SHIMADZU
Excellence in Science

微粒子特性評価の新たな挑戦
－粒子サイズ・形状・表面構造の評価など

株式会社島津製作所　分析計測事業部

SHIMADZU

微粒子・ナノ粒子特性評価装置

粒子径分布

密度

比表面積
細孔分布

粒子形状・粒子濃度

2

SHIMADZU

微粒子・ナノ粒子特性評価装置

粒子径分布測定

レーザ回折・散乱法

レーザ回折式粒子径分布測定装置
SALD™-2300
ナノ粒子径分布測定装置
SALD™-7500nano

定量機能追加モデル

SALD™-7500ファインバブル計測システム
バイオ医薬品凝集性評価システム
Aggregates Sizer™

粒子画像解析

ダイナミック粒子画像解析システム
iSpect™ DIA-10

フロー式画像解析粒子径・形状測定装置
Particle Insight *

乾式密度測定

乾式自動密度計
AccuPyc II 1345

かさ／タップ密度測定装置
GeoPyc 1365 *

比表面積/細孔分布測定

ガス吸着法

多検体高性能比表面積/細孔分布測定装置
3Flex
自動比表面積/細孔分布測定装置
TriStar II Plus 3030

水銀圧入法

自動水銀ポロシメータ
細孔分布測定装置
AutoPore V シリーズ *

*島津サイエンス東日本取扱い製品

3

SHIMADZU

微粒子・ナノ粒子特性評価装置

粒子径分布測定

レーザ回折・散乱法

レーザ回折式粒子径分布測定装置
SALD™-2300
ナノ粒子径分布測定装置
SALD™-7500nano

定量機能追加モデル

SALD™-7500ファインバブル計測システム
バイオ医薬品凝集性評価システム
Aggregates Sizer™

粒子画像解析

ダイナミック粒子画像解析システム
iSpect™ DIA-10

フロー式画像解析粒子径・形状測定装置
Particle Insight *

乾式密度測定

多検体高性能比表面積/細孔分布測定装置
3Flex
自動比表面積/細孔分布測定装置
TriStar II Plus 3030

自動水銀ポロシメータ
細孔分布測定装置
AutoPore V シリーズ *

*島津サイエンス東日本取扱い製品

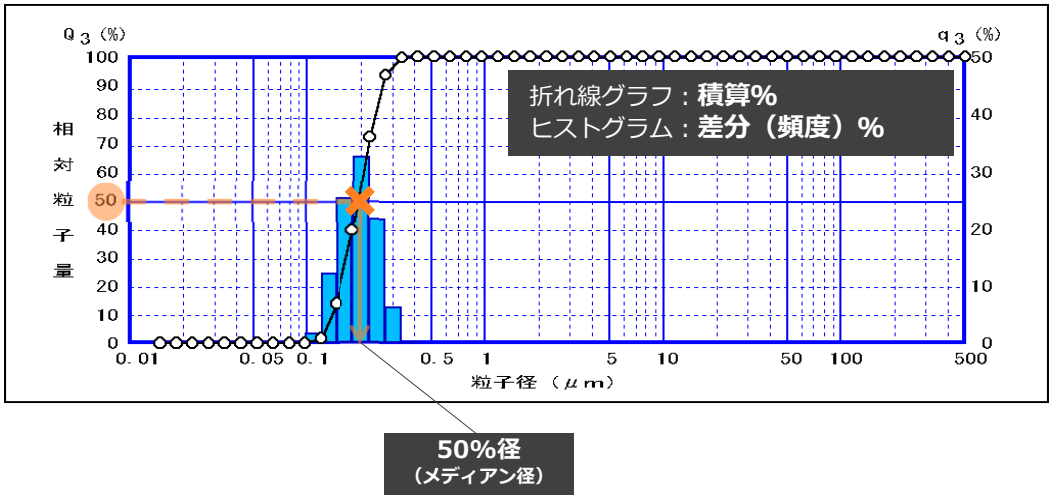
SALD

4

SHIMADZU

粒子径分布（粒度分布） とは ？

どれくらいの大きさの粒子が
どれくらいの割合で含まれているか



5

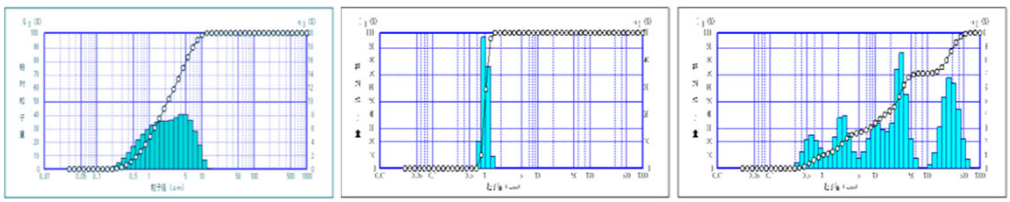
SHIMADZU

粒子径分布（粒度分布） とは ？

どれくらいの大きさの粒子が
どれくらいの割合で含まれているか

評価項目

粒子径の**大･小**　　分布幅の**広･狭**　　ピーク数(**単一･複数**)

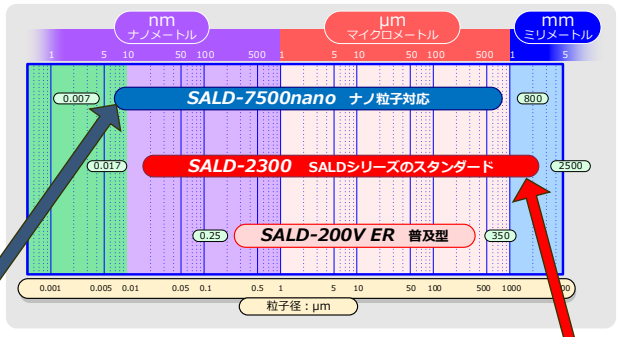


また、**一次粒子**を評価するだけでなく、
最近は**分散・凝集状態**を粒子径分布で把握するようになった。

6

SHIMADZU

粒子径分布測定装置のラインナップ



ナノ粒子径分布測定装置
SALD-7500nano

ナノ粒子対応

測定範囲 0.007～800 μm

レーザ回折式粒子径分布測定装置
SALD-2300

粒子径測定のスタンダード

測定範囲 0.017～2500 μm

7

SHIMADZU

SALD-2300/7500nanoの特長

1 0.1 ppmから200,000 ppm（20 %）までの幅広い粒子濃度への対応
（一般的には10 ppm～100 ppm）
▶ **希釈することにより分散状態が変化するサンプル**に最適

