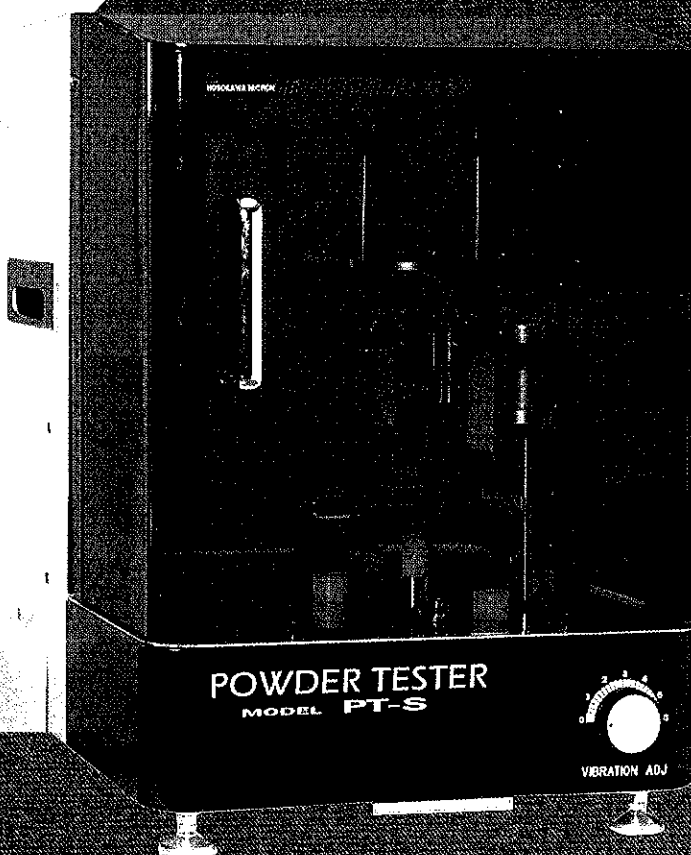
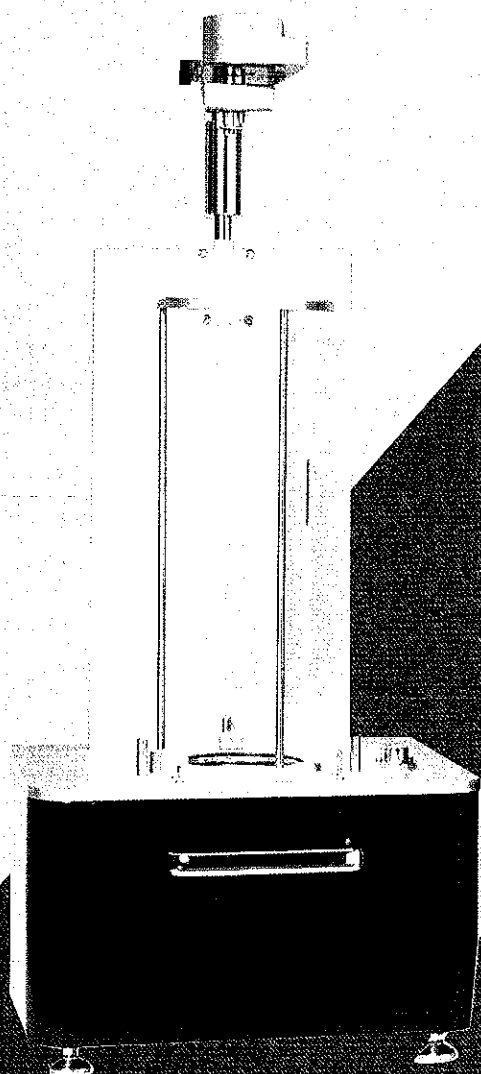


粉 碎

THE MICROMERITICS

No. 47 2003



【巻 頭 言】 ナノ粒子と粒子の個数

.....ホソカワ粉体工学振興財団 常務理事 向阪 保雄.....(3)

【総 説】 地球文明の進化・生存と粉体工学

.....東 京 農 工 大 学 堀尾 正毅.....(5)

造粒と粉碎との同時操作による複合微細造粒粒子の連続生成プロセス
一回転円錐型容器を用いた乾式転動造粒法による—

.....富 山 大 学 名誉教授 杉本 益規.....(17)

<特集> ナノパーティクル・テクノロジーとナノバイオ・テクノロジー

ナノパーティクルテクノロジーとナノバイオテクノロジー

.....東 北 大 学 阿尻 雅文, 高見 誠一.....(34)
梅津 光央, 大原 智

ナノ粒子の凝集分散挙動の評価と制御およびその応用

.....東 京 農 工 大 学 神谷 秀博.....(41)

単・多組成ナノ粒子とその製法

.....株式会社ホソカワ粉体技術研究所 河原 正佳.....(48)

メカノケミカルボンディング (MCB) によるナノ構造制御と燃料電池への応用

.....株式会社ホソカワ粉体技術研究所 福井 武久.....(55)

<特集> 電池産業への粉体工学の展開

リチウムイオン電池及びその電極材料について

.....産業技術総合研究所 辰巳 国昭.....(59)
小林 弘典

ダイレクトメタノール電池の現状と今後の展開

.....東 京 都 立 大 学 金村 聖志.....(65)

溶融炭酸塩形燃料電池開発における粉体技術の役割

.....石川島播磨重工業株式会社 山根 義和, 森田 哲行.....(73)

国際会議報告

International Conference on the Characterization and Control of Interfaces
for High Quality Advanced Materials (ICCCI2003)

.....大 阪 大 学 内藤 牧男..... (79)

紹 介

粉体特性・材料分析評価サービスのご案内

.....株式会社 ホソカワ粉体技術研究所 分析評価ユニット..... (85)

新製品紹介

粉体特性評価測定装置 パウダテスタ PT-S

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

多機能型粒子設計装置 ホソカワミクロン ファカルティ

.....ホソカワミクロン株式会社 粉体システムカンパニー..... (91)

高性能集塵機能内蔵ブース ホソカワミクロン コンテブース

.....ホソカワミクロン株式会社 クリーンシステムカンパニー..... (93)

【表 紙】 パウダテスタ PT-S型

(関連記事を89頁に掲載していますので御参照下さい)

「ナノ粒子と粒子の個数」



向阪 保雄*
Yasuo Kousaka

2003年8月21日に開かれた第37回粉体工学に関する講演討論会のメインテーマは「ナノパーティクル・テクノロジー」であった。参加者は約230人できわめて盛会であった。講演内容は一部の講演を除き本誌に紹介されている。昨年および一昨年の粉体工学に関する講演討論会のメインテーマは、それぞれ「ナノ粒子の産業界への展開」と「ナノ粒子材料への期待」であり、このところ3年続けてナノ粒子を話題に取り上げている。毎回200人前後の参加があり、ナノ粒子に関する話題にはことを欠かないようであり、関心を持つ人がいかに多いかがうかがえる。

粒子がナノサイズの領域に入ると、比表面積が大きくなる、融点が降下する、表面蒸気圧が上がる、などのいくつかの特徴が一般的に挙げられている。しかし、あまり表に出てこない話もあるので以下に紹介したい。

そのひとつは、今から20年近く前に当時の新技術開発事業団の超微粒子プロジェクトのひとつの成果として話題を呼んだ、約2ナノメートルの大きさの金の超微粒子が電子顕微鏡の観察中に絶えず形を変えするという報告である（解説は「微粒子ハンドブック」朝倉書店（1991）p.37の飯島純男氏執筆の記事を参照していただきたい）。今でいうナノ粒子は20年近く前から超微粒子という呼び方で日本では盛んに話題になっていた。飯島氏は約2ナノ

*大阪府立大学名誉教授
ホソカワ粉体工学振興財団常務理事

メータの金の粒子をクラスターという表現もしている。つまりこの辺の大きさのものは、粒子というべきか、原子の集合体（クラスター、塊）なのか区別のつかない領域である。私たちの10数年前の実験でも空気中で作った粒子とイオン（ガス分子のクラスター）との物理的性質の違いが2ナノメートル近辺で起こることを確認している。常温常圧では2ナノメートル近辺が、物質によって変わるかもしれないが、粒子（固体）か、液体か、気体か、の判別のできない領域であろう。

ところで粒子間の付着力は粒子が小さくなればなるほど小さくなることは理論的にわかっている。それでは小さい粒子ほど付着力が小さいなら扱いやすくなってしかるべきであるが現実には粒子が小さくなればなるほど扱いにくくなることは誰しも経験しているところである。この問題を説明するためには粉体層の単位体積あたりの粒子個数を考える必要がある。たとえば $1\mu\text{m}$ （1000nm）の粒子がある容器に入れたときの粒子個数と $0.01\mu\text{m}$ （10nm）の粒子を入れたときの個数とでは、同じ充填構造をしているとすると後者の方が100万倍多い。そしてこの粉体層の単位断面積にある粒子の数は後者の方が1万倍多いことになり、粒子の接触点数も1万倍多い。その結果として、個々の粒子同士の付着力は約 $1/100$ になるものの粒子の接触点数が多いために、 $10000 \times 1/100$ 、つまり、小さい粒子の粉体層の方が100倍大きい強度（粉体層の強

度は有名なRunpfの式で表せる）となる。この説明では粉体層という表現をしてきたが、この粉体層を粒子の凝集体（凝集粒子）と読み替えると、小さい粒子からなる凝集体は丈夫で扱いにくいということになる。粒子が小さくなると付着力が大きくなるのではなく、要するに粒子個数が増えるために層（凝集体）としての強度が増すことが粉体の扱いを難しくしているのである。

この粒子個数の問題は気相中や液相中に分散する粒子分散系についても当てはまる。先の $1\mu\text{m}$ の粒子と $0.01\mu\text{m}$ の粒子とでは、質量または体積濃度が同じなら、後者の方が粒子個数濃度は100万倍になり、粒子間に静電反発力がない場合にはブラウン運動であつという間に大きな凝集体となってしまう。ブラウン運動による凝集速度は粒子個数濃度の2乗に比例するので、後者の方が 10^{12} 倍も速くなるからである。

この「粉碎」誌は創刊以来47年目を迎える。また、姉妹誌ともいえる英文の粉体に関する国際誌「KONA」も今年で21年目の発刊となる。また、このKONA誌は昨年発行の20号からインターネット上で世界中の誰もが無料で自由に読むことができるようになった（<http://www.kona.or.jp>）。さらに、この「粉碎」誌が発行されるころには細川益男社長監修の「ナノパーティクル・テクノロジー」（日刊工業新聞社発行）の単行本が世に出ているはずである。

地球文明の進化・生存と粉体工学

堀尾 正毅*

Masayuki Horio

はじめに

循環型社会の構築は、どの技術・工学分野にとっても、地球文明の生存のために避けて通れない課題である。現代文明の危機の要因はといえば、それは、文明そのものの異常膨張にあるが、さかのばれば、近世以来の知の爆発に由来している。17世紀を通じて進められた哲学・科学革命ののち、18-19世紀の200年間で、自然についてのわれわれの認識は、宇宙像から量子論の物質概念まで、ほぼ現代の水準に到達してしまっていた。まだ、いまのような生活様式が一般的になるずいぶん前である。そして、いまからおよそ150年ほど前に、電気を中心とする現代的なエネルギーと通信技術の基本は確立し、また、およそ100年ほど前に自動車を中心とした社会的な輸送技術が成立している。都市のスラム化や労働争議の頻発など社会矛盾を先鋭化させた産業革命後の時代の暗い顔は、20世紀にはいるや、アメリカを皮切りとして、明るい「大衆社会」・「大量消費社会」に向けて転回をはじめる。工業技術は科学と結びついて「科学技術」となり、専門教育体系が整備され、さらにテイラー/フォードシステムを経て自動化と省力化を徹底し、質的な変革を実現する。そして農業や医療などの非工業技術も工業化されていく。こうして、20世紀の前半に確立したアメリカ的な技術原理群は、大恐慌による一時的後退にもかかわらず

らず、第2次大戦の物量戦を民主主義政体の側で支え、第2次大戦後の民主化と民族自決を軸とした新たな世界政治の枠組みの中で、地球全体に広がっていき、戦前には予想もできなかったほどの産業経済活動の爆発的成長を地球規模で進めた。そのあけく、わずか150年で、現代文明は、石油危機や地球環境問題、人口・食糧問題など、本質的な成長の限界に遭遇したのである。

粉体技術はそのような大きな文明の変遷や循環型社会形成の課題とどのようにかかわるのだろうか。これまでこのような議論はほとんどなかったと思われる。しかし、粉体技術は循環と切っても切れない関係にある。そもそも粉体技術とは物質の形態の循環を扱う技術だからである。すなわち、粉体技術は、物質を細かく粉の状態にし、それをハンドリングし、必要な形に分散させ、必要に応じて、反応や熱処理をしたり、再度凝集させ塊成化したりするという、一連の方法の体系である。粉体工学者は、そのような物質の形態の変遷の中でマクロとミクロ、ミクロとナノのあいだの循環について認識の旅をつづける人々である。もともと粉体工学の中で、もっとエコロジーや循環社会についての議論があってよかったのだ。

粉体という存在が自然界で示す現象（「粉体現象」？）は物質循環そのものの一部である。その現象は宇宙の星の生成と消滅の大ドラマから、川原の丸石、海辺の砂、ほこりや花粉から土壌の中の団粒まで人の手を借りることなく行われている。粒子・粉体現象は宇宙や太陽系の生成・進化のすべての過程にかかわっている。流動化現象も同

*東京農工大学大学院
生物システム応用科学研究科 教授

様だ。太陽系惑星の真球度はすべてきわめて1に近いが（偏率 $\equiv$ （赤道半径－極半径）/赤道半径：金星 $=0.0$ ，地球 $=0.0034$ ，火星 $=0.0064$ ，木星 $=0.060$ ），これは、これまで言われているように、隕石の衝突で表面が溶けたのではなく、重力による圧縮で発生したガスによる表層の流動化によるものだという考え（堤香津雄氏（2001））は真実味がある。また、中村一明氏（1978）が「台地は軽石や火山灰が入り混じった噴出物でできているのだが、このような物質がほぼ平らにたまっているということは、それらが全体としては流体としてふるまって現在の位置に落ちついたことを示している」と推測しているように、十和田火山台地や鹿児島島のシラス台地のような、平坦な台地の形成は流動化によるものであろうから、粉体工学屋が惑星や火山の研究をしても全く違和感はない。同時に、粒子のスケールは小惑星のレベルから超分子のレベルにまで広くまたがっている。ミクロからナノへの旅もまた当然である。

しかし何よりも粉体技術の重要な特色は、農業や土木・建設、炭焼きの技術などとともに、先史時代にまでさかのぼる長い歴史の背景があることである。そもそも、先史時代の区分は「石器」の種類によって分けられ、石器を作る破碎過程や石器による木の実の粉碎、また、農耕が始まってからの土木工事、さらには古代国家の大建造物の工事など、粉体技術的实践は人類の生活のほとんどすべてにかかわってきた。粉体技術は文化の中にも深く息づいている。日本画家橋本弘安先生は絵の具作りの中で粉体技術の面白さを見出され粉体工学会の会員にもなっていた。また、お抹茶文化の形成は16世紀末の石臼の進化と深い関係がある。昭和電工の技術者からスタートされた三輪茂雄先生は、このことに気づき、粉の文化（文明でもあろう）についての体系的な研究と啓蒙の道に進まれた。三輪先生は石臼や鳴き砂を求めて各地におもむかれた。「粉の秘密・砂の謎」のあとがきは次のことばで締めくくられている。「粉体」という概念は、現代技術と、伝統的な生活文化を統一的に理解する鍵である。」しかしまだ、先生がおはじめになった新しい旅はおわっていない。その巨大なフィールドワークは文明の変革・安全安心の循環社会の構築にむけて受けつぎ

発展させるべきであろう。この小論では、私のつたない研究の流れの中で、どのようにして私が地球文明の生存などというテーマに顔を突っ込む羽目になり、どのような問題を考えさせられているかを述べることにする。

流動層研究と私の歩み

私が専門家としての枠組みを作ったのは1960年代後半であるから、それ以来約40年弱、時代の展開は激しかったが、いまなお60年代後半は刺激的である。気液平衡現象についての統計力学から多成分系蒸留塔設計の非線形装置設計論まで、現象から装置までの上下の階層を行き来する自由な思考力を発揮された山田幾穂教授（名工大）、そのもとで卒業研究を行った私は、鞭巖教授（名大：流動層・移動層と反応工学の基礎をたずさえて、経験と勘にたよっていた冶金学に数学的記述と数値解析を導入し、プロセス工学の時代を開いた）のもとに移って修士・博士研究を行った。ほとんど独学で電磁流体力学をものにして金属プロセス工学を革新し、いま「自然に学ぶ材料プロセッシング創成」の21C-COE研究グループを率いる浅井滋生君（現名大教授）や、実践的な産学連携で化学工学のあり方に新しい境地を開いた森滋勝君（現名大教授）らとともに、私は新しい学への冒険的な気風を共有していた。いっぽう、すでに京大に移られていた井伊谷鋼一先生や名大にこられて間もない神保元二先生からは、形成されつつある粉体工学の息吹がじかに伝わってきていた。ここが井伊谷先生がおられたところだと、本山の崖の上からうっそうとした森の中の住宅地を眺めたり、先生が使っておられた回転いすだよご自分のいすの説明をしていた鞭先生。当時、ペラペラの冊子ながら粉体工学研究会誌は刺激的であった。そのころはもう、私たちが育った頃の焼け跡と廃墟、たずね人のラジオ放送、配給と行列、蒸気機関車と背中丸いバス、駅の暗い雑踏、そうといった戦後の十数年間の風景は記憶の中へと去っていった。いまや新幹線が軽快に走る戦後日本の高度成長の中で、学問体系の再構築や新展開はもちろん、四日市や水俣の公害問題から、社会や技術のあり方までを語る、あたらしい時代

ならではの雰囲気があった。

そんな中、なんとかわたくしが冶金プロセス系の学位を取ったころには、今から考えれば、高度成長期は終わり、第1次石油危機、ローマクラブの「成長の限界」の刊行など、世界は新たな時代に入りつつあったのである。わたし自身は基礎理論から冶金プロセス分野へと向かった鞭教授とは逆に、より広い可能性を求めて、エネルギー分野と流動層・粉体工学等、新分野への旅を始めていた。運よくわたしはウエストバージニア大学（モーガントウン）のC.Y. Wen（温錦榮）教授のもとで2年間をすごすこととなった。台湾独立運動の波がすぎたあと蒋介石軍が移入しようとしていた台湾を脱出し、Max Levaのもとで学位をとり、固体反応、流動層、石炭利用技術で活躍を始めていたWen先生にとって、73年の石油危機は格好のチャンスであった。わたしは74年11月から、加圧流動層石炭燃焼ボイラー（PFBC）の研究に入った。KJ法（川喜多二郎）や、「知的生産の方法」（梅棹忠夫）の洗礼を受けていたわたしは、新分野への戦略的な参入のために、組織的な文献カードの作製と文献の読破をすすめ、技術課題の解決とともに、流動層に関連する基礎的・理論的課題に正面から取り組み、研究の歴史にくさびを打つような一連の総説（クリティカルレビュー）や論文を作る研究者生活を始めた。すでに何度も書いたので繰り返さないが、約10年ごとにフェーズの代わる研究の発展段階を、武谷三男の三段階論を手がかりにして規定し、評論と課題設定を行っていった。さいわいなことに、当時、流動層はそれまでになく広い分野で使われはじめており、しかも流動化現象の本質的理解なしには往々にしてトラブルが絶えなかったことから、FBC（流動層燃焼）やガス化にとどまらず、触媒反応プロセス、CVD（化学的気相析出）、乾燥・造粒、廃棄物の焼却・ガス化溶融処理まで、各種の技術実践に関わることとなった。

そうこうしながら、またたく間にわたしの流動層研究の30年はすぎていた。それは、第1の30年（1940-1970）、すなわちJohn Davidsonの気泡モデルに象徴される「流動層気泡理論の確立期」に続く、「第2の30年」であった。固体を含む混相流体力学としては、固定層から希薄空気輸送まで、

固気分散系の連続的なレジームマッピングと数値シミュレーションが可能となった時代、これまで考えられていなかった相似則（1982）を見出した時代、そして、Derek GeldartのグループC（付着性）粉体の凝集流動化が定式化された時代である（私の代表的な研究と総説については註1, 2を参照いただきたい）。

それでは、次の時代はなにか。流動層という特定分野でも、基礎に限って言えば次のように課題はひしめいている。

- ①大容量、多成分粒子反応系のシミュレーション
- ②粒子衝突と表面現象の詳細（表面構造、負荷-変形特性、帯電、付着）
- ③流動化のモードや状態遷移についてのこれまでの多数の経験的知見の解明
（気泡流動化開始速度、乱流流動化開始速度、ゲルダート・グループの存在、加圧の効果など）
- ④非従来型流動化法の開発（振動、遠心、音響、静電気、超電導）
- ⑤非工業的現象における流動化現象解明への寄与（火砕流、なだれ、天文・地質学）
- ⑥非工業的流動層の応用（照明、空間設計、温浴、介護、医療）
- ⑦材料分野等での画期的なプロセスの開発（ナノマテリアル等）

これらすべては、従来の流動層研究の範囲を超えるポテンシャルを持っているので、それらの技術的・学術的位置づけは、より広い枠組みの中でこそ明確になり、あたらしい波を生み出すことが期待される。産業における関連技術の大きな展開が先か、基礎分野の展開が産業へのインパクトを生み出すかを性急に予測するのは困難である。しかし、産業技術分野に対応する大きな動きを生み出すことも研究者の課題である。それなしには、過去の二つの30年のような盛り上がりを再現することはほぼ不可能であろう。また、あたらしい波は、これまでの反応装置工学系グループにとって代るプレーヤーによって演じられる可能性もある。

ひとごとのような距離をおきながらつぎの30年を議論してしまったが、一研究者としては、個別基礎分野の30年サイクルをどこまで繰り返し

ていくのかという問題があるためである。人生は有限である。また、90年代の初めごろから、流動層技術そのものよりも、温暖化対策、廃棄物のエネルギー利用など、環境問題とのかかわりをどう考えるかが技術的に重要な因子になりつつあった。廃棄物焼却炉とは縁のないところで研究していたわたしも、ダイオキシン問題の進展とともに、全国各地に設置されていた問題の流動層炉の存在に、また廃棄物燃焼の困難さに気づかされることとなった。こうして、90年代後半からは、廃棄物燃焼の基礎から、RDF（わが国ではペレット化した廃棄物固化燃料をさす）の燃焼特性、飛灰中のダイオキシン分解技術（ペレット化しリバーニングすることによるもの）などの研究をあしがかりに、多様で高度な判断を求められる世界へとはいまこみ、いつのまにか研究室の約半分の勢力は流動層研究の本線とは別のグループとすることになっていた。しかしそれはまだ入口の入口であった。

考えてみれば、われわれの科学技術文明が今の形をとり始めてからまだせいぜい150年ぐらいに過ぎないのであった。それなのにもうわれわれは地球環境の容量および化石エネルギー資源量を有限なものにとらえるほどの生産力のなかで生きている。しかもダイオキシンのような非意図的に生成する微量化学物質の危険や、PCBや核物質のように、現代の人間の時間的管理能力をこえた大量の危険物質の蓄積と向き合いながら、この枠組み自体の持続性を疑うべきではないだろうか。しかも、日本ゼオン・第一塩ビと実業畑を歩いた技術思想家の実業家 佐伯康治氏（2001）が「物質文明を超えて」のなかで強調しているように、産業革命の恩恵をうけた先進工業国の9.1億人と、恩恵をうけることのなかった48億の途上国の人々のあいだには大きな溝がある。いまや地球の多数派である後者は、そのままでは理知的な西欧文明の担い手にはなりえないだろう。だとすれば、問題はどのように解決されるのだろうか。学生時代、進歩発展の西欧近代の価値基準に疑いを持たなかったことが、今ではうそのようである。

しかし、わたしは1973年当時の状況を「成長の限界」としてではなく、あくまでも「石油危機」ととらえ、代替燃料としての石炭利用技術開発に進んだ。流動層ボイラーや、ガス化炉の開発、微

粉炭火力の増設が進み、石油市場でのわが国のバーゲニング・パワーは増加した。石炭は400年の埋蔵量があるし、アジアはまだ成長からほど遠いところにおいて、「成長の限界」（ローマクラブ（1972））はなお余裕のある先進国側の哲学的議論であるとしか受け止められなかった。90年代初頭に研究者たちが付和雷同的に温暖化ガス削減研究を始めたときも、わたしは批判的立場を守り、また、ヨーロッパの友人たちが一斉にバイオマス研究に動いているのにも批判的であった。しかし、「温暖化」の真偽はともかくとして、どうやら気候変動は起きているようであり、また、「持続型」は世界の政治的コンセンサスとなってきた。中国は市場経済に向けて大きな一歩を踏み出し、アジアのエネルギー・環境の持続性の問題も大きな課題を抱えるようになった。

こうして、遅ればせながら1997年ごろから、わたしも「科学技術文明の持続」「農工融合」などの視点からこれまでの理解を見直す作業をはじめた。この作業は、所属している独立大学院拡充のための概算要求、全学部局化構想の作成などに加わるなかで加速され、農工大の目標としてのMORE SENSE（Mission Oriented Research and Education in Synergy with Endeavors toward a Sustainable Earth「使命指向型教育研究—美しい地球持続のための」）や、「生存科学」の概念の提案に結びついてきた。さらに、学長裁量経費プロジェクト（1999）、教育研究拠点形成支援経費（2000-2001）の採択を経、昨年より21世紀COEプログラム「新エネルギー・物質代謝と『生存科学』の構築」がスタートするに及び、「科学技術文明の進化と生存」の方向と「それを支える技術科学」のありかたの模索は、ようやく本格的なものとなった。

地球文明への考え方

いまおおくの人が地球の未来を心配している。しかし、それへの対処の方法については、CO₂を分離回収して地中にうめもどそうというようなハードランディング的な方法から、自然そのものに生存の「権利」があるとする「ディープエコロジー」派まで、いろいろな考えが林立している。そ

の多くが、産業社会や経済と環境や自然生態系の理解において、ある意味で本質的な混乱を示しているのが現状である。

産業生態学 (Industrial Ecology) の創始者の一人である John Ehrenfeld (もと MIT) (1994) は、経済と環境にかかわるひとびとの考え方のパターンをつぎの5つに分類している。括弧内はそれぞれに特徴的な考え方であるが、持続可能性についての考察の深さと現実性で最有望と考えられる産業生態学においても、なおどこまでが本当に現実的なプログラムでどこまでが単なる願望や信仰なのかかわからないところもある。

- 1) Frontier Economics (地球は無限；技術楽天主義；政策＝市場の欠陥をおぎなうかぎりでの政府の関与)
- 2) Externality Control (環境保護) (外部経済としての廃棄物・公害問題；持続性には無関心；市場介入による制御；政策＝法律と規制による汚染の抑制と制御；技術楽天主義；リスクマネジメントによる不確定性の処理)
- 3) Resource Management (地球は閉じた経済系；資源のミスマネジメントは内部化されるべき外部不経済；「持続性」とは人間と自然の資源の保持；政策＝エコロジーの内部経済化；クリーンテクノロジーというかたちの技術楽天主義)
- 4) Industrial Ecology (eco-development) (地球は閉じたエコシステム；現在の開発のスケールと設計方法は長期の生態系の生存と不整合である；人間社会と自然のエコシステムは共進化してきた；「持続性」とは人間と自然の資源それぞれの保持；政策＝経済のエコロジー化；物量ではなく生活の質あるいは機能に基盤をおいた経済；技術における現実主義；不確定性を扱う手法＝「precautionary principle (予防原則)」；環境への心遣いを増進するための倫理的変革；ライフサイクルの枠組みに基づく生産計画)
- 5) Deep Ecology (地球は閉じた系；人間社会と自然のエコシステムは共進化してきた；自然は価値を持ち人間の支配から独立して存在する「権利」を持つ；経済活動は自然の

本来的価値を隠した；「持続性」は人間中心主義にもとづく誤った問題提起である；政策＝自然との調和を実現できるよう自我を改造する；技術への悲観主義＝技術革新の価値は証明されなければならない；経済活動のレベルは地球への太陽エネルギーの入量と整合的であるべきだ)

じっさい、エコロジーの概念は1866年に出版された Ernst Haeckel の「一般形態学」における「有機体とその環境との間の諸関係の科学」という定義にまでさかのぼる古いものであり、社会ダーウィニズム、「有機体としての地球」論 (『生物圏 (biosphere)』E. Jess (1926)), コミュニンに基づくユートピア計画、シュタイナー教育などなどとかかわる奥深いものである。名著「エコロジー一起源とその展開 (Ecology in the 20th Century, A History)」(1989, 邦訳1992) のなかで Anna Bramwell は言う：(生物学の反機械論的で全体論的なアプローチとエネルギー経済学とよばれる経済学への新しいアプローチという) これら二つの要因は、1970年代に結びついた。エネルギー経済学の科学的要因が、それまでドイツと関係があったばかりに信頼を失っていた生物学に基礎をおくエコロジー運動に弾みを与えた。…非常に保守的で道徳的かつ文化的なエコロジカルな批判と、重装備をした定量的な議論とが結びついていたからこそ、エコロジズムに現在見られるような強大な力をもたらしたのである。」わたしたちは、あくまでも宗教としてではなく、常識として持つべき倫理観と問題の現実的吟味の延長線で、エコロジーや循環型社会論を考えていくべきであろう。

このように考えるとき、わが国には、「物質循環至上主義」といった混乱した「信仰」に近い立場が存在するとわたしは考えている。わが国は、循環型社会形成に向けた法体系の整備を進め、平成13年には「循環型社会白書」が刊行されるに至った環境先進国である。白書13年版は、古代文明における廃棄物問題や江戸期の循環社会の紹介から、インダストリアルエコロジー、ゼロエミッション、インバースマニファクチュアリングなどの概念の紹介まで、きわめて意欲的な内容であった。しかし、プラスチックリサイクルなどにまつわる現実の問題にはほとんどふれていない。こ

れは、廃棄物の減量と適正処理に向けて国民をひとつにまとめる上でたいへん重要な役割を果たしている「循環型社会形成推進基本法（2000.6）」自体がもつ、混乱したスタンスに由来するのである。すなわち、その第七条（循環資源の循環的な利用及び処分の基本原則）では、「循環資源の循環的な利用及び処分に当たっては、技術的及び経済的に可能な範囲で、かつ、次に定めるところによることが環境への負荷の低減にとって必要であることが最大限に考慮されることによって、これらが行われなければならない。」とし、1）「再使用をすることができるものについては、再使用がされなければならない」、2）「前号の規定による再使用がされないものであって再生利用をすることができるものについては、再生利用がされなければならない」、3）「第一号の規定による再使用及び前号の規定による再生利用がされないものであって熱回収をすることができるものについては、熱回収がされなければならない」、4）「前三号の規定による循環的な利用が行われなければならない。」（下線：引用者）としており、熱回収を再生利用の下位において、「再生利用」のためにエネルギー消費量を増やすような可能性を包含しているほか、「熱回収」についての規定はなく、回収してもすぐ散逸してしまう熱の経済的な有効利用への指示がない。あえて誇張して言えば、本基本法は、「物質リサイクル信仰」に基づくものであり、物質循環や変換に必要なエネルギーの側面、有機物質の燃料としての性格、あるいは、熱の散逸的性格などへの理解啓発能力を欠いているのである。

問題はさらに、いまやエコロジー産業のイメージをもまといつつある農業の問題に広がる。農山漁村文化協会の人間選書の幅広い出版物も農業という人間活動の広さと深さを示している。しかし、農業に関する議論の中には、農業と工業という人類の基本的営みをどうとらえるか、エコロジーとの関連ではどうかなどについて、検討を要するものも多い。戦後60年の間に大きく地位低下した一次産業にとっては、他産業の躍進と農村からの人口流出は大きなストレスであり、WTOによる米自由化の圧力や中国野菜の攻勢（いまは一時的におさまっているが）など、そのストレスはなお

増加しようとしている。これにたいし、工業側が概して無関心である一方、農業側の底流には反工業の気分が漂ってきた。持続型文明を農工が手をたずさえて求めていかなければならないとき、両者はもっと相互理解を深めなければならない。しかし、問題は複雑である。良心的な研究者による典型的な論点を二三紹介し考察してみることにしよう。

まず、東京農工大学前学長梶井功先生が農業問題全体をていねいに解説された岩波ジュニア新書の好著、「日本農業のゆくえ」（1994）では、農業と工業のちがいは次のようになっている。「ちがいの第一は、工業は再生不可能な資源を消費している産業であり、再生不可能なその資源を工業に提供しているのが鉱業ですが、農業は再生可能な資源を利用している産業だということです。（中略）

この土との関係がまた、工業と農業では決定的に違います。…大地は工場などを支えていればいいだけであって、工業の生産過程には入り込んできません。…土壌それ自体が農業にとっては基本的に大事な生産手段になっているのであり、…土地が、単なる支持母体でしかない工業にとっては、土のなかに有害な汚染物質が含まれるようなことになっても、工業の再生産にとっては何も影響することはありません。だから産業廃棄物を平気で土に埋めたり、廃液を垂れ流したりするのです…」（下線：引用者）。しかし、食品工業、製糸業などは「再生可能な資源を利用している産業」であるし、農業も、畜産糞尿廃液を垂れ流したり、 N_2O やメタンなどの地球温暖化ガスの発生源であり、上のような主張には無理がある。

また、第6次全国総合計画策定で重要な役割を果たしておられる神野直彦東大教授は国税と地方税制のあるべき方向についての好著「地域再生の経済学」（中公新書、2002）のなかで、次のように述べられている。「工業社会には自然を機械で置き換え、人間を排除しようとする傾向がある。…工業が使用する原材料は、「死んだ自然」である。農業は「生きた自然」を原材料として、それを殺して生産物とする。…農業では自然の再生力を破壊することはない。…ところが、「死んだ自然」を原材料とする工業では、「死んだ自然」を安価に入手するために機械設備を使用する。七つ

の海を越えて遠方からでも「死んだ自然」を入手するために、交通手段を発達させる…」これらのなかにも同様な誤解があるようだ。まず「人間を排除しようとする傾向」であるが、江戸時代から昭和初期までの農業中心社会で、貧農や小作の悲惨な物語が示すように、社会システムの問題ぬきに農業・工業の違いに還元することはできない。戦後の工業社会においてはむしろ富裕な兼業小作農家の事例があらわれている。つぎに、農業が利用する「生きた自然」は原材料とされているが、栽培植物はでんぶんを作ってくれる労働手段であり機械プラントとおなじ意味を持つ。自然が作ったプラントとしての植物は、品種改良により人工物に近くなっている。このことは、中尾佐助の「栽培植物と農耕の起源」を待つまでもないだろう。さらに、ゲノム時代には、自然の神秘の側面は大きく後退し、すべて技術化される運命にある。もちろんその是非を問う必要はあるのだが、最後の、「七つの海を越え」であるが、これは工業の仕業ではなく、すでに、古代・中世から、胡椒を求め絹を求めてそのような人類の営みとしてのグローバリゼーションが始まっていたのである。

「農的小日本主義の勧め」(篠原孝(1995))は、まさに農の価値を認め自給的な農業を進めようという立場に立つ本であるが、そのなかでも、「農業は、自然の最も自然たる状態である森林を切り開くことから始まっており、もともと自然破壊を伴う。アメリカ中西部はかつての大森林地帯をことごとく切り倒し、いま、土壌流亡や塩類集積に悩まされている状態だ。隣国中国は5000年の間、数億の民が掠奪し続け今植林運動の真っ最中」と的確に述べている。Colin Tudge (1998) の「Neanderthals, Bandits and Farmers, How Agriculture really Began (邦訳題名: 農業は人類の原罪である)」はいう。「考古学的な記録からは、耕作農業の時代には、ずいぶん早い時期からそれまでの狩猟時代の人間には観られなかった病気や外傷があったということもわかっている。…その特徴は、つま先や膝が曲がっていて関節炎を起こしており、腰が変形しているというものである」初期の農業と労働災害の密接な関係を示すものであり、農業だけを美化することはできない。農業にとってこの100年間は工業からの影響をぬ

きには語れない100年であった。農業技術も何段階もの変革をおこなってきた。また、戦時動員の中で、農業生産物の工業的調達も組織的に進められ、農工調和、農工両全などの掛け声もかけられた。農林1号(1931)や22号(1943)(それらを掛け合わせたのが現在のコシヒカリ)なども戦時期の成果の上に立つものである(戦後日本の食料・農業・農村編集委員会編「戦時体制」)。

このことを認めつつも、守田志郎(1976)は「農業にとって技術とは何か」のなかで言った。「技術とは工業の概念なのである」(同書p.29)と。ただしそれは、つぎのように、「進歩」ということについてのより深い反論から発したものであった。「事実、農業技術を考え学び研究し試験しそして政策することを進歩のためと信じることに疑いを抱くものは減多にあるものではない。進歩という理念への信心の深さゆえにであろうが、進歩に疑いを抱くはおろか、進歩を誰のための、あるいは何のためのと思ひなおしてみたり、いまそこで進められようとしているこの進歩の意味について考えてみようとしたとすることすら明治、大正、昭和の中で見出すのは容易なことではない。もちろん農業技術についてだけではなく、工業の技術を含めて、われわれ祖先の中に進歩の意味について問い返してみようとしたものがあるだろうか」。この100年に劇的な展開をした農と工の関係であるが、そのおおもとをたどれば、結局は文明の持続性の問題に帰着し、人類の出アフリカ以来の4万年にわたる人類の文化や文明の営みのなかでとらえなおさなければならなくなるのである。

文明と文化とはほぼ同義で用いられることも多かったし、文化(culture)とは「耕す(cultivate)」ことであるとの中尾佐助(1966)の言のように、もともと両面を含んでいなかったわけではないが、今後は、広辞苑(第3版)にもあるように「人間の精神的・内面的な生活にかかわるものを文化と呼び」、「人間の技術的・物質的所産」を文明と呼んで区別していくのがよいだろう。梅棹忠夫(1983)は、谷口シンポジウム第一回文明学部門シンポジウムの冒頭で、次のようにきりだした。「文明学」という、あまり耳慣れないことばをもちだしましたが、われわれは、現在、まさに現代文明といわれる状況の中に生きています。その現

代文明というのは一体何なのか、つまり、自分たちが置かれている状況を明確に認識し、それを学問的にしっかりとおさえることはできないものか、そういうことを、わたしはつねづね考えているわけであります。」そして、「文化人類学と、ここにいう文明学とは、いったいどちらがうのか、あるいは両者はどのように関連するのか、それがまず問題であります」と問題をなげかけ、「装置群と制度群を含んだ人間の生活全体、あるいは生活システムの全体のことを、文明と呼ぶことにすればどうか、というのがわたしの提案であります」と方向づけている。さらに、「このような用法でゆきますと、たとえば「物質文化」というようないいかたで、人間の精神が作り出したさまざまな装置、物質の所産をもやはり文化とよぶ、…」「私は、物質文化という言葉自体、少々奇妙なものと感じております。それは実は、文化人類学者が、すべてを文化という概念で処理しようとして、文明という概念をむしろ拒否してきたために、物質面についてはやむをえず、物質文化というようなことをいいたさざるをえなくなった窮余の策ではないか、とわたしはみているのです。」と考察している。すなわち、「文明」は、基本的に、ヒトがその生存のために組織している社会的な分業・協業による生産・流通、社会資本整備、経済・金融、意思決定、労働力再生産などなどの総体であり、狭い意味では、社会的な物質・エネルギー代謝システムなのだ。

採集経済を中心とした旧石器文明にはじまり、農耕を始めた新石器文明、農業による急激な富の蓄積の上に成立した古代都市国家文明、13世紀(Roger Bacon; 1210/14-92以降没; 帰納法と実験の提唱)に胎動が始まり17世紀に一応の完成をみた哲学・科学革命を土台とし19世紀の産業革命・国民国家形成を経て、20世紀の科学技術文明が展開した。わたしたちはいまその中でせわしく生活している。問題は、①この20世紀の指数関数的な急展開の延長線上には展望がないということ、②それを回転させている産業や経済の担い手が長期の展望にもとづく行動ができないことである(無意識の文明状態; John R. Saulの“Unconscious Civilization (無意識な文明)”)はさらに「企業主義 (corporatism)」への痛烈な批判

をおこなっている)。とはいえ、すでに90年代に、①持続型社会という収束状態を想定する必要があるということをおおくの人々が実感するようになっていくこと、②持続型の発展 (sustainable development) という概念自体が、西側の企業家や政治家のトップグループのなかで作られてきたものであることなど、心強い要因も多い。しかしここまでは、すでにおおくの識者が述べているところである。問題は、この状況の中で、どこまで本格的に、持続型社会の概念を具体化し、それへの道筋をつくり、実践を組立てていくかである。

新しい学のフィールドとしての 地域・流域と農の再生

文明の営みは食料、水、エネルギー、材料、資金、情報の生産、集中・交換とそれによる価値の創造そして分配である。集中が行われる地理的な範囲は、「キャッチメントエリア」とよばれ、食料、水、エネルギー…それぞれに異なるキャッチメントエリアがありうる。また、キャッチメント構造は、支店から本店まで何段階にもなりうる。流域は水のキャッチメントエリア(集水域)である。とくに日本では、山岳地帯を後背にもち、こまかな流域ごとに海につながる山と川と海が一体の「流域圏」の中に私たちは住んでいる。流域は、雲をつくり雨をふらせる大気循環域でもある。流域は生態系を支配するので、魚や動物たちの生死がともにされることも多い。魚や鳥たちは、流域での生殖や子育ての行事と、よりグローバルな大陸や大洋の縦断を行っている。人間の生活も、あえて峠越えをするよりも流域の中で行うほうが容易であるから、町も川沿いに、またその河口近くにできやすいが、昨今のグローバリゼーションは、地域経済の生存を不可能にするようなかたちで進んでおり、魚や鳥に学ばなければいけない事態になっているのだ。

持続型の文明にとって、再生可能エネルギー(自然エネルギー)の利用は基盤的課題である。しかし、その実現は、抽象的に、地球や国全体のことを考えるのではなく、地域で低密度の水、風、バイオマスなどのエネルギーをいかに有効にキャッチメントし活用するかにかかっている。も

