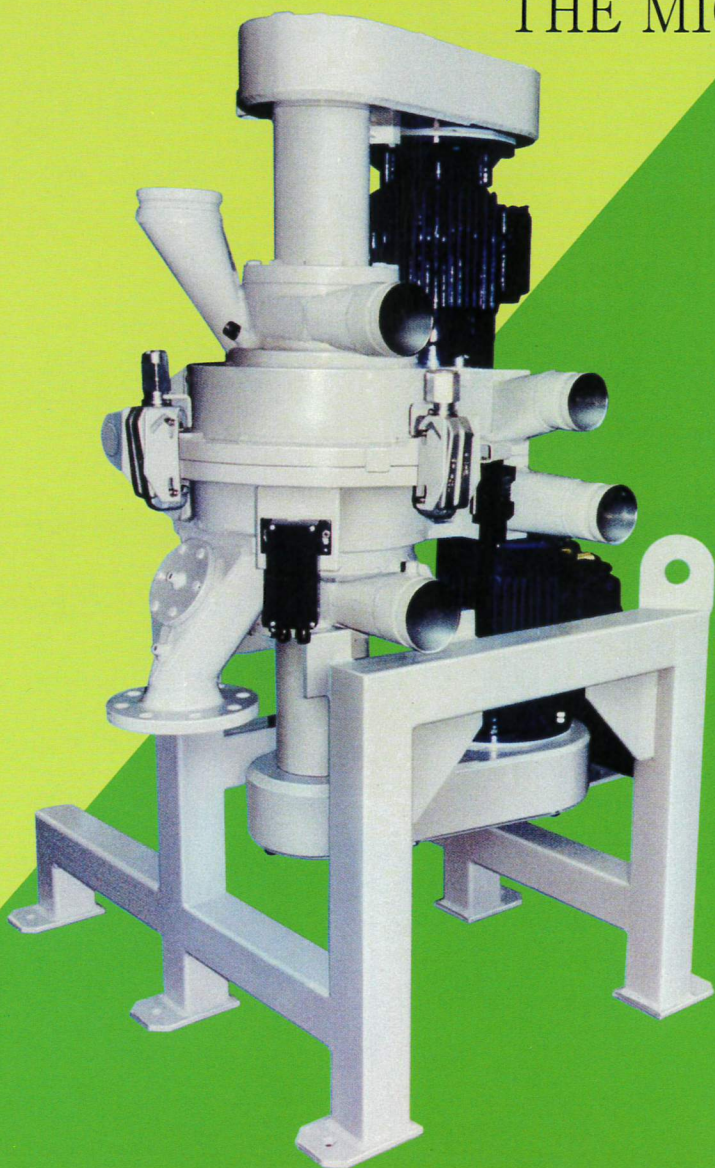


ISSN 0429-9051
CODEN: FUNSAA

粉 碎

THE MICROMERITICS

No. 45 2001



ホソカワミクロン株式会社
粉体工学研究所

【巻頭言】 崩壊と粉碎……………大阪大学 野城 清……(3)

【総説】 超臨界二酸化炭素を用いた造粒・コーティング技術
……………福岡大学 三島 健司……(5)
松山 清

粒子複雑系の研究のこれまでと最近の動向
……………大阪大学 辻 裕……(15)

微粒子の気中での挙動と捕集
……………金沢大学 金岡千嘉男……(20)

気相合成プロセスによるナノ粒子の合成と性状の評価
……………広島大学 奥山喜久夫……(31)
中曾 浩一

ナノスケール微粒子の凝集分散特性の評価と制御
……………東京農工大学 神谷 秀博……(41)

〈特集〉 IT産業における粉体工学

21世紀の諸課題を克服するナノ及びナノコンポジット材料
……………大阪大学 新原 皓一, 関野 徹……(47)
楠瀬 尚史, 中山 忠親
林 大和, 安達 智彦
近藤 広規, 和田 匡史

イメージングマテリアルとしてのトナー
……………富士ゼロックス株式会社 守屋 博之……(59)

電子セラミックスにおけるナノ粒子材料設計
……………株式会社村田製作所 坂部 行雄……(66)

リチウムイオン電池材料と主要特性
……………三菱電線工業株式会社 松井 正毅……(70)

IT関連材料プロセッシングと粉体技術

..... ホソカワミクロン株式会社 横山 豊和.....(76)

新製品紹介

ACMパルペライザACM-2EC

.....ホソカワミクロン株式会社 粉体システムカンパニー.....(84)

TTSPセパレータ

.....ホソカワミクロン株式会社 粉体システムカンパニー.....(87)

ディスクブレックスADP

.....ホソカワミクロン株式会社 粉体システムカンパニー.....(89)

再生PETフレーク固相重合システム

.....ホソカワミクロン株式会社 ポリマーシステムカンパニー.....(92)

【ニュース】 ホソカワニュース.....(95)

【表 紙】 TTSPセパレータ

(関連記事を87頁に掲載していますので御参照下さい)

崩壊と粉砕



野城 清*
Kiyoshi Nogi

21世紀最初の9月に入り、2件の粉砕が連日ニュース番組で取り上げられている。ニュース番組で連日取り上げられる話題はほとんどの場合、嬉しくない事件である。

9月11日夜（日本時間）、米中枢部同時多発テロが発生し、世界中がテレビの前に釘付けとなった。特に、世界貿易センタービルの崩壊は映画の1場面を観ているようで、我々に大きなショックを与えた。あのような巨大なビルが一瞬のうちに崩壊することは予想もできなかったことだけに今もあの映像は目に焼き付いている。

広辞苑では崩壊は①くずれこわれること、②放射性元素が放射線をだしてほかの元素に変化する現象、粉砕は①粉みじんに細かくくだくこと、②（相手を）徹底的に打ち破ること、となっている。

テロ発生から3週間を経過した今日でも未だ5000人以上の行方不明者がおられることを考えると、この出来事は崩壊と呼べるようなものではなく、物理現象としては粉砕である。

ビル崩壊直後には崩壊の原因として火災による鉄骨の軟化をあげた識者の意見が大勢を占めていたが、材料の研究を行ってきた筆者にはそうは思えない。確かに鉄骨は温度上昇によって急激に強度が減少し、力学的融点に到達すると強度はゼロになることが知られているが、鉄骨は熱伝導率が十分に小さいコンクリートや断熱材で覆われており、これらを通して鉄骨に熱が加わったとしても、鉄骨自体の熱伝導率が大きいため鉄骨を通して熱が拡散していく。現

*大阪大学接合科学研究所

在、崩壊の原因は日本からの建築の専門家も含めて解明中であるが、筆者は各フロアの床が異常な重量に耐えられなかったことが原因と推測している。突入したボーイング社の767型機は総重量約170トン、全長48.5m、翼長47.6m、尾翼長15.8m、客室内部幅4.7mと巨大なものであり、仮に45度の角度で突入したとすると4～5フロアが一瞬のうちに崩れ落ち、4～5フロア分の重量と機体の重量が直下のフロアに負荷される。建築の専門家ではないので、正確なことは知らないが、通常このような荷重に耐えられるような設計はなされていないものと思われる。従って、今回の崩壊は火災による鉄骨の軟化が原因ではなく、床が想定外の荷重に耐えきれなかったことによるものと考えられる。

いずれにしても粉碎とも思える今回の巨大ビル崩壊はテロの首謀者の予想をも遥かに超えたものであったと思われるが、一般市民を巻き添えにして自分たちの主張をアピールすることは我々には理解できないことである。

テロを擁護する立場にはさらさら無いが、古い諺に“盗人にも3分の理”というのがある。アメリカはこれまで世界の警察官を自負し、多くの国に干渉してきた。ある時はイラン、イラク、アフガニスタンを支援し、今は反対に制裁を加えている。第2次大戦後、アメリカが一貫して支援してきた国はイスラエルであろう。これらのことには原油の確保やユダヤ系の人々がアメリカの金融、マスコミ界を支配していることが絡んでいるのでは無いだろうか？ アメリカの正義は残念ながらごく一部のアメリカ人にとっての正義であり、このことがイスラム原理

主義をここまで急進的にしたといっても過言では無かろう。

テロ事件直後には世界中の世論がビンラディン氏の行動を一斉に非難したが、ニューヨークでは報復攻撃に反対するデモの様子が報道されていた。ことの是非はともかくとして、デモに参加する勇気は評価できる。

同じ無差別テロといっても、今回の米中枢部同時多発テロとオウム信者が引き起こした地下鉄サリン事件とはその本質は大きく違うように思われる。

また、このテロ事件とほぼ同じ時期に我が国で最初の狂牛病に罹った牛が発見され、その原因が牛骨粉によることが新聞、テレビで大きく報道された。この件も未だ決着が付いていないが、同一の牧場で生産されていた乳牛、肉牛が脳内の検査のために殺され、焼却処分にされたことが報道されていた。どうせいつかは食用に供されるといっても何か判然としないものが心に残ったのは筆者だけであろうか。牛達が殺される前に“これは無差別テロだ”と騒いでいることを想像する。一方、粉体工学に少々関わっている研究者として牛骨粉の製造にはどのような粉碎機が使用されたのかが気になるのも手前勝手である。

不見織のそしりを省みず、巻頭言には必ずしもふさわしくない事柄を敢えて書かせていただいたが、いつか人類の平和と発展にふさわしい内容の巻頭言を書く機会を与えていただきたいと思う。

犠牲者のご冥福をお祈りして、合掌

2001年10月3日

超臨界二酸化炭素を用いた造粒・コーティング技術

三島 健司**、松山 清*

Kenji Mishima, Kiyoshi Matsuyama

1. はじめに

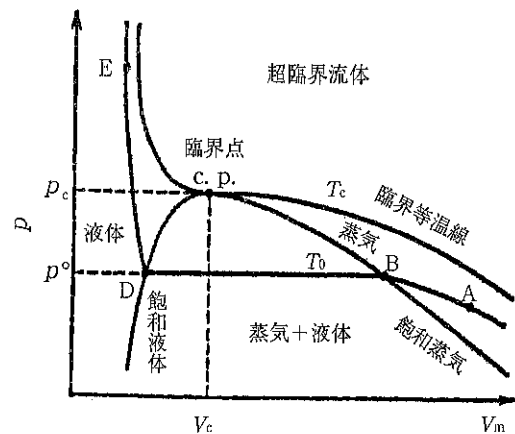
最近の環境問題に対する社会的要請から、人体への悪影響が懸念される化学物質の使用に対する制限が強化される傾向にある。特に自動車、船舶、家屋等の塗装に使用されるトルエンなどの有機溶媒や、薬剤などのマイクロカプセルの製造などに使用される界面活性剤の使用に対する制限が厳しくなりつつある。そのため、高分子微粒子やマイクロカプセルの製造方法として、人体に有害な有機溶媒や界面活性剤を用いない環境に優しい製造技術の開発が望まれている。

一方、超臨界流体を用いた技術は、食品、医薬、廃棄物処理等の幅広い分野で工業化が進行しつつある¹⁻⁴⁾。特に超臨界二酸化炭素は生体関連物質に対して穏和で難燃性であり、操作温度が35℃程度(常温)であることから、グリーンケミストリー⁵⁾を実現するための機能性溶媒として、その工業的利用が注目されている。しかし、一般に超臨界二酸化炭素に対する分子量の大きな分子の溶解度がきわめて小さいため、高分子を対象とした超臨界二酸化炭素の利用に関する研究は少ないようである。しかしながら、近年、いくつかの高分子の二酸化炭素に対する溶解方法が検討され⁶⁻¹²⁾、超臨界状態および液体状態の二酸化炭素を用いた機能性を有する高分子微粒子やマイクロカプセルの開発が検討されている¹³⁻²⁰⁾。

本稿では、超臨界二酸化炭素を用いたタンパク質、微小薬剤、無機粒子の高分子によるマイクロコーティング方法について解説する。また、超臨界二酸化炭素中での高分子重合による高分子微粒子の製造方法についても述べる。

2. 超臨界流体とは

二酸化炭素等の純物質の一般的な状態図をFig.1に示す。臨界温度以下の温度では、蒸気は外圧の増加にともない液化する。物質の臨界点は図中のc.p. (critical point) で表される。超臨界流体 (Supercritical Fluid; SCF) とは物質固有の



物質の状態 (概念図)

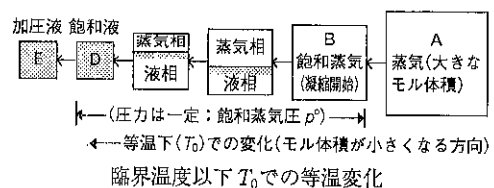


Fig.1 純物質の状態図

* 福岡大学工学部化学工学科
 ** 福岡大学高機能物質研究所
 (〒814-0180 福岡市城南區七隈8-19-1)
 Tel. 092-871-6631 内線6449

臨界点を越えた流体のことであり、いくら圧力を加えても液化しない非凝縮性の気体である。超臨界流体では、Table 1¹⁾ 示すように臨界点付近の超臨界流体の密度は気体よりも液体密度に類似するが、粘度は通常の気体の数倍程度で、液体ほど大きくない。一方、拡散係数は液体の100倍程度大きくなる。さらに、臨界点近傍では、わずかな圧力変化により密度が急変することも大きな特徴である。すなわち、臨界温度・臨界圧力以上の状態にある超臨界流体は、温度あるいは圧力を操作変数として密度、分子間距離を調整することができる流体といえる。特に臨界温度をわずかに超えた領域では、流体に対するある種の物質の溶解度は、Fig. 2 (b)に示すように臨界圧力付近で圧力の増加とともに急激に増加する。このことは、逆に圧力を減少させることで溶解度を急激に低下させ

ることができることを意味し、減圧操作のみで溶質と抽出媒体（超臨界流体）の分離が可能であることを示している。この原理を利用して物質の分離・精製を行う方法が超臨界流体抽出法であり、その原理図をFig. 2 (a)に示す。抽出器にて、混合物中の目的物質が超臨界流体に溶解し、膨張弁にて超臨界流体を減圧すると、超臨界流体に対する目的物質の溶解度が減少し、分離器にて目的物質を回収することができる。

3. 超臨界二酸化炭素に対する高分子の溶解度

超臨界二酸化炭素を用いた製造プロセスを設計するには、超臨界二酸化炭素に対する目的物質の溶解度データが重要となる。既に、超臨界二酸化炭素抽出を想定して、超臨界二酸化炭素に対する高沸点化合物の溶解度データおよび溶解度の相関・推算方法について、多くの報告がなされている¹⁾。しかし、二酸化炭素が無極性であるため、超臨界の状態でも極性の強い溶質を溶解することが困難とされている。また、常温付近で蒸気圧の極めて小さい高分子の二酸化炭素に対する溶解度が極めて小さく、高分子製造プロセスでの二酸化炭素の利用例は少なく、溶解度データも少な

Table 1 気体、液体、超臨界流体の特性¹⁾

	気体	超臨界流体	液体
密度 [kg/m ³]	0.6~1	200~900	1000
粘度 [Ps·s]	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵ ~10 ⁻⁴	10 ⁻³
拡散係数 [m ² /s]	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷ ~10 ⁻⁸	<10 ⁻⁹
熱伝導度 [W/mK]	10 ⁻³	10 ⁻³ ~10 ⁻¹	10 ⁻¹

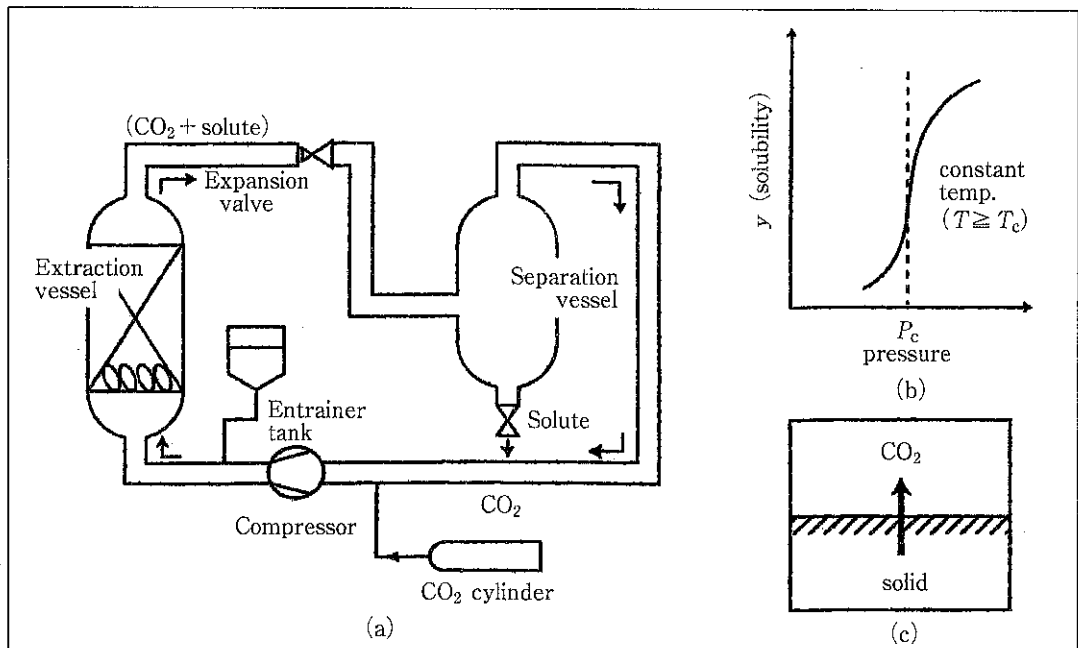


Fig.2 超臨界二酸化炭素抽出の概略図

い^{21,22)}。このような問題を解決するため、超臨界二酸化炭素に対する高分子や極性物質の溶解法に関する研究が注目されている。DeSimoneら⁷⁾はFig.3に示すような親二酸化炭素性のフッ素やシロキサン等のグループを有する高分子界面活性剤を用いて超臨界二酸化炭素中にマイクロエマルションを形成し、マイクロエマルション中に高分子や極性物質を溶解する方法を提案している。この方法を用いて超臨界および液体二酸化炭素中での高分子合成や極性物質の抽出を行っている⁷⁻⁹⁾。

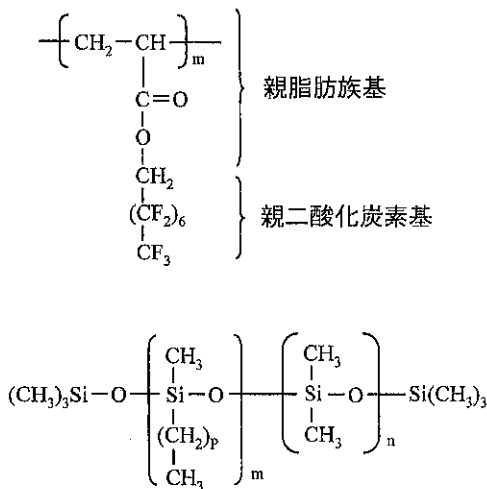


Fig.3 超臨界二酸化炭素用の界面活性剤の構造⁷⁾

これにともない親二酸化炭素性のグループを有する高分子界面活性剤の超臨界二酸化炭素に対する溶解度が報告されている¹⁴⁾。しかし、これらの高分子界面活性剤の分子量は比較的小さく(数千オーダー)、また、大きな溶解度が特定の官能基を有する高分子に限定されているため、超臨界二酸化炭素を一般の高分子製造プロセスに適用するにはコスト的にも十分ではなかった¹²⁾。また、高分子の二酸化炭素への溶解度が小さすぎると、高分子製造プロセスでの二酸化炭素の使用量が増大するため、プロセスの実用化が現実的ではなくなる。このため、新しい発想からの超臨界二酸化炭素に対する高分子の溶解方法の開発が望まれている。

Mishimaらは、ある種の高分子に対して、本来、貧溶媒であるエタノール等の極性有機溶媒と超臨界二酸化炭素を混合したときのみ、高分子量のポリマーの溶解度を著しく増加させる技術を開発し

た^{10,11)}。ここで一例として、超臨界二酸化炭素とエタノール等の極性有機溶媒の混合流体に対する種々の分子量のポリエチレングリコールの溶解度について述べる。超臨界二酸化炭素とエタノールの混合流体に対するポリエチレングリコール PEG6000 (M.W.=7,500) の溶解度の測定結果をFig.4に示す。PEG6000に対して、本来、単独のエタノールと超臨界二酸化炭素は貧溶媒であるが、両者を混合したときのみポリエチレングリコールの溶解度が著しく増加し(貧溶媒の特異的共存効果; コソルベンシー)、エタノール濃度が約50wt.% (polymer-free) で溶解度が極大値となっている。このように混合溶媒の濃度の変化に対して溶質の溶解度が凸型に変化する系としては、ベンゼンとエタノールの混合流体に対するヨウ素の溶解度が報告されているが²³⁾、超臨界二酸化炭素を含む系では、このような現象は報告されていないようである。

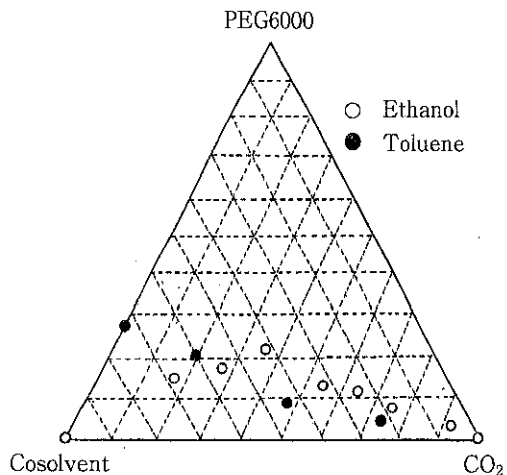


Fig.4 超臨界二酸化炭素と助溶媒の混合流体に対するポリエチレングリコール (PEG6000) の溶解度 (温度308K、圧力16MPa)

また、近年、超臨界二酸化炭素と有機溶媒の混合流体に対する高分子の溶解度データがいくつか報告されているが^{24,25)}、使用される有機溶媒が高分子に対して良溶媒であり、二酸化炭素濃度が増加するにともない、高分子の溶解度が減少する系である。ポリエチレングリコールに対して良溶媒であるトルエンと超臨界二酸化炭素の混合流体に対するポリエチレングリコールの溶解度の測定結果をFig.4に示す。トルエンと二酸化炭素の混合

流体については、二酸化炭素濃度の増加にともない、ポリエチレングリコールの溶解度が減少し、二酸化炭素が貧溶媒として作用していることがわかる。

4. 超臨界二酸化炭素を用いた高分子材料の製造

4.1 超臨界流体からの急速膨張 (RESS) 法

超臨界および液体状態の二酸化炭素に対する高分子量物質の溶解方法が提案されるにともない、二酸化炭素を用いた機能性微粒子の製造方法が検討されている。超臨界および液体状態の二酸化炭素を用いた機能性微粒子の製造方法には、超臨界流体からの急速膨張法 (RESS 法)^{14-20,26)}、ガス貧溶媒化法 (GAS, PCA 法)^{27,28)} 等が検討されている。

RESS 法は、高密度の超臨界流体に溶質を溶解させ、溶質が溶解した超臨界流体を、ノズルを通じて大気圧近くまで急速に減圧させることによって、溶質の溶解度を 1 万分の 1 以下に急減させ、薄膜や微粒子を生成する手法である。つまり、溶質の過飽和度が非常に大きくなり、急速膨張時の温度が溶質の融点より低い場合、溶質の析出が起り、微粒子を生成することができる。Matson ら²⁶⁾ により報告されている初期の RESS 法の研究は、主に超臨界状態の水にシリカや金属酸化物等の無機物質を溶解させ、無機物質の粒子を生成するものであった。一方、超臨界二酸化炭素を用いた高分子微粒子の製造方法については、高分子量物質の超臨界二酸化炭素に対する溶解度が極めて低い (モル分率で 10^{-8} 以下) ため、あまり検討されていなかった。しかし、最近では目的物質を高濃度で溶解する溶媒やフッ素系界面活性剤等を添加することで超臨界二酸化炭素の溶媒特性を制御し、超臨界二酸化炭素中への高分子の溶解が可能となり、超臨界二酸化炭素を高分子材料の開発に適用した研究が報告されている⁶⁻¹²⁾。特に、RESS 法で超臨界二酸化炭素を利用する塗装プロセスは、トルエンやキシレン等の有機溶媒の使用量を削減できることから、環境問題からの有機溶剤削減の要望に応えるプロセスとして注目されている。

4.2 高分子塗膜の生成

RESS 法を塗装分野に適用した代表的な技術としてユニオンカーバイド社のユニカーブプロセス^{29,30)} がある。塗装プロセスで使用されるトルエン等の有機溶媒の一部に代えて超臨界二酸化炭素を用いることで、塗装時の有機溶媒の使用量を削減し、均一な塗膜を作るものとして提案された。ユニカーブシステムの原理図を Fig.5 に示す。この方法では、急速膨張後に発生する樹脂を含む有機溶媒の溶液の粒滴径が、通常のエアレス塗装に比べて極めて小さく ($20 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度)、生成される高分子薄膜の表面欠陥も少ない。また、操作圧力および温度も従来のエアレス塗装と同様の条件ですむことから、従来の塗装器具の使用が可能である。また、塗装の経済性を評価するファクターとして塗着効率が重要となるが、ユニカーブシステムでは、従来のエアレス塗装に比べ格段の優位性があるようである。しかし、少量のトルエンなどの良溶媒を用いるユニカーブシステムでは、薄膜は形成できるが、残留する両溶媒のために高分子微粒子を生成するには適しておらず、現場で

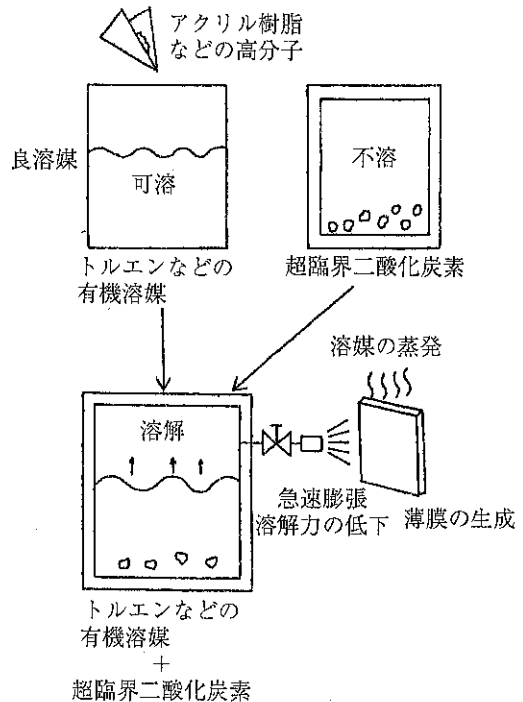


Fig.5 急速膨張法による高分子塗膜製造の原理

の作業性に優れた粉体塗装の原料となる高分子微粒子の製造には不向きである。

4.3 高分子微粒子の製造

環境低負荷型の塗装プロセスの一つとして、粉体塗料の利用が有望とされている³¹⁾。粉体塗料用の高分子微粒子の製造方法には、界面活性剤を用いる乳化重合法や懸濁重合法等の手法が検討されているが、生成される微粒子の粒子径分布の制御が困難である場合や、微粒子生成後の乳化剤除去の問題がある。近年、粉体塗装用高分子微粒子の製造方法に超臨界二酸化炭素の利用が検討されている。

粉体塗装用の高分子微粒子の製造方法としては、Ferro社のSCAMPおよびVAMPプロセスが実用化されつつある³²⁾。この手法は、一般の有機溶媒に比べ粘性が低く、100倍以上の拡散係数を有する二酸化炭素中で塗料の原料である高分子や顔料を粉碎、分散させた後、急速膨張させることにより粉体塗料用の高分子微粒子を製造する方法である。しかし、これらの方法では、超臨界二酸化炭素中に粉体塗料用の高分子を十分に溶解することが出来ないため、工業化にコストがかかると

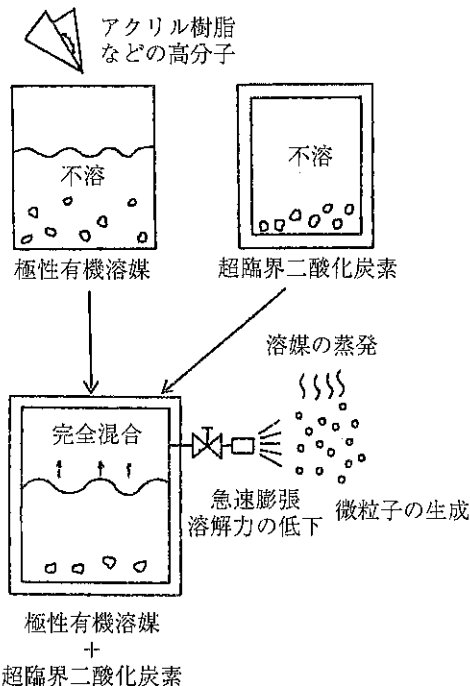
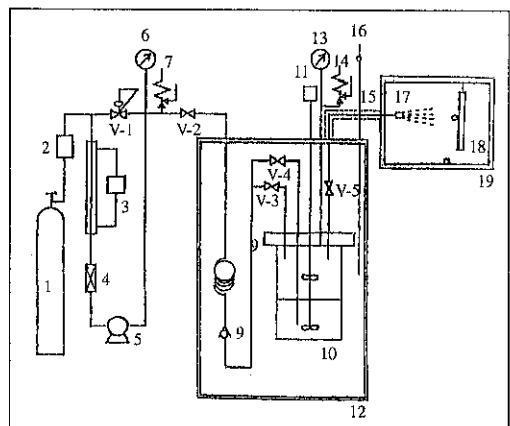


Fig.6 急速膨張法による高分子微粒子製造の原理

いう問題がある。

Mishimaらは、ある種の高分子に対して、単独では貧溶媒であるエタノール等の極性有機溶媒と超臨界二酸化炭素の混合溶媒を用いて、混合時に高分子の溶解度が著しく増加する現象（貧溶媒の特異共存効果；コソルベンシー）を利用した高分子微粒子の製造方法（RESS-N）を提案している¹⁵⁻²⁰⁾。塗料原料となるアクリル樹脂を単独ではほとんど溶解しないエタノール等の極性有機溶媒と超臨界二酸化炭素の混合溶媒にアクリル樹脂を10wt.%以上溶解し、Fig.6に示すような超臨界流体からの急速膨張法を用いて安定的に高分子微粒子のみを製造するプロセスを提案した。急速膨張直後、溶解度の減少にともない生成した高分子微粒子は残存する極性溶媒に不溶であるため、再溶解することがないので膜にはならず均一な球形の微粒子が得られる。この方法では、高分子微粒子を作るために界面活性剤を必要としない。なお、高分子微粒子の製造に使用した装置の概略図をFig.7に示す。圧力20MPa、温度308Kの超臨界二酸化炭素とエタノールの混合流体から急速膨張法を用いて得られた粉体塗装用の高分子微粒子のSEM写真をFig.8に示す。Fig.8a)～c)に示すように広く塗装に用いられているアクリル樹脂やエポキシ樹



- | | | |
|------------|----------|----------|
| 1. 炭酸ガスボンベ | 9. 逆止弁 | 17. ノズル |
| 2. 乾燥管 | 10. 高圧セル | 18. プレート |
| 3. 冷却装置 | 11. モーター | 19. 回収容器 |
| 4. フィルター | 12. 恒温槽 | V-1 背圧弁 |
| 5. ポンプ | 13. 圧力計 | V-2～V-5 |
| 6. 圧力計 | 14. 安全弁 | ストップバルブ |
| 7. 安全弁 | 15. 加熱装置 | |
| 8. 予熱管 | 16. 温度計 | |

Fig.7 急速膨張法による高分子微粒子製造装置

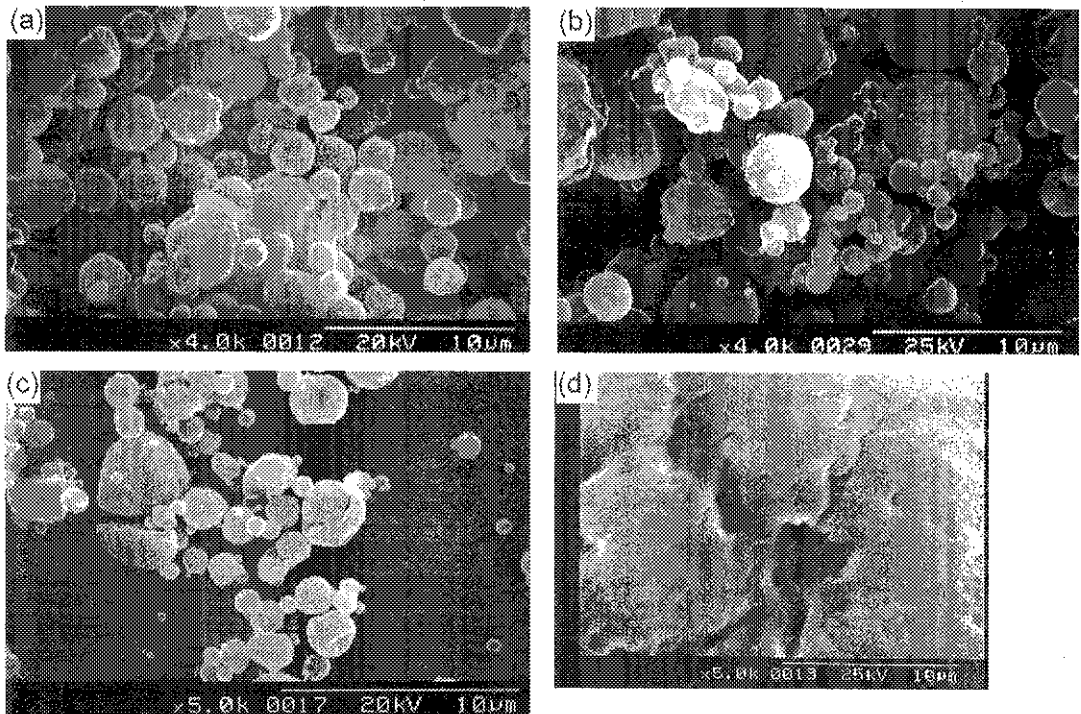


Fig.8 超臨界流体からの急速膨張法を用いて得られたアクリル樹脂微粒子のSEM写真
 a) 助溶媒にエタノールを使用した場合に生成したアクリル樹脂微粒子
 b) エポキシ樹脂微粒子
 c) PMMA 微粒子
 d) 助溶媒にトルエンを使用した場合に生成したアクリル樹脂薄膜

脂でも、粒子間の癒着もあまりみられず粒径が均一で粒径数 μm オーダーの球状粒子が得られた。しかし、添加溶剤に良溶媒であるトルエンを用いた場合（従来法であるRESS法と同じ）、Fig.8 d)に示すように高分子薄膜しか形成できず、その場塗装に必要な微粒子は生成できなかった。圧力、温度、溶媒組成などの外部操作因子による製造時の微粒子の粒径制御について検討した。生成する粒子の粒径分布に及ぼす圧力の影響について、圧力範囲10～25MPa、温度298.15～333.15Kの範囲で検討したところ、温度、圧力が高いほど粒子径の標準偏差が若干小さくなるが、平均粒子径およびその標準偏差はほとんど変化しないことがわかった。また、これらの高分子微粒子を金属製のシート上に塗装し、加熱処理を施すことにより10 μm 程度の均一な厚みを有する高分子薄膜を生成することができる。

また、近年、GAS法やPCA法を用いて生分解性樹脂のポリ乳酸²⁸⁾や薬剤であるスルファチア

ゾール²⁷⁾等の薬剤関連材料の微粒子化が検討されている。しかし、二酸化炭素を貧溶媒として用いるため、粒子を生成する際、多量の二酸化炭素を消費することや、噴霧時以外の時にノズル中に貧溶媒である二酸化炭素が逆流し、ノズル内で目的物質が析出しノズルの閉塞が頻繁に起こるといった問題がある。また、高压容器中で粒子を析出させるため、粒子の連続回収が困難なようである。これに対して、我々が提案したRESS-N法は、これらの制約をうけず工業的に微粒子を製造する方法として有効であると考えられる。

5. マイクロカプセルの製造

医薬の発展に伴い、刺激対応性、薬剤徐放性、耐久性および薬物時効性等を有する種々の機能性薬剤の開発が望まれており、薬剤の溶解性向上の観点から、薬剤粒子の微小化がDDS(Drug Delivery System)の分野で求められている³³⁾。機

能性薬剤そのものについての性質、投与方法に関しては、かなりの研究が行われているにもかかわらず、それらの製造方法およびコーティング技術等の表面処理技術に関する研究はあまり行われていないのが現状である。従来の粒子コーティング方法として、粒子径 $100\mu\text{m}$ 以上の比較的大きい粒子については、流動層コーティング、スプレードライコーティング等が用いられていたが、粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下の微粒子については、粒子間の癒着からそれらの使用が困難になる。また、粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下の微粒子に高分子をコーティングする方法としては、界面活性剤を使用するin-situ重合法およびコアセルベーション法等がある。しかし、これらの方法では、環境への負荷の大きい有害な有機溶媒、界面活性剤を使用する場合が多く、またカプセルの粒径制御が困難な場合もあり、新規な製造プロセスの開発が望まれている。

そこで筆者らは、マイクロコーティング技術として、先に提案したRESS-N法を応用し、超臨界二酸化炭素と少量の有機溶媒の混合流体中で高分子のモルホロジー変化を利用した微小粒子のコーティング方法^{17-19,34,35)}を提案した。高分子微粒子の製造方法と同様に、超臨界流体からの急速膨張法の原理に従い、超臨界二酸化炭素とエタノールの混合流体に、マイクロカプセルの芯物質となるフラボンやタンパク質等の薬剤、酸化チタン等の無機微粒子、コーティング材となるポリマーを溶解させ、二酸化炭素の急速膨張にともなうポリマーの析出を利用して、微粒子を芯物質とするマイクロカプセルを生成する。セル内温度 308K 、圧

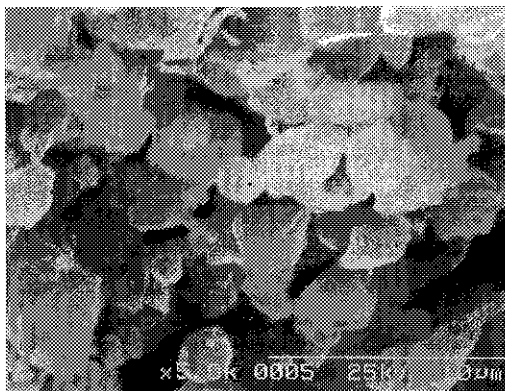


Fig.9 フラボンを芯物質とするポリエチレングリコールのマイクロカプセルのSEM写真

力 20MPa の超臨界流体から急速膨張して得られたフラボンを芯物質とするポリエチレングリコールのマイクロカプセルの走査型電子顕微鏡(SEM)写真をFig.9に示す。超臨界流体からの急速膨張法により、平均粒径 $10\mu\text{m}$ オーダーのほぼ均一な微粒子が得られた。さらに得られた粒子の断面の透過型電子顕微鏡(TEM)写真をFig.10に示す。ルテニウムオキシサイドにより黒く染色されたフラボンが、完全にポリエチレングリコールによってコーティングされていることが確認される。また、操作条件によるマイクロカプセルの粒径ならびにコーティング厚み等の制御について検討した。Fig.11に示すようにポリエチレン

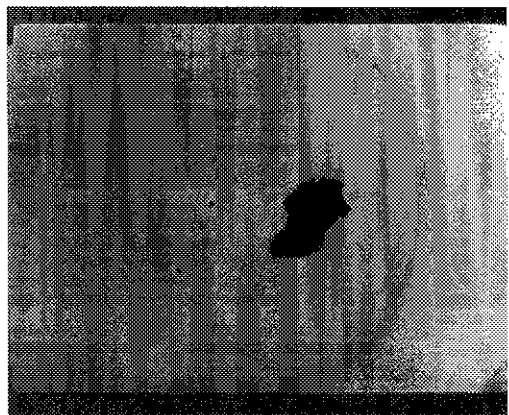


Fig.10 フラボンを芯物質とするポリエチレングリコールのマイクロカプセルのTEM写真

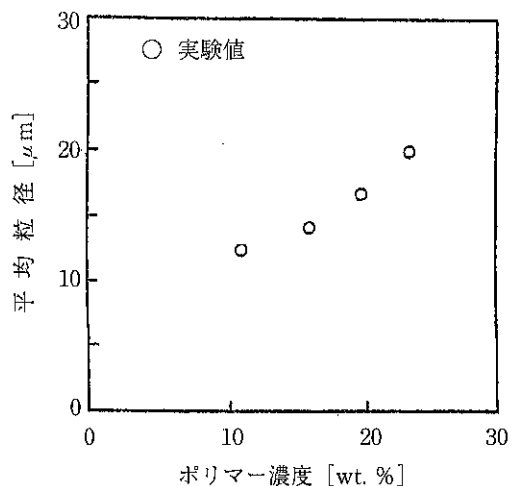


Fig.11 マイクロカプセルの粒径とポリエチレングリコールの添加量の関係

グリコールの仕込み量を調整したところ、ポリエチレングリコール仕込み量の増加にともない、マイクロカプセルの平均粒径が増加し、コーティング部分の厚みが増加することがわかる。さらに、得られたマイクロカプセルの表面の性質についてラマン分光法を用いて測定したところ、コーティング材に起因するピークは観察されたにもかかわらず、芯物質に起因するラマンスペクトルが観察されなかったことから、急速膨張法で生成する微粒子のほとんどはフラボンを芯物質とするポリエチレングリコールのマイクロカプセルであるものと考えられる。また、Fig.12に示すようにタンパ

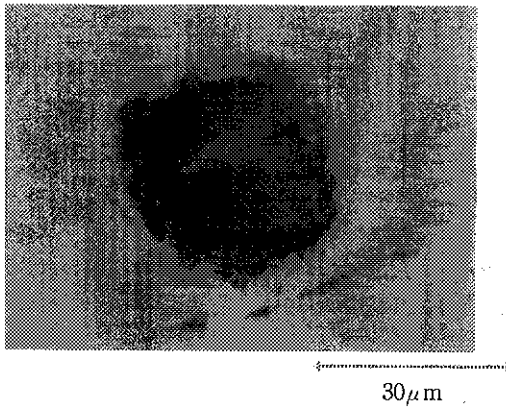


Fig.12 超臨界流体からの急速膨張法を用いて製造したタンパク質を芯物質とするポリエチレングリコールのマイクロカプセル

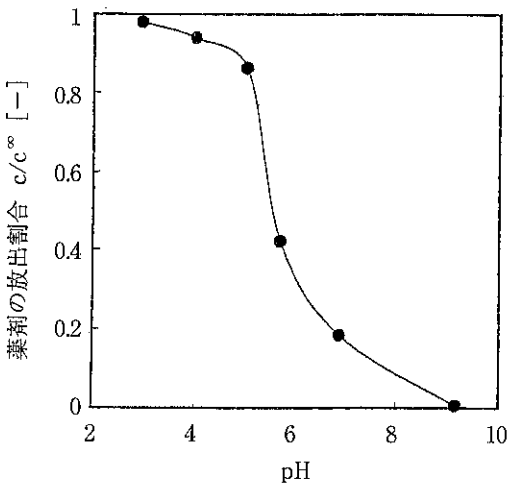


Fig.13 超臨界流体からの急速膨張法を用いて薬剤を芯物質とする高分子マイクロカプセルの徐放特性に及ぼすpHの影響

ク質についても同様に高分子でコーティングできることがわかった。さらに、pHや温度により溶解特性が変化するコーティング物質を用いることにより、RESS法を用いて製造したマイクロカプセルからの芯物質の徐放特性について検討した。pHに応じて溶解性の変化するアクリル系共重合体を用いてフラボンの粒子をコーティングしたところ、Fig.13に示すようにpHに応じてカプセルからのフラボンの徐放性が大きく変化した。この方法では、人体に有害な有機溶媒や界面活性剤を使用せずに、数μm～数十μm程度の癒着のない微粒子のマイクロコーティングが可能であった。

5. 超臨界二酸化炭素中での高分子重合

近年、環境適応型の高分子製造プロセスとして超臨界二酸化炭素中での高分子重合プロセスが注目されている。特にDeSimoneら⁷⁾によりフッ素系高分子界面活性剤を用いた超臨界二酸化炭素中での高分子重合法が提案されて以来、様々な種類の高分子が超臨界二酸化炭素中で合成されるようになった³⁶⁻³⁸⁾。二酸化炭素を反応溶媒として用いるため、圧力操作により残留モノマーやオリゴマーの除去^{39,40)}や生成高分子の分子量の制御³⁶⁾が期待できる。また、二酸化炭素はラジカルに対して反応性がないため、溶媒への連鎖移動反応を考慮する必要がない。

しかしながら、フッ素系やシリコン系の高分子を除き、アクリル樹脂等の汎用樹脂や極性基を有するイオン性の界面活性剤の超臨界二酸化炭素に対する溶解度は極めて小さい。このため、超臨界二酸化炭素中では、乳化重合や懸濁重合のように安定した状態で重合過程のモノマーを分散することが困難であるため、成形加工の容易な粉状の高分子を生成することが課題とされている。現在、報告されている超臨界二酸化炭素中での高分子重合反応では、重合途中のモノマーを安定した状態で二酸化炭素中に分散させるために、二酸化炭素に対して溶解性を示すフッ素やシロキサン等の官能基を有する高分子界面活性剤を使用している^{7,13,14,37,38)}。しかしながら、これらの高分子界面活性剤は、従来の汎用樹脂や界面活性剤に比べ高価であるた

め、超臨界二酸化炭素を用いた高分子重合プロセスの実用化の妨げとなっている。このため、新規な超臨界二酸化炭素を用いた高分子重合プロセスの開発が望まれている。

本研究では、超臨界二酸化炭素中でのメタクリル酸グリシジル (GMA) の重合方法について検討した。さらにカルボニル基の二酸化炭素に対する親和性¹²⁾に着目し、GMAの重合過程にメタクリル酸 (MAA) を添加することで、生成される高分子の微粒化についても検討した⁴¹⁾。

MAA添加濃度を1~20wt.%の範囲で、GMAとMAAの共重合実験を試みた。その結果、Fig.14に示すように数 μm オーダーの高分子微粒子を製造することに成功した。得られた高分子微粒子の表面観察を行ったところ、ほぼ球形状の粒子であることがわかった。MAAは、超臨界二酸化炭素中でGMAと共重合したものの、結果的にDeSimoneら⁷⁾によりその有効性が示されているフッ素系界面活性剤と同様に超臨界二酸化炭素中で安定剤または分散剤としての機能することがわかった。

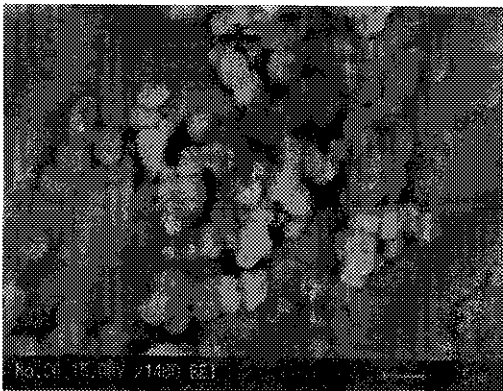


Fig.14 超臨界二酸化炭素中で重合したメタクリル酸グリシジル (GMA) -メタクリル酸 (MAA) 共重合体微粒子のSEM写真

6. まとめ

環境適応型溶媒として注目されている超臨界二酸化炭素を用いた機能性微粒子、マイクロコーティング技術を中心に解説した。今後、超臨界二酸化炭素を用いた技術は、グリーンケミストリーを実現する手段として期待される。

引用文献

- 1) 斎藤正三郎, "超臨界流体の科学と技術", 三共ビジネス (1996).
- 2) 三島健司, 松山清, 江澤雅久, 岡聡, 重田浩伸, 長谷昌紀, バイオインダストリー, 14 (10), 22 (1997).
- 3) 三島健司, 松山清, エコインダストリー, 4 (9), 5 (1999).
- 4) 三島健司, ファームテックジャパン, 16 (3), 45 (2000).
- 5) P.T. Anastas, J.C. Warner, "Green Chemistry: Theory and Practice", Oxford University Press (1998).
- 6) K.A. Consai, R.L. Smith, J. Supercritical Fluid, 3, 51 (1990).
- 7) J.M. DeSimone, E.E. Maury, Y.Z. Menceloglu, J.B. McClain, T.J. Romack, J.R. Combes, Science, 256, 356 (1994).
- 8) K.P. Johnston, K.L. Harrison, M.J. Clarke, S.M. Howdle, Nature, M.P. Heitz, F.V. Bright, C. Carlier, T.W. Randolph, Science, 271, 624 (1996).
- 9) A.I. Cooper, J.D. Londono, G. Wignall, J.B. McClai, E.T. Samulski, J.S. Lin, A. Dobrynin, M. Rubinstein, A.L.C. Burke, J.M.J. Frechet, J.M. DeSimone, Nature, 389, 368 (1997).
- 10) K. Mishima, T. Tokuyasu, K. Matsuyama, N. Komorita, T. Enjoji, M. Nagatani, Fluid Phase Equilibria, 144, 299 (1998).
- 11) K. Mishima, K. Matsuyama, M. Nagatani, Fluid Phase Equilibria, 161, 315 (1999).
- 12) T. Sarbu, T. Styranec, E.J. Beckman, Nature, 405, 165 (2000).
- 13) J.M. DeSimone, E.E. Maury, Y.Z. Menceloglu, J.B. McClain, T.J. Romack, J.R. Combes, Science, 265, 356 (1994).
- 14) S. Mawson, K.P. Johnston, J.R. Combes, J.M. DeSimone, Macromolecules, 28, 3182 (1995).
- 15) 三島健司, 山口昌八郎, 梅本弘, 特開平8-104830.