2 最短1秒間隔で最大200データの連続測定機能（一般的には10秒以上）
▶ **経時変化（分散状態が変化）するサンプル**に最適

3 サンプル量：15μLから300mL（一般的には10 mL以上）
▶ **少量サンプル**に最適

4 データインテグリティに対応
▶ **ER/ES規制**に実績のあるLabSolutionsシステムで対応 *SALD-2300のみ

8

SHIMADZU

選べるシステム構成 －多様なニーズに対応－

WingSALD™ II
PCセット

測定部（光学系）
SALD-2300/SALD-7500nano

多機能サンプラ
SALD-2300用
SALD-MS23
SALD-7500nano用
SALD-MS75

湿式測定システム
- 液中分散測定の標準機。
- 直径2.5mmまでの粒子の安定した分散を実現する循環式サンプラ
- 超音波分散器も標準装備

回分セルユニット
SALD-2300用
SALD-BC23
サンプル量：12mL
SALD-7500nano用
SALD-BC75
サンプル量：5mL

小容量測定システム
- 小液量で測定が可能
- 有機溶媒や酸の使用も可能
- PC制御沈降抑制かくはん機構搭載

高濃度サンプル測定ユニット
SALD-2300用
SALD-HC23S
SALD-7500nano用
SALD-HC75S

高濃度測定システム
- 2枚のガラス板に試料を挟み、最大20wt%程度の高濃度サンプルを希釈なしで測定可能

極微小量測定システム
- くぼみ付きガラス板の使用で15μL～150μLの極微小量サンプルの測定が可能

サイクロン噴射型乾式測定ユニット
SALD-2300用
SALD-DS5S

乾式測定システム　（SALD-2300のみ）
- 粉末のまま測定する場合の標準機
- 吸引と噴射の2段階で強力な分散を実現
- サンプルを容器に入れるだけの簡単操作
- ホッパーにサンプルを投入するだけのワンショットやビーカーから直接吸引するハンドショットをオプションとして選択可能

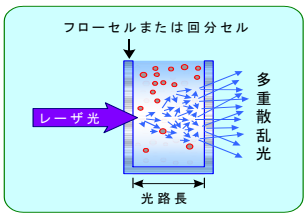
9

SHIMADZU

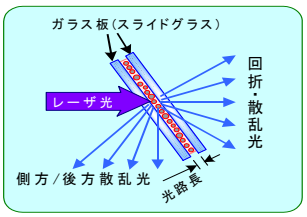
幅広い粒子濃度への対応

高濃度・極微少量測定システム
SALD-HC23S/HC75S

高濃度のサンプルを希釈しないで測定できます。
濃度による粒子径の変化を評価することができます。



通常の方法で高濃度サンプルを測定した場合



高濃度サンプル測定システムを用いた場合

- 最大20wt%の高濃度サンプルを2枚のスライドグラスの間に挟み込んで測定
- 光路長を徹底的に短くすることによって、多重散乱の悪影響を排除できます
- 希釈することにより分散状態が変化するサンプルに適している～エマルジョン、インク、弱い凝集体など

10

SHIMADZU

データインテグリティ対応ソフトウェア

LabSolutions SALD

LabSolutions SALDとは・・・

島津レーザ回折式粒子径分布測定装置SALD-2300用
データインテグリティ対応ソフトウェア

SALD用ソフトウェア
LabSolutions SALD

分析データソフトウェア
LabSolutions™

SALD-2300では、ER/ES規制対応で実績のあるLabSolutionsシステムにLabSolutions SALDを接続して安心で確実なデータ管理が可能です。

11

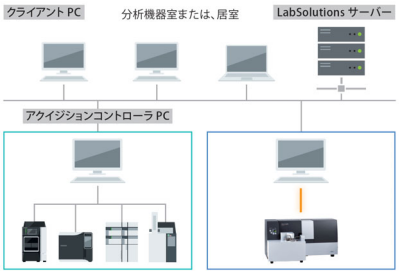
SHIMADZU

LabSolutions SALDの概要

業務形態や規模に合わせて選択する2つのシステム

- **ネットワークシステム（LabSolutions SALD＋LabSolutions Manager CS）**

  分析ネットワークデータ管理システムLabSolutions CSにアクイジションコントローラとして、LabSolutions SALDを追加できます。
  取得データはサーバ上で一元管理されます。
  利用者が多く、他の分析装置のデータと一緒にサーバー管理して、DI対応ができます。



- **スタンドアロンシステム（LabSolutions SALD＋LabSolutions Manager DB）**

  本システムは、データベースによるデータ管理、ユーザー管理を1台のアクイジションコントローラPCで行い、ER/ES指針などの規制に対応します。
  ネットワーク接続が不要で、1台のPCでDI対応を行うことができます。

12

SHIMADZU

LabSolutions SALDの主な機能

1 オーディットトレイル機能

- 測定データや条件データと変更履歴を**紐づけて管理**が可能

2 レポートセット機能

- 選択したデータの、**ファイル情報、アプリケーションログ、承認用PDF一式**を「レポートセット」として管理、印刷が可能

3 合否判定機能

- 設定した合否判定基準に対して、**粒子径分布データが合格基準に入っているかを判定し、結果をレポートに出力**

13

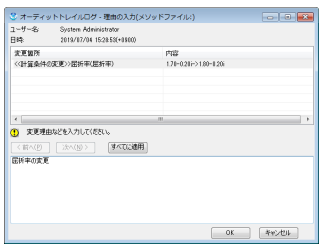
SHIMADZU

LabSolutions SALD

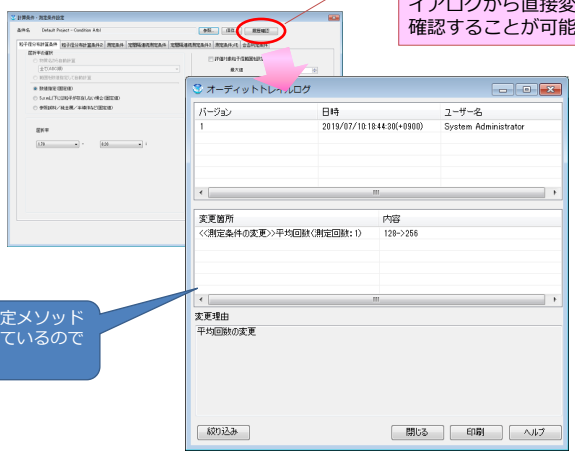
1 オーディットトレイル機能

- **ポリシー設定でオーディットトレイルログを有効することで、データファイルや測定メソッドの保存時に変更理由の入力が必要となる。また、各ファイルから変更履歴の確認が可能である。**

