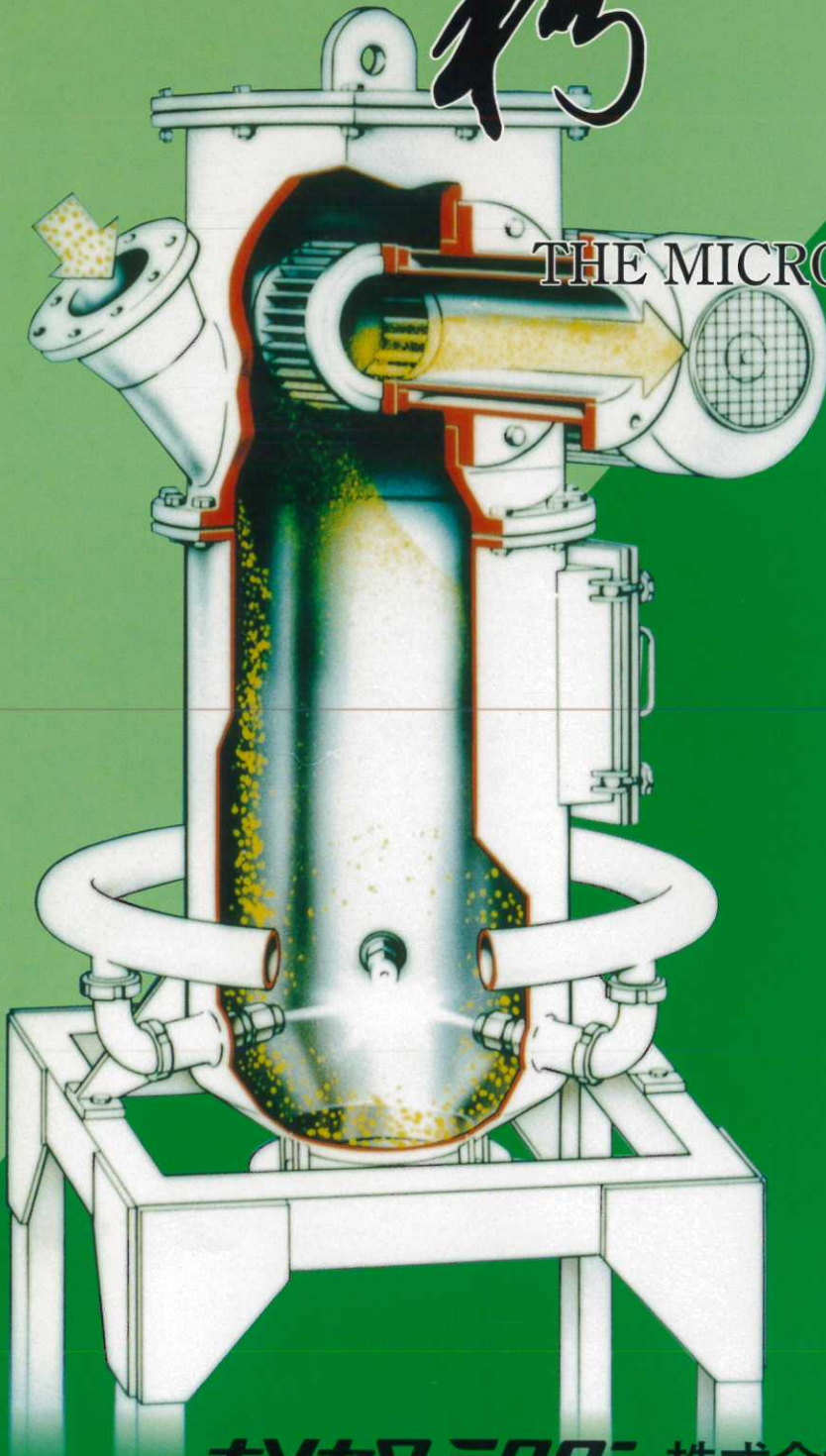


粉 碎

THE MICROMERITICS

No. 41 1997



ホソカワミクロン 株式会社
粉体工学研究所

【巻頭言】	粉体技術と地球温暖化防止	大阪府立大学 宮南 啓	(3)
【総説】	夢の材料 — 熱電材料について	大阪大学 永井 宏	(5)
	医薬品製剤に求められる粒子の機能と粒子設計	岐阜薬科大学 竹内 洋文	(13)
【技術資料】	真空メカノフュージョン直接成形焼結装置 (AM-20FVC)	ホソカワミクロン(株) 近藤 光 横山 豊和	(24)

＜特集＞ 先端機能性材料の製造とプロセス — エネルギーとの関連 —

固体電解質の資源・環境・エネルギーへの応用	名古屋工業技術研究所 日比野高士	(30)
ニッケル・水素電池	松下電器産業(株) 山本 徹	(33)
粉粒体を出発点とした機能性複合材料製造 プロセスとその性能評価	大阪府立大学 宮南 啓	(46)
粉体技術の機能性材料作製への応用	ホソカワミクロン(株) 横山 豊和	(56)

【新製品紹介】	ホソカワミクロン アグロボット	ホソカワミクロン(株) 粉体工学研究所	(67)
	ホソカワミクロン パウダテスタ PT-R 型	ホソカワミクロン(株) 粉体工学研究所	(71)
	ホソカワミクロン ミクロンジェット T 型	ホソカワミクロン(株) 技術開発部	(75)
	ホソカワミクロン サーモプロセッサ	ホソカワミクロン(株) 技術開発部	(78)
	ホソカワ/ナウタ ナウタミキサ V N 型	ホソカワミクロン(株) 技術開発部	(81)
	フロー式粒子像分析装置 FPIA-2000	ホソカワミクロン(株) 粉体システム事業部	(84)
【ニュース】	ホソカワニュース		(88)

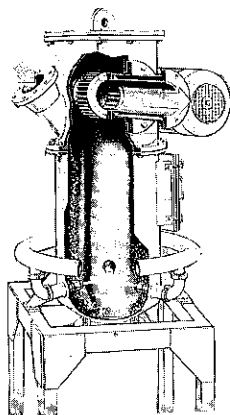
特許一言メモ

出願数 2 年連続増 (No.159)	(12)
特許が自宅のパソコンで出願可能に (No.160)	(55)
インターネットで休眠特許情報の提供 — 特許庁 (No.161)	(77)

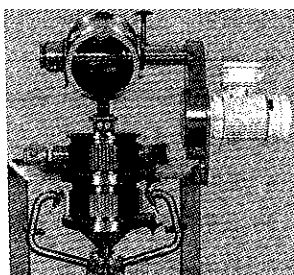
【表紙】 流動層式ジェットミル AFG

説明文を 2 頁に載せていますので御参照下さい。

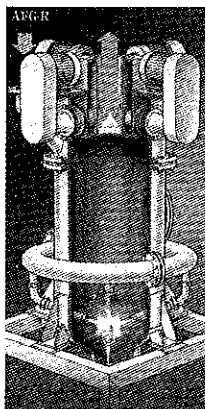
流動層式ジェットミル AFG



AFG



ファーマデザイン



AFG-R

表紙に載せた流動層式ジェットミルAFGは、ホソカワミクロングループ企業であるドイツホソカワアルピネ社が最新の粉体技術によって開発した超微粉砕機です。

本機はカウンタージェット理論に基づき粉砕品と空気流を効果的に利用したエネルギー消費量の少ない粉砕機構と、分級性能・耐摩耗性に優れたターボブレックス分級機とを一体に組み合わせることによって、摩耗性物質、弱熱性物質、低融点物質など幅広い分野にご使用いただけます。

1981年発売以来数多くの改良がなされ、使う用途に応じた各種型式のものが開発されました。その代表的なものを以下に示します。

1) メガジェットノズルMJD (オプション)

エネルギー消費をさらに低減すべく開発され、平均35～50%もの大幅な削減が可能となりました。MJDが市場で成功した3つの秘訣とは—
—ジェット流の衝突面積を拡大。
—ジェット流内の固体濃度上昇。
—粒子が中心部ジェット流に集められるので、より高い衝撃力で粉砕されます。

2) ファーマデザイン

医薬製造プロセスを考慮し、GMPやFDA等に沿った仕様が作成可能です。

全く特殊な仕様であっても、完璧なシステムとして、ご提供できます。CIP及びCIP/SIP等のシステム構築のため、我々は常に最大限の努力を惜しみません。

3) AFG-R

AFGと同じく直接投入するタイプですが、粉砕室底部に粉砕ノズルが追加され、粉砕ノズルが立体的な配置になっています。流動性の低い原料・比重の大きい原料などに最適です。

4) AFG-B

水平配置の粉砕ノズルを持ち、隣接のホッパに原料を投入します。かさ密度の低い原料に使用されます。

5) AFG-S

選別粉砕専用で、製品が下方へ排出される構造になっています。

粉体技術と 地球温暖化防止



宮南 啓*
Kei Miyanami

気候変動枠組み条約第3回締約国会議（地球温暖化防止京都会議－COP3）の開催を今年の12月に控え、日本、米国および欧州連合（EU）から提案する温暖化ガス排出量削減案に関する議論が連日新聞紙上を賑わしている。ちなみに現在公表されている削減案を比較してみると、EU案が最も厳しく、米国案が最も緩い。日本案はその中間というよりは、むしろ米国案寄りであり、10月22日からドイツのボンで開催されている事前会合で不評を買っている。

平成9年版の環境白書によると、平成6年度の世界の二酸化炭素排出量は、炭素換算で約62億トンである。そのうち日本が排出する量は約4.9%（約3億トン）で、米国（22.4%）、中国（13.4%）、ロシア（7.1%）に次いで第4位となっている。また、国民一人当たりの排出量は、米国、カナダ、ロシア、ドイツ、英国に次いで日本は第6位で2.4トン／人となっている。

一方、国内総生産量（GDP）当たりのエネルギー消費量（エネルギー強度）や二酸化炭素排出量で比較すると、日本は省エネルギーがかなり行き届いており、先進国の中では最小である。そのような現状のもとで、二酸化炭素排出量を2000年までに1990年レベルに戻すことが求められている（気候変動枠組条約）から大変である。

*大阪府立大学工学部 化学工学科
(〒599-8531 大阪府堺市学園町1-1)
Tel.(0722)54-9303(ダイヤルイン) Fax.(0722)56-0019

そこでわが国では部門別のエネルギー消費状況を洗い出し、各部門毎に対策が考えられている。産業部門ではエネルギー強度が減少あるいは横ばい傾向にあるのに対し、家庭系（民生部門）では、世帯数の増加とともに家電製品の普及や大型化により、世帯当たりのエネルギー消費量が年々増加している。業務系（民生部門）でも同様に延床面積の増加とともにOA機器の普及などによる床面積当たりのエネルギー消費量の増加が見られる。

また、運輸部門についても、自動車保有台数の増加とともに大型化などによるエネルギー原単位の増加が見られる。

そこで民生部門や運輸部門の二酸化炭素排出抑制は特に重要である。そのためには、われわれ一人ひとりが日ごろの生活でも省資源・省エネルギー、リサイクルなど環境のことを考えたライフスタイルを実現する必要がある、というのが、最近、通産省が発表した省エネ対策の一部である。その中で印象に残ったのが各種電気機器の待機電力の大幅な削減である。ファックスや複写機などのそれも馬鹿にならないが、最近はやりのLANも一考を要する。ちなみに筆者の所属する化学工学科のLANは消費電力420Wで24時間電源を入れっぱなしであるから、1年間で3,679kWhを消費する。端末として接続されているパソコンの分まで入れると、さら

に多くなる。沢山のメールが入ってきても困るが、よほど生産性をあげないと、言い訳にならない。

米国では10月24日から92年エネルギー政策法に基づき、産業用モーターを規制する。ある高効率基準を満たさないモーターを販売（組込み機器を含む、輸入品を含む）した場合、1日当たり100ドルの罰金が科せられる、というものである。また、環境調和型工作機械（主としてクーラントレス）を開発していこうという動きも見られる。

随分と長い前置きになったが、要は粉体技術も例外ではなかろう、ということである。環境調和型の粉体機器や粉体プロセスの開発に向けて総力を結集しなければならない時期にきている。かつて石油ショックを契機として、化学プロセスでよく用いられる熱交換器ネットワークの省エネ化が、熱力学第2法則に基づく効率計算で成功したように、粉体機器やプロセスのエネルギー効率を見直すことも必要ではないだろうか。

— 夢の材料 — 熱電材料について

永井 宏*
Hiroshi Nagai

1. はじめに

エネルギーの有効利用は、資源問題は勿論のこと、地球環境（温暖化、CO₂など）の面からも極めて重要な課題である。現在、全供給エネルギーの約2/3は、主に廃熱として捨てられていると言われている。これらを回収できれば、エネルギー利用効率は飛躍的に向上するはずである。しかしながら、熱はエネルギーの最終形態であり、広く分散しているので、熱エネルギーを効果的に回収利用するのは容易ではない。

熱エネルギーの回収法としては種々の方法が検討されているが、それらの中で熱電発電に対する注目度が最近急速に増大している。この方法は、熱エネルギーと電気エネルギーの直接変換過程であり、温度差から直接電力を得ることができるので、廃熱の有効利用に適した分散型エネルギー変換システムとして期待されている。また、熱電材料を用いた熱電発電は、Fig.1のように、素子両端に温度差を与えるだけで発電できるもので、機械的な作動部がないので振動や騒音がなく、メンテナンス・フリーで何十年も稼働させることができるため、民生用としての実用化が期待されている。本稿では、熱電材料の物性についての詳細な説明は省き、熱電材料と熱電発電について概説する。

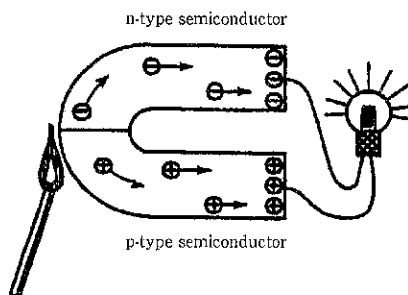


Fig.1 熱電材料を用いた熱電発電の概略図

2. 熱電変換とは

ゼーベック（Seebeck）効果：

固体に温度差を与えると電位差が生じる。この現象はゼーベック効果と呼ばれ、この熱起電力（Thermoelectric Force）を利用して熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換するのが熱電発電である。物体の両端の温度を T_h , T_c , 電位を V_h , V_c とすると、ゼーベック係数（又は熱電能） α は次式 (1) で表される。

$$\alpha = (V_h - V_c) / (T_h - T_c) \quad (1)$$

ゼーベック効果は、温度差によるキャリア（電子、正孔）の potential の相違によって生じる。金属の場合には、自由電子の拡散速度の違いにより、電子が僅かに低温側に片寄るために生じるので、温度測定用の熱電対に見られるように、数～数十 $\mu V/K$ と一般に小さい。一方、半導体の場合には、キャリア濃度は僅かな温度変化に対して敏感で温

*大阪大学大学院工学研究科
マテリアル応用工学専攻 粉体機能化学領域
(〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)
Tel. (06) 879-7504

度の上昇に伴って指数関数的に増大するため、温度差によりキャリア濃度に大きな差が生じる。キャリアは低温側に拡散して、低温側にキャリアがたまり、数百 $\mu\text{V/K}$ の大きなゼーベック係数が得られるので、通常、熱電材料には半導体を用いられる。

ペルチエ (Peltier) 効果：

一方、二種類の物質の界面を通して電流を流すと、キャリアがその界面におけるエネルギー・ギャップに対応するエネルギーを吸収あるいは放出するため、キャリアの移動する方向に応じて、熱の発生又は吸収が起こる。この現象をペルチエ効果と言う。生じる熱量 Q は、(2) 式で表される。

$$Q = \Pi I = \alpha \Delta T \cdot I \quad (2)$$

Π をペルチエ係数と言う。ペルチエ効果は、電流の向きを変えることによって可逆的に吸熱と発熱ができるため、半導体レーザ、赤外線検出器、半導体製造プロセスなどの小型で精密な温度制御や冷却に利用されている。

3. 熱電材料の性能

熱電素子に温度差 ΔT を与えた時の熱起電力は $\alpha \Delta T$ となるので、素子の内部抵抗を ρ 、外部負荷抵抗を R 、電流を I とすると、発生する電力 P は、(3) 式で表される。

$$P = (\alpha \Delta T - \rho I) I = RI^2 \quad (3)$$

P が最大になるのは、電流値 I が次式となるとときで、

$$I = \alpha \Delta T / 2\rho \quad (4)$$

そのとき、最大出力は $P_{\max} = \alpha^2 \Delta T^2 / 4\rho$ となる。熱電材料の両端に温度差を与え、その高温側の温度を T_h 、低温側の温度を T_c とすると、熱電発電の最大変換効率 $\eta_{\max}$ は、式 (5) で与えられる。

$$\eta_{\max} = (T_h - T_c) (M - 1) / T_h (M + T_c / T_h) \\ M = [1 + Z (T_h + T_c) / 2]^{1/2} \quad (5)$$

(5) 式中の Z は性能指数 (Figure of merit) と呼ばれ、(6) 式で表される。

$$Z = \alpha^2 / \rho \kappa \quad (6)$$

ここで、 α はゼーベック係数、 ρ は電気抵抗、 κ は熱伝導率である。 Z の値が大きい程、変換効率、出力ともに増大するので、高性能にするためには、ゼーベック係数 α が大きく、電気抵抗 ρ および熱伝導率 κ が小さいことが要求されるが、これらは一般に独立した物性ではなく、Fig.2 のように、キ

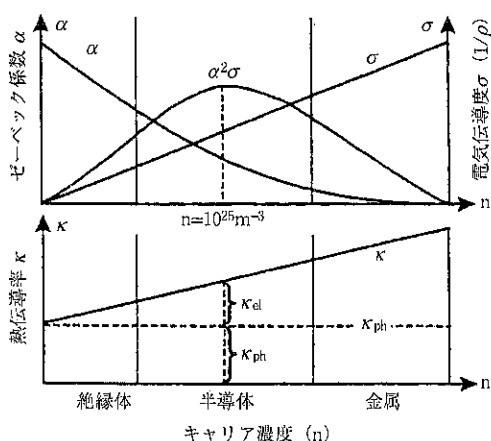


Fig.2 熱電特性のキャリア濃度依存性

ャリア濃度に強く依存する。半導体に不純物を添加することによってキャリア濃度 n を制御することができる。Fig.2に見られるように、キャリア濃度を増大させると、電気伝導率 σ (電気抵抗 ρ の逆数) は増大し、ゼーベック係数 α は減少する。その結果、出力因子 (電氣的性能指数) $\alpha^2 \sigma$ ($= \alpha^2 / \rho$) は最大値を持つ。半導体の場合、温度の増大にともなってキャリア濃度が増加するので、出力因子はある温度で最大値を持つことになる。一方、熱伝導率 κ は、一般に電子の熱伝導率 κ_{el} と格子の熱伝導率 κ_{ph} からなり、 $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} = L T \sigma + \kappa_{ph}$ で表される。(ここで L はローレンズ数である。) κ_{el} はキャリア濃度に比例するが、 κ_{ph} はキャリア濃度に依存しない。熱電材料の $\kappa_{el} / \kappa_{ph}$ は $1/4 \sim 1/3$ 程度で、格子による熱伝導が支配的であるから、熱電材料の熱伝導率 κ は材料中に格子による熱伝導を低下させるもの (結晶粒界、歪み、分散粒子など) を導入するなど組織制御によって低下させることが可能である。変換効率、出力ともに温度差 ΔT が大きい程増大するので、高温側の作動温度を高めることが重要である。 Z と平均作動温度 T との積 ZT を無次元性能指数と言い、これが広い温度範囲で大きいことが望ましい。

種々の金属および半導体の熱電特性を Table 1 に示す。表より明らかなように、多くの金属の場合、電気伝導率 (抵抗 ρ の逆数) は大きくて好都合であるが、ゼーベック係数 α は極めて小さく、熱伝導率 κ が大きいので熱電材料には通常使用されない。さらに、金属の場合には、一般に Wiede-

Table 1 金属および半導体の室温における熱電特性

材 料	ゼーベック係数 [V/K]	電気伝導率 [S/cm]	熱伝導率 W/(cm·K)	性能指数 [K ⁻¹]
Cu	2.5×10^{-6}	5.9×10^5	3.96	9.3×10^{-7}
Ni	18×10^{-5}	1.5×10^6	0.87	5.6×10^{-5}
Bi	7.5×10^{-5}	8.6×10^8	0.08	6.0×10^{-4}
Ge	2.0×10^{-4}	1000	0.636	6.3×10^{-7}
Si	2.0×10^{-4}	500	1.133	1.8×10^{-5}
InSb	2.0×10^{-4}	2000	0.17	4.7×10^{-4}
InAs	2.0×10^{-4}	3000	0.315	3.8×10^{-4}
Bi ₂ Te ₃	2.2×10^{-4}	1000	0.02	2.3×10^{-3}
ZnSb	1.7×10^{-4}	556	0.03	5.8×10^{-4}

mann-Franz則 ($\kappa\rho/T=L$, L はローレンツ因子で大抵の金属で一定である)により, κ および ρ の一方を低下させると, 他方が増大し両者を同時に低下させることができないので, 大きな性能指数 Z を得ることは難しい。従って, 熱電材料には, 表に見られるような半導体が用いられるが, 通常半導体は硬くて脆く, 加工が困難であるため, 素子の製造が容易ではない。したがって, 多くの場合, 粉末冶金法による製造が行われている。

4. 熱電変換の種類・特徴・応用

熱電材料の歴史は古く, 種々の物質が提案され, 実用化が試みられてきた。代表的な熱電材料の性質を比較してTable 2に示す。

熱電発電の代表的な実用例として, 米国では, Fig.3のように, 放射性物質の崩壊熱を利用した字

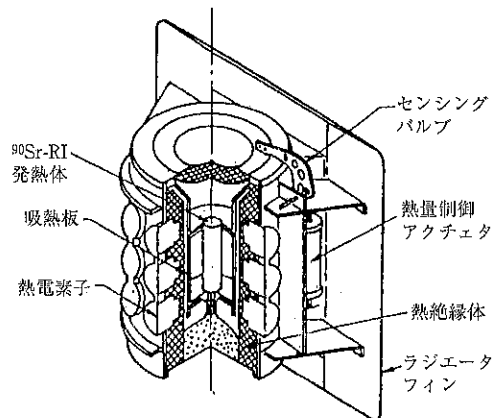


Fig.3 放射性物質の崩壊熱を利用した熱電発電の概略図

Table 2 熱電材料の性質

材 料	融点/℃	型	$Z_{\max}/K^{-1}$	$Z_{\max} \cdot T$	$T_{\max}$
Bi ₂ Te ₃	585	n又はp	2.0×10^{-3}	0.6	250
BiSb ₄ Te _{7.5}		p	3.3×10^{-3}	0.99	250
Bi ₂ Te ₂ Se		n	2.3×10^{-3}	0.69	250
PbSnTe + MnTe	904	n又はp	1.5×10^{-3}	1.00	400
Si ₇₈ Ge ₂₂	1215	n	0.63×10^{-3}	0.70	1000
Si ₇₈ Ge ₂₂	1215	p	0.80×10^{-3}	0.91	1000
TeSbGeAg	576	p	1.40×10^{-3}	0.56	400
Cu _{1.97} Ag _{0.03} Se		p	1.23×10^{-3}	0.95	900
GdSe _x		n	1.25×10^{-3}	1.59	1000

$Z_{\max} \cdot T$: 最大性能指数と温度との積

$T_{\max}$: 最大操作温度

宙探索用ロケットの電源として使用している。熱電発電は、これまでは、宇宙や海底や僻地などの特殊な用途でしか使用されていなかったが、最近、前述のように、将来のエネルギーや環境問題の解決策の1つとして、民生用熱電発電を目指して研究が盛んになってきている。一方、熱電冷却用ペルチエ素子については、フロン問題も関連して、半導体製造プロセスを中心に、すでに実用化されている。

ここでは、代表的な熱電材料の性質および特徴について概説する。

1) Bi₂Te₃系：

Bi₂Te₃系熱電材料は、現在実用化されている最も良く知られた熱電材料である。¹⁾²⁾ Bi₂Te₃, Bi₂Se₃, Sb₂Se₃の固溶体を作ってp, nの制御を行うと同時に、固溶元素の原子半径の違いにより結晶格子に歪みを生じさせ、他の特性を損なわずに、熱伝導率を低下させて、性能を向上させている。性能は $Z \sim 3 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ と極めて高いが、使用できる温度が低温用（ $\sim 300^\circ\text{C}$ ）であるため、主に、半導体プロセスや半導体レーザーの冷却や温度制御用として実用されている。

IC, LSI, VLSIなどの微細な回路を歩留よく形成するためには、下記の(a)～(c)のような厳密な温度制御が重要であり、半導体プロセス用温度調節器に実用されている。フロンフリーで、最近、特に重要性が増大している。

- (a) ホトレジストの塗布の膜厚の精密な制御のためのウエハ温度調節
- (b) ホトレジストや現像液の温度調節
- (c) ウエハのエッチングや洗浄用薬液や純水の温度制御など

しかしながら、結晶のC軸方向に沿って解離性があり、強度が極めて弱いため、製造および使用が容易ではない。また、性能にも結晶方位依存性があり、通常、ブリッジマン法による一方向凝固法によって製造され、成長速度が6mm/hrと極めて遅いために、100gのインゴットをつくるのに20時間以上も要する。さらに、Teの毒性が環境面で今後大きな問題になる可能性も否定できない。

2) Pb-Te系：

この系は800Kまでの中温度で使用可能な熱電材料として盛んに研究されてきた。³⁾⁴⁾ 米国では、高温のラジオアイソトープを熱源とした宇宙探索ロケット用熱電発電器として検討されたが、比重が大きく、真空中でTeの蒸発による性能劣化のために、後述するSiGeに主役を奪われた。PbとTeの比を制御することによって、n, pを制御できるが、性能をさらに向上させるため、Pbハロゲン化物、Ge₂Te₃、ⁿ型添加物、Na₂Te、K₂Teなどが^p型添加物として使用されている。性能は、 $Z \sim 1.8 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ と高いが、Teの蒸発による経時変化があり、500℃付近で長時間使用できない。太陽系外を飛行中のバイオニア10号、11号には不活性雰囲気中に封じ込めて、20年以上の稼動実績をもっている。この材料も、PbおよびTeの毒性が問題になる可能性がある。

3) SiGe系：

SiとGeはともに高融点で禁制帯幅の大きな半導体であるから、高温用熱電材料の候補であるが、単体のままでは熱伝導率が大き過ぎるので性能指数が小さく、熱電材料としては使用されていないが、SiとGeの合金の熱伝導率は単体の5分の1以下となるので、Si_{0.8}Ge_{0.2}系の固溶体合金が使用されている。⁵⁾⁶⁾ さらに、GaPを添加して、性能を向上させている。木星、土星、海王星を観測し、太陽系外を飛行中のボイジャー1号、2号の発電器に使用され、20年以上の稼動実績をもっている。しかしながら、Geが極めて高価であるため、広く民生用途に使用するのは困難であると考えられる。

4) 希土類カルコゲナイド系：

ⁿ型Gd₂Se₃および^p型Cu_{1.97}Ag_{0.03}Seは、770～1070Kの温度範囲でGaPを添加したSi-Ge合金より大きな性能指数を示す。⁷⁾ しかしながら、Se化合物は蒸気圧が高いため、製造および使用時に特殊な方法が必要である。高圧熱間プレスを用いて真空中又は不活性ガス中での焼結法によって製造され、表面被覆して使用される。また、Se化合物は熱伝導率が一般に低いので、高温の熱電材料として有利である。比較的蒸気圧の低いNd₂Se₃や

La_2Se_3 系も開発されている。⁸⁾ さらに、1400K以上まで使用できる高性能熱電材料として、 $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Cr}_2\text{S}_3$ 系などが期待され研究されている。⁹⁾⁻¹¹⁾ しかしながら、高純度希土類金属の製造¹²⁾、希土類カルコゲナイド化合物の合成¹³⁾⁻¹⁵⁾ および素子の製作の困難さなど、民生用への応用には解決すべき課題が極めて多い。

5) 遷移金属ケイ化物系：

高温の大気中で使用できる熱電材料として、耐熱性に富む種々の遷移金属ケイ化物、 CoSi_2 ^{16) 17)}、 $\text{MnSi}_{1.73}$ ^{16) 18)}、 FeSi_2 ¹⁹⁾⁻²¹⁾、 CoSi_2 ^{16) 22)} がよく研究されている。また、 ReSi_2 、 NbSi_2 および TaSi_2 などは2200K以上の融点を持ち、1300~1900Kの熱電材料として興味を持たれているが²³⁾、いずれも性能が未だ実用化の域に達していないのが現状である。

FeSi_2 はp型もn型も結晶構造が同一なので、p-n接合も比較的容易であり、しかも原料のFeもSiも資源的に豊富で安価である。また、低純度の原料を用いても高純度原料による場合と性能は殆ど変わらないし、耐酸化性および強度も優れているので、使用が容易であるなど、民生用途での実用化が期待されており、最近粉末冶金法を用いた焼結による製造プロセスおよび高性能化に関する研究が盛んに行われている。²¹⁾

6) スクッテルダイト系：

最近、スクッテルダイト (skutterudite) 構造を持つ MX_3 化合物 (M: Co, Rh, Ir, X: P, As, Sb) が新しい熱電材料として注目されている。²⁴⁾ ²⁵⁾ なかでも、アンチモナイド (CoSb_3 , RhSb_3 , IrSb_3) はいずれもp型であるが、特有のバンド構造と正孔移動度が極めて大きいキャリアの輸送特性を持つ半導体であり、複雑で大きな単位格子を持つことから低い熱伝導率を持つことが予想される。 Bi_2Te_3 系化合物を越える性能指数をもつことが期待されて、勢力的な研究が進められている。しかしながら、現時点における不純物を添加しないスクッテルダイト化合物の室温での熱伝導率は10W/mKのオーダーであり、 Bi_2Te_3 系の1.5W/mKに比べて4~6倍程度も高く、そのため出力因子 ($=\alpha^2/\rho$) は大きいにもかかわらず、

性能指数 $Z = \alpha^2/\rho\kappa$ は小さい。 CoSb_3 系化合物は、これまでの最高の性能指数を持つ Bi_2Te_3 系の性能を越える可能性を有しているが、この材料について解決すべき最大の課題は熱伝導率の低減である。筆者らのグループでは、後述するメカニカルアロイング (MA) 法を活用した第2相の分散によって、熱伝導率の大幅な低減に成功している。²⁶⁾ 使用温度は CoSb_3 の変態温度~770℃が限度であるので、中間温度での使用あるいは後述する他の熱電材料と組み合わせての使用が有効と考えられる。

4. 高性能化への試み

熱電材料の実用化のため、デバイス技術の開発を含め、新しい熱電材料の探索および高性能化の試みが最近急速に活発化してきている。ここでは、筆者らの研究結果も含めて、代表的な2~3の例を紹介する。

(1) 傾斜機能化

(FGM: Functional Gradient Materials)

熱電材料の効率 η を高めるには、広い作動温度範囲にわたって Z の大きな材料が望ましい。しかしながら、上述のように、熱電特性は、ゼーベック係数 α 、電気抵抗 ρ および熱伝導率 κ によって決まり、それぞれは独立したものではなく、Fig.1のように、高性能を示すキャリアー濃度範囲が存在し、その範囲をはずれると性能は急激に低下する。低温ではキャリアー濃度が極めて低いために電気抵抗が大きく、そのため性能指数が小さい。一方、高温になるとキャリアー濃度の増加にともなってゼーベック係数 α が急速に低下するため性能指数は著しく低下する。すなわち、性能指数が大きな値となる温度領域が存在し、それは材料によって大きく異なるため、1つの材料で広い温度範囲にわたって高い Z 値を得ることは極めて困難である。したがって、温度特性の異なる数種の熱電材料を連続的に接続して高性能化を達成することが試みられている。

(1)-1. 同種材料の傾斜化

一例として、 PbTe 系において Pb/Te 比の変化および添加元素によってキャリアー濃度を変化させた5種類の PbTe 系熱電材料をFig.4のように接続して高性能化を試みている例を示す。図より明ら

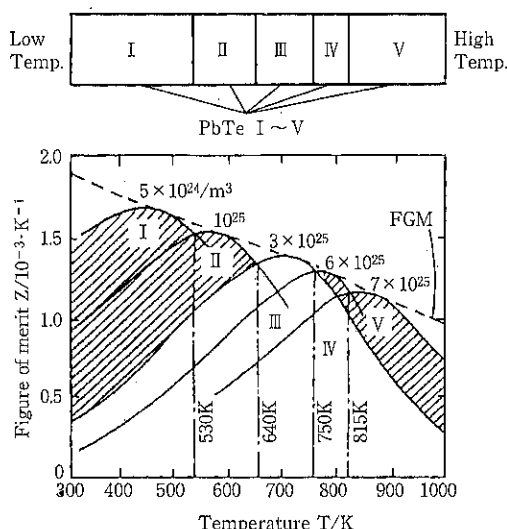


Fig.4 電子濃度の異なる5種類のn型PbTeを接合した場合の性能指数の温度変化

かなように、1つのPbTe系熱電材料を使用した場合より、高温および低温の斜線部分の特性が向上することが期待される。しかしながら、同種材料の傾斜化の場合、その使用温度領域を大幅に拡大することは困難であるし、素子製造上での接合技術、製造コスト、さらに使用中での物質拡散による性能劣化等解決すべき問題点は未だ多い。

(1)-2. 異種材料の傾斜化

一例として、4種類の異種熱電材料 (Bi-Te, Pb-Te, Si-Ge, および希土類金属-Te) および電子濃度の異なる5種類のPbTe熱電材料を接合した場合の性能指数Zの温度変化をFig.5に示す。図のように、異種熱電材料の接合によって300~1400Kの広い温度領域にわたってZの飛躍的な向上が期待できるが、各々の物性 (融点, 熱膨張係数, 強度など) が著しくことになっているため、前述の同種熱電材料の場合よりも、接合技術や反応・拡散の問題はさらに大きく、製造および使用上解決すべき問題が多いのが現状である。

(2) 結晶粒微細化および粒子分散による高性能化

結晶粒微細化は、結晶粒界でのキャリアーおよびフォノンの散乱を増大させるため、電気抵抗 ρ を増大させる効果と熱伝導率 κ を低下させる効果があるが、一般的には電気抵抗を増大させる粒径は熱伝導率を低下させる粒径より1桁小さい、したがって、熱電材料の性能の向上には、最適の結

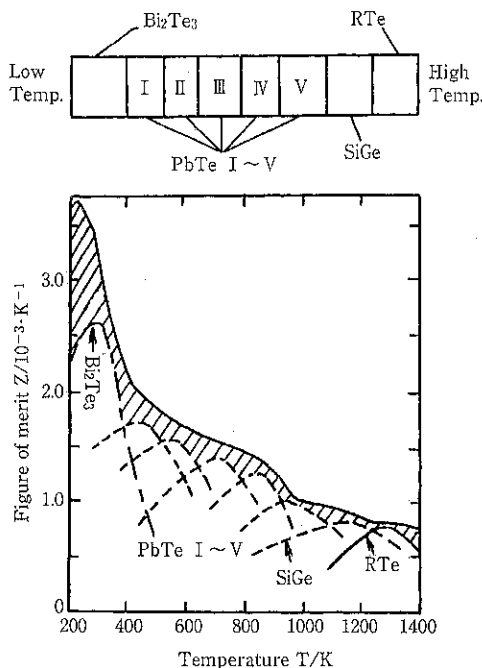


Fig.5 4種類の異種熱電材料 (Bi₂Te₃, PbTe, SiGe および希土類金属R-Te) および電子濃度の異なる5種類のPbTeを接合した場合の性能指数の温度変化

晶粒度が存在し、結晶粒の微細化が性能の向上に極めて重要であることが、実験的にも理論的にも明らかになってきている。^{27) 28)}

(2)-1. 金属相粒子分散：

筆者らは、性能を向上させることを目的として、メカニカルアロイング (MA) 法により、結晶粒微細化させた場合には熱伝導率 κ が著しく低下させると同時に、 β 相化を促進すること、²⁹⁾ さらに種々の熱電材料中へ金属的伝導を示す微粒子を分散させた場合には、他の性質 (熱伝導率およびゼーベック係数) を損なうことなく、電気抵抗 ρ が著しく低下して、性能が飛躍的に向上することを見出した。^{30) 31)} 一例として、Fig.6に、 β -FeSi₂の電気抵抗 ρ へのZr添加の効果を示す。Zrを添加した場合、半導体相の β -FeSi₂中に金属相であるZrSiおよびZrSi₂の微細な粒子が分散しており、それが電気抵抗を大幅に低下させ、性能を向上させることが明らかとなった。

(2)-2. セラミックス粒子分散：

筆者らは、熱電材料中に微細なセラミック粒子を均一に分散させることによって、結晶粒子の成

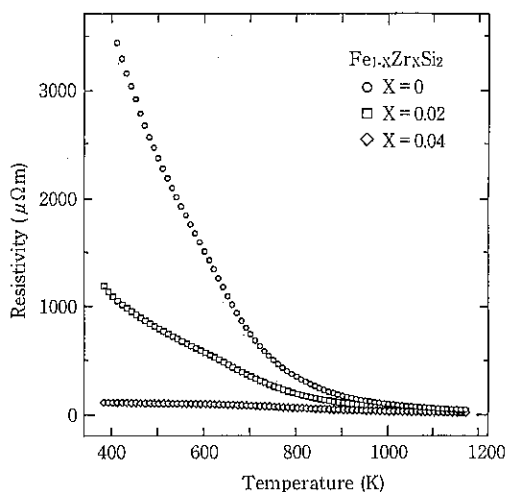


Fig.6 Zr添加によるFeSi₂の電気抵抗の低下

長を抑制し、MA法によって得た微細結晶粒を保持すること、並びに微細分散粒子がフォノンの散乱を増大させて熱伝導率を著しく低下させ性能の大幅な向上が達成されるものと考え、 β -FeSi₂とSiおよびC粉末をMAした結果、 β -FeSi₂中に20nm程度のSiCが生成することが分かった。一例として、 β -FeSi₂中へのSiC粒子分散が β -FeSi₂の熱伝導率に及ぼす影響をFig.7に示す。図より明らかなように、SiCの添加によって β -FeSi₂の熱伝導率が著しく低下し、他の熱電特性（ゼーベック係数

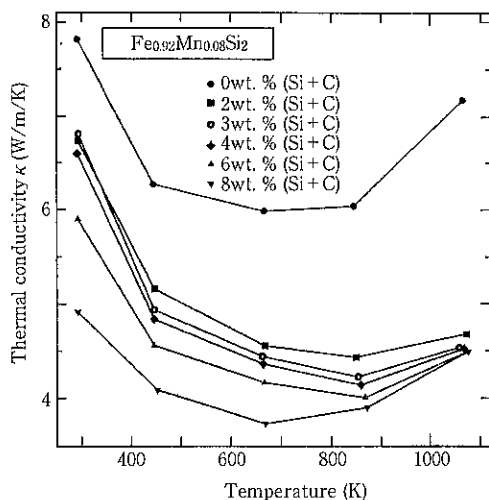


Fig.7 SiC微粒子分散によるFeSi₂の熱伝導率の低下

および電気抵抗)は殆ど変化しないので、高性能化に極めて有効であることが分かった。³²⁾

5. おわりに

熱電材料を利用した熱エネルギーの有効利用は、将来ますますその重要度が増すと考えられるが、殆どの材料が硬くて脆い金属間化合物であり、通常の溶製法による製造が容易ではなく、粉体を利用した製造法の活用が不可欠である。また、民生用として広く利用していくためには、性能と経済性のかねあいが大きな課題であり、安価で高性能な熱電材料の開発のみならず製造プロセスの開発が不可欠である。

参考文献

- 1) W.M.Yim and F.D.Rosi: Solid. State Electronics, 15 (1972), 1121.
- 2) D.A.Wright: Metallurgical Rev., 15 (1970), 147.
- 3) R.F.Brebrick and R.S.Allgaier: J. Chem. Phys., 32 (1960), 1826.
- 4) 西田勲男: 自動車研究, 6 (1984), 79.
- 5) B.Abeles and R.W.Cohen: J. Appl. Phys., 35 (1964), 247.
- 6) J.P.Disahukes et al.: J. Appl. Phys., 35 (1964), 2899.
- 7) J.C.Bass and N.B.Elsner: Proc. 3rd ICTEC, p. 8, (1980)
- 8) T.Takeshita, B.J.Beaudry and K.A.Gschneidner: Poroc. 16th IECEC, p.1993 (1981)
- 9) T.Takeshita, B.J.Beaudry and K.A.Gschneidner: Poroc. 4th ICTEC, p. 48 (1982)
- 10) T.Takeshita, B.J.Beaudry and K.A.Gschneidner: Poroc. 18th IECEC, p. 240 (1983)
- 11) E.Shaopiro and L.R.Danielson: Poroc. 18th IECEC, p. 249 (1983)
- 12) H.Nagai, B.J.Beaudry and K.A.Gschneidner: Met. Trans. 9B, (1978), 25.
- 13) 勝山, 上田, 真島, 永井: 粉体および粉末冶金, 40, (1993), 1022.
- 14) 勝山, 田中, 真島, 永井: 粉体および粉末冶金

- 金, 41, (1994), 1444.
- 15) 勝山, 田中, 七条, 真島, 永井: 粉体および粉末冶金, 42, (1995), 1333
 - 16) 坂田民雄, 西田勲男: 日本金属学会報, 15, (1976), 11.
 - 17) I. Nishida and T. Sakata: J. Phys. Chem. Sol. 39, (1978), 499.
 - 18) I. Nishida: J. Mater. Sci., 7, (1972), 435.
 - 19) R. M. Ware and D. J. McNeill: Proc. Inst. Electr. Eng., 111, (1964), 178.
 - 20) U. Birkholz and J. Scheim: Phys. Stas. Sol., 27, (1968), 413.
 - 21) H. Nagai: Mater. Trans. JIM., 36, (1995), 365.
 - 22) 坂田民雄, 徳島忠夫: 金属材料技術研究所研究報告, 6, (1963), 1.
 - 23) 権田俊一, 平林正之: 機能材料, 2, (1982), 89.
 - 24) T. Caillat, A. Borshchevsky and J. P. Fleuriat: Proc. X I Int. Conf. on Thermoelectrics, Arlington (USA), (1992), 98.
 - 25) 松原覚衛ら: 電気学会論文誌, 116 (1996), 268.
 - 26) 勝山, 七条, 一瀬, 真島, 永井: 粉体および粉末冶金, 44, (1997), 29.
 - 27) 上村欣一, 西田勲男: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社, (1988)
 - 28) D. M. Rowe and C. M. Bhandari: Modern Thermoelectrics, Holt, Rinehart & Winston Ltd., (1983)
 - 29) 永井, 飯田, 勝山, 真島: 粉体および粉末冶金, 41, (1994), 565.
 - 30) 永井, 中山, 勝山, 真島: 粉体および粉末冶金, 42, (1995), 151.
 - 31) 永井, 田畑, 西川, 勝山, 真島: 粉体および粉末冶金, 44, (1997), 34.
 - 32) 永井, 永井, 勝山, 真島: 粉体および粉末冶金, 43, (1996), 608.

