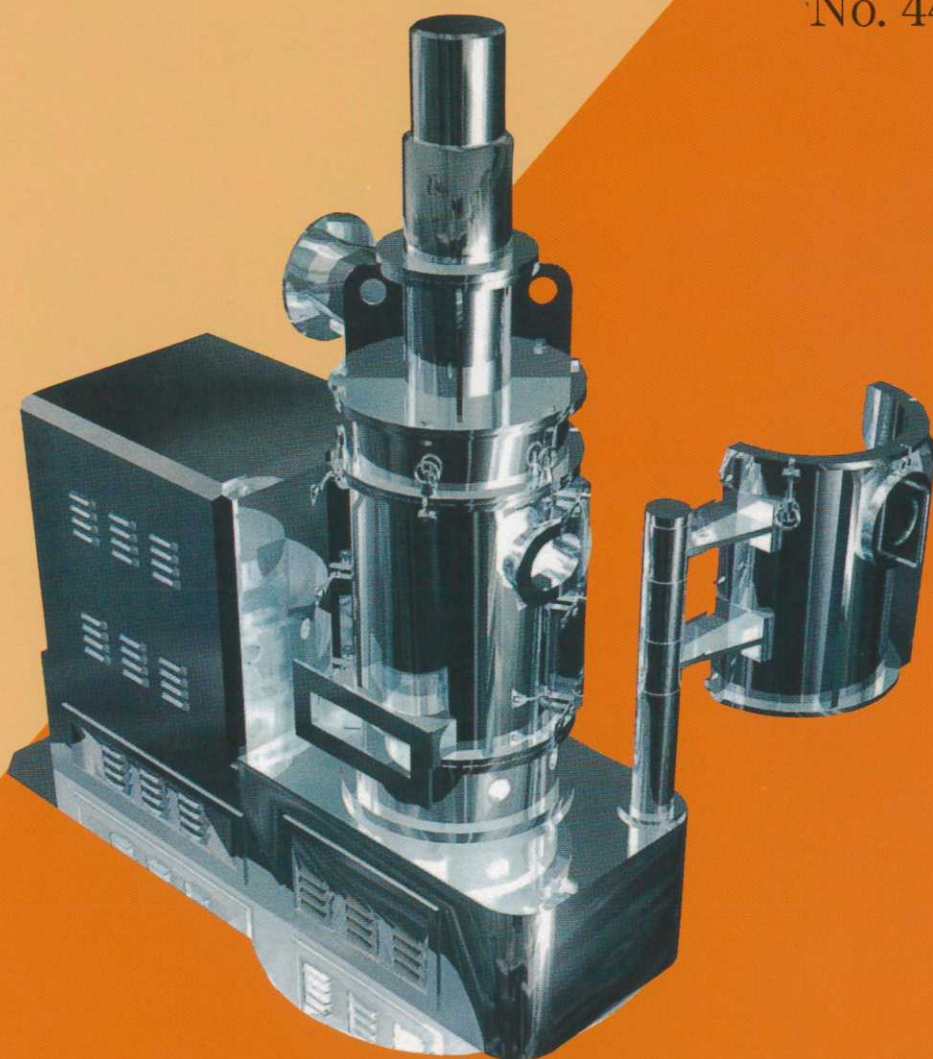


粉 碎

THE MICROMERITICS

No. 44 2000



ホソカワミクロン株式会社
粉体工学研究所

【巻頭言】 粉砕との関わりと将来……………京 都 大 学 東 谷 公…………(3)

【総 説】 静電気帯電の研究と今後の応用の可能性
……………京 都 大 学 増 田 弘 昭…………(5)

ソフトメカノケミカル反応の機構と材料創製への新しいコンセプト
……………慶 応 義 塾 大 学 仙 名 保…………(11)

粉粒体工学の製剤粒子設計への応用展開
— エアゾール吸入製剤を中心に —
……………岐 阜 薬 科 大 学 川 島 嘉 明…………(20)

＜特集＞ 粒子のミクロ構造制御への展開

超音波特殊反応場の協奏増幅制御と機能性微粒子の調製
……………大阪府立大学大学院 水越 克彰 前田 泰昭 永田 良雄…………(27)

メカノケミカル処理によって調製した粒子特性
……………物質工学工業技術研究所 内田邦夫 伊ヶ崎文和…………(34)

超音波照射による力学的作用と物理化学的效果
……………工業技術院名古屋工業技術研究所 三留 秀人…………(41)

外界制御コロイドプロセスによる特殊構造物質の創製
……………金属材料技術研究所 目 義雄 鈴木 達 打越 哲郎
小澤 清 平賀啓二郎…………(48)

熱プラズマプロセスにおける『協奏増幅』を利用した機能性微粒子の創製
……………科学技術庁無機材質研究所 石垣 隆正…………(55)

【海外報告】 イギリスにおける粉粒体工学の動向
……………京 都 大 学 松 坂 修 二…………(62)

新技術紹介**医薬品のコンテインメント技術**

.....ホソカワミクロン(株) 辻本 広行 井上義之
木下 直俊 横山 豊和.....(69)

新製品紹介**アグロマスタ® AGM-MINI**

.....ホソカワミクロン(株) 研究開発部.....(76)

ドライマイスタ.....ホソカワミクロン(株) 粉体システムカンパニー.....(78)

LABOT™.....ホソカワミクロン(株) ポリマーシステムカンパニー.....(82)

スパイラルジェットミル50AS

.....ホソカワミクロン(株) 粉体システムカンパニー.....(84)

【ニュース】 第6回 ホソカワ粉体工学シンポジウム報告.....(86)

特許一言メモ

知的財産権判例ネット上で公開 (No.174) (68)

I T活用によるビジネス手法で特許取得の動き活発 (No.175) (10)

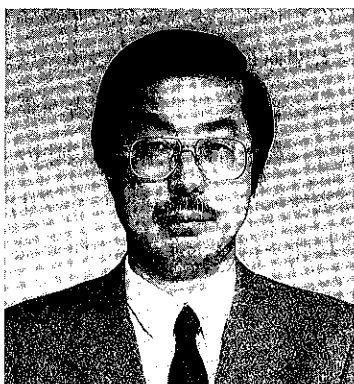
住銀のビジネス特許に異議 (No.176) (26)

ビジネスモデル特許は進歩性より有用性重視で! (No.177) (61)

【表 紙】 ドライマイスタ

(関連記事を78頁に掲載していますので御参照下さい。)

粉碎との関わりと将来



東谷 公*

Kou Higashitani

最初に意識して「粉碎」と関わったのは、九州工業大学で単位操作を教えはじめた時であった。実際の粉碎機を見たことも、操作したこともなかったが、機械的単位操作の一番最後の節に書いてあったものをそのまま教えていた。工業的には重要であろうが、粉碎エネルギーと粒径の経験的な関係式は、教えるには余り面白いと言える内容ではなかった。しかしその後、仕えた先生が石炭分析が専門の先生で、研究室に遊星ミルが置いてあり、その原理のユニークさに目を見張った。さらにその後、何の因果か、現在研究テーマとしているコロイド分散系工学の応用として、Coal-Water Slurry (CWM) を手がけた。これが縁となり、石炭微粒子の飛散、コークス炉内での力学特性の研究など、石炭粉との関わりが多くなり、石炭を遊星ミルで粉碎をする機会が多くなった。京都大学への移籍の時にも、遊星ミルは持ってきた。

現在、液中の凝集粒子の「分散」過程に興味を持っており、そのシミュレーションも手がけている。考えてみると凝集粒子の分散は粉碎の一種とも言える。使用する分散機も、原理は殆ど粉碎機と同じである。違いは、分散が凝集体の明確な基本単位を持つ粒子への破壊であり、凝集体はその基本単位以下には破壊されない

*京都大学工学研究科化学工学専攻

が、粉碎はその基本単位が原理的には分子であり、塊が分子にまでも破壊され得ることにあるであろう。従って、粉碎による破壊過程は、分散のそれと比べようもないほど複雑であると想像される。凝集粒子でも、融着している場合があり、この場合の破壊は分散と粉碎との中間に属すると考えられる。

最近のコンピュータの能力と手法の発達が素晴らしいことは周知の事実である。粉碎や分散をシミュレーションすることが考えられるが、凝集粒子の分散は、粉碎に比べ比較的単純であるものの、流れ場中の任意の形をした凝集体の分散でも正確にシミュレーションすることはなかなか難しい。それでも少しずつシミュレーションが可能に成りつつある。粉碎の基本となる球形粒子の衝突破壊や磨耗についても、粒子を多くのelementに分割することにより、シミュレーション出来るようになってきている。進化するロボットが商品として出回る現在、粉碎を精度良くシミュレーション出来る日の来るのもそう遠い日ではなさそうな気がする。物質を構成する原子間力、分子間力と印可される外力から、マクロな破壊機構が推定出来るようになれば素晴らしいと思う。シミュレーションはあくまでもシミュレーションで、新しい粉碎原理を生み出すことは出来ないかも知れないが、

粉碎機の効率を上げたり、粉碎手順の効率化には十分に役立つと思われる。この種のシミュレーションは何も粉碎だけではなく、建物などの構造物の老朽化による亀裂の問題など、多くの問題にも関連した魅力的な問題と思われる。シミュレーションに堪能な研究者が腰を据えて研究すれば、粉碎は更に工学的意味の大きい魅力的な研究対象になると確信しており、こういう問題に興味を持つ新進気鋭の研究者の輩出に期待をしている。

静電気帯電の研究と今後の応用の可能性

増田 弘昭*

Hiroaki Masuda

1. はじめに

粒子の帯電は乾式粉体プロセスにおいてしばしば経験する現象であり、帯電によって壁面への粒子付着や放電などを誘発し、生産障害を生じることがある。また、一方では、電気集塵、静電粉体塗装、電子写真など、帯電粒子の運動制御を利用した技術が数多く開発され、実用されている。ふつう、粉体プロセスにおける粒子の帯電は種々の障害の源と考えられているが、たとえば、電子写真では粒子自身の性質や運動の機構をうまく設計して利用している。

粒子の帯電は粉体操作では避けられない現象であり、いろいろな粉体装置や機器を設計したり、利用したりする場合の基礎でもある。ここでは、プロセスでの帯電メカニズムの理解と帯電量の制御に関して筆者らの研究の一端を紹介し、あわせて応用の可能性についても考察する。

液相に分散された粒子もふつう帯電しているが、ここでは気相系に限って述べる。

2. 粒子は何故帯電するのか

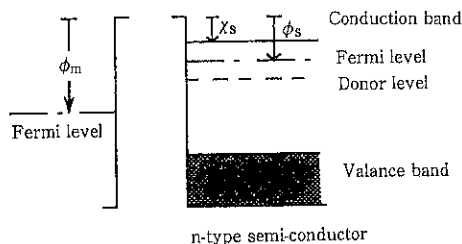
粒子が他の粒子や固体壁と接触あるいは衝突すると電荷の移動が起こり帯電する。金属どうしの接触ではフェルミ準位の高い方から低い方へ両者のフェルミ準位が一致するまで電子が移動し、フェルミ準位の高い（仕事関数の小さい）金属が正に帯電する。半導体の帯電も同様に考えられ、両

固体の界面に蓄えられる電荷量はポアソンの式から求められる¹⁾。金属と絶縁物の接触帯電では仕事関数のほか、電子トラップの濃度や表面エネルギー状態（単位面積、単位エネルギー準位差における帯電サイトの数）に依存する²⁾。絶縁物どうしの接触についても、表面エネルギー状態を仮定して同様な式が得られている^{3,4)}。

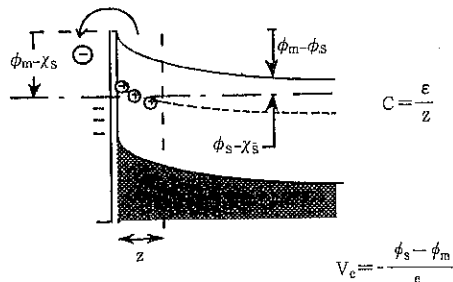
なお表面エネルギー状態は非常に大きいと仮定されることが多く、いずれの場合も電荷移動後の

Contact Electrification between Metal and Semi-conductor

(a) Before contact



(b) During contact



*京都大学工学研究科 化学工学専攻
(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)
Tel. 075-753-5565

$$\sigma = CV_c(C/\text{m}^2)$$

図1 金属と半導体の接触帯電

表面電荷密度は仕事関数の差に比例する。

3. 接触電位差と電荷の移動

仕事関数差 $\Delta\phi$ を電気素量 e で割ってえられる電位差 V_c を接触電位差と言う。

$$V_c = -\Delta\phi/e \quad (1)$$

接触電位差は電荷移動の駆動力と考えられる。筆者らの研究室では測定法を開発しており、その応用とともに後述する。

粉体の空気輸送で見られるような、粒子と器壁の衝突帯電での電荷移動は極短時間に限られるが、このような高速帯電は次式でモデル化される⁵⁾。

$$\Delta q = CV_c \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{g0}}\right) \right] \quad (2)$$

ここで、 Δq は電荷移動量 (C)、 C は接触部の静電容量 (F)、 V_c は接触電位差 (V)、 τ_{g0} は素過程での帯電時定数 (s)、 Δt は接触時間 (s) である。

4. 接触面積と帯電

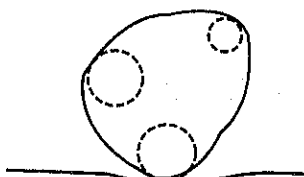
表面エネルギー状態が十分大きいとき、式 (2) の静電容量 C は接触面積 S を用いて次式で近似される。

$$C = \frac{\epsilon_0 S}{z_0} \quad (3)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率 ($8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$)、 z_0 は接触物体間の距離 (0.4nm程度) である。

金属粒子 ($\tau_{g0} \ll \Delta t$) では、式 (1) から $\Delta q = CV_c$ となり、逆放電が無視できるなら金属粒子 (導電性のよい粒子) は強く帯電することがわかる⁶⁾。

r_0 : mean radius of curvature



Contact area S

ϕ_a : shape factor

$$\phi_a = 2 \frac{r_0}{D_e}$$

図2 接触面積

式 (3) の接触面積 S は衝突の強さに依存する。弾性衝突の範囲ではHertzの理論により、次式で与えられる。

$$S = 1.36 \rho_p^{2/5} k_e^{2/5} \phi_a^{4/5} v_n^{4/5} D_e^2 \quad (4)$$

ここで、 ρ_p は粒子密度、 ϕ_a は粒子の形状係数 (球のとき1)、 v_n は衝突速度の垂直成分、 D_e は球相当径、 k_e は弾性特性定数である。

式 (4) によると、接触面積は衝突速度の0.8乗に比例し、粒子径の2乗に比例する⁷⁾。従って、電荷移動量は速度の速い衝突ほど大きくなり、また、粒子径の2乗に比例する。

5. 帯電プロセス

多くの粒子が装置壁面と何回も接触・衝突を繰返す場合、帯電した粒子群が空間電界を作る。この電界による空間電荷効果と粒子自身の帯電量による影像効果は電荷移動に影響を及ぼす。このような効果を考慮した帯電プロセスは次式で表わされる^{5,8)}。

$$q = q_0 e^{n/n_0} + q_\infty (1 - e^{n/n_0}) \quad (5)$$

ここで、 n は粒子の衝突回数、 n_0 は電荷移動の特性衝突回数、 q_0 は粒子の初期電荷 (C)、 q_∞ はこの粉体プロセスで粒子のえる最終電荷である。 q_∞ と n_0 は装置の大きさや取扱う粉体の量、操作の方法などで決まる。

$$q_\infty = \frac{\pi \epsilon_0 V_c D_p^2}{2z_0 (1 + \alpha)} \quad (6)$$

$$n_0 = \frac{\pi D_p^2 / 2S}{(1 + \alpha) |1 - \exp(-\Delta t / \tau_{g0})|} \quad (7)$$

ここで、 D_p は粒子径である。

式 (6)、(7) の分母の α は空間電荷効果と影像効果の比であり、装置や粒子濃度が大きくなるとともに大きくなる。たとえば、直径 D の管内を混合比 m で空気輸送される粒子群の場合は次のようになる。

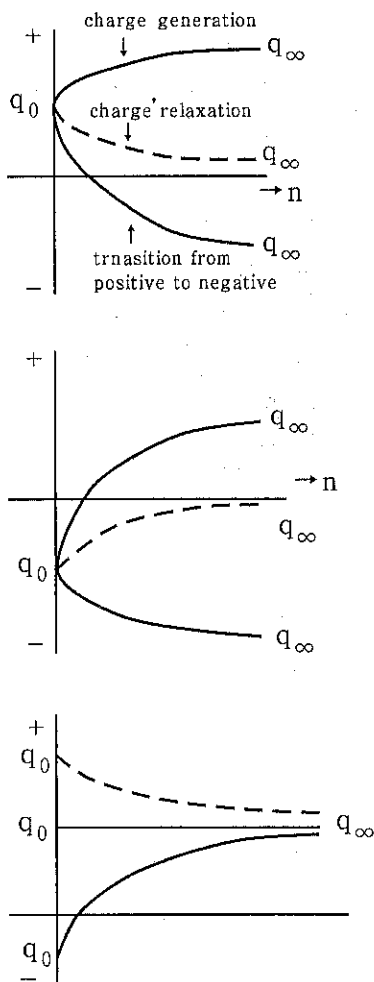


図3 帯電プロセス

$$\alpha = \frac{3m\rho D\bar{u}}{4\rho_p D_p \bar{v}} \quad (8)$$

ここで、 ρ は空気密度、 $\bar{u}$ は空気の平均流速、 $\bar{v}$ は粒子の軸方向平均速度である。

式(5)は初期電荷と最終電荷を指数関数で結ぶもので、図3に示すように、粉体操作において必ずしも帯電が進行するとは限らず、場合によっては除電されることも、あるいは逆符号に帯電されることもあることを示している。また粒子の初期電荷は、当然ながら空間電荷効果や電気影像効果を引き起こす。このため、プロセスの中では同一の粉体が異なる帯電挙動を示すこともある。

6. 帯電と緩和の同時プロセス

粒子の衝突頻度を導入し、さらに、帯電と電荷緩和（電荷の漏洩）が同時に進行するとして、時間領域で帯電プロセスを表すと次のようになる⁹⁾。

$$\frac{dq}{dt} = \frac{k_c V_c}{\tau_g} - \left(\frac{1}{\tau_g} + \frac{1}{\tau_r} \right) q \quad (9)$$

ここで、 τ_r は電荷の緩和時定数である。なお、電荷の緩和は指数則で近似している。また、 k_c は電荷移動容量で次のように表される。

$$k_c = \frac{\pi \epsilon_0 D_p^2}{2z_0(1+\alpha)} \quad (10)$$

α は先に導入した空間電荷効果と影像効果の比である。

式(5)の τ_g は粒子の衝突頻度などにも依存する^{9~12)}。また、2成分系現像剤のトナーとキャリアのように、粒子が接触・衝突する相手に付着してしまうと電荷の発生は生じなくなり、電荷の緩和（漏洩）のみが進行することになる¹⁰⁾。

式(9)の解は次式で与えられる。

$$q = \frac{k_c V_c}{1+(\tau_g/\tau_r)} \left[1 - \exp \left\{ - \left(\frac{1}{\tau_g} + \frac{1}{\tau_r} \right) t \right\} \right] \quad (11)$$

したがって、最大帯電量は次のようになる。

$$q_\infty = \frac{k_c V_c}{1+(\tau_g/\tau_r)} \quad (12)$$

すなわち、帯電時定数と電荷緩和時定数の比（電荷の発生と漏洩の速さの比の逆数）が1に比べて大きくなると無視できない効果をもち、最大帯電量は接触電位差から予想される値 $k_c V_c$ よりも小さくなる。

7. 接触電位差の測定

粉体の接触電位差 V_c は図4に示すような装置を用いて測定できる。この方法はKelvin-Zisman法を粉体に適用できるように改良したものである¹³⁾。

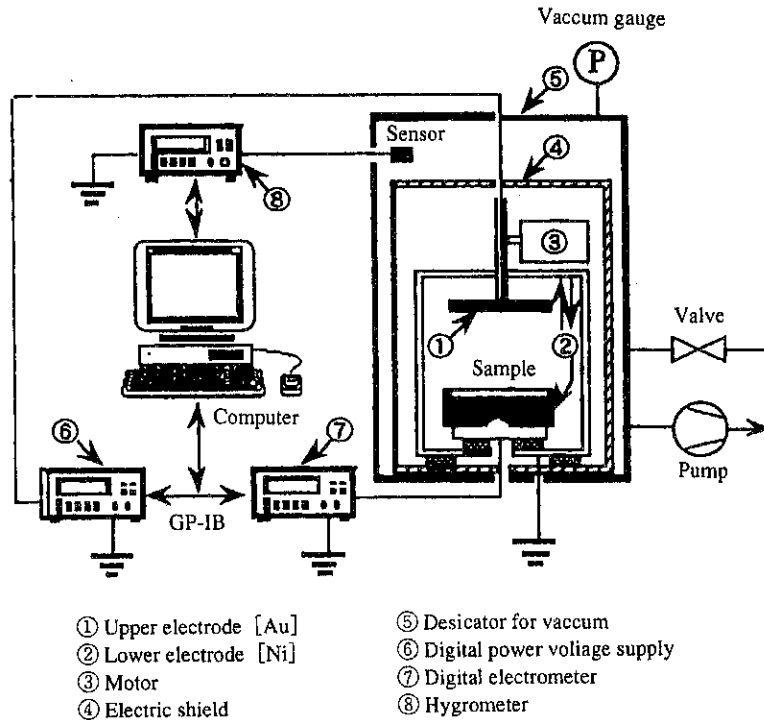


図4 接触電位差の測定装置

上部電極は基準電極であり，金（Au）を用いている．下部電極に粉体を充填して測定する．試料粉体の有効仕事関数 ϕ_p は，図に示した上部基準電極のイオン化ポテンシャル ϕ_{Au} と測定した試料粉体の接触電位差 $V_{p/Au}$ （粉体の金に対する接触電位差）を次式に代入することにより求めることができる．

$$\phi_p = \phi_{Au} - eV_{p/Au} \quad (13)$$

なお，金属の仕事関数については文献値も多数あるが，成分・組成や製造過程の違いによってそれぞれ異なるので，実際に用いる金属について実測の方がよい．

トナーとキャリアのように二種類の粉体の間の接触電位差は同一基準電極でそれぞれの接触電位差を測定し，それらの差をとれば得られる．すなわち，

$$V_{pA/pB} = V_{pA/Au} - V_{pB/Au} \quad (14)$$

同様に金以外の異なる金属や，種々の壁材との接触電位差も求められる．なお，物質の性質と帯電については種々のモデルが検討されている^{14~16)}．しかし，筆者は，帯電を扱うには接触電位差を実測するのがよいと考えている．

8. 接触電位差測定の応用

最近，粒子の機能を高める目的で種々の複合粒子が開発されているが，このような粒子の評価に接触電位差を利用することを検討した^{17,18)}．例えば水酸化アルミニウム微粒体の表面をステアリン酸でコーティングして改質したとき，ステアリン酸の添加量とともに接触電位差が指数関数的に変化し，2wt%程度の添加量で粒子母体の影響が消えてしまうことが評価できる¹⁷⁾．

また，図5は粒径の異なるアルミナ微粒体に同様の処理を行い，接触電位差とステアリン酸コーティング層の厚さの関係を求めた結果である．コーティング層の厚さとともに接触電位差が次第に変化し，母粒子の粒径によらず約30nmの表面処理でほぼステアリン酸の接触電位差になっている

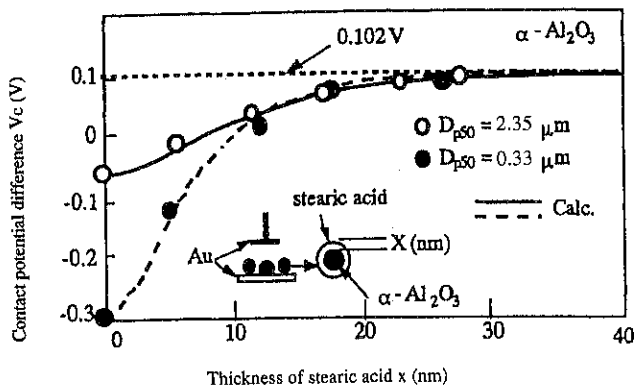


図5 コーティング厚さによる接触電位差の変化

ことが分かる。なお、同図の実線と破線はポアソンの式による計算値であり、粒子とステアリン酸の界面からの電荷緩和距離は粒径に依存して4～6 nmと推定される¹⁷⁾。

微粒子は付着性が強く、一般に利用しにくい。電子写真用トナーでは流動性を上げるために外添剤として超微粒子が用いられている。このように、粒子表面に超微粒子をコーティングする処理もよく行われる。接触電位差と高速混合攪拌によるコーティングでの超微粒子混合比の関係を測定すると、接触電位差はある混合比において極大値を示す。これは、超微粒子の量が多すぎると母粒子の表面で超微粒子どうしの凝集が起こり、これが剥離してしまうためである¹⁸⁾。しかし、球形のPMMA粒子にスチレンアクリル微粒子を強固に埋め込まれるように処理して作ったモデルトナーの接触電位差はスチレンアクリル微粒子の添加率

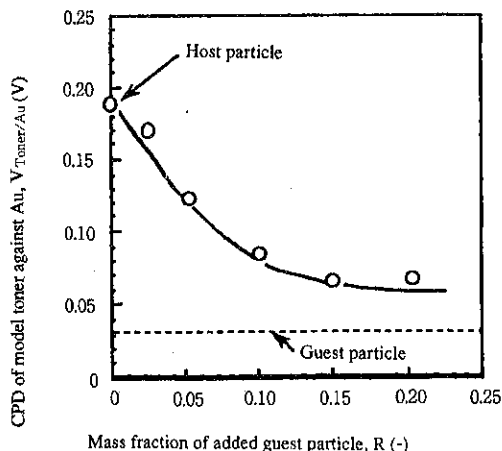


図6 デモルトナーの接触電位差

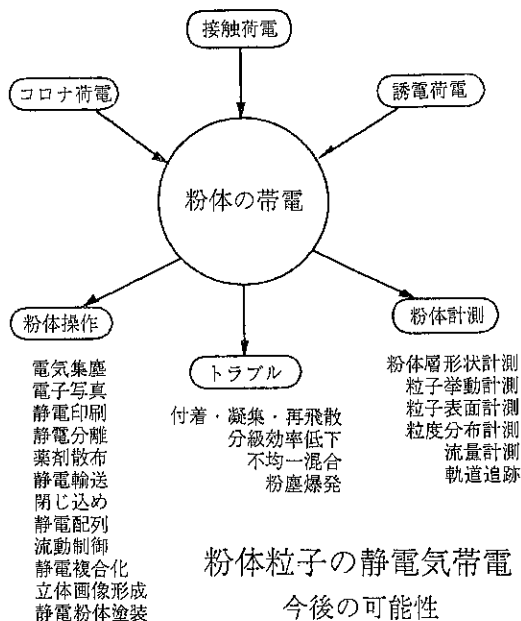
とともに図6のようにPMMA粒子の値からスチレンアクリル微粒子の値まで指数関数的に変化する¹⁰⁾。

以上のように、粒子の複合化に伴う粒子表面の変化は接触電位差の測定によって追跡できる。

9. 今後の可能性

粉体粒子の帯電は電気集塵、静電粉体塗装、電子写真などに実用されているが、その他にも、今後は静電分離や静電散布などの高度化が期待でき、環境問題とも関連して応用の場が広がるであろう。さらに、コンタミネーション防止の観点からは静電閉じ込め操作や静電輸送、静電物性評価が次第に実用化されることを期待している。また、粒子の機能を高めるためには乾式の静電複合化、さらには静電配列なども可能性がある。

プロセスの制御ではトモグラフィーと併用することで、流動層などでの粒子流動制御や、より高度な静電粉体塗装も期待できる。夢のような話かも知れないが、レーザーによるホログラフィに匹敵するような、粉体を使った遠距離立体画像あるいは物体形成技術の開発もありうるであろう。



粉体粒子の静電気帯電

今後の可能性

図7 静電気帯電と今後の可能性

今後も、このような技術を可能としていくような基礎研究を、より一層、進めて行きたいと思っている。

引用文献

- 1) 増田弘昭, 足立元明, 東谷 公: 粉体工学会誌, 22, 235 (1985)
- 2) 葛西昭成: 静電気学会誌, 1, 46 (1977)
- 3) Gutman, E. J. and G. C. Hartmann: *J. Imaging Sci. and Technol.*, 36, 335 (1992)
- 4) Castle, G. S. P. and L. B. Schein: *J. Electrostatics*, 36, 165 (1995)
- 5) Masuda, H., T. Komatsu, and K. Iinoya: *AIChE J.*, 22, 558 (1976)
- 6) John, W., G. Reischl, and W. J. Devor: *J. Aerosol Sci.*, 11, 115 (1980)
- 7) Masuda, H. and K. Iinoya: *AIChE J.*, 24, 950 (1978)
- 8) Masuda, H., S. Matsusaka, and S. Nagatani: *Advanced Powder Technol.*, 3, 241 (1994)
- 9) Itakura, T., H. Masuda, C. Ohtsuka, and S. Matsusaka: *J. Electrostatics*, 38, pp. 213-226 (1996)
- 10) 増田弘昭, 板倉隆行, 湯蓋一博: 静電気学会誌, 21, 22 (1997)
- 11) 野村俊之, 山田善之, 増田弘昭: 化学工学論文集, 24, 585 (1998)
- 12) 野村俊之, 谷口格崇, 増田弘昭: 粉体工学会誌, 36, 168 (1999)
- 13) Masuda, H., T. Itakura, K. Gotoh, T. Takahashi, and T. Teshima: *Advanced Powder Technol.*, 6, 295 (1995)
- 14) Fabish, T. J. and C. B. Duke: *J. Appl. Phys.*, 48, 4256 (1977)
- 15) 小口寿彦, 玉谷正昭: 応用物理, 52, 674 (1983)
- 16) 松井乃理恵, 岡 孝造, 稲葉義弘: 電子写真学会誌, 30, 282 (1991)
- 17) 吉田英人, 他: 粉体工学会誌, 29, 504 (1992)
- 18) 吉田英人, 他: 粉体工学会誌, 30, 330 (1993)

特許一口メモ No.175

IT活用によるビジネス手法で特許取得の動き活発

ビジネスモデル特許とは、情報技術 (IT) の活用によって初めて可能となる「ビジネスのやり方」に与えられる特許をいう。従来、考えられていた特許は、製品そのものや製品の製造法などを主な対象としていたが、ビジネスモデル特許はビジネスの手法やプロセスに対して与えられるものである。

ただし、単なるビジネスのアイデアや、抽象的な考えがすぐに特許になるわけではない。ビジネスモデル特許も一般の特許と同様に、特許庁に出願し、審査されることで成立する。審査でも、一般の特許と同じように「産業上の利用可能性」「新規性」「進歩性」「先願性」などの観点から特許に値するものなのか審査される。

ビジネスモデル特許が注目され始めたのは1998年7月に米国で「ハブ・アンド・スポーク特許」が認められてからである。この特許は「複数の投

資信託資金 (スポーク) をいわば単一の財布 (ハブ) で管理する」というビジネスモデルである。この方法では、資金を効率的に活用するとともに、管理にかかるコストを削減できる。

また、市場が閉じてから素早く資産配分を行うためにITが必要となるというものだ。

当初、ハブ・アンド・スポークはビジネスの方法であるから特許は成り立たないとされたが、その後の裁判で有効と認められ、これを機にたくさんの企業がビジネスモデル特許に関心を持ち始めた。日本でも現在、とくにeマーケットプレースの分野での出願が増えているという。日本の特許法では、出願が公表されるため実態はわかっているが、eマーケットプレース未開拓な分野であり、特許化の余地が数多く残っているようだ。

(日経 12.9.27)

ソフトメカノケミカル反応の機構と材料創製への新しいコンセプト*

仙名 保**
Mamoru Senna

概 要

ある金属の水酸化物と別の金属の酸化物を混合摩砕すると、酸化物同士の場合よりはるかに迅速に複合化する。これは、固体界面における酸・塩基反応が基本となっている。ここでは、異物質粒子界面における電荷の移動が重要な役割を果たす。そうした様子は、実験だけでなく、理論計算からの裏付けも試みられている。

水や水酸基の存在下でメカノケミカルな複合化や均一化が容易に起こる現象は、ソフトメカノケミカル反応もしくはソフトメカノケミストリーと呼ばれる。ケイ酸塩やチタン酸塩のような複合酸化物は、電子セラミックスや構造用セラミックスとして広く用いられているが、前駆体における複合化はソフトメカノケミストリーの最も直接的な応用として、工業化目前の段階にある。

また、人工骨などへの応用研究が盛んなアパタイトも、ソフトメカノケミカルな方法で合成できる。しかも、その際に、生体組織の一部であるコラーゲンなどとのその場複合化も行うことが可能であり、こうしたバイオセラミックスへの応用も期待されている。

本講では、このようなソフトメカノケミカル反

応の原理と応用例を紹介し、新しい産業への技術創出の観点から、近未来における粉体工学の可能性の一端を展望する。

1. はじめに

—メカノケミカル反応の特徴と欠点—

機械的エネルギーと化学的エネルギーとのやりとりを扱う化学の一部門であるメカノケミストリーは、光化学や電気化学、あるいは放射線化学と同じように、非熱的なエネルギーによる化学反応を扱っている。固体を対象としたメカノケミストリーは、高い格子不整密度を工業的に応用しようとする意図から出発し、発展した^[1-4]。たとえば、抽出冶金における鉱石の粉碎を丁寧に行うことにより、溶媒として必要な酸濃度を減少させ、同時に溶解速度を増大させることができる^[5]。

他方、メカノケミストリーを複数の反応物から成る系の反応促進に利用しようとする試みも古くから行われている。混合摩砕による固体中の原子の拡散は、従来の高温プロセスと異なり、非熱的に起こる。すなわち、混合粉体の摩砕によってその接点で起こる現象を模式的に見ると、せん断応力を主体とした非等方性応力下の微粒子接触点では、Fig.1に示すように、原子の配列の乱れと、原子間距離の減少が同時多発的に起こる。その結果、短距離の拡散が起こり、部分的に合金や固溶体が生成する。このような、メカニカルストレス下での物質移動を、メカニカル拡散と呼ぶ。メカニカル拡散の速度は、温度の影響を受けにくい。

*この資料は、著者の近著〔表面, 1999, 37 (6) 363-370〕に大幅に加筆し、改訂して再編纂したものである。

**慶応義塾大学理工学部

(〒223-8522 横浜市港北区日吉3-14-1)

Tel. 045-563-1141

したがって、加熱によって促進される通常の化学反応とはその機構が異なる。たとえば、金属ニッケルをCO中で摩砕してニッケルカルボニルを得るメカノケミカル反応の速度は、液体窒素温度でも室温でもほとんど変わらない^[6]。

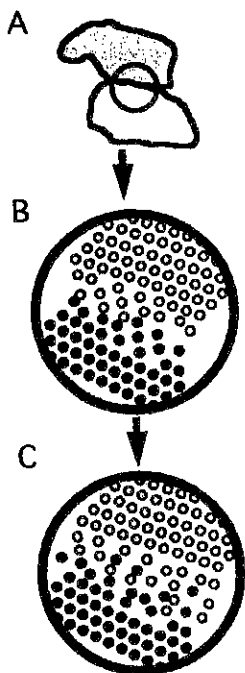


Fig.1 メカニカル拡散の概念図。Aで示す異種粒子の接点部分（拡大図，B）にせん断応力が作用すると、原子移動が起こる（C）。この現象がメカニカル拡散である。微粒子の混合摩砕では異種粒子間の接点のいたるところでこのメカニカル拡散が起こる。

メカニカルアロイングを始め、混合摩砕によって材料を合成する方法はメカノシンセシス (mechanosynthesis) と呼ばれる。メカノシンセシスの最大のメリットは、他の方法では得にくい、準安定相や非晶質の合金が容易に大量に得られることにある。メカニカル拡散はしかし、金属などではきわめて緩慢にしか起こらない。仮にメカニカル拡散が比較的容易に起こったとしても、拡散による合金化もしくは複合化が系全体に波及するには多くの時間がかかる。事実、メカニカルアロイングの世界では、数百時間の摩砕操作を必要とすることも少なくない。そのため、メカノシンセシスは、単に生産性が低いだけに止まらず、場合

によっては数パーセントオーダーの不純物の混入が避けられないという、致命的な弱点をもっている。このようなプロセスは、先端材料の製造技術として適切とは言えない。

2. ソフトメカノケミカル反応の特徴とその機構

—反応する微粒子と不飽和結合—

化学の世界では、原子と原子の結合の手がみんな満たされているか、余っているかを、結合の飽和・不飽和という言葉で表現する。固体では、結合の飽和・不飽和は、単に化学結合論の問題に止まらない。結晶構造との関係が不可分で、結合の不飽和性は、常に結晶の欠陥と結びつけて議論される。すなわち、結晶中の不飽和結合は、格子に位置する原子の低配位状態を伴う構造不整として凍結保存されている。逆に、結晶中に導入された格子不整は、つねに結合の不飽和をもたらす。そして、結合の不飽和はその物質の化学的な不安定を意味し、同時に、反応に関する高いポテンシャルを意味する。

実在の結晶には必ず種々の格子不整や欠陥が存在する。このような不完全性の存在のために、幾何学的に定義される以上の不飽和性があると、固体の特性にはいろいろな異常が起こる。そのひとつは、官能基の極性の変化である。また、不飽和状態の原子に中性分子が吸着すると、吸着時に分子が解離を起こす解離吸着の確率が增大する。結合の不飽和性もしくは格子欠陥によってもたらされる結晶の化学的特性の変化は、局所的な電子分布の変化によって引き起こされる。

固体は外部から加えられるメカニカルな応力の下で変形し、応力がある限界を超えると不可逆な塑性変形として応力を除去した後もに残存する。一般には脆性である金属酸化物も、応力によって微小領域で塑性変形を起こし、反応性が不可逆的に増大する。これは、粒子の微細化による比表面積の増大とは全く異質の因子である。この現象は、ミクロ塑性変形と呼ばれる^[7-9]。たとえば、スクラッチ傷を与えた半導体用シリコン(111)基板をKOH水溶液に浸漬すると、Fig.2に示すように、上下方向に走るメインのスクラッチから側方にと



Fig.2 固体反応のトポケミストリー(9). Si(111) 表面に縦方向に加えられた引っかかり傷(スクラッチ)の側方には、多数のクラックが発生する。その後、KOH溶液で腐食させると、クラック先端部分から優先的に溶解が起こる。この部分に歪みが集中してマイクロ塑性変形や部分的非晶質化が起こるためである。

くに顕著なエッチングが観察される^[10]。これは、クラック先端に応力が集中して局所的な塑性変形と非晶質化に伴う活性になるためである。粉体をどんなに長い時間かけて粉碎しても、粒子の大きさがある限界以下にはならないことの一因も、このマイクロ塑性にある。マイクロ塑性はまた、研磨や精密加工の世界でも重要な役割を果たす。

微粒子の集合体に外部から応力を加えられると、格子不整の役割はさらに増幅される。微粒子接点における接触面積が小さく、局所的にはGPaオーダーの応力が容易にかかるからである。このことが、前節で述べたメカニカル拡散の原動力になっている。

多くの金属酸化物は吸湿性であり、それらの酸化物表面には多くのOH基が存在している。OH基には、物理吸着したものも化学吸着したものもある。化学吸着の場合、その分極の度合いは、物質の種類のみによって決まるのではない。同一の化学組成を持つ酸化物でも、結晶中の格子不整や不飽和性が大きいほど、分極が助長され、酸・塩基としての性質が増幅される。

金属酸化物表面のOH基を含む $\text{Me}-\text{O}-\text{H}$ 結

合は、 $\text{Me}-\text{O}$ 結合が相対的に強いときにはプロトン(H^+)を放出しやすいBrønsted酸としてふるまい、逆に弱いときには水酸基(OH^-)を放出しやすいBrønsted塩基としてふるまう。下地の金属原子が低配位状態にあるときには、固体表面の酸や塩基としての性質は増強されるから、OH基が介在する混合酸化物では、表面で酸・塩基反応が起こり易くなっている。しかし、室温では、原子の移動があまりにも緩慢であるため、固体表面間の酸・塩基反応はほとんど起こらない。

セメントクリンカーを製造するときには、カルシウムとケイ素の酸化物が複合化して、ケイ酸カルシウムが生成する必要がある。そのためには、900℃以上、実用的には1400℃にも達する高温が必要とされている。また、チタン酸バリウムなどの強誘電体材料や、各種フェライトなどの磁性体材料の合成にも、同程度の高温が必要とされる。常温において、固体表面の酸・塩基反応によって複合酸化物の生成が可能になるための必要条件はつぎのとおりである。

すなわち、水酸基の介在する環境で二種以上の酸化物を混ぜて摩砕するときに、固体表面で酸・塩基反応が起こる条件は満たされる。その理由は、接点において大きなせん断応力がかかることによって、双方に格子不整に伴う低配位状態が発生すると同時に、メカニカル拡散によって、異種金属と酸素との原子間距離が、容易に反応可能な距離にまで接近できるからである。その結果、Fig.3に示すように2種の金属 Me(I) のおよび Me(II) の水酸化物や酸化物から、ヘテロメタロキサン結合 $\text{Me(I)}-\text{O}-\text{Me(II)}$ が生成する。

生成した $\text{Me(I)}-\text{O}-\text{Me(II)}$ 結合の数密度は、摩砕中に繰り返し加えられる応力によって増大し、同時にメカニカル拡散によってその存在領域を拡大していく。このような架橋結合の生成と安定化は、XPSやFT-IRなどの表面分析で実証されている^[11-13]。

しかし、いかにOH基の介在によって、複合化反応が促進されるとはいえ、系全体が複合酸化物に変化するには、メカニカルアロイングの場合ほどでないにせよ、多くの時間を要する。とりわけ、機能性セラミックス材料などのように、ppmオーダーの不純物もその特性に重大な影響を与えると

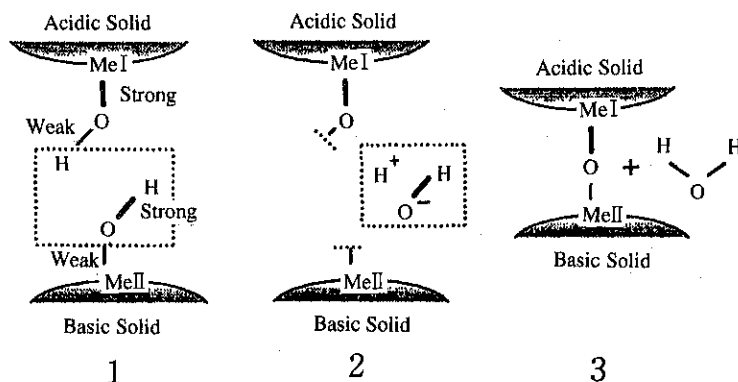


Fig.3 ソフトメカノケミカル反応の概念. 表面にOH基を有する異種の酸化物または水酸化物が互いに接近すると(1), 脱水が起こり (2), その後は、ヘテロメタロキサン結合 $\text{Me(I)}-\text{O}-\text{Me(II)}$ が生成する. これがメカノケミカル複合化反応の原理である. ただし, このような反応は, 下地の金属原子が低配位状態にあって活性であり, かつ異種酸化物間の距離が十分小さくなければ起こらない. 摩砕はそれらの条件を同時に満たす.