変更理由入力画面



変更履歴確認画面



測定メソッドは、測定条件ダイアログから直接変更履歴を確認することが可能。

データファイルや測定メソッドと変更履歴が紐づいているので確認作業が効率的

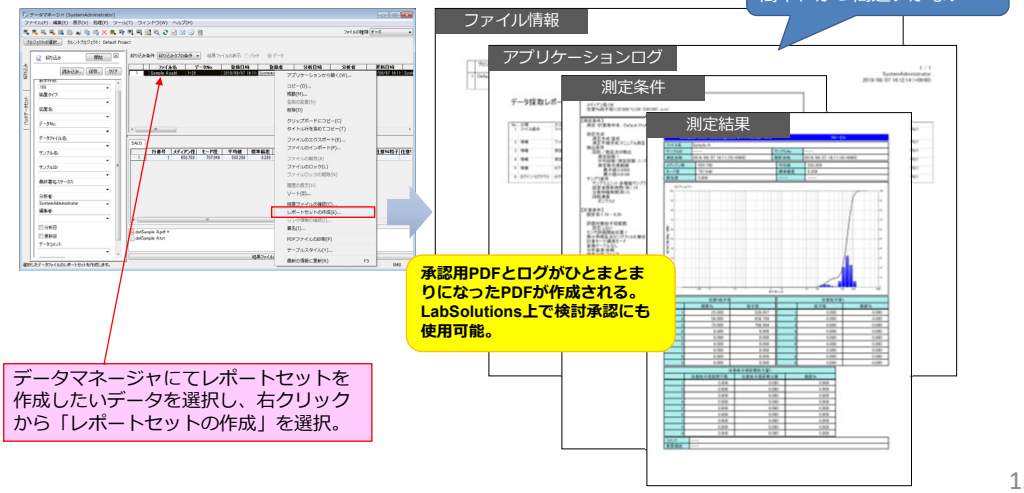
14

SHIMADZU

LabSolutions SALD

2 レポートセット機能

- データマネージャにて任意のデータファイルに対するレポートセットが作成できます。



15

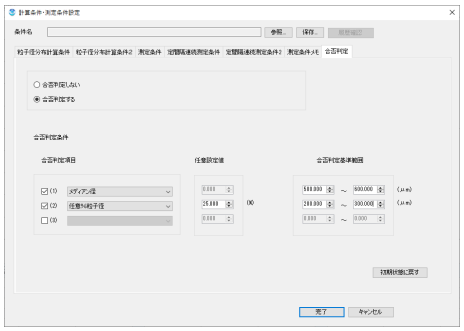
SHIMADZU

LabSolutions SALD

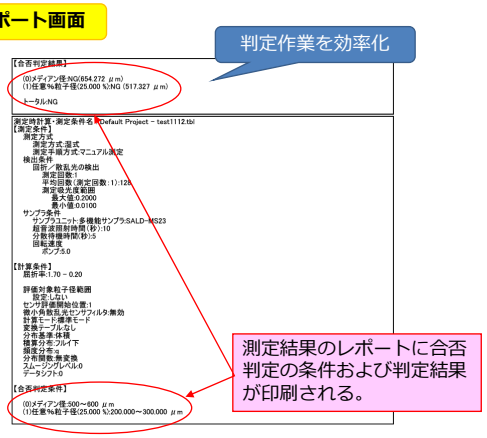
3 粒子径分布データの合否判定機能

- 測定条件にて合否判定基準（メディアン径、任意%粒子径など）を設定し、その内容に従って、粒子径分布データの合否判定を自動的に行います。
その結果はレポートに印刷されます。

合否判定設定画面



レポート画面



16

SHIMADZU

粒子径分布測定の落とし穴

希釈操作は粒子径分布に変化を及ぼす可能性があります。

17

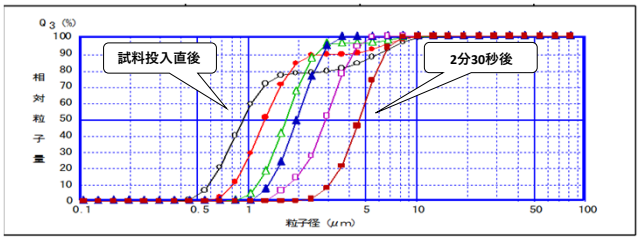
SHIMADZU

落とし穴 **希釈による粒子径分布の変化**

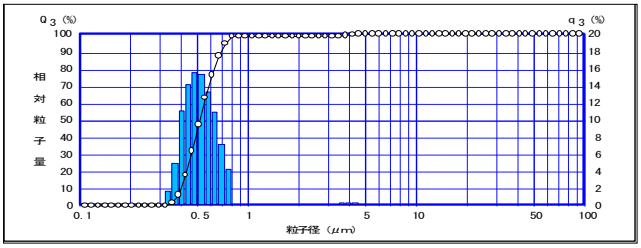
希釈操作は粒子径分布に変化を及ぼす可能性があります。

測定例① 希釈により凝集してしまう試料（W/Oエマルションの例）

希釈での測定結果
(30秒ごとの経時測定)



