果的に結晶粒子は大きくなってしまっているので実際にはそのようになっていない）、その接合面は二次元に交差した細孔ができるというものである[29]。

このモデルでは、細孔の入口径が計算上は約 0.45 nm となり実測値に近い。このモデルの妥当性を調べるために、細孔容積の計算を行った（実測値は $24 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ）。Cs_{2.1}の外表面積は $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であるから、二次粒子の大きさは 545 nm（密度を $5.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ とした）となる。1 g の Cs_{2.1} には 545 nm の二次粒子（立方体と考えた）が 1.1×10^{12} 個存在することになる。この二次粒子一個は 45^3 個の一次粒子（大きさ 12 nm）からなっており、つまり一個の二次粒子には一次粒子の接触面が $45 \times 45 \times 44 \times 3$ 面（ 2.6×10^5 面）存在することになる。一つの接触面には 10 個のヘテロポリアニオンで取り囲まれた細孔ユニットが 9×9 個できていることになる。この細孔ユニットは約 1.3 nm^3 の容積をもっており、N₂ 分子を約 16 個収容できる。従って、Cs_{2.1} の細孔に吸着する N₂ 分子の

数は、 $1.1 \times 10^{12} \times 2.6 \times 10^5 \times 81 \times 16 \div 6 \times 10^{23} = 6.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ となり、液体 N₂ 密度 $0.81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ を用いると、この量は $23 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ と計算される。この値は実測値に近く、このことは先のモデルの妥当性を示している[29]。

5. 分子形状選択性

Molecules	Catalytic activity / $\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$			Relative activity ^d
	Pt-Cs _{2.1} ^a	Pt-Cs _{2.5} ^b	Pt/SiO ₂ ^c	
CH ₄ ^e	22.5	34.3	22.8	0.66
CO ^f	49.7	46.0	132.8	1.10
2,2-DMP ^g	2.8	103.5	28.6	0.03
Benzene ^h	0	7.7	49.0	0

^a0.5wt%Pt-Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀, ^b0.5wt%Pt-Cs_{2.5}H_{0.9}PW₁₂O₄₀, ^c0.5wt%Pt/SiO₂, ^dThe ratio of the activity of 0.5wt%Pt-Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀ to that of 0.5wt%Pt-Cs_{2.5}H_{0.9}PW₁₂O₄₀ for each reaction, ^eAt 573 K, ^fAt 493 K, ^gAt 473 K

Table. 1 酸化反応における

0.5wt%Pt-Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀の形状選択性

これまで述べてきたように Pt-Cs_{2.1}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ は約 0.45 nm の入口径を持つ細孔を有し、これまで述べてきたように酸性と Pt の機能を兼備する二元機能触媒であり、多種の反応に応用可能である。まず、Pt の機能を生かして、オレフィン水素化を検討した[11, 12]。目的は反応分子形状選択性の確認である。分子サイズの小さいエチレンでは、Pt-Cs_{2.1} の活性は Pt-Cs_{2.5} の半分程度の活性を示す。一方、分子サイズが約 0.60 nm のシクロヘキセンでは 0.5wt%Pt-Cs_{2.1} の活性は著しく低く Pt-Cs_{2.5} の 1/20 であった。明らかに Pt-Cs_{2.1} は反応分子形状選択性を発揮しており、さらに Pt が外表面に濃縮していることを示す。

次に酸化反応を行い、結果を Table. 1 にまとめた。酸化反応においても Pt-Cs_{2.1} はシャープな分子形状選択性を発揮した。サイズの小さい分子、CH₄ や CO では Pt-Cs_{2.1} と Pt-Cs_{2.5} 間での差は小さいが、Pt-Cs_{2.1} の細孔入口径よりも大きな分子の酸化では、明らかに Pt-Cs_{2.1} 上

で大きく抑制されている[13]。

生成物選択性の例として、*n*-ブタンの骨格異性化の結果がある[30]。この反応の場合、Pt-Cs2.5はメソ孔内のPtが主として反応に関与するため、生成物や又は反応中間体生成に細孔の影響がなく、イソブタンの選択性は95%と高い。一方、Pt-Cs2.1ではイソブタンは少なく、プロパンが主生成物となった。反応物である*n*-ブタンはPt-Cs2.1の細孔内に吸着でき、そこで反応が促進されるが、細孔内で生成したイソブタンは細孔内から脱離しにくいいため、イソブタンは少なく、プロパンが主に生成したものと推定できる[30]。この結果も、生成物選択性の一例ではあるが望ましい生成物を得たものでない。最近、Niiyamaら[31]は $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ を触媒とするメタノールのアミノ化で形状選択性によるモノおよびジメチルアミンの選択生成を見出している。興味深い結果である。今後、様々な例が出てくることが期待できる。

今後の研究の見通し

本研究で見出した微結晶の集積による多孔性物質の合成法は広く応用可能な方法である。この方法を利用して、次の展開があり得る。

(1) 細孔のサイズの制御

現在0.5nmの均一細孔の形成に成功しているが、より大きな均質な細孔を得る。そのために、構成ユニットである微結晶のサイズのコントロールを図る。

(2) 無機-有機複合体の合成

現在 Cs^+ との塩で均一な細孔が得られているが、カチオンを有機分子へ拡張する。これによって、多孔性材料を得ることにより、疎水性反応場を有する新しい機能を付与する。

引用文献

- 1) S. M. Csicsery, *Pure & Appl. Chem.*, **58**, 841 (1986).
- 2) P. B. Venuto, *Microporous Mater.*, **2**, 297 (1994).
- 3) A. Corma, *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997).
- 4) T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Advan. Catal.*, **41**, 113 (1996).
- 5) N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, **98**, 199 (1998).
- 6) T. Okuhara, T. Nakato, *Catal. Surveys from Japan*, **2**, 31 (1998).
- 7) Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, Zeorite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions (Kodansha, Tokyo and VCH, Weinheim, New York, 1992).
- 8) I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, **98**, 171 (1998).
- 9) T. Okuhara, T. Nishimura, and M. Misono, *Chem. Lett.*, **1995**, 155.
- 10) T. Okuhara, T. Nishimura, and M. Misono, *Proc. 11th Intern. Congr. Catal.*, Budapest, 1996, eds. J. W. Hightower, W. N. Delgass, E. Iglesia and A. T. Bell (Elsevier, Amsterdam, 1996), p. 581.
- 11) Y. Yoshinaga, K. Seki, T. Nakato, and T. Okuhara, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2833 (1997).
- 12) T. Okuhara, T. Yamada, K. Seki, K. Johkan, and T. Nakato, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **21**, 637 (1998).
- 13) Y. Yoshinaga, and T. Okuhara, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 2235 (1998).
- 14) S. T. Gregg and M. M. Tayyab, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **74**, 348 (1978); S. J. Gregg, R. Stock, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1355 (1957).
- 15) J. Rouquerol, D. Aynir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger, *Pure & Appl. Chem.*, **66**, 1739 (1994).
- 16) M. Misono, K. Sakata, Y. Yoneda, K. W. Lee, *Proc. 7th Intern. Congr. Catal.*, p. 1047, Kodansha (Tokyo), Elsevier (Amsterdam), 1980.
- 17) N. Mizuno and M. Misono, *Chem. Lett.*, **1987**, 961.
- 18) 犬丸 啓、伊藤 雄、ゼオライト、**15**, 98 (1998).
- 19) J. L. Bonardet, K. Carr, J. Frassard, G. B. Mcgarvey, J. B. Mcmonagle, M. Seay, J. B. Moffat, "Advanced Catalysts and Nanostructured Materials," ed. W. R. Moser, Academic Press, 1996, p. 395.
- 20) K. Inumaru, H. Nakajima, T. Tto, M. Misono, *Chem. Lett.*, **1996**, 559.
- 21) T. Ito, I. K. Song, K. Inumaru, M. Misono, *Chem. Lett.*, **1997**, 727.
- 22) T. Ito, K. Inumaru, M. Misono, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9958 (1997).

- 23) J. B. Moffat, *J. Mol. Catal.*, **52**, 169 (1989).
- 24) H. Nishi, K. Nowinska, J. B. Moffat, *J. Catal.*, **116**, 480 (1989).
- 25) T. Okuhara, T. Nishimura, H. Watanabe, M. Misono, *Acid-Base Catalysis-II*, Konbansha, 1994, 419.
- 26) 吉永 裕介、渡邊 隆一、奥原 敏夫、触媒、**40**, 502 (1998).
- 27) A. Saito, H. C. Foley, *Microporous Mater.*, **3**, 531 (1995),
- 28) T. Yamada, K. Johkan, T. Okuhara, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **26**, 109 (1998).
- 29) T. Yamada, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2727 (1998).
- 30) T. Okuhara, R. Watanabe, Y. Yoshinaga, ACS, Symp. Ser., in press.
- 31) 中村隆一、藤本祐一、日比章善、モハメドナキシン、新山浩雄、第28回石油学会研究発表会、D43, 仙台、1988.

発表論文

- 1) T. Okuhara, T. Yamada, K. Seki, K. Johkan, and T. Nakato, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **21**, 637 (1998).
- 2) Y. Yoshinaga, and T. Okuhara, *J. Chem. Soc. Faraday, Trans.*, **94**, 2235 (1998).
- 3) T. Yamada, K. Johkan, T. Okuhara, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **26**, 109 (1998).
- 4) T. Yamada, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2727 (1998).

光非線形効果・球状微粒子の作製

Preparation of spherical particles for nonlinear optical effect.

96127

代表研究者 東京工業大学工学部 助教授 柴田 修一 Shuichi Shibata

Two sol-gel fabrication processes were investigated to make silica spheres containing Ag nanoparticles: (1) a modified Stöber method for silica spheres below $1\mu\text{m}$ size, and (2) a SiO_2 -film formation method on spheres of $3\sim 7\mu\text{m}$ size. The spheres were designed to incorporate silver nanoparticles of high $\chi^{(3)}$ in a spherical optical cavity structure for the resonance effect. For the incorporation, interaction between $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ion and Si-OH was important. In the Stöber method, the size of the silica spheres was determined by a charge balance of plus and minus ions on the silica surface. In the film formation method, the capture of Ag complex ion on the silica surface depended on whether the surface was covered with OH groups or not. After doping $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ into silica particles or SiO_2 films on the spheres, these ions were reduced by NaBH_4 to form silver nanoparticles. From plasma absorption at around 420nm wavelength and TEM photographs of nanometer-sized silver particles, their formation inside the spherical cavity structures was confirmed.