ちろん国レベルでの制度や税制の改革も必要である。しかし、その実施は、具体的な地域の社会的な関係の中で進めるしかないし、行く先を注意深く見ながらすすめるなければならない。NEDO（新エネルギー産業技術開発機構）は平成7年から地域新エネルギービジョンの策定事業に補助金を出してきているが、すでに平成14年度までに555の地方公共団体がビジョンを提出している。平成14年度からバイオマスが加えられたが、地域のなかでの省エネルギーと化石燃料の代替を進める方策はますます地域の特殊性に関わるものとなった。

その流域圏ではいま、高度の都市化の中で、山のことは放置され、産業廃棄物の不法投棄がつづき、農山村は過疎化し、都市では人口集積のため淀川のように、何度も下水から上水への水のくりかえし利用のようなことまでおこなわれている。「自由な個人」の確立と引き換えに、となり近所のつきあいは希薄になり、家庭は崩壊し、犯罪率はうなぎのぼりである。全国で政治と経済の基軸となった土木工事は国土の姿を変え、全国いたるところおなじような個性のない町、個性のない川、個性のない海岸がつづく。そのいっぽうで、お役所の管轄の違いなどから、電柱と電線はいたるところに醜くクモの巣のようにはりめぐらされ、みじめな現代日本の代表的景観ができあがっている。優秀な官僚と安定した政権による政治が長くつづくなかで、責任を限定的にとらえ、問題解決を優先しない縦割り行政と、補助金漬けの自治体行政・農政・林政のなかに日本の現代の流域圏はおかれてしまっているのだ。

明治以来、産業近代化を進め、軍国的な国民の動員を基礎に植民地争奪に参入、太平洋戦争へと暴走したものの、敗戦のなかからふたたび経済大国となったわが国は、いまや、その持続型状態としての平和大国の道を構想すべきであろう。国土の67%が森林に覆われ、よい水に恵まれ、海と山の幸を享受でき、古代からの文化がいまなお息づき、国民の教育レベルが高く、団結力も高いという幸運な風土を持つ日本には、誰が来ても楽しいと思うような国になる条件がある。そんな国を作ることができるのも、手がかりは、具体的な地域とそこにかかわるひとびとである。

では、どの産業分野が67%の国土（森林）や、

2500にもものぼる5万人以下の自治体の生活や生態系をまもっていくのだろうか。答えは明らかである。重要なものは農林業である。いまや、農業それ自体のシェアは、サービス業を除いたハード的な産業だけの中でのGDP構成でも3.75%（林業は0.22%）、付加価値構成で3.4%（2001年）、全GDPでは1%台であり、人口構成でも約4%にすぎない（内閣府データ）。この傾向は先進各国でもほぼ同じである（南亮進「日本の経済発展」p.80参照）。南は日本経済の将来の姿を表すキーワードとして「福祉型経済」と「外に開かれた経済」の2つをあげ、そのための4つの課題のひとつとして、「国内経済システムの国際化・近代化」を提起し、「農業保護はどこ国でもおこなわれていることであるが、低生産部門の温存は国民経済の立場からは資本の浪費であり、農業保護はできるだけ減らすよう努力すべきである。」としている。じつさい、農林業団体の護送船団をどうするのかは焦眉の問題である。しかし農林業には「農林系商品生産」以上の価値があるのではないだろうか。自由貿易と国際分業論だけでは、国土の荒廃を回避できない。「それでなくても、地域経済はいま、産業空洞化、東京圏一極集中の対極としての過疎化の大波を受けています。その上、土台である農業がなくなってしまったら、地域は失業者と仕事のない高齢者が堆積する「姥捨て山」になってしまいます。それでは日本は、内需拡大どころではなく、首都圏の夜だけが光り輝く植民地経済のようになってしまうでしょう。」「農業なくして国土は成り立つか」（田代洋一、「日本に農業はいらないか」（1987）より）という声が高まっている（ちなみに本書は1995年第13刷を数えている）。1996年には、フィンランド農業省の主催でOECD加盟22国ほかの参加により「農業の環境便益に関するセミナー」が開催されている。その公式声明の中で農業大臣特使は「ここ数年、農業が生態系に与えるマイナスの影響についてはかなり関心を集めていますが、持続的農業の持つプラスの影響については、あまり取り上げられていません。…そのような影響は、伝統的農業システムにおける生物多様性や風景の美的価値を高める文化的景観と結びついているのではないかと、ただけは申し上げたい…。基本的には、農家によって供給され

ているこのような無償のサービスが、バランスシートの貸方として考慮されるべきか否かについて議論が必要でしょう。」と述べている（OECD編「農業の環境便益」）。地に足がついている農であるからこそその可能性がある。

農学も、農業経済や農村計画学分野だけでなく、農学系全体としてそのような時代認識に立つべきではないだろうか。もちろん、計画分野は、都市・環境・土木・建築・化学工学・電気などの工学系とともに、「地域計画・経営学」のようなあたらしい学際的な連携をつくるのが有効になるだろう。逆に、工学系も、もはや部分だけの学、方法だけの学に自己を限定してはおれないはずである。しかしそれだけでなく、食料品、繊維、紙パルプ、バイオマス燃料などの農産品にもとづく産業や、肥料、農業機械など農業関連資材、さらに観光などのサービス業も農業系のGDPとして区別して扱うことにより、地域の存在が正当に評価されるような統計のあり方も検討し、それらに基づいて、地域計画・経営学さらに農系の諸学の産業基盤と必要性を再定義すべきであろう。

現在、2006年に完全実施される地方分権一括法（2000年）により、地方分権への枠組みがつくられている。それに先駆けて、環境税・森林税などの地方税制上のあたらしい試みがおこなわれている。これに加え、エコツーリズム（グリーンツーリズム）という形での都市農村交流と農村への資金の還流、滋賀県の菜の花プロジェクトのような大きな広がりを持つバイオマス利用と地域パートナーシップづくりなども始まっている（自然と人間を結ぶ 2003年5月号特集：地域に根ざした「バイオマス利活用」を推進する（農山漁村文化協会））。しかし、より長期的な視点でみると、これまでの農地法や食糧制度を大幅に見直し、新しい枠組みをつくって都市から農村への人口の還流と農林業の振興をすすめることが必要であろう。その延長線上には、景観の再設計や田園都市における日本の文化的原風景の回復、精神的水準の高い一連の需要の喚起など、総合的なビジネスモデル構築の可能性がある。いずれにしても、地球文明問題は、リサイクル運動の場合と同様に、地域にあった施策とひとつの新しい協働関係の構築のなかでこそ解決に向かう可能性が高い。い

ま、その病状の激化ゆえに、これまでにない形で「地域」「流域」というものが、技術科学のフィールドとしてクローズアップされてきていることを工学系のわれわれも認識すべきであろう。

おわりに

現代工学にとっては、長らく「普遍性」・「客観性」があたりまえであり、「地域性」や「適正技術（appropriate technology）」は、非先端的な課題とされる風潮があった。しかし、廃棄物問題や、土壤汚染問題の解決、バイオマス・新エネルギー開発や、地域の景観開発まで、工学、とくに粉体工学に関連する地域の課題は少なくない。それは単に普遍的技術の地域への適用にとどまらず、地域に適した技術システムとなる可能性がある。わたしはいま「粉炭バイオマスネットワーク構想」（平成15年度NEDO実証試験事業調査）を進めている。木質バイオマス利用においても、粉体という形態は地域の物流や、地域コミュニティづくりに力を持っているため、それを実際に発揮させたいと考えたのである。

粉体分野は、技術と学との間の循環を大切にするコミュニティを持っている。もともと粉体技術の実践は、それぞれの個別分野で別々におこなわれているが、それらの間には普遍的・論理的な共通性がある。それを追求するのが粉体工学である。学問の発展の原動力は、やはり新しい課題であり、それに対応して新しいシーズの開発や理論の進展がある。つまり、個別から普遍へ、普遍から個別へという往復運動は学の必須の活動である。ただ実際には、「個別」の場所には個別の問題を扱うサークルがあって、学者が自由に行き来しきれていなかったり、行っても帰らなくなるケースがあったりする。しかし、ケーススタディに深入りしても帰ってこられるような「ホーム」としての学界や学術組織の温かいコミュニティのあることが粉体工学グループの特色である。これからの粉体工学は、上述したような現代のさまざまな課題に答えをだすべく、自覚的・戦略的に、学とフィールドの間を行き来するこのよき伝統をまもり、新しい実績を築いていくべきだと思う。

註1) 私の代表論文23編

堀尾正朝, 大竹敏幸, 鞭巖, 焼結プロセスにおける最高温度と Heat Wave の移動速度に関する理論的解析, 鉄と鋼, 60, 465-479 (1974)

Horio, M. and C.Y. Wen, Simulation of Fluidized Bed Combustors: Part I. Combustion Efficiency and Temperature Profile, AIChE Symp. Ser., No. 176, vol. 74, 101-111 (1978)

Horio, M., H. Kiyota and I. Muchi, Particle Movement on a Perforated Plate Distributor of Fluidized Bed, JCEJ, 13, 137-142 (1980)

Horio, M., A. Taki, Y.S. Hsieh and I. Muchi, Elutriation and Particle Transport through the Freeboard of a Gas-Solid Fluidized Bed, Fluidization, ed by J.R. Grace and J. Matsen, Plenum Publishing Corp., 509-518 (1980)

堀尾正朝, 西山明雄, 劉今, 鞭巖, 種々のエアレーション条件下における粉体層内ジェットの特性, 化学工学論文集, 9, 609-616 (1983)

Horio, M., A. Nonaka, T. Sawa and I. Muchi, A new Similarity Rule for Fluidized Bed Scale-Up, AIChE J., 32, 1466-1482 (1986)

Horio, M., H. Ishii, Y. Kobukai and N. Yamanisi, JCEJ, 22, 587-592 (1989)

Ishii, H., and M. Horio, The Flow Structures of a Circulating Fluidized Bed, Advanced Powder Technol., 2, 25-36 (1991)

Horio, M., I. Ishii and M. Nishimuro, On the nature of Turbulent and Fast Fluidized Beds, powder Technol., 70, 229-236 (1992)

Tsukada, M., and M. Horio, Maximum heat Transfer Coefficient for an Immersed Body in a Bubbling Fluidized Bed, I&EC Res., 31, 1147-1156 (1992)

Nishii, K., Y. Itoh, N. Kawakami and M. Horio, Pressure Swing granulation, a Novel Binderless Granulation by Cyclic Fluidization and Gas Flow Compaction, Powder Technol., 74, 1-6 (1993)

Horio, M., and H. Kuroki, Three-dimensional Flow Visualization of Dilutely Dispersed Solids in Bubbling and Circulating Fluidized Beds, Chem. Eng. Sci., 49, 2413-2421 (1994)

Mikami, T., H. Kamiya and M. Horio, The Mechanism of Defluidization of Iron Particles in a Fluidized Bed, Powder Technol., 89, 231-238 (1996)

Horio, M., Y. Iwadate and T. Sugaya, Particle Normal Stress Distribution around a Rising Bubble in a Fluidized Bed, Powder Technol., 96, 148-157 (1998)

Mikami, T., H. Kamiya and M. Horio, Numerical Simulation of Cohesive Powder Behavior in a Fluidized Bed, Chem. Eng. Sci., 53, 1927-1940 (1998)

Iwadate, Y., and M. Horio, Prediction of Agglomerate Sizes in Bubbling Fluidized Beds of Group C Powders, Powder Technol., 100, 223-236 (1998)

Sugiyama, H., S. Kagawa, H. Kamiya and M. Horio, Chlorine Behavior in Fluidized Bed incineration of Refuse-Derived Fuels, Environmental Eng. Sci., 15, 97-105 (1998)

Kaneko, Y., T. Shiojima and M. Horio, DEM Simulation of Fluidized Beds for Gas-Phase Olefin Polymerization, Chem. Eng. Sci., 54, 5809-5821 (1999)

Rong, D., T. Mikami and M. Horio, Particle and Bubble Movements around tubes Immersed in Fluidized Beds - A Numerical Study, Chem. Eng. Sci., 54, 5357-5754 (1999)

Kuwagi, K., T. Mikami and M. Horio, Numerical Simulation of Metallic Solid Bridging particles in a Fluidized Bed at High Temperature, Powd. Technol., 109, 27-40 (2000)

Horio, M., T. Fukumoto and Y. Kaneko, Direct Visual Observation of Gas-Phase Olefin Polymerization, Fluidization X, ed. by M. Kwauk, J. Li and W-C Yang, United Eng. Foundation, 589-596 (2001)

Kobylecki, R.P., K. Ohira, I. Ito, N. Fujiwara and M. Horio, Dioxin and Fly Ash Free incineration by Ash Pelletization and Reburning, Environ. Sci. Technol., 35, 4313-4319 (2001)

Takano, K., K. Nishii and M. Horio, Binderless

Granulation of Pharmaceutical Fine Powders with Coarse Lactose for Dry powder Inhalation, Powder Technol., 131, 129-138 (2003)

註2) 私の総説(ないし成書)9点

Horio, M., and C.Y. Wen, An Assessment of Fluidized-Bed Modeling, AIChE Symp. Ser., 73, No. 161, 9-20 (1977)

鞭巖, 森滋勝, 堀尾正毅, 「流動層の反応工学」培風館(1984)

堀尾正毅, 流動層の高速操作, 粉体工学会誌, 2380-89 (1986)

堀尾正毅, 流動層燃焼の技術動向, 燃料協会誌, 65, 235-246 (1986)

堀尾正毅, 流動層伝熱の現状, 「化学工学の進歩 21 燃焼・熱工学」, 化学工学協会編, 槇書店(1987)

堀尾正毅, 工学の本質と流動層の歴史, 「化学工学の進歩 26 流動層」, 化学工学協会編, 槇書店(1992)

Horio, M., Ch. 2 Hydrodynamics, Circulating Fluidized Beds, ed. by J.R. Grace, A.A. Avidan and T. M. Knowlton, Blackie Academic & Professional, 21-85 (1996)

堀尾正毅, 森滋勝監修, 流動層ハンドブック, 日本粉体工業技術協会編, 培風館(1999)

Horio, M., R. F. Kobilecki and M. Tsukada, Ch. 25 Instrumentation and Measurements, Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems, ed. by W.-C. Yang, Marcel Dekker (2003)

引用文献

Bramwell, Anna, 「エコロジー—起源とその展開 (Ecology in the 20th Century, A History)」(1989, 金子勉監訳:河出書房新社(1992))

Ehrenfeld, John R., A Strategic Framework for

Product Policy and Other Sustainable Practices, 2nd Intl. Conf. and Workshop on Product Oriented Policy, Stockholm, Sept. 1994

OECD編「農業の環境便益」農林水産省農業総合研究所監訳, 家の光協会(1999)

Saul, John R., "Unconscious Civilization", Penguin (1997)

Tudge, Colin, "Neanderthals, Bandits and Farmers, How Agriculture really Began" (邦訳題名: 農業は人類の原罪である), 新潮社(2002)

梅棹忠夫 「近代世界における日本文明 比較文明学序説」, 第1章 近代世界における日本文明 —文化と文明—, 中央公論社(2000)

梶井 功 「日本農業のゆくえ」(岩波ジュニア新書244)(1994)

環境省編 循環型社会白書 平成13年版 循環型社会の夜明け—未来へと続く挑戦—(2001)

佐伯康治「物質文明を超えて」, 日本エネルギー学会監修, コロナ社(2001)

砂川一郎 「宝石は語る」, 岩波新書 黄248 (1983)

神野直彦 「地域再生の経済学」中公新書(2002)

戦後日本の食料・農業・農村編集委員会編 「戦時体制」(シリーズ第1巻) 農林統計協会(2003)

堤 香津雄(川重) 私信(なお, 文中の数値は, 中沢清「太陽系の構造と起源」恒星社(1979)より)

中村一明 「火山の話」, 岩波新書 黄35 (1978), p.15

三輪茂雄 「粉の秘密・砂の謎」, 平凡社(1981)

中尾佐助 「栽培植物と農耕の起源」, 岩波新書 青版 G-103 (1966)

南亮進 「日本の経済発展」, 東洋経済(1992)

守田志郎 「農業にとって技術とは何か」農文協(1994)(東洋経済新報社1976)

造粒と粉碎との同時操作による 複合微細造粒粒子の連続生成プロセス —一回転円錐型容器を用いた乾式転動造粒法による—

杉本 益規*

Masunori Sugimoto

1. まえがき

近年,「ナノパーティクル」,「ナノテクノロジー」に代表されるように,「ナノ」というKeywordsが討論会,学会誌等において数多く見当たる.¹⁾ ホソカワ粉体工学振興財団の研究助成事業に応募する研究課題の中にも上記のKeywordsを含むテーマが急増しつつあるとも聞く.

ナノパーティクル,超微粒子を含む微粉末の生成法の開発にとともに,これらの微粒子の物理的,化学的処理による新しい材料の「創出」が注目されている.特に,ナノサイズの粒子を対象とするミクロ的「粒子設計」とそれに基づく新しい材料の「創出」は粉体工学分野のみならず,他の分野においてもその関心は高い.

この新しい材料の「創出」は新しい材料の「生産」との間には,未だ,かなりの距離があるように思われる.新しい材料の「創出」では,それが出来るか,否かに視点が置かれ,この範囲では,理学的立場にあり,「粉体は魅力ある素材」であろう.しかし,新しい材料の「生産」では,その取り扱われる「量」とその「効率」に視点を置かれ,工学的立場より,多量の微粒子群の処理とその複雑さを考えるとき,「粉体は魔物」であることを思い出させる.したがって,新しい材料の

「創出」から新しい材料の「生産」に至る道程には,今後解決すべき粉体工学的処理上の種々の課題が横たわっている.たとえば,粉末の微細化に伴う種々の表面効果,これによる付着,凝集等や,多種,多量の微粉末の処理における混合とそのスケールの微細化等はその例といえよう.

本報では,これらのことを視野に置き,回転円錐型容器内粒子挙動を利用した,造粒と粉碎との同時操作による複合微細造粒粒子の連続生成とその複合形態について検討した結果を解説してみる.

言うまでも無く,「造粒」操作は超微粒子を含む微粉末を原料とし,これらを複数個,あるいは複数種の微粒子,微粉末を単一「粒」に封じ込める操作の一つであり,マクロ的「粒子設計」(バルク設計)に基づく操作の一つであるといえる.

これにより得られる複合微細造粒粒子は最終製品としてのみならず,中間製品(素材)としても付加価値が高く,その期待は大きい.したがって,微粒子を含む微粉末を原料とした造粒粒子の微細化,複合化等,複合微細造粒粒子の生成とそのプロセスの開発は今後の期待される課題といえよう.

2. 複合微細造粒粒子の生成と粉体工学的課題

2.1 複合造粒粒子の微細化と混合スケール

特性の異なる多種類の(超)微粒子(以下,微粒子と呼ぶ)の混合物を原料とした複合材料の特

*富山大学名誉教授

〒930-0103 富山市北代5221-1

Tel, Fax : 076-434-4538

E-mail: msugimot@pc.ctt.ne.jp

性は、それを構成している個々の微粒子の物理的、化学的特性のみならず、これらの微粒子相互の配列（混合）状態等によるミクロ構造と密接な関係にある。すなわち、多種類の微粒子の「混合の度合」と「混合スケール」の大きさはこれから創出される複合材料や製品の特性を支配する。したがって、微粒子の「混合の均一性」と「混合スケールの微細化」は複合材料の創出の重要な構造制御の要素といえる。

いま、等量に混合（複合）された特性の異なるA、B 2種類の微粒子から成る複合材料を例に、その微粒子の「混合の均一性」と「混合スケール微細化」について考えてみる。複合材料を構成しているA、B 2種類の微粒子群の配列（混合）状態がチェスボードタイプに近いほど「混合の均一性」が高く、さらに、そのチェスボードの個々の「升目（square）」の大きさが微粒子の大きさに近いほど「混合スケール」の微細化の程度が高いと評価できよう。

複合材料あるいは製品を造る場合、多種類の微粒子群を直接混合した後、これを製品に成形する方法、また、微粒子群の取り扱いを容易にするために、まず、これらを複合微細造粒粒子に成形し、²⁾その後、これらを製品に成形する方法等が考えられる。

しかし、いずれの成形法においても、粉体工学的処理の立場から見れば、複合材料あるいは製品として認識できる（多）量の微細な粉末原料を微細な「混合スケール」で均一に混合することは容易ではない。そこには、粒子の微細化に伴う表面効果による付着、凝集等、あるいは偏析等起因するいくつかの粉体工学的課題があり、これを無視することはできない。

当然のことながら、「複合微細造粒粒子」とは、必要とする複数の異種成分の微粉末を単一の微細造粒粒子に封じ込めた造粒粒子である（単一成分からなる多種類の微細造粒粒子の集合体（混合物）ではない）。

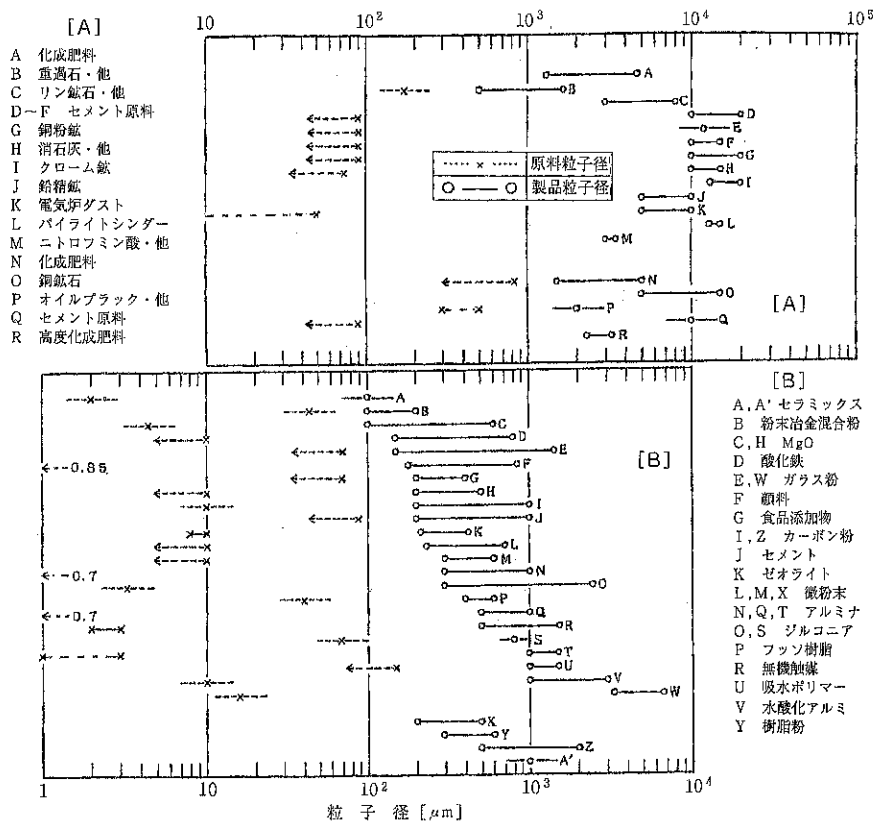


図1 造粒製品とその原料粉末の粒径に関する最近の動向
(A: 従来の乾式転動造粒法による B: 最近の各種造粒法による)

したがって、「複合造粒粒子の微細化」には、造粒粒子本体の「微細化」のみならず、複数成分の微粉末の「混合スケール」の微細化が不可欠な要件となる。期待される単一複合微細造粒粒子の最小粒子径は複数成分の微粉末の最小「混合スケール」の大きさに律速される。また、「混合スケール」の大きさが、これらにより造られる製品の微構造、特性とも密接な関係にあることを考えれば、その原料となる複合微細造粒粒子の「構造制御」と「粒径制御」は重要な課題といえる。³⁾

2.2 造粒粒子の微細化とその対策

図1は、従来の乾式転動造粒法において処理されている原料粉末とその造粒製品の粒径範囲(A)⁴⁾と、最近のニーズの高い代表的なそれらの粒径範囲(B)をそれぞれ整理し、比較したものである。同図より、後者(B)に示す原料粉末とその造粒製品の粒径は、前者(A)のそれに比較して1~2桁小さく、微細化されていることがわかる。

このように、多様化する最近の原料粉末や造粒製品の微細化、複合化に対応するには、従来の造粒装置やそのプロセスの見直し、改善等が必要と思われる。⁵⁾ 図1Bにあるように、最近ニーズの高い造粒製品の粒径が主として0.1~1mmの範囲にある。これは従来の造粒操作における原料粉末の粒径(図1A)に近い。このような造粒製品の微細化は、従来の転動造粒法にみられるように、Size Enlargement効果を目的とし、バインダー添加量の調節を主体とする粒径制御では困難といえる。

造粒操作において、Size Enlargement効果と同時に、生成される粗大造粒粒子を選択的に微細化できるSize Reduction効果の導入は造粒操作における有効な粒径制御の一手段といえよう。すなわち、「造粒」と「粉(解)砕」との同時操作による造粒法は、より均一粒径の微細造粒製品の生成の一プロセスとして期待できよう。

さらに、高機能化された造粒製品の需要の増加に伴い、造粒プロセスの連続化、省力化は今後の造粒技術の開発に関して不可欠な課題である。その対策の一つに、粉体プロセスの複合化があり、^{6,7)}「造粒」と「粉(解)砕」との同時操作による微細造粒粒子の連続生成プロセスはその一例といえよう。

3. 回転円錐型容器内粒子の流動化と容器軸方向偏析挙動

ここでは、後述の「回転円錐型容器内粒子の偏析挙動を利用した連続造粒操作」に関する理解を助けるために、まず、水平回転円錐型容器内粒子の軸方向偏析挙動について概略する。

3.1 回転円錐型容器内粒子の軸方向偏析⁸⁻¹¹⁾

水平回転円錐型容器内に装填された混合粒子は容器の回転に伴い流動化する。これにより、混合粒子は容器軸方向に対して特徴ある種々の偏析挙動を示す。図2には、粒度分布粒子群の容器軸方向に対する粒度偏析の代表例を示す。容器の高回転速度領域($n=90\sim100\text{rpm}$)では、粒径の大なる粒子群が容器大口径側に、小なる粒子群は小口径側に偏析している。この偏析傾向はコンカルミル内のボールの偏析特性と類似している。しかし、低回転速度領域($n=20\sim60\text{rpm}$)では、これらとは全く逆の偏析特性を示している。

これらの偏析は、以下に示すように、水平回転円錐型容器軸方向に対する臨界回転速度比 Nc 分布と、これに起因する粒子群の流下(cascading)表面の歪みによって与えられるものと考えられる。

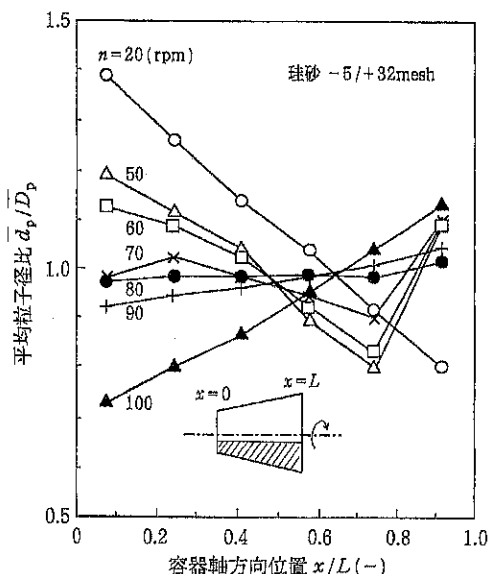


図2 水平回転円錐型容器軸方向粒度偏析に及ぼす容器回転速度の影響
($\bar{D}_p$; 全粒子平均径, $\bar{d}_p$; 偏析粒子平均径)

3.2 回転円錐型容器内粒子流下表面の歪みと軸方向移動^{12,13)}

回転円筒内に装填された粒子群の流下表面の最大傾斜角 β (粒子流下角とする) は円筒の回転に伴う遠心効果の増加とともに増大する。図3には、これらの測定結果の一例を示す。これより、粒子群が cascading flow を示す臨界回転速度比 Nc が比較的小さい範囲 ($0.1 < Nc < 0.4$) では、近似的に次式の関係が得られる。^{8,12)}

$$\beta = A Nc + B \quad (1)$$

ここで、 A は常数、 B は粒径、形状等の粒子特性に關係する値。なお、 D を円筒内径 (cm)、 n を回転速度 (rpm) とすれば、 Nc は次式で定義される。

$$Nc = n\sqrt{D} / 423 \quad (2)$$

したがって、容器軸方向に内径 (D) が変化する水平回転円錐型容器内では、容器軸方向に対する臨界回転速度比 Nc の分布が生ずる。これに伴い、水平回転円錐型容器内に装填された粒子群の粒子流下角 β も容器軸方向に変化する。

いま、容器小口径端 ($x=0$, $Dx=D_s$) からの軸方向位置 $x=x$ ($Dx=Dx$) における、臨界回

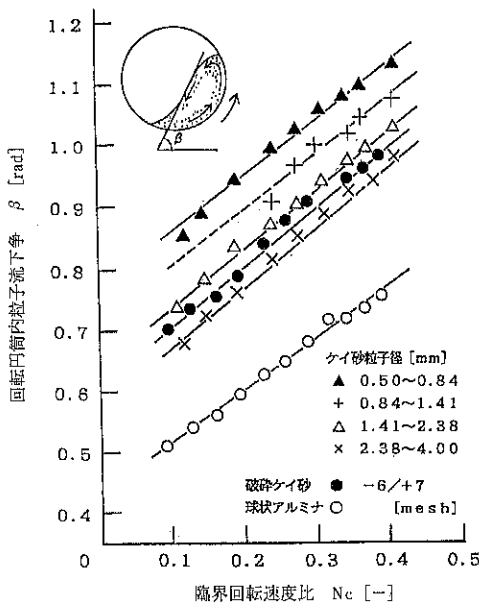


図3 回転円筒内粒子流下角 β に及ぼす臨界回転速度比 Nc

転速度比を Ncx とすれば、 $x=x$ における粒子流下角 βx は次式により与えられる。

$$\begin{aligned} \beta x &= A Ncx + B \\ &= (kAn) \sqrt{D_s + 2x \tan \theta} + B \end{aligned} \quad (3)$$

ただし、 $k=1/423$ 、 θ は円錐型容器の半頂角であり、円錐型容器の形状特性値の一つでもある。

これにより、図4に示すごとく、水平回転円錐型容器内に装填された粒子群は容器軸方向に歪んだ流下表面を形成する。すなわち、水平回転円錐型容器内に装填された粒子群の粒子流下角 βx は容器小口径端 ($x=0$, $Dx=D_s$) では最小値を、大口径端 ($x=L$, $Dx=D_L$) では最大値をとる。なお、容器軸方向に対する βx 分布は θ によっても変化する。

ここで、歪んだ粒子流下面での粒子の流下軌跡を検討するために、図5に示すように、 $x=x$ における粒子層断面の流下表面を直線 m (PQ) により近似し、 H を一定とすれば、粒子流下表面上

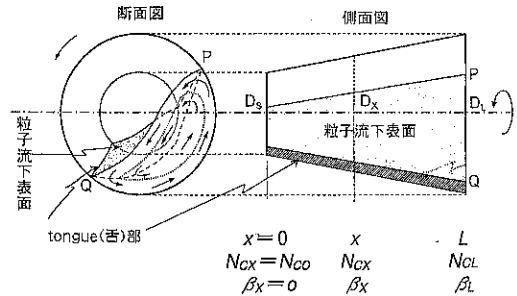


図4 水平回転円錐型容器軸方向の臨界回転速度比 Nc 分布と粒子流下表面の歪み

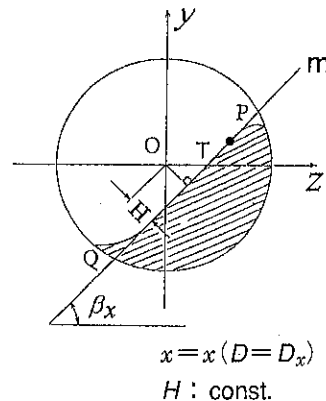


図5 水平回転円錐型容器内粒子層断面と粒子流下表面のモデル化

の点Tの座標 (x, y, z) は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} y &= z \tan \beta_x - H \sec \beta_x \\ &= z \tan (kAn \sqrt{D_s + 2x \tan \theta + B}) \\ &\quad - H \sec (kAn \sqrt{D_s + 2x \tan \theta + B}) \quad (4) \end{aligned}$$

(3), (4) 式をもとに、粒子流下面上の等高線とその面上の最大流下角方向 $\widehat{PQ}$ を推定することができる。これを図6に示す。

さらに、粒子流下面上部Pにある粒子が面上の最大流下角方向（容器小口径側）に向かって初速0で流下を開始し、流下運動に伴う表面上の各点の最大傾斜方向と慣性力とを逐次計算することにより、粒子の流下軌跡 (PQ') を推算することができる。これらの計算結果の一例を図6に示す。

これより、歪んだ流下表面上では、点Pにある粒子は流下するに従い、 $\widehat{PQ}$ を外れ、容器小口径側に移動し、舌部 (tongue) では Q' (小口径側) に達する。すなわち、歪んだ粒子流下表面を流下する粒子は1回の流下運動により、容器大口径側から小口径側に向かって軸方向に ΔX_c (: $Q \rightarrow Q'$) 移動する。

〈試算条件〉

$D_s = 90\text{mm}\phi$	$B = 0.087\text{rad}$
$D_L = 360\text{mm}\phi$	$A = 2.444\text{rad}$
$L = 300\text{mm}$	$g = 9800\text{mm/sec}^2$
$H = 15\text{mm}$	$\mu = 0.088$
$n = 0.67\text{rps}$	

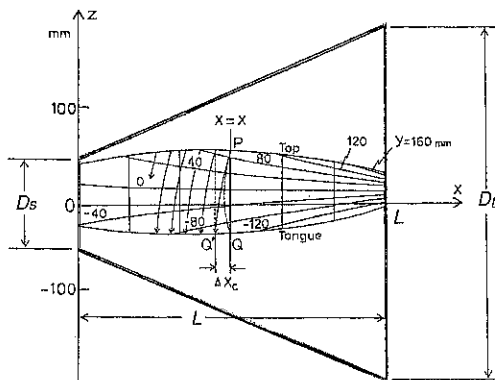


図6 水平回転円錐型容器内粒子流下表面上の粒子流下軌跡と容器軸方向移動の計算例

$\widehat{PQ}$ (---) : 粒子流下面最大傾斜角方向
 PQ' (→) : 粒子流下軌跡
 ΔX_c : 1回の流下運動による軸方向移動距離

3.3 回転円錐型容器内粒子の軸方向偏析を支配する2つの挙動¹³⁾

観測によれば、水平回転円錐型容器内粒子の軸方向偏析特性は、容器内の粒子層断面方向の偏析挙動のほかに、粒子流下面底部に位置する舌部 (tongue) における、下記の2つの偏析挙動によって与えられる。図7はこれらの挙動を模式的に示したものである。

偏析挙動1 : 流下運動により、PからQ'に達した粒子(1)が舌部において直ちに回転粒子層に取り込まれる場合、容器の回転に伴い、粒子はP'までリフトアップされる。流下と回転運動の繰返しにより、異径混合粒子群では、粒子層断面方向の粒度偏析により、粒子流下面近傍に位置し、易動性の大きい粒径の大なる粒子は容器小口径端 $x=0$ 側に、粒子層断面のcore部に偏析する小粒子は大口径端 $x=L$ 側に偏析する。(図2)

偏析挙動2 : PからQ'に流下した粒子が舌部において「遊び」を生ずる場合がある。この場合には、容器形状効果により、粒子は容器壁に沿って容器大口径側に転がり、Q'からQ''へと移動する。そこで、回転粒子層に取り込まれ、P''までリフトアップされる。この「遊び」をとまなう、流下と回転運動の繰返しにより、この粒子は容器小口径側から大口径側に移動する。最終的には、舌部での「遊び」の大きい粒子は大口径側に偏析する。なお、舌部における粒子の「遊び」は臨界回転速度比 Nc の増大に伴う、容器内粒子の cataract 運動の成長とともに増大する。また、低

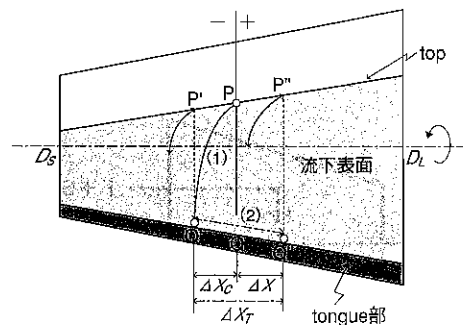


図7 水平回転円錐型容器内の粒子偏析模式図

偏析挙動：(1)
 粒子流下表面における偏析挙動 ΔX_c (→)
 偏析挙動：(2)
 舌部 (tongue部) における偏析挙動 ΔX_r (-----)
 容器の回転に伴う Lift up (.....→)

臨界回転速度比にあっても、容器内の混合粒子間の易動性が不連続的に異なる場合にも「遊び」が観測される。偏析挙動2が支配的な場合には、挙動1の場合とは逆の偏析傾向を示す。(図2)

4. 単一回転円錐型容器内粒子の偏析挙動を利用した造粒プロセスと複合操作

ここでは、低回転速度領域 ($Nc = 0.1 \sim 0.4$) にあって、粒子がcascading flowを示す、回転円錐型容器内の粒子の偏析挙動を利用した造粒プロセスとその複合操作に関する2, 3の応用例を示す。

4.1 連続分粒(級)操作^{11,12,14)}

図8には、回転円錐型容器内軸方向に対する粒子偏析挙動を利用した連続分粒操作の例を示す。図示のごとく、容器中央部に連続供給された混合粒子群(粒径差, 密度差, 形状差混合粒子等)は、容器軸方向に偏析し、分級(粒)され、容器両端からそれぞれ回収される。

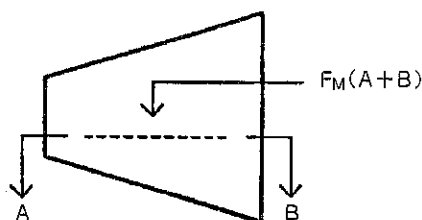


図8 連続分粒プロセスへの応用
(粒度, 密度, 形状差偏析)
 F_M : 混合粒子 (原料)

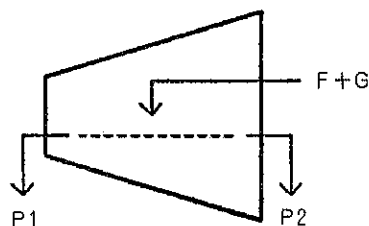


図9 連続造粒プロセスへの応用
(造粒と分粒との同時操作)
P1: 小造粒粒子製品
P2: 大造粒粒子製品
F: 原料粉末, G: バインダー

4.2 造粒と分粒との同時操作^{15,16)}

図9には、単一回転円錐型容器の転動効果による造粒操作と造粒粒子の偏析挙動による分粒(級)操作の複合操作(同時操作)の例を示す。容器中央部に供給された粉末はバインダーの添加により、造粒された後、分粒され、容器両端より、各造粒粒子がそれぞれ連続的に回収される。

図10には、 CaCO_3 粉末を原料とし、水をバインダーとした場合の造粒と分粒との同時操作によって生成された各造粒製品の粒度特性の一例を示す。同図は、容器両端より回収された各製品の平均径と、バインダー(G)/原料粉末(F)の質量供給比($W = G/F$)との実験結果である。同操作では、造粒製品のうち、粒径の大なる造粒粒子(平均粒径 $\bar{x}_{LO}$)は容器大口径端より、小なる造粒粒子($\bar{x}_{SO}$)は容器小口径端より回収される。

同操作では、 W の増大に伴い、生成される全造粒粒子群の平均径は増大する。これに伴い、容器大口径端から排出する粒径の大なる造粒粒子群($\bar{x}_{LO}$)の回収量も増加する傾向にある。

なお、同操作における造粒粒子の分粒(級)は、主として偏析挙動2によって支配されている。

4.3 閉回路造粒操作¹⁷⁾

図11には、単一回転円錐型容器を用いた、分級機不要の閉回路造粒プロセスのフローシートの例を示す。同操作では、造粒と同時に分粒(級)された微細造粒粒子(P1)は原料供給部にフィードバックされ、再造粒された後、粗大造粒粒子が最終製品(P2)として連続的に回収される。

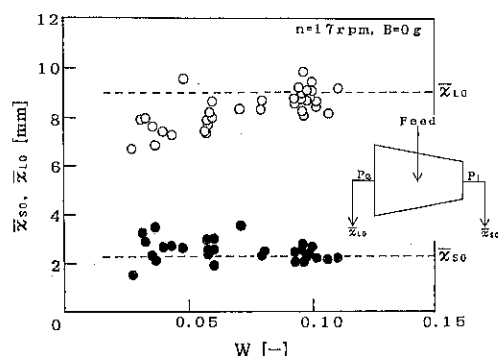


図10 造粒と分粒との同時操作における各排出端の造粒粒子径 ($\bar{x}_{LO}$, $\bar{x}_{SO}$) とバインダー・原料供給比 W との関係

上記の造粒操作は、いずれも単一装置内において、複数の「単位操作」を同時に行う「複合操作」の例である。これにより、造粒プロセスの省スペース化、省エネルギー化が期待される。

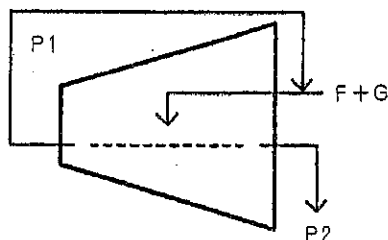


図11 閉回路造粒プロセスへの応用
(分級機不要の閉回路造粒)
P2：大造粒粒子製品

5. 造粒と粉砕との同時操作による微細造粒粒子の連続生成¹⁸⁾

ここでは、単一回転円錐型容器を用いた「造粒と粉砕との同時操作」による、複合微細造粒粒子の連続生成について記述する前に、その基礎となる、同容器を用いた「造粒と粉砕と分粒（級）との同時操作」による微細造粒粒子の連続生成の可能性とその機構について略述する。