原液での測定結果



18

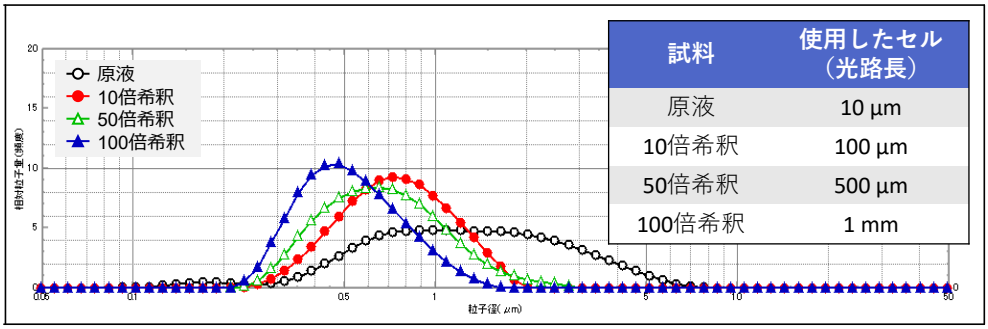
SHIMADZU

落とし穴 **希釈による粒子径分布の変化**

希釈操作は粒子径分布に変化を及ぼす可能性があります。

測定例② 希釈率の及ぼす影響（希釈率の異なる乳液の測定）

希釈率に応じて粒子径分布が異なっている結果が得られた



試料	使用したセル（光路長）
原液	10 μm
10倍希釈	100 μm
50倍希釈	500 μm
100倍希釈	1 mm

適切な評価のためには，
対象試料の**使用時の濃度での評価**が重要です

19

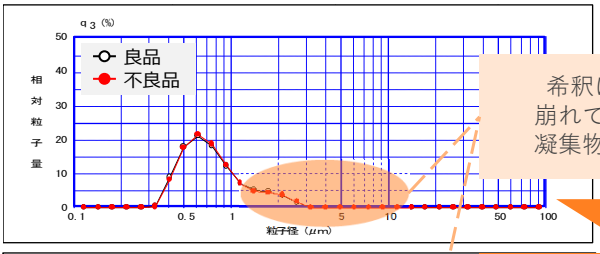
SHIMADZU

落とし穴 **希釈による粒子径分布の変化**

希釈操作は粒子径分布に変化を及ぼす可能性があります。

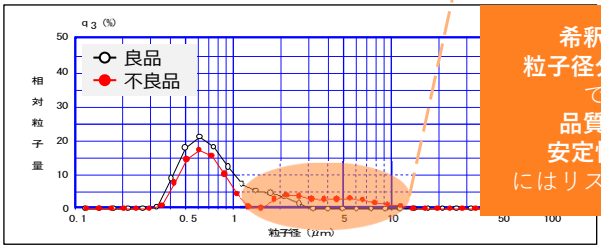
測定例③ 柔らかい凝集の分散（保存状態の異なる缶コーヒーの測定）

希釈での測定結果



希釈により
崩れてしまう
凝集物が存在

原液での測定結果



希釈時の
粒子径分布のみ
での
品質管理
安定性評価
にはリスクがある

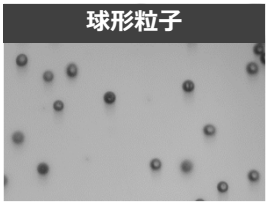
20

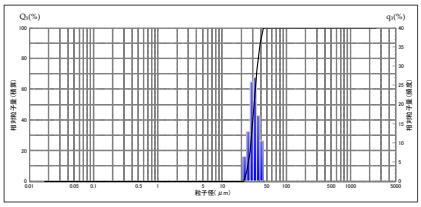
SHIMADZU

落とし穴 **粒子形状の影響**

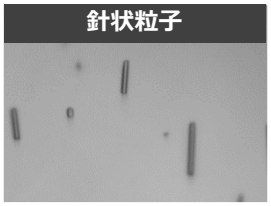
レーザ回折・散乱法では不定形粒子の場合、
短軸から長軸までの広い分布となる傾向があります。

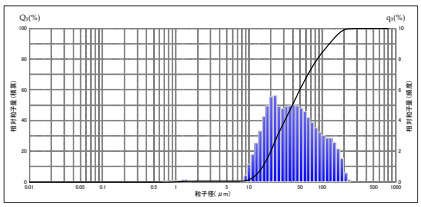
球形粒子





針状粒子





▶ **画像による粒子形状評価**が有効な場合があります。

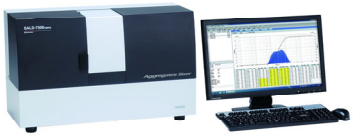
21

SHIMADZU

定量機能追加モデル

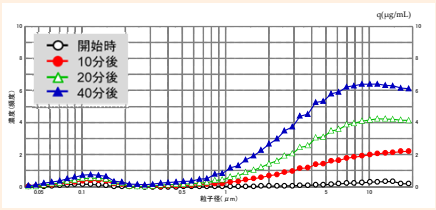
粒子径分布測定装置のラインナップ

定量レーザ回折・散乱法による濃度測定が可能なモデル



バイオ医薬品凝集性評価システム
Aggregates Sizer

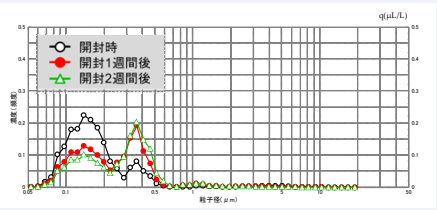
SVP領域の粒子径分布を定量評価。
数秒で広い測定領域を再現性良く測定。



IgGの凝集体生成過程の評価例

SALD-7500ファインバブル計測システム

測定オプションを切り替えることで、
1台でMBとUFBを定量評価可能。



UFB水の安定性評価

22

SHIMADZU

定量レーザ回折・散乱法による濃度測定

バイオ医薬品凝集性評価システム **Aggregates Sizer**

レーザ回折で濃度（μg/mL、個/mL）としての粒子径分布測定を可能に

1. 100 nm～10 μmの領域を1台で定量評価
2. 少ないサンプル量（最小125 μL）で凝集体を測定
3. 撹拌ストレスをかけながらリアルタイムに凝集評価

仕様

測定原理	レーザ回折・散乱法
粒子径測定範囲※1	粒子径範囲：100 nm～10 μm （粒子径分布表示範囲：40 nm～20 μm
濃度測定正確度※2	±30%以内
濃度範囲※3	粒子径100 nmの場合：2～12 μg/mL 粒子径1 μmの場合　：0.5～10 μg/mL 粒子径10 μmの場合　：10～180 μg/mL

※1 測定範囲は、粒子の形状などの性質に依存します。
※2 濃度測定正確度は、弊社指定の参照サンプルを規定の手順で測定した場合。
※3 濃度範囲は、粒子の形状等の性質に依存します。