研究目的

本研究は、非線形光学効果を示す活性原子・分子を添加し、さらに精密に形状制御された球状微粒子の作製を目的とする。

マイクロメータサイズの微小球状光共振器に活性分子、原子を閉じ込め、入射したレーザー光と共振条件下で強く相互作用させることにより、新しい光機能性を発現させることができる。本研究は、無機材料を主原料としてゾルゲル法により作製したマイクロメータサイズの球状微粒子の中にさらに非線形効果を示す有機色素を含わせることにより、新しい原理による光スイッチ機能を付与しようとするものである。このことにより、非線形効果に基づく光学素子が有する共通の欠点、「非線形感受率の値が小さいため、動作には実用レベルを越えた光強度が必

要である点」を克服することができる。さらに、微小球の中における作用であることから、レスポンスタイムも従来以上に高速にすることが期待できる。

現在、非線形有機化合物や金属超微粒子・半導体超微粒子などを添加した光学材料の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ は $10^{-6}\sim 10^{-7}\text{esu}$ まで向上した値が報告されている。しかし、実用的レーザーの光強度を考慮するとさらに3~4桁高い値が望まれている。一方、球状微粒子への光閉じ込め効率(Quality factor: Q)は、レーザー発振の場合で $Q=10^3\sim 10^4$ の値が得られているため、この両者を融合した素子の出現が、当該分野での大きな進展を引き起こすものと考えられる。

微小光共振器の光閉じ込め効果は、微小球の径や真球度に影響されるため、精密に制御することが必要となり、またさらに閉じ込められる

非線形光学効果を示す有機色素も、非線形効果が大きくなるように最適な添加形態に制御することが求められる。如何にして球状微粒子の作製制御技術を確立するかが、本研究のキーポイント(問題点)となる。

概要

本研究は、高い非線形光学効果を示す銀超微粒子をさらに球状微粒子(光共振用微小球)に含有させる新しいタイプの光素子を作製するものである。銀超微粒子含有 SiO_2 微小球は以下の2種類のゾルゲル法で作製した。

- (1) 粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微小球をStöber法により作製する。
- (2) $3\sim 7\mu\text{m}$ の粒径の SiO_2 微小球(市販品)の表面に SiO_2 膜を作製する。

SiO_2 微小球はこれ自体、球状の光共振器としての働きを有するため、高い $Q^{(3)}$ を示す銀超微粒子を共振器内に閉じ込めた構造の光素子を提供することになる。

銀イオンおよび超微粒子の添加には、 SiO_2 微小球に存在する Si-OH 基と銀イオンから形成された銀のアンモニウム錯イオン $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ との相互作用が重要な因子となった。第1の方法(改良されたStöber法)では、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ のプラス荷電と、 Si-OH のマイナス荷電のバランスが、 SiO_2 微小球の粒径をも決めることが明らか

になった。また、球の上にさらに膜を形成する第2の方法では、球表面に Si-OH が存在するかどうかで、 SiO_2 膜中に銀イオンが添加できるかどうかが決まることが明らかになった。添加された銀の錯イオンは、水中で還元作用を示す NaBH_4 試薬により還元されて、ナノメートルサイズの銀微粒子となる。球状の光共振器内に銀超微粒子が形成されたことは、波長 420nm に現れる表面プラズモンの光吸収や、透過型の電子顕微鏡による観察から確認された。

今後の研究の見通し

本研究により、非線形光学効果の大きな金属超微粒子(銀超微粒子)を光共振器用シリカ微小球に含有させた「微小光学素子」を作成することが可能となった。今後は、光共振効果の確認を行うための光学系(レーザー、光学系、受光器)の組立・整備を行い、実際に、球状光共振器中で銀超微粒子が高速光スイッチとして有効に機能することの確認を行っていく予定である。

外部における研究状況は、現在のところ非線形光学効果の発現に大きな光強度のレーザー光が必要とされているため、発現に必要なパワーをどこまで減少させることができるかが今後の研究のキーポイントになる。

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 —ポリ塩化ビニルを対象とする場合—

Dehalogenation from Organic Compounds by Mechanochemical Method
—In the case of polyvinyl chloride—

97119

代表研究者 東北大学素材工学研究所 教授 齋 藤 文 良 Fumio Saito

A non-thermal process for dechlorinating polyvinyl chloride (PVC) has been developed in this work. This process is composed of two steps: The first step is to achieve dechlorinative reaction of PVC by its dry milling with CaO. The second step is to remove a formed chloride compound from the milled product by washing with water. In the present experiment using a planetary mill, 5 hours milling the mixture enables us to remove about 87% chlorine in PVC when CaO was mixed with PVC at equivalent molar ratio. Addition of excess CaO to PVC improves the yield of dechlorination. Accordingly, the molecular weight of the milled PVC tends to decrease from 55000 to 1500 within 5 hours.

研究目的

本研究では、有機化合物(ポリマー)から非加熱でハロゲンを離脱させる新しいメカノケミカル法を開発することを目指したが、特に、ポリ塩化ビニル(PVC)を対象とした場合について検討することとした。

ポリ塩化ビニル(以下、単にPVCと称する)は、耐食性、耐腐敗性に優れる工業用プラスチックの重要な素材である。PVCに可塑剤を添加することによって弾性、剛性、透明性、多色性、易加工性、耐熱性、化学的安定性等が様々な異なる170種類以上の特性を有するようになる。その上、軽量かつ製造コストが安価であることから、建設資材の他、工業用・農業用・医療器具等、多方面で活用されるようになっていく。我が国におけるPVCの生産高は、1997年度の実績で、約250万トン/年であり、全プラスチ

ックスの約17%に相当する。大量に生産されるPVC製品は、破損等の理由で廃棄されるが、リサイクル率は僅かに6%程度となっている。PVC廃棄物は、かつては簡易焼却処分された時代もあったが、現在では、ダイオキシン類発生が指摘されるに至り、適切な燃焼管理での燃焼法(高炉法、セメントキルン法、油化技術)や埋め立て処分に依存しているのが現状である。しかしながら、燃焼法では燃焼設備ならびに操業コストが高くなること、また、埋め立て処分法では用地確保にも限度があること等の理由で、それらに代わりうる将来のPVC処理・リサイクル技術の開発が急務となっている。

筆者らの研究グループでは、メカノケミカル(MC)法を利用し、種々の廃棄物処理法を提案してきた。MC法は、粉碎に伴い摩擦熱の発生はあるが、基本的には非加熱(少なくとも外部から積極的な加熱は行わない)操作であり、固体の結

合状態を切断してその構造を変化させて活性化し、異種物質との固相反応を促進させ、その後適切な方法で生成物を分離するものである。

本研究では、このMC法を利用してPVCから室温下で脱塩素がどの程度達成できるかを検討した。

概要

ポリ塩化ビニル(PVC)は、安価で化学的に極めて安定であること等から多くの製品あるいはその一部品として多用されている。しかしながら、それら製品はその耐用年数が過ぎ、あるいはそれが破損などしてやがては廃棄されるが、その場合の安易な処理が大きな社会問題を引き起こす結果となっており、適切な処理法が望まれる。現在、PVCの適切な処理法として、(1)高炉原料化法、(2)セメントキルン原燃料化法、(3)油化技術の3つが提案されている。これら処理法は、卓越した技術ではあるが、いずれも加熱法を基本としており、また、油化技術(新潟県に設置)は高圧下での処理であり、安全性が確認できない状況にあり、操業が停止している。いる。いずれの処理法においても処理コストが大(高炉法:1.5~3万円/ton、キルン法:約5万円/ton、油化技術:13~17万円/ton)であり、装置が大型・高価で操作性に難点がある。更に、装置設置場所へPVC廃棄物を運搬しなければならず、地域によっては高炉法は利用できないし、キルン法も場所が限定される。

そこで本研究では、主としてメカノケミカル法を利用して非加熱でPVCからの脱塩素処理を行う原理を探索することを目指した。

1. 試料および実験方法

実験に用いたPVCは、和光純薬(株)製の試薬特級(粒径=60~400 μ m(平均粒径=133 μ m、平均重合度1100、非結晶)である。また、粉碎時にPVCに添加する脱塩素材として、CaO粉末試薬、

(和光純薬(株)、粒径=9.7 μ m)を選んだ。PVCとCaOとの混合割合は、PVCの塩素量を基準にし、それと等モル反応するCa量を混合する場合(当モル混合)と、Ca量が2倍と4倍になる場合(CaO過剰混合)に設定した。

上記混合粉末試料のMC処理には、小型遊星ミル(Fritsch, Pulverizete-7)⁶⁻⁸と試作したTS(Tohoku University-Sumitomo Metal Industries Ltd.)式MC反応装置(公称処理量:10kg、(株)ニッシン製)を用いた。小型遊星ミルは、容量50mlのステンレス製ポット2個が水平に回転するデスク上に回転半径70mmで取り付けられており、このデスクの時計回り公転運動と、同一速度でポット自身も自転運動を行えるようになっている。これによってミル内に挿入した複数個のボール間あるいはボールとミル壁間に強力な圧縮とせん断が生じる。ポット・デスク回転速度は共に700rpmである。ポット内には直径15mmのステンレス製ボール7個を充填し、更に、混合粉体(PVCとCaO)3gを装填し、空气中でMC処理した。ミルの運転は、15分毎に停止し、30分間自然冷却してミル内温度の過剰な上昇を防止した。通算のMC処理時間は5時間までとした。一方、TS式MC反応装置は、横型で内外筒相互回転型であり、内筒と外筒の回転方向が逆向きになっている。外筒内張り基準の径は400mm、長さは600mmであり、また、内筒の軸基準外形は200mmとなっており、それぞれの表面にフィン状の突起が取り付けられている。装置内部には直径10mmのスチール製ボールを約172kg(充填率約50%)装填し、また、混合(PVC+CaO)試料1kgを投入し、内筒回転速度300rpm、外筒のそれを70rpmとしてMC処理を行った。