- 16) 三島健司, ケミカルエンジニアリング, 41 (2), 21 (1996).
- 17) 三島健司, ケミカルエンジニアリング, 43 (12), 49 (1999).
- 18) 三島健司, 松山清, 表面, 36, 607 (1999).
- 19) K. Mishima, K. Matsuyama, D. Tanabe, S. Yamauchi, T.J. Young, K.P. Johnston, *AIChE J.*, 46, 857 (2000).
- 20) K. Matsuyama, K. Mishima, S. Yamaguchi, M. Umemoto, *Environ. Sci. Tech.*, 35, 4149-4155 (2001).
- 21) M. Daneshvar, S. Kim, E. Gulari, *J. Phys. Chem.*, 94, 2124 (1990).
- 22) M.L. O'Neill, M. Fang, K.P. Johnston, S.P. Wilkinson, C.D. Smith, J.L. Kerschner, S.H. Jureller, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 3067 (1998).
- 23) K. Nakanishi, S. Asakura, *J. Phys. Chem.*, 81, 1745 (1977).
- 24) Y. Xiong, E. Kiran, *Polymer*, 35, 4408 (1994).
- 25) B. Bungert, G. Sadowski, W. Arlt, *Fluid, Phase Equilibria*, 139, 349 (1997).
- 26) D.W. Matson, J.L. Fulton, R.C. Petersen, R.D. Smith, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2298 (1987).
- 27) 北村光孝, 山本光保, 吉永泰憲, 舛岡弘勝, 化学工学シンポジウムシリーズ, 49, 200 (1995).
- 28) T.J. Young, K.P. Johnston, K. Mishima, H. Tanaka, *J. Pharmaceutical Science*, 88, 640 (1999).
- 29) M.D. Donohue, J.L. Geiger, A.A. Kiamos, K.A. Nielsen. In *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*; P.T. Anastas, T.C. Williamson, Eds.; American Chemical Society, pp 152-167 (1996).
- 30) K.A. Nielsen, J.N. Argyropoulos, R.C. Clark, J.D. Goad, In 3rd Annual Advanced Coating Technology Conference, Dearborn (1993).
- 31) 植木憲二; 塗料の選び方・使い方 (日本規格協会) pp. 58 (1992).
- 32) F.S. Mandel, J.D. Wang, *Inorganica Chimica Acta*, 294, 214 (1999).
- 33) 近藤保, 小石真純, 新版マイクロカプセル, その製法・性質・応用, 三共出版 (1987).
- 34) 三島健司, 松山清, 古川敦史, 藤井卓, 志田純, 野尻尚材, 久保英明, 片田直樹, 化学工学論文集, 印刷中.
- 35) 松山清, 山内悟留, 平原卓司, 林賢一郎, 服部沙里, 三島健司, 化学工学論文集, 印刷中.
- 36) X. Zhao, R. Watkins, S.W. Barton, *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 773 (1995).
- 37) P. Christian, S.M. Howdle and D.J. Irvine, *Macromolecules*, 33, 237 (2000).
- 38) H. Shiho and J.M. DeSimone, *Macromolecules*, 34, 1198 (2001).
- 39) J.A. Pratt, S.-H. Lee, M.A. McHugh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 953 (1993).
- 40) J.A. Pratt and M.A. McHugh, *J. Supercritical Fluids*, 9, 61 (1996).
- 41) 松山清, 三島健司, 平原卓司, 高橋慶治, 高分子論文集, 印刷中.

粒子複雑系の研究のこれまでと最近の動向

辻 裕*

Yutaka Tsuji

粉粒体、混相流などの粒子複雑系の現象を扱う研究分野においては近年その研究スタイルが著しく変化した。圧力損失などの設計に必要な諸量を経験式から算出する手法から、現象全体または一部を模擬する計算機シミュレーションへと大きな展開が見られた。その計算機シミュレーションについても経験的なモデルを仮定するものから、ナビエ・ストークス式だけに依存するものへと変化している。ただし工業的な応用を考えればモデル化は必須であり、そのための実験的研究の重要性はこれからも変わらない。実験からの知見と厳密な数値解析の結果の抱き合わせによって良好なモデルが作成されることが期待される。ここでは、最近の研究動向だけでなく従来の方針についてもレビューし、研究の進展の歩みを概観する。

1. 経験則

基礎方程式が確立されていない複雑現象に対して何らかの法則性を得るために先ずなされることは、実験データの整理を通じて相似則を追求することである。現象において相似則を得るには無次元化しなければならない。つまり予測したい量を次元をもったままで整理しても、相似則はなかなか見つからない。例えば機械系の学科ならどこでも学生実験に課している管摩擦係数の実験はその見本である。管摩擦による圧力損失をいくら眺めていても法則性は見つからないが、圧力を管内の

流体の動圧、長さを管径で無次元化した時に必然的に定義される管摩擦係数なるものに注目すると法則性が追求しやすくなる。滑らかな管の場合には、その係数は無次元数であるレイノルズ数だけに依存するという見事な経験則を得ることになる。同じ発想が粒子複雑系に適用され、長い研究の歴史が刻まれた。例えば、空気輸送でいえば、管摩擦係数が单相流の場合と同様に定義され、その係数が何に依存するかが懸命に追求された⁽¹⁾。粒子は粒径、密度、粒度分布、付着性など多様な性質を備えているので、流体だけの流れのように簡単に行かない。この状況は空気輸送に限らず、スラリー輸送、流動層、気液二相流の諸現象においても同様である。実用上の必要性から膨大な研究例が報告され、装置の設計に利用されている。ここでは具体的な問題に対する個々の経験式は示さないが、文献^{(2)~(4)}には空気輸送、スラリー輸送、流動層に関係する多くの経験式が紹介されている。

2. 理論

従来の研究例では実験的研究が圧倒的に多いが、理論的な解析も多くの研究者によってなされてきた。経験式を導く場合でもある程度の理論的な裏付けがあるのが普通である。計算機シミュレーションにしても、そこで用いられる式は理論の結果であるかまたは何らかの理論的な背景を有している。理論の有り難さが特に感じられるのは、電卓さえあれば具体的な答えを我々に与えてくれる場合である。つまり解析的な解が導かれる場合

*大阪大学大学院工学研究科 機械物理工学専攻
(〒565-0871 吹田市山田丘2-1)
Tel. (06) 6879-7315

である。

粒子濃度が低く粒子と粒子の相互干渉を無視できる場合には、単一粒子の運動の解析がそのまま役立つ。単一粒子の運動方程式はニュートンの法則から導かれるので、単一粒子の運動に基づく解析は古くからなされてきた。エアロゾルの分野はその典型と言える。G.I. Taylor⁽⁵⁾に始まる粒子の乱流拡散理論は余りにも有名である。

粒子濃度が高い場合の理論としては、Davidson⁽⁶⁾による研究がよく知られている。彼は非粘性流体の分野で完成されているポテンシャル流れの理論を、流動層において上昇する単一気泡に対して適用した。粒子の集団が流体の様に流動することは古くから認められてきたことであり、今日の粒子群の連続体モデルに通じる。粒子群からなる擬似流体が通常の流体と力学的性質が異なるのは当然のことで、現在の理論的研究はこの擬似流体の構成方程式をいかに表すかという問題に取り組んでいる。

まったく別のアプローチとして土圧論の側からのものがある。土圧論で発達した手法は粉体工業分野に直接役立てられ広く応用されてきた。サイロ壁にかかる粉体圧はその典型である。

一方、粒子充填層内の流体運動による圧力損失についても古くから多くの研究がある。純然たる理論というより殆どは半経験論であるが、粉体圧の理論と組み合わせることによって、高濃度空気輸送にみられるプラグの運動などが解析された⁽⁷⁾。

粒子が希薄でも高濃度でもない中間濃度の場合の理論はやや遅れて登場した。中間濃度で粒子運動を支配する最も重要な要素は粒子間衝突である。我々はこのような粒子流を衝突支配流れ(collision-dominated flow)と呼んでいる。ちなみに現象を支配する力学的要因が粒子間接触であるような高濃度流れを、接触支配流れ(contact-dominated flow)と呼んでいる⁽⁸⁾。衝突支配流れでは、分子動力学や統計熱力学の分野で発達した理論が応用された。分子の場合との大きな違いは衝突によって粒子が運動エネルギーの一部を失う点である。この理論はkinetic theoryと呼ばれ、現在もなお多くの人々によって研究されている。傾斜壁面上の粒子流のような簡単な流れに対しては粒子速度、濃度、変動速度のエネルギー(粒体

温度と呼ばれる)などの分布に関して理論解が示されている。これに関する解説としては文献⁽⁹⁾が詳しい。

3. 計算機シミュレーション

流体力学の分野では数理解析が高度に進歩したが、それでも複雑な境界条件や乱流において実際問題に必要な結果を得るには数値解析に大きく依存せざるをえない。粒子複雑系では解析的な展開ができる場合は非常に限られており、流体力学のように広がりのある理論解析が確立されるまでに至らなかった。従って計算機のハードウェアの進歩と普及と共に一気に計算機シミュレーションに入った。しかし2で述べたように理論がないわけではなく、実用的な問題に対して具体的な解を得るには現象が複雑すぎるのである。

粒子複雑系の計算機シミュレーションは先ず流体力学において発達した手法を取り入れることから始まった。つまり粒子集合体を1つの流体と見なす方法である。現在我々はそれを連続体モデルと呼んでいる。この方法が信頼できる結果を出すか否かは歪みと応力の関係に相当する構成方程式の良否にかかっている。さらに具体的に言えば、構成方程式は通常、変動速度の相関からなっている。変動速度には流体の変動速度と粒子の変動速度があり、方向をも考えて組み合わせを作ると多くの相関を扱わなければならない。単相流の場合においても多様な流れ場に適用可能な構成方程式の誘導は困難である。最近では流体運動を厳密に表現していると考えられるナビエ・ストークス式を直接解く方法が盛んである。しかし、通常の乱流の場合に小さなスケールの渦までをとらえるには計算メッシュを非常に細かく取らなければならない。その結果、膨大なメモリーと計算時間がかかることがネックとなっている。

実際のプラントにおける装置は規模が大きく、それらを対象とする計算を行うには連続体モデルに依存せざるをえないため、現在市販されているソフトは殆ど連続体モデルを用いている。厳密性を追求するならば、個々の粒子運動の軌跡計算から全体像を導く方法が優れている。個別要素法、離散要素法、離散粒子法など様々な名前と呼ばれ

ている。ここでは離散粒子法と呼ぶことにする。

4. 離散粒子法の最近の話題

離散粒子法で計算される現象を表1にまとめる。粒子間相互作用の観点から大きく分けると表1のように無衝突流れ、衝突支配流れ、接触支配流れに分類される。

4.1 希薄な場合

固体粒子や気泡を伴う混相流の数値解析でこの数年特に注目される研究は、ナビエ・ストークス式だけに基づく方法である。粒子は単に動く固体壁にすぎないという形で解かれる。すなわち、個々の粒子の周りの流れはナビエ・ストークス式だけを用いて直接解かれる。粒子の周りの流れを捉えることができるまでにメッシュが細かく取られる。抵抗係数や揚力係数などは一切用いずに粒子表面における圧力と剪断応力を積分することによって、粒子に働く力が計算される。粒子に働く力によって粒子は位置を変えるが、新しい位置に対して流れ場が再度メッシュで区切られ、粒子周りの流れが解かれる。非常に計算負荷が大きいのが仮定を必要としない点に得難い長所がある。この種の計算は当初、静止流体中を複数の粒子が干渉しながら落下する場合から始まったが、その後、粒子の数が増え、混相流と言える段階に近づいている⁽¹⁰⁾。最近では乱流中に多数の粒子が存在する場合まで、研究が進み、粒子による乱流変調をナビエ・ストークス式だけで追求するまでに至っている⁽¹¹⁾。

ナビエ・ストークス式の直接解法による二相流の計算は、粒子（気泡）表面に作用する力によっ

て表面が変形する気泡の場合を対象として最近特に盛んである。^{(12)~(13)}

4.2 衝突支配流れ

最近、山本ら⁽¹⁴⁾は粒子間衝突を考慮したLES計算を行った。LESにおいて現れる経験定数に関して単相乱流の場合と同じ値を与えても、実験で観察される乱流変調と定性的には同様の結果が得られることが示された。さらに興味深い点は、意外に低濃度であっても粒子間衝突の影響が無視できないことが示されたことである。例えば、 10^{-4} 程度の体積割合で明らかに衝突の影響が見られた。 10^{-4} の粒子濃度は従来の常識で言えば衝突を無視できるぐらい十分に希薄と考えられてきた濃度である。

4.3 接触支配流れ

離散粒子法では当初、球形で非付着性粒子のみが扱われた。ひとたび粒子のダイナミクスの問題が解決されれば、次の段階として種々の複雑な要因を考慮する場合に研究が進展することは自然の流れと言える。事実最近の研究成果を見ると付着性^{(15),(16),(17)}、伝熱⁽¹⁸⁾、摩擦⁽¹⁹⁾など実用的に重要な問題が次々に扱われ、より現場サイドに立った研究が行われている。コピー機内のトナーの運動予測への応用も最近しばしば報告されている^{(20)~(22)}。目新しい応用としては、Maenosono et al.⁽²³⁾や三浦ら⁽²⁴⁾の研究が挙げられる。Maenosonoら、ミクロンオーダのラテックス粒子が表面張力によって互いに引き寄せられ、薄膜形成に至る過程をDEMの手法を用いて計算している。三浦らは、凝集粒子の粉碎のシミュレーションと同様の方法を用いて、切り込みを入れた錠剤に外部から力を

表1 離散粒子法の適用例

無衝突流れ	乱流拡散 集塵 低濃度管内輸送
衝突支配流れ	循環流動層 中濃度管内輸送
接触支配流れ	流体無視 単純剪断流れ 振動ベッド ホッパー及びシュート スクリーフィーダ ボールミル 回転容器内の流れ 粉体成形 凝集粒子の粉碎 雪崩 ふるい
	流体考慮 流動層、高濃度管内輸送

加えた場合に錠剤が分割される問題を扱っている。錠剤の幾何学的条件を種々に変化させ、錠剤形状と分割性の評価を行っている。

5. 方程式の解法

流体力学の数値解析では、流れ場をメッシュに区切ってナビエ・ストークス式を代数方程式に変換して解く差分法が伝統的に用いられてきた。最近、方程式の離散化の方法としてメッシュによる差分法ではなく、連続体である流体を粒子に置き換える方法も注目され、流体単相流においては、自由境界を有する流れや境界が変形する気泡の運動に対して有効に使われている⁽²⁵⁾。連続体モデルを用いて粉体の運動方程式を連続体として定式化した場合に、その解法を適用することに障害はない。文献⁽²⁶⁾には粉体流への応用を含めて解説されている。

6. あとがき

粒状体の運動の計算に対してDEM（個別要素法）が主に土質力学の研究者によって開発された。ボルツマン方程式に支配される気体分子の数値解法としてDSMC法が登場した。流体運動の数値解法の発達によって、その分野に対してCFD（計算流体力学）という呼称が与えられた。DEM, DSMC法とともに粒子間の相互作用を扱う手段であり、粒子濃度が低く粒子の衝突や接触が起こらない場合には必要のないものである。DEM, DSMC法, CFDは粒状体, 気体分子, 流体単相流の数値解析法としてそれぞれ別々に発展した。

筆者らの研究グループ（辻・田中・川口）は1980年代の後半から1990年代初めにかけて、これら別々に発達し異なった応用面を有していた3つの方法を組み合わせることによって、中濃度または高濃度の混相流における粒子運動を離散的に扱うことに成功した。流動層や高濃度輸送のように工業的に重要な場合への応用が広がったことによると思われるが、この10年間、予想を超える早さでこの計算法が世界中に広まった。最近の研究では上述したように、粉体现象を複雑にする種々の要因がプログラム内で考慮され、実用化に

向けて大きな努力が払われている。

文 献

- 1) 辻：空気輸送の基礎，養賢堂（1984）
- 2) 森川：流体・固体二相流，日刊工業（1979）
- 3) スラリー輸送研究会編，スラリー・カプセル輸送技術要覧，開発問題研究所（1979）
- 4) 日本粉体工業技術協会編，流動層ハンドブック，培風館（1999）
- 5) Taylor, G. I.: Proc. Lond. Math. Sci., 20, Ser. 2 (1922), 196
- 6) Davidson, J. F. and D. Harrison, "Fluidized Particles", Cambridge Univ. Press (1963)
- 7) Konrad, K., Harrison, D., Nedderman, R.M. and Davidson, J. F., Pneumotransport 5, BHRA, Paper EI (1980)
- 8) Crowe, Sommerfeld and Tsuji: Multiphase Flows with Droplets and Particles, CRC Press (1997)
- 9) Campbell, S. C., Ann. Rev. Fluid Mech. 22 (1990) 57-92.
- 10) Hu, H. H., Int. J. Multiphase Flow 22 (1996), 335-352
- 11) Kajishima, T., Takiguchi, S. and Miyake, Y., Recent Advances in DNS and LES (eds, Knight, D. & Sakell, L.), Kluwer Academic (1999), 235
- 12) Esmaeeli, A. & Tryggvason, G., J. Fluid Mech. 385 (1999), 325
- 13) Tomiyama, A., ISAC '97, High Performance Computing on Multiphase Flows (1997), 133
- 14) 山本, Potthoff, M., 田中, 梶島, 辻, 日本機械学会論文集, Vol. 65, No. 629B, (1999), 166.
- 15) 六車, 田中, 川竹, 辻, 日本機械学会論文集, Vol. 64, No. 619B, (1998), 662.
- 16) Mikami, T., Kamiya, H. and Horio, M., Chemical Engineering Science, 53 (1998) 1927

- 17) Iwadate, Y. and Horio, M., Fluidization IX, Proc. 9th Engineering Foundation Conf. On Fluidization, (1998) 293
- 18) Kaneko, Y., Shiojima, T. and Horio, M., Chemical Engineering Science, 54 (1999) 5807.
- 19) Rong, D., Mikami, T. and Horio, M., Chemical Engineering Science, 54 (1999) 5737.
- 20) Yamashita, M., Yamamoto, Y., Tanaka, T. and Tsuji, Y., Proc. of the Int. Conf. on Digital Printing Technologies : NIP13, Seattle, USA, Nov. 2-7 (1997) 77.
- 21) Tanida, K., Honda, K., Kawano, N., Kawaguchi, T., Tanaka, T. and Tsuji, Y., Proc. of IS & T's NIP14 : International Conference on Digital Printing Technologies, Tronto, Canada, October 18-23 (1998), 429.
- 22) 巽, 下坂, 日高, シャープ技法 76 (2000), 41
- 23) Maenosono, S., Dushkin, C.D., Yamaguchi, Y., Nagayama, K. and Tsuji, Y., Colloid Polymer Science 277 (1999), 1152.
- 24) 三浦, 木越, 後藤, 小笠, 早川, 森本, 安部, 伊東, 日本病院薬学会 (1998. 9)
- 25) 越塚, 数值流体力学, 培風館 (1997), 151
- 26) 粉体工学会編, 粉体シミュレーション入門, 産業図書 (1998). 91

微粒子の気中での挙動と捕集

金岡 千嘉男*

Chikao Kanaoka

が図1¹⁾のようにわかれば次式により推定できる

$$E = 1 - \exp\left(-\frac{4}{\pi} \frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{L}{d_f \eta}\right) \quad (1)$$

ここで、Lはフィルタ厚みである。

はじめに

気中から微粒子を分離する集塵装置は、製品の回収はもちろん、環境保全、労働・生産環境保全などの目的で広く使用されている。集塵操作は気流と粒子間の相互作用を利用して、粒子を系外に取り出す操作なので、その性能は捕集面近傍での分離作用の創出、利用の仕方に大きく影響される。沈着、捕集現象は対象となる粒子の粒子径、濃度、温度、雰囲気ガスなどによっても異なる。

そこで、本稿ではエアフィルタ、バグフィルタ、セラミックフィルタなどを例にとり粒子径、濃度、温度、雰囲気ガスが異なる場合について見られる現象について述べる。また、バグフィルタでは、その性能評価法の国際標準化の動き、高温集塵では、産業廃棄物処理プロセスへの応用についても言及する。

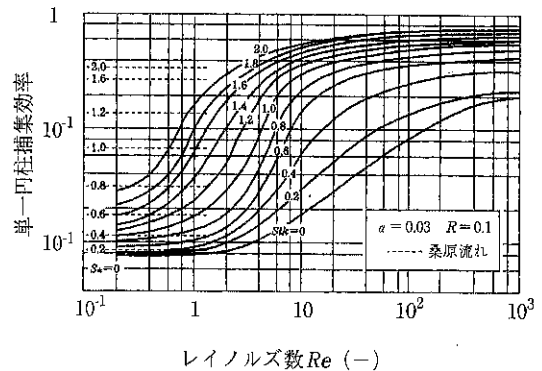


図1 全Re数領域での単一円柱による慣性さえぎり効率

1. エアフィルタによる粒子の捕集

エアフィルタの繊維充填率 α は通常、数パーセント程度であり、HEPAフィルタのように高い場合でも10%を越えることはほとんどないので、隣接繊維間の距離は繊維径 d_f の数倍以上はあるので、各繊維のまわりの気流も隣接繊維にそれほど影響されないと考えることができる。したがって、繊維上に粒子が全く捕集されていない清浄エアフィルタの捕集効率Eは、1本の繊維の捕集効率 η

エアフィルタでは、捕集された粒子は繊維上に残るので、繊維のまわりの流れを変化させ、後続の粒子の捕集に影響する。図2²⁾、3³⁾は液体のDOP粒子と固体の鉛粒子を慣性さえぎりの捕集条件で、捕集したときの堆積状態の時間変化を示したものである。

図のように液体のDOP粒子は、捕集されると、粒子としての形状を保つことができないので、繊維表面全体に広がる。しかしある程度時間が経過すると、一定間隔で、大きな液滴を形成し、それが時間とともに大きくなる。さらに時間が経過すると、液滴は繊維に沿って振動し、隣接する液滴同士との衝突により成長する。液滴がさらに大きく

*金沢大学工学部土木建設工学科
〒920-8667 金沢市小立野2-40-20
Tel. (076) 234-4645

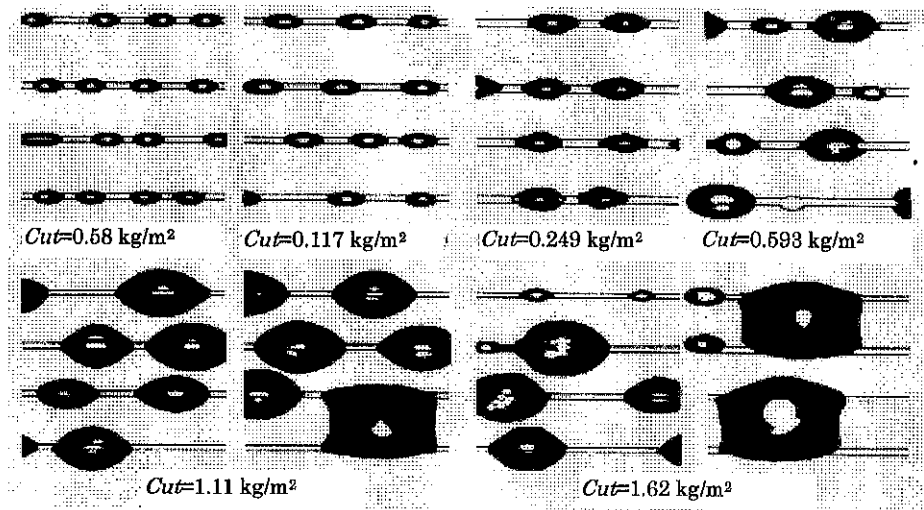


図2 ステンレスワイヤーに捕集されたDOP粒子の堆積形状の経時変化
(繊維径 $60\mu\text{m}$, 繊維間隔 $525\mu\text{m}$, ろ過速度 4m/s)

なると隣接繊維にまたがったり、飛散したりする。これに対し、固体粒子では、先に捕集された粒子が後続の粒子の進路をさえぎるため、繊維表面に

捕集されるよりも、すでに捕集されている粒子上に捕集される確率が大きく、堆積物を形成する。しかも時間が経過するとその傾向が助長され、急激に大きく成長する。堆積構造は捕集条件、粒子及び繊維物性などにより変わる。

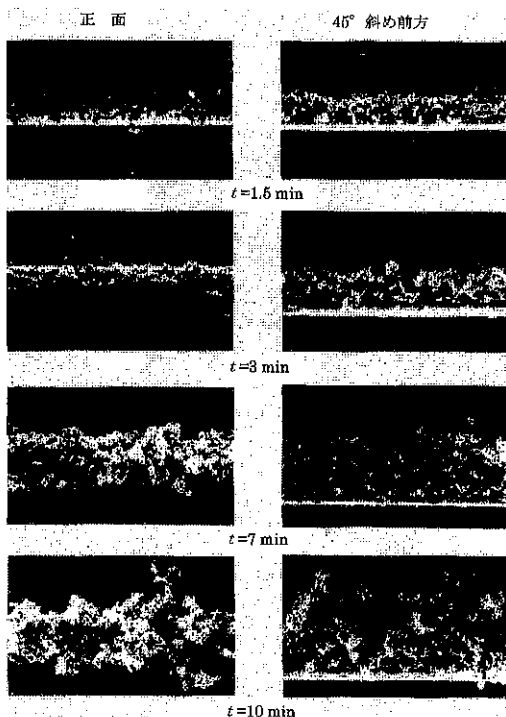


図3 タングステンワイヤーに捕集された鉛粒子堆積物形状の経時変化
($d_f = 10\mu\text{m}$, $d_p = 1\mu\text{m}$, $u = 50\text{cm/s}$,
 $\rho_p = 11.34\text{g/cm}^3$, $Stk = 3.5$, $R = 0.1$)

図4, 5⁴⁾は堆積粒子量はほぼ同じだが捕集機構が慣性、拡散と異なるときの堆積状態の顕微鏡写真である。拡散さえぎりでは、粒子はおおむね繊維の半径方向へ樹枝状(デンドライト)に成長しているが、堆積量が多く、しかも対流が強くなり、さえぎり効果がかなり大きいため、繊維背面では堆積量が少ない。ところが、慣性効果が強い図5では、粒子は繊維前面にしか沈着せず、デンドライトというよりは、塊状に堆積している。この場合、拡散域と異なり粒子堆積の効果は顕著ではなく、粒子径が大きいため粗い堆積物を形成する。このように粒子の堆積構造は、捕集機構により変化し模式的には図6のようにまとめられる⁵⁾。

粉塵堆積時のフィルタ性能は繊維径、充填率および、それらの分布と堆積粒子量などにより変化するので、式1では推定できないが、均一径の繊維が均一に充填されているフィルタでは、粉塵負荷時の単一繊維捕集効率が一次式で近似できるので⁶⁾、フィルタ効率は次式のように得られる。

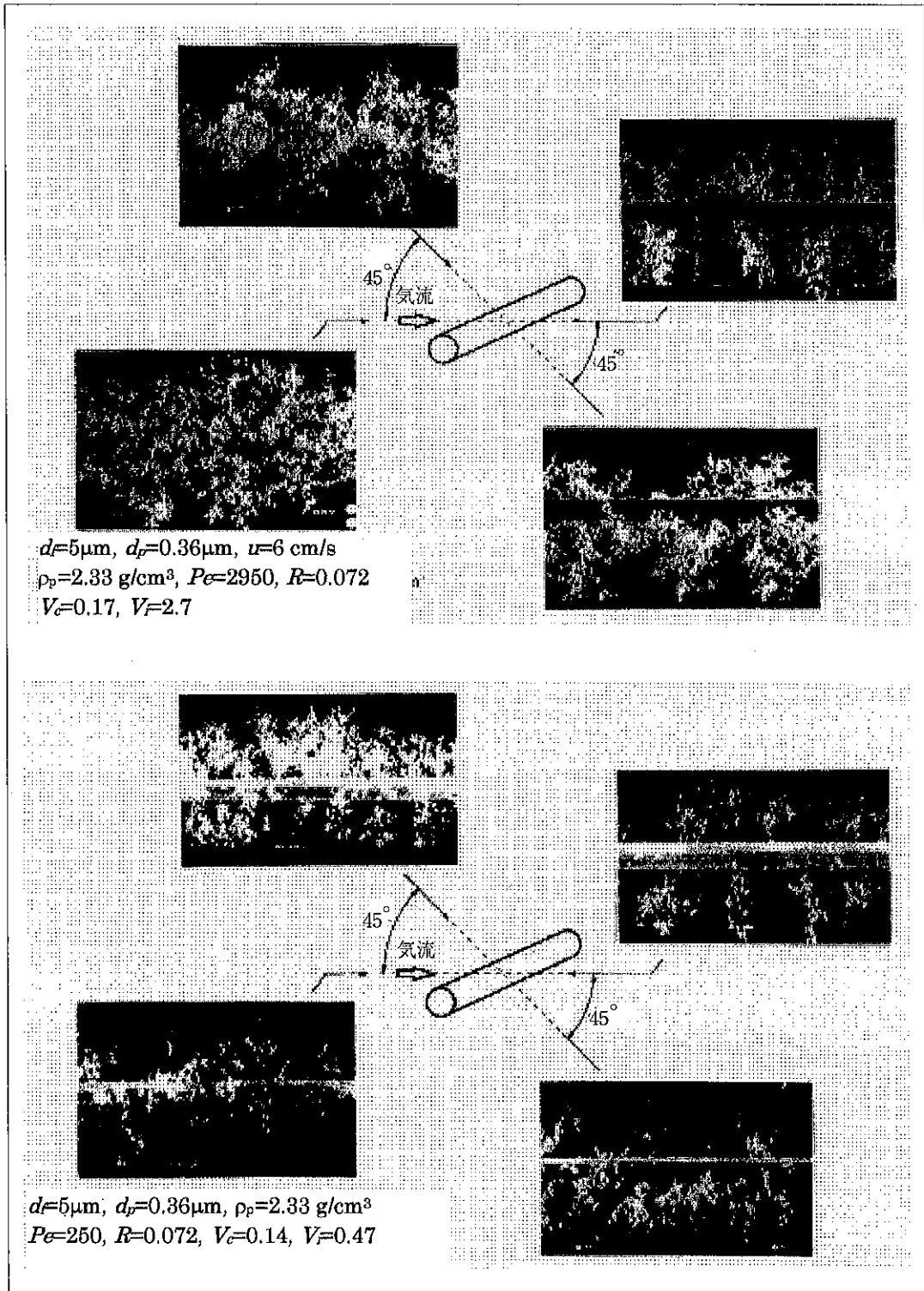


図4 拡散さえぎり支配域での粒子の堆積状態

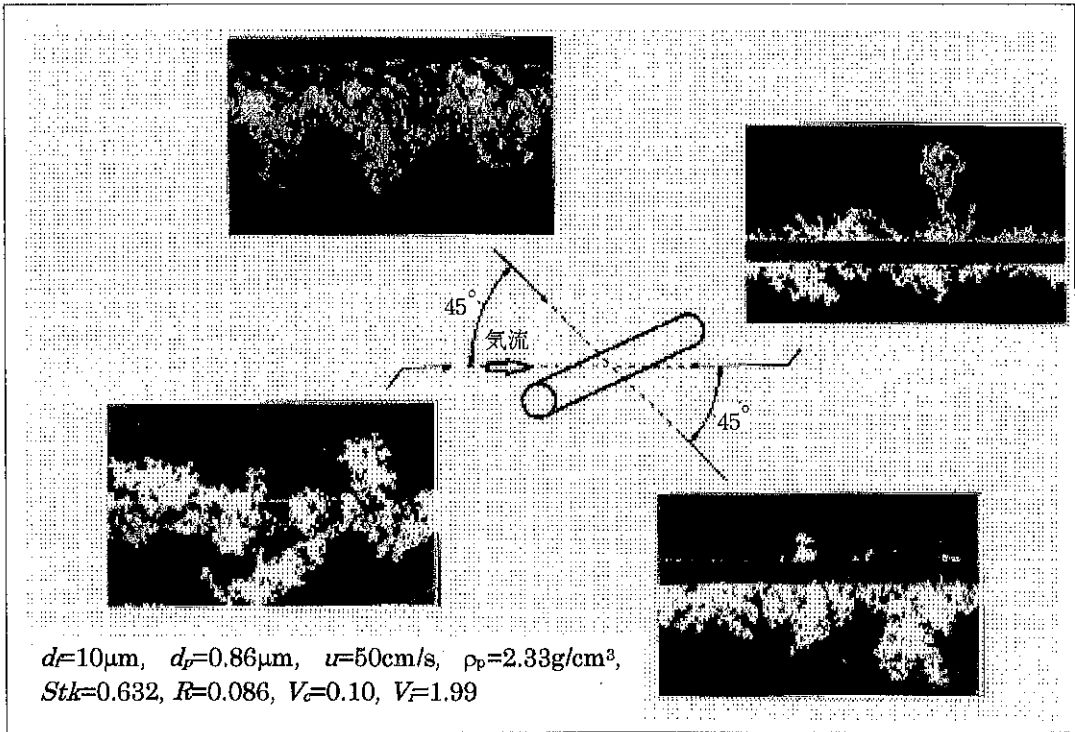


図5 慣性さえぎり支配域での粒子堆積状態

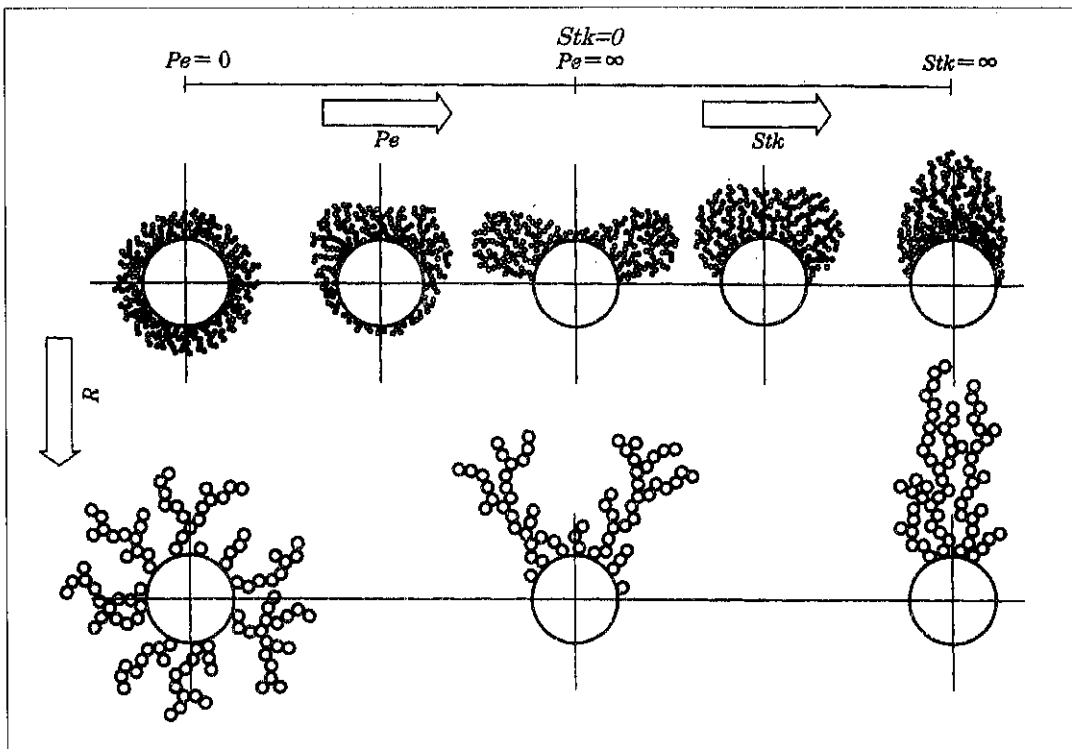


図6 繊維上での粒子堆積形状と捕集機構

$$E = 1 - \frac{\exp(-\lambda ACut)}{\exp(-\lambda ACut) + \exp(AL) - 1} \quad (2)$$

$$A = \frac{4\alpha}{\pi(1-\alpha)dt}$$

また、フィルタの圧力損失は、各繊維に働く流体抗力からも求められるので、粉塵負荷時の見かけ繊維径や抗力係数が捕集条件、堆積量などと関係付けられれば、繊維径や充填率が任意に変わるフィルタの性能を評価することができる。

図7は、繊維充填率と繊維径が厚み方向に表1に示すように変化する5種類のフィルタについて、表2に示す条件で粒子をろ過したときのフィルタ捕集効率と圧力損失の時間的変化を示したものである。

表1 繊維充填率及び繊維径分布

フィルタ	充填率 (-)	繊維径 (μm)
1	0.04	30
2	$0.04(x/L) + 0.02$	30
3	$0.06(x/L)^2 + 0.02$	30
4	0.04	$-30(x/L) + 45$
5	0.04	$45(1-x/L)^2 + 15$

表2 計算条件

入口濃度	C_{in} (mg/m^3)	100
粒子径	d_p (μm)	0.84
フィルタ厚さ	L (mm)	50
平均繊維径	d_{fv} (μm)	30
平均充填率	α (-)	0.04
ろ過速度	u (cm/s)	50