きには, 混合物の長時間の摩砕は好ましくない. しかし, 複合化のための初期反応が粒子間接点において開始している状態の混合物を, その後のプロセスの前駆体として用いるときには, 不純物の問題は大幅に軽減され, 工業的な意味はずっとリアルなものになる. 筆者らは, このような前駆体合成に用いるメカノケミカル反応をソフトメカノケミカル反応と呼んでいる^[14-15].

3. 複合化反応の新しいコンセプト

複合前駆体の合成は, 自然に介在するOH基によって酸化物同士でも起こるが, 安定な水酸化物や含水ゲルなどが得られる場合には, 出発物質として, そのような化合物を利用した方が, 酸化物のみの系よりもはるかに効率がよい. たとえば, $\text{MgO}-\text{TiO}_2$ 系において, TiO_2 と混合する相手として, MgO を用いた場合よりも $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いた方が, MgTiO_3 の製造にとってはるかに有利である^[16].

このような現象を水酸化物側から見ると, ソフトメカノケミカル反応の存在がはっきりしてくる. たとえば, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ だけを摩砕しても脱水はほとんど起こらないが, SiO_2 の共存下で摩砕すると, Fig.4に示すように速やかに脱水する^[17]. 同様の現象はFig.5に示すように $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いた系でも観察される. これらの脱水や非晶質化はし

たがって, 単に結晶の構造破壊に伴うものとしては説明できず, 共存するシリカとの反応の帰結として, はじめて説明可能である.

これらの現象は, 固体中の電子分布が, 固体中の原子の配位数の低下に伴ってどのように変化するかを, 比較的簡単なクラスターモデルに基づく, 分子軌道計算 (DV- $X\alpha$ 法) に基づいて予測することによって, ある程度説明ができる. たとえば, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と SiO_2 の表面が互いに接近すると, SiO_2 表面シラノールのプロトンと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のOHとが反応して, 脱水を伴う $\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}$ 結合が生成する. このプロセスはFig.6, Fig.7に示すようにCaに隣接するOの配位数が少なくなるほど起こりやすく, かつ生成した $\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}$ 結合の安定性が高い^[13,18,19].

固体の反応性, すなわち反応のし易さは構造不整の濃度と共に増大する. しかし, 反応性は, X線回折ピークの幅から判定されるような格子歪みの平均値だけではなく, 構造不整がどのような場所にどのように分布しているかというトポケミカルな因子にも左右される. この原因は, 加熱前の非晶質の段階で, 生成物に対応する短距離秩序がすでに形成されているためである. その検証のひとつとして, Fig.8に示すように, 内殻電子の結合エネルギーが, 摩砕によって生成物寄にシフトする例が多数観察されている.

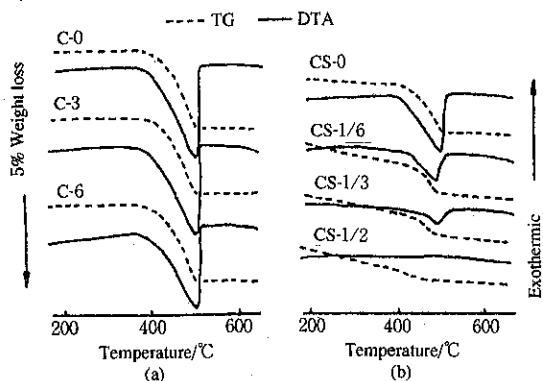


Fig.4 メカノケミカル脱水の例[17]. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 単独 (左側, C-0 ~ C-6, 数字は摩砕時間(h)) または, SiO_2 の共存条件下 (右側, CS-0 ~ CS-1/2, 数字は摩砕時間(h)) で摩砕したときの示差熱 (実線) および熱重量変化 (破線) 曲線. 混合摩砕では, 全重量減少量が短時間の摩砕によって激減している.

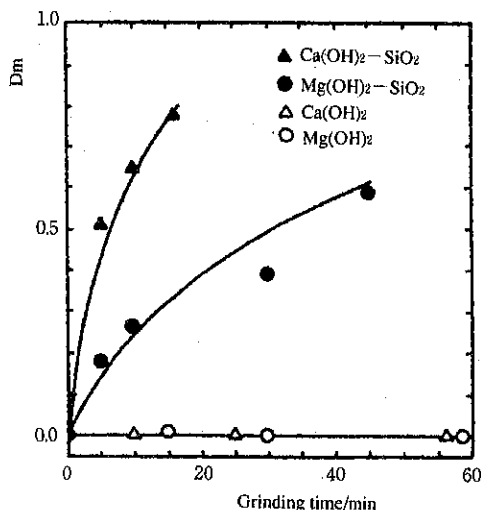


Fig.5 メカノケミカル脱水反応の割合 D_m と摩砕時間との関係 [17]. 上述の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系の他に, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 系も同時に示してある. 白抜ききのシンボルで示した, 水酸化物の単独摩砕試料では有意な脱水は全く観察されていない.

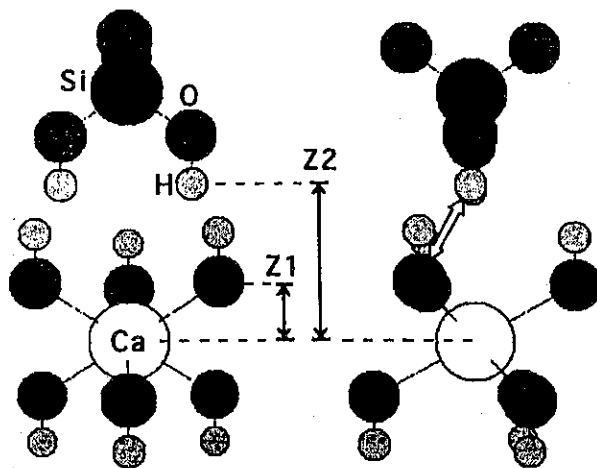


Fig.6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と SiO_2 との混合摩砕によるヘテロ架橋結合 ($\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}$) の生成を検証するためのクラスター計算用モデル [19]. 上部には $\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2$ クラスター, 下部には $\text{Ca}(\text{OH})_6$ クラスターがあり, その距離は Z_1, Z_2 で表されている.

一方, ソフトメカノケミストリーの原理を分子結晶に応用すると, 格子の歪みや部分的な無定形化は分子の歪みと不可分であるため, 歪んだ分子が固体中に固定されて特異な性質を示すようになる。たとえば, 鉄ピラゾール錯体を摩砕すると, Fig.9に示すように, 歪みに伴ってヘリウム温度

から高スピン状態が出現する[20]。同様な現象は, 他の多くピリジル骨格鉄錯体でも観察されている。また, メカノケミカル反応を利用して, 錯体と別の配位子用有機化合物との配位子を交換させたり, 中心金属の無機塩と配位子用の有機化合物とから錯体を固相合成することも可能である。

これまでに述べた機構とは別に, 固体微粒子と,

それに接する溶液との界面における溶解・析出反応の促進を基調としたメカノケミカル反応も、ITOやアパタイトなど、多くの需要がありながら合成の容易でない材料の合成にきわめて有用である [21, 22]。すなわち、反応性の溶液中での摩砕は、

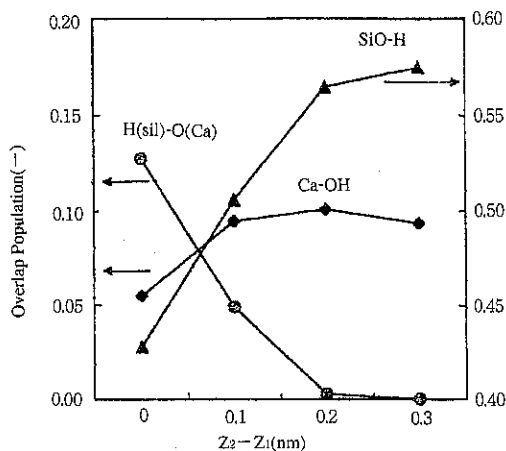


Fig.7 クラスターモデル(Fig.6)に基づいた計算結果 [19]。Z2-Z1が小さくなると、シラノールのHとCaに結合したOとの間の電子密度が増大することがわかる。図には表していないが、架橋結合の安定性は、Caまわりの酸素原子の数が減少と共に増大する。

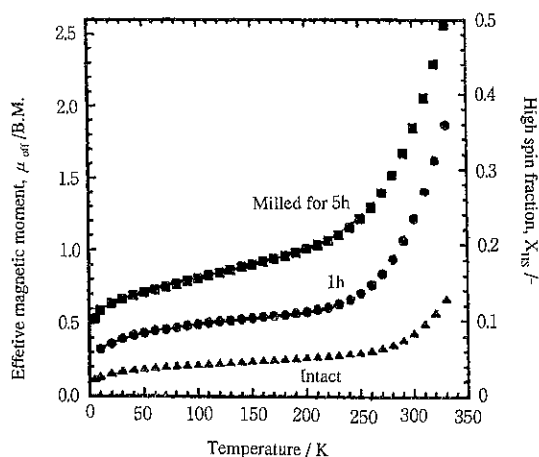


Fig.9 分子結晶へのメカノケミカル効果の例 [20]。鉄ピラゾール(pz)錯体、 $\text{Fe}[\text{HB}(\text{pz})_3]_2$ の有効磁気モーメントが、未処理から摩砕1h, 5hと変化するにつれて増大する様子を示す図。同時に、温度の上昇によって現れるスピングロスオーバーの開始温度は、摩砕によって低温側にシフトする。

固体成分の溶解に続いて、溶液中での反応を伴って再析出が起こる。このときに、通常の方法では得難い固溶体の前駆体が表面に析出することがあ

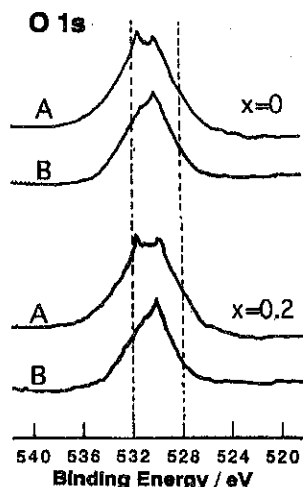


Fig.8 メカノケミカル効果のXPSによる検証 [24]。混合摩砕に伴って、出発物質の内殻電子の O_{1s} 結合エネルギーは、最終生成物である複合酸化物 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$ の値に近づく。図面上は $x=0$ 、下は $x=0.2$ の組成に対応。Aは摩砕前の混合物、Bは1h混合摩砕した試料。摩砕により、いずれの場合も、ピークはシャープになり、そのときの結合エネルギーは、最終生成物の値に近い。

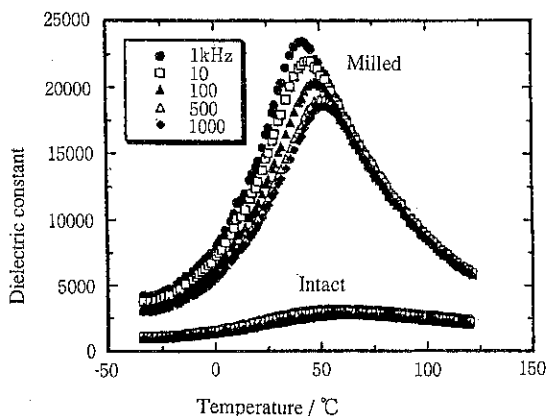


Fig.10 ソフトメカノケミカル効果を用いて調製した前駆体を、1200℃で2h焼成した強誘電体 $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 \cdot 0.1\text{PbTiO}_3$ の誘電率の温度と周波数依存性 [24]。未処理 (intact) 試料では、パイロクロア相を含むため、誘電率は極端に低い。

る。こうした混合物は、その後のセラミックスプロセスへの前駆体として理想的な特性を備えている場合が少なくない。

4. ソフトメカノケミカル反応生成物の材料合成への応用

摩砕処理を受けた非晶質混合物を複合酸化物材料の前駆体として用いたとき、得られた酸化物の特性が著しく改善される例が少なくない [23, 24]。たとえば、 PbTiO_3 の Ti の一部を Mg と Nb で置き換えた、いわゆる PT-PMN 複合ペロブスカイトは、従来法ではなかなか単相でえることはできないが、出発混合物として、化学量論組成の PbO 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の混合物を用いると、 850°C ですでにペロブスカイト単相が得られる。ちなみに、摩砕を行わない試料では、同条件の焼成によってわずか 25% のペロブスカイトしか得られない。また、焼結に伴って、誘電率は Fig. 10 に示すように格段に増大する [24]。摩砕によるこのような手法は、構造用および機能性セラミックスへの応用が期待されているほか、薬物の溶解性の改善への応用も試みられている [25]。

機能性複合酸化物、たとえば、多成分から成る強誘電体ペロブスカイト化合物などの合成に当たっては、生成物の化学量論組成と結晶相の制御が重要である。そのために、複雑な多段階反応プロセスを必要とすることが少なくない。しかし、ソフトメカノケミカル反応による前駆体を用いれば、これを一段階で容易に行うことができる [26, 27]。複雑な組成でしかも単相が得られにくい $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ と $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ との固溶体 (PZMN と略称され、固溶体中の $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ のモル分率を x としたとき、 $x\text{PZMN}$ と記述する) の例を以下に示す [28]。すなわち、出発物質としての PbO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および Nb_2O_5 を $x\text{PZMN}$ に対応する化学量論組成となるように混合し、微粉砕機を用いて摩砕する。すると、摩砕のみでペロブスカイト型の $x\text{PZMN}$ が生成し (Fig. 11)、少なくとも $x = 0.7$ までは、その後の加熱によって容易にペロブスカイト単相の $x\text{PZMN}$ が生成する (Fig. 12)。このように、ソフトメカノケミカル反応による前駆体の利用は、複

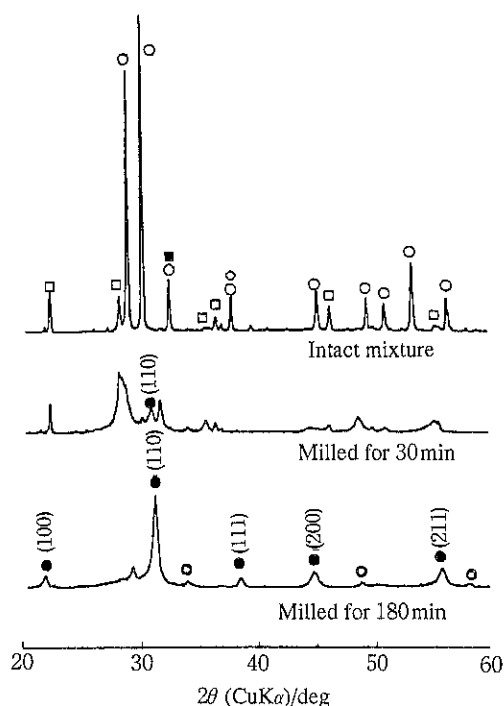


Fig. 11 $0.7\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 \cdot 0.3\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ に対応する PbO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および Nb_2O_5 の混合物の X 線回折曲線。最上部の曲線は未処理混合物。●：ペロブスカイト、○：パイロクロア、○： PbO (マシコット)、△： PbO (リサージ)、◇： $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、□： Nb_2O_5 、■： $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。180min 摩砕した試料中には、多量のペロブスカイト相が生成している。

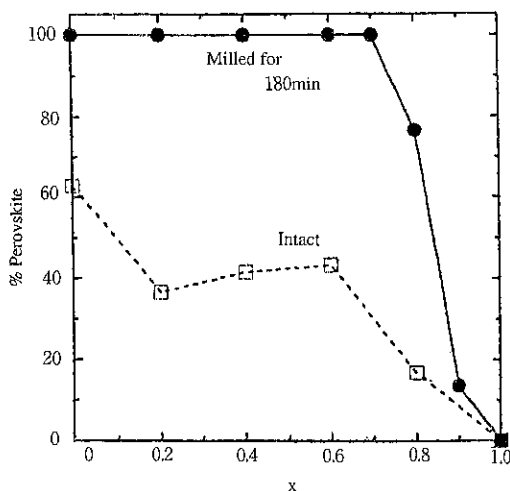


Fig. 12 固溶体 $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を 1100°C で 1h 焼成した試料中のペロブスカイトの割合と、 x との関係。180min 摩砕した試料では、 $x = 0.7$ まではペロブスカイト単相である。

雑組成の複合酸化物合成に大きな威力を発揮する。

このような前駆体使用のメリットは、加熱による固相反応では得られにくく、メカノケミカル反応では得られやすいヘテロメタロキサン結合を含む化合物の場合にとくに大きい。上述のPZMNにおける $Mg-O-Nb$ 結合や $Zn-O-Nb$ 結合などはその例である。すなわち、強酸性固体である Nb_2O_5 と典型的な塩基性固体である $Mg(OH)_2$ や $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ との間には容易にメカノケミカル反応による上記の架橋結合が生成する。通常の合成では、このプロセスをあらかじめ固相反応で行わせてから、あらためてPbと反応させるプロセスが採用されている。

同様な原理はその他に、ケイ酸アルミニウム^[29]、チタン酸アルミニウム^[30, 31]、チタン酸ジルコニウム^[32]、アルミン酸コバルト^[33]、アルミン酸マンガン^[34]などの前駆体の合成にも用いられている。

溶解析出プロセスを伴うメカノケミカル反応の応用例としては、易焼結性のインジウム・スズ複合酸化物(ITO)の合成が筆頭に挙げられる。すなわち、酸化インジウムの微粒子は通常、熱分解によって製造されるため、その一次粒子はナノ結晶であるにもかかわらず、きわめて強く凝集している。この凝集体を、塩化スズ水溶液中で摩砕し、その場でアンモニアを添加すると、水酸化スズが沈殿する。このとき、インジウムの一部は溶液中に析出するため、メカニカルな作用で分散性が著しく向上したインジウム微粒子表面への再析出物は、インジウムとスズの固溶体の水和物となっている^[21]。これはITOの理想的な前駆体である。この前駆体は、通常よりはるかに低い温度で、高密度に焼結する。

一方、リン酸水溶液中に水酸化カルシウムを投入すると、アパタイトの前駆体としてのリン酸カルシウムが生成することはよく知られているが、このとき同時に摩砕を行うと、よく分散した結晶性の高いヒドロキシアパタイト(HAp)のナノ粒子が、得られる^[22]。得られたスラリーをそのままディッピング液として、薄膜を調製することが可能である。この場合にメカノケミカル効果は、主として HPO_4^{2-} から PO_4^{3-} への電荷移動を促進す

ることにあると考えられている。

一方、著者らはごく最近、金属の無機塩と配位子とのメカノケミカル固相反応によって金属錯体を合成する方法を提案した^[35]。こうした、有機物固体の固相合成は、溶媒を用いないグリーンケミストリーを指向したものであり、機能性の有機-無機複合体や薬剤の有機合成のプロセス革新への活路を開くものと考えている。

5. おわりに

—乱れた固体表面の効用—

微粒子材料は、とくにメカニカルストレス下ではきわめて特異なふるまいをする。その多くは、表面における結合の不飽和性にともなう原子や官能基の分極と物質移動の促進とに起因している。とくに、微粒子混合物の摩砕によるヘテロメタロキサン結合の生成は、きわめて一般的な現象であり、これを前駆体とした材料合成は、例に示した複合酸化物のみでなく、広い応用の可能性を包含している。

また、メカノケミカル効果は、微粒子とそれを取り巻く溶液との界面における溶解・析出反応と、溶液中での錯体形成をも促進する。さらに、分子結晶へのメカノケミカル効果は、その磁気特性や光吸収特性の特異的な変化をもたらす。

これらの、工業的にもきわめて魅力的な現象をさらに掘り下げるためには、固体反応過程に、格子不整濃度やその分布がどのような影響を与えるかについての定量的で客観的な議論が必要である。このような観点から微粒子の化学反応が系統的に理解され、サイエンスの世界で認知されて、多くの微粒子固体反応が精密に制御されれば、メカノケミストリーをプロセスに組み込んだ材料合成プロセスは、新しい産業技術創製の起爆剤となり得ることは間違いない。そのためには、広い範囲の科学者と技術者の情報交換と共同研究が欠かせない。

引用文献

- [1] V.V. Boldyrev and Meyer, K. *Festkörperrchemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1973).

- [2] G. Heinicke, *Tribochemistry*, Akademie-Verlag, Berlin, (1984).
- [3] A.Z. Juhasz and L. Opoczky, *Mechanical Activation of Minerals by Grinding*, Akademiai Kiado, Budapest (1990).
- [4] K. Tkacova, *Mechanical Activation of Minerals*, Elsevier, Amsterdam (1989).
- [5] V.V. Boldyrev, G. Heinicke, *Z. Chem.*, **19**, 353 (1979).
- [6] G. Heinicke, H. Harenz, K. Sigrist, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **352**, 178
- [7] A.G. Smekal, A.G., *Almanach d. Österr. Akad. der Wiss.*, **104**, 233 (1954).
- [8] D. Hess, *PhD Thesis* (Technische Universität Karlsruhe, (1980), p. 154.
- [9] K. Katayama, M. Senna, *Solid State Ionics*, **73**, 127 (1994).
- [10] Y. Saito, T. Isobe, M. Senna, *J. Solid State Chem.*, **120**, 96 (1995).
- [11] T. Watanabe, T. Isobe, M. Senna, *J. Solid State Chem.*, **122**, 74 (1996).
- [12] T. Watanabe, T. Isobe, M. Senna, *J. Solid State Chem.*, **122**, 291 (1996).
- [13] T. Watanabe, T. Isobe, M. Senna, *J. Solid State Chem.*, **130**, 284 (1997).
- [14] M. Senna, *Solid State Ionics*, **63-65**, 3 (1993).
- [15] M. Senna, *Chem. Rev.*, **23**, 263 (1998).
- [16] K. Hamada, T. Isobe and M. Senna, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 603 (1996).
- [17] J.-F. Liao, M. Senna, *Solid State Ionics*, **66**, 313 (1993).
- [18] M. Senna, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **76**, 767 (1998).
- [19] Y. Fujiwara, T. Isobe, M. Senna, *J. Tanaka, J. Phys. Chem.*, **103**, 9842 (1999).
- [20] N. Tsuchiya, T. Isobe, M. Senna, N. Yoshioka, H. Inoue, *Solid State Sci.* in press
- [21] K. Iwasa, T. Isobe, M. Senna, *Solid State Ionics*, **101-103**, 387 (1997)
- [22] S. Nakamura, T. Isobe, M. Senna, *J. Nanoparticles Res.* in press
- [23] J.-G. Baek, T. Isobe, M. Senna, *Solid State Ionics*, **90**, 269 (1996).
- [24] J.-G. Baek, T. Isobe, M. Senna, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 973 (1997).
- [25] T. Watanabe, N. Wakiyama, F. Usui, M. Ikeda, T. Isobe, M. Senna, to be published
- [26] J.-G. Baek, K. Gomi, T. Watanabe, T. Isobe, *M. Senna: Mater. Sci. Forum*, **235-238** 115 (1997).
- [27] J.-G. Baek, K. Gomi, T. Isobe, M. Senna, *Chem. Sustainable Dev.*, **6** 171 (1998).
- [28] S. Shinohara, I.-G. Baek, T. Isobe, M. Senna, *J. Am. Ceram. Soc.*, in press.
- [29] T. Nakano, M. Kamitani and M. Senna: *Mater. Sci. Forum*, **225-227** 587 (1996).
- [30] Y. Kojima, T. Isobe, M. Senna, M.S. El-Eskandary, K. Sumiyama, K. Suzuki, *Int. J. Mechanochem. Mech. Alloying*, **1**, 32 (1994).
- [31] Y. Kojima, M. Senna, T. Shinohara, S. Ono, K. Sumiyama, K. Suzuki, *Alloys Compounds*, **227**, 97 (1995).
- [32] Y. Okamoto, T. Isobe, M. Senna, *J. Non-Cryst. Solids*, **180**, 171 (1995).
- [33] T. Kamei, T. Isobe, M. Senna, T. Shinohara, F. Wagatsuma, K. Sumiyama and K. Suzuki: *Mater. Sci. Forum*, **269-272** 247 (1998).
- [34] S. Sekino, T. Isobe, M. Senna, T. Shinohara, F. Wagatsuma, K. Sumiyama and K. Suzuki: *Mater. Sci. Forum*, **321/314**, 363 (1999).
- [35] T. Oshita, A. Tsukamoto, N. Tsuchiya, T. Isobe, M. Senna, to be published

粉粒体工学の製剤粒子設計への応用展開

—エアゾール吸入製剤を中心に—

川島 嘉明*

Yoshiaki Kawashima

1. はじめに

製剤における粉粒体工学は、粉碎、混練、乾燥、晶析などの多くの操作に見られるように、その役割を従来の単位操作から、粒子設計工学へと変貌しつつある。初めに、これらの傾向を実例を挙げながら概観し、次に、エアゾール吸入製剤の開発を中心に、粉粒体工学の製剤設計への応用について解説する。更に、製剤の投与システムの設計と粉粒体工学との関わりについても展望する。

2. 単位操作から粒子設計工学へ

・粉碎 —粉碎により生成される核粒子の新しい粒子表面や界面における第2の粒子との間の相互作用（付着、固着、粘着）を利用した、表面改質、更に発生する摩擦熱を利用した、複合化操作が知られている。メカノフュージョンと、ハイブリダイゼーションシステムがその代表である。メカノフュージョンは、攪集・圧着現象を主に利用した複合化技術であり、ハイブリダイゼーションは、分散・摩擦現象を主に利用した複合化技術と定義されている。¹⁾

・混練 —押し出し混練機的一种である、二軸エクストルーダーは、搬送、混合、せん断、圧縮、溶融などの複合機能を持つシステムである。これ

に加熱・冷却システムを組み込んだ、新しい固体分散体の設計法（二軸エクストルーダー法）が開発されている。²⁾ 固体分散体は、薬物が、高分子などの第二の成分中に分子状に分散したものである。二軸エクストルーダーから排出される固体分散体は、半溶融状態（可塑性を有する）にあり、直接、錠剤やペレットに成型できる。固化したものを粉碎すれば、微粉末から顆粒状にまで、粒子径を任意に制御することもできる。従って、本法は、分子レベルから粒子レベルに至るまで、同時に粒子物性を設計することができる。

・乾燥 —種々の乾燥法のうち、噴霧乾燥法は、分子レベルから粒子レベルまでの製剤粒子設計・加工法として汎用され、最も実績がある。それを以下にまとめる。

1) 分子レベルからの設計—結晶形制御（非晶質化、多形の設計）。薬物溶液の噴霧液滴からの溶媒の蒸発は、ミクロスケールの晶析とも見なされる。溶媒組成、溶媒の蒸発速度を律する因子（例えば、乾燥速度）等により、結晶形が制御される。直接打錠用乳糖は、乳糖の懸濁溶液を噴霧乾燥したものであり、10～15%の非晶質乳糖を含有するように設計された。マクロライド系抗生物質、フェニルブタゾンなどの塩化メチレン系溶媒からの噴霧乾燥による、非晶質化、多形制御が知られている。

2) 粒子レベルからの設計—結晶の形状制御と微細化。薬物が非晶質化しにくい場合には、被乾燥液が、溶液か、懸濁液かにより、又乾燥速度により、粒子（結晶）の形状や、大きさを設計

*岐阜薬科大学

(〒502-8585 岐阜市三田洞東5-6-1)

Tel. 058-237-3931

できる。

3) マイクロカプセル化—薬物（芯物質）と壁膜剤との組成割合、被乾燥液が溶液か、懸濁液かにより、得られるマイクロカプセルは、単核マイクロカプセル（コーティング型、リザーバー型）と多核マイクロカプセル（マトリックス型）とに大別される。噴霧乾燥法は、その原理から、溶媒の蒸発が激しく、壁膜が多孔性になりやすい。ワックスなどの溶融物に薬物を溶解又は分散させた後、それを噴霧冷却するとマトリックス型のマイクロカプセルが得られる。薬物の苦味マスキング法として実用化されている。

4) 複合化粒子設計— (1) 高分子や、多孔性のシリカやアルミナなどの添加剤を共存させると、薬物は添加剤の粉体相中に分子状で分散しやすく、二次物性が改善された球状固体分散体得られる。これにより、難溶性薬物の溶解性の改善がなされる。(2) これらの添加剤と薬物が相互作用するときには、薬物分子の配列が制御され、多形を生成することもある。(3) 低置換度ヒドロキシプロピルセルロースや部分 α 化でん粉などの崩壊剤と難溶性薬物との懸濁液を噴霧乾燥すると崩壊剤粒子表面に微粒化した薬物が付着したオーダードミックス様複合粒子が得られる。この複合粒子は、水中で薬物を速やかに放出し分散させるので溶解速度が著しく改善される。³⁾ (4) 互いに異なる機能を持つ素材を配合することにより両者の機能を併せ持つ複合機能化粒子を設計することができる。例えば圧縮成形性に優れた乳糖とゲル形成性のアルギン酸ナトリウムを配合し複合化すると、直接打錠が可能な徐放化添加剤が得られる。⁴⁾

・晶析—本操作は、精製と同時に結晶の物性を制御することができるので、最も直接的な粒子設計法といえる。著者らは、晶析と造粒を同時に行うことのできる球形晶析法を開発した。⁵⁾ これにより、結晶の一次物性と二次物性が同時に設計できるようになった。晶析系に、反応性物質や高分子を共存させることにより、球状分子複合体や、マイクロカプセル、マイクロスフェア、ナノスフェアなどの微粒薬物担体（DDS）を直接設計することもできる。最近超臨界流体を用いた、晶析による粒子設計法の開発が注目されている。

溶媒除去、粒子の分離なども同時にできる複合操作である。⁶⁾

3. エアゾール吸入製剤の開発

抗喘息薬等の局所投与や、ペプチドなどの次世代薬物の全身投与ルートとして、肺が注目されている。その理由は、1) 消化管に匹敵する広い吸収面積を有する。2) 肺胞の上皮は薄く、その下には脈管系が発達しているので、物質の透過・吸収に有利である。3) 酵素活性が比較的低い。4) 初回通過効果を受けることなく直接全身循環系に入ることができるなどである。薬物を肺内に送達させる方法として、フロンなどの揮発性噴射剤に薬物を溶解又は、懸濁させたものを噴射・エアゾール化して吸入する方法（MDI）がもっぱら採られてきた。フロンはオゾン層破壊の問題から使用ができなくなり、見直しが急速に進められている。代替フロンの開発と同時に、微粉末を直接吸入する、ドライパウダー吸入（DPI）法、水溶液を霧化するネブライザー法などの開発が進められている。ここでは、粒子設計による、エアゾール吸入製剤の開発について、後二者に焦点を当てて考察する。

3.1 ドライパウダー吸入（DPI）製剤の開発

吸入エアゾールを肺深部にまで到達・沈着させるには、エアゾール粒子を、空気力学径で、1～7 μm に制御し、分散させる必要がある。粒子径が数ミクロンの微粒子は、付着凝集性が強く、吸入デバイスへの定量充填や、デバイスからの放出、患者の吸気によるエアゾール化が難しい。これらの課題を克服するための戦略（粒子設計）として、次の三つが挙げられる。

1) 粒子径が数十ミクロンの乳糖などのキャリアー粒子表面に薬物微粒子を付着させる方法—キャリアー粒子表面に付着した薬物粒子は、デバイス内の貯蔵容器（例えばカプセル）への充填時や、デバイス内では、粒子径が数十ミクロンの二次粒子として振舞うので、ハンドリング性に優れる。吸気流中では、キャリアー粒子から薬物粒子が分離・分散し、エアゾール化する。そのためには、薬物粒子と同時にキャリアー粒

子の物性の設計も重要である。我々は、乳糖のキャリアー粒子表面の構造がキポイントでありその構築法をも見出している。粒子表面は、マクロ的には球状でミクロ的には突起状の起伏($\leq 0.1 \mu\text{m}$)があることが望ましい。薬物粒子との接触点数が多くなり付着しやすくなる一

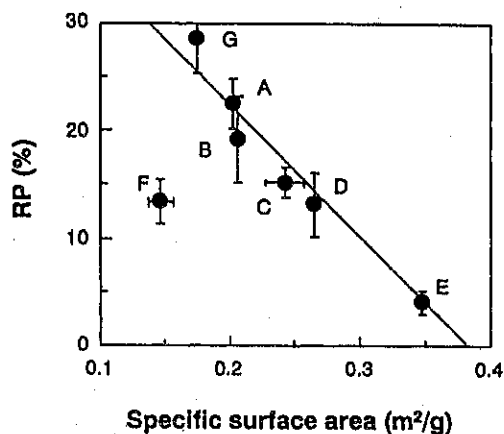


図1 Relationship between specific surface area of carrier lactose determined by permeametry method and respirable particle fraction ($< 6.4 \mu\text{m}$) of emitted dose (RP). Data are expressed as $\text{mean} \pm \text{S.D.}$ of two or three runs. Symbols, A: Pharmatose 325M, B: Pharmatose 200M, C: DCL-11, D: DCL-21, E: Fluidized bed granulated lactose, F: Spray dried amorphous lactose, G: Spray dried crystalline lactose.

方、粒子間のVan der Waals 引力は減少し接触面積が小さいので気流中で分離しやすいからである。(図1) 設計法としては、噴霧乾燥法を利用し、分子(ミクロ)レベルと粒子レベル(マクロ)の設計を行う。⁷⁾

2) 薬物粒子を造粒する方法—薬物微粉末を造粒し、デバイスへの充填などハンドリング性を向上させる一方、気流中では崩壊・分散しやすくする。デバイスからの放出機構にあった適当な強度の造粒物を設計する必要がある。著者等は、球形晶析法により、薬物結晶の一次物性と二次物性が制御された造粒粒子を設計した。本造粒粒子を乳糖のキャリアー粒子と粉碎混合すると、薬物は一次物性を保ったまま乳糖粒子表面に付着し、エアゾール化しやすことが判明した。⁸⁾

3) 流動性、分散性に優れた薬物微粉末の設計—前二者に比しより直接的な方法である。York等⁶⁾は、超臨界流体法が吸入性に優れた微細結晶粉末の設計に有利な方法であることを蛋白性薬物について見出している。我々は、薬物微粉末をコロイダルシリカや、高分子ナノスフェアで表面改質をし吸入特性を向上させた。コロイダルシリカの場合には、薬物微粉末(数ミクロン)とコロイダルシリカをせん断混合(シー

表1 Remained % in capsule and device, and in vitro deposition % in twin impinger of modified powder

Formulation	Capsule (%)	Device (%)	Stage 1 (%)	Stage 2 (%)
Original	18.9 $\pm$ 8.4	43.8 $\pm$ 6.3	20.4 $\pm$ 5.4	13.4 $\pm$ 1.7
PM				
2%	17.5 $\pm$ 3.9	41.4 $\pm$ 4.2	23.4 $\pm$ 0.6	17.7 $\pm$ 2.0 *
5%	14.1 $\pm$ 0.8	38.2 $\pm$ 1.4	20.8 $\pm$ 0.4	27.0 $\pm$ 0.4 **
10%	6.5 $\pm$ 2.0	33.3 $\pm$ 7.9	22.5 $\pm$ 3.3	37.7 $\pm$ 3.9 ***
TC				
2%	34.4 $\pm$ 3.3 *	31.6 $\pm$ 3.3 *	9.2 $\pm$ 0.6 ***	24.9 $\pm$ 0.7 **
5%	7.4 $\pm$ 0.9 *	27.1 $\pm$ 2.8 ***	13.6 $\pm$ 0.6 *	52.0 $\pm$ 1.4 **
10%	5.2 $\pm$ 1.4 *	19.2 $\pm$ 2.7 **	16.4 $\pm$ 0.3 *	59.3 $\pm$ 2.3 **
FD				
2%	9.4 $\pm$ 1.4	34.3 $\pm$ 2.2	23.5 $\pm$ 1.6	32.8 $\pm$ 2.6 ***
5%	12.4 $\pm$ 1.5	23.3 $\pm$ 3.0 ***	27.2 $\pm$ 1.7	37.0 $\pm$ 3.4 ***
10%	6.3 $\pm$ 1.4 *	16.1 $\pm$ 0.3 **	41.7 $\pm$ 2.8 ***	35.8 $\pm$ 3.4 ***
SD				
2%	39.9 $\pm$ 3.0 ***	34.4 $\pm$ 1.7 *	6.2 $\pm$ 0.1 ***	19.6 $\pm$ 1.6 ***
5%	29.9 $\pm$ 2.0	31.0 $\pm$ 1.9 *	11.5 $\pm$ 0.3	27.6 $\pm$ 0.1 ***
10%	11.5 $\pm$ 3.2	36.4 $\pm$ 4.6	8.4 $\pm$ 1.2 ***	43.7 $\pm$ 3.0 ***

Data are represented with mean $\pm$ S.D. ($n=3-5$)

Stage 1 ($> 6.6 \mu\text{m}$), Stage 2 ($< 6.6 \mu\text{m}$)

* $p < 0.05$,

** $p < 0.01$,

*** $p < 0.001$, significant difference compared to original powder by Student's unpaired t -test

PM, physical mixing method; TC, theta - composing method;

FD, freeze drying method; SD, spray drying method

タコンボウザーを使用)することにより効果的に薬物の表面改質ができた。(表1)⁹⁾ 後者では、エマルション溶媒拡散法(高分子球形晶析法)により高分子ナノスフェアーを調製し、同一系

験でも注射剤に匹敵する効果が得られる一方、注射剤よりも血中濃度が低くなり副作用が軽減することが示された。¹⁰⁾

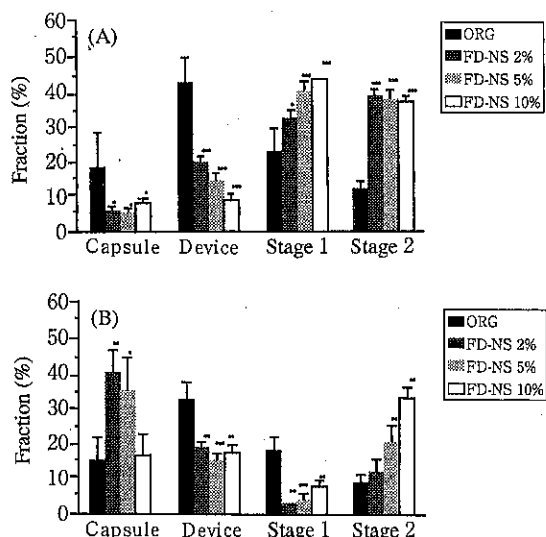


図2 In vitro inhalation properties of surface-modified pranlukast hydrate (PH) using (A) FD and (B) SD. The data are the means $\pm$ sd of 3-5 runs. Significantly different compared with the original powder (ORG) at $p < 0.05$ (*), $p < 0.01$ (**) and $p < 0.001$ (***) using Student's t-test.