特許一言メモ No. 159

出願数 2 年連続増

特許庁がまとめた「96年版特許庁年報」によると、96年の工業所有権出願数は前年比2.5%増の619,049件と95年に続き、2年続けて増えた。日本企業の研究開発意欲が底を脱して上昇気配にある様子がうかがえる。

96年版年報は、特許出願シェアで電気関連工業が全体の4分の1(上位300社では4割)を占め、エレクトロニクス関連分野に集中したなどのデータをトビックス的に提示。

世界知的所有権機関(WIPO)の特許出願状況から内向外出願が70万件台に推移する中で、外国出願が伸び、170万件に達した。技術貿易の中で知的財産権重視の傾向が世界的に広がっていることを示し、グローバル化の中で知的資産、工業所有

権を考えなければならないことを強調。96年のわが国の特許出願数は前年比2%増の376,615件。年間の査定件数は195,846件と前年の97,577件に比べて処理速度が倍増した。実用新案は同5.7%減の14,082件と減少が続いた。無審査制度移行で新案に対する魅力が薄らいでいるため、86年以降連続11年の減少となった。

意匠は同0.3%増の40,192件。94年から減少していた出願が持ち直したとみられる。

海外への出願状況は94年が139,556件で前年の138,322件に比べて増加した。国別では米国に対して39,941件、英国へ13,232件、ドイツへ13,389件、フランスへ10,523件、韓国へは8,183件など。

(日刊工 9. 7. 8より抜粋)

(特許室)

医薬品製剤に求められる粒子の機能と粒子設計*

竹内 洋文**
Hirofumi Takeuchi

1. はじめに

医薬品を体内に投与するための最終の形態を製剤という。製剤は、その形態から固形剤、半固形剤、液剤に分類される。このうち固形剤の製造は特に粉体と密接な関係にあり、以前より造粒、圧縮成形などのプロセスを中心として粉体工学と深く関わってきた。今から10数年前に、粒子設計という言葉が導入されその関係はより密接なものとなった。特に、プロセスばかりでなく粒子そのものの機能化、設計にも着眼点を広げた研究が指向されはじめ、対象粒子も当初主流であった医薬品原末などの固体粒子ばかりではなく、いわゆる分散系の液中分散コロイド粒子、エマルション粒子などをも包含するに至っている。

われわれの研究も多くはこの粒子設計をキーワードとしており、医薬品結晶、添加剤粒子からリポソーム、ナノスフェア等の分散系コロイド粒子まで広範な粒子を扱ってきた。本稿では、粒子設計に関連する我々の研究を中心に紹介し、医薬品製剤に求められる粒子の機能を概観したい。

2. 医薬品製剤に求められる粒子の機能

医薬品製剤に求められる機能の一面は、ドラッグデリバリーシステム (DDS) の概念に集約される。すなわち、必要な量を必要な時に必要な場所に送達することが理想である。通常の製剤においてもこの理想に近づけるため、たとえば、経口的に投与された薬物は消化管内の環境で速やかに溶け吸収されることが必須となる。薬物の溶解度は、基本的には物質固有の値であるが溶解速度を含めた溶解性は製剤化によってかなりコントロールできる。また、溶解度も高分子を用いて非晶質化したり、易溶性の複合体の形成によって向上させる手法もよく研究されている。

吸収性は、より薬物分子の特性を反映しているため製剤的な検討はあまり考えられず、薬物分子の化学修飾、吸収促進剤の配合が改善法の中心であった。しかし、最近の製剤設計においては、生分解性ポリマーのナノスフェアなどの微粒子製剤を用いて薬物の吸収を向上させる研究に関心が集まっている。すなわち、薬物を封入したサブミクロンサイズの微粒子がそのまま腸管粘膜を透過することによりペプチド性医薬品等の極めて吸収性の低い薬物の吸収性を高める試みである。微粒子が腸管表面の細胞と細胞の間 (タイトジャンクション) を通り抜けるか、パイエル板と呼ばれる腸管に点在する免疫組織から取り込まれるか、検討が続いている。また、後に述べるように粘膜との

*本総説は粉体工学会1997年度春季研究発表会におけるIP学術奨励賞受賞講演の要旨に加筆してまとめたものである。

**岐阜薬科大学

(〒502-0004 岐阜市三田洞492-36)

Tel. (0582) 37-3931

E-mail takeuchi@gifu-pu.ac.jp

相互作用を利用した新しい機能粒子による薬物吸収性向上にも関心が集まっている。

注射剤においてはデリバリー（送達）の機能化を中心として、制癌剤を封入したリボソーム、高分子ミセルなど微粒子ドラッグキャリアーの研究が盛んである。生体にとって血液内に注射された微粒子は異物であり、肝臓、脾臓を中心にそれを排除する機構が備わっている。100nm以下の超微粒子としたり、ある種の生体成分で表面を被覆することによって異物としての認識を受けにくくなり、血流中の滞留時間が増大することが報告されている。しかし、異物としての認識回避の機構は、十分には解明されていない。

DDSをベースにした機能化に対するもう一つの製剤粒子に求められる機能化は、服用性、生産性のための機能化である。すなわち、マクロな粒子としての形態をコントロールすることである。流動性、充填性、圧縮成形性といった粉体物性は以前より製剤粒子設計の中心的課題であったが、最近のプロセスのFA化の進展、製剤設計の精密化に伴いより高度な粒子制御、新しいコンセプトが求められている。

このような製剤粒子に求められる機能を達成するために行ってきた粒子設計へのアプローチのいくつかを以下に紹介させていただく。

3. 噴霧乾燥法を利用した粒子設計

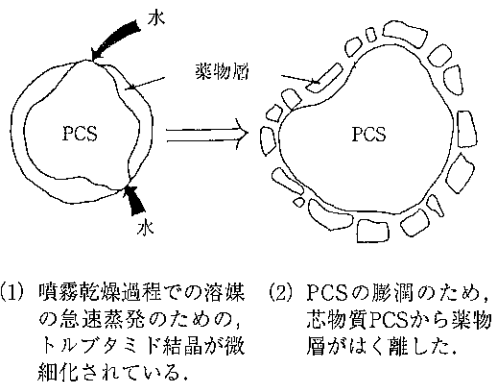
1) 薬物の溶解性改善

噴霧乾燥法は、溶液、スラリーから直接粒子を得る手法として汎用されている。乾燥速度が極めて早く、析出する薬物結晶が微細化されやすいこと、また得られた粒子は球状となりやすいことから製剤における薬物結晶の制御の手法としての活用が考えられた。しかしながら、薬物溶液を噴霧乾燥し微細結晶の集合体（造粒物）としても劇的な薬物溶解速度の改善は期待できない。溶解性改善を必要とする薬物は濡れ性に問題があり、単独で微細化しても溶解時の有効比表面積は期待するほど増大しないためである。そこで我々は、親水性キャリアを用いる粒子設計法を提案した。一つは崩壊剤を用いるオーダードミクスチャー様粒子¹⁾であり、他方はコロイダルシリカ等をキャリ

アとする球状固体分散体粒子²⁾である。

前者の粒子は、溶解状態の薬物（トルブタミド）を崩壊剤粒子（PCS）と共に噴霧乾燥することにより得られた。粉末X線回折、走査型電子顕微鏡（SEM）観察、粒度測定などにより、崩壊剤粒子（PCS）を核としてその周りに薬物の微細結晶が付着した構造を有することが判明した。オーダードミクスチャー粒子と類似した構造であるが薬物含量がほぼ1オーダー高い。これは、核粒子となったPCSの凹凸を有する球状という形状の寄与も大きい。この粒子からの薬物溶出は、未処理の薬物結晶と比較すると著しく速くなった。粒子を顕微鏡下で観察すると、溶出液と接触したときにはじけるような挙動を示したことから、Fig.1に示すような溶解性改善機構が推定された。この粒子を錠剤した場合も、同一処方量の混合物より製した錠剤と比較し、速やかな薬物溶出を示した。

一方、後者の粒子は噴霧乾燥中にキャリアとの相互作用により薬物が非晶質化し、キャリアマトリクス内に分子分散した粒子である。医薬品製剤においては、水溶性ポリマーをキャリアーとして薬物を分子状に分散させた形態は固体分散体として広く研究されているが、それを流動性に優れる球状粒子として調製した点、固体微粒子をキャリアーとして用い得ることを示した点が新規な点である。モデル薬物トルブタミドの場合、コロイダルシリカを約1:1で処方するとほぼ完全に非晶質化し、速やかな溶出速度を示した。それ以下の配合量では結晶化部の割合が増加し、それにつれて



- (1) 噴霧乾燥過程での溶媒の急速蒸発のための、トルブタミド結晶が微細化されている。
(2) PCSの膨潤のため、芯物質PCSから薬物層がく離した。

Fig.1 崩壊剤 (PCS) — 難溶性薬物 (トルブタミド) 複合粒子による薬物溶解性改善の機構

薬物溶出速度も薬物原末のそれに近づいた (Fig.2). コロイダルシリカの他、腸溶性コーティング用ポリマーをキャリアとしても、同様な球状固体分散体粒子が得られることを明らかにした。この場合、エバポレーターを用いた緩やかな乾燥条件では薬物は非晶質化しなかったことから、ポリマーと薬物との相互作用より噴霧乾燥の速やかな乾燥速度の方が大きく非晶質化に寄与していると結論された。すなわち、乾燥過程においてポリマー溶液の粘度が上がり薬物分子の結晶化のための拡散が阻害されたものと考えられる。

ある種の薬物は、溶液から噴霧乾燥するだけで非晶質化する。例えば、非ステロイド系抗炎症薬であるインドメタシンは我々の実験条件下でもそのことが確認された。この非晶質インドメタシン粒子はオリジナルな結晶よりは溶解性が改善されたが、前述のコロイダルシリカによる固体分散体粒子には至らなかった。その理由は、固体分散体粒子はコロイダルシリカにより濡れ性が著しく改善されており、それにより溶解のための有効比表面積が増大したためと考えられる。Fig.3に示すように、インドメタシン結晶を同量のコロイダルシリカと混合し濡れ性を改善してもその溶出速度は噴霧乾燥粒子にははるかに及ばず、また、噴霧乾燥により非晶質化したインドメタシンをコロイダルシリカと混合した場合は噴霧乾燥粒子と同様な溶出性を示したことから、溶解性の改善には薬物

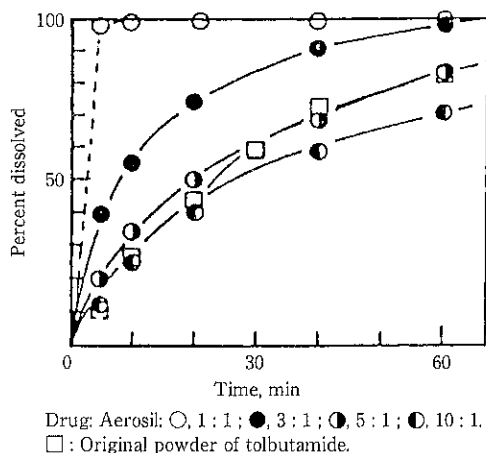


Fig.2 難溶性薬物(トルブタミド)—コロイダルシリカ(アエロジル)の球状固体分散体からの薬物溶出

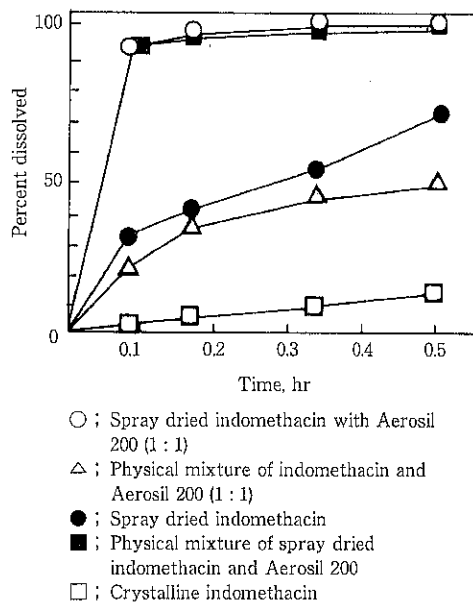


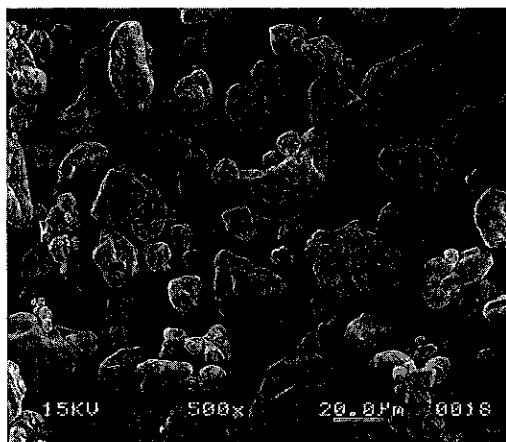
Fig.3 難溶性薬物(インドメタシン)—コロイダルシリカ(アエロジル)の球状固体分散体および物理混合物からの薬物溶出

の非晶質化と粒子の濡れ性の両者が寄与していることが明確になった³⁾。

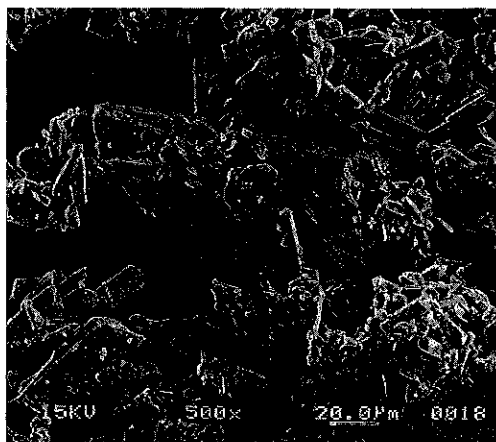
キャリアの利用によって結晶形を制御することも可能であることが最近わかってきた。モデル薬物シメチジンは数種の多形があり、溶解性に優れるⅠ型は有機溶媒から温度を厳密にコントロールしながら再結晶することにより得られることが示されている。実際、水から再結晶すると溶解性の劣るⅡ型となる。しかし、コロイダルシリカ存在下で水を留去するとシメチジンは非晶質体となり、さらに高温下でⅠ型へと変化することを見いだした。この結果に基づき、噴霧乾燥法を用いることにより、水系で、流動性に優れたⅠ型結晶の造粒粒子が得られることを明らかにした⁴⁾。また、この粒子はFig.4に示す粒子形状の違いから、通常のⅠ型原末に比べると、流動性も大きく改善されていることがわかっている。

2) 圧縮成形性の改善⁵⁾

圧縮成形性を向上させるための粒子設計法としては、成形助剤または結合剤を配合して粒子間の結合力を高める手法(造粒法)がよく用いられて



A：噴霧乾燥品



B：原 末

Fig.4 噴霧乾燥によりアエロジルマトリクス中に形成されたシメチジンI型結晶(A)および市販のシメチジンI型結晶(B)の電子顕微鏡写真

いる。医薬品製剤の場合、製剤の小型化を考慮するとこのような添加剤量はできるだけ少ない方が好ましい。たとえば、3%の α 化デンプンを結合剤として含有する直打用ビタミンC造粒品など高薬物含量の製品も知られている。このような造粒処方、手法の開発と並んで添加剤なしで粉体そのものの圧縮成形性を向上させるような粒子設計法の開発が期待されている。

粉体そのものの圧縮成形性を向上する手段として、粉碎により微細化して成形体内の粒子の接触点数を増加させる、あるいは粉体を非晶質化させて可塑性を高め、圧縮過程で粒子間の密着面積を大きくし、結合力を高める方法などが考えられる。しかし、微細化によって粉体の流動性は著しく損なわれ、打錠時の供給が困難になる。圧縮成形性に優れた医薬品結晶粒子の設計に当たってはこのような粉体二次物性の改善も重要な課題である。

我々は成形性に乏しい解熱鎮痛薬アセトアミノフェンをモデル物質として選択し、以下の3種の噴霧乾燥粒子を調製し圧縮成形性を比較検討した。粒子A：10%エタノール溶液を噴霧乾燥；粒子B：2%水溶液を噴霧乾燥；粒子C：10%水懸濁液を噴霧乾燥。走査型電子顕微鏡（SEM）で観察すると粒子A、Bはいずれも球状粒子であった。一方、粒子Cは原末同様な板状結晶であったが、原末に見られた微粉は存在しなかった。粒子Cの噴霧乾燥溶液では2%は溶解状態で存在するた

め、微粒子が選択的に溶解し、噴霧乾燥時に懸濁粒子の表面に析出したものと考えられる。これらの粒子形状を反映し、粒子A-Cは原末と比較すると大きく二次物性が改善された。

一方、粉末X線によりその結晶性を検討したところ、いずれの粒子も原末と同様な結晶形が確認された。特に、粒子A、BはSEM観察では粒子表面も滑らかであり、結晶の存在は視覚的には確認できなかったが、原末と同様なピークが観察された。このようにアセトアミノフェンの場合、噴霧乾燥処理による薬物の非晶質化は起こらなかったが、粒子構成結晶の微細化が確認され、圧縮成形性の向上が期待された。

そこでこれらの粒子に滑沢剤として1%のステアリン酸マグネシウムを添加し、静圧圧縮を行い、空隙率、錠剤硬度を測定し、圧縮成形性を評価した。抜圧した後錠剤を放出する通常の方法では、原末、粒子Cの場合成形物を取り出すことができなかったが、粒子A、粒子Bの場合は、硬度は低いものの1000Kg/cm²では成形物を取り出すことができ圧縮成形性が向上していることが示唆された。キャッピングを回避できる加圧放出を行い成形物を得て、その硬度を比較したところ、Table 1に示すように、粒子A、粒子Bの場合は原末から得た成形物と比べ有意に錠剤硬度は高く、その効果はより明確となった。また、粒子Cも原末と比較すると硬度は高く改善が認められた。既に述べ

Table 1 噴霧乾燥法により調製したアセトアミノフェン粒子の圧縮成形性

Compression pressure (kg/cm ²)	Original powders		Spray-dried particles					
			Method A		Method B		Method C	
	Hardness (kg)	Porosity (%)	Hardness (kg)	Porosity (%)	Hardness (kg)	Porosity (%)	Hardness (kg)	Porosity (%)
500	Non-molded		1.4±0.1	23.8±1.4	2.0±0.2	23.5±0.9	Non-molded	
1,000	Non-molded		2.8±0.4	18.0±1.0	3.1±0.4	19.2±1.2	1.5±0.1	17.1±1.0
1,500	1.8±0.3	14.8±1.0	4.0±0.5	15.9±1.3	4.9±0.4	15.9±1.3	2.1±0.4	14.7±0.6
2,000	1.9±0.4	13.7±1.6	5.7±0.7	13.5±2.0	6.4±0.4	13.5±2.0	3.4±0.3	11.7±1.6

たように、粒子A、Bはアセトアミノフェンの微細結晶で構成されており、圧縮時に粒子間の接触点数が増え、結合力が大きくなったものと考えられる。粒子Cに関しても、懸濁粒子に付着した微細結晶がその効果を表しているといえる。それぞれの成形物について、硬度から算出した引っ張り強度の対数を空隙率に対してプロットするとよい直線性を示したが、同一空隙率で各成形物の強度を比較しても粒子A、Bの値が大きく、アセトアミノフェン結晶粒子間の単位面積当たりの結合点数すなわち結合力が増大していることが支持された。

3) 薬物結晶のマイクロカプセル化⁶⁻⁷⁾

数10 μmの薬物結晶をコーティングすることは困難である。薬物結晶をコーティング液に懸濁させ噴霧乾燥することによりコーティングが達成できれば極めて有益であり、幅広い応用が考えられる。このことに関して情報を得るため、我々は水系コーティング剤であるアクリル酸系ポリマー(Eudragit NE30D, RS30D)、モデル薬物テオフィリンを用いて検討した。

薬物に対するポリマー量を1-50%の範囲で変化させ噴霧乾燥し、得られた粒子をSEMで観察したところ、ポリマー含量が少ない場合は薬物結晶とほとんど変わらない粒子が観察されたが、ポリマー含量の増加に伴い、表面状態の変化と結晶凝集物の存在が確認された。表面状態の違いを明確にするためそれぞれのサンプルの接触角を測定したところ、ポリマー含量の増加に伴いその値は増大し、ポリマーの値に近づいた。とくにNE30Dの場合、約2%の処方でかなりポリマーの値に近づいた (Table 2)。この接触角の測定により、い

ずれのポリマーの場合もある一定量以上の処方により良好なコーティングが行われていることが示唆された。

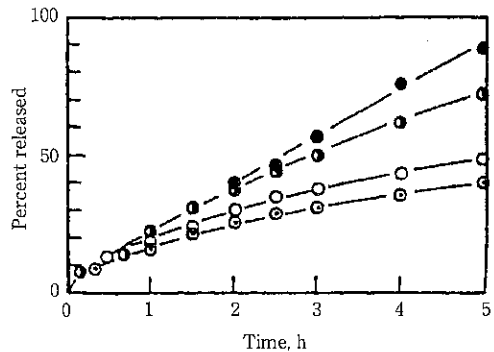
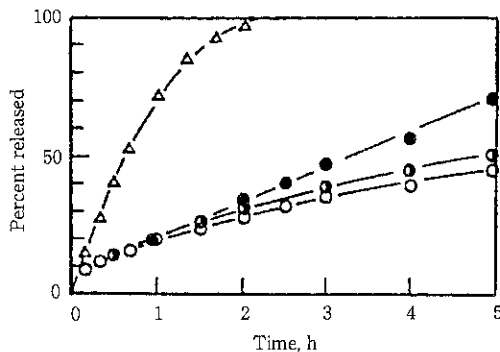
このコーティング皮膜は結晶の溶解性を大きく変化させるほど厚いものではなかったが、それを直打し錠剤とすることにより良好な徐放性を示した (Fig.5)。その溶出パターンと接触角のデータには相関が認められ、良好なコーティングが行われていると思われるポリマー含量の場合には錠剤内部の拡散が律速の典型的なマトリクスタイプであることも判明した。すなわち、この場合はコーティング粒子が圧縮成形されることによりその皮膜がマトリクスを形成しているものと考えられる。

Eudragit RS30Dと同一化学組成のRSPM (粉末) をRS30Dと同量混合した粉末を打錠して製した錠剤では徐放効果は認められず、少量のポリマー量でこのような徐放パターンを得るためには薬物結晶を粒子レベルで処理することが必要であることが示された。

Table 2 アクリル酸系ポリマー (Eudragit NE30D, RS30D) でコーティングしたテオフィリン結晶の接触角

Drug/polymer	E 30D	RS 30D
Polymer ^a	70.7°	67.6°
1 : 1	—	58.2°
3 : 1	64.6°	52.4°
20 : 3	69.0°	<u>54.2°</u>
50 : 1	<u>59.7°</u>	45.1°
100 : 1	43.8°	43.0°
Theophylline	39.2°	39.2°

^aThe polymer film was prepared on a slide glass.



NE 30D (left) and RS 30D (right). Drug/polymer: $\odot$, 3:1; $\circ$, 20:3; $\bullet$, 50:1; $\bullet$, 100:1; $\triangle$, crystalline theophylline tablet.

Fig.5 噴霧乾燥法でアクリル酸系ポリマー (EudragitNE30D, RS30D) をコーティングしたテオフィリン粒子から製したマトリクス錠からの薬物溶出

4) 徐放性基剤の設計⁸⁾

水との接触によりゲル化する基剤を主薬と混合・打錠し、徐放性製剤とする手法が確立されている。薬物放出は、ゲル中の薬物の拡散とゲルの崩壊・溶解に支配される。噴霧乾燥法を用い、このゲルマトリクス基剤の一つであるヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC) 粒子の改質を試みた。

HPMCをタンニン酸で不溶化処理することにより、ゲルの溶解を抑え薬物溶出速度を制御することができた。噴霧乾燥法により HPMC 粒子をアクリル酸系ポリマー (オイドラギット RS30DL) でコーティングすることによっても同様なゲルの不溶化、溶出遅延が達成できた。この場合、タンニン酸粒子あるいはオイドラギット粒子 (RSPML) を物理的に混合した錠剤では同様な効果は認められず、基剤を粒子のレベルで加工する必要性が示された。

コーティングに腸溶性のオイドラギット L30D を用いることによってゲル崩壊・溶解性に pH 依存性を持たせることができた。Fig.6 に示すように第 1 液 2 時間、以降第 2 液を用いた溶出実験により後半での溶出低下の改善が示された。マトリクスタイプの徐放性錠剤で問題となる溶出後期の溶出改善の手法としての利用が考えられる。古くより用いられている腸溶性ポリマーも粒子設計の立場からの一層の活用が期待される。

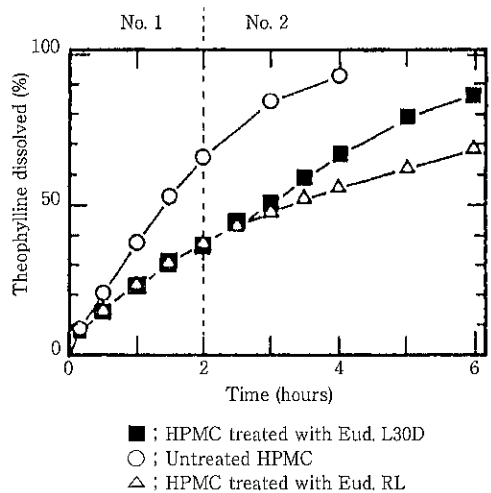


Fig.6 腸溶性コーティング剤 (EudragitL30D) で表面処理した HPMC 粒子から製したマトリクス錠剤からの薬物の溶出

4. リポソームのポリマーコーティング

リポソームはリン脂質二重膜からなる微小な閉鎖小胞である。水溶性、脂溶性いずれの薬物も封入可能なこと、リン脂質は生体成分であり生体適合性に優れていることから、早くより薬物キャリアーとしての利用が考えられてきた。リポソーム製剤の設計にあたっては、薬物封入率、薬物放出性、保存安定性、投与後の体内での安定性など製剤としての基本的特性を明確にする必要があり、種々の研究が報告されている。これらの研究と並んで、近年、表面修飾によるリポソーム粒子の高

機能化が注目を集めている。機能としては、血流中での滞留性の向上、臓器選択的な取り込みを可能とするターゲッティング製剤化等を挙げることが出来る。我々は、リボソームの表面修飾の効果を製剤学的観点から総合的に捉えることを目的として、保護コロイド作用の知られているポリビニルアルコールの末端にアルキル基を導入したPVA-Rを用い検討してきた。

1) 末端疎水化ポリマーによるコーティング⁹⁾

リボソームを疎水基のアンカーリングによりコーティングするポリマーとしては、その末端を疎水化した親水性ポリマーが最適と考えられた。これは、コーティング層の構造を考えた場合、ランダムに疎水化されたポリマーより末端のみに疎水基を有するポリマーの方がアンカーリングにより製したコーティング層の厚みが増すと考えられたからである。このような観点から我々は、末端に長鎖アルキル基を有するポリビニルアルコールに着目した。

まず、コーティングの有無を明らかにすることを目的として、負に荷電させたリボソームを種々の濃度のPVA-R溶液中でインキュベートした後のゼータ電位を測定した。その結果、極めて稀薄な溶液で処理した場合でもゼータ電位は変化し、処理時のPVA-R濃度の増加に伴い0に近づいた (Fig.7)。これは、リボソーム表面にポリマー層が形成されればすべり面が外側に移動し、その電位であるゼータ電位は中性方向に変化したためと考えられた。一方、アンカー部となるアル

キル基を持たないPVAの場合はその変化の度合いは小さかった。さらに、ステアリルアミン (SA) により正電荷を付与したリボソームについても同様な傾向が認められた。これらの結果を総合して、PVA-Rはそのアルキル基の貫入によりリボソーム表面を被覆していると結論された。

100nm程度にサイズ調整 (サイジング) し、モデル物質として分子量の異なる3種のFITCデキストランを封入したリボソームを同様にPVA-Rでコーティングした。動的光散乱法により、コーティング前後のリボソームの粒子径を測定した結果、いずれの場合も粒子径は、コーティングに用いたポリマー溶液の濃度の増加と共に微増した (Table 3)。PVAの場合は粒子径の変化は認められず、コーティング様式の違いが明確になった (Fig.8)。

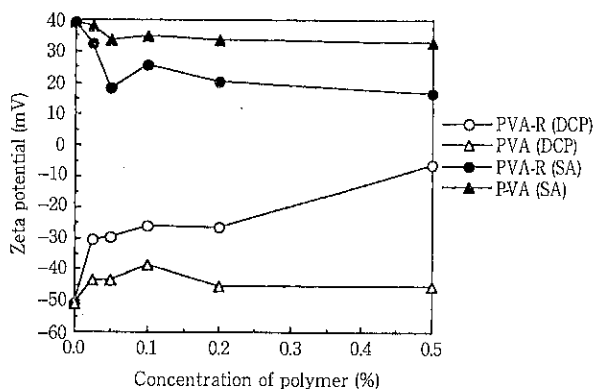


Fig.7 PVA-R, PVAで表面処理したリボソーム粒子のゼータ電位変化

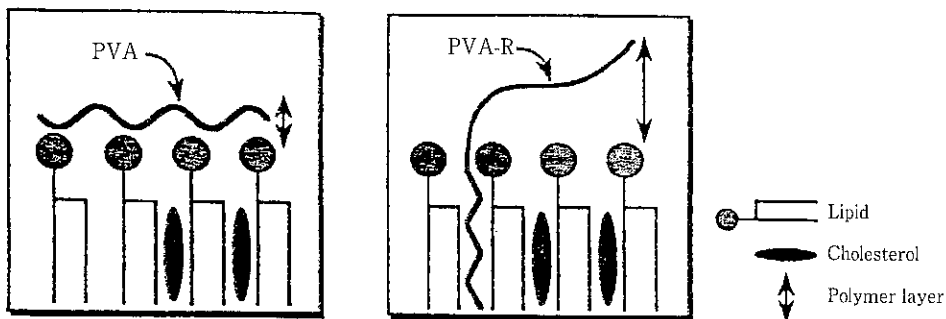


Fig.8 PVA-R, PVAによるリボソームのコーティング様式の違い

2) 物理的安定性の向上¹⁰⁾

リボソームのような分散系製剤の保存法としては、凍結、あるいは凍結乾燥が有効であると考えられている。しかし、凍結品を融解した場合あるいは凍結乾燥品を再水和した場合には、粒子の凝集、融合が観察されることが多い。このような物理的ストレスに対するPVA-Rコーティングの効果の評価した。

コーティングを施さない場合は、再水和後の粒子径は凍結乾燥前の数十倍となったのに対し、PVA-Rリボソームは、コーティング濃度に依存して粒子径増大の程度は小さくなり、十分な濃度の場合は凍結乾燥前の粒子径を再現できた。Table 3にはコーティング濃度を変化させたときの、ポリマーコーティング後および凍結乾燥再水和後に測定された粒子径を示す。内封したFITCデキストランの漏出を指標にして同様な評価をした場合も、再度、コーティングによる抵抗性の増大が確認された。この凍結乾燥のストレスに対するコーティングの効果には、通常用いられる糖類と同様な凍結時の不凍水の形成、粒子強度の増大あるいは粒子表面のポリマー層による立体的効果(spacing effect)等が考えられる。

3) 血中滞留性の向上¹¹⁾

血液中においてもリボソームは凝集、融合が起こる可能性があり、注射剤として開発するためにはその安定性についても考慮する必要がある。また、リボソームのような異物粒子は血流中に入ると肝臓、脾臓などの細網内皮系(RES)に取り込まれやすいことも知られている。

PVA-Rコーティングリボソームの血流中での安定性を評価するため、100nmにサイジングしたリボソーム(EPC:コレステロール)に制癌剤ドキシソルビシンを封入し評価に用いた。ラット尾静脈より投与し、経時的に採血しドキシソルビシン濃度を測定した結果、PVA-Rコーティングリボソームに封入することにより著しく滞留性が増大した。ドキシソルビシン溶液を投与した場合にはほとんど血中濃度が観察されなかったことから、測定されたドキシソルビシンは大部分がリボソームに封入された状態で、血流中に滞留しているものと考えられた。また、PVAの吸着によるコーティングでは、ほとんど効果は認められず、厚みを持ったコーティング層が重要であることが示唆された。

コーティングの有無によるRES回避の差異を明確にするため、肝臓、脾臓でのドキシソルビシン濃

Table 3 PVA-Rでコーティング後およびそのリボソーム懸濁液に凍結乾燥再水和(FD-R)のストレスを与えた後のリボソームの粒子径

Molecular weight of FITC-Dex.	Conc. of PVA-R	Particle Size (nm)			
		Original	Coated	FD-R (once)	FD-R (twice)
4400 (FITC-L)	0%	126.4	129.5	4285.0*	5120.0*
	0.25%	↓	150.4	1225.1	3453.0
	0.5%	↓	147.2	284.5	622.1
	1%	↓	163.1	188.3	241.8
9300 (FITC-M)	0%	100.8	97.3	5790.0*	6390.0*
	0.25%	↓	119.6	1683.2	2560.3
	0.5%	↓	146.8	349.1	951.2
	1%	↓	148.0	153.7	205.3
18900 (FITC-H)	0%	126.9	124.0	4410.0*	5000.0*
	0.25%	↓	129.0	2892.5	3072.1
	0.5%	↓	150.7	488.9	572.0
	1%	↓	152.8	147.0	179.2

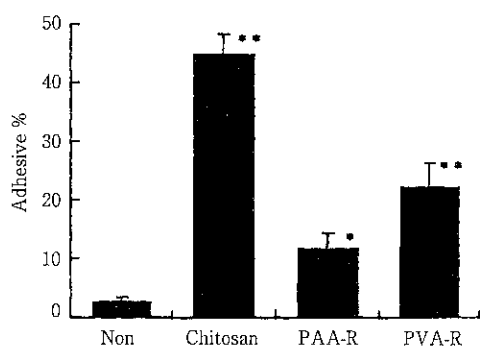
Lipid composition; DMPC : DCP : Chole = 7 : 3 : 1

*; Measured by GALAI

度を経時的に測定した。その結果、いずれの臓器に於いてもコーティングリポソームの方が有意に薬物濃度が低く、RES回避の程度が大きいことが示された。また、心臓での薬物濃度は、溶液投与の場合に比べて有意に低く、PVA-Rコーティングリポソーム化は心毒性の軽減にもつながるものと期待される結果を得た。

5. 消化管粘膜付着性リポソーム^{12, 13)}

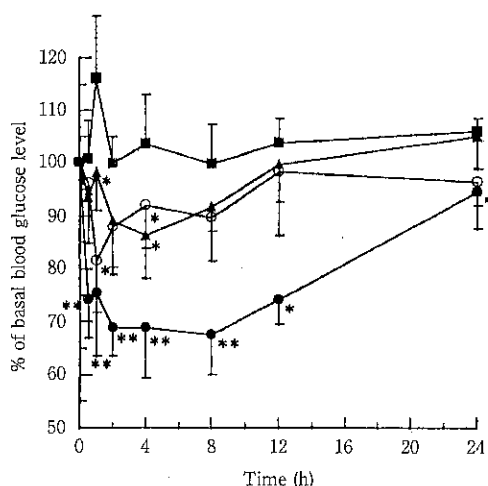
代表的なペプチド性医薬品であるインスリンをリポソームに封入して経口投与しようという試みは、リポソームが開発された当初より大きな注目を集め多くの研究者によって検討が進められた。しかし、その結果は効果が低かったり、再現性に乏しかったりしてその応用については否定的な見解が優勢となった。我々は、新たなインスリン封入リポソームの開発を目的として、粘膜付着性ポリマーでリポソーム表面をコーティングした、コーティングすることによりリポソームの粘液層での滞留時間を増大させ、吸収性を増大させるうる効果を期待した。



Lipid composition: DPPC: DCP = 8 : 2.
Polymer concentration: 0.75%.
Dispersion medium: phosphate buffer solution (pH 7.4).
The results are expressed as mean $\pm$ sd of three experiments. Significantly different from the value for noncoated liposomes at $p < 0.01$ (**) and $p < 0.05$ (*).

Fig.9 種々のポリマーでコーティングしたリポソーム粒子のラット腸管への付着率

摘出したラット腸管を用いる in vitro 実験において、コーティングしたリポソーム粒子の腸管粘膜への付着が確認された (Fig.9)。また、蛍光物質ピレンを封入したコーティングリポソームを絶食させたラットに経口投与して、一定時間後にその腸管を蛍光顕微鏡で観察したところ、多くのリポソーム粒子の残存が確認できた。そこで、キトサンでコーティングしたインスリン封入リポソームをラットに経口投与し、血糖値の変化を測定した。コーティングしてないリポソームの場合は過去の研究者のデータ同様一過性の血糖値低下が観察されたのに対して、コーティングリポソームの場合は、12時間までその低下が持続した (Fig.10)。使用したリポソームが、平均粒子径数マイクロメートルの MLV であることも考え合わせると、この場合キトサンリポソームが粘液層中に滞留してインスリンを放出し、その濃度が高まり吸収されたと考えられる。この粘膜付着性リポソームは、経口投与ばかりでなく、経鼻、経眼リポソーム製剤開発の有力な手段としても期待できる。



○ : noncoated liposome, ● : CS-coated liposome ;
■ : control, ▲ : insulin solution. Symbols represent mean $\pm$ sd of six experiments. Statistically significant difference from control: $p < 0.01$, **: $p < 0.05$, *.