23

SHIMADZU

Aggregates Sizerアプリケーション
撹拌ストレスによる凝集体生成の温度依存性

23℃、30℃および42℃の温度条件下におけるタンパク質の凝集体生成を連続測定

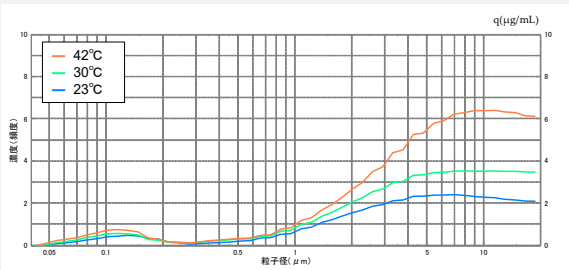


Fig.1 40分経過時の粒子径分布

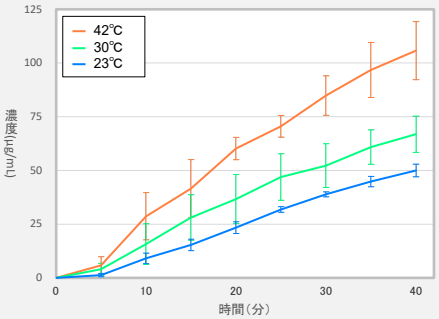


Fig.2 凝集体濃度の変化

サンプルおよび測定条件
サンプル：ウシ γ-グロブリン
媒液　　：リン酸バッファ(pH7.4, NaCl 150mM)
サンプル濃度　：1 mg/mL
撹拌プレート材質：PEEK
温度：23℃、30℃、42℃

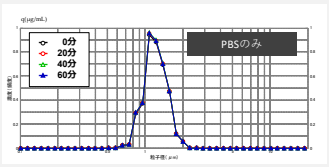
温度が高くなるほど凝集体が多く生成した。
⇒温度は凝集体形成において重要なパラメータ

24

SHIMADZU

Aggregates Sizerアプリケーション
溶液組成が分散安定性に与える影響

溶液組成の異なる条件でProteinA結合ラテックスにかくはんストレスを与えた。



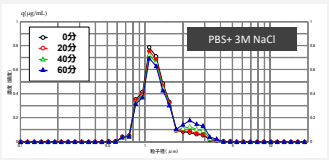
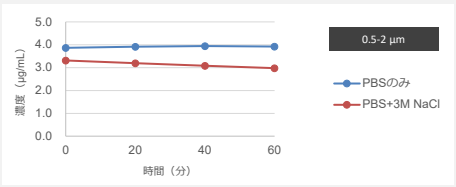


Fig.1 溶液条件ごとの安定性



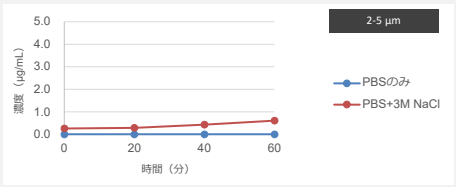


Fig.2 区間ごとの粒子濃度

サンプルおよび測定条件
サンプル：市販のProteinA結合ラテックス
媒液　　：リン酸バッファ(pH7.4, NaCl 150mM)
（＋3M NaCl）
サンプル濃度：5 μg/mL
温度：25℃

NaCl添加時のみ、凝集が見られ安定性が低下していることが分かる。
⇒溶液条件をシミュレーション

25

SHIMADZU

微粒子・ナノ粒子特性評価装置

粒子径分布測定
レーザ回折・散乱法
レーザ回折式粒子径分布測定装置
SALD™-2300
ナノ粒子径分布測定装置
SALD™-7500nano
定量機能追加モデル
SALD™-7500ファインパワフル計測システム
バイオ医薬品凝集性評価システム
Aggregates Sizer™

乾式密度測定
乾式自動密度計
AccuPyc II シリーズ
かさ/タップ密度測定装置
GeoPyc 1365 *

比表面積/細孔分布測定
ガス吸着法
多検体高性能比表面積/細孔分布測定装置
3Flex
自動比表面積/細孔分布測定装置
TriStar II Plus 3030
水銀圧入法
自動水銀ポロシメータ
細孔分布測定装置
AutoPore V シリーズ *

粒子画像解析
ダイナミック粒子画像解析システム
iSpect™ DIA-10
フロー式画像解析粒子径・形状測定装置
Particle Insight *

*島津サイエンス東日本取扱い製品

26

SHIMADZU

ダイナミック粒子画像解析システム
iSpect DIA-10

粒子径分布だけではわからない粒子のさまざまな解析をこの1 台で！

iSpect DIA-10は長年培った粉体測定技術と画像解析技術を融合し、
「粒子画像解析」、「粒子形状解析」、
「粒子径分布測定」、「異物検出」、「個数濃度測定」
が**最短2分**で測定できるシステムです。

パーティクルカウンター、
粒子径測定装置、粒子形状測定装置
などの機能を1 台で実現します。

仕 様

測定原理	動的画像解析法
粒子径測定範囲※1	5～100 μm
個数濃度再現性※2	CV≦5 %
必要サンプル量	50～1000 μL
測定項目	31種類
接液材料	測定ユニット　：PEEK樹脂、フッ素樹脂、石英、フッ素ゴム ポンプユニット：フッ素樹脂、ガラス

※1 面積円相当径の性能保証範囲。当社指定のNISTトレーサブルな粒子径標準試料の測定による。
※2 当社指定の標準試料の測定による。

27

SHIMADZU

ダイナミック粒子画像解析システム
iSpect DIA-10

これまで：粒子の個数濃度と形状をそれぞれの装置で測定

濃度のみ　遮光式 パーティクル カウンター

形状のみ　画像解析式 Or 光学顕微鏡 （フィルタ捕集）

これから：濃度と形状を1台で測定

濃度＋形状

28

SHIMADZU

iSpect DIA-10の特長

1 1万個中の1個の粒子も逃さず検出

- iSpect DIA-10は画像解析式のため，**1万個の粒子群に含まれる1個の粒子を解析**することができます。そのため，わずかな量の粗大粒子も評価・管理することが可能

2 精度の高い個数濃度測定

- マイクロセル方式により，セルを通過するほとんどの粒子を観察することができるため，従来参考値でしかなかった**個数濃度を実測値として，再現性の高い測定が可能**