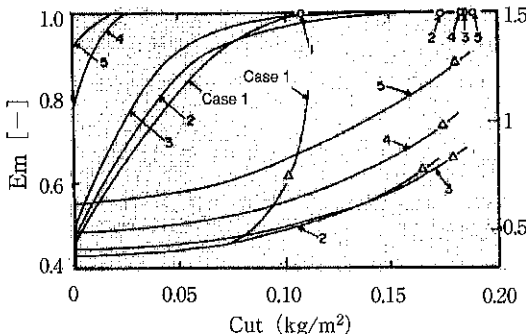


図7 各種勾配フィルタの捕集効率と圧力損の経時変化の計算結果

2. バグフィルタによる粒子の捕集

バグフィルタは、図8のように気流を遮る形で円筒形あるいは封筒形の織布あるいは不織布製のろ過材を配置することにより、粉塵粒子を気流中より除去する集塵方式である。

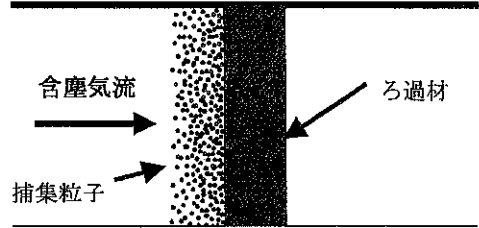


図8 バグフィルタによる粒子捕集の概念

通常、粉塵濃度が高いので、粉塵はほとんどフィルタの上に捕集され、粉塵層を形成するので、粒子径によらず高い捕集効率を得られる。しかし、堆積粉塵は気流の流通抵抗を増すので、適当な間隔での取り除き、すなわち払い落としが必須であり、払い落としの良否がフィルタの性能、ろ布寿命などに重大な影響を与える。

バグフィルタは、粉塵除去に加えてSOx, NOx, ダイオキシン類等の有害物質除去に有効な集塵法であり、繊維ろ過材は重要な役割を果たしている。しかし、国内はもとより、世界的に標準的な性能評価法がなく、ユーザにとっては適正な製品選択を困難とし、製造業者では製品開発速度の遅延原因となっている。このため、繊維フィルタ材の性能評価の標準的な方法があれば、これらの問題を解決できるはずである。

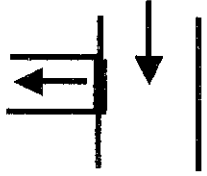
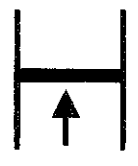
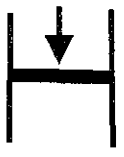

標準化においては、以下の手順が必要である。

- ①ろ過特性評価用試験装置の設計と評価：現状試験機の性能の比較、実験室段階での性能評価試験方法の手順の設定、市販ろ過材のろ過性能の比較調査（統一テスト）、フィールドテスト
- ②現状の耐久性評価方法の確立：市販ろ過材の耐久性比較評価、実験室段階での耐久性評価試験機の仕様設定、フィールドテスト
- ③標準化作業：現状調査、標準化案の提案

統一テスト

一般に、性能評価装置に要求される性能・機能

表3 我が国におけるバグフィルタ性能評価装置の概要

	平 板 型			円 筒 型
	横 向 き	上 向 き	下 向 き	
概 略				
台 数	4	3	1	4

は、使用目的によっても異なる。表3は現在、我が国の企業7社が所持している12機の評価装置の概略をまとめたものである。

ろ過材形状としては、平板型と、円筒型があり、平板型については気流流通方向で3種類ある。細かく見ると、装置ごとに異なっており、払い落とし方式、試験条件等も異なっているため、同一のろ過材を評価しても得られる評価は、装置ごとになる事が想像される。

そこで、本研究では、5種類のろ布を使用し、ほぼ同一の運転条件で、実験をし、捕集効率、残留ダスト量、払落とし100回までの集じん時間と残留圧損の上昇幅の値を測定する統一テストを実施した。なお、図9と図10に現在、当研究室およびドイツVDI規格に基づく装置の概略を示す。さらに、図11、12に当大学の装置により得られた測定結果の一例を示す。

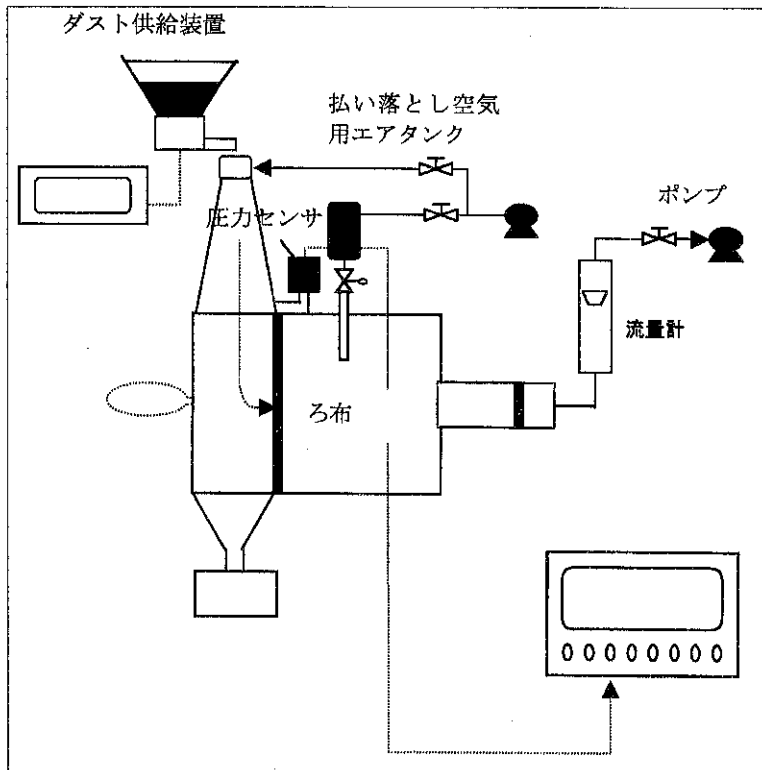


図9 金沢大学における平面形ろ過性能評価装置の概略

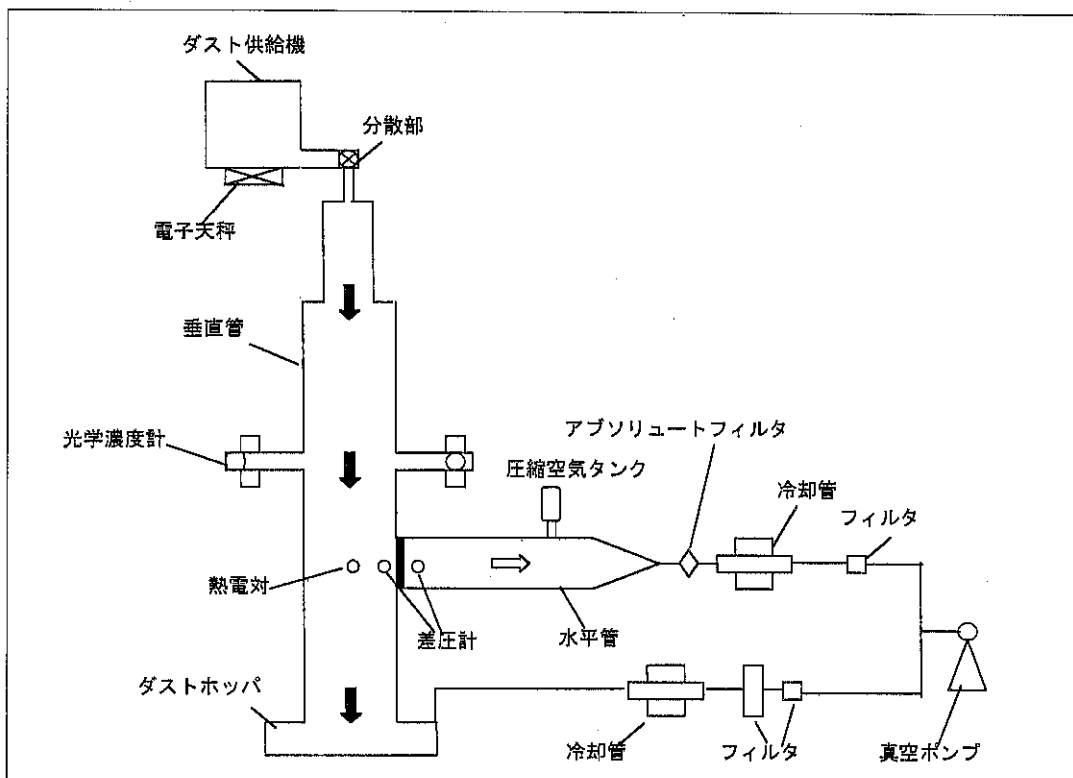


図10 VDI規格に基づく平面形ろ過性能評価装置

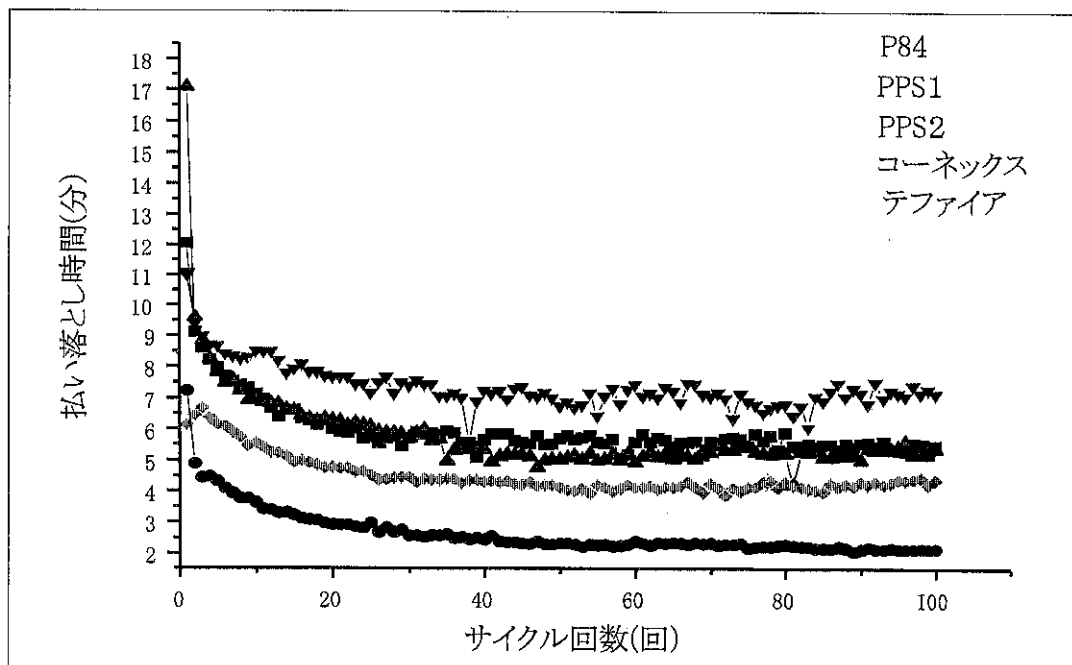


図11 金沢大学において測定された払い落とし時間間隔の経時変化の1例

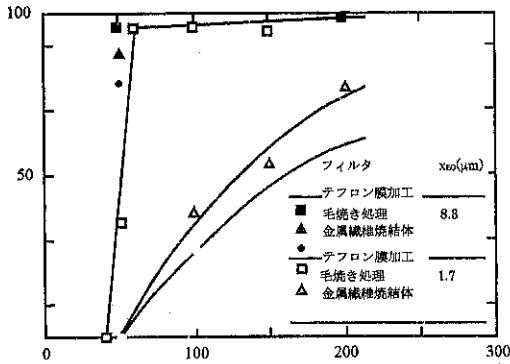


図12 払い落とし効率の測定例

3. セラミックフィルタによる粒子の捕集⁷⁾

高温集塵では、処理対象ガス温度への耐性から、使用できる素材に制約がある。このため図13⁸⁾に示すように多くの素材形態が提案されており、これらを用いて、多孔質焼結体、織布バッグ、繊維成形体フェルト、コンポジットフィルタなどとして作られ、性能が検討されているが、現在のところ、堆積粉塵の払い落とし操作をしてもフィルタ面の変形のない形式のフィルタが実用に近いと考えられている。

バッグフィルタも同様であるが、隔壁形式のフィルタでは、捕集ダストがろ過材上に堆積して気流の流通抵抗を大きくするので、時間とともに性能が変化する。このため、粉塵の捕集堆積過程と気流の変化を同時に計算しなければ、性能の正確な理解が困難である。

そこで、いわゆるキャンドルフィルタの場合について、異なる温度、圧力で3分間ろ過したときの、気流を計算した結果を図14に示す。A,Bは温度の影響を見たものであるが、ガス粘性は高温ほど大きいので、粘性効果の現れやすいエレメント方向に抑えつけられる様子が分かる。さらに圧力が高くなると、Cのようにさらに壁面方向に押しつけられ、粘性効果が強まっている。また、低温でも、空間内でのエレメントの占める割合が大きいDでもやはり粘性の影響が現れている。

図15に、エレメント上での粉塵の堆積量分布及びその経時変化を示す。Aは流入ガス温度、Bは圧力、Cは充填率の影響を比較したものである。いずれの場合も、ろ過時間とともに堆積量は増加するが、前方よどみ点で堆積量が最も多く、角度とともに減少し、120~150度で極小となった後、再び増加する。そして、温度、圧力、充填率が大きくなるほど粘性効果が大きくなるため、分布が均一になる傾向にある。さらに、ろ過時間が経過

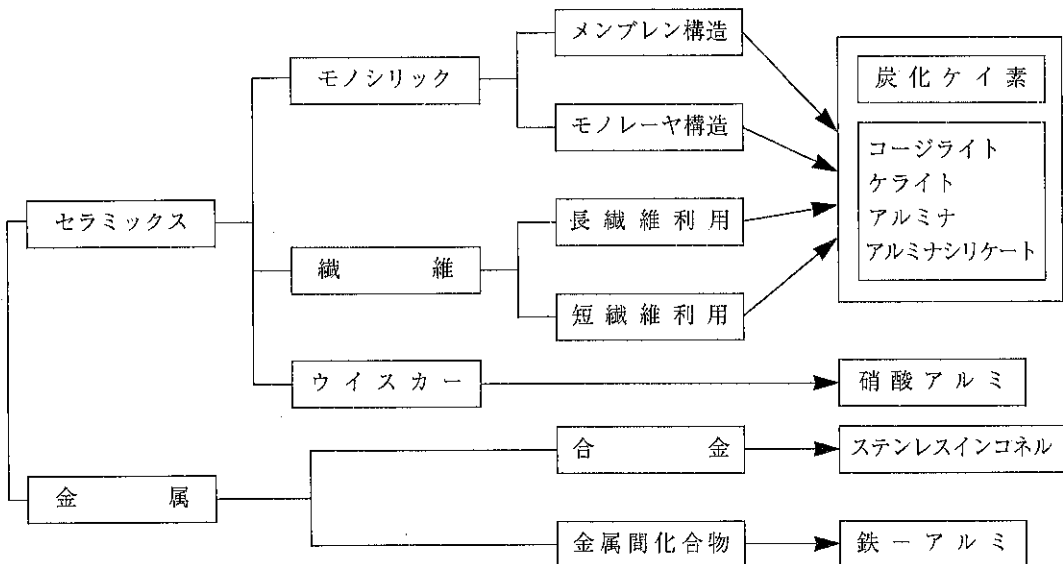
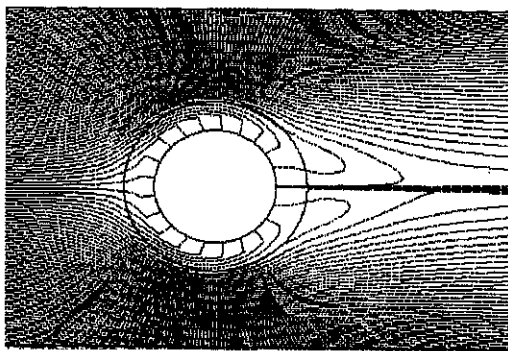
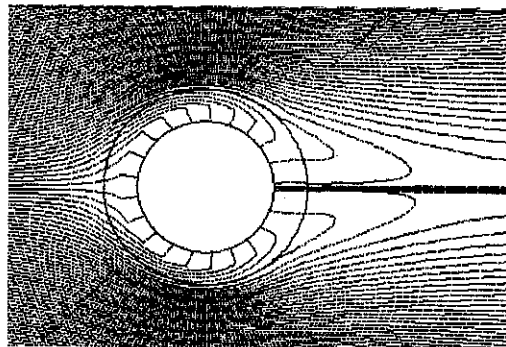


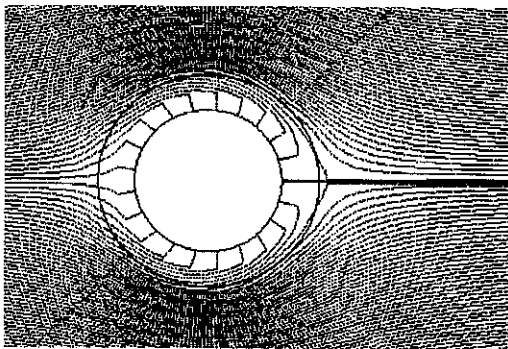
図13 高温集塵用材料の構成



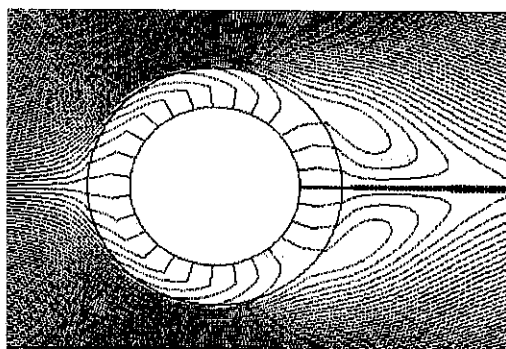
A ($T = 293\text{K}$, $P_2 = 1 \text{ atm}$, $\alpha = 0.03$)



B ($T = 1223\text{K}$, $P_2 = 1 \text{ atm}$, $\alpha = 0.03$)



C ($T = 1223\text{K}$, $P_2 = 10 \text{ atm}$, $\alpha = 0.03$)



D ($T = 293\text{K}$, $P_2 = 1 \text{ atm}$, $\alpha = 0.12$)

図14 セラミックフィルタをまわりの流れの数値計算結果

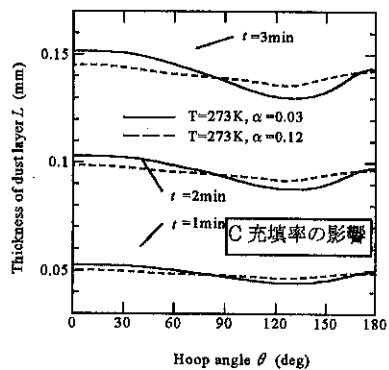
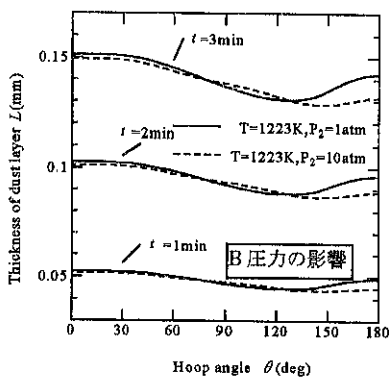
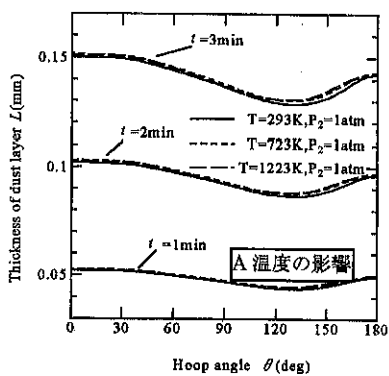


図15 フィルタ上での粉塵堆積量分布に及ぼす温度、圧力、エレメント充填率の影響

すると、堆積粉塵量が増え透過抵抗が大きくなるため、堆積量分布は均一になる傾向がある。

ろ過速度も時間の経過に伴い図16に示すように徐々に遅くなる。この場合も、高温になると粘度が大きくなるため、減少率が大きくなっている。逆に、圧力損失は高温ほど上昇率が高くなっている。

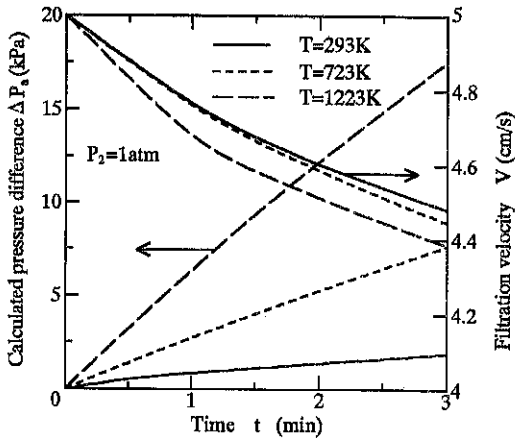


図16 ろ過速度および圧力損失の経時変化

高温集塵法による廃棄物燃焼排ガス中の重金属の除去

高温集塵の応用の一つとして、産業廃棄物の焼却排ガスの高温集塵を行なったので、その紹介を簡単にする。

図17に高温集塵装置も用いた廃棄物排ガス処理システムを示す。処理能力は75kg/hであり、産業廃棄物として、カーシュレッダーダストを用いた。

シュレッダーダストはまず、熱分解炉に供給され、約300℃で熱分解ガスとチャー(灰+未燃カーボン)に分解される。熱分解ガスとチャーは燃焼炉に導かれ、2次燃焼空気により、約1100℃で燃焼しながら溶融炉へと導かれる。約1350℃で溶融されたチャーは溶融炉下部の排出口から排出され、水冷されることによりスラグを生成する。また、排ガスは約700℃で高温集塵装置に導入される。集塵後のガスは蓄熱式セラミック熱交換機内を通過し、熱交換され、常温近くで煙突から大気中に排出される。

実験は集塵装置出口温度350℃～500℃の範囲で行なった。古形粒子の集塵率はほぼ100%であったが、金属成分について、興味ある結果が得られた。

図18は集塵装置出口温度550℃のときについて、金属ごとに収支を示したものである。図のように、Pbはほとんど集塵灰側になく、Crでは約半分が通過している。入口では粒子状として存在していたので、フィルタ表面で物質の状態変化が起こったと考えられる。他の金属については、Feは94%、Znは96%、CuとCrは98%と非常に高い効率で集塵されている。特に、ダイオキシン類

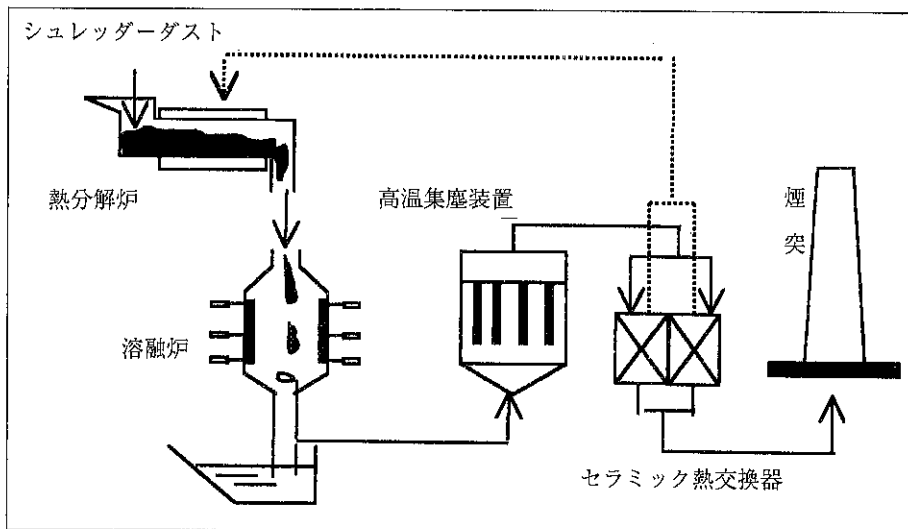


図17 高温集塵装置を用いた廃棄物燃焼排ガス処理システム

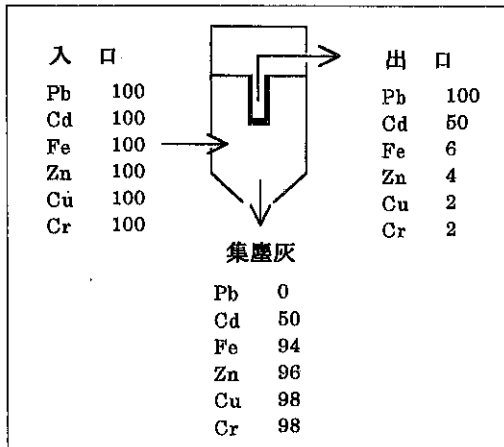


図18 高温集塵による粒子状重金属類の除去率

生成に触媒作用があるCuやFeが約700℃の高温では、排ガスからほぼ完全に除去されることは、高温集塵の有用性を示すものとして特筆される。

まとめにかえて

筆者は、これまで、主に粒子の物理的挙動を中心に研究を行い、今でもその面が強いので、ややもすると物理的な挙動のみしか考慮してこなかった嫌いがある。しかし、対象が広がるに従い、それだけではカバーできない分野がどんどんと広がっており、複合的、総合的なものの見方、取り組みが必要になってきていると痛感している。

参 考 論 文

- 1) Emi, H., Okuyama, K. and Adachi, M.: J. Chem. Eng., Japan, 10, 148 (1977)
- 2) 金岡千嘉男, 江見準: 空気清浄, 22, 1 (1985)
- 3) Kanaoka, C., Emi, H. and Tanthapanichakoon, W.: Proc. Inter. Symp. On Powder Tech. '81, p.509 (1981)
- 4) (社)日本粉体工業技術協会編, “集塵の技術と装置”, p.48 (1997)
- 5) 金岡千嘉男: エアロゾル研究, 4, 256 (1989)
- 6) Myojo, T., Kanaoka, C. and Emi, H.: J. Aerosol Sci., 15, 483 (1984)
- 7) 金岡千嘉男, 木嶋敬昌; 粉体工学会1997年度秋期研究発表講演論文集, 177 (1997)
- 8) 飯田淳一, 荒木健, 平松恭二; 粉体工学会1997年度秋期研究発表講演論文集, 203 (1997)

気相合成プロセスによるナノ粒子の 合成と性状の評価

奥山喜久夫*, 中曾 浩一*
Kikuo Okuyama Koichi Nakaso

1. はじめに

最近、ナノテクノロジーに対する関心が急速に高まっており、新聞、雑誌等で目にする機会も非常に多くなり、いくつかの企業がナノテクノロジー研究センターを設立している。ナノテクノロジーが重要となってくるという傾向は、半導体の集積度の向上やバイオテクノロジーの革新的技術の出現とも深く関連しており、今後の私たちの生活を支えるIT産業、あるいは環境保全、省資源などの現在直面している深刻な問題等に対する解決のひとつの指針がこのナノテクノロジーであると大きな期待が寄せられている。

ナノテクノロジーの詳細については、簡単に説明すれば、大きさが1nm (10^{-9} m) から数十nm程度の物質の合成プロセスと合成された物質の構造、機能を扱うテクノロジーのことである¹⁾。固体物質の大きさがナノメートルオーダーの超微粒子（以下ナノ粒子と呼ぶ）になると、同じ物質のバルク状態と異なる特異な電子的、光学的、電気的、磁氣的、化学的、機械的特性などを発揮する（これを量子サイズ効果と呼ぶ）ことから、特に粒径が1nmから10nmのシングルナノ粒子は、高性能化、高機能化、小型化、省資源化などが要求されている新しいデバイス用の原料材料として将来重要になると考えられている。その具体例として、プリント基板の補強・難燃用として基板のマ

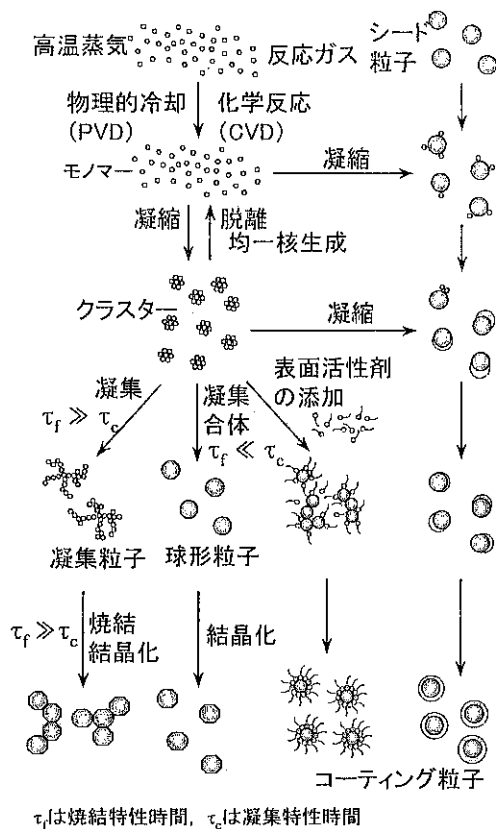
トリクス樹脂中に添加する無機フィラー（分散性が向上し、樹脂の強靱化、難燃性等の向上が期待できる）、ディスプレイ等に用いる発光素子（粒子サイズによる量子サイズ効果によって発光色が異なり、環境に安全な単一物質により三原色の光を発行させることが可能となる。また、発光素子にナノ粒子を用いるため、解像度の高い発光が可能となる）、光電変換素子（いわゆる太陽電池）（効率の高い光電変換が期待できる）また、記録媒体（磁性体粉末をナノ粒子化させることで記録媒体の密度の向上が期待できる）などが挙げられる。このような高機能を発現するためには、用いるナノ粒子の性状のうち、粒子の大きさ、形態および分布が重要で、非凝集、球形で、粒径分布が狭く、しかも化学組成、結晶構造などが制御されたものが要求されている。

ナノ粒子の合成法については、ガス-粒子転換プロセスに代表される気相法、アルコキシド（ゾル-ゲル）法、共沈法、液滴-粒子転換プロセス等に代表される液相法が挙げられるが、特にこの中でガス-粒子転換プロセスと液滴-粒子転換プロセスとを総称してエアロゾルプロセスと呼び、現在注目を集めている。ここでは、このエアロゾルプロセスによるナノ粒子の合成と性状の評価について述べる。

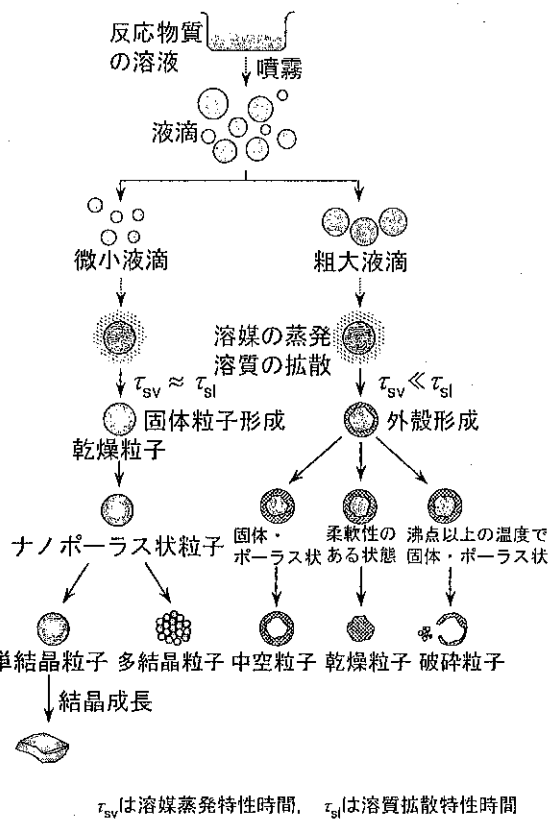
2. エアロゾルプロセスによるナノ粒子の合成

エアロゾルプロセスでは、図1に示すような製造過程によってナノ粒子をエアロゾルとして製造

*広島大学大学院工学研究科 物質化学システム専攻
(〒739-8527 東広島市鏡山1丁目4-1)
Tel. (0824) 24-7716



(a) ガス-粒子転換プロセス



(b) 液滴-粒子転換プロセス

図1 エアロゾルプロセスにおける微粒子生成過程

する。図1(a)は、ガス-粒子転換プロセス、図1(b)は、液滴-粒子転換プロセスをそれぞれ示している。ここで、ガス-粒子転換プロセスは、高温蒸気の冷却による物理的凝縮プロセス (Physical Vapor Deposition : PVD法) および気相化学反応による粒子生成プロセス (Chemical Vapor Deposition : CVD法) に大別される。

2.1 ガス-粒子転換プロセス

ガス-粒子転換プロセスによる微粒子の製造プロセスでは、蒸気および反応ガスの濃度、キャリアガスなどの選択により、微粒子では大きさ、濃度、結晶構造などを制御できるという特徴を有する。

CVD法により製造される粒子は、直接ナノフェイズ材料となるために、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 MnFeO_4 、 ZrO_2 、 AlN 、 SiN 、 MgN などのナノ粒

子が製造されている。フラーレン、半導体および超伝導体微粒子の製造も盛んで、 ZnS 、 CdS 、 GaAs 、 InP やイットリウム系、ビスマス系酸化物超伝導体の微粒子が製造されている。また、多成分系微粒子の製造も、 TiN 、 ZrN 、 HfN などの窒化物微粒子、 CoSi 、 FeSi_2 、 Mn_2Si などのケイ素化合物微粒子などが製造されている。特に最近では、多成分系微粒子を直接得ることができる単一ブリーカーサが合成されており、 Ge-Mn 、 Si-C-N 系微粒子も製造されている。

PVD法では、試料を物質の融点近く加熱させて高温蒸気を発生させ、これを冷却すると、核生成および凝縮によりナノ粒子が発生する。試料の材質 (Ag, Au, Cuなど) と、冷却温度や試料の蒸発温度の制御により発生する粒子の大きさは約数nmから100nmの範囲に調節できる。レーザーアブレーションPVD法では、Si, Wなど各種のナ

ノ粒子が製造されている。

(i) ガス-粒子転換プロセスによる微粒子生成過程の評価

ガス-粒子転換プロセスによる微粒子の発生および成長を整理すると次のような因子が影響する。①化学反応もしくはガスの冷却による凝縮性物質の過飽和状態の形成、②均一核生成によるクラスターの生成、③物理的凝縮もしくは表面・体積反応によるクラスターおよびナノ粒子の成長、④凝集によるクラスターおよびナノ粒子の成長、⑤焼結もしくは融着を伴う形態および結晶の変化、などが主である。また、製造装置内壁への粒子沈着も同時に生じており、特にブラウン拡散の影響の大きいナノ粒子では、この影響は無視できない。

ガス-粒子転換プロセスにより大きさの揃ったナノ粒子が合成される条件は、以下のようであると考えられる。①化学反応もしくは高温蒸気の冷却を瞬時に終了させ、均一核生成により粒子が発生する期間(核生成期)を短くする、②均一核生成の期間と凝縮による成長の期間を分離する、③凝集による粒子成長を抑制する、④凝縮成長の様式を選択する、⑤シード粒子を導入し、それらを凝縮成長させる。①および②は、先に均一核生成により発生した粒子の成長と同時に新たな核の生成が起こると、その結果粒子の分布が広がるため特に重要である。これは、過飽和度の上昇速度が非常に大きいときに生じやすく、均一核生成による粒子の発生が一旦終了したら、再度均一核生成が起こらないようにする必要がある。③の凝集現象の抑制は、気相中での微粒子の場合は困難であり、粒子のブラウン運動もしくは乱流により粒子は容易に凝集する。凝集により粒径分布の幾何標準偏差は1.4から1.6程度となるので凝集現象はできるだけ避けなければならない。④の凝縮による粒子成長様式を選択は、物理的拡散凝縮か、化学反応(表面反応もしくは体積反応)かを見極め、できるだけ粒子のサイズが揃う物理的拡散凝縮による成長条件を選択する。⑤のシード粒子を用いる場合も、サイズの揃ったシード粒子を用いることが重要なのは当然である。シード粒子を用いてナノ粒子を製造する場合には、均一核生成

による新たな粒子の発生は極力避けなければならない。

ガス-粒子転換プロセスによる粒子の生成過程を評価するには、エアロゾルの一般動力学方程式(GDE: General Dynamic Equation)の数値計算が必要となる²⁾。クラスターが衝突・合体(凝集)し、微粒子へと成長するとき、粒子生成の最終段階における生成粒子のサイズ・形態は、凝集特性時間(τ_c)および焼結特性時間(τ_f)の大小関係によって決まる。 $\tau_c \ll \tau_f$ の場合、非球形の凝集粒子が生成されるが、 τ_f 時間経過すると焼結が進み、球形粒子となる。しかし、この τ_f 時間内に別の粒子が凝集すると、この場合も凝集粒子が生成する。 τ_f の表示式は、焼結機構、粒子の物性(融点、拡散係数など)、温度、さらに凝集体を構成する一次粒子のサイズの関数となる。したがって、製造される粒子のサイズの評価には、セラミックスの科学での焼結現象が重要となるが、両現象とも装置内の温度プロファイルにより決まる。

図2は、Ag粒子、TiO₂粒子、SiO₂粒子、Al₂O₃粒子の一次粒子径 d_p による τ_f の温度依存性を示す。 τ_f は温度および粒子の種類に大きく依存し、 d_p によっても大きく変化する³⁾。

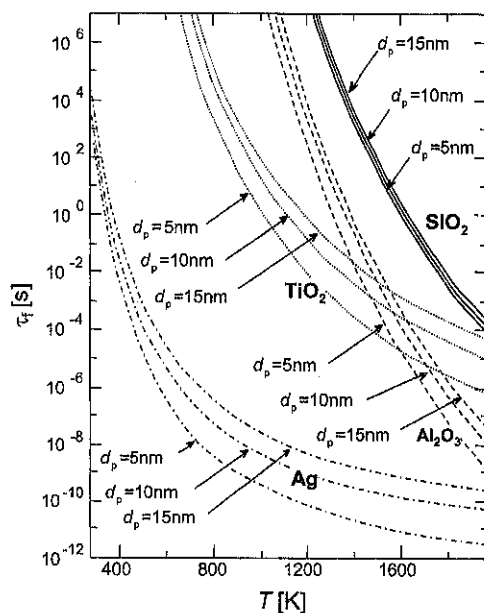


図2 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃および銀粒子の一次粒子径 d_p に関する焼結特性時間 τ_f の温度依存性

CVD法による微粒子の製造法を用いる熱源より分類すると、(1) 化学炎プロセス、(2) プラズマプロセス、(3) レーザプロセス、(4) 電気炉加熱プロセスとなる。図3 (a) にリアクター内の温度分布および凝集特性時間 (τ_c) と焼結特性時間 (τ_f) の定性的変化の一例を示す。リアクターの入口近傍で、クラスターの生成が始まり、一般に温度が上昇すると凝集特性時間が焼結特性時間より大きくなる (A領域)。すなわち、粒子は凝集および凝縮により成長し、焼結は瞬時に終了するため、球形粒子が発生し、粒子径は衝突回数に依存する。焼結特性時間が凝集特性時間より大きい場合 (B領域) には、上に述べたように凝集体となり、凝集粒子の形態および焼結現象により変化する。図3(b)(ii) のように焼結特性時間が凝集特性時間をゆっくり越える場合には、粒子間にネックングが進んだハードな凝集体となる。前者の場合はプラズマリアクタにおいて、後者の場合は火炎および電気炉加熱プロセスにおいてよく現れる現象である。CVD法によりナノ粒子を生成するには、急激に高温にして、化学反応を瞬時に生じさせ、短い核生成期間で粒子を発生させ、その後

急激に冷却させて、一次粒子の成長および焼結を抑制させることが重要である。また、均一核生成および物理的拡散凝縮により発生した金属のナノ粒子では、衝突するとすぐに合体し、容易に10nm以上の粒子となるために、ナノ粒子の凝集体が生成される前にチオールのような界面活性剤の蒸気を凝縮させて粒子表面を改質し、不整形粒子の生成を抑制することが重要である。

(ii) 気相反応法による酸化チタン微粒子の製造

CVD法による酸化チタン (TiO_2) ナノ粒子の製造過程について、粒子の製造実験と、粒子の生成・成長過程を考慮したモデル計算によって、製造されたナノ粒子の性状に及ぼす原料や反応温度の違いなどの影響を検討した⁴⁾。微粒子製造実験ではチタンテトライソプロポキシド (TTIP) の熱分解反応もしくは四塩化チタン (TiCl_4) の酸化反応を用いて酸化チタン粒子を製造し、製造された微粒子の凝集粒子としてのサイズ分布を微分型静電分級器 (Differential Mobility Analyzer: DMA) および凝縮核計数器 (Condensation Nucleus Counter: CNC) を用いて測定した。また、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) により凝集粒子を構成する一次粒子の粒径分布を求めた。

図4はTTIPを用いた場合の (a) 凝集粒子径 d_m 、(b) 一次粒子径 d_p の分布である。これより、800℃～1200℃にかけて凝集粒子径は減少し一次粒子径は増加していることがわかる。これは凝集粒子の焼結・融合により凝集粒子が緻密化、一次粒子が成長したものと考えられる。しかし、1200℃以上の温度では逆に凝集粒子径は増加し、一次粒子径は減少していることがわかる。これは反応温度が高いため、粒子の反応器内の滞留時間が減少し、先ほどのような焼結の影響が緩和されたものと考えられる。一方、図5に TiCl_4 を原料としたときの、生成粒子の粒径分布の反応温度変化に対する変化の様子を示すが、先ほどのTTIPの場合とは異なり、凝集粒子径は反応温度の上昇とともに大きくなっており、また粒子個数濃度も増加していることがわかる。しかし、 TiCl_4 の一次粒子径変化はTTIPの場合とよく似た傾向を示している。これは、原料が異なるため、生成の出

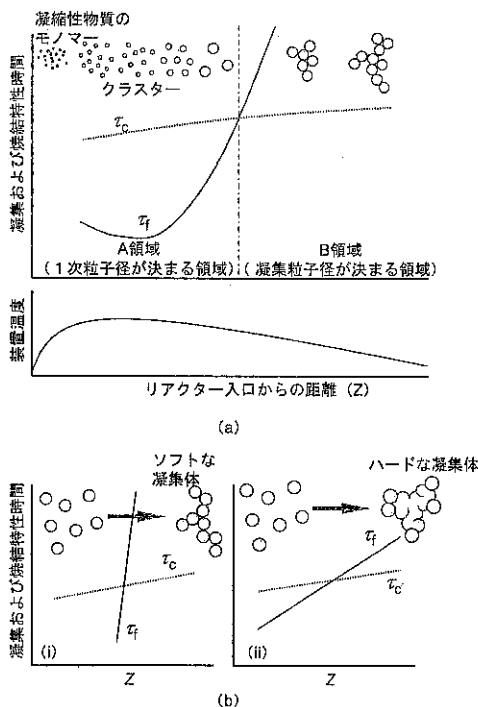


図3 ガス-粒子転換プロセスにより生成される凝集粒子の形態と特性時間との関係

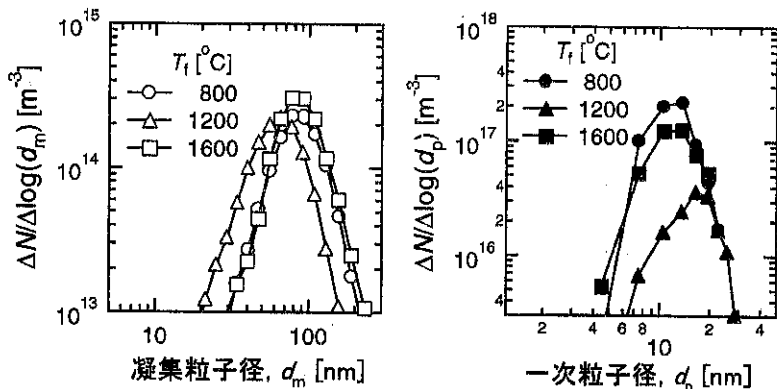


図4 生成TiO₂ナノ粒子の粒径分布の反応温度 T_f による変化 (原料; TTIP)