内に薬物粒子を懸濁させた後、噴霧乾燥や凍結乾燥により、薬物粒子表面にナノスフェアー(NS)をオーダードミックス様に配列付着させた。この設計法により、抗喘息薬のツイインピンジャーによる in vitro 吸入特性が飛躍的に向上した。(図2)さらに、モルモットによる in vivo 実

3.2 ネブライザー法の開発

薬物の水溶液又は懸濁液をネブライザーによりエアゾール化し吸入させる方法である。粒子設計の観点からは、懸濁液が対象になる。我々は、ペプチド(インスリン、カルシトニン)を封入した乳酸・グリコール酸共重合体(PLGA)のナノスフェアーを設計しこれをネブライザー法により肺内に送達した。ナノスフェアーの設計は、水中又は、油中エマルション溶媒拡散法によりなされた。ナノスフェアーの粒子径がサブミクロンであれば、超音波型ネブライザーにより粒子は懸濁液の処方通りの濃度で噴霧液滴内に取り込まれ水溶液と変わらない粒度分布のエアゾールが生成した。このエアゾールをスペイサーを介してレスピレーターによりモルモットの肺内に送達した。(図3)エアゾールは、肺内で均一に分布・沈着し効率よくナノスフェアーを送達することができた。興味あることは、投与量が同じ場合、水溶液のエアゾールよりも薬理作用が強く現れ持続することである。インスリンの場合、水溶液では、血糖値は低下するものの2~3時間で通常値に戻ってしまう。一方、PLGA ナノスフェアーでは、血糖降下は12時間以上持続した。¹¹⁾ (図4) ナノスフェアーの表面改質により、粘膜付着性を持たせると、肺内の滞留時間が延長し、薬理効果はさらに持続した。例えば、カルシトニン封入PLGAの血中カルシウム濃度低下作用は、24時間以上にも及ぶ。

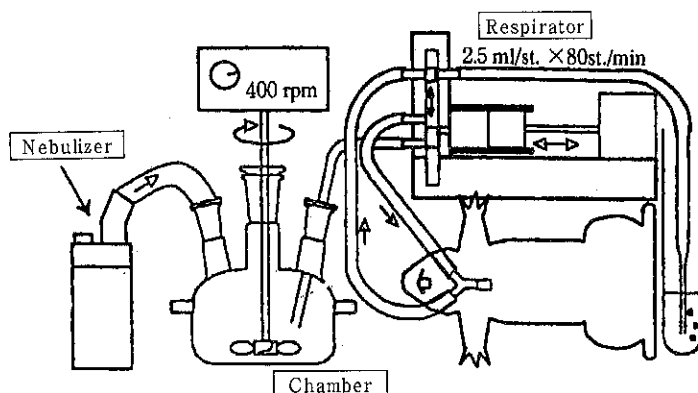


図3 Device designed for delivery of PLGA nanospheres to guinea pig lung

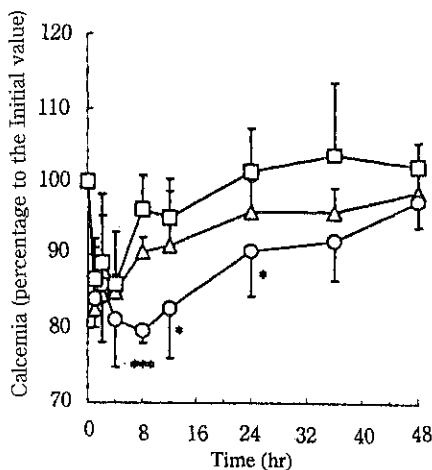


図4 Profiles of calcemia (percentage to the initial value) after pulmonary administration (n=4) (calcitonin (CT) solution, PLGA nanospheres coated with or without chitosan (CS))
□; CT solution △; Non coating ○; CS coating mean ± SD, *; P>0.05, **; P>0.001

3.3 製剤の投与システムの設計と粉粒体工学との関わり

エアゾールの吸入効率、エアゾール粒子の設計と同時にエアゾール吸入装置（デバイス）の薬物粒子の放出・分散能に大きく依存する。そのためデバイスの開発が競ってなされている。新しいデバイスの開発には、デバイス内での粒子の挙動と気流中での粒子の挙動を理解することが必要で、それには粉粒体工学の解析法が役に立つ。DPIにおける、デバイス内から吸入までの粒子の挙動は、静的状態から、流動化、分離又は崩壊・分散化のプロセスに分類される。（図5）

流動化 —デバイスからの粒子の放出は、粒子の貯蔵容器（カプセルやプリスター）内での流動化から始まる。薬物粒子（～数 μ m）を一般に乳

糖などのキャリアー粒子に付着させるのは、薬物自身では、流動化が難しい（いわゆる、Geldartの分類で、C領域にある）ので、キャリアーの流動化特性を利用（Geldartの分類で、A領域）するのである。流動化の機構は、空気力学的（気流による流動、毛管流動、せん断流動）方法と、機械的（振動流動、衝撃流動）方法とに分類される。空気力学的流動化は、粒子に働く吸引力（ $\propto D_p^2$ ）及び慣性力（ $\propto D_p^3$ ）と粒子間相互作用（ $\propto D_p$ ）とのバランスにより決まる。一方、機械的流動化は、粒子に働く慣性力と粒子間相互作用とのバランスによって決まるが、挙動は複雑である。

分離・分散化 —気流中での薬物粒子の造粒物の崩壊や、キャリアー粒子からの薬物粒子の分離には、粒子間引力（ $\propto D_p$ ）以上に、空気力学的分離力（ $\propto D_p^2$ ）や振動、回転、衝突による分離力（ $\propto D_p^3$ ）が働く必要がある。分離力は、気流中での粒子の流動状態により決まる。通常のDPIでは、エアゾールの流動状態は、乱流と層流の間状態（中心部は乱流でその周りは層流）にあると見なされている。速度勾配や圧力勾配によって、粒子に回転やせん断力が生じる。回転によるキャリアー粒子からの薬物粒子の分離力は、キャリアー粒子の粒子径と回転速度により決まる。粒子間引力は、気流中の湿度により決まり、相対湿度が65%以下では、Van der Waals力により、65%以上では、液橋による毛管力により決まる。従って、肺の外ではVan der Waals力が、肺内では毛管力が支配的である。これらの引力は、粒子の大きさ、形、表面構造により決まる。

3.4 DPI吸入装置（デバイス）

ドライパウダーの流動化、分離又は崩壊、分散

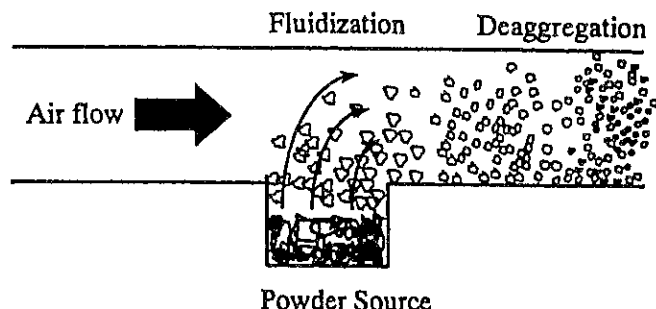


図5 Scheme of powder aerosol dispersion

表2 Principal mechanisms of powder fluidization and dispersion in dry powder inhalers

Inhaler	Carrier	Doses	Powder supply	Fluidization	Dispersion
Spinhaler TM	—	1	capsules	mechanical	shear force, relative motion
Rotahaler TM	lactose	1	capsules	mechanical	turbulence
Inhalator M TM	glucose	1	capsules	capillary	shear force
Inhalator Ingelheim TM	glucose	6	capsules	capillary	shear force
Diskhaler TM	lactose	4, 8	blister	shear force	turbulence
Diskus TM	lactose	60	blister	shear force	turbulence
Turbuhaler TM	—	200	bulk reservoir	shear force, capillary	shear force
Easyhaler TM	lactose	200	bulk reservoir	shear force	turbulence
MAGhaler TM	lactose	200-500	tablet	mechanical	mechanical
Spiros TM	n/a	1, 16 or 30	unit dose, blister or cassette	mechanical (active)	turbulence, impaction, shear force
Prohaler TM	Mannitol			gas assist (active)	turbulence, shear force
Dynamic Powder Disperser TM	lactose	12	cartridge	gas assist (active)	turbulence, shear force
Inhale TM Device	lactose	1	blister	gas assist (active)	turbulence, shear force

化をいかに効率よく行わせるかをポイントにして、種々のデバイスが開発されている。1) ドライパウダーの流動化を患者の吸気のみによって行わせるもの (Passive DPI) と、2) 電動モーターや圧縮装置等の外部補助駆動力を利用するもの (Active DPI) とに分類される。後者は、ドライパウダーの流動化や分散のコンセプトは、Passive DPIと同じであるが、患者の吸気パターンや粒子径によるエアゾール化の変動を避けたり、薬物の投与量を下げたりするために開発されている。DPIのために開発されている主なデバイスとその流動化、分散化機構を表2¹²⁾にまとめる。

参 考 文 献

- 1) 小石眞純, メカノフュージョン, ハイブリダイゼーション (複合化), 粒子設計工学, 粉体工学会編, P87 (1999)
- 2) 中道孝一, 案浦浩幸, 福井博, 岡雅章, 泉章悟, 安藤富仁, 清水直樹, 牛丸孝一, 二軸エク

ストルーダーによるニフェジピン-ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート固体分散体の調製とその評価, 薬剤学, 56, 15 (1996)

- 3) H. Takeuchi, T. Handa and Y. Kawashima, Enhancement of the dissolution rate of a poorly water-soluble drug (tolbutamide) by a spray-drying solvent deposition method and disintegrants, J. Pharm. Pharmacol., 39, 769 (1987)
- 4) H. Takeuchi, T. Yasuji, H. Yamamoto, T. Hino and Y. Kawashima, Spray-dried composite particles of lactose and sodium alginate for direct tableting and controlled releasing, Int. J. Pharm., 174, 91 (1998)
- 5) Y. Kawashima, Application of spherical crystallization to particulate design of pharmaceuticals for direct tableting and coating, and new drug delivery systems, Powder Technology and Pharmaceutical Processes, edited by D. Chulia, M. Deleuil and Y. Pourcelot, Elsevier, P. 493 (1994)
- 6) R. T. Forbes, R. Sloan, I. Kibria, M. E. Hollowood, G. O. Humphreys and P. York, Production of

- stable protein particles, A comparison of freeze, spray and supercritical drying, Proc. World Congress on Particle Technology 3, No. 180 (1998)
- 7) Y. Kawashima, T. Serigano, T. Hino, H. Yamamoto and H. Takeuchi, Effect of surface morphology of carrier lactose on dry powder inhalation property of pranlukast hydrate, Int. J. Pharm. 172, 179 (1998)
- 8) 池上一彦, 一色信行, 宮城政春, 斎藤憲保, 川島嘉明, 竹内洋文, 日野知証, 山本浩充, ステロイド系気管支喘息治療剤 KSR-592 ドライパウダー吸入剤のための粒子設計, 第14回製剤と粒子設計シンポジウム講演要旨集, P. 241 (1997)
- 9) Y. Kawashima, T. Serigano, T. Hino, H. Yamamoto and H. Takeuchi, Design of inhalation dry powder of pranlukast hydrate to improve dispersibility by the surface modification with light anhydrous silicic acid (AEROSIL 200), Int. J. Pharm., 173, 243 (1998)
- 10) Y. Kawashima, T. Serigano, T. Hino, H. Yamamoto and H. Takeuchi, A new powder design method to improve inhalation efficiency of pranlukast hydrate dry powder aerosols by surface modification with hydroxypropylmethylcellulosephthalate nanospheres, Pharm. Res., 15, 1748 (1998)
- 11) Y. Kawashima, H. Yamamoto, H. Takeuchi, S. Fujioka and T. Hino, Pulmonary delivery of insulin with nebulized DL-lactide/glycolide copolymer (PLGA) nanospheres to prolong hyperglycemic effect, J. Control. Release (in press 1999).
- 12) C. A. Dunbar, A. J. Hickey and P. Holzner, Dispersion and characterization of pharmaceutical dry powder aerosols, KONA, No. 16 p. 7 (1998)

特許一口メモ No.176

住銀のビジネス特許に異議

住友銀行が取得した決済方法に関する金融ビジネスモデル特許をめくり、富士、あさひ、第一勧業の大手銀行が特許庁に異議を申し立てた。三行は自らが提供する類似サービスの継続に支障が出かねないため無効を訴え出た。金融分野のビジネスモデル特許をめぐる国内で初の本格的な対立で、今後、銀行間の知的所有権の分野での競争が激しくなりそうだ。

今回、懸案となっているのは住友銀が98年に始めた法人向け決済サービス「パーフェクト」の特許。同行がネット上に開設した仮想店舗に企業が企業の顧客ごとに口座を開き、その顧客口座への振り込み状況や残高確認がパソコンでできる仕組みだ。企業がだれから代金が振り込まれたかな

どを確認する作業が軽減され、事務の大幅な合理化が可能になる。

住友銀はサービス開始に先立つ98年2月に特許を出願。特許庁による審査を経て今年2月には特許として登録され、4月には公報を通じてその内容が公開された。

特許は公報発行の後、6カ月間は異議申し立てができる仕組みになっており、期間が終了した今月4日までに三行が無効を訴えた。

各行とも表面上は「住友銀の特許に関してはノーコメント」と具体的な対応策を明らかにしていないが、住友銀に先駆けて同種のサービスが存在していたなどと主張している模様だ。

(日経 12.10.12)

超音波特殊反応場の協奏増幅制御と 機能性微粒子の調製

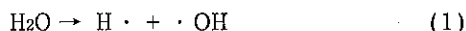
水越 克彰*, 前田 泰昭*, 永田 良雄**
Katuaki Mizukoshi Yasuaki Maeda Yoshio Nagata

概 要

材料に機能性を持たせようとする、その製造過程が複雑になり多くのエネルギーを消費する。水に超音波を照射すると、極めて微小部分に数千度、数百気圧の高温・高圧で、しかも超加熱、超急冷反応場が生成する。この特殊反応場を利用すると、均一なナノメートルサイズの種々の機能性微粒子を短時間で、しかも効率良く調製することができる。このような環境対応プロセスである超音波を利用した機能性複合材料の調製法の詳細とその機能について述べる。

1. はじめに

人間の可聴域を越える周波数20kHzから数MHzまでの音波、すなわち超音波を水へ照射すると、水の分解生成物である水素原子とOHラジカルが生成することが実験的に確認されている。このことは純水に超音波を照射すると、水素と過酸化水素が生成することからも容易に確かめることができる。したがって次のような反応が超音波の照射によって水溶液中で誘起されていると推定できる。



しかし水分子中の水素原子—酸素原子間の結合は非常に強固であり、解裂させるためには外部より高いエネルギーが供給されなければならない。このエネルギーの起源となっているのが超音波照射によって水溶液中に発生する微小な気泡、キャビテーション・バブル(cavitation bubble)の発生である。水に高出力の超音波を照射すると、水中にキャビテーション・バブルが生成し、成長した後に断熱的に崩壊する。その際、反応系内に局部の高温・高圧状態のキャビテーションが生じる。

ここで形成されるキャビテーション・バブルには二種類に分類できる。1つは、瞬間的に崩壊するtransient bubble(以下t.b.と略記)で、もう1つは、穏やかに崩壊するstable bubble(以下s.b.と略記)である。T.b.は約1-2 μ sec.の寿命をもち、内部に溶存気体をわずかに含むだけで、その溶存気体が衝突的、断熱的に崩壊することによって、液体分子は大きな加速度をもって互いに衝突する。そのためt.b.界面は瞬間的に数千K、数百から数千気圧という高温・高圧状態となる。この瞬間に液体分子の分解やラジカルの生成といった大きなエネルギーを要する化学反応が起こる。一方、s.b.は約数十 μ secの寿命をもち、内部に溶存気体や溶媒や溶質液体の蒸気を含む。このため、崩壊の際の液体分子衝突はやわらげられる。S.b.によっても千数百K、数十気圧が達成されるが、寿命が長い化学作用、特に加水分解などの分子の衝突が反応進行の大きな要因である場合その寄与が非常に大きい。

*大阪府立大学大学院 工学研究科
(〒599-8531 堺市学園町1番1号)
Tel. 0722-52-1161 Fax. 0722-54-9903

**大阪府立大学 先端科学研究所
(〒599-8531 堺市学園町1番1号)
Tel. 0722-52-1161

Table 1. Characteristics of some kinds of chemical reaction sites.

Reaction site	Pressure / MPa	Time / s	Energy / eV
Sonochemistry	10^2	$10^{-6} \sim 10^{-4}$	$10^{-1} \sim 1$
Photochemistry	$\sim 10^{-1}$	$10^{-8} \sim 10^{-6}$	$1 \sim 10$
Radiochemistry	$\sim 10^{-1}$	$10^{-8} \sim 10^{-6}$	$10^6 \sim 10^9$
Plasmachemistry	$\sim 10^{-7}$	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	$1 \sim 10$
Thermochemistry	$\sim 10^{-1}$	$10^{-2} \sim 10^{-4}$	$10^{-2} \sim 10^{-1}$

超音波反応場は従来から多く検討されている反応場とは異なる点も多い。Table 1に種々の化学反応場の特性を示した。例えば、プラズマ反応場と超音波反応場は高温・高圧への到達時間と常温へ戻る時間が全く異なる。キャビテーション・バブルの寿命がマイクロ秒オーダーであるために、超音波照射では、 10^{10} ℃/sという超急加温・超急冷が起こっている。また極めて局所的な反応場であるため、ガンマ線や紫外線照射とは異なり、微視的には不均一な反応場である。また水溶液に超音波を照射すると、系内に超臨界状態が得られるとの報告もある。これらをうまく選択あるいは増幅することにより、超音波独自の反応の制御、物質の創製が可能となる。

これらの水中に生成する高温・高圧反応場を用いて、機能性物質の創製が可能となる。ナノメートルレベルの金属微粒子はその量子サイズ効果からバルクの金属とは異なった機能を有するため、粒径のコントロール、2種以上の金属からなる多元金属微粒子の合成、あるいは無機、有機材料との複合化が活発に研究されている。超音波化学（ソノケミストリー）は水をはじめとする液体に

対して周波数数十kHzから数MHzの超音波を照射することによって液体中に生成する微小な気泡（マイクロバブル）の崩壊によって短時間・局所的に生ずる特殊な反応場（Figure 1）を利用する化学であると定義することができる。

近年超音波反応場の応用に関する研究とならんで、超音波反応場そのものに関する基礎的な研究も飛躍的に進歩した。超音波反応場の特性は、不均一、瞬間的、非常に高温・高圧であることなど、様々な要素が複雑に絡まり、その把握が非常に困難かつ間接的であった。しかし近年の分光機器の進歩により、種々の条件下での超音波反応場の温度（キャビテーション温度）の測定が可能となった。ソノルミネッセンスと呼ばれる超音波照射時に見られる発光現象の解析によるキャビテーション温度の測定が現在主流となりつつある。中でも近年Suslickらによって発表された論文²⁾はそれまで計算によって予測されていたキャビテーション温度の雰囲気ガスに対する依存性を実験的に証明したはじめての報告例として高く評価できる。こういった基礎的な研究の発展によって超音波による材料調製はひとつの有効な方法として市民権を得たと言える。

水に対して超音波照射することによって種々の分解性生物が得られることが知られている。間接的ではあるが分解生成物の生成量を調べることもによってもキャビテーション温度の定性的な解析を行うことができる。たとえば純水に超音波を照射すると水素、過酸化水素、微量の酸素が検出されることが知られている。種々の希ガス雰囲気下での照射による水素、過酸化水素および酸素の生成量をTable 2に示す。

本稿ではこのような反応場を利用した機能性微粒子の調製について、筆者らの研究で得られた結果を中心に世界的な動向について紹介する。

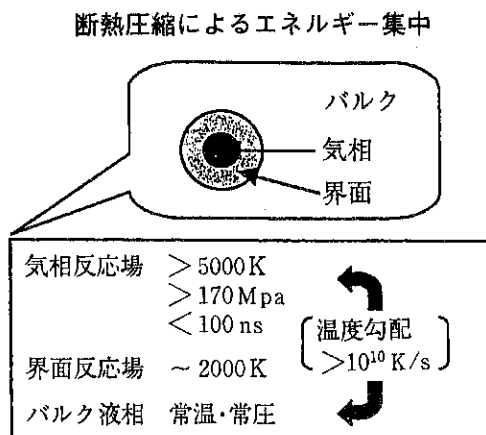


Figure 1. Sonochemical reaction site.

Table 2. Sonolysis of pure water under various rare gases

Rare gas	Thermal conductivity ^{a)}	Solubility /cm ³ kg ⁻¹	Rate of formation / μ M min ⁻¹		
			R (H ₂)	R (H ₂ O ₂)	R (O ₂)
He	1510	0.86	b)	1.9	trace
Ne	493	10.5	b)	2.8	trace
Ar	179	33.6	12.3	10.6	0.94
Kr	94.2	59.4	20.9	15.8	2.36
Xe	56.2	108	27.2	17.8	3.82

a) 10⁻⁴ W m⁻¹ K⁻¹.b) Cannot be determined due to the overlapping retention times of H₂ and He or Ne.

2. 金属カルボニルを出発物質とする 金属アモルファス粒子の調製と その応用

超音波を用いた金属アモルファスの合成に関する代表的な報告例としてSuslickらによる揮発性の金属カルボニル化合物を用いた研究が知られている^{2,3)}。彼らは、鉄ペンタカルボニル等、揮発性の金属カルボニル化合物を用いて金属アモルファス微粒子の調製を行った。金属カルボニルは高出力超音波の照射によって発生する高温・気相のキャビテーション・バブル内部に揮発しそこで熱分解される。分解によって生じた金属原子が凝集時に超急冷を受け、アモルファス金属粒子が得られることを見出した。高温・気相反応、超急冷に着目したSuslickらの研究は超音波反応場の特性を巧みに利用した典型的な研究例である。同系統の研究例としてはイスラエルのGedankenらのグループが多くの論文を発表している。本法では二種以上の金属カルボニルを共存させることで、合金アモルファス粒子^{4,5)}や複合酸化物粒子^{6,7)}を合成することも可能である。またシリカやアルミナといった適当な無機担体上に固定化⁸⁻¹⁰⁾したり、界面活性物質を添加することで生じたアモルファス粒子をコロイドとして溶媒中に安定に分散・保持することができる¹¹⁾。さらに反応系内に窒素源、炭素源あるいは硫黄源を混在させることによって、容易に窒化物¹²⁾、炭化物¹³⁾、硫化物金属アモルファス粒子¹⁴⁾を調製することができ、非常に汎用性の高いナノ・アモルファス材料調製法の一つと言えよう。ただし、毒性の高い金属カルボニルを用いるところが欠点である。

3. 超音波還元法による金属ナノ材料 の調製とその応用

本法の最大の特徴は超音波反応場を利用して界面活性剤やアルコール等、不活性化化合物をin situで還元剤に変換することである。すなわち添加した有機化合物はキャビテーション・バブル内やその近傍に存在する界面領域で熱分解されて、あるいは界面領域や反応系の大半の体積を占める常温・常圧のバルク溶液中におけるラジカル反応によって還元性ラジカルに変換される。発生した還元性のラジカルはバルク溶液中で金属イオンを還元する。したがってアモルファスの生成は望めないが、保護剤の共存下では非常に安定性の高い金属コロイド分散溶液が得られる。出発物質には金属イオンをまた溶媒には主として水を用いることから扱いやすい安全な系での反応と言える。

3.1 単元貴金属微粒子の調製¹⁵⁻²⁰⁾

0.5M(M=mol/L)のPdCl₂・2NaCl・3H₂O水溶液に、微粒子の安定剤として8mMドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を加え、アルゴンで十分曝気した後(熱伝導度の小さなアルゴンを用いると、キャビテーション内の温度が高温になる²¹⁾)、超音波照射した時の経時変化をFigure 2に示す。Figure 2(a)に示したように、約10分の超音波照射によって、300nm～400nm付近の薄黄色の[Pd^{II}Cl₄]²⁻の吸収はほぼなくなり、溶液は暗褐色に変化し、300nm～700nmにわたる生成した微粒子によるバックグラウンド吸収が増加する。それぞれの照射時間毎に採取した試料溶液に飽和NaI水溶液(4M, 0.15 mL)を加えると、塩析効果によって、

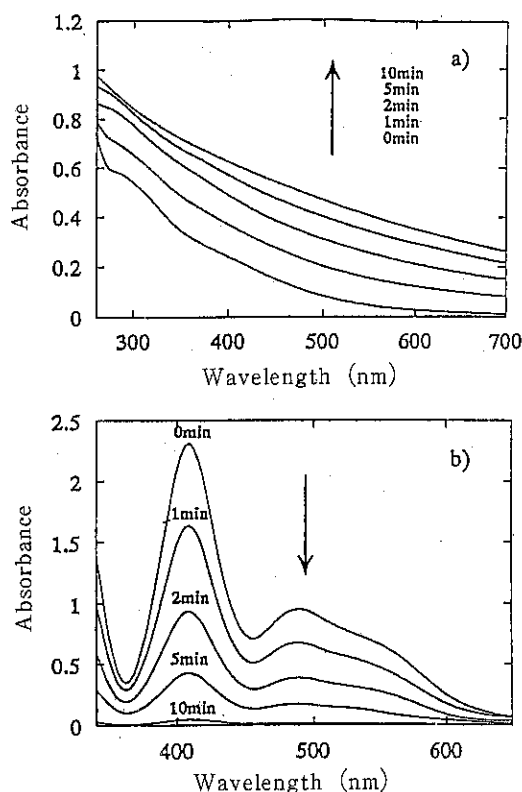


Figure 2. Absorption spectra of (a) irradiated PdCl₂ in SDS solution, (b) after addition of NaI solution to (a). PdCl₂, 0.5 mM; SDS, 8 mM; cell length, 0.5 cm.

生成したPd微粒子は凝集沈殿し、ろ過分離が可能となる。一方未反応のPd IIイオンは、Figure 3(b)に示したように、408nmに最大吸収波長を持つ[PdI₄]²⁻($\epsilon = 9600\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)への配位子交換反応

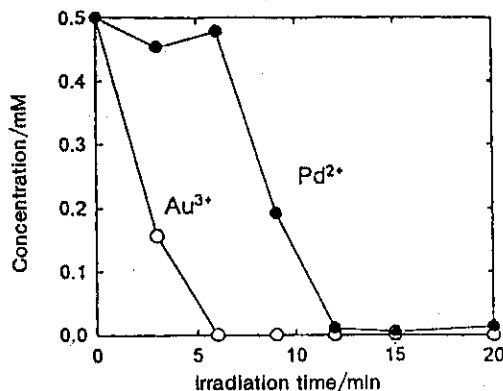


Figure 3. Time profile of gold(III)(○) and palladium(II)(●) ions with sonication. The sample solution contains 0.5 mM NaAuCl₄, 0.5 mM PdCl₂ and 8 mM SDS.

が起こり、その減少速度を観察することが可能となる。この結果から超音波照射によって極めて短時間でナノメートルサイズのPd微粒子が調製できることが明らかとなった。

生成した微粒子の粒径は約10nmで、極めて粒径のばらつきは少なかった。微粒子の粒径は界面活性剤の種類、濃度、貴金属イオンの濃度により、5～110nmの範囲で粒径の制御が可能であった。[Au^{III}Cl₄]⁻、[Pt^{II}Cl₄]²⁻、[Ag^ICl₄]²⁻も界面活性剤共存下で迅速に還元され、粒径分布の極めてシャープなナノメートルサイズの微粒子を調製できた(Figure4)。[Pt^{IV}Cl₆]²⁻の還元を行ったところ、Ptは4価から2価へ、更に2価から0価へと逐次的に還元されることがわかった。これらの還元速度は界面活性剤の種類によって異なるが、その臨界ミセル濃度(ミセルを形成する最低の濃度、アニオン性界面活性剤: SDS = 8 mM, dodecylbenzenesulfonate (DBS) = 3mM, 非イオン性界面活性剤: polyethyleneglycolmonostearate (PEG-MS)=0.4 mM)で最大となり、種々の検討結果から、Pt^{II}の還元にはOHラジカルによる界面活性剤からの水素引き抜きラジカルが、Pt^{IV}の還元

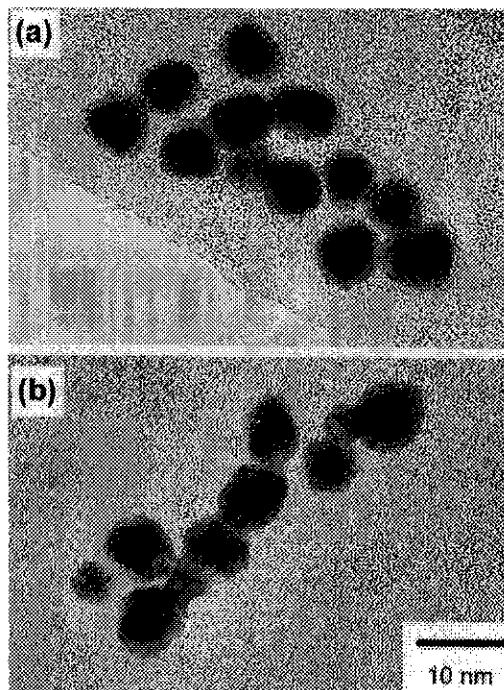


Figure 4. High-resolution TEM images of sonochemically prepared Au/Pd (a) (1/1) and (1/4) bimetallic nanoparticles.

はキヤビティー近傍での界面活性剤の熱分解ラジカルが主として還元に寄与していることが明らかとなった。超音波還元の対象は主として貴金属であるが、貴金属以外の金属に関する報告も少数であるが見られる^{22, 23)}。

3.2 合金微粒子の調製^{24, 25)}

$[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^- [\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ ・SDS水溶液に対して超音波を照射したところ、溶液の色は淡黄色からAu微粒子の生成を示す赤紫色になり、その後Pd微粒子の生成を示す暗褐色を呈した。この水溶液の金属イオン濃度を調べたところ、先に Au^{III} イオンが還元された後、 Pd^{II} イオンが還元されていた(Figure 3)。また、得られた微粒子の高分解能電子顕微鏡像及びエネルギー分散型X線分光分析によるナノ領域の分析結果をFigure 4およびTable 3に示す。解析結果より、コントラストの強い部分がAuで、その周りをPdが取り囲むコア・シェル構造になっていることがわかった。金属イオン濃度の合計が1 mMの時、粒径はほぼ8 nmとなった。このコア・シェル型微粒子の触媒能は、それぞれの微粒子を混合した系よりかなり還元反応触媒活性が高かった(Figure 5)。このように二元貴金属微粒子を種々の界面活性剤を用いて調製したところ、Table 4に示すように、コア・シェル型、ランダム合金、単一金属微粒子の

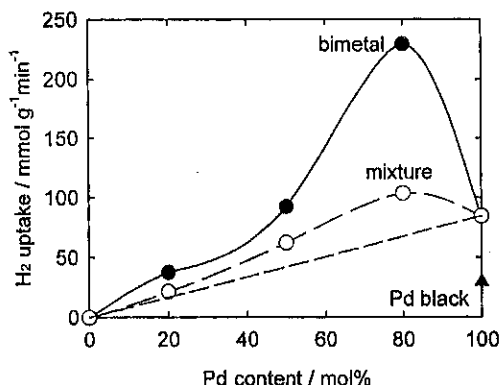


Figure 5. Initial rate of catalytic hydrogenation of 4-pentenoic acid over the bimetallic gold/palladium nanoparticles (●), palladium black stabilized by SDS(▲) and the mixture of gold and palladium monometallic nanoparticles (○). The rates estimated for the mixtures of gold and palladium nanoparticles without interaction is also shown (dashed line).

混合物と、超音波反応場によって、全く異なるナノメーターサイズの材料の調製が可能であることが分かった。

3.3 炭素固溶型貴金属ナノ粒子の調製²⁶⁾

塩化パラジウム水溶液に種々のアルコールを加えて超音波照射したところ、パラジウム格子間に炭素の侵入したPd-Cが得られた。アルコールの

Table 3. Results of EDX analyses of Gold/Palladium bimetallic nanoparticles

	(a) Au/Pd = 1/1			(b) Au/Pd = 1/4		
	whole	center	edge	whole	center	edge
Au (atom %)	49.6	76.0	3.6	24.9	55.8	0.7
Pd (atom %)	50.4	24.0	96.4	75.1	44.2	99.3

Table 4. Bimetallic nanoparticles synthesized by the sonochemical reduction.

Noble metal ions	Surfactant	Structure ^{a)}
$[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^- / [\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$	SDS	Core-shell
	PEG-MS	Random
$[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^- / [\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$	SDS	Mixture
	PEG-MS	Core-shell
$[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-} / [\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$	SDS	Random
$[\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-} / [\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$	SDS	Random

a) Core-shell: core shell structured nanoparticles, random: random alloyed nanoparticles, and mixture: mixture of monometallic nanoparticles.

Table 5. Preparation and control of the carbon content of PdC

Sample	2 θ (111)	2 θ (200)	2 θ (220)	PdCx X=	Residual Pd(II) after sonication/ mM	Rate of Pd(II) reduction/mmM M min ⁻¹
Pd black / 100 mM i-PrOH	40.05	45.5	68.10	0.03	—	—
Pd(II) / 100 mM MeOH	40.23	46.7	68.36	0	4.1	100 ^{a)}
Pd(II) / 100 mM EtOH	39.58	45.9	67.42	0.11	0	330 ^{c)}
Pd(II) / 100 mM 1-hexanol ^{b)}	39.50	45.3	67.14	0.12	0	550 ^{c)}
Pd(II) / 1 mM i-PrOH	40.18	46.8	67.23	0.01	7.5	50 ^{c)}
Pd(II) / 10 mM i-PrOH	39.76	46.1	67.29	0.08	0	250 ^{c)}
Pd(II) / 100 mM i-PrOH	39.30	45.3	66.66	0.15	0	290 ^{c)}
Pd(II) / 100 mM acetone	39.86	46.2	67.48	0.06	3.8	100 ^{a)}
Pd(II) / 100 mM t-BuOH	39.30	45.4	66.80	0.15	4.4	93 ^{a)}

a) Completely immiscible.

b) Average reduction rate determined after 60 min of sonication.

c) Initial reduction rate after 5 min of sonication.

種類によって炭素の量が異なり、この調製法では反応条件を選択することによって炭素の固溶量をモル比でパラジウムの最大0.15倍までの範囲で制御することができた(Table 5).

3.4 貴金属ナノ粒子担持触媒の調製²⁷⁾

貴金属イオンを還元する際、系内に適当な担体を共存させることで簡便かつ迅速に貴金属ナノ粒子担持触媒を調製することができる。Pdナノ粒子をアルミナ上に担持した例をFigure 6に示す。本法はたとえば従来法である含浸法に比べ低コストであるばかりか、粒径の制御も可能である。水素添加反応に対する触媒活性も含浸法による生成物よりも高いことが分かっている。

4. その他

半導体であるカドミウム²⁸⁾や亜鉛²⁹⁾、鉛³⁰⁾の硫化物やセレン化物ナノ粒子の調製もソノケミストリーを適用した好例と言える。前述の超音波還元と同様に、反応系内で不活性な硫化物から活性な硫化水素を発生させることが特長である。さらにこれらの無機担体上への担持についても報告がある^{31, 32)}。また金属の酢酸塩を出発物質とし、超音波酸化および加水分解による金属酸化物ナノ粒子の調製も報告されている³³⁾。

5. 結論

超音波反応場を用いると、その高温・高圧場及び超急冷作用によって、従来では調製することが

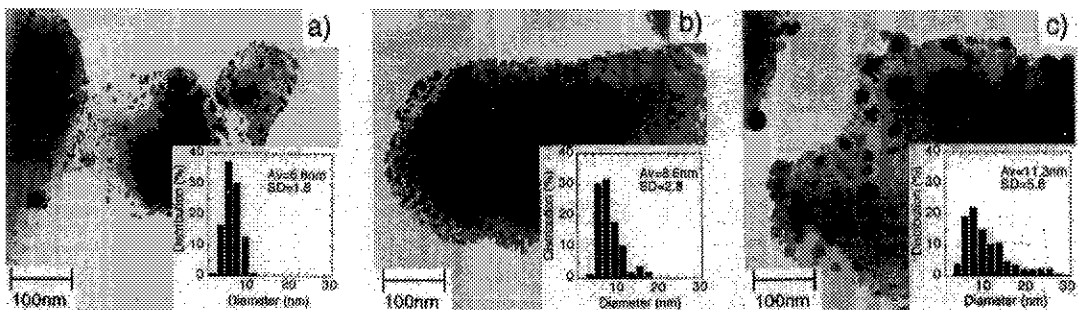


Figure 6. TEM images of products and size distributions of palladium nanoparticles formed by 30 min irradiation. Conditions: 1 mM Pd(II), 20 mM alcohol. a) 1 wt% Pd/Al₂O₃, 1-propanol, b) 5 wt% Pd/Al₂O₃, 1-propanol, c) 5 wt%, Pd/Al₂O₃, methanol.

