新ベッセル型機械的粒子複合化装置の特性評価

Particle Composite Process by A New Vessel Type Mixer

堀田 禎^a, 福井 武久^a, 大川 元^a, 大原 智^a, 内藤 牧男^a,

Tadashi Hotta, Takehisa Fukui, Hajime Okawa, Satoshi Ohara, Makio Naito,

朝日 正三^b, 遠藤 茂寿^c, 野城 清^d

Shozo Asahi, Shigehisa Endoh, Kiyoshi Nogi

Received 25 December; Accepted 20 February 2001

Composite process by the deposition of fine particles onto surfaces of core particles with a new vessel type mixer has been analyzed. In this paper, a new apparatus based on a high-speed elliptical-rotor-type mixer is proposed. The effects of rotor revolution and processing time on the composite process were investigated, and the composite particles for fuel cell electrodes such as MCFC and SOFC were fabricated. As a result, the mass fraction of fine particles strongly fixed on the core particle surface increased with the rotor revolution and the processing time below the critical revolution. Adding small portion of fine particles repeatedly to the powder was effective to achieve a higher mass fraction of fine particles on the core particle surface.

Filament-shaped Ni particles were successfully covered with fine CoO particles, and NiO sphere particles were also uniformly covered with fine YSZ particles by making use of the apparatus.

Key Words : Composite process, Composite particle, Mixer, Electrode, Fuel cell

1. 緒 言

乾式機械的方法により粒子を異種微粒子などと複合化する試み¹⁾は、電池分野²⁾をはじめとして様々の分野で活発に展開されている。これに対応して、複合化プロセスに関する研究も進められており、粒子表面への微粒子複合化に対しては、摩砕式粉碎機を応用した方法^{3,4)}や高速気流中衝撃法⁵⁾、さらには高速楕円ローター型混合機^{6~8)}などにおいて、それぞれ解析が

進められている。

そこで筆者らは、この機械的手法による粒子複合化技術により、熔融炭酸塩型燃料電池 (MCFC) 用カソード電極のマイクロ構造を制御する研究を進めてきた。その結果、球状 Ni 粒子表面に CoO 微粒子を固定化した複合粒子を出発原料として用いることにより、NiO 表面に Li (Co, Ni) 酸化物層を生成させた微構造を電極中に作製することに成功し、従来の NiO から成る電極に比べて熔融炭酸塩中での耐食性に優れたカソード電極を作製可能であることを実験的に明らかにした⁹⁾。

しかしながら、燃料電池用電極を初めとして、今後電池分野におけるこの技術の適用を促進するためには、これら出発原料となる複合粒子を高品質かつ低コストにて製造することが不可欠である。そこで筆者らは、上記複合化技術の中で高速楕円ローター型混合機をベースとして、電池分野への応用を目指した新装置開発の検討を進めてきた。この混合機は、既に粒子混合性に優れていることが報告されている⁶⁾が、その構造は Fig. 1 (a) に見るように、混合容器が回転するとともに、その中の楕円ローターも高速回転するという

a (財)ファインセラミックスセンター試験研究所
(〒456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1) TEL 052-871-3500
Japan Fine Ceramics Center
(2-4-1, Mutsuno, Atuta-ku, Nagoya-shi 456-8587)
b (株)徳寿工作所
(〒254-0074 平塚市大原 3-19) TEL 0463-32-1840
Tokuju Corporation
(3-19, Ohara, Hiratsuka-shi 254-0074)
c 工業技術院資源環境技術総合研究所
(〒305-0053 つくば市小野川 16-3) TEL 0298-61-8465
National Institute for Resources and Environment
(16-3, Onogawa, Tsukuba-shi 305-0053)
d 大阪大学接合科学研究所
(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 11-1) TEL 066-879-8643
Joining and Welding Research Institute, Osaka University
(11-1, Mihogaoka, Ibaraki-shi 567-0047)

Fig. 1 Mechanical principles of composite apparatus, (a) existing type, (b) new type