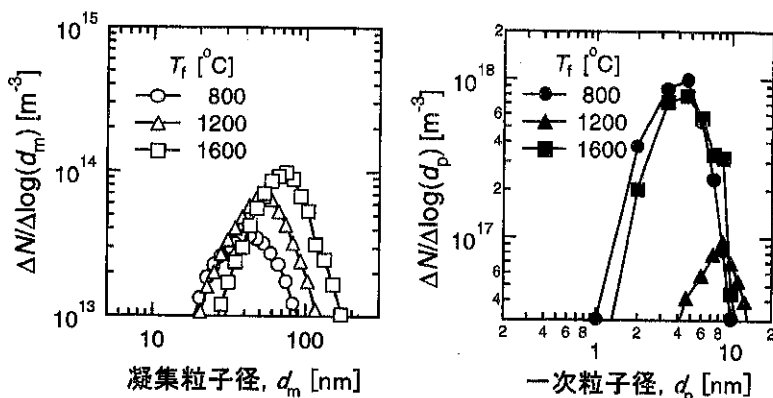


図5 生成TiO₂ナノ粒子の粒径分布の反応温度 T_f による変化 (原料; TiCl₄)

発段階である反応速度が異なる (例えば, 700°C における TTIP の反応速度は TiCl₄ よりも約 50 倍大きい^{5,6)}) ことから, 凝集と焼結によって受ける影響が異なっただけであると考えられる。つまり, 図5において800°C~1200°Cでは一次粒子径が増大しているにもかかわらず, 凝集粒子径は反応温度とともに増加しているのは, TTIP の場合と同様に焼結の影響によって一次粒子が成長するものの, 反応が終了していないため, 次々と多数の小さな粒子が生成し, 結果として凝集の影響が強くあらわれたものと考えられる。また, 1200°C以上ではTTIPと同様の現象が起きているものと考えられる。

このようなCVD法で生成される粒子のサイズおよび形状の予測には凝集

と焼結に加え, 反応速度の三者を同時に考慮しなければならない。ここで, 凝集体の構造を考慮して粒径分布を表すために, 図6に示すように, 凝集粒子の体積と表面積をパラメータとして2次

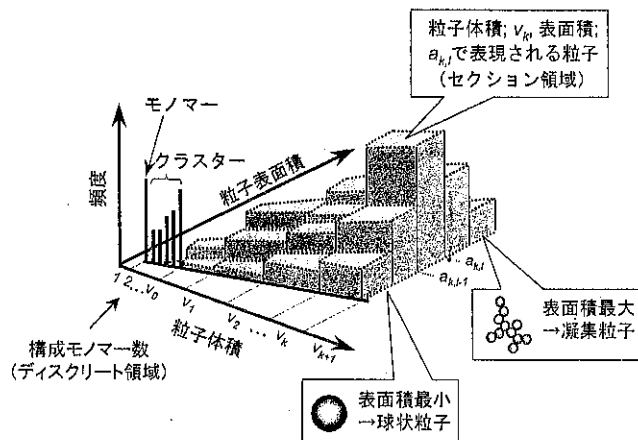


図6 2次元ディスクリット-セクショナルモデルの概要

元的に粒径分布を表現し、さらに粒子を構成しているモノマーの数が比較的少ない粒子は、粒子（モノマー／クラスター）同士の衝突の際に瞬時に融合し球形粒子となるとして、粒子構成モノマー数により離散的に取り扱う、2次元ディスクリート-セクショナルモデル^{7,8,9)}によって粒径分布を表現した。このモデルの利点は、凝集体を計算の考慮に入れられることはもちろん、クラスター程度の小さい粒子に影響が大きい沈着等の現象を考慮に入れることができる点である。

図7に反応温度が1200℃での各原料における実験結果と計算結果の比較を示す⁴⁾。また、図中の各線は計算値で、反応器入口からの距離に対する粒径分布の変化を表しており、実線が反応器出口で測定された実験値に対応している。これより、いずれの原料の場合も実験結果をよく予測できている。また、反応によって生じたモノマーから粒子が成長していく様子が良く表現できており、さらに原料の違いによる粒子成長のしかたの違いも表現できている。今回の計算では反応、凝集および焼結の影響のみを考慮に入れたが、今後はこの2次元ディスクリート-セクショナルモデルに沈着の影響を考慮することで、より正確な粒子生成の予測が可能となる。

2.2 液滴-粒子転換プロセス

液滴からナノ粒子を生成する方法は、噴霧熱分解法および噴霧乾燥法などに代表される。噴霧熱

分解法では、分子レベルで十分に混合された原料溶液を噴霧させ、得られた微小液滴の熱分解により、化学量論的に制御された目的の微粒子を連続的に得ることができるという利点がある。噴霧熱分解法を用いてサブミクロンから数十マイクロンオーダーの酸化物（ ZrO_2 、 TiO_2 、 CuO など）、硫化物（ CdS 、 ZnS 、 CuS など）、金属（ Pd 、 Ag 、 Ni 、 Au など）、超伝導材料（ $Y-Ba-Cu-O$ 系、 $Bi-Ca-Sr-Cu-O$ 系など）などの微粒子の製造が行われて来た。このプロセスは多成分系の微粒子材料の製造に非常に適しており、 $Ce-Tb-Mg-Al-O$ 系、 $Gd_2O_3:Eu$ 、 YAG 系などの蛍光体微粒子の直接製造にも成功している^{10,11)}。また、噴霧乾燥法において、 SiO_2 と TiO_2 のナノ粒子のコロイド溶液を噴霧すると内部に TiO_2 ナノ粒子を分散固定化した SiO_2 微粒子が製造され、透明紫外線遮蔽微粒子材料として実用化されている。

(i) 液滴-粒子転換プロセスによる微粒子生成過程の評価

液滴-粒子転換プロセスでは、プリカーサ溶液の調整、噴霧による液滴の発生がまず必要である。液滴が高温場で固体粒子へと変化する過程は五つの段階に分類される。①反応炉内で伝熱により熱を吸収し、蒸発潜熱として熱を放出する過程、②溶媒の蒸発により液滴表面で溶質濃度が増加し、過飽和となり、表面から固相が形成される過程、③液滴の内部に残っていた溶媒も蒸発し、固体粒

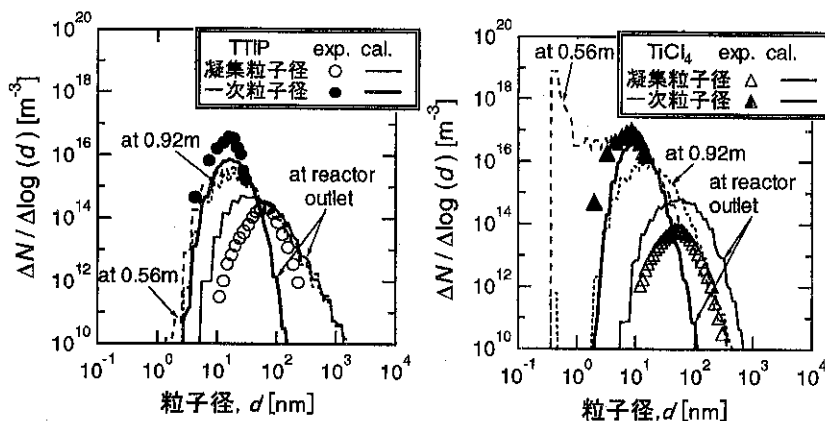


図7 実験結果と2次元ディスクリート-セクショナルモデルを用いた計算結果の比較 (反応温度1200℃)

子が生成される過程、④熱分解反応により固相反応が生じ、核生成および成長により目的の粒子となる過程、⑤さらなる加熱により、核生成により微結晶が生成し、それらが成長し結晶化が進む過程からなる。この結晶化の過程で、一次粒子の焼結により、一次粒子が成長し大きな一次粒子からなる凝集体となる。②および③の溶媒の蒸発過程および溶質の拡散過程で、空洞のあるポーラスな粒子が生成されるかどうかは、液滴からの溶媒蒸発特性時間 (τ_{sv}) と高濃度となった液滴表面近傍での溶質の粒子内部への溶質拡散特性時間 (τ_{sl}) の大小関係で決まる。ゆっくりとした加熱や微小液滴の場合には、 $\tau_{sv} \approx \tau_{sl}$ となり、中の詰まった球形の粒子が得られるが、急加熱や粗大液滴の場合、つまり、 τ_{sv} が τ_{sl} に非常に小さい場合、 $\tau_{sv} \ll \tau_{sl}$ では、ポーラスな構造の微粒子が得られる¹³⁾。

図8は、液滴の蒸発による液滴内の溶質濃度の変化と製造される粒子形態への影響を模式的に示す。液滴の蒸発に伴い、液滴表面の溶質濃度が臨界過飽和濃度 c_{ss} に達すると結晶化が生じ、平衡濃度以上の部分が固体となる。したがって、 $\tau_{sv} \ll \tau_{sl}$ の場合は表面の濃度が臨界過飽和濃度に達しても、内部は液体のままであるために、中空粒

子や破碎粒子が生成されることになる¹³⁾。

噴霧熱分解法による多数個の生成粒子形態を評価するために、図9に示すように反応管内における多数液滴の液滴蒸発及び液滴形態の時間変化を同時に考慮した数値シミュレーションモデルを組み立てた¹⁴⁾。液滴は、溶媒の蒸発に伴ってそのサイズは減少し、同時に液滴内の溶質濃度は増加していく。図8に示すように液滴の表面での溶質濃度がその溶液の臨界過飽和濃度に到達したときに均一核生成がおり、結晶微粒子が生成することになる。反応炉温度やキャリアガス流量そして溶液濃度などの操作パラメータを変化させて計算を行うことによって、粒子の中が密に詰まった粒子または中が空洞の中空粒子を生成する操作条件を予測することが出来る。

噴霧熱分解法によりナノ粒子を製造するには、できるだけ微小な液滴を発生させることが必要であり、そのために高周波数をもつ超音波法の利用や、静電噴霧法¹⁵⁾、減圧噴霧法が用いられている。静電噴霧熱分解法によるCdS、ZnSナノ粒子の製造、減圧噴霧熱分解法によるZnO、MgAl₂O₄などのナノ粒子の製造が報告されている¹⁶⁾。

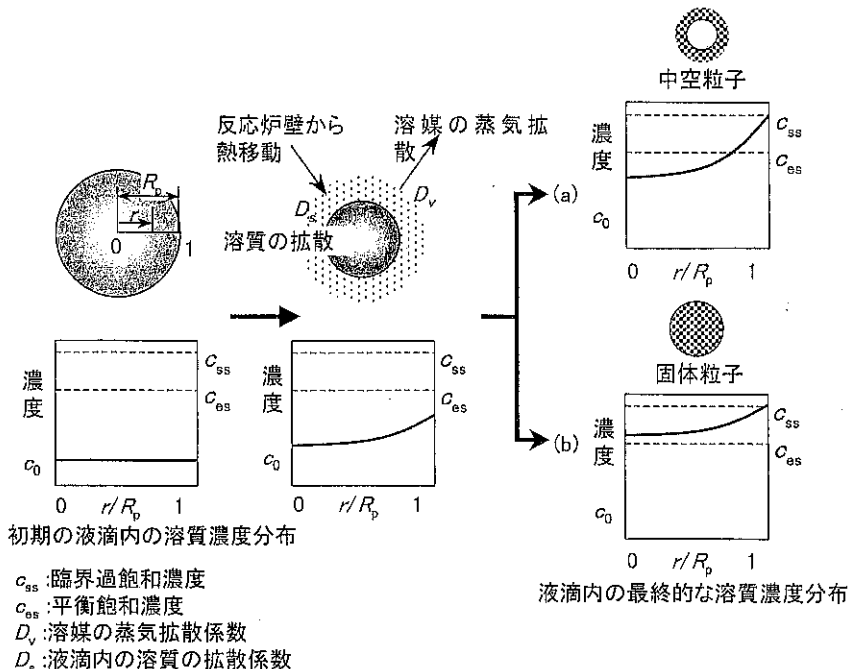


図8 液滴の蒸発による溶質濃度の変化と粒子形態への影響

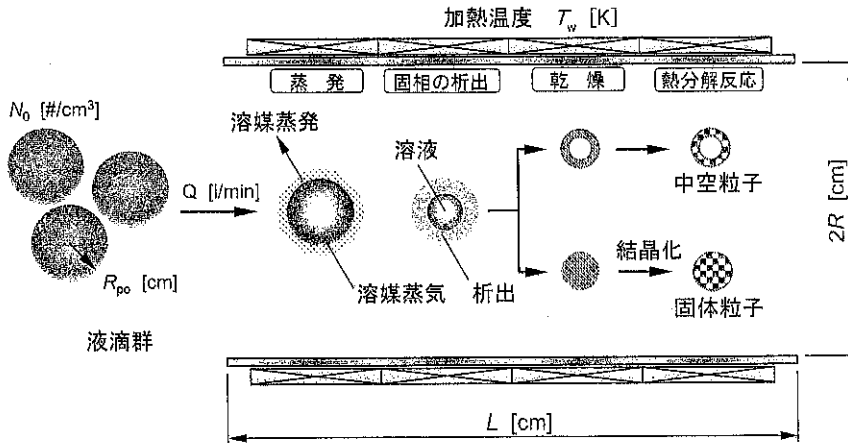
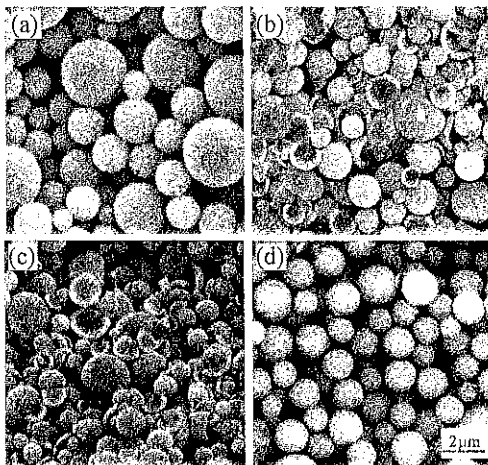


図9 層流反応器での噴霧熱分解プロセスの評価

(ii) 超音波噴霧熱分解法によるジルコニア微粒子の製造

超音波噴霧熱分解法によりジルコニアの微粒子の製造実験を行い、生成した ZrO_2 粒子の形態及び結晶性における加熱炉温度の影響を検討した¹⁶⁾。原料溶液としては物性値が比較的既知の $ZrO(OH)Cl$ 溶液を用い、原料溶液濃度 2.0mol/l 、キャリアガス流量 2.0 l/min で、加熱炉温度を変えて微粒子を製造した。500℃で生成された粒子は ZrO_2 の粒子となっている。図10に示すように、



生成条件： $C_0 = 2\text{mol/l}$, Q , [l/min], T_w [°C] :

- (a) 2,2,200 (b) 2,2,0,500,
- (c) 2,2,0,500(勾配), (d) 2,0,5,500(勾配)

図10 生成した ZrO_2 粒子の形態

加熱炉温度 200°C のときは、加熱速度が緩やかであるため球形の密に詰まった粒子のみの生成が確認できた。一方、加熱炉温度 500°C のときは、生成粒子のほとんどが破碎粒子であった。これは液滴表面付近の溶媒の急激な蒸発がおこるため、液滴表面付近のみが固化し、粒子内に残った溶媒の蒸発そして内部ガスの圧力によって破碎粒子が生成したと考えられる。

液滴径を $4.5\mu\text{m}$ 、個数濃度を $5 \times 10^6\text{cm}^3$ 、原料溶液濃度を 2.0mol/l で、加熱炉温度が100, 200, 300, 500℃の場合に得られた数値計算の結果を図11(a)および(b)に示す。(a)は液滴径の時間変化を示しており、加熱炉温度が高くなるにつれて液滴の固化が速くなることがわかる。図11(b)は図11(a)での最終時点における液滴内の溶質濃度の時間変化を表わしている。この図より、加熱炉温度 100°C と 200°C のときは、液滴表面の濃度が臨界過飽和濃度(c_{ss})に到達したとき、液滴中心の濃度は平衡飽和濃度(E_s)よりも大きくなっているため、後の反応により密に詰まった粒子が生成すると予測できる。一方、加熱炉温度 300°C と 500°C のときは、液滴表面の濃度が臨界過飽和濃度に到達したとき、液滴中心の濃度は平衡飽和濃度よりも小さくなっているため中空粒子が生成すると考えられる。この計算結果は、実験結果を良く説明している。

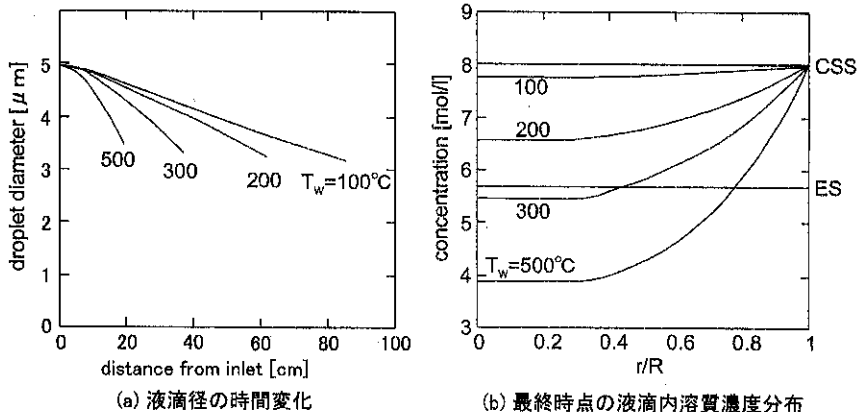


図11 反応炉温度の影響

3. エアロゾルプロセスのプロセス工学的アプローチの重要性

エアロゾルプロセスによる機能性微粒子の微細構造を工業的規模の反応器で制御するには、スケールアップテクノロジーの確立が重要となる。まず、機能性微粒子材料がニーズから決められ、熱源が環境および省エネルギーの見地から決められなければならない。次に、反応器内の温度、濃度、速度分布などは、化学反応を伴う熱、物質、運動量の方程式は熱流体の数値シミュレーションソフト (CFD-code) により、エアロゾルの挙動はエアロゾルの一般動力学方程式 (GDE)²⁾ により明らかにされなければならない。ここで、物質科学に基づくグリーンバウンダリ工学 (Grain Boundary Engineering) により、焼結現象および結晶構造の相転移 (Phase Transition) が明らかにされる必要がある。

その後パイロットスケールで微粒子の製造実験を行い、製造された微粒子の物理的および化学的特性は様々な計測法で詳細に明らかにされなければならない。特に、高性能のエアロゾル計測法を用いることは重要であり、微粒子の浮遊状態での形態などがわかると反応器の設計が正確に行われる。現在、最も高性能のエアロゾル計測装置は、イオンおよびナノ粒子の計測用に改良された微分型静電分級器 (DMA)、凝縮核計数器 (CNC)、ファラデーカップ電流計 (Faraday Cup

Electrometer: FCE)、質量分析器 (Mass Spectrometer) からなり、イオン種、クラスターおよびナノ粒子が計測でき、ナノ粒子が生成する前の気相化学反応を理解するのに有効である。この計測システム系は、1 Torr 程度の減圧下でのイオンおよびナノ粒子の in-situ、同時計測も可能となっている。もちろん、サンプルされた微粒子は通常の分析器、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) などにより、凝集粒子および一次粒子の物性値が明らかとなる。

4. おわりに

エアロゾルプロセスによるナノ粒子の製造は、今後益々重要となるであろう。これまで、主に実験的により検討されてきたナノ粒子の生成過程の評価および反応器の設計はエアロゾルの科学・工学の導入により改善されることが望まれる。以上述べてきたエアロゾルの数値シミュレーションは異なる操作条件下で生成される微粒子の特性値の変化をある程度説明できるようになってきた。実験値と数値計算結果との比較は完全に満足できるものではないが、今後さらに化学反応を伴うモノマー、クラスターおよびナノ粒子の反応器内での輸送現象を明らかにするための数値シミュレーションはエアロゾルプロセスを評価する有用なツールになると確信する。

引用文献

- 1) 小泉光恵, 目 義雄, 中條 澄, 新原皓一編,
“ナノマテリアルの最新技術” CMC (2001),
p. 2.
- 2) 中曾浩一ら, エアロゾル研究, 15 (2000),
226-233.
- 3) T. Seto et al., *Aerosol Sci. Tech.*, 23 (1995),
183-200.
- 4) K. Nakaso et al., *Aerosol Sci. Tech.*, in press,
(2001).
- 5) K. Okuyama et al., *AIChE J.*, 36 (1990), 409-
419.
- 6) S.E. Pratsinis et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 73
(1990), 2158-2162.
- 7) T. Seto et al., *Aerosol Sci. Tech.*, 27 (1997),
422-438.
- 8) J.J. Wu and R. C. Flagan, *J. Colloid Interface
Sci.*, 123 (1988), 339-352.
- 9) Y. Xiong and S.E. Pratsinis, *J. Aerosol Sci.*,
24 (1993) 283-300.
- 10) K. Okuyama et al., *J. Mater. Sci.*, 32 (1997),
1229-1237.
- 11) Y.C. Kang et al., *J. Electrochem. Soc.*, 146
(1999), 1227-1230.
- 12) 奥山喜久夫 and I.W. Lenggoro, セラミックス,
34 (1999), 101-105.
- 13) G.V. Jayanthi et al., *Aerosol Sci. Tech.*, 19
(1993), 479-490.
- 14) I.W. Lenggoro et al., *J. Mater. Res.*, 15 (2000),
733-743.
- 15) I.W. Lenggoro et al., *J. Aerosol Sci.*, 31 (2000),
121-136.
- 16) K. Okuyama et al., エアロゾル研究, 13
(1998), 83-93.

ナノスケール微粒子の凝集分散特性の評価と制御

神谷 秀博*

Hidehiro Kamiya

1. 緒言

ナノスケール微粒子の液中での凝集・分散特性の制御は、セラミックスなど材料プロセッシングなど多方面で重要な要素技術となっている。しかし、界面電気二重層による静電反発作用を体系化したDLVO理論を除けば、凝集・分散現象の支配機構は十分解明されておらず、経験的に凝集状態の調整が行われているのが実情である。微粒子の凝集・分散現象の制御には、粒子/液体界面の分子からナノメソスケールレベルの構造と、構造に支配される粒子間相互作用、そしてその作用の多体問題として決定される粒子集合構造と階層構造的に現象を解明する必要がある。ここでは、金属アルコキシドより条件を変えて合成したシリカ微粒子、高分子分散剤により分散状態の調整が行われているセラミックス原料微粒子の高濃度分散系を対象に、粒子/液体界面構造と粒子表面間相互作用を原子間力顕微鏡等により観察し、巨視的な微粒子の付着凝集機構の解明とその制御により無機材料の信頼性、高機能化を試みた研究を概観する。さらに、逆ミセル法や微生物由来の界面活性物質を用いた新しい概念による分散性ナノ粒子の製法について紹介する。

2. シリカ微粒子表面構造による表面間力および凝集・分散特性の変化^{1,2}

2.1 金属アルコキシドからのシリカの合成と凝集状態

シリコンのアルコキシド(Tetraethyl-orthosilicate, TEOS)の加水分解縮重合反応をpH, TEOS/水比等により制御することで、特にアルカリ領域で

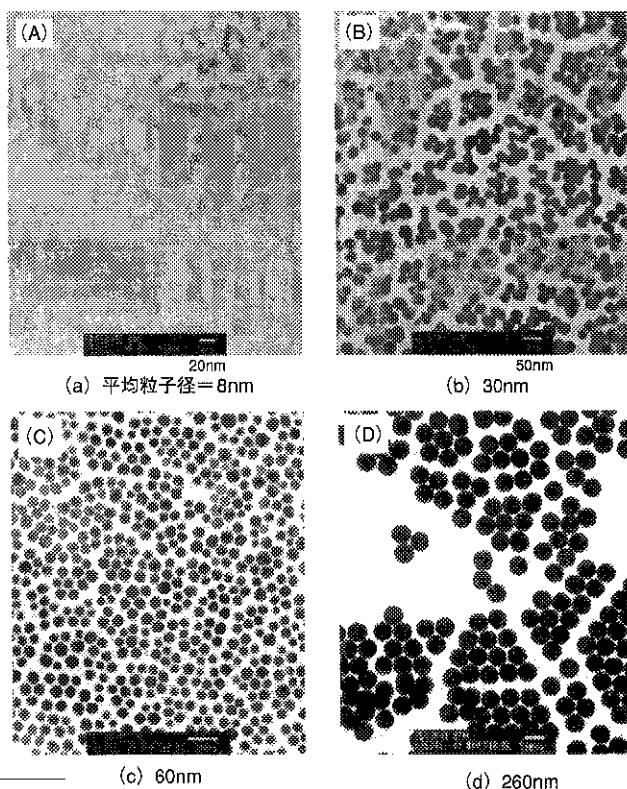


Fig. 1 TEM observation of alkoxide-derived silica powders with different diameter.

*東京農工大学大学院 生物システム応用科学研究科
(〒184-8588 東京都小金井市中町2丁目24番16号)
Tel. (042) 388-7411

は球形単分散シリカが合成できる。粒子径も添加するアルカリ濃度で数~数百 nm の範囲で調整できる。この粒子は、Fig.1 に示すように粒子径が 60~70nm 程度までは良好な分散状態を保つが、30nm 以下の超微粒子になると凝集が顕著に起こる。一般に他の酸化物粒子は、100nm 以下では特別な分散剤を添加しても凝集することから、このシリカの分散性には特別な機構の存在が予測される。

2.2 表面構造と表面間相互作用の粒子径依存性

粒子の表面状態を近赤外 FT-IR で観察した結果を Fig.2 に示した。粒子径が大きい場合には、Hydrogen-bonded のシラノール基の吸収が支配的であるが、粒子径が凝集を起こし易い 30nm 以下になると isolated のシラノールの比率が増加する。表面シラノール構造の変化が凝集特性に影響している可能性がある。

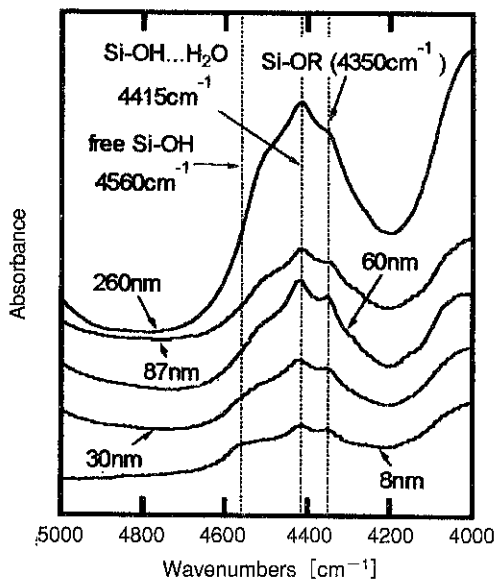


Fig. 2 Effect of diameter on FT-NIR spectrum.

このシリカ粒子の層に原子間力顕微鏡を用いて粒子と探針間の相互作用を求めた結果を Fig.3 に示した。探針は、窒化ケイ素製で表面を酸化後、鋭く加工したもので、等電点はほぼシリカに等しく先端尾曲率半径は 20nm 程であることを事前に実施した石英ガラス表面と pH を変え対イオン濃度を一定とした水溶液中での測定で確認している。図中に示した DLVO 理論曲線と表面間距離数

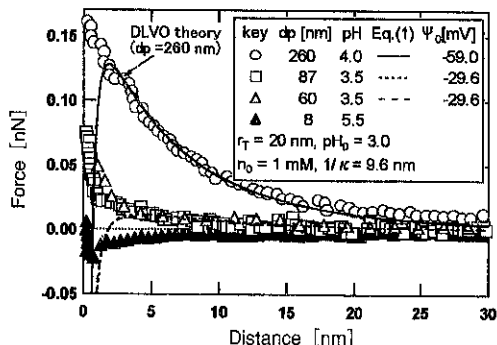


Fig. 3 Effect of diameter on force curve.

nm までの範囲では実測値は一致し、粒子径の減少に伴い斥力が減少する。しかし、表面間距離が数 nm 以下になると、60nm 以上の大きさの粒子は理論曲線以上の斥力が観察される。この斥力はシリカ表面の Hydrogen-bonded したシラノール基に水素結合した水の層による水和斥力と考えられる。8nm の超微粒子では表面シラノール基が free になるため水和層が形成できず、ほぼ理論通りの van der Waals 引力が接近すると観察される。その結果、30nm 以下の超微粒子は凝集が促進されると考えられる。

3. アニオン系高分子分散剤の微粒子吸着状態と凝集・分散特性

3.1 構造の異なる分散剤の高濃度アルミナスラリー特性と表面間作用³

親水基/疎水基比 (m : n) を 100 : 0 ~ 10 : 90 の範囲で変化させた平均分子量約 10,000 のポリカ

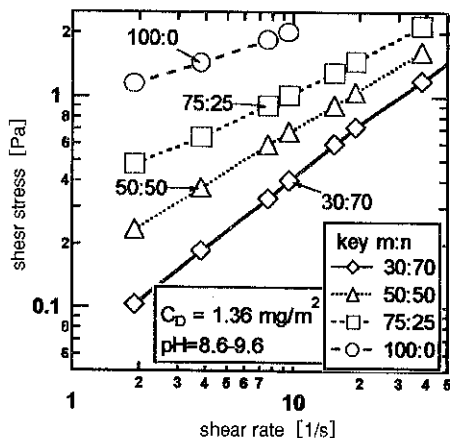


Fig. 4 Suspension behavior with different molecular structure dispersant.

ルボン酸アミド系高分子分散剤と易焼結性アルミナ微粉(住友化学製, AKP-30, 比表面積 $6.4\text{m}^2/\text{g}$)を用いて調整した固体濃度 $40\text{vol}\%$, 高濃度アルミナスラリーの流動曲線をFig.4に示した。親水基比が $30\sim 100\%$ の範囲では親水基が少なくなる程粘度が低下し, よりNewton流体に近づいている。粘度は 30% で極小となるが, 10% ではE型粘度計では測定不能ほど粘度が増加した。分散剤吸着量は構造の影響は小さく添加量に依存することを確認した。以上の結果から粘度の低下は, 表面電位の上昇による静電反発効果よりも分散剤吸着による立体障害効果等が有効に作用している可能性がある。

そこで, Fig.5にスラリーと同じ原料粉体を成形し $1,000^\circ\text{C}$ で焼結したアルミナ多孔体の鏡面研磨面にスラリーと近い分散剤添加条件で分散剤を 24h 吸着し, Force curveに及ぼす分散剤構造の影響を示した。親水基 30% の分散剤をもちいた場合に斥力は最大値を示し, 親水基量が増加するほど斥力は低下した。図中にはDLVO理論による近似曲線を示したが, $m:n=100:0$ の場合にはほぼ理論曲線と一致し, 静電反発作用のみで表面間相互作用が決定できることが確認された。親水基の割合が減少するにつれて特に近距離で理論から外れた大きな斥力が認められ立体障害等の非DLVO効果が顕著になることでスラリー粘度を低減していることが予測された。

3.2 pH, 対イオン濃度, 添加量, 粒子濃度などの影響^{4.5}

微粒子の液中凝集特性をイオン性高分子分散剤

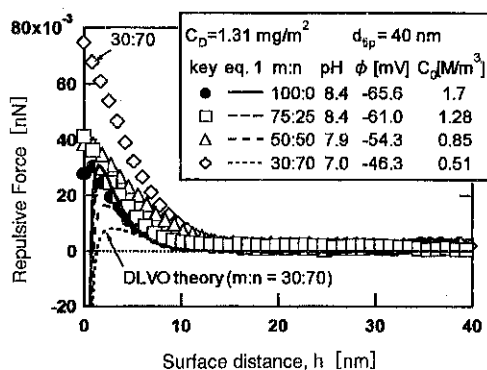


Fig. 5 Force curve in solution with different molecular structure dispersant.

で制御する場合, pH, 対イオン濃度, 添加量, 粒子濃度などが複雑に影響する。3.1と同じアニオン系分散剤を用い, Fig.6に分散剤構造およびpH, 添加量によるゼータ電位, 分散剤吸着量変化の一例を示した。電位は親水基比が多い程高く, pH依存性は低かった。吸着量はアルミナの等電点に近い $\text{pH}=9.0$ 前後では添加量に依存するがpHを下げると, 過剰添加の条件でも吸着量はほぼ 100% に達した。また分散剤構造の影響は小さかった。Fig.7に添加量 $1.36\text{mg}/\text{m}^2$ での粘度に及ぼす分散剤構造とpHの影響を示す。ゼータ電位の絶対値は親水基 100% が高く静電反発効果が強いと予測されたが, 粘度は親水基 30% の少ない方が低く粘度低減には静電効果より立体障害効果が有効と考えられる。また, pH依存性は親水基 100% の場合には僅かであるが, 30% の場合には顕著で, 吸着量の増加は立体障害効果に有効でな

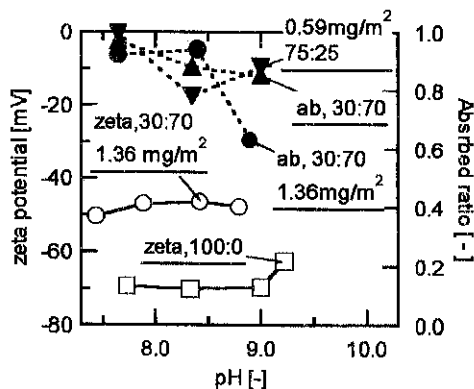


Fig. 6 Effect of pH on zeta potential etc.

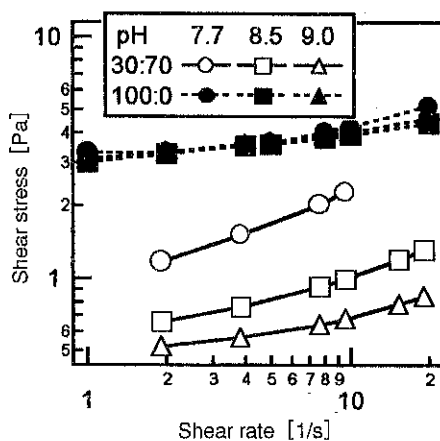


Fig. 7 Effect of pH on suspension viscosity.

い。Fig.8にForce curveに及ぼす分散剤構造とpHの影響を示した。親水基30%をもちいた場合には、斥力はpHを下げると顕著に減少し、親水基100%では、元々の斥力は小さいもののpH依存性は弱く、粘度測定結果と良く対応している。

この結果から、pHがアルミナの等電点 (pH~9.0) から小さくなるとアルミナ表面の正の帯電が大きくなり分散剤の親水基 (COO⁻) がより強く表面に吸着し、吸着構造が立体障害斥力を高めるループ・トレイン構造が作れなくなるため、斥力が低下し粘度も上昇すると考えられる。

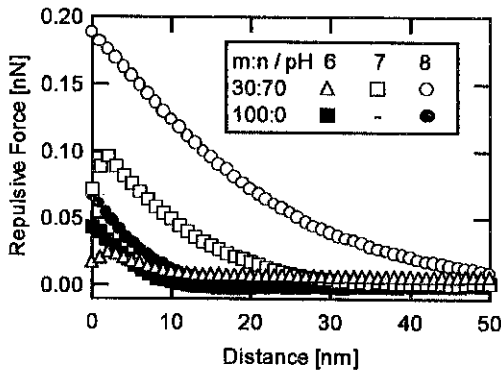


Fig. 8 Effect of pH on force curve in solution with different polymer dispersant

4. 非酸化物系での検討⁶

同様の手法で炭化ケイ素、窒化ケイ素など非酸化物系を対象に高分子分散剤の添加によるスラリー粘度特性や鑄込み成形体構造等の変化をAFMにより解析を行なっている。非酸化物系では焼結助剤である酸化物粒子等を添加したヘテロ系になることが多いので現象は一層複雑になる。Fig.9に、窒化ケイ素のみおよび酸化物助剤を5wt%添加した場合、親水基100および30%の分散剤を用いたスラリーの流動曲線を示した。酸化物を添加した場合、しない場合ともに親水基が100%の分散剤の方が低粘度となり、同じずり速度での応力が低くなっている。アルミナ単独系の場合には、親水基比が30%の方が100%に比べ低粘度スラリーが得られており、窒化ケイ素の場合には親水基が多いほど分散性が向上することが確認された。また、いずれの分散剤でも酸化物助剤を添加した方が低粘度であり、酸化物に吸着した分散剤がよ

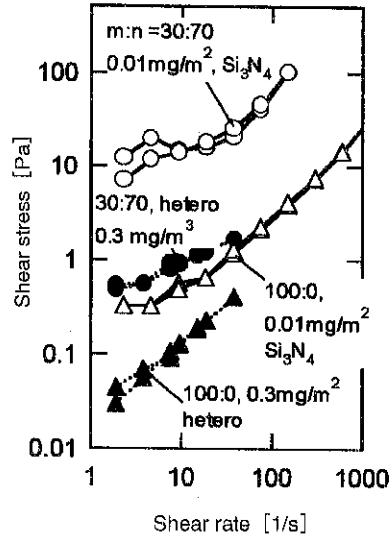


Fig. 9 Shear stress and rate relationship of Si₃N₄ suspension with oxides

り高い分散作用を示すことを示唆した。

Fig.10に窒化ケイ素表面に構造の異なる分散剤を吸着させて測定したForce curveを示した。アルミナと異なり、親水基100%の分散剤の斥力が最大になっており、粘度測定結果と対応している。また、ヘテロ系で粘度が下がるのは、添加したアルミナ表面に分散剤が優先的に吸着し、酸化物の方が強い斥力を発生させるためヘテロ系の方が低粘度になると考えられる。

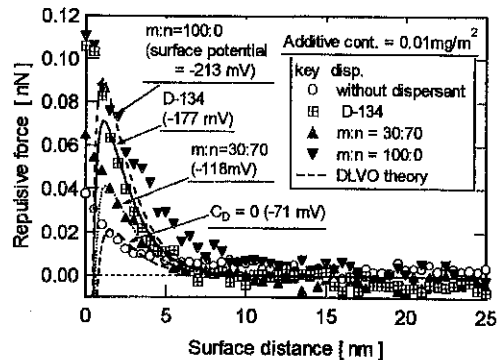


Fig.10 Force curve on the silicon nitride in solution with different polymer dispersant

5. 新概念による分散性ナノ粒子の合成法

サブミクロン粒子の凝集分散制御には、4.で述べたように、一般に分子量10,000程度の高分子

分散剤が用いられる。この分子量10,000程度の高分子は分子鎖の長さが10～20nm程度になるため、分子鎖と同程度の大きさのナノ粒子では、粒子間に分散剤が入り込めない、分散効果より架橋効果が生じるなどの理由で粒子の分散効果が小さい。さらに、ナノ粒子では、一旦、凝集を起こすと攪拌、超音波など機械的な分散法では、分散剤の粒子間への浸入が難しいこともあり、再分散は極めて困難となる。以上のことからナノ粒子の分散には、①粒子生成段階で同時に分散操作を施し凝集を防ぐ、②ナノ粒子の僅かな隙間でも浸入可能な比較的低分子で吸着力が高い分散剤の開発、などが必要と考えられる。

こうした基本概念に基づいて、分散性ナノ粒子を合成し規則配列を達成した例も、極めて限られた系であるが散見される。逆ミセル法、ホットソープ法等の方法で、界面活性物質を内部に親水基、外部に疎水基が並ぶ構造に球状ミセルを液中で形成する。外部に油相、内部に水相を保持して、粒子を合成させる。粒子径は内部の水の量により調整できる。詳細は総説⁷があるので参照されたい。この手法で得られたCdSなどのナノ粒子は、規則的な最密充填構造の集合体を形成することがTEM観察等で確認されている⁸。しかし、このプロセスは工程も複雑で得られた規則構造も極局的であり、合成量も僅かである。

筆者らも微生物を起源とした図11に示したような比較的低分子量で親水基密度の高い分散剤⁹を混合した溶液中で粒子径30～40nmのチタン酸バリウムをゾルゲル法で合成した結果、無添加で

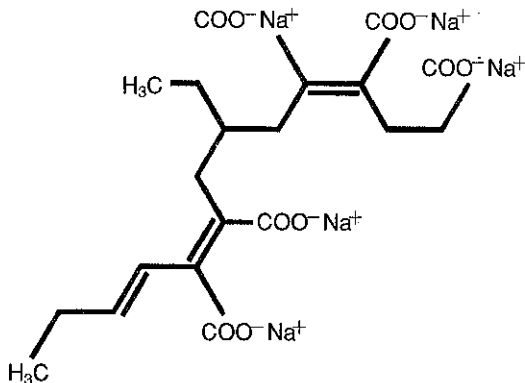


Fig. 11 Estimated molecular structure of bio-surfactant⁹

は凝集による急激な沈降を起こすのに対し、長時間分散安定性があり、かつ組成が化学量論で結晶化状態、粒子径などの粒子の合成に影響を及ぼさない添加条件があることを報告している¹⁰。図11の界面活性物質の屈曲構造が溶液中の界面活性剤間にナノサイズのブル構造を作り、その内部でナノ粒子が核生成、成長するため粒子の凝集を防止し分散安定性が向上するものと考えられる。

こうした手法はまだ端緒についた段階であり、今後、様々な材質の粒子に適用し、分散剤の構造や添加条件の最適化など課題も多い。

6. おわりに

数～数100nm範囲の微粒子の液中付着凝集現象を、分子からメソスケールレベルの界面構造解析と表面相互作用と階層的に関連付け、制御する試みは無機材料のプロセスを中心に概観した。ここでは触れなかったが、ナノ粒子表面構造の分子動力学からBrownian dynamicsなど計算機シミュレーション法も評価・制御技術と同様、分子レベルから巨視的なサスペンション挙動まで発展が続いている。今後、こうしたナノ粒子の凝集・分散挙動に関する評価・解析・制御技術とモデリングの体系的な発展が望まれる。

(文献)

- 1 H. Kamiya, M. Mitsui, H. Takano and S. Miyazawa, "Influence of Particle Diameter on Surface Silanol Structure, Hydration Forces and Aggregation Behavior of Alkoxide-derived Silica particles", J. Am. Ceram. Soc., 83 (2), 287-93 (2000)
- 2 H. Kamiya, M. Yoshida, M. Mitsui : "Influence of Surface Silanol Structure and Hydration Forces on Alkoxide-derived silica Gel Structure", Proc. Materials Research Soc., 501, 241-46 (1998)
- 3 H. Kamiya, Y. Fukuda, Y. Suzuki, M. Tsukada, T. Kakui and M. Naito : "Effect of Polymer Dispersant Structure on Electrosteric Interaction and Dense Alumina Suspension

- Behavior", J. Am. Ceram. Soc., 82 (12), 3407-12 (1999)
- 4 H. Kamiya, Y. Fukuda, M. Tsukada, T. Kakui, M. Naito, Microscopic Analysis of Electrostatic Interaction of Anionic Polymer Dispersant in Dense Ceramic Suspension by AFM, Fine Powder Processing Proc. pp. 184-191 (1999)
 - 5 Y. Fukuda, Y. Suzuki, M. Tsukada, M. Naito and H. Kamiya, Influence of additive content of anionic polymer dispersant on dense alumina suspension viscosity, Chem. Eng. Sci., (2000), in press.
 - 6 神谷, 松井, 長谷川, 角井, 内藤: 粉体工学会2000年度秋期研究発表会講演論文集, p. 91 (2000)
 - 7 河合武司: "逆ミセル反応場を利用する微粒子の合成", 色材, 71, 449-57(1998)
 - 8 T. Li, J. Moon, et al., Langmuir, 15, 4328- (1999)
 - 9 丸橋, 吉安, 垣内, 吉沢, 粉体工学会誌, 37, 634-8 (2000)
 - 10 飯田裕一, 神谷秀博, 五味健二郎, 田中謙次, 吉安貴史, 垣内利仁, "チタン酸バリウムナノ微粒子の合成・分散安定化同時プロセス" 日本セラミックス協会2001年会要旨集(2001)

21世紀の諸課題を克服するナノ及びナノコンポジット材料

— 新しいIT産業を支える材料 —

Nano and Nanocomposite Ceramic Materials for 21st Century

— New Materials for Developing Future IT Industry —

新原 皓一*, 関野 徹, 楠瀬 尚史, 中山 忠親,
Koichi Niihara, Tohru Sekino, Takafumi Kusunose, Tadachika Nakayama,
林 大和, 安達 智彦, 近藤 広規, 和田 匡史
Yamato Hayashi, Tomohiko Adachi, Hiroki Kondo, Masashi Wada

1. はじめに

新しい産業の育成と発展の多くが、高性能新材料の出現に支えられてきたことは言うまでもない。日本の企業群が世界の主流を占めている電気・電子機器の分野においては、特にその感が強い。この分野を支配してきた材料の1つは疑いもなくセラミックスである。

セラミックス材料は、電子セラミックスを始めとする機能性セラミックスと、その優れた力学的・熱的特性を有効に利用する構造的セラミックスに大別されてきた。機能性セラミックスの中で、現在最も重要な役割を果たしている電子セラミックスの創出期は1955年までである。その時期に、現在でも重要な製品であるPTCサーミスタ、圧電フィルター、積層コンデンサ、バリスター等の基本材料となっているフェライト、 BaTiO_3 、PZTといった多くの優れた機能を有する電子セラミックスが開発された。しかし、その後の多くの研究者の精力的な努力にも係わらず、従来の基本材料を凌ぐ新しい材料の創出は停滞しており、新しいコンセプトに基づく機能性セラミックスの材

料設計が強く求められている。

一方、構造的セラミックスにおいても1980年代までの研究開発により、優れた力学的機能を有する窒化ケイ素、炭化ケイ素、アルミナ、ジルコニア等のセラミックス材料が開発され、実際多くの工業分野で実用化されてきた。しかし、1990年代になると、その動きに翳りが見えはじめ、この分野においても新しい材料設計コンセプトが求められている。

以下では、先ず21世紀に重要となるとと思われる工学分野を概観し、それを基礎にして考えた21世紀に期待されるセラミックス材料のイメージを考え、次にこのイメージを具現化する為に構築した材料設計コンセプトを紹介する。これらの解説に引き続き、各種ナノコンポジット材料の具体的な説明をし、更にナノ複合化の新しい展開とそれを越える分子から原子レベルの新しい材料設計コンセプトにも言及する。最後に、ここで紹介する新規材料が、21世紀のIT分野においてどのような役割を果たすかに付いて、著者らの考え方を紹介する。

1-1 21世紀の工学体系

21世紀に開発すべき材料・システムに関する考え方をまとめるために、ここで近未来の工学体系を考えてみたい。20世紀の高度に発展した工業社

*大阪大学産業科学研究所
大阪府茨木市美穂ヶ丘8-1
電話06-6879-8440 ファクス06-6879-8444
E-mail: niihara@sanken.osaka-u.ac.jp

会は、我々人類に緊急に解決すべき諸問題ももたらした。地球環境問題、エネルギー問題、人口増加問題（人口の高齢化問題を含む）、食料問題（水問題を含む）等である。一方、現在までの科学技術動向を基礎にすると、21世紀に情報通信やバイオ医療に関する科学技術が加速度的に発展するのは確実である。この両面を組み合わせると、21世紀の科学技術を支える主要な工学分野は、「情報通信工学」、「バイオ医療工学」、「環境工学」、「エネルギー工学」、「材料工学」であると考えられる。

また、高度に、また加速度的に発達する21世紀の社会システムの変化を考慮すると、精神的な"ゆとり"と"豊かさ"を如何にケアーしていくかの工学、即ち「感性工学」が重要になることは言うまでもない。また、我々人類が21世紀の早い時期に解決することが求められているエネルギー/環境保護問題を解決するためには、社会システムの本質を変える必要に迫られる可能性があり、その意味で、「社会システム工学」も重要になると予測される。

Fig.1 は、これらの工学分野の相関関係を示した図である。著者が材料工学を専門としている、またセミナー参加者も材料関係の方が多いための2つの理由で、Fig.1に於いては材料工学分野が中心に大きく標記されている。この図で分類したように、材料工学の革新的な発展なしには、地球環境問題やエネルギー問題の解決はないと予測される。地球環境問題に関しては、温室効果ガスである二酸化炭素等に起因する地球温暖化、オゾン層破壊、酸性雨、環境ホルモン等多々有るが、これら諸問題の解決に新しい機能を持つ材料の開発が不可欠なことは言うまでもない。エネルギー問題に関しては、クリーンなエネルギー創出技術の開発、化石燃料の有効利用、省エネルギー、原子力発電に伴う諸問題等が存在するが、これらの解決も新しい材料開発なしには成し遂げられないと思われる。なお、エネルギー問題の中で、地球環境問題とも関連して省資源・省エネルギー技術の開発は特に重要であると思われるが、この件に関しては日本は過去2回のオイルショックの克服とも関連し世界の最先端技術を有している。この点は、日本の製造業の再生につながる重要事項と

して記憶に残しておく必要がある。

一方、21世紀に情報通信工学（IT）やバイオ医療工学が、加速度的に発展することは衆目の一致するところで、材料工学分野で働く研究者・技術者は、この点には特に留意すべきである。何故なら、21世紀には材料工学に情報通信工学やバイオ医療工学的な要素を融合させること（即ち今後の材料工学は情報通信工学やバイオ医療工学と双方向の関係で進展すること）が強く求められ、この点に留意した研究開発から新しい材料・システムが生まれる可能性が大きいと思われるからである。同じ様なことは、材料工学と感性工学に関しても生じると予測され、材料工学は感性工学的要素を融合することが今後強く求められるだろう。

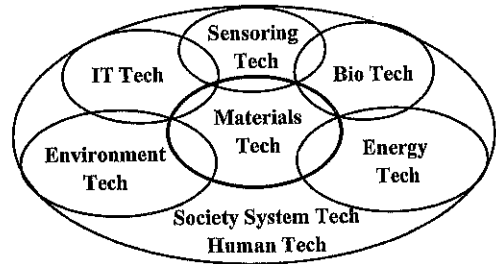


Fig. 1 The important technologies in the 21st century.