5.1 造粒プロセスの概要

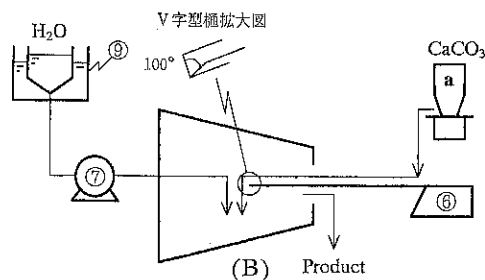
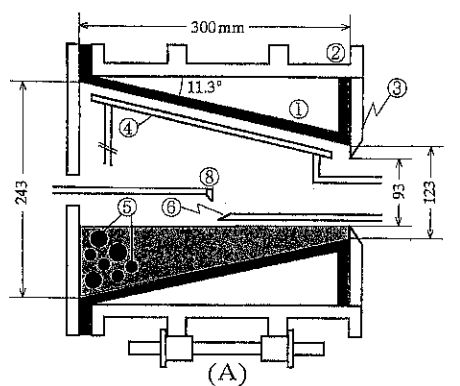
図12は、造粒機本体である単一回転円錐型容器 (A) と、これを用いた「造粒と粉砕と分粒（級）との同時操作」による、微細造粒粒子生成のための造粒プロセスのフローシート (B) である。

同プロセスでは、前述の「造粒と分粒（級）との同時操作」において、粗大造粒粒子群が偏析し、排出する、容器大口径端を封じ、そこで粗大造粒粒子群を選択的に粉砕し、微細化する。微細化された造粒粒子は容器小口径端から最終製品として連続的に回収される。以下、「造粒と分粒（級）との同時操作」による微細造粒粒子の連続生成について、実験例をもとに記述する。

同プロセスでは、原料粉末（ここでは、モデル試料として、平均径 $6\mu\text{m}$ の CaCO_3 粉末を採用）をテーブルフィーダaと輸送用電磁フィーダ⑥により容器中央部に連続定量供給する。バインダー（水を採用）をローラポンプ⑦とノズル⑧を通して、同様に、容器中央部に、連続定量滴状供給す

る。造粒機本体である回転円錐型容器内には、スクレーパ④が、小口径端には製品回収用オリフィス型出口堰③が装着されている。また、粉砕媒体⑤（直径16mmと30mmの混合磁製ボール）が少量装填されている。

同操作は、円錐型容器の回転に伴う、(i) 転動効果による造粒、(ii) 造粒粒子群の軸方向粒度偏析効果による分粒、(iii) 粉砕媒体による選択的粉（解）砕、等の3つの単位操作を単一回転円錐型容器内にて同時に行う造粒プロセスであり、粉体プロセスの複合化の代表例といえよう。



- | | |
|--------------|-------------|
| ① 円錐型容器 | ② 回転円筒 |
| ③ オリフィス型出口せき | ④ スクレーパ |
| ⑤ 磁製ボール | ⑥ 輸送用電磁フィーダ |
| ⑦ ローラポンプ | ⑧ ノズル |
| ⑨ 恒温槽 | a テーブルフィーダ |

図12 単一回転円錐型容器 (A) を用いた「造粒と粉砕と分粒（級）との同時操作」による微細造粒生成プロセスのフローシート (B)

5.2 粉砕による造粒粒子の微細化

図13は、造粒操作に粉砕操作を付加した場合のSize Reduction 効果を示した実験結果の一例である。

少量の粉砕媒体の装填により、得られた造粒粒子径 ($R=50\%$ 径) は粉砕のない場合 ($B=0$)

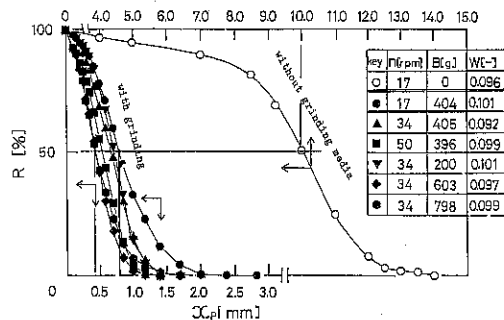


図13 造粒粒子の微細化に及ぼす粉碎効果
 n : 容器回転速度, B : ボール装填量,
 W : バインダー・原料供給速度比

の1/10以下に微細化されている。粉碎効果を促す容器回転速度 (n), 粉碎媒体の装填量 (B) の増大により, 造粒粒子の微細化が促されている。

5.3 造粒粒子の微細化に及ぼす2, 3の操作条件

図14は, 造粒粒子平均径 $\bar{x}_p$ に及ぼす原料粉末に対するバインダーの質量供給速度比 W の影響について, [A] 容器回転速度 n , [B] 粉碎媒体装填量 B をパラメータに示したものである。同図[A]より, 粉碎効果の小さい $n=17\text{rpm}$ の場合を除く, 粉碎効果の比較的大きい高回転速度 $n=34, 50\text{rpm}$ の場合には, 造粒粒子径 $\bar{x}_p$ は W の増大とともに減少している。また, その減少の度合い

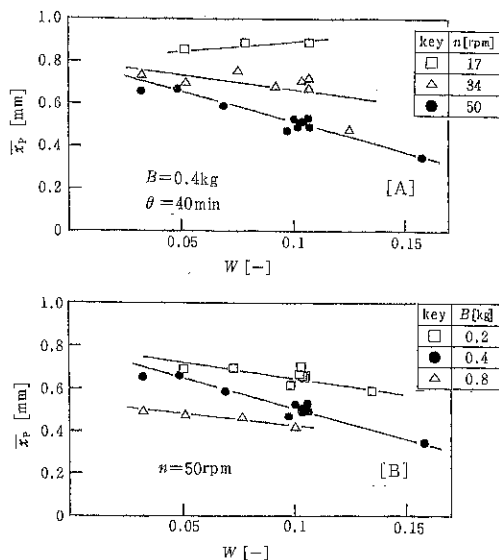


図14 造粒製品の粒径 $\bar{x}_p$ に及ぼすバインダー・原料供給比 ($W=G/F$) の影響

は n の増大とともに大きくなっている。これらの結果は, 粉碎を伴わない従来の転動造粒操作の特性とは逆である。また, 同図[B]に示すように, 粉碎媒体の装填量 B の増加に伴う粉碎効果についても同様の傾向が認められる。

これらの特性は以下のごとく考察できる。

同操作では, 「バインダー/原料供給比 (W)」の増大は (i) 容器中央部 (造粒域B) における粗大造粒粒子の生成量の増大を促し, (ii) 容器大口径端 (粉碎域A) に偏析する (粗大) 造粒粒子量を増大せしめる。その結果, (iii) 粉碎により微細化される造粒粒子の生成量が増大し, (iv) 造粒製品全体の微細化が促される。勿論, (v) 「粉碎効果」の増大も造粒製品の微細化を促す。

これらの考察について, 以下のごとく, 2, 3の仮定をもとに定式化してみる。

5.4 造粒プロセスのモデル化と造粒機構

図15のごとく, 同回転円錐型容器による造粒と粉碎と分粒との同時操作について, 容器内を仮想的な3つの領域 (粉碎域A, 造粒域B, 整粒域C) に分け, 同容器内粒子の偏析挙動を以下のごとくモデル化する。

同容器中央部 (造粒域B) に連続供給された原料粉末はバインダーの滴下により造粒される。造粒粒子群は同容器内での軸方向偏析効果により分粒される。造粒粒子のうち, より微細な造粒粒子群は小口径側 (整粒域C) に偏析し, 整粒され, 小口径端より製品として回収される。

一方, 粗大造粒粒子群は大口径側 (粉碎域A)

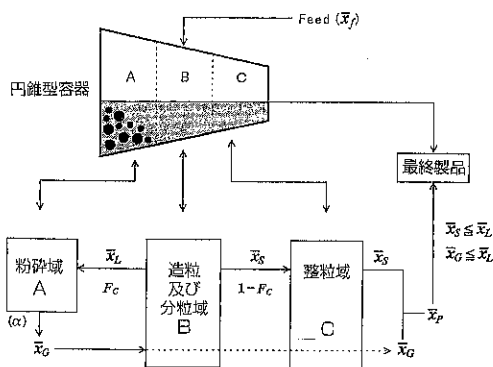


図15 単一回転円錐型容器を用いた造粒と粉碎と分粒との同時操作による造粒プロセスモデル

に偏析し、そこで粉碎媒体により、選択的に粉碎される。微細化された造粒粒子群は粒度偏析により、小口径側に移動し、連続的に回収される。

いま、「造粒域B」にて生成された全造粒粒子のうち、「粉碎域A」に偏析する大造粒粒子（粗大造粒粒子）の割合を F_C とし、その平均径を $\bar{x}_L$ とする。これらが全て粉碎によって、 $\bar{x}_G$ なる微細造粒粒子となるものとする。一方、粉碎されずに「整粒域C」へ偏析した小造粒粒子（割合： $1-F_C$ ）の平均径を $\bar{x}_S$ とすれば、小口径端にて回収される最終造粒製品の平均径 $\bar{x}_P$ は、

$$\bar{x}_P = F_C \bar{x}_G + (1 - F_C) \bar{x}_S \quad (5)$$

上式の両辺を $\bar{x}_S$ で除し、無次元化すれば、

$$\bar{x}_P / \bar{x}_S = \{ (\bar{x}_L / \bar{x}_S) (\bar{x}_G / \bar{x}_L) - 1 \} F_C + 1 \quad (6)$$

ここで、前述の「造粒と分粒（級）との同時操作」の実験結果等をもとに、 F_C 、 $(\bar{x}_L / \bar{x}_S)$ 、 $(\bar{x}_G / \bar{x}_L)$ を実測可能な操作変数に置き換える。

(i) 偏析割合 $F_C = W / W^*$ (W^* は造粒可能な W の上限値)と置く。 F_C は粗大造粒粒子の生成割合に相当し、 W に近似的に比例する。

(ii) 粉碎前の偏析造粒粒子の粒径比 $(\bar{x}_L / \bar{x}_S) = k$ とする（図9の実験結果より）。

(iii) 粉碎前後の粒径比 $(\bar{x}_G / \bar{x}_L) = 1 - \alpha$ とする。ここで、 α を、粉碎の強度を0から1.0の範囲で評価できる粉碎強度指数 ($0 \leq \alpha < 1.0$)と定義し、以下の条件を満足する。

粉碎が無い場合；

$$(\bar{x}_G / \bar{x}_L) = 1 \text{ となり, } \alpha = 0$$

粉碎がある場合；

$$0 < (\bar{x}_G / \bar{x}_L) < 1 \text{ となり, } 1 > \alpha > 0$$

これらより、(5)式を整理すれば、次式となる。

$$\bar{x}_P / \bar{x}_S = \{ k(1 - \alpha) - 1 \} W / W^* + 1 \quad (7)$$

図16は、(7)式をもとに、粉碎強度指数 α をパラメータに、 $\bar{x}_P / \bar{x}_S$ と W / W^* との関係を示したものである。

これらの関係により、図13の実験結果を説明することができる。すなわち、粉碎強度指数 α が増大し、 $\bar{x}_G < \bar{x}_S$ となれば、 W の増大に伴い最終造粒製品は微細化される。

これより、単一回転円錐型容器を用いた「造粒と粉碎と分粒（級）との同時操作」による造粒操作における「粒径制御」は「バインダーの添加量」と「粉碎効果」により可能となり、「バインダーの添加量」の増大と「粉碎効果」の増大により、造粒製品は微細化は促される。

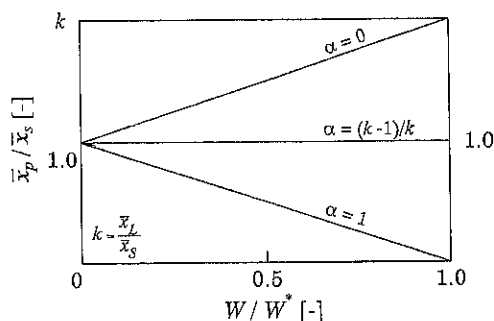


図16 造粒プロセスモデルEq (7)による造粒粒子径 ($\bar{x}_P / \bar{x}_S$) と粉碎強度指数 α 及びバインダー・原料供給比 W / W^* との計算結果

6. 造粒と粉（解）砕との同時操作による複合微細造粒粒子の連続生成と複合形態^{19,20)}

ここでは、上述の単一水平回転円錐型容器を用いた「造粒と粉（解）砕との同時操作」による複合微細造粒粒子の連続生成の可能性とその複合形態について実験例をもとに略述する。

6.1 原料粉末の「乾式供給法」による複合微細造粒粒子の生成と複合形態

6.1.1 原料粉末の乾式供給法による造粒プロセス

原料粉末とバインダー：同造粒操作では、原料粉末には、 CaCO_3 粉末（平均径約 $6\mu\text{m}$ ）と、 SiC 粉末（ $0.4\mu\text{m}$ ）をモデル試料として、水をバインダーとして採用し、これら2成分粉末による複合微細造粒粒子の連続生成を試みている。

これは、前述のごとく、 CaCO_3 粉末を原料粉末とした場合、造粒粒子の微細化が可能であること、また、後述のごとく、微細造粒粒子の複合形態の分析等が比較的容易であること等を考慮したものである。

乾式供給法による造粒プロセス：図17には、

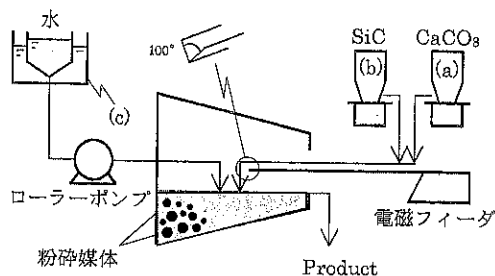


図17 「乾式供給法」による造粒プロセスのフローシート

「乾式供給法」による造粒プロセスのフローシートを示す。同操作では、図示のごとく、 CaCO_3 、 SiC の各乾燥原料微粉末を別々の供給装置（テーブルフィーダa, b）を通して連続供給する。これは微粉末の「混合」の困難さと、供給時の偏析等による組成変動を小さくし、長時間にわたり安定した連続定量供給を可能にするためである。

同操作のごとく、 CaCO_3 と SiC の両粉末ともに乾燥粉末として連続供給する方法を、ここでは「乾式供給法」と呼び、後述の「湿式供給法」と区別する。

なお、ここでは、原料粉末（ CaCO_3 と SiC の両粉末）に対するバインダー（水）の体積供給速度比 $W_V = 0.30$ ，容器回転速度 $n = 50\text{rpm}$ のもとで得られた実験結果を中心に示す。

6.1.2 SiC 凝集体の粒度特性にもとづく複合形態の特定化と形態モデルの推定

図18（写真）は、 SiC と CaCO_3 の2成分粉末の乾式供給法により生成された複合微細造粒粒子の

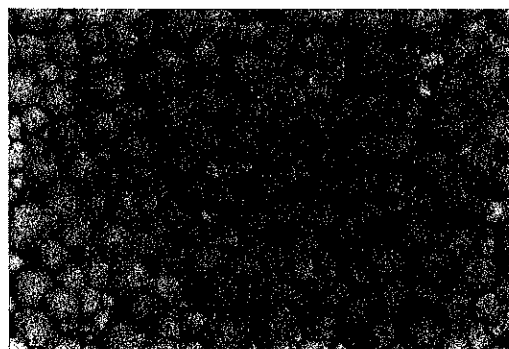


図18 複合造粒粒子（最終製品）の写真

代表例である。球状に近い微細造粒粒子群が多く観察される。これは転動造粒機の特徴の一つである造粒粒子の転動効果によるものと思われる。なお、これらの50%粒子径は約0.5mmである。

単一複合造粒粒子の複合形態の特定化：本操作では、 CaCO_3 と SiC の2成分粉末から成る単一微細造粒粒子の複合形態を特定するために、単一微細造粒粒子内に含まれている SiC 凝集体の粒度特性に着目し、その粒度特性より、造粒粒子の複合形態モデルの推定を試みている。

なお、ここでは、本造粒プロセスにより生成された造粒粒子を対象に、下記の手順により、 SiC と CaCO_3 の2成分粉末から成る複合微細造粒粒子内に含まれている SiC 凝集体を分離したのち、顕微鏡と画像処理解析装置により、造粒粒子とこれに含まれる各 SiC 凝集体の粒径（いずれもHeywood径）とその分布を求める。

これらの粒度特性をもとにその複合形態を検討した結果、特徴的な6種類の複合形態モデルに分類できることを得、これらを図19に示す。以下にその概要を示す。

同プロセスにより生成された複合造粒粒子群を約120℃で約1時間乾燥し、篩分したのち、

- (1) 複合微細造粒粒子内に含まれている SiC 凝集体を崩壊することなく分離するために、造粒粒子を1,000℃で1時間加熱し、造粒粒子内の SiC 凝集体を焼き固める。

図19-I-画像aは、加熱された造粒粒子の画像である。これを「造粒粒子a」と呼び、そのHeywood径を D_p とする。

- (2) 単一造粒粒子aに HCl 溶液を加え、 CaCO_3 粉末を溶解し、 SiC 凝集体を分離する。

図19-I-画像bは、この処理後に残留した凝集体群の画像である。これらを「 SiC 凝集体b」と呼び、それらの平均粒径を $\bar{d}_{pb}$ とする。

- (3) SiC 凝集体bの一部には、より微細な SiC 凝集体から成る「ブドウ状」の凝集体が観測され、これを解体するために、さらに、 NaOH と EDTA-2Na 試薬を添加する。

図19-I-画像cは、これらの解体処理後に観測された凝集体群の画像である。これらを「 SiC 凝集体c」と呼び、これらの平均粒径を $\bar{d}_{pc}$ とする。

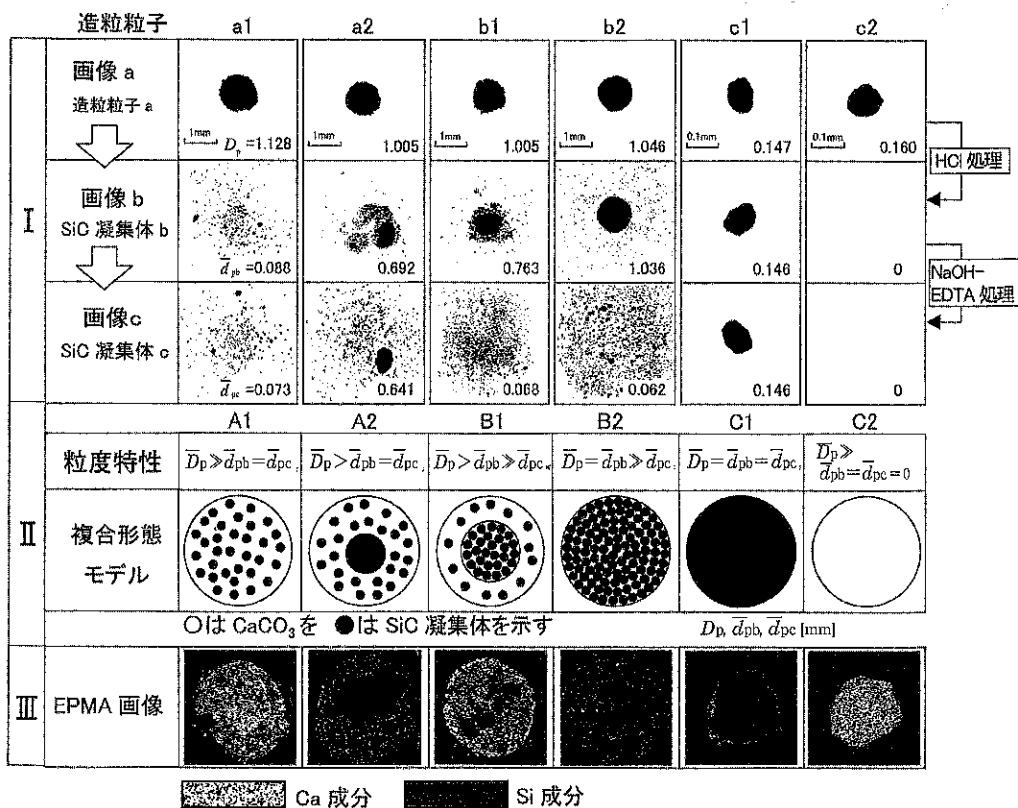


図 19 複合造粒粒子内の SiC 凝集体の粒度特性に基づく複合形態の推定とその形態モデル

図 19-II には、上記の手順で得られた複合造粒粒子とこれに含まれる各 SiC 凝集体の粒度特性をもとに推定された特徴的な 6 種類の複合形態のモデル図を示す。

なお、同図において、造粒粒子 c1 は上記の処理を通して造粒粒子の粒径、形状の変化がほとんど認められないことから、SiC 微粉末のみから成る非複合造粒粒子であり、また、c2 は HCl 溶液処理後の残留物が認められないことから、CaCO₃ 微粉末のみから成る非複合造粒粒子であると推定される。

図 19-III には、複合造粒粒子の EPMA 画像解析結果の代表例と、複合形態モデルとの比較を示す。²⁰⁾

6.1.3 造粒粒子群とその複合形態

同プロセスから連続的に生成される多数の複合微細造粒粒子群の複合形態を特定する場合には、

同一条件下で生成された複合微細造粒粒子であっても、その特性にバラツキがあるものと考えられる。これらを総合的に特定し、評価する場合には、複数の造粒粒子群を対象に統計的に処理する必要がある。

ここでは、以下のごとく、複数の造粒粒子群を対象にその複合形態の特定化を試みている。

容器小口径端から回収され、約 120℃ で乾燥された造粒粒子群を分析用小型篩により分級したのち、篩目開平均径 $D_s = 0.128 \sim 0.925$ mm の範囲にある粒径の異なる代表的な 4 種類 ($D_s = 0.128, 0.230, 0.460, 0.925$ mm) の造粒粒子群を 1000℃ にて加熱し、造粒粒子群に含まれている SiC 凝集体を焼き固める。

これらを対象に、各粒径ごとに、100～300 個の造粒粒子を無作為抽出し、これらを上述の手順 (1)～(3) により処理する。

図 20、21 は、篩目開平均径 $D_s = 0.925$ mm と

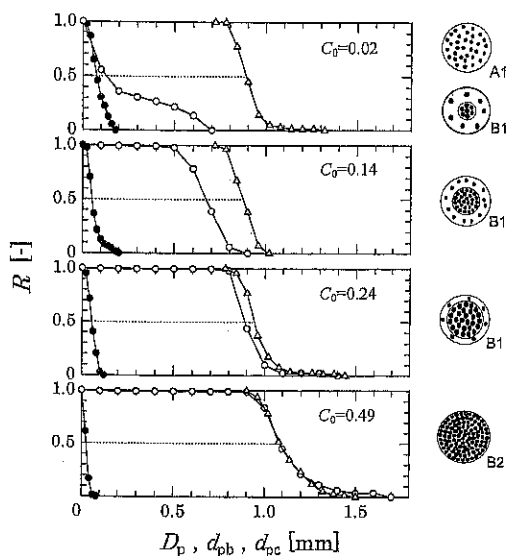


図20 造粒粒子 ($\bar{D}_s = 0.925\text{mm}$), SiC凝集体b, cの粒度分布に及ぼすSiC濃度 C_o の影響 ($B = 0.4\text{kg}$, $n = 50\text{rpm}$)
 $[\triangle: \text{造粒粒子 } (D_p), \bigcirc: \text{SiC凝集体b } (d_{pb}), \bullet: \text{SiC凝集体c } (d_{pc})]$

$D_s = 0.128\text{mm}$ の大, 小の造粒粒子群を代表例に, 各造粒粒子群から抽出された, 100~300個の造粒粒子群a (Heywood径 D_p) と, それらに含まれているSiC凝集体b (d_{pb}), 凝集体c (d_{pc}) の各粒度分布を算出し, 原料粉末中のSiC濃度 C_o をパラメータに示したものである。なお, 本報では, SiC濃度 C_o を, 原料粉末 (SiCと CaCO_3 の混合粉末) に対するSiC粉末の体積供給速度比と定義する。

図20よりわかるように, $D_s = 0.925\text{mm}$ と粒径の比較的大きい複合造粒粒子では, C_o の変化に対して, 造粒粒子群aとこれらに含まれている凝集体cの粒度 (D_p, d_{pc}) 分布の変化はほとんど認められない。

一方, SiC凝集体bの粒度 (d_{pb}) 分布は C_o の変化に伴い, 大きく変化している。すなわち, $C_o = 0.02$ では, SiC凝集体bの粒度分布は凝集体cの粒度分布寄りであるが, C_o の増加に伴い, SiC凝集体bの粒度分布は造粒粒子群aの粒度分布に近づく。 $C_o = 0.49$ では, SiC凝集体bの粒度分布は造粒粒子群aのそれとほぼ一致している。

これらの粒度特性より, $D_s = 0.925\text{mm}$ の造粒粒子群では, SiC濃度 C_o の増大に伴い, 複合造粒

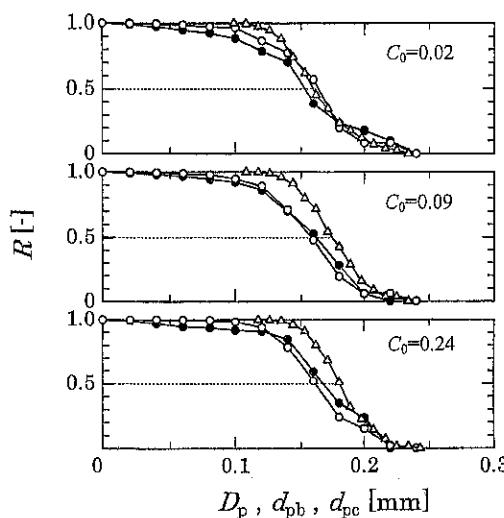


図21 造粒粒子 ($\bar{D}_s = 0.128\text{mm}$), SiC凝集体b, cの粒度分布に及ぼすSiC濃度 C_o の影響 ($B = 0.4\text{kg}$, $n = 50\text{rpm}$)
 $[\triangle: \text{造粒粒子 } (D_p), \bigcirc: \text{SiC凝集体b } (d_{pb}), \bullet: \text{SiC凝集体c } (d_{pc})]$

粒子内のブドウ状SiC凝集体が成長し, $C_o = 0.49$ では, 複合造粒粒子全体がブドウ状SiC凝集体により形成されているものと推定される。同図右側には, これらの粒度特性から推定される複合形態モデルを示す。

一方, 比較的粒径の小さい $D_s = 0.128\text{mm}$ の複合造粒粒子では, 図21に示すように, C_o に無関係に, SiC凝集体b, cの粒度分布はこれを含む造粒粒子群aの粒度分布と近似し, その差異は小さい。これらの粒度特性より, このような微細な造粒粒子群では, 単一成分の粉末から成る非複合造粒粒子に近い造粒粒子群が多く存在しているものと推定される。

これより, 複合造粒粒子の複合形態は供給原料粉末中のSiC粉末濃度 C_o と造粒粒子粒径 D_p に大きく支配されていることがわかる。

6.1.4 「乾式供給法」による造粒粒子の複合形態と造粒粒子径

原料中のSiC濃度の影響: 図22は, 粉碎媒体装填量が一定 ($B = 0.4\text{kg}$) のもとで, 「乾式供給法」により生成された造粒粒子の複合形態に及ぼす造粒粒子粒径と原料中のSiC濃度の影響について示したものである。なお, 同図には, 造粒粒子群の

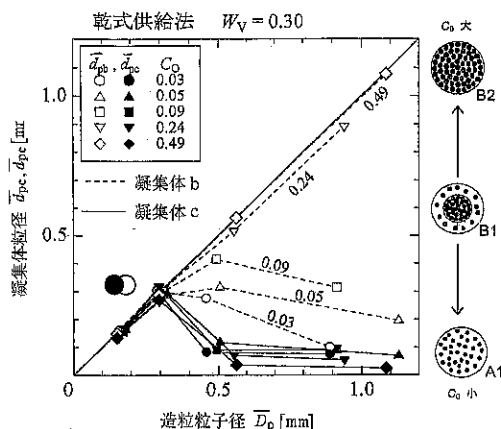


図22 造粒粒子の複合形態 (SiC凝集体粒度特性) に及ぼすSiC濃度 C_o の影響 ($B=0.4\text{kg}$, $n=50\text{rpm}$) [C_o :原料粉末中のSiC粉末の体積分率]

平均径 $\bar{D}_p$ とこれらに取り込まれているSiC凝集体b, cの各平均径 $\bar{d}_{pb}$, $\bar{d}_{pc}$ との関係を原料中のSiC濃度 C_o をパラメータに示す。

同図よりわかるように、粒径の比較的大きい、平均径 $\bar{D}_p > 0.3\text{mm}$ の造粒粒子では、いずれも、 $\bar{D}_p \geq \bar{d}_{pb} > \bar{d}_{pc}$ の関係にあり、複合造粒粒子が形成されているものと推定される。また、SiC凝集体cの平均径 $\bar{d}_{pc}$ は $\bar{D}_p$, C_o の変化に対して、大略 $\bar{d}_{pc} < 0.1\text{mm}$ にあるのに対して、これらの集合体により形成されているSiC凝集体bの平均径 $\bar{d}_{pb}$ は C_o の増大に伴い増大している。

これらの粒度特性の変化から、平均径 $\bar{D}_p > 0.3\text{mm}$ の造粒粒子では、同図(右図)の複合形態モデルに示すごとく、 C_o の増大に伴い、造粒粒子内部に形成されるブドウ状SiC凝集体は成長し、ついには、造粒粒子全体を占める傾向にあるものと推定される。

また、平均径 $\bar{D}_p < 0.3\text{mm}$ である微細造粒粒子では、 C_o に無関係に $\bar{D}_p \approx \bar{d}_{pb} \approx \bar{d}_{pc}$ となり、この粒径範囲にある微細造粒粒子では非複合造粒粒子が多く生成されているものと考えられる。

粉碎媒体装填量の影響: 図23は、造粒粒子の微細化とその複合形態に及ぼす粉碎媒体装填量の効果について、図22と同様に整理したものである。同図では、SiC濃度が一定($C_o=0.24$)のもので、生成された複合造粒粒子群の平均径とSiC

凝集体b, c各平均径との関係を粉碎媒体装填量 B パラメータに示したものである。

同図からもわかるように、粉碎媒体の装填量 B の変化に対して、造粒粒子内に含まれるSiC凝集体bの各平均径 $\bar{d}_{pb}$ は複合造粒粒子の平均径 $\bar{D}_p$ に近似し、SiC凝集体cの各平均径は、 $\bar{D}_p$ に無関係に約 $\bar{d}_{pc} = 0.1\text{mm}$ となっている。このことより、 $C_o=0.24$ のもとで生成された $\bar{D}_p > 0.3\text{mm}$ の複合造粒粒子は、粉碎媒体装填量 B に無関係に、同図の複合形態モデルB2に示すような造粒粒子全体がブドウ状の凝集体から形成されているものと推定される。

一方、 $\bar{D}_p < 0.3\text{mm}$ の造粒粒子では、図22と同様、 $\bar{D}_p \approx \bar{d}_{pb} \approx \bar{d}_{pc}$ となり、非複合造粒粒子が多く生成され、粉碎効果の増大に対しても、この粒径範囲の微細造粒粒子では、その複合化は困難であることを示している。

これは、連続供給されたSiCと CaCO_3 との乾燥2成分粉末が同造粒プロセスにおいて到達し得る最小「混合スケール」の大きさに関係するものと考えられる。したがって粒子径 $\bar{D}_p < 0.3\text{mm}$ の微細な複合造粒粒子を生成するには、両粉末の「混合スケール」をより微細化するような対策を講ずる必要があると思われる。

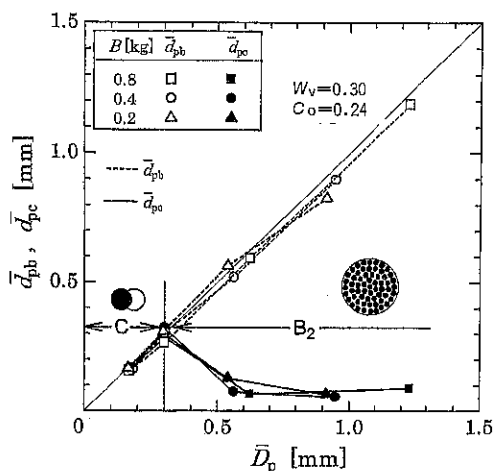


図23 造粒粒子の複合形態 (SiC凝集体粒度特性) に及ぼす粉碎媒体 (ボール) 装填量 B の影響 ($n=50\text{rpm}$)

6.2 原料粉末の「湿式供給法」による複合造粒粒子の微細化と複合形態²¹⁾

6.2.1 湿式供給法による造粒プロセス

図24には、「湿式供給法」による造粒プロセスのフローシートを示す。SiCとCaCO₃との2成分微粉末のうち、より微細なSiC粉末をバインダーである水に混入し、SiC・水スラリー状にして、バインダーとともにローラポンプとノズルを通して容器中央部に連続定量滴状供給する。一方、CaCO₃粉末を乾燥状態でテーブルフィーダ(a)により、容器中央部に連続定量供給する。ここでは、これらの原料粉末の供給法を「湿式供給法」と呼ぶ。

この「湿式供給法」では、乾式造粒操作におけるバインダーの挙動（バインダーの微粒子間の微細間隙への浸透効果と乾燥微粒子表面の濡らし効果等）を利用することにより、2成分微粉末の「混合スケール」の微細化を期待し、試行されたものである。すなわち、2成分粉末のうち、SiC粉末をバインダーに混入し、供給することにより、バインダーとともに、SiC粉末をCaCO₃粉末層内の微細間隙に浸透、分散させ、この2成分粉末の「混合スケール」の微細化を促す。

なお、ここでは、原料粉末に対するバインダー（水）の体積供給速度比 $W_v=0.30$ 、磁性ボール装填量 $B=0.4\text{kg}$ 、容器回転速度 $n=50\text{rpm}$ のもとで得られた実験結果を中心に示す。

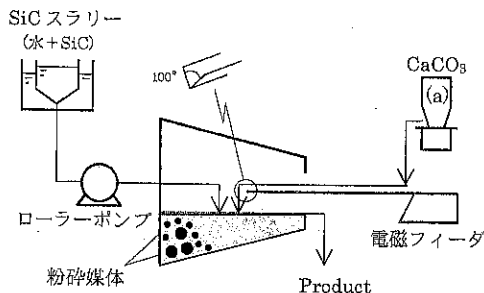


図24 「湿式供給法」による造粒プロセスのフローシート

6.2.2 粒度分布に及ぼす「湿式供給法」の影響

図25は、乾式供給法では、複合化が困難であると推定された、 $D_s=0.128\text{mm}$ の微細造粒粒子を対象に、その複合形態に及ぼす湿式供給法の影

響について、乾式供給法の結果と比較して、示したものである。なお、両者は、SiC粉末の供給法以外は全て同一条件下で得られた結果である。

図25Aは、湿式供給法により生成された複合造粒粒子群とこれらに含まれているSiC凝集体b, cの各粒度分布である。同図からもわかるように、湿式供給法により生成された造粒粒子では、複合造粒粒子、SiC凝集体b, cの各粒度分布はそれぞれ大きく異なり、これらの粒度特性より、複合微細造粒粒子の生成の可能性が推定される。

一方、図25Bに示すごとく、乾式供給法により生成された造粒粒子では、図21の結果と同様に、三者の各粒度分布はほぼ一致し、非複合微細造粒粒子が多く生成されているものと推定される。

これらの結果より、同じ原料粉末から生成された複合造粒粒子であっても、原料粉末の供給法によって、その複合形態はかなり異なることがわかる。

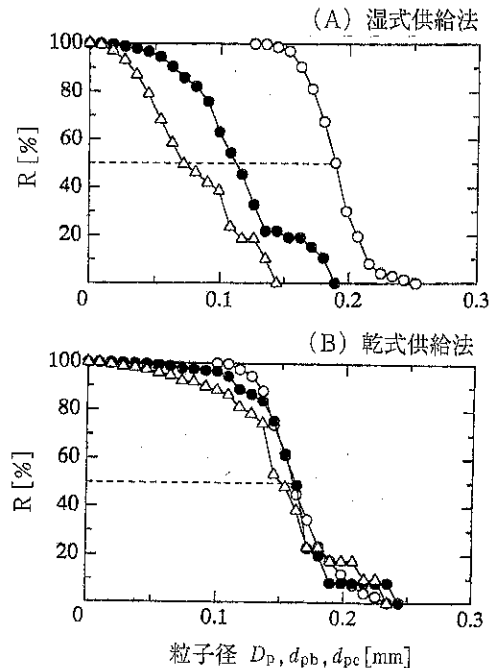


図25 微細造粒粒子群 ($D_s=0.128\text{mm}$) に含まれるSiC凝集体b, cの粒度分布に及ぼすSiC供給法の影響 ($W_v=0.30$, $Co=0.03$, $B=0.4\text{kg}$, $n=50\text{rpm}$)
[△: 造粒粒子 (D_p), ○: SiC凝集体b (d_{pb}), ●: SiC凝集体c (d_{pc})]

6.2.3 「湿式供給法」による造粒粒子の複合形態とこれに及ぼす造粒粒子径とSiC濃度

図26は、湿式供給法によって得られた複合造粒粒子の平均粒径 ($\bar{D}_p$) とこれに含まれているSiC凝集体b, cの各平均粒径 ($\bar{d}_{pb}$, $\bar{d}_{pc}$) を原料中のSiC粉末濃度 C_o をパラメータに示したものである。同図では、特に微細造粒粒子 ($\bar{D}_p < 0.3\text{mm}$) の複合化による粒度特性を明確にするために、これらを両対数紙上に点綴している。

同図でもわかるように、湿式供給法により得られた複合造粒粒子では、少なくとも、 $\bar{D}_p = 0.15 \sim 1.0\text{mm}$ の粒径範囲においては、各平均粒子径は異なり、 $\bar{D}_p > \bar{d}_{pb} > \bar{d}_{pc}$ の関係にある。このことから、乾式供給法では得られなかった微細造粒粒子 ($0.15 < \bar{D}_p < 0.3\text{mm}$) においても、複合造粒粒子の生成が可能であるものと推定される。

これは、前述のごとく、バインダーに混入されたSiC微粉末がバインダーの挙動に同伴することにより、SiCとCaCO₃との2成分粉末の「混合スケール」の微細化が促されたことによるものと考えられる。

また、湿式供給法で得られた造粒粒子内のSiC凝集体b, cの粒度特性に注目してみる。湿式供給法では、SiC凝集体bの粒径 $\bar{d}_{pb}$ は C_o に無関係に、これらを含む複合造粒粒子の粒径 $\bar{D}_p$ に比較してわずかに小さい。一方、SiC凝集体cの粒径 $\bar{d}_{pc}$ は C_o の増大に伴い、SiC凝集体bのそれに

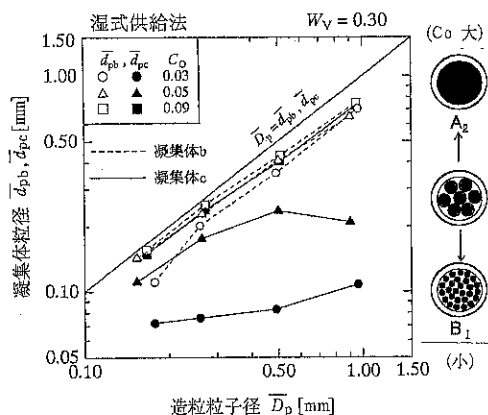


図26 造粒粒子の複合形態 (SiC凝集体粒度特性) に及ぼすSiC濃度 C_o の影響 ($B = 0.4\text{kg}$, $n = 50\text{rpm}$) [C_o : 原料粉末中のSiC粉末の体積分率]

近づいている。これらの粒度特性をもとに、 C_o の増大とこれに伴う造粒粒子の複合形態の変化を模式的に描けば、大略、同図右図に示す複合形態モデルとなる。同図に示すように、湿式供給法では、少なくとも、 $0.15 < \bar{D}_p < 1.0\text{mm}$ の範囲にある複合造粒粒子はいずれも、SiC粉末濃度 C_o の増大に伴い、SiC凝集体cの粒径 $\bar{d}_{pc}$ が成長し、ついにはSiC凝集体cをcoreとする皮膜 (shell) 型の複合造粒粒子が生成されるものと推定される。これは乾式供給法の場合の結果 (図22) とは大きく異なる。

これは、供給されるSiC・水スラリーの濃度に起因するものと考えられる。造粒可能なバインダー・原料供給比 W_V のもとでの湿式供給法では、ノズルを通して滴状供給されるSiC・水スラリーの濃度はSiC粉末濃度 C_o の増大とともに増大する。その結果、装置内でのSiC凝集体の細分化が阻害され、SiC凝集体cの成長が促された結果によるものと思われる。

したがって、水をバインダーとした造粒操作に

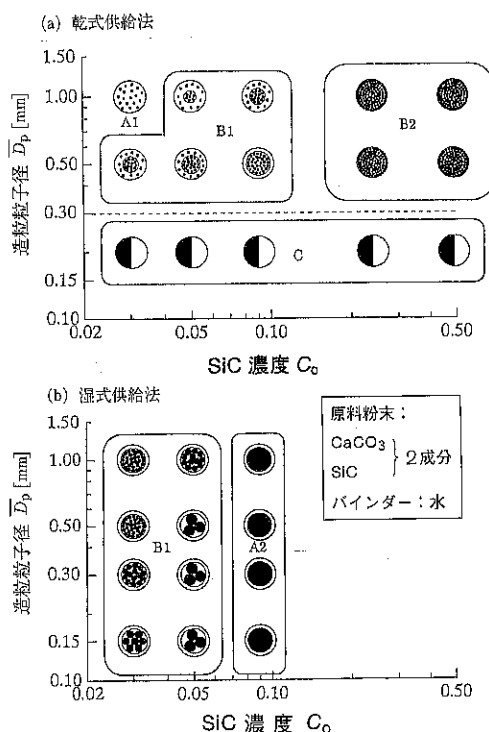


図27 複合形態に及ぼす造粒粒子 ($\bar{D}_p$) と原料粉末中のSiC濃度 (C_o) の影響に関する原料供給法の比較

おける湿式供給法では、造粒粒子の生成が可能なバインダー（水）・原料粉末供給比 W_V のもとで、原料中のSiC粉末濃度 C_0 を高く設定するには限界があり、高いSiC粉末濃度 C_0 のもとでの複合微細造粒粒子の生成は困難となる。これは今後解決すべき課題といえよう。