Fig.10 インスリンを封入したキトサンコーティングリポソームをラットに投与した後の血中グルコース濃度の変化

6. 分散系製剤のプロデバイス化

すべての分散系製剤について共通に一般的に言えることは、分散状態は長期的には安定ではないということである。また、分散媒の液相が存在する分だけ嵩高いことも欠点となる。さらに、封入された薬物も水溶液中では大気中より分解性が高い場合が多い。これらの欠点を改善するためには、分散粒子を液相から分離する必要がある。

1) ドライエマルジョン¹⁴⁻¹⁷⁾

通常のo/wエマルジョンは、乾燥すれば油相バルクとなってしまう。ドライエマルジョンとは、乾燥時に油滴が形態を保つように、キャリアを工夫して、さらに、再水和時にその油滴が自発的に放出され元のエマルジョンを再現できるようにしたものである。ドライエマルジョン粒子は、界面活性剤で乳化した油性物質（例えばビタミンEアセテート（VEA））をコロイダルシリカ及び崩壊剤（L-HPC）とともに噴霧乾燥することにより得られる。界面活性剤はコロイダルシリカ上にも吸着し形成されるマトリックスの構造、特性に影響を及ぼすため、その処方量は油性物質の放出性、粒子の特性にも大きな影響を及ぼす。本粒子は、水に接触するとL-HPCの膨潤作用によりマトリックス内の油滴を速やかに放出するため、非常に穏やかな復水条件で安定なエマルジョンを再生した。ビーグル犬を用いた吸収実験を行った結果、ドライエマルジョン粒子の投与による薬物吸収パターンはエマルジョン投与の場合と有意差はなく、消化管内でも良好な薬物放出性を示すことが明らかとなった。

本ドライエマルジョンシステムは融点の高い油性物質、すなわち常温でワックス状の薬物（ビタミンEニコチネート）、中鎖脂肪酸トリグリセライド等の難吸収性粉末性薬物の油性担体溶液にも適用できる。薬物の放出性は、粒子内での薬物の物理的状態変化あるいは油性担体の粘性と密接な関係にあることが判明している。油性薬物のハンドリング性改善、難吸収性薬物の吸収性改善の新しい剤形としての利用が期待できる。

2) プロナノスフェア^{18, 19)}

ダイズ油をリン脂質を界面活性剤として用い、高圧ホモジナイザーで乳化すると平均粒子径200nm程度のエマルジョンが得られることはよく知られており、脂肪乳剤あるいはリピッドエマルジョンなどと呼ばれている。このリピッドエマルジョンを核粒子（ソルビトール）のまわりにコーティングし、液相から分離した、得られた粒子を再水和すると元のリピッドエマルジョンを再現できたことからこの粒子をプロナノスフェアと呼ぶこととした。種々の条件で調製したプロデバイス（プロナノスフェア）を再水和し、乳化粒子径で評価したところ、リピッドエマルジョンの油相部として用いる油の種類によって再分散性は大きく異なることが判明した。リピッドエマルジョン粒子内部のミクロ流動性をESRにより調べた結果、中鎖脂肪酸トリグリセライドなどを油性担体として用いるとエマルジョン粒子はFig.11に示すようなラメラ構造を含有するリジッドな構造をとり、その結果コーティング時のストレスに対する抵抗性が向上し、再分散性がよくなったと推定できた。このリピッドエマルジョンはリボソーム同様ポリマーコーティングが可能であり、再分散性がさらに向上することも分かっている。

リピッドエマルジョンは原理的には水溶性の高い薬物は封入できないので、現時点ではキャリアとしての特異的な特性を示すには至っていない。しかし、脂溶性であっても極めて溶解度の低い薬物など、その利用価値は高いと考えられ今後の検討の余地を充分に残している。また、プロナノスフェアの手法はリボソームへの応用も考えられる。

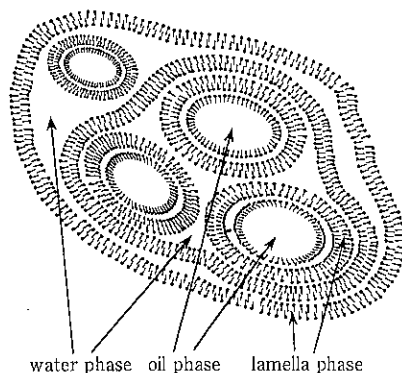


Fig.11 油層として中鎖脂肪酸トリグリセライドを用いたリピッドエマルジョン粒子の推定構造

7. おわりに

医薬品製剤化のための粒子設計には、ミクロ、マクロ、両者の観点において多くの課題を有している。また、合理的な製剤設計のためにはこの両者の課題を同時に解決する設計手法の開発が望まれる。すでに他分野において確立されている粒子設計手法を活用することも重要であるが、医薬品製剤においては、その安全性の観点から使用し得る物質への制限が大きいので、独自の設計指針も必要となる。理想的な製剤設計を達成するためには、粒子設計を多面的に捉え、多くの研究、技術を集積する必要がある。

参考文献

- 1) H. Takeuchi, T. Handa, Y. Kawashima, J. Pharm. Pharmacol., 39, 769 (1987).
- 2) H. Takeuchi, T. Handa, Y. Kawashima, Chem. Pharm. Bull., 35, 3800 (1987).
- 3) 竹内洋文, 丹羽敏幸, 川島嘉明, Pharm. Tech. Japan, 10, 311-319 (1994).
- 4) 竹田善男, 竹内洋文, 丹羽敏幸, 日野知証, 川島嘉明, 渡辺申一郎, 薬剂学, 54, 149-156 (1994).
- 5) 白井徹夫, 竹内洋文, 保地毅彦, 川島嘉明, 村上達夫, 薬剂学, 56, 206-214 (1996).
- 6) H. Takeuchi, T. Handa, Y. Kawashima, Drug Develop. Ind. Pharm., 15, 1999-2016 (1989).
- 7) H. Takeuchi, Y. Kawashima, "Aqueous Polymeric Coatings for Pharmaceutical Dosage Forms" 2nd Ed., pp. 549-569, Marcel Dekker, 1997.
- 8) H. Takeuchi, T. Yasuji, M. Umeda, H. Yamamoto, T. Hino, and Y. Kawashima, Proceedings of '96 China-Japan Symposium on Particology, 365-370, 1996.
- 9) H. Takeuchi, Proceedings of Pharmaceutical Product Development Symposium (Gifu), pp. 36-45, 1993.
- 10) H. Takeuchi, H. Yamamoto, A. Toyoda, H. Toyobuku, T. Hino, and Y. Kawashima, Int. J. Pharm., accepted.
- 11) H. Takeuchi, A. Toyoda, H. Toyobuku, H. Yamamoto, T. Hino, and Y. Kawashima, The proceeding of 23rd International Symposium on Controlled Release of Bioactive Materials (Kyoto), 409-410, 1996.
- 12) H. Takeuchi, H. Yamamoto, T. Niwa, T. Hino, Y. Kawashima, Chem. Pharm. Bull., 42, 1954-1956 (1994).
- 13) H. Takeuchi, H. Yamamoto, T. Niwa, T. Hino, Y. Kawashima, Pharmaceutical Research, 13, 896-901 (1996).
- 14) H. Takeuchi, H. Sasaki, T. Niwa, T. Hino, Y. Kawashima, K. Uesugi, M. Kayano, and Y. Miyake, Chem. Pharm. Bull., 39, 1528-1531 (1991).
- 15) H. Takeuchi, H. Sasaki, Y. Kawashima et al., Chem. Pharm. Bull., 39, 3362 (1991).
- 16) H. Takeuchi, H. Sasaki, Y. Kawashima et al., Drug Develop. Ind. Pharm., 18, 919 (1992).
- 17) H. Takeuchi, H. Sasaki, Y. Kawashima et al., Int. J. Pharm., 86, 25 (1992).
- 18) H. Takeuchi, T. Hino, T. Niwa, T. Yoshinari, and Y. Kawashima, Proceedings of 6th International Symposium on Agglomeration, 543-547, 1993.
- 19) 川島嘉明, 竹内洋文, 日野知証, 丹羽敏幸, 松井宏司, 粉体工学会第30回夏期シンポジウム講演要旨集, 74-78, 1994.

真空メカノフュージョン直接成形焼結装置 (AM-20FVC)

近藤 光* 横山 豊和*
Akira Kondou Toyokazu Yokoyama

1. メカノフュージョンの基本原則¹⁾

1-1) メカノフュージョンの機能

メカノフュージョンは、複数の異なる素材粒子に強い機械的圧縮剪断力を与えてそのメカノケミカル効果により、新しい特性を持った新素材粒子を創製する技術である。

本装置により次のような粉体の高機能化処理の可能性がある。

- ① 核となる母粒子の周りに微細な子粒子を表面融合させ、それぞれの成分材料とは異なった特性をもつ複合粒子を作製する（粒子複合化）。
- ② 粒子の球形化あるいは扁平化などの粒子形状の制御を行う（形状制御）。
- ③ 複数の材料の微粉体を乾式で強力に分散し、粒子レベルでの精密な混合を行う（精密混合）。

1-2) 基本構造

装置の主要部は回転する容器とその内部に固定された半円柱状のヘッドをもつインナーピースからなっている。投入された粉体は遠心力により容器内面に押し付けられ、容器とともに回転し、インナーピースのヘッドと容器内面との間で強力な

圧縮・剪断作用を受ける。この作用を受けた粉体はその後スクレーパによりかき取られ、再び容器の内側に戻される。これらが高速で繰り返され、上記の粒子複合化等の処理が行われる (Fig.1, 2参照)。

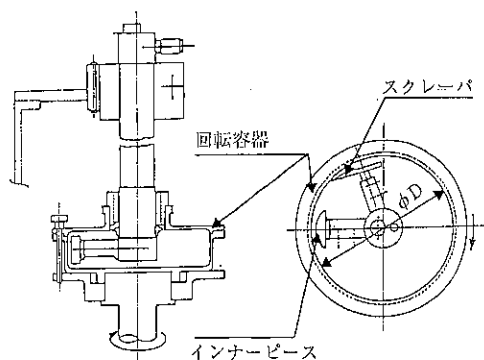


Fig.1 メカノフュージョン装置概略図

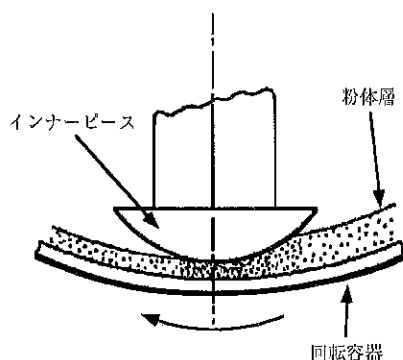


Fig.2 メカノフュージョンの原理

*ホソカワミクロン技術本部 粉体工学研究所
(〒573-1033 大阪府枚方市招提田近1-9)
Tel. (0720) 55-2220

2. 真空メカノフュージョン直接成形 焼結装置 (AM-20FVC)

2-1) 真空メカノフュージョンの効果

金属同士あるいは金属-セラミックスでのメカノフュージョン処理を行う場合は、金属の酸化などの汚染を防ぐ必要がある。メカノフュージョン真空型では 10^{-2} Pa ($\approx 10^{-4}$ Torr) 程度までの真空度に制御された雰囲気下での処理が可能であり、金属の酸化を防ぐことができることに加え、真空下で処理することにより、複合化あるいは表面融合を促進させることが可能である。これは、原料の金属粒子表面に生成した酸化皮膜が、強力な摩擦作用により除去されて清浄で活性の高い新生表面が露出し、この状態を維持したまま気体分子を介在させることなく直接表面同士を接触、融合させることができるためである。

Fig.3²⁾ は母粒子に銅 (平均径 $30\mu\text{m}$)、子粒子にアルミナ (平均径 $0.5\mu\text{m}$ -2wt%添加) を用いた複合化処理において大気中と異なる真空度での雰囲気の影響をみたもので、上段に真空度と処理温度、下段に真空度と未複合粉の体積率との関係が

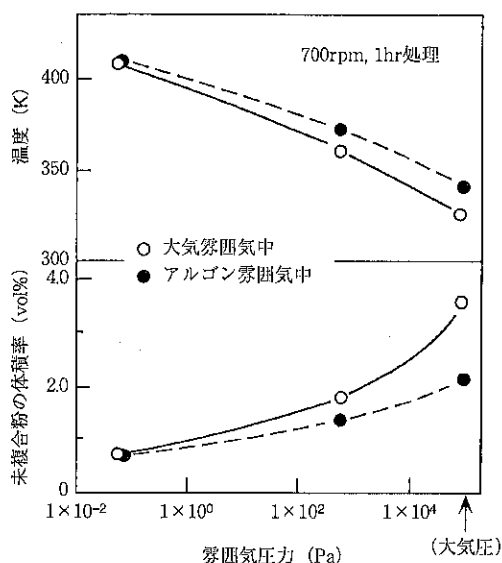


Fig.3 Cu-Al₂O₃複合化における雰囲気真空度が粒子複合化度に及ぼす影響

示されている。これによると1気圧のアルゴン中では1気圧の大気中よりも未複合粉が少なく、複合化が進んでいるが、それよりもさらに真空度が高くなるにつれて、未複合粉の体積率が少なくなっており、複合化がより進んでいることが分かる。

このような真空下でのメカノフュージョン処理が可能な装置として「メカノフュージョンシステム真空型 (AM-20FVS, 処理容量200~300cc)」がある。

2-2) 真空メカノフュージョン直接成形焼結装置

2.2.1. 概要

本装置 (Fig.4) は真空下でメカノフュージョン処理を行い、様々な複合粒子を作製し、これを大気にさらすことなく同じ真空雰囲気下で直接に圧縮成形し、さらに真空焼結することにより、優れた特性を持った高機能材料を創り出すことができる新素材開発用実験装置である。

このように一連のプロセスを真空下で行うことにより効果的に処理された複合粒子の特性を劣化させることなく、材料特性に優れた複合焼結体試料の作製を行うことができる。

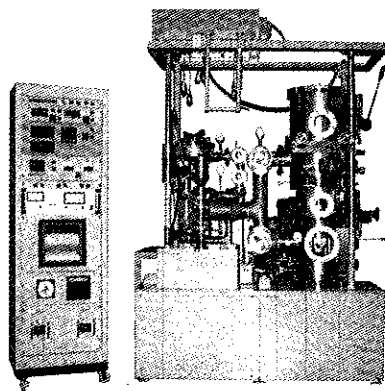


Fig.4 真空メカノフュージョン直接成形焼結装置 (AM-20FVC) 外観

2.2.2. 粉体処理のフロー

本装置のフローシートをFig.5に示す。各部では下記のような処理が行われる。

①メカノフュージョン部

真空下で粒子複合化、合金化、粒子形状制御等の機械的粉体粒子加工処理を行う。また処理中に微粉体を追加供給し、多重被覆型の複合粒子を製作することも可能である。

②圧縮成形部

メカノフュージョン処理容器を真空密閉したまま成形部上部へ移送後、内部で開放し粉体の回収を行う。処理粉末を全く大気にさらさず、活性で清浄度の高い粒子表面状態を保持したまま成形ができる。

③焼結部

成形後のペレットを真空状態で操作棒により焼結部へ移送する。ペレット内への大気への侵入を防ぎ、材料の汚染を抑えながら成形されたペレットを焼成することができる。

2.2.3. 装置の仕様

真空型メカノフュージョン部

回転ケーシングサイズ：

φ150×L54 (処理容量100～150cc)

φ200×L54 (処理容量200～300cc)

回転ケーシング蓋と固定アーム軸間は磁気シールにより真空シール

粉接部材質：SUS304

最高回転数：2500rpm

モーター：1.5kW

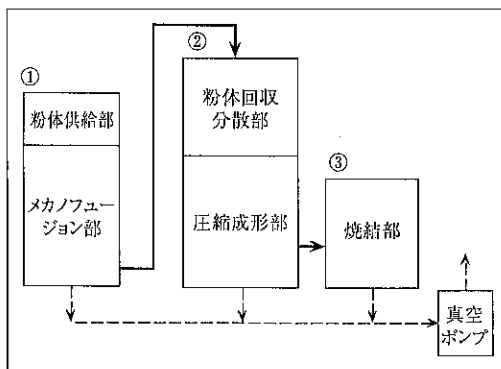


Fig.5 処理プロセスフローシート

成形部

ダイス内径：φ30 最高加圧力：3tf/cm²

焼結部

加熱機構：タングステンメッシュヒータ

最高使用温度：1400℃

雰囲気：真空、不活性ガス中

2.2.4. 本装置での処理の実例

I) チタン-アルミニウム系

Fig.6は母粒子にアルミニウム、子粒子にチタン



(a) 複合粒子 (母粒子：アルミニウム平均径35 μm, 子粒子：チタン平均径10 μm)



(b) 複合粒子断面



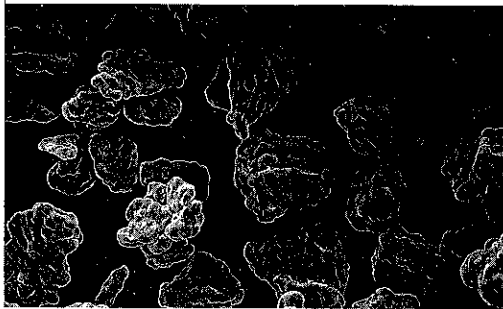
(c) 複合焼結体の組織 (放電プラズマ焼結)

Fig.6 チタン-アルミニウム系の複合化例1

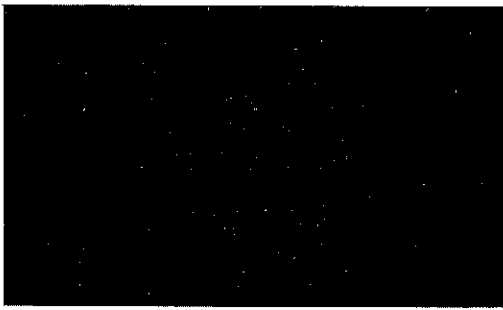
(母粒子：アルミニウム、子粒子：チタン)

を用いた例であり、Fig.7は逆に母粒子にチタン、子粒子にアルミニウムを用いた例である。これらの複合粒子を焼結した試料の組織はもとの複合粒子の構造によって制御されている。また特殊な応用例として媒体ボールとともに2種の粉末を処理

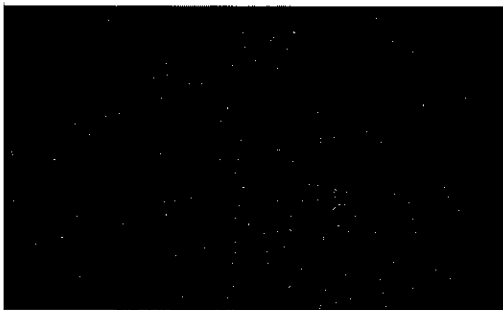
することにより、Fig.8のようなラメラ組織を持つメカノアロイング的な処理ができる。この複合粒子を焼結したものは焼結時のチタン-アルミニウムの反応によって均一な組織になっている。



(a) 複合粒子 (母粒子：チタン平均径 $20\mu\text{m}$ ，子粒子：アルミニウム平均径 $10\mu\text{m}$)



(b) 複合粒子断面



(c) 複合焼結体の組織 (放電プラズマ焼結)

Fig.7 チタン-アルミニウム系の複合化例2
(母粒子：チタン，子粒子：アルミニウム)



(a) 複合粒子 (メカノフュージョン処理 4 hr (媒体ボール使用))



(b) 複合粒子 (メカノフュージョン処理 5 hr (媒体ボール使用))



(c) 焼結体の組織 (放電プラズマ焼結)

Fig.8 チタン-アルミニウム系の複合化例3
(ラメラ構造)

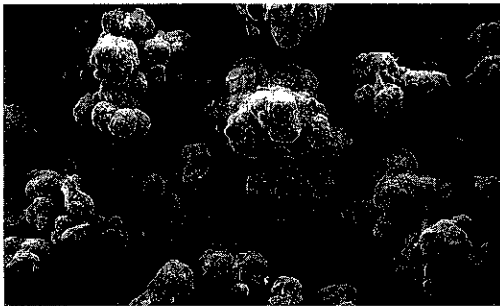
II) ニッケル-アルミナ系

母粒子にニッケル（平均径 $30\mu\text{m}$ ），子粒子にアルミナ（平均径 $0.2\mu\text{m}$ ）を選び真空メカノフュージョン処理を行った例を示す（Fig.9）．真空メカノフュージョン処理はアルミナを段階的に加えながら行い，トータル75min処理した．最終品のアルミナ添加率は約15wt%（約30vol%）である．処理品の断面写真（Fig.9(b)）から明らかなようにニッケル粒子の周囲に厚いアルミナ微粒子の層が形成されていることが分かる．このような構造をもつ複合粒子をもとに成形・焼結を行うことにより，ニッケル粒子の各粒界をアルミナの層が遮

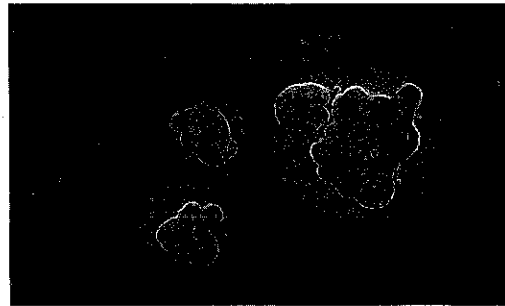
断した構造をもつ焼結体が得られる．このようにして金属ニッケルの強磁性をもちながら電気絶縁性を示すバルク材料を創製することが可能である．

2.2.5. 応用分野

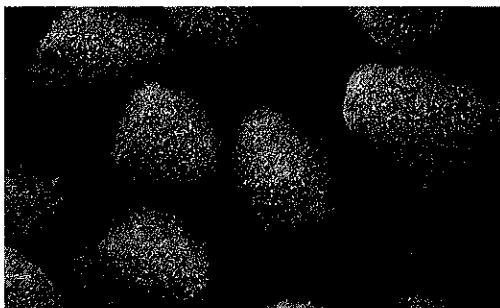
本装置はFig.10に示すような様々な粒子の組合せにより構造材料や機能性材料などの多くの分野の高強度材料，耐熱材料，傾斜機能材料，接点材料，磁性材料，サーメット，その他各種の新材料の開発研究への応用が検討されている．



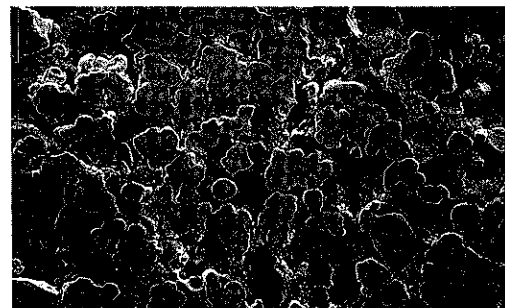
(a) ニッケル母粒子原料粉末（平均径 $30\mu\text{m}$ ）



(c) ニッケル-アルミナ（平均径 $0.2\mu\text{m}$ ）複合粒子断面



(b) ニッケル-アルミナ（平均径 $0.2\mu\text{m}$ ）複合粒子

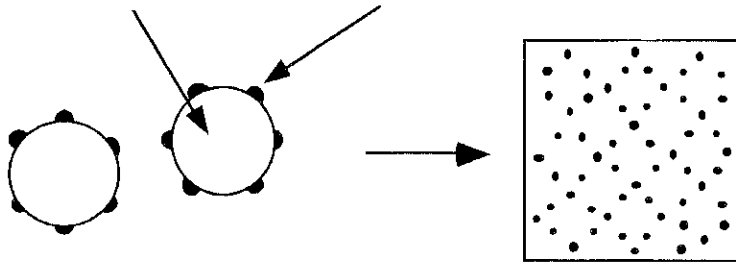


(d) ニッケル-アルミナ複合焼結体の組織

Fig.9 ニッケル-アルミナ系の複合化例

a. 粒子分散型金属基複合材料の作製

(例：母粒子－金属／子粒子－セラミックス)

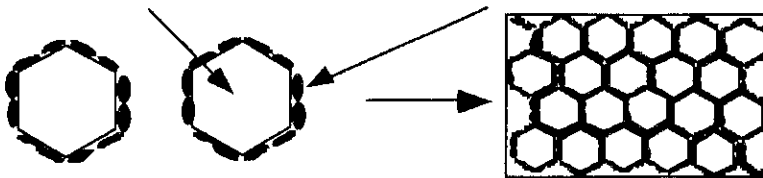


銅などの金属中にアルミナなどのセラミックス微粒子を分散させ、機械強度や耐熱性を向上させる。

用途：ICパッケージ用導電材料，接点材料，軽量耐熱材料の強化

b. ネットワーク構造型複合材料の作製

(例：母粒子－セラミックス／子粒子－金属)

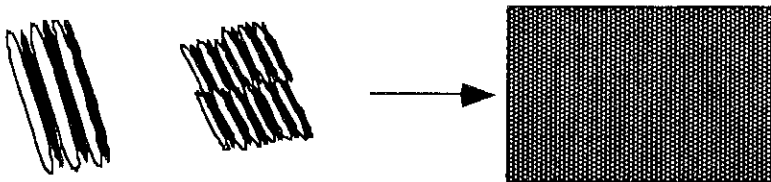


セラミックス粒子表面を金属で被覆して導電性などの電気特性または磁気特性を付与し，機能性材料を作り出す。

用途：電池材料，熱電変換材料，電源用ノイズシールド材料
導電性建材，金属触媒

c. ラメラ構造型複合粒子の作製→合金化

(例：異種金属粒子，ニッケル－アルミ，チタン－アルミetc.)



ニッケル－アルミニウム，チタン－アルミニウムなどの系の任意組成の合金，金属間化合物材料などを作製する。

用途：軽量耐熱材料，傾斜組成材料

Fig.10 複合材料への応用例

引用文献

※本装置AM-20FVCはNEDO（新エネルギー産業技術総合開発機構）の新規分野開拓独創技術助成を受けて開発されたものです。

- 1) ホソカワミクロン㈱粉体工学研究所：「メカノフュージョン」(1989)
- 2) 加賀，田谷，片山，濱口：粉体および粉末冶金，Vol. 39, No. 7, 553 (1992)

固体電解質の資源・環境・エネルギーへの応用

日比野高士*

Takashi Hibino

1. はじめに

固体電解質は大きくイオン選択透過機能と起電機能を有する。前者は外部から電圧を印加するとイオンが選択的に固体内を移動する機能、後者は電極間にイオン活量（例えば、ガス濃度）の違いがあるとそれに応じて電圧を発生する機能である。これら二つの機能を利用した代表的な例として、前者では電気化学的酸素ポンプと水蒸気・二酸化炭素電解、後者では高温型燃料電池と起電力式酸素センサがある。名工研では固体電解質の応用を新たに展開していくため、この分野に触媒技術を取り入れ、両者を融合したデバイスの開発を行っている。

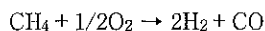
2. 酸素選択透過機能の新展開（環境）

固体電解質として酸化物イオン導電体を使用し外部から電圧を印加すると、電極間に酸素の濃淡が発生し、これを利用すれば新たな応用が期待できる。例えば、三元機能触媒はNO_x還元に関してはリッチ（酸素不足）な状態が好ましく、炭化水素燃焼に関してはリーン（酸素過剰）な状態が効果的である。今、酸化物イオン導電体（安定化ジルコニア系焼結体）の両面に三元機能触媒を取り付け電圧を印加すると、一極の酸素が+極に通電量に応じて移動するため、周りの雰囲気比べ

て一極は酸素が少ない状態、+極は酸素が多い状態をつくることができる。これにより、Fig.1に示すように1000ppm一酸化窒素、1000ppmメタン、2%酸素の混合ガスから一極で一酸化窒素と+極でメタンを同時に除去できるリアクタを構成できる¹⁾。本リアクタの利点として高温多湿下でも耐久性がある点であるが、逆に欠点として安定化ジルコニアの電気抵抗が大きいため700℃近くの作動温度が必要である点である。しかし、最近、酸化物イオン導電体に酸化セリウム系焼結体を使用したところ、リアクタの作動温度を400℃まで下げることができた²⁾。

3. 起電機能の新展開（エネルギー）

メタンの部分酸化反応を利用することにより、全く新しい燃料電池を設計することができる。



酸化物イオン導電体（ペロブスカイト型酸化物焼結体）の同一面上にメタンの部分酸化反応に活性な触媒作用を持つパラジウム電極と不活性な触媒作用を持つ金電極を取り付け、そこにメタンと酸素の混合ガスを導入する。前者電極上では反応が進行し水素と一酸化炭素を生成するが、後者電極上では反応が進行せず反応ガスがそのまま残る。この状況は従来の燃料電池と同様に二つの電極間に大きな酸素濃淡が生じることになり、Fig.2に示すように電池から電圧が発生する³⁾。本燃料電池の利点は(1)燃料と酸化ガスを別々に供給する必

*名古屋工業技術研究所

(〒462-0057 名古屋市北区平手町1丁目)

Tel. (052)911-2111(代)

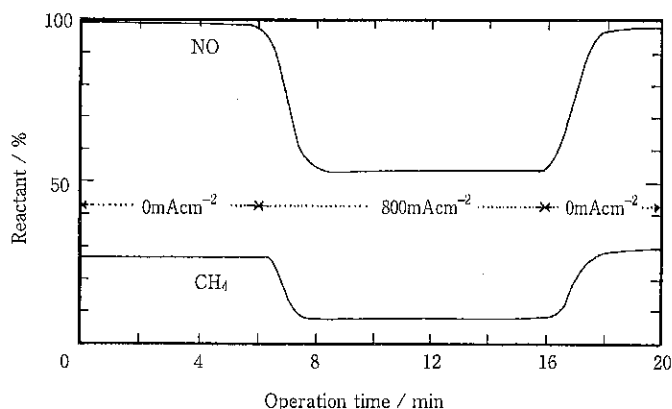


Fig.1 NO_xとメタン除去特性：固体電解質YSZ,電極パラジウム；作動温度700℃；供給ガス 1000ppm NO, 1000ppm CH₄, 2% O₂, 5% H₂O, 5% CO₂ (アルゴンバランス) 50l/min

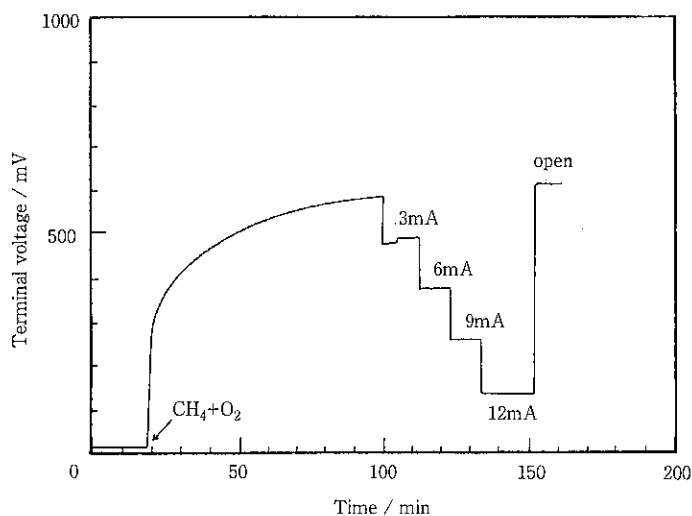


Fig.2 燃料電池特性：固体電解質BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-α}, 陰極パラジウム, 陽極金；作動温度950℃；供給ガス6.6% CH₄ + 3.3% O₂ (アルゴンバランス) 210ml/min

要がない, (2)二つの電極間の距離を近づけるだけで電池のオーム抵抗が小さくなる, (3)一枚の電解質上に空間が許す限り数個の電池を構成し, それらを直列や並列に接続できる。

4. 起電機能と酸素選択透過機の融合 (資源)

固体電解質はガスの濃淡で自分自身大きな電圧を発生するため, これを推進力に用いればガスを濃い方から薄い方へ外部電源なしにポンプすることができる。このポンプを実現するためには電極間を導線で短絡する必要があるが, 電極と導線に

貴金属を使用しなければならないためコスト面で問題が生じる。しかし, 固体電解質内に電子導電性を付与すれば, 固体内で自己短絡が起こり電極と導線がいらなくなる。このような材料は混合導電体と呼ばれ, これまで電極材として主に検討されてきたが, メンブレンリアクタとしても応用することができる。例えば, 混合導電体 (ペロブスカイト型酸化物焼結体) を隔膜にして一方にメタン, もう一方に酸素とアルゴンの混合ガスを導入すると, 酸素が膜から電子を受け取り, 酸化物イオンとなって固体内を浸透, 拡散し, 膜反対側に移動する。次に酸化物イオンは膜に電子を与えて

酸素となり、Fig.3に示すようにメタンをエチレンに酸化カップリングすることができる⁴⁾。本リアクタの利点は膜を透過した酸素が気相酸素よりもエチレン生成に対して二倍近く高い選択性を持つ点である。

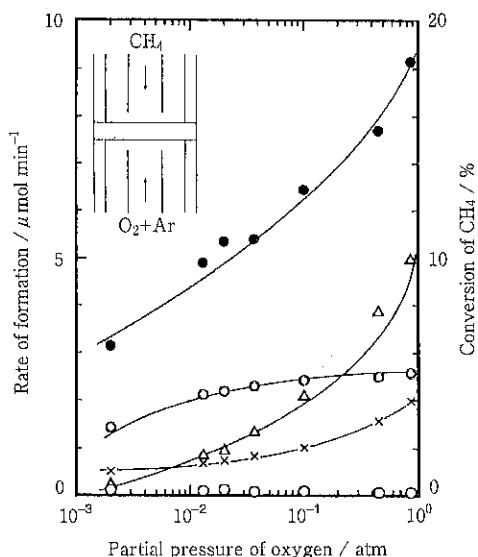


Fig.3 メタン酸化特性：混合導電体BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-α}；作動温度900℃；供給ガス上部10% CH₄（アルゴンバランス），下部x%O₂；
○エチレン，○エタン，△CO，×CO₂，
●メタン転化率

5. 今後の進展

今回は固体電解質として酸化物イオン導電体を取り上げたが，その他にもプロトン，アルカリ金属イオン，銀イオン，銅イオン等の陽イオン導電体と塩化物イオン，フッ化物イオン等の陰イオン導電体がある。これらのイオン導電体は，酸化物イオン導電体と違って扱いにくく，簡単に応用することができない反面，酸化物イオンと異なる可動イオン独自の性質が触媒反応に利用できる。これからの材料として期待できる。これまで名工研が検討してきた応用として，プロトン導電体による炭化水素の脱水素反応⁵⁾と水素同位体分離・センサ⁶⁾，およびリチウムイオン導電体によるメタンの酸化カップリング反応⁷⁾があるが，その他にもまだいろいろな可能性があるはずである。今後，この点を一つの研究課題として取り組んでいく予定である。

参考文献

- 1) T.Hibino, K.Ushiki, Y.Kuwahara, M.Mizuno, A.Masegi, H.Iwahara, *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, 1955 (1995).
- 2) T.Hibino, K.Ushiki, Y.Kuwahara, *Solid State Ionics*, 93, 309 (1997).
- 3) T.Hibino, K.Ushiki, T.Sato, Y.Kuwahara, *Solid State Ionics*, 81, 1 (1995).
- 4) T.Hibino, T.Sato, K.Ushiki, Y.Kuwahara, *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, 4419 (1995).
- 5) T.Hibino, S.Hamakawa, H.Iwahara, *Chem. Lett.*, 1992, 1715.
- 6) T.Hibino, H.Iwahara, *ibid.*, 141, L125 (1994).
- 7) T.Hibino, K.Ushiki, Y.Kuwahara, M.Mizuno, A.Masegi, H.Iwahara, *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, 2393 (1996).