3 オートフォーカスで簡単ピント合わせ

- オートフォーカス機能により，面倒なピント合わせは不要です。**オペレーターごとのデータのばらつきも防止**でき，安定した測定が可能

29

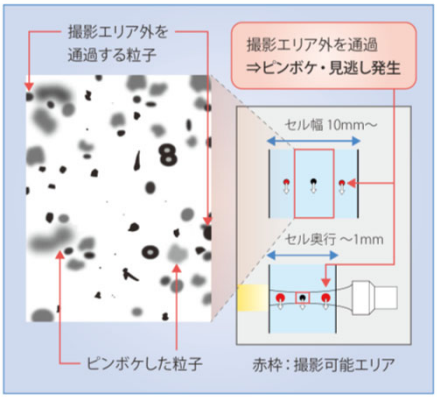
SHIMADZU

信頼性の高い粒子検出システム

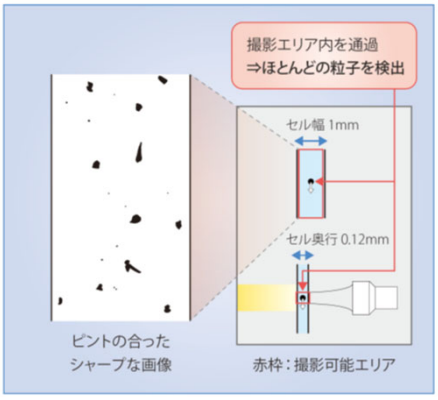
マイクロセル方式とテレセントリックレンズを採用し、粒子を効率よく検出することが可能！

- 撮影エリア外の粒子通過や前後方向のピンボケが少なく、ほとんどの粒子を観察できるため、信頼性のある粒子検出が可能になり、**再現性の高い個数濃度**が得られます。

■ 従来方式



■ マイクロセル方式 （iSpect DIA-10で採用）

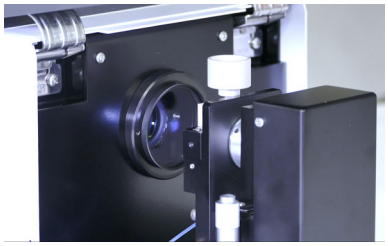


30

SHIMADZU

簡単操作

- **サンプル不要のオートフォーカス**
  - フォーカス合わせは**約15秒で自動的に完了**。
    しかもフォーカス用の粒子サンプルは不要
  - **人によるばらつきのない**ピント合わせが可能



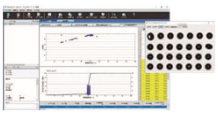
- **3ステップの簡単測定** ▶次ページで動画で紹介
  - **最短2分で測定完了**。
    通常の光学顕微鏡観察と比較すると圧倒的な作業効率を実現。

STEP1 サンプルをセット

STEP2 分析条件ファイル選択

STEP3 ファイル名入力

測定完了



31

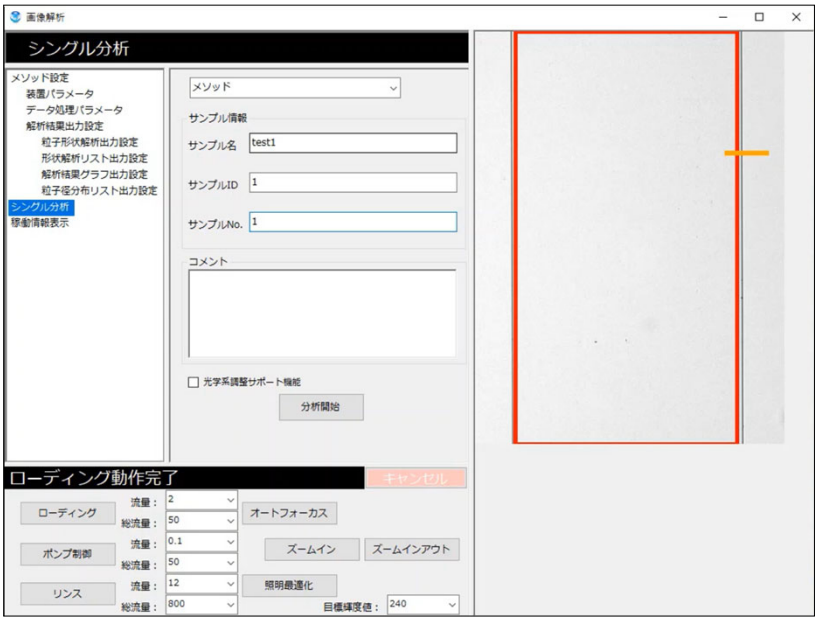
SHIMADZU

3ステップの簡単測定（サンプル準備）

32

SHIMADZU

3ステップの簡単測定（ソフトウェア）



33

SHIMADZU

iSpect DIA-10アプリケーション

1. 簡便な粒子観察
2. 粒子形状評価
3. 粒子識別
4. 微量な粗大粒子検出
5. 濃度測定

34

SHIMADZU

iSpect DIA-10アプリケーション

1. 金属3Dプリンタ粉末の品質評価

粒子形状評価

金属3Dプリンタ用の金属粉の特性や均一性は成形物の品質に影響を与えます。
粒子特性の一つに粒子の円形度があり、粒子が球形に揃っているほど、流動性が高くなり、密なバッキングが得られます。

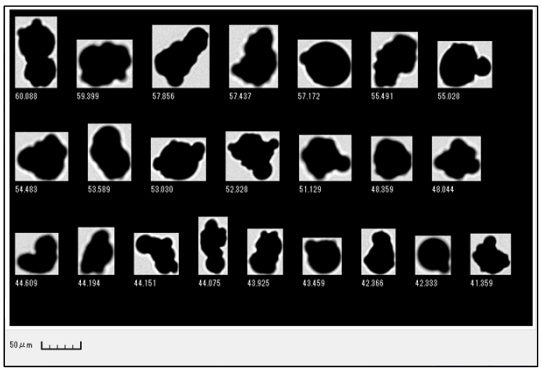


Fig. 粒子画像

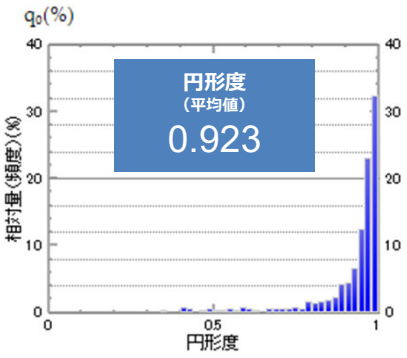


Fig. 円形度のヒストグラム

35

SHIMADZU

iSpect DIA-10アプリケーション

2. 細胞塊（スフェロイド）の計数（1/2）

粒子識別・濃度測定

細胞治療や薬剤感受性試験に用いられる細胞塊（スフェロイド）を含む懸濁液を測定し、それらの判別と計数が可能です。下記の粒子画像は、DMEM培地にHEK293細胞のシングルセルやスフェロイドを懸濁させた試料の測定結果です。