困難であった材料が極めて迅速にまた質をそろえて調製することが可能である。今後は種々の無機材料からなる複合材料創製への超音波の利用が広がるであろう。

参 考 文 献

- 1) B. McNamara III, Y. T. Didenko and K. S. Suslick, *Nature*, **401**, 772 (1999)
- 2) K. S. Suslick, S. -B. Choe, A. A. Cichowlas and M. W. Grinstaff, *Nature*, **353**, 414 (1991)
- 3) K. S. Suslick T. Hyeon and M. Fang, *Chem. Mater.*, **8**, 2172 (1996)
- 4) K. V. P. M. Shafi, A. Gedanken, R. B. Goldfarb and I. Felner, *J. Appl. Phys.*, **81**, 6901 (1997)
- 5) K. V. P. M. Shafi A. Gedanken, R. Prozorov, A. Revesz and J. Lendvai, *J. Mater. Res.*, **15**, 332 (2000)
- 6) K. V. P. M. Shafi, A. Gedanken R. Prozorov and J. Balogh, *Chem. Mater.*, **10**, 3445 (1998)
- 7) K. V. P. M. Shafi Y. Koltypin, R. Prozorov, J. Balogh, J. Lendvai and I. Felner, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6409 (1997)
- 8) Z. Zhong, Y. Zhao, Y. Koltypin and A. Gedanken, *J. Mater. Chem.*, **8**, 2167 (1998)
- 9) N. A. Dhas and A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9495 (1997)
- 10) Z. Zhong, Y. Mastai, Y. Koltypin, Y. Zhao and A. Gedanken, *Chem. Mater.*, **11**, 2350 (1999)
- 11) K. S. Suslick, M. Fang and T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11960 (1996)
- 12) Y. Koltypin, X. Cao, R. Prozorov, J. Balogh, D. Kaptas and A. Gedanken, *J. Mater. Chem.*, **7**, 2453 (1997)
- 13) T. Hyeon, M. Fang and K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5492 (1996)
- 14) M. M. Mdleleni, T. Hyeon and K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6189 (1998)
- 15) Y. Nagata, Y. Mizukoshi, K. Okitsu and Y. Maeda *Radiat. Res.*, **146**, 333-338 (1996)
- 16) S. A. Yeung, R. Hobson, S. Giggs and F. Grieser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **378** (1993)
- 17) Y. Mizukoshi, R. Oshima, Y. Maeda and Y. Nagata, *Langmuir*, **15**, 2733 (1999)
- 18) Y. Nagata, Y. Watanabe, S. Fujita, T. Dohmaru and S. Taniguchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1620 (1991)
- 19) K. Okitsu, H. Bandow, Y. Maeda and Y. Nagata, *Chem. Mater.*, **8**, 315 (1996)
- 20) N. A. Dhas and A. Gedanken, *J. Mater. Chem.*, **8**, 445 (1998) 14. M. M. Mdleleni, T. Hyeon and K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6189 (1998)
- 21) 例えば T. J. Mason et al., "Advances In Sonochemistry Vol. 1", JAI Press, London (1990)
- 22) N. A. Dhas, C. Paul Raj and A. Gedanken, *Chem. Mater.*, **10**, 1446 (1998)
- 23) N. A. Dhas, Y. Koltypin and A. Gedanken, *Chem. Mater.*, **9**, 3159 (1997)
- 24) Y. Mizukoshi, T. Fujimoto, Y. Nagata, R. Oshima and Y. Maeda, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6028 (2000)
- 25) Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, T. A. Yamamoto, R. Oshima and Y. Nagata, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7033 (1997)
- 26) K. Okitsu, Y. Mizukoshi, H. Bandow, T. A. Yamamoto, Y. Nagata and Y. Maeda, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5470 (1997)
- 27) K. Okitsu, S. Nagaoka, S. Tanabe, H. Matsumoto, Y. Mizukoshi and Y. Nagata, *Chem. Lett.*, 271 (1999)
- 28) J. Z. Sostaric, R. A. Caruso-Hobson, P. Mulvabey and F. Grieser, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 1791 (1997)
- 29) J. Zhu, Y. Koltypin and A. Gedanken, *Chem. Mater.*, **12**, 73 (2000)
- 30) J. Zhu, S. T. Aruna, Y. Koltypin and A. Gedanken, *Chem. Mater.*, **12**, 143 (2000)
- 31) N. A. Dhas and A. Gedanken, *Appl. Phys.*, **72**, 2514 (1998)
- 32) N. A. Dhas, A. Zaban and A. Gedanken, *Chem. Mater.*, **11**, 806 (1999)
- 33) R. V. Kumar, Y. Diamant and A. Gedanken, *Chem. Mater.*, **12**, 2301 (2000)

メカノケミカル処理によって調製した粒子特性

Characteristics of particles prepared by mechanochemical treatment

内田 邦夫, 伊ヶ崎文和*

Kunio Uchida Fumikazu Ikazaki

1. はじめに

粉碎と言う機械的な操作は、単純に粒子を小さくするだけでなく同時に粒子の物質としての性質を変えている。すなわち、固体の結晶構造が変化したり、化学反応が起こったりしている。従って、粉碎はメカノケミカル反応とも呼ばれている。メカノケミカル反応は極短時間の高温・高圧場と印加した機械的応力による粒子結晶の歪み場との同時相互作用の結果として進行する。粒子に機械的応力を印加して粒子の化学的ないし物理化学的な特性を変えようとしたとき、雰囲気を制御する事により望んだ方向に反応を進めることも出来ると思われ。

粉碎雰囲気には大別して湿式と乾式とに分けられる。湿式粉碎において我々は粒子の微細化と粒子表面を改質することによる粒子分散性の付与を同時に行う超微粉碎同時表面処理法によりマグネタイト¹⁾、チタニア²⁾、硫化モリブデン³⁾の超微粒子化を行った。他方、乾式粉碎としては触媒特性に及ぼす雰囲気の影響を検討する観点から硫化モリブデンの粒子特性と水素化などの触媒活性との相関性について検討してきた。実際、雰囲気によって粉碎後の碎料（粉碎の対象粒子）特性は大きく変化し、メカノケミカル反応における雰囲気制御の重要性を示した。

ここでは我々の行ってきた湿式及び乾式粉碎の実際及び粉碎操作において注意すべき勘所について紹介する。

2. 超微粉碎同時表面処理法

2.1 マグネタイトの粉碎

「粉碎法でどこまで小さい粒子が調製できるか？」という命題を検討した。従来 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子を機械的粉碎法によっては調製できないと考えられていた。粉碎装置の改良、粉碎用ボールの微小化が実現し、粉碎場の雰囲気制御によっては必ずしもこの命題は不可能ではないのではないかと考えていた。ちょうどその様な時期に磁性流体を研究されていた筑波大学の田崎研究室に国内留学する機会を得た。それならと磁性流体マグネタイトの超微粒子化（40nm以下）を粉碎法で検討することとした。遊星ボールミルや媒体攪拌型ミルの高速回転、小さい粉碎ボールの使用が微粒子化には効果的であることが名大神保研の研究⁴⁾などから知られていた。これらのことを考慮した上でまず媒体攪拌型ミルの試作から始めた。腕の良い機械工作の出来る職員の協力で幸いにも内容積100mlの小型ミルを製作することが出来た（Fig.1）。次いで粉碎溶媒などはどうしようと考え、文献などを調査した折りに久保輝一郎著「無機物のメカノケミストリー」に引用されていたPappel⁵⁾の論文に出会った。

Pappelはマグネタイト(Fe_3O_4)磁性流体を作る

*物質工学工業技術研究所

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1

Tel 0298-61-4727 Fax 0298-61-4730

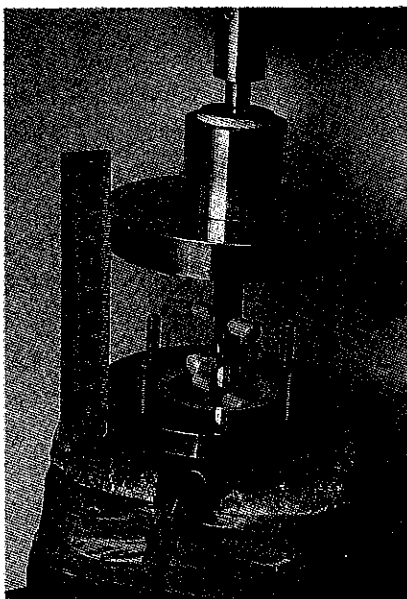


Fig.1 Photograph of high-speed media agitating mill

ために転動ボールミルを用いて検討した。その際には界面活性剤であるオレイン酸を添加したケロシンなどの有機溶媒中で2週間ほど粉碎し、マグネタイト磁性流体（マグネタイトは強磁性体であり、粒子径が40nm以下になると単磁区構造となる。粒子径が40nm以下の粒子を界面活性剤で被覆した超微粒子分散液が磁性流体である。）を得ている。転動ボールミルを使用したために、粉碎条件としてはマイルドである。また彼の粉碎容器は密閉型であり、揮発性の粉碎溶媒が使用可能であった。他方、試作した媒体攪拌型ミルは上部が大気開放であり、粉碎中の温度上昇によって溶媒が蒸発してしまうため室温で蒸気圧の高い溶媒は使用できない。種々の溶媒について検討した結果、溶媒として飽和炭化水素であるn-デカンを用いることにし、碎生物の再凝集を防ぐためにオレイン酸を添加した溶媒でマグネタイトの超微粒子化が可能かどうかを検討した。碎生物の新生表面をその場で表面処理し、凝集を防止することをねらったもので超微粉碎同時表面処理法と呼ぶこととした。

まず表面処理剤量の超微粉碎同時表面処理への影響について検討した。Fig.2に生成した超微粒子のX線回折プロファイルを示す。マグネタイトに対して5 mol %以下のオレイン酸をn-デカンに

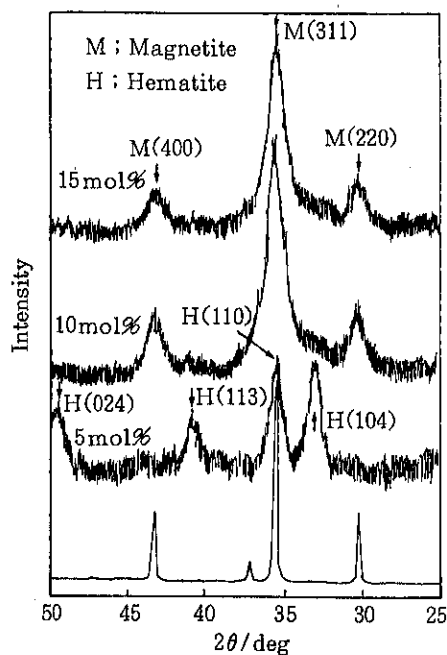


Fig.2 XRD profile of ultra-fine particles: effect of amount of oleic acid

添加した粉碎溶媒中で粉碎を行うと空気中の酸素や水分により粉碎中に酸化されて、ヘマタイト(Fe_2O_3)になった。オレイン酸を10mol %以上添加した雰囲気中で粉碎を行うと新生面にオレイン酸が化学吸着してマグネタイトの酸化を防止しつつ粉碎が進行することによりマグネタイトの超微粒子

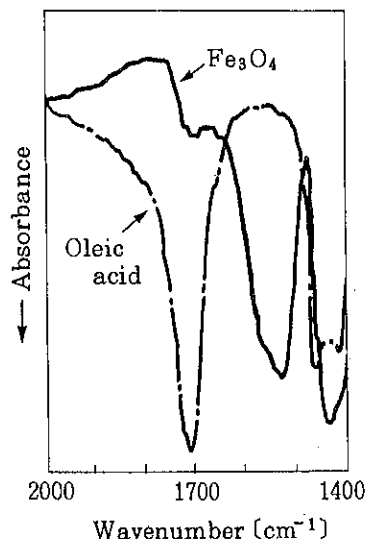


Fig.3 Infrared absorption spectra of oleic acid and surface treatment of ultra-fine magnetite particles

を得ることが出来た。次いでオレイン酸がどのようににマグネタイト粒子表面に吸着しているのかは重要であり、IRを用いて検討した。その結果、Fig.3に示すように 1540cm^{-1} に検出される RCOO- の吸収ピークの存在により化学吸着していることを明らかにした。10nm程度のマグネタイト超微粒子の調製が回転数3400rpmで、攪拌翼先端の速度6.0m/s、粉碎ボールとしてジルコニアビーズ（直径0.6mm）、粉碎時間10時間で可能であった（Fig.4）。Pappelは転動ボールミルを用い、かなり大きな粉碎ボールを使用しているために数十 μm のマグネタイトの調製に2週間もかかっている。粉碎装置及び条件の最適化による短時間化は驚異的ですらある。しかも粉碎法によって調製されたマグネタイトは下飯坂らの化学的共沈法⁶⁾で製造されたものとはほぼ同程度の磁化特性を示した。

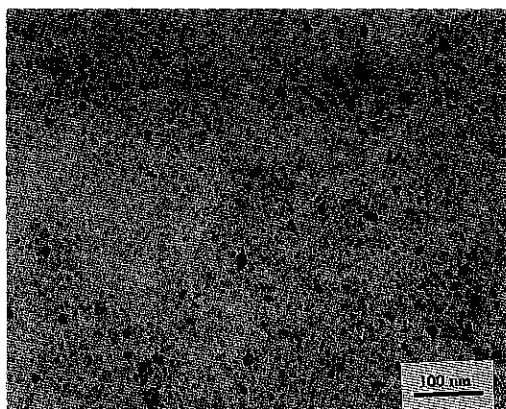


Fig.4 TEM photograph of ultra-fine magnetite particles

2.2 チタニアの粉碎

チタニア微粒子（平均径 $0.33\mu\text{m}$ ，比表面積 $8.8\text{m}^2/\text{g}$ ）の超微粉碎についても検討した。粉碎中の溶媒の温度上昇についても検討した。表面改質剤としてステアリン酸を用いた場合、湿式粉碎中の試作高速媒体攪拌ミル内温度上昇は 10°C 以下でn-デカンの場合と比較して1/3～1/2の温度上昇であった。表面改質剤のステアリン酸が碎料と媒体、碎料とミル内壁との摩擦を少なくしているためと考えられた。粉碎時の温度上昇が低いいためFig.5に示すようにX線回折プロファイルから計算した結晶の格子歪は比較的小さいまま、結晶子径が小さくなった。そして化学吸着したステアリン酸を除去した後に、粒子を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した写真がFig.6で有る。 TiO_2 粒子が2時間粉碎で塑性変形して偏平化し、その後

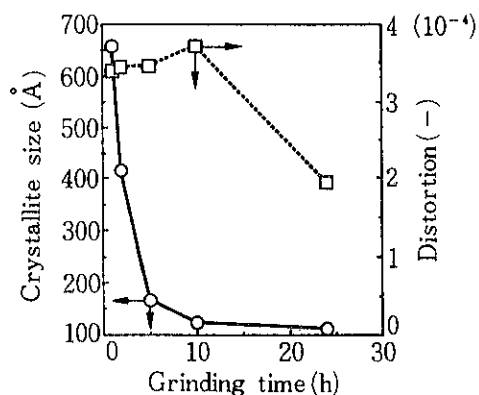


Fig.5 XRD profile of comminuted titania

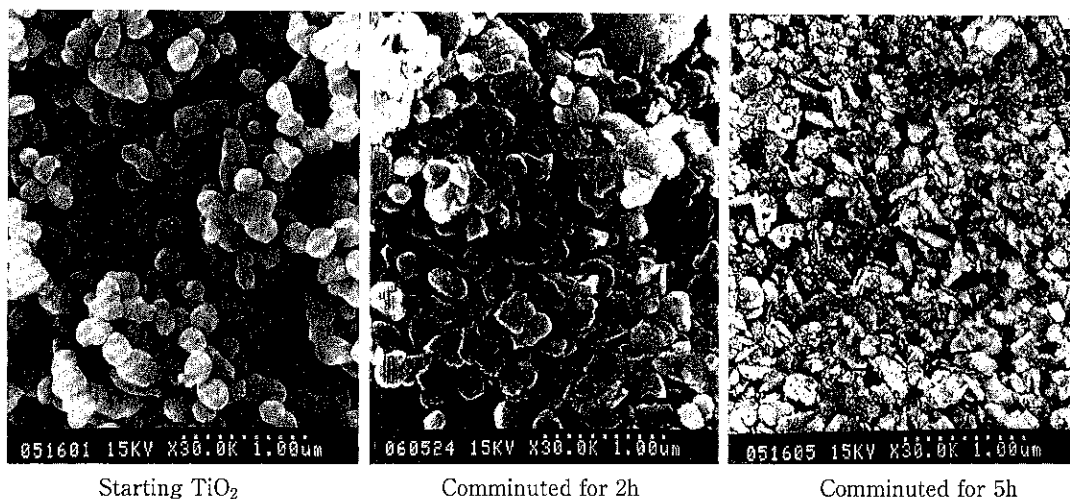


Fig.6 SEM photographs of comminuted titania (after HCl treatment and heating at 280°C for 24h)

粉碎5時間で一個の扁平粒子が数十の微粒子に分割している事がわかる。これはFig.5に示したように結晶子径が粉碎時間とともに急激に微少化し、粉碎5時間から緩やかに微少化している事を証明している。

2.3 硫化モリブデンの粉碎

超微粉碎同時表面処理法を金属酸化物ではない硫化モリブデンについても適用した。オレイン酸を表面改質剤とした。天然硫化モリブデンの塊状物を手で剥離させた後で、ワンボール振動ミルで粗粉碎し出発原料とした。出発原料の天然硫化モリブデン、および粉碎物の粒度分布をFig.7に示す。Fig.7のデータは光透過式遠心沈降法により測定したものである。同法は数十nmの粒子径領域は吸光係数やブラウン拡散の影響など測定精度

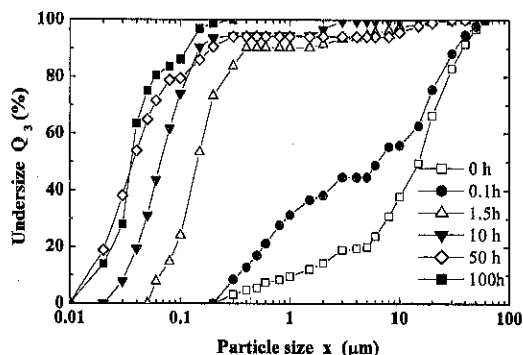


Fig.7 Particle size distribution of molybdenum sulfide

に問題はある。しかし、山本ら⁷⁾は数十nmの範囲の粒子に対して同法の測定結果はTEMなどとの観察と概ね一致し、相対的な粒子径変化を論じる場合には有効であると述べている。我々の粉碎

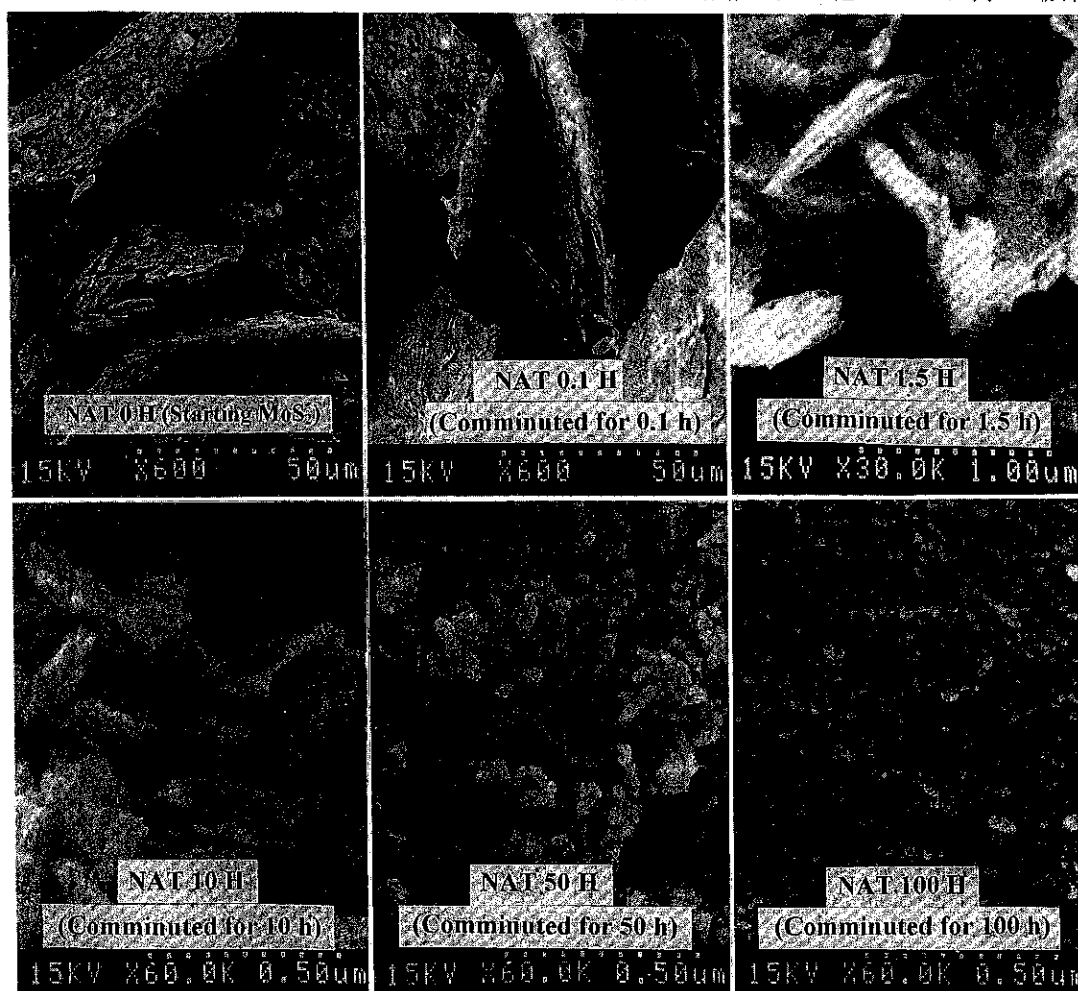


Fig.8 SEM photoregraphs for comminuted molybdenum sulfide

試料に対しても、粉碎試料のSEM観察あるいは比表面積の値などからFig.7のデータは妥当と考えられる。10時間の粉碎で平均粒径 70nmであり、50時間では平均粒径 40nmであった。各粉碎時間での硫化モリブデン粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真をFig.8に示す。10時間粉碎物においても厚みは50nmより小さく、幅は200～300nm程度で扁平な粒子形状をしている。50時間粉碎物は50nm以下と観察された。超微粉碎同時表面処理法により硫化モリブデンの超微粒子化も行えることを証明した。

以上3種類の粉体についての経験を紹介した。粉碎条件を検討することによって0.1 μ m (100nm) 以下の超微粒子も粉碎法で調製可能であることを示すことが出来た。

3. 硫化モリブデンの触媒活性と粉碎場雰囲気

次いで機械的に粉碎した超微粒子の特性について、触媒活性という側面から検討した。一般に粉碎法は効率が低い。しかし必ずしもそうとは言えないことを通産省の国家プロジェクトとして昨年度まで茨城県の鹿嶋で運転研究を行った「石炭液化」における経過から示したい。液化触媒として化学合成法と機械的粉碎法とから調製した硫化鉄 (FeS₂) の特性・経済性を比較した。その結果、機械的粉碎法による硫化鉄触媒の方が優れているとの結論に達し、液化プロセスから生成される循環溶剤を粉碎溶媒としての粉碎天然パイライト (FeS₂) を液化触媒として使用した。50t/dプラントにおいて、この粉碎触媒は良好な性能を発揮し、所期の液化目標を達成した。この事実は粉碎法といえども工業的にも化学的合成法を凌ぐ場合も十分にあることを示すもので、粉碎法の今後の一つ

の進むべき道と考える。以下には重質油などのモデル水素化触媒として使用されている硫化モリブデンを粉碎した場合の触媒特性について検討した結果を述べる。粉碎としては湿式及び乾式法を用いた。

まず超微粒子化が可能な湿式法である超微粒子同時表面処理法 (2.3に述べた粉碎方法) の結果にふれる。超微粒子化させた硫化モリブデンの触媒性能の変化を、石炭のモデル物質であるナフタレン類の1-メチルナフタレン (1-MN) の水素化反応によって検討した。粉碎硫化モリブデンは著しく高い触媒活性を示すことを確認した⁹⁾。

粉碎操作においては同一の粉碎装置 (媒体攪拌ミル) を用い、ほぼ同じ攪拌速度で粉碎を行っても、雰囲気などの違いにより調製された微粒子は異なった形態・機能を有する場合が一般的である。そこで空気中での乾式粉碎、デカン中及びオレイン酸を含むデカン中での湿式粉碎という3種類の粉碎場において硫化モリブデンを粉碎し、それぞれの粉碎物の触媒活性におよぼす影響について検討した⁹⁾。この場合には粉碎時間は10時間一定とした。その粉碎粒子およびそれらの酸洗浄粒子の元素分析による炭素、水素、酸素量とICPで測定したMo、Sの値とその値から計算したS/Moのmol比、比表面積および1-メチルナフタレンの水素化反応率 (300℃、1時間での反応率) をTable 1に示す。比表面積は湿式粉碎で大きく、乾式粉碎では小さな値であった。乾式粉碎では含有酸素量が15.8%と大きくS/Moのmol比も1.22と湿式粉碎のmol比と比較して小さな値となった。これは使用した試作媒体攪拌ミルが密閉容器でないためPritchardら⁹⁾の報告のように粉碎時の摩擦熱で空気中の酸素と水により硫化モリブデン粒子の表面が酸化され、次に示す反応が起こったと思

Table 1 Characteristics of molybdenum sulfide : Specific surface area, elemental analysis and S/Mo ratio

Grinding atmosphere	Sa(m ² /g)	S/Mo	C (%)	H (%)	O (%)	S (%)	conv.(1H)
Aldrich MoS ₂	4.9	2.02	1.34	0.07	0.55	39.87	0.9
n-decane+oleic acid	64.8	2.09	6.96	0.84	3.23	36.81	17.6
n-decane+oleic acid+HCl	73.0	2.01	4.62	0.56	1.81	38.62	29.8
n-decan	108.6	1.46	2.71	0.44	4.89	37.08	38.9
n-decan+HCl	109.5	2.07	2.48	0.27	1.88	39.52	35.5
Dry	11.0	1.22	2.26	0.56	15.86	22.10	4.0
Dry+HCl	18.8	1.97	3.36	0.49	9.08	35.43	62.7

われる。



反応は300℃という1-MNの反応温度としては低く、この温度において酸洗浄後の乾式粉碎硫化モリブデンの反応率が63%を示したことは注目すべき事実である。しかしその触媒活性の発現機構については今後の検討課題である。

各粉碎試料粒子のTEM写真をFig.9～11に示す。Fig.9はデカンのみでの湿式粉碎粒子のTEM像であり、微細であり、若干の層状構造の乱れは多少あるものの全体的には規則性を持つ層状構造で厚みは薄く平板状であった。オレイン酸を含むデカン中での湿式粉碎粒子のTEM像 (Fig.10) もFig.9とほぼ同様であった。しかし、Fig.11に示した酸洗浄後の乾式粉碎粒子のTEM像は異なった形態を示していた。すなわち乾式粉碎粒子の各ドメインは5-10nmと小さくかつ硫化モリブデン層が波打っているのが観察された。

水素化触媒として使用されている硫化モリブデン以外の触媒との比較も行った。比較に用いた触



Fig.10 TEM photograph of molybdenum sulfide comminuted in n-decane containing oleic condition : before HCl treatment

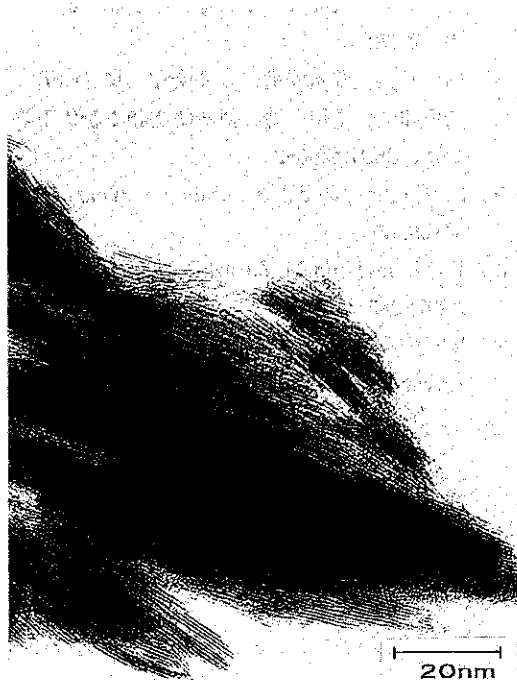


Fig.9 TEM photograph of molybdenum sulfide comminuted in n-decane condition : before HCl treatment

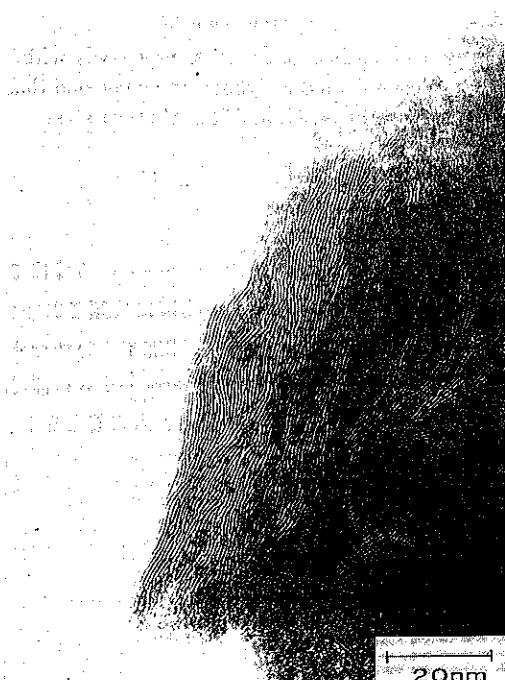


Fig.11 TEM photograph of molybdenum sulfide comminuted in dry condition : after HCl treatment

媒は Frimmelら¹⁰⁾やChianelliら¹¹⁾の報告により、水素化触媒の中でモリブデンよりも高活性であると報告されている白金やルテニウムである。白金担持触媒とルテニウム担持触媒を用いて1-MNの反応率を測定し、各粉碎場で粉碎した硫化モリブデン（塩酸処理後）と比較した。反応に加えた硫化モリブデン中の金属モリブデン量と担持金属質量（白金及びルテニウム）を同じにして実験した。その結果はFig.12に示した通りである。乾式粉碎硫化モリブデンの触媒活性はルテニウム担持触媒より高く、白金担持触媒と同程度の高活性を示した。また高比表面積であった湿式粉碎硫化モリブデンの触媒活性はルテニウム担持触媒より高く、白金担持触媒より低い活性であった。

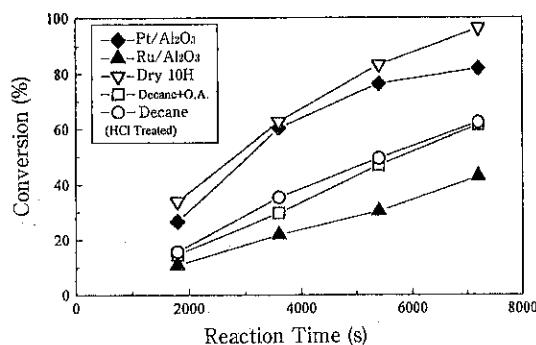


Fig.12 Comparison of conversion of 1-MN with comminuted molybdenum sulfide and that with Pt/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalyst

4. おわりに

粉碎操作は非常に古くから行われている操作であり、それ自体はむしろ古い技術に分類される。しかし、碎料に衝撃的な応力を印加する方法や雰囲気を制御することによって超微粒子化も可能であり、高い触媒活性を付与することも可能となる。

まだまだ「古い」といって捨て去られる技術ではない。今後さらに新しい展開に期待する。

参 考 文 献

- 1) 内田邦夫、麻生 昇、小水秀男、後藤昭博、伊ヶ崎文和、神谷国男、河村光隆、清水 聡、田崎 明：粉体工学会誌、27 (1990) 165
- 2) 内田邦夫、神谷国男、麻生 昇、伊ヶ崎文和：粉体工学会誌、29 (1992) 168
- 3) 内田邦夫、栗木安則、田阪禎治、神谷国男、川合章子、依田 智、大嶋 哲、湯村守雄、伊ヶ崎文和：粉体工学会誌、34 (1997) 660
- 4) 趙 千秋、山田茂樹、神保元二：粉体工学会誌、25 (1988) 297
- 5) S.Papell：US Patent 3215572 (1965)
- 6) 下飯坂潤三、中塚勝人、中鉢良治、佐藤惟陽：粉体および粉末冶金、22 (1975) 22
- 7) 山本英夫、塩路修平：粉体工学会誌、27 (1990) 372
- 8) 内田邦夫、栗木安則、一坪宏和、神谷国男、島田和夫、早川 博、伊ヶ崎文和：粉体工学会誌、36 (1999) 692
- 9) C. Pritchard and J. W. Midley：Wear、13 (1969) 39
- 10) J. Frimmel and M. Zdrzil：J.Catalysis、167 (1997) 286
- 11) R.R. Chianelli, M. Daage and M.J. Ledoux：Advances in Catalysis、40 (1994) 177

超音波照射による力学的作用と物理化学的效果

Mechanical effects and physical chemistry induced by irradiation of ultrasound

三留 秀人*

Hideto Mitome

1. はじめに

超音波は探傷装置や医用診断装置に見られるように、情報としての利用がよく知られているが、その波動性を活かすと非接触のエネルギー源としても種々の応用が考えられる。直接的には、超音波照射による微粒子への音響放射圧を利用した力学的な作用を挙げることができ、これにより懸濁微粒子の非接触操作を行うことができる。また、液体中の強力超音波により音響キャビテーションが発生するが、この気泡の圧縮破壊時には気泡内部と近傍にミクロな極限環境場が創製され、新たな反応プロセスが可能になる。本報では、超音波照射によって生じる種々の力学的作用と物理化学的效果について紹介する。これにより、微粒子のミクロ構造制御等へのなんらかのヒントになれば幸いである。

2. 音響放射圧による微粒子操作

流体中を伝搬する超音波が物体で遮られると、その物体表面には音響放射圧が作用し、この力を測定することで音響出力の絶対測定を行うことができる。この力は進行波音場中では音の強さが $1\text{W}/\text{cm}^2$ のときに $68\text{mg}/\text{cm}^2$ と微小であるが、

反射波と重ね合わせることで定在波音場を形成し共鳴させることにより、例えばFig.1に示すように空気中で微小物体を半波長間隔で非接触保持す

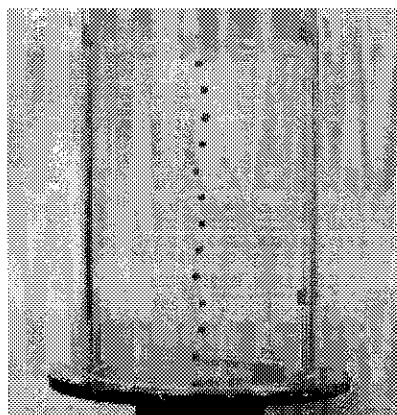


Fig.1 Ultrasonic levitation of styrofoam cubes in air. 14.75 kHz.

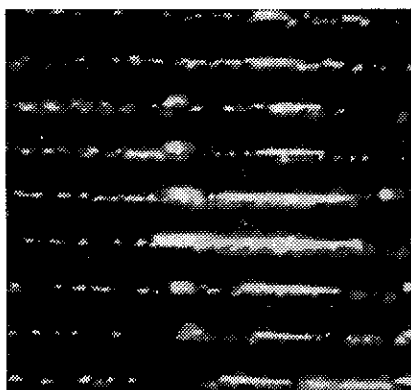


Fig.2 Agglomeration of alumina particles in water. 1.75 MHz.

* 工業技術院名古屋工業技術研究所 構造プロセス部
(〒462-8510 名古屋市北区平手町1-1)
Tel. (052)911-2695 Fax. (052)916-2802
E-mail: mitome@nirin.go.jp

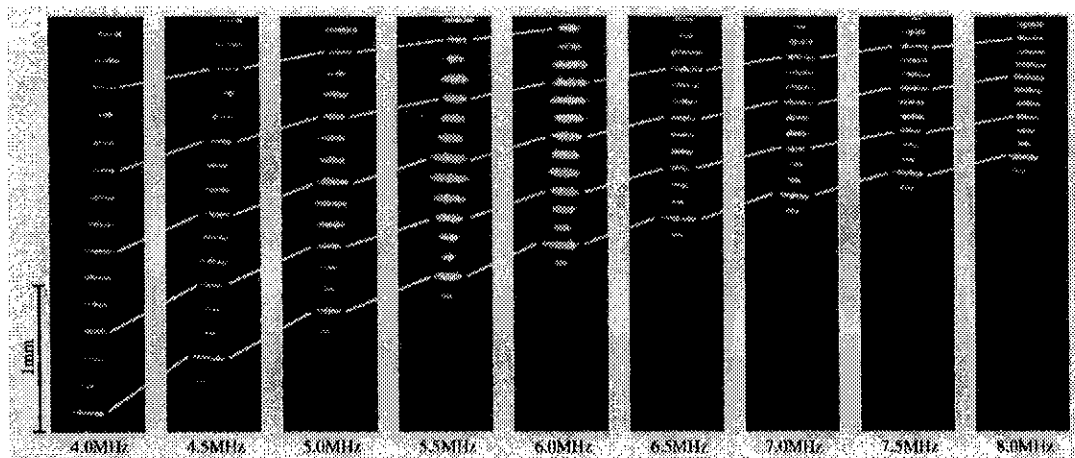


Fig.3 Acoustophoresis: concentration of agglomerated alumina particles by changing frequency.

ることができる。スペースシャトルで行われた新材料創製実験での音波浮遊炉はこの原理に基づくものである¹⁾。同様の力の作用は液体中の微粒子にも作用し、水中の定在波音場中にアルミナ懸濁液を流すと、Fig.2のように半波長間隔の層状に凝集しながら流れる。ここでQ値の低い振動子を用い周波数を変えてやれば、Fig.3のように凝集間隔が変わるので、この操作を繰り返して濃縮分離を行うことができるほか、力の大きさが粒径や材質に依存することを利用すれば分級や分別も可能である^{2,5)}。

3. ソノケミカル反応場

超音波は粗密波であるため、液体中に気泡核が存在するとそれらは超音波の周波数に同期した膨張・圧縮を繰り返しながら成長し、キャビテーシ

ョン気泡となる。これらの気泡にも上記と同様な力が作用し、それらは定在波音場中では層状に分布するが、気泡の成長が進行するとついには急激な圧縮破壊に至る。このとき100ns以下の極めて短時間に断熱的に圧縮されるため、気泡内部は5000K以上、1700気圧以上に達する (Fig.4)。マクロには常温・常圧であるにも関わらず、ミクロにはこのような極限環境が容易に創出されることは、新たな反応場として極めて魅力的で、この分野はソノケミストリーと呼ばれて、新材料の創製や化学反応の飛躍的な促進など、精力的に研究が進められている^{6,7)}。

ソノケミストリーで使われる超音波照射装置は、大きく分けてFig.5に示すような超音波洗浄槽を用いた定在波型のもの(左図)と、超音波ホモジナイザのホーンを直接試料に浸けるタイプのも

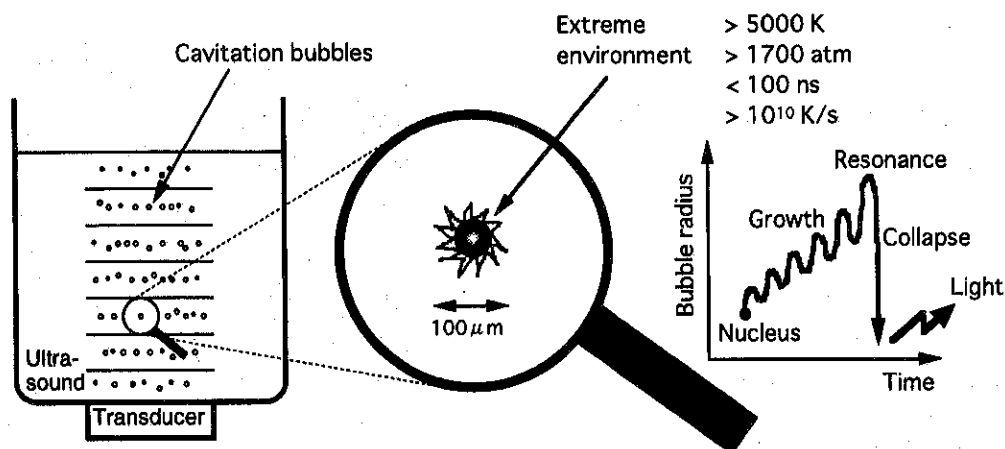


Fig. 4 Sonochemical reaction field generated by irradiation of intense ultrasound.