ニッケル・水素電池

山本 徹*

Osamu Yamamoto

1. はじめに

近年、我々の日常生活にもヘッドホンステレオやビデオムービーのようなAV機器を始めとして携帯電話やノート型パソコンなどのコードレス機器が浸透してきている。これらコードレス機器のエネルギー源として、電池は従来にも増して大きな役割を担うようになってきた。携帯電話では電池の重量が約2割を占め、さらに通話時間も電池の容量に大きく依存している。このため小型二次電池には機器の高性能化を達成するキーデバイスとして今まで以上に大きな期待が寄せられている。

一方、地球環境の観点からガソリン車に代わる排ガス0の高性能電気自動車 (Electric Vehicle) の開発が世界的規模で行われている。その性能を左右する最大の要素は電池であり、長距離走行実現に向けて高エネルギー密度の電池開発が懸命に行われている。

Fig.1に各種電池の国内生産額の推移を示す。ニカド電池はポータブル機器の普及に伴い1982年以降の10年間で売上げを約5倍に伸ばし、1991年の生産額は1500億円に達した¹⁾。エネルギー密度も正極や電池構成法の改良などで初期のものに比べ約2倍程度 (200Wh/l) 向上した。しかし、ここに来てニカド電池の高エネルギー密度化にも限界

が見え始め、また環境汚染の問題からカドミウムの使用が欧米で規制されだした。このためカドミウムを使わない高エネルギー密度、高性能な二次電池の開発が積極的に行われ、その結果、1990年末に水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル・水素電池が、また1992年には負極に金属Liではなくカーボンを用いたLiイオン電池が開発された。これら高性能二次電池は機器側のニーズに合致し、その売り上げを急速に伸ばしている。95年度の国内生産額はニッケル水素電池の場合、約950億円 (前年比約33%増)、Liイオン電池の場合は約500億円 (前年比約3倍) と大きく伸びており、ニカド電池の約1300億円に対し、肩を並べるまでになってきた。

これら電池材料、特に正・負極材料には粉体がい用いられており、その性能をどこまで引き出せるかが電池の高性能化の鍵を握っているといっても過言ではない。

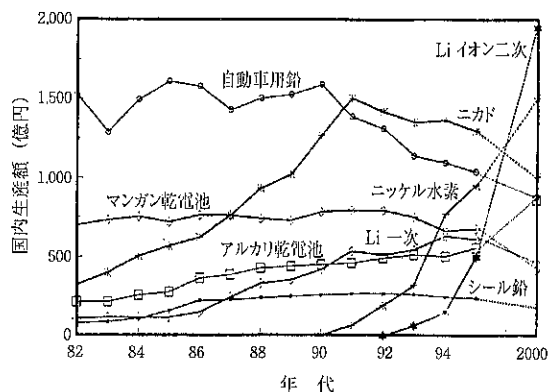


Fig.1 各種電池の国内生産額の推移

*松下電器産業㈱中央研究所
次世代電池研究グループ 主席研究員
(〒570-0005 大阪府守口市八雲中町3-1-1)
Tel. (06)906-2826

2. 各種二次電池の性能比較

最初に代表的な小型二次電池について概略を説明する。

シール鉛電池：

シール鉛電池は正極に PbO_2 、負極に Pb 粉、電解液に希硫酸を用いた電池で、電池電圧が2Vと高く、高出力（大電流放電可能）で価格も安価であるため、大型電池は自動車のスタータ用として用いられている。一方、小型のシール鉛電池はムービー用電源等に使用されているが、容量（駆動時間）・サイクル寿命および重量の点に課題が有るため近年、ニカド電池やニッケル・水素電池に置き換わってきている。

ニカド電池：

ニカド電池は正極に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、負極に Cd 、電解液に KOH を用いた電池で、電圧は1.2V、エネルギー密度はある程度大きく、大電流放電（高率放電）が可能でサイクル寿命もシール鉛電池より長い。メモリー効果（途中充電で容量が低下する現象）はあるが、過充電に強くバランスの取れた電池であるため近年市場を大きく伸ばしてきた。しかし最近では、より高容量なニッケル・水素電池やLiイオン電池の出現で売上げは頭打ちになっている。

ニッケル・水素電池：

ニッケル・水素電池は正極に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、負極に水素吸蔵合金、電解液に KOH を用いた電池でニカド電池の負極 Cd を水素吸蔵合金に変えただけの構造である。電圧は1.2Vでニカド電池と互換性があり、過充電・過放電にも強く、容量もニカド電池の1.3～2倍と大きい。さらに、 Cd のような有害物質を用いていないクリーンな電池という特長を持っている。反面、低温特性および高温充電効率がやや悪く、ニカド電池同様メモリー効果が存在する欠点を有している。ニカド電池の置き換えとしてシェアを伸ばしてきたが、ここに来て軽量を特長とするLiイオン電池にやや押され気味であるが、昨春から各メーカーとも体積エネルギー密度でLiイオン電池を超える300Wh/lの高容量タイプを発売し、巻き返しを図っている。さらに、今

秋には350Wh/lの電池の商品化も発表されており、体積エネルギー密度でLiイオン電池と同等以上となる。コストがLiイオン電池の約半額程度であるため、今後はLiイオン電池とのシェア競争が益々激化するものと思われる。電池の構成、原理等の詳細は後で述べる。

Liイオン電池：

Fig.2にLi二次電池の構成材料を示す。Liイオン電池は正極に LiCoO_2 、負極にカーボン（黒鉛やアモルファスカーボン）、電解質にはPC（プロピレンカーボネート）-DMC（ジメチルカーボネート）系混合溶媒に LiPF_6 を溶解したものをを用いた系が主流である。充電時にはLiイオンが負極カーボンの層間に入り、放電時に正極の層間に移動することによって電池系が成り立っている。電圧が3.6～4Vと高く、材料が軽量であるため重量当たりのエネルギー密度（Wh/kg）も大きく、非水系電解質であるため低温特性や高温充電効率が高い利点もある。

反面、過充電によってLiがデンドライト状に析出を起こし、ショートの原因となるため、精度の良い充電制御を行う必要があり、制御回路に要するコストが高くなる。また、電解質のイオン伝導度が低く、内部インピーダンスが大きい（100～150m Ω ）ため、高率放電には適さない^{2),3)}。

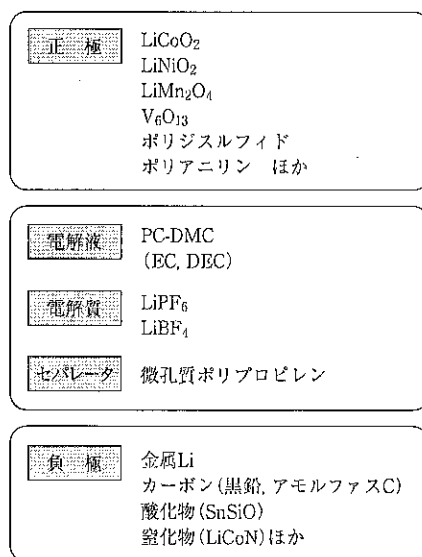


Fig.2 Li二次電池の構成材料

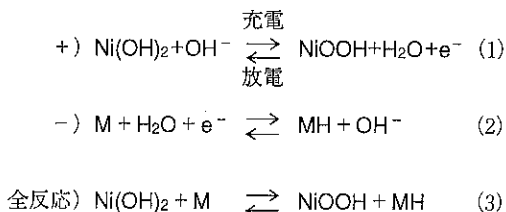
正極のLiCoO₂は高電圧で電圧の安定性にも優れているが、高価なため安価で高容量なLiNiO₂、LiMn₂O₄などの材料が検討されている。一方、負極カーボンは黒鉛系とアモルファスカーボン系が中心で、黒鉛系は理論放電容量が372mAh/gで容量面ではアモルファスカーボン系に比べてやや低いが、放電時の電圧の低下が少なく安定した電圧が得られ、高率放電に強い（1C程度）特徴を有している。最近、アモルファスカーボン系では600mAh/gを越す容量のものが報告されている⁴⁾。また正極や電解質に導電性高分子材料を用いたポリマーバッテリーも注目を集めている⁵⁾。

本報ではニッケル・水素電池の概略、負極水素吸蔵合金粉末への表面処理効果およびその応用として電気自動車（EV）について説明する。

3. ニッケル・水素電池について

3.1 ニッケル・水素電池の電極反応

ニッケル・水素電池の各電極での素反応と全電池反応を以下に示す。ニッケル・水素電池は充電時、正極でNi(OH)₂が水（電解液）との間のプロトン交換で水素を手放し、NiOOHになる(1)。一方、負極では水素吸蔵合金が電気分解で水から水素を引き抜き水素化合物を形成する(2)。放電時はこの逆で負極水素吸蔵合金から水素が電解液中に放出され、正極は電解液中の水素を受け取りNi(OH)₂に戻る。したがって、全電池反応(3)では水は見かけ上、反応に関与せず水素のみのやり取りからなっている。このため、ニッケル・水素電池では原理的にデンドライトの生成がなくサイクル寿命に優れている。



3.2 電池の構成

Fig.3は正極と負極の容量バランスを模式的に示したものである。放電リザーブとは高率放電時の負極の分極を抑える（負極の方が正極に比べ反応

速度が遅い）ために設けられた負極の余剰容量で、正極に添加されているCoOあるいは金属Coが初充電でCoOOHに不可逆的に反応することで形成される。

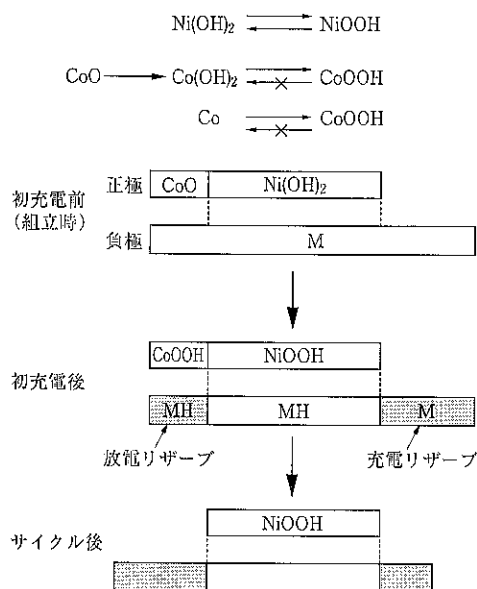


Fig.3 ニッケル・水素電池の電極容量設計

充電リザーブとは充電時の負極合金への水素吸蔵を円滑に行わせ、水素発生による内圧上昇を抑制し、さらにサイクル劣化による吸蔵量の低下を補填するために設けられた余剰容量である。サイクルが進むにつれて水素吸蔵合金に取り込まれ、放出できない水素が増えるため充電リザーブは減少し、放電リザーブが増加する。ニッケル・水素電池では正極容量に対して予め負極容量を1.4倍～1.6倍程度大きく取った設計がなされている。

Fig.4に各種正負極容量比での負極放電容量に対

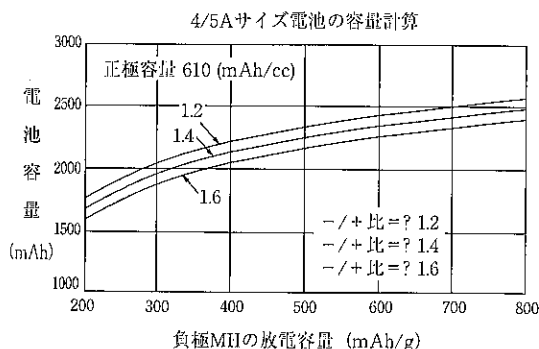


Fig.4 4/5Aサイズ電池での容量シミュレーション

する電池容量のシミュレーションの結果を示す。高容量化に対しては正負極容量比を小さくすることが有効であるが充電リザーブが減少するため上記のようにサイクル寿命が低下し、あまり下げることはいできない。負極放電容量の増加も高容量化に効くが、電池容量が大きくなるに連れてその効果は徐々に小さくなり、負極の容量増加だけによる高容量化には限界があり、正極の高容量化や電池設計など総合的な検討が必要となる。

3.3 各構成材料について

Fig.5は円筒型ニッケル・水素電池の構造を示したもので、水酸化ニッケル正極、セパレータ、アルカリ電解液および水素吸蔵合金負極から構成されている。以下に、粉体である正極と負極材料について説明する。

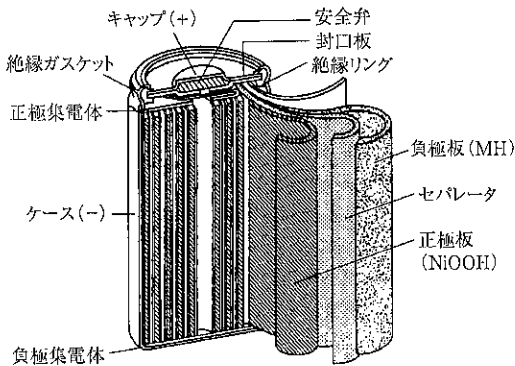


Fig.5 円筒型ニッケル・水素電池の構造図

正極：

正極は主に粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ から構成されており充電状態で NiOOH 、放電状態で $\text{Ni}(\text{OH})_2$ となっている。化学反応エネルギーを電気エネルギーとして取り出すためには電流が流れる必要があるが、この両者はいずれも導電性がほとんどない。そのため、正極材料間に3次元の導電性ネットワークを形成する必要がある。そこで導電性が良く強アルカリの電解液に対する耐食性にも優れた集電体(芯材)が必要となるが、作製法により2つのタイプに分かれる。

ひとつはFig.6aに示すように表面がニッケルメッキされた鉄製のパンチングメタル上にスラリー状のカルボニルニッケル粉末を塗着・焼結した焼結式芯材(Fig.7a参照)を用いるものである。焼結式芯材の空孔は非常に小さいため、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末を直接充填することができない。そのため $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中に浸漬し、加熱分解や電析法で $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を芯材表面に形成、これを繰り返すことによって空孔内に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を充填し正極を作製する焼結式ニッケル正極である。

もうひとつはFig.6bに示すように発泡式ニッケル芯材に球状の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を直接充填した発泡メタル式ニッケル正極(SME)である。発泡式ニッケル芯材は発泡状樹脂に導電剤を塗布し、電解ニッケルメッキした後、中の樹脂を焼いて除去し最後に還元雰囲気中でアニールして作製したものである⁶⁾。(Fig.7b参照)

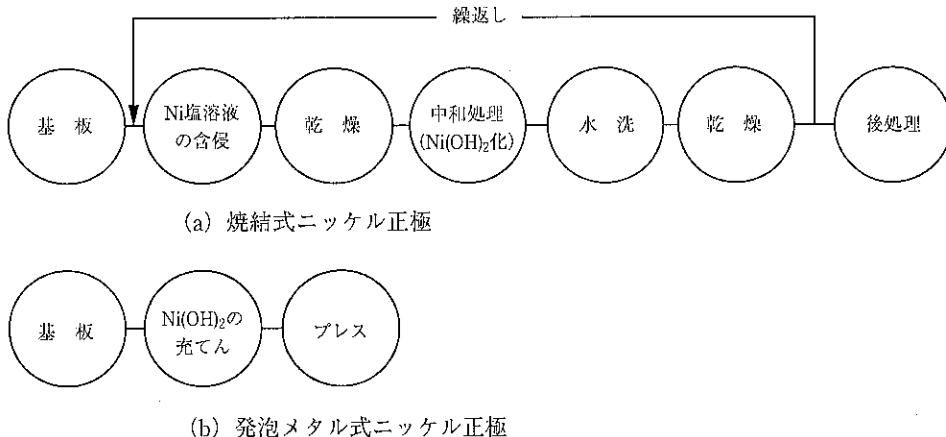
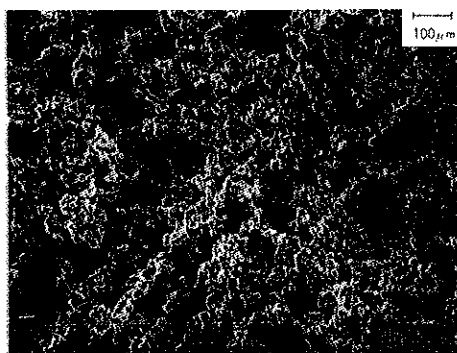
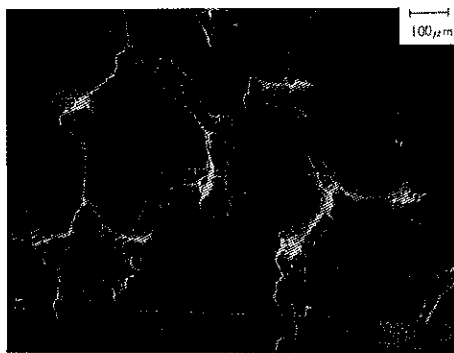


Fig.6 正極製造法の比較



(a) 焼結式芯材



(b) 発泡式ニッケル芯材

Fig.7 正極芯材の電子顕微鏡写真

Fig.8に、この2つの正極の構成体積比率を示すが、焼結式正極ではパンチングメタルの体積が25%とかなりの比率を占める。このため正極活物質である $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を35%程度しか充填できない。一方、発泡メタル式正極は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を46%程度まで充填でき高容量となるが、芯材コストが高くコスト高となる欠点を持つ。しかし、現在電池の高容量化に対する要望が高く、発泡メタル式正極が主流となっている。また、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の形状によっても充填量に差が見られ、球状の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を用いることで51%まで充填量は向上する⁷⁾。

正極には $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 以外にも先に述べたように放電リザーブを形成するために $\text{Co}(\text{OH})_2$ や金属Coが添加される。これらCo化合物は充電時に導電性の高い CoOOH となり、集電性も向上させる。そのため正極利用率のさらなる向上をめざして $\text{Co}(\text{OH})_2$ の大きさや添加方法等の検討が図られている⁸⁾。

負極（水素吸蔵合金）：

水素吸蔵合金とは

水素吸蔵合金は水素との親和性の強いAサイト金属（水素化反応が発熱反応：アルカリ、アルカリ土類、希土類元素）と親和性のないBサイト金属（吸熱反応：主に遷移金属元素）を適当に組合せて水素の吸収・放出を可能としたものである。このA、B金属の組合せによりAB型（TiFe等）、 AB_2 型（ZrMn₂等）、 AB_5 型（LaNi₅等）、 A_2B 型（Mg₂Ni等）、固溶体型（VTi等）に分類される⁹⁾。

水素吸蔵合金の水素吸蔵機構は水素ガスを直接吸蔵する場合と水の電気分解より水素を引き抜く場合で反応機構が若干異なる。LaNi₅合金を例にとると、気-固相反応（ヒートポンプ）の場合、水素分子はファンデルワールス力により合金表面に吸着され、次に合金表面上で原子状水素に解離

焼結式ニッケル正極

発泡メタル式ニッケル正極
(不定形水酸化ニッケル粉末)

発泡メタル式ニッケル正極
(球状水酸化ニッケル粉末)

	25	35	7	33
	基板	活物質	他	空間
9		46	5	40
9		51	7	33

Fig.8 正極の構成体積比率

し、水素ガスと接触するすべての合金表面から合金内部へ拡散溶解し、さらに水素濃度が高くなるにつれて水素化物相を形成する。駆動力は「水素圧と温度」で水素吸蔵速度は合金表面の酸化物からなる保護膜が破れた後は数十秒程度で吸蔵は完了する。(Fig.9a参照)

液-固相反応(電池)の場合は水の電気分解により生成された原子状水素が活性なNiやLa(OH)₃などの特定箇所から直接合金内に吸蔵される。このため「電子伝導性と電極活性」を有する合金表面からのみ水素は吸蔵され、吸蔵速度も表面層の影響を強く受ける¹⁰⁾。(Fig.9b参照)

Table 1に代表的な水素吸蔵合金の特性を比較する。AB₅型合金(LaNi₅)では1.3wt%の水素を吸蔵することができるが、この量は合金1cc当たり標準状態で約1200ccの水素を吸蔵することになる。液体水素1ccを気体に戻すと常圧で784ccとなり、水素吸蔵合金の単位体積当たりでの水素吸蔵

量が非常に大きいことがわかる。なお、水素1ccは約2.4mAh/gの電気容量に匹敵する。

PCT曲線 (Pressure-Composition isotherms)

Fig.10に金属-水素系の平衡状態図(PCT曲線)の概略図を示す。横軸は合金中の水素濃度、縦軸は平衡水素圧力である。ある温度T1においては水素濃度の増加にともない合金への固溶水素量が增加するα相領域、金属水素化物であるβ相が析出を始め、水素圧が一定となる二相(α, β)共存領域(プラトー領域)、さらにすべてがβ相となり、水素が再び固溶していく不定比領域からなっている。二相共存領域ではプラトー圧と温度の間に

$$\ln P = 2\Delta H^0 / nRT - 2\Delta S^0 / nR$$

(R: 気体定数, ΔH^0 : 標準エンタルピー変化, ΔS^0 : 標準エントロピー変化, T: 絶対温度)の熱力学的な関係が成り立ち、Fig.10の右図のようにプラトー圧と1/Tのプロットの傾きより ΔH^0 ,

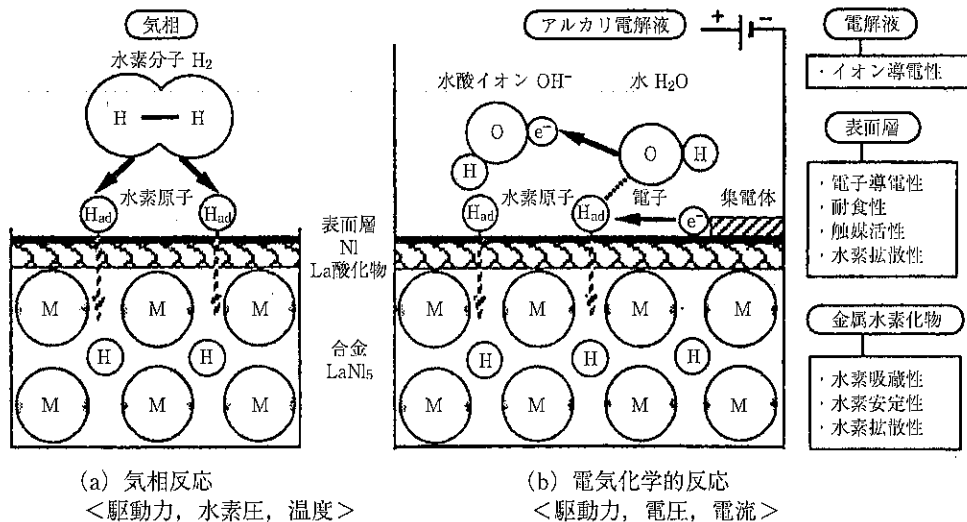


Fig.9 水素吸蔵メカニズム

Table 1 代表的な水素吸蔵合金の物性比較

合金組成	水素吸蔵量	理論容量 (実効値)	プラトー圧
AB ₅ 型 LaNi ₅ , MmNi _{4.5} Al _{0.25} Co _{0.25}	1.3	348 (330)	0.4 ~ 1 (50℃)
AB ₂ 型 TiMn _{1.5} , Ti _{0.8} Zr _{0.2} Cr _{0.8} Mn _{1.2}	1.8	482 (420)	0.5 ~ 0.8 (20℃)
AB型 TiFe, TiCo _{0.5} Fe _{0.5} Zr _{0.05}	2.0	536 (350)	0.1 ~ 1 (50℃)
A ₂ B型 Mg ₂ Ni, (MgNi)	3.6	965 (500?)	0.1 (250℃)
固溶体型 TiV, TiVCr	3.8	1018 (420)	0.5 ~ 1 (50℃)

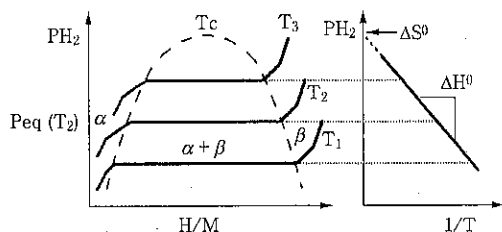


Fig.10 PCT曲線の概略図

切片より ΔS^0 を求めることができる。 ΔS^0 は 130 J/mol $H_2 \cdot K$ (298K) 付近の値を取り、 ΔH^0 は電池用水素吸蔵合金では $-30 \sim -45 \text{ kJ/mol } H_2$ の値となる。

また、プラトー圧と平衡電位 (VS酸化水銀電極) の間には以下の関係が成り立ち、プラトー圧が10倍違っても電池電圧の変化はわずか29mVとなり、安定した電池電圧が得られる。

$$E_{eq}(V) = -0.9324 - 0.0291 \log P(H_2) + E_{eq}(HgO/Hg)$$

電池用水素吸蔵合金の条件

ニッケル・水素電池の負極材料としての水素吸蔵合金はTable 2に示すような条件が要求される。電池用としては合金表面に電子伝導性と電極活性が要求されるため、電極活性付与に有効なNiが必須組成となる。しかし、Bサイト元素であるNiの添加によって水素吸蔵量は低下するため、電極活性と吸蔵量のバランスが要求される。また、一般に水素吸蔵量の大きい合金は水素吸蔵・放出時の体積変化(約25%)が大きいため、微粉化を起こし易くなる。微粉化によって比表面積は飛躍的に増加し、表面腐食が起り、放電容量の低下を引

き起こす。このため水素吸蔵量は大きい、微粉化を起こしにくく、電解液に対して耐食性にも優れた組成が求められる。

これら合金開発にあたって以下の3つの経験則が存在し、添加元素の効果を予めある程度予想することが可能である。

- (1) 安定性逆転則：同一合金系では出発合金の安定性が悪いほど、水素化物は安定となる。
- (2) 格子体積とプラトー圧の関係：合金の結晶格子定数が大きい程、プラトー圧は低い。
- (3) Westlake則：水素吸蔵合金中の水素-水素間距離は $2.1 \text{ \AA}$ 以下にはならず、 $0.4 \text{ \AA}$ 以下のサイズのサイトに水素は入らない。

代表的な水素吸蔵合金について

AB₅型合金

現在、このタイプの水素吸蔵合金がニッケル・水素電池の負極材料として主に用いられている。各社とも若干の組成比の違いはあるが、ほぼMm-Mn-Al-Co-Niの組成からなっている。

当初、電池用合金としてはLaNi₅合金から研究が始められたが、Laが高価であることから安価な混合希土(Mm)を用いたMmNi₅の研究に移行していった。しかし、MmNi₅はLaNi₅に比べてプラトー圧が高く、そのままでは電池用として使えなかったため、Niの一部を原子半径の大きな他の元素で置換することが検討された。

Fig.11にはMmNi₅のNiの一部をMn, Al, Coで置換し多成分系にした合金でのPCT曲線を示す¹¹⁾。Mn置換ではプラトー圧を下げることができる反面、水素の吸蔵・放出に伴い合金が微粉化し易く

Table 2 電池用水素吸蔵合金の条件

水素吸蔵合金特性	電池特性
1. 可逆的に吸蔵・放出できる水素量が多い	容量
2. プラトー圧が0.01~5気圧程度	容量, 内圧
3. アルカリや酸素に対して安定	寿命
4. 反応抵抗が小さい	充電効率, 高率放電, 内圧
5. 水素拡散速度が大きい	高率放電
6. 電気化学活性に優れる	容量, 高率放電
7. 水素の吸蔵・放出で微粉化しにくい	寿命
8. 合金が安価である	コスト

なり耐久性を低下させる。CoはFig.12に示すように微粉化の抑制に有効であるがコスト高を招く。これらのことより電池用水素吸蔵合金としては総合的なバランスから $\text{MmMn}_{0.4-0.6}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.5-0.75}\text{Ni}_{3.5-4.2}$ （容量約300mAh/g）の組成が広く用いられている。今後、高価なCoをどこまで減らせるかが課題である。

AB₂型合金

ZrMn₂などのラーベス相合金は理論容量がAB₅型合金に比べて約1.5倍程度大きいため高容量電池用負極材料として研究開発が進められ、一部米オボニック社からライセンスを受けたGPI社で商品化されている。AB₂型合金では金属間化合物が形

成される組成範囲が広く、AB₅型合金に比べて化学量論組成の制御が容易である利点を有している。

電極用としては主にZr(Ti)MnV(Cr, Co)Niなどの多成分系が研究されている¹²⁾。この合金においては、ZrMn₂などのC14型（MgZn₂型、六方晶）とZrV₂などのC15型（MgCu₂型、立方晶）が水素吸蔵相（母相）となる。

Fig.13, Fig.14にNiの一部をMnに置換した場合のPCT曲線および負極放電容量のサイクル変化を示す¹³⁾。Mn量が増すにつれてプラトー圧は低下していき水素吸蔵量は増加していくが、放電容量は逆に0.6~0.7をピークに減少していく。これはNi量の減少にともなって電気化学的活性が低下するためである。

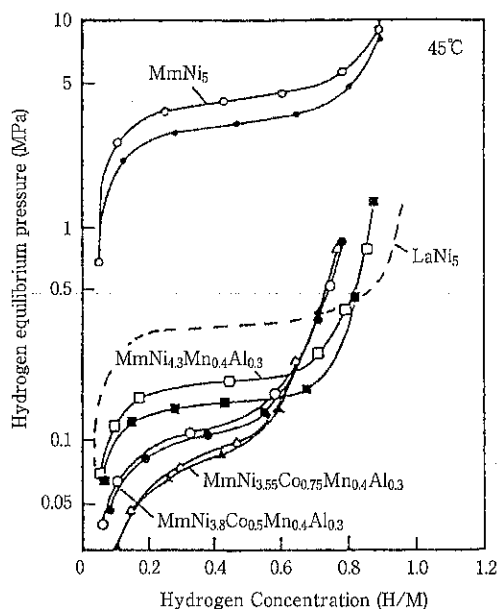


Fig.11 MmNi₅に対するMn, Al, Co置換のPCT変化

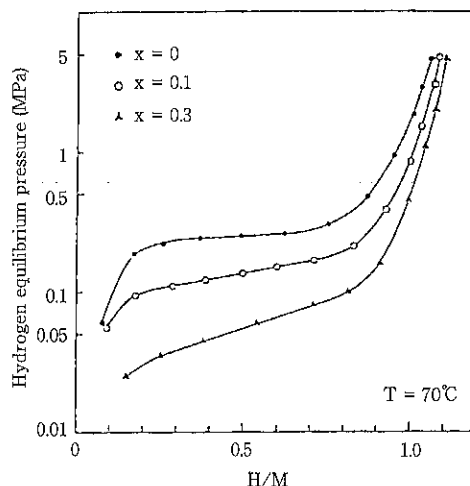


Fig.13 ZrMn_{0.6}+xV_{0.2}Ni_{1.3-x}のPCT曲線

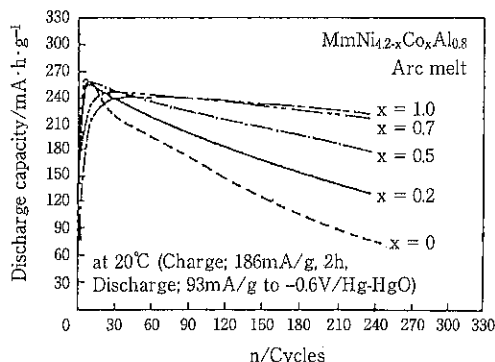


Fig.12 Co添加量とサイクル特性

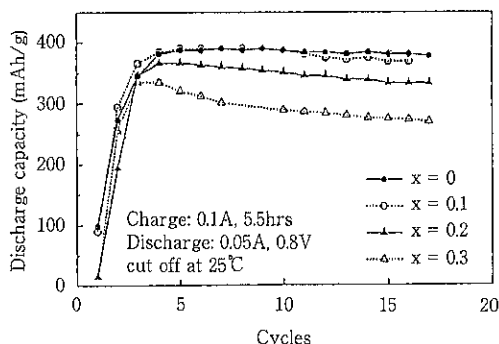


Fig.14 ZrMn_{0.6}+xV_{0.2}Ni_{1.3-x}の放電特性

Table 3に各添加元素の特徴を示すが、各々一長一短があり組成の最適化を図る必要がある。我々は、 $\text{ZrMn}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{Ni}_{1.15}$ の組成で電極容量約420mAh/gを達成している¹⁴⁾。

AB_2 型合金の課題は初期活性、高率放電特性が悪い点であるが、初期活性の改善方法としてKimらは合金中への微量のLa添加及びその後のフッ酸処理が有効であること¹⁵⁾を、また我々は $\text{La}(\text{OH})_3$ を混合するだけでFig.15に示すように初期活性が大幅に改善されることを報告した¹⁶⁾。今後は高率放電特性、サイクル寿命および保存特性のさらなる向上が望まれる。

AB型合金

TiNi系合金はNi含有量が多いため反応速度は速いがプラトー圧が高く水素吸蔵量としては1.3wt%程度とやや低い。TiNi-TiNi₂系合金では常温で200mAh/g程度しか電極容量が得られなかったが、多元化して性能改善した $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Ni}_{0.7}$ で350mAh/gを越す電極容量が得られている¹⁷⁾。但し、Ni量の比率が低いため、電極活性が低く、低温高率特性が課題である。

A₂B型合金

Mg_2Ni 系合金は水素吸蔵量が3.6wt%，理論容量965mAh/gと非常に大きい合金で電池用合金材料としての期待は大きい。しかし、水素解離温度

が250℃と高く、また安定な MgH_2 が不可逆的（吸蔵水素を放出しない）に生成され容量の低下を起こす欠点を持っている。室温における充放電は不可能とされてきたが、最近岩倉らはメカニカルアロイングで作製したアモルファスの MgNi にグラファイトを表面処理することで室温で500mAh/gを越す容量¹⁸⁾を、また神田らは同様の方法で表面にNi処理することで750mAh/gの高容量を実現している¹⁹⁾。サイクル寿命および高率放電特性の改善が課題である。

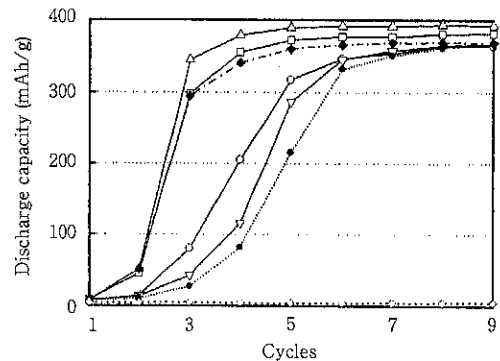


Fig.15 Effect of La compounds on charge-discharge cycles of $\text{ZrMn}_{0.5}\text{V}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.1}$ (Electrolyte 31%KOH, Alloy lg, La compounds 0.1g; charge 0.1A 5.5h, discharge 0.05A 0.8V cutoff; 25℃)
 Δ : LaCl_3 , $\square$: $\text{La}(\text{OH})_3$, $\circ$: LaF_3 , ∇ : La_2O_3 , $\blacklozenge$: Alloy included La, $\bullet$: blank, $\diamond$: $\text{La}(\text{OH})_3$ only

Table 3 AB_2 合金における添加元素の特徴

元 素	長 所	短 所
Zr	水素との親和力大 (Aサイト元素) 結晶格子定数増加, プラトー圧低下	高価 強固な酸化物を形成, 電極反応阻害
Ti	プラトー圧が向上, C14増加初期活性, 高率放電特性が若干向上	結晶格子定数減少, プラトー圧上昇
Ni	初期活性, 高率放電特性が向上 アルカリ溶液中で安定	水素吸蔵量が減少 結晶格子定数減少, プラトー圧上昇
V	水素吸蔵量が増大 結晶格子定数増加, プラトー圧低下	高価 初期活性, 高率放電特性が低下
Cr	サイクル寿命, 保存特性が向上	プラトー圧低下 初期活性, 高率放電特性が低下
Co	初期活性, 高率放電特性が向上 微粉化抑制	水素吸蔵量が減少 結晶格子定数減少, プラトー圧上昇

固溶体型合金 (bcc合金)

V, TiVCr等の固溶体はbcc (体心立方格子) 構造を有し, Vでは VH_2 水素化物を作り1018mAh/gの高い理論容量を持つ. 塚原らは $\text{TiV}_3\text{Ni}_{0.56}$ で420mAh/gの容量を²⁰⁾, またH.H.LeeらはC14型ラーベス相を母相とし, bcc相を第2相とする $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.05}\text{V}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}$ 合金において約450mAh/gの電極容量を報告している²¹⁾. 今後はサイクル寿命および高率放電特性の改善が課題である.

以上のように水素吸蔵合金には何種類かの合金系が存在する. 最近になってアモルファスMgNi合金やbcc合金といった高容量の合金が開発され, 第3世代の水素吸蔵合金として注目を集めている. しかし, 電池用材料としては放電容量以外にもサイクル寿命や高率放電特性, 保存特性など各種性能が要求される. そのため合金組成の最適化だけでなく, 組織や表面制御を含めたより高度な合金設計が要求される.

合金の表面処理

ここで水素吸蔵合金粉末の表面状態が電極特性に及ぼす影響の一例を示す. 先に述べたように AB_2 型合金は AB_5 型合金に比べて初期活性及び高率放電特性に課題がある. これを解決するために和泉らは水素吸蔵合金粉末 (平均粒径25 μm) 表面へのNi微粉末のメカノフュージョンによる添加を検討した. Fig.16に処理後の合金表面を, Table 4とTable 5に比表面積および粉体抵抗測定の結果を, またFig.17には充放電サイクル特性, Fig.18にNi粒径の影響を示す. 合金粉末に粒径30nm程度のNi粉末をメカノフュージョン処理することで合金表面にNiの拡散層が形成され, 比表面積の増加と電極活性の向上をもたらし, 初期活性および高率放電特性が改善されることを報告している²²⁾.

水素吸蔵合金の特性をどこまで引き出せるかは, 合金表面に依存するところが非常に大きく, 如何にして優れた電極活性を有する材料を低コストで合金表面に付与できるかが高容量合金の実用化に向けての鍵になるであろう.



a. 未処理粉末

b. MF処理粉末
Ni (0.03 μm) 0wt%
1000rpm, 20min.

c. MF処理粉末
Ni (0.03 μm) 2wt%
1000rpm, 20min.

Fig.16 合金粉末の電子顕微鏡写真

Table 4 比表面積の比較

試料 (平均粒径: 約25 μm)	比表面積 (m^2/g)
未処理	0.19
MF処理 (Ni 0.03 μm 2wt%)	0.23

測定はBET法による

Table 5 粉体抵抗測定の比較

試料	抵抗 (Ω)
未処理	7.7×10^8
MF処理 (Ni 0wt%)	5.3×10^5
MF処理 (Ni 0.03 μm 2wt%)	1.6×10^4

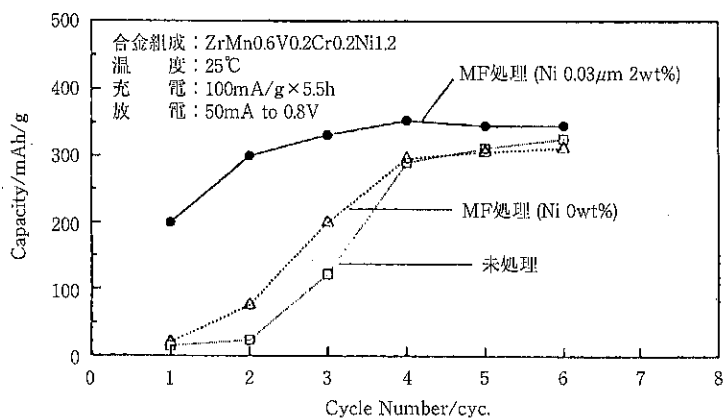


Fig.17 充放電サイクルに及ぼすMF処理の影響

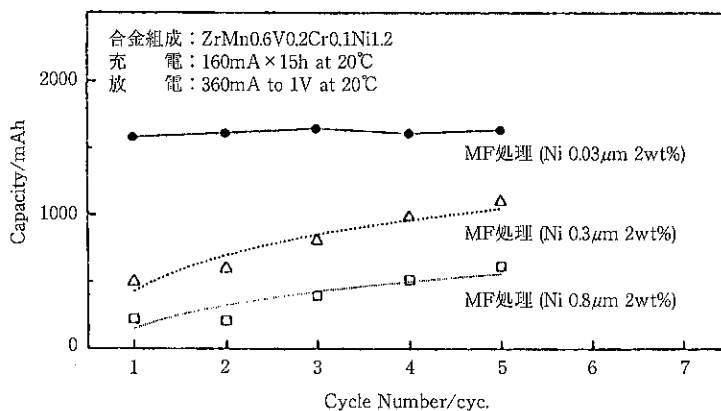


Fig.18 充放電サイクルに及ぼすNi粒径の影響

4. ニッケル・水素電池の応用 (電気自動車について)

近年、地球環境問題への国際的な意識の高まりを受けて電気自動車 (EV) が脚光を浴びるようになった。とりわけ米カリフォルニア州では1990年に大気資源局 (CARV) が1998年より無排ガス車 (Zero Emission Vehicle) の導入を義務付けた (販売台数の98年2%, 2003年10%) ことにより、高性能EVへの関心が高まっている²³⁾。Fig.19にEVとガソリン自動車のエネルギー効率の比較を示すが、EVの方が総合効率として7%ほど良いことがわかる²⁴⁾。さらに環境面ではEVの場合は発電所で脱硫等の排ガス処理を一括して行えるため、大気汚染への影響は少ない。

ZEVに対しては電気自動車しかないが、1充電で100マイル (約160km) の走行距離が要求され、

現行の鉛電池やニカド電池では走行距離が100km程度で、実用上支障を生じる可能性が大きい。EVの性能を決めるのはエネルギー源となる電池の優劣となる。Table 6に各種電池系と性能を示すが、EV用電池としては小型2次電池以上に要求される性能が多い。高エネルギー密度、高率放電特性およびサイクル寿命以外にも充電効率、材料コスト、安全性さらにはメンテナンス性まで要求される。各電池とも一長一短があるが、ニッケル・水素電池は高温充電効率とコストの点に若干の課題を持つが総合的には最も実用化に近い電池である。1.2Vの単セルを10個で1モジュール (70Wh/kg) を形成し、24個のモジュールからEV用電源は構成されている。

トヨタ自動車はAB₅型合金を使ったニッケル・水素電池を電源としたEVにおいて、1充電215kmの走行距離を達成し、実用車としての販売

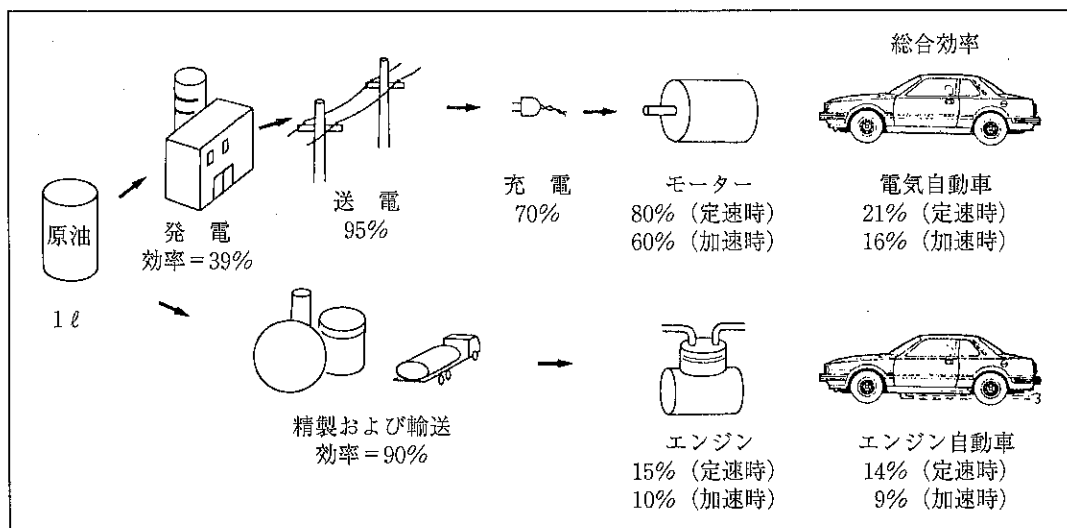


Fig.19 EVとエンジン車でのエネルギー効率の比較

Table 6 大型二次電池の性能比較

	セル電圧 (V)	エネルギー密度 (Wh/l) (Wh/kg)	出力密度 (W/kg)	サイクル (∞)	自己放電 (%, 20℃, 月)	作動温度 (℃)	安全性
ニッケル水素電池	1.2	150 70	130	>1000	15	-20~40	○
ニカド電池	1.2	120 60	130	>1000	15	-20~45	◎
鉛電池	2.0	80 30	150	300~500	5	-10~40	◎
Na/S	1.8	120 80	90	500	0	>330	?
Zn/Br ₂	1.7	50 60	100	500	7	0~60	?
Liイオン電池	3.6	160 100	100	>1000	10	-10~45	?