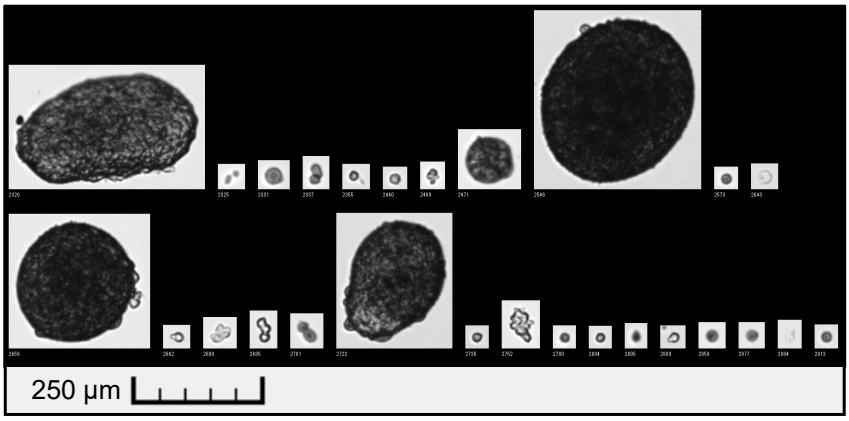


Fig. 粒子画像

36

SHIMADZU

iSpect DIA-10アプリケーション

2. 細胞塊（スフェロイド）の計数（2/2）

粒子識別・濃度測定

粒子画像と散布図から60 µm以上の粒子がスフェロイドであると判断し、その領域を抽出した結果を示します。なお、本測定では、厚み300 µmのマイクロセル（特型）を使用することで、100 µm以上の粒子の測定に対応しています。

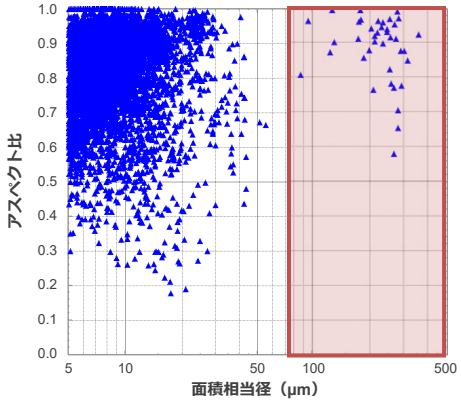


Fig. 散布図

スフェロイド：862 個/mL

（60 µm以上の粒子を抽出）

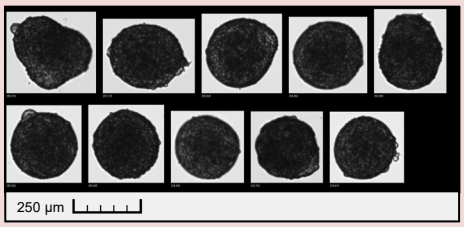


Fig. 粒子画像（抽出後）

SHIMADZU

iSpect DIA-10アプリケーション

3. シリカ中の粗大粒子評価

微量な粗大粒子検出

シリカは半導体などの電子部品の封止材や塗料の充填剤などで用いられますが、意図しない粗大粒子（異物や凝集物）の混入は、不良原因となる可能性があります。対象試料がサブミクロン粒子の場合、一次粒子は確認できませんが、マイクロメートルオーダーの粗大異物の検出、濃度評価が可能です。こちらは呼び径200 nmのシリカスラリーを原液評価した事例です。

Fig. 試料外観

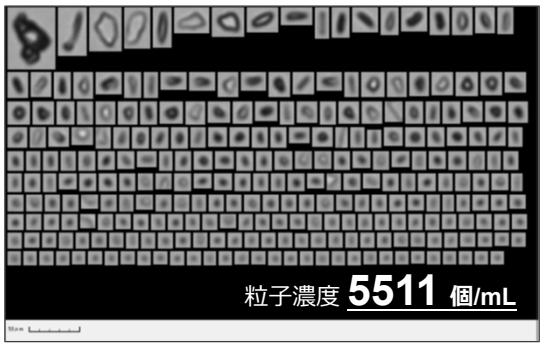


Fig. 粒子画像

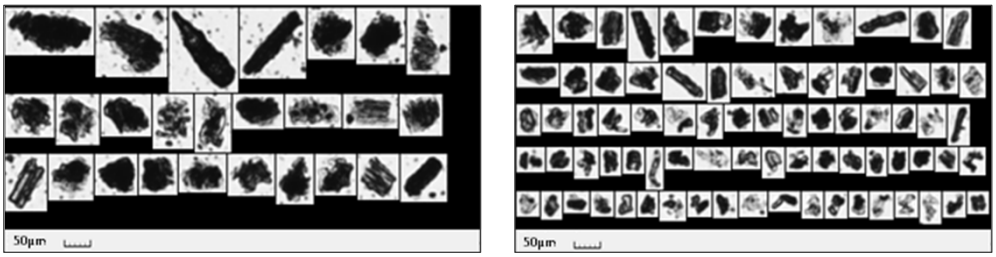
SHIMADZU

iSpect DIA-10アプリケーション

4. 飲料の食感評価（1/2）

濃度測定

飲料中の粒子のサイズ・濃度・形状は食感に影響を与えます。サイズについては約20μmを超えると、ざらついた舌触りを感じます。また、粒子の濃度や形状によっても食感に違いがあるとされています。こちらは2種類のペットボトルタイプのお茶中に添加される抹茶粒子の濃度を評価した事例です。