Fig.1 を用いて説明したように、21世紀の科学技術を支配する工学分野では、それぞれの分野で革新的な発展が求められると共に、同時に他の工学分野の成果を融合していくことも強く求められるはずである。この様な動向に対応するためにイメージできる材料は、単一機能材料ではなく、一つの材料が優れた複数の機能を同時に発現する複合機能材料（インテリジェント材料、知的材料、スマート材料、インターマテリアル、多機能調和材料、シナジーセラミックス等）であることは言うまでもない。

1-2 新しい材料設計コンセプトの構築

セラミックス材料において、前節でイメージした複合機能材料を開発するためには、言うまでもなく、新しい材料設計コンセプトの構築が不可欠である。著者らの研究グループは、材料工学の今後の進展方向に対応するための基礎研究として、世

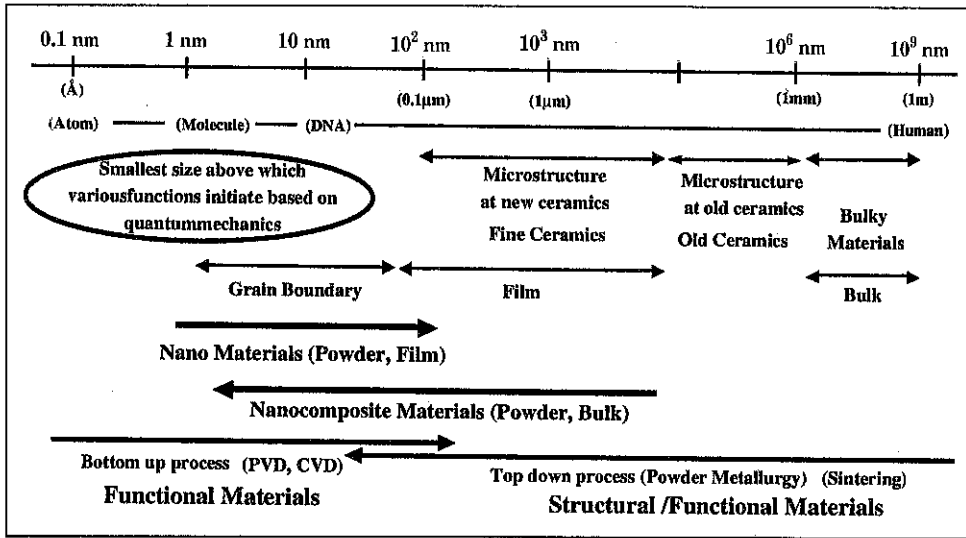


Fig. 2 Scale parameter of materials structure and functions

界に先駆けて1996年にナノ及びナノコンポジット材料コンセプトを発信し、このコンセプトによりセラミックスの主に機械的特性の飛躍的な向上を目指す研究を続け多くの成果を上げてきた¹⁻¹²⁾。

この新しい材料設計コンセプトを発信し、研究を開始したのは、Fig.2 に示したように、材料が各種の機能を発現する最小単位はナノ領域であり、この分野を攻めることが新しい機能を持つ材料の創成につながる可能性が大であると同時に、この分野の研究が材料の複合機能化を攻める方向を与えると確信したためである。Fig.2 に示したように、主なナノ材料はCVD, PVD, レーザアブレーション等のボトムアッププロセスで開発できるもので、ナノ粒子や薄膜等の超機能性材料としての出口を持つ。一方ナノコンポジット材料は粉末冶金的なトップダウンプロセスでも開発が可能で、革新的な構造材料、機能材料のみでなくナノ粒子や薄膜としての出口も持ち、ナノ材料より攻め方が容易であると思われた。また、後で詳細に説明するナノ複合化コンセプトの展開により、エネルギーや地球環境の解決に不可欠で、将来の情報通信技術に大きく貢献するのみでなく、Fig.1 に示したバイオ医療工学/感性工学分野に関しても重要な役割を果たす、多岐にわたる高次機能調和材料の開発が可能になると考えたからである。

この様な考え方に従い、実際にナノ複合化コンセプトを構造的セラミックスから、各種機能性セ

ラミックスへ、また金属材料や高分子材料へと展開することにより、優れた機能が高次に調和して発現するインターマテリアル(高次機能調和材料)やシナジーセラミックスの開発に成功し、一部の材料においては既に実用化に成功している¹⁴⁾。

同時に更に卓越した機能発現が可能になると考えられる、ナノ複合化を越える分子からクラスターレベルの複合材料の創成プロセスに関する研究も続けている。なお、新しく開発された材料が実用化されるか否かの重要な要因の1つが、製品のコストパフォーマンスであることを考慮し、この分野の新材料も粉末焼結法で作製することを試みている。

1-3 ナノ複合化コンセプト

ナノ複合材料は、Fig.3 に示すように粒内ナノ複合材料、粒界ナノ複合材料、粒界/粒内ナノ複合材料、ナノ/ナノ複合材料に分類できる¹⁾。マトリックス粒子内にナノ粒子を分散させた粒内ナノ複合材料 (Fig.3 (A)) では、ナノ粒子がセラミックスの場合と金属粒子の場合でその組織制御は若干異なっている。セラミックス粒子を分散させたナノ複合材料では、マトリックスと分散相との熱膨張率、弾性率、ポアソン比の相違に起因して分散粒子の内部や周囲に発生する局所残留応力を有効に利用する。例えば、分散相がマトリックス相に比べより高温まで硬い場合は、高温で焼結

させた後の冷却中に、この局所残留応力でマトリックス内に転位を発生させ、それを硬いナノ分散粒子でピンングさせ集積させることによりサブ粒界を生成させ、マトリックスの粒内を再分割することが出来る。これにより破壊源の著しい減少がもたらされ強度が向上し、同時に結晶粒がナノ粒子とサブ粒界で再分割されるので、異常成長粒子が存在しても強度の減少・バラツキは少なくなり、セラミックスの信頼性を著しく向上させることが可能になる。

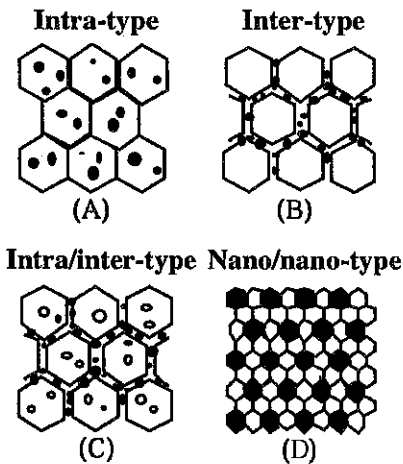


Fig. 3 Structure model for ceramic based nanocomposites which can be fabricated by common powder metallurgy method.

また、焼結時に出来た不純物の存在する粒界の影響を少なくするために、その局所残留応力により破壊モードを変化させ、高温まで粒内破壊を起こさせることが可能になる。これが可能になれば、粒内に存在するナノ粒子によるクラック先端のブリッジングや偏向を有効に起こし、結晶粒内でのタフニングを可能にし、破壊靱性を1.5倍まで改善出来る。さらに、マトリックスと分散粒子との熱膨張率の相違をうまく選定すれば、クラックの進展時(破壊中)に非常に小さいマイクロクラックをマトリックスの結晶粒内でのみ発生させることも可能であり、これにより靱性を約2倍も改善できる可能性がある。また、高温での使用時にマトリックス内に生じる転位の移動を硬い分散粒子でピンングさせることも可能になるので、セラミックスの高温硬度・強度・クリープ・疲労等を著しく改善することも出来る²¹¹⁾。Table 1に、代表的なセラミックス/セラミックス系ナノコンポジットの力学的機能改善例を示す。

一方、セラミックスの優れた特性を生かしつつ、これに金属をナノレベルで複合化させるセラミックス/金属ナノ複合材料では金属の持つ種々の特性を付与し、且つナノサイズの金属粒子によってセラミックスを組織制御しようとするものであり、高機能性のセラミックス/金属ナノ複合材料

Table 1 Mechanical properties for ceramic-ceramic nanocomposites

Composite*	Strength (MPa)	Toughness (MPam ^{1/2})	MOT**.(°C)
Al ₂ O ₃ /SiC	350 → 1050	3.5 → 4.8	800 → 1200
Al ₂ O ₃ /Si ₃ N ₄	350 → 850	3.5 → 3.7	800 → 1300
Al ₂ O ₃ /TiC	350 → 1100	3.5 → 6.0	-----
MgO/SiC	340 → 700	1.2 → 4.5	800 → 1400
B ₄ C/SiC	500 → 775	3.5 → 5.6	600 → 1200
Si ₃ N ₄ /SiC	850 → 1550	4.5 → 7.5	800 → 1400

*: The volume fraction of nanodispersions is 5 vol%.

** : Maximum operating temperature above which the strength degrades.

Table 2 Mechanical properties for ceramic-metal nanocomposites

Composite*	Strength (MPa)	Toughness (MPam ^{1/2})
Al ₂ O ₃ /W	350 → 1105	3.5 → 4.0
Al ₂ O ₃ /Mo	350 → 920	3.5 → 7.2
Al ₂ O ₃ /Ti	350 → 816	3.5 → 4.3
Al ₂ O ₃ /Ni	350 → 1090	3.5 → 4.5

*: The volume fraction of metal nanodispersions is 5 vol%.

が得られている³⁻⁷⁾。また、従来のセラミックス/金属系複合材料ではセラミックスと金属の界面での反応や構造制御とも関係し、組合せ可能な系がかなり限定されるのが現状であるが、セラミックス/金属ナノ複合材料では多くの新しい展開が可能であり、現在大いに期待されている。Table 2 に代表的なセラミックス/金属系ナノコンポジットの力学的機能改善例を示す。

上述のようなナノ複合材料は、セラミックスの粒内にナノサイズのセラミックスあるいは金属粒子を複合化させた材料であるのに対し、粒界型ナノ複合材料はFig.3(B) に示すようにナノサイズの粒子や気孔をコントロールして粒界の構造あるいは粒界の化学結合を制御して、各種の高温力学的特性を改善するとともに、また新たな機能を付与しようとするものである。Fig.3(C) に示した粒内/粒界ナノ複合材料は言うまでもなく両ナノ複合材料の特徴を組み合わせたものである。焼結法によりナノ複合材料の作製を試みると、実際はこの粒内/粒界ナノ複合材料が生成するので実用的には最も重要なナノ複合材料である。参考のために、Fig.4 に、CVD法で作製したSiC-N非晶質複合粉末にAl₂O₃/Y₂O₃系の焼結助剤を添加して作製したSi₃N₄/28vol%SiC粒内/粒界混合型のナノ複合材料の高分解能電子顕微鏡写真を示す。ミクロンレベルのSi₃N₄結晶粒中に約20nmのSiCナノ粒子が均一に分散している様子が観察される。このタイプのナノ複合化による特性向上の例をTable 1 に示す。最も広範に研究されているAl₂O₃/SiCを例にとると、僅か5vol%のナノSiC粒子の分散で、強度が約3倍も、最高使用温度が400℃も、クリープ抵抗が3-4桁も改善可能であり、更に高温まで粒内破壊を誘起し粒内高靱化を可能にする。またマトリックスおよび分散相共にナノメーターサイズの組織、すなわちFig.3(D) が実現されればこれまでのセラミックスの特性とは大きく異なる材料、例えば超塑性変形や快削性を示す材料の創成も可能である。Table 2 には、参考のために、セラミックス-金属系ナノコンポジットの機能改善例を示す。

また、この様なナノ複合体構造は、電子セラミックスや金属・ポリマー材料でも実現可能であることが明らかになった^{8,9)}。

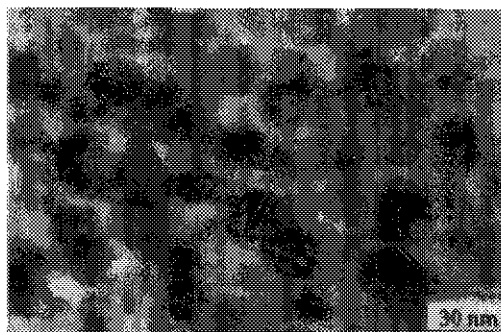


Fig.4 High resolution TEM picture for Si₃N₄/28vol%SiC nanocomposite

2. 高次機能調和型材料の創成

今までのセラミックス系材料の設計は、優れた単一機能を更に飛躍的に改善する方向で研究が進められてきた。しかし、現在人類が直面しているエネルギー問題や地球環境問題を突破するためには、従来の単一機能型から複数の優れた機能を同時に発現する複合機能型へと転換する必要がある。複合機能型材料、即ち高次に機能が調和した材料の設計開発は、ナノ複合化コンセプトの展開で可能になる。その理由は以下の通りである。

- 1) ナノ複合材料では、分散ナノ粒子の種類に係わらず、力学的特性の改善が可能である。即ち、軟らかくて弱い分散相による力学的特性の改善が可能である。
- 2) 同時に、分散させたナノ粒子に依存する電気・磁気的特性の改善が可能である。
- 3) 従って、構造的セラミックスに従来にない新しい機能を、優れた力学的特性を更に改善しながら付与でき、各種のセンシング機能を有する高強度セラミックス等の設計が可能になる。
- 4) 同じ考え方は、各種の機能性セラミックスにも展開でき、卓越した電磁気的機能と力学的機能が調和したセラミックスの設計が可能になる。
- 5) また、構造的セラミックスに光学的機能の付与も可能になる。
- 6) その他。

Fig.5 は、この様なナノ複合化の利点とナノ複合材料に関する研究成果を基礎にして作り上げた高次機能調和型セラミックスの開発マップである。また表3は、この開発マップに従って進めている研究課題をまとめたものである。以下にこの新材料開発マップに従い設計開発した機能調和材

料を数例紹介する。

a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 系ナノ/ナノ複合材料^{1, 12)}

高強度でありながら、1100℃以下の低温度で、しかも低応力で金属のような超塑性変形を示すナノ複合材料を設計開発した。最終的には、この材料系に光学機能も付与することを考えている。また、ダイヤモンドと同じ様な強い共有結合を持つ Si_3N_4 と SiC をナノ/ナノ複合化することにより、Fig. 6 に示すように超塑性変形能を付与すること

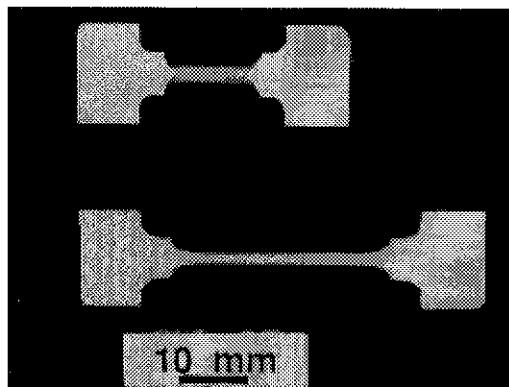


Fig. 6 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ and nano/nano composites with superplasticity.

にも成功している。この材料は、超精密加工用の特殊材料としての応用展開が考えられている。

b) 強磁性/超常磁性ナノ/ナノ複合材料¹³⁾

融解同時蒸発法を駆使して、数ナノの超常磁性を示す鉄系化合物が常磁性体中に分散したナノ/ナノ複合材料を作製し、その磁気冷凍機能に関して基礎データを集めている。

c) 長繊維強化 Sialon/SiC ナノ複合材料^{13, 14)}

新しく開発した Sialon/SiC ナノ複合材料を、更にマイクロな長繊維で強化する、マイクロ/ナノハイブリッド化で、超硬材料に匹敵する超韌性と1000MPa以上の超強度と優れた高温特性が調和した材料の開発に成功している。この材料で試作した高効率ガスタービン用部品をFig. 7に示す。なお、この部品は1500℃まで使用可能である。

d) ZrO_2/Mo , $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系双方向ナノ複合材料¹⁰⁾

ZrO_2/Mo 系で、ミクロンサイズの ZrO_2 粒内にナノサイズのMoが、また同時にミクロンサイズ

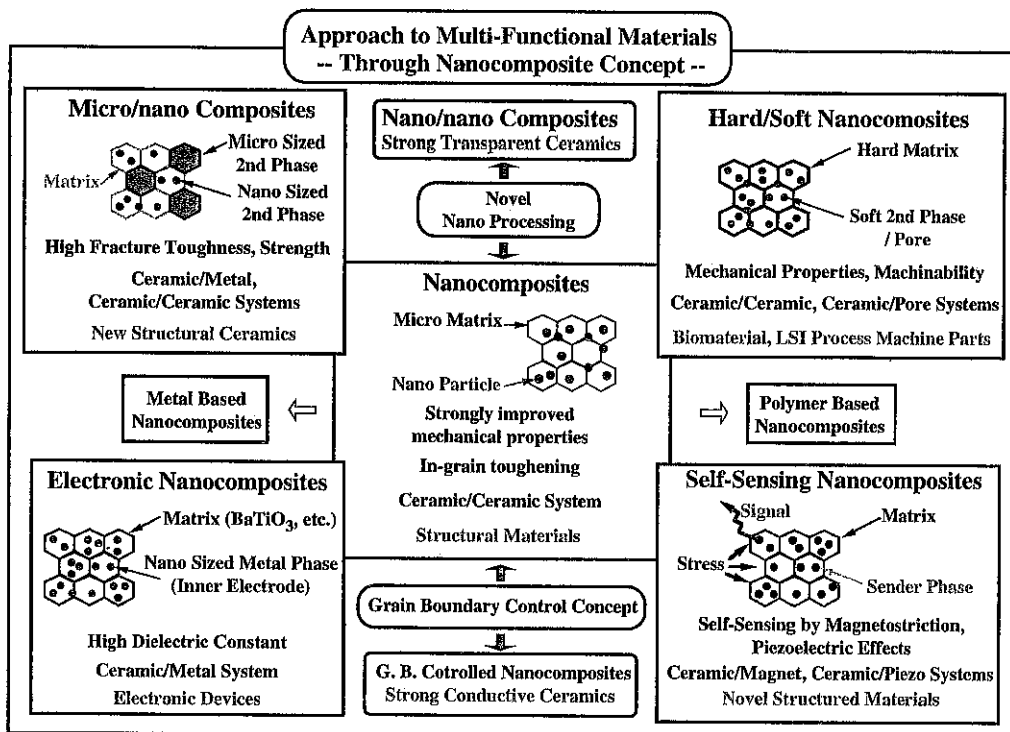


Fig. 5 Materials developing map for multi functional ceramics based on nanocomposite concept.

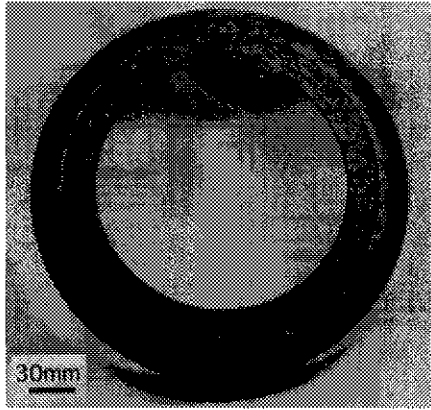


Fig. 7 Gas turbine part by long fiber reinforced Sialon/SiC nanocomposite

のMo粒内にナノサイズのZrO₂が分散した双方向ナノ複合材料の設計開発に成功した。この新しい材料は、超硬材料に匹敵する強度と靱性を有する。同じ様な構造を有する新材料はCeO₂で正方晶を安定化したZrO₂(CeO₂)とAl₂O₃系においても開発に成功し、この新材料はFig. 8に示すようにプロ用の切れ味の優れたバリカン刃として既に実用化されている。

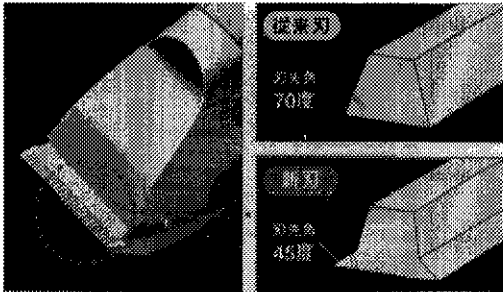


Fig. 8 Hair cutter blade by Ce-ZrO₂/Al₂O₃ mutual nanocomposite.

e) Si₃N₄/BN系ナノ複合材料¹⁴⁾

Si₃N₄粉末表面に溶液法により乱層構造を有するBNを被覆するプロセスを開発し、それを出発原料にしてSi₃N₄/BNナノ複合材料の作製に成功した。BNはSi₃N₄に比べ、1/5以下のヤング率、1/10以下の硬さと強度を有する材料である。従って、Si₃N₄にBNを分散させると強度は異常に低下するとともに、熱膨張も大きくなることが予測される。しかしながら、本ナノ複合材料では、1) 強度の低いBNを分散させても強度の減少はなく、通常の複合材料からの予測とは逆に強度が約

1.3倍に増加すること、2) 熱膨張の大きいBNを分散させても熱膨張が増加するのではなく逆に減少すること、3) しかしヤング率は従来の複合則に従い減少すること、等が明らかになった。以上の特性変化は、Si₃N₄セラミックスに飛躍的に改善された熱衝撃特性を付与すると考えられ、その評価を実施した。その結果、予想とおり1600℃の高温から水中に投下する最も厳しい熱衝撃にも耐える超材料に変身していることが判明した。このような材料設計は従来にないものであり、今後の応用展開が期待できる。なお、この新材料は分散しているBNが繊維とマトリックスの界面構造に威力を発揮する物質であることを考えれば、長繊維で強化したマイクロ/ナノハイブリッド材料のマトリックスとしても最適であると考えられる。

最後に紹介したいこの系で見出した最大の発見は、Fig. 9に示すように、この材料が金属と同じ様な機械加工性を示すことである。また、この系のナノ複合材料は、高温強度に優れていると共に、更に熔融金属にも優れた耐食性を示すことも明らかになった。即ち、この系のナノ複合材料は、高強度・優れた高温強度・卓越した耐熱衝撃抵抗・耐食性・快削特性を同時に発現する、従来にない新しい機能調和材料であると言える。

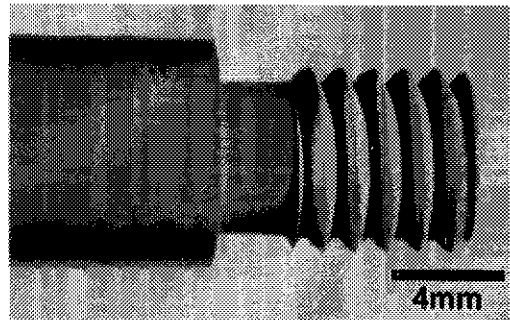


Fig. 9 Machinability like metals for Si₃N₄/BN nanocomposite fabricated newly developed chemical process.

f) Al₂O₃/Ni, Al₂O₃/Fe, ZrO₂/Co系ナノ複合材料⁵⁾

酸化物セラミックスに強磁性のNi, Fe, Co等の金属をナノサイズで分散させる新しいプロセスを開発し、これにより酸化物セラミックスの優れた機械的特性を更に向上させながら (Table 2 参照)、同時にバルクのニッケル金属より優れた強

磁性特性を付与することに成功した。また、この新しい材料が、ナノレベルで分散したニッケルの逆磁歪効果より、外部からの応力を検出する機能を有することも明らかにした。

g) 立方晶 ZrO_2/SiC ナノ複合材料¹⁵⁾

イオン伝導度が高い固体電解質として注目されている立方晶 ZrO_2 は、応力誘起変態による高靱性化機構を用いることが出来ないために、破壊強度・靱性が低く、また熱衝撃に弱い。これらの欠点を改良し、同時にイオン伝導度も改善するために、 SiC ナノ粒子を複合化した。その結果、 1500°C までの強度を少なくとも3倍以上も改善するとともに、粒内イオン伝導度も同時に改善することに成功した。

h) $BaTiO_3/SiC$ ナノ複合材料¹⁴⁾

ナノ粒子 SiC を少量分散させたナノ複合化で高強度と高誘電率を有する再酸化型コンデンサーの設計・開発に成功した。

i) $BaTiO_3/Ni$ ナノ複合材料¹⁶⁾

常圧焼結プロセスでこの系のナノ複合材料を製作するプロセスを開発し、強度・靱性と誘電率を同時に2-3倍も改善することに成功した。

j) ZnO/NiO ナノ複合材料¹⁴⁾

常圧焼結プロセスでこの系のナノ複合材料の創成に成功し、高強度と臨界電圧を同時に大幅に制御することに成功した。

k) PZT/Ag , PZT/Pt 系ナノ複合材料⁸⁾

本系においても、ナノ複合化により強度・靱性と誘電率を同時に2倍以上も向上させることが可能であることを見出した。また、この材料はアクチュエータとして稼働させる場合に優れた疲労特性を示すことを見出した。

l) $MgO/BaTiO_3$, MgO/PZT ナノ複合材料

強誘電体の $BaTiO_3$, PZT を分散させることにより、高強度化を達成しながら、同時に応力と破壊のセンシング機能を付与できることを見出した。

m) その他

粒界のナノ構造制御による透明性の付与ならびに電気伝導性の付与機構に関する研究、金属間化合物系ナノ複合材料の開発研究、優れた力学的機能を持つ高分子系ナノコンポジットの開発研究、有機/無機系ナノコンポジット感触センサーの設計・開発研究等も遂行しており、その幾つかは既に実用化に成功している。

3. ナノから分子レベルの材料設計へ

ナノレベルの構造制御、特にナノ粒子を分散させたナノ複合体に関する基本的な考え方、その展開による高次機能調和材料の創成に関して述べてきた。これらの研究は、既に約10年続け多くの成果が上がり、一部の材料に関しては実用化に成功している。以下では、ここ数年興味をもち研究を続けている分子レベルの構造制御による新しい機能材料、即ち界面を原子レベルで組成傾斜させた界面組成傾斜ナノ複合材料¹⁵⁾、コア/シェル型ナノ複合材料¹⁸⁾、単位格子内に異なる機能を有する物質を層状に組み込んだ層状ラティス複合材料¹⁹⁾、に関する最近の研究の一部を紹介する。これらの研究は、言うまでもなく従来にない全く新しい機能を持つ材料の設計開発を目指したものである。

3-1 界面組成傾斜ナノ複合材料

従来の複合材料では、分散相とマトリックス間で化学反応が起こることを可能な限り避けてきた。しかしながら、これを達成しようとする多くの場合、機能向上や新機能の付与のために分散させる第2相の選択は著しく制限される。その為に両相が反応する系を選択し、界面構造を意識的に制御することを試みた。その結果、 Al_2O_3/Si_3N_4 等の複合系で、界面組成と構造が原子レベルで傾斜化したナノ複合材料の創成に成功した。また、この材料においては、反応・固溶・析出プロセスを制御することにより、出発粉末としては約300nmの Si_3N_4 粉末を使用しながら、最終的に分散した Si_3N_4 の粒子径を30nm以下に制御することに成功した。この傾斜組成化による界面強度の改善と均一なナノ粒子の分散に起因して、極微量 (0.5vol

%以下)の第2相の分散で、強度や高温におけるクリープ抵抗を、それぞれ数倍から数桁も改善することに成功した。

3-2 コア/シェル型ナノ複合材料

同じ様な構造を持つ物質が固体状態で固溶し固溶体を形成することは良く知られている。この固溶現象を利用してコア/シェル型のナノ複合材料を創成する研究を行っている。この材料設計の基本的な考え方は、固溶状態が平行に達する前の非平衡状態を急冷することにより実現しようとするものである。例えば、 Al_2O_3 と Cr_2O_3 が全率で固溶することは良く知られている。従って、微細な Al_2O_3 粉末上に総量で1vol%以下の Cr_2O_3 を均一に被覆し、それを高温に加熱すると、 Al_2O_3 粉末の表面から Cr^{+3} と Al^{+3} の置換反応が起こる。この固溶現象を途中で止め急冷すると、焼結体を形成している結晶粒の内部は Al_2O_3 で表面近傍 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 固溶層からなるコア/シェル構造を実現することが出来る。この固溶層(シェル)の厚みは加熱温度と時間を変えることにより制御することができ、また、シェルとコアの界面に転位を集積させることも可能である。詳細な機構の解明には成功していないが、この様な構造を達成することにより、強度等の力学的特性が大幅に向上することが明らかになっている。

3-3 モレキュラー/クラスター複合材料

ナノ複合化技術を更に展開することを目的として、マトリックス内に分子レベルのクラスターが分散した複合材料の創成に関する基礎研究も行っている。本研究により、ナノ複合材料に関する研究成果を有機的に結びつけたナノ/クラスター複合材料を設計することが可能になった。例えば、極微量の Cr_2O_3 を Al_2O_3 に添加固溶させて創成したクラスター複合材料(Al_2O_3 格子中のクラスター AlO^{+6} の一部を CrO^{+6} で置換した複合材料)は、約0.4 vol%の Cr_2O_3 の添加で破壊強度が2倍以上も向上することが明らかになった。現在、この新しい材料設計を各種の電子セラミックスに展開する基礎研究を続けている。

また同時に、超格子構造を制御することにより、単位格子内に異なる機能を持つ物質、例えば絶縁

相と誘電体相を組み込んだ格子レベル複合材料を従来の焼結法で創成する研究に取り組んでいる。Fig.10に示した高分解能電子顕微鏡像はその1例で、この図に示したように誘電体相中に非常に薄いサブナノメータ厚みの絶縁体相が組み込まれており、将来の新しい超高密度デバイス用材料として期待される。

更に、各種のセラミックス及び半導体を対象にして、ナノ粒子の合成に関する研究を続け、2-5ナノメータの超微粒子の合成にも成功している。

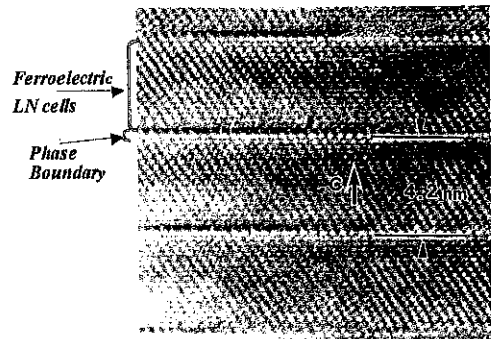


Fig. 10 Bulky layer-by-layer lattice level composite of Li-Nb-Ti-O system through superstructure control (Ferroelectric and insulator phases are multi-layered in nano level)

3-4 金属包含フラレン分散セラミックス系ナノ複合材料

最近また、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{SiC}$ 混合粉末から焼結法により、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ ナノ粒子/ Ni_3Si ナノ粒子包含フラレン系の複合材料を創生することに成功した^{20, 21)}。現在の所、この新しい特異な構造を持つ" $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ ナノ粒子/ Ni_3Si 金属間化合物ナノ粒子包含したフラレン"系の複合焼結帯が如何なる新機能を示すか不明である。しかし、この材料が多孔体であること等を考えると、卓越した触媒性能を有する事が予想される。

3-5 その他

以上紹介した以外に、化学プロセスによる酸化物系ナノチューブの製造、金属/半導体系ナノ粒子の創成と光学素子への応用、ナノコーティングプロセスの開発、超常磁性系ナノ材料開発と磁気

冷凍への応用, ナノクラスター触媒材料の開発, ナノ熱電素子開発 等に関する研究も続け, 新しい興味ある成果が得られ始めている。

4. ナノコンポジットのIT産業への応用

昨年から, 世界中でナノテクノロジーが将来の科学技術を支える基本技術として注目されており, 日本においては, 10年から20年後に実用化・産業化を展望する挑戦的な研究課題として, 以下の25項目が注目されている。

- (1) 次世代通信用ナノデバイス
- (2) 超集積システム・素子・素材技術の研究
- (3) 単一分子素子と集積
- (4) テラビット級メモリーの原理・素材・方式
- (5) 新原理・量子デバイスの探索的研究
- (6) 次世代フォトニクス基礎
- (7) バイオ分子デバイス
- (8) 超高感度知的センサ技術
- (9) IT化医療: ドラッグデリバリー・ナノマシン
- (10) ナノソフトマシン
- (11) 超分子制御
- (12) ナノチューブ・フラーレン
- (13) クラスタ・ナノ粒子
- (14) ナノ構造制御触媒
- (15) ナノボア系材料
- (16) ナノ組織制御・機能材料
- (17) ナノ組織エネルギー貯蔵・変換材料
- (18) ナノコンポジット構造材料
- (19) ナノ制御高機能表面界面材料
- (20) 有機・無機融合ナノ構造体構築
- (21) ナノスピノエレクトロニクス
- (22) ナノ造形
- (23) プログラム自己組織化
- (24) ナノ新計測
- (25) ナノシミュレーション

本解説記事で紹介したナノコンポジット化による各種材料の機能改善及び新機能付与を参考にすると, セラミックス系ナノコンポジットは多くの工業分野への展開が可能であるが, 目標をIT産業への応用に限定した場合でもその展開が大いに

期待できる。

構造材料をマトリックスとした系では, 力学的機能に優れていると共に特定の機能を付与した機能調和材料, 例えば, 光学的に透明な非酸化物及び酸化物系ナノコンポジット, 高硬度・高強度・高靱性な電気伝導性ナノコンポジット, 人間の指先と同じ感触機能を有するナノコンポジット, 応力や破壊をリモート検知する機能を有するナノコンポジットが, 今後のIT産業分野へ様々な形で応用展開が可能であると考えられる。

他の分野は, 機能材料をマトリックスとした系のナノコンポジットで, ナノコンポジット化で機械的な機能と電気的な機能を同時に飛躍的に改善したBaTiO₃, PZT, ZnO等をマトリックスとした電子セラミックス系ナノコンポジット, カーボンナノチューブと類似した構造を持つセラミックス系ナノチューブ, 特異な光学機能を持つナノ及びナノコンポジット超微粒子, 超強力ナノコンポジット磁石, 磁気冷凍機能を持つナノコンポジット, PZTの機能を凌駕する鉛フリー格子レベルコンポジット, 高性能の熱電機能を持つ格子レベルコンポジット等が, 今後のIT産業に強いインパクトを与えると思われる。Table 3は, 今後のIT産業で期待されるナノコンポジットの一覧表である。

Table 3 Nanocomposite materials developed at Osaka University in last over 15 years, which have big potentials in electronic applications

- | |
|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1) Applications of structural nanocomposites <ul style="list-style-type: none"> ・ Translucent ceramic materials ・ Electronic conductive ceramic materials ・ Machinable ceramic materials ・ Touch sensor like human's finger tips ・ Others 2) Applications of functional nanocomposites <ul style="list-style-type: none"> ・ High performance electronic ceramic materials ・ Lead free electronic materials ・ Ceramic nano tubes like carbon nano |
|---|

tube

- ・ Nano material encapsulated fullerece
- ・ Nano metal particle encapsulated ceramics
- ・ Nano ceramics particle encapsulated ceramics
- ・ Nano semiconductor particle encapsulated ceramics
- ・ Strong nanocomposite permanent magnet
- ・ Magnetic refrigeration core/shell nanocomposites
- ・ Lattice level composites for lead free electronic materials for thermoelectric device materials

5. まとめ

セラミックス系材料のナノ複合化の基本的考え方, この材料設計を基礎にした各種機能の飛躍的な改善と高次機能調和材料の開発に関して, 著者らの現在までの成果を紹介した。また, ナノ複合材料の次に来ると確信している分子やクラスターレベルの新しい材料設計についても, 部分的に紹介した。後者の最大の特徴は, プロセス条件を駆使することにより, バルク材として製造可能であり, 従ってコストパフォーマンスを考慮すると, 開発した新材料が容易に実用化できることである。

また, 最後に本稿で紹介した, 或いは研究途中のナノコンポジットの中で, どの種類のナノコンポジットが今後のIT分野の発展に寄与すると思われるかに関して, 著者の考え方を簡単に紹介した。

参考文献

(最近の関連論文は割愛した。必要な方は, 我々のホームページをお尋ね下さい)

(<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/scm/>)

- 1) Niihara, K., 1991, New design concept of structural ceramics-Ceramic nanocomposite-, J. Ceram. Soc. Jpn., 99-10, 974-82.
- 2) Ohji, T., Hirano, T., Nakahira, A., Niihara, K., 1996, alumina/silicon carbide nanocomposite, J. Am. Ceram. Soc., 79-1, 33-45.
- 3) Sekino, T., Niihara, K., 1997, Fabrication and mechanical properties of fine-tungsten-dispersed alumina-based composites, J. Mater. Sci., 32-15, 3943-3949.
- 4) Nawa, M., Sekino, T., Niihara, K., 1994, Fabrication and mechanical behavior of Al₂O₃/Mo nanocomposites, J. Mater. Sci., 29-12, 3185-92.
- 5) Sekino, T., Nakajima, A., Niihara, K., 1996, Mechanical and magnetic properties of nickel dispersed alumina-based nanocomposite, Mater. Lett., 29-1-3, 165-169.
- 6) Sekino, T., Nakajima, T., Ueda, S., Niihara, K., 1997, Reduction and sintering of a nickel-dispersed-alumina composite and its properties, J. Am. Ceram. Soc., 80-5, 1139-1148.
- 7) K. Niihara, S. Ueda, T. Sekino and Y. H. Choa, 1997, Multi-functional ceramic materials, Japan. Soc. Energy and Resources, 18-3, 251-259.
- 8) Hwang, H. J., Watari, K., Sando, M., Toriyama, M., Niihara, K., 1997, Low-temperature sintering and high-strength Pb (Zr,Ti) O₃-matrix composites incorporating silver particles, J. Am. Ceram. Soc., 80-3, 791-793.
- 9) Hwang, H. J., Niihara, K., 1998, Perovskite type BaTiO₃ ceramics containing Particulate SiC, Part 2 : Microstructure and mechanical properties, J. Mater. Sci., 33, 549-548.
- 10) Nawa, M., Yamazaki, K., Sekino, T., Niihara, K., 1996, Microstructure and mechanical

- behavior of 3Y-TZP/Mo nanocomposites possessing a novel interpenetrated intragranular microstructure, *J. Mat. Sci.* 31-11, 2849-2858.
- 11) Ohji, T., Jeong, Y. K., Choa, Y. H., Niihara, K., 1998, Strengthening and toughening mechanisms of ceramic nanocomposites, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 81-6, 1453-1460.
 - 12) Niihara, K., Sekino, T., Choa, Y. H., Nakahira, A., 1995, New materials ceramics -From nanocomposite to intermaterials-, *Proc. of NEPTIS IV*, Nisshin Eng. Co. Ltd., 67-76.
 - 13) Nakayama, T., Yamamoto, T. A., Sekino, T., Niihara, K., 1998, Structure and magnetic properties of Iron-oxide/Silver nanocomposite, *Key Eng. Mater.*, 161-163, 497-500.
 - 14) Niihara, K., Kusunose, T., Choa, Y. H., Sekino, T., 1998, Multi-functional ceramic composites through nanocomposite technology, *Key Mater. Eng.*, 161-163, 527-534.
 - 15) 番場・新原、1998、ナノ複合化による立方晶 ZrO_2 のイオン伝導性と機械的特性の両立、*ニューセラミックス*、11-5, 39-44.
 - 16) Hyuga, H., Hayashi, Y., Sekino, T., Niihara, K., 1997, Fabrication process and electrical properties of $BaTiO_3/Ni$ nanocomposites, *Nanostruct. Mater.*, 9-1, 547-550.
 - 17) Nagai, T., Hwang, H. J., Sando, M., Niihara, K., 1997, Preparation of ceramic nanocomposite with perovskite dispersoid, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 457, 375-380.
 - 18) Riu, D. H., Li, C. L., Kim, H. E., Niihara, K., 1998, Novel microstructure design of alumina based ceramics, *Key Eng. Mater.*, 161-163, 521-526.
 - 19) Hayashi, H., Urabe, K., Niihara, K., 1998, Preparation of stoichiometric crystalline $Li(Nb, Ti) O_3$ solid solutions by sol-gel processing with metal alkoxides, *Key Eng. Mater.*, 161-163, 501-504.
 - 20) Niihara, K., Sekino, T., Nakahira, A., Kamino, K., Yaguchi, T., 1996, In-situ fabrication of tungsten nanocrystal encapsulated carbon ball in TEM, *Mater. Lett.*, 27-3, 121-124.
 - 21) Sekino, T., Ogawa, K., Choa, Y. H., Niihara, K., 1997, Microstructural characteristics of alumina-based composite prepared by in-situ Innovations, 1-1, 10-15.