をアナウンスするに到った。また最近では充電設備を必要としないハイブリッド車の発表もされ出した。これはエンジンとモーターを併用することでエンジンの効率を高くし、燃費の改善と低公害化を目指したものである。ハイブリッド車にはシリーズタイプとパラレルタイプの2タイプがある。シリーズタイプはエンジンを発電に用いた充電器搭載型のEVである。一方、パラレルタイプはエンジンを駆動と発電の両方に用い、パワーを必要とする時（発進時や登坂時など）にモーターの駆動力を利用するものである。ハイブリッド車は充電スタンド等のインフラ整備を必要としないため、早期の普及が考えられる。但し、EVが本格化した場合、資源の問題を考慮する必要がある。Table 7に電池用材料資源の生産量と資源量を示す。ニカド電池と鉛電池はエネルギー密度が低い

Table 7 電池用材料の生産量と資源量

元素	生産量 (ton)	埋蔵量 (ton)	資源寿命 (年)
Cd	18,500	555,000	30
Pb	3,390,000	95,000,000	28
Ni	769,900	58,000,000	75
希土類	41,000	44,900,000	1095
Ti	2,700,000	190,000,000	70
Zr	425,000	23,000,000	54
Co	40,000	3,628,800	91
V	32,200	4,800,000	149

のみならず、カドミウムは亜鉛の副生成物として生産されており資源量も少ない。このためリサイクルを進めても小型電池の需要を満たすのが精一杯と予想される。鉛も資源寿命が28年程度しかなく、EVの実用化に伴う膨大な電池需要をまか

なうことは不可能と思われる。一方、ニッケル・水素電池（AB₅型合金）の場合はMm, Niの資源量が豊富であり将来の需要の増大に十分対応できる電池といえる²⁵⁾。

5. まとめ

今後、低コストの鉛電池、高出力のニカド電池、軽量のLiイオン電池そして高容量のニッケル・水素電池とその特長を生かして棲み分けが進むものと思われるが、各電池系への高性能化、低コスト化への要望は益々大きくなるであろう。これらの要望が達成できるかどうかは正・負極材料である各種粉体の性能をどこまで引き出せるかにかかっている。粉体の表面制御技術やメカニカルアロイング等の分野での新たな進展が望まれる。

参考文献

- 1) 飯島孝志, National Tech. Rept. 40, No. 4, 427 (1994).
- 2) 「日経エレクトロニクス」, 11月20日号, No. 649, 100 (1995).
- 3) 竹下秀夫, 「日経エレクトロニクス」, 10月23日号, No. 647, 237 (1995).
- 4) 矢田静邦, 羽藤之規, 木下 肇, 柿川彰博, 橋本 武, 田中一義, 山邊時雄, 第35回電池討論会要旨集, 59 (1994).
- 5) 外邨 正, 電子情報通信学会誌, 78, No. 3, 255 (1995).
- 6) 松本 功, 池山正一, 岩城 勉, 梅尾良之, 小川博通, 電気化学, 54, 164 (1986).
- 7) 押谷政彦, 綿田正治, 油布 宏, 松丸雄次, 電気化学, 57, 480 (1989).
- 8) 大川和史ほか, National Tech. Rept. 40, No. 4, 476 (1994).
- 9) 大角泰章, 「水素吸蔵合金」, アグネ技術センター (1993).
- 10) 境 哲男, 宮村 弘, 栗山信宏, 加藤明彦, 石川 博, 大阪工業技術試験所季報, 42 (2), 69 (1991).
- 11) 太田 璋, 松本 功, 生駒宗久, 森脇良夫, 電気化学, 60, 688 (1992).
- 12) T. Gamo, Y. Tsuji and Y. Moriwaki, The Electrochem. Soc. Proc., 94-27, 155 (1994).
- 13) 世利 肇, 山村康治, 辻庸一郎, 山本 徹, 豊口吉徳, 1994年電気化学秋季大会要旨集, 263 (1994).
- 14) 世利 肇, 辻庸一郎, 山田敏弘, 山本 徹, 豊口吉徳, 1995年電気化学秋季大会要旨集, 174 (1995).
- 15) S. R. Kim and J. Y. Lee, J. Alloys Comp., 205, 225 (1994).
- 16) 辻庸一郎, 山本 徹, 世利 肇, 山田敏弘, 豊口吉徳, 山村康治, 第36回電池討論会要旨集, 401 (1995).
- 17) D. Noreus and L. Kiklborg, J. Less-Common Met., 123, L33 (1986).
- 18) 岩倉千秋, 第63回電気化学会講演要旨集, 147 (1996).
- 19) 河野龍興, 鶴田慎司, 神田 基, 日本金属学会春期大会講演概要, 176 (1996).
- 20) M. Tsukahara, K. Takahashi, T. Mishima, T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama and I. Uehara, J. Alloys Compounds, 224, 162 (1995).; 226, 203 (1995).
- 21) H. H. Lee, K. Y. Lee, and J. Y. Lee, J. Alloys Comp., 239, 63 (1996).
- 22) 和泉陽一, 藤原昌三, 森脇良夫, 松本 功, 貝田 理, 化学工業会第28回秋季大会要旨集, No. 3, 306 (1995).
- 23) 逢坂哲彌, 西 美緒, 川瀬 哲成共著, 「キークテクノロジー電池」, 丸善 (1996).
- 24) 清水 浩, 「電気自動車のすべて」, 日刊工業新聞社 (1992).
- 25) 境 哲男, 第30回境界領域における電気化学セミナー, Ni-MH二次電池の材料設計と将来展望 (1995).

粉粒体を出発点とした機能性複合材料製造 プロセスとその性能評価

宮南 啓*
Kei Miyanami

1. はじめに

粉粒体プロセスは、ハイテクノロジーを支えている種々の機能性複合材料や、われわれの日常生活を豊かにしてくれるいろいろな機能性複合製品、ならびにそれらの原材料などの生産工程において、重要な役割を演じている。

粉粒体プロセスは、貯蔵、供給、輸送、粉碎、分級、混合、混練、造粒および成形など種々の単位操作の組合せで構成されている。機能性複合材料製造プロセスにおいて、製品などの機能性の発現に重要な役割を果たすのは、出発点となる粉粒体材料そのものであることは言わずもがな、混合、混練および造粒の各単位操作である。ただし、ほかの単位操作が重要でない、という意味ではない。

望ましい品質ないしは機能性を持った製品や中間体を安定に得るためには、最適操作条件における粉粒体プロセスの安定した操業が必要である。それを実現するためには、まずプロセスを構成している各単位操作機器の最適操作条件を知り、その運転を安定させなければならない。また、機種や操作条件などと製品ないしは中間体の品質・機能性との関連性を、性能評価という観点から、あらかじめ調べておく必要がある。

最適操作条件の探索と安定した操業・運転の基本がプロセスの計測と制御にあることは、別に粉粒体プロセスや機能性複合材料製造プロセスのみに限ったことではないが、粉粒体プロセスの場合には、現場技術者の熟練・経験と勘に依存している場合が多い。それは、もちろん、粉粒体が千差万別の性状を示し、取り扱いが難しい対象物であるからである。しかしながら、粉粒体プロセスを操作する技術者と製品などの両者に対する安全性を確保することも必要であろうし、生産性を向上させたい、という願望は常に存在するわけであって、粉粒体を出発点とする機能性複合材料製造プロセスのインテリジェントFA化は、時代の要請であろう。

ここでは、混合、混練および造粒操作について、上述したことに関連した研究・開発成果を概観してみることにした。

2. 混合操作

混合とは、2種類あるいはそれ以上の粉粒体を掻き混ぜて（攪拌して＝外力を加えて）均質な混合物を造る操作のことである。実際の製造プロセスにおいては、粉粒体の混合のみで最終製品ができて目的が達成されることは稀であり、必ず後に続くいくつかの操作を経て最終製品になる。したがって、混合物の均質度は最終製品の品質・機能・性能と対応して定義ないしは評価されなければならないが、混合という操作のみを評価すると

*大阪府立大学工学部 化学工学科
(〒599-8531 大阪府堺市学園町1-1)
Tel.(0722)54-9303(ダイヤルイン) Fax.(0722)56-0019

きには、統計学的に定義される混合度 (degree of mixedness) を用いる。

例えば、AとBという粉粒体の混合物から無作為に (ランダムに) サンプル (ある適当な数の粉粒体粒子を含んでいる必要がある) をある適当な個数だけ採取し、各サンプル中の着目成分 (例えばA) の濃度 (含有率) を分析する。ついで、サンプル平均および分散 (標準偏差) を計算すれば、分散あるいは標準偏差が小さい程、当然、その混合物はより均質であると判断できる。実用的にはこれで十分であるが、サンプリングや分析とデータの整理に手間と時間がかかるので、いろいろな工夫が必要である。筆者らは、暗色の粉体と明色の粉体の混合物の混合度をオンライン・リアルタイムで計測するFig.1に示すようなシステムを開発した¹⁾。原理的には既存の確立されている技術の組合せであるが、エレクトロニクスとプラスチック光ファイバーの目覚ましい発展によって具体化できたものであり、これによって混合操作・機器の性能評価が極めて迅速・容易に行えるようになるとともに、種々の混合装置の用途に応じた選択基準の確立、最適操作条件の設定および装置改良の指針確立などいろいろな方面への適用が可能に

なった^{2~9)}。いくつかの測定例をFig.2に示した。

さて、どこまで均質にできるかは装置形式によるが、理想的な場合を想定すると、それは完全混合状態ということになる。しかし、その考え方には二つある。Fig.3を参照して：

- (1) 着目成分粒子を見出す確率が混合物中の至るところで等しい状態 (完全不規則混合物～1次混合～分散は零にはならない)。
- (2) 着目成分の組成が混合物中の至るところで等しい状態 (規則混合物～ordered mixture～2次混合～分散は零に近い)。

通常の粉粒体混合装置では (2) の状態を得ることは難しく、せいぜい (1) の状態までである。しかし、機能性複合材料の中には (2) の状態までもっていくことが要求される場合が多く、そのためには高速・高せん断力や高衝撃力を発生できる装置ないしは混練操作が必要である。そのような装置はもはや単なる混合装置とはいえず、むしろ粉粒体粒子複合化装置と呼ばれている場合が多い。例えば、メカノフュージョン・システム、ハイブリダイゼーション・システムおよびシート・コンポザーなどが開発され市販されている。

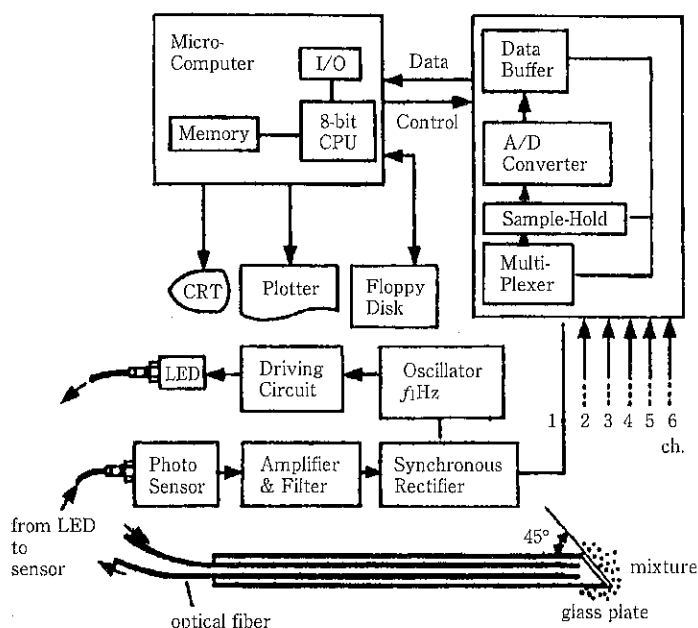


Fig.1 粉体混合物の混合度連続計測システム

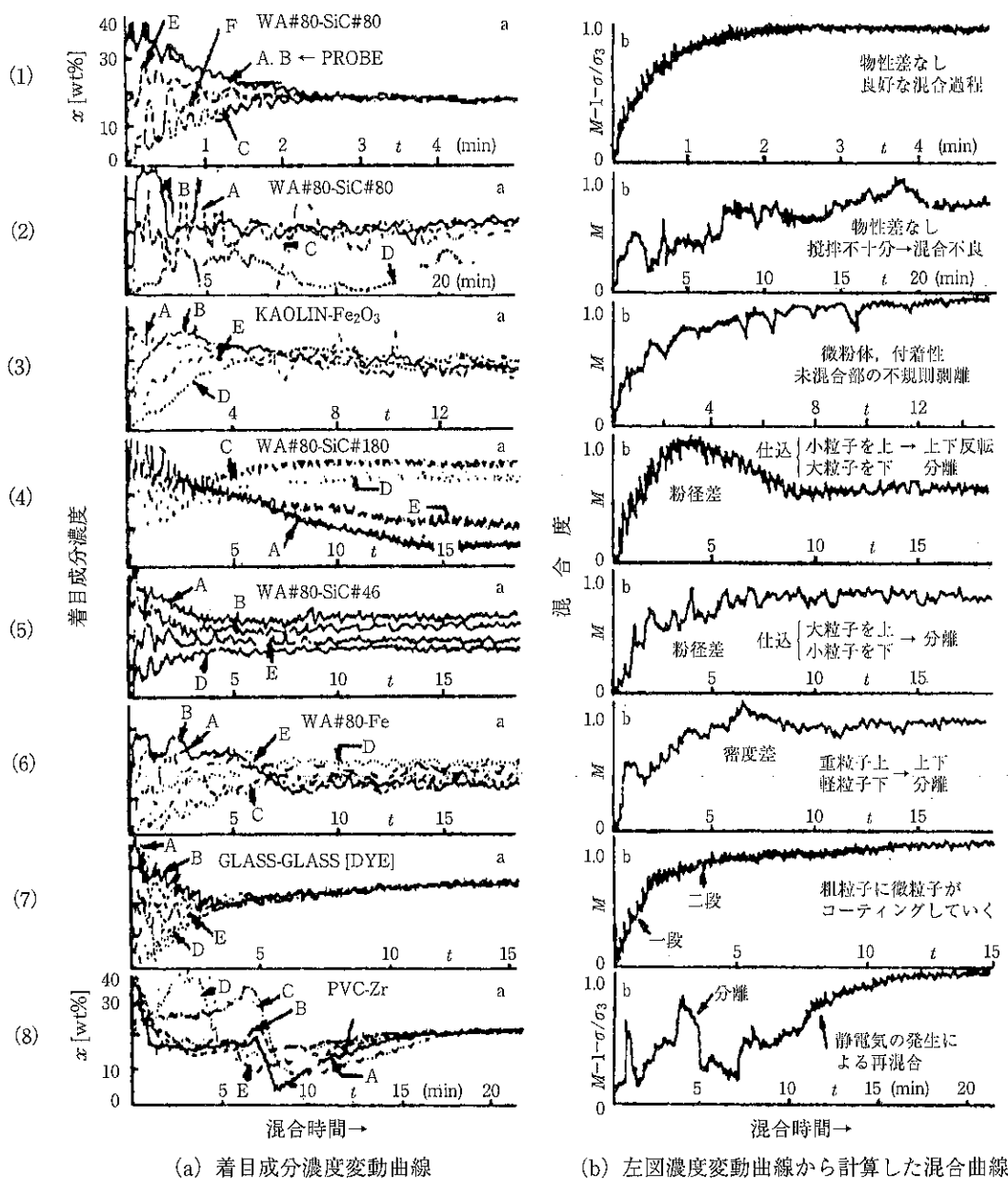


Fig.2 容器振動・攪拌型粉体混合機による各種2成分粉体系の混合特性の測定例

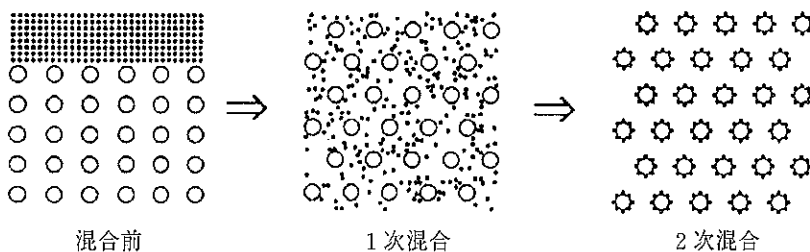


Fig.3 1次混合と2次混合

Fig.4は、種々の混合装置や粒子複合化装置の2次混合（精密微細混合～微粒子分散～粒子複合化）性能を共通試料のもとに比較したものである。共通試料としては、炭酸カルシウム（丸尾カルシウム製SUPER1500，明色，95wt%）とベンガラ（戸田工業製トダカラー140ED，暗色，5wt%）の混合物を採用した。共通試料の代表的物性値をTable 1に示す。

混合度は、Fig.1のシステムを用いて混合物の明度の変化を検出し、表1中の基準混合物の明度への到達度（ワークインデックス～ η ）として、相対的に定義した値で評価した。なお、同表中、基準混合物は、まったく別の方法（湿式）で調製して種々の手段を用いて検定したものであり、これ以上混合・複合化操作を続けてもFig.1のシステムでは明度変化が検出できない状態にまで2次混合が進んでいるような混合物である。

Fig.4には示していないが、分散ないしは標準偏差に基づく混合度による評価では、混合速度の比較的遅い容器回転型の混合装置でも50～60分で混合度はほぼ一定になり、混合容器内のマクロな混

合（1次混合）は終了している。それ以降混合操作を続けると混合物の色（明度）は変化していくが、分散・標準偏差の差異では評価できなくなる。

さて、Fig.4を見てわかるように、大別して次の三つのパターンに分類できる：

A；上に凸の曲線を示す。これは最終混合状態に早い時間に到達する機種で、途中の混合状態にコントロールするのが難しい。これは粒子に対して強い機械的作用を与えてると見なせ強度の弱い粒子だと粉碎される可能性が高い。しかし、一般に、機能性複合材料の製造には望ましい機種であろう。

B；下に凸の曲線を示す。これは最終混合状態に到達するのが遅い機種であるが、途中の混合状態にコントロールすることが比較的容易である。これは粒子に対して弱い機械的作用を与えていると見なせ、強度の弱い粒子でも粉碎される心配が少ない。

C；AとBの中間的な機種で、装置定数・操作条件を変えることでどちらの特徴も出せる可能性がある。

Table 1 共通試料（炭酸カルシウム，ベンガラ）の代表的物性値

粉 体 名	平均粒子径 (μm)	粒子密度 (kg/m^3)	嵩密度 (kg/m^3)		色特性値		
			ゆるめ	かため	明度L	a	b
炭酸カルシウム	2.66	2,600	532	805	96.8	-0.28	-1.46
ベンガラ	0.47	5,200	658	897	41.7	19.0	10.4
基準混合物*	—	2,730	485	1023	63.7	16.1	6.88

*ベンガラ5wt% + 炭酸カルシウム95wt%で特別に調製された混合物

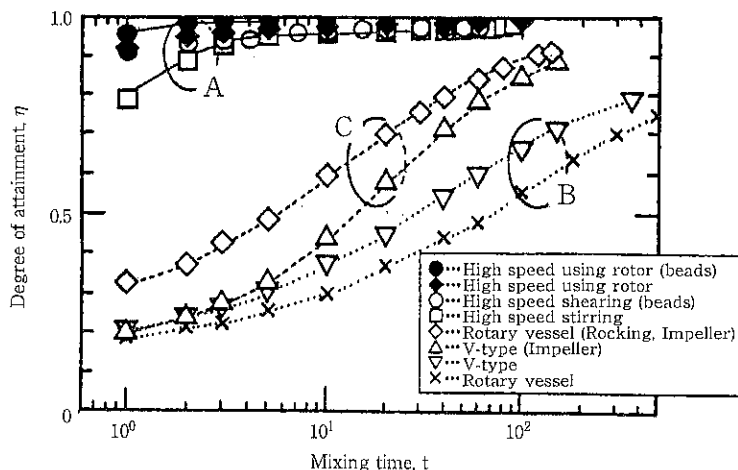


Fig.4 各種混合装置の到達度－混合時間関係による比較

これを見ると、A型の装置では時間とともに凝集塊が解砕され、最終的には0.9（機種によってはそれ以上）程度のワークインデックスとなっている。これに対して、B型では長時間の混合後でも0.8程度の値に留まり、装置内での粉体の流動が緩やかで、ある程度の凝集塊を保持しながら回転していることがわかる。この図から、異なった装置間で粒子や凝集体を損なわずに混合できる時間、同一装置で装入率や回転速度などの操作条件が粉体の分散効果に与える影響など、種々の情報が得られる。なお、ここで用いた評価パラメータ η は、2次混合まで含めた混合装置の特性を示すものであり、各機種間の性能比較を目指したものではない、ということを強調しておきたい。

3. 混練操作

混練とは、粉粒体に少量の液体または（および）微粉体を結合材（バインダー）として加え、各粉粒体粒子を結合材で包み（コーティング）、均質な可塑性物質あるいはペースト状物質を造ったり、高粘度物質に微量の微粉体や液状添加物を強力に練り込む操作のことである。この操作では混練の度合い（程度）、すなわち混練度をオンライン・リアルタイムに把握することが自動化などのキポイントになるが、混練度は、混練物に要求される機能性と関連して、本来、微視的な所見に基づき決定される状態量であり、通常は熟練者の経験と勘に頼っている場合が多い。

鋳物の生型砂の混練に端を発する、種々の機能性複合材料製造プロセスに関する筆者らの研究によれば¹⁰⁻¹⁸⁾、回分式および連続式を含む種々の混練装置において、その消費電力または攪拌軸トルクの時間的変動を連続的に計測・観測・解析することによって、混練状態を把握できることが明らかにになっている。ただ、その場合に以下のようなステップを踏むことが必要である：

- (1) 混練装置に消費電力計（単なる電流計では不可）あるいは軸トルクメーターを取り付け、消費電力などの時間的変動を、電氣的に再生可能な形で記録する。
- (2) 混練物を電子顕微鏡やX線マイクロアナライザー（XMA）あるいは（および）トンネル顕微鏡などの微視的評価手段によって観察

（場合によっては適当な画像処理）し、表面や内部の状態に関するデータを得るとともに、種々の必要な材料試験を行って力学的特性を調べる。

- (3) 混練物をさらに処理して、できる限り最終製品に近い状態にもっていき、その機能性など品質を評価する。
- (4) 以上の結果を総合して、最終的な評価・判断・決定体系を作成する。

このような実用例の一つとしてパン生地混練装置用のものがある¹⁹⁾。小麦粉に水その他の添加物を加え、混練を開始してからの装置の消費電力の長期と短期の時間的変動を計測し、多くの経験に基づいて作成されたソフトウェアを用いて演算処理を施すことによって、いろいろな小麦粉のブレンドに応じて、程よい練り上がりのパン生地が得られた時点で装置の運転を停止してくれる制御装置が開発されている。最近では、さらにFFTやカオス理論が適用されたものも開発されつつある。

4. 造粒操作²⁰⁻²⁷⁾

取り扱いが面倒な微粉体に結合材を加えて、取り扱いが容易になる程度にまで粉体粒子を大きくする操作を造粒という。また、混合操作によって一度均質になった混合物が、その後の取り扱い如何では粉粒体粒子の分離作用によって再び不均質になる場合も多いが、そのような現象を防止するためにも造粒操作は有効である。

Fig.5は、回分式攪拌造粒装置を運転する場合の造粒終点計測システムの一例である。造粒開始時点から測定したアジテータの消費電力の時間的変化をAD変換後、ある一定時間毎にコンピュータに搭載したFFT（高速フーリエ変換プログラム）あるいはスペクトル・アナライザにかけてスペクトル解析を行うようになっている。その結果と各時点でサンプリングした造粒物の粒度分布などを対比させて詳細に検討したところ、ある特定周波数成分の変動強度が小さくなった時点で造粒が終了していることがわかった。これは、造粒物の粒度分布の広がりアジテータの消費電力の変動量に影響しているからであり、変動強度が最小値を示した後に、再造粒が起こると再び増加する。また、時間的に変化する消費電力の平均値のまわり

の変動成分の二乗平均値の平方根（変動強度）の時間的変化も造粒終点の指標になることが分かっている。コスト的にはこの方が安い。なお、このシステムはスケールアップした造粒装置にも適用可能であり、すでに実用化されている。

Fig.6は、転動流動層造粒装置の計測・制御システムを示したものである。この形式の造粒装置では粉粒体粒子の流動状態および造粒物粒子の性状がバインダーの割合（含水率）によって大きく影響を受けるため（さらに、それらの動特性の定量的把握が困難であるため）、赤外線水分計および

超音波層高センサーによって装置内部の造粒物の水分および流動状態を計測し、それらがある定められた範囲内に入るように、バインダー添加ポンプの送液速度およびブローア空気流量をファジィ制御する方式をとっている。Fig.7はそのブロック線図である。また、Fig.8は制御結果の一例である。このシステムによって顆粒状の風邪薬を製造したところ、押し出し造粒による従来の製品に比べて優るとも劣らぬ製品が得られることが明らかにされている。

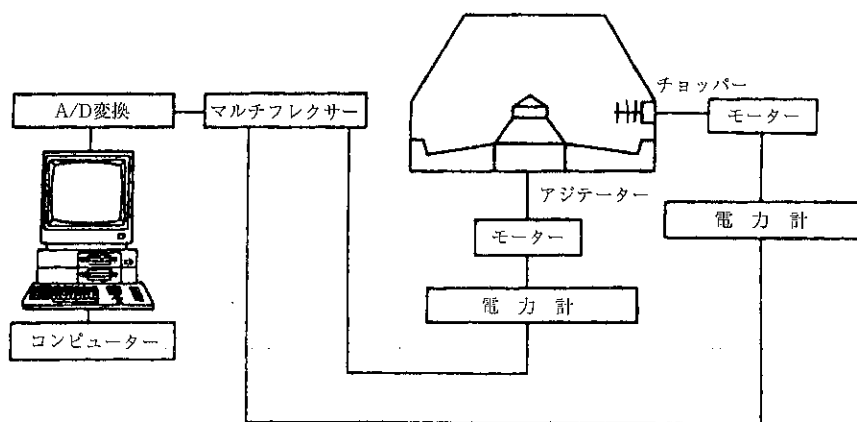
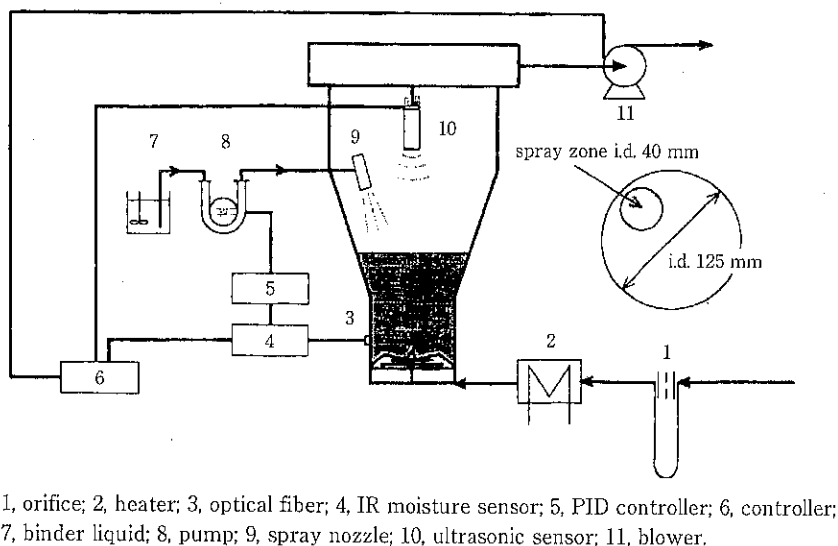


Fig.5 攪拌造粒装置の計測・解析システム



1, orifice; 2, heater; 3, optical fiber; 4, IR moisture sensor; 5, PID controller; 6, controller; 7, binder liquid; 8, pump; 9, spray nozzle; 10, ultrasonic sensor; 11, blower.

Fig.6 転動流動層造粒装置の計測・制御システム（ファジィ制御）

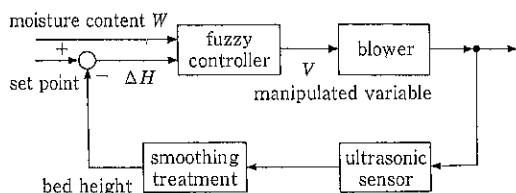


Fig.7 Fig.6のファジィ制御システムのブロック線図

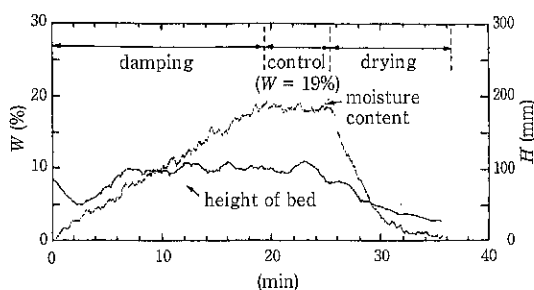
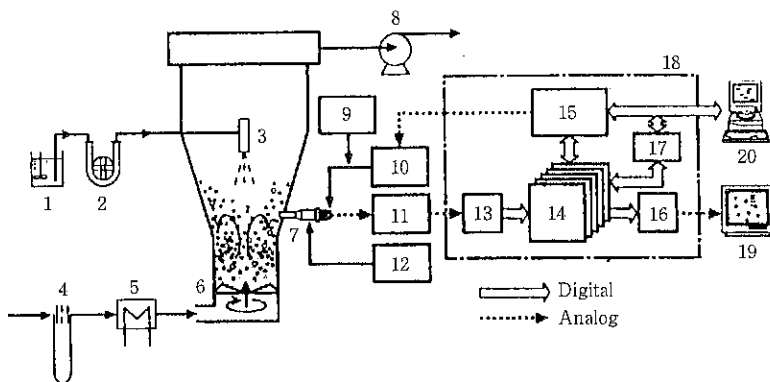
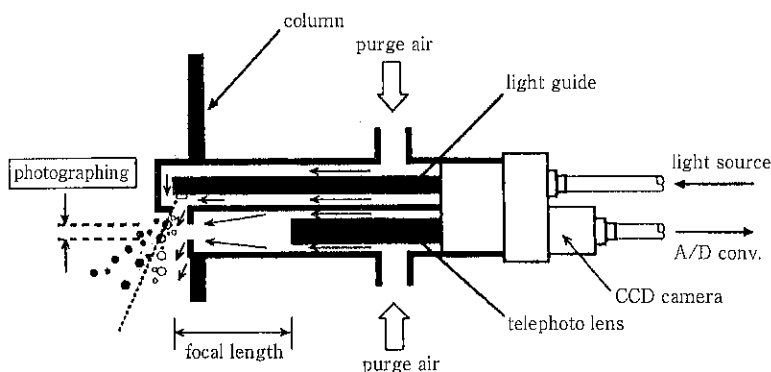


Fig.8 流動層高および水分制御の実験結果の一例



(a) Schematic diagram of the experimental apparatus employed: 1, binder liquid; 2, tube pump; 3, spray gun; 4, orifice flow meter; 5, heater; 6, agitator blade; 7, particle image probe; 8, blower; 9, stroboscope; 10, light source; 11, CCD camera; 12, purge air unit; 13, A/D converter; 14, frame memory; 15, image processor; 16, D/A converter; 17, microprocessor; 18, image processing unit; 19, CRT; 20, host computer.



(b) Details of the particle image probe system developed.

Fig.9 転動流動層造粒装置における造粒物粒度分布・形状係数オンライン計測システム

5. 粒子複合化操作

種々の粉粒体粒子複合化装置における粒子複合化過程にはいろいろなメカニズムが作用しているが、ここでは二つの典型的な例について説明する。

Fig.10は、PMMA粒子（白色、平均粒子径=50 μm 、 $\rho=1,190$ ）およびマグネタイト（黒色、平均粒子径=0.17 μm 、 $\rho=4,800$ ）を50:50（質量比）で、まず、水平円筒型混合機で5時間、次いで垂直型高速攪拌混合機で5時間、最後に高速高せん断力型粒子複合化装置で20~30分間混合・複合化した過程を、混合物の明度変化で追跡した結果を示したものである。粉体粒子に加わる外力が小さい容器回転型混合機では、混合初期に場所移動によるマクロな混合が進行し、同一時点でのサンプル間の明度値の変動が無くなり、マグネタイトの凝集体のサイズが、ある一定値で平衡に到達して平均明度値も一定になる。次いで、外力が大きくなると、微粒子凝集体が解砕されながら微粒化、分散していく過程で、再度、明度値は低下する。さらに外力が大きい高速高せん断型装置では、微粒子凝集体がさらに解砕されながら粗粒子表面上に展開していき、一次粒子まで分散して明度値

は最小値を示す。さらに処理を続けると、微粒子が粗粒子表面に埋没して（複合化が完了して）明度値が僅かに増加する。

これらの様子を模式的に示すとFig.11のようになる。

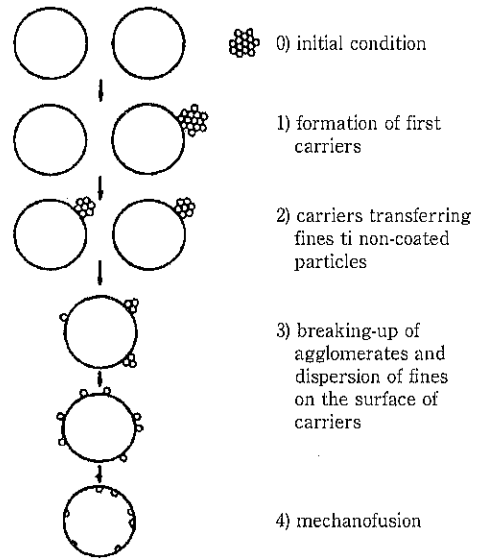


Fig.11 微粒子複合化過程のモデル

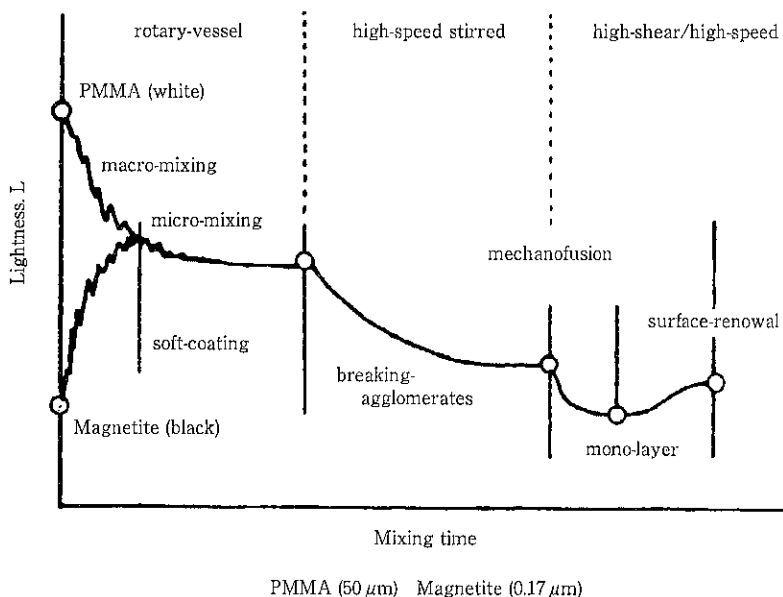


Fig.10 明度による乾式微粒子複合化過程

もう一つの例は、粉体粒子が持っている特性そのものを利用した複合化操作である。すなわち、超塑性合金である2090合金あるいは8090合金(Al-Li系、平均粒子径=100 μm 、結晶粒=10 μm)と炭化珪素ウィスカー(SiC、平均粒子径=2 μm)を高速・高せん断型粒子複合化装置で処理すると、合金内の結晶粒界中にSiC粒子が入り込んで、耐熱性・耐摩耗性に富んだセラミック複合アルミニウム合金粒子が生成する。その過程はFig.12に示すようになるものと考えられている²⁸⁾。まず、合金粒子とセラミック粒子の規則混合物ができ、ついで、高せん断力によって合金粒子の温度が上昇して超塑性が発現する。すると、結晶粒の回転や結晶粒界のすべりが発生し、それにともなって合金粒子表面にあったセラミック微粒子が粒界内部に入り込んで複合化が完了する。この方法によれば、10 μm のアルミ合金粒子をわざわざ準備する必要がなくなる。なお、上記の処理はアルゴン雰囲気で行う必要がある。

6. おわりに

粉粒体を出発点とした機能性複合材料製造プロセスの開発に際して、基礎的側面からみた今後の課題は、粒子複合化を制御する因子の解明とそれを基礎にした複合粒子製造技術の確立であろう。ここで述べた例はすべて機械的粒子複合化技術であり、機械的応力や粒子温度の上昇など、エントロピー効率にも関心を持つ必要がある。その点に関しては、最近、ソフト溶液プロセスによる金属-セラミックス複合材料の開発が注目されており²⁹⁾、その中で、生物はソフトな条件で特定の

セラミックスを造っていることも指摘されている。なお、機械的粒子複合化技術の現状と展望に関しては文献³⁰⁾を参照していただきたい。

一方、粉体プロセスのオンライン・リアルタイム計測技術の進歩の過程は、粉粒体に関連している種々の現象と粉体プロセスにおいて把握したい状態量の因果関係の認識過程、そのような現象を捉えるセンサーの開発・選択の過程および信号・情報処理システムの開発を支えている種々の理論体系とエレクトロニクス技術の進歩の過程と平行している。また、他の分野で確立されている種々の計測・制御技術などの適切な組合せの技術の開発の過程でもある。研究開発段階では予算の許される限り、測れるものは何でも電気信号として再生可能な形で記録して、いろいろな角度から検討を加えることによって、種々の機能性複合材料製造プロセスのオンライン・リアルタイム計測・制御技術が開発可能であると考えられる。

今後のますますの発展を期待したい。

参考文献

- 1) 佐藤, 出口, 小村, 宮南: 粉体工学会誌, 22, 79 (1985).
- 2) 日本粉体工業技術協会編: 混合混練技術 (1980).
- 3) 佐藤, 出口, 宮南: 粉体工学会誌, 24, 日刊工業新聞社, 647 (1987).
- 4) 佐藤, 丸楠, 宮南, 内木, 近藤: *ibid.*, 25, 139 (1988).
- 5) Alonso, M., M. Satoh, K. Miyunami: *Powder Technology*, 56 135 (1988).

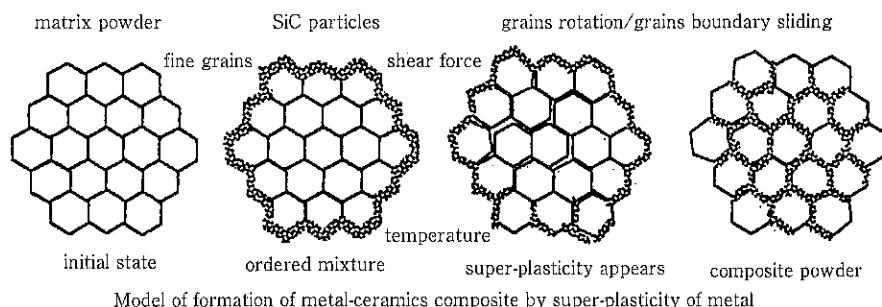


Fig.12 超塑性を利用したアルミニウム合金-セラミック粒子の複合化過程

- 6) *idem.*: *ibid.*, 59, 65 (1989).
- 7) Alonso, M., M. Satoh, T. Shigemura, K. Miyanami: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 68, 149 (1990).
- 8) Alonso, M., M. Satoh, K. Miyanami: *KONA*, 7, 97 (1989).
- 9) 佐藤, 山下, 吉田, 長谷川, 宮南: 粉体工学会誌, 30, 390 (1993).
- 10) 寺下, 宮南, 木村: 材料, 32, 958 (1983).
- 11) *idem.*: 粉体工学会誌, 20, 548 (1983).
- 12) 寺下, 木村, 塚口, 宮南: *ibid.*, 20, 733 (1983).
- 13) 寺下, 塚口, 宮南: 材料, 35, 398 (1986).
- 14) 寺下, 三井, 宮南, 坂本, 堀越: 粉体工学会誌, 25, 344 (1988).
- 15) 寺下, 矢部, 泉田, 宮南: *ibid.*, 25, 354 (1988).
- 16) 矢部, 寺下, 泉田, 宮南: 材料, 37, 1344 (1988).
- 17) 寺下, 宮南, 坂本, 堀越: 化学工学論文集, 15, 747 (1989).
- 18) 柳, 寺下, 三井, 宮南: 粉体工学会誌, 26, 684 (1989).
- 19) 稲林, 井上: 食品と科学-臨時増刊号, No. 2, 111 (1986).
- 20) Terashita, K., S. Watano, K. Miyanami: *Chem. Pharm. Bull.*, 38, 3120 (1990).
- 21) Watano, S., K. Terashita, K. Miyanami: *ibid.*, 39, 1013 (1991).
- 22) *idem.*: *ibid.*, 40, 268 (1992).
- 23) *idem.*: *Advanced Powder Technology*, 3, 255 (1992).
- 24) Watano, S., T. Harada, K. Terashita, K. Miyanami: *Chem. Pharm. Bull.*, 41, 580 (1993).
- 25) Watano, S., A. Yamamoto, K. Miyanami: *ibid.*, 42, 133 (1994).
- 26) Watano, S., K. Yoshikawa, K. Miyanami: *ibid.*, 42, 663 (1994).
- 27) Watano, S., T. Fukushima, K. Miyanami, T. Murakami: *ibid.*, 42, 1302 (1994).
- 28) Satoh, M., K. Higashi, F. Hamano, K. Miyanami, T. Ito, H. Yoshida: *J. Mater. Sci.*, 27, 5003 (1992).
- 29) 吉村: (社)近畿化学協会・材料化学部会資料 No. 76, 1 (1996. 6).
- 30) 内藤: 粉体と工業, 26 (5), 31 (1994).
- 31) Watano, S., K. Miyanami: *Powder Technology*, 83, 55 (1995).