複雑なものである。従って、電池材料において必要とされるように、容器中の処理雰囲気を変えたり、処理時に容器中に微量ずつ粉体を添加するような複合化操作は極めて困難である。さらに、生産規模に応じて将来的に装置のスケールアップを図る場合、一度に大量の粉体を1バッチで処理することが必要になるが、その際には高速回転する楕円ローターのサイズや回転容器のサイズを必然的に大きくしなくてはならないなどの問題が生じてくる。

そこで本報では、この装置の基本構造は活かしつつ、上記課題に対応可能な機械的原理を持つ複合化装置を考案するとともに、その第1ステップとして粒子複合化装置としての基本特性の検討を行った。さらに、電池分野への応用の可能性を探るために、一例として燃料電池電極用複合微粒子を作製し、そのマイクロ構造の観察を行うことにより、本装置の適用可能性を検討した。

2. 実験

Fig. 1 (b) に、今回試作した装置の基本構造を示す。この装置は、Fig. 1 (a) の楕円ローターに見る従来型装置の基本構造は残しているものの、その上下に任意の形状、サイズの容器を有している。そして、粉体処理の際には、回転ローターは高速回転するものの、この容器は Fig. 2 にモデル的に示すように低速にて繰り返し傾斜することにより、ローターと容器内壁間の複合化領域に粉体を供給することになる。その結果、複合化領域においては粉体の繰り返し複合化処理が行われる。この機械的原理により、容器の運動は従来型に比べて格段に緩慢になるため、運転中に容器の雰囲気を変換したり、容器中に異種粉体を添加する操作も容易になる。さらに、1バッチ処理量を増やした

Fig. 2 Powder motion in the new type mixer

Table 1 Conditions for basic experiments

Vessel size	$w_1=540\text{ mm}$, $w_2=70\text{ mm}$, $w_3=32\text{ mm}$
Vessel volume	1200cm ³
Core particle	Soda-lime glass beads $d_c=165\text{ }\mu\text{m}^*$ $\rho_c=2.5\times 10^3\text{ kg/m}^3$
Fine powder	Titanium dioxide $d_f=0.015\text{ }\mu\text{m}$ $\rho_f=4.3\times 10^3\text{ kg/m}^3$
Content of fine powder	3mass %
Length of ℓ	1mm
Rev. of rotor (N_R)	1000~5000rpm

*measured with sieve

い場合、容器の容量を増加させることにより楕円ローターのサイズを極度に大きくすることが不要になるため、将来的なスケールアップなどにも対応可能な構造であると考えられる。

実験は、まず粒子複合化の基本特性として、核粒子表面への微粒子複合化過程のモデル粒子を使用した検討を行った。実験に使用したベッセルサイズ、容量並びに粉体と複合化操作条件を Table 1 に示す。ここでは、まず、最も複合化に影響すると予測される楕円ローターの回転数と処理時間に着目⁷⁾し、これらの核粒子表面への微粒子複合化に及ぼす影響を検討した。ここで、核粒子 145.5g と微粒子 4.5g を粉体供給部に投入し、供給部は一定時間毎に半回転するように設定した。なお、粉体の容器に占める充填率は、約 8% であった。また複合化実験は、所定のローター回転数にて行った。さらに、ここでは、この複合化装置の機能を生かして、微粒子を粉体処理中に繰り返し微量添加する複合化処理実験も実施し、複合化過程の検討を行った。得られた粉体の複合化特性評価として、ここでは既報^{7,8)}と同様に、核粒子表面における微粒子の複合化状態を SEM にて観察するとともに、液中の超音波照射によっても剥離しない程度に核粒子表面に固定化された微粒子の付着率を測定した。ここで、その

Table 2 Powder materials used to make composite particles for fuel cell electrodes