イメージングマテリアルとしてのトナー

守屋 博之*

Hiroyuki Moriya

1. はじめに

“IT (Information Technology)”を直訳して情報技術と言ってしまうと、あまり新し味を感じられずつまらない響きしか無くなってしまふ。いつの時代も情報を活用した者が勝者となっており、戦争然り、商売もそうである。しかし、今なぜ“IT”かといえは、コンピューターの普及に伴い情報の種類、量そしてスピードが指数関数的に増加しており、その情報をあらゆる形、方法で活用出来るようになったからである。これからの世の中は“IT”抜きには語れない、即ち、人間生活に有効、もっと平たく言えば“儲かる物”になったからである。ここでは、複写機、プリンターに使用されるトナーを題材にITと粉体の関わりを出来るだけわかりやすく述べる。

2. イメージングマテリアル

人間にとってInformation；情報は形にしないと利用できない、具体的には視覚や聴覚に訴える絵、文字や音声に加工、変換しなければならない。ここでは視覚情報即ちInformationの可視化に絞って話を進めて行く。可視化の方法は大きく分けて2通りあり、ひとつは書き換え不可能なもの(ハード情報)、もう一方は書き換え可能なもの(ソフト情報)である。この分類で可視化のための材料(イメージングマテリアル)を考えると書

き換え可能なものの代表は、CRT；カソードレイチューブと液晶LCD；リキッドクリスタルディスプレイの2つであり、書き換え不可能なものの代表はインク(リボン、ジェット)、電子写真(トナー)や印刷である。違う分類をすると紙を必要としないものは書き換え可能なもの、紙を必要とするものは書き換え不可能なものとなる。トナーのことをわざわざ粉体インクと呼ぶように書き換え不可能なものの代表の中でトナーのみが粉体である。ここでやっと話がトナーに繋がったのでここからは電子写真用トナーについて話を進めて行く。

ITの中でトナーが果たす役割は情報を紙という現在一番安価な記録媒体に可視化し、記録、伝達、保存という情報処理をすること、換言すれば、紙と鉛筆の仕事を高速且つ大量に行なうことである。トナーの働く領域については図1のようになる。量は数十枚～数千枚、スピードは一分間に数十枚～数百枚、コストは一枚数円から数百円とちょうど印刷とインクジェットプリンターの中間領域と考えればわかりやすい。個人ユースはインクジェット、不特定多数は印刷と考えれば、オフイ

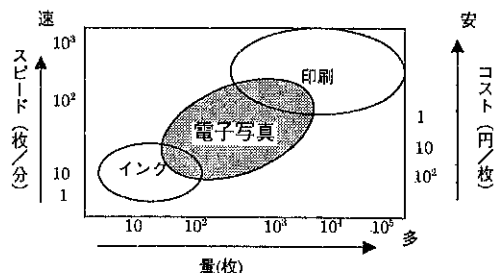


図1 電子写真トナーの領域

*富士ゼロックス株式会社 SBC将来技術研究開発部
(〒250-0111 神奈川県足柄市竹松1600番地)
Tel. (0465) 70-1587

スや企業のような特定の団体や集団を対象にしている（ビジネスユース）のが電子写真のトナーである。

3. 電子写真の歴史¹⁾

コピーの原理である電子写真（ゼログラフィー）は1937年にChester F. Carlsonが最初の特許を出願し、1938年10月22日に電子写真の実験（ASTORIAの地名を金属板にコピー）に成功したのが始まりである。その後11年かけて実用化され、基本的なプロセスは当時のままに今日に至っている。ゼロックスの名前の由来は“乾式”を意味するギリシャ語のゼロスに因み複写法をゼロ



図3 地名ASTORIAを金属板に複写するC.F. カールソン

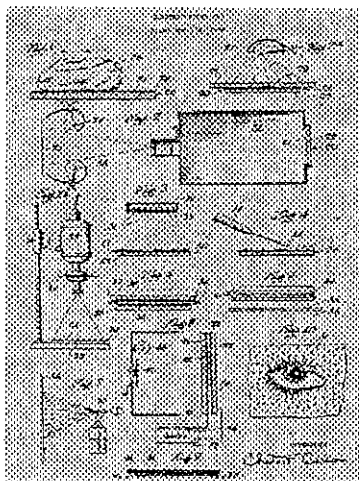


図2 カールソンの最初の特許出願



図4 ゼログラフィーで複写に成功した最初の文字

グラフィーと名づけ、カールソンの原理を使った複写機をゼロックスと呼ぶようになった。

4. 電子写真プロセス²⁾

粉体としてのトナーの説明をする前に、まずトナーの基本的役割をトナーが使用される複写機

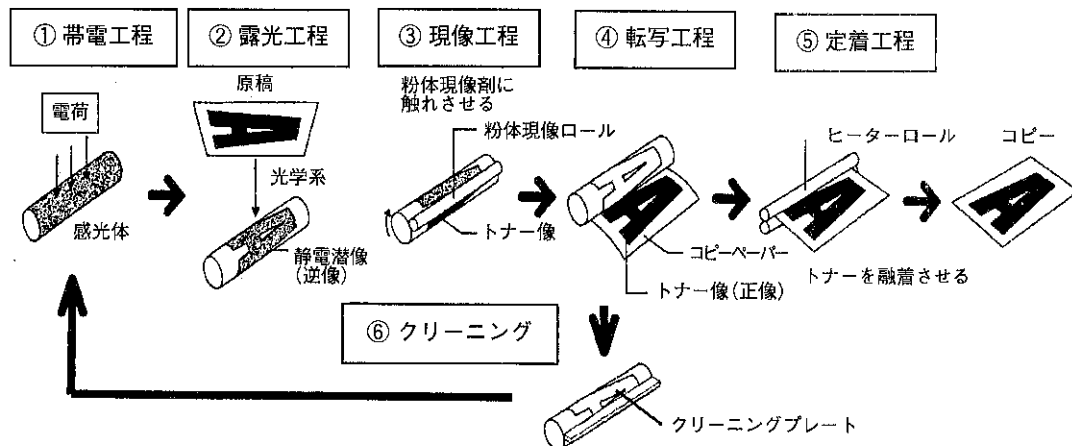


図5 電子写真プロセス

(電子写真プロセス)の基本原理から説明する。電子写真プロセスは①帯電 ②露光 ③現像 ④転写 ⑤定着 ⑥クリーニングの6つのプロセスから成り立っている。電子写真プロセスの基本工程を図5に示し、各プロセスについて簡単に説明する。

①帯電工程

感光体 (OPC, セレン) の表面に暗で電荷を与え、ちょうど写真フィルムと同じような機能を持たせる。(感光体は暗では絶縁体としての性質を持つ)

②露光工程

光を原稿に当てその光像を感光体に露光すると感光体の光導電性によって静電潜像が表面にできる。すなわち、光の当たった部分(原稿の白い部分)の電荷が逃げ、光の当たらない部分(原稿の文字、絵の部分)の電荷だけ残り目に見えない電気像ができる。

③現像工程

感光体表面の電荷とは逆の電荷を持つトナー(着色した樹脂の微粉体)を接触させる。トナーは静電気力により、感光体表面の電荷が残っ

ている部分に付着し潜像が可視像となる。

④転写工程

トナー像の上に紙を重ね裏面よりトナーと逆の電荷を与えてトナー像を紙に転写し、紙を剥離する。

⑤定着工程

トナーを転写した紙を加熱すると樹脂であるトナーは紙に融着して固定化される。

⑥クリーニング

感光体表面に残ったトナーはブラシなどで除かれ清掃される。以下①~⑥が繰り返される。

電子写真プロセスの中でトナーの役割は、簡単にいえば“光によって作られた目に見えない静電潜像を紙の上に可視化する”ことである。ちょうど印刷におけるインクとまったく同じ役割でトナーが粉体インクと呼ばれていることもうなずける。

5. トナーを利用する商品

情報を可視化するのがイメージングマテリアルの役目であり、トナーも同様の働きを行なっている。図6にトナーがどのように使われているか当

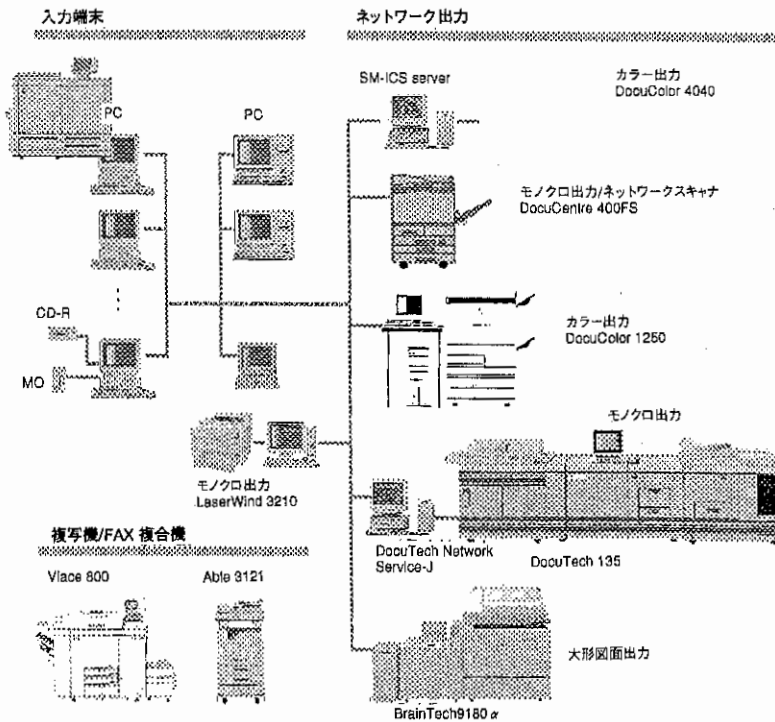


図6 トナーを利用する商品群

社の商品を例に簡単に示した。

単独に使う複写機, Faxはおなじみであると思うが, PC用のプリンターやネットワークプリンターなどの出力先としても使われている。

6. トナーの市場³⁾

1999年の全世界のトナー生産量は, 121,000トンあり, その半分以上(88%)を日本のメーカーが生産している。2004年の市場は36%の伸びで164,000トンが予測され, カラートナーは3%から6%の生産量比率となっている。また, 今話題の重合トナーは全体の2%から5%の比率が予測されているが, カラー化と重合化は経済動向と技術動向によってはもっと割合は大きくなると考えられる。

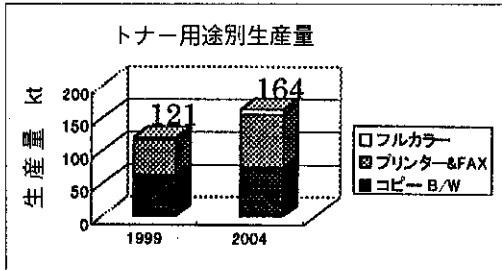


図7 トナー用途別生産量

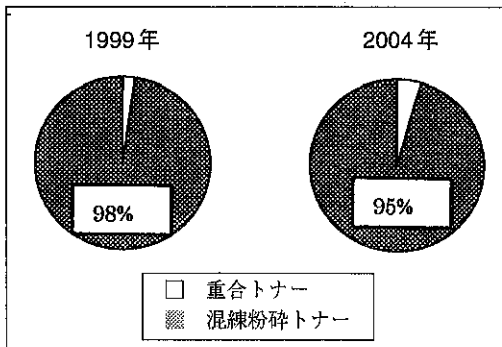


図8 国内製法別生産量比率

7. トナーとは

トナーは着色剤, 樹脂等からなる直径5~15 μ mの微粒子である。トナーの大きさを理解しやすいように各種物質との比較を図9に示す。1938年にカールソンが電子写真の実験をした時にはライカポジウム粉という植物の孢子を染色したものをトナーとして使用した。次にトナーの種類であるが, 大きく乾式トナーと湿式トナーの2つに分けられ, 次に構成からキャリア(トナーの運び屋)を必要とする二成分トナーと必要としない一成分トナーに分けられる。現在最も普及しているトナーが乾式二成分トナーであり, 通常の複写機に採用されている。また, プリンターとしては機械の構造がシンプルにできる乾式一成分トナーが多く採用されている。

次にトナーの機能(物性)を考える場合は, 前記電子写真プロセスと感光体, 紙との関わりを考慮しなければならない。トナーの物性として代表的な性質を図10に示す。

電気的性質/磁氣的性質/光学的性質/粉体特性/熱的性質/力学的性質/レオロジー特性/界面化学特性/化学的活性があり, 特に粉体としてハンドリングする場合は付着, 凝集(分散), 融着, 摩耗及び粉砕性の点で電気的性質/磁氣的性質/粉体特性/熱的性質/力学的性質/レオロジー特性等が重要となってくる。

次に代表的なトナーの原材料を表1に示す。紙に情報(文字, 図表, 絵等)を定着(糊で貼り付ける)する役目を持つ結着樹脂, インクとして働く着色剤, 電気特性を制御する帯電制御剤, オフセット防止剤や流動性付与剤等である。また, トナーが複写機やプリンターの中で詰まったり, 固

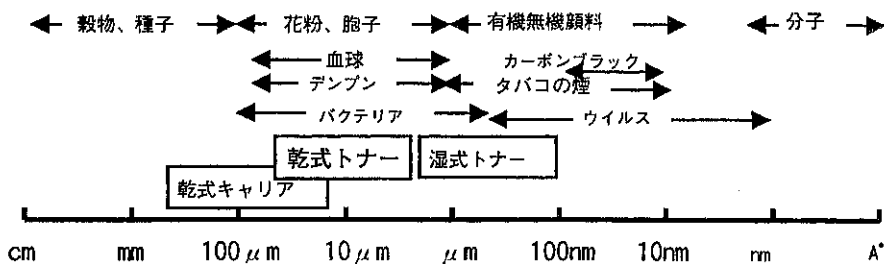


図9 電子写真現像剤(トナー)と各種物質、粒子の大きさ比較

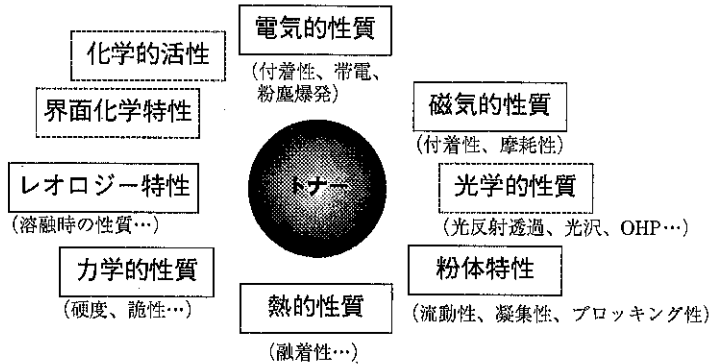


図10 トナーの物性⁴⁾

表1 トナーの原材料⁵⁾

原材料種	例	組成比
結着樹脂	スチレン-アクリル系共重合体、ポリエステル、ポリスチレン	80～90%
着色剤	カーボンブラック、各種顔料	5～10%
帯電制御剤	ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩、アゾ系合金染料	1～5%
オフセット防止剤	低分子量ポリマー (低分子量ポリオレフィン)	1～10%
流動性付与剤	無機微粒子(シリカ、アルミナ、酸化チタン)、脂肪酸金属塩、樹脂微粒子	0.5～3%

まったりしないように粉体特性を改善する流動性付与剤を最後にトナー表面に塗す。

トナーに関する諸特性の測定評価の中で代表的なものを説明する。まずトナーとしては電気特性が重要で、ブローオフトライボ法やCSG法で帯電量を測定している。また粉体としては粒度分布が重要(実際は粒子の大きさで帯電量が異なるので帯電量分布を計っている様なもの)でコールター(電気抵抗法)法やレーザー回折・散乱法等を利用した粒度測定機により測定している。近年は高画質化が進み、平均粒径から大きく外れた中粉や粗粉が問題になっているが、これは微量のため上記粒度測定機では検出できない場合が多く、節によって分離された重量や網上品をセロテープで転写し事前に限度見本を作りグレード評価を行なっている。実際にトナーの善し悪しは前述した電子写真プロセスの各特性を測定して評価しているが、最終的にはマシンのランニングテストを行なって総合評価を行なっている。マシンのランニン

グテストは時間と手間がかかるので現在はマシン特性評価をシミュレーション出来る評価機や評価法を鋭意検討中である。

以上述べてきたようにトナーという数ミクロンの粒子は様々な要求を満足するように複雑に設計されている。

8. トナーの製法^{6),7)}

トナーの製造方法は、混練粉碎法と重合法の2つに大別される。図11、12及び13に代表的な混練粉碎法のブロックフローと重合法として懸濁重合法と乳化重合凝集法のブロックフローを示す。混練粉碎法は、トナー原料を熱溶解混練し、粉碎機により5～15ミクロンに微粒化、後に分級機で微粉または粗粉を取り除き、外添剤を混合して篩分により粗大品やゴミを取り除きカートリッジに充填され製品となる。別名ドライ法またはブレードダウン法とも呼ばれ、化学反応を伴わず副反

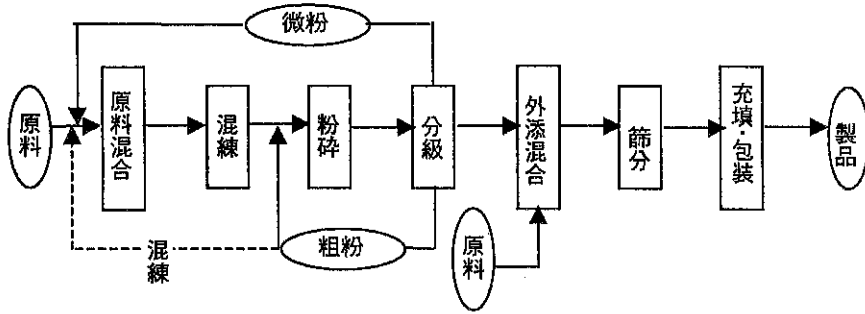


図11 混練粉碎法ブロックフロー

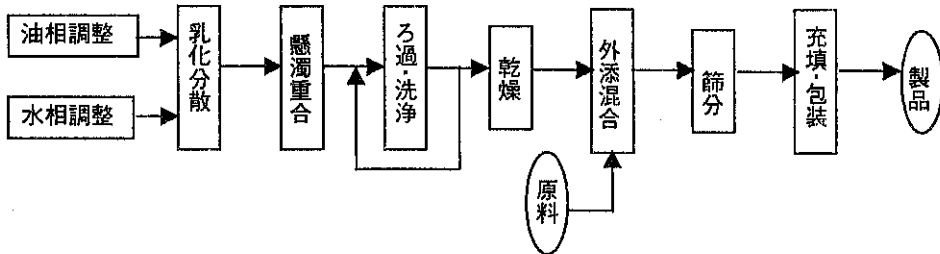


図12 懸濁重合法ブロックフロー

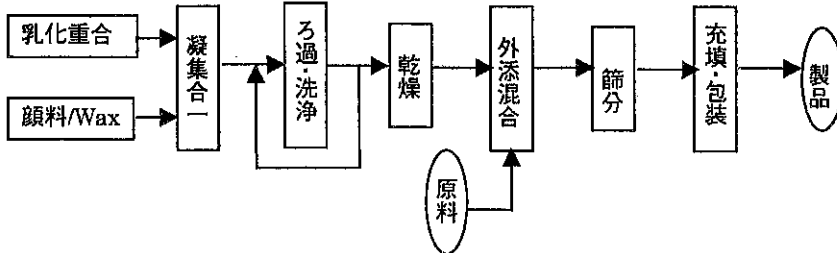


図13 乳化重合法ブロックフロー

応物や廃水が出ずにクリーンであるが大きな塊を壊しながら微粒子を製造するため膨大なエネルギーを消費し省エネ、地球温暖化の観点ではあまり優秀とは言えない。一方、重合法はウエット法またはビルドアップ法と呼ばれ、トナーを原料（モノマー）から出発し粒子を成長させるため、エネルギーの消費が少なく省エネ、地球温暖化防止に有利であるが廃水、排ガス処理が伴うためクリーンの点で劣る。

9. 今後の課題

今後のトナーへの要求は、①超高画質、②低コスト、③省エネ及び④環境対応と様々なものが予想される。以下にそれぞれの課題に対する考え方

を簡単に述べる。

①超高画質

写真や印刷の画質を狙う場合はトナーの粒径を更に小さくする必要がある。トナーの粉碎限界は材料によっても異なるがだいたい $3\sim 5\mu\text{m}$ である。この領域は生産性が極端に低下するためコストも大幅にアップする。従って、超高画質を狙って小粒径トナーを作るならばビルドアップ法の重合法が有利となる。

②低コスト

混練粉碎法の加工費の大部分が粉碎のエネルギー消費であるといっても過言ではない。従って、混練粉碎法の改善は粉碎消費エネルギーの低減、粉碎性の良い材料への切替えまたはトナー粒径が大きくても高画質が得られるシステム

の開発などである。もちろん、粉碎を行わない重合法は低コストのポテンシャルは大きい。

③省エネ

生産時の省エネは②低コストの項で述べたことと重なるのでトナー使用時の省エネに絞って述べる。電子写真プロセスで前述した様にトナーは熱によって紙に定着される。複写機、プリンターの消費電力のほとんどがこの熱定着によるもので省エネを行なうためには低温で定着するトナーの開発が必須となる。混練粉碎法の原料として低融点やガラス転移点の低い樹脂を使用すると満足行く品質のトナーを作れない（上手く熱溶融混合出来なかったり、粉碎や分級操作を上手く出来なかったり）。ここでも機能分離やカプセル粒子化が行いやすい重合法が有利となる。

④環境対応

環境対応としては環境負荷の低減と捕らえると、混練粉碎法は消費電力を削減してCO₂の発生を抑える必要がある。重合法は、廃水排ガスを含む廃棄物を減らすことである。両者に共通しているのは環境ホルモン物質を使用しないということである。

10. まとめ

ITの進化に伴いペーパーレスが浸透し、複写機やプリンターからの出力が減少するためトナー

の明日は暗いという見方がある。事実、弊社も10年以上前から21世紀は紙が無くなる（使わなくなる）という予測をし、準備をしてきた。しかし、現実には、少し異なるシナリオで進んでいる。それはITの進化に伴い情報量も飛躍的に増加し、ペーパーレスが進んでもハード情報とソフト情報は顧客、対象領域や市場の変化があっても量の減少は無い、または非常にゆっくり進むというシナリオである。従って、ITの中でトナーが果たす役割は今後も重要であるという認識で前述の課題に対して前向きに取り組んでいかなければならない。

参 考 文 献

- 1), 2) 富士ゼロックスの歴史<1962~1992>
The Document Company, 財団法人日本経営史研究所, 富士ゼロックス社史編集委員会
- 3) 1999/2000年版「トナーマーケット総覧」,
株式会社データ・サプライ
- 4), 5) 電子写真現像剤:富士ゼロックス株式会社社内教育資料
- 6) 守屋博之:化学工学, 61, (10), 54, (1997)
- 7) 長谷川純:化学工学, 61, (10), 57, (1997)

電子セラミックスにおけるナノ粒子材料設計

坂部 行雄*

Yukio Sakabe

1. はじめに

小型高性能、軽量、高周波、デジタル化が勢い良く進展する今日の情報化電子機器の設計から、それに用いられる電子部品とりわけ抵抗、コンデンサ、コイル等の受動部品に対し、チップ部品化、小型高性能化、高周波対応が依然として強く要求されている。今日の機器設計には欠くことが出来ないこれら電子部品においては、従来のセラミックスのバルク利用から、より高機能化を発揮するために厚膜、薄膜での設計、さらにこれを積層構造にすることが殆どの材料で進んでいる。例えばセラミックコンデンサにおいては、誘電体の一層の厚みは数 μm と10数年前に比べて一桁近く薄く設計できるようになっている。このため用いる原料ならびにセラミックスの粒径は一層細かいものが要求されてきた。ここではコンデンサの代表的な材料であるチタン酸バリウムにおける微粒子合成ならびに特性の粒径依存性、さらにこれらを用いた最先端の積層コンデンサ特性について述べる。

2. 微粒子チタン酸バリウムの湿式合成と粒径依存性

今日の薄層誘電体に適したチタン酸バリウム原料として水熱合成法、加水分解法、蓆酸法、ゾルゲル法などの所謂湿式合成法が注目され既に大量

に生産されている。我々は $1.0\mu\text{m}$ 以下の粒径制御が可能な水熱合成法、加水分解法に着目し、結晶構造ならびに誘電性の結晶粒径依存性を研究し、一層の薄層化に適した微粒子構造を追及してきた。

Arltらは BaTiO_3 セラミックスの結晶粒径を $0.6\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ まで変化させたとき、 $0.8\mu\text{m}$ 付近で誘電率が最大値を持つことを報告している。^[1・2]我々は加水分解法により 70nm の BaTiO_3 粉末を合成し、仮焼温度を変化させることで 100nm から 900nm の粒径をもつ原料を作成した。また焼結後の粒径依存性をみるために、粒成長抑制材、焼結促進材を各々添加して、 150nm から 900nm の緻密な誘電体を得た。

BaTiO_3 粉末およびセラミックスのXRDより求めた軸比 c/a と粒径の関係を図1に示した。 c/a 値 (tetragonality) と粒径の逆数 ($1/r$) の間に直線関係がみられる。図2のセラミックスの誘電率粒径依存性はArltらの結果と $1\mu\text{m}$ 以下の領

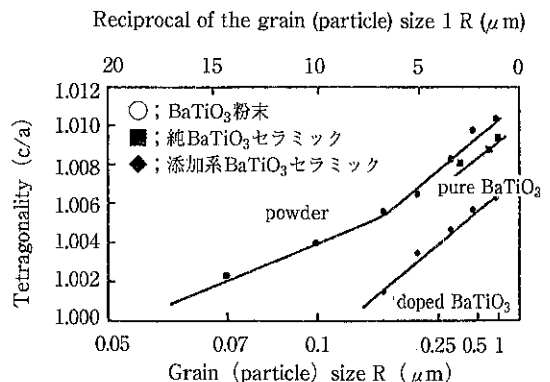


図1 結晶軸比 c/a の粒径依存性

*株式会社 村田製作所 技術開発本部
 (〒520-2393 滋賀県野洲郡野洲町大字大篠原2288)
 Tel. (077) 586-8275

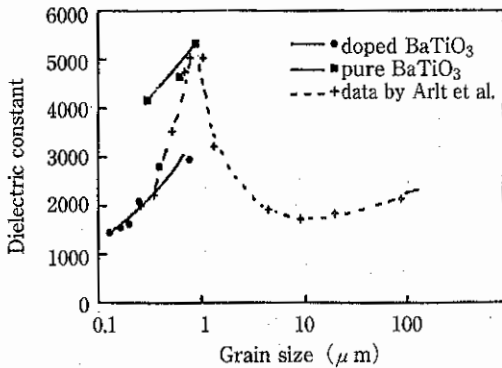


図2 誘電率の粒径依存性

域でよく一致している。100nmと微細なグレインからなる誘電体でも誘電率は1200と大きな値を示した。

誘電率温度特性は図3に示したように変化率は小さく、キュリー温度は粒径の減少とともに低温側に移動している。

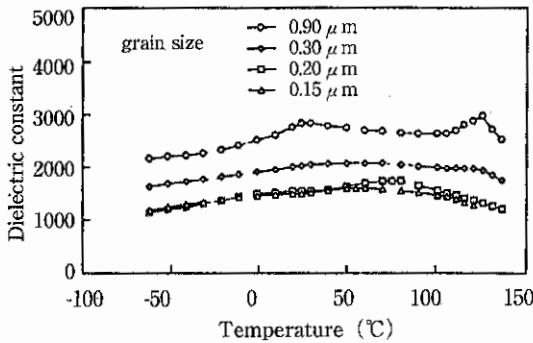


図3 微粒子BaTiO₃の誘電率温度特性

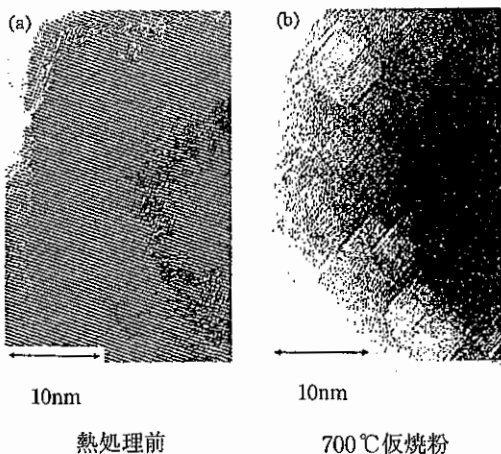


図4 加水分解法BaTiO₃粒子のTEM像

加水分解法により合成し仮焼したBaTiO₃粉末をTEMで観察すると、一辺の長さが約10nm以下の正方形の異物が観測される。(図4) この異物は合成時に取り込まれたOH基が熱処理によって離脱した格子欠陥の集合体であることをXRDの強度観察で明らかにした。この欠陥集合体は周辺の結晶構造を乱し、強誘電相である正方晶のc/a軸比を小さくしている。粒成長挙動を高温TEMでその場観察することで、ホスト粒子が周辺微粒子を融合し成長する様子が良く観察できた。融合された粒子はホスト粒子の外周部にエピタキシャル成長し、欠陥の無い大きなc/a値を持つ正方晶部分であることがわかった。図5に粒成長の過程を模式的に示した。

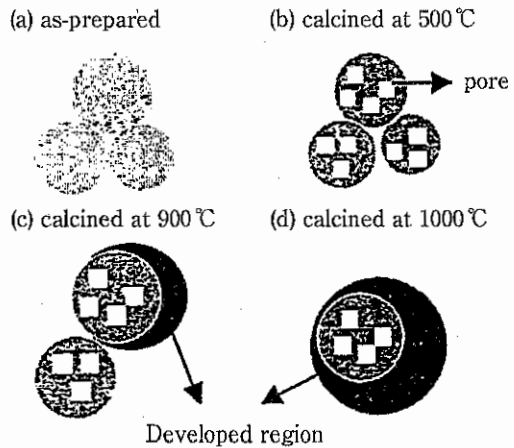


図5 BaTiO₃の粒成長過程における内部構造変化の模式図

このように熱処理により成長した結晶粒には一部に格子欠陥集合体を含むことからその格子定数と粒径関係は単一相よりも2相モデル(即ち欠陥集合周辺領域と新たに成長した部分)での解析することが妥当であることを見出した。

合成条件により直後の粒度を変化させ、これを一定の大きさまで加熱により成長させたときのc/a軸比を図6に示した。予想どおり、小さな合成粒径ほど200nmに成長した時の強誘電性即ちc/a値が大きいことが判った。

3. 乾式合成BaTiO₃微粒子の結晶性

微粒子の粒成長挙動を高温ステージTEMで観測するなかで、我々はBaTiO₃の合成が従来より

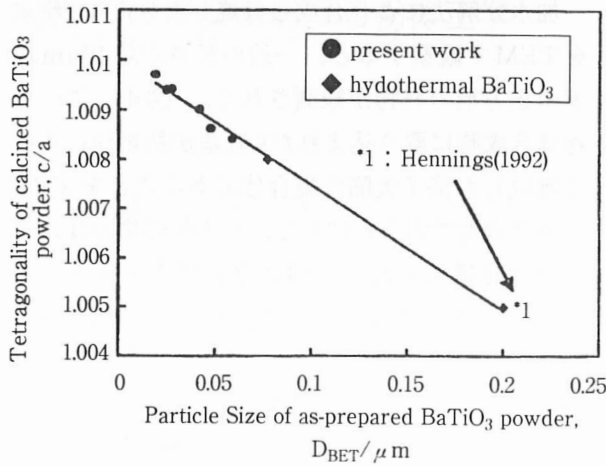


図6 合成後粒径と粒成長後の c/a

も数百度低い温度で開始することを見出した。炭酸バリウム、二酸化チタンの混合試料を低圧力下、電子線照射の条件で加熱することが、合成温度の低下を生じると考え、まず、低圧 ($4.0 \times 10^2 \text{ Pa}$) にした管状炉内で、微粒子炭酸バリウム、二酸化チタンの反応を 500°C から 1000°C の各温度で仮焼した。XRDより求めた粒子径の c/a 値を常圧空気雰囲気下で仮焼した試料、ならびに加水分解による試料と比較して図7に示した。100nm以下の微粒子領域で減圧仮焼品はより大きな c/a 比を持つ正方晶粉末を得ることが判る。湿式合成粉末で観測されるOH基の離脱による欠陥は全く見られない(図8)。低圧下であることが、炭酸バリウムの分解を早め、近接する二酸化チタンとのBaTiO₃合成を促進するものと解釈された。TEM

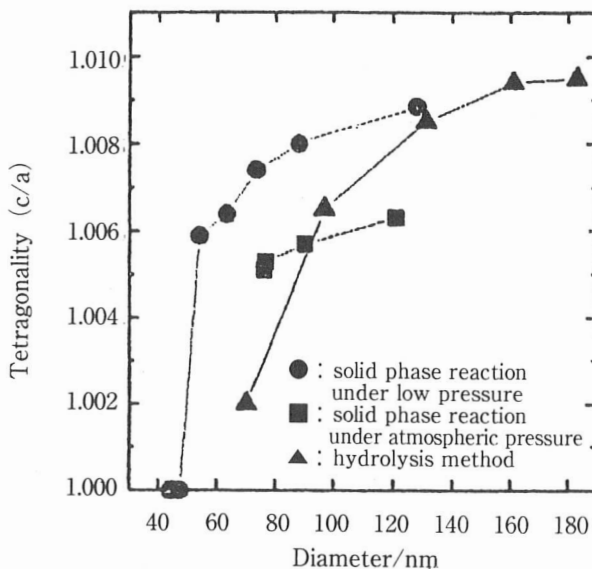
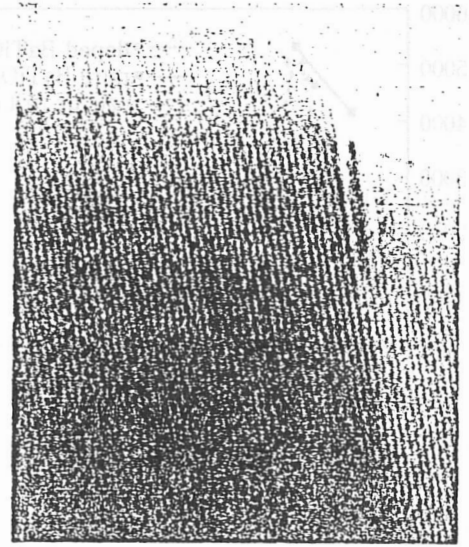


図7 合成法の異なるBaTiO₃の c/a と粒径



10nm

図8 減圧下合成したBaTiO₃のTEM像

像電子線の影響は今後の課題である。

4. 微粒子チタン酸バリウムを用いた積層コンデンサの評価

加水分解法による平均粒径150nmのBaTiO₃原料を用い誘電体厚み $1.3\mu\text{m}$ 、積層枚数100、Ni電極による積層チップコンデンサを試作した。原料の仮焼は 950°C で行い、還元雰囲気中 1150°C で焼成した。平均150nmの結晶粒で緻密に構成された $1.3\mu\text{m}$ 誘電体層のSEM像を図9に示した。

静電容量の温度特性はX7R特性を満足し、高い電界強度に対しても安定な特性をもつ。電圧依存性が従来の誘電体に比べて比較的小さいのが特徴でもある。粒径、組織ともに均質であることか

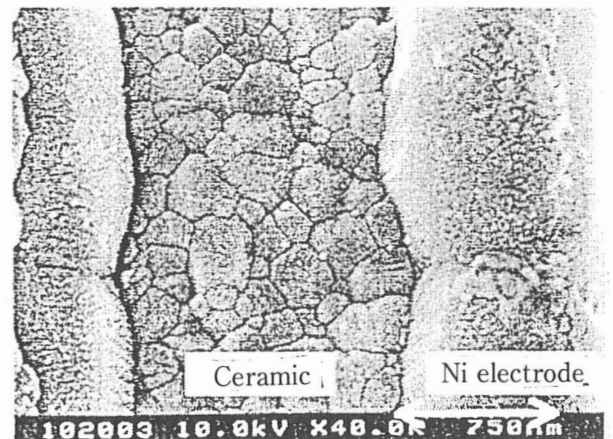


図9 積層コンデンサ断面SEM像

ら破壊電圧は115kV/mmと高く、分布幅も狭い。

5. まとめ

電子部品の小型高性能化を達成するために、積層技術が大きく進歩し、各種チップ部品に展開されている。これら技術を一層高度化する為にセラミックス原料の微粒子化が重要課題となっている [3]。ナノ粒子チタン酸バリウムに焦点をあて、最近の研究の一端を述べた。

1. 湿式合成法によるチタン酸バリウムはOH基の離脱による格子欠陥の集合体である空孔(10nm角)を内蔵している。
2. 空孔領域と新しく成長した周辺領域の二相に分解した構造モデルでの c/a 軸比を用いることで、正確な結晶粒径依存性が説明できる。
3. 合成時の粒径が細かい程、 c/a 比が大きい

正方晶の仮焼粉末が得られる。

4. 減圧下での炭酸バリウム、二酸化チタン粉末反応で100nm以下の微粒子 $BaTiO_3$ で、大きな c/a 値が得られる。
5. 平均粒径150nmの $BaTiO_3$ 原料を用いたNi電極積層コンデンサを試作し、均質な誘電体層の形成を確認した。

参 考 文 献

- 1) G.Arlt, D.Hennings and G. de With; *J Appl. Phys.*, **58**, 1619 (1958)
- 2) G.Arlt; *Ferroelectrics*, **104**, 217 (1990)
- 3) Y. Sakabe, N. Wada and Y. Hamaji; *J Korean Phy. Soc.*, **32**, pp260-264 February (1998)

リチウムイオン電池材料と主要特性

松井 正毅*

Masatake Matsui

1. リチウムイオン電池とは

(1) 市場動向

リチウムイオン電池は1992年にソニー（株）で量産が始まった小型二次電池で、その後10年を経ずして、数千億円の市場を形成した近年でも稀に見る成長商品の一つである。2000年の出荷統計を表1に示すが、リチウム電池は乾電池（一次電池）も含めた電池総生産中、個数では7%（5.1億個）を占めるに過ぎないものの、金額では36%（3,111億円）を占めるに至った。この飛躍

的なリチウムイオン電池の伸びは携帯電話、ノート型パソコンなどのモバイル機器市場の急成長が背景にあることは周知の通りである。

(2) 製品特徴

小型二次電池は大別するとニカド電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池の3種類があるが、それらの特徴を比較すると表2となる。リチウムイオン電池の最大の特徴は作動電圧が前二者の約3倍と高く、それを反映して高エネルギー密度である点である。エネルギー密度が高いことは、

表1 電池の出荷実績（2000暦年）

		個 数			金 額		
		(億 個)	(前年比)	全体比	(億 円)	(前年比)	全体比
一 次 電 池	マンガン乾電池	14.04	(86%)	18%	313	(74%)	4%
	アルカリ乾電池	18.15	(103%)	24%	1,024	(99%)	12%
	酸化銀電池	9.95	(113%)	13%	122	(106%)	1%
	リチウム一次電池	11.70	(119%)	15%	623	(110%)	7%
	その他の一次電池	0.50	(96%)	1%	25	(85%)	—
	〈小 計〉	54.34	(103%)	71%	2,107	(97%)	24%
二 次 電 池	鉛蓄電池	0.49	(104%)	1%	1,572	(101%)	18%
	ニカド電池	6.08	(103%)	8%	659	(90%)	8%
	ニッケル水素電池	10.15	(118%)	13%	1,136	(109%)	13%
	その他のアルカリ電池	0.002	(121%)	—	50	(101%)	1%
	リチウムイオン電池	5.13	(127%)	7%	3,111	(112%)	36%
	〈小 計〉	21.85	(115%)	29%	6,528	(106%)	76%
〈総 計〉		76.19	(106%)	100%	8,635	(104%)	100%

*三菱電線工業株式会社 先端事業部 リチウム電池部
 (〒664-0027 伊丹市池尻4-3)
 Tel. (0727) 81-8431

表2 小型二次電池の特徴

電池種類	ニカド電池	ニッケル水素電池	リチウムイオン電池
商品化時期	1963年	1990年	1992年
正極活物質	NiOOH	NiOOH	LiCoO ₂
負極活物質	Cd	水素吸蔵合金	炭素質材料
電解質	KOH水溶液	KOH水溶液	有機電解液
公称電圧 (V)	1.2	1.2	3.6
エネルギー密度 (Wh/kg)	50	90	150
(Wh/リットル)	140	300	390
サイクル寿命	≥500	≥500	≥500
メモリー効果	あり	あり	なし
公称放電温度 (℃)	-20~+60	0~+50	-20~+60
特徴	①大電流放電が可能 ②Cd公害問題	①Cdフリー ②温度範囲が狭い	①高エネルギー密度 ②安全回路が必要

一定の体積あるいは重量当たり大きな電力を取り出せることを意味し、結局、電池使用機器の小型軽量化に結びつく。最近のモバイル機器の更なる高機能化に伴い、リチウムイオン電池の側でも更なる高エネルギー密度化の研究が進められている。また、前二者の電池では、放電（使用）量に見合う分しか再充電しない（消費者からは少ししか使っていないのに充電できないと理解される）メモリー効果が出易い傾向があるのに対し、リチウムイオン電池はメモリー効果が原理的にないことも特徴である。