特許一言メモ No. 160

特許が自宅のパソコンで出願可能に

特許庁は98年4月1日から、自宅のパソコンを使った特許出願システムを導入する。

特許庁は97年末までにパソコン用の特許出願ソフトを開発し、希望する個人・企業に無料で配る。出願者はこのソフトを利用し、ワープロなどで作成した出願書類をオンラインで特許庁のコンピューターに送れるようになる。

オンライン出願が普及すれば、出願者側は出願書類を特許庁に送る手間が省けるうえ、行政側も書類をデータベースに入力し直すなどの作業が必要なくなる。

事務コストの削減や職員の効率配置だけでなく、出願から特許付与までにかかる期間の短縮にもつながる。その推進のため、97年9月より各地においてパソコン電子出願の説明会を開催している。また、97年9月19日からはパソコン出願ソフトの申し込みを受付けている。パソコン出願ソフトは無料で、送料のみ着払いで、誰でも入手できる。

詳しくは、特許庁総務部電子計算機業務課まで。
TEL. 03-3581-1101 (内線2509)
(日経 9. 1. 20より抜粋) (特許室)

粉体技術の機能性材料作製への応用

横山 豊和*

Toyokazu Yokoyama

1. はじめに

21世紀に向けてエネルギー問題への対応は、地球環境、資源問題等の様々な課題と共に人類にとっての大きなテーマとなっている。これに関連して近年、携帯情報機器の急速な普及や無公害電気自動車の開発に向けた小型で性能のよい二次電池、あるいは太陽電池等の各種電池材料、また廃熱から直接クリーンな電気エネルギーを生む熱電材料等に強い関心が寄せられている。これらの機能性材料の形態やその製法には多くの種類があるが、これらの材料の製造プロセスにおいては固体粒子の集合体である粉体の混合物が原料となっている場合が多くみられる。

このような粉体プロセスにおいては、粒子の大きさや形状の制御、表面改質やコーティング、あるいは精密分散混合等の粉体処理操作が、最終製品の特性向上に重要な役割を果たしている。ここでは、エネルギー関連機能性材料として電池材料の製造過程における粉体プロセスの一例を示した後、当社で開発したメカノフュージョン原理に基づく機械的粒子複合化装置、ならびにバルスジェット分散機構を組み込んだ多機能型流動層造粒機アグロマスタを用いたこれらの機能性材料作製への応用について紹介する。

2. 電池材料と粉体プロセス

電池には一次電池、二次電池、燃料電池、太陽電池等と様々な形態があり、それぞれについて種類も多くまた次々と新しい材料が開発されてきている。例えば一次、二次電池についてみるとTable 1のような種類のものがある¹⁾が、粉体は主にこれらの正極、負極活物質原料として利用されている。これらの粉体材料の大部分は大きく、金属ならびに金属化合物と、カーボン類に分けられる。

粉体材料として金属の微粉体は一般に付着力が強く、延性、展性に富み、かつ反応性が高く、また、金属化合物ではこれらに加えてさらに硬度の大きな材料も多く、その取扱いが面倒な場合が少なくない。しかしながら、近年これらの処理に対するニーズが急激な増大傾向を示し、雰囲気制御や耐摩耗対策等を考慮しながら、粉碎・分級・混合・乾燥・充填・集塵のような粉体プロセスがそれぞれの製造ラインで重要な役割を果たしている。さらに後述のような装置を用いた粉体材料の高機能化処理の取組みも活発に行われている。

一方、近年新世代二次電池としてニッケル水素電池と共に注目されているリチウムイオン電池では、負極にカーボン系材料が使用されている。この電池の高性能化には、負極材であるカーボンが大きな影響を及ぼす一材料となっているが、これは大きく黒鉛（グラファイト）系炭素材料と、炭素（コークス）系炭素材料に分類される²⁾。黒鉛

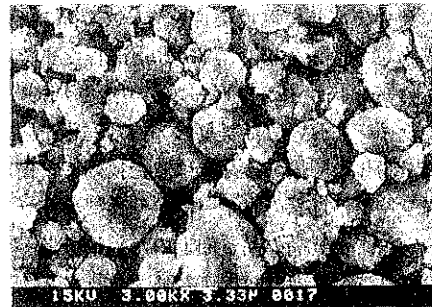
*ホソカワミクロン(株)技術本部 粉体工学研究所
(〒573-1033 大阪府枚方市招提田近1-9)
Tel. (0720)55-2220

Table 1 主な一次・二次電池の構成とエネルギー密度

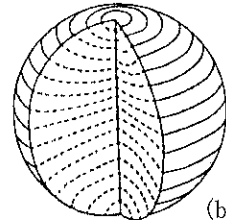
電池系	構成			公称電圧 (V)	エネルギー 密度 (Wh/l)
	正極活物質	電解液	負極活物質		
マンガン乾電池	MnO ₂	ZnCl ₂ NH ₄ Cl	Zn	1.5	200
アルカリ乾電池	MnO ₂	KOH (ZnO)	Zn	1.5	320
酸化銀電池	Ag ₂ O	KOH NaOH	Zn	1.55	450
空気電池	O ₂	KOH	Zn	1.4	1235
フッ化黒鉛 リチウム電池	(CF) _n	LiBF ₄ / γBL	Li	3	400
二酸化マンガ ンリチウム電池	MnO ₂	LiCF ₃ SO ₃ / PC + DME	Li	3	400
小形シール 鉛蓄電池	PbO ₂	H ₂ SO ₄	Pb	2	75
ニカド電池 標準 高容量	NiOOH	KOH	Cd	1.2	100 200
ニッケル・ 水素蓄電池	NiOOH	KOH	MH(H)	1.2	240
バナジウムリ チウム二次電池	V ₂ O ₅	LiBF ₄ / PC + DME	Li-Al	3	140
リチウムイ オン二次電池	LiCoO ₂	LiPF ₆ / EC + DEC	C	4	280

を負極に用いた場合、リチウム原子をその結晶内にインターカレートできる容量に限界があり、理想状態であっても容量密度は372mAh/gが最大となるが、低温焼成炭素では黒鉛の理想容量を大幅に上回ることがある。これらのカーボン材は粒子の大きさだけでなくその構造や形状が重要な因子となっており、繊維状、球形、粉末状など様々なものがある。これらの中で球形のメソフェーズ小球体と呼ばれるカーボンマイクロビーズは、球形形態であることから、比表面積を最小にして電解液の分解を最小限に押さえ、かつ充填密度の向上に有利である。さらにメソフェーズ小球体はFig.1にあるようにラメラ構造と呼ばれる層状構造を持つために充放電時のリチウムのインターカレート/デインターカレートを容易にすることなどにより高容量の負極が得られるものと考えられている³⁾。

Fig.2はそのカーボンマイクロビーズの製造プロセスのフローシートを簡略化して示したものであ



(a)



(b)

Fig.1 メソフェーズ小球体の
(a) 走査電子顕微鏡写真と
(b) ラメラ構造の概念図

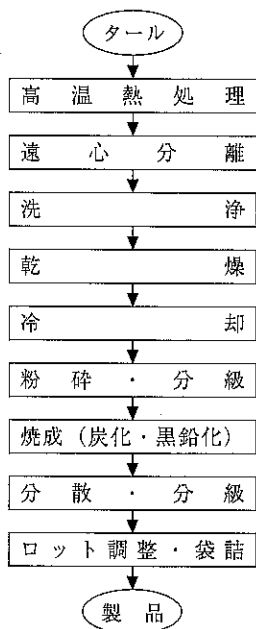


Fig.2 カーボンマイクロビーズの製造フロー図

る。タールは高温で熱処理されメソフェーズピッチが形成され、遠心分離・有機溶剤洗浄によりマトリックスに含まれる小球体を取り出し、乾燥・冷却後、粉碎・分級を行う。さらに炭素化・黒鉛化の条件に応じて温度条件を変えて焼成を行い、焼成物を分散・分級して1~80 μm 程度までの大きさの真球状カーボンビーズが製造されている。このラインにおいてはプロセスの効率化を図るために、粉体の乾燥・冷却には熱交換効率に優れた回転シャフト付きの水平円筒型乾燥機ソリッドエアーが、また製品の品質向上のために分散・分級には高性能の風力分級機ティープレックス、そしてロット調整・袋詰めにはノウタミキサやストット充填計量装置のような高性能粉体機器が用いられている。また、これらの中で粉体乾燥プロセスは、有機溶剤の防爆のために窒素ガスの閉回路システムとなっている。

3. 粉体材料の高機能化とミクロ／マクロ粒子複合化

粉体材料は、バルクの固体に比べてより大きな比表面積を持ち、いろいろな意味で反応性に優れた機能性材料形態であり、上述の通り様々な材料

プロセスにおいて既に種々の形で利用されてきている。その作製方法については、粉碎法あるいは、化学的合成法によって、それぞれブレイクダウン、ならびにビルドアップの両面から活発な研究開発が行われている。さらに近年、多様な応用に向けて単に細かい粉体を得るだけでなく、その粒度分布あるいは粒子形状についても最終製品への様々な影響が確認されており、これらをコントロールすることが重要となってきた。

一方、新素材の創製や材料の高機能化に向けて、いくつかの種類の材料を混ぜ合わせ、粒子レベルでの加工処理を行うことにより、それぞれの特徴を生かした複合材料を作製するための粉体材料の複合化にも強い関心が寄せられている。固体材料の複合化の手法としてはFig.3にあるようにCVD法やインターカレーション等を応用した分子レベルでの複合化から、機械的粒子複合法を中心とした微粒子レベルの複合化、さらに造粒やコーティング等の比較的大きな粒子を作製処理する方法がある⁴⁾。一般に前者に向かう程、ミクロなレベルでの物質の複合化が可能であるが、後者に向かう程処理量などの生産性が上がるため、本来目的

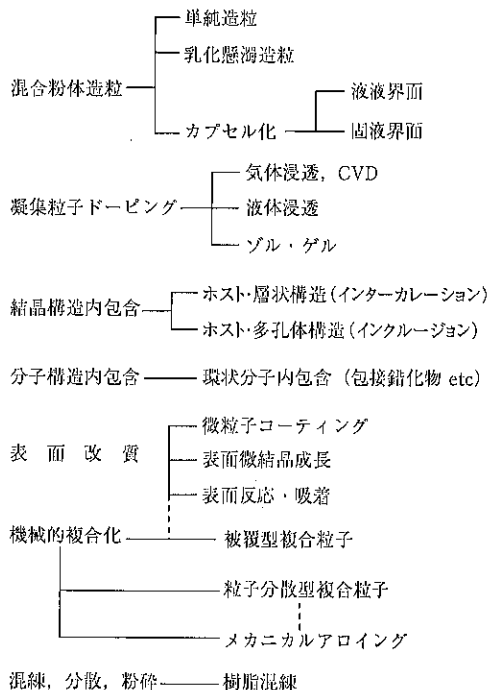


Fig.3 固体粒子を利用した複合粒子形成技術

としている製品仕様に合わせて手法の選択が必要となる。

ここではサブミクロン域から数100 μm の範囲の比較的微小な粉体粒子の複合高機能化処理に適した機械的手法に基づく装置と、10 μm 辺りから数mm程度の比較的大きな粒子または顆粒体を対象とした造粒・コーティング手法に基づく装置の特徴と、機能性材料作製への応用例について述べる。

4. メカノフュージョンによるマイクロ粉体の機械的高機能化処理

4.1 メカノフュージョンの原理と特徴

本装置は従来乾式超微粉碎機として開発されたもので、固体粒子に作用する力の加わり方が他の方法とは大きく異なった特徴的なもので、その結果処理された粉体材料もユニークな構造や特性を示すようになる。その原理はFig.4に示すように、回転する容器内壁に粉体材料を遠心力で固定し、中心軸に固定された曲率半径の異なるアームヘッ

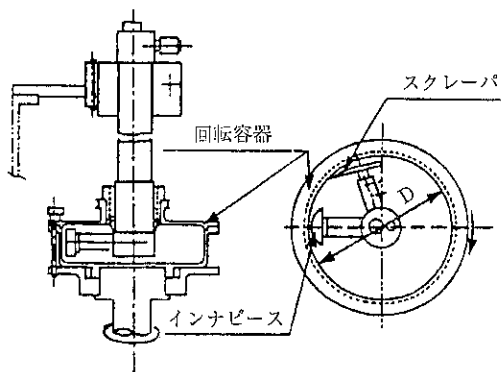


Fig.4 メカノフュージョンシステム本体部の概略図

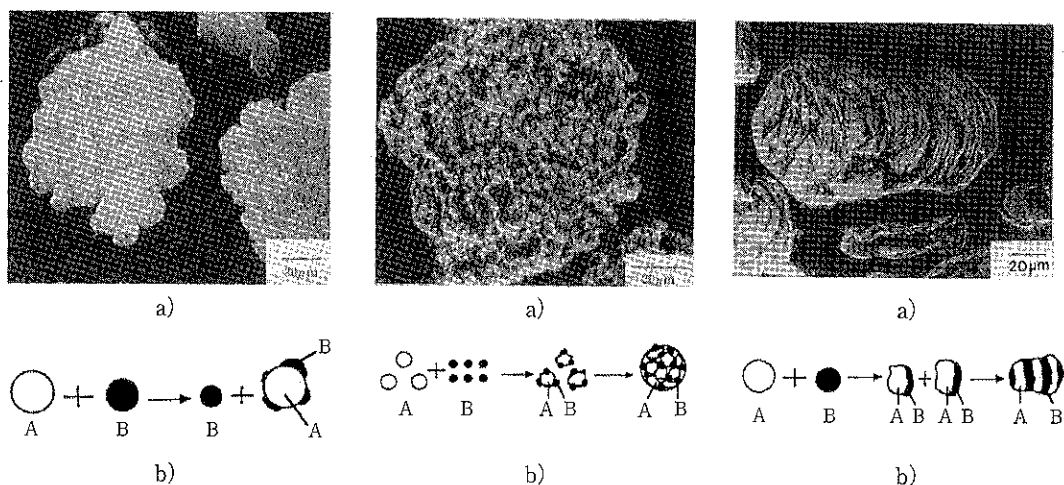
ドを持ったインナピースとの間で瞬間的に圧密され強力な圧縮剪断作用が繰り返されるというものである。この原理の特徴は、粒子の表面に集中したエネルギーが作用し、これらを圧縮破壊することなくその粒子の表面改質や複合化を行うことができる点である。

粒子の複合化に関しては粒径の問題と共に重要なポイントはその内部構造であるが、メカノフュージョンシステムを用いて様々な構造の複合粒子が作製されている。例えばNiとAlの複合化においてTable 2の条件によりFig.5にあるような3つの異なる形態の粒子が得られている⁵⁾。(1)は比較的大きな宿主粒子の周りに小さなゲスト粒子が固定されるような表面融合型複合粒子、(2)はゲスト粒子と宿主粒子が共に細かくお互いに混ざり合い分散されながら凝集体を形成するような微粒子分散混合型複合粒子、そして(3)は宿主粒子とゲスト粒子が変形しながら層状のラメラ構造を形成していく場合である。これらの構造は、複合化する粒子のそれぞれの物性や粒径、添加率等と共に、装置の操作方法等によっても異なってくるためにそれぞれの場合に応じた粒子設計が重要である。

多くの場合、複数材料混合物の機械的処理により、処理品は原料と大きく物性の異なった結果を示し、固体材料の分子・原子間結合力等が原材料のそれらと異なるという分子レベルでの相互作用の存在が認められている。例えばFig.6はTiO₂/ガラス複合化における粒子表面のESCA分析結果を示したもので、O_{1s}及びTi_{2p}のピークは複合化によって明確にシフトし、複合化によってゲスト/宿主粒子間に電子の授受を伴う相互作用が存在することが明らかになっている⁶⁾。

Table 2 Ni-Al複合粒子の原料特性とメカノフュージョン(MF)の処理条件

	試料	組成 at%Ni	MF処理原料の粒径(μm)			MF処理条件	
			NiAl	Ni	Al	時間	回転数(rpm)
(1)	NA4810	48	—	82	19	10 min	1500
(2)	NA3210	32	—	1.9	5	10 min	2000
(3)	NA5115	51	—	7	30	15h	200-220



- (1) a) NA4810粉末の断面SEM像。
ニッケル（明）とアルミニウム（暗）粉末のメカノフュージョン処理によってつくられた被覆型構造。
b) 被覆型構造形成過程の模式図。
- (2) a) NA3210粉末の断面SEM像。
ミクロンサイズのNi-Al複合粉末を2000rpmの高速回転でメカノフュージョン処理することによりできた凝集構造。
b) 凝集構造形成過程の模式図。
- (3) a) NA5115粉末の断面SEM像。
ジルコニア媒体で15時間メカノフュージョン処理されたNi-Al複合粉末により形成されたラメラ構造。
b) ラメラ構造形成過程の模式図。

Fig.5 メカノフュージョンシステムで作製されたNiAl複合粒子の構造

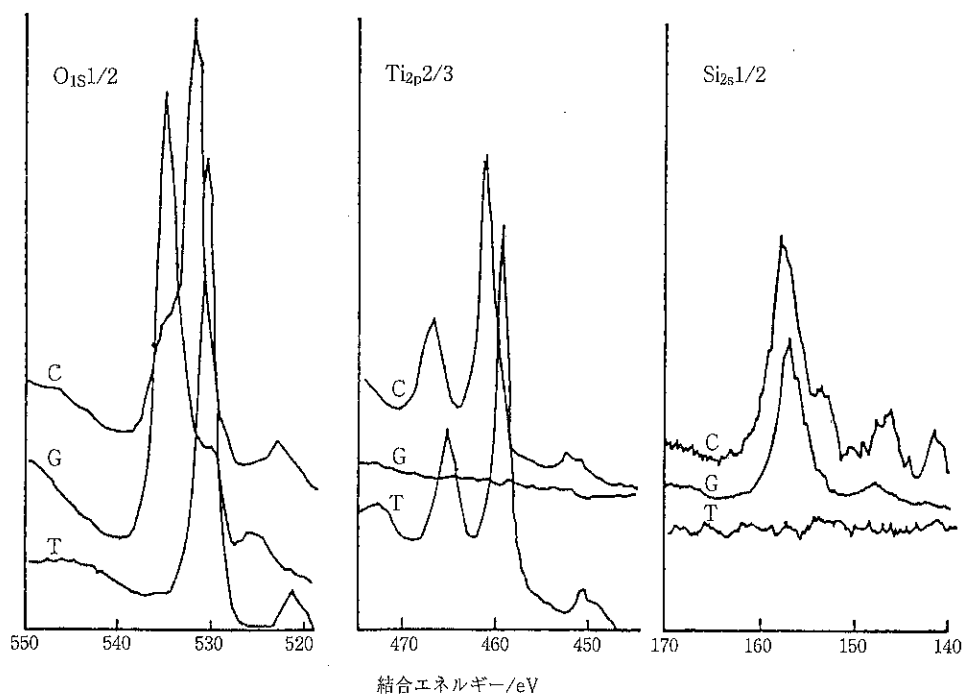
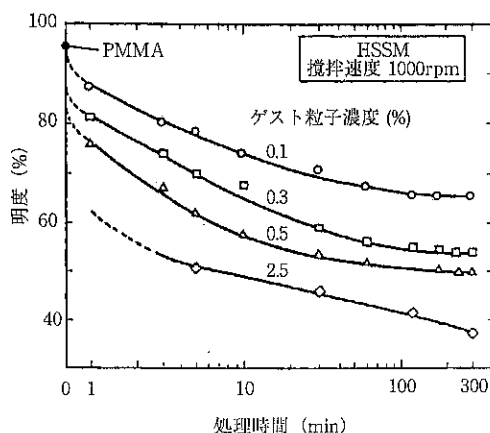
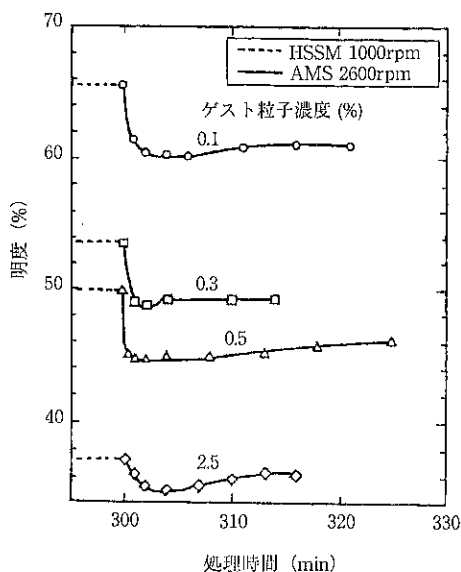


Fig.6 TiO₂(T), Glass(G)および同複合粒子(C), 表面のXPS(ESCA)分布チャート

このようなメカノケミカル反応的な効果が直接に見られないような場合であっても、異なる材料同士のミクロな粒子レベルでの精密混合を行うことが可能である。例えばFig.7は高速剪断混合機とメカノフュージョンシステムの混合度ならびに混合速度を比較したもので、黒色のマグネタイトブラックと白色のPMMAを混合し、その混合度を明度によって評価した例である⁷⁾。これによると前者で300分間処理したものを、後者でさらに処理すると一段と混合度が上昇し、かつその処理



(a) 高速攪拌型混合機 (HSSM) による処理



(b) メカノフュージョンシステム (AMS) による処理 (HSSM 300分処理品を使用)

Fig.7 PMMA粉体 (白色) とマグネタイトブラック微粒子 (黒色) の混合過程の比較

速度も極めて大きいことが分かる。このような混合特性は、種々の混合機における粉体に投入する機械的なエネルギー密度と混合度の比較からも明らかであり、メカノフュージョンシステムはある意味では粉体のミクロなレベルでの高性能精密混合機であるとも言える。

4.2 雰囲気の影響と真空型メカノフュージョンシステムの開発

このような機械的粒子複合化や表面改質、精密混合等の処理において雰囲気が大きな影響を及ぼすケースが増えてきている。特に材料が金属微粒子や反応性薬品粉体のような活性な材料である場合には、微細化され機械的に活性化された粒子は雰囲気中の酸素や水分等と特に反応しやすくなるために、不活性ガスや真空中での処理が必要となる場合が多い。

また、真空度が高くなるにつれて、単に不純物の生成による品質の劣化を抑制するだけでなく、固体粒子間に介在する気体分子の濃度が小さくなるために、固体粒子間の直接的な接触を図ることができ、粒子複合化をより促進させることが期待できる。例えばFig.8はアルミナと銅との粒子複合化における処理温度と複合化率に及ぼす雰囲気圧力の影響を調べたものである⁸⁾。これによると真空度が高くなるにつれて処理温度が上昇傾向を示し、複合化率が増大していることが分かる。このメカノフュージョンシステムでは材料に集中的かつ瞬間的に強力なエネルギーが作用するため、金属とセラミックスのような双方に硬度の高い材料の粒子複合化を行うことも可能である。Fig.9はステンレス球表面にジルコニア微粉体を表面融合させたもので、処理時間の経過と共に表面のジルコニア層の緻密化が進行している様子がみられる⁹⁾。また真空型メカノフュージョン装置を用いて、微量のCを添加することにより、金属の種類によっては表面の酸化皮膜の除去が可能であり、粉末の精製にも有効であることが明らかになっている¹⁰⁾。このような真空中でのメカノフュージョン処理のために開発された装置の概観をFig.10に示す。構造的に簡略化が図られコンパクトな設計になっており、オイル拡散ポンプを使用して 10^{-5} torr程度までの真空度が得られる。

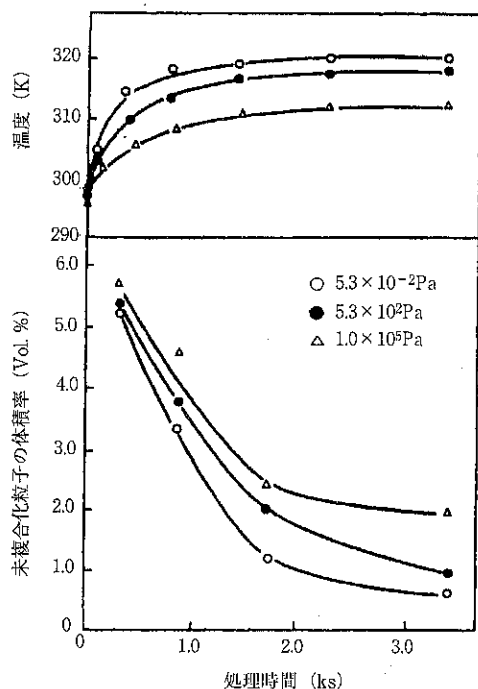


Fig.8 メカノフュージョンによる粒子複合化における真空度が処理温度、未複合化粒子の体積率に及ぼす影響

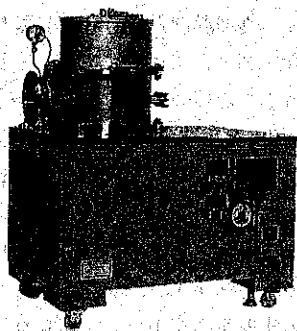


Fig.10 真空型メカノフュージョンシステムの外観 (W: 1100, D: 700, H: 1250mm)

実際の材料開発において、粒子複合化はその製造プロセスの重要な一ステップであるが、その後に成形、焼結プロセスが続く場合が多く、これらの過程においても雰囲気の影響の大きい場合が見られる。例えば金属粒子にセラミックス材料を真空中メカノフュージョン処理し真空中で焼結したものと、アルゴンガス中で処理し真空中で焼結したものとを比較すると、後者に比べて前者の方が

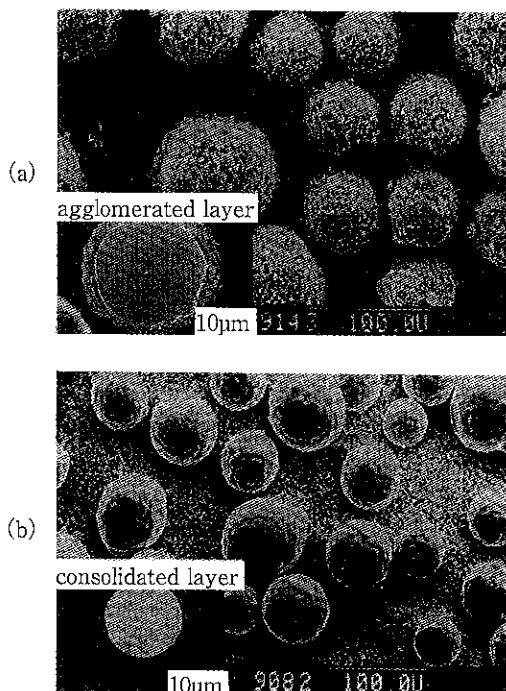


Fig.9 真空型メカノフュージョン装置により作製したステンレス球 (ホスト: 平均径35 μm) とジルコニア微粉 (ゲスト: 同0.3 μm) の表面融合型複合粒子
(a) 30分処理
(b) 2時間処理

組織が均一で空孔等が見られない結果が得られている。このような真空中での処理効果を生かして、より高性能の材料の創製に資することを目指して、NEDO (新エネルギー産業技術総合開発機構) の助成を受けて、真空型メカノフュージョン直接成形焼結装置を開発した。これは、真空中で機械的粒子複合化処理を行った粉末製品を外気に触れることなく、直接に真空中で圧縮成形し、さらに焼結まで同じ真空雰囲気下で処理を行うことができるように工夫された装置である。本装置を用いて、金属粉末材料を中心にして様々な用途への応用を実験的に検討中である。

4.3 電池材料への応用

メカノフュージョンシステムを用いて、電池材料に関しては、種々の金属間化合物とカーボン粒子、水素吸蔵合金とNi, Cu微粉末等を始め、様々な系での粒子複合化、あるいは表面改質等が行わ

れている。例えばニッケル水素電池は、ニッケル-カドミウム電池と互換性を持ち、かつ高エネルギー密度を有する二次電池として1990年の実用化以来急激に市場が拡大しているが、その負極は水素吸蔵合金の微粉末を集電体に担持する方法で作製される。この電池の放電容量と寿命を向上させるために、材料の機械的強度と共に、粒子間の良好な電導性が要求されている。そこで水素吸蔵合金粉末に銅粉末をメカノフュージョン法により複合化して、合金粉末表面の電導性の改良を図り、負極の放電容量の向上が図られている¹¹⁾。Fig.11は充電サイクル回数に対する放電容量を示したものであるが、10%のCuの複合化により放電容量が明らかに改善されていることが分かる。なお、この場合乳鉢中手混合では同じ混合比率でもそれほどの改善効果は見られない。また、コバルト等の添加・複合化によりさらに放電容量が改善されている結果が報告されている。

一方、この場合粉体原料の粒子形状も電池特性に顕著な影響を及ぼす。Fig.12は、メカノフュージョン法により、水素吸蔵合金に異なる粒子形状を持った導電助剤粉末を使用して複合化し、作製した電極の放電容量を比較したものである。これより樹枝状銅粉を用いてプレス成形したり、

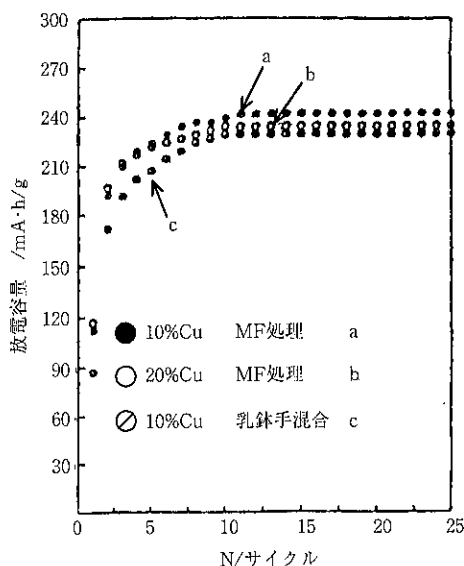


Fig.11 メカノフュージョン (MF) 法による水素吸蔵合金へのCuの複合化による放電容量の改善効果 (ニッケル水素電池)

PTFE樹脂で結着した電極よりも、片状銅粉や片状ニッケル粉を用いてプレス成形した電極の方が、合金単位当たりでより高い放電容量 (合金利用率) が得られている¹²⁾。これは電極材料内で片状導電粒子が層状に配列したネットワークが形成されているためと考えられており、これによって材料の強度や電極性能が大幅に向上することが明らかになっている。

これらの最終製品特性評価以前の処理粉体の直接的な評価方法としては電顕観察の他、比表面積あるいは高密度が重要な指標となる場合が多い。一般に例えばFig.13に示す珪砂へのTiO₂微粒子の複合化時に見られるように、粉体の比表面積は、

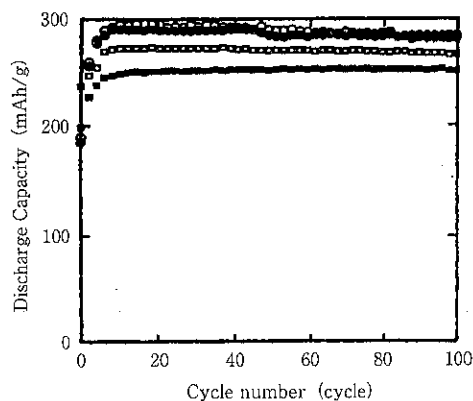


Fig.12 水素吸蔵合金 (MH) に異なる導電助剤を複合化した場合の放電容量の比較

- a ■ 樹枝状 Cu(Cu/MH=0.2) 5wt%PTFE
- b □ “ Cu(Cu/MH=0.2) 98MPa加圧成形
- c ○ 片状 Cu(Cu/MH=0.2) 98MPa
- d ● “ Ni(Ni/MH=0.2) 294MPa

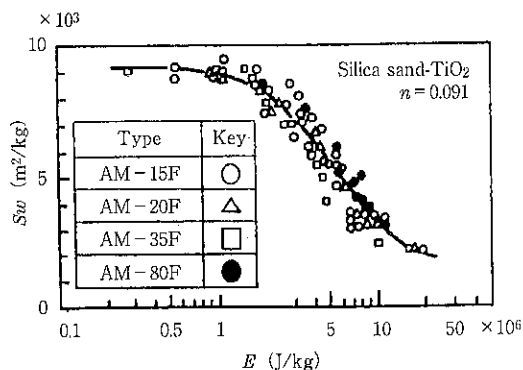


Fig.13 型式の異なるメカノフュージョンシステムでの複合粒子比表面積と単位重量当たりの投入エネルギーとの関係 (AM-のあの数値は処理容器の直径をcmで示す)

単位重量あたりに加えられたエネルギーで整理すると装置の大きさによらずに一定の関係が得られ、複合化過程とのよい対応が見られる¹³⁾。電池材料粉末の機械的処理においても、この比エネルギー消費量は、複合化や粒子形状制御過程における嵩密度等と良好な対応関係が得られており、装置の条件設定や運転操作条件の決定、製品評価等の実用的な目安となっている。

5. アグロマスタによるマクロ造粒とマイクロ造粒・マイクロコーティング

5.1 アグロマスタの原理と特徴

アグロマスタは当社で開発された多機能型流動層造粒機で、流動層部に攪拌羽根とスリット付きの転動回転盤を組み込み、粉体原料の混合、造粒、コーティング、乾燥などの操作を1台で行うことができる装置である (Fig.14)。本装置では流動化空気、風量や温度、添加バインダの流量、攪拌羽根や円盤の回転数等多くの操作因子があり、これらをタイミングよく的確に制御することにより、製品顆粒体の大きさ、密度、形状等をコントロールすることができる。特に本装置では操作の自動化と最適化を図るために、流動化粒子の水分ならびにその流動状態を、それぞれ赤外線水分計なら

びにアコースティックエミッションセンサを用いてオンラインで計測し、造粒原理に基づくファジィ推論を取り入れたソフトウェアを開発し応用している¹⁴⁾。

本装置は通常、微粉体を原料として数100 μm ないしはmmオーダの顆粒体を作製するために用いられることが多いが、近年顆粒体も微粒化の傾向を示すと共に、微粒子の表面を液膜で被覆し、これを乾燥することによって粒子の表面改質を行うマイクロコーティングへのニーズも増えてきている。そこで、本装置のハード面の開発の一展開として、流動層対向流ジェットミルの原理を取り入れ、流動化部に複数本のジェットノズルを向かい合わせた配置で取り付けて、これらにパルス的にエアジェットを吹き込む分散機構を組み込んだ (Fig.15)。

これにより、様々なアプリケーションの範囲が広げられた¹⁵⁾。特にこのパルスジェット粉砕分散機構の採用により、従来困難であった10 μm 程度の微粒子の分散による流動化、一次粒子の表面上の均一な液体表面層の形成によるマイクロコーティングが可能になり、また、粒度分布のより狭い微細な顆粒体の作製も実現された。さらに、粒度が異なる粉体の混合物に表面コーティングを施す場合、通常の攪拌流動層に液添するだけではFig.16(b)

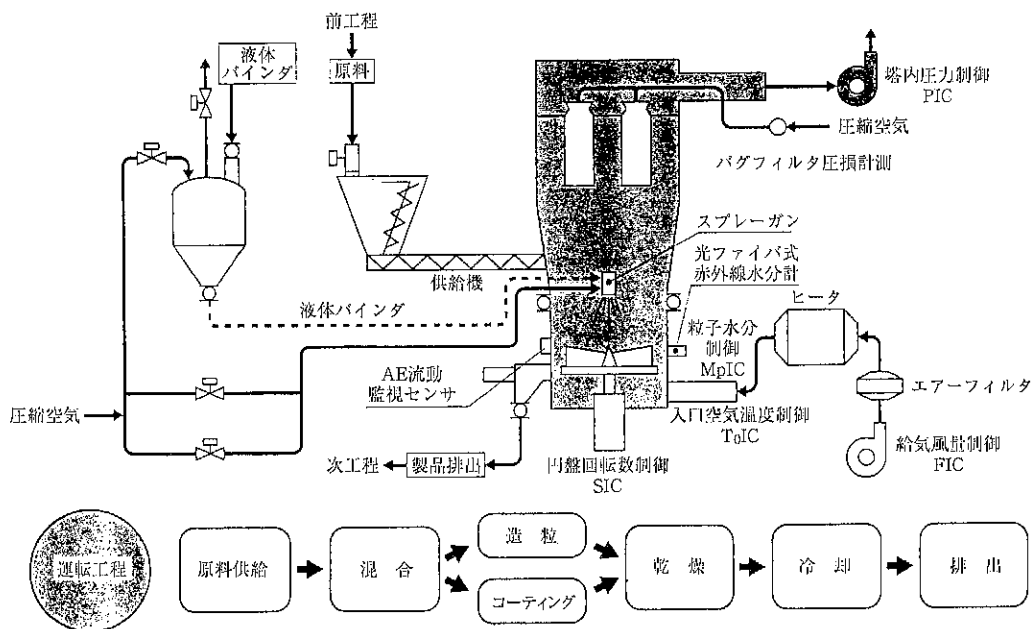
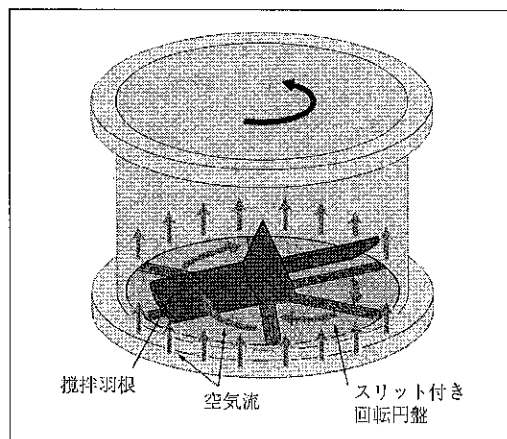


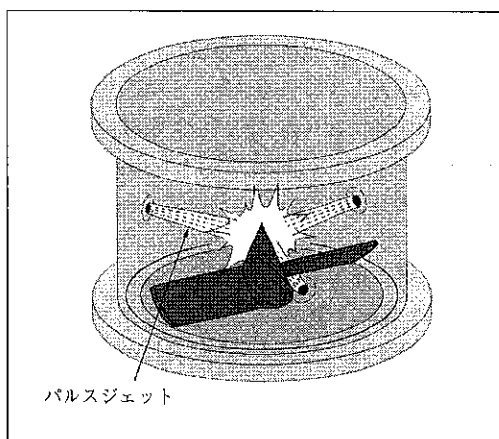
Fig.14 自動運転式・多機能型流動層造粒機アグロマスタの構成とフロー図

のように微細粒子同士が凝集したり、微細粒子が粗粒子に付着することにより一次粒子レベルのコーティングが不完全になる。一方、パルスジェットを用いた分散により、これらの一次粒子レベルの表面コーティングが可能となった (Fig.16(c)).