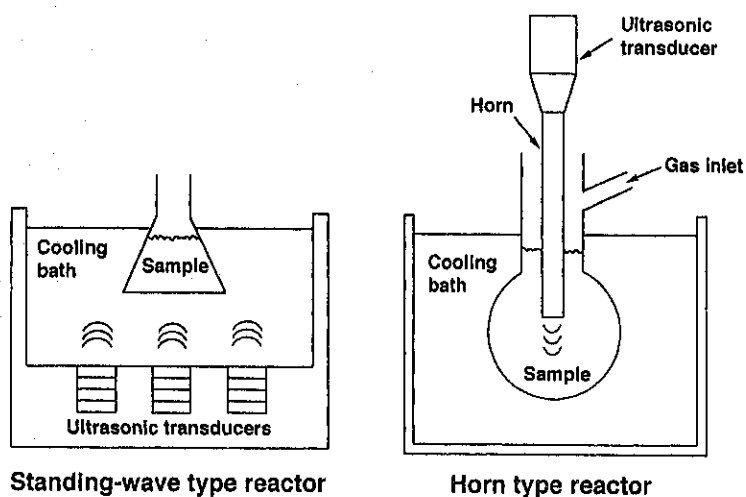


Fig. 5 Typical sonochemical reactors.

の(右図)とがあり、後述するようにそれらの超音波反応器としての特徴は大きく異なる。これらのことも含め、この分野の研究での最大の問題点は、実験装置間の再現性の欠如であった。これは反応セル内の音場が明確に規定されていないことに起因しているのであって、例えば、定在波型の場合、Fig. 6に示すように試料の液深、振動子からセル底面までの距離、セル底面の厚さなど、幾何学的な条件からも反応セル内に投入される超音波のエネルギーに大きな差異が生じる。このため、たとえ同じ周波数、電気出力を用いたとしても、超音波照射効果は必ずしも同一にはならないことに注意する必要がある。

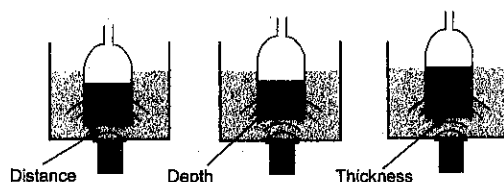


Fig. 6 Geometrical parameters which affect sound field in a reactor cell.

4. ソノルミネッセンス

水中に生じたキャビテーション気泡の内部は準断熱的な圧縮のために、気泡圧壊時には超高温となり発光を生じる⁸⁾。この発光はソノルミネッセンスと呼ばれ、反応場を表す一つの指標として用いることができる。正確には蒸留水で観察されるソノルミネッセンス(物理的な発光現象)と、ルミ

ノールなどの水溶液で見られるソノケミカル・ルミネッセンス(化学反応を介しての発光現象)とを区別しなければならないが、発光場が反応サイトと対応していることには変わりがない。このため、Fig. 7に示すようなガラス製の矩形容器を反応セルとして、種々のパラメータを変えることのできる実験装置を用いて、セルからの発光を測定した⁹⁻¹³⁾。Fig. 8の左図は矩形セル内に形成された音場をシュリーレン法により光学的に可視化した

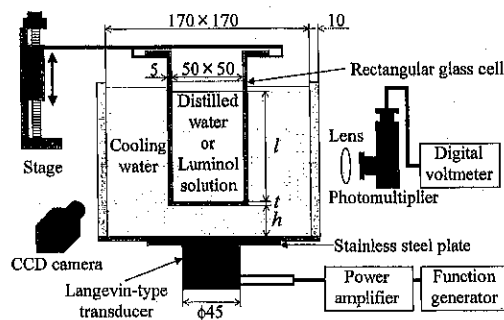


Fig. 7 Experimental apparatus to measure sonoluminescence emitted from a cell of standing-wave type reactor.

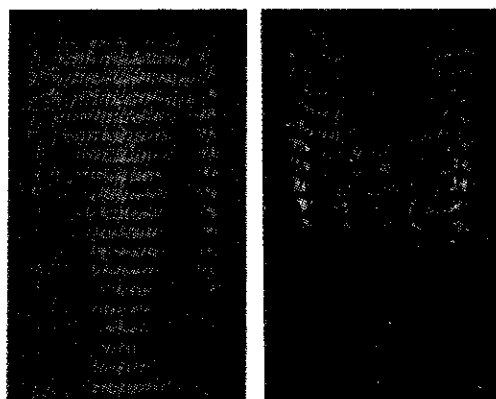


Fig. 8 Visualized sound field using the schlieren technique (left) and distribution of luminescence (right). 140 kHz.

もので、右図はそのときのルミノール水溶液の発光分布である。超音波照射で生じた気泡は定在波音場の音圧の腹付近にトラップされ、そこで発光

していることが分かる。すなわち、超音波照射による反応サイトは一様ではなく、層状に分布している。また、発光分布は超音波の強さを変えるとFig.9に示すように変化していき、反応サイトは超音波強度に応じて変化する。強い超音波で必ずしも全体が発光するようになるわけではなく、一部では逆に消光していく現象も見られた。さらに、反応セル内にはFig.10に示すような流体運動（音響流）が発生し、反応セル内を攪拌している様子がレーザードップラ流速計での測定から明らかになった。

駆動超音波の周波数および矩形反応セル内の液深を変えた場合の発光強度を濃淡で表したものを

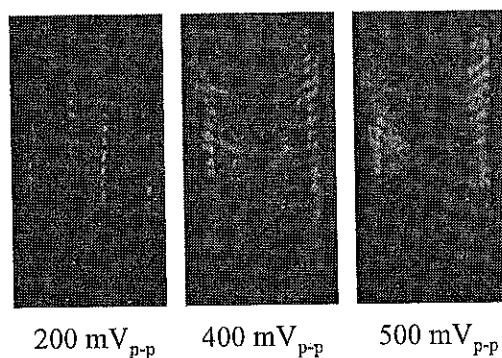


Fig.9 Changes of luminescing region depending on the driving voltages. 140 kHz.

Fig.11に示す。周波数を変えたときに見られる縦縞は振動子自身の共振特性に起因し、斜めの縞模様は反応セルの共振特性に対応する。周波数一定の断面で見ると右図のようになり、わずか1 mmの液深の違いでも、発光強度は大きく異なることが分かる。さらに、Fig.12に示すように、振動子—セル底面間の距離が変わると、その間にも定在波が形成されるため、反応セル内に投入される超音波エネルギーに大きな差異が生じる。このため、ソノケミストリーにおいて再現性を確保するためには、実験装置の精密なチューニングが不可欠である。

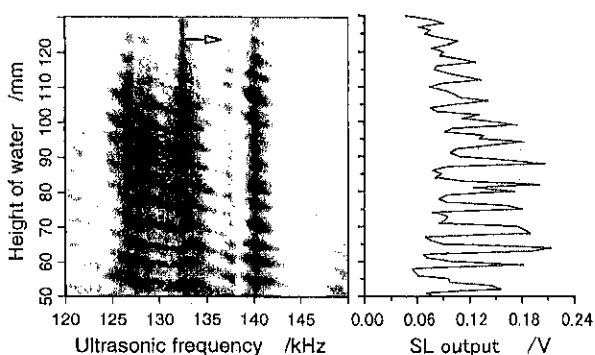


Fig.11 Changes of sonoluminescence intensity depending on ultrasonic frequency and height of water in the cell.

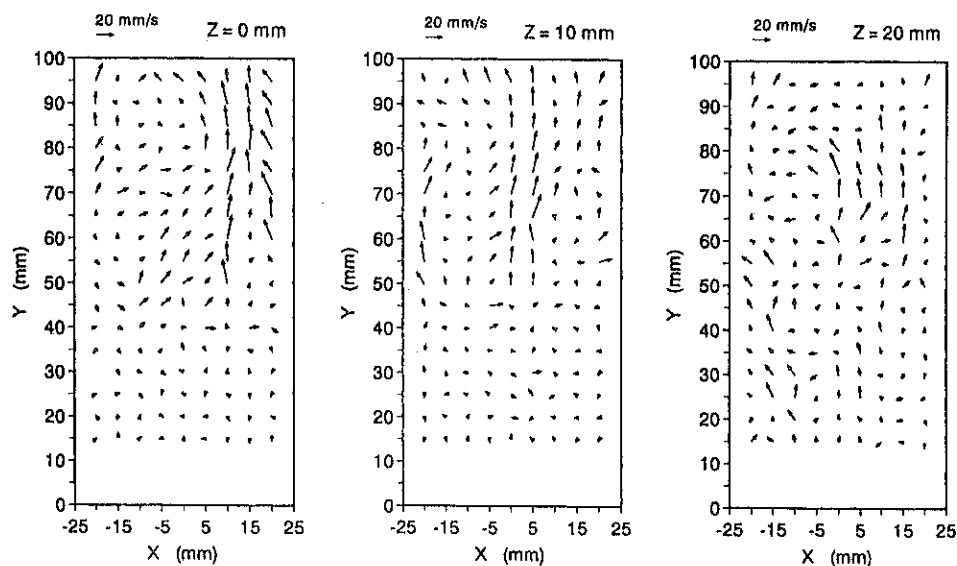


Fig.10 Acoustic streaming in a reactor cell at various cross sections. 140 kHz.

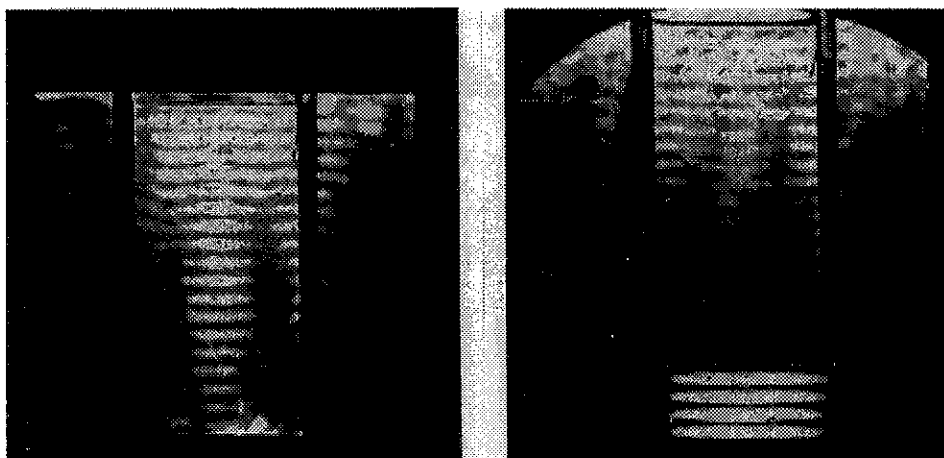


Fig.12 Changes of visualized sound field at different distances from the transducer surface to the cell bottom. 140 kHz.

5. ホーン型リアクター

超音波ホーンを使うタイプでは周波数が20kHz程度のものがほとんどであるが、このとき形成されるソノケミカル反応場を検討するために、Fig.13のような実験装置を用いた¹³⁾。このときFig.14の左図のように、ホーン先端からキャビテーション気泡が極めて高速に放出されるのを観察することができる。しかしながら、このときに見られるソノルミネッセンスは右図に示すように、ホーン先端のごく近傍に限定されている。ホーン近傍での流体運動をレーザードップラ流速計で測定した速度ベクトル図をFig.15の左図に示す。また音軸上の流速分布を右図に示す。ホーン近傍での流速は2m/sにも達するが、超音波の波長に比べてホーン直径が小さいため音場は球面波音場となり急速に拡散減衰し、流速もホーンから10cm程度離れると1/10に低下する。すなわち、このタイプのリアクターをソノケミストリーに用いる場合、高速気泡やそれらの破壊時に生じる高速ジェットおよび衝撃波による機械的な作用が期待できるのに対し、超高温・超高圧の場合はホーン

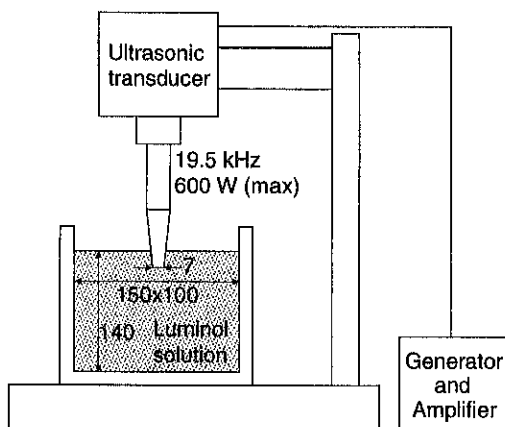


Fig.13 Experimental apparatus of a horn type reactor.

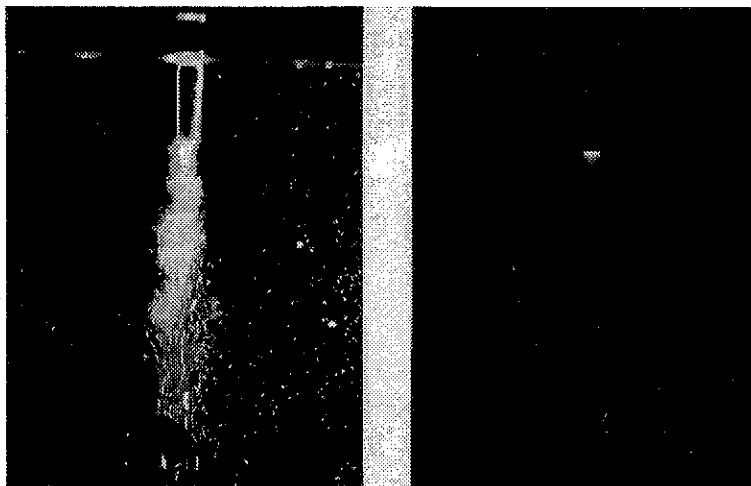


Fig.14 Visualized bubble motion near the horn tip (left) and observed sonoluminescence (right) with the same camera position. 19.5 kHz.

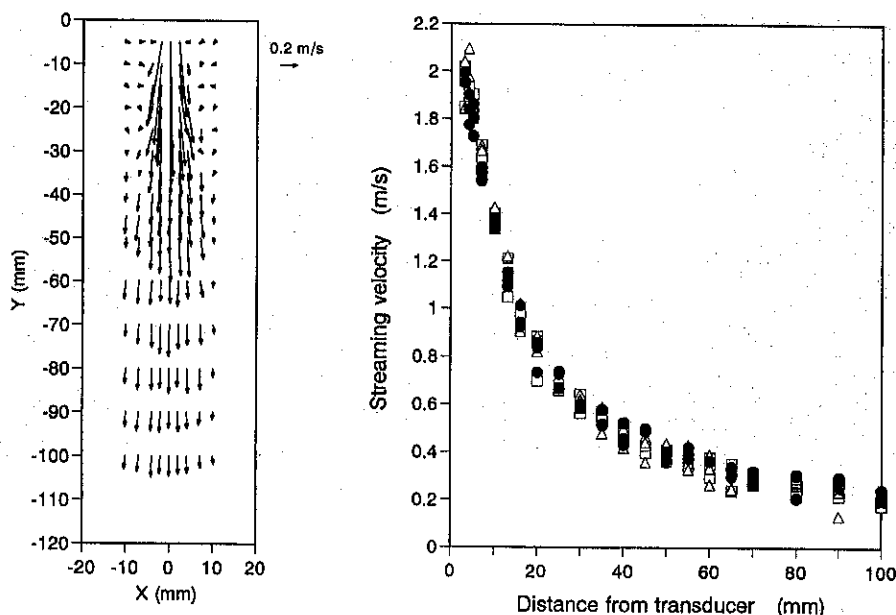


Fig.15 Fluid motion near the horn tip (left) and distribution of streaming velocity along the sound beam axis (right), 19.5 kHz.

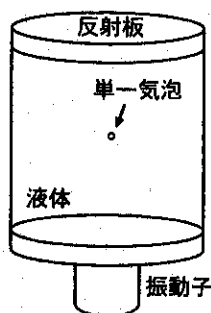
近傍にしか生成されない。このため、超音波照射をプロセッシングとして利用する際には、どのような効果を目的とするかによって最適な超音波照射方法を選ばなければならない。

6. 単泡性ソノルミネッセンス

最近10年間に急速に研究が進展した分野に、単泡性ソノルミネッセンス (Single bubble sonoluminescence: SBSL)がある¹⁴⁻¹⁸⁾。これは、上記のように多数のキャビテーション気泡から生じる多泡性ソノルミネッセンス (Multi-bubble sonoluminescence: MBSL)と対比されるもので、

理論解析ができかつ理想的な実験が行えるというメリットをもっている (Fig.16)。しかしながら、MBSLで観察される気泡内温度が5000度程度であるのに対し、SBSLで観察される温度は数万度にも達する。同じ超音波照射というプロセスでありながら、SBSLとMBSLとはなぜこのように異なるのであろうか。最近のSBSLの理論解析はその発光機構の議論に決着をつけつつある。この研究がさらに発展し、これまでブラックボックスのままであったMBSLに基づくソノケミカル反応場が、物理化学的に解明されることが待たれる。

単泡性ソノルミネッセンス



多泡性ソノルミネッセンス

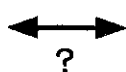


Fig.16 Single bubble sonoluminescence and multi-bubble sonoluminescence.

7. まとめ

本報では、液相中への強力超音波の照射により、力学的にあるいは物理化学的にどのような作用があるかについて、種々の例を示してきた。また、超音波が形成する場という観点から、超音波照射効果を評価する上で注意すべき点についても述べた。超音波照射という比較的方法によって懸濁微粒子の分離・分級が可能であるほか、それによって生じるキャビテーション気泡の圧縮破壊現象

は、常温・常圧下での極限環境利用として新たな道を開くものである。今後、微粒子のマイクロ構造制御などの材料プロセスにおいても、超音波利用技術が大きく展開していくことを期待する。

謝 辞

本報をまとめるにあたり、当研究室の畑中信一氏(科学技術特別研究員)、王力鳴氏(現シカゴ大)、安井久一氏、辻内亨氏、小塚晃透氏の研究成果を利用させていただいた。ここに記して、感謝の意を表します。なお、本稿は第6回ホソカワ粉体工学シンポジウムおよび平成11年度日本鉄鋼協会秋季講演大会高温プロセス部会シンポジウムでの講演原稿を加筆、再構成したものです。

引用文献

- 1) H. Mitome, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 146 (1989).
- 2) 小塚晃透, 辻内亨, 三留秀人, 福田敏男, 日本機械学会論文集C編, **63**, 1279 (1997).
- 3) T. Kozuka, T. Tuziuti, H. Mitome and T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 2974 (1998).
- 4) 小塚晃透, 辻内亨, 三留秀人, 福田敏男, 日本機械学会論文集C編, **65**, 3650 (1999).
- 5) T. Tuziuti, T. Kozuka and H. Mitome, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 3297 (1999).
- 6) K. S. Suslick, *Science*, **247**, 1439 (1990).
- 7) T. J. Matula and R. A. Roy, *Ultrasonics Sonochemistry*, **4**, 61 (1997).
- 8) L. A. Crum and J. B. Fowlkes, *Nature*, **319**, 52 (1986).
- 9) 辻内亨, 小塚晃透, 三留秀人, 日本音響学会誌, **55**, 418 (1999).
- 10) L. Wang, H. Mitome, T. Kozuka and T. Tuziuti, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 2832 (1998).
- 11) S. Hatanaka, H. Mitome, T. Tuziuti, T. Kozuka, M. Kuwabara and S. Asai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 3053 (1999).
- 12) S. Hatanaka, K. Yasui, T. Tuziuti and H. Mitome, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 2962 (2000).
- 13) H. Mitome, S. Hatanaka and T. Tuziuti, *Nonlinear Acoustics at the Turn of the Millennium: ISNA 15*, (American Institute of Physics, St. Louis, 2000) 473.
- 14) B. P. Barber and S. J. Putterman, *Nature*, **352**, 318 (1991).
- 15) D. F. Gaitan, L. A. Crum, C. C. Church and R. A. Roy, *J. Acoust. Soc. Am.*, **91**, 3166 (1992).
- 16) K. Yasui, *Phys. Rev. E*, **56**, 6750 (1997).
- 17) S. Hilgenfeldt, S. Grossmann and D. Lohse, *Nature*, **398**, 402 (1999).
- 18) K. Yasui, *Phys. Rev. E*, **60**, 1754 (1999).

外界制御コロイドプロセスによる特殊構造物質の創製

Fabrication of advanced ceramics by colloidal processing with external stimulation

目 義雄*, 鈴木 達, 打越哲郎, 小澤 清, 平賀啓二郎

Yoshio Sakka, Tohru Suzuki, Tetsuo Uchikoshi, Kiyoshi Ozawa, Keiji Hiraga

1. はじめに

微構造はセラミックスの特性を支配する重要な因子であり, それは粉体のプロセッシングを高精度化することにより制御される. 粉体のプロセッシングは, (1) 粉体の合成, (2) 成型のための粉体処理, (3) 成型, (4) 焼結, の4つの過程を含む. 理想的な粉体として, 微粒子であり, 粒子の凝集がなく, 狭い粒度分布を有し, 組成が均一で高純度であることが挙げられている. 先端セラミックスへの新しい機能の付与や性能向上のためには, 組織の微細化が重要で, さらにナノサイズからミクロンサイズの粒径を持つ組織の階層化, 組織の傾斜化, 高配向化を図る必要がある. しかし, 粒子の粒径が小さくなるとともに粒子は凝集しやすくなるため, 従来の乾式粉末成型では, 凝集粒子の2次, 3次粒子形成に起因する大きな空隙や不均一な接触面に起因する応力分布を残したまま焼結することになり, 微細組織制御は困難である¹⁻²⁾. そのため, 微粒子を液中に分散したサスペンションを利用するコロイドプロセスが注目されてきた¹⁻⁴⁾. 液中の微粒子は, ファンデアワールス力, 静電的相互作用, 重力, 浮力の相互作用を受け, これらの因子を制御することにより, 成型体の微構造を制御できる. さらに, 分散系に外界から電界, 磁界などを印加することにより,

組織, 配向などを高度に制御したセラミックスの創製につながると期待される.

2. コロイドプロセスによる微細構造物質の作製

コロイドプロセスにおいて最も重要なことは, 液中の粒子の分散・凝集制御である. 液中での粒子の分散・凝集は, 電気2重層の重なりによる静電的相互作用と粒子間に作用するファンデアワールス力の和で表されるポテンシャル曲線の障壁の大小により説明されている(DLVO理論). 粉体を液中で分散させる方法として, 粉体表面の電荷による静電反発力を利用する方法と表面を高分子などで被覆した立体障害を利用する方法がよく知られている. これらの効果を検討するには, 粒子の表面電位, 高分子吸着量などを把握しておく必要がある⁵⁾.

近年, 環境に対する影響から, 有害な有機溶媒は敬遠され, 水系の研究が盛んに行われている. 水系サスペンションでは, pH制御による粒子表面の帯電を利用した分散がよく知られている. 実験的に測定できるのは表面付近の滑り面のゼータ電位であるが, この値は分散・凝集の重要な指標である. 図1に, ゼータ電位とpHの関係を示す⁶⁾. 例えば, Al_2O_3 粉の場合, $\text{pH} = 3$ 付近で大きな正電荷を持つため, サブミクロン以上の粉体ではよく分散した流動性のあるサスペンションを作製できる. サスペンションの固化成型法には, 石膏などの多孔質体型に流し込み脱水するスリップキ

*金属材料技術研究所

(〒305-0047 つくば市千現1-2-1)

TEL:0298-59-2461, FAX:0298-59-2401

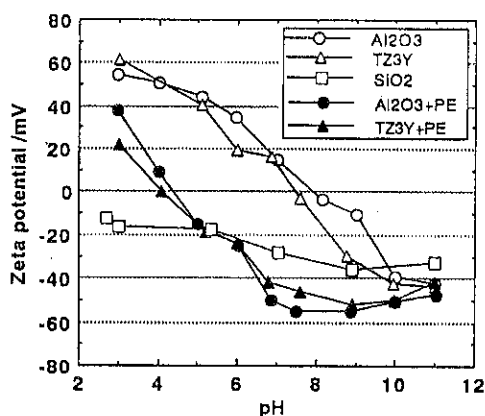


図1 各種粉末のpHとゼータ電位の関係。PEは、高分子電解質（ポリカルボン酸アンモニウム、東亜合成製 AION A-6114）適量添加。

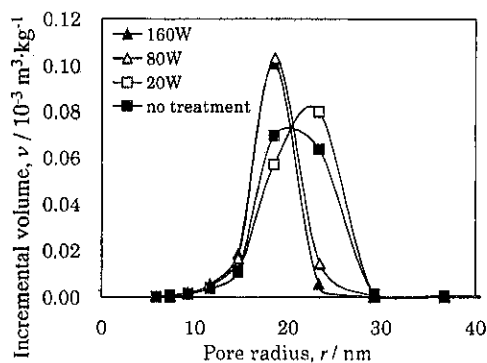


図2 Al_2O_3 -20vol% ZrO_2 系サスペンション作製時の超音波照射（20kHz）出力とスリップキャスト後の成型体の細孔分布。

ヤスト，それを加圧下で行うプレッシャーフィルトレーション，遠心力成型法などドレインプロセスが用いられている³⁾。

微粒子は一般に凝集しているため，分散したサスペンションを作製するには，超音波照射などにより再分散する必要がある⁷⁾。図2に，0，20，80，160Wの出力で超音波照射して作製した Al_2O_3 - ZrO_2 系のサスペンションをスリップキャストした成型体の細孔分布を示す。ここで，ジルコニアは平均粒径70 nm（東ソー製 3YTZ：3mol% Y_2O_3 添加正方晶 ZrO_2 ）、アルミナは100nm（大明化学製 TMDAR： α - Al_2O_3 ）である。20Wまでの低出力では細孔体積が大きく，細孔径も大きい。大きな細孔は，凝集粒子が集まった2次および3次粒子間の空隙によるもので，80W以上の出力では凝集粒子は再分散できることを示唆している。1673 Kで焼結するとどの試料も密度が98%以上になり，照射出力による密度の違いは顕著に認められないが，微細組織を観察すると図3のSEM写真から分かるように明らかな違いが認められる。低出力で作成した試料にはジルコニア粒子の凝集部とともにアルミナ粒子凝集部が観察され，アルミナ粒子は粗大化し，空隙も多い。以上の結果は，微粒子系を用いて微細組織を得るためには，凝集粒子の再分散処理が極めて大切であることを示している。別に，1次粒子径20nmのアルミナ微粒子（大明化学製 TM-70： γ - Al_2O_3 ）に

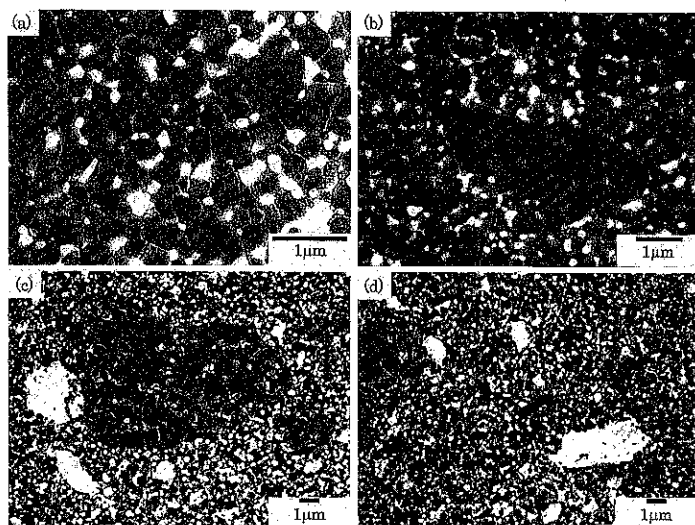


図3 図2の成型体を1400℃、2時間焼結後のSEM写真。白い部分が ZrO_2 、黒い部分が Al_2O_3 。(a)160W，(b)80W，(c)20W，(d)照射無し

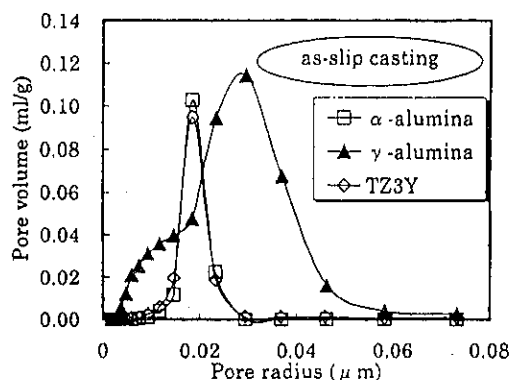


図4 各種微粒子のスリップキャスト、CIP処理後の細孔分布。

ついて、高分子電解質添加、超音波照射によりスラリーを調整し、スリップキャストによる固化、400MPaで等方圧力(CIP)処理した。図4に見られるように、前述のTMDARとTZ3Yよりも細孔径の大きな集団が形成されることがわかる。これは、乾燥あるいは熱分解過程で形成される2次、3次の凝集粒子の結合が強く、本研究で用いた超音波照射程度では再分散されないためと解釈される。この場合、水銀などにより凝集粒子を除去することも必要である。最近、アルミニウムを蒸発、酸化させる気相法により作成した平均粒径30nmの単分散アルミナ（Nanotek製： γ - Al_2O_3 ）について、溶液中でも凝集が少なく、細孔径の狭い高密度成型体をコロイドプロセスで作製できることが分かった⁹⁾。このことは、単分散粒子が作製可能であれば細孔径を制御した高密度成型体が作成できることを示している（後述の表1参照）。尚、液相法により比較的安価にナノ粒子成型体を作成する方法として、凝集を引き起こす粉体化処理をせずに、液相に微粒子を合成したその状態で、pH制御あるいは有害なイオンをイオン交換樹脂などにより除去し、サスペンションとしてそのまま利用するという手法が可能である⁸⁾。

微粒子になるほど分散性が低下することは良く知られているが、これをコロイド系の準安定状態図から検討する。粒子間に働く相互作用をコロイド系の熱力学的安定性を規定する自由エネルギーと等価であると仮定すると、コロイド系の準安定状態図が計算でき、凝集してクラスターを形成した固相状態(c.s.)と分散した液相状態(c.l.)の粒子量

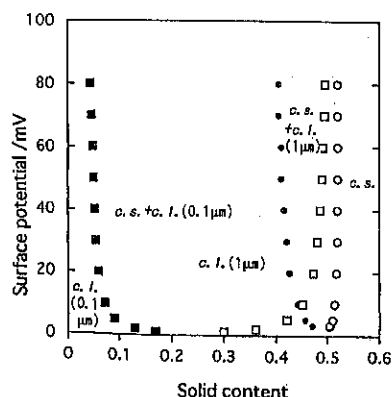


図5 粒径1 μm (●○)と0.1 μm (■□)のコロイド系準安定状態図。

の割合と表面電位の関係が図示できる。図5は、平田ら¹⁰⁾の手法により計算した直径1.0 μm と0.1 μm の粒子の1成分コロイド系の準安定状態図である。ここでは、球状荷電粒子の分散構造として単純立方充填を仮定している。c.l.は流動性の高いサスペンション、c.s.は、流動性の悪いコロイド状固体である。図から、粒径が小さくなると、同じ表面電位でもc.l.の範囲が狭くなり、サスペンションは、低濃度領域から流動性の悪い状態になることがわかる。しかも、c.s.とc.l.の混合領域が狭いため、スリップキャストなどのドレインプロセス中に粒子の再配列を起こすだけの流動性がなくなり、高密度の成型体を得にくくなることを示唆している。このように、サブミクロンサイズ以下の超微粒子では、サスペンションの性質が大きく異なるため、最適なプロセス条件の選択が重要であるといえる。

焼結の促進、粒成長の抑制、機能特性の向上のため、微量元素の添加がよく試みられている。通常、ボールミル混合などが行われているが、より均一に混合し、微細構造制御するために、2成分以上の分散・凝集制御などのコロイドプロセスが適している。例えば、高温変形中に大きな伸びを示す超塑性の実現のため種々の粒界制御が試みられているが、 ZrO_2 (TZ3Y) への SiO_2 、 Al_2O_3 の添加あるいは Al_2O_3 への ZrO_2 の添加もその例である。以下、我々の超塑性体作製例を紹介する。

ZrO_2 - SiO_2 系においては、(a)粒子表面を他の元素で修飾する¹¹⁾、(b)図1で互いの表面電位が正

負になるpHに調整したヘテロ凝集を利用する¹²⁾、(c)均一混合・分散させる¹²⁾、の3つの手法を試み、いずれもSiO₂が均一に分散した成型体を得ることができた。Al₂O₃-ZrO₂系においては、(a)pH制御と(b)高分子電解質を適量添加した水系サスペンションをスリップキャスト法で固化成型した¹³⁾。従来のボールミル混合法を用いてCIP成型した場合に比べて、100K以上焼結温度を低下させることができ、Al₂O₃の母相の粒径を従来法の半分以下の0.45 μ m (10vol%ZrO₂添加の場合)にすることができた。また、ジルコニアに微量なアルミナを添加すると焼結が促進され、1573 Kの通常焼結で相対密度99%以上、粒径0.23 μ mの微細組織が得られた。このように、コロイドプロセスにより細孔分布の狭い高密度でしかも高分散した成型体を作製し、低温で緻密焼結する手法は、微細な焼結体を得る手法として優れている。図6は、ZrO₂分散Al₂O₃系の変形前後の写真で、550%以上の超塑性体をアルミナ系としてはじめて得ることに成功した例である¹⁴⁾。さらに、Al₂O₃を微量添加したZrO₂系でガラス相を含まない系として最高の約1000%の引張り伸び(図7)、10⁻² s⁻¹以上の初期歪速度での高速超塑性体を得ることに成功した¹⁵⁾。

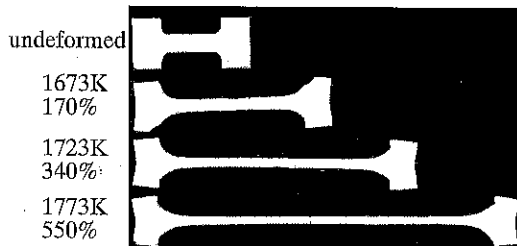


図6 10vol%ZrO₂分散Al₂O₃の高温変形前後の写真。

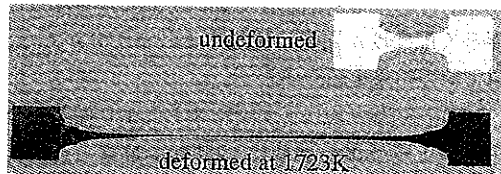


図7 0.3vol% Al₂O₃添加ZrO₂の変形前後の写真。

3. 外界制御によるコロイドプロセス

3.1 電界印加

サスペンションに電極を2本差し込み直流電流

を印加し電極基板上に粒子を堆積させる電気泳動堆積法(EPD)は、酸化物超伝導体、生体材料、固体電解質などの膜作成法として盛んに研究が行われている¹⁶⁾。泳動速度 u は、分散媒の誘電率 ϵ 、粘度 μ 、粒子表面電位 ζ とすると、 $u=2e\zeta E/3\mu$ で表され、外界からの電界 E に比例する。しかしながら、実際の堆積過程は、a)帯電粒子の泳動による基板への移動、b)基板上での粒子の堆積、の2つの段階からなる。実際は、b)の過程が律速する場合が多く、電気泳動しても堆積しないことがあり、その機構は明確でない。

水系サスペンションでは水の電気分解が1.23Vで起こるため、ガスが発生しやすく膜に大きな空隙ができるため、非水系を中心に膜作製の研究が行われてきた¹⁷⁾。しかし、前述のように水系への要望が高まっている。水系サスペンションから気泡を含まない堆積体を得る方法として、電極間電圧を水の理論電気分解電圧よりも低く制御する方法がある。しかし、この方法は堆積速度が遅いため薄膜の作製には適しているが厚膜の作製には適さない。また、負に帯電した粒子を亜鉛等の易酸化金属基板(陽極)上に堆積させ、発生する酸素を基板で吸収させる方法¹⁸⁾がこれまでに試みられているが、亜鉛の溶解析出による不純物混入の問題がある。最近我々は、Pd基板(陰極)を用いることで、発生する水素を吸収させることにより気泡のない成型体の作製に成功した¹⁹⁾。図8は、アルミナ(住友化学製AKP50)の水系サスペンションをステンレス基板とPd基板にEPD堆積した

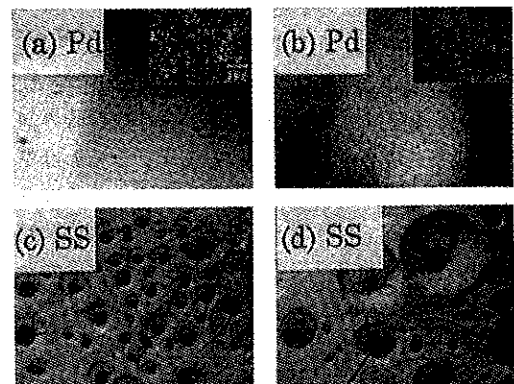


図8 所定の電流密度で水系アルミナサスペンションを用いて、Pdとステンレス鋼(SS)基板にEPDした成型体の微構造。(a), (c): 0.25 mA/cm², (b), (d): 0.75 mA/cm²

表1 各種微粒子のエタノール系および水系サスペンションのスリップキャスト(a)およびEPD(b)後の成形体密度の比較

(a) slipcasting green density (%)

	Tosoh TZ3Y	TMDAR	AKP50	TM70	Nanotek
aqueous	49.9	60.0	61.0	31.4	61.3
ethanol	38.0	56.4	N	N	44.8

(b) EPD green density (%)

	Tosoh TZ3Y	TMDAR	AKP50	TM70	Nanotek
aqueous	N	61.1	60.5	N	N
ethanol	40.4	54.7	59.0	27.2	43.5

N indicates no experiment.