6.3 造粒粒子の微細化とその複合形態に及ぼす原料粉末供給法

最後に、大胆ではあるが、上述のごとく数少ないデータをもとに、SiC粉末と CaCO_3 粉末をモデル試料として、回転円錐型容器を用いた造粒と粉碎との同時操作により生成された2成分複合微細造粒粒子の複合形態と、これに及ぼす操作条件の影響について整理すれば、図27に示す模式図となる。

同図より、同じ原料粉末とバインダーにより生成された2成分複合造粒粒子の微細化とその複合形態は、造粒粒子径、原料中のSiC濃度のみならず、原料粉末の供給法により大きく影響される。乾式供給法に比較して、湿式供給法による複合造粒粒子の微細化はより有効であるものと思われる。

7. おわりに

特性の異なる粉・粒体の「混合」は、粉体を扱う分野では不可避なる課題として、古くから、取り組まれてきている。同一組み合わせの粉粒体の混合物であっても、その取り扱い方により、種々の偏析挙動と形態を示す。「混合」の立場からみれば、これらの「偏析挙動」は、まさに、「粉体は魔物」として映り、敬遠されてきたように思われる。

筆者らは、「混合」から見て、負の効果である粉粒体の「偏析挙動」を検討し^{12,22)}、これを粉体プロセスに積極的に取り込み、利用することを試みてきた。

本報では、その一例として、回転円錐型容器内に装填された粒子の偏析挙動を利用し、「造粒」と「分粒（級）」と「粉碎」との同時操作による複合微細造粒粒子の連続生成プロセスの可能性について検討し、その2. 3の結果を記述した。

当然のことではあるが、本報の内容は、極めて限られた試料と実験条件のもとで得られたデータをもとに整理されたものであることから、実用化には、多くの解決すべき問題が残されていることは言うまでも無い。今後の課題といえよう。

また、最近の「ナノパーティクル」、「ナノテクノロジー」による、新しい材料の「創出」の立場からみれば、本報の内容はあまりにも雑駁で、違和感を禁じえないと思われる。しかし、近い将来、「創出」された新しい材料の量産化（量と効率）の必要性を考えると、「創出」と「生産」との距離をいかに短縮すべきか、は今後の検討課題といえよう。

（本稿の内容は2003年4月「ホソカワ粉体技術談話会第8回イブニングセミナー」にて講演）

主な引用文献

- 1) 例えば、神谷：第38回粉体工学に関する講演討論会要旨集，pp.19，大阪（2003）
- 2) 日本粉体技術協会編：“造粒ハンドブック”，pp.1，オーム社（1991）
- 3) 福森：第38回粉体工学に関する講演討論会要旨集，pp.27，大阪（2003）
- 4) 日本粉体技術協会編：“造粒便覧”，pp.126，オーム社（1991）
- 5) 関口：化学工学，61，273（1997）
- 6) 神保：化学工場，23，21（1978）
- 7) 田中：“粉体プロセス入門”，pp.124，工学図書（1981）
- 8) 杉本：材料，21，572（1972）
- 9) 杉本，山本：材料，26，844（1977）
- 10) 杉本，山本：化学工学論集，5，335，（1979）
- 11) Sugimoto, M.: Proceedings of International Symposium on Powder Technology '81, pp.726（1982）. 国際粉体工学シンポジウム論文集，粉体工学会編（1981）
- 12) 杉本：粉碎，No42，72（1998）
- 13) 杉本，杉原，山本：材料，40，1591（1991）
- 14) 杉本，松井，山本：化学工学論集，7，512，（1981）

- 15) 杉本, 川上: 化学工学論集, 8, 530 (1982)
- 16) 杉本, 川上, 中村: 材料, 31, 888 (1982)
- 17) 杉本, 中沢: 材料, 37, 1331 (1988)
- 18) 杉本, 横田, 杉原: 粉体工学会誌, 27, 590 (1990)
- 19) 杉本, 都竹, 山本, 戸嶋: 粉体工学会誌, 34, 709 (1997)
- 20) 杉本, 戸嶋, 山本, 蓮覚寺: 粉体工学会誌, 36, 685 (1999)
- 21) Sugimoto, M., T. Iwai, K. Yamamoto, T. Miyajima: *PowderTechnology*, 130, 442 (2003)
- 22) 粉体工学会編: “粉体工学便覧” 第2版, pp.240 (1998)

ナノパーティクルテクノロジーと ナノバイオテクノロジー

阿尻 雅文*・高見 誠一・梅津 光央・大原 智

Tadafumi Adschri Seichi Takami Mitsuo Umezu Satoru Ohara

1. はじめに

ナノテクノロジーとバイオテクノロジーは、次世代産業の両輪として位置づけられ、また、その融合領域の重要性も明らかである。ここでは、パーティクルテクノロジーの視点から、これらの技術領域の研究動向と今後の方向性について考えてみたい。

筆者らは、水熱合成の反応場として超臨界水を用いることで「水熱合成」から新たな特性と機能を引き出しうることに着目し、新規ナノ粒子合成プロセスの開発を進めてきた。¹⁾ 各国で本手法の研究開発が進められている。ナノパーティクルテクノロジーの一例として本技術を取りあげ、ナノ粒子プロセス開発に必要な視点を明らかにしたい。さらにナノ粒子製造の次のステージの開発の方向性についても議論したい。

ナノバイオテクノロジーは、ナノパーティクルテクノロジーの重要な展開・融合分野の一つである。近日中に発刊予定の「ナノパーティクル・テクノロジー」においても、その一端が紹介されている。ここでは、当研究室で行っている研究の一端を紹介させていただきつつ、ナノパーティクルテクノロジーの新たな展開の可能性を考えてみたい。

2. ナノパーティクルテクノロジーとナノバイオテクノロジー

2.1 ナノパーティクルテクノロジーとナノバイオテクノロジーの重要性

最近の10年間で、新材料の開発の方向性が急激に変わりつつある。20世紀は、コモディティケミカルズを大量に合成する時代であった。しかし、先進諸国では、すでに、化学製品の対象が、スペシャルティケミカルズ、構造化材料、そしてデバイスへと移っている。製品の対象も、電子材料、環境材料、健康・医療分野と多岐に渡っている。一方、最近のナノテクノロジー・ブームも材料研究開発の変化に拍車を掛けている。安全な物質を用いつつ、ナノ材料のサイズ、形状、高次構造を制御した構造化材料を創ることで新たな機能発現を期待できるからである。

ナノ粒子プロジェクト（プロジェクトリーダー奥山、2001-2006）では、ナノ粒子を高速に配列コーティングする技術も開発されている。産業が今求めている製品開発のターゲットは構造化材料であることを考えれば、次に開発すべきナノテクの技術ステージが、設計通りに、配列しデバイス化していく技術であることは明らかである。

一方、バイオテクノロジー分野については、生物あるいはバイオ分子そのものの理解のために巨額の研究費が投じられている。しかし、バイオ分子のメカニズムを積極的に活用し、新材料を作り出していくアプローチはほとんどない。材料関連の分野では、生体機能を模倣した人工材料創製の

*東北大学・多元物質科学研究所
物質変換・再生センター 教授
〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1
Tel: 022-217-5629 Fax: 022-217-5631
E-mail: ajiri@tagen.tohoku.ac.jp

アプローチ（バイオミミック）があったが、生体分子の機構を利用するアプローチではなかった。

自然が創造したバイオ分子（DNAや蛋白質）の、他の材料にない最も優れた特徴は、その均質性、分子レベルでの精巧な認識能力、そして蛋白質が有する自己集合能力等である。バイオ分子のこれらの特徴を利用して、ナノ材料をアセンブリすることができれば、ナノパーティクルテクノロジーがなしえない技術領域をナノバイオテクノロジーによりブレイクスルーすることができる（図1）と考えている。

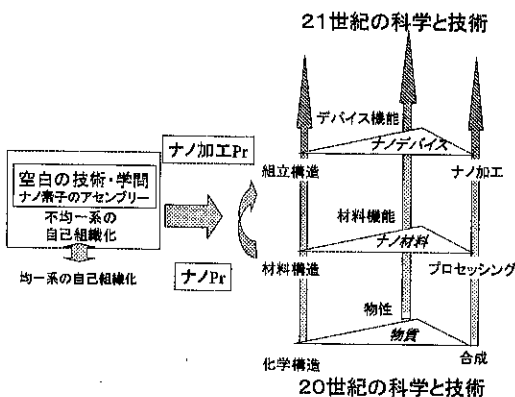


図1 ナノ材料のアセンブリの必要性

2.2 ナノバイオテクノロジーの国内外の動向

海外ではすでにナノとバイオとが融合した技術領域を集中的に研究する体制が作られつつある。米国ではNSFがナノとバイオの境界分野を研究するNANOBIOTECHNOLOGY CENTER (NBTC)をコーネル大学に設置した。英国はオックスフォード大学にナノバイオテクノロジーのInterdisciplinary Research Center (IRC)を設置した。また、ドイツのマックスプランク協会は、ナノバイオテクノロジーは将来のドイツ経済の活力を構成する要素であるとして研究開発に意欲を表明している。我が国も、2002年6月の総合科学技術会議で、ナノバイオ分野の研究開発を強化する方針が決定され、各省庁において重点配分されている。医療・健康関連分野や電子材料分野がその主なターゲットとされている。

ナノパーティクルテクノロジーとナノバイオテクノロジーとの融合分野は、医療分野・電子材料

はもちろん、より広い分野への展開が期待される。ナノ材料を設計通りに組み上げ、システムにまで組み上げていくナノブロックファブリケーションを行なっていく技術基盤が確立すれば、その応用分野は飛躍的に広がる。また逆に、ここに、ナノパーティクルテクノロジーが次世代産業の中心となるための「鍵」があると考えている。しかし、未だ、そのような視点での研究開発体制は、日本も含め各国ともとれていないのが現状である。

2.3 ナノパーティクル・ナノバイオテクノロジーの研究開発動向

発刊予定の「ナノパーティクルテクノロジー」に、ナノバイオテクノロジー分野への展開について、最新技術が紹介されている。

既述のように、ナノパーティクルテクノロジーの重要な応用分野の一つに医療分野がある。国立健康医療センターの山本教授は、蛍光体ナノ粒子をDNAやタンパク診断に用いる研究を進めている。名古屋大学本多助教授は、ナノバイオによる磁性微粒子合成とがん治療への応用についても研究を進めている。がん治療に加熱治療法があるが、磁性微粒子を患部にドラッグデリバリーし、高周波により磁性微粒子のみを加熱する方法である。

無機材料合成において形状や構造の完全な制御は、夢の世界である。しかし、生体分子は容易にそれをやっている。遺伝子操作を用いると肝炎ウイルスの殻だけをつくり、タンパク質中空ナノ粒子を作ることができる。この粒子は肝炎のウイルスなので肝臓にしかターゲットしない。神戸大学の近藤教授は、これをドラッグデリバリーとして使う技術開発を進めている。

DNAを利用するナノパーティクルテクノロジーもある。DNAをハンドリングできれば、DNAそのものの診断ができることはもちろん、様々な分野への展開も期待される。DNAが、相補的結合を形成することを利用すれば、DNAを用いて蛍光体ナノ粒子を配置したり、電子材料を配置することが可能となる。豊橋技術科学大学の桂助教授は、DNAをナノ粒子化したり、その粒子をハンドリングする技術を開発した。

このように、ナノパーティクルテクノロジーとナノバイオの融合した新たな領域が生まれつつ

ある。

2.4 産業基盤化へ向けて

このようなナノバイオテクノロジーを新規産業の技術基盤化していくためには、新領域の「知識の構造化」と技術のプラットフォーム化が必要である。プロセスと構造、構造と機能の関連を明らかにする必要がある。その目的のために、ナノバイオに関する知識を構造化していく必要がある。産業基盤となるためには、それが使える形になっている必要があり、例えば新たな機能を発現させるために、必要なナノバイオブロック、そしてその構造化のためのプロセスを推薦するようなものである必要がある。また、構造と機能を設計し、プロセスを設計できるためのエンジンを備えている必要もある。また新たな発見や発想を支援するためのナノバイオインフォーマティクスを創っていく必要があろう。

パーティクルテクノロジー分野主導で、このような基盤技術開発を進めていく体制を整えていく必要があると考えている。

3. ナノパーティクルテクノロジー

— 超臨界水熱合成によるナノ粒子合成を例として —

ナノパーティクルテクノロジーの一例として、筆者らが開発した超臨界水熱合成をとりあげ、ナノテク・プロセス開発に必要な視点、さらにナノ粒子製造の次の段階について議論したい。

3.1 プロセス開発とナノパーティクルテクノロジー

従来のオートクレーブのような回分式装置を用いると、昇温期間中に核発生・成長するために、ナノ粒子は合成できず、また粒子径分布も広い。図2に示すような流通式装置で混合法を用いた急速昇温反応システムを開発した。図は2段昇温装置を示しているが、単成分系の場合には、単段昇温で行う。超臨界場では、急速に水熱合成反応が進行し、また溶解度が小さいため、混合部で極めて高い過飽和度が得られ、ナノ粒子合成の場が形成される。このように、ナノパーティクルテクノロジーにおいて、合成プロセスの開発そのものが

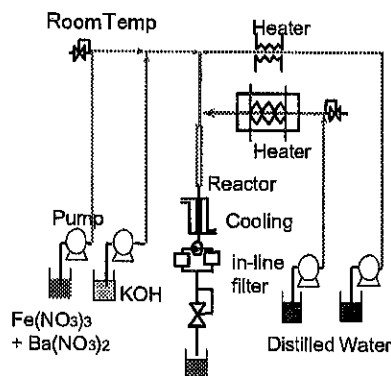


図2 バリウムヘキサフェライト合成用の2段昇温反応装置（通常は過熱は1段）

極めて重要なPointとなる。

本システムを用い、超臨界条件と亜臨界条件での水熱合成の比較を行った結果、超臨界水熱合成の特性は、1) 亜臨界水中と比較してナノ粒子合成、2) 臨界点近傍では粒子形状の制御、3) 酸素や水素ガスの導入による酸化還元場の制御、4) in-situ結晶化、にあることがわかった。このような特性がわかると様々な分野への応用の足がかりができる。

このような特性をより明確にするには、反応場の平衡・溶解度・反応速度の理解が必要である。また、後述するように、反応場の理解が新規プロセスの提案に極めて重要となる。本研究においても、HKFモデルや筆者らのモデル²⁾を用いることで、超臨界場での金属酸化物の溶解度および溶存化学種分布に関する情報をおおよそ予測することができる。また、上記の急速昇温マイクロリアクターを用い、超臨界水熱反応の速度評価も行っている（図3）。

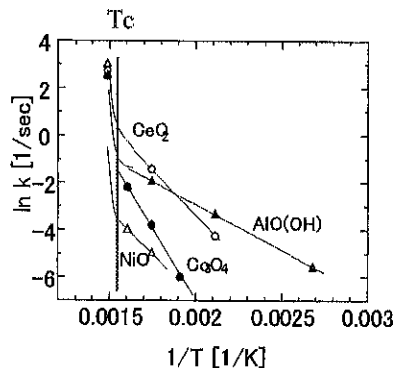


図3 水熱合成反応の反応速度³⁾

3.2 シミュレーションに基づくプロセス開発⁴⁾

プロセスの合理的設計・解析には、反応場、特に混合部近傍での、流動、反応、核発生・成長の理解が重要である。

最近の計算機の進歩とシミュレーション技術の発展により、超臨界場においても反応晶析を扱える汎用ソフトもでてきている。これらのソフトは、超臨界場となった後の比較的物性変化が大きい条件下では使うことができる。しかしながら、本プロセスのように、非常に限られた空間で室温から超臨界状態にまで至る物性値が急激に変化する場合の計算に適用するには不十分な点が多い。

現在、NEDOで進められている、材料ナノテクノロジープログラム、「知識の構造化」プロジェクトでは、物性データベースと3.1に示した実測値や予測値を用い、フィッティングパラメーターを用いることなく、超臨界場でのナノ粒子生成・成長をシミュレーションする手法の開発を進めている。

図4はその結果の一例であり、反応器内部の流動、温度分布、反応管に沿った(z方向の)生成粒子の総個数濃度を示している。本手法を用いて、伝熱や混合方法の違いについて、検討を行ったところ、図のようなT型の混合と、縦の主流に横から吹き込むT型の混合で、大きく流動、核発生成長場が異なることがわかった。現在、さらに、混合部での配管内の熱伝導の影響についても評価を行い、このようなシミュレーションの結果に基づき、混合部の設計・改良をはじめとするプロセス

改良を行っている。

3.3 反応場の理解と機能性ナノ粒子の合成

今まで、垂直磁気記憶材料 $\text{BaO6Fe}_2\text{O}_3$ 、蛍光体材料 Tb:YAG 、Liイオン電池正極材料 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 を単一相、高結晶性で合成する手法を提案してきたが、いずれも反応場の理解に基づくプロセス改良が重要であった。

例えば、図5に示すバリウムヘキサフェライト合成の場合、図2の装置を用いて合成した。既述の推算法により、金属水酸化物ゾルの溶解度の温度、pH依存性を評価したところ、水酸化物ゾル

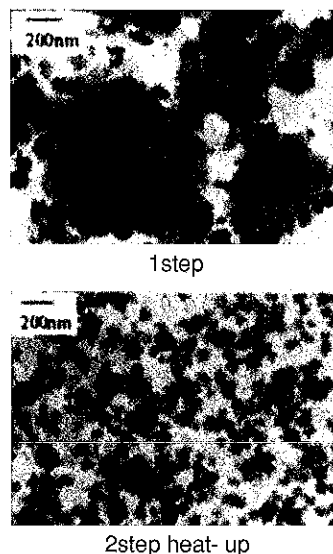


図5 1段昇温および2段昇温で生成したバリウムヘキサフェライト粒子

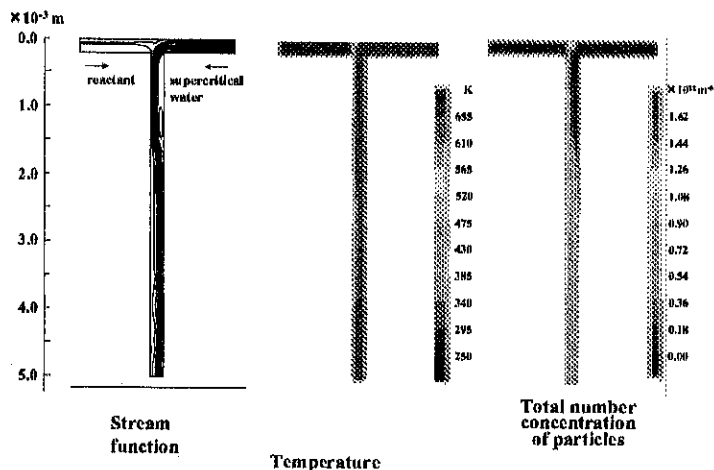


図4 超臨界反応晶析場のシミュレーション⁴⁾

は高pH域で予熱すると溶解することがわかった。そこで、水酸化物を生成させた後、一度250℃に昇温させて溶解させた後、超臨界水熱合成する2段昇温法を提案した。

また、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 の粒子合成の場合には、安定に入手できる原料金属塩水溶液の金属の価数は2価であるから、酸化の必要がある。そこで、酸素ガスと超臨界水とが任意の組成で均一相を形成することに着目し、超臨界水熱合成を用いることで、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 を単一相で連続合成することに成功した。得られた粒子は、水熱合成と同時に、in-situ熱処理が生じており、結晶性の高い単結晶粒子であった。これが、通常の水熱合成にはない材料特性につながった。

3.4 ナノパーティクルテクノロジーの展開

— ナノバイオテクノロジーに向けて—

企業におけるナノ粒子合成を含め、多くのナノパーティクル合成の現状は、ナノ粒子を合成する段階にとどまっている場合がほとんどである。従来のバルクの粒子と異なり、サイズや形状、表面の状態、若干の結晶性の違いにより、ナノ粒子の物性は大きく変化する。そのため、同じ装置で同じ条件で合成したつもりでも、製品物性に差異がでてしまうことが多々ある。

また、ナノ粒子そのものではできたが、いかに分散安定化するのか、どのようにハンドリングするのか、最終的に用いられる仕様には合致しているのか、といった課題が多々残っている。例えば、樹脂に分散させて塗布する場合、水中で合成したナノ粒子は表面に親水基がでている場合が多いため、樹脂中で相分離凝集構造を作ってしまう場合がある。これにより本来望まれていた特性が得られない場合もある。最終製品、最終プロセスを視野に入れた時、ナノ粒子を高機能化していく必要がある。ナノ粒子の表面修飾は非常に重要な技術だと考えている。また、4節で説明するような、ナノバイオテクノロジーによるハンドリング（たとえば、粒子配列）を行なう上でも、ナノ粒子の表面修飾は欠くことのできない技術である。

水中で生成した親水性の金属酸化物微粒子に、有機物質を修飾することは極めて困難である。しかし、超臨界水熱合成場では、有機物質とも相互

溶解するから、炭化水素類はもちろん、DNAやアミノ酸、ペプチドによるin situの表面修飾も可能となる。現在、超臨界水熱合成in-situ表面修飾の技術開発をすすめている。

4. ナノバイオテクノロジー

—設計通りのナノ粒子配列を目指して—

2.3に紹介したように、ナノバイオテクノロジーとナノパーティクルテクノロジーの融合分野での研究開発が進められている。これらの研究とともに、ナノバイオテクノロジーによるナノパーティクルテクノロジーのブレイクスルーの重要な視点の一つに、すでに述べてきたように、ナノ粒子の設計通りの配列があげられる。ここでは、DNAを用いたナノ粒子配列の可能性を紹介しつつ、今後の展開の可能性を考えてみたい。

4.1 DNAを使ってナノ粒子を並べる

DNAは4種類の塩基（アデニン、チミン、グアニン、シトシン）をそれぞれ持つデオキシリボースがリン酸を介してホスホジエステル結合したポリマーである。その4種類の塩基は、互いに水素結合で結合することができるが、化学構造上その組み合わせは決まっていて、そのため、DNA単鎖はそれと相補的な配列を持つ単鎖とのみ二重らせん構造を形成する。その会合と解離は温度操作によって可逆的に制御できる。このDNA単鎖の相補的結合の制御性を利用したナノ粒子の可逆的凝集^{5,6)}が報告されている。しかし、DNA単鎖を配置しておく必要がある。

最近、Seeman等は、生体の交配時の遺伝子の交換時に4本のDNA鎖で形成される立体構造（ホリデイ連結構造）をたくみに使い、1辺が10nm程度の菱形格子を形成できること、さらにそれらを相補的結合により規則的に結合させ、基盤の目のような平面構造をつくりだすことに成功している。⁷⁾

筆者らは、Seemanの方法を使って、基盤を作り、この基盤を使いナノ粒子配列を行う手法について検討を行った。ホリデイ連結菱形格子を鋳型として用い、DNAで表面修飾した金ナノ粒子を一次元配列させた（図6）。まず、Seeman等らの

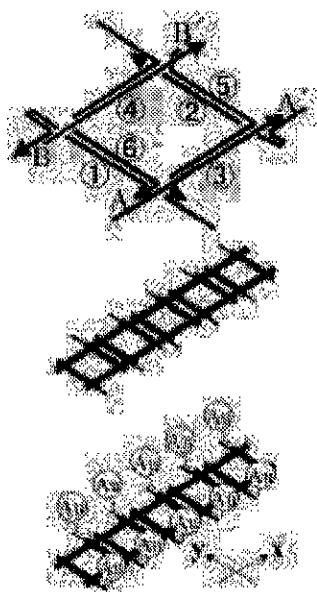


図6 ホリデイ連結を利用したナノ粒子一次元配列

DNA配列を参考にし、6本のDNA単鎖を用いて菱形格子を作成した。そして、格子y軸方向のA-A', B-B'が相補的結合できるように塩基配列を設計する一方、y軸方向では格子間が相補的結合できないように、単鎖を無くす、もしくは同じ配列とした。これにより、格子間の結合はx軸方向のみに生長していく。

また、y軸方向に残してある単鎖領域と相補的配列を持ち、かつ、3'末端にチオール基を持つDNA単鎖を人工合成した。そして、そのチオール基を介して金ナノ粒子に結合させ、図1cのような金粒子アセンブリーを目指した。その結果、

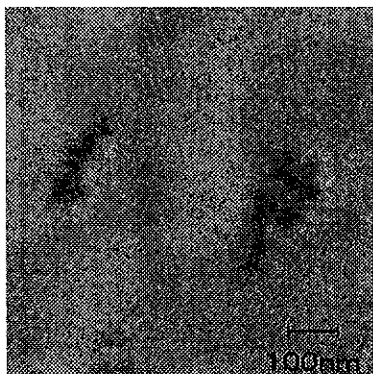


図7 ホリデイ連結菱形格子を鋳型とした金ナノ粒子配列の透過型電子顕微鏡写真

電子顕微鏡で観察したところ、設計から予測される金ナノ粒子の二列配列が確認できた(図7)。

4.2 ナノバイオテクノロジーの今後の展開

上記の例は、金のナノ粒子の配列であったが、超臨界場では任意のナノ粒子の表面修飾が可能であるから、上記の手法により、様々なナノ粒子を設計通りに配列することが期待できる。またDNAではなく、ペプチド・蛋白質を用いた展開も可能である。Taylor等はラテックス粒子に制限酵素(DNAの特定の塩基配列を切断する酵素)を修飾し、DNA上の特定塩基配列上にナノ粒子を配置することに成功した。⁸⁾

半導体ナノ粒子を識別するペプチドも見つかっている。ファージディスプレイペプチドライブラリー法を用いて発見された。⁹⁾さらに、ファージ粒子による半導体微結晶の薄膜液晶への集積化の報告もある。¹⁰⁾ペプチドは核酸と異なり多彩な立体構造をとるだけでなく、その構造により多種多様な機能も発現する。今後、このような蛋白質を用いたナノパーティクルテクノロジーがより注目を浴びてくるだろう。

このような設計通りの配列が可能となると、電子材料デバイス、医療用ペプチド、DNA検査チップの合成のみならず、太陽電池や燃料電池、触媒等の幅広い分野への展開が期待される。

5. おわりに

ナノバイオテクノロジーは、アセンブリー・ディスプレイアセンブリーの制御、偏差0のナノ空間合成の場合、設計通りの配列といった、いままでの有機、無機材料合成、ナノパーティクルテクノロジーでは不可能とされていた新たな機能を引き出すことのできる技術領域である。今までにないナノパーティクルテクノロジーの展開が期待される。この技術分野を、さらに新規産業基盤としていくためにも、パーティクルテクノロジー分野の研究者が主導的な役割を果たし、新規技術開発とともに、技術の基盤化のためのプロジェクトを推進していく必要があると考えている。

参 考 文 献

- 1) 「超臨界流体のすべて」, 荒井康彦編, テクノシステム, 503(2002)
- 2) K.Sue et al. IEC Res 41(13), 2002, 3298-3306.
- 3) T.Adschiri et al., J. Nanoparticle Res. 3,2001, 227-235.
- 4) T.Adschiri et al., Proc. ISSCF 2006.
- 5) Mirkin, C. A. et al., Nature 382, 1996, 607-609.
- 6) Elghanian, R. et al. Science 277, 1997, 1078-1080.
- 7) Mao, C, Sun, W., and Seeman, N. C. (1999) J. Am. Chem. Soc. 121, 5437-5443.
- 8) Taylor J. R. et al. Anal. Chem. 72, 2000, 1979-1986.
- 9) Whaley, S. R. et al. Nature 405, 2000, 665-668.
- 10) Lee, S.W. et al. Science 296, 2002, 892-895.

ナノ粒子の凝集分散挙動の評価と 制御およびその応用

神谷 秀博*

Hidehiro Kamiya

1. はじめに

ナノテクノロジーと粉体工学との関わりは、粒子径が数～100nmの所謂ナノ粒子がまず対象となる。2001年度よりスタートした経済産業省の「ナノテクノロジー」プログラムでも「ナノ粒子プロジェクト」が単分散で均質なナノ粒子の大量合成やその集合、配列状態の大量での制御などを課題に展開されている。しかし、ナノテクと粉体の関わりは、単に粒子サイズのナノ化に留まらない。ナノテクノロジーは、「ナノ領域の微細制御技術の発展による新材料の創生やその機能構造の設計」をひとつのゴールとしている。実用化が進んでいるサブミクロン以上の粉体についても、粉体の特に界面、表面の分子からナノ領域の構造や粒子間相互作用力の階層的な設計や機能化が可能になれば、従来は「経験知」やノウハウの塊であった微粒子ハンドリングにScienceのメスが入り、粉体製品や粉体プロセスの飛躍的な精密化、均質化、低コスト化、高信頼性化が実現できる。粉体が関与する材料は多くのプロセスを経て製造され、多くの技術がノウハウとして蓄積されている。こうしたノウハウをScienceに変え、共通基盤技術として日本の企業や研究機関が共有することで、さらに高いレベルでの競争が可能となる。こ

うしたアプローチは、ナノテクノロジープログラムの中の「知識の構造化」プロジェクトでも取り組まれている。

ここでは、粉体工学・工業とナノテクノロジーの関わり、すなわち微粒子ナノテクノロジーの多くの課題の中で、筆者が関わっている①ナノ粒子の粒子構造とその配列の評価と設計、②粒子界面の分子からナノ構造の評価と制御、さらに③共通基盤技術としての蓄積と展開などに関して概観する。

2. ナノ粒子の合成とその評価と制御

2.1 ナノ粒子の基本的性質とその制御課題

粒子径100nm以下の所謂ナノ粒子は、既に市販・普及しているものもあるが、ナノテクノロジープロジェクトで取り組まれているのは、①構造・サイズ・形状および機能などの均一制御、②粒子の大量合成、さらに、③粒子集合・配列状態の均一制御などである。ナノ粒子は、粉碎などBreak downでも得られるが、合成によってBuild upする方が一般的である。しかし、核生成段階での生成時間に分布があると、核のサイズと最終的な粒子サイズにそれほど差がないため成長過程で挽回して均一化させるのがサブミクロン以上の粒子に比べ難しい。また、粒子の計測も特にシングルナノ領域になると、レーザー散乱や遠心沈降法など普及している粒度測定原理では正確な計測が一般に困難になる。

さらに、ナノ粒子は、以下の様々な要因でサブ

*東京農工大学・大学院生物システム応用科学研究所 (BASE) 教授

〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16

Tel. & Fax. 042-388-7068,

E-mail kamiya@cc.tuat.ac.jp

ミクロン以上の粒子に比べ凝集現象を本質的に起し易く、一旦不規則凝集を生じると再分散は極めて困難となる。まず、サブミクロン粒子で用いられる高分子分散剤と粒子の大きさが同程度になってしまうため、一つの分散剤分子が一個の粒子のみに吸着せず複数の粒子間に架橋を作るなどして分散剤として十分作用しない。また、粒子表面間距離がナノ粒子になると極めて小さくなる。一例として図1に粒子を球形単分散、粒子中心が六方最密充填の配置になっていると仮定して粒子の体積割合(F)と平均粒子間距離(h)の関係を、粒子径(dp)をパラメータに次式1で計算した結果を示した。¹⁾

$$h = [4.84 \pi / (3F)]^{1/3} - 2] dp \quad (1)$$

粒子径が減少するにつれて同じ固体濃度のスラリーを作ろうとすると粒子表面間距離は短くなり、20nmの粒子では一般に図2で示したようなDLVO

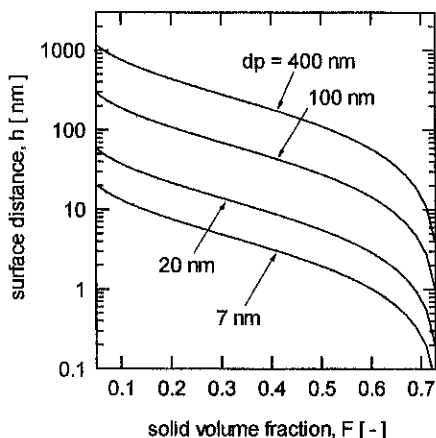


図1 粒子濃度、粒子径と表面間距離の関係

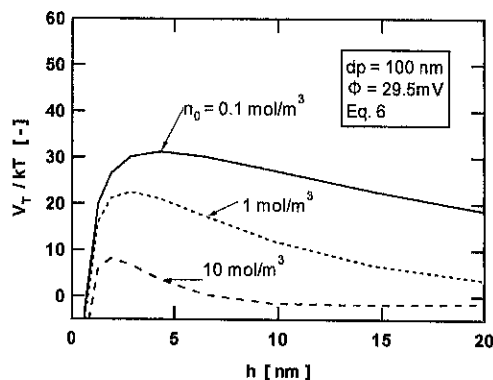


図2 DLVO理論で求められる粒子間斥力

理論で導かれる粒子の斥力ポテンシャルが極大になる表面間距離である数nm程度に濃度20vol%程度で達してしまう。しかもこうした粒子はBrown運動も激しいことから、シングルナノ粒子になれば極めて薄い濃度でないとポテンシャル障壁を超えて簡単に凝集し、分散安定化は極めて困難であることをこの図は示している。

さらに、筆者らは、粒子径数~400nm程度の数種類の比較的単分散のシリカをゾルゲル法により合成し、粒子の表面分子構造と表面間力、粒子の凝集状態の関係を解析した²⁾。合成した粒子のTEM写真を図3に示した。粒子径が60~70nm程度までは良好な分散状態を保つが、30nm以下の超微粒子になると凝集が顕著に起こる。一般に100nm以下では特別な分散剤を添加しても凝集することから、このシリカの分散性には特別な機構の存在が予測される。

粒子の表面状態をFT-IRで観察した結果を図4に示した。粒子径が大きい場合には、Hydrogen-bondedのシラノール基の吸収が支配的であるが、粒子径が凝集を起こし易い30nm以下になるとFreeのシラノールの比率が増加する。表面シラノール基の構造変化が凝集特性に影響している可能性がある。

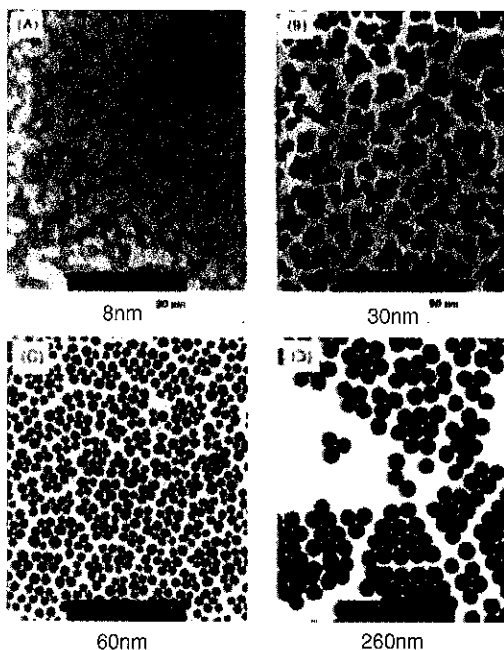


図3 ゾルゲル法で合成された粒子の凝集特性の粒度依存性

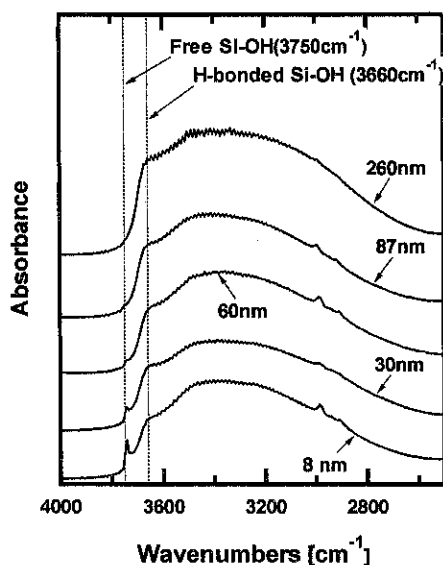


図4 粒子表面のIR解析結果

このシリカ粒子の層に原子間力顕微鏡を用いて粒子と探針間の相互作用を求めた結果を図5に示した。探針は、窒化ケイ素製で表面を酸化後、鋭く加工したもので、等電点はほぼシリカに等しく先端尾曲率半径は20nm程であることを事前に実施した石英ガラス表面とpHを変え対イオン濃度を一定とした水溶液中での測定で確認している。図中に示したDLVO理論曲線と表面間距離数nmまでの範囲では実測値は一致し、粒子径の減少に伴い斥力が減少する。しかし、表面間距離が数nm以下になると、60nm以上の大きさの粒子は理論曲線以上の斥力が観察される。この斥力はシリカ表面のHydrogen-bondedしたシラノール基に水素結合した水の層による水和斥力と考えられ

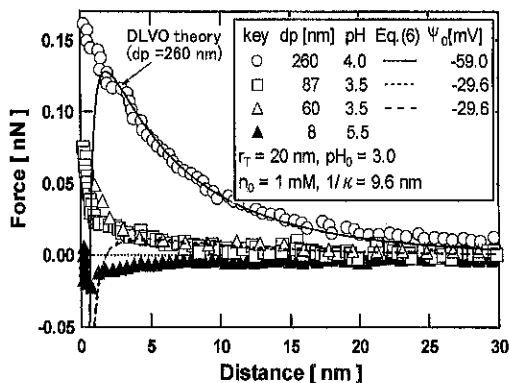


図5 粒子表面間力の粒子径依存性

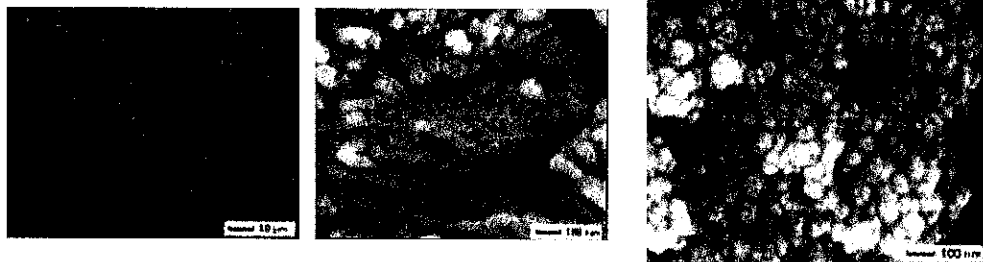
る。8nmの超微粒子では表面シラノール基がFreeになるため水和層が形成できず、ほぼ理論通りのvan der Waals引力が接近すると観察される。その結果、30nm以下の超微粒子は凝集が促進され则认为られる。

2.2 ナノ粒子の合成・分散・自己組織化同時プロセス

以上のように粒子をナノ化すると、凝集制御は極めて困難になることから、粒子合成と同時に分散や集合状態制御を実施する必要がある。この合成・分散同時プロセスとして注目を集めているのが、逆ミセル法、ホットソープ法などである。詳細は総説^{3,4)}を参考されたい。逆ミセル法は、油相中に内部に水相と粒子合成原料を保持したミセルを合体させて水相中に粒子を生成・成長させる方法で、TEM観察レベルではナノ粒子の最密充填に成功している。しかし、この方法は、ミセル濃度に限度があり、合成溶液全体が均一にすることが困難、ミセル除去時の凝集など様々な問題点がある。実際の材料に使用するには二次元配列では、少なくとも数 μm 以上の幅や長さで無欠陥配列を実現する必要があり、ナノ粒子の実用上は課題が多い。

こうしたナノ粒子自身とその配列の均質化は、人工物を使った従来の工業的手法では限界に近づきつつある。生物のもつ自己組織化、均一化機能がここで威力を発揮する。特に、フェリチンなどある種の蛋白質、酵素などが代謝する界面活性物質などは、人工物では達成できない均質なナノボール構造を作り、その内部でナノ粒子を作る機能を有する。この蛋白質は、二量体または球形の24量体を作り⁵⁾、この球体は、内部に鉄のイオンを取り込む機能を持ち、内部に最大4500個の鉄原子を集め⁶⁾、直径8 nmの均一な鉄ナノ粒子を作る。この24量体の内部に貯蔵できる鉄原子の最大量が限られているため、自然に粒子径を揃えることが可能である。このフェリチン24量体の特異な表面構造によるためか、大きさはナノサイズであるが、人工的に合成された粒子のように凝集をすることなく、比較的密にパッキングすること、磁性材料としての利用の可能性が報告されている⁷⁾。

筆者らも、フェリチンほどの規則性、均一性は



(a) 界面活性物質未添加の場合の凝集粒子

(b) 添加した場合の粒子配列

図6 生体由来の界面活性物質存在下で合成したチタン酸バリウム粒子の凝集特性の変化

ないものの、微生物起源の比較的低分子量で親水基密度の高い分散剤⁹⁾を比較的大量に添加した溶液中で粒子径3~40nmのチタン酸バリウムをゾルゲル法で合成した結果、無添加では凝集による急激な沈降を起すのに対し、化学量論で結晶化状態、粒子径などの粒子の合成に影響せずに長時間分散安定性を示すことを報告している⁹⁾。この界面活性物質の添加による分散安定性の増加機構を考察するため、合成溶液を凍結乾燥してFE-SEM観察した結果を図6に示した。界面活性物質未添加の場合には、数十μm程度の凝集粒子ができており、拡大してみると一次粒子も枝状の空隙の多い充填構造になっている。(図6(a))一方、界面活性剤添加系では、凝集体径は100nm程度まで減少し、一次粒子の充填構造も最密充填構造となっている。(図6(b))

この界面活性物質はMDで構造を推定した結果を図7(a)に示した。合成前のBa(OH)₂水溶液にこの界面活性物質を添加してFT-IR分析を行った結果¹⁰⁾、この物質中のCOO⁻の吸収にシフトが認められ、この物質とBa²⁺イオンが最初に錯体を作っていることが予測された。そして、その特異な屈曲構造と解離した親水基密度が高いことから、

溶液中で活性物質間にナノブール構造を作り、錯体を形成したBa²⁺イオンを核にして粒子が核生成・成長するため分散安定性を維持すると考えられる。

この他、ナノ粒子の合成と規則配列を同時に達成するための試みとして、数nmの均一細孔を有するナノポーラスシリカ中でナノ粒子を合成する事によって、ナノ粒子の規則配列集合体を作る方法なども考案されている。¹¹⁾

