

用語解説(16)

『超微粒子』

Bimetallic Catalyst (バイメタリック触媒)

金属触媒には、機能の異なる2種類の金属を微粒状態で混合させることにより、活性、選択性、安定性を顕著に改善できる場合があって、それをバイメタリック触媒と呼んでいる。組合せは、バルク状態において合金にならないものも含まれる。

炭化水素の接触改質プロセスには、アルミナ担持白金触媒を用いる Platforming 法が採用されてきた。1967年になって白金-レニウム系バイメタリック触媒をアルミナ担持した Rhiniforming 法が出現し、著しい進展がみられた。反応圧力や水素/ナフサ比の低下、芳香族生成の促進と水素化分解の抑制、連続運転の長期化などの成果によるものである。レニウムの役割は白金の高分散状態を安定化することにあるといわれているが、レニウムと白金が合金を形成しているのか、別々の微粒粒子となっているのか、レニウムの全量が金属に還元されているのかなど、なお詳細は明らかでない。しかしその成功に刺激され、多くの組合せが検討されて、その後の改質油収率の向上に寄与している。

触媒基礎研究の分野にもその影響は及んでおり、特に超微粒子調製技術との関連では大きな期待が寄せられている。

(斎藤)

Chemical Heat Pump (ケミカルヒートポンプ)

何らかのエネルギーを投入し、低温の熱源から熱を吸いあげ高温側に放出する熱機関をヒートポンプという。低温度での熱吸収を目的とする場合と、昇温熱を利用する場合があり、後者は所用動力に比べ大きな高温熱出力の得られることから、省エネルギー機器として注目を集めている。

ケミカルヒートポンプは、物質の化学変化に伴う熱の出入りを利用したものである。すでに多数の提案があり、無機化合物への配位、吸収、吸着をはじめ、包接化合物の生成、金属の水素化、有機化合物の化学反応などが例に挙げられる。狙いとする出力あるいは蓄熱温度域についても、室温以下か、150~300°C か、それ以上かなど、それぞれに特徴がある。100°C を越す昇温幅は従来方式では難しいのであるが、化学反応を使えば充分に可能である。2-プロパノール液相脱水素/アセトン気相水素化可逆反応ペアに蒸留分離を組合せたケミカルヒートポンプの場合、30°C 冷却で得た仕事を使い、80°C の排熱を 200°C に昇温する。そのシステムで中心となる低温側吸熱反応に対しては、ガス中蒸発法で調整した金属ニッケル超微粒子を触媒として利用することが試みられた。調整過程での高温熱履歴に基づく微粒粒子としての安定性、液相反応媒質中に懸濁させたときの高い分散性などが評価されるためである。(斎藤)

1) 吉田邦夫、斎藤泰和編：“ケミカルヒートポンプ設計ハンドブック”(サイエンスフォーラム, 1985)。

Degree of Supersaturation (過飽和度)

ある量が飽和(平衡)状態以上の値にあるとき、系は過飽和状

態にあるという。例えば、飽和溶解度 (C_0) より高い濃度 (C) の溶液や飽和蒸気圧 (P_0) より高い蒸気圧 (P) の蒸気を過飽和溶液、過飽和蒸気と呼ぶ。したがって過飽和状態は熱力学的に準安定状態である。過飽和の程度を一般に過飽和度と呼んでいるが、定量的に表わすのに2種の表現があり、 C/C_0 , P/P_0 を飽和度あるいは過飽和比 (Supersaturation ratio), $(C-C_0)/C_0$, $(P-P_0)/P_0$ を過飽和度と呼んでいる。一方、融点 (T_0) より低い温度 (T) にある準安定状態の液体は過冷却状態にあるといひ、その程度は過冷却度 (degree of supercooling) $4T = T_0 - T$ で表わす。過飽和度や過冷却度は核生成とその成長の速度を支配する。過飽和蒸気からの液滴核生成の理論は確立している。それによると液滴核の生成速度は過飽和比に非常に敏感な関数で、ある値以上で核生成が認められる臨界過飽和比が存在する。この液滴核生成の理論は過飽和蒸気からの結晶核の生成に適用できる。溶液からの結晶核生成に対しても臨界過飽和比が存在する。溶液からの結晶核生成速度と成長速度はある過冷却度で極大値を示す。気相化学反応によって結晶が析出するときの過飽和比は、その反応の平衡定数に比例する。

(加藤)

- 1) 山本美喜雄編：“結晶工学ハンドブック”(共立出版, 1971)。
- 2) 米沢貞次郎, 戸田盛和, 安盛岩雄, 笹木和雄：“化学物理”(オーム社, 1967)。
- 3) 加藤昭夫：セラミックス 19, 478 (1984)。

Encapsulation (カプセル化)

カプセル、又はマイクロカプセルとは直径数 μ から数百 μ の物質を内包するための容器のことをいひ、物質をカプセル内に内包させることをカプセル化 (又はマイクロカプセル化) と呼ぶ。一般にはこのように小さい容器に内容物を詰めることは困難であるから、芯物質を微粒粒子化してからこれを膜などでくるむ方法がとられる。内蔵物はカプセル化の方法によって、その色、溶解性、反応性、耐久性あるいは熱や光に対する感受性を自由に變化させることができる。カプセル化は既に医薬品、農薬、食品、化粧品及び写真用薬品等に応用され、内包物の放出のコントロール、反応成分の隔離したままの混合、揮発性物質の不揮発性化などの目的で利用されている。