後の微構造写真である。ステンレス基板での堆積体中の水素発生に起因する気泡の大きさは電流が大きくなるにつれて大きくなっているのに対し、Pd基板において気泡は認められない。

表1に水系とエタノール系のスリップキャスト後およびEPD後の成形体密度を示す。同じ溶媒のサスペンションにおいて、両成形法は、ほぼ同じ密度を示す。また、いずれの場合も水系からの方がエタノール系より高い密度の成型体が得られることが分かる。水系とエタノール系のサスペンション中の粒度分布を比較すると、水系に比べエタノール系では凝集粒子の解こうが不十分であることが示された。このことが、スリップキャストおよびEPDともに、成形体密度がエタノール系の方が小さいことの原因である。EPDは、堆積速度が速く、電場の制御により堆積層の厚さ制御が容易であることから、微粒子、積層体、傾斜組成体の成形などに適しているといえる⁹⁾。

水系EPDでは、非水系に比べコストが安い、高い電場を必要としない、分散・凝集の制御が容易、環境に負担が少ない、乾燥速度が遅く乾燥時の割れが少ない等の多くの利点がある¹⁰⁾。とりわけ安定したサスペンションの調整という点で水系は有利である。水系プロセスでは多岐にわたる分散剤の使用によるサスペンションの調整も容易である。例えば、カチオン性分散剤を用いることにより、粒子表面が本来負にチャージするあるいは等電点に近いpHにおいても高い正のゼータポテンシャルを持つサスペンションを調整でき、陰極上に堆積させることができる²¹⁾。今後、より詳細な堆積機構の解明がなされるとともに、微粒子系へ

の適用やさらに多くの分野への応用が期待される。

3.2 強磁界印加

近年の超伝導磁石と磁気冷凍技術の進歩により、10T程度の強磁場が液体ヘリウムを使用しないで手軽に利用できる状況になってきた²²⁾。このような強磁場では、非強磁性体でも粒子の形状に起因する形状磁気異方性や結晶に起因する結晶磁気異方性を利用した配向制御が期待できる。

我々は、アルミナ微粒子および、チタニア、SiCウィスカー粒子の水系サスペンションを強磁場中でスリップキャストすることにより、成型体の配向制御を試みている。チタニア、SiCウィスカーを分散させたサスペンションを10Tでスリップキャストした成型体の配向を調べた結果、形状磁気異方性から予想されるチタニア、SiCウィスカーの配向が観察されたが、その度合いは小さかった。一方、 α -Al₂O₃微粒子においても、結晶磁気異方性による配向がわずかに観察された。興味深いことに、この成型体を加熱すると、粒成長に伴って配向度が顕著に増加することが分かった。以下その結果を紹介する²³⁾。

10Tの磁場中スリップキャストにより作製したアルミナ成型体を1873K、2時間で焼結した試料のX線回折結果を図9に、組織を図10に示す。磁場印加方向と垂直であるT面において、六方晶系のc面である(006)(0012)面や、c面との面角度が17.5°である(1010)面の回折強度が非常に強くなる。磁場印加方向と平行になるS面では逆にc面と垂直である(110)、(300)といった面の回折強度が

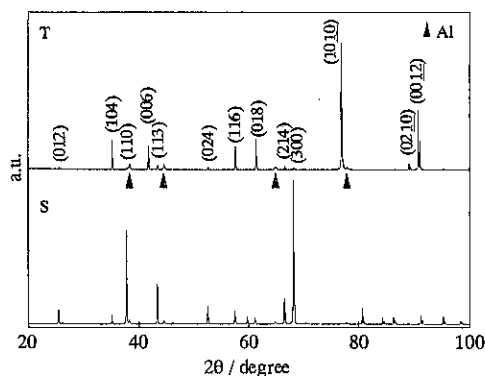


図9 スリップキャストの脱水方向と平行に磁場を印加した成形体を1873Kで焼結後、磁場印加方向と垂直方法でのX線回折パターン。Alは、試料ホルダーからの回折。

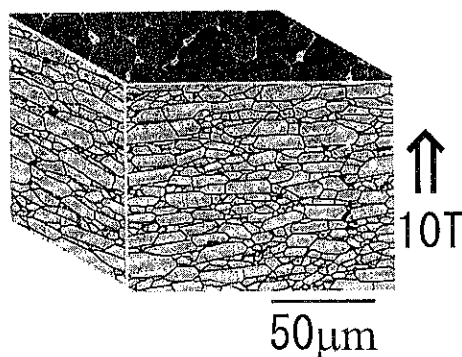


図10 1973Kで焼結後の微構造。

非常に強い。 α -アルミナはそのc面が磁場印加方向と垂直になるよう結晶配向することがわかる。組織では板状に発達した結晶粒が非常にきれいに配向しており、その配向方向は板状面が磁場印加方向と垂直になっている。

図11には配向度の熱処理温度による変化を収縮量の変化と共に示す。配向度として、磁場印加方向と垂直な面のX線回折測定から、(006)と(110)面の回折強度を用いて、 $P = I_{006} / (I_{006} + I_{110})$ より求めた値を用いた。この配向度の値が1に近づくほど、その測定面内に六方晶系結晶でのc面が平行に配向していることを表す。磁場を印加せずにスリップキャストした試料では熱処理温度によらず

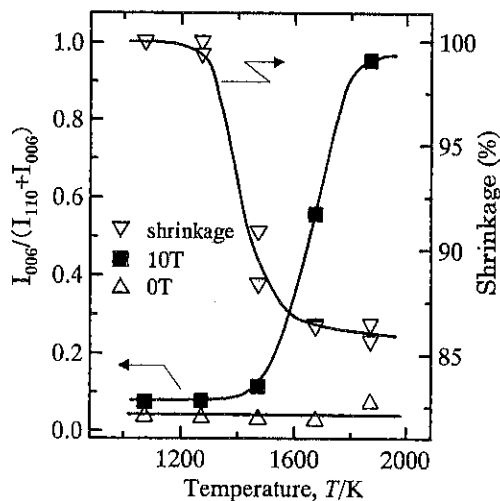


図11 10T強磁場下（黒四角）および通常スリップキャストアルミナ成形体の加熱温度と焼結収縮、配向度の関係。

配向度は約0.025で一定である。この値はJCPDSカードの強度比より求めた値と一致することから磁場を印加しない場合にはスリップキャストと熱処理という作製工程をとっても α -アルミナは全く配向しないことが確認された。スリップキャスト中に磁場を印加した成形体の場合でも、熱処理温度が1273Kまでは配向度は小さい。しかし、その値は無配向のアルミナと比較すれば大きくなっている。このように若干配向している試料では熱処理温度をさらに高くしていくと、1473K付近で徐々に配向度が大きくなり始め、その後は急激に配向度が増加し、1873Kでの配向度は0.95に達する。このように、結晶磁気異方性を持つ微粒子を強磁場下のコロイドプロセスにより配向させることにより、粒成長過程で配向度を上昇させ、高配向構造の組織を得ることが示された。この手法は、多くの結晶磁気異方性の物質に適用されるものと期待される。

4. おわりに

コロイドプロセスは、伝統的なセラミックスの成型法—鑄込み成型法—として古くから使用されている。この手法にコロイド科学の知見を取り入れ、微粒子の特性を生かした成型法として注目されて来た。さらに、外界から電界・磁界を印加することにより、高度に微構造を制御する手法とし

て期待される。一例として、水系のEPDプロセス、および強磁場印加コロイドプロセス—粒成長による高配向構造体の作製について紹介した。今後、適用系の拡大とともに、粒子サイズを変化させること、さらに、ヘテロ凝集、表面被覆などのスラリー中での複合粒子作製手段と併用することで、ナノポア構造、傾斜組織構造、高次の階層構造、高配向構造体などの特殊な物質・材料の創製も可能となろう。

引用文献

- 1) F. F. Lange: J. Am. Ceram. Soc., 72, p.3(1989).
- 2) I.A. Aksay: Ceram. Inter., 17, p.267 (1991).
- 3) 荒木田 豊:セラミックス,22, p.414(1987).
- 4) W. H. Rhodes: J. Am. Ceram. Soc., 64, p.19 (1981).
- 5) 郭 露村, 張 躍, 植松敬三: セラミックス, 32, p.280(1997).
- 6) 目 義雄:セラミックス, 30, p.1017 (1995).
- 7) T.S.Suzuki, Y.Sakka, K.Nakano and K Hiraga: J. Am. Ceram. Soc. (投稿中).
- 8) T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga: J. Mater. Res., 13, p.840 (1998).
- 9) B. D. Hatton, T. S. Suzuki and Y. Sakka: J. Jpn. Soc. Powder Powder Met., 46, p. 1284 (1999).
- 10) 平田好洋:ニューセラミックス, 4, No.9, p.1 (1991).
- 11) 小澤 清, 目 義雄, 打越哲郎, 平賀啓二郎: J. Ceram. Soc. Jpn., 107, p.234(1998).
- 12) T.Uchikoshi, Y. Sakka, and K. Hiraga, J. Electroceram. 4:S1, p.113 (1999).
- 13) 鈴木 達, 目 義雄, 平賀啓二郎: 粉体および粉末冶金, 44, p.356 (1997).
- 14) K.Nakano, T.S.Suzuki, K.Hiraga and Y.Sakka, Script. Mater., 38, p.33 (1998).
- 15) T. S. Suzuki, Y. Sakka, K. Morita and K. Hiraga: Script. Mater., 43, p.705 (2000).
- 16) 小浦延幸:"湿式プロセスハンドブック"日刊工業新聞社,(1996) pp124&600.
- 17) P. Sarker and P.S. Nicholson: J. Am. Ceram. Soc., 79, p.1987 (1996).
- 18) M. Mihailescu, M. Emandi, V. Vancea and M.Marcu: Interceram, 40, p.165(1991).
- 19) 打越哲郎, 目 義雄:セラミックス, 35, p.521 (2000).
- 20) 目 義雄, 打越哲郎, B.D.Hatton: 粉体および粉末冶金, 47, p.1015 (2000).
- 21) K. Hasegawa, M. Tatsumisago and T. Minami: J. Ceram. Soc. Jpn., 105, p.569(1997).
- 22) 佐々健介, 森川 拓, 浅井滋生, 日本金属学会誌, 61, 1283(1997).
- 23) 鈴木達, 大塚秀幸, 目 義雄, 平賀啓二郎, 北澤宏一: 粉体および粉末冶金, 47, p.1010 (2000).

熱プラズマプロセッシングにおける『協奏増幅』を利用した機能性微粒子の創製

Thermal Plasma Powder Processing on the basis of "Concerted Amplification"

石垣 隆正*

Takamasa Ishigaki

1. はじめに

大気圧付近で発生する熱プラズマは、1万度以上の超高温を持ち、化学的に活性な化学種を有している。また、ガス流がプラズマ発生領域から離れて行くとき 10^6 度/秒で急冷される。プラズマ中での材料とプラズマ中の相互作用における『協奏増幅』効果を利用すると、形態、結晶構造、化学組成において従来にはない材料を合成することが可能である。

図1に高周波熱プラズマトーチの模式図を示した。高周波コイルを通して、周波数・数MHz、入力・数十kWの高周波を供給すると大気圧付近で直径数十mmのプラズマ発生が可能である。高周波熱プラズマの特徴は、①超高温領域の体積が大きい、②流速が低い(数十m/秒)、③酸化、還元、反応性といった各種雰囲気中のプラズマが発生できるところにある。図2は、数値解析によってもとめられた高周波熱プラズマの温度分布と流線である^[1]。コイル付近の温度は1万度以上に達していることがわかる。プラズマ流の超高温領域の滞留時間は10～20ミリ秒であり、この領域を離れると高い速度で冷却される。

高周波プラズマ中にセラミックス粉末を供給すると粉末はプラズマおよびその尾炎部を飛行中に

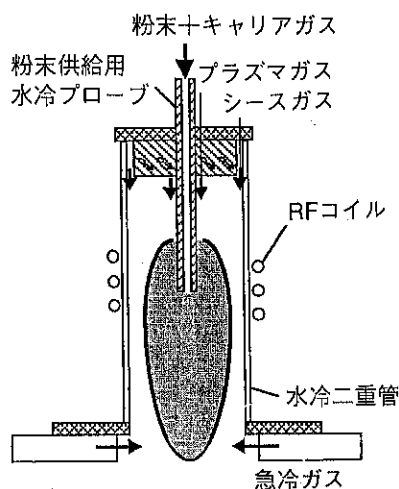


図1 プラズマトーチ

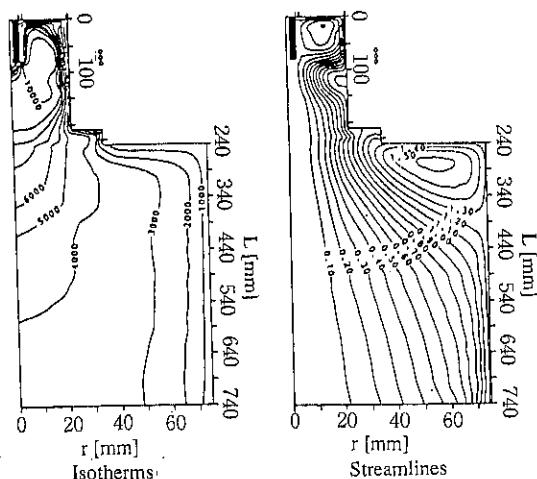


図2 数値解析で得られた温度・流れの分布

* 科学技術庁 無機材質研究所

(〒305-0044 茨城県つくば市並木1丁目1番)

Tel. (0298) 51-3351 Fax. (0298) 52-7449

物理的・化学的に修飾される (In-flight powder processing)。このプロセスのパラメーターである高周波入力、プラズマガス組成、プラズマ発生圧力、粉体の粒径・供給速度を変化させると、プラズマから固体粒子への熱移動量、粒子の融解・蒸発量、反応雰囲気、冷却速度、気相中の過飽和度といった因子が変化する。本稿では、まずモリブデンシリサイド MoSi_2 のインフライトパウダープロセッシングを例として、非平衡相の生成、組成修飾における熱プラズマプロセスの役割を説明する。続いて熱プラズマ処理グラッシーカーボン粉末のリチウム2次電池の負極材への応用例で粉末処理による表面機能への効果を述べる。最後に、『協奏増幅』について説明し、その効果を発揮することが期待される材料合成プロセスとしてパルス変調高周波熱プラズマについてもふれる。

2. 高周波熱プラズマによるパウダープロセッシング

2.1 高周波熱プラズマ中のインフライト・パウダープロセッシングによる複合セラミック粉末の合成

ここでは、モリブデンシリサイド粉末のプラズマ処理を例に取り、プラズマプロセスの特徴、期待されることを述べる。酸化雰囲気で使用できる高温発熱体としてセラミックス研究者にはなじみ深いモリブデンシリサイド MoSi_2 は、高温で耐酸化性を有する構造材料としても有望であり研究が進められている。また、プラズマスプレーコーティングを用いると自由な形状の材料が作成可能であり、この研究はその基礎過程を調べることも目的としている。

— 準安定相の生成 —

通常我々が使用する MoSi_2 は正方晶 α 相である。プラズマ中で融解して急冷させると、準安定な β 相 MoSi_2 (六方晶)、Si 含量の少ない Mo_5Si_3 (時には Mo_3Si も)、およびフリー-Si が生成する。準安定相は高温で使用したときの転移による体積変化、Si 含量の少ない相は耐酸化性が低いという実用上の問題点を持つ。図3には正方晶 MoSi_2 を

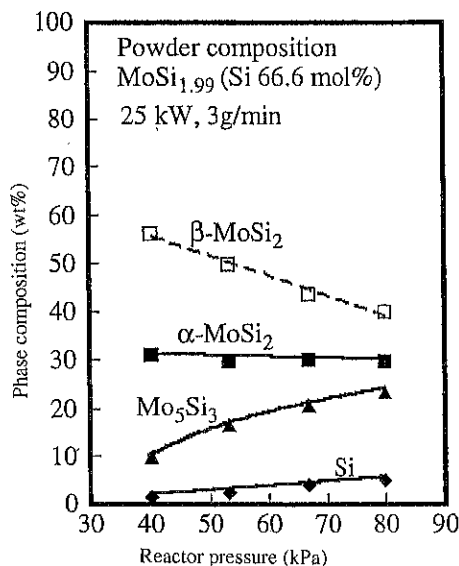


図3 プラズマ処理粉末の相構成

アルゴン-水素プラズマ中に供給して、プラズマ処理により融解・急冷して得た試料の相の構成を示した^[2]。この条件では、供給粉末が完全に融解している。

準安定相の生成を説明するために、過冷却融液中の均一核生成の臨界自由エネルギー ΔG^* の算出を試みた^[3]。 ΔG^* は核生成における活性化エネルギーに相当する。図4に $\Delta G^*(\alpha)/\Delta G^*(\beta)$ の温度変化を示す。図中、斜線はプラズマプロセスで想定される過冷却状態、 $1 > T_m/T > 0.8$ (T_m : 融点) の範囲を示しているが、この範囲では $\Delta G^*(\alpha) > \Delta G^*(\beta)$ となっており、準安定 β 相が優先的に生成することが説明できる。

また、 Mo_5Si_3 、 Mo_3Si の生成は、従来、高温融液からのシリコンの蒸発によると説明されてき

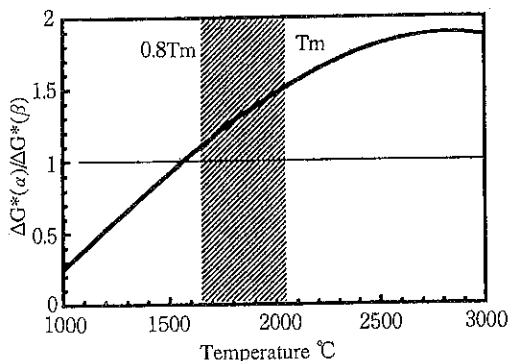
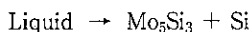


図4 均一核生成の臨界自由エネルギー ΔG^*

た。本研究で実験的にもとめた蒸発量は高々1%であるのに対し、図3に示されるように多量のSiが生成した。図5に示したのはMo-Si系の状態図である。図中破線は相境界の外挿線であるが、急冷プロセスで出現する相を説明するためには、この破線が示す準安定状態図の適用が有効である。図中、矢印で示された組成を持つ融液が急冷されると、——で示される境界線にしたがって、



の共晶反応が起こる。また、微量のシリコン蒸発により局所的な組成がさらにMo側に移ると、境界線——にしたがって



の共晶反応が起こり得る。プラズマ処理粉末は共晶反応に特有な微構造を有しており、この説明の妥当性を支持した。

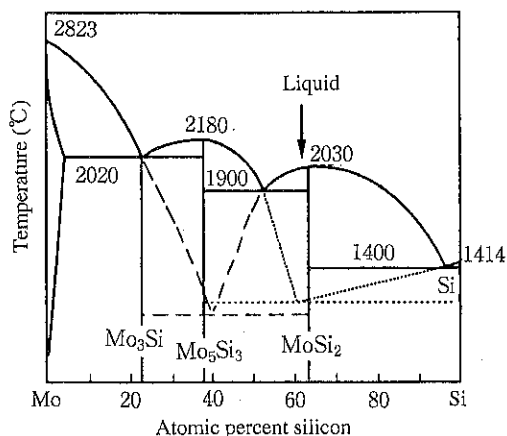


図5 Mo-Si系状態図

— 分解反応と冷却過程の釣り合い —

モリブデンシリサイドを材料として使用するとき問題になるのは、室温付近での靱性および高温強度の不足である。この解決のために、窒化ケイ素、炭比ケイ素など第2相の分散強化があげられる。そこで、プラズマ中でインフライトでモリブデンシリサイドの窒化反応を試みた。図6に、窒素を含有するプラズマ雰囲気中で粉末処理を行う際、プラズマの急冷効果を高めるため尾炎部に注入するガス量を変えたときのプラズマ処理粉末中の窒素含有量の変化を示す^[4]。窒素含有量を大きくするためには急冷ガス量を大きくする必要があるが

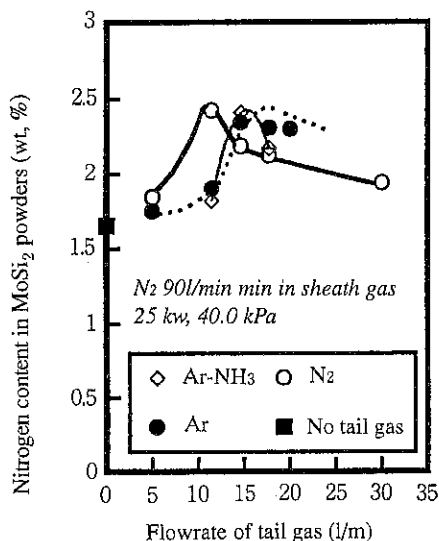


図6 プラズマ処理粉末中の窒素含有量

るが、急冷効果が大きくなると逆に窒素含有量が低下していることがわかる。熱力学的安定性の観点から言うと、窒化物はモリブデンシリサイドの融点付近まで加熱されると分解する。したがって、窒素原子の粉末粒子中での拡散に高温は必要であるが、必要以上の高い温度は生成しようとする窒化物の分解をまねく。窒素含有量の極大値は分解反応と冷却効果の釣り合いで決まることがわかった。

— インフライト反応による結晶成長場の提供 —

モリブデンシリサイドのインフライト炭化反応を行うと、粒子中に結晶性の高い α -SiCを生成させることができた^[5]。図7に粒子断面の反射電子像を示す。球状化した粒子中、黒く樹枝状に成長

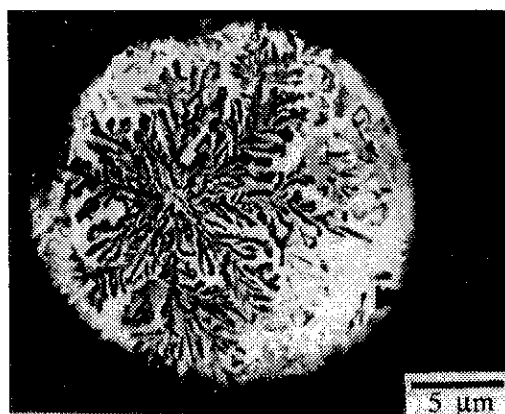


図7 シリコンカーバイドの成長形態

しているのがシリコンカーバイドである。この結晶性の高い成長形態は、プラズマ中の炭素がモリブデンシリサイド融液中に拡散して、シリコンカーバイドが液相から成長・固化したことを示している。シリコンカーバイドの熱力学的な安定相は β 相であるが、インフライト反応により提供された反応場中で α 相が選択的に生成・成長したことは興味深い。

— プラズマによる粒子表面修飾の効果 —

化学的な修飾を粒子の表面近傍に部分的に行うと、粉末の特性変化が期待できる^[7]。プラズマ修飾チタンカーバイド粉末の焼結性は、表面近傍で生成した炭素空洞が焼結進行に必要な物質移動を促進することにより向上する^[8]。また、チタンカーバイド粒子表面に窒化物あるいは酸化物層を形成したプラズマ修飾粉末をアルミナマトリックスに分散した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ 複合セラミックス（高強度、高韌性、高耐摩耗性材料として知られている）も常圧焼結で緻密な焼結体が得られた^[9]。

2.2 熱プラズマを利用した表面機能材料

— 熱プラズマ処理グラッシーカーボンの電極特性 —

炭素材料はリチウムイオンの吸蔵が可能であり、リチウムイオン二次電池の負極材料として、黒鉛から高分子を炭素化したものまで、さまざまな炭素材料が検討されている。その中で高分子を焼成して得られる炭素材料には、原料由来の水素や酸素などが残存しており、表面には、水酸基、カルボニル基、あるいはカルボキシ基といった官能基が残存している。従って、炭素材料のリチ

ウム二次電池負極材料としての特性は、このような残存異種原子や表面の状態により大きな影響を得ると考えられる。高周波熱プラズマ中に炭素粉末を供給してインフライト処理することにより、化学組成、構造、表面形態を改質できるので、その充放電容量、サイクル特性などの電気化学特性を向上させることが期待できる。

炭素粉末のプラズマ処理の手始めに、高周波で発生した Ar-H_2 、 Ar-N_2 、 $\text{Ar-H}_2\text{-CO}_2$ プラズマ中に、フェノール樹脂を炭化した球状炭素粉末（平均粒径、 $14\mu\text{m}$ ）を供給し処理を行った^[10]。原料粉末は真球状で表面は平滑であるが、 Ar-H_2 プラズマ処理により表面が荒れ、また部分的な蒸発とその折出により微粉の生成も認められた。 Ar-N_2 処理では表面の荒れの進行が著しく、微粉の生成も多かった。 $\text{Ar-H}_2\text{-CO}_2$ 処理では、微粉の生成はみられず、表面の荒れの程度も小さかった。この表面形状に対応して比表面積も変化した。 $\text{Ar-H}_2\text{-CO}_2$ 処理粉末では原料粉末の4倍程度、 Ar-H_2 処理粉末では47倍、 Ar-N_2 処理粉末では400倍にもなった。X線回折から得られた面間距離 $d(002)$ の変化は黒鉛化の進行の度合いを示すが、 Ar-H_2 処理、 $\text{Ar-H}_2\text{-CO}_2$ 処理、 Ar-N_2 処理の順で黒鉛化が進んでいた。

電気化学測定は、対極・参照極に Li を、電解液には 1M の $\text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DEC}$ を用い、電流密度 $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ で定電流充放電測定を行った。図8に充放電特性を示す。原料の特性は、難黒鉛化性炭素に典型的に表れるものであるのに対し、プラズマ処理粉末を用いた試料の放電容量は原料と比較して増加しており、また原料にない 1.3V 以上の

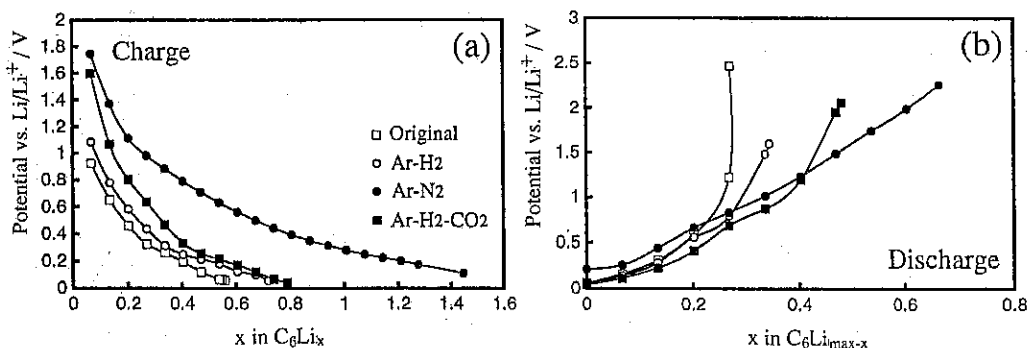


図8 プラズマ処理炭素粉末の充放電特性

電位領域にも容量が認められる。特に、Ar-N₂処理試料では原料の約2.5倍の容量が得られた。

3. おわりに

『協奏増幅』を活用する

プラズマプロセッシングー

最後に、科学技術振興調整費・総合研究課題として、産学官よりそれぞれ、2, 7, 4 機関、計13機関の参画のもと、第I期3年の予定で平成10年度からスタートした「協奏反応場の増幅制御を利用した新材料創製に関する研究」について説明する。

この研究は、「協奏増幅」という新たな切り口から現象をとらえ、反応場を外界から増幅制御することにより、新規な物質や機能材料を創製するためのプロセスを得ることを目的としている^[11]。図9に「協奏増幅」の定義をしめす。すなわち、反応なり物性なりが、そこに生じている反応場の成り立ちによっては、外界から加えられた電界などの力に対して、非線形な応答が示すことがある。

ここに示した例は、微粒子を溶媒中に分散したもので、この場に外界から電界を印加するとき、電界の大きさがあるところを越えると粒子の規則的な配列が出現し、この微粒子分散溶媒の粘度が非線形的な粘度上昇をするという形で応答する。協奏増幅ではこのような外力に対して非線形に応答するような反応場を積極的に構築し、この非線形性を利用して、外力の効果を増幅し、それをうまく利用することによって、新材料の開発に努めようとするものである。

協奏増幅の研究を遂行し行くために必要な要素を抽出して、総合的に取り組むアプローチを図10に示す。ここでは「協奏増幅が作用する反応場の大きさを基準として3つのカテゴリーに分類した。それが、ここにあげる、領域の大きなものから、「マクロ化学系」、「歪み格子系」、「原子・電子系」の反応場である。反応が進行する場に、電場あるいは電磁波やプラズマを、あるいは機械的な歪を有する反応系に超音波を、さらに、単独あるいはそれらと複合させる形で磁場を、外界より増幅されるべき刺激として加えて、協奏増幅を

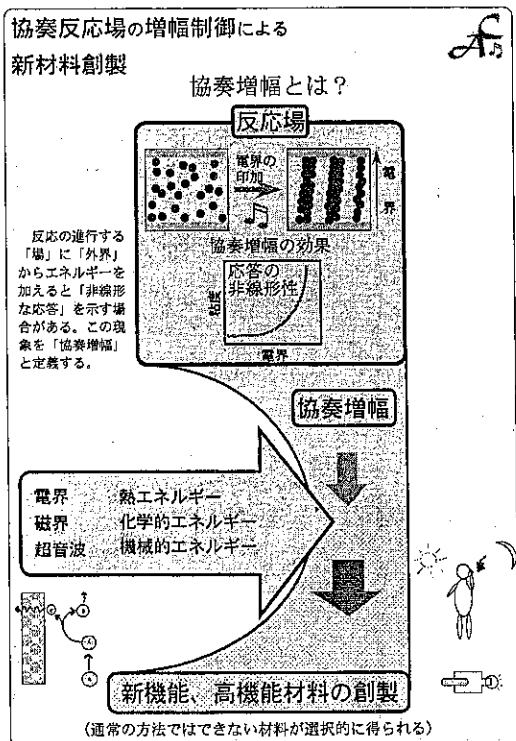


図9 協奏増幅とは？

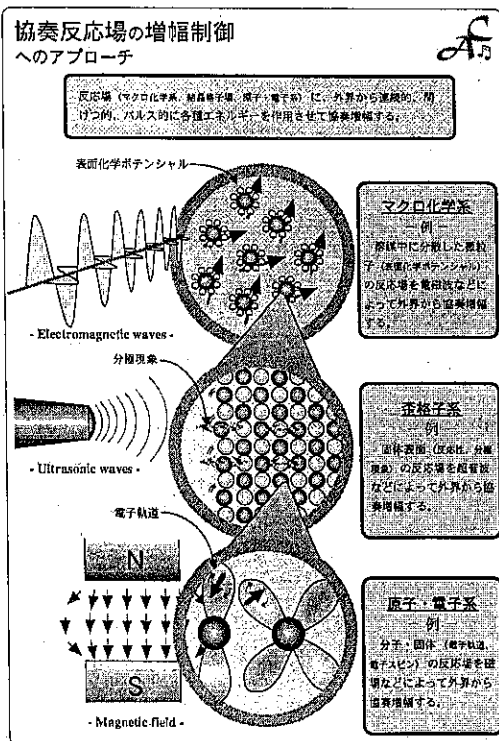


図10 協奏増幅のアプローチ

発現させる。

「協奏増幅」を利用すると、特殊構造物質の創製ができる。その一例が「特異な非平衡表面」をもった「表面とバルクで制御された不均質性をもった材料」である（図11）。このような特異表面材料を、例えば電極材料に応用すると、表面での化学反応の促進、バルクの容量増加といったいわば「表面とバルクで機能を分担する」材料を創製することができ、電池としての高容量、サイクル特性の向上につながると期待される。

「非平衡表面」の形成のため、エネルギー変調した熱プラズマを用いて、プラズマと材料表面の反応を協奏増幅する。この変調プラズマは無機材研と金沢大の共同研究により最近開発され、「材料合成に用いることのできる熱プラズマ」の変調に初めて成功したものであるが^[12]、変化するエネルギーの高いところと低いところでの異なった作用を利用して、表面の化学修飾の増幅をもくろんでいる。このパルス変調高周波誘導熱プラズマという新しい発生法は、無機材質の改質・合成中の物理・化学過程の「協奏増幅」を活用するプラズマ制御法として、熱プラズマの高エンタルピー

を制御して、高い化学反応性の利用率を上昇させることにより、熱プラズマを用いた材料プロセスの応用分野を広げることが期待できる。

また、この開発のきっかけは、高周波誘導プラズマの時間依存する過渡的な現象、安定性の数値解析^[13, 14]がパルス変調発生の可能性を示唆したことによるものであり、プラズマ材料プロセッシングにおける学際的な協力の重要性を強調したい。

参 考 文 献

- [1] T.Watanabe, A.Kanzawa, T.Ishigaki and Y.Moriyoshi, J.Mater. Res., 11, 2598 (1996).
- [2] X.Fan, T.Ishigaki and Y.Sato, J.Mater. Res., 12, 1315 (1997).
- [3] X.Fan and T.Ishigaki, J.Crystal Growth, 171, 166-173 (1997).
- [4] X.Fan, T.Ishigaki, Y.Suetsugu, J.Tanaka and Y.Sato, J.Am Ceram. Soc., 81, 2517 (1998).
- [5] X.Fan and T.Ishigaki, Plasma Chem. Plasma

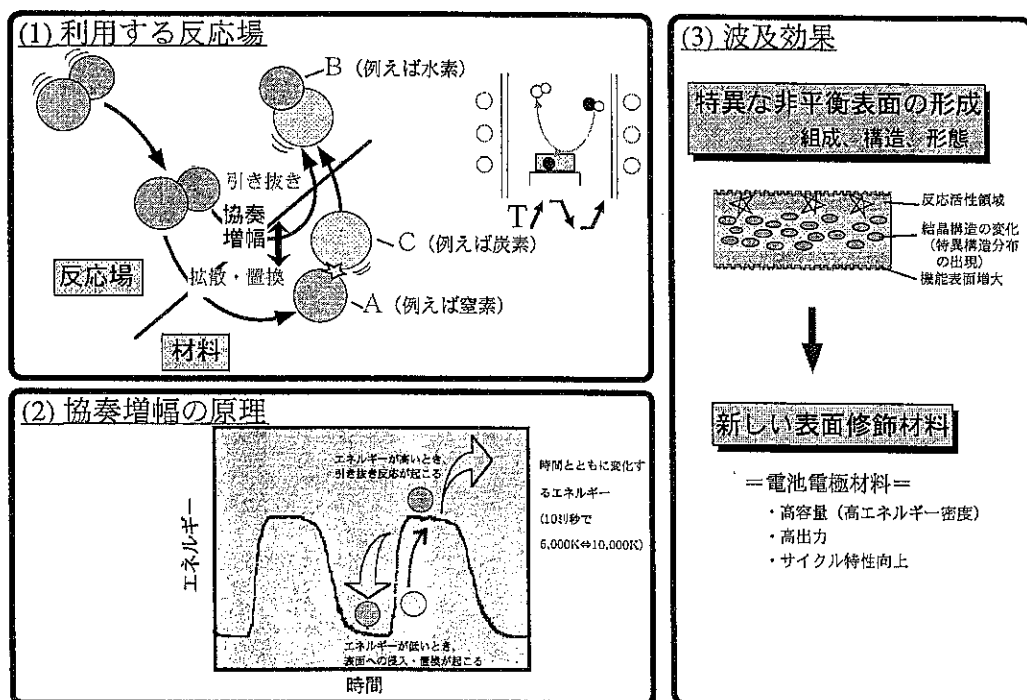


図11 協奏増幅を活用する熱プラズマプロセッシング

- Process., 18, 487 (1998).
- [6] X.Fan, T.Ishigaki and Y.Sato, J.Am Ceram. Soc., 82, 281-288 (1999).
- [7] T.Ishigaki, Y.Moriyoshi, T.Watanabe and A.Kanazawa, J.Mater. Res., 11, 2811 (1996).
- [8] T.Ishigaki, T.Sato, Y.Moriyoshi and M. I. Boulos, J.Mater. Sci. Lett., 14, 1694 (1995).
- [9] 石垣隆正、佐藤忠夫、田中順三、目義雄、守吉佑介、日本金属学会誌, 63, 82 (1999).
- [10] M.Kurihara, S.Maruyam, K.Oh'e and T. Ishigaki, Chem. Lett., 1998, 715.

- [11] 協奏増幅に関する研究, 協奏増幅研究会 (1998).
- [12] T.Ishigaki, X.Fan, T.Sakuta, T.Banjo and Y.Shibuya, Appl. Phys. Lett., 71, 3787(1997).
- [13] T.Sakuta, S.Oguri, T.Takashima and M. I. Boulos, Plasma Sources Sci. Technol., 2, 67 (1993).
- [14] T.Sakuta, S.Oguri and T.Takashima, Proc. Sympo. on Plasma Science for Materials, 6, 203 (1993).