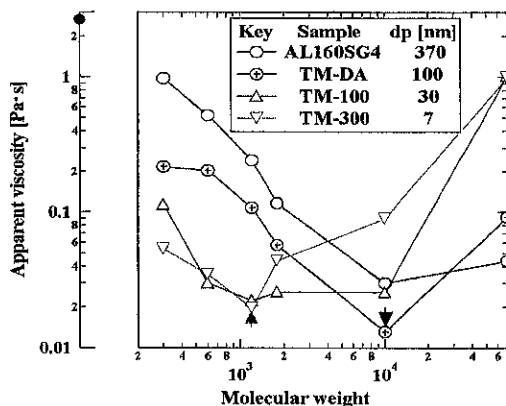
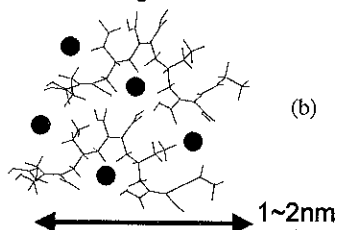
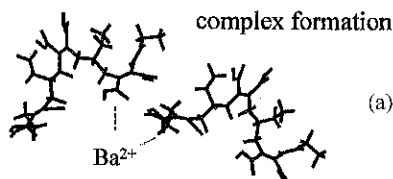


図8 スラリー粘度に及ぼす粒子径、分散剤分子量の影響

Nucleation and growth



(b)



(a)

図7 界面活性物質が作るナノブール構造と錯イオン形成

2.3 ナノ粒子の分散・配列制御

上記のような粒子の合成・分散同時プロセスの他、粒子の凝集・配列設計に必要な分散剤構造に関する検討も一方で行われている。図8に粒子径の異なる4種類のアルミナのエタノール系スラリーを用いて、粒子径と分散剤の分子量がスラリー粘度特性に及ぼす影響を求めた結果を示した。¹²⁾ 使用したアルミナ粒子は粒子径7 nmの γ -アルミナ (TM-300), 30nmの θ -アルミナ (TM-100), 100及び370 nmの α -アルミナ (TM-DA, A160SG) である。分散剤は、分子量300~70000の数種類のポリエチレンイミン (PEI) を用いた。各粒子の粒子濃度は分散剤無添加の場合の粘度が約2.6Pasになる濃度に調整を行った。粒子径が大きな α -アルミナでは分子量10000程度の分散剤を選んだ場合に粘度が極小になるが、粒子径の減少に伴い、粘度を極小にする分子量が低下し、7 nmの γ -アルミナでは分子量1200で極小になった。したがって、ナノ粒子の分散には分子量の制御が重要であることが確認された。

生物由来の界面活性物質を用いた合成・分散同時プロセスにより均一径で分散・安定化したナノ粒子を得ても、次に基板上に2次元規則配列、あるいはテープ成形のように厚膜状に配列させる技術も課題が多い。これはナノ粒子に限らずサブミクロン以上、パチンコ玉を配列する場合でも生じるが、一辺数個程度の限られた領域では無欠陥で規則配列しているように見えても、一辺数十個以上の配列になると、点欠陥状の粒子の欠落、線欠陥・転位線の発生防止は困難である。何故、こうした欠陥が生じるのか、粒度や表面状態の僅かな分布など諸説あるが完全には理解できていない。古くて新しいテーマであるが、微粒子ナノテクノロジーとして解明する必要がある。

以上は主に液相を対象とし、合成・分散・成膜・成形を順次行うプロセスを想定したものであるが、気相プロセスでも興味深いナノ粒子配列設計法が展開されている。¹³⁾

3. ナノ界面構造設計

普及が進んでいるサブミクロン以上の粒子についても、粒子の合成や製造、粒子集合状態の制御

は完全には困難で経験的な要素が多い。一例として、筆者の関わりの深いセラミックス材料の製造は、原料粉製造から最終製品の加工、評価まで多くのプロセスがある。各プロセスで原料粉体のロットや製法の僅かな変更が最終製品の品質に著しい影響を及ぼすことは珍しいことではない。また、原料粉体の凝集・分散制御から成膜・成形までのプロセスでは多くの添加剤、分散剤、バインダー、可塑剤、離型剤などを利用し、これらの添加条件やサスペンションのpH、対イオン濃度、粒子濃度などの多くの制御因子は、ノウハウとして各企業で蓄積されてきた。

こうした複雑な粒子分散系の制御には分子レベルからナノスケールの粒子/溶媒界面構造や表面間相互作用の評価解析とそれに基づく界面設計が求められる。近年、こうした界面構造の*in-situ* 分析技術が飛躍的に進歩し、従来は憶測に過ぎなかった例えば、高分子分散剤や界面活性剤などの粒子表面への吸着構造や吸着により発生する立体障害斥力などが直接計測可能となってきた。こうした技術の詳細は既報¹⁴⁾ でも紹介しているが、特に原子間力顕微鏡は、こうしたナノスケールの構造と相互作用の評価に威力を発揮している。

一例として、親水基/疎水基比 (m:n) を100:0~10:90の範囲で変化させた平均分子量約10,000のポリカルボン酸アミド系高分子分散剤と易焼結性アルミナ微粉 (住友化学製, AKP-30, 比表面積6.4m²/g) を用いて調整した固体濃度40vol%,

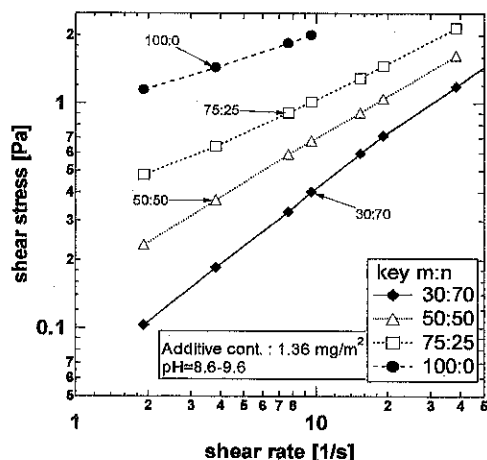


図9 流動曲線に及ぼす分散剤構造の影響

高濃度アルミナスラリーの流動曲線を図9に示した¹⁵⁾。親水基比が30～100%の範囲では親水基が少なくなる程粘度が低下し、よりNewton流体に近づいている。粘度は30%で極小となるが、10%ではE型粘度計では測定不能なほど粘度が増加した。分散剤吸着量は構造の影響は小さく添加量に依存することを確認した。以上の結果から粘度の低下は、表面電位の上昇による静電反発効果よりも分散剤吸着による立体障害効果等が有効に作用している可能性がある。

そこで、図10にスラリーと同じ原料粉体を成形し1,000℃で焼結したアルミナ多孔体の鏡面研磨面にスラリーと近い分散剤添加条件で分散剤を24h吸着し、Force curveに及ぼす分散剤構造の影響を示した。親水基30%の分散剤をもちいた場合に斥力は最大値を示し、親水基量が増加するほど斥力は低下した。図中にはDLVO理論による

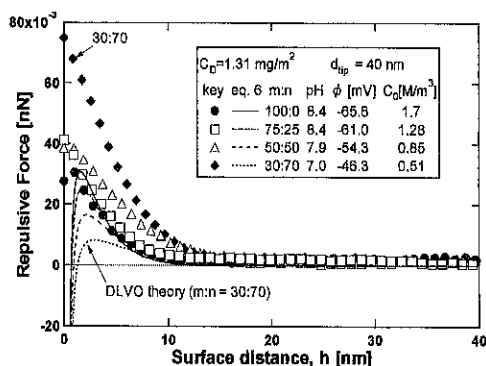


図10 Force curveに及ぼす分子構造の影響

近似曲線を示したが、m:n=100:0の場合にはほぼ理論曲線と一致し、静電反発作用のみで表面間相互作用が決定できることが確認された。親水基の割合が減少するにつれて特に近距離で理論から外れた大きな斥力が認められ立体障害等の非DLVO効果が顕著になることでスラリー粘度を低減していることが予測された。

しかし、上述したように制御因子が極めて多く、粒子と溶媒の材質等の組み合わせなどで全く話が変わってしまい、とても一研究室、一企業レベルで体系化することは困難である。そこで、こうした粉体プロセス等に関しては多数の研究機関や企業が協力して「共通技術基盤」を構築することが

重要である。

4. 共通基盤技術としての微粒子ナノテクノロジー

4.1 共通基盤技術構築の意義

数年前、米国の材料分野における共通基盤技術研究の中心的な機関であるNIST (National Institute of Standard and Testing) のS. Jahanmir博士に、NIST設立の目的として「研究には、ブレークスルーとなるノーベル賞級の独創的な着想の研究と、地味ではあるが共通基盤技術の土台が車の両輪として存在する必要がある」というお話を伺った。確かに前者は学会等での情報交換は必要であるが、個人、あるいは少人数のグループによる独創的の着想に基づき企業、大学、研究機関それぞれが個別に追及すれば良い。しかし、後者の「共通基盤技術」は個別の企業では継続が困難で、国や学会など公的な機関が中心となり多くの企業の参加で進めないと成立しない。特に、ここ数年の不況で従来のように各企業が基盤技術や基礎研究に投資ができなくなっている中でこれまでのやり方の根本的転換が必要と考えられる。

4.2 共通基盤研究の進め方

産官学の連携や国プロなどを通じた共通基盤技術の構築の方策として、①計測・評価法等についてはJISやISOなどの形で標準化、②製造プロセス関連技術については標準的な原料やプロセスを対象に原料の基礎物性からプロセス条件まで全ての研究成果を開示するような基盤的な共同研究、③これらの成果やその他の先端研究に関する国プロ等の成果を体系的に整理し、容易に利用可能とする知的プラットフォームの構築（知識の構造化）、等がある。

この中で、ここでは「知識の構造化」プロジェクトを概観する。このプロジェクトが構築しようとしている知的プラットフォームは、過去の研究データやナノテクプロジェクト成果のデータベース(DB)、界面分子構造から材料のマクロ構造までの階層的シミュレーション・モデリングシステム、これらの理論・知識を体系的に解説する電子教科書などからなる。ユーザーはこのプラットホ

ームにインターネットを経由してアクセスし、自分のテーマに必要な、過去の事例や特許の検索だけでなく、自ら構想したアイデアを、電子教科書に記載された理論、あるいは理論式等を組み込んだ理論計算ソフト、さらに連結したシミュレータによる定量計算と様々なレベルで自らの発想を検証できる。現在、このプロトタイプが「ナノ粒子プロジェクト」を対象に構築中である。

5. 終わりに

「微粒子ナノテクノロジー」に関して浅学非才を省みず私なりの解釈で本論を執筆した。ナノテクノロジー関連プロジェクトは、材料のみならずバイオ、環境・エネルギー分野への展開も模索されている一方で、見直しの動きもあり先行きは不透明である。しかし、プロジェクトはいずれにせよ数年で終了するもので、ここで挙げた課題の中で共通技術基盤としてのプラットフォーム構築などは、米国のNISTやドイツのBAMのような組織を日本にも設置し、爾々と継続することが必要と思われる。

引用文献

- 1) 神谷秀博, 細川益男 監修, 野城清 編著, “ナノパーティクル・テクノロジー” 第9章, 日刊工業新聞社印刷中 (2003)
- 2) H.Kamiya, M.Mitsui, S.Miyazawa, H.Takano, *J.Am.Ceram.Soc.* 83(2), 287 (2000)
- 3) 河合武司, 色材, 71, 449(1998)
- 4) T.Li, J.Moon, et al., *Langmuir*, 15, 4328 (1999)
- 5) P.M.Harrison and P.Arosio, *Biochim. Biophys. Acta.*, 1275, 161-203(1996)
- 6) J.F.Briat et al., “Iron nutrition in soils and Plants” J. Abadia (Ed.), Kluwer Academic Publishing, p.265-276 (1995)
- 7) I.Yamashita, *Thin Solid Films*, 393, 12 (2001)
- 8) R.Yamanishi, K.Okada, N.Tamugi, M.Iwashima and K.Iguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, 2087 (2000)
- 9) H.Kamiya et al., *J.Am.Ceram.Soc.*, in press., 神谷秀博他, 粉体工学会2002年夏期シンポジウム要旨集(2002)
- 10) 飯田, 神谷 他, 第15回日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演予稿集, p.102 (2002)
- 11) A. Fukuoka et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (14) 3373 (2001)
- 12) 宮内, 角井, 橋本, 神谷, 日本セラミックス協会2003年会講演予稿集, p. 192(2003)
- 13) K. Okuyama et al., *J. Nanoparticle Res.* 5, 47 (2003)
- 14) 神谷秀博, 粉体と工業, 33 (4), 69 (2001)
- 15) H. Kamiya, et al., *J.Am.Ceram.Soc.*, 82(12), 3407-12 (1999)

単・多組成ナノ粒子とその製法

河原 正佳*

Masayoshi Kawahara

1. はじめに

セラミックス材料で用いられる粉体は、従来、主として、天然材料や単成分酸化物が用いられてきたが、特性などを向上させるために機能の複合化が求められている。また、同一物質の場合、ナノ粒子はバルク材料と異なる化学的、光学的、機械的、電子的、磁気的特性などを有し、その適用方法が現在注目されている。産業用素材としてナノ粒子の応用が期待される分野には、デバイス、エネルギー、環境、ポリマー、フィルム、バイオメディカル分野などがあり、どのようなナノ材料を選択して機能を発現させるかなどの研究開発が進められている。一方、高次元特性を持ったナノ粒子を安定的に大量に製造することは難しく、この生産方法の研究も行われている。ここでは現在の微粒子の製造法について簡単に説明し、各分野でのセラミックス微粒子の使用用途についておよび弊社での製造方法および作製できる多成分酸化物とその可能性について述べる。

2. 微粒子製造法

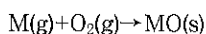
粒子の製造方法は大きく分けて2つある(図1)。物理的手段(Braking-down)としては粒子を粉碎することにより工業的には0.5 μm程度の粒子径

まですることができ、これ以下の粒子を得るためには気相や液相の反応を利用した手段(Building-up)が必要となる。このBuilding-up法は気相法と液相法に分類される。前者は気相種を固体粒子として析出させる方法で、後者は原料化学種が溶液中に存在しており、これより固体粒子を析出させる方法である。以下、図1にしたがってこれらの製造方法を説明する。¹⁾²⁾

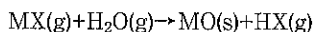
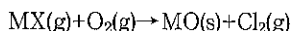
2.1 気相法

酸化物粒子を製造する場合、以下の3つの基本的な方法に分類される。

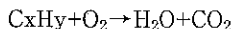
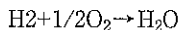
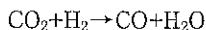
金属の酸化



揮発性金属塩化物の酸化や加水分解



H₂Oの供給には直接法と間接法があり、間接法は以下の数種の反応を利用する。



金属化合物の熱分解



これらの方法により、次に述べる高温場の各方法を用いて微粒子が製造される。³⁾

1) 電気炉法

高温の反応管に原料として金属蒸気や反応ガス

*株式会社ホソカワ粉体技術研究所 主任研究員
〒573-1132 大阪府枚方市招堤田近1-9
Tel: 072-855-2260 Fax: 072-855-4186
E-mail: mkawahara@hmc.hosokawa.com

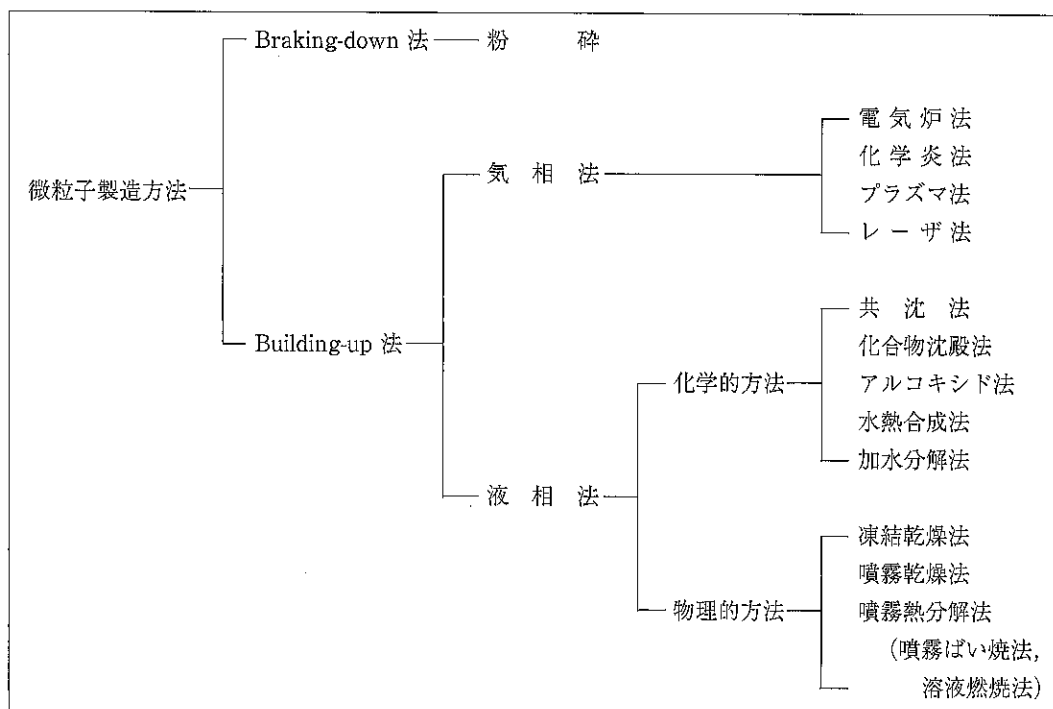


図1 微粒子製造方法

を流し，超微粒子を反応生成させる方法で，この反応場に電気炉が用いられる．原料ガスと反応管材質との反応性に注意を要する．構造は比較的シンプルで，工業的にもよく使用されている．原料ガスには金属塩化物，有機金属化合物（アルコキシドなど），金属蒸気などが用いられる．

2) 化学炎法

反応場をより高温にするために燃焼ガス（HやCxHyなど）を原料と共に流し，燃焼ガスの酸化反応の発熱を熱源として超微粒子を生成させる方法．電気炉法よりも高温の反応場が得られるので原料の選択範囲が広いが，燃焼ガスの酸化後の排ガス成分が得られる超微粒子に対して影響を与える場合もある．

3) プラズマ法

反応場に対して熱プラズマ（ArやN₂ガスなどにより生成）を用い，より高温で超微粒子を生成させる方法．原料はプラズマにより活性の高い原子，イオン，ラジカルに分解した後に反応して超微粒子になる．原料ガスの組成や供給量の増加によっ

てプラズマの冷却消滅が起こる場合がある．

4) レーザ法

局所的に高温の反応場を与えるためにレーザーを用いる方法で，局所的な加熱や冷却が可能．他の方法は間接的な加熱であるが，レーザ法の場合は直接的にガス分子がレーザ光を吸収し，自己加熱して反応が起こる．粒径や組成などの均一な微粒子が得られるが，反応場は小さいために大量処理には不適．

2.2 液相法

酸化物粒子場合，水溶液から製造する方法は広く利用されており，その特性は沈殿と熱分解の方法によって決まる．⁴⁾⁵⁾⁶⁾

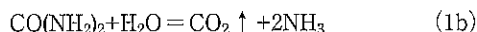
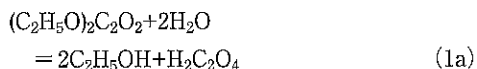
1) 共沈法

混合金属塩溶液に対して沈殿剤を用いて各成分の均一混合物を水酸化物，炭酸塩，酸化物，シエウ酸塩などにして沈殿させる方法で，この際，2種以上の金属イオン原子を含む沈殿を同時に析出させる方法を共沈法という．一般にこの沈殿物は

乾燥・仮焼して使用される。例えば BaCl_2 と TiCl_4 の混合水溶液にシュウ酸を滴下し、 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を沈降させ、これを熱分解して BaTiO_3 の微粒子を得ることができる。

2) 化学沈殿法

溶液中の成分を化合物にして沈殿させる方法。沈殿の生成のために沈殿剤やpH調整溶液を添加すると、溶液と添加溶液が接触する部分で局所的に沈殿が発生するので、各種溶液を混合して沈殿を生じさせる場合、可能な限り均質な沈殿を得るために溶液全体で均一な反応を生じさせるための方法として均一沈殿法がある。加水分解(1a)、酸化還元反応、錯体の分解反応、溶液のpHを上昇させる(1b)などの方法がある。



粒子径は反応系や反応条件に依存する。

3) アルコキシド法

ある条件下で金属アルコキシド(アルミニウムプロポキシドなど)を加水分解により無機高分子体(Al-O-Al などのゾルゲル体)にした後、乾燥や焼結をおこない微粒子を得る方法。通常の沈殿法とは異なり、アルカリを使用せずに加水分解ができ、不純物となる陰イオンを生成しないため、高純度の微粒子を作ることができる。ゲルの加熱条件によりガラス体を得ることも可能。各種原料により複合酸化物を製造することもできるが、アルコキシドは高価であり、これが実用化の障害となっている。

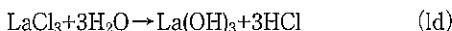
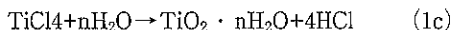
4) 水熱合成法

高温(100℃以上)および高压(数気圧以上)下の水溶液中で微粒子を合成する方法で、高純度の結晶性の良い微粒子(ジルコニア、フェライト、ゼオライトなど)が得られる。

5) 加水分解法

イオン半径が小さい(SiやAlなどのイオン)、あるいは高電荷(FeやTiなどのイオン)の陽イ

オンからなる無機塩(塩化物、硫酸塩、硝酸塩など)は加水分解により生成するので、高純度に生成した金属塩を使用すると高純度の微粒子が得られる。この粒子は含水酸化物や水酸化物であるが、酸化物に近い(式1c)あるいは酸化物にしやすい(式1d)形で得られることが利点である。



粒子径は熟成操作により変化させることができ、高純度微粒子の生成が可能である。

6) 凍結乾燥法

金属塩水溶液を低温液体上に噴霧し、その液滴を瞬時に凍結させ、低温減圧下の昇華による脱水後、熱分解により微粒子を得る方法(図2)。この方法による微粒子は、粒子と水の相互作用のない状態で乾燥されるため凝集度は小さく、表面や細孔などが変質を受けないという特徴がある。ま

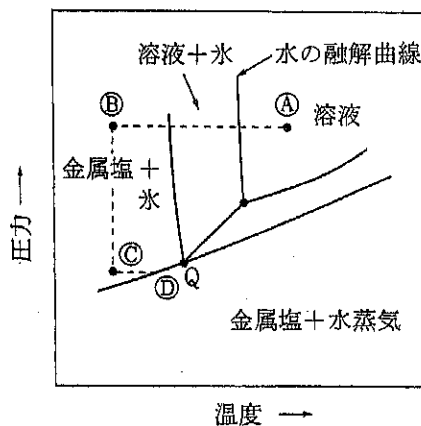


図2 金属塩の温度と圧力の関係

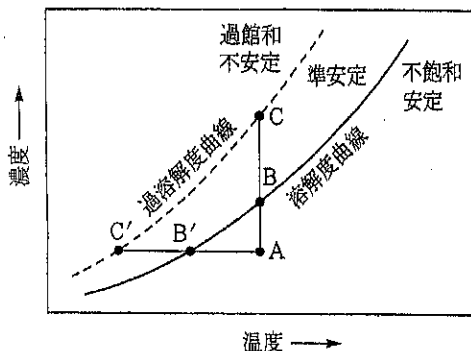


図3 沈殿生成における温度と濃度の関係

た、組成は比較的均一なものを得られる。

7) 噴霧乾燥法

溶液を熱風中へ噴霧することにより急速に乾燥させて微粒子を得る方法。粒子への微量成分の均一な添加方法としてや造粒の目的のために使用されている。

8) 噴霧熱分解法

溶液を高温雰囲気中へ噴霧して溶媒の蒸発および金属塩の熱分解を同時に起こさせて酸化物微粒子などを得る方法（図3）で、連続運転に適している。また、可燃性溶媒を用いて噴霧し、その燃焼熱を有効に利用して反応を促進させる方法もある。生じる反応に応じて噴霧熱分解法、噴霧ばい焼法、溶液燃焼法などと呼ばれる。

3. セラミックス材料

微粒子を作製する背景には各分野での用途に対する要求があり、これを図4に示す。現在使用されている粒子は必ずしもナノ粒子ではないが、ナ

ノ粒子が持つ化学的、光学的、機械的、電子的、磁気的特性などの特徴を用いた高度な特性を有する新材料開発の実用化の試みが行われている。用途に応じた粉体の要求仕様が異なることが多く、粒子径、形状、表面性状、純度、製造方法による履歴などにより特徴のある様々な粉体が製造されている。

4. 多成分ナノ粒子製造方法

弊社ではナノ粒子の製造システムにより単成分系や多成分系酸化物からなるナノ粒子を製造しており、この製造方法を図5に示す。原料には粉体や液体を選ぶことができるが、これをプラズマにより熱気化させて微粒子を得る方法である。例えば、液体原料の場合はAという金属を含有する原料とBという原料を含有する原料を同時に処理することによりABの複合酸化物のナノ粒子を得ることができる。

表1および2に弊社のナノ粒子製造システムにより生産してきた単成分系および多成分系酸化物のナノ粒子の例を示す。これらのナノ粒子は民間

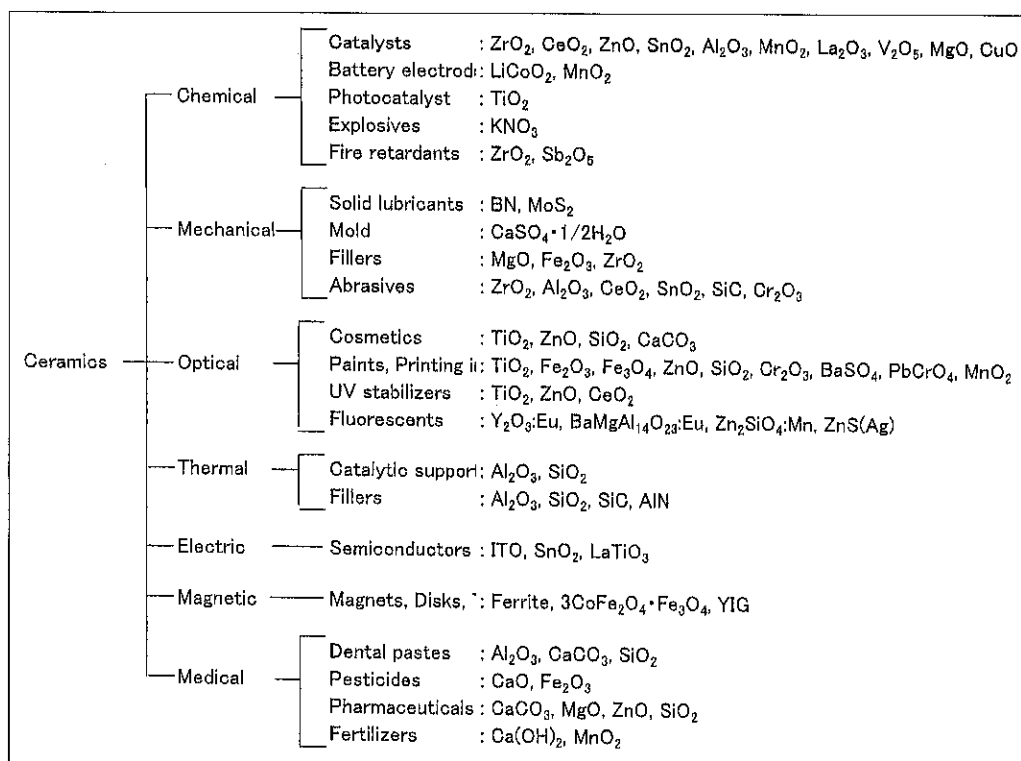


図4 セラミックス微粒子の使用用途

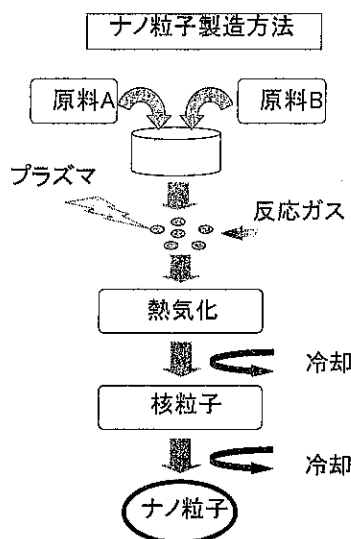


図5 ナノ粒子製造方法

表1 単成分系酸化物

製品	BET 換算径 [nm]	色	製品	BET 換算径 [nm]	色
Al ₂ O ₃	35	白色	NiO	85	深緑色
Al ₂ O ₃	50	白色	SnO ₂	18	ライトグレー
CaO	105	白色	SnO ₂	32	ライトグレー
CeO ₂	9	淡黄色	TiO ₂	17	白色
CeO ₂	42	淡黄色	TiO ₂	29	白色
MgO	17	白色	TiO ₂	34	白色
Mn ₂ O ₄	80	黒褐色	TiO ₂	56	白色
SiO ₂	37	白色	TiO ₂	63	白色
SiO ₂	55	白色	TiO ₂	98	白色
SiO ₂	100	白色	ZrO ₂	36	白色

の顧客や大学などの研究所へ納入した材料である。組成にもよるが、BET換算粒子径でシングルナノから数100nmまでの様々な粒子が得られており、その生産量は最大1t/月まで可能な粒子もある。

このシステムの特徴は多成分からなる複合ナノ粒子を比較的容易に作製することができる点にある。

5. 作製した粒子の例とその可能性

このシステムで製造されたナノ粒子を別の観点からみると、大別すると3種類のナノ粒子に分類

表2 多成分系酸化物

製品	BET 換算径 [nm]	色
50wt%Al ₂ O ₃ -50wt%SiO ₂	98	白色
50wt%CaO-50wt%SiO ₂	93	白色
25wt%TiO ₂ -75wt%SiO ₂	98	白色
67wt%TiO ₂ -33wt%SiO ₂	66	白色
94wt%TiO ₂ -6wt%SiO ₂	55	白色
50wt%ZrO ₂ -50wt%SiO ₂	25	白色
BaTiO ₃	76	白色
BaTiO ₃	115	白色
BaTi ₄ O ₉	89	白色
95wt%In ₂ O ₃ -5wt%SnO ₂ "ITO"	50	淡黄緑色
42wt%ZrO ₂ -58wt%CeO ₂	33	淡黄色
Ni-Zn-Cu Ferrite	66	褐色
3Y ₂ O ₃ -5Fe ₂ O ₃ "YIG"	31	褐色
Zn ₂ SiO ₄ :Mn	40	緑白色
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	62	灰黒色
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	58	灰黒色
38.9wt%Sm系Ce酸化物-61.1wt%N	57	暗緑色
34.2wt%Sm系Ce酸化物-65.8wt%N	62	暗緑色
29.8wt%Sm系Ce酸化物-70.2wt%N	66	暗緑色
(Y ₂ O ₃) _{0.08} (ZrO ₂) _{0.92} "YSZ"	28	白色
26.2wt%YSZ-73.8wt%NiO	45	淡緑色
30.4wt%YSZ-69.6wt%NiO	37	淡緑色
34.4wt%YSZ-65.6wt%NiO	41	淡緑色

できる。それらは、①図6のような化合物や固溶体のAB酸化物 ②酸化物Aの回りを酸化物Bで覆われた皮膜粒子(図7) ③A酸化物中にB, C, Dなどの酸化物が入った多成分複合粒子(図8)からなる。多成分複合粒子としてAl, Ca, Ti, SiおよびZrが含まれた酸化物において、一個粒子上の異なる2点(図8中の点uおよび点v)の成分分析結果を図9に示す。EDSスペクトルによる各元素のピークは異なる粒子上の2点においてほぼ同じであることから、この粒子は多成分からなるほぼ均質な粒子といえることができる。

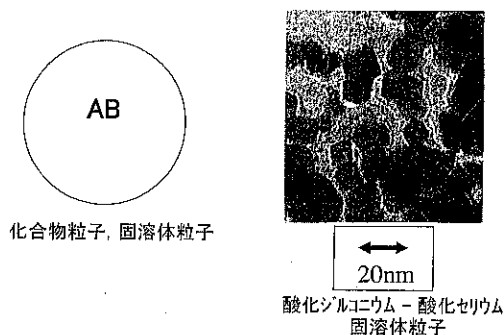


図6 ナノ粒子-化合物, 固溶体の一例

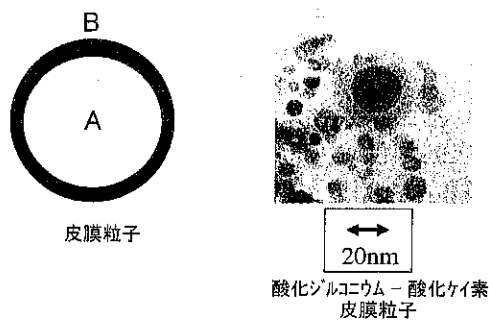


図7 ナノ粒子-皮膜の一例

ここで述べた皮膜粒子はそれぞれの持つ金属酸化物の特性を重ね合わせたり、補ったりすることができるので、樹脂に対する親和性向上や基材（この場合図7中の酸化物A）の特性緩和などに使用できる可能性がある。

2種以上の金属元素からなる多成分系酸化物に

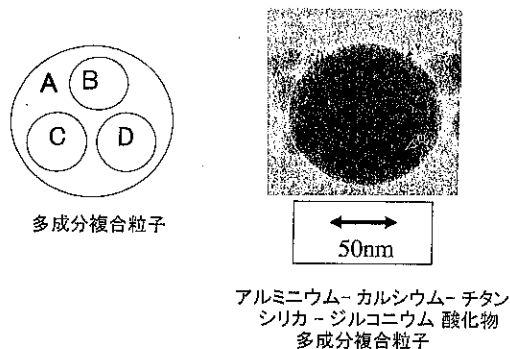
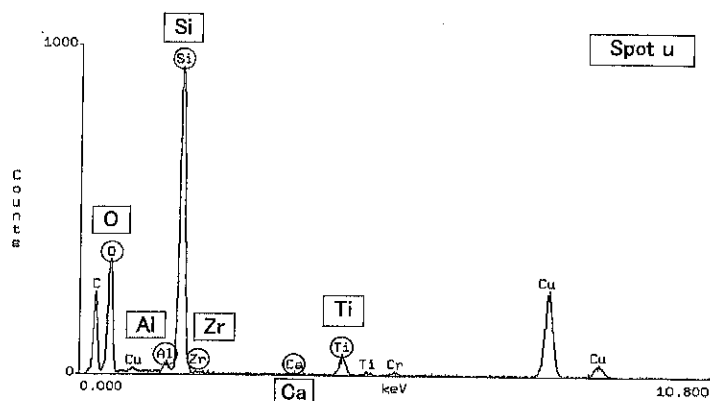
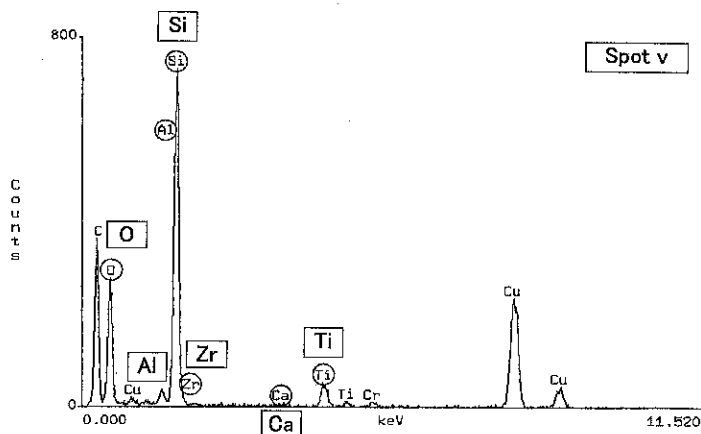


図8 ナノ粒子-多成分複合粒子の一例

は半導性、強磁性、強誘電性、圧電性などの機能性を有する材料が多く、その特徴は各元素単独の酸化物がもつ特性の組み合わせだけではなく、酸素を介した異種元素の結合の組み合わせによって新たな特性が生じる点にある。添加物やドーピン



(1) Spot u のEDSスペクトル



(1) Spot u のEDSスペクトル

図9 ナノ粒子- (Al, Ca, Ti, Si, Zr) 酸化物のEDSスペクトル

グも同様のことがいえ、多成分系酸化物は化学量論組成の化合物のみならず非化学量論組成化合物においてもセンサー特性、触媒特性、機械的特性などに優れた材料が得られている。多成分複合酸化物の均一性が高い場合、酸素が結合する金属元素の対称性が低下することにより化学結合が不均一になる。これによって新たな機能や特性が発現する可能性があるといえる。

6. おわりに

ナノ粒子をもちいた研究開発は様々なところで行われ、それが持つ特徴を生かした応用および製品化が進められている。一方、現在の材料特性がすばらしく向上するという開発が強く望まれている。メーカー側の粒子設計、量産性、コストダウンはユーザー側の材料開発および商品化と密接に関係するので、今後ともこの関係を強く維持しながら開発および商品化を進めていく予定である。

参 考 文 献

- 1) 山本英夫：粉体工学会誌，29,472(1992)
- 2) 奥山喜久夫，島田学：粉体工学会誌，29,618(1992)
- 3) 中村正明：粉体と工業 24，35(1992)
- 4) 高橋順一：粉体工学会誌，29,286(1992)
- 5) 奥山喜久夫，島田学：粉体工学会誌，29,701(1992)

メカノケミカルボンディング (MCB) による ナノ構造制御と燃料電池への応用

福井 武久*

Takehisa Fukui

1. はじめに

粉体は産業の米として、電池、自動車、医薬品、化粧品、トナー、食品、セラミックス等多くの分野で活用されている。化粧品やトナー等、粉体そのものが製品となるものや、電池や自動車用触媒等、製品の一部または部材として広く適用されている。これらの製品や部材の高機能化のために、粉体の特性や構造等が重要な役割を果たし、ナノからマイクロ、マクロレベルに渡る粉体特性や構造の制御に関する研究開発が続けられている。

メカノケミカルボンディング (MCB: Mechano-Chemical Bonding) は、粉体の機能向上や新規機能の創製を目的として独自に開発を続けている技術であり、ナノからマクロレベルに渡る広い範囲での粉体組成と構造制御をその対象としている。この MCB では、同種または異種粒子間へ作用する物理的エネルギーを格段に向上させると共に、新たな熱的、化学的、電磁氣的等の励起エネルギーを粒子間に同時に作用させることで、強固な物理的かつ化学的粒子間結合を生み出すことができ、マイクロレベルの粒子複合化に加え、ナノ粒子同士の結合による複合粒子の創製を達成している。

現在、研究開発が活発化している燃料電池においても、その構造制御が性能向上に重要な役割を

果たしており、原料となる粉体の構造制御が不可欠となっている。本稿では、固体酸化物形燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) の燃料極を対象として、MCB を適用したその構造制御と性能向上に関する成果を紹介する。

2. 燃料電池の原理と電極の働き

燃料電池はクリーンかつ高効率な発電システムとして注目され、世界的に研究開発が活発化している。その原理は古く、1839 年、イギリスのグローブ興により実証されており、燃料と酸化剤 (空気) との電気化学反応を利用して直接電気を取り出すことにある。図 1 に固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の原理とセル・スタックの構造を示す。燃料電池は通常の電池と同様に、電解質を二枚の電極で挟み込んだ三層構造体 (セル) をセパレータでつなぎ合わせて構成 (スタック化) される。SOFC では、電解質中を酸化物イオン (O^{2-}) が移動して、燃料極 (アノード) にて水が生成、その時のエネルギーが電気として取り出される。

SOFC 燃料極の有望な材料として、 $Ni-Y_2O_3$ 安定化 ZrO_2 (YSZ) サーメットが開発されている。Ni-YSZ サーメット燃料極の基本的な構造を図 2 に示す。燃料極の中では電気化学反応が進行すると共に、電子とイオンの流れ、反応ガスの拡散等が同時に進む。高効率な発電を維持するためには、これらの機能を併せ持つ電極を設計する必要がある。電極の微細構造制御が重要となる。SOFC の Ni-YSZ 燃料極に求められる機能と微細構造の関

*株式会社ホソカワ粉体技術研究所 主任研究員
〒573-1132 大阪府枚方市掲堀田近1-9
Tel: 072-855-2260 Fax: 072-855-4186

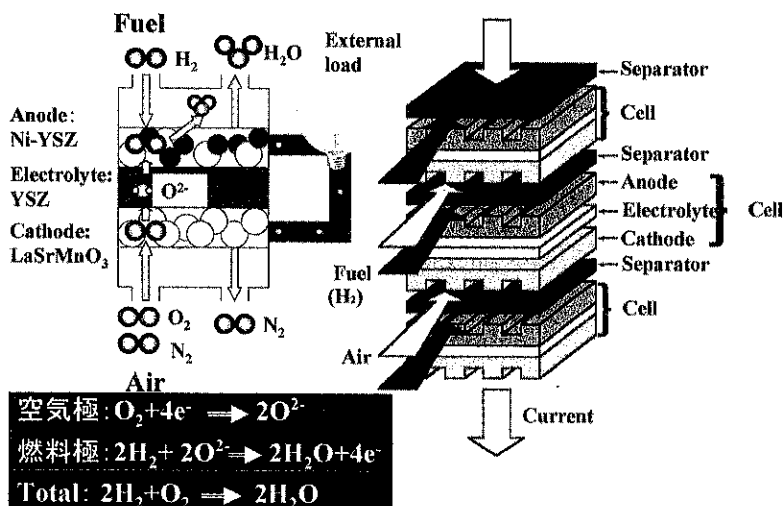


図1 燃料電池の原理とセル・スタック構造

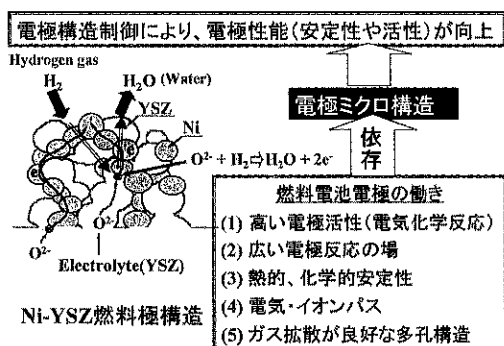


図2 燃料電池構造と機能

連を表1に示す。表に示すように、NiとYSZ粒子をより微細・高分散化させるとともに適度な細孔径を持つ均質な多孔体構造により、燃料極の高性能化が達成できる。

3. MCBによるNi-YSZサーメット燃料極の構造制御

Ni-YSZ燃料極を製造するため、原料として、NiOとYSZ粉体が使用される。電極性能（発電効率）を向上するため、これらの原料粉体を微細化することが必要になる。しかし、NiOをサブミクロンからナノレベルまで微細化すると、燃料極の製造（焼成）時に粒成長を招き易くなり、結果的にNi粒子の粗大化や多孔構造の不均質化を生じる。また、微細なNi粒子は作動時に粒成長して性能の低下を招くことになる。この課題を克服するため、燃料極原料の合成にMCB技術を適用し、原料粉体ならびに電極構造の制御を目指した。