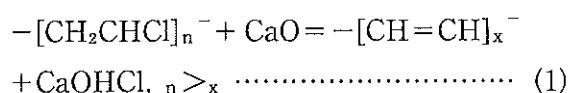
両装置におけるMC処理後、粉碎物0.5gを各処理時間後採取し、蒸留水25mlに懸濁してマグネチックスターラで30分間攪拌し、その後、ろ

過して固液を分離した。MC処理物については粒度分布 (Seishin、LMS-30) 測定、SEM (Hitachi S-430) による形状評価の他、粉末X線回折 (XRD) (Rigaku、RAD-B System) による組成・結晶状態、FT-IR (BIO-RAD、FTS-40A) による表面官能基の状態をそれぞれ評価した。また、水洗ろ過後の残さは、XRD、FT-IR により上記と同様の分析・評価を行うと共に、燃焼法による残留塩素量の分析を行った。一方、水洗後のろ液は、液体クロマトグラフィ (株) 島津製作所製) により溶存塩素を測定・評価した。

2. 結果および考察

2.1 処理物の反応性評価 (小型遊星ミルによる結果)

X線回折法によると、MC処理時間の増大と共にPVCとCaOとの固相反応が進行し、3.5時間処理あるいはそれ以上で、生成物中にCaOHClの存在が確認できる。これらの結果より、次の反応が進行したものと考えられる。



ここでn、xはそれぞれ出発PVC試料と処理後のPVCの平均重合度である。本実験の場合は、nは約10,000であるのに対して、8時間処理後のxは約800となり、MC処理によって重合度が低下した(平均分子量が小さくなった)ことを示唆する。

2.2 脱塩素率(小型遊星ミルとTS式MC反応装置による結果)

まず、小型遊星ミルによる当モル混合粉体についての結果から、脱塩素率はMC処理時間の増大とともに大となることがわかった。また、CaOを過剰に添加しMC処理した場合、CaO過剰添加が、最終的な脱塩素率の向上のみならず反応開始時間の短縮と反応速度の向上にも大きく寄与していることがわかった。

次に、TS式MC反応装置を用い、PVC中の塩素に対し4倍等量のCaOを添加してMC処理した場合の脱塩素率とMC処理時間との関係では、MC処理時間の増大と共に脱塩素率は直線的に増大し、処理時間約10時間で90%以上に達することが判明した。本実験条件下で、小型遊星ミルとTS式MC反応装置による90%脱塩素率達成までの(所用電力/試料重量)を計算すると、前者(電圧:200V、平均所用電流:17A、90%脱塩素率達成までのMC処理時間=10時間/kg)では、約34kWh/kgとなる。これに対して、小型遊星ミルの場合(電圧:100V、平均所用電流:10A、90%脱塩素率達成までのMC処理時間=1.5時間/3g)は、約500kWh/kgとなる。これより、単位重量当たりの所用電力で両装置の能力を比較すると、TS式MC反応装置の方が小型遊星ミルより約15倍良いといえる。但し、効率計算においては、それぞれの装置における効果的処理量、最適運転条件等を見極める必要があり、この点は今後の課題としたい。

3. むすび

PVC廃棄物の安全で経済的かつ効果的な処理・リサイクル技術の開発を目指して、遊星ミルならびに試作したTS式MC反応装置による非加熱脱塩素法について検討し、以下の結果を得た。

- (1) PVCはCaOとMC反応し、ポリエチレンとCaOHClが生成する。但し、完全には両物質は反応せず、未反応物が残る。この反応過程での粉体の粒径はMC処理時間と共に暫時低下する。
- (2) MC反応物を水洗ろ過すると、ポリエチレンと塩化物とに別れ、基本的には前者は固体残さ、後者はろ液となる。ただし、残さには未反応物あるいはCa(OH)₂が混入し、後者にも可溶化したCa(OH)₂が混入する。いずれにしても本法を用いてPVCからあ

る程度脱塩素することができる。

- (3) PVCに対してCaO過剰混合するほど脱塩素率が向上し、また、脱塩素速度が速くなり、反応開始時間も短縮される。
- (4) TS式MC反応装置においても小型遊星ミルと同様PVCからの脱塩素が達成でき、gオーダーからkgオーダーへのスケールアップ(大量処理)への可能性が示唆された。

今後の研究の見通し

本研究により、メカノケミカル法を利用してPVCからの非加熱脱塩素が原理的に達成できることがわかった。今後は、軟質PVCを中心して最適粉体粒子径、操作条件の最適値の設定を行う一方で、反応率のin site計測法、洗浄ろ過液の処理、PVCに含有する可塑剤の反応に及ぼす影響、反応促進剤の模索などを行う必要がある。その上で、本法の実用化を強力に進めたいと考えている。

謝辞：本実験は、財団法人ホソカワミクロン粉体工学振興財団からの援助により実施した。また、実験は米国民、青柳岳史両君の援助により行われた。また、TS式MC反応装置は住友金属工業(株)の援助により(株)ニッシンで製作された。ここに記して謝意を表する。

発表論文

- 1. 齋藤文良：都市資源からの有価物分離・回収法へのメカノケミストリーの応用、粉体と工業、Vol.30 (No.3), p.47-53 (1998)
- 2. 青柳岳志、米国民、加納純也、齋藤文良：PVCからのメカノケミカル脱塩素処理法、粉体工学会秋期研究発表会講演論文集、東京、p.152-154 (1998)
- 3. G. Mi, T. Takanohashi and F. Saito : Non-thermal Process for Dechlorination from PVC by Means of its Dry Mechanochemical Treatment with an Inorganic Compound, Proc. the 3rd International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR '98), Akita, Poster Sessions, p.25-26 (1998)
- 4. 張其武、齋藤文良、眞目薫、増田誠一：メカノケミカル処理を利用したPVCからの脱塩素、1999年度技術討論会にて講演予定(粉体工学会誌6月号(技術討論会特集号) 掲載予定)

4-2 海外渡航者援助成果報告



種々の有機溶媒に分散可能な酸化チタン超微粒子の 調製とその光触媒への応用

Preparation of Extremely Fine TiO_2 Particles Dispersible in Organic Solvents and Their Application to Photocatalyst

95403

発表学会名 70th Colloid and Surface Science Symposium
開催場所 アメリカ合衆国、Clarkson University、ニューヨーク州 ポツダム
発表年月日 1996年6月19日（学会期間 1996年6月16～19日）
発表者 山形大学工学部 物質工学科 會 田 忠 弘

発表の概要

金属アルコキシドの加水分解による超微粒子の生成と得られた超微粒子の疎水性カップリング剤による修飾により種々の有機溶媒に均一透明に分散する TiO_2 超微粒子及びTi-Fe複合酸化物超微粒子の調製を行った。得られた微粒子の各種溶媒への分散性は核となる TiO_2 あるいはTi-Fe複合酸化物と修飾剤である疎水性カップリング剤の比に大きく依存した。調製した TiO_2 超微粒子を用いて有機溶媒中で光触媒反応を行ったところ、酸化反応、還元反応双方について市販 TiO_2 粉末と比較して非常に高い触媒活性を示し、特に還元活性は媒体として用いた有機溶媒の種類にも依存した。また、還元活性についてさらに詳しく検討する目的で、光照射下でESR測定を行った。さらに、Ti-Fe複合酸化物超微粒子については、その溶液が光照射により可逆的な色の変化を示したが、これを粒子内及び粒子間での Ti^{3+} から Fe^{2+} への電子移動過程に基づき考察した。

その他訪問先での研究に関する情報

70th Colloid and Surface Science Symposiumはアメリカ化学会のColloid and Surface Chemistry Divisionのシンポジウムで4日間の期間中にポスター発表も含めて372件の発表があった。発表の各セクションについては日本化学会のコロイド及び界面化学討論会と同じようなものであるが、アメリカにおけるこの分野の専門家が集まり、また海外からの参加者も多く内容的には豊富であった。

発表については、超微粒子関係の発表が多く、講演会も半導体超微粒子の光物性の話であった。この分野が最近特に注目されていることがわかる。

クロモグリク酸ナトリウムの固体物性評価

Characterization of the Solid-State Properties of Cromolyn Sodium

96401

発表学会名	aaps (American Association of Pharmaceutical Scientists) Annual Meeting & Exposition
開催場所	Hynes Convention Center, Boston, United State
発表年月日	平成9年11月3日・4日 (学会開催期間 平成9年11月2～6日)
発表者	千葉大学薬学部助教授 小 口 敏 夫

発表の概要

クロモグリク酸ナトリウムは日本薬局方、米
国薬局方、英国薬局方などに収載されている抗
アレルギー薬・抗喘息薬であり、喘息治療に適
用する際には吸入剤として投与される。吸入剤
には、ネブライザー、MDI (metered dose in-
halation)、DPI (dry powder inhalation) の3
つのタイプがあるが、使用性や治療効果の点か
ら、近年では薬物粉体を吸入するDPIが主流と
なりつつある。DPIにより薬物を肺の深部まで
到達させるには、粉末処方設計は極めて重要
な意味をもっており、粒子径が小さくかつ付着
性の小さな粒子の調製が要求される。本研究は、
DPIに用いるクロモグリク酸ナトリウム粉末の
最適化検討を目的としている。また、クロモグリ
ク酸ナトリウムは吸湿性が高いために付着凝集
性が大きく、DPI用粉末処方検討のモデル薬物
としても有用と考えられる。今回は、各種の手
法によりクロモグリク酸ナトリウムの粉末を調
製していた際に異なる結晶形の試料が得られた
ので、そのキャラクタリゼーション、特に吸湿
特性との関係についての研究成果について発表
を行った。