Purpose	Core particle		Fine particles		Mass fraction of fine particles
	Material	Average diameter	Material	Average diameter	
Cathode for MCFC	Ni	3 μm	CoO	0.3 μm	5mass %
Anode for SOFC	NiO	10 μm	YSZ	0.1 μm	15mass %

Fig. 3 SEM photograph of filament shaped Ni particles

測定方法は、処理品をエタノール中にて、超音波ホモジナイザー（（株）日本精機製作所製，Model US-300）を用いて出力 300W で 1 分間分散処理を行った。その後、この分散処理品を目開き 45 μm のふるいを用いてエタノールで洗浄しながらふるい分けを行い、核粒子両面に固定化されていない微粒子を洗い流した。そして、ふるい上に残ったサンプルを乾燥機で一昼夜乾燥後、その質量を求めた。これらを基に、超音波によっても剥離しない程度に強く固定されている二酸化チタンのガラスビーズ表面への付着率 n_f を、ガラスビーズ単位質量当たりの二酸化チタン質量として算出した。

また、燃料電池電極用複合微粒子作製への応用として、本報では **Table 2** に示すように 2 種類の複合粒子を取り上げ、それぞれ複合化実験を行った。特に実験に用いた Ni 粒子は、**Fig. 3** に見るようにフィラメント状の構造をしており、MCFC 用カソード電極として応用するためには、その形状を保持したまま CoO 微粒子を複合化することが必要である。そこで、こ

Fig. 4 Time needed for all powder material to go through the gap between vessel and rotor against the revolution of rotor

では複合粒子の評価を、SEM による複合粒子表面観察と、その断面構造観察により行った。なお、断面構造の観察においては、粒子をエポキシ樹脂中に包埋後、切断、研磨することにより断面を切り出し、その構造を SEM 並びに EDS により観察した。

3. 結果と考察

3. 1 複合化装置の基本特性評価結果

まず、容器を 9 秒間で半回転の条件に設定し、容器に投入したガラスビーズ 145.5g が供給部からローターと容器内壁の間隙部を通過するのに要する時間 T を求め、ローター回転数 N_R との関係調べた。その結果を **Fig. 4** に示す。図より、本実験条件では、ローター回転数の増加とともにわずかながら粉体の通過時間は増加する傾向にあることが分かる。これは、ローター回転数が増加するほど、粉体は通過方向とは逆方向への運動を加速されるためと思われる。

次に **Fig. 5** は、一例としてローター回転数が 2,000 rpm で容器半回転の積算回数 N が 300 の場合に得られる複合粒子表面の SEM 観察を行ったものである。図より、核粒子表面に微粒子の二酸化チタンが比較的均質に固定化されている様子が観察される。これらの結果より、本装置が粒子表面へ微粒子を複合化させる機能を有していることが分かる。

さらに **Fig. 6** は、複合化過程を定量化するために、

Fig. 5 SEM photograph of glass beads/TiO₂ composite particles ($N_R=2000$ rpm, $N=300$)

Fig. 6 Change of the mass fraction of fine particles fixed onto core particle surface with cumulative half rotation number of vessel

核粒子表面への微粒子付着率 n_f と容器半回転の積算回数 N との関係を生データとして整理した結果である。Fig. 4 から明らかなように、今回の実験において、粉体が実際に複合化処理をローターと容器内壁間にて受けるのは、供給部の半回転当たり 3 秒程度であることが分かる。そこで、実際の複合化処理時間を Fig. 4 に示す粉体通過時間 T と、供給部の半回転積算回数 N の積として算出し、処理粉体の付着率 n_f との関係で整理すると Fig. 7 となる。図より、ローター回転数と処理時間が複合化に及ぼす影響を考察してみると、ローター回転数が 3,000rpm までは核粒子表面

Fig. 7 Change of the mass fraction of fine particles fixed onto core particle surface with estimated processing time