特許一口メモ No.177

ビジネスモデル特許は進歩性より有用性重視で！

ビジネスモデル特許に関し、米国企業は世界を先導する。なぜだろうか——。ビジネスモデル特許が世界の注目を集めたのは、98年7月のステート・ストリート銀行事件がきっかけであった。ここでコンピューターを用いた大型投資に関するビジネス・システムに関する特許が有効と認められた。

だが、米国ビジネスモデル特許の歴史は古く、1908年のホテル・セキュリティ事件にさかのぼる。ここでは、従業員による不正行為を防止するための請求書の重複管理に関する会計方法に関する特許が争われた。つまり、ビジネスモデル特許は、コンピューターが出現する以前から存在した実務であった。従って、米国はビジネスモデル特許の歴史において100年近くも他国に先行する。

それでは、この100年の歴史の差が米国企業がビジネスモデル特許において他国に優先する唯一の原因であろうか。時間の差だけならば、努力次第で日本企業もやがて追いつくことが可能であろう。かつての自動車や電気製品のように。

だが、先行する米国企業の特許戦略を詳細に見るとき、そこには単なる時間の差を超えた質的な差を見ることができる。

日本を含めドイツ法をモデルとする諸国は、発明の本質を技術の進歩性に求める傾向が強い。事実、日本の特許法は、発明を「自然法則を利用した技術的思想の創作のうち、高度なものをいう」と定義する。このため、日本において特許を得るための最大の課題は、技術の進歩性である。

その結果、日本においては、純粋技術の進歩を追求するサイエンスと産業政策としてのパテントとの間の境が不明りょうである。

これに対し、米国における発明の本質は、社会への有用性である。進歩性という概念は存在しない。

発明とは？	
日 本	米 国
この法律で「発明」とは、自然法則を利用した技術的思想の創作のうち高度なものをいう（特許法第2条）	「発明とは、「発明」もしくは「発見」を意味する」（特許法第100条） 議会は…著作及び発明に対し、排他的な権利を一定期間保証することによって、科学と有用な工芸（Art）の発展をすすめる権利を有し……（アメリカ合衆国憲法第1章第8条8項）

い、代わって求められているのは、非自明性である。つまり、従来技術と比較して、変わっていればよい。事実、米国特許法は、発明を単なる技術（エンジニアリング）ではなく、広くアートと表現する。このためビジネスモデルを特許に含めることに違和感がない。

ビジネスモデル特許で世界をリードする米国企業の例を見れば、アマゾン・ドットコム、プライス・ライン、シティバンク、デルコンピュータなど、いずれも技術の進歩性より社会への有用性を徹底的に重視していることが明白である。

日本企業が本格的にビジネスモデル特許に取り組み、成果を上げるためには、発明の本質から考え直すべきではなかろうか。

——ステート・ストリート銀行事件——

年金ファンドのポートフォリオを一つのセンター（ハブ）で一元管理するソフトウェアを金融関連企業のシグネチャー社が開発。これに対しステート・ストリート銀行が特許の無効を訴えたが、特許の有効性が認められた。

（日刊工 12.5.31）

イギリスにおける粉粒体工学の動向

松坂 修二*

Shuji Matsusaka

1. はじめに

1999年6月から約10ヶ月間、EPSRC (Engineering and Physical Sciences Research Council, UK) の Visiting Fellowship を受けて、サリー大学の Ghadiri 教授のところで共同研究を行った。この間、粉粒体の研究を行っている幾つかの大学を訪問したほか、イギリスの粒子工学グループが化学工学会から独立して初めて開いたという「粒子工学UKフォーラム1」にも参加することができた。本稿では、これらの経験を基にしてイギリスにおける粉粒体工学の動向について概説する。また、その翌年(2000年6月)、サリー大学で開かれた「粒子工学 UK フォーラム2」についても Ghadiri 教授から送られた資料に基づいて紹介する。

2. イギリスの大学における粉粒体の研究状況

2.1 サリー大学

サリー大学は、ロンドンの南西に位置するサリー・ギルフォードにあり、ロンドン・ウォーターloo 駅から最寄りの駅まで35分である。ギルフォードには小さな川が流れており、ロンドンを貫くテムズ川の上流につながっている。実に自然の豊かなところで、治安もよく、ハイストリート



写真1 丘の上から見たギルフォード。遠方に見える大きな建物が大聖堂。その隣がサリー大学。



写真2 ギルフォードを流れる小川。

(米語では、メインストリート)には生活に必要な物がすべて揃っているの、ロンドンのベッド・タウンとしての人気も高い。

サリー大学は、新設大学として位置づけられており、主として工学に力が入れている。大学の近くに造られた大規模なリサーチ・パークには、大学の誘致によって建てられた企業の研究施設が並んでおり、企業との結びつきが強いことでも有名である。その結果、大学の経済的な基盤が確立しており、研究棟の増設や維持管理も遅延な

*京都大学大学院工学研究科化学工学専攻
(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)
tel. (075) 753-5585. fax. (075) 753-4930
e-mail: matsu@cheme.kyoto-u.ac.jp



写真3 ギルフォードのハイストリート。地方都市の必須アイテムは、①大聖堂、②市民の憩の川、③ハイストリート。

く行うことができる。また、研究室と企業との共同研究も推奨されている。イギリスの伝統的な大学に比べると規模は小さいが、化学プロセス工学科における粉粒体の研究は以前から活発であり、Powder Technology 誌の前編集長であるCliff教授（現在は同大学の Centre for Environmental Strategy の教授）をはじめとして、現編集長であるバーミンガム大学の Seville 教授もサリー大学でPhDを取得したのち講師の経験をもつ。現在は、Ghadiri 教授と Tüzün教授が粉粒体の研究を行っている。

Ghadiri 教授の研究は多岐にわたるが、粒子の衝突・破壊に関する研究を核としており、このテーマで IFPRI (International Fine Particle Research Institute) の助成も受けている。早くから高速ビデオを導入して動的現象の解析に力を入れていた。微小粒子の衝突実験では、エジェクターを用いて粒子を気流中に導入し、高速気流で粒子を加速して壁に衝突させ、衝突後の小片の粒度分布や破壊のメカニズムを解明してきた。粉粒体の特性評価は、原子間力顕微鏡 (AFM)、ナノインデンテーション、回転せん断試験装置等を用



写真4 サリー大学Ghadiri教授の研究グループ。(前列中：Ghadiri教授、前列左：筆者)

いている。凝集粒子の衝突・破壊実験では、ガラス粒子をエポキシ樹脂で固めた凝集体を用いている。特に、粒状の塩を一定量混入して凝集体を作製したのち、水中で塩を溶かして任意の構造欠陥を形成させるという手法は興味深い。凝集体の破壊現象のシミュレーションでは、付着力を導入した離散要素法 (DEM) による研究を行っており、アストン大学の Thronton 博士の研究室から Antony 博士を受け入れて、シミュレーションによる研究がさらに強化された。また、AFM の研究で有名なランカスター大学の Pollock 教授の研究室から Hodges 博士と液相系の研究に力を入れているインペリアル・カレッジの Briscoe 教授の研究室から Khan 博士を受け入れて基礎研究にも力を入れている。これらの研究は EPSRC あるいは ICI の助成を受けており、ビッグ・プロジェクトとして進められている。静電気力を利用した研究には、粒状誘電体の排出コントロールのための静電バルブの開発、静電微粒化、油・水分離等がある。これらの研究を受けて、筆者は弾性球の衝突帯電に関する共同研究を申し込み、ハイスピードカメラ (Imacon 468) とデジタルオシロスコープ (LeCroy) を EPSRC から入手した。本実験装置では、デジタルオシロスコープにより検出した衝突前後の電位プロフィールにカメラを同調させて撮影できるように工夫しており、弾性衝突変形と帯電に関する一連のデーターを得ることができた。

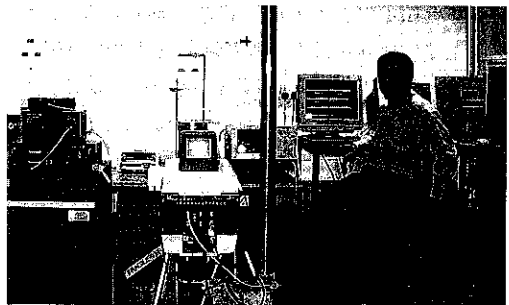


写真5 サリー大学の実験室 (弾性球の衝突帯電実験装置、ハイスピードカメラ (Imacon 468) とデジタルオシロスコープ (LeCroy) 等)。

サリー大学のもうひとつの粉粒体研究室 (Tüzün 研究室) では、主に粉粒体の流動に関する研究を行っており、各種ホッパー内の粒子の流れを

実験あるいはシミュレーション (DEM) によって解析していた。粉粒体の充填状態の解析には、ガンマ線によるトモグラフィーを使用し、粉粒体の流動解析に必要な内部摩擦特性や壁との摩擦特性に関する評価も行っていた。

2.2 バーミンガム大学

バーミンガムは、イギリスでロンドンの次に大きな都市であり、ロンドンから北西に向かって列車で約2時間のところにある。バーミンガム大学の化学工学科は規模が大きく、毎年100名もの学生が入学するとのことである。Seville 教授は、その化学工学科の主任教授であり、1995年以来、Powder Technology 誌の編集長を務めるなど、粉粒体の研究および学会の運営を精力的に推し進めている。主な研究は、流動層、凝集、破碎、コーティングに関するものである。バーミンガム大学には化学工学科を含めた3学科の共同施設があり、中でもアイソトープを利用したPET (Positron Emission Tomography) およびPEPT (Positron Emission Particle Tracking) が有名である。訪問時には、アクリルで造られた回転ドラム内の粉粒体の流動実験がPEPTで行われているところであった。大学内のサイクロトロンを用いて ^{18}O に放射化したトレーサー粒子を粉粒体の中に混入し、その動きを3次元で捉えていた。この研究はケンブリッジ大学との共同研究ということで、ケンブリッジ大学の学生も実験に参加していた。トレーサー粒子の投入方法は意外に簡単であり、棒状の先端に取り付けた小瓶の中に1個の粒子を入れて適当な場所で傾けて排出するだけである。その後のドラム内のトレーサー粒子の運動状態は、

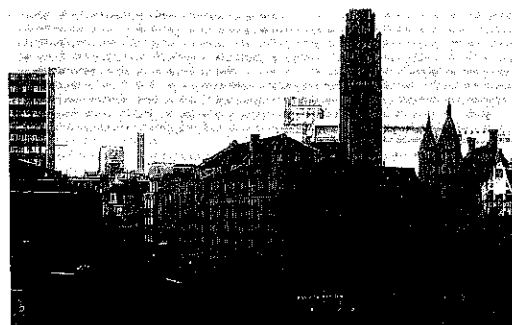


写真6 バーミンガムの風景 (古い建物と新しいビルディングが混ざった都市)

パソコンのスクリーン上にリアルタイムで映し出される。3次元画面あるいは任意の2次元画面への切り替えは容易であり、粒子の存在分布等の統計ソフトも充実していた。実験装置として金属容器を用いることも可能であり、流動層等の解析にも威力を発揮するとのことである。

2.3 ケンブリッジ大学

ケンブリッジ大学は、ロンドンから北に向かって車で1時間半ほどの静かなところにあり、歴史



写真7 ケンブリッジの裏通り。

的な建物がたくさん残っているため、文化の香りが非常に濃厚である。特に、キングスカレッジの周辺は荘厳なイメージが漂っており、カレッジ間は石畳で結ばれているところもある。化学工学科はそのすぐ近くにあり、建物はやはり重々しいが、内部は現代風のオフィスおよび実験室に改装してあった。Bridgwater 教授は、1998年にブライトンで開催された第3回粉体工学世界会議の運営委員長を務めた実力者である。同教授は、かつてはバーミンガム大学で研究を行っていたことがあり、今でもバーミンガム大学の施設を利用した研究を継続している。主な研究は、粒子の混合とペーストの押し出し・成形に関するものである。混合の実験では、サイズおよび形状の異なるパドルあるいはリボンを用いて、比較的大きな粒子の混合特性の解析が行われていた。押し出し・成形の実験では、金属シリンダー内に各種粉体をベース

ト状にして充填し、ペーストの性状、圧縮条件および装置特性と流動状態の定量的な解析が行われていた。その他、偏析や摩耗に関する研究も行われている。

2.4 インペリアル・カレッジ

インペリアル・カレッジはロンドン市内にあり、地下鉄のサウス・ケンジントン駅を降りるとすぐである。近くには各国の大使館が並び、大きな博物館が三つ揃っていることでも有名である。その中の一つである科学博物館の隣りがインペリアル・カレッジで、大学を象徴する時計台はさすがに風格があるが、その他の建物はむしろ近代的なビルディングであり、イギリスの多くの大学が重厚なイメージであるのとは対照的である。初めて訪れると大学とは気付かずに通り過ぎてしまうかもしれない。学外の一般道路に面したところの一つ目のビルディングがあり、そこを通過してさらに進んでいくと、各学科のビルディングが敷地内にとりこまれ狭く建てられている。学科の門構えも目立った看板もなく実に簡素である。この大学の化学工学科で粒子の研究を行っているのが Briscoe 教授であり、液系における粒子操作を中心として、AFM (Atomic Force Microscope) や SFA (Surface Force Apparatus) による基礎研究が行われていた。これらの装置は、大学内のワークショップで製作したということであり、大学における研究支援態勢が非常によく整っていることがわかる。ハンドメイドの最大のメリットは価格面にあるが、それだけではなく、実験の目的に応じて装置を工夫しやすいことも長所のひとつとして挙げられる。測定部は対象物に合わせて多くの改良が加えられており、倉庫から幾つかの専用パーツを持ち出して見せてくれた。その片側では、平板上に沈殿させて形成させた凝集粒子層の強度をナ



写真8 ロンドン市内の公園。

ノインデンテーションで評価する研究が行われていた。また、セラミックスの前行程におけるレオロジー的な研究も行われており、界面活性剤の添加と流動状態に関する検討が進められていた。最近では、分光法の専門家を加えて、超臨界状態での樹脂およびコロイド系の基礎研究も開始したとのことである。

2.5 サザンプトン大学

イギリス南海岸の拠点がサザンプトンであり、海岸から少し離れたところにサザンプトン大学がある。この大学も比較的古い建物が多いが、その中にひとつだけ近代的な建物（ファラデー・ビルディング）がある。ここは化学工学科ではなく電気工学科であり、その中に静電気に関する二つの有名な研究室がある。Hughes 教授にはスケジュールの関係で会えなかったが、訪問時には Bailey 教授が案内してくれた。帯電エアロゾルの肺内沈着の研究では、脈動条件と沈着率との関係について詳細に検討されていた。また、高分子の帯電と放電に関する研究では、コロナ帯電と部分放電を組み合わせ、表面電荷密度の測定が行われていた。これらの実験室は二重扉にしてあり、人の出入りの際に生じる湿度の変化を受けにくいようにするという配慮は、いかにも静電気を扱う研究室ならではのところである。液系の静電気に関する研究では、水溶液の管内流動による接触帯電の解明や静電気を利用した油相中の微小水滴の分離が行われていた。



写真9 サザンプトン（栈橋に通じる古い建物）。

3. 粒子工学UKフォーラム1(1999年)

1998年にイギリスのブライトンで開催された第3回粉体工学世界会議を機に、イギリスの粒子



写真10 粒子工学UKフォーラム1 (1999年)の
ポスターセッション会場。

工学グループが活気を帯びており、その翌年の1999年9月1日と2日には化学工学会から独立して、第1回アニユアル・フォーラムがバーミンガムのアストン大学で開かれた。その世話役はアストン大学の Thronton 博士である。参加人数は百数十人で、ポスターセッションを基本としている。スポンサーは、ICHEME Particle Technology Subject Group, Unilever Research Port Sunlight Laboratory, Beckman Coulter UK Ltd. であり、参加者の多い大学から順に記すと、バーミンガム大学、サリー大学、リーズ大学、アストン大学、ケンブリッジ大学と続く。

一日目の午前中に、若手研究者による口頭発表が行われた。これには奨励賞 (Young Research Award) が懸かっており、1位 500 ポンド、2位 300 ポンド、3位 200 ポンドの副賞が付いている。本セッションへの申し込みは十数件とのことであったが、書類選考によって5件に絞られていた。表1に、最終選考に残った5件の研究タイトルを示す。発表時間は20分、質疑応答は10分であり、審査の結果、「押出過程における理論的および実験的検討」を発表したケンブリッジ大学の N. C. Mulji が1位となった。

ポスターセッションは、1日目の午後と二日目の午前の二つに分かれており、合計 64 件のポス

ターが展示されていた。内容別に分類されておらず、関連する研究が点在しているのが多少気になったが、すべてのポスターをひととおり見てまわり、個別に質疑応答をしながら交流を図るというフォーラムの目的は達成されていたようである。イギリスでは、Powder Technology より Particle Technology という看板をあげている研究室が多く、フォーラムのタイトルも powder ではなく particle である。粒子に関係するものは、広く受け入れるという方針のようであり、バラエティーには富んでいた。特に、造粒・流動層に関するものが多く、一次粒子よりも凝集粒子に関する特性評価が目立った。また、シミュレーションの割合が高く、その大部分は離散要素法 (DEM) であり、混合・粉砕・流動層の解析に用いられていた。

特別講演は、IFPRI の Davies 博士による「粒子工学の動向と今後の展望」であり、アルフト工科大学 (オランダ) の Scarlett 教授が司会を務めていた。この講演ではナノテクノロジーという言葉が多用されており、電子デバイスをはじめとして、バイオ、センサー、製薬等のトピックスが紹介されていた。また、トモグラフィーを利用した粉体診断技術の開発の重要性も強調されていた。イギリスでは、どちらかと言えば、微粒子そのものよりも造粒あるいは造粒物の特性評価に力が入っているが、日本ではミクロンオーダー以下の微粒子を積極的に取り扱っており、その特性評価や微粒子を用いた機能性材料の開発が盛んである。これらの違いは、産業的な背景や大学と企業との関係に左右されるものと思われる。また、講演の中でしばしばイン・ジャパンと引き合いに出され、日本の粉体工学の動向にも関心が寄せられていることが分かった。さらに、井伊谷先生・神保先生の功績についてもこの場で話が合った。

表1 UKフォーラム1 (1999年) 奨励賞にノミネートされた研究タイトル一覧。

MRI による高濃度懸濁液のレオロジーに関する研究	(インペリアル・カレッジ)
押出過程における理論的および実験的検討	(ケンブリッジ大学)
浮選で生じる泡の挙動の予測	(マンチェスター工科大学)
高せん断造粒物の特性評価	(ケンブリッジ大学)
噴流層における粗粒子の挙動とコーティング	(バーミンガム大学)



写真11 粒子工学UKフォーラム2 (2000年)
(左から、Prof. M. Ghadiri, Prof. L. J. Ford, Prof. O. Molerus, Prof. J. Seville)。

4. 粒子工学UKフォーラム2 (2000年)

第2回アニュアル・フォーラムが2000年6月29日と30日の二日間、サリー大学で開かれた。世話役は同大学の Ghadiri 教授である。スポンサーは、IChemE Particle Technology Subject GroupとProcter and Gamble Ltdであり、前回と

同様、ポスターセッションを基本とするが、今回はリーズ大学の Williams 教授が取りまとめる EPSRC の「ソフト・ソリッド」の研究発表会と合同であり、発表は合計 84 件にのぼった。表2に、ポスターセッション（一般）に発表された47件の研究をテーマ別に分類して示す。また、大学別の発表件数を表3に示す。

奨励賞の懸かった若手研究者による口頭発表は、1位：クランフィールド大学の D. Thomas による「汚水系の凝集モデル」、2位：ケンブリッジ大学の S. Sathymoorthy による「チタニア粒子の成長メカニズムの解明による生産性の向上」、3位：アベルディーン大学の Y. Zhang による「垂直管での非弾性的粒子による高濃度固気二相流のモデル」に決まった。

特別講演は3件あり、産業界を代表してICIの Oliver 教授が、「今後の20年間の粒子工学の役割」と題して、ナノあるいは分子レベルの構造体に機能性を付加した高付加価値物質の生産を推し進め

表2 UKフォーラム2 (2000年), ポスターセッション (一般) : テーマ別

粒子 - 粒子間, 粒子 - 流体間相互作用 (液橋, ペースト, 界面活性剤, ゼータ電位, DEM, FEM)	7 件
流動層 (DEM, 流動解析, 振動)	5 件
衝突 (DEM, 反発, 破壊, 理論モデル)	5 件
静電気 (静電微粒化, 油水分離, コロイド, 測定)	5 件
ろ過, 沈殿, ケーク (数値計算, 乾燥, 粒子層)	5 件
粉体層 (振動, 熱移動, 圧縮)	4 件
造粒 (DEM, 回転ドラム, 高速せん断)	3 件
空気輸送 (DEM, 粒子挙動)	3 件
磨耗 (流動層他)	2 件
押し出し (DEM他)	2 件
その他 (バルクハンドリング, 偏析, 焼結, 晶析, 粒子設計, 粒度分布)	6 件
計	47 件

表3 UKフォーラム2 (2000年), ポスターセッション (一般) : 大学別

バーミンガム大学	13 件
サリー大学	8 件
アストン大学	5 件
ケンブリッジ大学	2 件
インペリアル・カレッジ	2 件
上記以外の大学および企業	17 件

る必要があることを述べた。これは、前年の Davies 博士の特別講演に通じる内容であり、微粒子領域に研究を移行させたいことがうかがわれる。2件目は、ドイツのエランゲン・ニュルンベルク大学の Molerus 教授の講演で、「粒子工学における科学の役割」と題して、凝集体内に働く付着力の解析や粒子工学における無次元化等の話題であった。3件目は、ケンブリッジ大学の Kendall 教授による「微粒子の付着と凝集」と題した講演であり、分子動力学を用いた球形粒子の凝集過程とラテックス粒子を用いた凝集実験の結果から粒子間付着力と凝集との関係をまとめたものであった。

5. おわりに

イギリスの粉粒体工学は、基礎研究よりも応用研究に力が注がれる傾向が強く、付着力よりも重力が支配的な比較的大きな粒子あるいは凝集粒子を取り扱った研究が多い。しかし、微粒子あるいは高機能性材料に対する要求が企業を中心として

高まっており、それに対応して、イギリスの大学における粉粒体工学もこれから大きく変化していくものと思われる。なお、来年の粒子工学 UK フォーラム 3 (2001年) は、Seville 教授がバーミンガム大学で開催する予定である。

参 考 文 献

- 1) 松坂修二:「イギリスの粉体工学研究室・訪問記」粉体工学会誌, 37, 469 (2000)
- 2) 松坂修二:「イギリス便り—Particle Technology UK Forum 1—」, 粉体工学会誌, 36, 915 (1999)
- 3) Preprints of Particle Technology UK Forum 2, University of Surrey (2000)
- 4) Matsusaka, S., M. Ghadiri and H. Masuda: "Electrification of an Elastic Sphere by Repeated Impacts on a Metal Plate", J. Phys. D: Appl. Phys. 33, 2311 (2000)

特許一口メモ No.174

知的財産権判例ネット上で公開

特許や著作権など知的財産権に関する過去の地裁、高裁判決について最高裁がデータベース化し、インターネットのホームページ (HP) 上に「知的財産権裁判例集」コーナーを設け、17日午前10時から公開する。キーワードや裁判所名、判決年月日などから自由に判決文を検索できる。

公開の対象は、判例集に掲載されるなどした1969年から昨年6月までの主要な下級審判決計約1,100件と、既にHPで速報している昨年7月から今年5月までの約600件。

過去の最高裁判決も来年3月までに公開するほか、ニーズの高い行政訴訟や労働訴訟などの判決公開も検討している。

複雑な先端技術などをめぐる知的財産権訴訟

は、新たな判例が出て関連業界に大きな影響を及ぼすことがあるほか、国際的な紛争も少なくない。

このため判決内容を知りたいというニーズが経済界や研究者らの間で強く、最高裁は昨年7月から、東京と大阪の地裁、高裁分を中心に知的財産権訴訟の判決速報をHPで開始。さらに今回、過去にさかのぼって内容充実を図った。

今年6月以降の判決も順次、データベース化し追加する。ただし、企業秘密に配慮する必要がある場合は公開しない。

ホームページのアドレスは

<http://www.courts.go.jp/>

(日経 12.8.17)

医薬品のコンテインメント技術

ホソカワミクロン(株) 研究開発部 粉体工学研究所*

辻本 広行, 井上 義之, 木下 直俊, 横山 豊和

1. はじめに

近年、毒性、変異原性、過敏性等を発現する高生理活性な医薬品の開発、製造が活発に進められるようになり、ハザード対応が必要な粉体プロセスが増加してきているように思われる。そのため、医薬製造プロセス中では発塵暴露を低減するために独立したスペースに粉体機器を設けたり、作業者はスペーススーツなどの特殊更衣やエアマスクを着用するなど、低効率かつ危険な雰囲気下での作業が強いられるようになってきた。ここ数年来、作業保護を目的として、より高度な暴露管理を行う特殊密閉式グローブボックス（以下、アイソレータ）を使用して発塵源である装置自体を完全に封じ込めることにより、作業者と環境への安全と優しさを確保しつつ、フレキシブルな装置レイアウトを実現し、かつ全体的な設備・管理コストを大幅に低減しようとするコンテインメント手法が、COSH（英国、労働安全衛生法）、OSHA（米国、職業安全衛生法）等の法規制により、この分野で先行している欧米医薬業界を中心に採用されるようになってきた。

粉体操作の内容および作業環境により、含塵濃度は大きく異なる。中でも『粉砕/分級/集塵/充填』等の作業では、粉体の発塵や飛散が生じやすく、厳密な暴露量管理が求められる。弊社では、

欧米医薬業界に、弊社海外グループ会社をもつ豊富な実績ならびに、国内における「粉体プロセス機器ならびにクリーンルームシステム」の豊富な販売実績とノウハウをベースに、医薬製造におけるプロセスコンテインメント技術の確立を図り、本年より、アイソレータを含むプロセスコンテインメント機器の製造販売を開始した。

本資料では、FDAのガイドライン SUPAC（Scale Up & Post-Approval Changes）関連に掲載され、海外でも豊富な販売実績を持つ「ホソカワグループの粉砕・分級システム機器」に適用しているコンテインメント手法の一端について記す。また、ダウフローブースにおける充填、粉砕作業時の暴露量測定結果を示し、アイソレータとダウフローブースの使い分けのための情報を提供したい。

2. アイソレータの特徴

弊社のアイソレータは、日欧米の主要な関連規格とガイドライン（JIS：安全キャビネット、BS5726：安全キャビネット、AGS：グローブボックス、ISPE：Pharmaceutical Engineering Guide）に準拠し、先進の安全技術をベースにcGMPへの適応を進め、各種バリデーションへの対応を図っている。アイソレータの製作において、モックアップモデルを用いた詳細寸法と操作性の事前検討は、AGS（American Glovebox Society）等に記載されているとおり重要である。とりわけ、複雑な構造を成した粉体機器類を搭載する場合、モックアップによるユーザー検証が極めて有益で

*ホソカワミクロン株式会社
（〒573-1132 大阪府枚方市招堤田近1-9）
Tel. (072) 855-2231

ある。弊社では本格的な木製モックアップを作製し、ユーザー評価後に最終設計を進めているので、納入後の手直しなどは最小である。また、最新のコンピュータシミュレーションの手法によって、アイソレータ内のデッドの検証やグローブ破損時などのエアパターンなどを事前検証し、最適なエアー給排気システムと作業手順を構築している。

コンテインメント機器類の封じ込め性能は、下記の式(1)で表される OEL (Occupational Exposure Limit or Operator Exposure Level, 許容暴露量)値に対応させて表1のように分類される。この OEL 値は作業者が一日作業において 10m³の含塵空気を吸込む(暴露)ものと考え、これによる塵埃摂取量が薬物許容摂取量(無毒性量)に対して、固形製剤の場合にはおよそ 1/100 ~ 1/1000 以下になるように設定されている。最近、弊社グループでは、目標 OEL 値として 10 μg/m³以下の「抗癌剤の粉碎分級システム」を欧

州で納入したが、主要な粉体機器はアイソレータとダウンスロープスを使用して、この OEL 値をクリアーしている。

$$OEL = (NOAEL \cdot BW) / (V \cdot F) \quad (1)$$

NOAEL=No Observed Adverse Effect

Level (mg/Kg/day)

BW=Body Weight (Kg)

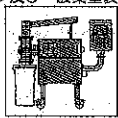
V=Volume of Air Breathed During an Eight Hours Working (10m³)

F=Adjustment Factors

3. アイソレータの構造と原理

弊社テストセンター(つくば市)に常設の特殊製剤・原薬向けの「多機能型アイソレータ」と「ファインインパクトミル100UPZを搭載したアイソレータ」を例にして、アイソレータの基本構造を説明する。

表1 コンテインメントレベルと封じ込め機器

コンテインメント レベル		用途例
トータル コンテインメント アイソレータ システム 2重 HEPA フィルタ CIP, 滅菌システム, RTP(無菌搬送システム) ハーフスーツ		CONTAINMENT LEVEL 6 <1 μg/m ³
グローボックス パスボックス (マウスポート, トランスポートなど), CIP		CONTAINMENT LEVEL 5 25-50 μg/m ³
セーフティブース ラミナーフロー ブース		CONTAINMENT LEVEL 4 50-100 μg/m ³
セーフティベンチ ラミナーフローブース		CONTAINMENT LEVEL 3 100-500 μg/m ³
フード及び 一般集塵装置		CONTAINMENT LEVEL 2 500-1000 μg/m ³
開放型アウトレット バグ及び一般集塵装置		CONTAINMENT LEVEL 1 >1000 μg/m ³

1) 多機能型アイソレータ (図1)

小型粉碎実験や粉体機器部品の洗浄、及び薬物の秤量、袋詰、合成・反応実験等を行う多機能型のアイソレータである。暴露管理レベルは $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下である。アイソレータ内部には給気用HEPAフィルタを介してクリーンエアが導入される。アイソレータ内部での発塵は、排気部で連結された2台のHEPAフィルタで清浄化される。ケミカルハザードを目的とする場合、アイソレータ内部の静圧は、換気回数を50回/hr程度にしつつ、 -50Pa 程度の陰圧に制御し、アイソレータ外部へのリークによる粉塵暴露を完全に無くしている。

主要部の材質はSUS316Lを標準とし、デッドのない内部構造である。特に内面コーナー部はR30mm以上であって、表面仕上げは内面で $Ra=0.5\mu\text{m}$ 、外面は $Ra=1.2\mu\text{m}$ 以下と洗浄が容易で衛生的である。さらに内面部は、作業者(目)に優しい艶消し処理を施している。

運転操作時のアイソレータ内部への物の搬入、あるいはアイソレータ内部からの物の搬出には、RTP(ラビットトランスファーポート)システムを採用し、専用コンテナの着脱により、暴露のない製品、粉体機器、備品類などの搬入出を実現し

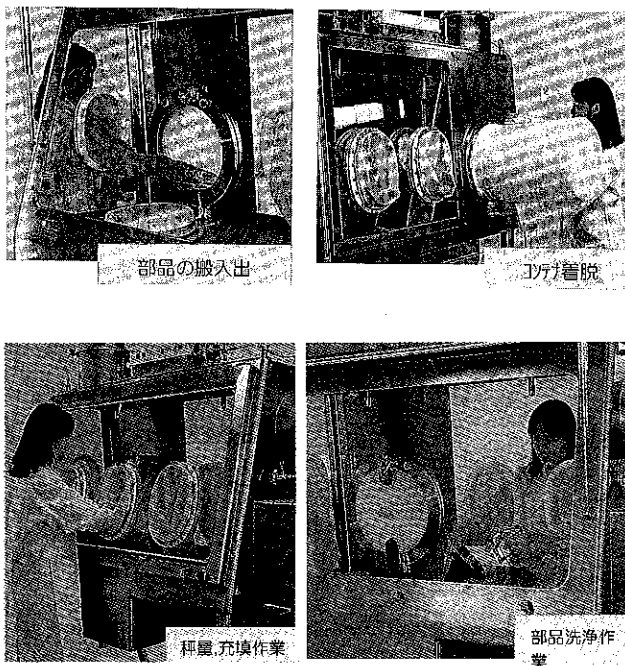


図3 秤量、洗浄等作業風景

ている(図2)。アイソレータ内部への天秤、反応装置などの機器類の据付時には、大型のリフトアップウィンドウを開けて容易に行える。また、各ウィンドウは、多重ラミネートガラスにより構成され、破損時のガラス飛散に対する安全対策が施されている。

アイソレータでの各作業は、操作性の高い大型長円形グローブポート越しに行われる(図3)。部品、機器洗浄時にはハンドガンの使用とともに、複数本の自動洗浄ノズルによって、CIP洗浄に対応している。さらに本アイソレータでは、滅菌ガスユニット(別途オプション設計)を接続することで無菌仕様で使用することも可能である。

2) ファインインパクトミル100UPZアイソレータモデル(図4)

新薬、特殊製剤、原薬等の微粉碎処理に最適な衝撃式微粉碎機「ファインインパクトミル100UPZ」を搭載したアイソレータである。本システムは国産化によって、国内ユーザーのニーズに迅速に対応することが可能となった。100UPZはロータ回転数18000rpmという、高回転の駆動方式を採

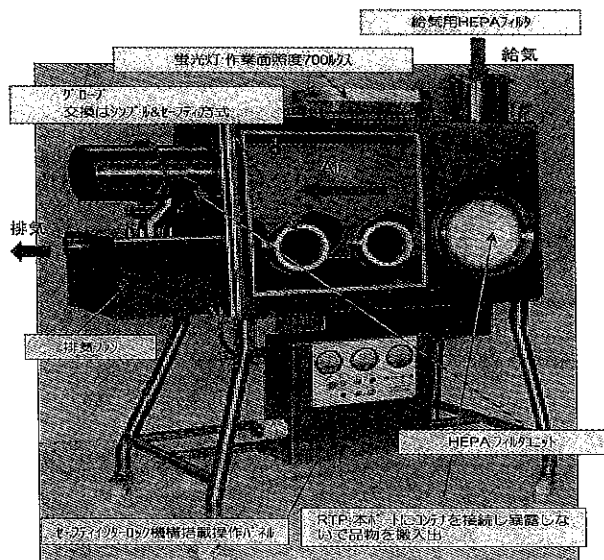


図1 多機能型アイソレータの外観と各部機能

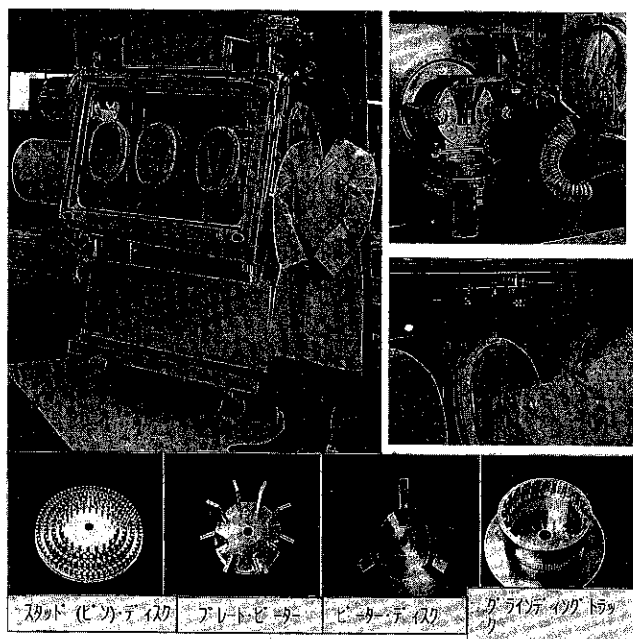


図4 100 U P Z搭載アイソレータ

用しながらも、「ベルト駆動方式」+「強制吸引機構」により軽量・コンパクト化の実現と高いクリーン度を確保している。粉碎機はハウジングを共用にして、各種ハンマー、ライナー、スクリーンを組み合わせることにより、数 $10\mu\text{m}$ ～数mmの幅広い製品粒度コントロールが可能であるとともに、グラインディングメディアの選定により、付着性・摩耗性の高い原料などへも1台の装置で幅広く対応できるようになった。特にアイソレータと組合せて、数10g程度からの少量試料による運転が可能で、開発段階の新薬や特殊製剤等の少量粉碎処理実験に最適である。粉碎機自体は、グローブ操作による分解・組立・洗浄が容易な構造であって、徹底した軽量化を図っている。また、GMP設計の最新軸封構造を開発するとともに、ピンホールフリーのモノブ

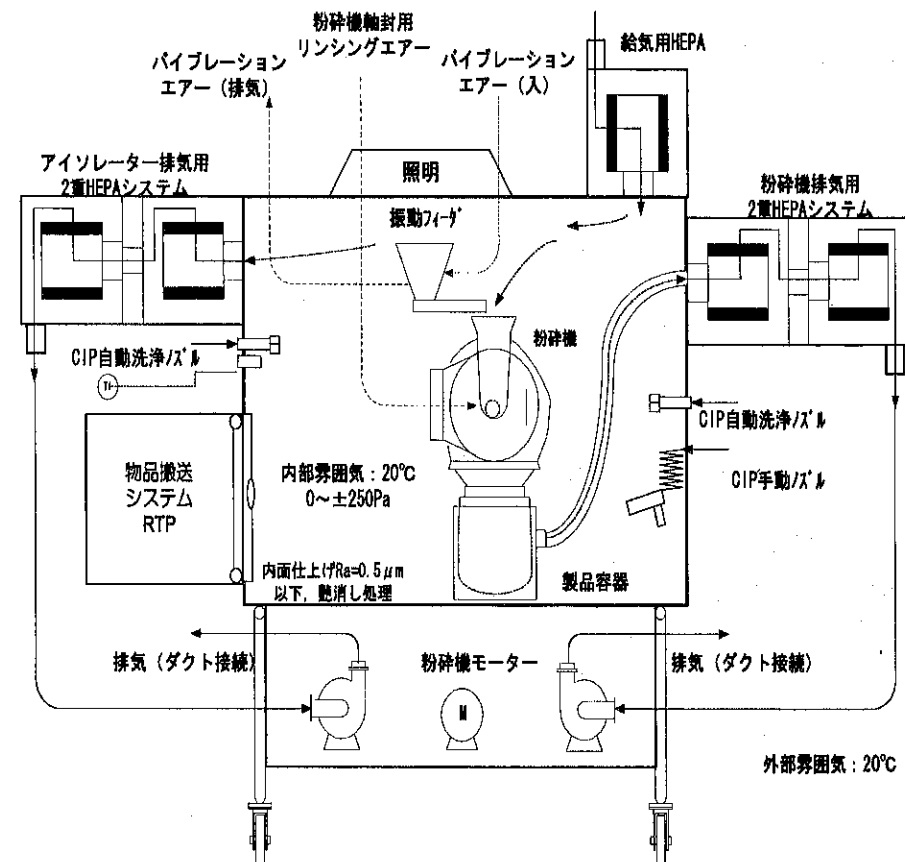
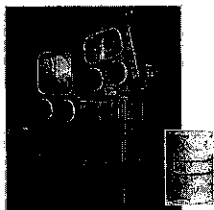


図5 システムフローシート

ロックハウジングと粉碎ロータの採用によるCIP&SIP対応、さらには、N₂雰囲気での運転も可能である。図5にシステムフローを示す。本モデルはアイソレータ内でバッチ式粉碎運転が完結できるようにしている。すなわち、原料粉体は

RTPを介して振動フィーダに充填後、粉碎机へ定量供給される。粉碎された粉体は、粉碎机下部のステンレス容器に収容されているアウトレットバッグで捕集されるとともに、粉碎机の発生空気(排気)はアウトレットバッグを通過後、このステ



①ドラム反転供給装置により原薬をフィーダー部のホッパーへ投入します。(アイソレータ)



⑤CIP対応型集塵機「パルスエア」により粉碎/分級品を捕集します。ステンレス焼結フィルタ&自動洗浄ノズル採用。

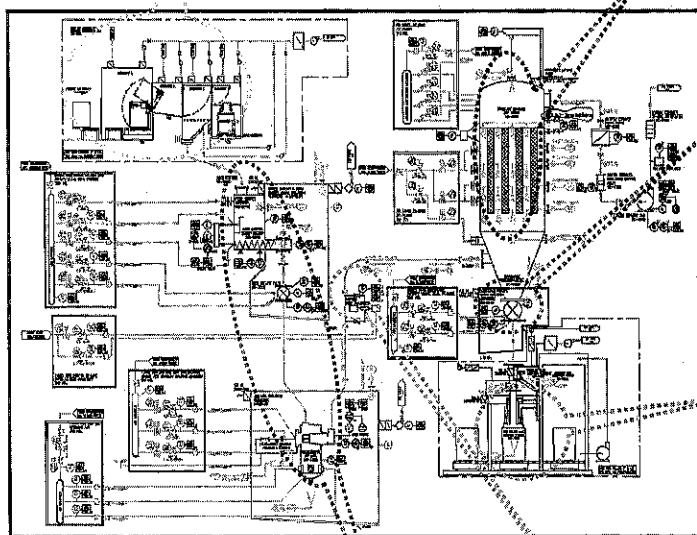
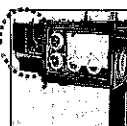
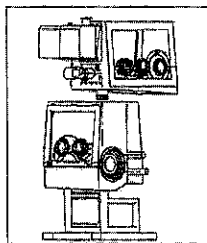


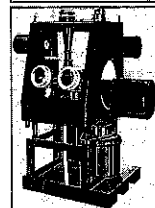
図. 原薬の粉碎/分級システムのプロセスコンテイメント



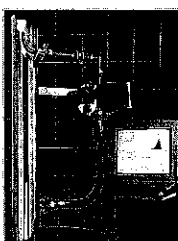
CIP対応型のフィーダーの一例



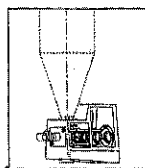
②投入された原薬は、CIP対応型スクルーフィーダーおよびロータリーバルブによって粉碎机へ定量供給されます。(アイソレータ)



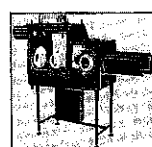
③CIP対応型の超/微粉碎机(分級機内蔵)によって所望の粒度に粉碎されます。(アイソレータ)



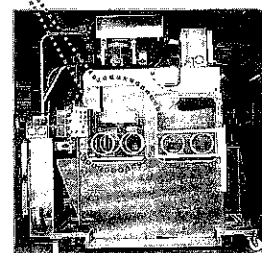
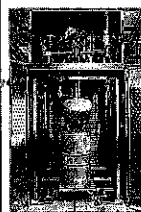
④粉碎/分級された原薬の粒度管理は、リアルタイム&連続粒度測定機「EPCS」によってオンライン計測されます。



集塵機下部のロータリバルブのコンテイメント概念



⑥捕集された原薬は、CIP対応のロータリバルブによって集塵機から充填機への排出されます。(アイソレータ)



⑦粉碎/分級された原薬は、特殊バックヘッド&ピンチバルブ式微量供給機構を搭載したストット計量充填装置でドラムへ充填されます。
(ラミナフロー型セーフティプース: HEPAフィルタ交換はバグアウト方式採用)