クロモグリク酸ナトリウムをイソプロパノール
水混液より析出させたとき、原末(A形)と
は異なる粉末X線回折パターンを示す試料が得

られた。この試料について、赤外吸収スペクト
ル、ラマンスペクトル、固体NMRスペクトル
等の測定および熱分析を行ったところ、A形と
は異なる結果が得られたことから、得られた試
料は原末とは異なる結晶構造をとっている(B形)
ものと考えられた。A形・B形について水蒸気
吸着測定を行ったところ、それぞれの吸着等温
線は緩やかな曲線状(A形)および階段状(B形)
を示し、両者の水分吸着挙動が著しく異なっ
ていることが明らかとなった。調湿チャンバーを
装着した粉末X線回折装置を用いてそれぞれの
結晶形の変化を検討したところ、水分吸着量に
応じてA形では3つ、B形では少なくとも4つ
の水和状態が存在することが確認された。また、
A・B結晶両者を粉砕すると非晶質となり、そ
の試料を高湿度で保存することによってもB形
が得られることが認められている。しかし、加
熱や調湿によるA形・B形間の転移については
今のところ認められていない。

また、“Crystallization of Ground and
Quenched Ursodeoxycholic Acid (粉砕または
溶融急冷ウルソデオキシコール酸の結晶化)”と
いう題目の研究発表も合わせて行った(11月4日)。
医薬品の溶解性向上に関連して、非晶質状態は
製剤学において重要な意味をもつ。粉砕あるい
は溶融急冷によって得られたウルソデオキシコ
ール酸の非晶質試料は、粉末X線回折ではとも

にハローパターンを示し区別ができないが、結晶化挙動が大きく異なっていた。表面エネルギーや近赤外吸収スペクトルでは両者に明らかな違いが認められ、非晶質状態にもいくつかの異なる状態が存在するという興味を得られた。

発表学会の概要

aapsはアメリカの薬学領域の中核に位置しており、全世界から第一線の研究者が集まる大規模で活気に満ちた学会である。研究領域も多岐にわたっており、幅広い情報を得ることができ

た。また、各部会で企画されるシンポジウムも充実しており、世界のビッグネームが質疑応答を交わすといった状況もしばしば見受けられる。肺や鼻への投与製剤に関する研究について日本の薬学会ではほんのわずかししか見かけないが、本学会では大きなシェアをもっており、多くの研究者と意見の交換をすることができ、とても有意義であった。

学会終了後は英国ロンドン大学薬学部を訪問した。Newton教授にお会いすることができ、研究室を見学させていただいた。

シリカの付着力に及ぼす物理吸着水の効果

Effects of Physisorbed Water on the Adhisional Force of Silicas.

97401

発表学会名	第3回粉体工学世界会議
開催場所	イギリス・ブライトンセンター
発表年月日	1998年7月8日(開催期間 1998年7月6~9日)
発表者	東京都立大学大学院工学研究科 助手 藤 正 智

発表の概要

AFMをもちいて、シリカ2粒子間に働く付着力をコントロールされた湿度下で測定した成果を発表した。

発表学会の概要

学会は本会に先立ち6日に Stakis Bedford

Hotelにて「Particle Technology Forumが行なわれた。8名のスピーカーにより今後の粉体工学について述べられた。7日~9日の本会では、延べ386件の発表が行なわれた。また、多くの企業の展示ブースも設置されていた。

各セッションに参加したり、企業の展示を積極的に見てまわったが、日本の粉体工学のレベルの高さを実感した。

鉛直プラグ流の離散粒子シミュレーション

Discrete Particle Simulation of Vertical Plug Flows

97403

発表学会名 第3回 粉体工学世界会議
開催場所 イギリス・ブライトン
発表年月日 1998年7月9日(開催期間 1998年7月6日～9日)
発表者 大阪大学工学研究科 助手 川口 寿 裕

発表の概要

個々の固体粒子の運動を離散的に追跡する手法により、鉛直管内の固気二相流の数値シミュレーションを行った。下部から吹き込む空気の流れ(鉛直プラグ流)と下方に落下する流れ(スタンドパイプ流れ)が現れた。いずれの流れにおいても粒子群はかなり明確な濃度むらを形成しながら運動する。

スタンドパイプ流れは粉体物理学者の興味を引いている流れで、濃度むらの時間変動をスペクトル解析すると、その分布がべき乗則分布となることが知られている。またその指数の値は実験、計算の両手法により $-1.3 \sim -1.5$ の値を取ることが確認されている。本計算においてもスタンドパイプ流れにおける濃度むらの時間変動のスペクトルがべき乗則分布にしたがい、その指数の値もこれまでに得られた値と一致することを示した。

鉛直プラグ流は粉粒体の空気輸送パイプラインの中でしばしば観察される流れである。輸送される粒子が大きく、付着力が無視できる場合には、プラグの底部から粒子が落下していき、プラグ上部から粒子が供給され、ほぼ一定の長さを保ちながら上昇することが観察されるが、本計算においてもその典型的な鉛直プラグの挙動が再現されることを示した。また、鉛直プラ

グ流に対してもスタンドパイプ流れと同じように濃度むらの時間変動のスペクトル解析を行ったところ、やはりその分布はべき乗則分布にしたがった。しかしその指数は約 -2.0 と、スタンドパイプ流れとは明らかに異なる分布となっていることを示した。

発表学会の概要

本会議は1998年7月6日から9日までの4日にわたって、イギリスのブライトンで開催された。ブライトンはロンドンから南へ電車で1時間ほどの場所にある海沿いのリゾート地で、別荘とホテルが立ち並ぶ街である。初日(6日)はStakis Bedford Hotelにおいて、粉体工学の分野の著名な先生方によるレクチャーが行われた。7日から9日が一般の研究発表であった。発表は全部で400件弱であり、5つの部屋で並行して行われた。日本からの発表も50件を超えていた。全ての発表者は5分間の口頭発表とポスタープレゼンテーションを割り当てられていた。

まず5分間の口頭発表であるが、この短い時間で自分の研究の内容を紹介するのはかなり大変であるが、その分、皆さんしっかり練習をされているのか、時間をオーバーする人もほとんどなく、順調に進んでいた。1つのセッションに最大で9つの発表があり、その後で座長が少しコメントし、まとめてディスカッションが行われた。

ポスターの方は、会議の期間中、400弱の全てのものが貼りっぱなしで、自分のポスターの前にいつ待機しておけばいいのか判断が難しかった。逆に興味のあるポスターがあってもなかなかその作者がつかまらない、ということもあった。

全体的な発表内容としては、やはり数値シミュレーションによる研究がかなり多くなってきている反面、地道な実験的研究もまだまだ多くなされていた。また、女性の研究者の出席が非常に多かったように感じた。

加工熱処理したクロム-ニッケル 焼結体の力学的性質

Mechanical Properties of Chromium-Nickel Sintered Powders
Produced by Means of A Thermo-Mechanical Treatment

97404

発表学会名 The Third Pacific Rim International Conference on Advanced
Materials and Processing
開催場所 米国・ハワイ州ホノルル市
発表年月日 1998年7月16日（開催期間 1998年7月12日～16日）
発表者 豊橋技術科学大学生産システム工学系 助手 原 田 泰 典

発表の概要

本研究は加工熱処理したクロム-ニッケル焼結体の力学的性質について調査した。焼結体は高純度のクロム粉とニッケル粉を所定の成分比率に混合したのち、CIPとHIPによって作製した。作製した焼結体およびそれを圧延と焼鈍をくり返すという一種の加工熱処理をほどこした加工材の変形能をそれぞれ真空中引張り試験によって調査を行った。その結果、焼結体自体の変形能はある温度で極大値をとるような変化を示した。このような特徴的な温度依存性を示す理由は、試料の組織がクロムとニッケルからなる2相混合組織であり、その相界面での相互拡散が極めて不十分であるためにクロムとニッケルのそれぞれの固有の性質が現れるためである。つぎに、900℃で加工熱処理した試料の変形能の温度依存性は処理前の焼結体の場合と基本的に同じであったが、焼結体試料に比べて延性の増加がかなり見られた。ところが、1300℃で加工熱処理した試料の場合、変形能は焼結体試料とは異なり、圧延した溶製材試料に似た性質を示した。すなわち、変形能は低温と高温で大きく、中間温度域で極小を示した。また、試料強度は極めて大きく、室温延性の向上が見られた。

以上の結果から、最適な加工熱処理条件を見つけることで、均一で微細な組織をもち、良好な加工性をもつ合金作製が可能であることがわかった。

発表学会の概要

本会議の名称は、環太平洋先端材料とプロセッシング国際会議(PRICM: Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing)である。本会議は金属材料に関する理論ならびに工業技術の進歩発達をはかるために開催されている。近年の材料の多様化にともない金属のみならず、超電導材料、電子材料、磁気材料、セラミックス等のいわゆる先端材料を含めた幅広い領域の研究成果が報告されている。基礎研究および応用研究の開発や進展を目標として、大学をはじめ各種研究機関ならびに企業の研究者が行ってきた最先端の研究成果が報告されており、最新情報の場として活動している。会議は3年に一度開催されており、今回は第3回である。日本金属学会 JIM (The Japan Institute of Metals)、大韓金属学会 KIM (Korean Institute of Metals and Materials)、中国 CSM (Chinese Society for Metals) および米国 TMS (The Minerals, Metals and Ma-

terials Society)の4ヶ国の共同提唱のもと、
1992年6月には中国杭州で、1995年6月には韓
国慶州で開催されている。今回は米国 TMS の

担当のもとに1998年7月12日から16日の間、ハ
ワイ州ホノルル市で開催された。多くの研究者
が参加し、常に活発な発表と討論が行われた。

ホットプレス法、sps法、常圧焼結法によって 作製されたFeSi₂熱電材料の性能比較

Comparison of Properties of Iron-Disilicate Thermoelectric Materials Produced
by Hot-Pressing, Spark-Plasma Sintering and Pressureless Sintering

97405

発表学会名 4th European Workshop on Thermoelectrics
開催場所 Spain, Madrid
発表年月日 9月18日(17~18日)
発表者 大阪大学大学院工学研究科 助教授 眞島 一彦