図3にMCB処理により合成されたNiO-YSZ原料粉体を示す。図の中で、100nm以下の微細な粒子がYSZであり、NiO母粒子表面へ結合されている

表1 SOFC燃料極の機能と微細構造

機能	要求性能	微細構造
電気化学反応	高い水素活性 広い反応界面（三相界面）	Ni並びにYSZ粒子の微細化と均質かつ高分散化
電子パス イオンパス	低い内部抵抗	NiとYSZ粒子のつながり
ガス拡散	水素等の燃料拡散と水等の生成物の速やかな排出	適正な細孔径と均質な多孔構造
熱安定性	作動温度での高い形状安定性	Ni粒子の粒成長抑制

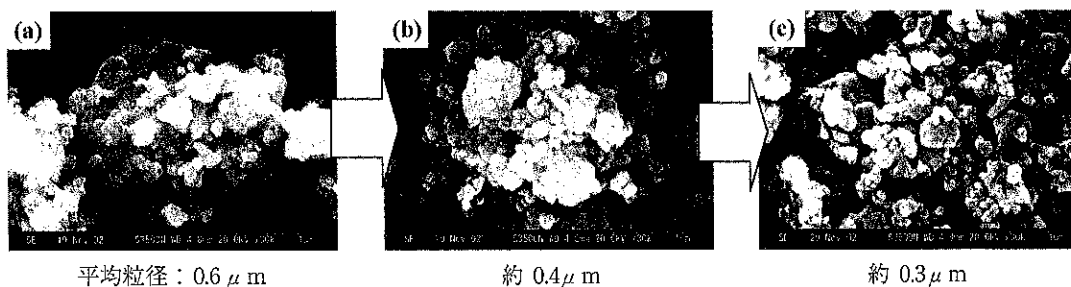


図3 MCB技術で合成されたNiO-YSZ原料粉体¹⁾

ることが確認できる。さらにMCB処理条件を最適化(aからcへと)していくことで、NiO母粒子が微細化されていくことが確認できる。本処理において、NiOの出発原料として工業レベルの市販粉体を用いており、その平均粒径は $1.8\mu\text{m}$ 、粒度分布は十数ミクロンからサブミクロンまでの広いものであった。したがって、MCB処理により、NiOの微細均質化とYSZとの複合化が達成されていることが分かる。

MCB処理により合成されたNiO-YSZ複合粉体を用いて、スクリーン印刷・焼き付け法にて作製されたNi-YSZサーメット燃料極の表面ならびに断面SEM写真を図4に示す。表面写真から微細かつ均質な多孔体構造が得られていることが、断面写真からは微粒子が結びつき絡み合ったマイクロ構造が確認できる。さらに高倍率のSEM観察から、 100nm から数百 nm のNiとYSZ微粒子が絡み合った構造を形成していることを確認している。

4. Ni-YSZサーメット燃料極の性能

MCB処理を適用して作製したNi-YSZサーメット燃料極性能評価結果を図5に示す。近年SOFCでは、信頼性向上のため、作動温度の低温化を目指した研究開発が活発化している。本開発でも、 800°C 以下低温作動を目的とし、性能評価を実施した。なお、この性能評価セルには、電解質として厚さ $200\mu\text{m}$ のYSZ板が、空気極として $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3\text{-YSZ}$ が適用されている。図5に示すように、作動温度 800°C でもMCB処理燃料極の分極値は、十分に低く、優れた性能を持つことが確認できる。燃料極の反応は、Ni、YSZ粒子と気孔から形成される三相界面で生じると言われている。したがって、この燃料極性能の向上は、均質な多孔体構造に加え、NiとYSZ微粒子が絡み合ったマイクロ構造による電極反応界面の増大がその一因と考えている。

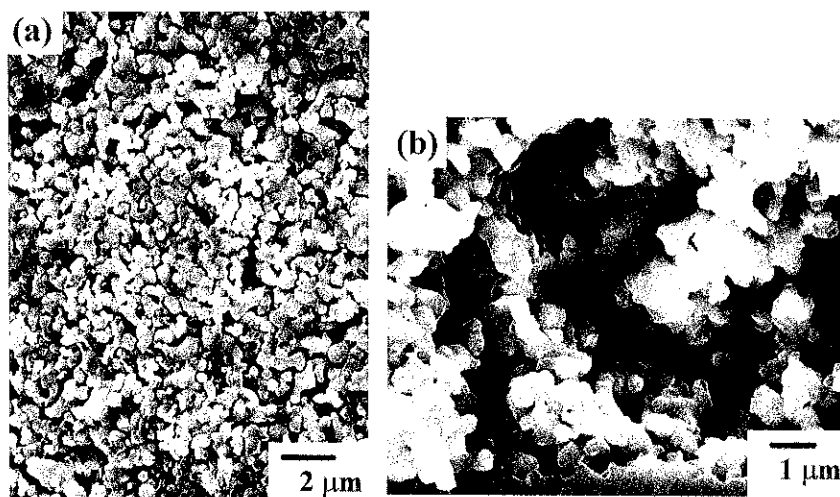


図4 Ni-YSZサーメット燃料極の構造 (a) 表面 (b) 断面²⁾

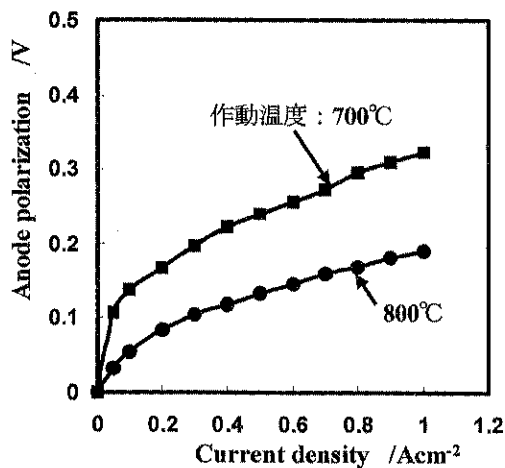


図5 MCB処理Ni-YSZ燃料極の性能²⁾

5. まとめ

メカノケミカルボンディング (MCB) 技術を、固体酸化物形燃料電池のNi-YSZサーメット燃料極の構造制御に適用した。MCB処理により合成

された燃料極原料は、300～500nm程度に微細化されたNiO粒子表面にさらに微細なYSZが結合された複合構造を形成し、この複合粉体を原料としたNi-YSZ燃料極は微細なNiとYSZ粒子が繋がりと共に均質な多孔構造を示した。この構造制御の結果、本燃料極は800℃以下の低温作動でも優れた電極性能を示し、有望なSOFC部材と考えられる。なお、現在、本燃料極を適用した燃料極支持薄膜電解質型のSOFCを開発中であり、優れた発電性能を得ている。

引用文献

- 1) (株)ホソカワ粉体技術研究所技術資料
- 2) T. Fukui, S. Ohara, M. Naito and K. Nogi, *J. Power Sources*, in press.

リチウムイオン電池及びその電極材料について

辰巳 国昭*・小林 弘典

Kuniaki Tatsumi, Hironori Kobayashi

1. はじめに

近年、電子機器技術の高度化と相まって、二次電池は携帯電話、ノートパソコンやビデオカメラ等のモバイル電子機器の利便性を左右するキーデバイスの一つとして大きな注目を集めてきた。これらの用途に対して、小型で軽量な高エネルギー密度二次電池であるリチウムイオン二次電池は、新世代の高エネルギー密度型電池として1991年にソニーエナジーテックによって民生用電池として実用化¹⁾されて以降、電池史上例を見ない早さで市場の一角を占めるに至った(図1)。一方、ハイブリッド自動車や燃料電池自動車等の電気系クリーンエネルギー自動車の駆動エネルギー貯蔵用(パワーアシスト、回生等)としても、二次電池の重要性はますます増しており、この流れは電池の研究にとっても追い風となっている。また、リチウムイオン電池は、リチウム層状酸化物を正極、炭素材料を負極に、非水溶媒電解質等、いずれも新しい材料を用いた電池であるため、これまでの電池系と異なり、各々の構成部材に対して電気化学以外の様々な専門分野の研究者も参入して研究開発競争を繰り広げ、非常に華やかな研究分野となっている。本稿では、リチウムイオン電池の特徴について概要を述べた後、電池を構成する材

料について紹介したい。

2. リチウムイオン電池の特徴とその構造

2.1 リチウム電池とリチウムイオン電池

図1に示すように、自動車用鉛電池を除く二次電池の需要が急激に立ち上がったのが、1980年代からであり、ちょうど携帯型電子機器の普及とともに、ニッケルカドミウム電池(ニカド電池)をはじめとする二次電池は伸びてきた。80年代中頃からカメラ一体型ビデオ(カムコーダ)が登場し、さらに、携帯電話やパソコンといった携帯型情報機器の発達が進むにつれて、ニッケル水素電池からリチウムイオン電池といった、より高いエネルギー密度を持つ二次電池の生産額が急激な伸びを示している。これら携帯型電子機器の発達はもちろん電子デバイス技術の発達に拠るが、電池の高エネルギー密度化も抜きにはなし得ないものであり、その意味で高性能二次電池はキーテクノロジーの一つとして認識されている。

高エネルギー密度型電池の開発において、元素中もっとも卑な電位を示しかつ金属元素中で電気化学当量のもっとも小さいリチウム(Li/Li^+ , -3.03V vs. 標準水素電極)を負極に応用した電池の開発が、米国では1950年代より進められていた。しかし、正極材料としてフッ化黒鉛 $[(\text{C}_x\text{F})_n]$ ²⁾を利用するというアイデアがブレイクスルーとなり、自己放電の小さい高電位・高エネルギー密度のリチウム一次電池が1970年代中頃に日本において実用化された。

*産業技術総合研究所

生活環境系特別研究体 次世代電池研究グループ長

〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31

Tel: 072-751-7932 Fax: 072-751-9609

E-mail: tatsumi-kuniaki@aist.go.jp

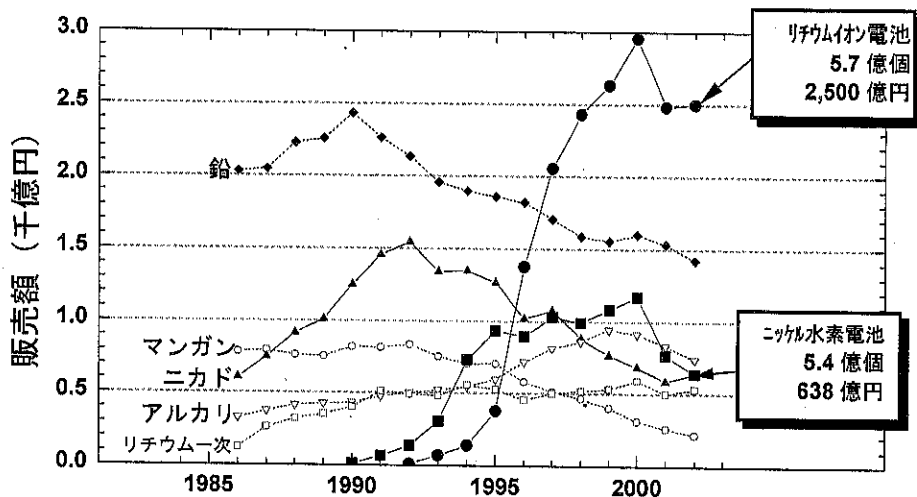


図1 国内電池生産額の推移 (出典：電池工業会資料) (注：海外移転分は含まず)。

単純に考えれば、リチウム金属極の放電で溶解したリチウムイオンは還元反応（負極充電）によってリチウム金属に戻るため、酸化反応で元の組成に戻るような正極材料と組み合わせたリチウム電池は二次電池となる。ところが、リチウムイオンの還元反応により析出する金属リチウムが樹状析出（デンドライト；図2）することは、二次電池負極として大きな問題であった。

そこで炭素材料をリチウムイオンのホスト材料として利用し、さらに、あらかじめリチウムイオンを取り込んだ金属酸化物を正極材料とするロッキングチェアー型（もしくはシャトルコック型）リチウムイオン二次電池が、1990年に民生用電池として実用化された¹⁾。実際、現段階で各種二次電池のエネルギー密度を比較すると、リチウムイオン電池は、体積エネルギー密度の向上という機器形状に基づく要求に応えつつ、大幅な軽量化（重量エネルギー密度の向上）を可能にした点で、

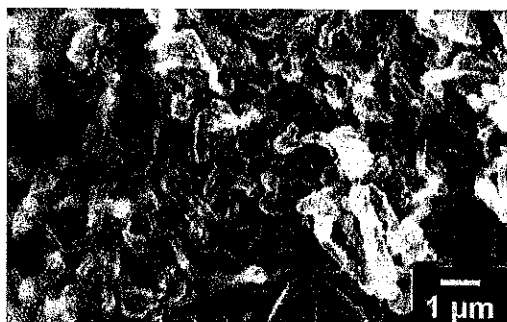


図2 デンドライト析出したリチウム

携帯型電子機器の普及に対して大きなブレイクスルーの一つであったことが分かる。リチウムイオン二次電池のその他のメリットとして、自己放電が小さく、メモリー効果がないこと等が上げられる。

2.2 高電圧型電池の利点

定電力特性が要求されるパソコンやカムコーダであっても、IC駆動電圧（3.0～3.3V）が水溶液系電池の電圧から見ればかなり高いことや、電力を高電圧で稼ぐことは電流が小さく、すなわち電池の負荷が低くなるため、高電圧電池はメリットを持つ。もちろん、DC-DCコンバータの利用も技術的には選択肢として存在するが、一般に昇圧型はロスが大きいため採用しにくい。また、電気自動車のモーターが高電圧（約300V）の方が効率が良いという点でも、単電池での電圧が高いことは大きなメリットとなる。

ただ、一般に、エネルギー密度と誤使用時の安全性は相反する傾向があり、民生用としては十分な安全対策が必要となる可能性はある。

2.3 リチウムイオン電池の構造

リチウムイオン電池の内部構造を図3に示す。正極—セパレーター—負極—セパレーターからなる4枚重ねのシートを巻き取って電池ケース底に負極タブを、電池蓋側に正極タブを溶接し、電解液を注入後、蓋をかしめて電池とする。正極・負極と

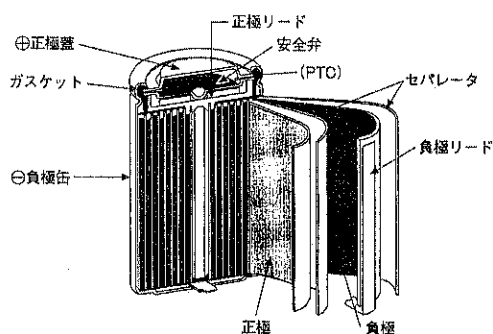


図3 リチウムイオン電池の構造³⁾

も活物質は粒径が数十～数 μm の粉体材料であり、バインダと導電助剤であるカーボンブラックを溶剤中で混合（湿式法）、集電体に塗布後、乾燥させてロールプレス処理を行い、所定のサイズに切断（スリッティング）し電極とする。

具体的には、まず正極は、活物質であるコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）とバインダ樹脂、導電助剤であるカーボンブラックを溶剤中で混合し、得られた合材を集電体であるアルミニウム箔に塗布する。負極材料は、活物質である炭素材料にバインダ樹脂、場合によっては導電助剤であるカーボンブラックを正極と同様に溶剤中で混合し、得られた合材を集電体である銅箔に塗布して製造される。

3. リチウムイオン電池の電極材料

3.1 正極材料

表1にリチウム電池の正極活物質の特徴を比較したものを示す。素材コスト及び高温安定性については LiCoO_2 を比較の対象として示した。 LiCoO_2 は希少金属ゆえにコスト面や資源セキュ

リティの問題が当初から指摘されてきたが、最近では3,000～4,000円/kgともいわれており、価格が思った以上に下がってきている。 LiCoO_2 の時代が長く続いたことから生産プロセスも最適化されているため生産コストも抑えられてきていると推測される。

LiNiO_2 系については、多くの研究がなされており材料系としての完成度も高まってきているが、安全性の問題が完全に解決はできていないため幅広く用いられるに至っていない。また、平均電位がCo系と比較して0.1V下がること、放電末期の出力特性が劣るなどの点も思った以上の弱点になっている可能性がある。層状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 系酸化物は、Ni系とMn系の良いところを集めた材料であり近年研究が進められている活物質である。熱安定性にも優れており今後の展開に興味が持たれる。問題点としては比重が少し小さいこと及び共沈法などのプロセスが増えること等ではないかと考えられる。

LiMn_2O_4 は低コストが売り物であったが、高温での安定性の問題があることなどから結果としてエネルギー密度が低くなってしまっている。しかしながら、熱的安定性に優れることから保護回路レスにすることでバックとしてはエネルギー密度の減少を抑えることが可能となる。

オリビン鉄に関しては材料コストに関しては大幅に下がることが期待できるものの、比重が小さいことに加えて、複雑な合成プロセスや電極作製時の歩留まり等なども障害になる可能性がある。小型用途ではコストを抑え、安全性を改良したより大きなエネルギー密度を示す電池（ LiCoO_2 同じ程度の電位で使用できることが望ましい）、大型用途では現在のエネルギー密度と同等で、安全

表1 リチウムイオン電池用正極材料の種類と特徴

	重量容量密度 (mAh/g)	比重 (g/cc)	体積容量密度 (mAh/cc)	素材コスト	高温安定性
LiCoO_2	160	5.05	808	—	—
LiNiO_2	220	4.81	1058	若干安い	劣る
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	190	4.85	922	若干安い	劣る
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	170	4.75	808	より安い	優れる
LiMn_2O_4	110	4.28	471	より安い	優れる
LiFePO_4	160	3.70	592	大変安い	優れる

性が改良しつつ様々な状況下での長期寿命が保証された、より低コストの電池が必要であることからそれぞれに適した材料が開発されるべきである。高エネルギー密度達成のためには電池缶に限られた空間に活物質を詰め込まなくてはならないため、材料開発の際にはmAh/gに目が奪われがちであるが、mAh/ccも電池設計の際にはmAh/g以上に重要な要素であり、それも十分に考慮した材料開発が望ましい。

3.2 負極材料

リチウム金属負極の研究と並行して代替負極材料の研究が進められた中で、炭素負極は、容量の点では重量当たりでリチウム金属の約10～20%、体積当たりで40%程度であるが、結晶層間でのリチウムイオンの挿入・放出というtopoelectrochemical反応であるため、

- ①リチウム析出を必要とせず電池の安全性が確保できる
- ②深度100%の充放電でもサイクル寿命が長い
- ③初期の数サイクルを除けばサイクル効率はほぼ100%
- ④リチウム最挿入時でも体積膨張率は10%以下で電極の充填率を高くできる
- ⑤電極電位がリチウム金属極に近い（黒鉛で0.07～0.23V vs. Li/Li⁺）⁸⁾

といった二次電池負極としての特性が優れることに加えて、

- ⑥コスト・供給量で問題が少なく

⑦人体や環境にも問題がない、
といった汎用電池電極として必要な条件も備える。このため、炭素負極を用いたリチウムイオン電池は急速に普及し、現在市販されているAhオーダーの汎用リチウム二次電池のほぼ全てを占め

るに至っている。

表2に炭素系負極材料よりも高い容量を持つ次世代型リチウムイオン電池の負極候補を示す。容量的にはいずれも炭素系負極を格段に超える高いものばかりであるが、サイクル寿命や電極電位の点で更なる改善が必要とされる。これら2つの特性は、以下に述べるように、いずれもたいへん重要であることから、炭素系負極からの代替がなかなか進まない原因となっている。

まず、負極のサイクル寿命が重要であるのは、リチウムイオン電池は負極の容量劣化が進めば充電時にリチウム金属析出の危険性があるからである。一般にはこれを避けるために、正極材料よりも負極材料を過剰気味に入れ、先に正極材料が満充電となるように設計されるが、負極のサイクル寿命が短いと、負極のバランスをより過剰とする必要があり、結局は電池の容量は小さくなってしまう。次に、電極電位が重要なのは、現在のリチウムイオン電池の主要用途である携帯電話等に向けては3V以下に現れる容量は昇圧しないと使えないためである。このように、電極材料としては、様々な視点から特性で大きな欠点が無いことが重要であり、更なる材料開発が望まれる。

4. リチウムイオン電池の用途と今後について

リチウムイオン電池によってエネルギー密度が格段に向上し、かつ半導体デバイスや周辺回路の進歩により消費電力をより抑えることが可能になりつつあるが、携帯型電子機器の機能向上も引き続き行われており、ユーザから見れば、電池の更なる高容量化、高エネルギー密度化の要求を満足するには未だ至っていないと言われている。実際、

表2 リチウムイオン電池用負極材料の種類と特徴

		炭素系	酸化物系		窒化物系	合金系
		黒鉛	SnB _x PyO ₂ ⁴⁾	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ ⁴⁵⁾	Li _{3-x} Co _x N ⁶⁾	Sn-Fe-(C) ⁷⁾
容 量	(mAh/g)	372	800	160	900	約650
	(mAh/cm ³)	860	3200	560	1890	約4500
電極電位 (V vs. Li/Li ⁺)		0～0.3	0.2～2	1.5	0.5～1.2	0～1.5
備 考				電位が平坦 製品化済		クーロン効率・サイ クル寿命の改善

直接メタノール型燃料電池などのよりエネルギー密度の高いデバイスへの関心は今なお高い。以下、各用途毎に要求される特性について考えてみる。

4.1 携帯型電子機器

a) 携帯電話

携帯電話での放電パターンの特徴として、通話時にパルス状ではあるが高い負荷が要求される点があげられる。したがって、放電末期での内部抵抗が高い電池の場合、待ち受け時には容量が残っているように表示されても、通話時に機器側のカットオフ電圧に抵触し、通話が切れてしまうという事態が起こりうる。そのため、携帯電話用にはより高い電圧を示す電池が望まれる。

b) ノートパソコン

基本的に定電力放電が要求される機器であるが、各デバイスの省電力化が進んでいるにもかかわらず、CPUの高クロック周波数化や液晶パネルのバックライト、マルチメディア対応等、高性能化・高機能化の要求の高まりによって、むしろ消費電力は増加する傾向があり、B5サイズであっても50W以上も消費する機種も少なくない。したがって、たとえ3~3.3V駆動ICの採用が増えても、電力を電圧で稼げる方が有利となる(50Wを3Vで供給するには17A近くの電流が必要となる)。もちろん、DC-DCコンバータの利用も技術的には選択肢として存在するが、一般に昇圧型コンバータは損失が大きく採用しにくい。

さらに、ユーザサイドから見れば、電池のエネルギー密度は体積当たりのみならず、重量当たりの値もたいへん重要であり、リチウムイオン電池が有利となる。

c) カムコーダ・その他

カムコーダの消費電力は、最近減少しており、以前のように一回の充電でテープ一本が取れないといった状況は改善されつつある。しかも、使用頻度から考えれば、充電形態が、携帯電話等と比べると時間的にも余裕ある形が可能なので、価格と安定性が重要なファクターとなっている。

4.2 大型用途

a) 電気自動車

環境問題の深刻化により、省エネルギーや地球

環境保全の点で注目されているのが電気自動車である。電気自動車が、ガソリン車との比較で、省エネルギー効果を持つか否かについては議論の余地があるが、条件をそろえるために、電気自動車が石油燃料火力発電所から電気を得たと仮定した原油からのエネルギー利用効率は、ガソリン車の9~10%にたいして、電気自動車が10~16%との試算もある。日本における自動車のエネルギー消費シェアが約20%であることを考えると、その波及効果は決して小さくないと考えられる。また、電気自動車のメリットとして、エネルギー源の多様化による省資源もあげられる。

また、最近では、ハイブリッド自動車が市場で認められ、また燃料電池自動車においても蓄電システムを必要とするなど、自動車用蓄電池の高性能化に対する期待はますます高くなっており、寿命やコスト、性能でさらなる向上を目指す研究が必要とされている。

b) 夜間電力貯蔵用電池

発電所の負荷平準化のために、各家庭もしくは事業所、変電所・発電所で夜間電力を貯蔵しピーク時の電力を平準化するシステムの研究が続けられている。リチウムイオン電池はコスト的に割高となるため、家庭もしくはテナントビルのフロア毎のサポートに向けたサイズの電池が、実現性の高いアプローチであると考えられている。この用途の場合、むしろ定電力的な仕様であるため、性能よりも、むしろ信頼性や安全性、そしてなによりコストが重要となる。リチウムイオン電池は約 ¥200,000/kWh程度のコストがかかるといわれるが、普及にはこの約1/10の ¥2~30,000/kWh程度にする必要があるとされる。また、サイクル寿命としては3,000サイクル以上が必要と考えられている。

5. おわりに

以上、二次電池の用途と求められる特性について概観したが、ニッケル水素電池やリチウムイオン電池といった今までにない新しい高性能蓄電池の登場は、携帯型電子機器の機能やパフォーマンスの向上を可能にし、それらの機器の市場拡大に大きく貢献したと思われる。それゆえ、電池技術

はまさにキーテクノロジーの一つであると言っても過言でないであろう。もちろん、これらの付加価値の高い比較的高額な携帯型機器への用途が、高性能二次電池の研究開発を支えられていると見ることもできる。

ところが、いずれの用途に対しても、電池は、性能面でいまだ十分とはいえなかった。特に半導体デバイスの革命的な進歩に較べると、電池の性能向上が遅れ気味であることは否めないと思われる。電池の特性向上のブレークスルーは、容量向上と電池電圧の上昇を可能にする活物質の開発なしには為し得ず、電池技術は、幅広い分野の研究者を惹きつけてやまない。

参 考 文 献

- 1) 永峰 政幸, 加藤 尚久, 西 美緒, 第32回電池討論会講演要旨集, 1C11, p. 83 (1992)
- 2) 「グラファイト層間化合物」, 渡辺 信淳 編著, 近代編集社 (1986); 「黒鉛層間化合物」, 炭素材料学会編, リアライズ社 (1990)
- 3) 池田 宏之助 編著「図解 電池のはなし」, 日本実業出版社 (1996)
- 4) 井戸田義雄, 峰尾泰, 松藤明博, 宮坂力, 電気化学, 65, 717 (1997)
- 5) T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1431 (1995)
- 6) 西島主明, 電気化学, 65, 711 (1997)
- 7) O. Mao, R. A. Dunlap, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 405 (1999)
- 8) T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, and K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 2490 (1993)

ダイレクトメタノール電池の現状と今後の展開

金村 聖志*

Kiyoshi Kamemura

1. 燃料電池のエネルギー変換効率

1.1 理論的な変換効率

燃料電池は環境に優しい発電システムである。水素と酸素を使用して燃料電池を用いて発電を行った場合、生成物は水であり、CO₂は発生しないため、環境に優しい発電システムとなっている。しかし、実際には水素を製造する段階において現状ではCO₂が発生するため、単純に水が生成物であるから環境に優しいというのは問題である。しかし、それでも実際に燃料電池は環境に優しい発電システムなのである。それは、CO₂発生量に対するエネルギー量の問題である。たとえば、通常の発電システムと比較してみるとよく分かる。通常の発電システムでは水を石油や石炭あるいは天然ガスを使用して加熱し高温の水蒸気とし、その圧力を利用してタービンを回し、発電している。このようなシステムを用いた場合のエネルギー変換効率は180年前（1824年）に、既に提案され現在では熱力学を用いてそれが間違いないこと確かめている。いわゆる、カルノーサイクルであり、このサイクルを用いたエネルギー変換効率は二つの熱源の温度差に依存する。式で書くと

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

となる。火力発電所では560℃程度の温度（T₂）と

海水の冷却（T₁ 30°）を用いて発電することが多いため、この効率は64%程度となる。この結果は、人類がどれほど努力しても、火力発電所を用いて発電する限り、36%のエネルギーは必ず熱として大気に放出することを意味しており、努力のしようがないことになる。このような欠陥を有する現状の発電システムに対して燃料電池の発電効率は次式にしたがって決定されるため、理論的には100%に近い変換効率を与える。すなわち、

$$\text{電池の電圧 } \Delta G = nFE$$

発電効率

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

であり、発電に使用する燃料の種類や発電の温度に依存するが、メタノールや水素を燃料として使用すると室温で十分に電気化学的な反応が進行し、非常に高いエネルギー変換効率を得ることができる。表1に種々の燃料を用いて燃料電池を作動させた場合に得られる効率についてまとめた。この中で、特にメタノールの変換効率が96.7%と非常に高いことが分かる。このエネルギー変換効率の高さが環境にやさしい発電方式として燃料電池を認知させることになっている。

1.2 実用的な変換効率

さて、上記で述べたことは、あくまでも理論的、あるいは熱力学的なことであり、実際に発電を行った場合、火力発電にしても燃料電池発電にしても

*東京都立大学大学院工学研究科 応用化学専攻 教授
〒192-0397 東京都八王子市南沢1-1
Tel. Fax (0426) 77-2828
E-mail:kanamura-kiyoshi@c.metro-u.ac.jp

表1 298Kにおける種々の燃料を用いた燃料電池の発電効率

反 応	$-\Delta G_{298K}^0$ [kJ/mol]	$-\Delta H_{298K}^0$ [kJ/mol]	E_{298K}^0 [V]	理想効率 [%]
$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	237.13	285.83	1.229	82.9
$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$	817.97	890.36	1.060	91.9
$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$	2108.32	2220.07	1.093	95.0
$CH_3OH(l) + 3/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$	702.45	726.55	1.214	96.7

出典：コロナ社 燃料電池発電（1994）

も多くの不可逆的な過程を含んでおり、それらの部分でのエネルギーロスが問題となる。実際に二つの発電方式を比較してみると、図1のようになり、現状の技術力では両者は同程度の発電効率を有するか少し燃料電池の方の発電効率がよくなっている程度である。理論的な発電効率から見れば、燃料電池の発電効率が非常に低くなっている。この原因はもちろん燃料電池の研究そのものの遅れであり、今後の研究がさらに必要である。そして、その成果として非常に高い発電効率を得ることが期待される。

2. メタノール燃料電池の利点

2.1 燃料の種類

燃料電池の燃料として最も有望なのが水素である。また、これ以外にも種々の燃料を用いることができる。しかし、現在、活発に検討が進められている高分子固体電解質型燃料電池を用いるとするならば、現状で使用できるものは水素のみである。したがって、他の燃料はすべて、改質反応により水素に変換して使用されることになる。改質反応のいくつかの例を図2に示す。どの反応も比較的高い温度を必要としていることがわかる。メ

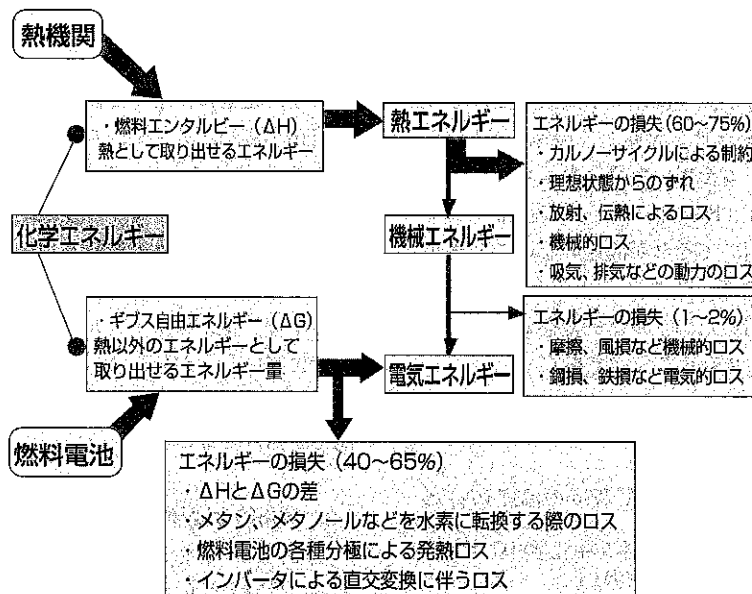


図1 内燃機関のエネルギー効率と燃料電池のエネルギー効率の比較

• $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO} + 3\text{H}_2$ • $\Delta G^\circ = 206.17 - T(214.61 \times 10^{-3}) \text{ kJ/mol}$ • $T_0 = 960.7 \text{ K}$ • $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad (\text{シフト反応})$ • $\Delta G^\circ = -41.16 - T(-42 \times 10^{-3}) \text{ kJ/mol}$ • $T_0 = 980.0 \text{ K}$ • $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$ • $\Delta G^\circ = 165.01 - T(172.61 \times 10^{-3}) \text{ kJ/mol}$ • $T_0 = 956.0 \text{ K}$	• $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + 3/2\text{O}_2 (\text{空気}) = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ • $\Delta G^\circ = -676.5 - T(43.9 \times 10^{-3}) \text{ kJ/mol}$ • $T_0 = 276.4 \text{ K}$ • $2\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$ • $\Delta G^\circ = 97.94 - T(354.4 \times 10^{-3}) \text{ kJ/mol}$ • $T_0 = 276.4 \text{ K}$ • $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2 = 2\text{H}_2 + \text{CO}_2 + 2/5\text{N}_2$ • $\Delta G^\circ = -192.86 - T(132.8 \times 10^{-3}) \text{ kJ/mol}$ • $T_0 = 276.4 \text{ K}$
---	---

• $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = \text{CO} + 2\text{H}_2$ • $\Delta G^\circ = 90.13 - T(219.2 \times 10^{-3}) \text{ kJ/mol}$ • $T_0 = 411.2 \text{ K}$ • $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad (\text{シフト反応})$ • $\Delta G^\circ = -41.16 - T(-42 \times 10^{-3}) \text{ kJ/mol}$ • $T_0 = 980.0 \text{ K}$ • $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ • $\Delta G^\circ = 48.97 - T(177.56 \times 10^{-3}) \text{ kJ/mol}$ • $T_0 = 276.4 \text{ K}$
--

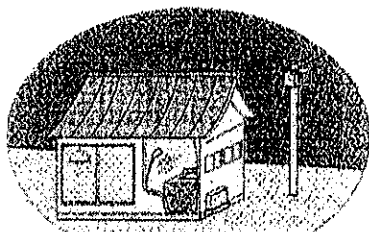
図2 燃料改質反応のいろいろ

タノールを燃料とした場合が最も低い温度で水素を合成できる。もちろん、このような反応を生じさせるには改質器と呼ばれる装置を必要とする。実際の発電システムでは、このような改質器を使用しても問題のない場合とそうでない場合がある。たとえば、図3のように家庭のどこかに設置しオンサイでの発電システムとして使用する場合には、十分なスペースがあり問題ない。しかし、図4に示すように電気自動車に搭載する燃料電池の場合には余分な装置を車載することになるので、可能ならば燃料を直接使用する方が望ましい。このような観点から、最も便利で使用しやすい燃料としてメタノールを挙げることができるかもしれない。メタノールは改質なしに燃料電池を動作させることができる燃料であるからである。また、メタノールに類似したジメチルエーテルなども燃料電池の燃料として考えられる。どの燃料を使用するかは、経済的な問題も含めて今後さらに議論

が必要であるが、少なくとも電気自動車用の燃料には、水素、メタノール、ジメチルエーテルなどが有利であるように思われる。

2.2 インフラと燃料電池

燃料の種類にいろいろあることを述べたが、燃料のもう一つの重要な問題として、燃料を供給するためのインフラ構造あるいは利用者の立場にたった利用形態の問題がある。水素を燃料として用いるには車に水素のボンベを搭載し、そのボンベに水素を供給することが必要である。車のガソリンを補給するのと同じように水素の補給が必要である。ガソリンスタンドならぬ水素スタンドが必要である。現在、水素スタンドの設置が検討され実行に移されようとしているが、かなりの数の水素スタンドを必要とするため、大変な作業となっている。また、水素は非常に可燃性の高い気体であるので、これらを搭載するにはそれなりの安全性の確保と法律上の制度の整備なども必要である。その点、メタノールやジメチルエーテルは液体であり、輸送しやすく貯蓄しやすい。また、ガソリンスタンドを少し改善することで、メタノールスタンドあるいはジメチルエーテルスタンドになる可能性があり、インフラ構造的にはメタノールなどの液体燃料を用いた方が有利である。また、現在我々が車を使用する場合に、液体燃料を使用し、それを補給するという利用形態をそのまま引き継ぐこともできるので社会に受け入れやすい利用形態を構築することができる。ただし、現状で



家庭用コージェネレーションシステム
(電気+温水利用)

図3 家庭用燃料電池を用いたコージェネレーションシステム

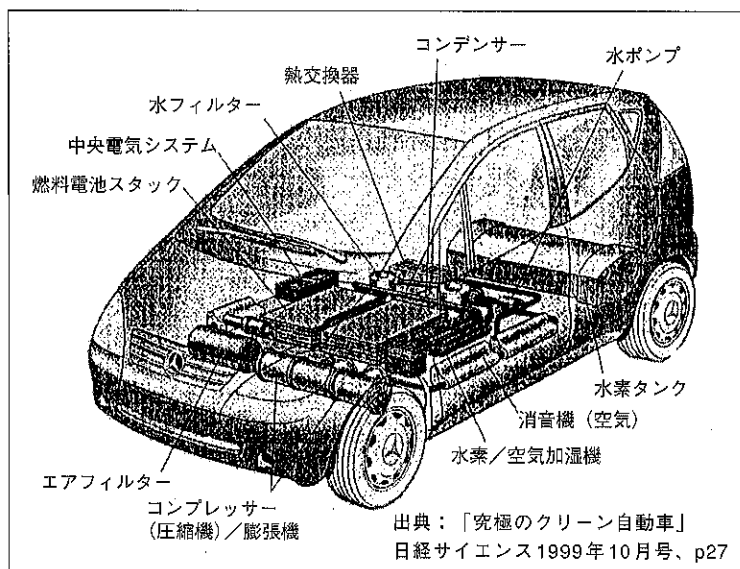


図4 燃料電池を搭載した車、水素-酸素燃料電池

直接メタノールを用いて燃料電池を駆動させることは、そう簡単ではないので今後の研究が待たれるところである。

2.3 マイクロ燃料電池

大きな電池についてこれまで述べてきたが、現在注目を集めているもう一つの燃料電池にマイクロ燃料電池がある。この電池を図5に示すような

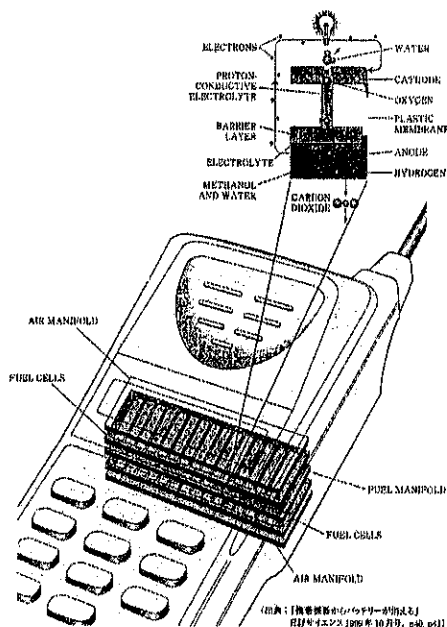
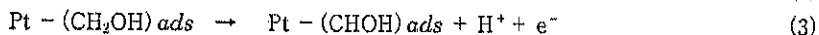
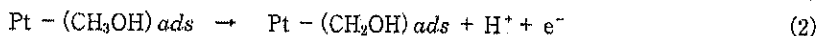
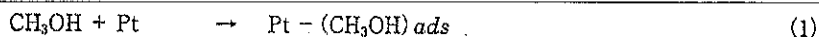


図5 小型燃料電池を装備した携帯電話

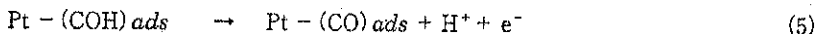
形で、携帯電話の電源として使用することが提案されている。現状の携帯電話の電源はリチウムイオン電池であり、メタノール燃料電池を用いて発電した場合にどの程度のエネルギーが得られるのかは明確ではないが、理論的には蓄積するエネルギーを大きくすればするほど、燃料電池は有利となる。また、リチウムイオン電池の場合には使用后、充電が必要であるが、急速に充電することが現在では困難である。しかし、メタノール燃料電池の場合には単にメタノールを補給することで発電が再開されるので、充電を待つ必要がない。もし、メタノールを駅などのお店で販売できるならば、そこでメタノールを購入して自分で電池内に送り込めばいい。このような使用形態ができれば、非常に優れた携帯用電源となることは間違いない。しかし、このようなマイクロ電池の作製にはいくつかの技術課題が存在し、今後の研究が待たれる。また、もう少し大きなサイズの携帯用電源などもマイクロ燃料電池の部類に入る。

3. メタノール燃料電池の問題点

メタノールを燃料とした場合の問題の第一は触媒の被毒である。酸素還元およびメタノールの酸化ともに触媒として多くの場合Ptが用いられる。メタノールの酸化を白金上で行うと図6にまとめ



ここからさらに下記のようにCOへ酸化される過程が存在する。



(5)式のようにCOという種を経由しなければ完全酸化されないかどうかは議論がわかれるところだが、 $\text{Pt} - (\text{COH})_{\text{ads}}$ や $\text{Pt} - (\text{CO})_{\text{ads}}$ をさらに酸化するには下記のように水から生成した吸着OHが必要と考えられている。