Fig. 8 Effect of feeding method of fine particles on the composite process

への微粒子付着率は処理時間とともに増加するものの、回転数が 4,000rpm になるとある処理時間から微粒子付着率が減少する傾向が認められる。これらの複合化過程は、Fig. 1 (a) に示す従来の装置による複合化過程と定性的には同じであった⁷⁾。さらに、ローター回転数 4,000rpm 以上で生じる現象も、既に報告しているように核粒子表面からの微粒子の剥離現象であるものと考えられる⁷⁾。また、本結果を先の Fig. 6 と比較すると、実際の粒子複合化は、比較的短時間にて進むことが分かる。このことは、ローターと容器内壁間のクリアランスへの粉体の供給機構などをさらに改良することにより、処理時間の一層の短縮と微粒子付着率の向上が可能であることを示唆している。

次に、容器半回転回数 50 回毎に微粒子を 1mass % ずつ添加した場合の複合化実験結果を、Fig. 8 に示す。ここでは、一例としてローター回転数は 3,000 rpm、繰り返し数は 3 回とした。また比較のために、一度に全量の微粒子を添加して処理した場合の結

Fig. 9 Filament shaped Ni particles covered with fine CoO particles

果 (Fig. 7) もあわせて示した。図より、この複合化装置においても、従来タイプ (Fig. 1 (a)) と同様⁸⁾に、微粒子を繰り返し添加処理することによって、一度に全量添加した場合に比べて最終付着率を向上可能なことが分かる。このことは、本装置の持つ機能性をさらに高めるものとして期待される。

以上より、今回試作した複合化装置における基本的な複合化特性を明らかにするとともに、微粒子の繰り返し添加によって、付着率向上が可能であることを、実験的に明らかにした。

3. 2 燃料電池電極用複合微粒子の作製結果

上記複合化実験結果を基に、実際に燃料電池電極合成の出発原料に用いられる複合微粒子を作製してみた。まず、Fig. 3に示すフィラメント状のNi粒子表面にCoO微粒子を複合化した結果について説明する。ここでの複合化処理は、微粒子の核粒子表面からの剥離を避けるためにローター回転数 3,500rpmによって行い、さらに、CoO微粒子は添加率 0.01 にて5回繰り返し処理を行った。複合化処理品のSEM観察結果の一例を**Fig. 9**に示す。図より、ここではフィラメント状の形状を保った状態にて、Ni粒子表面にCoO微粒子が固定化されている様子が観察される。この場合の複合化メカニズムの解析には、今後さらにローター回転数などの処理条件を変えた系統的検討が必要であるが、その一つの原因として、ローターと容器内壁間で繰り返し行われる複合化処理の時間間

Fig. 10 Cross section of sphere NiO particles covered with fine YSZ particles

隔が、通常のバッチ式混合機に比べて比較的長い点が挙げられる。すなわち、Fig. 1 (b) に示す構造においては、粒子が複合化時に一瞬高温状態¹⁰⁾ にさらされても、その後の容器への移動に伴う十分な緩和時間により、その変形を回避できるためとも考察される。この点については、今後複合化時に粒子に作用する力やその接触頻度、さらには粒子表面に発生する温度の計算などの系統的検討を通じて明らかにする予定である。

一方、**Fig. 10**には、SOFCのカソード材料として注目されているNi球状粒子表面にYSZ微粒子を複合化処理したものの断面構造を観察した結果を示す。ここでも、YSZ粒子をNiO粉体中に添加率 0.05 ずつ3回繰り返し処理した場合の結果を示したが、NiO粒子表面にZr成分からなる比較的均質な層が観察される。このことは、YSZ粒子がNi粒子表面に均質に被覆されていることを示している。

以上より、今回試作した複合化装置によって、燃料電池電極材料の原料として必要なフィラメント状のNi粒子にCoO微粒子を複合化可能であること、さらには球状Ni粒子表面にYSZ微粒子を複合化可能であることを明らかにした。今後は、装置の改良をさらに進めることにより、容器サイズ・形状や粉体処理量の最適化の検討などを行い、大量処理用の装置として開発する予定である。さらに、実際に得られた複合粒子を用いて燃料電池電極としての性能を検討し、高品質の電極用粉体を低コストで製造するための粒子複合化技術の確立を進めていく予定である。