また、フィルターケーキのような湿潤塊状原料から流動性のよい顆粒体を得るためには、通常乾燥、解砕後に造粒を行う必要があるが、パルスジェット付アグロマスタではこれらの操作を1台の装置で連続的に処理できるメリットがある。

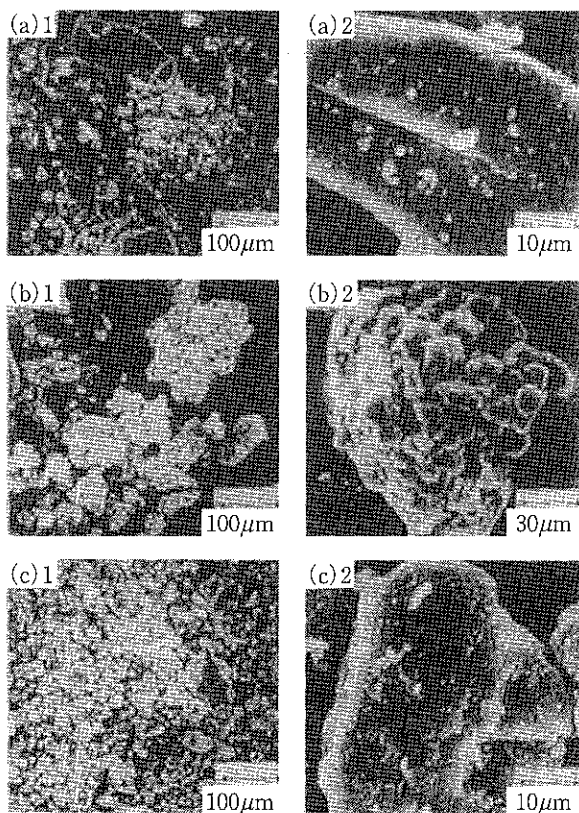


(a) スリット付回転円盤の構造



(b) 対向流式パルスジェットの構造

Fig.15 アグロマスタの流動層部の構造



- (a)1 原料粉体
- (a)2 (a)1 の拡大
- (b)1 攪拌流動層コーティング製品
- (b)2 (b)1 の拡大
- (c)1 PJ攪拌流動層コーティング法
- (c)2 (c)1 の拡大

Fig.16 攪拌流動層コーティング法とパルスジェット (PJ) 攪拌流動層コーティング法の比較

5.2 アグロマスタによる新素材プロセスへの応用

造粒方法にも多くの種類があり、それぞれの用途によって要求製品の粒度や形状、密度等の仕様がまちまちであるが、従来からの流動性やハンドリング性の向上、充填性や圧密性の向上、溶解性や反応性の向上等の目的以外に、薬品類の徐放性や製品の電磁氣的・光学的機能特性等の向上を目指した造粒、コーティングが行われている。また、新素材関連材料については一般的に要求される顆粒体、コーティング粒子の粒径減少の傾向が強くなっている。電池材料に関しても材料の充填特性を高めて容量密度の向上を図ったり、また10 μ m程度の二次電池用金属化合物材料粒子の表面を傷つけることなく、これにアルカリ処理を行い電極材料として利用されているケースもある。この分野のニーズは二次電池の需要の急激な増大に伴い大きく伸びており、既に大型のアグロマスタも納入され稼働している。なお本装置のアプリケーションはその他、様々な電池材料、電子・磁気材料、塗料、医薬品、抗菌材料、機能性食品等の分野に広がりが見られ、微粒子のマイクロコーティングや微細顆粒体、あるいはマクロな複合顆粒体等の作製へのニーズは益々増える傾向にある。

6. おわりに

エネルギー関連材料は今後も益々その需要が拡大していくと共に、新しい材料も次々誕生してくるものと思われる。その際これらの材料の製造プロセスにおいて取り扱われる粉体原料の処理についても新しい見方が必要になってくる。このような観点より、基礎的、原理的追求を図る研究機関と、材料開発・製造メーカ、ならびに製造プロセスメーカの協力による、それぞれのメリットを生かした複合的な取組みが今後益々重要になると思われる。そのために現場での情報交換を図りながら、機器メーカの立場からその応用と研究開発をさらに進めていきたいと考えている。

参考文献

- 1) 飯島孝志：National Technical Report Vol. 40, No.4, Aug. 427 (1994)
- 2) 嘉数隆敬；矢田静邦：第36回電気化学セミナー「電池材料開発の最先端」(1996.7.16-17), p.11, p.21
- 3) 星野謙一, 村上哲也, 大塚敦, 尾崎義幸, 渡辺庄一郎, 高橋由衣：National Technical Report Vol. 40, No. 4, Aug. 455 (1994)
- 4) 荒川正文：粉碎, No. 33, 60 (1989)
- 5) Z. J. Chen, H. Herman, and R. Tiwari: Proceedings of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, Florida, USA, 28 May-5 June 1992, p. 355
- 6) 仙台保：粉碎, No. 35, 83 (1991)
- 7) M. Alonso, M. Satoh and K. Miyunami: Powder Technol., 59, 45 (1989)
- 8) 加賀寿, 田谷嘉浩, 下野功, 片山博：粉体および粉末冶金, 39 (7), 546 (1992)
- 9) 丹野浩一, 小名木忠志, 内藤牧男, 横山豊和：粉体工学会誌, 30 (6), 416 (1993)
- 10) 野城清, 内藤牧男, 近藤光, 中平敦, 新原皓一, 横山豊和：粉体および粉末冶金, 43 (3), 396 (1996)
- 11) 和田仁, 吉永弘, 梶田治, 境哲男, 宮村弘, 栗山信宏, 上原斎：粉体および粉末冶金, 40 (10), 1013 (1993)
- 12) 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)
- 13) 内藤牧男, 吉川雅浩, 田中俊成, 近藤光：粉体工学会誌, 29 (6), 434 (1992)
- 14) H. Tsujimoto, T. Yokoyama and I. Sekiguchi: '96 China-Japan Symposium on Particuology, Beijing, China, p. 412 (1996)
- 15) 辻本広行, 横山豊和：粉体工学会誌, 33 (6), 476 (1996)

ホソカワミクロン アグロロボット (Windows 95版)

技術本部・粉体工学研究所*

1. 概要

粉体の付着、凝集ならびに圧縮性の力学的性質は、粉体プロセスを立案する際や品質管理等において重要な評価項目となっている。この力学的特性の測定法には既に数多くの測定法とその装置が提案されている。

しかし、操作性、測定値の再現性ならびに必要なに応じた測定レンジを求めるとなると十分でない場合が多い。

アグロロボットは、従来の測定器では困難であった測定領域において安定した測定ができる、粉体層の圧縮ならびに引張破断特性の自動計測を実現したコンパクトな粉体物性評価装置である。

これを用いて、乾燥粉体だけでなく、実際の造粒操作で使用するバインダを含んだ湿潤粉体の圧密充填特性の評価や付着力の測定を行ったり、造粒体の圧縮破壊強度の解析評価も可能である。

また、今回新たにアプリケーションソフトをWindows対応としたことにより、測定ならびにデータ解析の操作性が一段と向上した。

2. 装置の構造と測定原理

アグロロボット (Photo.1) は圧縮部 (本機中央部右手) と引張部 (同左手) からなる本体と、これを制御し、得られたデータを解析するパソコンより構成されている。測定セルはFig.1に示すように上部セルと下部セルからなり、粉体試料は下

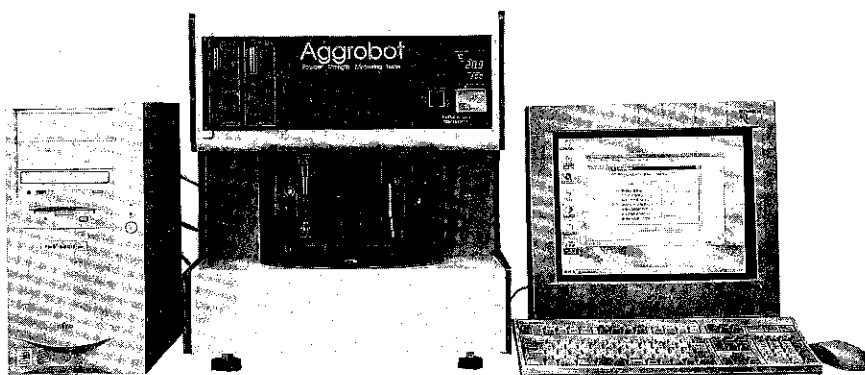


Photo.1 アグロロボット

*ホソカワミクロン(株)技術本部 粉体工学研究所
(〒573-1033 大阪府枚方市招提田近1-9)
Tel. (0720)55-2220

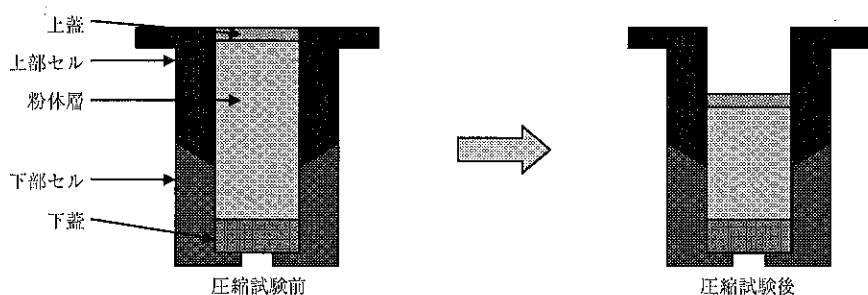


Fig.1 測定セル断面図

蓋の上に充填し、これに上蓋をかぶせて本体の所定の位置にセットする。この状態で試料重量を始め必要な測定条件データをパソコンに入力し、スタート指示を与えると測定が開始され、以後自動的にデータの取り込みが行われる。

圧縮試験時には、セルの上蓋を一定速度で押しつける圧縮ヘッドに作用する圧縮力と試料層高が、それぞれロードセルとポテンションメータで計測される。この時セル内圧の増大により上部セルが浮いてしまわないように、圧縮に先だって上部セルをスプリング付のリングで固定するようになっている。

予め設定された最大圧縮力に達すると、圧縮引張自動測定の場合は、ある一定の保持時間の後、

測定セルが自動的に引張ユニットに移動する。引張試験時には、Fig.2に示すように引張用のフックが上部セルを持ち上げ、その時の引張力と試料層高の変化がそれぞれストレインゲージとレーザ変位計を用いて計測される。この時、引張フックとストレインゲージとの間にはスプリングが挿入されており、負荷時にはこれが伸びることによって引張力をより安定した状態で精密に測定できるように工夫されている。

引張によって粉体層が破断し、セルが分割され設定の時間が経過すると引張試験が終了し、自動的にセルテーブルがホームポジションに戻ると共に、入力データならびに測定データがパソコンに保存される。

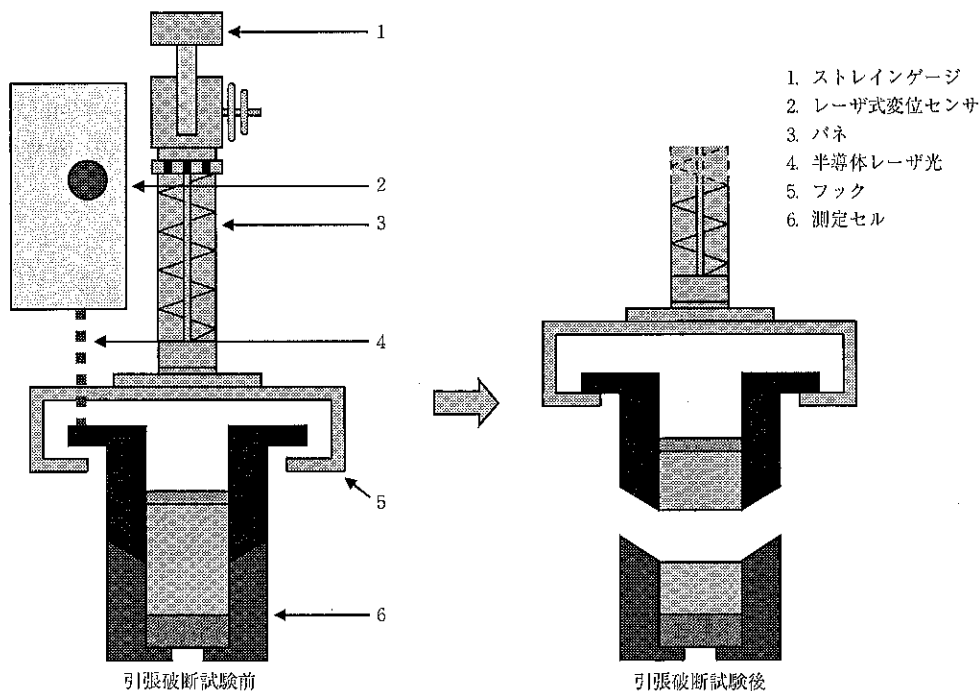


Fig.2 引張ユニット部詳細

3. データ解析の特長

本装置は本質的に粉体層の圧縮と引張時の応力と変位の関係を測定するものであり、これらより充填率－圧縮応力曲線 (Fig.3), 引張応力－引張変位線図 (Fig.4) 等のグラフを出力させることができるが、予め粒子密度や平均粒径等のデータを入力しておくと、粉体層の空間率やRumpf式に基づく2粒子間力, あるいは破断エネルギー等を求めることができる。

また、新たに圧縮試験終了後の粉体層の膨張変位を測定するスプリングバック変位測定機構を設けた。

さらに、本装置は元々粉体の造粒プロセスの解析用に開発されたものであり、粉体試料が液体バインダを含んでいる場合、バインダの質量と密度を入力しておけば、含液率、飽和度、ならびに塑性限界相当含液率や造粒指数を求めることができる。

このようにして本装置は、ホッパーやサイロ内での粉体の凝集や固結現象の評価あるいは粉体製品の品質管理や検査だけでなく、バインダが混入した湿潤粉体層の付着力測定や、造粒操作条件の選定, あるいは粒子複合化のための材料特性評価などへの応用の可能性がある。さらに圧縮特性の解析より造粒体粒子強度の評価や粉体層の応力緩和現象の測定ができる。

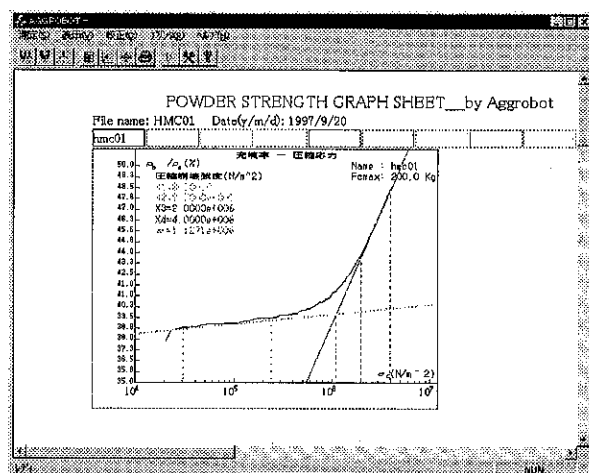


Fig.3 セラミックス造粒体の充填率と圧縮応力の関係ならびに圧縮崩壊強度解析結果

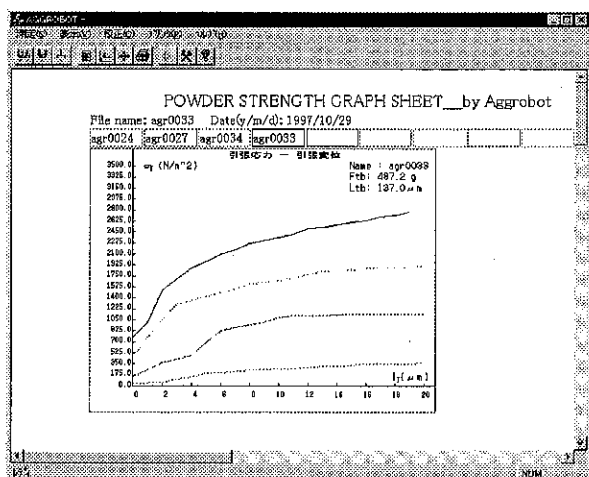


Fig.4 セラミックス造粒体の異なる予備圧密力における引張応力と引張変位の関係

4. 測定の様様

測定方法	垂直圧縮・垂直引張法
圧縮力	0.1～200kgf (最小設定単位 0.1kgf)
圧縮時層高	0～30.0mm (分解能0.1mm)
圧縮速度	0.02～1.12mm/s (0.01mm/s毎に設定可能)
引張力	0.1～3000gf
引張変位	2.0～5000 μ m (分解能2.0 μ m)
引張速度	0.02～0.64mm/s (0.01mm/s毎に設定可能)
加温・冷却 ユニット	半導体電子制御 (発注時オプション) 設定温度範囲: 5～70℃
操作部	パソコンキーボードより入力 本体正面左上: 引張・圧縮アンプ調整 本体正面右上: 加温・冷却ユニットスイッチ, 温度コントローラ
入力電源	AC100V
周波数	50/60Hz
消費電力	約190W (加温・冷却ユニット使用時 約300W)
外形寸法	500mm (W)×480mm (D)×570mm (H)
本体重量	61.0kg (加温・冷却ユニット装着の場合 63.0kg)
付属部品	・アグロロボットプログラムソフト: 3.5インチ (Windows® 95標準対応) ・モータコントロールボード拡張基板 (パソコン側に装着) ・AD変換ボード拡張基板 (パソコン側に装着) ・接続ケーブル (アグロロボット本体-パソコン本体用): 3本 (1.5m) ・試料セル一式 (上部セル, 下部セル, 上蓋, 下蓋): ID-10mm, ID-15mm, ID-20mm, ID-25mm (いずれか一組, 他はオプション) ・引張試験用スプリング: OD-0.6mm, OD-0.7mm, OD-0.8mm, OD-1.0mm, OD-1.2mm (いずれか一組, 他はオプション) ・引張力アンプ校正用バランスウエイト: 100g ・圧縮力アンプ校正用スプリング: 3kg用 ・スプリングバック校正用金属棒: ID-10mm, ID-15mm, ID-20mm, ID-25mm (いずれか一個, 他はオプション) ・粉取り出し用治具 ・AC100V用電源コード (3Pアダプタ付き) ・パソコン一式 (オプション): PC本体, キーボード, マウス, モニター, プリンター, プリンターケーブル

(Windows® は米国マイクロソフト社の米国及び, その他の国における登録商標です.)

5. 用途

- ・成形用顆粒の圧縮破壊強度の評価
- ・粉粒体層と打錠成形臼との付着力測定
- ・貯槽内での粉体の凝集や固結現象の評価
- ・粉体製品の付着, 凝集力などの品質管理や製品検査
- ・粉体の圧縮・引張特性に及ぼす温度依存性
- ・粉体圧縮後膨張変位 (スプリングバック) 測定
- ・バインダ混入粉体の圧密による凝集粒子強度の評価
- ・研究所や試験室における粉体の力学的性質の検討

ホソカワミクロン パウダテスタ PT-R型

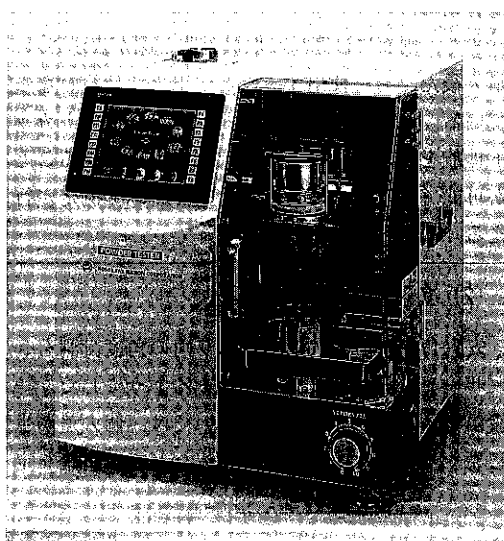
技術本部・粉体工学研究所*

1. はじめに

粉粒体を処理したり、ハンドリングする上で、その物性を正確に把握することは、基礎的且つ重要な事項である。しかしながら、微粒子の集団としての粉体は気体や液体のように単相系では存在せず、常に気体或いは液体との2相系または気体と液体を含む3相系で存在するので、その組合せは非常に複雑であり、物性の絶対的な測定は困難なことが多い。

粉粒体の最も顕著な特徴であり、またハンドリング上からも重要な性質である流動性は、材料の持つ物理化学的、力学的性質や雰囲気との総合された結果として表われるもので、条件が複雑なため理論的に解析するのは難しいのが現状である。

1965年、Chem.Eng.誌に掲載された、Dr. R.E.Carrの提案は、粉体の流動性に関する安息角や圧縮性など数種類の特性値を測定し、これらを総合して流動性に関する評価を定量的に表現しようとするものであった。この方法はDr. Carrが3,000種に近い粉体を扱って、現象面から経験的な手法によって得たものであり、理論的な裏付けには欠ける点はあるものの、多くの因子を総合的に考慮している点と流動性の程度を点数で評価する点、更には比較的簡単な手法を用いている点に特徴がある。



これらの特徴に注目し、1969年に7種の測定を1台で行える測定機としてパウダテスタを誕生させた。その1号機の製作以来30年近くわたって継続して販売され、既に2,000台を超える納入実績をもち、その間ユーザーニーズに沿った様々な改造を施し、数回のモデルチェンジを実施してきた。誕生当時から粉体の取扱いは様々な分野に広がりを見せているが、ますます多様化してきている昨今のニーズに対応すべく最新の技術を取入れ、今回画期的な新型パウダテスタが誕生した。

*ホソカワミクロン(株)技術本部 粉体工学研究所
(〒573-1033 大阪府枚方市招提田近1-9)
Tel. (0720)55-2220

2. 新型パウダテストの特徴

(1) 操作性の向上

前機種（PT-N型）では、液晶パネルを内蔵したシートキーを採用し、測定手順が液晶パネルに表示される仕様であったが、表示が英語と数値のみであり、国内のユーザーから日本語対応の改善要望が強かった。また、オペレータの要望に応えるソフトウェアのバリエーション不足により、十分な対応が困難な面があった。これらの問題に対し、小型カラータッチパネルコンピュータを搭載し解決を図った。このパネルコンピュータにより、従来から好評であった対話形式の言語として日本語と英語表示が可能となり、ワンタッチで切替えが行える。

また、画面には簡易な取扱説明と図が表示され、購入後ただちに使用することが出来る仕様となっている。また、熟練者向けとして、ショートカット機能を持たせ、簡略化した動作を行わせることが可能であり、必要最低限の操作のみで測定が行える。

(2) 角度自動計測化

安息角、崩潰角、スパチュラ角の角度計測をレーザー光を利用して自動で行えるようにした。一般に粉体の安息角の計測においては、個人差が生じ易く、特に付着性の強い粉体などでは明確な定

義に基づく角度の読み取りが困難な場合が多いため、測定者により計測した角度にバラツキが生じる場合が多い。この角度自動計測の目的は、操作性向上もさる事ながら、これらの角度を機械的に計測することにより、個人差を無くすことであった。Fig.1に数種類の粉体を計測した再現性を示す。このように個人差を生じずオペレータが代っても精度 $\pm 1\%$ 程度の範囲で計測が行える。

崩潰角、スパチュラ角計測に用いる衝撃用ショッカーについても、従来の手動動作によるバラツキがみられた。そこで、衝撃用ショッカーを、電氣的に一定の衝撃力が発生する自動型に変更した。これにより、所定の設定をすることにより、安息角から差角まで、タッチパネルキーの選択のみで自動計測が可能になった。また、スパチュラ角測定は、粉体を供給する以外はすべて自動化され、更に不規則な形状を示す粉体堆積物のスパチュラ角の計測を3点測定とし、その平均値により表示する仕様に変更した。

(3) データ通信とプリンタ

前機種では、外部のパーソナルコンピュータへの通信は専用ソフトにより行われ、処理する市販ソフトも限定されていた。昨今の市販ソフトの多様化とユーザーによるデータ管理ソフトとの整合性の問題から、本機のデータは全てテキスト化され、RS232Cシリアル通信を可能とした。これに

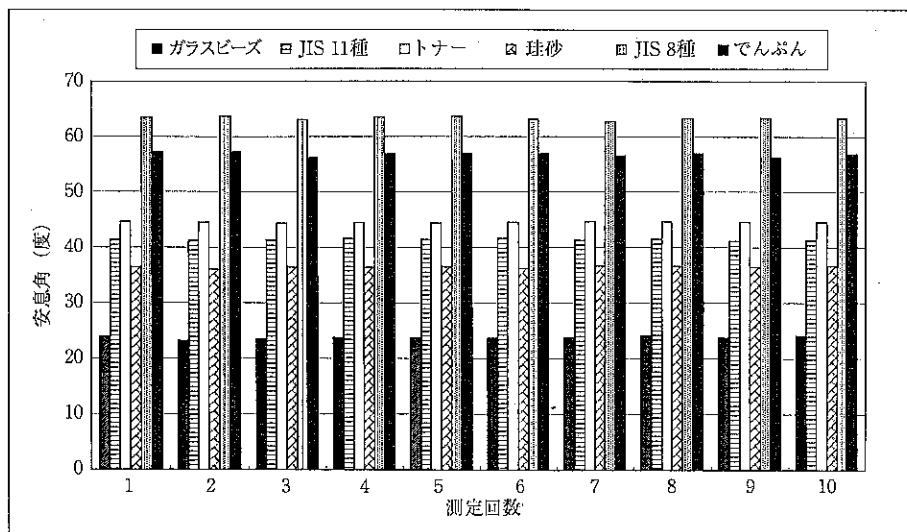


Fig.1 安息角測定再現性

より、ユーザーは任意の市販ソフトにてデータの管理や加工が比較的簡単に行えるようになった。

プリンタは、本体には内蔵せず外部設置式とした。ユーザーが既にプリンタを所有している際流用可能な仕様としている。但し、プリンタの制御コードはESC/Pに限定される。弊社としてはカラーインクジェット機を奨励機としており、オプションとしての対応も可能である。

印字形式は、測定結果の一覧表とその評価結果更に、日時、サンプル名、ロットナンバー、温湿度、測定者、会社名等が出力される。

(4) JIS・ISO規格対応

本機にJIS・ISO規格に対応したゆるめ見掛比重測定容器の取付けが可能となっている。対象規格はTable 1に示す通り。

(5) その他の機能

本機のおその他の特徴を下記に示す。

- ・ 固め見掛比重の平衡点検索機能。
- ・ マニュアル動作による、簡易フルイ分け機能。
- ・ 簡易流動度計測機能。
- ・ 凝集度、分散度の投入サンプル量の任意設定機能。
- ・ 測定部粉接部の分解洗浄によるコンタミネーションの防止。
- ・ 電子天秤は、3機種から選択可能。(メトラ製、島津製作所製、A & D製)

以上のように新規・追加機能と改造点を含めると20数点の変更をユーザー側の視野に立って実施した。

3. パウダテストの7つの働き

既にご存知の方も多いと思うがパウダテストで測定できる物性値について簡単に説明する。

①安息角 (Angle of Repose)

目開き710 μ mにJISに準拠した小型篩を振動させてサンプル、ロートを通じ注入法によりテーブル上に堆積して形成される粉体層の山の稜線の傾斜角度を測定する。

この安息角は、流動性の良い粉体では粉体層の山を形成しにくいと小さな値を示し、付着凝集

性が高い微粉では大きくなる傾向がある。

②崩潰角 (Angle of Fall)

安息角を形成している粉体層に一定の衝撃を与えて、この粉体層崩潰程度を測定する。空隙率の大きい粉体では崩潰角は小さくなり、フラッシング(噴流性)の程度を判定する数値となる。

③差角 (Angle of Difference)

安息角と崩潰角の差から求める。この差角はフラッシング性と関連し、崩潰角がそれほど小さくなくても、差角が大きいとフラッシングしやすいといわれている。

④圧縮度

ゆるめ見掛比重と固め見掛比重の2種類の物性値から、次式で求めるもので、試料が圧密される度合いを示している。

$$C = 100(P - A) / P [\%]$$

ここで、Cは圧縮度、PとAはそれぞれ固め見掛比重とゆるめ見掛比重の値である。

圧縮度は粉体の流動性に最も大きく影響する数値で20%以上の値を示す粉体を扱う場合、ホッパー中の架橋防止対策が必要となる。

⑤スパチュラ角 (Angle of Spatula)

スパチュラ上に堆積する粉体の稜線の傾斜角度を測定するもので、常に安息角より大きな値を示す。この角度が大きいかほど粉体の流動性は悪く、安息角が60度程度でもスパチュラ角は100度を示すことがあり、このような場合は、特に架橋防止対策が必要である。

⑥凝集度

粉体の凝集の程度を判断するものである。標準篩に一定量のサンプルを投入し、一定時間、一定強さの振動を与え、粉体の篩上の残留量から凝集性の程度を測る。この凝集度の値が大きいかと当然流動性が悪くなり、例えば粉体の供給、排出などの操作にはそれなりの注意と対策が必要となる。

⑦分散度

試料10gを所定の高さから落下させ、下に置いたウォッチグラス上に回収される試料重量の比率から分散度を評価する。この分散度は粉体の分散性、飛散性、発塵性などフラッシングの程度に関係した物性値である。

4. パウダテストの応用例

粉体プロセスの設計に際して、取り扱う粉体の流動性を総合的且つ定量的に表現することは、一般に難しい課題ではあるが、パウダテストを用いれば容易にこれが実現できる。そしてこの流動特性の評価法が信頼できるものであることは、統計的にも実証されている。

用途としては、

- ①粉体プロセスの設計における流動特性の評価、
 - ②製品の品質管理、
 - ③ユーザーとメーカーで仕様決定時の物性確認、
 - ④研究所や試験室での力学的特性の測定、
- 等に広く利用されている。Fig.2に業種別納入例を示す。

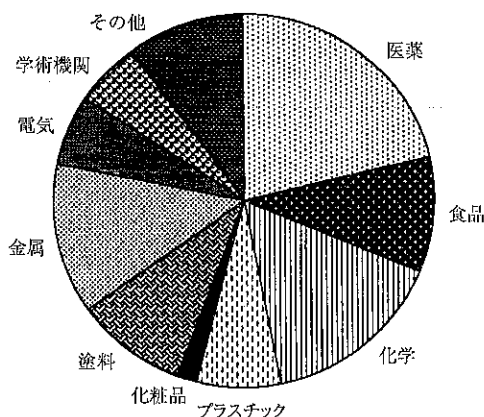


Fig.2 PT-Nの業種別納入実績

Table 1 JIS/ISO対象規格表

JIS規格	
金属粉	: JIS Z-2504
顔料	: JIS K-5101
塩化ビニール樹脂	: JIS K-6721
四フッ化エチレン樹脂	: JIS K-6891
人造研削材	: JIS R-6126
ファインセラミックス粉末	: JIS R-1628
ISO規格	
金属粉	: ISO 3923/1
顔料	: ISO 787/11

5. 仕様

パウダテストの仕様を以下に示す。

電 源 単相 100V 50/60Hz
 本体重量 約75kg
 外観寸法 格納時: 580(W)×610(H)×550(D)
 max : 800(W)×730(H)×550(D)
 附属部品 27点

●操作・表示部

パネルコンピュータ
 CPU : i486DX4-100MHz,
 メモリ : 4Mbit, BIOS : Phoenix,
 表示デバイス : STNカラーLCD
 (7.7インチ), グラフィック : VGA
 (640×480), タッチパネル : アナログ抵抗膜方式, シリアル : RS232C

●篩振動部

篩振動数 3000/3600 VPM 50/60Hz
 篩 振 幅 0~3mm
 タイマーセット時間
 最大999秒(任意設定可能, 最小1秒)

●角度測定部

変位センサー
 レーザー方式:
 (最大出力) 1.2mW,
 (パルス幅) 17.5 μ S, (媒質) 半導体
 レーザー, (波長) 670nm, クラス
 2 レーザー, (JIS C 6802-1991)
 精 度 最小読取り分解能 0.1度
 測定範囲 0~120度

●計量測定部

機 能 電子天秤による本体CPUからのプログラムコントロール測定
 電子天秤 最大秤量 3,200g, 最小表示 0.01g(奨励機)

●タッピング部

ストローク 18mm (標準), 10mm (オプション)
 回 数 最大999回 (任意設定可能),
 50Hz1回/1.2秒, 60Hz1回/1秒

●データ通信機能

外部出力 RS232Cシリアル通信 (電子天秤通信) 1チャンネル, (外部コンピュータ通信) 1チャンネル: (オプション)

ホソカワミクロン ミクロンジェット T型

技術本部・技術開発部*

はじめに

ミクロンジェットT型は独自の衝突機構をそなえたエネルギー効率の非常に高いジェット式粉碎機です。また、微粉分級機をダイレクトに接続する事が可能で、粉碎品の粒度分布幅の調整が容易に行えます。この一連のプロセスは、効率の高いトナー製造を可能にいたしました。

1. 構造

ミクロンジェットT型の構造をFig.1に示しました。本機は高圧ジェット気流を利用した衝突式の粉碎部と、粒度範囲を調整する2基の分級部で構成されている。粉碎部に供給された原料は、高速ジェット気流により、加速され衝突部で粉碎される。粉碎された粒子は、1段目の分級部で目標径以下のものが分離され、分散された状態で2段目の分級部へ気流と共に送り込まれる。目標径以上のものは、粉碎部へ戻され目標径以下になるまで繰り返し粉碎される。2段目の分級部では、粒子に含まれている不要な微粉が除去され、一定の幅の最適な粒度分布をもった製品となる。

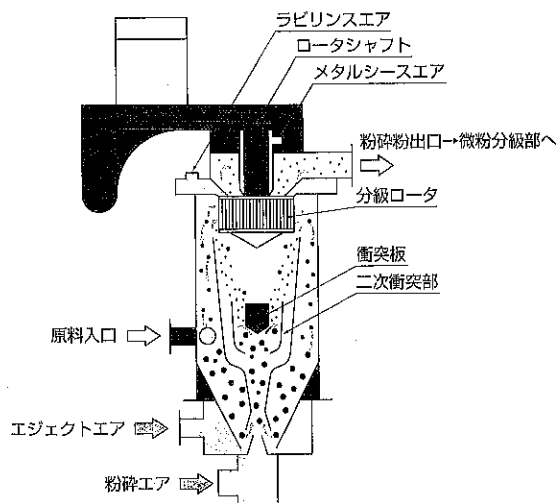
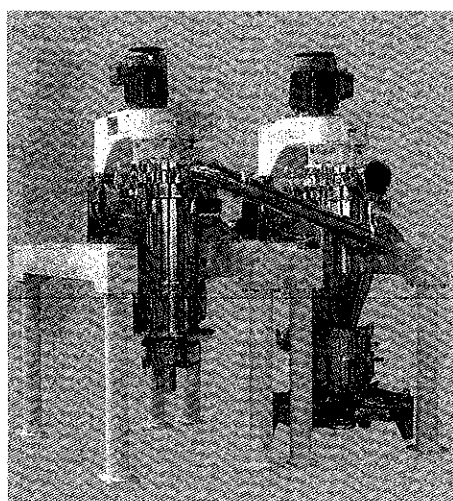


Fig.1 ミクロンジェットの構造

*ホソカワミクロン株式会社
(〒573-1033 大阪府枚方市招提田近1-9)
Tel. (0720)55-2231

2. 特 長

●高い粉碎効率

独自の衝突機構により粉碎効率が大幅にUPしました。

低融点のトナー粉碎用の特殊衝突部も装備。(オプション)

●容易な粒度調整

分級ロータの回転数を変える事により容易に分級点を変更することが可能です。

●高い製品回収率

粉碎された粒子が分散された状態で微粉分級部

へ導かれるため精度の高い分級が可能となりました。

●省スペースで品替えが容易。通常のトナー製造システムに比べ装置構成数を大幅に削減。

ミクロンジェットT型のフローは、Fig.2に示すように一般的な旧トナー製造フロー (Fig.3) に対し、装置構成数を大幅に削減でき、シンタバルスエアーとの組み合わせにより、さらに省スペース・品替えなどのための清掃が容易になりました。カラートナーをはじめとする多品種生産に対応します。

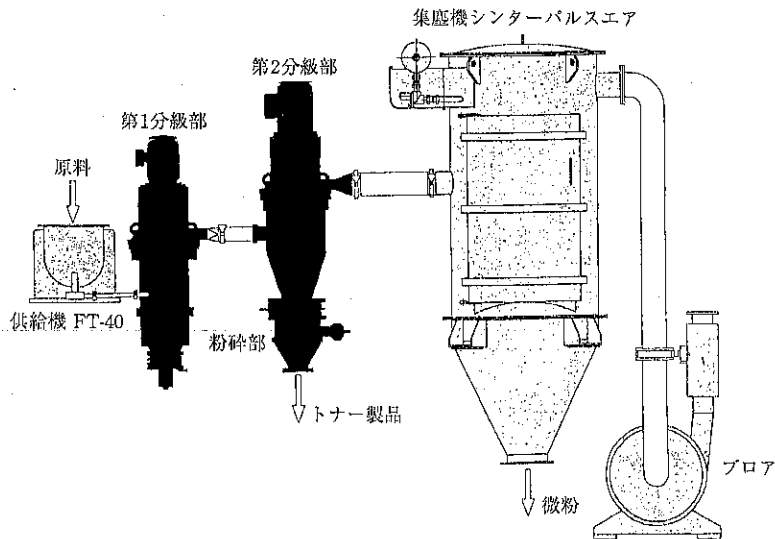


Fig.2 ミクロンジェットT型フロー

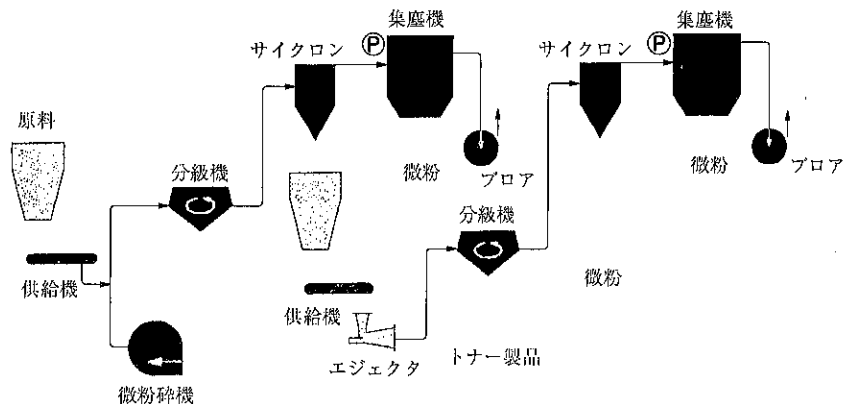
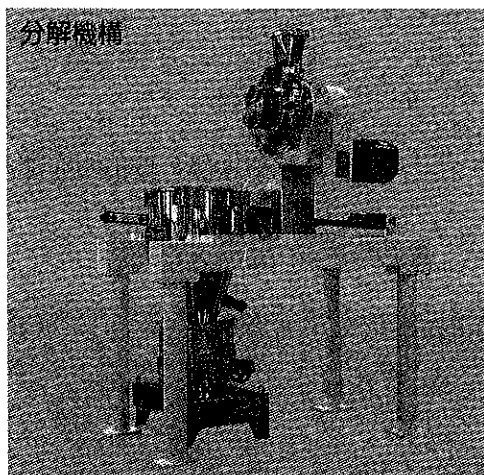


Fig.3 一般的な旧トナー製造フロー

●EASY CLEANING

容易に装置を分解する事が可能です。新設計の分級部は清掃性と発熱対策が考慮されています。



3. 仕様

ミクロンジェットT型の概略仕様を次表に示します

ミクロンジェットT型概略仕様

①製品名称	ホソカワミクロン ミクロンジェットT型
②形式	MJT-1
③処理能力	30～80kg/H
④圧空量	8Nm ³ /min at 6kgf/cm ² (0.6MPa)
⑤機略寸法	2000W×2000L×3500H(本体のみ)
⑥機略重量	約1200kg
⑦粉接部材質	SUS304
⑧分級装置	
第1分級部	ロータ回転数 max7000r.p.m モータ2P 3.7kW インバータ制御
第2分級部	ロータ回転数 max7000r.p.m モータ2P 5.5kW インバータ制御
⑨付帯設備	
集塵装置	ホソカワミクロン シンタパルスエアー PSLC-900/18-6
ブロー供給機	20Nm ³ /min×-2000mmAq(-0.02MPa) ホソカワミクロン ファイントロン FT-40
その他	粉碎用圧縮空気源