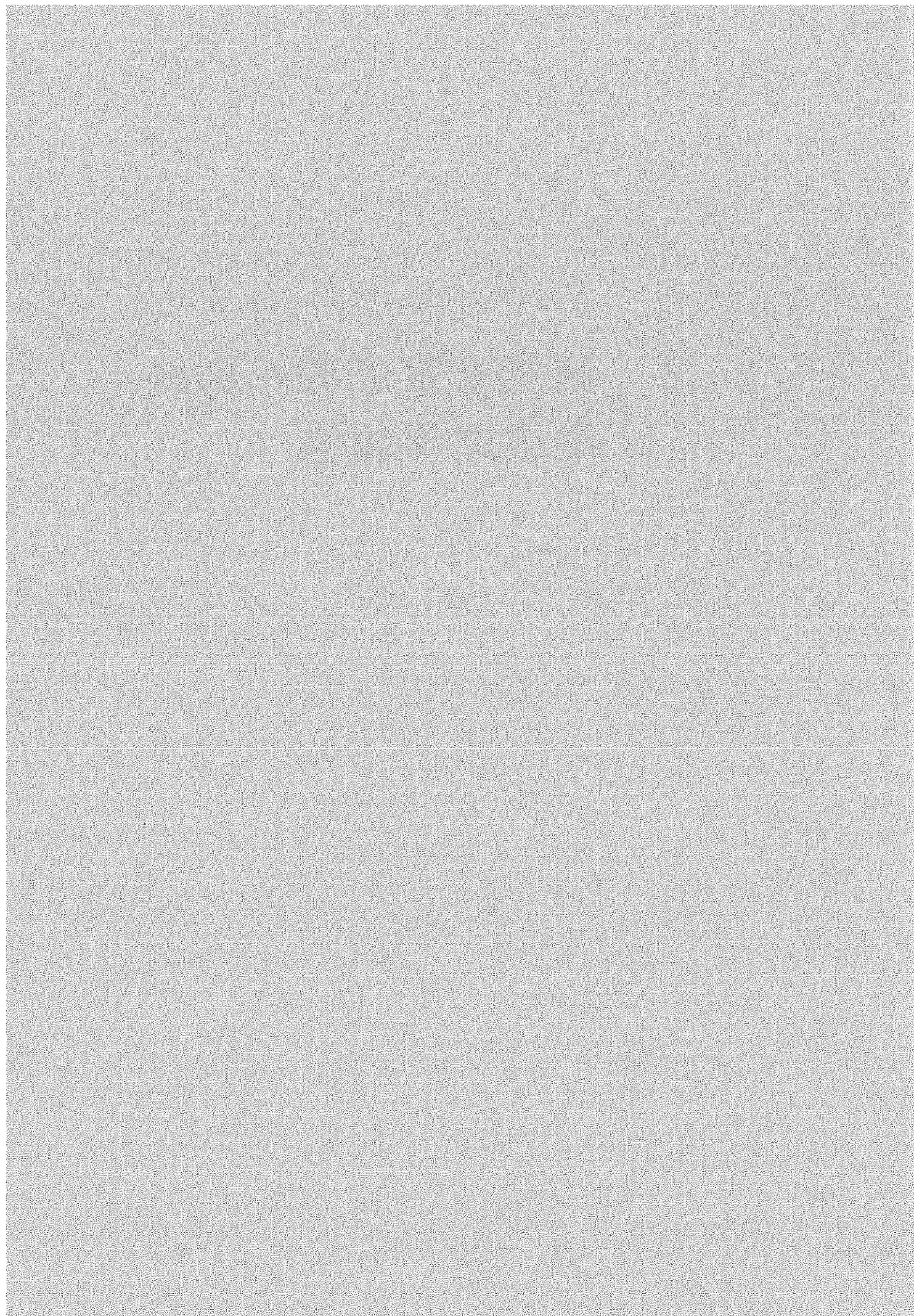
発表の概要

FeSi₂系熱電材料を3つの焼結法により作製し、量産化にふさわしい焼結法を検討した。

発表学会の概要

全て熱電材料に関する発表であり、発電素子としての扱いよりも冷却素子としての扱いの方が多かった。これは冷却素子の方が実用化が進んでおり、企業との提携も多いという理由からだけでなく、欧州の政官関係者に熱電材料についての認知が不十分で公的資金援助がほとんどなされていないことも大きな理由であろう。

4-3 研究者育成のための 助成成果報告



付着性粉体の流動層における凝集体形成

96502

申請者 岩 楯 由 貴
東京農工大学大学院工学研究科
研究の直接の指導者 堀 尾 正 靱 教授

研究成果の概要

もともと粉体には、表面間のファンデアワールス力や静電気力、液架橋・固体架橋力などの付着性相互作用力があるが、粒子径が小さくなるにつれ、これら付着力は粒子にはたらく重力に比して大きくなり、粉体の付着性は顕著になる。流動化は、粒子の重力を流体抗力で打ち消し、粉体層を流体状にするものであり、各種流動層プロセスとして、石油精製や石油化学から廃棄物焼却まで、広く応用されている。しかし、ポリオレフィンの気相重合や石炭や廃棄物のガス化・燃焼プロセスのように粒子が付着性を持つ場合には、粒子の凝集や流動化停止がおり、重大なリスクの原因になっている。流動層造粒プロセスで積極的に利用されている凝集現象は、流動層コーティングにおいては、避けなければならない。このように、粒子付着性に関わる現象は重要であり、凝集流動化機構の解明が必要である。また、凝集流動化状態における凝集体の大きさの推定を行うことができれば、その理論的、実用的価値は大きい。それにも関わらず、これまで付着性粉体の流動化についての体系的な解明はなされてこなかった。

凝集流動化機構の解明のためには、層内で粒子にはたらく重力、ガスおよび粒子両相における流体力学的な力および付着力のバランスを考えた定式化を行う必要がある。とくに、流動層内での粒子間相互作用（粒子の衝突力、粒子間付着・反撥力）、粉体の表面状態の影響について、具体的な解明が必要である。

そこで本論文では、付着性の中でもファンデアワールス力と液架橋力に着目し、これらの付着性を持つ粒子の凝集流動化機構を解明することを目的とした。そのためには、①まず、付着性をもたない粒子の流動層内で粒子間に働く力（粒子圧力）を流体力学的な解析によって求めること、②吸着物質の影響を強く受ける粒体の表面状態の変化が付着性粉体の流動化挙動に与える影響を調べること、③①の流体・粉体層力学的粒子圧力・層膨張力と表面力的な付着性粒子間相互作用力とのバランスとして凝集体の形成のマクロな定式化を試みること、④さらに、これらをミクロな離散粒子シミュレーションによって確認することが必要であると考え、それぞれについて研究を行い、以下のような知見を得た。第1章「序論」では、付着性粒子の流動化に関するこれまでの研究を概観し、凝集流動化挙動の特徴とこれまでに提案されてきている凝集体形成のモデルについて述べた。以上に基づき、本研究の目的を定義し、構成について述べた。

第2章「気泡流動層内を上昇する単一気泡まわりの粒子圧力分布」では、流動層内粒子が流体から受ける力を求めることを目的とした。まず、Davidson の気泡モデルに対応する粒子圧力を理論的に導き、単一気泡周りの粒子圧力分布を求めた。気泡の上にある粉体層では、層膨張が起こっており、一方、気泡の下の方では粒子同士の圧密が起こっていること、また、粒子圧力は気泡の大きさに比例し、層上部に行くほど気泡径が大きくなるため、粒子圧力・層膨張力も大きくなるこ

とを明らかにした。また、粒子の衝突による力のみを検出するダイアフラム型のプローブを作成し、粒子圧力を実測して理論の妥当性を確認した。

第3章「表面処理微粒子の凝集流動化特性と造粒特性」では、Nishii et al. (1992) が開発した圧力スイング造粒における粉体付着性と造粒物性の関係を検討することを目的とした。試料として表面に吸脱着処理を行った TiO_2 微粉体を用い、流動化特性試験、および圧力スイング造粒を行い、得られた凝集体／造粒物の性質を調べた。粉体表面に水酸基やアルノ基が多く存在する場合、付着力が増加し、難流動性となり、大きな凝集体や造粒物が得られた。一方、表面吸着物を除去したり、アルコール吸着した場合には、付着力が減少し、スムーズな流動化となり、凝集体や造粒物も小さくなった。これらのことから、粉体の表面吸着処理は付着力を変化させるため、流動化状態が変化し、形成される凝集体や造粒物の大きさも変化することが確認された。

第4章「グループC粉体の気泡流動層内で形成される凝集体径の推算」では、層内で形成される凝集体径を推算するモデルの構築を目的とした。「層内で粒子がうける流体力学的力と付着力のつりあいが、形成される凝集体の大きさを決める因子である」と仮定してモデルを展開し、モデルの妥当性を既往の文献値および実験値を用いて検討した。第2章の結果に基づき、層内で凝集体が受ける最大の層膨張力と凝集体間付着力のバランスが、形成される凝集体の大きさを決定すると考えた。本モデルによる推算値を文献値や実験値と比較したところ、良好な一致を示し、モデルの妥当性を確認できた。

第5章「流動層ガス化炉内の灰粒子の凝集流動化」では、石炭ガス化炉内での凝集流動化および流動化停止について、高温場では、粒子表面が部分溶融して液架橋を形成すると仮定し、第4章と同様の方法で凝集体径を推算するモデルを構築することを目的にした。まず、石と藤岡 (1988) が提出した常圧石炭ガス化炉の流動化停止実験データに基づき、層膨張力と液架橋力のつりあいから層内温度の関数として1粒子あたりの液架橋数を求めた。そして、灰の軟化温度がわかっているならば、流動化停止条件が予測可能であることを明らかにした。次に、石炭ガス化炉内粒子を NaCl コートしたシリカサンドで模擬して流動化停止実験を行い、NaCl 添加量が多いほど、低い温度で流動化停止が起こること、シリカサンド間で NaCl が溶融して液架橋を形成して凝集が起こることが明らかになった。さらに、先のモデルを用いて推算した流動化停止時の凝集体径は、実測とほぼ一致し、流動化停止現象は層膨張力と液架橋力とのつりあいのモデルで説明できることが確認された。

第6章「離散粒子法による凝集流動化挙動のシミュレーション」では、粒子間付着力としてファンデアワールス力を導入した離散要素型シミュレーションを行うことを目的とした。ファンデアワールス力をもつ粒子の流動化のシミュレーションでは、Hamaker 定数とバネ定数が大きく影響することを明らかにした。