2. リチウムイオン電池構成材料

リチウムイオン電池の原理を図1に示すが、リチウムイオン電池は活物質（電気化学反応物質）に層間化合物を使用して、リチウムイオンがその化合物結晶中に存在する層間を出入りすることを利用した電池である。尚、リチウムイオン電池は負極活物質にリチウム金属（またはリチウム基材合金）を用いるリチウム二次電池とは区別されることが多い。

表3にリチウムイオン電池の構成材料とその機能を示す。現在、市販されているリチウムイオン電池の構成は、正極活物質にコバルト酸リチウム (LiCoO₂)、負極活物質に炭素質材料を用い、電解質にはリチウム塩をカーボネート系溶媒に溶かした有機（非水）電解液を用いたものが一般的であ

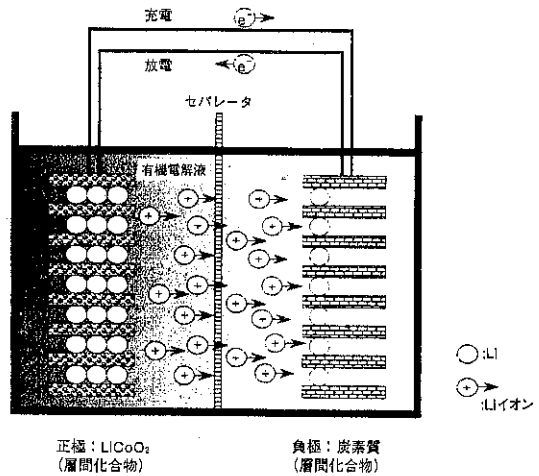


図1 リチウムイオン電池の原理

る。更に、実用電池では、絶縁性のセラミックスであるLiCoO₂に電子伝導性を賦与するための導電材、粉体である活物質や導電材を固めて成形するためのバインダー材料などが重要な役割を果たす。

3. 電池性能と材料要因

リチウムイオン電池の実用性能には多くの要因が関わっている。例えば、電極自体の寸法、正負電極厚さおよびその比率、電極構成材料の種類、それらの組成比、電解液の選定などである。リチウムイオン電池の設計では機器仕様に応じて電池サ

表3 リチウムイオン電池の構成材料とその機能

構成部位	構成材料	代 表 例	機能
電池缶 正極端子		Niメッキ鉄缶 アルミ缶 上皿 電流遮断弁など	外装 保護補強 外部導通端子 安全機構
正 極	正極活物質 導電材 バインダー 集電体	LiCoO ₂ LiMnO ₂ LiNiO ₂ グラファイト カーボンなど フッ素系樹脂など アルミ箔	電気化学反応物質 電子伝導路形成 成形・固着材 電子伝導路形成
負 極	負極活物質 バインダー 集電体	炭素質材料 フッ素樹脂など 銅箔	電気化学反応物質 成形・固着材 電子伝導路形成
電 解 液	リチウム塩 溶 媒	LiPF ₆ LiBF ₄ エチレンカーボネート プロピレンカーボネート	Liイオン源 Liイオン移動媒体
セパレータ		ポリオレフィン類	短絡防止絶縁 Liイオン透過性

イズおよび放電容量が規定され、所定サイズの電池で所望の放電容量を得るためには必然的に正極活物質の充填量および充填密度が決まる。規定量の正極活物質量を確保した上で如何に性能バランスをとるかが実用設計では重要になる。以下には他の要因がある程度固定された上で更に特定の要因を変更した場合に電池性能への影響がどうなるかに関する結果をいくつか例示する。

(1) サイクル（繰り返し充放電）特性

リチウムイオン電池への要求特性は多岐に亙るが、基本的に重要な電池性能はサイクル（繰り返し充放電）特性である。充電と放電を繰り返した時に初期水準に比較してどれだけ性能が保持されるかは、リチウムイオン電池が二次電池である所以が問われる基本の指標であることは論を待たない。

図2には、表4に示す正極構成材料を用いて製造した4種の実用電池について、繰り返し充放電サイクル後の放電容量保持率を示した。また、図

3には表4中に示した電池AおよびDのサイクル経過後の放電曲線を示した。4種の電池で異なる点は、正極活物質（同じ平均粒子径で製造法が異なる）、導電材（単一系またはブレンド系）、バインダー材料の種類であるが、これら一連の結果では、正極活物質の製造法がサイクル特性への寄与度が最も大きく、また、導電材、バインダー材料も相乗的に特性向上に寄与している。

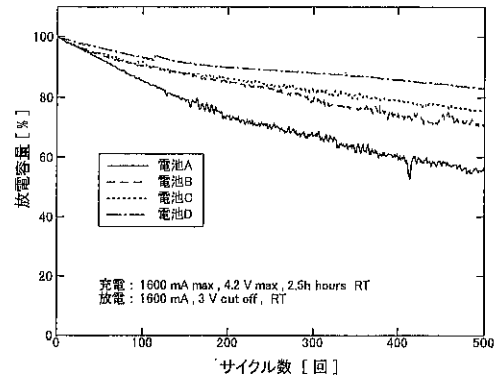


図2 実用電池のサイクル(充放電繰り返し)特性

表4 サイクル特性試験電池

電池	正極活物質	正導電材	正極バインダー	備 考
A	製造法A	単一	種類B	負極, 電解液, セパレータ は各電池とも同じ
B	製造法B	単一	種類B	
C	製造法B	ブレンド	種類B	
D	製造法B	ブレンド	種類A	

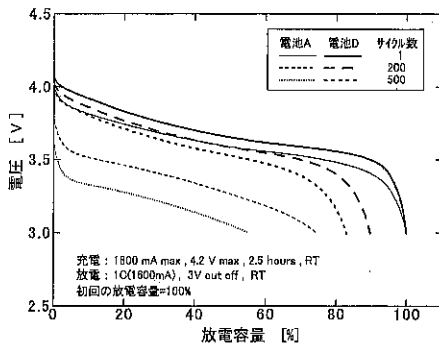


図3 実用電池のサイクル後放電特性

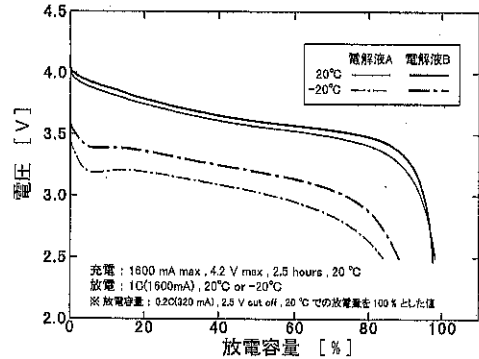


図5 低温放電特性（電解液の効果）

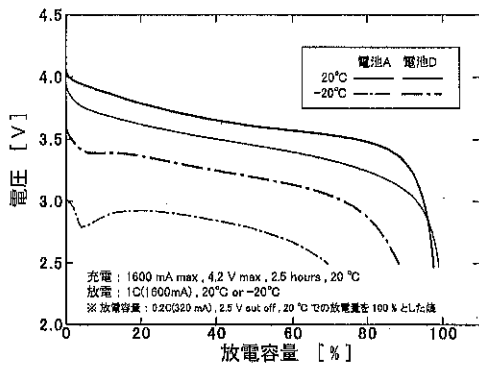


図4 低温放電特性（正極活物質の効果）

(2) 低温特性

リチウムイオン電池は国際商品であるため、地球上のあらゆる環境下で使用される可能性がある。通常、リチウムイオン電池の放電できる温度範囲は0℃～60℃と規定されているが、最近では北米、欧州などで低温使用の希求が高まっている。図4には粒子径は同じで製造法の異なる正極活物質を用いた2種の電池の低温での放電曲線を示すが、活物質の違いが大きく低温特性に影響していることが分る。また、図5には低温特性に与える電解液の効果を示したが、リチウムイオン電池が

原理的にリチウムイオン伝導度に基づく電池であることから自明の通り、電解液の選定は重要な技術要件となる。

4. 性能要因に関する若干の考察

リチウムイオン電池の性能特性を解釈するための有力な仮説の一つにSEI（Solid Electrolyte Interface）説がある⁽¹⁾。このSEIは初回の充電時に負極炭素材の表面に形成される表面被膜で、リチウムイオン伝導性は有するが、電子伝導性は持たないと考えられており、現に筆者らもその存在を分析手法的に確認している。

しかしながら、前項で述べた諸結果は同じ負極を使用した場合のものであって、仮に形成されるSEI膜がそれぞれの電池で異なっていると、前項の諸結果は説明し難く、少なくとも、実用電池の性能特性にはより大きく正極側の要因が寄与しているものと推定される。

表5には電池性能と電池抵抗との関係を示すが、両者間には強い相関関係があることが分る。電池抵抗がどのようにしてサイクル特性あるいは低温特性に影響するかを図6および図7に模式的

表5 電池抵抗とサイクル特性

電池	電池直流抵抗 (mΩ)		500サイクル後の初期容量の保持率
	充電状態	放電状態	
A	129	196	50%
B	107	172	71%
C	98	155	75%
D	86	138	83%

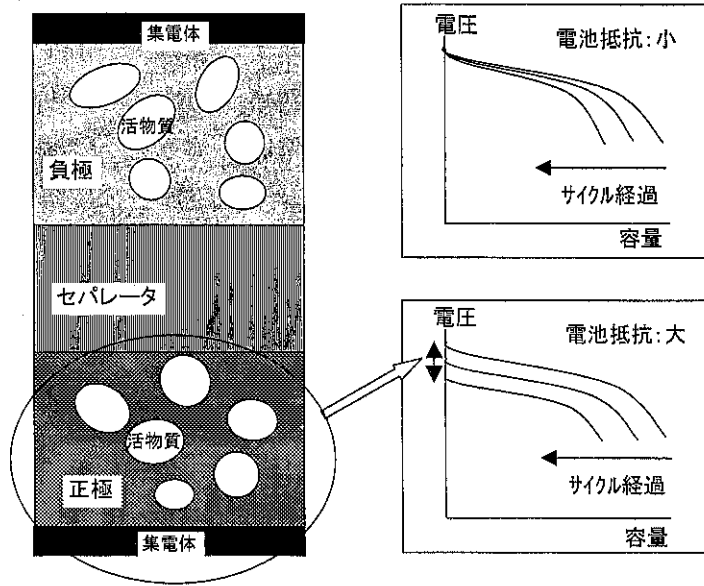


図6 電池抵抗のサイクル特性への効果

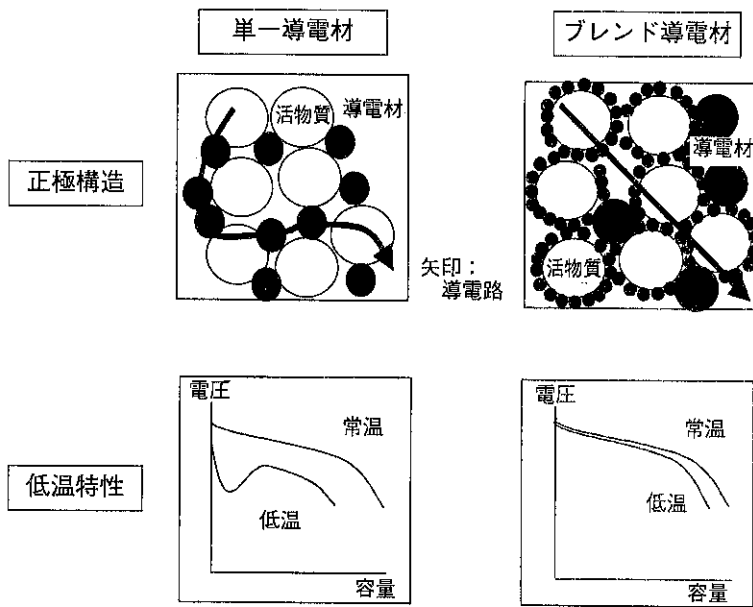


図7 電池抵抗の低温特性への効果

に示した。図6に示す通り、サイクル特性への電池抵抗の影響は各サイクル毎の初期放電電圧の経時的低下として現れ、それに伴い、機器作動に所要の最低電圧に早く到達してしまい、結果的に容量の低下を起こす。電池抵抗の低温特性への影響も、図7に導電材の効果として示した通り、ブレ

ンド導電材を用いて電池抵抗を下げることで低温特性は大幅に向上する。

上述の通り、現象論的な解釈は可能であるが、更に踏み込んで、それでは一体、正極の何が関与しているのか、また、どのような正極の状態が有効なのかに関しては、現在のところ、有効な作業

仮説は提案されていない。

5. 結び

今後のモバイル機器市場の拡大あるいは新市場の創出には機器電源であるリチウムイオン電池のより一層の高容量化が強く望まれているが、リチウムイオン電池は1ランク容量を上げるとそれまでの諸性能のバランスが崩れ、容量が高くなればなるほど、その容量レベルで再び良好な性能バランスを実現するのが難しいとされる。しかしなが

ら、もとより、リチウムイオン電池に限らず、技術の進歩は幾度となく障壁を乗り越えて達成されるものであり、リチウムイオン電池の場合も着実な作業仮説の蓄積および検証を通じ、更なる発展を遂げるものと期待される。

参 考 文 献

- (1) 竹原 (監修) ; 高密度リチウム二次電池,
((株)テクノシステム) p44 (1998)

IT関連材料プロセッシングと粉体技術

横山 豊和*

Toyokazu Yokoyama

1. はじめに

IT (Information Technology) という言葉が社会一般に広く使われるようになってきたのは比較的最近の事であるが、このITという言葉にも狭義と広義の意味がある。狭義では主に情報通信や情報処理のソフトウェアの面に重点が置かれているようであるが、後者の広い意味では、情報通信・記録用の機器やその部品材料等ハードならびに材料的な内容まで極めて広範な領域を含んでいる。このハードの面での進歩にも目を見張るものがあるが、これは電子、機械、金属・有機・無機材料等様々な分野における技術進歩の成果の結集したものである。

このような広い意味でのIT関連材料のプロセッシングの中で、粉体という形の原料、材料が様々なプロセスで用いられており、近年これらの粉体処理が、粒子設計、粒子加工という観点より検討され、最終製品の特性向上や新規材料開発の目的で応用されている。ここでは、IT関連機器と関係したいくつかの粉体材料についてその粉体プロセッシングの応用例を紹介し、今後の粉体技術の活用のヒントになればと考える。

2. トナー材料

情報のデジタル化が進む中で、一方ではレーザープリンタやインクジェットプリンタなどを用い

たペーパーへの出力の機会が増えると共に、電子複写機やfax機等においても、その画質の向上やカラー化、印刷の高速化等、質と量における高性能化への要求が益々強まっている。これらの機器の中で多くの場合、トナーという粉体材料が現像剤として用いられているが、トナーは、その製造プロセスにおいて粉体技術が駆使されている最も典型的な材料の一つである。トナー材料は、鮮明な画像を得るために微粒化を図りながら、かつ付着による汚れの原因となり易い $5\mu\text{m}$ 程度以下のダスト分を除去するという厳しい粒度分布の制御が要求されると共に、流動性や付着性に直接関係の深い粒子の形状も重要な因子である。また、原理的に帯電性のコントロールが必須の課題となっている。加えて、印刷の高速化に伴い比較的低い融点を持ったトナー材料の微粒化が要求されており、これらに対応する粉体処理が必要となる。

トナー材料の製法としては、熔融固化した塊状体を微粒化していく粉砕法と、モノマー反応をベースとしたビルドアップによる重合法とに大きく分けられる。最近重合法が急速に伸びつつあるが現状ではなお粉砕法が大部分を占めている。図1に粉砕法によるトナー製造プロセスの一例を示す。

この粉砕法においては、粗砕機での予備粉砕の後、画像の解像度を高めるために $10\mu\text{m}$ 程度以下の微粉砕が行われる。最終製品の平均粒度は徐々に微細化する傾向があり、最近では7ないし $6\mu\text{m}$ 以下の平均径を狙ったものも出てきている。但し、これらの微粉体においても微細なダスト分の除去が必要であり、粉砕機としてはこれらを発生させ

*ホソカワミクロン株式会社
研究開発部 粉体工学研究所
(〒573-1132 大阪府枚方市招堤田近1-9)
Tel. (072) 855-2220

トナー製造プラント(CONSISTING OF NEW TYPE MACHINES) TONER PRODUCTION SYSTEM (NEW APPLICATION)

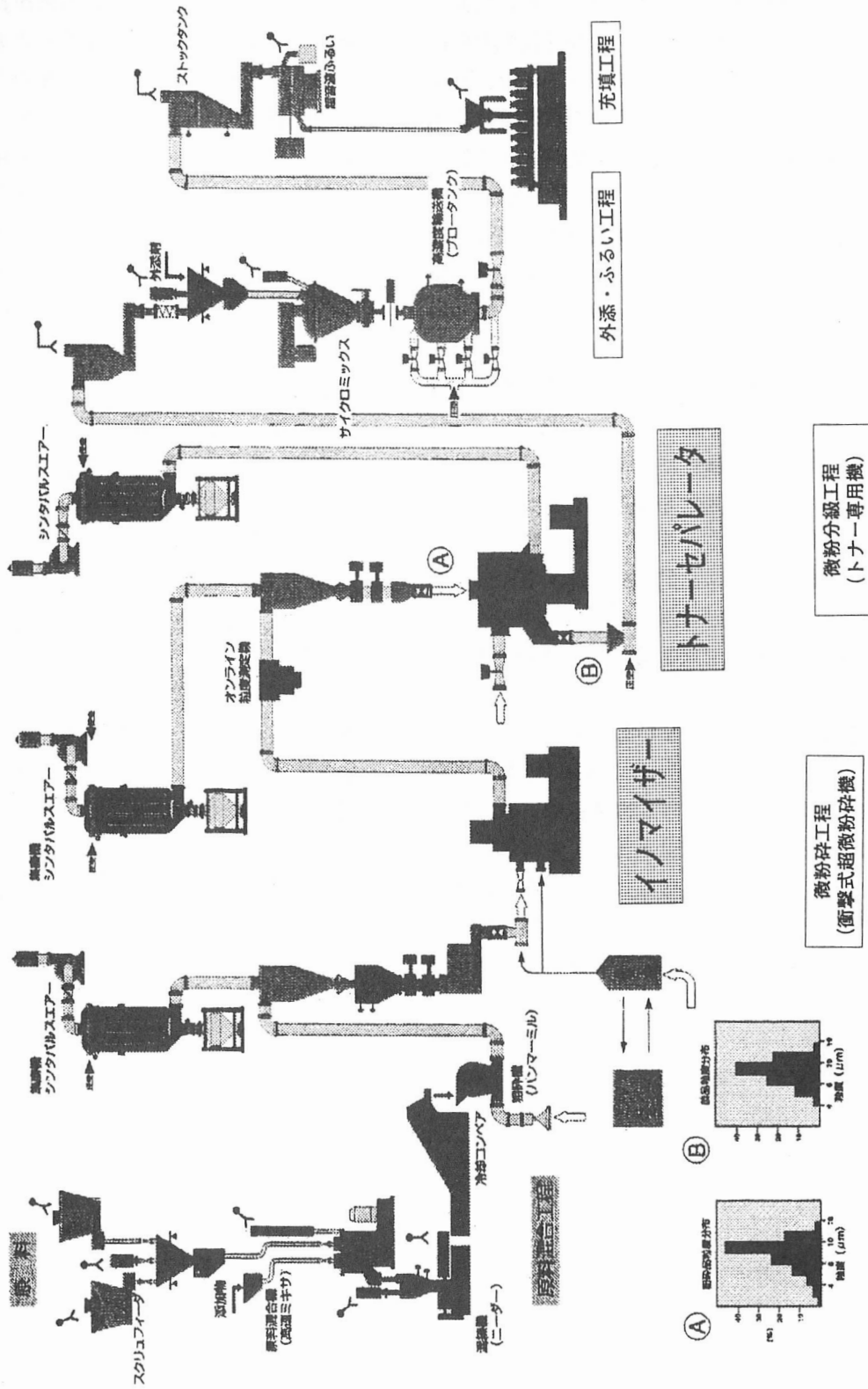


図1 機械式粉砕機インマイザと新型分級機トナーセパレータを組み込んだトナー製造システムの一例

る過粉碎を抑えることが望まれるが、いずれにしても数 μm 域での高性能な分級機が必要となる。

2.1 ジェットミルによる微粉碎

このトナーの微粉碎においては、一般に気流式粉碎機（ジェットミル）あるいは高速回転型の機械式粉碎機が使用される。ジェットミルは、気流の流れを利用して碎料粒子同士の衝突・摩砕により微細化を図る方法と、材料を衝突体にぶつけて粉碎する方法に大きく分けられ、それぞれ異なった粉碎機構により、得られる製品特性も異なってくる。トナー材料の場合には、その製品特性は使用される複写機やプリンターとの相性が重要であり、それぞれの機種に適した粉体特性をもった材料が必要となるため、粉碎機についても粉碎機構に応じた使い分けが必要となる。ジェットミルは、エネルギー効率は機械式に比べると低いが、熱の発生を抑えながら機械式ミルよりも細かい粉碎が可能であるという点に大きなメリットを持っている。

2.2 機械式粉碎機による粒度・粒子形状制御

一方、高速回転型の機械式粉碎機はジェットミル程、細かい粉碎はできないものの、エネルギー効率はジェットミルに比べてはるかに優れている。従来はこの最終ステップの微粉碎には、数 μm までの微細化が可能なジェットミルがもっぱら使用されてきたが、近年機械式ミルも新たに見直されてきている。図1は、最近開発された機械式粉碎機イノマイザと新型分級機TSPを組み合わせ

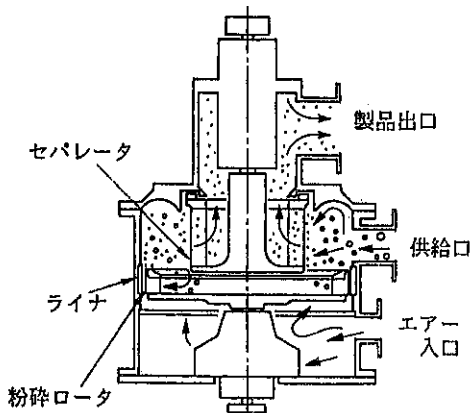


図2 新しい高速回転衝撃剪断式粉碎機イノマイザの構造

たトナー製造システムの一例を示す。イノマイザ（図2）は、図3にみられるように、従来の機械式ミルより細かい粉碎が可能で、かつこのジェットミルと従来の機械式粉碎機の境界領域ではジェットミルに比べてはるかに効率が良いことが分かる¹⁾。この粉碎機は、粉碎部と分級部が独立したモータで駆動されており、全体的な構造は従来型汎用粉碎機ACMパルベライザをベースにしているが、ライナとのクリアランスの狭い、多数の溝のある粉碎ロータを持ち、粉碎機構が大きく異なっている。もう一つの大きな長は、そのアニュラ部での均一な粉碎エネルギー密度分布により、過粉碎を防いだ効率の良い粉碎が行われていることである。トナーに関しても材料面からの開発が非常に進んでおり、微細なグレードの最終製品の粒度まで、これらの機械式粉碎機を用いて粉碎できるようになるものと予想され、その際はこの機械式ミルが高エネルギー型の粉碎機として活躍する場が広がるものと期待される。

なお、これらのトナーの粒度分布のコントロールについては、いずれの場合も粉碎機構のみでは不十分であり、内蔵の分級機構や外付けの分級機が用いられる。これらの分級機の分級のシャープさが製品収率に直接に影響するため、分級機の性能が重要となる。トナー材料の場合、原理的に粒度の上下両側の分級が必要であるが、このような微粉域では特に分級時の粒子の分散がキーとなり、分散直後に分級を行うことが望ましい。粉碎

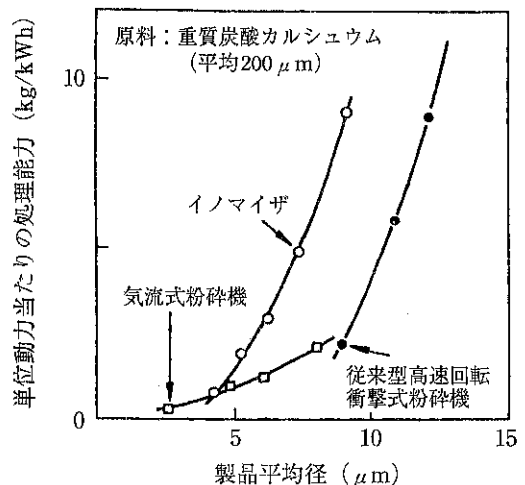


図3 高速回転衝撃式粉碎機と気流式粉碎機の能力比較例

機構と分級機構が一体化した装置では、粉碎により分散した原料が直接分級されるが、外付けの分級機では、内部分散機構が取り付けられる場合が多い。

図4は新型分級機TSPの構造を模式的に示している。この分級機はワンパスの分級ゾーンを持ち、分散機構を強化することによって図5にあるように、特に微粉域での分級効率を従来型の分級機よりも大幅に向上させている。

また、トナーは複写機内の粉体供給や転写の際に、流動性に優れ、不要な部分に付着・残留する事がないようにすることが重要であり、そのため微粉ダスト分を除去して粒度分布の幅を狭くする以外に、粒子形状の球形化を図ることが要求され

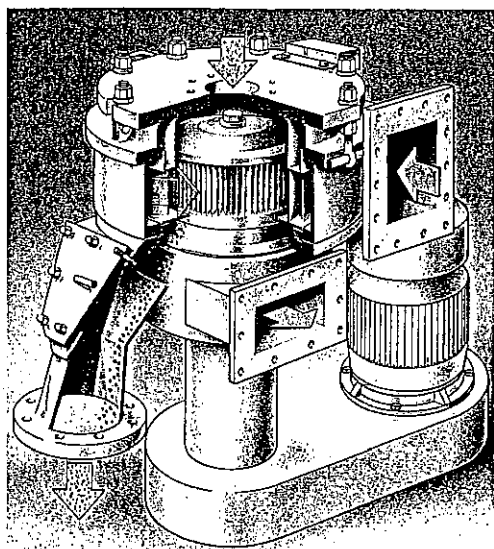


図4 トナーの微粉ダスト除去用に開発された高性能分級機TSP

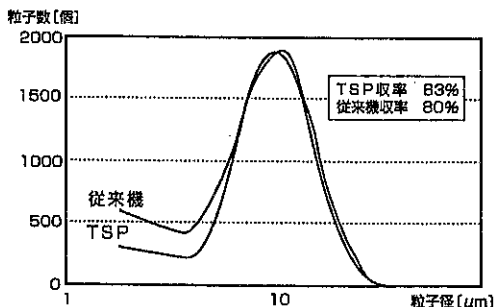


図5 従来型分級機とTSPによる分級製品粒度の比較例

る場合がある。またこの粒子の球形化は粒子帯電量分布の制御がし易い面も持っている。粉碎法によるトナー粒子の製造において、熱的な球形化装置の検討も行われているが、たとえば上記のイノマイザにおいては、粉碎された粒子はロータとライナ間の狭いクリアランス部で、小さな渦流の中で繰り返して衝突力を受け、粒子の角が取れて球形化が図られていく。このような球形化の評価は、フロー式粒子像分析装置FPIA2000や顕微鏡写真の画像解析等を用いて行うことができる。また、粒子の帯電量分布は、個々の粒子ベースでその大きさと帯電量を測定できる装置E-SPARTアナライザを用いて評価が可能である。

3. 電池材料

最近の携帯電話やノートパソコン等のモバイル機器の進歩は驚異的であるが、これらの実用化において2次電池の開発が大きな役割を果たしてきた。2次電池は高密度化により、ますます小型化され、サイクル特性が向上して寿命が長くなり、長時間対応に向けた高機能化が進んでいる。近年特に大きな注目を浴びているものにニッケル水素電池やリチウムイオン電池、燃料電池などがある。中でもリチウムイオン電池は出力電圧が高く、軽量で、エネルギー密度が大きく、各種の携帯電子機器に多用されており、その市場が大きく伸びている。

リチウムイオン電池は、正極には主にコバルト酸リチウム、負極には各種炭素材料が用いられているが、これらの原料は元々粉体材料であり、その粉体特性が最終電池特性に大きな影響を及ぼす事が知られている²⁾。例えば負極の炭素材料には結晶化度の高いグラファイト(黒鉛)や無定形分の多いコークスなどがあるが、これらの粉体材料粒子の大きさ、形状、結晶構造などが、電池材料として重要になってくる。

炭素材料はできるだけ多くのリチウムイオンをインターカレートする必要があるが、その反面電解液との接触面積を小さくしてその劣化を抑えることが望ましい。さらに電池のエネルギー密度を高めるために充填率を上げる必要があり、そのために粒子を球形化し、流動性を良くして充填密度

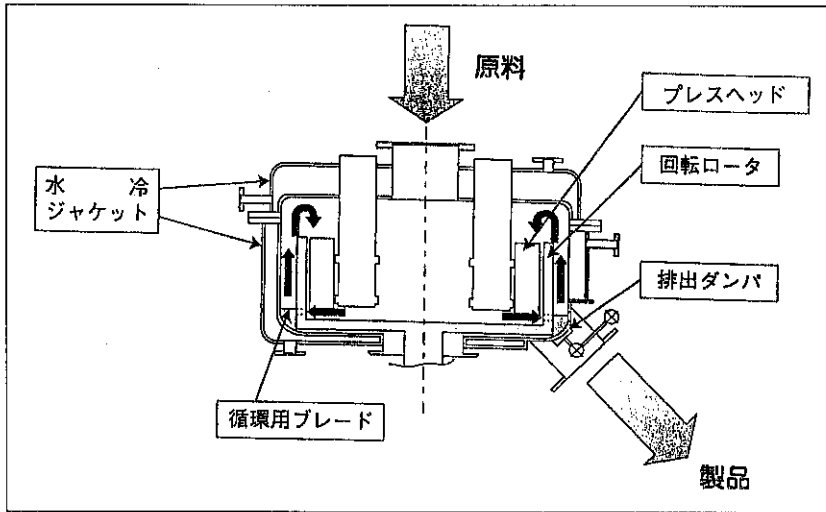


図6 新しい循環型メカノフュージョン装置 (AMS型) 概略図

を増大させる工夫がなされている。

これらの炭素材料の球形化には、体積粉碎による粒子の微細化を抑えながら、粒子表面に集中的な力を加え粒子の角を取って丸みをつけ、かつ発生した微粒子を母粒子に融合させて、粒度分布をほとんど変えることなく、球形化を図る機械的処



▲ 処理前

▼ 処理後



図7 リチウムイオン電池負極用炭素材料粒子の球形化例

理が行われている。この目的に適した装置としてメカノフュージョンシステムがある。図6は、大処理量に対応すべく最近開発された同機の循環型装置の概略構造を示す。本装置では材料は基本的に、容器とは曲率半径の異なる半円柱状の内装物と容器内壁とのクリアランスにおいて強力な圧縮剪断力を受ける機構となっている。この新型装置では回転ロータのスリットから押し出された材料は、ロータ外壁に取り付けられた循環用ブレードによって上部に掻き上げられ、機内を3次元的に循環するメカニズムとなっている。図7は本装置による粒子の球形化結果の一例を示したものである。この球形化により、粉体の充填率が大幅に改善され、これによって電池のエネルギー密度を上

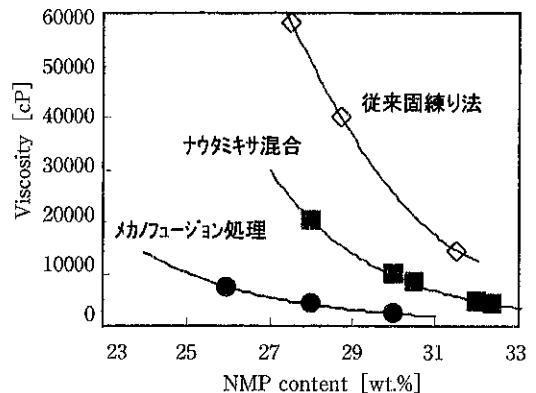


図8 溶媒NMPの添加率によるペースト粘度の変化 (混合方法の違いによる比較)

げることができる。負極材料については、この炭素材料にさらに別の導電性材料を粒子レベルで複合化して高性能化を図る試み等がなされている。

リチウムイオン電池の正極材料としては、コバルト酸リチウム等の活物質とカーボン等の導電材料、ならびにポリビニリデンフルオライド (PVDF) のようなバインダの混合物が用いられるが、これらをペースト化する前にメカノフュージョン処理することによって、電池特性の向上とともにペーストの低粘度化を図ることができることが明らかになっている³⁾。図8は、その低粘度化の効果を表わしたもので、このメカノフュージョンを用いた新しい製法では、従来の混練法に比べて少ない有機溶媒NMP (N-メチルピロリドン) の添加で低粘度が得られている。また図9は異なる混合方法で作製した電池の内部抵抗を比較した

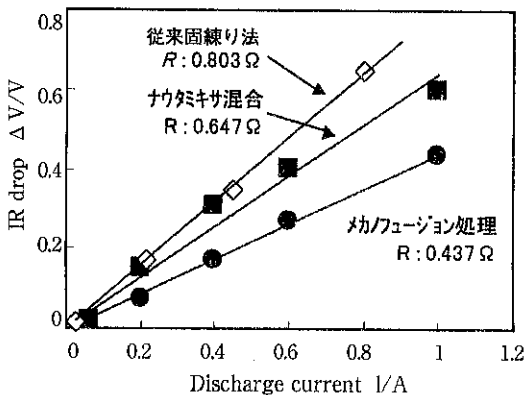


図9 ベースト作製法の違いによる電池内部抵抗の比較

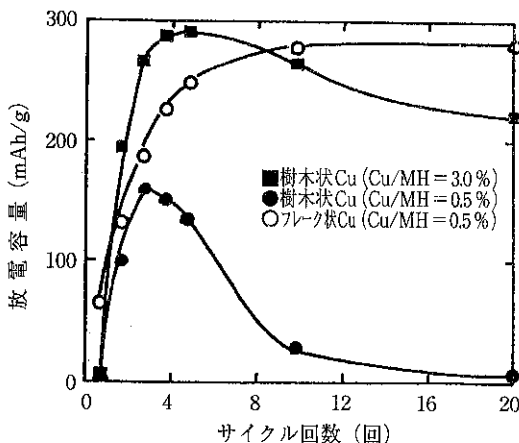


図10 ニッケル水素電池の負極水素吸蔵合金への銅粉添加とその粒子形状の影響

もので、メカノフュージョンを用いた新製法では他の方法に比べて内部抵抗の減少がみられる。このようにして特に放電速度の大きな条件で、電池特性が改善されている。これは、メカノフュージョンによる乾式での粒子レベルでの精密分散融合効果によって材料の均一性が向上したことによるものと考えられる。

一方、ニッケルカドミウム電池に代わって需要が急激に伸びてきたニッケル水素2次電池では、通常主に正極には水酸化ニッケル、負極には水素吸蔵合金が用いられているが、電池性能を高めるために、それぞれに種々の添加物が加えられたり、表面改質が行われている。負極用の水素吸蔵合金には少量の銅やニッケルの金属微粉末が添加、複合化されて高性能化が図られているが、その粒子形状も重要な因子となっている。たとえば、図10から分かるように、銅微粒子を添加する際、同じ添加率であっても樹木状粒子に比べ、メカノフュージョンシステムにより扁平化したフレーク状粒子を用いた方が、放電容量ならびにサイクル特性が顕著に改善されていることが分かる⁴⁾。

また、ニッケル水素電池正極用原料の10~20 μm程度の水酸化ニッケル微粒子の表面をアルカリで処理する事によりその電池特性を大きく改善できることが知られているが、このような微粒子の表面コーティング、表面改質には、図11に原理を示すような流動層乾燥造粒機が有用である。

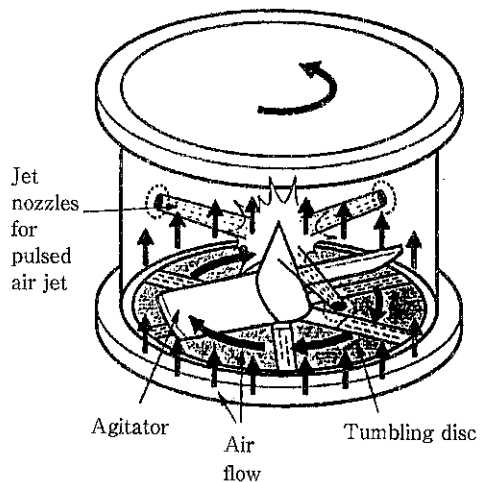


図11 多機能型流動層乾燥造粒機アグロマスタPJ型模式図

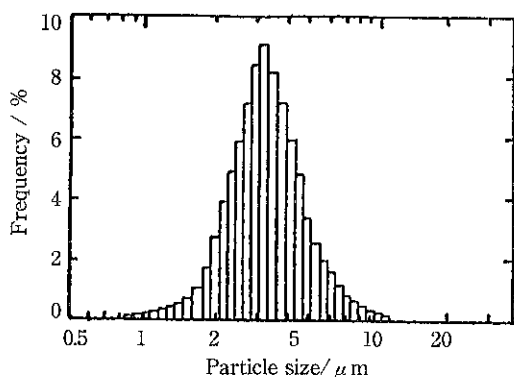
本装置は従来の流動層造粒機構に加えて、パルスジェット分散機構を備え、より細かいマイクロ造粒、マイクロコーティング、粒子表面改質等に対応できるような工夫がなされている⁵⁾。

4. 電子部品材料

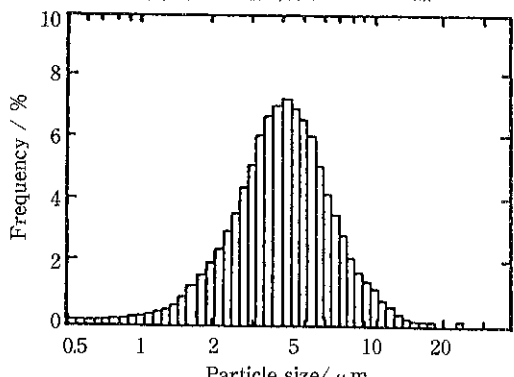
小型携帯情報通信機器には、コンデンサ、マグネット、抵抗、サーミスタ、液晶ディスプレイ他の数多くの電子部品材料が用いられている。これらの材料も元々は粉体原料を加工して作られる物が多く、その粉体特性が最終製品の電磁気的な特性に大きな影響を及ぼすことになる。基本的な粉体特性としては、まず粒度が挙げられるが一般に細かい粉体程、比表面積が大きく、活性度に富み、固相反応を起こしやすいというメリットがあるが、細かすぎても粉体として扱いにくい点がある。たとえば微小セルへの充填や高密度化のために微粉ダストを除去したり、顆粒体に成形して流動性

を高めるような粉体処理が行われている。

また、磁石材料においても粒度のコントロールは重要な役割を果たしており、平均粒径だけでなくその粒度分布のシャープさが問題になる例も報告されている。図12はNd-Fe-B系マグネット材料の粉碎分級による粒度分布コントロールの例を示しているが、新しい粉碎分級システムの導入により、従来のシステムと平均径はほぼ同じであるものの、 $10\mu\text{m}$ 以上の粗粉がきれいにカットされていることが分かる。これを用いて作製された磁石焼結製品の組織は、図13のようにその結晶径が $6\mu\text{m}$ 程度と従来のものに比べほぼ半分に減少しており、これによって保磁力が20%以上向上する結果が得られている⁶⁾。このようにして、原料粉体の微妙な特性の差が製品特性にとって重要となってくる事が分かる。

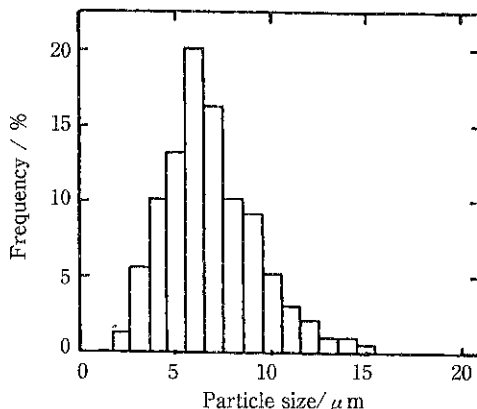


(a) 新しい粉碎分級システム品

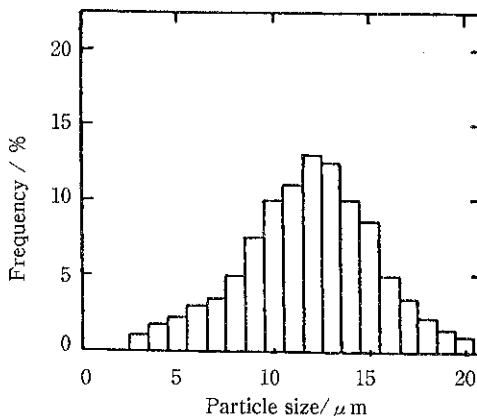


(b) 従来システム品

図12 Nd-Fe-B磁石原料合金粉末の粒度分布



(a) 新しい粉碎分級システム品



(b) 従来システム品

図13 Nd-Fe-B磁石焼結製品の結晶径分布

5. おわりに

ここでは情報通信関連機器に用いられる粉体材料の特性が、最終製品の性能に影響を及ぼすいくつかの例について、その粉体プロセッシング機器にも触れながら紹介したが、これらのそれぞれの要素がどのようなメカニズムで如何なる関係を持っているかという点についてまだ明らかになっていないことが多い。今後これらの解明が進み、最終製品の性能向上に向けてどのようにして粒子の機能設計を行っていくか、またそのためにはどのような粉体プロセッシングが最適であるかということについてさらに検討を進め、単なる粒子加工から、本来の意味での粒子設計を図っていくことが強く望まれている。そのためには、粉体材料メーカー、部品メーカー、情報通信機器メーカー、粉体プロセス機器メーカー等のそれぞれの協力が必要であり、さらにこれらの技術的要素を有機的に結びつ

ける学術的バックグラウンドについて大学研究機関とのタイアップがますます重要になってきている。

参 考 文 献

- 1) 猪木雅裕：粉体と工業，28 (7)，67 (1996)
- 2) 星野謙一，村上哲也，大塚敦，尾崎義孝，渡辺庄一郎，高橋由衣：National Technical Report Vol.40, No.4, Aug.455 (1994)
- 3) 門脇宗広，猪木雅裕，横山豊和，大石鮎太：第36回技術討論会（平成13年6月26,27日，東京）テキスト，p.70 (2001)
- 4) 吉永弘，和田仁，境哲男，宮村弘，栗山信宏，上原斎：DENKI KAGAKU，63，No.9，847 (1993)
- 5) 辻本広行，横山豊和，関口勲：粉体工学会誌，35，256 (1998)
- 6) 金子裕治，徳原宏樹，石垣尚幸：粉体および粉末冶金，41 (6)，695 (1994)