特許一言メモ No. 161

インターネットで休眠特許情報の提供—特許庁

特許庁は使われていない特許である「休眠特許」を分野別にまとめた情報をインターネットで無料提供する。休眠特許を流通させることが、特許市場の活性化やベンチャービジネスの育成に不可欠と判断した。

日本の特許は現在、68万件あるが、このうち46万件が休眠状態で、30万件は特許を持つ企業に譲渡の意思があることなどから、特許庁はインターネットにのせる技術の数をおよそ10万件程度にまとめられるとみている。

インターネットには売り込む企業が提案する具

体的技術を明示。分野別に技術を分類し、キーワードでも検索できるようにする。

特許庁は近く売りたい特許を企業などから募集し、対象者を限定して試験運用。97年12月には1万件程度の技術を盛り込んだデータベースを本格的にスタートさせる。

また、特許庁は「安いライセンス料や特許権侵害時の損害賠償など特許軽視の見直しも必要」として、損害賠償額を引き上げる民法改正案を次期通常国会に提出したい考えだ。

(毎日 9. 6. 18より抜粋)

(特許室)

ホソカワミクロン サーモプロセッサ

技術本部・技術開発部*

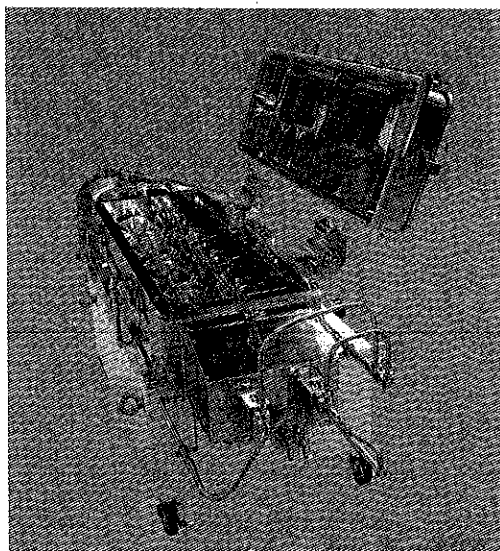
1. 概 要

本機は連続式の間接加熱型乾燥機である。伝熱面は、多数のディスクのついたロータとジャケット付のケーシングとで構成されている。また、ロータは二軸からなり、ディスクは互いにオーバーラップしている。このロータの形式にはN型とM型があり、サーモプロセッサはこの2つのシリーズを備えている。N型は湿潤粉粒体に与えるせん断力が大きく、大きなダマや塊状物を解砕しながら乾燥するタイプである。一方、M型は粉粒体にせん断力は殆ど働かず、粒状物を壊わずに乾燥するタイプである。いずれのシリーズも適用範囲は広く食品、化学、ミネラルなどあらゆる分野で使用されている。また使用目的も乾燥だけに限らず加熱、冷却、反応など多岐に渡る。

2. 構 造

N型

Fig.1にN型の構造を示す。本体には加熱（冷却）ジャケット①付の水平U型トラフ状の乾燥室②を設け、一端上面に原料供給口③と反対側下面に製品排出口⑤がある。モータによって駆動されるロータ⑥にはディスク⑦と原料を攪拌・解砕するパドル⑧が等間隔に多数取り付けられ、低速で回転している。原料は機内で連続的に攪拌・加熱・移送され、排出口の可変堰④をオーバーフローして排出される。



一方、蒸気や温水等の熱媒体はロータリジョイント⑨を通して中空回転軸からディスク⑦内に入り熱交換を行った後、再びロータリジョイントへ戻り回収される。またジャケット内にも熱媒体が入り伝熱に寄与する。

M型

基本的にはFig.1のN型の構造と同様であるがロータの形状が異なる。すなわち、パドルをなくして、ディスク面積を広げ、かつディスクを45度ずつ順次ずらして取り付けている。

*ホソカワミクロン株式会社
(〒573-1033 大阪府枚方市招提田近1-9)
Tel. (0720) 55-2231

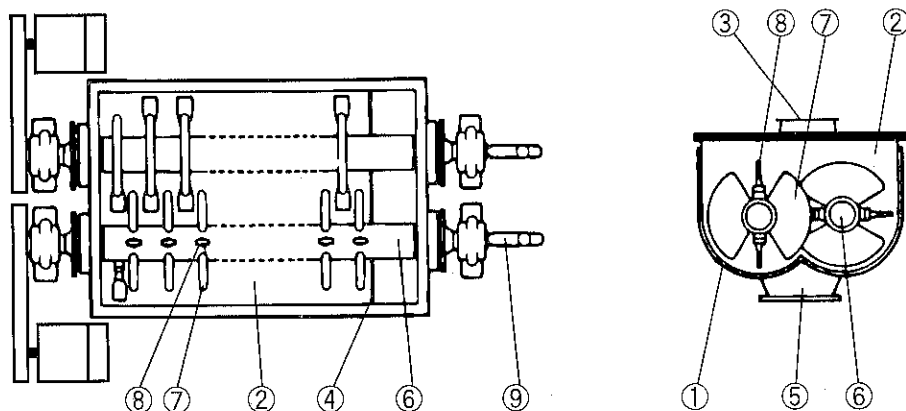


Fig.1 サーモプロセッサ（N型）の構造

3. 特長

3-1 コンパクトで伝熱面積が広い

単位容積当たりの伝熱面積が大きい。

3-2 コンパクトな機械で処理量大きい

全伝熱面積の約80%がロータ側にあり、コンパクトな機械でありながら大きな伝熱面積を持っている。従って大きな処理能力が小さな設備で可能になる。

3-3 総括伝熱係数（U値）が大きい

二軸のロータがオーバーラップしているため、セルフクリーニング作用があり、伝熱面への付着が少なく大きな伝熱係数が得られる。

3-4 滞留時間の調節が容易

排出口の堰高さを変えるだけで滞留時間を任意に調整でき、原料湿分が変わっても簡単に対応できる。

3-5 溶剤回収も低コストで可能

必要なキャリヤガス量が少なく、また低速回転のために排ガス側への飛散も少ない。従って蒸発分が溶剤の場合でも溶剤回収装置は小さな設備で可能になる。

3-6 小型機から大型機まで幅広い機種構成

伝熱面積は 5 m^2 から 200 m^2 のものまで実績があり、また、それぞれに異なった特長をもつN型シリーズとM型シリーズがあり、あらゆるニーズに対応できる。

3-7 解砕効果の大きなN型シリーズ

ダマに成り易い原料や塊状の原料の場合、内部の湿分は非常に蒸発し難いが、N型シリーズは解砕力が大きいので乾燥能力が高い。

3-8 粉体に優しいM型シリーズ

このシリーズは粉粒体に与えるせん弾力が小さいので所要動力も少ない。また、単位容量当たりの伝熱面積もN型より更に10%程大きい。

4. 標準型式仕様

サーモプロセッサの標準型式仕様をTable 1に示す。

5. 装置例 (Fig.2)

Fig.2にサーモプロセッサの使用例を示す。

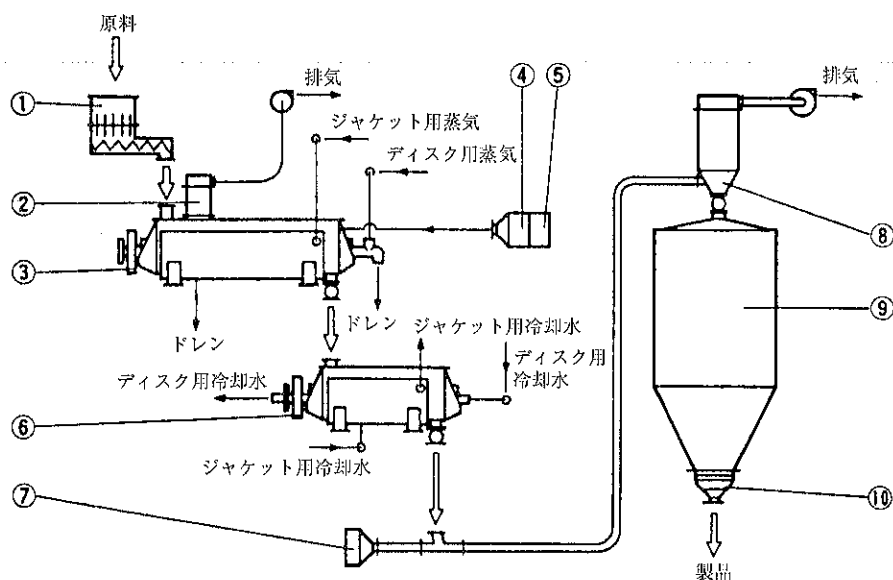
Table 1 サーモプロセッサの標準型式仕様

【M型 型式表】(マイルドタイプ)

型 式	MTD-26W-1.5M	MTD-45W-(L)M			MTD-75W-(L)M			MTD-110W-(L)M			MTD-130W-(L)M		
呼称 (L)	1.5	1.5	2.0	3.0	2.5	3.4	4.9	3.5	4.9	6.9	4.5	6.1	8.1
本体概略寸法 全長 TL (mm)	2.8	3.0	3.5	4.5	4.9	5.8	7.3	6.6	8.0	10.0	8.2	9.8	11.8
全幅 TW (mm)	0.9	1.3			1.9			2.5			2.9		
全高 TH (mm)	0.8	1.2			1.5			1.9			2.5		
概略重量 (Ton)	1.2	2.8	3.3	4.3	11	14	18	22	28	35	38	45	54
有効伝熱面積 (m ²)	4.89	10.9	14.5	21.9	30.7	42.2	61.5	69.1	97.5	138	117	159	212
有効容量 (m ³)	0.145	0.430	0.568	0.846	1.85	2.50	3.59	5.89	8.21	11.5	10.4	14.0	18.5
所用動力(kW)×モータ数	1.5×1	2.2×1	3.7×1	5.5×1	7.5×1	11×1	15×1	22×1	30×1	37×1	30×1	45×1	55×1

【N型 型式表】(ノーマルタイプ)

型 式	MTD-26W-1.5N	MTD-45W-(L)N			MTD-75W-(L)N			MTD-110W-(L)N			MTD-130W-(L)N		
呼称 (L)	1.5	1.5	2.0	3.0	2.5	3.4	4.9	3.5	4.9	6.9	4.5	6.1	8.1
本体概略寸法 全長 TL (mm)	2.8	3.0	3.5	4.5	4.9	5.8	7.3	6.6	8.0	10.0	8.2	9.8	11.8
全幅 TW (mm)	0.9	1.3			1.9			2.5			2.9		
全高 TH (mm)	0.8	1.2			1.5			1.9			2.5		
概略重量 (Ton)	1.2	2.8	3.3	4.3	11	14	18	22	28	35	38	45	54
有効伝熱面積 (m ²)	4.58	10.0	13.3	20.1	28.1	38.7	56.3	62.7	88.6	125	106	144	192
有効容量 (m ³)	0.149	0.444	0.588	0.875	1.90	2.58	3.70	6.03	8.41	11.8	10.6	14.3	19.0
所用動力(kW)×モータ数	1.5×2	2.2×2	3.7×2	5.5×2	7.5×2	11×2	15×2	22×2	30×2	37×2	30×2	45×2	55×2



1	アジタ付スクリュフィーダ	6	サーモプロセッサ (冷却)
2	ホソカワ/マイクロパルスエアー	7	エアーフィルタ
3	サーモプロセッサ (加熱・乾燥)	8	ホソカワ/マイクロパルスエアー
4	エアーヒータ	9	製品タンク
5	エアーフィルタ	10	ホソカワミクロン アクチトロン

Fig.2 サーモプロセッサの使用例

新製品紹介

ホソカワ/ナウタ ナウタ[®]ミキサVN型

技術本部・技術開発部*

この度、弊社の主力製品の一つである「混合機ホソカワ/ナウタ ナウタ[®]ミキサ」の新型機「ナウタミキサVN型」の開発が完了し、'97粉体工業展への出展を機に販売を開始いたしました。本誌を借り、その特徴をご紹介します。

1. ナウタミキサの概要

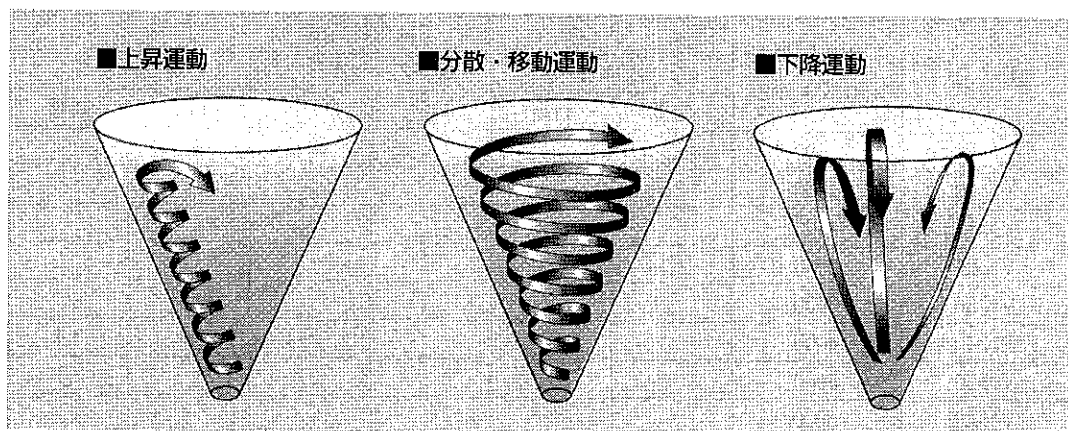
混合機ナウタミキサは、1963年（昭和38年）オランダのナウタミックス社（現在のホソカワミクロンBV社の前身）とのクロスライセンス契約によって技術導入されたものですが、本機は混合の迅速さ、混合精度の高さ、所要動力の小ささ、設置面積の小ささ、粉にダメージを与えないなど、その優れた性能が認められて、これまで世界中のあらゆる産業分野で、既に1万台以上、国内においても約4千台の納入実績を持ち、世界の粉体処

理業界で、最も使用されている混合機といわれています。

2. ナウタミキサの混合原理

ナウタミキサは円垂遊星スクリュ型混合機に分類されるもので、円錐形ケーシングの内側側面に沿って自転・公転するスクリュを備えている点が大きな特徴です。

原料はスクリュの自転によって上昇運動します。スクリュは自転と同時にケーシングの内壁に沿って公転し、原料を大きく分散・移動させます。上昇運動に伴い、スクリュが位置しない個所の原料は下降運動を起こします。この混合原理に基づいた効果的な動きがケーシング内で繰り返され、ムリ・ムダ・ムラのない精度の高い混合が迅速に行われます。



*ホソカワミクロン株式会社
(〒573-1033 大阪府枚方市招提田近1-9)
Tel. (0720)55-2231

3. 他混合機との比較

上述した、独特の混合原理は、混合機としての優れた特性を引き出しております。他の方式とナウタミキサの比較を表にまとめてみます。

	ナウタミキサ	容器回転型	リボンブレンダー
混合時間	◎	○	◎
混合精度	◎	○	○
所要動力	◎	△	△
粉に与えるダメージ	○	◎	△
排出の容易さ	◎	△	△
点検・清掃	○	△	△
自動化	◎	△	○
大容量化	◎	△	△
設置面積	◎	△	◎
設置高さ	△	△	◎
コスト	○	◎	○

4. 豊富なアプリケーション

ナウタミキサは、食品、化学薬品、医薬品、農薬、飼料、染料、顔料、樹脂、無機物など、あらゆる業種に適用できます。また混合機としての機能を生かしつつ、過熱・冷却・乾燥・反応など様々なプロセスに利用されています。

5. 新型ナウタミキサ「VN型」の開発

これまでも、弊社は顧客ニーズの多様化にあわせ、スクリュウ片持構造型(DBX型) やリアクターとしての機能を持たせた真空・耐圧型(NXV型)等の開発を含め、種々の改良、改善を行ってまいりましたが、この度、新型のドライブユニットを開発し、併せて、徹底したコストダウンを追求した新モデル「VN型」が完成いたしました。

6. 「VN型」の特徴

新型ナウタミキサVN型は、駆動部（スクリュウを除くドライブユニット）を、開発を担当した弊社海外子会社ホソカワミクロンBV（オランダ）から輸入し、別途、国内で製作したケーシング、カバー、ブリッジ等と組み合わせて完成させました。

- (1) 新モデルは、最も汎用性の高い3.7kW～5.5kW用（43型）及び7.5kW～11kW用(44型）のギヤボックス及びそれぞれのギヤボックスに合わせたスイングアームを用いる機種を用意いたしました。
- (2) 特殊型となる真空型については従来のドライブユニットを継続販売致します。

VN型のシリーズ一覧表

型 式	水張容量 (リットル)	下部支持方式					
		片持ち		ラジアルロケータ		ピンジョイント	
		43型	44型	43型	44型	43型	44型
VN-5	500	○					
VN-10	1000	○	○				
VN-15	1500	○	○				
VN-20	2000	○	○	○		○	
VN-30	3000		○	○		○	
VN-40	4000		○		○		○
VN-50	5000				○		○
VN-60	6000				○		○
VN-70	7000				○		○
VN-80	8000				○		○

7. VN型の特徴“クリーン&コンパクト”

(1) 潤滑部シール性の向上

ドライブユニットのシール構造を新設計し、原料に潤滑材や異物が混入する可能性を、さらに低減させました。また、ギヤの摩耗粉や粉体がベアリングに侵入しないように細心の配慮を施しております。

(2) 機内外の洗浄性が大幅に向上

容器内に出ているボルトを最小限に押さえ機内の凸凹を減らし、粉体の残留が少ない構造となっています。

又、ブリッジをボックスタイプにすることによって、ミキサ上面の粉溜りを極力押さえる構造と致しました。

(3) コンパクト化

ギヤボックスを一室にまとめ、カップリング部とアームヘッドを一体化するなどにより、全高を低く致しました。(300mm~800mm)

(4) 伝達効率の向上

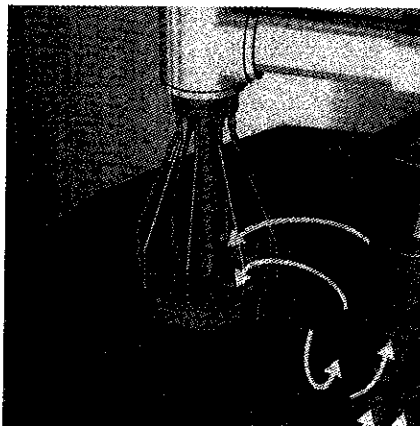
従来機に比べ公転側の伝達効率が20%以上アップ致しました。

従って、同じ粉体ならば、従来型よりも1サイズ小さいモータですむ場合があります。

8. 新規導入オプション：

「分散機 インテンシファイア」

VN型にのみ取り付けられるオプションで、センターシャフトにとりつけたロータが高速回転することによって凝集塊の解砕、分散が短時間でできます。



分散・ダマ壊し：液添混合の際などに発生しやすいダマを解砕するため、従来からダマ壊し用オプション「ランブブレーカ」を発売しておりますが、新規導入のインテンシファイアは上部からの取付の為、軸封部が粉体内になく、よりクリーンな状態で、強力な解砕・分散効果を発揮致します。

9. 販売価格の大幅値下げ

生産方式の合理化及び徹底したコストダウンにより、販売価格を、従来型と比べて機種により、10%~30%と大幅にダウンいたしました。

10. メンテナンス

VN型ドライブユニットの構成部品は海外からの輸入となりますが、消耗部品は弊社にて在庫しておりますので、部品入手のためにお客様を煩わす心配はございません。また従来型についても、部品供給、メンテナンスはこれまで通り続けて参ります。メンテナンスの際は、弊社サービス事業部までご連絡下さい。

フロー式粒子像分析装置 FPIA-2000

粉体システム事業部
業種機種別グループ
測定機ユニット*

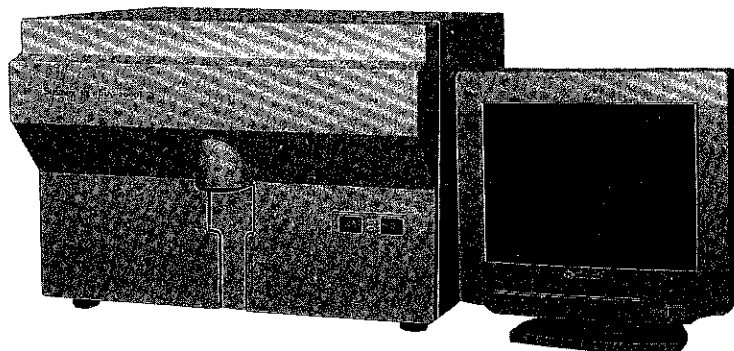
はじめに

フロー式粒子像分析装置FPIA-2000は臨床分析用として東亜医用電子株式会社で開発されたものを今度ホソカワミクロン株式会社が工業分野での販売を担当することになりました。本稿でその概要について紹介いたします。

最近の粉体では、粉碎・分級・混合という単位操作だけでなく 表面改質・コーティング・形状コントロール等 機能性材料の粒子設計の分野へと大きく進んでいます。たとえば、電子写真材料（トナー）、電池材料、電子部品（セラミックス）、

磁性材料、粉体塗料等の高機能性材料、また一般消費品（食品、化粧品、医薬品など）も商品競争力を上げるため粒子の形状が大きく注目されています。

フロー式粒子像分析装置（以下FPIAと略す）は、これらの分野での研究開発に非常に有用であると思われます。また、FPIAの用途は形状評価以外にも粒度測定はもちろん、凝集性、混合度などの評価にも適用が可能です。



フロー式粒子像分析装置 FPIA-2000

*ホソカワミクロン株式会社
(〒541-0048 大阪市中央区瓦町2-5-14)
Tel. (06)233-3960

1. 測定原理

Fig.1に測定部拡大モデル図を、Fig.2にリアルタイム画像原理を示した。

吸引された粒子懸濁液はフラットシースフローセルに導かれ、シース液によって扁平な試料流に形成されます。その試料流に1/30秒間隔でストロボ光を照射することにより、通過中の粒子は対物レンズを通してCCDカメラにより、静止画像として撮像されます。

試料流中の粒子はフローセルの中心を通過するように流体力学的に制御され、常にピントの合った粒子像として撮像されます。

撮像された粒子像はリアルタイムで画像解析され、粒子像の投影面積と周囲長から円相当径および円形度を算出します。

- フラットシースフロー形成技術+リアルタイム画像処理技術によって、ピントの合った粒子像の撮像、短時間測定を可能にします。

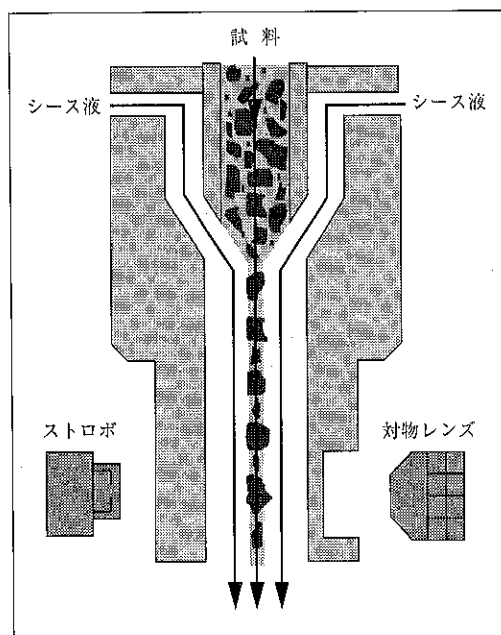


Fig.1 測定部原理図

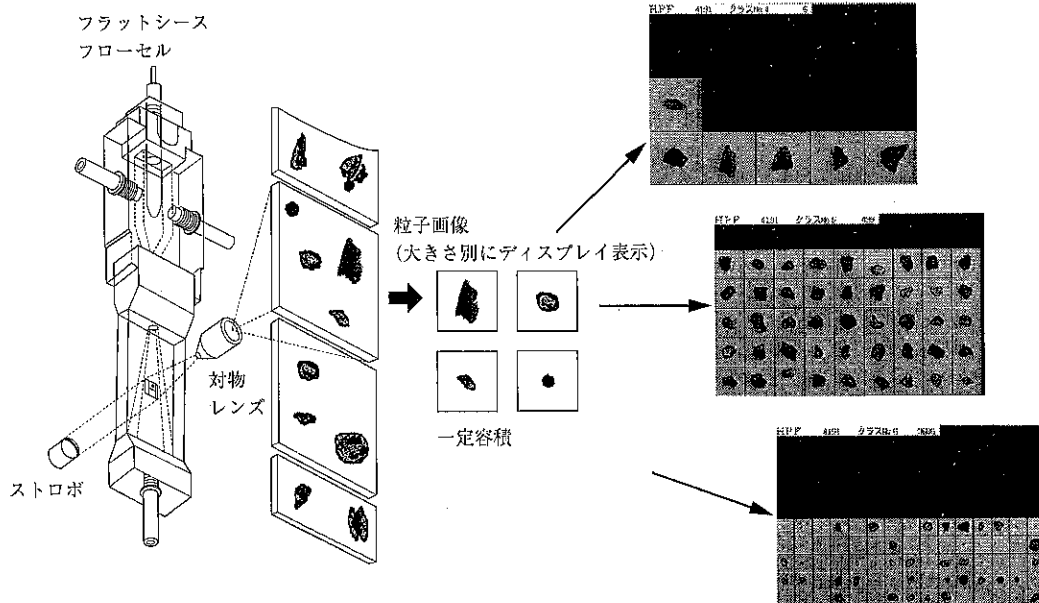


Fig.2 リアルタイム画像原理

また、Fig.3に示すように、CCDカメラで1/30秒ごとに撮像された静止画像は、常に一定容積となります。この静止画像を一定枚数撮像することにより、単位体積当たりの粒子数を定量的に算出します。

$$\text{試料分析量} = \frac{\text{撮像部の面積} \times \text{試料流の厚み} \times \text{撮像枚数}}{(X \times Y) \quad (Z) \quad (n)}$$

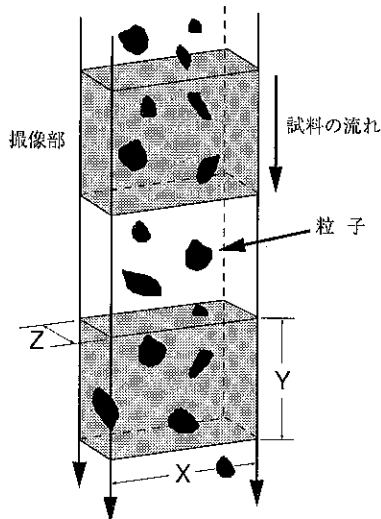


Fig.3

2. 特 長

- 粒子の画像と大きさ・形状に関する情報を同時に提供します。

FPIA-2000は、撮像した粒子像をリアルタイムで画像解析し、粒子の大きさ・形状に関する情報を提供すると同時に、粒子の画像を大きさに別に分けを行い、表示・記憶します。

- 正確な粒度分布が得られます。

フロー式画像解析法により、数千個の粒子像をリアルタイムで画像解析し、円相当径による粒度分布を求めます。複雑な解析や補正を必要とせず、屈折率や同時通過等の影響を受けない正確で信頼性の高い粒度分布が得られます。また、1~160 μmの粒径範囲を176分割表示することにより、高分解能な粒度分布を提供します。

- オペレータによる画像編集が可能です。

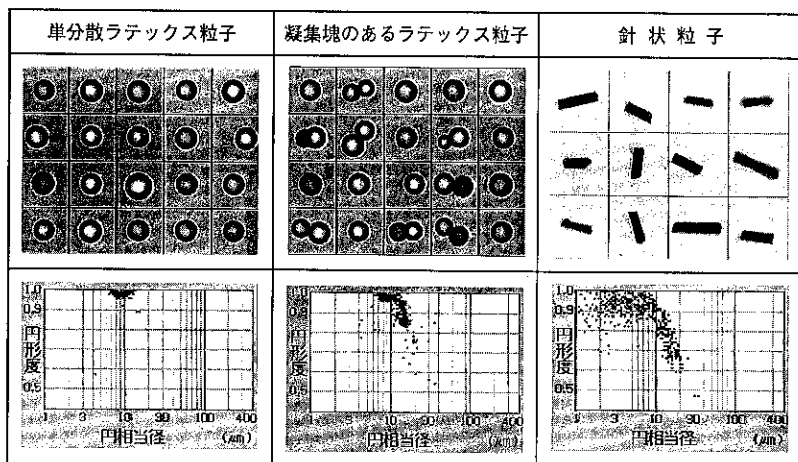
タッチスクリーンからオペレータが粒子像を画像編集することで、凝集粒子数比率や異物のチェック、生物細胞の生存率などを求めることができます。

- 円形度を用いて粒子形状や分散状態に関する情報を提供します。

粒子像と画像解析によって得られる円形度から、粒子の形状評価を行うことができます。また、円相当径と円形度による二次元散布図（円相当径 — 円形度スキャットグラム）によって、試料の分散状態を容易に把握することができます。

- 解析ソフトの充実

FPIA-2000からの情報をさらに詳細に解析するソフトウェアFPIAproは、さまざまな粒度解析やデータ処理をPCで行います。このソフトはWindows95上で動作し、各種のデータ処理をマウスやファンクションキーを用いて簡単に操作できます。



3. 仕様

FPIA-2000の仕様ならびにFPIAproの概要をTable 1に示します。

Table 1 FPIA-2000の仕様およびFPIAproの概要

仕様

測定項目	平均径、粒径SD、モード径、10%径、50%径、90%径、 粒子濃度(***, * ≤ 円相当径 ≤ ***, *) 限定粒子比率(***, * ≤ 円相当径 ≤ ***, *) ※上記の項目は個数基準と重量基準の選択が可能。 平均円形度、円形度SD、小円形度粒子比率、			
表示項目	円相当径による粒度分布 累積粒度分布 円相当径と円形度による2次元スキャットグラム 粒子像のオーバービュー表示 クラス別粒子像表示			
編集項目	分類別粒子濃度 分類項目: 一次粒子A、2個凝集A、凝集塊A、粒子B、その他 粒子Aの凝集粒子比率 粒子Aの粒子Bに対する比率			
測定モード	検出可能範囲	HPF単独測定	LPF単独測定	LPF/HPF測定
	測定時間	約0.7~40μm 約3分25秒	約40~160μm 約3分25秒	約0.7~160μm 約4分15秒
記憶試料数	最大300試料(粒子像・データ)			
所要試料量	約5ml			
外部出力	セントロニクス(ページプリンタ接続用) RS232C(コンピュータ接続用) RGB(ビデオプリンタ接続用) SCSI(MOディスクユニット接続用)			

オプション FPIA用データ処理プログラムFPIApro(FPS-001) ページプリンタ

動作環境

機種	IBMPC互換機(DOS/V)
CPU	486D×4以上(推奨 Pentium90MHz以上)
メモリ	16MBバイト以上
ハードディスク	空き容量30MBバイト以上(1000試料の測定データに相当)
表示	解像度800×600ドット以上256色以上(推奨 32000色以上)
OS	Windows95 日本語版
プリンタ	Windows95に対応している各種プリンタ

※ 上記の動作環境を満たしている機種あるいはシステムでも、正常に動作しない場合があります。

※ Windowsは米国Microsoft Corporationの登録商標です。

※ Pentiumは米国Intel社の登録商標です。

FPIApro概要

受信処理機能:

測定データの受信、再解析、モニター表示など

解析項目:

円相当径による粒度分布および累積粒度分布(個数/面積/重量基準)
円相当径と円形度による2次元スキャットグラム(個数基準)
円形度による円形度頻度分布および累積円形度頻度分布(個数基準)
平均径、粒径SD、粒径CV、モード径
LOWER%径、50%径、UPPER%径(LOWER, UPPER値はユーザ設定可)
平均円形度、円形度SD、円形度CV、50%円形度、モード円形度
小円形度粒子比率(個数基準)
粒子濃度(粒径、円形度の限定可)
限定粒子率(粒径、円形度を限定した範囲内の粒子比率)
大粒子率(粒径の上限値より大きい粒子比率)
中粒子率(粒径の上限値と下限値の間にある粒子比率)
小粒子率(粒径の下限値より小さい粒子比率)

データ処理機能:

自動連続データ処理、測定データの合成(マージ)、CSVファイルの作成など

データ表示機能:

一覧表、個別グラフ、頻度データテーブル、変動グラフ、重ね合わせグラフなど

設定・登録機能:

測定データのグループ分け、一覧表表示項目・順序の設定
解析基準、解析項目、粒径および円形度の限定範囲等の設定・登録など

印字機能:

個別グラフ、変動グラフをA4用紙(定型フォーマット)へ印字など

ファイル編集機能:

試料グループに対して名前の変更、移動、削除、コピー、試料データの情報入力、変更、削除および別のグループへの移動・コピー

おわりに

FPIA-2000の概要について紹介してまいりましたが、本機が研究用又は品質管理用の設備として御検討賜れば幸であります。

なお、弊社枚方、つくば両技術開発センターにテスト機を設置しておりますので弊社営業担当者までお気軽にお問い合わせ下さい。

ホソカワ ニュース

◎'97粉体工業展・大阪 出展

(平成9年11月)

昨年の'96年度の国際粉体工業展(平成8年11月、幕張メッセ)に引続いて今回も出展いたしました。

全展示品数は19点。(内容は、下記の通り)主にトナー製造システム及び各種測定機に重点を置いた展示をいたしました。

大変盛況で、各展示機を熱心に見学する来場者の方々、また、ビーベックス、アルピネ、マイクロ、ストット等関連各社の方々の来場もあり、グローバルな展開を図るホソカワミクロンを印象付けられたのではないかと思います。

〈出展機器〉

- ①超微粉碎機 ミクロンジェットT型(新)
- ②超微粉碎機 イノマイザ(新)
- ③超微粉碎機 カウンタジェットミルAFG型
- ④混合機 ナウタミキサVN型
(インテンシファイヤ付)(新)
- ⑤乾燥機 新型サーモプロセッサ(新)
- ⑥瞬間真空乾燥機 クラックスシステム
- ⑦濾過式集塵機 シンタパルスエアー(新)
- ⑧集塵機用濾布 ソルバテックスフィルタ(新)
- ⑨集塵設備異常検知器 マイクロチャージ(新)
- ⑩粉体特性測定装置 新型パウダスタPT-R型(新)
- ⑪粉体層圧縮/引張強度
- ⑫自動計測システム アグロロボット(新)
- ⑬粒度分布測定機 エアジェットシーブ(新)
- ⑭フロー式粒度像分析装置 FPIA-2000型(新)
- ⑮多機能型粉体処理装置
アグロマスタAGM-1PJ-labo型(新)
(GMP対応)
- ⑯微粒子複合素材創造技術
真空メカノフュージョン直接成形焼結装置(新)

⑰充填・計量装置

ストット充填・計量装置(ビッグバックシステム)(新)

⑱減容機 ミクロンコンパクト(新)

⑲減容機 パルクタッパナ(新)

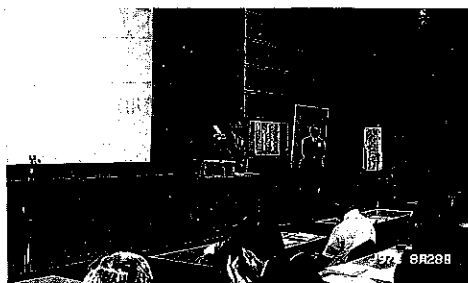
※(新)は新製品

◎第31回 粉体工学に関する講演討論会 開催

(平成9年8月)

恒例の(財)ホソカワ粉体工学振興財団主催「第31回 粉体工学に関する講演討論会」が、8月28日、大阪千里ライフサイエンスセンターで開催され、約150名の出席者のもと、活発な討論が行われました。

今回は、環境保全技術にスポットを当て、KONA賞受賞特別講演(九州工業大学教授、湯晋一氏)及び当社東京技術 山下治壽氏の「廃棄物処理回収事例」など6つのテーマについて講演が行われました。



◎ホソカワミクロングループのスローガン決まる

(平成9年4月)

今年3月、アメリカのホソカワミクロンインターナショナル(HMII)によって、世界中のグループ社員に対して「発展を続けるホソカワミクロングループ全体のイメージと活動内容を表現するスローガン」が募集されました。220件の応募の中から、当社営業本部(大阪)の定兼氏の作品が、「将来に渡り我々が世界においてプロセス技術のリーダーであり、技術開発によりそのトップの位置を維持し、製品は客先の最先端の要求に応えられるというホソカワミクロングループ全体のビジョンをよく表している」として選ばれました。

英) "Process Technologies For Tomorrow"

和) プロセステクノロジーで未来を拓く――

◎創業81周年を迎えて

(平成9年4月)



平成9年4月18日、当社は創業81周年を迎えました。枚方事業所において永宝社例祭が行われるとともに、各事業所において社長訓示と表彰式が行われました。

◎合併会社

「ホソカワミクロンワグナー株式会社」設立

(平成9年1月)

日本における粉体塗装分野の需要拡大を見越して、当社と、ドイツのワグナー社の合併による粉体塗装システムの総合メーカー「ホソカワミクロンワグナー（株）」が設立され、平成9年1月より営業を開始いたしました。

◎平成8年度 日本粉体工業技術協会の応募論文入選

(平成8年10月)

日本粉体工業技術協会により、「粉体工業」と「粉体技術協会」に関する論文募集が行われ、当社研究所の南 孝和氏の応募論文が入選いたしました。

「粉体特性を把握することの重要性」というタイトルで、「粉体技術は色々な工業に応用されているが、その粉体プロセスにおいて起こるトラブル内容と粉体物性の関連性についてデータをまとめ、今後21世紀には、測定装置もさらに進歩し、データの解析方法も確立して、粉体物性を測定すればトラブルのない粉体プロセスの立案ができる時代になるであろう」という言葉で結ばれています。

“粉砕”誌投稿規定抜萃

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に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、測定等に必要な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。実費にてお願いいたします。

4) 掲載済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送らせていただきます。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

〒573-1033 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 0720-55-2220)

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10年10月末日

原稿締切 平成10年7月末日

編集後記

*平成8年9月5日、東京三省堂文化会館において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30回 粉体工学に関する講演討論会」が開催され、その御講演4題を特集として本誌に掲載しました。今回は資源・環境・エネルギー問題に対処する機能性複合材料にポイントをあて、テーマとして「先端機能性材料の製造とプロセス」を取り上げています。

*宮南教授の巻頭言に「粉体技術と地球温暖化防止」と題し、最近特に話題となっている温暖化ガス排出量削減について粉体技術の立場から粉体機器やプロセスのエネルギー効率を見直す必要があると述べられている。12月11日閉幕した地球温暖化防止京都会議で日本は1990年比で6%の温暖化ガス削減目標が決まった。この目標を達成するには、従来の延長線上的考え方では困難で、経済、産業、社会の新たな枠組み、文明の質的变化を必要とするといわれている。地球環境を視野に入れ、環境調和型の粉体機器や粉体プロセスの開発に向け取組む必要がある。

(F. N)

“粉 砕” No.41 1997年

平成9年12月20日	印刷
平成9年12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

医薬品機器

カウンタージェットミル
ファインインパクトミル
ファーマバクタ+フレッククラッシャー



混合機

VNミキサ
タービュライザ



分級機

ミクロンセパレータ
ターボプレックス



造粒機

アグロマスタ



粉碎機

イノマイザ
ACM/ウルベライザ
ミクロンジェットT型



直接成形焼結装置

真空型メカノフュージョン



粉体測定機

イースパートアナライザ
アグロボット
パウダテスタ



供給排出機

ストット充填計量装置
バルクタッパ



その他、当社は各種粉体機器を豊富にとり揃えています。

パウダーテクノロジーのバイオニア



ホソカワミクロン 株式会社

〒541 大阪市中央区瓦町2丁目5-14 TEL.(06)233-3960 FAX.(06)229-9250

〒173 東京都板橋区板橋3丁目9-7 TEL.(03)5248-5700 FAX.(03)5248-5709