第7章「結論」では、本研究で得られた成果を要約し、その意義について述べるとともに、今後の研究について展望を述べた。

研究業績

関連論文の印刷公表の方法および時期

- (1) M. Horio, Y. Iwadata and T. Sugaya, "Particle Normal Stress Distribution Around a Rising Bubble in a Fluidized Bed," *Powder Technology*, 96 (1998) 148-157 (関連第2章)

(2) 岩橋由貴、神谷秀博、堀尾正靱、“表面処理粉体の圧力スイング造粒物の評価,” 粉体工学会誌、33 (1996) 722-727 (関連第3章)

(3) Y. Iwadate and M. Horio, “Prediction of Agglomerate Sizes in Fluidized Beds of Group C Powders,” *Powder Technology*, 100 (1998) 223-236 (関連第4章)

(4) Y. Iwadate, K. Nemoto, H. Kamiya and M. Horio, “Analytical, Numerical and Experimental Investigation into Ash Agglomeration in Fluidized Bed Gasifiers,” under preparation (関連第5章)

関連国際会議 (査読あり)

(1) Y. Iwadate, Y. Ohwada, K. Nishi, H. Kamiya and M. Horio, “Fluidization Characteristics of Fine Powders Treated with Different Adsorbate Species,” *Advances in Multiphase Flow 1995*, eds. A. Serizawa, T. Fukano and J. Bataille, Elsevier Science, pp. 689-700 (1995) (関連第3章) 発表者: 岩橋

(2) Y. Iwadate and M. Horio, “Agglomerating Fluidization of Wet Powders and Group C Powders – A Numerical Analysis,” *Fluidization IX*, eds. L.S. Fan and T. Knowlton, Engineering Foundation, pp. 293-300 (1998) (関連第6章) 発表者: 岩橋

関連国際会議 (査読なし)

(1) M. Norio and Y. Iwadate, “The Prediction of Sizes of Agglomerates Formed in Fluidized Beds,” *Proc. of the 5th World Congress of Chemical Engineering, 2nd Intl. Particle Technology Forum*, vol. V. 571, July 14-18, San Diego, CA (1996) (関連第4章) 発表者: 岩橋

(2) Y. Iwadate, K. Nemoto, H. Kamiya and M. Horio, “Analytical, Numerical and Experimental Investigation into Ash Agglomeration in Fluidized Bed Gasifiers,” *Intl. Conf. on Ash Behavior Control 98*, March 18-19, Yokohama (1998) (関連第5章) 発表者: 岩橋

(3) M. Horio, Y. Iwadate, T. Mikami and H. Kamiya, “Fluidization of Sticky Powders,” *China-Japan Symposium on Fluidization CJF-6*, Beijing, P. R. China (1997.10) (関連第2章、第5章) 発表者: 堀尾教授

(4) Horio, M., Y. Iwadate and T. Mikami, “Agglomerating Fluidization and Granular Dynamics,” *KICChE Meeting 97*, Korea (関連第2章、第5章) 発表者: 堀尾教授

関連国内発表

(1) M. Horio, Y. Iwadate, Y. Ohwada and N. Kamiya, “Fluidization Characteristics of Cohesive Fine Powders,” *Prep. of Fluidized Bed Processing for Functional Powder Materials*, 1994, pp. 55-61 (1994) (関連第3章) 発表者: 岩橋

(2) 岩橋由貴、大和田有希、神谷秀博、堀尾正靱、“付着性微粉体の凝集流動化,” 化学工学会第60年会 研究発表講演要旨集、E212 (1995) (関連第3章) 発表者: 岩橋

(3) 岩橋由貴、神谷秀博、堀尾正靱、“表面処理粉体の圧力スイング造粒物の評価,” 第33回粉体に関する討論会講演要旨集、pp. 224-227 (1995) (関連第3章) 発表者: 岩橋

(4) Y. Iwadate, T. Sugaya, H. Kamiya and M. Horio, “On the Mechanism of Limiting Agglomerate Size in Fluidized Beds,” *Proc. of the 1st SCEJ Symp. on Fluidization*, pp. 130-137, Tokyo (1995) (関連第2章) 発表者: 岩橋

(5) Y. Iwadate and M. Horio, “The Prediction of Sizes of Agglomerates Formed in Fluidized Bed Gasifiers,” *Proc. of the 2nd SCEJ Symp. on Fluidization*, pp. 358-365, Tokyo (1996) (関連第5章) 発表者: 岩橋

(6) 堀尾正靱、岩橋由貴、三上敬史、“付着性粉体シミュレーションと石炭プロセス開発,” 日本学術振興会 石炭利用技術第148委員会 第60回研究会資料、pp. 1-8 (1997) (関連第2章、第5章) 発表者: 堀尾教授

(7) 菅谷智樹、岩橋由貴、堀尾正靱、“流動層内気泡周りの粒子圧力の理論的解析と測定,” 化学工学会第62年会 研究発表講演要旨集、E201 (1997) (関連第2章) 発表者: 菅谷

(8) 岩橋由貴、堀尾正靱、“液架橋機構に基づく流動層内凝集体の径の推算,” 化学工学会第62年会 研究発表講演要旨集、E202 (1997) (関連第5章) 発表者: 岩橋

(9) Y. Iwadate, and M. Horio, “Effect of Cohesion Force on the Behavior of Agglomerating Fluidization,” *Proc. of the 3rd SCEJ Symp. on Fluidization*, pp. 323-328, Nagoya (1997) (関連第6章) 発表者: 岩橋

(10) K. Nemoto, Y. Iwadate and M. Horio, “Agglomerate Formation and De-fluidization Behavior in a High-Temperature Fluidized Bed,” *Proc. of the 3rd SCEJ Symp. on Fluidization*, pp. 316-322, Nagoya (1997) (関連第5章) 発表者: 岩橋

(11) Y. Iwadate, H. Kamiya and M. Horio, “Prediction of Agglomerate Size in Bubbling Fluidized Beds of Group C Powders,” *4th SCEJ Symp. on Fluidization*, Sapporo (Dec. 2-3, 1998) (関連第4章) 発表者: 岩橋

Y_{1-x}R_xBa₂Cu₃O_y 超電導酸化物の合成およびレオロジー的研究

96503

申請者 稲垣 雅彦
名古屋工業大学大学院
研究の直接の指導者 鈴木 傑 教授

研究成果の概要

酸化物超伝導体 YBa₂Cu₃O_y の Y を希土類元素で置換した RBa₂Cu₃O_y (R=希土類元素) は一部の希土類元素を除いて～90Kの超伝導臨界温度を有する。この化合物は77Kにおいてもピン止め力が維持され、比較的高い磁場中でも高い臨界電流密度が得られることから、液体窒素温度で使用される超伝導材料として有望視されている。この化合物の酸素量は熱処理等のプロセスに依存して変化し、超伝導の性質に大きく影響を与える。この酸素の不定比性は結晶中の酸素原子の拡散に起因し、さらに酸素の拡散は結晶中の酸素原子(酸素欠陥)の動的挙動(緩和)と深く関係している。現在は試料の酸素量のコントロールを行うための熱処理条件等の決定が経験的に行われているが、今後、大型のバルク材やデバイス等の超伝導材料として実用化がなされる過程において、酸素の動的挙動を考慮した材料設計並びにプロセス設計が必要になると考えられる。しかし、YBa₂Cu₃O_y の酸素の動的挙動に関する研究は比較的少なく、YBa₂Cu₃O_y 以外の RBa₂Cu₃O_y およびそれらが固溶した化合物における酸素の動的挙動に関する研究はほとんどなされていない。

本研究では Y_{1-x}P_xBa₂O_y の内部摩擦の測定と評価により、結晶中の酸素原子の緩和挙動を解析し、希土類元素の置換や固溶が酸素緩和に与える影響を明らかにすることを目的とする。また、短時間の熱処理による超伝導化合物の合成をめざして、水溶性キレート錯体を用いた Y_{1-x}La_xBa₂Cu₃O_y 酸化物超伝導体粉末の合成について研究した。

YBa₂Cu₃O_y の Y を希土類元素で置換した RBa₂Cu₃O_y の場合、置換する希土類元素のイオン半径の増加に伴い結晶中の酸素のサイト間のポッピングに必要な緩和時間が短くなる傾向を示すが、ポッピングに必要な活性化エンタルピーはほとんど影響を受けないことが明らかにされた。また、YBa₂Cu₃O_y に Nd を固溶した Y_{1-x}Nd_xBa₂Cu₃O_y の場合は Nd の固溶量の増加に伴い緩和時間が短くなる傾向が観測された。Y_{1-x}Nd_xBa₂Cu₃O_y の格子定数は Nd の固溶量の増加により単調に増加したことから、緩和時間の変化量は固溶量の増加により連続的になることが予測されたが、実際には Nd の固溶量が 0.4～0.6 の間で著しく変化した。このことは酸素のポッピングが結晶中の微視的な構造に影響されることを示唆している。

水溶性キレート錯体を用いた Y_{1-x}La_xBa₂Cu₃O_y 粉末において、より安定で均一なアモルファス状態の前駆体ゲルを得るために、金属イオンと安定なキレート錯体を形成し、かつアモルファスなゲルが得られるキレート剤と金属イオンの組み合わせを選ぶことを提案した。Y_{1-x}La_xBa₂Cu₃O_y の合成における金属キレート剤の組み合わせとして Y-EDTA、La-IDA、Ba-IDA、Cu-EDTA が最適であることが分かった。また、前駆体の熱分解と 123 相の生成に対して詳細な調査を行った結果、前駆体の分解反応は (i) 393～493K で酢酸アンモニウムの分解、Cu-EDTA 錯体の分解と金属銅の生成、(ii) 613～663K でキレート錯体のカルボキシル基の分解、(iii) 693～753K で有機物の燃

焼と BaCO_3 および Y_2O_3 、 CuO 等の生成、(iv) 1073 K 付近で固相反応による 123 相の生成、の順に起こることが示された。

微粉体の沈着・再飛散同時現象に関する研究

96504

申請者 インドラ アディウィジャヤ
 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻
 研究の直接の指導者 増 田 弘 昭 教授