4. 結 言

- 1) 処理容器の構造と運動に特長を持たせた新しい機械的粒子複合化装置を試作し、粒子表面への微粒子複合化が可能であることを明らかにした。
- 2) 複合化過程は、ローター回転数と処理時間の影響を受け、回転数が高く処理時間が長いほど核粒子に強く固定化される微粒子の付着率は増大した。しかし、ある回転数以上では、処理中に一度増加した微

粒子付着率の減少が見られた。

- 3) 微粒子の繰り返し微量添加や粉体の複合化領域への供給方法の検討により、粒子表面への微粒子付着率の向上が期待できることを示した。
- 4) 本装置によって、フィラメント状のNi粒子表面にCoO微粒子を固定化できるなど、燃料電池電極材料の合成に必要な複合微粒子を作製可能であることを示した。

Nomenclature

d_c : diameter of core particle	(μm)	n_{Re} : mass fraction of fine particles added repeatedly	
d_f : diameter of fine particle	(μm)	to the powder material	(-)
l : minimum length between rotor and vessel	(mm)	T : time needed for all powder material to go	
N : cumulative half rotation number of vessel	(-)	through the gap between vessel and rotor	(s)
N_{Re} : repeated number of cumulative half rotation		t : processing time	(min)
of vessel	(-)	ρ_c : true density of core particle	(kg/m^3)
N_{R} : revolution of rotor	(rpm)	ρ_f : true density of fine particle	(kg/m^3)
n_f : mass fraction of fine particles fixed onto the		w_1, w_2, w_3 : dimensions of vessel	(mm)
surface of core particles	(-)		

Reference

- 1) Koishi, M., : "Biryushi Sekkei", Kogyo Chousakai, Tokyo, Japan (1987)
- 2) Wada, M., H. Yoshinaga, O. Kajita, T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama and I. Uehara : "Preparation of Copper-Hydrogen Storage Alloy Composites and their Discharge Capacity", *J. Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **40**, 1013-1017 (1993)
- 3) Naito, M., M. Yoshikawa, T. Tanaka and A. Kondo : "Analysis of the Powder Composite Process by a Mechanical Method", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **29**, 434-439 (1992)
- 4) Naito, M., A. Kondo and T. Yokoyama : "Applications of Comminution Techniques for the Surface Modification of Powder Materials", *ISIJ International*, **33**, 915-924 (1993)
- 5) Shinohara, K., K. Takayasiki, M. Otani and T. Uchiyama : "Particle Coating Mechanism of Fine Particles by a High-Speed Gas Impact : Wall Effects", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **22**, 356-364 (1996)
- 6) Satoh, M., T. Yoshida, K. Miyunami and Y. Okudaira : "Evaluation of the Performance of a High-Speed Elliptical-Rotor-Type Powder Mixer", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **31**, 789-794 (1994)
- 7) Naito, M., T. Hotta, S. Asahi and T. Tanimoto : "Deposition of Fine Particles on Surface of Core Particles by High-Speed Elliptical-Rotor-Type Mixer", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**, 52-56 (1998)
- 8) Naito, M., T. Hotta, S. Asahi, T. Tanimoto and S. Endoh : "Effect of Processing Conditions on Particle Composite Process by a High-Speed Elliptical-Rotor-Type Mixer", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**, 99-103 (1998)
- 9) Fukui, T., H. Okawa, T. Hotta, M. Naito and T. Yokoyama : "Synthesis of CoO/Ni Composite Powders for Molten Carbonate Fuel Cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 233-235 (2001)
- 10) Nogi, K., M. Naito, A. Kondo, A. Nakahira, K. Niihara and T. Yokoyama : "New Method for Elucidation of Temperature at the Interface between Particles under Mechanical Stirring", *J. Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **43**, 396-401 (1996)