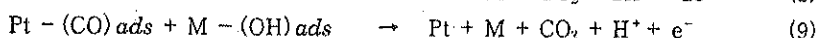
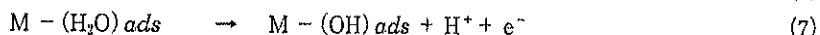
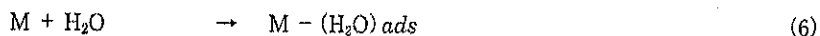


図6 メタノール酸化過程

たように種々の中間体が生成する。この中で白金の表面に強固に吸着するものは、白金の表面を被毒し、著しく電気化学反応の活性を低下させる。特に、COはその中でも極端に白金の活性を落とす化学物質として知られている。ほんの少し(ppmオーダー)のCOが燃料に混入するだけで白金上での燃料の酸化反応は著しく影響を受ける。改質器を用いた場合にもこの点は同じであり、CO除去装置を必要としている。メタノールの場合には反応の中間体としてCOが生成するためにPtを触媒として使用することができない。そのため、新しい触媒としてPt-Ru合金を用いることが検討されてきた。Pt-Ru触媒上では、図7に示す

ようにPt表面に吸着したCOとRu表面に吸着した酸素が反応し CO_2 としてCOが除去されるため、被毒現象が抑制されると考えられており、実際にこのような触媒を用いることで優れた特性が得られている。また、Pt-Ru触媒の合成方法も重要であり、図7に示すように原子レベルで二種類の金属を混合するのは容易ではない。実際にいろいろな工夫がなされている。特に、金属原子は通常イオンの状態から炭素粉末などの担体上に還元析出される場合が多いが、このような触媒担持の技術の向上と担体の工夫が今後必要とされる。

4. メタノールの透過

メタノール燃料電池のもう一つの問題は、イオン交換膜を通してのメタノールの透過による燃料の損失と電池電圧の低下である。イオン交換膜をメタノールに浸漬すると膜は膨潤する。この結果、膜の密度は低下し、アルコールなどの低分子は膜を容易に通過する。燃料が酸素極側にリークするとももちろん酸素極において自己放電反応が生じ、電池電圧の低下が起きる。実際にかんがりのメタノールが膜を透過する。特に、温度を高くするとその透過量は増大する。このようなメタノールのクロスオーバーは電池の発電効率を低下させるた

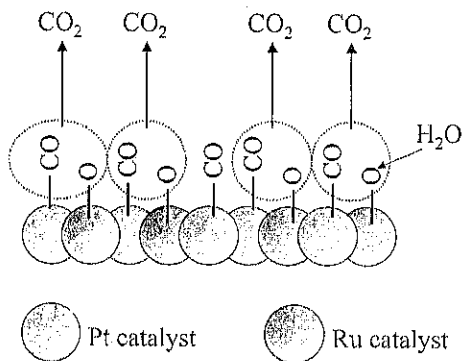


図7 Pt触媒およびPt-Ru触媒とCOによる被毒現象とその防御

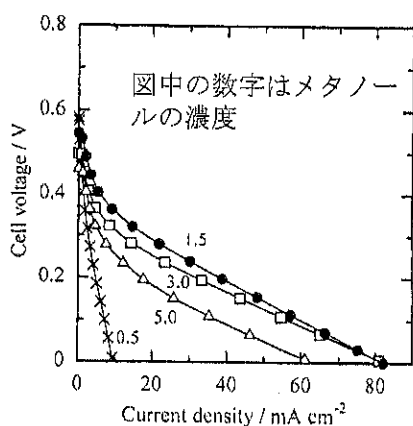


図8 メタノールクロスオーバーによる燃料電池特性の低下を示す電流-電圧曲線

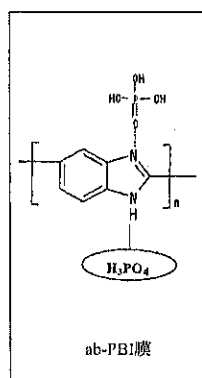
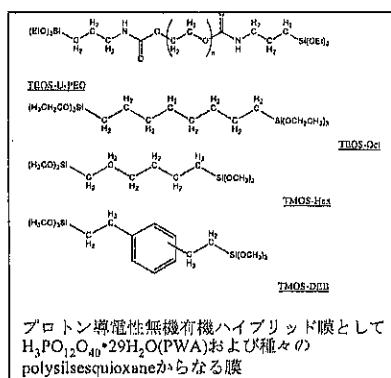
め、防御しなければならない。図8に示したデータはメタノールクロスオーバーの一例を示す結果であり、メタノール濃度の増加に伴って電流-電圧特性が低下していることが分かる。電気化学反応を考えれば全くおかしい結果であり、この結果はメタノールのクロスオーバーが原因であると考えられる。このように、メタノールがアノード側

からカソード側に透過することで、燃料の損失だけでなく電池電圧の低下を招くことが分かる。このような現象を抑制し、優れた性能を有するメタノール型燃料電池を作製するには、メタノール透過が小さく、プロトン伝導性の高い膜が必要である。しかし、Nafion®などの膜では限界があり、新規イオン伝導性膜を必要とする。

5. メタノール電池用新技術

5.1 メタノール燃料電池用新規膜

これまでに、高分子膜内に補強剤を挿入した膜、架橋構造を導入した膜、あるいは二種類以上の膜を複合化したような膜、あるいは炭化水素とシリキサン(無機系物質)などを複合させた膜の開発が行われている。図9にこれまでに開発された新規イオン伝導性膜の一部を示す。我々もこのような膜の一つとして、多孔質セラミックスとプロトン伝導性高分子を複合化した膜の作製を行っている。ここで得られた膜はシリカから構成される三次元規則配列多孔体とプロトン伝導性のゲル電解



プラズマグラフトフィリング重合により骨格となるポリマーに電解質ポリマーをつけて強固なポリマー電解質を作製

エンジニアリングプラスチックにポリビニルアルコールを導入することにより、イオン導電性を持たせた。プラスチックとしてポリプロピレン (PP)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、エチレンテトラフルオロエチレン (ETFE)、ポリイミド (PI) を用い、

Nafion117に電子ビーム (EB) の照射を行い、メタノールの透過性を減少

PVdFを基材として、これにスチレンをグラフト重合し、これをスルホン化してプロトン導電性電解質膜を作製

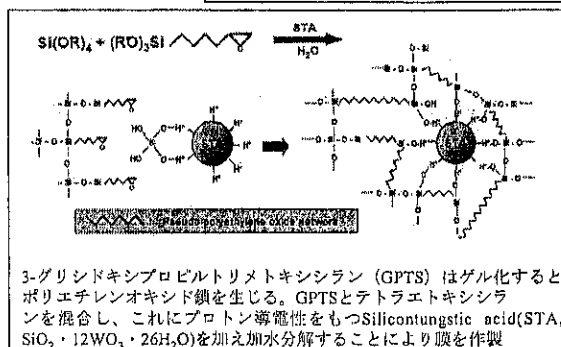
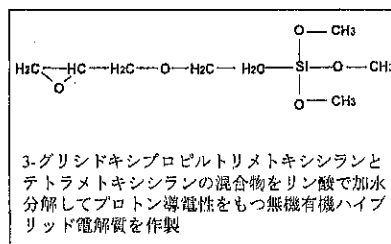


図9 これまでに開発が試みられてきた新規イオン伝導性膜

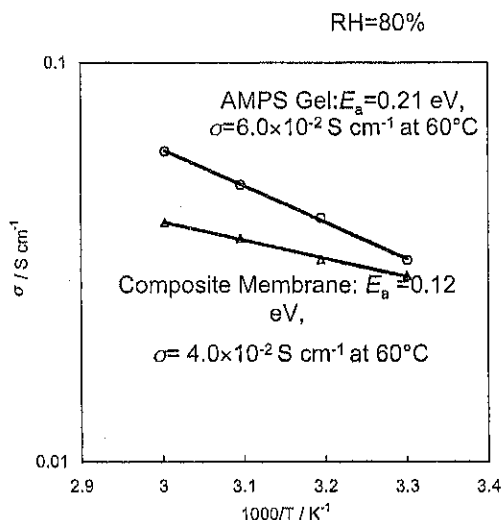


図10 三次元規則配列シリカ多孔体とプロトン伝導性ゲル電解質からなるコンポジット電解質のイオン伝導性

質からなる複合膜であり、図10に示すようなイオン導電性を有しており、かつ、シリカ多孔体のためにゲル電解質のメタノールによる膨潤が抑制されておりメタノールの透過も少なくなっている。その他の研究例においても、ほとんどの場合メタノールの吸収を抑制した膜あるいは膨潤を抑制した膜を開発することでメタノール透過の小さい新規イオン伝導性膜を合成している。しかし、このような新規膜の多くはプロトン伝導性を幾分か犠牲にしており、燃料電池そのものの性能は低下する場合が多い。この点を克服する意味では、膜の機械的な強度を向上させ、膜厚を小さくすることにより膜の実抵抗を下げる試みがなされている。シリカ粒子を膜内に分散させフィラーとして使用しながら膜の膨潤を抑制する方法は、最も簡単な方法である。現状では決めてとなる膜は開発されておらず、今後の研究がさらに必要である。

5.2 メタノール電池用新規触媒

メタノールを使用する限りPt-Ru触媒をアノードに用いなければならないことは既に述べた。このような触媒をより高性能化し、優れた触媒を合成することが必要である。もちろんPt原子とRu原子を合金化し、それぞれの役割が十分に果たせるようにするかを検討した例は数多くある。図

11に示した触媒は、Pt錯体とRu錯体を炭素担体上に水素で同時に還元して作製した触媒で、Pt原子とRu原子の分散に優れたものが作製されている。また、炭素の担体についても検討がなされ、ゼオライトなどのメソポーラスシリカを担体としてポーラスな多孔体を作製する試みがなされている。このようにして得られた炭素担体は非常に大きな表面積と、非常に特異的な表面形態を有しており、触媒も必然的にその大きさが制限されより表面積の大きな触媒を容易に保持できる可能性があり、興味深い担体材料である。これらの研究はもちろん、メタノール燃料電池に役立つだけでなく、水素の燃料電池にも有益である。

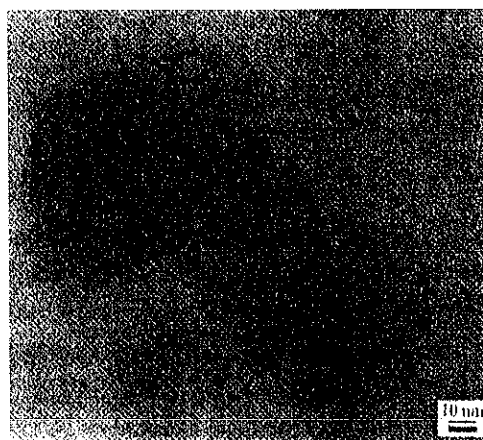


図11 新規触媒の透過型電子顕微鏡写真

5.3 触媒層の設計

ナノオーダーでの触媒の開発とともに、重要となるのが触媒層の設計である。触媒層はPt担持の炭素粉末とイオン伝導性高分子から構成される多孔質層である。この部分で実際に燃料電池の反応が生じるため燃料電池の中でも最も重要なポイントである。酸素還元およびメタノール酸化はここで実際に起こる。ここで、燃料電池が室温で作動するのかあるいは高温で作動するのかにより事情が異なる。酸素側については、温度とは関係なく気体が反応物質であり、電極反応は気体が十分に供給され、必要な電子の出入りが十分に行われ、生成したイオンの出入りが容易に行える場所となる。このような部位を三相界面と呼び、図12に示したような構造を有していると考えられてい

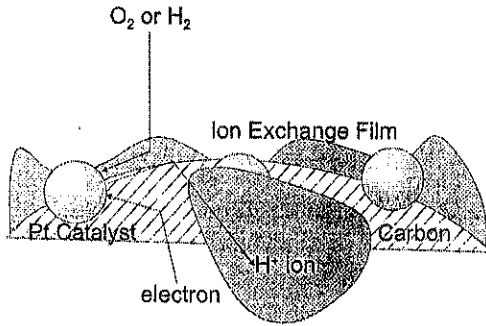


図12 燃料電池用電極の三相界面構造

る。メタノールを燃料として用いた場合には、低温では液体が、高温ではメタノール蒸気すなわち気体が反応物質となる。このために、温度に依存して反応界面は異なる。電気自動車用の電源として燃料電池を使用する場合には高温となり、事情は酸素極と同じになる。メタノールの酸化反応では既に述べたように CO_2 と H^+ イオンが生成し、 H^+ イオンは酸素極側に移動する。酸素極側では酸素の還元により生成した O^{2-} イオンと H^+ イオンが結合し水が生成する。この反応で、メタノールが気体の場合には三相界面の問題と H^+ の移動に伴う水の酸素極側への移動による電極の乾燥が問題となる。また、液体の場合には CO_2 ガスが発生し、このガスの除去が問題となる。これ以外にもいくつかの問題があり、電極触媒層の設計はメタノールを燃料として用いる場合には、水を燃料として用いる場合とは異なる。したがって、このような触媒層の設計が必要である。メタノールを気体として用いても液体として用いても触媒層の設計に触媒金属を担持した炭素とプロトン伝導性ポリマーのみから構成するだけでなく、いくつかの添加剤の使用が試みられている。たとえば、シリカ微粒子を触媒層に混合し、触媒層の親水性あるいは疎水性を調節し、それぞれの電極反応に適した構造を作り出す試みがなされている。また、電極を作製するプロセスは、多くの粉体工学的な要素を含んでいるが、現状ではホットプレス法が主に用いられている。この方法ではインクを作製する場合の粒子分散の問題があり、容易に均一で優れた電極を作製することは難しく、それなりの技術を要する。そこで、本研究室においてはセラミックスの成型方法の一つである電気泳動法を使用し

た触媒層作成法について検討してきた。図13は実際に得られた電極触媒層の表面および断面写真である。この触媒を用いて、十分実用的な特性を得ているが、本方法では、サスペンション状態になった粒子から膜表面に析出を行っているために、サスペンションに分散できる粒子であれば、どんな物質でも容易に均一に電極内部に取り込むことができ、非常の優れた電極を作製できる。このような、膜-電極接合体を作製するプロセスの開発も今後さらに重要となっていくものと思われる。

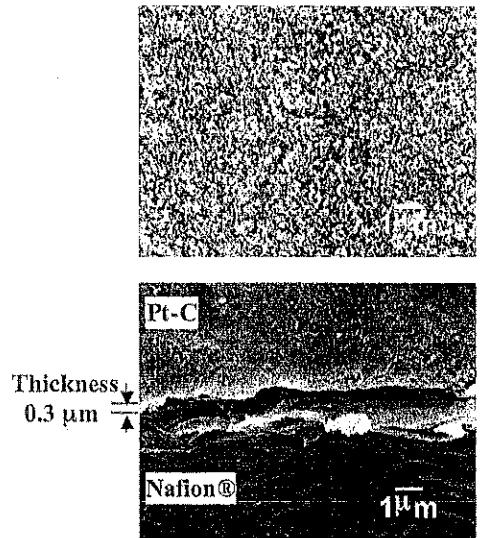


図13 電気泳動法を用いて作製した燃料電池用電極の断面

6. 最後に

水素を用いた燃料電池は、実用域に到達した燃料電池といえる。しかし、メタノールやその他の常温で液体状の燃料を用いる場合には多くの問題点が山積している。今後、膜、触媒、触媒層、システムに関する基礎的な研究および実用化研究が必要である。これらを合成、作製、構築していく上で、有機高分子だけでなく無機系粒子もいろいろな機能を付加するために使用されてきており、粒子に関するハンドリングが重要となる場面も増加するであろう。携帯電源として自動車の電源として使用されるにしても、技術的な課題は多い。材料科学の技術を集結し新規材料を作製することが望まれる。

熔融炭酸塩形燃料電池開発における粉体技術の役割

山根 義和* ・ 森田 哲行

Yoshikazu Yamamasu Tetsuyuki Morita

I 始めに

熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC) は高効率であり環境調和型の発電システムとして開発が進められている。IHIはMCFCの有用性に着目し1983年からMCFCの開発を進め1984年から国の開発プロジェクトに参画し1999年には1000kWの発電を行った¹⁾。筆者は開発当初から起電部材である電極、電解質板の開発に従事してきた。本稿では、MCFCの国の開発計画と現状、MCFCの原理・特徴、及び、IHIの電極、電解質板の開発について述べる。ただし、電極、電解質板については製造ノウハウもあり開発のコンセプトのみの記述とさせていただきます。

II 国の開発プログラム

MCFCの開発は旧通産省工業技術院のムーンライト計画の一貫として1981年度からスタートし1993年度からはニューサンシャイン計画として実証試験を行い、1999年には中部電力(株) 殿川越火力発電所構内に設置した1000kW級の電池の発電に成功した。図1に1000kW級MCFC発電プラントの鳥瞰図を示す。IHIはこのプラントにおい

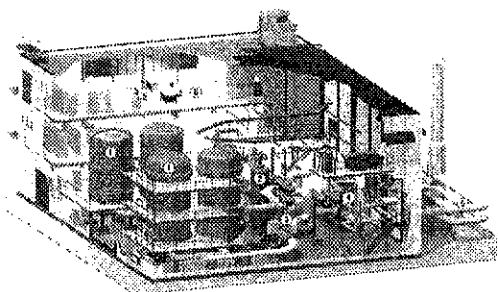


図1 1000kW級MCFC発電プラント鳥瞰図

てシステムの全体設計と250kW級スタック2基の製造を担当した。このスタックの累積運転時間は4200時間を超え、発電効率45%以上、劣化率は0.5%/1000hr以下であった。

2000年度からは実用化技術の開発となる第3期計画を進めている。図2に第3期の開発スケジュールを示す²⁾。また、2001年から2002年にかけて10kW級加圧ショートスタック試験で1万時間の発電試験を行った。このスタックはMCFCの実用機サイズとなる高積層スタックに使用するスタックの性能・寿命確認を目的として試験されたものであり1m²級の電池10セルを積層したものである。運転条件は、圧力0.5MPa、電流密度150mA/cm²である。この試験、IHI製のスタックを用いて電力中央研究所横須賀研究所にて行われた。平均セル電圧の劣化率は0.3%/1000hrと安定していた³⁾。

また、運転圧力1.2MPaの10kW級高圧ショートスタックは現在発電中である。

さらに、300kW級の発電システムは1m²、250

*石川島播磨重工業株式会社
エネルギー・プラント事業本部 エネルギーソリューション事業推進部 技術グループ(燃料電池・燃料処理) 部長
〒135-8733 東京都江東区豊洲三丁目2番16号
Tel (03) 3534-4483 Fax (03) 3534-4386
E-mail:yoshikazu.yamamasu@ihi.co.jp

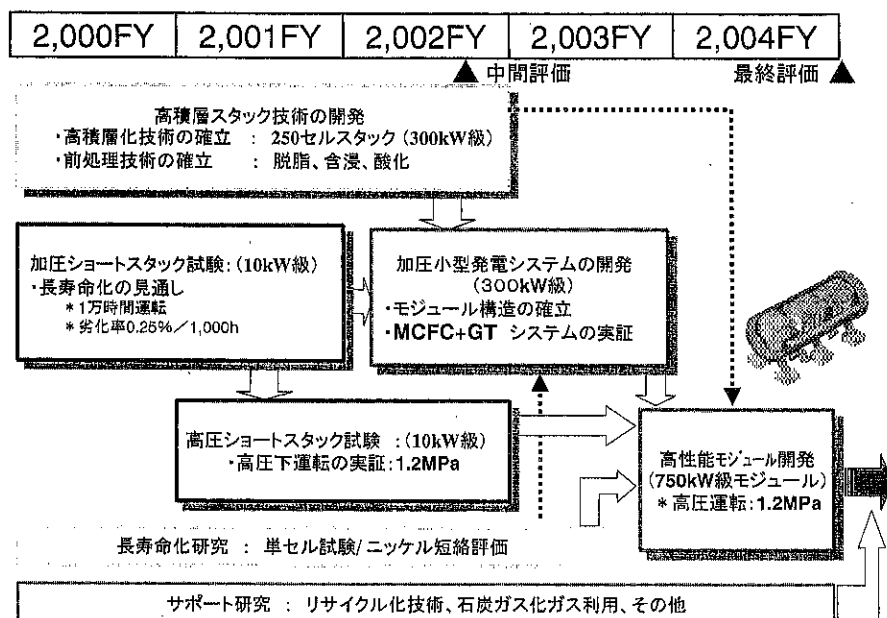
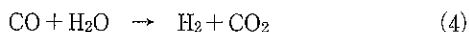


図2 第3期MCFC開発計画の概要

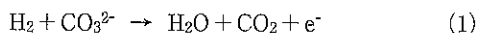
セルの高積層スタック1基と改質器のモジュールをターボチャージャー発電機などのBOPと組み合わせたもので現在試運転中である。引き続き商用機2基も試運転中である。

温型燃料電池で電極のPt触媒を被毒させる一酸化炭素も(4)式に示すシフト反応により水素を発生し燃料として使用できる。

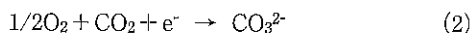


Ⅲ MCFCの原理及び特徴

MCFCは電解質として炭酸塩の混合塩を用い電池の作動温度が650℃の高温型の燃料電池である。燃料極では供給された水素が電解質の炭酸イオンと反応して水と二酸化炭素、および電子が生成される。



一方、空気極では、供給された空気中の酸素と二酸化炭素は外部回路から供給された電子と反応して炭酸イオンが生成される。



したがって、電池全体としては



となる。

なお、MCFCでは、PAFC、PEFCのような低

また、MCFCでは空気極へ二酸化炭素を供給する必要があり通常は燃料極で発生した二酸化炭素を回収して空気極に戻すが、空気極に外部から二酸化炭素を含むボイラー等の排ガスを供給すれば燃料極側で濃縮された二酸化炭素を得ることができる。

図3にIHIのスタック構造を示す。

Ⅳ MCFCのコンポーネント開発

電気化学反応は多孔質の電極に含浸させた炭酸塩を介して行われるが、電極の空孔の多くが炭酸塩で占有されると電極内のガス拡散が律速となり電極反応が低下する。したがって、電池の性能向上・維持には電極に含浸させる炭酸塩量を所定の範囲の値に制御することが重要となる。電極、電解質板の炭酸塩の分布は毛管現象によるため、電極内の炭酸塩量の制御は電極、電解質板のマイクロ構造の制御そのものとなる。また、MCFCの目標

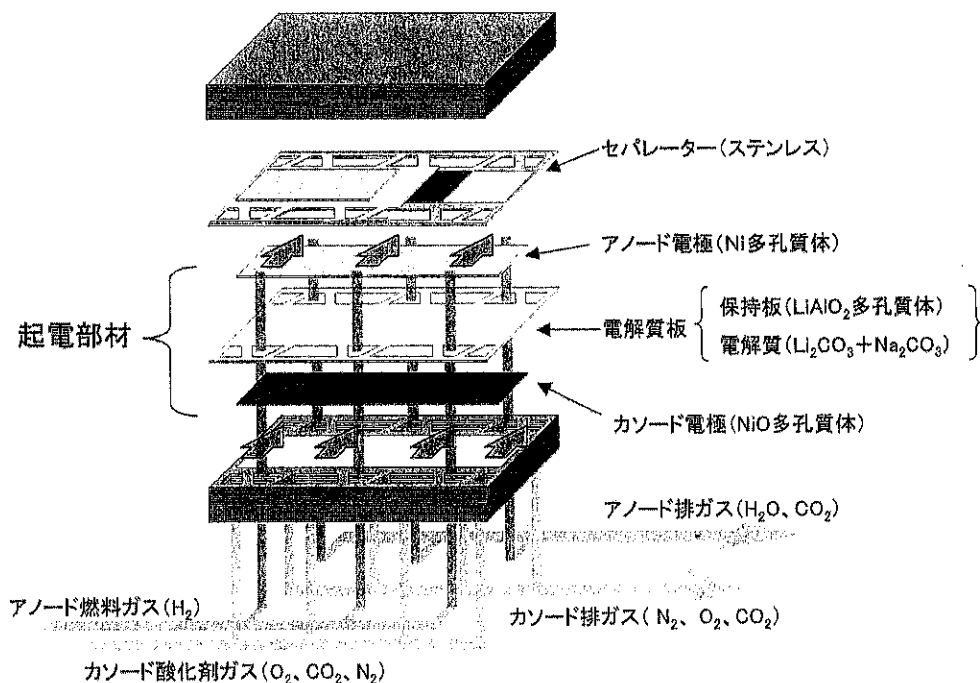


図3 MCFCスタック構成部材とガスの流れ

寿命は4万時間であり寿命劣化の主要因が炭酸塩の流出であることから、電極、電解質板のマイクロ構造を長期間安定化させることは重要な開発課題である。

これらを考慮して定めたMCFCの主要コンポーネントの仕様を表1に示すとともに以下に、電極、電解質板の製造技術、及び素材開発について

述べる。

1. 製造技術

電解質板はLiAlO₂の多孔質体に炭酸塩を含浸させたものであるが、開発当初はLiAlO₂と炭酸塩粉の混合粉を炭酸塩の共晶温度より10～20℃低い温度でホットプレス法にて行っていたが量産

表1 主要コンポーネントの基本仕様

アノード	材 料 平 均 空 孔 径 空 隙 率	Ni-AlCr 3～6 μm 50～60%
カソード	材 料 平 均 空 孔 径 空 隙 率	NiO-MgO 6～10 μm 65～75%
電 解 質 板	保 持 材 電 解 質 平 均 空 孔 径 空 隙 率	LiAlO ₂ (Li,Na)CO ₃ 0.2～0.4 μm 50～60%
セパレータ	材 料 ウェットシール部	アノード側 Ni カソード側 SUS310S アルミナイズ処理

性、大型化に問題があるため開発2年目からドクターブレード法による成形に着手した。現在は、電極、電解質板ともドクターブレード法にてグリーンテープを成形している。電解質板については電池内で LiAlO_2 テープの結合剤を加熱除去した後、炭酸塩を含浸している。電極についてはグリーンテープをバッチ炉、あるいは連続炉を用いて還元雰囲気中にて高温焼成し多孔質の薄板を得ている。テープ成形に使用するスラリは、電極については水系のスラリを、電解質板は使用する粉が水溶性のため溶剤系のスラリを用いている。また、これら 1 m^2 級のコンポーネントの製造設備として、テープ成形機は幅1.3mまで成形可能なものを、焼成炉は、 1 m^2 級電極を一度に4枚焼成可能なバッチ式の大型炉、及び、マッフル幅1100mmの連続炉を開発した。電気炉の最高加熱温度はともに 1100°C である。

電解質板のテープ成形においては、実験室規模で均一なスラリも量産段階で均一なものを調整することは非常に難しく電解質板のスラリ調整技術は大きな課題であった。これについては分散剤、可塑剤等のスラリ組成・スラリ製造設備の選択、及び、スラリ調整条件の最適化で対処した。

電極製造における課題は 1 m^2 級電極の面内におけるマイクロ構造の均一性の確保であった。特に 1050°C 以上で焼成するアノードについては焼成によりグリーンテープが25%以上収縮する。アノードのグリーンテープのサイズは幅1m、長さ2.5mであるが焼結が不均一の場合、焼成後の電極は鼓状、或いは、太鼓状となり厚さおよびマイクロ構造の分布が仕様を満足しない。このため、グリーンテープの焼成収縮モデルを作成し適切と思われる焼成条件を計算で求め大型炉による焼成実験にて確認することで焼成条件の最適化を図った。

2. 電極

1) アノード

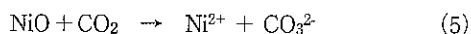
焼成後も大きな空隙率が要求されるため開発当初はINCO社製のフィラメント状のカルボニルNi粉を用いていたが発電初期の段階で著しくクリープ変形し、接触抵抗の増大、及び、マイクロ構造の変化による電池性能が低下することがわかりNi単体から合金に組成変更した。当初、アトマイズ

法で製造したNi-8~10%Cr合金粉を分級した粉の使用を試みたがグリーンテープの緻密化、合金粉の製造コストが高価、等により、合金粉の使用はあきらめNi粉と微粉化処理したCr粉を混合した粉を原料粉とした。Crはボールミルにて微粉化処理したが目標とするCrの粒径は成形したテープのCrの分布状態、及び、焼結後の電極のマイクロ構造から求めた。この混合粉は 1000°C 以上の還元雰囲気中で焼成するとCrがNi粉に固溶して γ 固溶体となる。固溶したCrは発電時にアノードガス中の水によってNi表面でCr酸化物となる。しかし、この固溶体強化型電極も長時間運転するとCrの酸化が進みNi中のCr量が減少しクリープ変形しやすくなる。この代替策として、Cr粉の代わりにAlCr金属間化合物をもちいたアノードを開発した。これは、焼結時にAlCrがNi取り込まれ発電時にAlが酸化物としてNi内に存在することを目的としたものである。但し、AlCrはCrに比べNiに固溶しづらいためSHミルにて窒素雰囲気中で粉砕しCr粉より微細なものを用いた。SHミル処理ではボールミル粉砕処理に比べ非常にシャープな分布を持つAlCr粉の微粉が得られ、焼結したものはNi-Cr型に比べ同一の空隙率に対し空隙径は小さく（反応サイトが大きい）かつ、クリープ強度は格段に向上した。

2) カソード

カソードも開発当初はアノード同様カルボニルNi粉をアノードの焼成温度より低温で焼成し電池内でNiOに酸化及びLi化処理にて導電性を付与させたもの（in-situ型）を用いた。電池内で酸化されたNiOのクリープ強度は充分満足できるものであったがNi単体では以下に述べるように炭酸ガスと反応して溶解するため、Ni粉にMg、MgFe酸化物を添加したカソードを開発した。

NiOは次式に示す酸性溶解にて炭酸塩に溶出し電解質中をNiイオンとしてアノード側に拡散し、アノード側近傍で炭酸塩中に溶解した水素によって還元され金属ニッケルとして電解質中に析出する。この反応は電池運転中に継続して生ずるため、析出したNiが両電極間の短絡を引き起こし電池性能が低下する。



プラントの高効率化を目的としたコンバインドサイクルの加圧運転においては炭酸ガスの分圧が大きくなりNiOの溶解が促進されNi短絡が短時間で起こることになる。また、NiOの溶解はカソード電極のミクロ構造および電極厚さの変化を生じ電極の反応抵抗が増大する。NiOの溶解を抑制する方法としてはアルカリ土類金属を添加して炭酸塩の塩基度をあげる方法が用いられている。先の1000kW級発電プラントのスタックには、電極製造時にアルカリ土類金属である MgCO_3 を添加したカソードを用いた。この目的は MgCO_3 を用いることによりNi単体組成のカソードより高温での焼成が可能となりカソード電極の骨格を堅固にするとともにMgの溶解で電極近傍の浴の塩基度が上昇することを期待したものである。また、炭酸塩組成をLi/K系からLi/Na系に変更することによりNiOの溶解度は1/2～2/3程度に低減される。前述した1万時間運転したスタックにはLi/Na系の炭酸塩を用いた。

Li/Na炭酸塩に BaCO_3 、 CaCO_3 を添加した電解質板を用いた小型セルの発電試験にて析出したNi量を図4に示す。アルカリ土類金属の添加はNiOの溶解抑制に効果があることがわかる。

また、Ni粉に MgFe_2O_4 の微粉を添加して焼成したカソードは発電時には酸化されてNiOとなるが、このときNiOの表層はFeの複合酸化物で覆われ溶解が抑制される⁴⁾。しかし、このFeの酸化皮膜は薄く長期間の効果が期待できない。この対策として微粉化した MgFe_2O_4 、あるいは、CoOをNi粉表面にメカニカルアロイ法で被覆させた粉を用いてカソードをJFCCと共同で開発した。図5に1.2MPaにおけるカソードの溶解度の測定

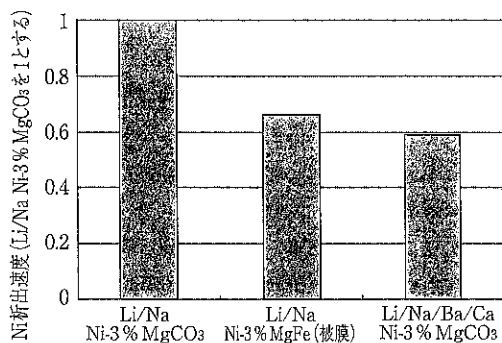


図4 小型セル発電後のNiOの析出量

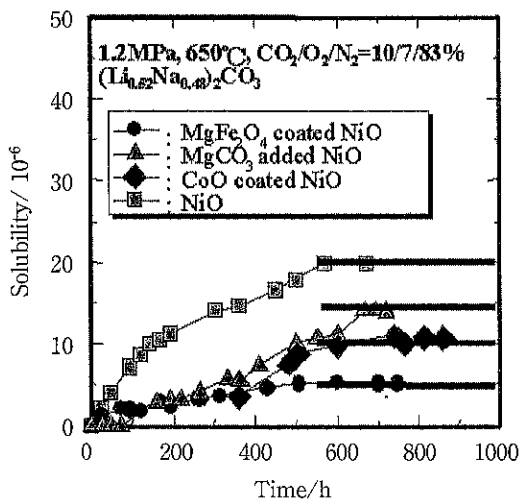


図5 被膜カソードの溶解度

結果を示す。被覆することによってNiOカソードの溶解度に対しCoO被覆カソードの溶解度は1/2に、 MgFe_2O_4 被覆カソードは1/4に低減されている⁵⁾。

このように、炭酸塩組成の適正化、及び、被覆カソードを組み合わせることでNiOの溶解、析出量がより低減され加圧下の運転においても所期の寿命が期待される。

3. 電解質板

一般には、電解質保持材としては高温で安定な $\gamma\text{-LiAlO}_2$ （密度 2.6g/cm^3 ）を用いるが、長時間運転した電池の解体分析の結果、 LiAlO_2 の粒成長、及び、溶解析出による $\alpha\text{-LiAlO}_2$ （密度 3.4g/cm^3 ）が認められた。図6に示すように LiAlO_2 の比表面積の変化はアノード側で顕著であるとの報告もあり⁶⁾ プラントの運転条件と合わせて今後も調査、検討が必要である。この LiAlO_2 の変質は電解質板の粗孔化を招き電解質の保持力を低下させ、電解質板の抵抗増大、ガスのクロスリークによる性能低下、電極の反応抵抗の増加、等により電池性能を低下させる。この対策として、安定な $\gamma\text{-LiAlO}_2$ の開発を行った。当初、 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ は微粒の Al_2O_3 と Li_2CO_3 をスプレッドライヤーで均一に混合した粒子を高温加熱して Al_2O_3 をLi化する方法で製造していたが、使用する Al_2O_3 の形状、混合方法を選択することで粒径をそろえ平滑で安定な微粒の $\gamma\text{-LiAlO}_2$ を日本化学工業(株)と共同

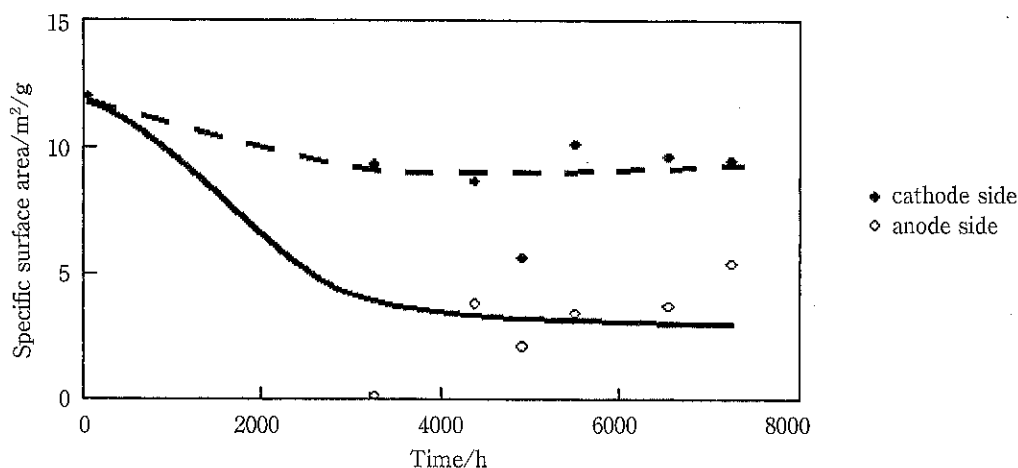


図6 LiAlO_2 の比表面積の変化

で開発した。また、電解質保持材に $\gamma\text{-LiAlO}_2$ の使用も検討されている。 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ は比較的低温で焼成するため表面の平滑性に問題があったが、近年、 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ の製法を応用することで表面が平滑な $\alpha\text{-LiAlO}_2$ の製造を可能とした。

なお、電解質板の耐サーマルサイクル性の向上を目的として、クラックアレスターとなる粗粒の Al_2O_3 、或いは Al_2O_3 繊維を添加しているがドクターブレード法で成形したテープでは繊維が成形方向に並び易くなる。これに対しては長さの異なる繊維を3種類使用することで繊維の配列のランダム化を図っている。また、電解質板の空孔分布をシャープにすることでも耐サーマルサイクル性は向上する⁷⁾。電解質板のマイクロ構造制御技術の確立は安定な LiAlO_2 粉の開発とともに電解質板のおおきな開発課題である。

V まとめ

MCFCの開発の現状とIHIに於ける電極、電解質板の製造技術と開発状況について述べた。電極、電解質板は微粉の集合体であり所期のマイクロ構造を得るためには使用する粉の性状の把握、及び、最適な製造技術の選択が不可欠である。

MCFCの早期実用化を図るためには低コスト化、長寿命化を促進する必要があるこれに対し電極、電解質板の改良改善は影響度が大きい。廉価な素材の開発、製造コストの低減化が今後の課題

である。

VI 謝 辞

本稿に用いたデータの一部は、経済産業省の下、新エネルギー・産業技術総合開発機構（略称:NEDO）殿の委託研究に基づき熔融炭酸塩型燃料電池発電システム技術研究組合（略称:MCFC研究組合）殿からの分担研究として実施したものである。関係各位に感謝します。

引用文献

- 1) 小澤：平成14年電気学会全国大会予稿集7-S9-5
- 2) 幹：第8回燃料電池シンポジウム予稿集p.259 (2001)
- 3) 伊崎，吉葉，他：第43回電池討論会予稿集p.398-399 (2002)
- 4) 山樺：金属70 (2000) 367-373
- 5) 福井，大川，山樺，他：第9回燃料電池シンポジウム講演予稿集，299-303 (2002)
- 6) 谷本，小島，他：第9回燃料電池シンポジウム講演予稿集，p.309 (2002)
- 7) 松尾，森田，鈴木，山樺：第6回燃料電池シンポジウム講演予稿集p.254 (1999)

International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2003)

内藤 牧男*

Makio Naito

1. はじめに

材料の高機能化という観点から界面に着目して、その制御と評価に関する学問横断的な議論を目的とした国際会議 (ICCCI2003) が、平成15年9月24日～27日に岡山県倉敷市の倉敷美術館とホテル日航倉敷 (写真1) において開催された。



写真1 国際会議場になったホテル日航倉敷

*大阪大学 接合科学研究所 教授
(〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1)

粉体・微粒子を主体とする界面の評価と制御に関する学問は、ナノテクノロジーを含む新産業創製の基盤として、その体系化が喫緊の課題である。しかもこの分野は、粉体工学を始めとして、コロイド科学、材料科学、接合科学などの個々の学問を総合的にとらえ、議論していくべき学際的なものである。そこで、本シンポジウムでは、このような界面の評価と制御に関して、国際的視点から最新の情報交換を行うとともに、研究交流を促進し、この分野の学問の発展に資することを目的とした。

その結果、会議の参加者は全体で約110名であり、海外15カ国から約45名が参加した。また発表件数もオーラル、ポスターあわせて約100件の発表がなされ、その半分が海外からという極めて国際色豊かな会議であった。以下に、その概要を紹介する。

2. 会議の運営

本会議は、今回初めて開催されたが、その運営母体は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の提案公募事業であるNEDOグラントという国際共同研究制度により採択された三つの国際共同研究チームであった。表1にこれらの研究チーム名とそれぞれのメンバー構成を示す。表に見るようにNEDOグラントの異なる三つの分野において、界面に関わる研究チームがそれぞれ採択されており、これらのチームメンバーが粉体工

表1 本会議運営の核となったNEDOグラント三研究チームのメンバー

分野	チーム名	メンバー
物質・材料	材料製造プロセスにおける 高温濡れ現象の解明 (研究期間：2001年4月 ～2004年3月)	研究代表者 ・野城 清 大阪大学 共同研究者 ・ Antoni Tomsia ローレンス・バークレー国立研究所(米国) ・ Nicolas グルノーブル国立科学技術研究所 Eustathopoulos (フランス) ・ Andreas ローザンヌ材料研究所(スイス) Mortensen ・ Olivera Milosevic セルビア科学芸術アカデミー科学技 術研究所(セルビア) ・ Richard Riman ラトガース大学(米国) ・ 大原 智 財団法人ファインセラミックスセンター ・ 内藤 牧男 大阪大学
エネルギー	石炭・廃棄物高効率発電用 セラミックス フィルター高温 集塵システムの開発 (研究期間：2001年4月 ～2004年3月)	研究代表者 ・ 金岡 近嘉男 金沢大学 共同研究者 ・ G. Kasper IMVM, カールスルーエ大学(ドイツ) ・ J. Hurley ERRC, ノースダコタ大学(米国) ・ P. Knight パーミンガム大学(英国) ・ 牧野 尚夫 電力中央研究所 ・ 神谷 秀博 東京農工大学 ・ 古内 正美 金沢大学
国際標準 創 成	セラミック粉体、スラリー、 成形体、焼結体構造の 評価方法に関する 国際標準化研究 (研究期間：1999年4月 ～2002年3月)	研究代表者 ・ 植松 敬三 長岡技術科学大学 共同研究者 ・ 奥宮 正太郎 ファインセラミックス協会 ・ 内藤 牧男 ファインセラミックスセンター ・ Rolf Waesche ドイツ材料技術研究所(ドイツ) ・ Torsten Rabe ドイツ材料技術研究所(ドイツ) ・ Vincent Hackley 米国標準技術研究所(米国) ・ Stephen Freiman 米国標準技術研究所(米国) ・ Roger Morrell 英国物理研究所(英国) ・ Yong-Ick Cho 全南大学(韓国)