研究成果の概要

一般に、付着性の強い微粉体をエアロゾル流として取り扱うと、機器や流路の内壁に沈着層が形成されるが、沈着量の増加にともなって流体抵抗が大きくなり、再飛散を生じる。この沈着層にエアロゾル粒子が衝突すると、さらに再飛散しやすくなる。このような沈着・再飛散は、分散・分級・集塵・粒子生成など、エアロゾル操作全般にかかわる基礎的な現象である。従来、乱流沈着や再飛散に関する研究は別々に行われてきたが、実際のプロセスでは沈着と再飛散が同時に生じることが多い。沈着と再飛散の単純な重ね合わせによる解析も行われているが、^{1,2)} 粒子沈着によって形成された粉体層から凝集粒子が再飛散するという現実的な系を想定したものではない。著者らは、乱流沈着と再飛散が同時に進行するときの状態を把握するため、沈着層の形成過程に着目して研究を進め、以下の知見を得ている。³⁾ すなわち、粒子沈着の初期段階に斑点状の凝集体が造られ、これを核として斜め後方（V字型）に延びて他の凝集体と結合し、沈着層の形状を徐々に変えながら筋状沈着層を形成する。このとき、沈着層は定位置で成長するのではなく、一定速度で下流方向に移動し続けるという特徴をもつ。

本研究では、中位径の異なる4種類の微粉体を用いて沈着層の形成と移動過程に及ぼす粒子径の影響を検討するとともに、沈着層の移動モデル³⁾を適用して解析を行う。その結果、以下の結論が得られた。

- 1) 筋状沈着層の移動速度は、粉体種および粒子径によらず、壁面に向かう粒子フラックスにほぼ正比例する。ただし、比例定数は粉体によって異なる。
- 2) 粒子フラックスが一定のとき、沈着層の移動速度は粒子径のほぼ4乗に比例する。
- 3) 筋状沈着層の移動速度と粒子フラックスから推定させる飛散凝集粒子径は、一次粒子径の減少あるいは流速の増加にともなって小さくなる。

研究成果参考資料

- 1) Cleaver, J. W. and B. Yates, *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 147-151 (1976)
- 2) Reeks, M. W. and D. Hall, *J. Fluids Eng.*, **110**, 165-171 (1998)
- 3) Adhiwidjaja, I., S. Matsusaka, H. Masuda, *Kagaku Kogaku Rondunshu*, **22**, 127-133 (1996)

Y₂O₃ 安定化ジルコニア/ β -SiC ナノコンポジットの 作製と微細組織及び機械的性質の評価

96505

申請者 番 場 教 子

大阪大学大学院工学研究科物質化学専攻博士後期課程

研究の直接の指導者 新 原 皓 一

研究成果の概要

Y₂O₃ 安定化ジルコニアは安定化剤である Y₂O₃ の量の増加に伴い単斜晶、正方晶、立方晶と結晶構造がかわる材料である。2-3 mol % Y₂O₃ を固溶させたジルコニアはその構造から正方晶ジルコニア (Y-TZP) と呼ばれ、室温では応力誘起相変態によって高強度・高靱性を有する構造材料として用いられる材料であるが、高温では相変態が起こらず強度・靱性とも低下してしまうため用途は限られる。それに対し 8 mol % Y₂O₃ を固溶させた完全安定化立方晶ジルコニア (8YSZ) は、相変態強化が機能しないため強度・靱性ともに低い、優れた酸素イオン伝導性を示す代表的な固体電解質材料である。本研究では 8YSZ に、ナノサイズの β -SiC 粒子を分散させた 8YSZ/SiC ナノ複合材料を作製し、8YSZ の欠点である常温と高温での機械的特性の改善を目的とし、微細な SiC 粒子が 8YSZ の微細組織及び室温・高温機械特性に及ぼす影響、更にイオン伝導性への影響について検討を行った。

粒界拡散および粒界移動度の大きい 8YSZ は焼結温度の上昇に伴い、粒成長が飛躍的に進み、高温で焼結した場合には過焼成による密度の低下も観察された。しかしながら、微細な SiC 粒子を複合化することで粒界拡散および移動が抑制されるため、複合材料の組織は微細且つ均一なものになることが明らかになった。この組織の微細化および均一化によって、破壊源が小さくなり、破壊強度は単相の 300MPa から 20 vol % SiC 複合材料では 750MPa まで向上させることが可能となった。更に SiC 粒子によるクラックディフレクションによって靱性が向上することも確認された。また Ar 中で高温曲げ強度測定を行ったところ、5 vol % および 20 vol % SiC ナノ複合材料の 1000℃ の強度はそれぞれ 380MPa および 580MPa であり、8YSZ 単相の 140MPa に比べ、大幅に高温強度を改善することができた。更に 8YSZ/SiC 複合材料では 1400℃ まで急激な強度の低下は見られず、高温材料としての用途も期待される結果が得られた。また粒界および粒内のイオン伝導度に及ぼす SiC 粒子の影響を評価したところ、粒界伝導度については組織が微細且つ粒界の SiC 粒子が多いほど粒界伝導度は低下するためナノ複合材料ではイオン伝導度が小さくなることがわかった。しかしながら粒内伝導度に関しては、8YSZ 粒内に SiC 粒子を多く含むナノ複合材料で単相に比べ高い粒内伝導度を得られることを確認された。これは 8YSZ と SiC の熱膨張係数差に起因して 8YSZ 結晶内に生じた高い残留引張り応力によって 8YSZ の格子が拡張され、酸素イオンが通過しやすくなったためであると推測された。更に以上の結果を基にして、微細な第 2 相をマトリックス粒内に多く分散させるナノ複合化によって機械的特性とイオン電導度の同時改善が可能であることがわかった。

噴霧反応法による複合超微粒子の設計と 炭酸ガス変換触媒への応用

96507

申請者 李 迪

千葉大学大学院自然科学研究科

研究の直接の指導者 上 松 敬 禧

研究成果の概要

地球温暖化の主因とされる排出炭酸ガスの低減や再資源化には、新規高性能触媒の開発が重要である。このような観点から、我々は、多成分系複合微粒子の合成に優れた噴霧反応法を適用して、担持金属触媒を開発してきた。

本研究では、Ru/Al₂O₃ 及び Ru/TiO₂ 微粒子触媒を噴霧反応法 (SPR) により調製し、触媒特性を CO₂ 水素化反応で評価した。その構造と物性を XRD、TPR、SEM、TEM、EXAFS 等のキャラクタリゼーションによって検討した。比較のため含浸法 (IMP) で調製した触媒を用いた。

触媒の活性実験より SPR 触媒の活性が Ru 同量担持の IMP 触媒より高いことがわかった。この原因として SPR 触媒の特異な表面構造が挙げられる。SPR 触媒には、金属と担体の相互作用が強く、“decoration” 効果が大きく、より多くの “interface” が創出できるという特徴がある。この “interface” が新規な活性サイトとして働いていることをモデルで示した。また、噴霧 Ru/TiO₂ 触媒を用いて CO₂ 水素化反応を行ったところ、高温還元にもかかわらず、触媒の活性が顕著に増加した。これは高温還元の場合に水素吸着量の増加と SMSI 状態の抑制という二つの原因が考えられる。EXAFS により SPR 触媒上で Ru 原子は酸素原子を介して TiO₂ と強く相互作用しており、そのため高温還元でも Ru 粒子と TiO₂ 担体の間の “interface” 付近に存在する一部の Ru 原子が Ru カチオンで存在していることが分かった。これらの Ru カチオンは SPR 触媒上での SMSI 現象を抑制すると考えられる。

さらにアルカリの添加効果も検討した。Al₂O₃ 担体に対してアルカリを添加すると全ての触媒において活性は向上した。その促進効果は、触媒の調製方法、アルカリの種類、添加量により変化し、噴霧 Ru/Al₂O₃ を塩素が含まれないアルカリ塩と含浸させて、噴霧 Ru/Al₂O₃ 触媒の表面に単分子層のアルカリカチオンで覆われる状態にしたものが最も高活性であった。アルカリの促進原因も詳細に検討した。

以上のことから、噴霧反応法は、特に “interface” に関する反応に対して高い活性を有する微粒子触媒調製に有効な方法であることが示された。

研究成果參考資料

- (1) D. Li, N. Ichikuni, S. Shimazu and T. Uematsu, "Catalytic Properties of Sprayed Ru/Al₂O₃ and Promoter Effects of Alkali Metals in CO₂ Hydrogenation," *Applied Catalysis A : General*, 172 (1998), 351-358.
- (2) D. Li, N. Ichikuni, S. Shimazu and T. Uematsu, "CO₂ Hydrogenation over Syrayed Ru/TiO₂ Fine Particles and Strong Metal-Support Interaction," *Applied Catalysis A : General*, in press.
- (3) T. Uematsu, D. Li, N. Ichikuni and S. Shimazu, "Hydrogenation of CO₂ over Ru/TiO₂ Fine Particles Prepared by Spray Reaction Method," *Proc. 9th Intern. Symp. on Relations between Homog. and Heterog. Catal.*, Southampton, 1998, p. 79.
- (4) N. Ichikuni, D. Li, S. Shimazu and T. Uematsu, "XAFS Studies on the Structure of Sprayed Ru Catalyst," *Photon Factory Activity Report*, #15, High Energy Accelerator Research Organization, KEK, 1997, p. 164.
- (5) T. Uematsu, D. Murata, Teki Ri (D. Li), S. Shimazu and N. Ichikuni, "Structure and Characteristics of Multi-component Fine Particles by Spray Reaction Method," *Powder Characterization for Advanced Materials Manufacture*, Gijón, Spain, 1997, p. 62.