新製品紹介

ホソカワミクロン ACMパルベライザ®ACM-2EC

粉体システムカンパニー*

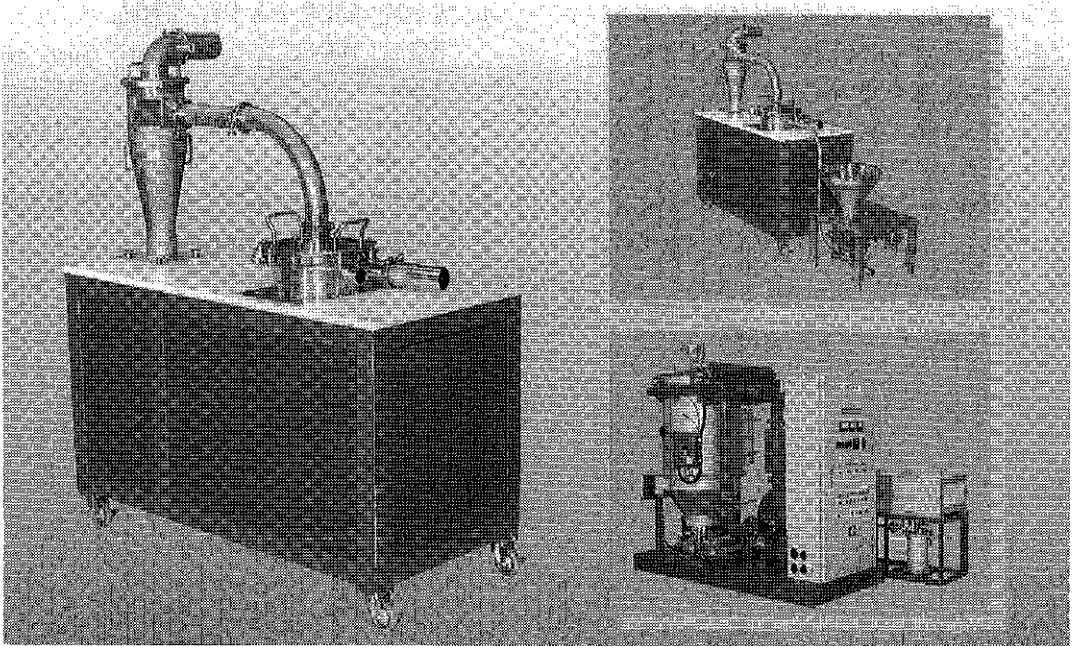


Photo. 1

少量多品種対応 最新鋭小型粉砕システム

世界の粉体技術をリードするホソカワミクロンが新たに提供する、粉体塗料の先進国ヨーロッパから生まれた世界最高水準の粉砕機ACM-2ECを

中心に“清掃性”を重視し、コンパクトにユニット設計されたシステムです。

ACM-2ECは、風力分級機を内蔵したベストセラー超微粉砕機「ACMパルベライザ」の優れた粉砕・分級性能を継承したイーजीークリーンタイプの小型機種として新登場しました。

*ホソカワミクロン株式会社

《大阪》

〒541-0048 大阪府大阪市中央区瓦町2-5-14
Tel. 06-6233-3960

《東京》

〒173-0004 東京都板橋区板橋3-9-7
Tel. 03-5248-5700

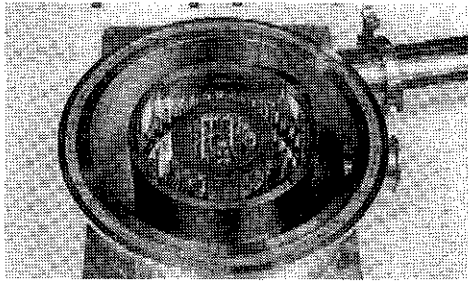


Photo. 2

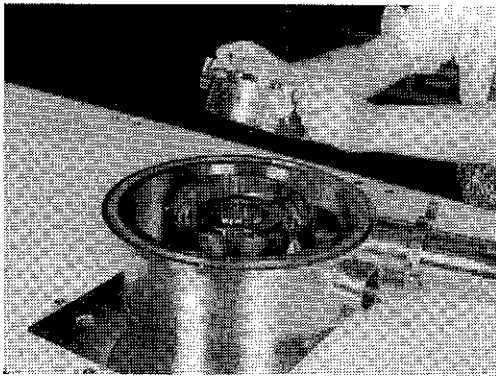


Photo. 3

●特長

□優れた分解・清掃性

工具を一切使用しないで分解可能な小型軽量構造になっておりますので、分解清掃のダウンタイムが非常に短くなります。

更に移動が容易なユニット設計になっておりますので、洗浄の場所を選ばません。

□最高水準の粉砕力

大型機種と同じ構造を持ち、その粉砕力をコンパクトなボディに収めました。

強力な粉砕力が求められる少量多品種用として最適です。

□きれいなトップカット

分級ロータに“ギャップリンシングエア方式”を採用しており、トップサイズをシャープにカットした製品が得られます。

特にメルトし易い、低融点の物質には優れた効果を発揮します。

□軸封エアパージ構造

粉砕ロータと分級ロータの軸封に“エアパージ方式”を採用しており、確実にベアリングを保護できます。

更にエアラビリンス構造により、製品のメルト防止も完璧です。

□省スペース・設置作業の簡略化

コンパクトな粉砕・製品捕集ユニットと、集塵・ブロアユニットから構成されており、設置作業はほとんどありません。

電源とユーティリティの供給で、すぐに運転できます。

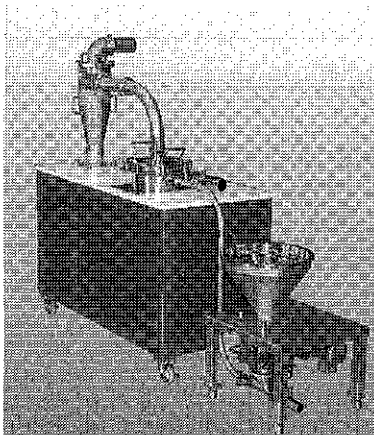


Photo. 4 粉砕・製品捕集ユニット

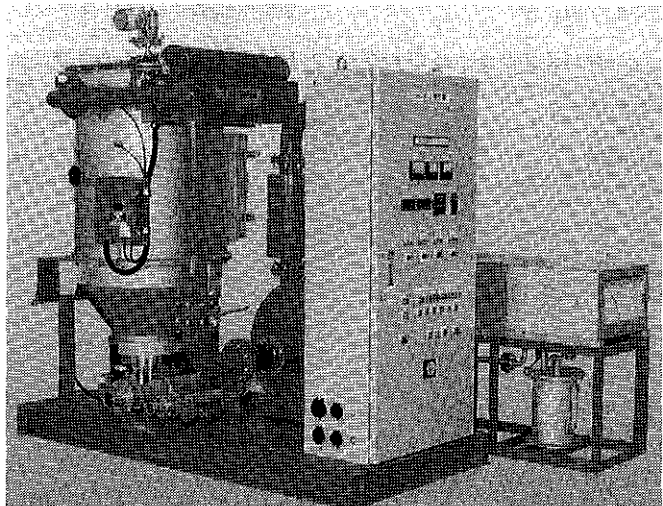


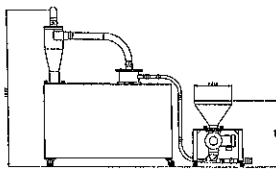
Photo. 5 集塵・ブロアユニット

●適用例

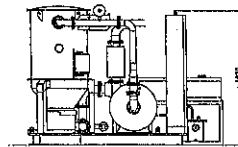
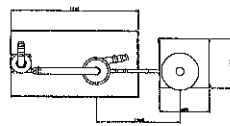
原料名	製品粒度	処理能力 (kg/h)	原料名	製品粒度	処理能力 (kg/h)
粉体塗料 (1)	97% < 60 μm	30	石灰石	99% < 100 μm	50
粉体塗料 (2)	97% < 80 μm	60	酸化マグネシウム	99% < 20 μm	40
粉体塗料 (3)	99% < 90 μm	50	メラミン樹脂	99% < 100 μm	50
磷酸アンモニウム	99% < 71 μm	20	粉末乳	99% < 20 μm	25
酸化鉛	99% < 40 μm	50	有機顔料	99% < 20 μm	15
酸化鉄	99% < 5 μm	10	フェノール樹脂	99% < 32 μm	30
PVC	99% < 40 μm	35	硫黄	99% < 40 μm	35
魚粉	99% < 100 μm	20	ソルビトール	99% < 300 μm	40
ステアリン酸カリウム	99% < 40 μm	50	滑石粉	99% < 20 μm	20

Table. 1

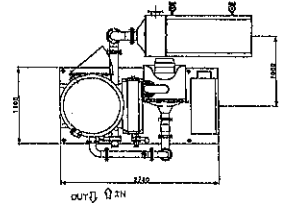
●仕様



(粉砕・製品捕集ユニット)



(集塵・プロアユニット)



ACM-2EC	仕様
ロータリフィーダ	100A 簡易サニタリタイプ, 0.2kWインバータ制御
粉砕ロータ	max. 10200rpm, ピン/バーハンマ, MDライナ, 3.0kWインバータ制御
分級ロータ	max. 5000rpm, ミドル/ロングブレード, 0.55kWインバータ制御
サイクロン	200A 簡易サニタリタイプ
シンタパルスジェットコレクタ	PSLC-450/8-8, ろ過面積9.6m ²
排気ファン	6m ³ /min, 5.5kW
制御盤	屋内自立防塵型, シーケンサー制御, 200V/三相

Table. 2

ホソカワ／アルピネ TTSP セパレータ

粉体システムカンパニー*

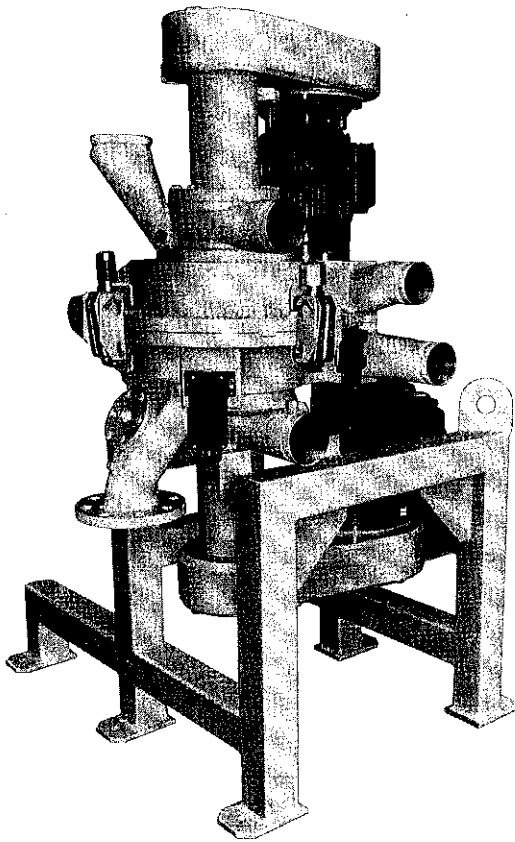


Photo. 1

●高精度分級機TTSP

TTSPセパレータは、粉碎・分級において定評の有るホソカワアルピネ社（ドイツ）が開発したトナー専用分級機です。

現在、トナー製造システムの精密分級では、TSPセパレータが主流としてご使用いただいておりますが、より高い分級効率を目指し、TSPセパレータを縦配置（Tandem）で直結した最上位機種がこのTTSPセパレータです。

原料内の粒度分布頻度などの条件によっては、微粉と粗粉の同時分級も可能で、効率の良いプロセスラインを組む事が可能。

●特長

□微粉カット性能の向上

2段ロータの遠心力により凝集粒子の分散を促進。

微粉の製品への混入（バイパス）を防止。

□よりシャープな粒度分布

分級ロータの有効分級面積が鉛直方向で増加。

径の小さな分級ロータを利用する事が出来ます。

高速な回転速度で運転が可能。

*ホソカワミクロン株式会社

〈大阪〉

〒541-0048 大阪府大阪市中央区瓦町2-5-14
Tel. 06-6233-3960

〈東京〉

〒173-0004 東京都板橋区板橋3-9-7
Tel. 03-5248-5700

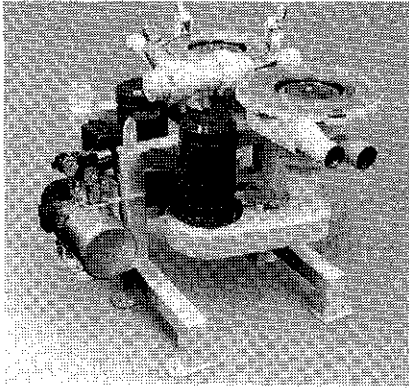


Photo. 2

□機内付着の防止

TSPと同様、ワンパス分級が行われます。機内滞留時間が減少される事で、機内での付着を予防。

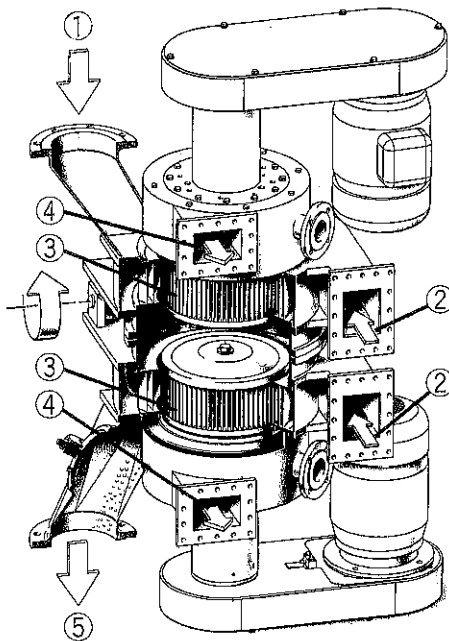
□良好なメンテナンス性

構造的に付着・残留の要因が少ない。

上部ロータ部と下部ロータ部がヒンジ式でオープン可能。(Photo.2)

上下それぞれ、分級ロータがボルト1本で脱着可能で分解・清掃性が良好。

●構造



撒送エアールとともに機内に投入された原料は、上下の分級ロータの遠心力によって再度分散が促され、エア吸引口より導入されたエアールによって分級ロータの周囲に誘導されます。

分級ロータの内側には機外に吸引する応力が働き、この吸引力と分級ロータの羽根から発生する遠心力との兼ね合いによって、所定の粒度以下の粒子は分離され、所定粒度以上の粗粉側は製品として排出されます。

- ①原料
- ②エア吸引口
- ③分級ロータ
- ④微粉排出口
- ⑤製品

●仕様

型式 [TTSP]	スケールアップファクター	処理能力 [kg/h]	動力 [kW]	最高回転速度 [rpm]
200	0.4	170 (60)	6	6000
250	0.6	270 (90)	10	5000
315	1.0	420 (140)	15	4000
400	1.6	690 (230)	22	3000
500	2.5	1080 (360)	37	2500

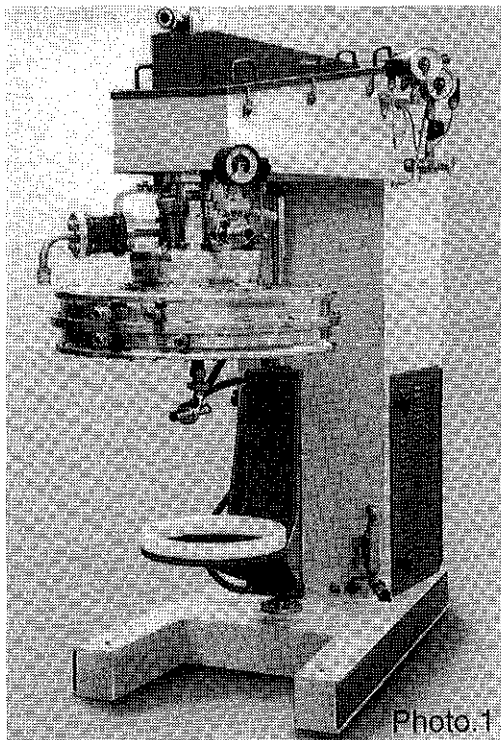
ホソカワ／アルピネ ディスコプレックスADP

粉体システムカンパニー*

●高性能湿式粉碎機ADP

ディスコプレックスは、ユニークな形状の粉碎室を備えた、高性能湿式粉碎機です。

トップ100 μ m程度の各種原料を、サブミクロン域まで粉碎することができます。



そのユニークな構造により、高粘度のスラリを効率良く粉碎することができます。従来よりもより細かいシャープな粒度分布を持った超微粉製品を製造することができます。

●構造

粉碎ゾーンはディスク形状をしており、攪拌ピンが埋め込まれたディスクロータと、ピンが埋め込まれたケーシングによって構成されております。粉碎ディスク上部のガイドベーンにより作られる内部循環流により原料スラリは粉碎室へと導かれます。粉碎室ではディスクロータの回転により粉碎媒体が攪拌され、その中を通過するスラリの粒子が粉碎されます。

粉碎されたスラリは粉碎室の上部中央にあるスリットスクリーンを通過して排出されます。スクリーンは十分な表面積に加え、目詰まりや磨耗が起りにくい構造により、大量のスラリを流すことができます。更に困難な原料の場合には回転型のスクリーンを用いることも可能です。

●特長

- シャープな粒度分布の超微粉製品
- ダブルメカシール採用によりシール性能・信頼性が非常に高い。
- 高粘度製品を扱うことができます。
- スリットスクリーンの磨耗・目詰まりが起りにくい。

*ホソカワミクロン株式会社

《大阪》

〒541-0048 大阪府大阪市中央区瓦町2-5-14
Tel. 06-6233-3960

《東京》

〒173-0004 東京都板橋区板橋3-9-7
Tel. 03-5248-5700

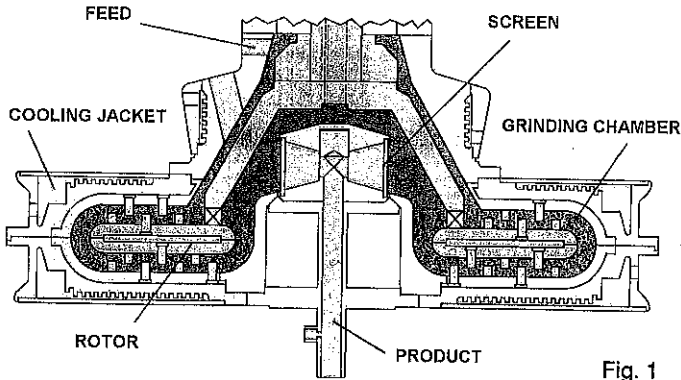
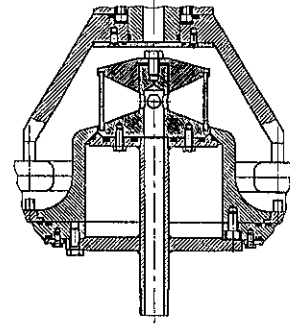


Fig. 1



回転型スクリーン

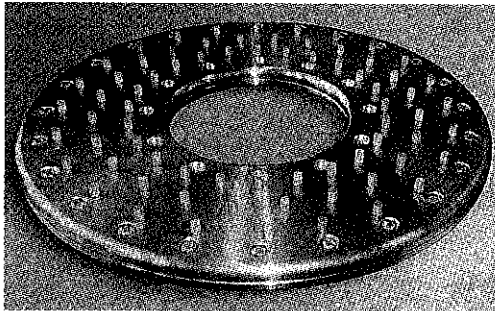


Photo.2 粉碎ロータ
(材質：ステンレス)

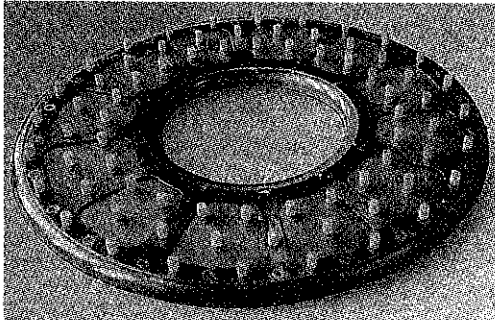


Photo.3 粉碎ロータ
(材質：ポリウレタン)

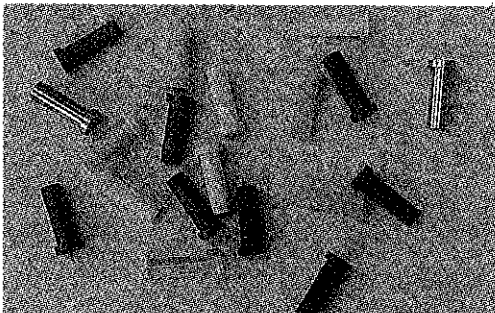


Photo.4 粉碎ピン
(材質：ポリウレタン、超硬、セラミックス、ステンレス)

□スクリーンの分解・清掃が容易
スラリや粉碎メディアを抜き出したり機械を分解することなく、スクリーンを分解し、取り出すことができます。

□分解・清掃が容易

分解が容易な構造と油圧式昇降機構により、クリーニングやメンテナンスが非常に容易に行うことができます。

□各種材料の、各種サイズの粉碎媒体を用いることが可能です。

粉碎媒体

種類：アルミナセラミック、ジルコニア、耐磨耗銅

粒径：0.2～2.5mm

コンタミネーションを極度に嫌う場合、原料を粉碎メディアと同じ媒体を用いることも可能です。

ピン・ロータ・ケーシング

金属、ポリウレタンゴム (PUR)、各種セラミックス、超鋼等

●適用分野

セラミックス、ガラス、うわ葉、鉱物、金属粉、超鋼、フェライト、各種化学製品、化粧品、食品、顔料他

●フローシート

原料，目的により，各種のシステムを組む事が可能です。

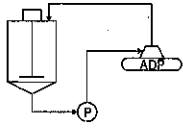


Fig. 2

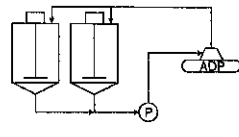


Fig. 3

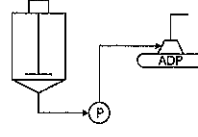


Fig. 4

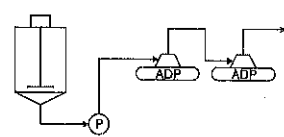
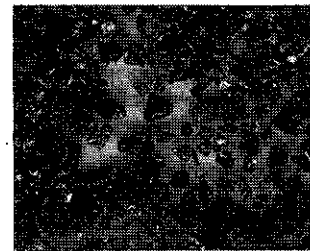
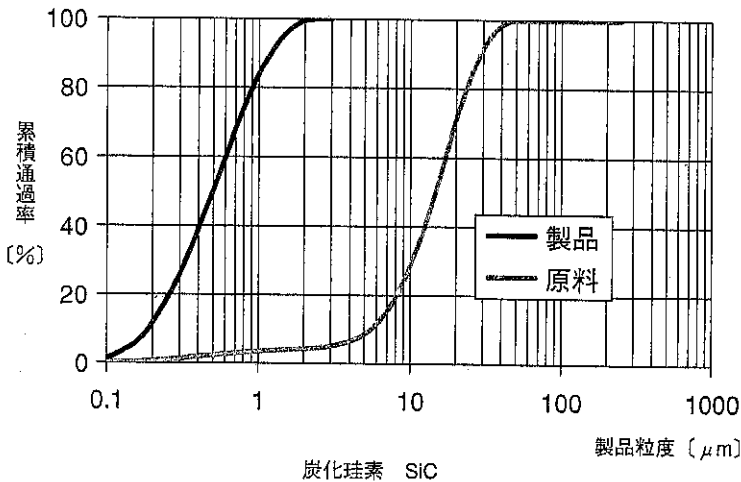


Fig. 5

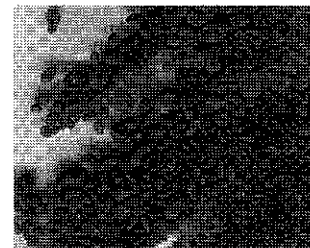
●仕様

型式	粉碎室容量 [L]	モータ [kW]	ロータ回転速度 [max. rpm]	寸法 [mm]		
				W	D	H
315ADP	4	11	700	1500	770	1760
500ADP	12	22	450	1770	810	1910
710ADP	32	55	320	2270	1140	2150

●粉碎例



粉碎前の媒体



粉碎後の媒体

Photo.5 粉碎原料と同じ材質の粗砕品を粉碎媒体として用いた例

再生PETフレーク固相重合システム

ポリマーシステムカンパニー*

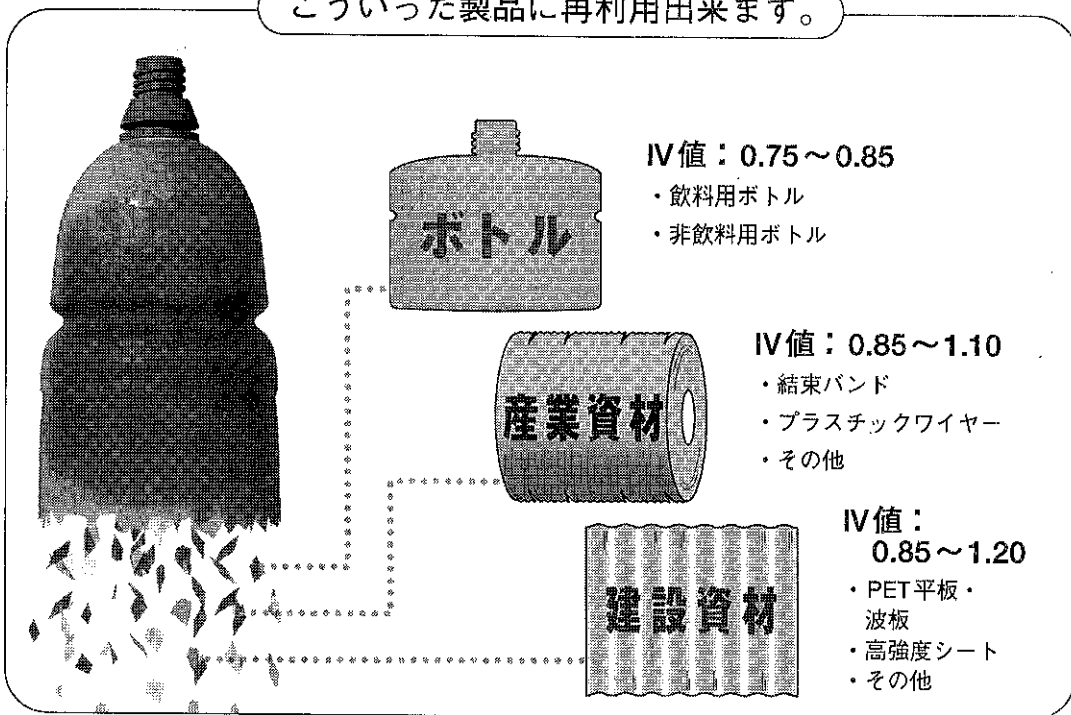
●フレークにもっと付加価値を!!

廃PETボトルのリサイクルは『循環型社会』を目指す我が国の3R政策 (Reduce Re-use Recycle) の元に進められています。ホソカワミクロンは独自の固相重合技術を生かして、リサイクル用途に新たなPETフレーク専用の固相重合システムを開発いたしました。そのキーワードはくフレークにもっと付加価値を>です。

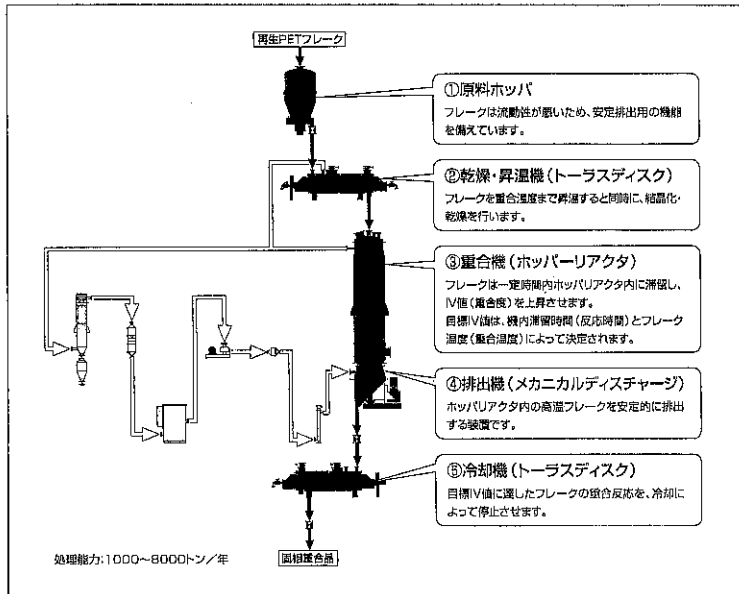
固相重合とは？

PETボトルから繊維、カーペットやシートが再生されている事は広く知られています。ボトルに使用されているPETはPETの中でも高品質、高性能であり、その基本性能をもっと生かすリサイクル品を作る事がフレークに付加価値をつける事になります。固相重合とはPETの粘度 (IV値) を増加させPETの強度アップを行うプロセスで

こういった製品に再利用出来ます。



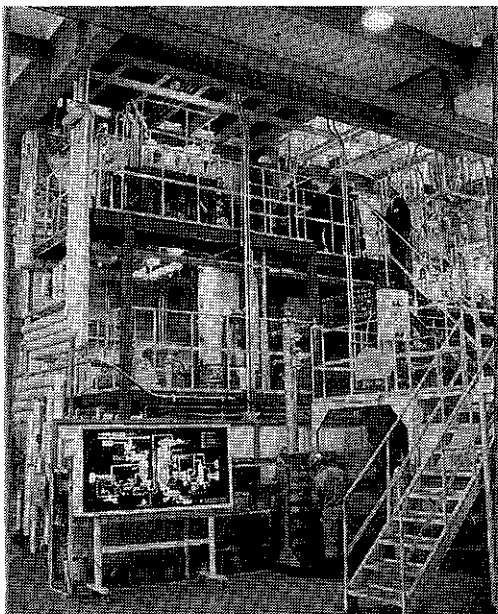
*ホソカワミクロン株式会社
〒541-0048 大阪市中央区瓦町2丁目5番14号
Tel. (06) 6233-3963



フローシート解説図

す。フレークを固相重合する事によりもう一度ボトル成型する事が可能になり、更に強度を必要とする産業資材・建築資材がフレークで作れる事になります。

ホソカワミクロンの
新しいリサイクルの
か・た・ち



<フローシート解説>

- ①原料ホッパ
フレークは流動性が悪いいため、安定排出用の機能を備えています。
- ②乾燥・昇温機(トラスディスク)
フレークを重合温度まで昇温すると同時に、結晶化・乾燥を行います。
- ③重合機(ホッパーリアクタ)
フレークは一定時間内ホッパーリアクタ内に滞留し、IV値(重合度)を上昇させます。
目標IV値は、機内滞留時間(反応時間)とフレーク温度(重合温度)によって決定されます。
- ④排出機(メカニカルディスチャージ)
ホッパーリアクタ内の高温フレークを安定的に排出する装置です。
- ⑤冷却機(トラスディスク)
目標IV値に達したフレークの重合反応を、冷却によって停止させます。

平成11年（1999年）秋、連続式再生PETフレーク固相重合システムの実証プラントを、当社の技術開発センター（大阪府枚方市）に設置いたしました。用途開発や確認テストなど、ユーザー各位のご利用をお待ち申し上げます。

● Bottle to Bottle

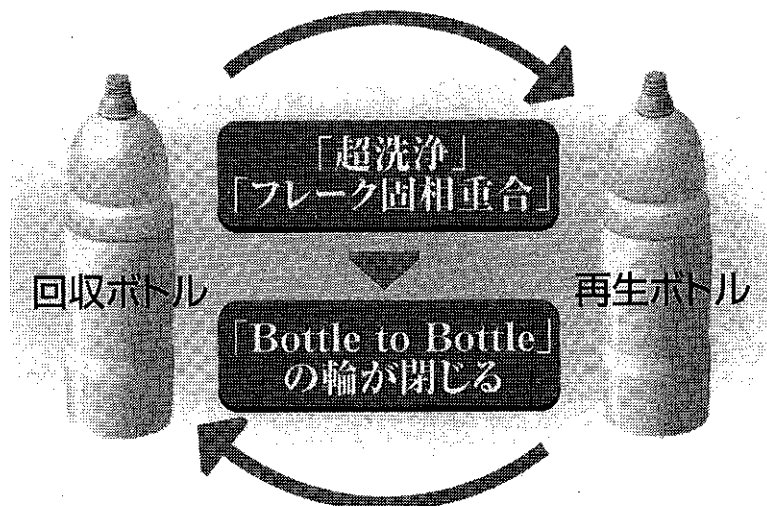
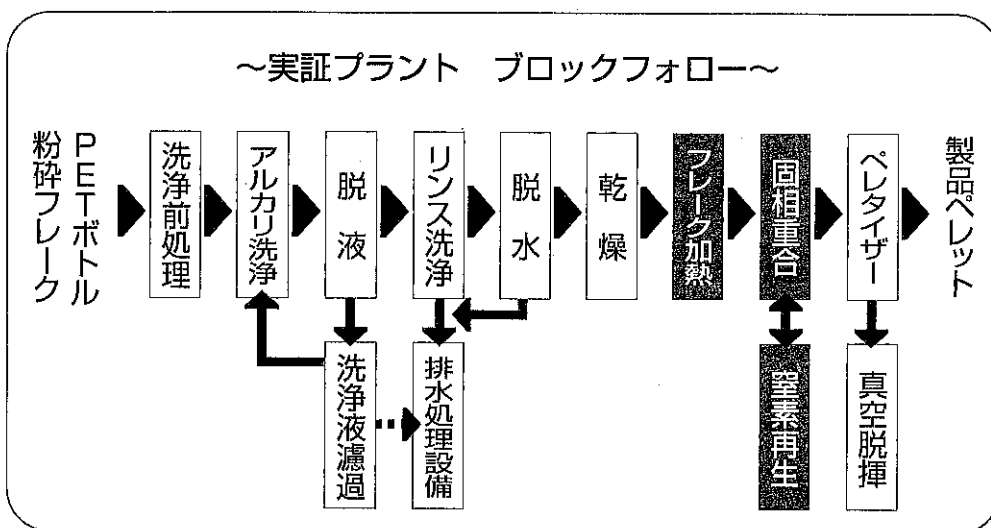
PETボトルを再び飲料用PETボトルとして復活させるため、「超洗浄技術」と「固相重合技術」が強力なタッグを組んで、ボトルtoボトルを

可能にするシステムを開発しました。

*「超洗浄技術」は三井化学エンジニアリング株式会社の独自開発技術です。

Bottle to Bottleの実証プラントは、既設の再商品化工場にフレーク用固相重合装置を加えるだけで完成する極めて経済的なリサイクルプラントです。

フレークに付加価値をつける事により、採算性のあるリサイクル事業にホソカワミクロンは協力致します。

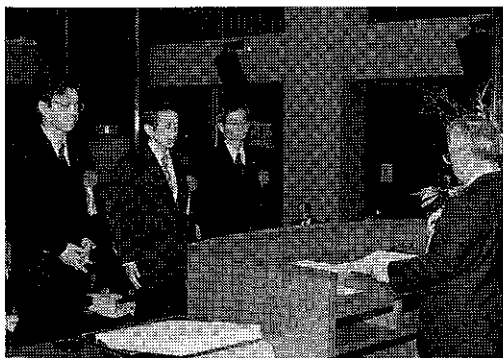


ホソカワ ニュース

◎アグロマスタ

第35回「機械振興協会賞」受賞

(平成12年12月)



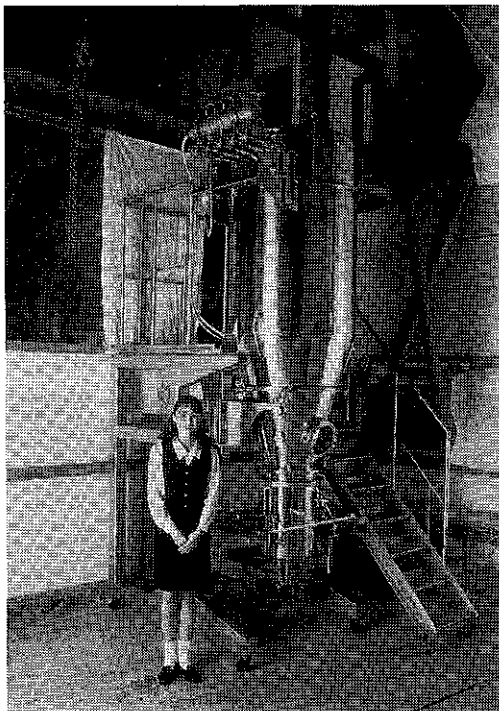
(財)機械振興協会における第35回(平成12年度)機械振興協会賞を、当社の「多機能型流動層造粒装置の開発」が受賞しました。昨年12月4日に授賞式が行われ、細川社長、および研究開発担当の横山豊和所長、辻本広行UL(共同受賞者、斎藤正志主事、鈴木義久主事)に賞状、記念品が授与されました。

この賞は、毎年各団体・学会より推薦された候補者の中から審査・決定されますが、受賞率は平均20%と競争率が高く、今回は受賞候補44件のうち、当社を含む9件が受賞となりました。受賞理由としては、「従来装置に比して機能的で、かつ工程を集約した造粒装置2種を開発した。第1はパルスジェット分散機構搭載型転動流動層造粒装置(アグロマスタPJ型)で、従来装置では対応できない微細な顆粒の作製が可能となった。第2は液体原料を直接顆粒化する流動層造粒装置(アグロマスタSD型)で、これまで複数の単一機械により構成されていた液体原料の乾燥造粒プロセスに適用され、極めて大幅な諸コストの低減を実現した。」とされました。

「機械振興協会賞」は、「通産省及び日本経済新聞社の後援のもとに、(中略)昭和41年度から

実施されているもので、機械工業技術にかかる研究開発において獨創性及び経済性に富む業績をあげ、国民生活または産業の発展に貢献した企業と研究開発担当者を表彰し、機械工業界における研究開発の推進を図ろうとする」ものです。

アグロマスタ AGM-SD



◎80万時間無災害記録達成・記念植樹

(環境システムカンパニー 奈良事業所)

(平成12年3月)



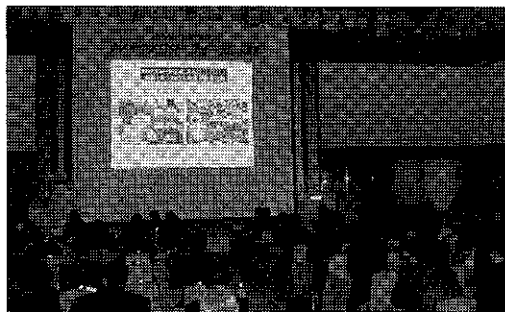
環境システムカンパニー奈良事業所は、1992年7月の操業開始以来、今日まで休業災害“0件”の記録を更新中ですが、この程、「80万時間無災害記録達成」に対して奈良労働局長から表彰を受けました。

奈良事業所では、これを記念し、去る3月19日に細川社長をお迎えして従業員全員による記念植樹（桜の木50本）を行いました。

中小規模の事業所でこのような長期間の無災害記録を達成した例は珍しく、これは従業員一人一人の日々の努力の賜物であるとともに安全衛生会議や安全パトロール等の計画的且つ継続的実行の成果であるといえます。

◎ホソカワミクロン

ナノテクノロジーフォーラム IN 東京 開催 (平成12年12月)



基調講演者として大阪大学産業科学研究所の川合教授をお迎えし、「ホソカワミクロンナノテクノロジーフォーラム IN 東京」が、4月20日（金）、品川のラフォーレ東京にて開催されました。

こうした当社単独セミナーの開催自体が初めての試みでしたが、粉体カンパニーの重要顧客を中心として、150名の定員枠に対し、200名を超える申込があり、最終的には157名の参加者を得て、成功裏に実施することができました。

また回収アンケート結果でも、フォーラム全体の印象について8割近くが「非常に良かった」・「良かった」としており、当社社内講師による個別講演内容に関しても「参考となった」が実に、85%と非常に高い評価を得たものが有るなど、確かな手応えを掴む事が出来ました。

これをひとつのきっかけとして、新しい粉体技術展開の旗頭となるべく、海外グループも含め、当社として、今後とも画期的な企画を立案・実施していく予定です。

“粉砕”誌投稿規定抜粋

1. 原稿の種類

1.1 研究報告

粉体工学に関連する完結した研究で、他誌に未発表のもの、和文の著者摘録と英文要旨をつけて下さい。また図表の説明は英訳して下さい。なお、研究報告には査読があります。

1.2 技術報告

粉体工学に関連する工業化試験、工業装置の運転あるいは設計法に関する研究成果をまとめた内容のもの。なお、技術報告にも査読があります。

1.3 総説(解説および講義も含む)

粉体工学に関連あるいは寄与する分野の解説的記事。この場合特に著者の意見や見解を盛り込んだ入門的わかり易く説明したもの。

1.4 参考資料

粉体工学に関連する研究や調査などのメモ、記録、あるいは装置の設計、運転、測定等に必要と思われる内容をもつもの。粉体工学に関連する問題に対する意見あるいは討論、本誌に発表された研究論文に関する補遺あるいは意見を記述したもの。

1.5 文献紹介

粉体工学に関連する文献の紹介、紹介者の意見や批判を適当におりませたもの。

1.6 随筆

1.7 その他

2. 原稿の編集

1) 研究報告および技術報告につきましては査読委員の査読結果に従って訂正を求めることがありますので御協力下さい。

2) 原則として年1回発行します。

3) 抜刷を御希望の場合は編集事務局へ御連絡下さい。実費にてお願いたします。

4) 掲載済みの原稿は返却いたします。

5) 掲載しました原稿に対しては若干の稿料をさせていただきます。ただし、研究報告および技術報告は原則として抜刷50部贈呈し、稿料は支払いません。

◎連絡先

〒573-1132 枚方市招提田近1丁目9番地

ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所

“粉砕”編集事務局宛 (Tel 072-855-2220)

原稿募集

“粉砕”誌の原稿を募集いたします。粉体工学に関係する研究報告、技術報告、総説、参考資料、文献紹介、随筆など特徴ある記事をふるって御投稿されるようお願いします。ご一報いただきましたら、原稿用紙をお送りいたします。

次号発行予定 平成14年12月末日

原稿締切 平成14年8月末日

編集後記

* (財)ホソカワ粉体工学振興財団主催、ホソカワミクロン(株)後援で、「第34回粉体工学に関する講演討論会」が平成12年8月25日、ホテルラフォーレ東京で開催された。そのご講演6題を特集として本誌に掲載した。

今回はテーマとして「IT産業における粉体工学」を取り上げ、熱心な講演と討論がなされた。

* 粉体技術談話会主催、ホソカワミクロン(株)後援で平成13年1月18日、大阪科学技術センターに於いて「第7回ホソカワ粉体工学シンポジウム」が粒子設計工学とナノテクノロジーの接点というテーマで開催された。そこでの発表の一部も本誌に掲載した。

(T.K)

“粉砕” No.45 2001年

平成14年2月20日 印刷

平成14年2月25日 発行

編集発行責任者 横山 豊 和

発行所 ホソカワミクロン株式会社

粉体工学研究所

大阪府枚方市招提田近1丁目9

印刷所 ナニワ印刷株式会社

大阪市北区天満1丁目9-19

最高峰を形成する製品群

山麓に広がる周辺技術

粉体技術のホソカワ

乾燥

ドライマイスタ(DMR)
ソリッドエアー(SJ)
トラスディスク(TD)



DMR

造粒

アグロマスタ(AGM-PJ/SD)
ブリケットマシン



AGM-PJ

分級

ミクロンセパレータ(MS)
ターボブレックス(ATP)
TSPセパレータ(TSP)
TTSPセパレータ(TTSP)



MS

混合

ナウタミキサ
タービュライザ(TX)
サイクロミックス(CLX)



CLX

粉砕

ACM/ミルベライザ(ACM-A/SB/EC)
カウンタージェットミル(AFG)
コントラブレックス(CW)



ACM-A



ACM-2EC

メカノフュージョン

メカノフュージョン(AMS)



AMS

ハンドリング

ストット充填・計量装置
デンスバック



ストット充填・計量装置

測定

パウダテスタ(PT-R)
イースパートアナライザ(EST)
エアジェットシーブ(LS-N)



PT-R

アプリケーション

医薬(製薬・コンテインメント)
ダイナックス焼却システム
再生PETフレーク固相重合
粉体塗装ブース
受託加工 他

プロセステクノロジーで未来を拓く



ホソカワミクロン株式会社



〒541-0048 大阪市中央区瓦町2丁目5-14 TEL(06)6233-3960 FAX(06)6229-9250
〒173-0004 東京都板橋区板橋3丁目9-7 TEL(03)5248-5700 FAX(03)5248-5709

その他、当社は各種粉体機器を豊富にとり揃えています。