学をプラットフォームとした国際的な人脈を通じて、今回の国際会議開催の原動力となった。

会議の運営には、表1に示すメンバーを核として、最終的に表2に示すメンバーによる国際組織委員会がつくられ、委員長として野城 清教授

(大阪大学・接合科学研究所)、また委員会の幹事を筆者が担当し、接合科学研究所の筆者の研究室を事務局として会議の準備が進められた。

なお、本会議の開催に当たって助成を受けた団体名、並びに協賛頂いた団体名を表3に示す。

表2 国際組織委員会メンバー

	名前	所属	国
委員長	Prof. Kiyoshi Nogi	Osaka Univ.	Japan
委員	Dr. Yongick Cho	Korea Photonics Technology Institute	Korea
	Prof. Nicolas Eustathopoulos	LTPM	France
	Dr. Kevin Ewsuk	Sandia National Labs.	USA
	Dr. Stephen Freiman	NIST	USA
	Prof. Yoshinobu Fukumori	Kobe Gakuin Univ.	Japan
	Dr. Vincent A. Hackley	NIST	USA
	Mr. Masuo Hosokawa	Hosokawa Micron Corp.	Japan
	Dr. Hidetaka Imai	AIST	Japan
	Prof. Hidehiro Kamiya	Tokyo Univ. of Agri. & Technol.	Japan
	Prof. Chikao Kanaoka	Kanazawa Univ.	Japan
	Prof. Katsutoshi Komeya	Yokohama National Univ.	Japan
	Dr. Hisao Makino	CRIEPI	Japan
	Mr. Akitoshi Meio	Tokuju Corp.	Japan
	Dr. Olivera Milosevic	Institute of TSSASA	Yugoslavia
	Dr. Roger Morrell	NPL	UK
	Prof. Andreas Mortensen	SFIT,Lausanne	Switzerland
	Dr. Satoshi Ohara	Tohoku Univ.	Japan
	Dr. Torsten Rabe	BAM	Germany
	Prof. Richard Riman	Rutgers Univ.	USA
	Dr. Tetsuya Saito	NIMS	Japan
	Prof. Jonathan Seville	The Univ. of Birmingham	UK
	Prof. Minoru Takahashi	Nagoya Inst. of Technol.	Japan
	Prof. Hirofumi Takeuchi	Gifu Pharm. Univ.	Japan
	Prof. Antoni Tomsia	Lawrence Berkeley National Lab.	USA
	Prof. Keizo Uematsu	Nagaoka Univ.of Technol.	Japan
	Dr. Rolf Waesche	BAM	Germany
幹事	Prof. Makio Naito	Osaka Univ.	Japan

表3 本会議開催に当たり助成を受けた団体、並びに協賛団体

助成を受けた団体
・ NEDO GRANT project team "Interface Control at High Temperature" ・ NEDO GRANT project team "International Standards for Better Fine Ceramics" ・ NEDO GRANT project "Hot Gas Cleaning" ・ 文部科学省 ・ 神戸学院大学 ・ ホソカワ粉体工学振興財団 ・ The American Ceramic Society ・ 粉体工学情報センター ・ 大阪大学 接合科学研究所
協賛団体
・ 日本セラミックス協会 ・ 粉体工学会 ・ 日本金属学会 ・ VAMAS/TWA27 "Characterization Methods for Powder and Green Body" ・ 日本粉体工業技術協会

3. 会議の内容

実際の会議は、表4に示すスケジュールで開催された。9月24日には登録とレセプションが行われた。レセプションでは、野城委員長より歓迎のスピーチが行われた。レセプションの段階から既に100名近くが参加し、会議の前日から議論が盛り上がるというスタートになった。これは、参加者のほとんどが会場のホテル日航倉敷、並びに隣接するホテルに宿泊するというスタイルをとっ

たからである。この程度の規模の国際会議では、むしろ宿泊ホテルと会場が一体となることにより、緊密な交流が促進されるものと思われる。

翌日から、各セッションに分かれて本格的な会議が開始された。今回の国際会議では、表4に示すように発表を8つのトピックスに分けて、それぞれのトピックスに対してインバイト講演が2～3件行われた。ここで、インバイト講演は質疑応答を入れて30分、オーラル発表は15分という極めて短い時間であったが、国内外の参加者から各

表4 会議全体のスケジュール

Date:		Time:	Program
Sept. 24	(Wed)	14 : 00 ~ 18 : 30	Registration & Check-in
		18 : 30 ~ 19 : 30	Reception
		19 : 30 ~	Dinner
Sept. 25	(Thu)	7 : 00 ~ 9 : 00	Breakfast
		9 : 15 ~ 12 : 15	Session A: Nanoparticle Design and Suspension Control
		9 : 15 ~ 12 : 15	Session B: High Temperature Interface
		12 : 30 ~ 13 : 30	Lunch
		13 : 30 ~ 16 : 45	Session C: Particulate Materials
		13 : 30 ~ 16 : 45	Session D: Novel Processing
		17 : 00 ~ 18 : 30	Poster Session
		19 : 00 ~	Dinner
Sept. 26	(Fri)	7 : 00 ~ 9 : 00	Breakfast
		9 : 15 ~ 12 : 30	Session E: Microstructure
		9 : 15 ~ 12 : 30	Session F: Hot Gas Cleaning
		13 : 00 ~ 18 : 00	Departure for Excursion (incl. Lunch)
		19 : 00 ~ 19 : 30	Cocktail
		19 : 30 ~	Banquet
Sept. 27	(Sat)	7 : 00 ~ 9 : 00	Breakfast & Check-out
		9 : 15 ~ 12 : 15	Session G: Interface Control
		9 : 15 ~ 12 : 15	Session H: Nanotechnology
		12 : 30 ~ 13 : 30	Lunch



写真2 国際会議場近くにて撮影した記念写真

発表に対して活発な質問、コメントなどが出された。筆者も毎年いくつかの国際会議に出席するが、日本人からの質問は通常あまり見られない。しかしながら、今回は会議の参加者の多くが日頃から国際的な活動をされている研究者で構成されたせいなのか、日本人からも厳しい質問やコメントが活発に出され、我が国の国際化の急速な変化に多少驚かされた。

セッションは、粉体、ナノ粒子の分散から始まり、構造形成、焼結、微構造解析という一連の流れに加えて、界面設計のためのプロセス研究、また高温場での界面の挙動、特性の検討、さらには高温集塵からナノテクノロジーに至るまで、基礎から応用、産業化のバランスのとれた興味深いプログラムとして進行した。

26日は午前中にセッションが終了し、午後からはしばしの息抜きを近くの名所を回ることによって過

した。その時に撮影した写真を、参考までに写真2として示す。会議参加者の8割程度が参加したものと思われる。その後、ホテル日航倉敷にてバンケットが行われ、夜遅くまで懇親が続いた。バンケットでは、本国際会議開催の中核となった大阪大学・接合科学研究所の所長である牛尾誠夫教授より挨拶が行われた(写真3)。さらに、今回の国際会議の組織委員会を代表して、ホテル日航倉敷のオーナーでもある細川益男氏(株式会社ホソカワ粉体技術研究所社長)より、挨拶がなされた。バンケットの席でも、今回の国際会議を第一回と位置づけ、さらに継続して開催しようと言う話題が持ち上がり、結局三年後にまた会いましょうということになった。会議の最終日の27日は、午前中だけのプログラムであったが、会議の最後まで二つの会場ともに多くの方が出席し議論を深めた。



写真3 バンケットにて挨拶される
牛尾誠夫 大阪大学 接合科学研究所長

4. 今後の展開

以上、会議の概要を簡単に報告したが、通常なかなか出会うことのない異分野の研究者が一堂に会する本会議は、思った以上のシナジー効果をもたらした。今回の会議では、発表者の自由意志により論文が投稿され、各論文を今後ピアレビューした後に、米国セラミックス学会より、論文集として発行する予定である。大変驚いたことに、今回の論文投稿は義務ではなかったものの、実際には約60報の論文が投稿された。会議の合間に、

K.G. Ewsuk氏 (Sandia National Laboratories) を委員長とするエディター会議を開催したが、一つの論文に対して二名の査読者をつけてきちんと評価し、レベルの高い論文集として発行することが再度確認された。現在、筆者もエディターの一人として発行の準備を進めているが、研究論文の内容も豊富であり極めて充実した論文集になるものと期待している。なお、論文集は2004年の春に発行の予定である。

今回の会議を踏まえ、今後第二回の国際会議が三年後に開催されるものと期待される。今回の会議では、粉体工学に関係する研究者にとっても、

粉体工学が基盤から先端までを支える学問であることが改めて認識されたものと思われる。今回、組織委員会のメンバーとして、粉体工学会の「粉体構造制御グループ会」(代表：福森義信教授、神戸学院大学)の幹事メンバーの大半が加わったが、粉体工学と他の学問との交流を図る上でも良い会議となった。

最後に、本会議を開催するに当たり、ご援助並びに協賛を頂いた各団体、また会議成功に向けて準備を手伝って頂いた接合科学研究所のスタッフ、学生の方々に、この場を借りてお礼申し上げます。

粉体特性・材料分析評価サービスのご案内

株式会社 ホソカワ粉体技術研究所
分析評価ユニット*

ホソカワグループは、1916年の創業以来、一貫して粉体技術をベースに事業展開を進めて参りましたが、その中で、粉体特性の評価は、粉体処理機械の性能評価テストや機種選定ならびに機器設計、プラントの立案や最適化などにとって基本的で重要な業務となっております。これまで、テストセンターでの客先テストならびに機器の研究開発におきまして、数え切れない種類の無機物、有機物、金属、セラミックスなど様々な材料の粉体特性の評価を行ってきました。この度、これまで主に社内向けに行ってきましたこれらの粉体特性評価、ならびに粉体材料の各種材料分析評価サービスを、広く一般客先向けに提供して行くことになりました。

ご存知のように、「粉体は魔物」と言われますように、固体粒子の集合体からなる粉体は、個々の粒子の物性や形態などと共に、その集合状態によっても大きく異なる挙動を示します。粉体は、時にはバルクの固体のように、ある時は液体や気体のように振る舞い、条件によって複雑に変化するため、種々の観点からの特性評価が必要になってきます。

弊社の分析評価サービスには以下のような特長があります。

当社独自の評価装置の活用

当社では、客先ニーズに応えるための粉体処理テストや研究開発の中で、独自に、いろいろな測定評価装置の開発を行ってきました。例えば、粉体の安息角やかさ密度他の7つの基本特性から、粉体の流動性、噴流性を評価する粉体特性総合評価装置パウダテスト（図1）は30年以上前に当社で開発したのですが、進化を図りながら販売を継続し、既に3000台以上の実績があります。その他、トナーなどの個々の粒子の帯電量と粒径を計測する帯電量分布測定装置イースパートアナライザ（図2）や、粉体層の圧縮引張特性や顆粒体強度などを自動的に評価するアグロボット（図3）、粉体と液体との親和性を計測するベネトアナライザなどいくつかの当社開発装置を測定業務に活用しています。その他、当社で導入し販売していますフロー式粒子像分析装置FPIA（図4）なども粒子の大きさと共にその形を簡便かつ定量

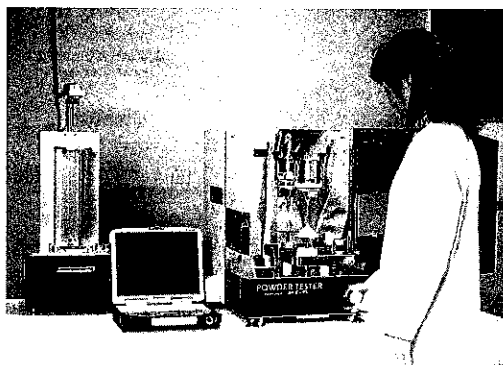


図1 パウダテストによる粉体物性評価

* (株)ホソカワ粉体技術研究所 分析評価ユニット
大阪府枚方市招提田近1-9
電話：072-855-2489
FAX：072-855-3288

直流電界場と空気振動場を重ね合わせるというユニークな手法により、レーザードップラー法を用いて、個々の粒子の大きさ（空気力学的径）と帯電量を同時測定します。帯電粒子中の逆極性、弱帯電粒子の割合など詳細な分析が可能です。

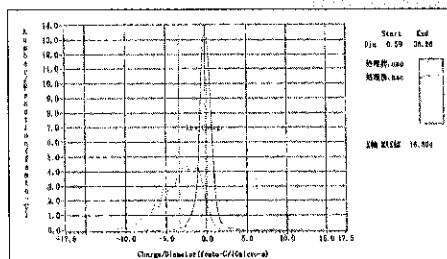
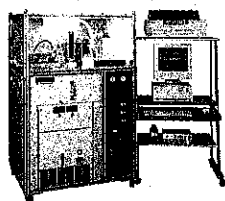


図2 粒子帯電量分布測定装置 イースパートアナライザ外観とデータ例

粉体層の圧縮ならびに引張特性（応力-ひずみ特性）を連続して自動的に、精密に測定することにより、顆粒体の圧縮破壊強度や、粉体の取扱いにとって重要な付着性や凝集性、あるいは粒子間付着などを分析評価します。

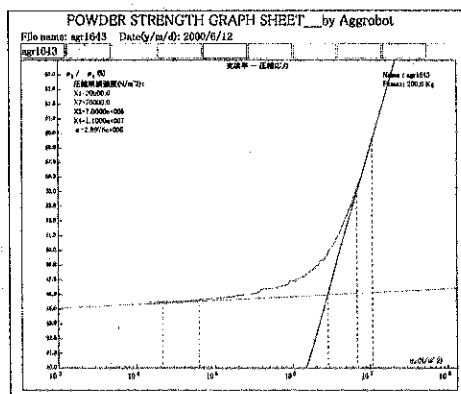
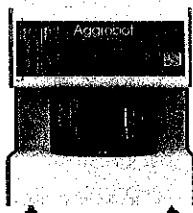


図3 粉体層圧縮引張特性評価装置 アグロロボット外観とデータ例

粉体を構成する多数の粒子の連続的な画像撮影による粒径分布と粒子形状情報の同時分析は、電子写真用現像剤（トナー）や電池材料、セラミックス材料を始め様々な粉体材料にとって重要な意味を持つ新しい評価方法を提供致します。

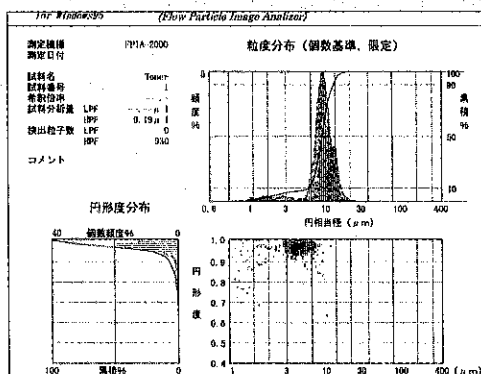
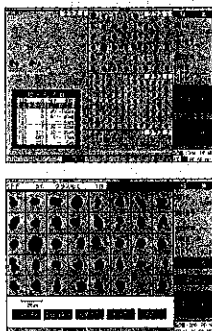


図4 粒子形状評価装置 FPIAのデータ例

的に評価するための有用な評価装置となっています。

粉体・ナノ粒子の材料評価

さらに、近年ホソカワグループが、機械装置事業から、ナノパーティクル・テクノロジーならび

に材料ビジネスに力を入れて研究開発や受託試験・加工等を進める中で、粉体や微粒子の材料物性に関する分析評価をさらに充実させております。透過型電子顕微鏡TEM（図5）、走査型電子顕微鏡SEM（図6）、ならびに元素分析装置

EDX, X線回折装置(図7), 各種熱分析装置等々を利用した材料分析につきましても, 粉体材料の取扱いに精通した経験豊かな分析専門家が対応致します。

短納期, 低価格で 精度の高いデータの提供

当社では, 粒径分布測定(図8)や比表面積測定(図9)をはじめ様々な分析に対して, 社内向

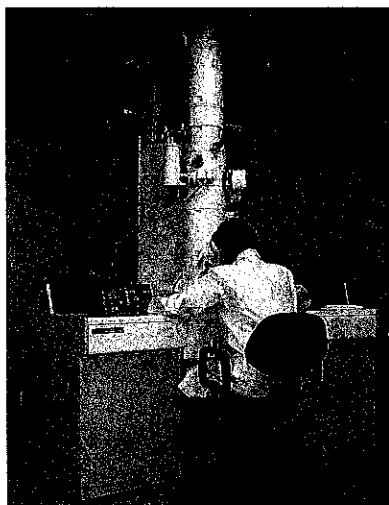


図5 a) 透過型電子顕微鏡(TEM)撮影

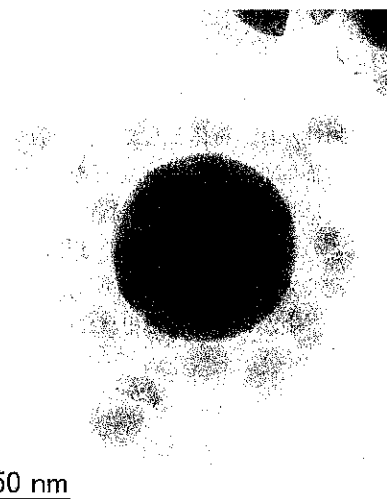


図5 b) 複合金属酸化物(TEM)写真例

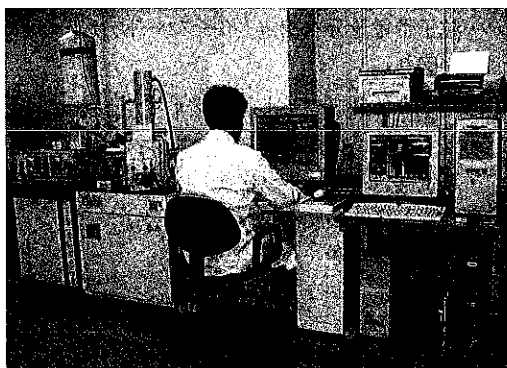


図6 走査型電子顕微鏡(SEM)撮影

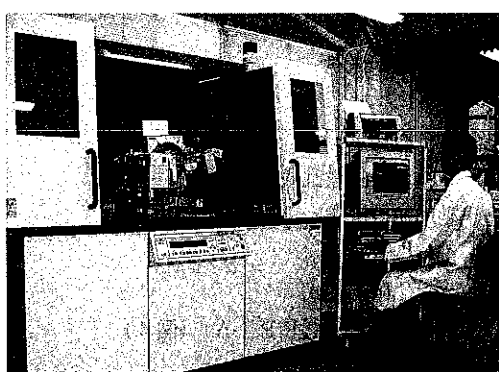


図7 粉末X線回折測定

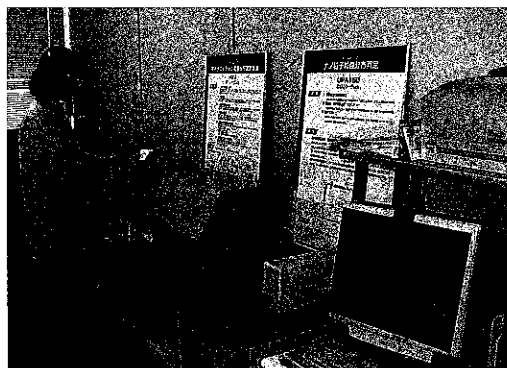


図8 レーザ回折散乱式粒度分布測定



図9 BET比表面積測定

けに数多くの分析評価を行っておりますために、装置の稼働率が高いことによりまして、外部受託分析業務に低価格で対応することが可能となっております。同時にベテランのスタッフと効率的な機器の運用により、測定、分析依頼に対しては、短納期で対応できる体制を整えております。

このようにして、当社では、あらゆる産業分野における、ナノ粒子を含む各種の微粒子や粉体材料の基礎物性から、粉体としての総合的な特性評価まで、多面的な分析、評価を行なっています。粉体あるいは微粒子が関係した特性評価、材料分析についてのご要望があたりの際は、何なりとお気軽に下記までご連絡下さい。専門スタッフが、親切丁寧に、細かい点までご相談に応じさせていただきます。

各種分析技術のご紹介

①形態観察

- ・走査型電子顕微鏡 (図6)
- ・透過型電子顕微鏡 (図5)
- ・レーザ顕微鏡

②粒径分布測定

- ・レーザ回折散乱式 (図8)
- ・動的光散乱式
- ・電気抵抗式
- ・重力沈降天秤式
- ・粒子形状評価 (FPIA) (図4)
- ・空気分散式篩分

- ・ロータップ式篩分
- ・カスケードインパクト法

③比表面積測定

- ・BET法 (1点法, N₂) (図9)
- ・ブレーン式空気透過法

④力学的粉体物性評価

- ・流動性・噴流性評価 (パウダテスト) (図1)
- ・粉体層圧縮・引張特性評価 (アグロボット) (図3)

⑤材料物性・構造解析

- ・X線回折測定 (図7)
- ・熱分析 (TG-DTA, DSC, TMA)

⑥水分測定

- ・カールフィッシャー法 (微量水分)
- ・恒温槽法
- ・赤外線乾燥法 (Kett式)

⑦その他

- ・粒子帯電量分布測定 (イースパートアナライザ) (図2)
- ・ぬれ性評価 (ベネトアナライザ)
- ・ゼータ電位測定
- ・真密度 (ピクノメータ法)
- ・水素イオン濃度測定 (pHメータ)
- ・フォトメータ
- ・色差測定
- ・粘度測定

連絡先：(株)ホソカワ粉体技術研究所 分析評価ユニット
(URL: <http://www.hosokawa.com/lab/>)

担当窓口：伊藤

(電子メールアドレス: aitou@hmc.hosokawa.com)

〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9

TEL (072) 855-2489

FAX (072) 855-3288

新製品紹介

粉体特性評価測定装置 パウダテスタ PT-S

ホソカワミクロン株式会社
粉体システムカンパニー*

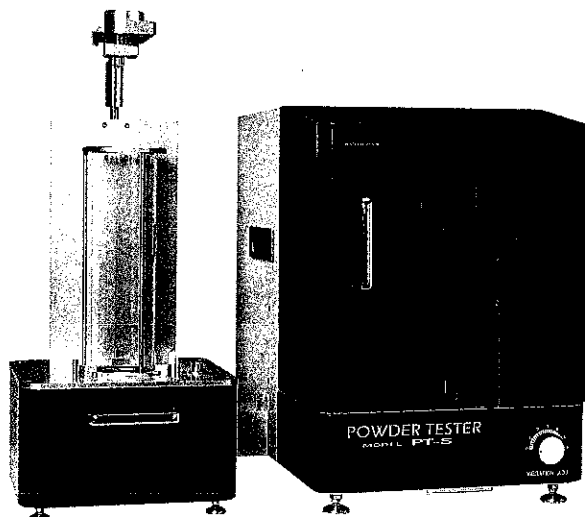


写真1. PT-S外観

<概 要>

「パウダテスタ」は、カー博士の粉体特性評価の論文に基づき、昭和45年に初期型として開発され、E型、N型、R型と改良を重ね、粉体特性評価の代表的な測定機として、世界中で約3500台もご使用いただいております。この度、測定機能の向上とデータ保存管理の利便性向上などを目的とし全面的な改良を行い、新型パウダテスタPT-S型として新たに発売を開始しました。

*ホソカワミクロン株式会社 粉体システムカンパニー
大阪：〒541-0048 大阪市中央区瓦町2丁目5-14
Tel. (06) 6233-3960
東京：〒173-0004 東京都板橋区板橋3丁目9-7
板橋センタービル
Tel. (03) 5248-5700

<パウダテスタによる 粉体物性の測定>

粉粒体の各種の物理的特性を1台の装置で測定できるようにコンパクトにまとめ、7種類の粉粒体物性値と3種の補助値を得ることができます。

「7種類の粉粒体物性値」

- ①安息角 ②圧縮度 ③スパチュラ角
④凝集度 ⑤崩壊角 ⑥分散度 ⑦差角

「3種の補助値」

- ①ゆるみ見掛比重 ②固め見掛比重
③均一度

※詳細と評価方法につきましては、弊社
Websiteをご参照ください。

[http://www.hosokawamicon.co.jp/
main/1news/news20031015.html](http://www.hosokawamicon.co.jp/main/1news/news20031015.html)

<特 長>

今回のモデルチェンジにより更に充実

□様々な粉体物性値を正確に測定することができます。

□別置きコンピュータから、測定操作と機器制御が行える優れた操作性

—操作手順・結果がリアルタイムでモニタに表示

- ー測定ソフトは米国食品医薬品局制定
FDA21 CFR Part11（電子記録／電子署名）に対応
- ーネットワーク上でのデータ処理が容易
- ー多くの言語に対応

□CCDカメラによる角度測定による高い測定精度と短い測定時間

□測定結果の再現性が高い

□レーダチャートによるデータ整理が可能

□豊富なオプション

- ーJISセラミックス

- ー川北式圧縮度評価法

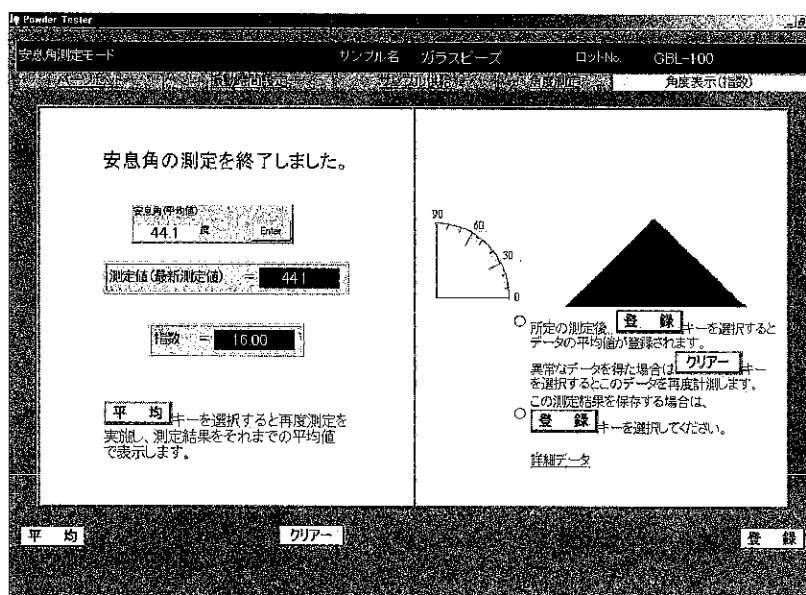
- ー米国薬局方（USP）タッピング密度（オプション）

- ーネットワーク経由によるメンテナンス

- ー振幅のデジタル表示

<応用例>

主に研究開発での粉粒体特性評価、生産現場での品質管理、医薬、トナー、電子材料などの研究開発での粉体特性測定



<仕様>

電 源 AC100V 50Hz専用機／60Hz専用機
 本体重量 約70kg
 外形寸法 幅430mm×奥行586mm×605mm

●操作・表示部

デバイス タブレット型パーソナルコンピュータ

●篩振動部

篩振動部 3000／3600 VPM50／60Hz

篩 振 幅 0～3mm

タイマーセット時間

最大999秒（任意設定可能、最小1秒）

●角度測定部

機 能 CCD画像処理方式

●計量測定部

機 能 電子天秤による本体CPUからの
プログラムコントロール測定

●タッピング部

ストローク 18mm、10mm（オプション）

回 数 最大999回（任意設定可能）

50Hz 1回／1.2秒、60Hz 1回／1秒

●データ通信機能

外部出力 電子天秤制御通信用RS232C

外部パソコン接続用RS232C

（9 PDサブ）各1個

電子天秤電源用AC100V

外部出力 1個

USB端子 2個

新製品紹介

多機能型粒子設計装置 ホソカワミクロン ファカルティ

ホソカワミクロン株式会社
粉体システムカンパニー*

<概 要>

ファカルティは粒子に機械的なエネルギーを与え、粗粉と微粉に分離することにより、各種の高機能化を行うことができる多機能型 粒子設計装置です。

<特 長>

□多機能

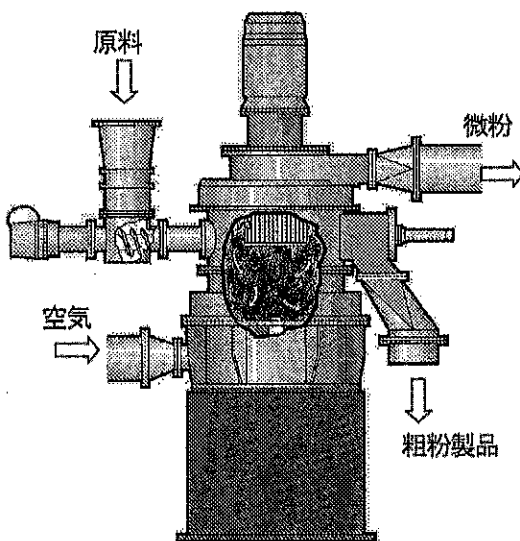
微粉分離と同時に球形化、見かけ比重の増加による充填量のアップと高性能化、成分の分離、不要分の除去による付加価値アップなど、様々な用途に用いられます。

□工程を短縮化できます。

□運転、調整が容易です。

<構 造>

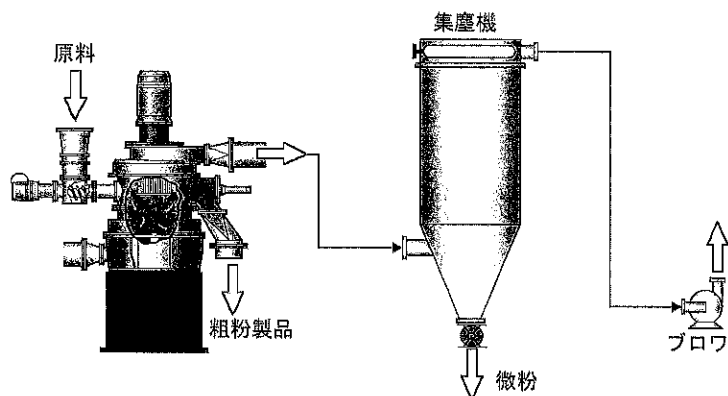
本体内部に目的に合ったエネルギーを与えることができる処理部と高性能分級部が装備されており、ケーシング中央部には粗粉製品のための排出口が装備されています。



<システム>

供給されたある一定量の原料は内部の処理部において一定時間目的に合った衝撃を与えられます。その間、微粉は分級ロータを通過して集塵機へ運ばれ、微粉製品として排出されます。一定時間衝撃作用を受けた粗粉製品はケーシング中央部の排出口より取り出されます。

*ホソカワミクロン株式会社 粉体システムカンパニー
大阪：〒541-0048 大阪市中央区瓦町2丁目5-14
Tel. (06) 6233-3960
東京：〒173-0004 東京都板橋区板橋3丁目9-7
板橋センタービル
Tel. (03) 5248-5700



<適用例>

様々な適用例を参考に、皆様の原料へ適用した場合を考えてみて下さい。

□トナーの球形化と微粉カット

(Photos 1, 2 参照)

トナーの球形化は、通常、微粉カットを行った製品を熱風や機械的表面処理により行われます。ファカルティの場合は微粉碎を行い粗粉をカットしたものを原料として、微粉カットと同時に球形化を行うことができます。激しい分散状態で行うので高性能な微粉カットが可能となります。

また球形化についても与える衝撃力を調整する

ことによって最終製品として高い性能が得られる球形化を行うことができます。

上記例の他に、以下のような多様な応用が見込まれます。

- マンナンのでんぷん除去とみがき
- 天然黒鉛の見かけ比重増加による充填量アップと電池材料としての高性能化
- ふすまの有効成分の分離
- フライアッシュに含まれる未燃焼カーボンの除去
- 廃棄建材のリサイクル
- 廃棄プリント基板のリサイクル
- 樹脂のヒゲ取り



Photo 1 トナー原料
☆角の立った形状
☆微粉が混在

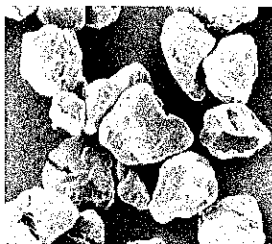


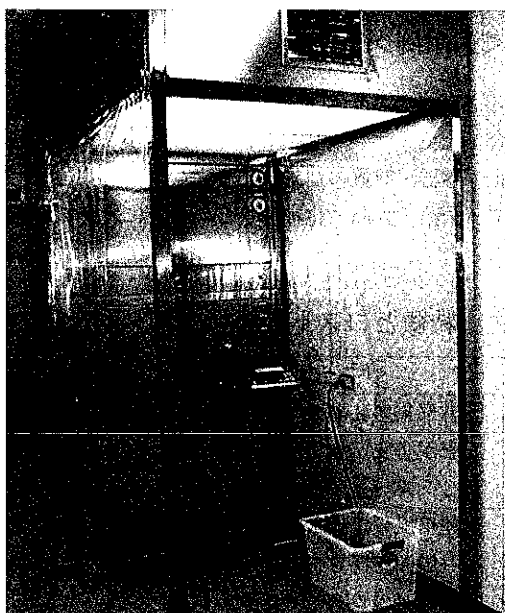
Photo 2 トナー処理品
☆角の取れた球形
☆微粉が無い

<仕様>

型 式	処理部動力 [kW]	分級部動力 [kW]	スケールアップ ファクタ [-]
F-Lab	1	1	—
F-300	15	5.5	1
F-400	30	7.5	2
F-600	55	22	4

高性能集塵機能内蔵ブース ホソカワミクロン コンテブース

ホソカワミクロン株式会社
クリーンシステムカンパニー*



コンテブース外観

<概 要>

弊社の新製品「コンテブース」は、高性能な集じん機能を備えた、作業域だけを囲う簡単なブースで、クリーンルーム内に設置して使用します。この「コンテブース」を用いることにより、クリーンルーム自身へは全く影響を与えず、発塵箇所での粉塵の拡散抑止と、粉じんからの作業員保護を行います。(Fig.1参照)

*ホソカワミクロン株式会社 クリーンシステムカンパニー
大阪：〒541-0048 大阪市中央区瓦町2丁目5-14
Tel. (06) 6233-3976
東京：〒173-0004 東京都板橋区板橋3丁目9-7
Tel. (03) 5248-5720

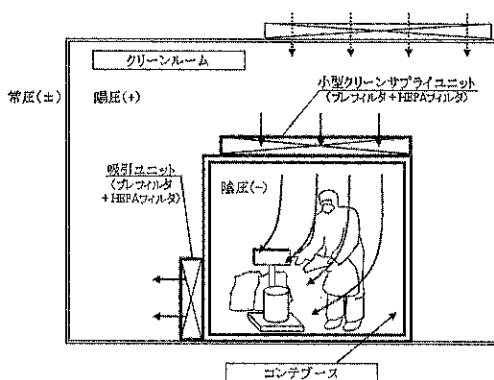


Fig.1 コンテブースをご使用の場合



Fig.2 従来のフードを使用した局所集塵の場合

従来技術の問題点について

クリーンルーム内で粉体を取り扱う場合、粉塵の飛散や汚染を防止するため、その作業域にフードを設け、局所集塵を行うことが、通常良く行われます。

しかし、この場合クリーンルームの室内圧を正常に保つことが難しいばかりでなく、除じん用に大容量の空気を外部へ排出するため、エネルギー的にもロスが大きいという問題があります。

(Fig.2参照)

クリーンルーム内での

粉体のハンドリングのため

- ☐ 設備費用が安い。
- ☐ 簡単に設置することができます。
- ☐ エネルギー的にもロスが少なく、ランニングコストを低減できます。
- ☐ クリーンルーム内の環境を良好に維持することができます。

目詰まり防止用のプレフィルタと0.3 μ m以上の粉塵を99.97%以上の効率で除去できるHEPAフィルタを組み合わせた小型クリーンサプライユニットを吹出口に採用するとともに、吸引ユニットへも、プレフィルタとHEPAフィルタを配置して

います。

新製品

「コンテブース」のフレキシブル設計

- 1) 作業箇所の発生粉塵や長時間作業に対応して、局所集塵用の高性能バグフィルタを組み合わせることが可能です。
- 2) 側壁は、鉄製・ステンレス製、ポリカーボネイト・ビニールカーテン等が選択できます。
- 3) 原料投入・製品充填・秤量などの作業の場所・配置・工程にあわせて、可動式タイプも可能です。

<適用例>

クリーンルーム内での原料・製品の秤量・混合・充填・サンプリング、ケミカルハザードの防止、容器・装置の清掃作業などの用途を中心として、医薬・食品・化粧品などの分野に最適です。

コンテブース方式 VS 集塵方式 特徴とコストの一例

	コンテブース方式	集塵方式 (30m ³ /min)
設備	☐ 置くだけ (据付費用不要) 設備費：500万円	☐ 外部集塵装置の設置、壁面工事・配管工事が必要 (据付費用が必要) 設備費：1,000万円
運転	☐ 使用風量：少 (ブースで囲っているため) ☐ 冷暖房のロス：非常に少ない クリーンルーム内の冷暖気が循環する 運転費用：5万円/年	☐ 使用風量：大 (周囲空間を含めた吸引が必要) ☐ 冷暖房のロス：大きい クリーンルーム外に排気した冷暖気を、補う必要がある 運転費用：30万円/年

(注) 上記費用の計算は、あくまで一例を示すものです。

電気料金は23円/kwhとして計算しています。

粉碎誌投稿規定抜粋

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にわかり易く説明したもの。

1.4 参考資料

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

1.5 文献紹介

粉体工学に関連する文献の紹介、紹介者の意見や批判を適当におりませたもの。

1.6 随筆

1.7 その他

2. 原稿の編集

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

2) 原則として年1回発行します。

3) 抜刷を御希望の場合は編集事務局へ御連絡下さい。

実費にてお領けいたします。

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

株式会社ホソカワ粉体技術研究所

“粉碎”編集事務局宛 (Tel 072-855-2220)

原稿募集

“粉碎”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16年12月末日

原稿締切 平成16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)後援にて、「第37回粉体工学に関する講演討論会」が平成15年8月21日「ナノパーティクル・テクノロジー」のテーマで開催された。その講演を特集として一部本誌に掲載した。

* 粉体技術談話会主催、ホソカワミクロン(株)後援にて平成15年1月31日、「第9回ホソカワ粉体工学シンポジウム」が「電池産業への粉体工学の展開」というテーマで開催された。そこで発表の一部も本誌に掲載した。 (T.K.)

“粉碎” No.47 2003年

平成16年1月22日 印刷

平成16年1月27日 発行

編集発行責任者 横山 豊和

発行所 株式会社 ホソカワ粉体技術研究所
大阪府枚方市招提田近1丁目9

印刷所 ナニワ印刷株式会社
大阪市北区天満1丁目9-19

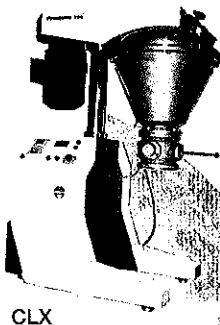
最高峰を形成する製品群

山麓に広がる周辺技術

粉体技術のホソカワ

混合

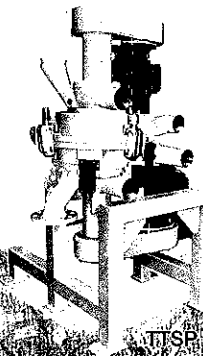
ナウタミキサ
タービュライザ(TX)
サイクロミックス(CLX)



CLX

分級

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

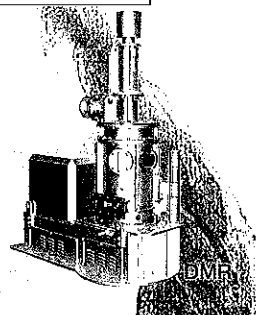


TTSP



MS

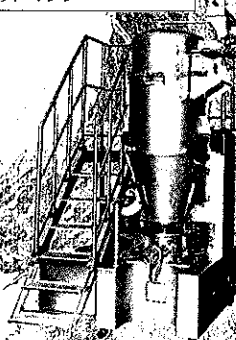
乾燥
ドライマイスタ(DMR)
ソリッドエア(SJ)
トーラスディスク(TD)



DMR

造粒

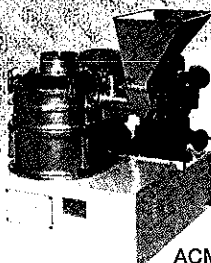
アグロマスタ(AGM-PJ/SD)
ブリケットマシン



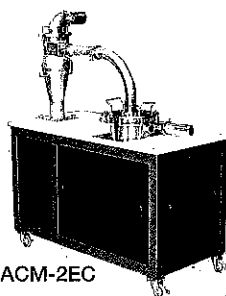
AGM-PJ

粉碎

ACMパルペライザ(ACM-A/SB/EC)
カウンタージェットミル(AFG)
コントラプレックス(CW)

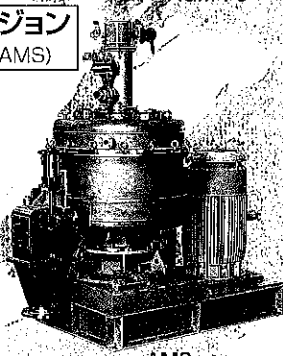


ACM-A



ACM-2EC

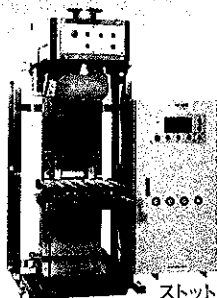
メカノフュージョン
メカノフュージョン(AMS)



AMS

ハンドリング

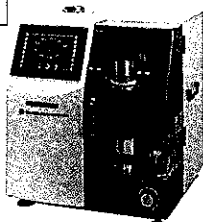
ストット充填・計量装置
デンスパック



ストット充填・計量装置

測定

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



PT-R

アプリケーション

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



プロセステクノロジーで未来を拓く

ホソカワミクロン株式会社



〒541-0048 大阪市中央区瓦町2丁目5-14 TEL(06)6233-3980 FAX(06)6229-9250
〒173-0004 東京都板橋区板橋3丁目9-7 TEL(03)5248-5700 FAX(03)5248-5709

その他、当社は各種粉体機器を豊富にとり揃えています。