左図:上図アイソレータの連結図

図6 原薬の粉碎システムのプロセスコンテイメントの例

ンレス容器に設けた配管を通じて2重HEPAフィルタによって清浄化され、ファンで強制排気される。粉碎終了後は、グローブ操作によりアウトレットバッグから適当な容器に粉碎品を移し替え、RTPを介して系外へ移送される。本例は研究用途のバッチ運転仕様であるが、生産用の連続運転型アイソレータも4. で例示するようにこれまで多く採用されている。

4. 適用例およびフローシート

本年、弊社グループでは世界に先駆けて欧米で「抗癌剤原薬用粉碎/分級プロセス」のコンテインメントシステムを納入している。その類例として、図6は、原薬の受け入れ投入(①)から、供給(②)、

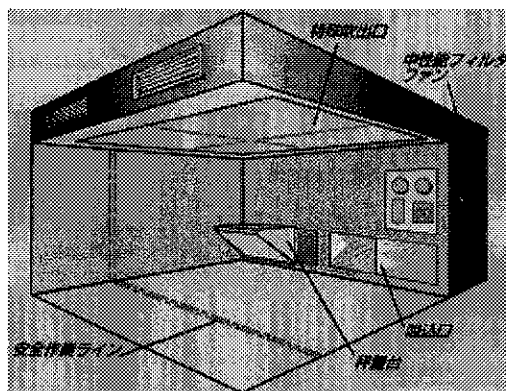


図7 セーフティブース実験装置

粉碎・分級(③)後のインライン粒度計測(④)、捕集(⑤)、粉碎製品の充填(⑥~⑦)までのプロセスコンテインメント例を示している。

5. セーフティ(ダウンフロー)ブースにおける粉塵暴露試験結果

表1のContainment Level 4に相当するダウンフローブース内での実際の粉体操作における粉塵濃度については、これまでほとんど報告されていない。そこで、実際の粉碎操作と充填操作を想定した「100UPZピン型粉碎機のアウトレットバッグ捕集方式によるバッチ運転」と、「振動フィーダによる粉体の落下捕集試験」を行った。原料粉体には、標準処方に準拠した乳糖/コーンスターチ混合粉体(粒度分布2~200 μ m, 平均粒径

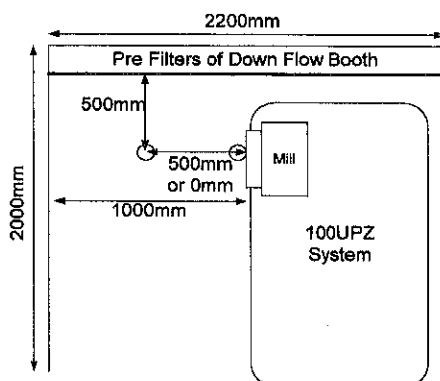


図8 粉碎機レイアウト

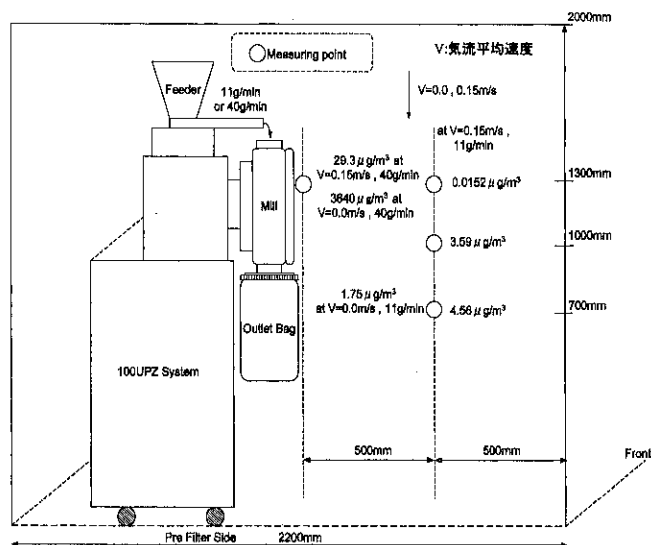


図9 粉碎に伴う粉塵濃度測定結果

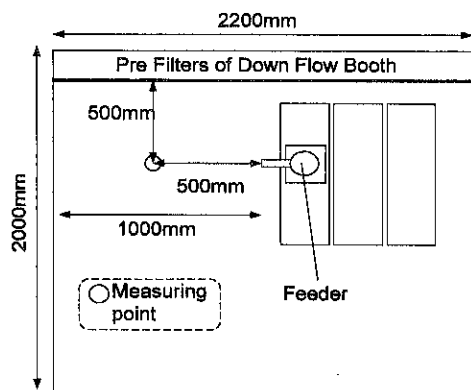


図10 振動フィーダレイアウト

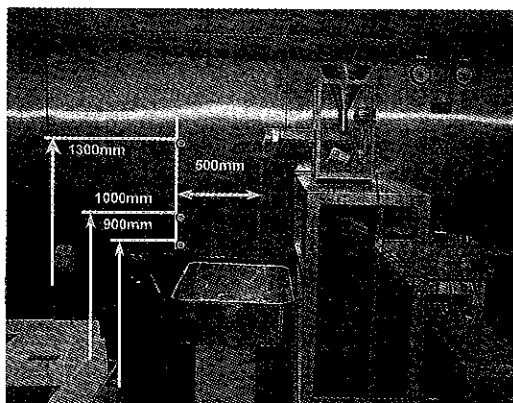


図11 振動フィーダ設置風景

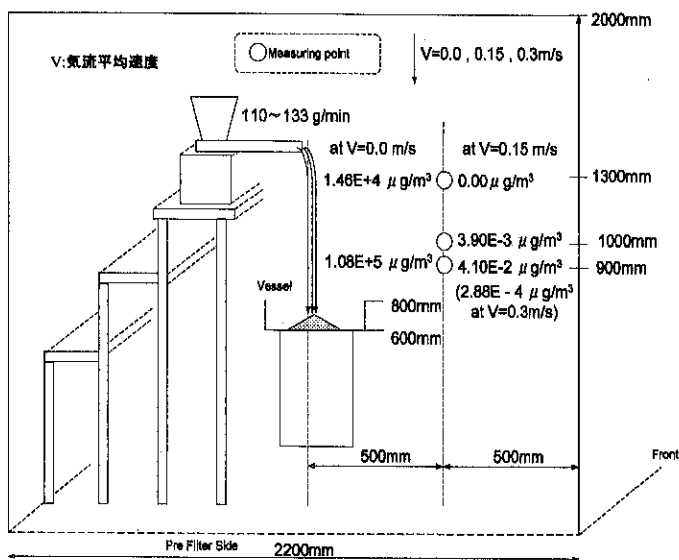
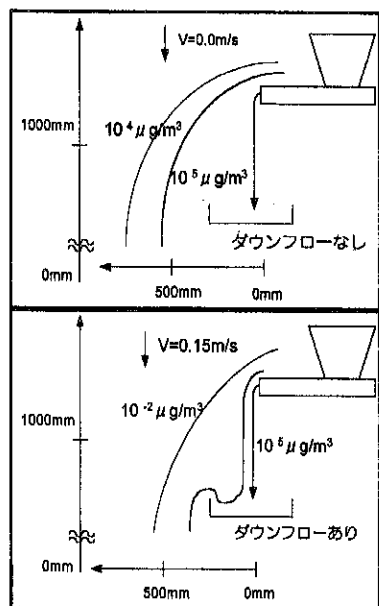


図12 振動フィーダによる粉塵濃度測定結果（上図及び左図）

約 $25\mu\text{m}$)を採用し、実際の作業位置を考慮した測定点において、パーティクルカウンターによる個数基準の粒径および粒子数を測定した。これらの結果は、測定粒子群を球形と仮定して質量換算し粉塵濃度として算出した。図9, 12は、それぞれの想定操作における粉塵濃度測定結果である。詳細な考察は略するが、これらのデータを基に作業手順および作業者の操作位置を正しく設定することで、本ブースを使用しても、実用上、かなり高い防御性能を保証することが可能となることが判った。

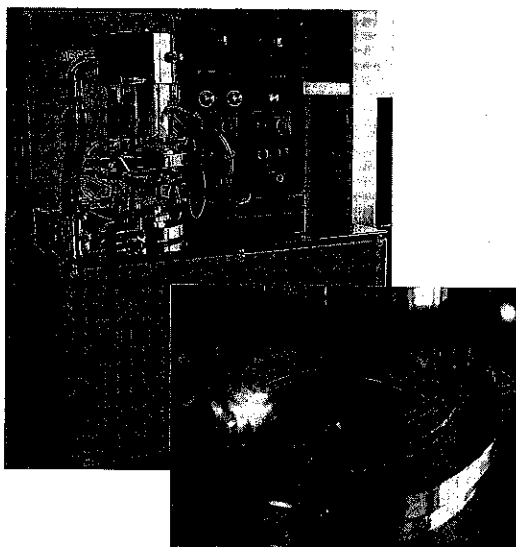
6. おわりに

弊社では、粉体機器システムの総合メーカーとしての特長を最大限に活かし、各種粉体機器類に適用するコンテインメント機器類を最適設計し、優れた操作・作業性と高い安全性を両立したオペレータに優しい作業環境を提供できる。ハザード対応の必要となる製造プロセスがますます増大するものと考えられ、特殊製剤工場・研究所向けに最適なプロセスコンテインメントを提案していきたいと考えている。

アグロマスタ® AGM-MINI

少量実験用多機能型流動層/コーティング装置

研究開発部*



機能性複合材料開発を

強力にサポート !!

アグロマスタ AGM-MINI は、2次電池、燃料電池、電子材料、医薬品、機能性食品等の機能性複合粒子の少量調製用に開発された卓上タイプのコンパクトな多機能型流動層造粒/コーティング装置です。

アグロマスタの先進的な造粒/コーティング技術は、電池、セラミックス、食品、医薬業界等へ

の豊富な生産機の納入実績で実証済みです。

本装置では、僅か200mLの少量サンプルで、回収率の高い、高機能で精密な造粒/コーティング処理が可能です。

高価な材料開発研究にお使い頂くにあたり、最も適した構成になっております。

AGM-MINIの特長

転動流動層造粒法に独自のパルスジェット分散機構を組み入れた先進の造粒原理により、つぎのような特徴があります。

□多機能操作

粉碎（解砕/分散）& 精密混合 & 造粒/コーティング & 乾燥の単一操作ならびに連続操作。

□微細粒子コーティング

極めて強力なパルスジェット分散作用によって、凝集性の強い10 μ m程度の微細粒子でもコーティング/表面改質が可能です。

□微細造粒粒子設計

サブミクロン粒子を用いて、50 μ m程度の表面活性な微細な造粒粒子（例：次頁の写真参照）が調製できます。

□優れた操作性

200mL程度のサンプルで運転ができます。

コンパクトな作りで、機内清掃、分解、組立が極めて容易です。

□不活性雰囲気下の材料開発

市販のN₂ボンベガスを直接接続することで、不活性ガス雰囲気下で実験できます。

*ホソカワミクロン株式会社

(〒573-1132 大阪府枚方市招堤田近1-9)

Tel. (072) 855-2231

(ボンベガス2本で1バッチ約30minに対応します。)

適用分野

様々な粉体材料に適用できます。

□電池材料

ニッケル水素電池材料, Liイオン電池材料, 燃料電池材料など。

□電子材料

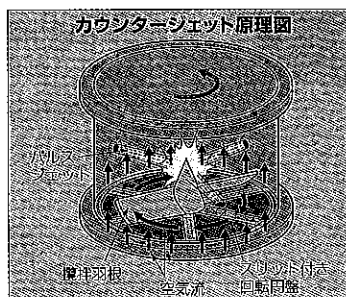
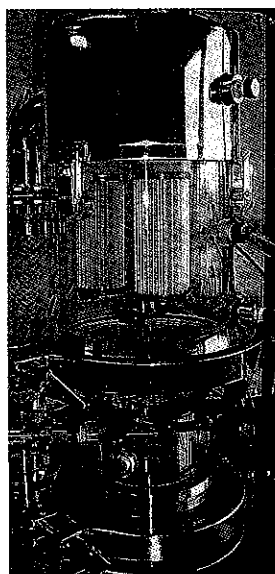
チタン酸バリウム, アルミナ, タングステンカーバイド, ジルコニア, フェライトなど。

□摩擦材料

無機繊維+金属粒子+フェノール樹脂系など。

□医薬/食品材料

抗生物質, 漢方薬, ビタミン剤, アミノ



酸, 乳糖, デキストリン, 合成甘味料, 多糖類など。

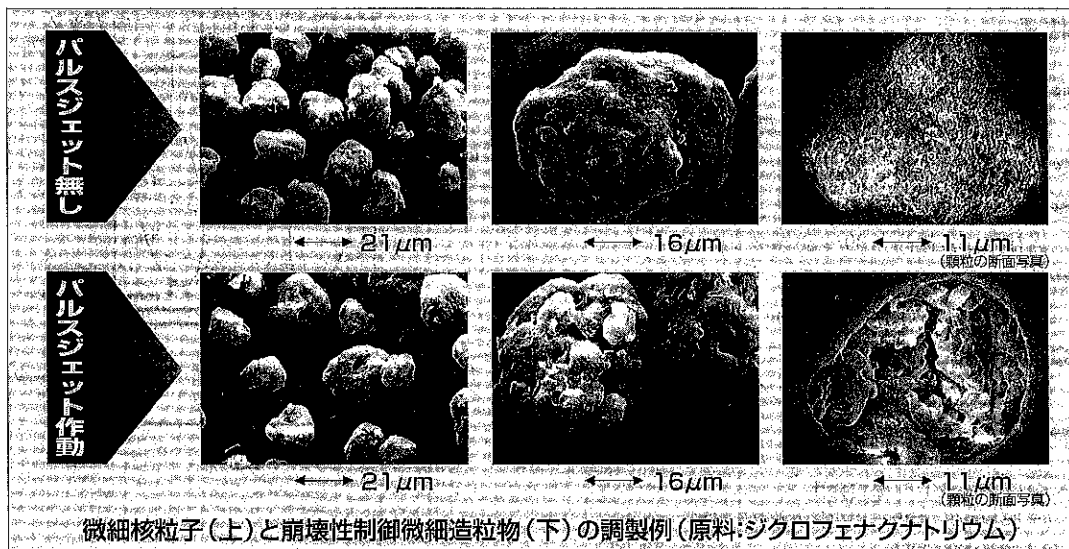
パルスジェット分散機構

(特許出願中)

転動流動層造粒機構に超微粉碎機「カウンタージェットミル」の粒子粉碎・分散機構を組入れ、下図のように、造粒ケーシングの側壁より中心に向かってエアジェットを間欠的に噴射することで、従来の転動流動層造粒法では困難とされていた微細造粒/コーティング操作が実現できます。

仕様

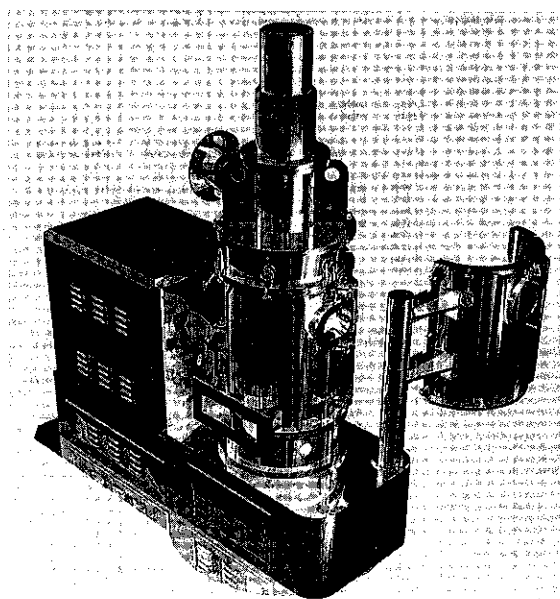
型 式	AGM-MINI PJ
原 料 仕 込 量	0.1~0.35L/バッチ
流 動 化 風 量	0.5m ³ /min Max
空 気 温 度	100℃ Max.
所 要 圧 空 量	200L/min
転動円盤回転速度	80~1600rpm
粉 接 部 材 質	SUS304, アクリル
バッグフィルタ材質	ポリエステル
概 寸 幅 (mm)	700
奥 行 (mm)	700
高 さ (mm)	850
使 用 電 源	5kVA, 200V
重 量	約175kg



新製品紹介

高湿潤原料まで対応の強力分散型気流乾燥装置 ドライマイスタ

粉体システムカンパニー*



特長

- 溶液・スラリー原料の乾燥
乾燥室内の付着トラブルを解消
- 強力な分散・粉砕力
- コンパクトサイズ
当社比：装置高さ30～50%ダウン
- 高いエネルギー効率
入口熱風湿度：MAX. 600℃
- 大量処理にも対応
最大型式熱風風量：800m³/min
- イージークリーニング

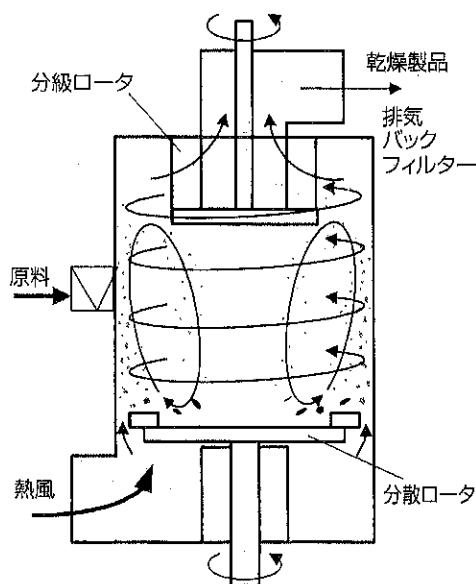
*ホソカワミクロン株式会社
(〒541-0048 大阪市中央区瓦町2-5-14)
Tel. (06) 6233-3960

乾燥メカニズム

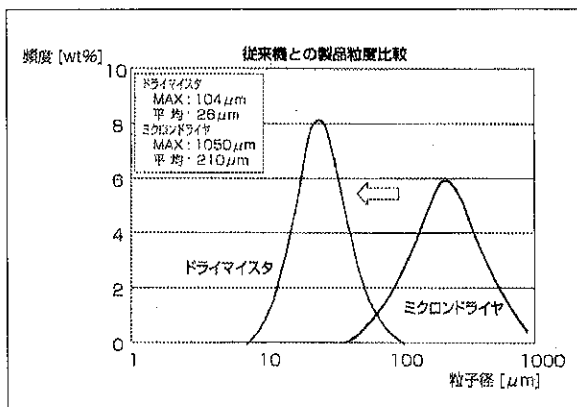
分散ロータの高速回転により生み出される強力な衝撃力と機内旋回流は、気流中での原料分散度を向上させ、乾燥効率を著しく高めます。

投入された原料は分散ロータで微小粒に分散された後、強力な機内旋回流の中で熱風と熱交換されるため、ケーシング内壁への未乾燥湿粉原料の付着はほとんど見られません。

分級ロータの回転数に応じて水分および粒度が調整され、目的に合った均質な製品が得られます。



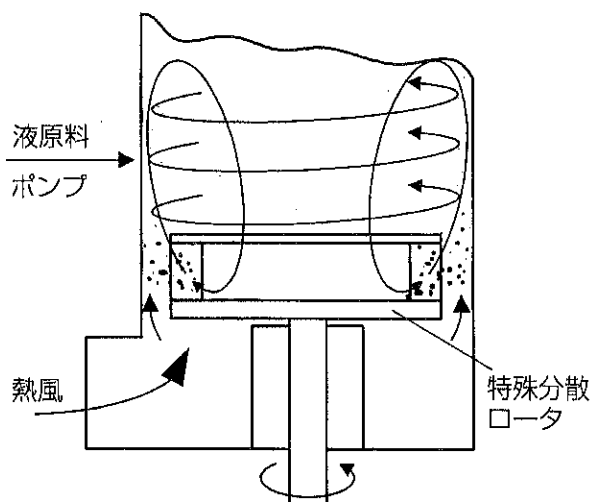
分散・粉碎力が大幅に向上



強力な分散・粉碎機構と秀逸な分級機構により、乾燥と同時に粒度のそろった微粉製品をドライマイスタ1機種で製造可能です。

←適用例：澱粉（54 % W.B.）

溶液、スラリー、強付着性原料の乾燥



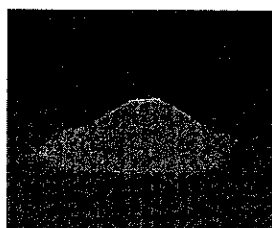
特殊分散ロータの使用によりスプレードライヤに頼らざるを得なかった溶液・スラリー状原料の乾燥、および従来マイクロンドライヤでは機内への付着トラブルにより運転不可能だった、強付着性原料の乾燥が可能になりました。

適用例

●食品添加物



原料：60 % W.B.
水溶液

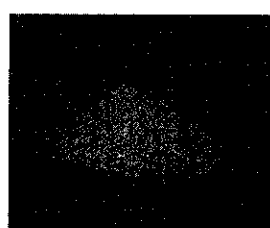


製品水分：0.7 % W.B.

●合成添加物

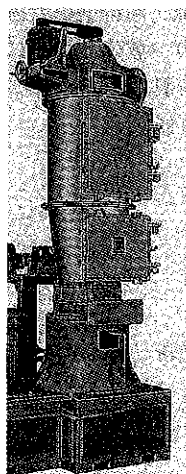


原料：60 % W.B.
水溶液

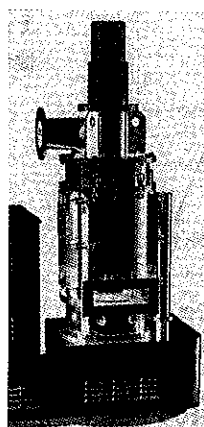


製品水分：3.2 % W.B.

コンパクトサイズ



ミクロンドライヤ



ドライマイスタ

乾燥性能の向上により、弊社の従来機・ミクロンドライヤに比べて、乾燥機高さがかなり低くコンパクトになり、メンテナンスが容易になりました。

*写真は、ともに最小モデル
(排気風量：15～25m³/min)

実施例

原料名	状 態	原料湿分 (%W.B.)	製品湿度 (%W.B.)	製品粒度	熱風温度 (℃)	出口温度 (℃)
軽 質 炭 酸 カルシウム	ケーキ状	36	0.4	D ₅₀ *15 μm	300	80
	ペースト	45	0.5	D ₅₀ *8 μm	350	80
	スラリー	60	0.3	D ₅₀ *28 μm	250	80
セ ル ロ ー ス	ケーキ状	60	104	-75 μm 59%	150	70
小 麦 粉	スラリー	60	4.0	D ₅₀ *28 μm	160	80
色 素	粘土状	44	2.3	D ₅₀ *3 μm	200	120
農 薬	ケーキ状	47	0.9	-75 μm 98%	200	80
顔 料	粘土状	52	0.8	D ₅₀ *0.8 μm	200	100
染 料	粘土状	55	1.1	Top size: 100 μm	330	120
食品添加物	水溶液	60	0.7	Top size: 300 μm	180	120
合成洗剤	水溶液	60	4.3	Top size: 250 μm	200	100
金属酸化物	ケーキ状	30	0.1	Top size: 8.5 μm	250	110

標準仕様

型 式	DMR-1	DMR-2	DMR-3	DMR-4	DMR-5	DMR-6	DMR-7
全 高 (mm)	2160	3000	3300	3600	4500	5000	5500
全 長 (mm)	1670	1700	2200	2400	3600	4500	5000
幅 (mm)	750	1200	1300	1600	2300	2600	3200
粉 碎 部 動 力 (kW)	3.7~11	7.5~22	11~45	22~90	37~200	45~280	75~355
分 級 部 動 力 (kW)	0.75~1.5	1.5~2.2	3.7~5.5	5.5~11	11~22	15~30	22~45
標準出口風量80℃ (m ³ /min)	18~25	35~50	70~100	140~200	280~400	420~600	630~800
最高入口熱風温度(℃)	600	600	600	600	600	600	600
水 分 蒸 発 量 (kg/h)	200	390	780	1550	3100	4650	6220
概 略 質 量 (kg)	550	1300	2200	3600	5500	7000	8500

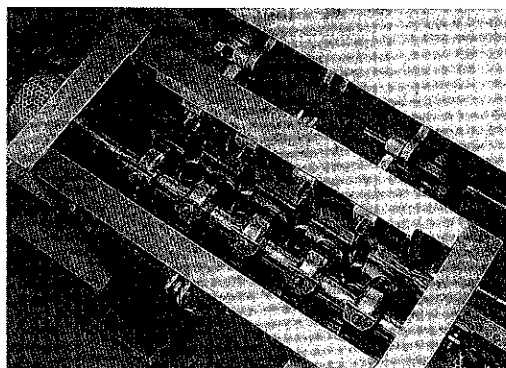
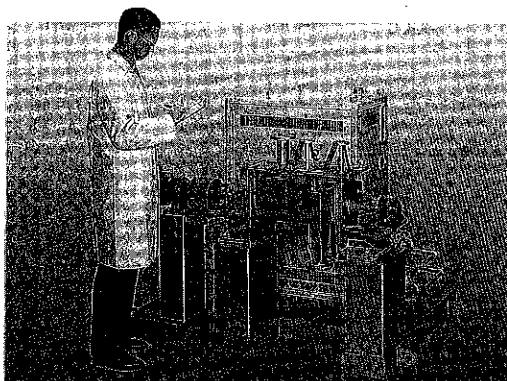
新製品紹介

幅広い加熱温度領域とコンパクト設計で新樹脂・素材開発を強力サポート

ホソカワミクロン／松井製作所 共同開発品 **LABOT™**

ラボ用トラスディスク

ポリマーシステムカンパニー*



●概要

LABOTは乾燥・重合を少量のサンプルで行う目的で開発した間接加熱型乾燥・重合ユニットです。

乾燥・重合機は、今回新たに開発した小型トラスディスクを使用し（有効容量：5リットル）、熱媒体循環装置を一体化したコンパクトなユニットです。

●特長

1) 装置のユニット化

熱媒を供給するためのヒータやポンプはすべてLABOTに組み込まれているため、お客様は別途これらの設備を準備することなく運転する

ことができます。

2) 幅広い加熱温度領域（120～320℃）

今回新たに採用した熱媒体循環装置を搭載したことで、熱媒オイルは最高320℃まで昇温可能になりました。その結果、より幅広い用途での実験・研究にご使用いただけます。

3) コンパクトな装置設計

外形寸法1100×1495×1183H（mm）と、コンパクトな設計で省スペース化を実現。お客様の設置場所を選びません。

4) バッチ／連続運転が可能

LABOTの排出口は、セキ高さを調節可能な設計としています。その排出口の開閉によりバッチ運転や、オプションでフィーダを用意いただくことで、連続運転を可能としています。

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

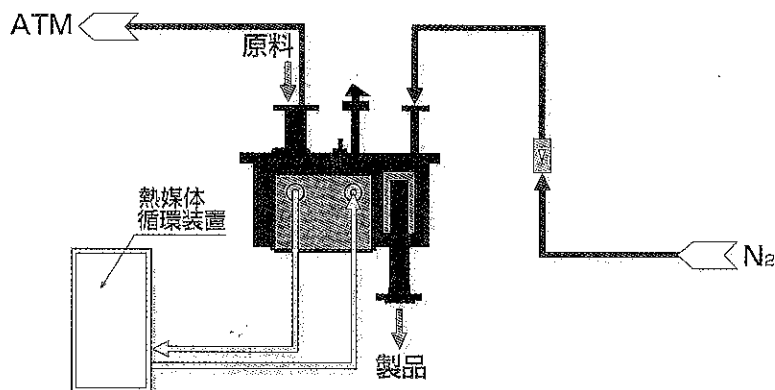
5) 実プラントへの第一歩

LABOTは少量のサンプルで実験・研究が可能ですので、生産機の検証やスケールアップの

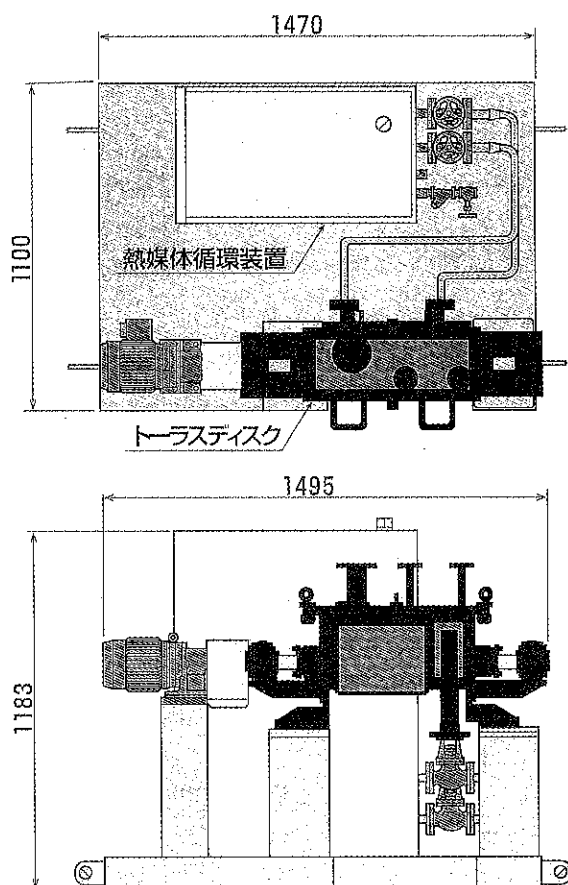
第一歩として最適です。スケールアップに対応した機種は、当社技術開発センター 大阪府枚方市、アメリカ・ミネソタ州に用意しております。

●フロー図

LABOTはバッチ／連続運転において、フロー図のような形で不活性ガスを供給することが可能です。



●外形寸法



●仕様

トラスディスク	形 式	TDS-5-1.5
	モーター	0.75kW, 4P, 1/15, 屋外
	回転速度	12-120rpm(インバータ変速)
	伝熱面積	0.15m ²
	有効容量	MAX 5L
熱媒体循環装置	設計圧力	0.7MPa(320℃)
	型 式	MC-40/30AA-HM
	推奨熱媒体	バーレルサーム# 400
	使用温度範囲	120-320℃
	循環ポンプ仕様	40L/min×27m
	循環ポンプ容量	1.1kW
	電気ヒータ容量	8kW
共通仕様	冷却水	15L/min以上(at0.3MPa)
	電源	220V, 60Hz
概略質量		500kg

LABOTは、株式会社松井製作所とホソカワミクロン株式会社との共同開発品です。

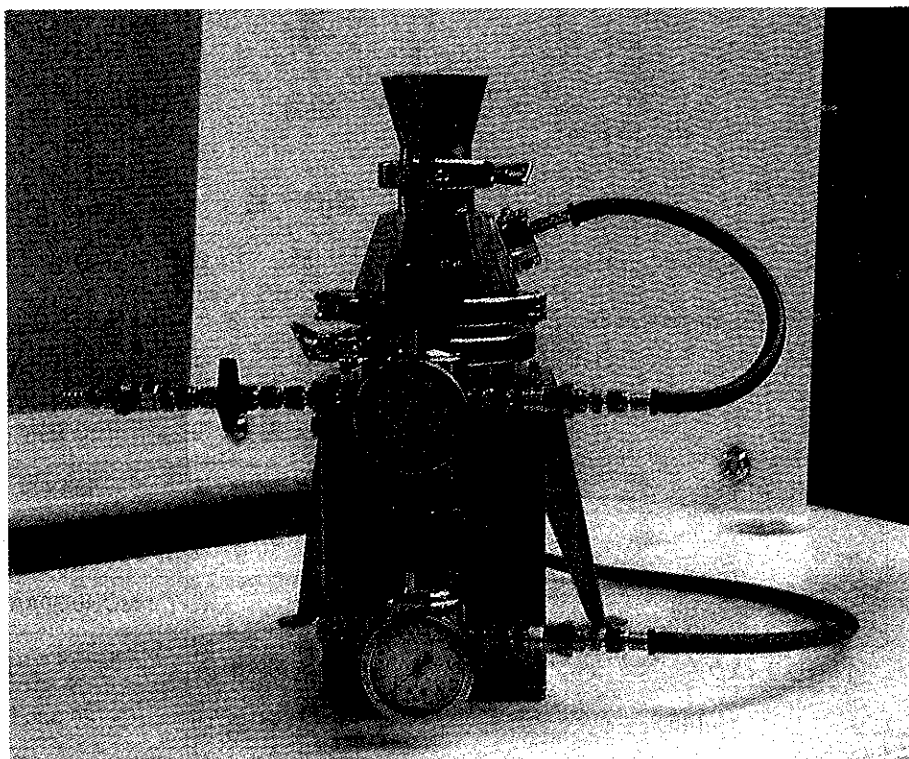
新製品紹介

研究室に最適！医薬専用ジェットミル

ホソカワ／アルピネ

スパイラルジェットミル 50AS

粉体システムカンパニー*



新薬の開発に強力な味方

ホソカワアルピネ社が、医薬業界向けに開発したスパイラルジェットミルAS型のラボ・研究室用機種です。その独特な構造によって、分解・組立・洗浄が容易である事は、医療業界に豊富に納

入された生産機で実証済みです。

本体は、もちろん溶接部の無いモノブロック構造（削り出し製作）を採用。

卓上での運転が可能な、コンパクトな粉碎機です。

10gの試料からでも、回収率の非常に高い粉碎が可能です。

*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) 6233-3960

■ 50ASの特長

- 内部に分級機構を持ちますが、駆動部分が有りません。
- 流浄殺菌が容易な構造部品点数が少ない。
 - * デッドスペースが無い。
 - * 分解・組立に工具不要。
 - * オールステンレス製。
 - * 医薬標準仕様の表面仕上げ ($Ra=0.8\mu m$)
- 粉碎粒度 ($D_{50}=1\sim 3\mu m$)
- コンパクト

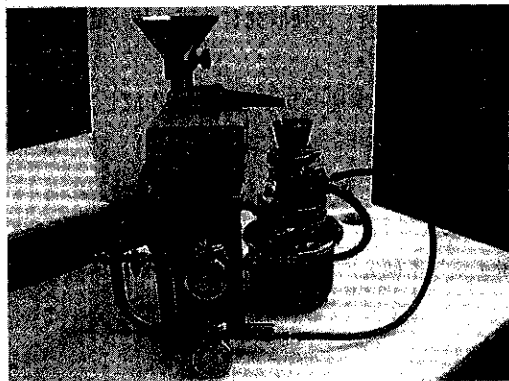
■ 適用分野

- 医薬の一般的な原料に、ほとんど適用できます。製品粒度のばらつきが少ないので、そのまま次工程に使用可能です。
 - * 例：抗生物質・漢方薬・ビタミン剤・アミノ酸・乳糖・デキストリン・その他、難溶性薬物の溶出速度制御。

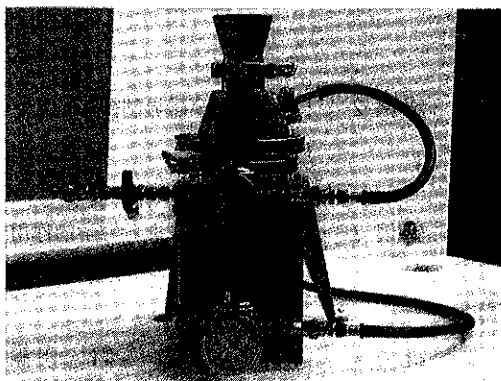
■ スケールアップ機種

- 医薬向生産用機種として、100AS・200AS等が有り、CIP/SIP仕様の実績も豊富です。

■ 仕 様



バージョンⅠ（コンプリートタイプ）
SUS製のフィルタケース付。
（粉塵飛散防止）
供給用振動フィーダ付。



バージョンⅡ（ベーシックタイプ）
フィルタケース付。
（ケース無し）

形 式	50AS-Ⅰ	50AS-Ⅱ
所 要 圧 空 量	12.3m ³ /h	
粉 碎 ノ イ ズ 数	4 本	
本 体 材 質	SUS316L相当	
オ リ ン グ 材 質	シリコン	
フ ィ ル タ 材 質	ポリエステル	
概 寸 幅 (mm)	355	275
奥 行 (mm)	405	260
高 さ (mm)	560	423

第6回 ホソカワ粉体工学シンポジウム

第6回ホソカワ粉体工学シンポジウムが平成12年1月21日（金）、東京ホテル機山館において粉体技術談話会主催、ホソカワミクロン（株）後援のもと開催され、テーマ「粒子のマイクロ構造制御への展開－協奏増幅反応プロセスへの期待－」について講演と活発な討議がなされた。

●内 容

- 講演1 「熱プラズマプロセッシングにおける協奏増幅を利用した機能性微粒子の創製」
科学技術庁 無機材質研究所 主任研究官 石 垣 隆 正
- 講演2 「電界および磁界制御コロイドプロセスによる特殊構造セラミックスの作成」
科学技術庁 金属材料技術研究所 研究室長 目 義 雄
- 講演3 「超音波照射による力学的作用と物理化学的效果」
工業技術院 名古屋工業技術研究所 研究室長 三 留 秀 人
- 講演4 「メカノケミカル処理により調製した粒子特性」
工業技術院 物質工学工業技術研究所 主任研究員 内 田 邦 夫
- 講演5 「超音波特殊反応場の協奏増幅制御と機能性微粒子の調製」
大阪府立大学 工学部 機能物質科学科 教授 前 田 泰 昭

“粉砕”誌投稿規定抜粋

1. 原稿の種類

1.1 研究報告

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

1.2 技術報告

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

1.3 総説（解説および講義も含む）

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

1.4 参考資料

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

1.5 文献紹介

粉体工学に関連する文献の紹介、紹介者の意見や批判を適当にのりませたもの。

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。実費にてお領けいたします。

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

〒573-1132 枚方市招提田近1丁目9番地

ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所

“粉砕”編集事務局宛 (Tel 072-855-2220)

原稿募集

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

次号発行予定 平成13年12月末日

原稿締切 平成13年8月末日

編集後記

* (財)ホソカワ粉体工学振興財団主催、ホソカワミクロン(株)後援で、「第33回粉体工学に関する講演討論会」が平成11年8月2日、千里阪急ホテルで開催された。「新産業創出のための粉体工学」をテーマとして、熱心な講演と討論がなされた。そのご講演の3題を本誌に掲載した。

* 粉体技術懇話会主催、ホソカワミクロン(株)後援で平成12年1月21日、東京・ホテル機山館に於いて「第6回ホソカワ粉体工学シンポジウム」が開催された。

「粒子のミクロ構造制御への展開—協奏増幅反応プロセスへの期待—」をテーマとしてご講演された5題を特集として本誌に掲載した。

(T. K.)

“粉 砕” No.44 2000年

平成13年2月25日 印刷

平成13年2月28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

大阪府北区天満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
ファーマパクト+フレッククラッシャ



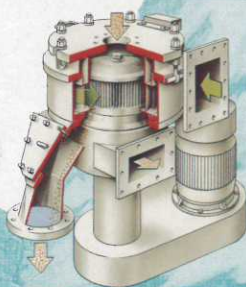
混合機

VNミキサ
サイクロミックス
タービュライザ



分級機

ミクロンセパレータ
TSPセパレーター
ターボブレックス



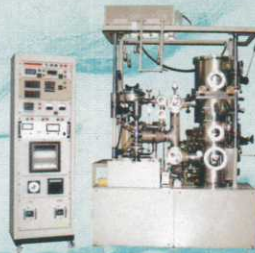
造粒機

アグロマスタ



直接成形焼結装置

真空型メカノフュージョン



粉碎機

イノマイザ
ACMパルペライザ
ミクロンジェットT型



供給排出機

ストット充填計量装置
バルクタップナ



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



その他、当社は各種粉体機器を豊富にとり揃えています。



プロセステクノロジーで未来を拓く

ホソカワミクロン株式会社

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