カプセル化の材料にはゼラチン、アルブミンなどの水溶性タンパク質の他、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ピニル型単量体に無水フル酸の共重合体などが用いられる。カプセル化の方法は、界面化学的には高分子溶液からその高分子に富んだ相を分離させるコアセルベーションを利用する方法と、二つの相の界面で高分子を合成する界面重合法が興味深い。(古澤)

- 1) 近藤 保, 小石真純：“マイクロカプセル、製法、性質、応用”(三共出版, 1980)。

Polymer Microsphere (高分子マイクロスフェア)

別名高分子ラテックス、又はポリマーコロイドとも呼ばれる。厳密にはこの名で呼ばれるものの範囲は非常に広く、直径数 nm の高分子ミクロゲルから直径数十 μ m のポリマービーズに至る総べての高分子の粒状物質を指すことになるが、一般には乳化重合法で調製される合成高分子から成る球状粒子の水懸濁液を呼ぶ。本来この物質は生ゴムの木から採取される天然ゴムの原料の乳液 (ラテックス) の代替品として開発されたが、やがて乳液状態で水溶性塗料、接着剤、繊維や紙の加工剤など広範な工業的用途に利用されるようになり、工業製品として独自の地位を保つようになった。さらに含まれる粒子の型や大きさが著しくそろっている事や粒子表面の性質がはっきりしている事などの理由から、研究用の試料として注目されるようにな

TECHNICAL TERMS (16)

り、単にコロイド化学の分野に限らず、光学、レオロジー、高分子化学等の分野の標準物質として貴重な存在になって来ている。また、最近、新しいミクロスフェアの開発研究と関連して、臨床検査用試薬として、あるいは高分子触媒やクロマト用充填剤等の機能性微粒子として新用途の開発が活発に検討されている。

(古澤)

- 1) 北原文雄, 古澤邦夫: “分散・乳化系の化学” (工学図書, 1979).

Single-Domain Particle (単磁区粒子)

強磁性体は通常、磁壁によっていくつかの小領域(磁区)に区切られた磁区構造をとっている。この小領域内では一定の磁化ベクトルを持っているが、各磁区ごとに磁化の方向が異なり、静磁エネルギーを最小にするような多磁区構造をとっている。粒径が小さくなると、ある臨界径以下では磁壁の発生にともなう表面のエネルギーの増加がこれにともなう静磁エネルギーの減少を上回るために磁区の分割が行われず、粒子全体が単一の磁区からなる単磁区粒子が安定に存在するようになる。球形粒子ではその臨界直径は $D_c = 9\sigma_w / 2\pi M_s^2$ (M_s : 飽和磁化値, σ_w : 磁壁エネルギー) で与えられる。BaFe₁₂O₁₉, MnBi の場合 D_c はそれぞれ約 0.9 μm, 0.5 μm となる。このような微粒子では磁化の変化は磁気異方性に抗して磁化が回転する以外に方法がないため、磁気異方性が高い場合には保磁力が著しく大きくなる。このことを利用して微粒子を充填もしくは焼結させて磁石材料としたものが微粒子磁石である。磁気異方性の原因としては、物質の結晶構造に起因する結晶磁気異方性、粒子の形状に起因する形状磁気異方性、粒子内に存在する内部応力に起因する磁気弾性異方性などがある。現在最も汎用性のある Ba フェライト磁石は結晶磁気異方性を利用した微粒子磁石である。単磁区微粒子を磁化方向に平行に配向させた異方性磁石も実用化されており、等方性磁石に比べて一層の磁石特性の向上がはかられている。

(羽田)

- 1) 渡辺浩編: “磁化機構・磁性化合物・磁性合金” (日本金属学会編, 1982).

Superparamagnetism (超常磁性)

磁性体が極めて小さくなったとき、磁化方向が熱揺動を起こす現象である。強磁性体の磁化は磁性原子間の交換相互作用により全体として方向をそろえているが、その方向を空間的に規定する力は異方性エネルギーである。異方性による磁化の束縛エネルギー Kv (K : 異方性定数, v : 粒子の体積) は粒子の体積が小さくなれば小さくなり、熱揺動 kT (k : ボルツマン定数, T : 温度) と競合するようになる。このため磁化ベクトルは方向の安定性を失い、粒子1個が常磁性イオン1個に相当したような挙動を示す。強磁性的挙動と超常磁性的挙動の境目の温度を Blocking temperature とよぶ。磁化ベクトルが束縛エネルギーの障壁を越えて向きを変える緩和時間 τ は $1/\tau = f_0 \exp(-Kv/kT)$ で与えられる。ここで f_0 は約 10^{10}s^{-1} 程度の量である。

緩和現象の研究手段の1つにメスバウアー分光法がある。1958年 Mössbauer の発見に始まるメスバウアー分光は、固体内の原子核による γ 線の共鳴吸収の現象を利用して物質を研究する方法で、観測可能な核種は現在約 80 に達している。なかでも ⁵⁷Fe 核が容易に利用できることから、磁性材料の物性研究には利用価値が高い。バルクの物性研究に加えて、内部転換電子を利用した反射法および ⁵⁷Co 核や ⁵⁷Fe 核の選択領域への利用で表面・界面の研究法としても有用である他、内部磁場の観測に際して ⁵⁷Fe 核の Larmor 振動の周期が約 10^{-8}s と短いことから、その観測の有無を通して超常磁性等の緩和現象の研究にも利用されている。

(羽田)

- 1) I. S. Jacobs and C. P. Bean: “chap. 6 in Magnetism III” (Academic Press, 1963).
- 2) 新庄輝也: 応用物理 52, 298 (1983).