高性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

97502

申請者 山本 康 輔
名古屋工業大学材料工学科無機材料コース
研究の直接の指導者 野上 正 行 教授

研究成果の概要

ガラスのスピノーデル分解による相分離現象を利用した多孔質ガラスや多孔質セラミックスの作製には、(1)連続した微細な細孔がシャープな分布で得られ、(2)ガラス調整時に与えられた所望形状が、その後の熱処理と多孔化処理によっても保たれるといった、他の多孔質材料の合成法にない大きな利点がある。しかしながら、このプロセスによって作製された多孔体は、バイコールガラスを始め、 SiO_2 系ガラスを骨格とするものに限られていた。これらは骨格自身に機能を持つものではない。もし、このプロセスにより、機能性の結晶を骨格とする多孔質材料が合成出来れば、作製法が容易だけでなく、制御された細孔と大きな比表面積に加え、骨格を形成する結晶の機能を相乗的に利用できることが期待される。本研究では、骨格に高機能性結晶が析出した新規多孔質結晶化ガラス粉末を合成し、これまでの材料に代わりうる、触媒や抗菌材料といった工業用途で応用可能な高機能セラミックス粉末の合成の可能性及びその特性向上について探ることを目的とした。

本研究では、機能性結晶として、ナシコン型結晶である $\text{Cu(I)Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶および $\text{Cu(II)Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ 結晶を取り上げた。前者は、プロペンからアクロレインへの酸化、後者は、2-プロパノールからアセトンおよびプロペンへの脱水素、脱水反応に触媒活性がある、これらの結晶を骨格とする多孔質結晶化ガラスの作製は、擬似二成分系 $\text{CuTi}_4(\text{PO}_4)_6\text{-Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ を原料ガラス組成とすることで可能になることを見出した。溶融-急冷して作製したガラスを結晶化のための熱処理することで、 $\text{Cu(I)Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶と $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 結晶及び表層には CuO 結晶が析出した結晶化ガラスが作製できる。これを希硫酸で処理すると $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 結晶と CuO 結晶が選択的に溶出し、 $\text{Cu(I)Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶を骨格とする多孔質結晶ガラスが得られた。この多孔質結晶化ガラスの BET 比表面積は $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに、結晶化のための熱処理条件を検討することで、得られる多孔質結晶ガラスの微細構造を制御でき、プロペンからアクロレインへの転化に高い触媒活性を示した。一方、母結晶化ガラスを希硫酸ではなく、希塩酸で処理することで、 Cu^{2+} を含有する $\text{Cu(II)Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ 結晶を骨格にもつ多孔質結晶化ガラスが合成できることがわかった。この多孔質結晶化ガラスの BET 比表面積は $\sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、従来の焼成法では、このような大きな比表面積をもつ試料は得られない。さらに、骨格結晶の銅イオン伝導性を利用し、多孔質結晶化ガラス粉末から水溶液への銅イオン溶出現象を確認し、高い抗菌抗黴性を示すことも見出した。

研究成果参考資料

1. Kousuke Yamamoto, and Yoshihiro Abe, "Microporous Glass-Ceramics in NASICON-type Cu(II)-Titanium Phosphate," *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (1998) 2201-204.
2. Kousuke Yamamot, Toshihiro Kasuga, Masayuki Nogami, and Yoshihiro Abe, "Microporous NASICON-type Copper Titanium Phosphate Glass-Ceramics with Catalytic Activity," *Proceedings of the International Conference on Glass XVIII*, C2 (1998) 32-7.
3. Toshihiro Kasuga, Kousuke Yamamoto, Tatsuya Tsuzuki, Masayuki Nogami and Yoshihiro Abe, "Control of Release of Ions from Porous Glass-Ceramics with a Skeleton of $\text{CuTi}_4(\text{PO}_4)_6$ Crystal into Aqueous Solution," *Materials Research Bulletin*, in press.
4. Kousuke Yamamoto, Toshihiro Kasuga, Masayuki Nogami, and Yoshihiro Abe, "Preparation of Microporous NASICON-type Copper Titanium Phosphate Glass-Ceramics with Catalytic Activity," *Journal of Non-Crystalline Solids*, submjtted.

超臨界非水溶媒中でのセラミックスの結晶化と特性評価

97506

申請者 殷 澍
 東北大学大学院
 研究の直接の指導者 佐藤 次雄 教授

研究成果の概要

ジルコニア及びチタニアセラミックスは優れた物理化学的特性を持ち、工業的にも幅広い範囲で利用されている。これらのセラミックスの特性を高度に発現させるためには、粉末の特性制御が必要であり、特に硬い凝集のない微結晶粉末を用いることによって、機能性の向上が期待できる。本研究では、アルコール等の非水溶媒を反応溶媒として用いるソルボサーマル反応によるこれらのセラミックス微結晶の新規合成法について検討し、結晶成長や水を媒介とする水素結合による粒子間架橋及び毛細管力による凝集を制御し、形態及び凝集の制御された微結晶粉末の合成法を開発し、得られた微結晶の工学的利用のための特性評価を行なった。

本研究では、まず高強度高靱性材料として注目されているセリアおよびイットリア固溶ジルコニアについて検討し、ソルボサーマル反応によるジルコニアゲルの結晶化の速度論的解析を行ない、結晶化は溶解—再沈殿機構により進行することを明らかにし、ソルボサーマル反応によるゲルの結晶化及び超臨界乾燥による高分散性ジルコニア微結晶粉末の調製プロセスを確定した。 $12\text{Ce-ZrO}_2/2$ (or 3) Y-ZrO_2 セラミックスの特性の組成依存性を明らかにし、優れた機械特性と熱安定性を有するセリアおよびイットリア固溶正方晶ジルコニアセラミックスを創製した。さらに、セリアおよびイットリア固溶ジルコニアにアルミナを複合化すると、ジルコニアの粒成長が抑制されるとともに粒子分散強化機構により機械的特性および熱安定性が向上し、優れた三点曲げ強度 (800-900 MPa) 及び破壊靱性 ($20\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$) を有する複合体の調製ができることを明らかにした。また、高価なイットリアの代りに安価なアルカリ土類金属酸化物 MO (M=Mg, Ca) を用いたセリア固溶正方晶ジルコニアの機械特性の改善について検討した。次に、ソルボサーマル反応により合成した 12Ce-ZrO_2 微結晶粉末を用いて、カプセルフリーHIP法により、優れた機械的特性、熱安定性、高開気孔率および狭いポアサイズ分布を有するメソポア多孔体を合成した。また、焼結機構、焼結体の空孔率と機械的特性との関係を明らかにした。

同じ手法をチタニアに応用し、ソルボサーマル反応によるチタニアゲルの結晶化の速度論的解析を行ない、結晶化機構を明らかにした。得られたチタニア微結晶の焼結特性と光触媒活性について検討し、光触媒活性は比表面積及び結晶化度に依存することを明らかにし、市販の高活性チタニア (Degussa P-25) より19倍優れた活性を有するチタニア光触媒を創製した。また四チタン酸を前駆体として用い、ソルボサーマル反応による相変態挙動を明らかにし、生成したチタニアの光触媒活性に及ぼす結晶化溶媒の影響を検討し、市販の高活性チタニア (Degussa P-25) より11倍優れた活性を有する繊維状チタニア光触媒を創製した。

研究成果参考資料

1. S. YIN, Y. FUJISHIRO and T. SATO, Characterisation of Ceria and Yttria Co-doped Zirconia Crystallised in Supercritical Methanol. *Brit. Ceram. Trans.*, **95**, 258-262, 1996.
2. T. SATO, Y. INOUE, S. YIN, Y. FUJISHIRO, and T. ODASHIMA, Crystallisation of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia in Methanol, n-Hexane and Water at Elevated Temperatures. *Ceram. Transactions*, **81**, 29-34, 1998.
3. S. YIN, Y. FUJISHIRO, S. UCHIDA, and T. SATO, Low Temperature Sintering and Characterisation of Ceria and Yttria Co-doped Zirconia/Alumina Composites Crystallised in Supercritical Methanol. *Brit. Ceram. Trans.*, **97**, 55-60, 1998.
4. S. YIN, Y. FUJISHIRO, S. UCHIDA, and T. SATO, Low Temperature Sintering and Mechanical Properties of CeO_2 and MO ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}$) Co-doped ZrO_2 Crystallised in Supercritical Methanol. *Brit. Ceram. Trans.*, **97**, 68-73, 1998.
5. S. YIN, Y. INOUE, S. UCHIDA, Y. FUJISHIRO and T. SATO, Characterization of Titania in Liquid Media and Photochemical Properties of Crystallized Titania. *J. Mater. Res.*, **13**, 844-847, 1998.
6. S. YIN, Y. INOUE, S. UCHIDA, Y. FUJISHIRO, and T. SATO, Crystallization of Titania in Methanol, n-Hexane and Water at High Temperatures. *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**, 1438-1440, 1998.
7. S. YIN, Y. FUJISHIRO, S. UCHIDA, and T. SATO, Characterization of Ceria and Yttria Co-doped Zirconia/Alumina Composites Crystallized in Supercritical Methanol. *J. Supercritical Fluids*, **13**, 363-368, 1998.
8. Y. INOUE, S. YIN, S. UCHIDA, Y. FUJISHIRO, M. ISHITSUKA, E. MIN and T. SATO, Crystallisation of Titania in Liquid Media at High Temperatures. *Brit. Ceram. Trans.*, **97**, 222-226, 1998.
9. S. YIN, S. UCHIDA, Y. FUJISHIRO, M. OHMORI, and T. SATO, Preparation of Porous Ceria-doped Tetragonal Zirconia Ceramics by Capsule Free Hot Isostatic Pressing. *Brit. Ceram. Trans.*, **97**, 1998, in press.
10. S. YIN, S. UCHIDA, Y. FUJISHIRO, M. OHMORI, and T. SATO, Capsule Free Hot Isostatic Pressing of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia Powder Crystallized in Supercritical Methanol. *J. Korean Ceramic Soc.*, **4**, 1998, in press.
11. S. YIN, S. UCHIDA, Y. FUJISHIRO, M. AKI and T. SATO, Phase Transformation of the Protonic Layered Tetratitanate under Solvothermal Conditions. *J. Mater. Chem.*, submitted.
12. S. YIN, S. UCHIDA, Y. FUJISHIRO, M. AKI, J. WU and T. SATO, Photocatalytic Properties of Titania Prepared by the Solvothermal Reactions of $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. *J. Mater. Chem.*, submitted.

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No. 6 1998 年報

1999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(6351)7271