緑茶A　　緑茶B

Fig. 粒子画像

39

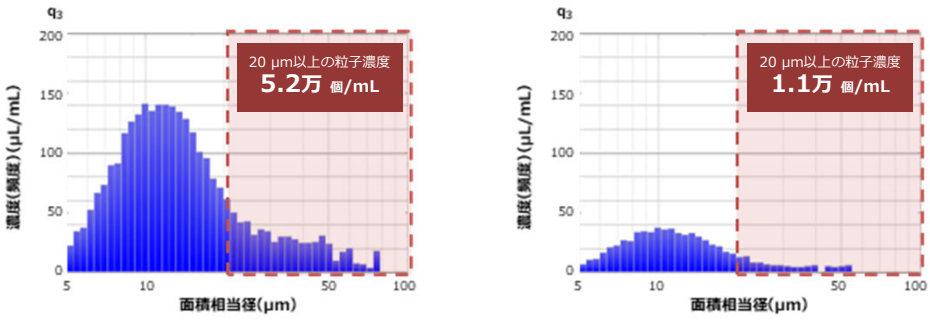
SHIMADZU

iSpect DIA-10アプリケーション

4. 飲料の食感評価（2/2）

濃度測定

飲料中の粒子のサイズ・濃度・形状は食感に影響を与えます。サイズについては約20μmを超えると、ざらついた舌触りを感じます。また、粒子の濃度や形状によっても食感に違いがあるとされています。こちらは2種類のペットボトルタイプのお茶中に添加される抹茶粒子の濃度を評価した事例です。



緑茶A　　緑茶B

Fig. 粒子径分布　　舌がざらつきを感じる20μm以上の領域

40

SHIMADZU

フロー式画像解析粒子径・形状測定装置

Particle Insight

- 2種類の測定レンジ仕様：**①1～300μmモデル**
  ②10～800μmモデル

- **被写界深度の深いテレセントリック光学系**の採用
- 循環測定により、**極少量(数)の粒子(レアイベント)を確認**可能
- 多方位角での3D解析 ⇒ 循環測定で色々な角度から観察
- 粒子径及び形状評価可能 ⇒ 形状解析可能(28パラメータ)
- 任意の形状パラメータ基準で粒子画像の抽出が可能
- 水系及び非水系対応可（循環ポンプ仕様変更にて）

41

SHIMADZU

レーザ回折・散乱法との融合

SALD
粒子を見つめ、世界を拓く。

レーザ回折・散乱法は
短時間で広い範囲
の粒子径分布測定が可能

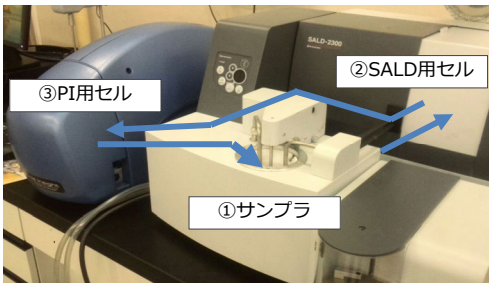
一方，
粒子形状の情報
も知りたい…

SALDシリーズ(レーザ回折・散乱法)とParticle Insight(動的画像解析法)を
組み合わせて測定を可能に！
⇒凝集体 or 粗大粒子の確認も画像により可能

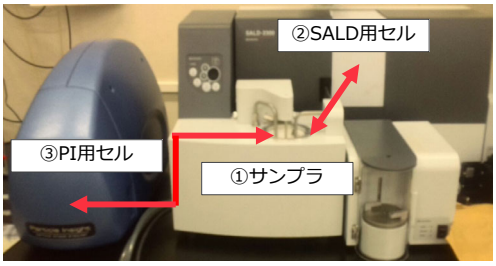
42

SHIMADZU

SALDシリーズとのコンビネーション例



直列で使用する場合
①サンプラ(SALD)
→②SALD
→③Particle Insight
(→①サンプラへ戻る)



並列で使用する場合(サンプラを共有)
①サンプラ(SALD)
→②SALD用セル
(→①サンプラへ戻る)

①サンプラ(SALD)
→③Particle Insight用セル
(→①サンプラへ戻る)

43

SHIMADZU

微粒子・ナノ粒子特性評価装置

粒子径分布測定
レーザ回折・散乱法
レーザ回折式粒子径分布測定装置
SALD™-2300
ナノ粒子径分布測定装置
SALD™-7500nano
定量機能追加モデル

micromeritics®
Effective Solutions for Material Characterization

粒子画像解析
ダイナミック粒子画像解析システム
iSpect™ DIA-10
フロー式画像解析粒子径・形状測定装置
Particle Insight *

乾式密度測定
乾式自動密度計
AccuPyc II 1345
かさ/タップ密度測定装置
GeoPyc 1365 *

比表面積/細孔分布測定
ガス吸着法
多検体高性能比表面積/細孔分布測定装置
3Flex
自動比表面積/細孔分布測定装置
TriStar II Plus 3030
水銀圧入法
自動水銀ポロシメータ
細孔分布測定装置
AutoPore V シリーズ *

*島津サイエンス東日本取扱い製品

44

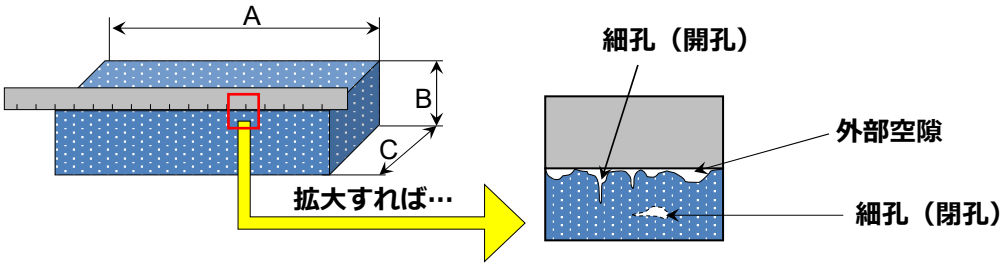
SHIMADZU

密度とは…

密度 [g/cm³] ＝物質単位体積当たりの質量
＝試料の質量（M_{samp}）/試料の体積（V_{samp}）

試料の質量（M_{samp}） …天秤で測定できる
試料の体積（V_{samp}） …どのように見積もるかによって値が異なる

例：レンガの体積を*AxBxC*とみるのか、表面の凹凸や細孔を考慮するか
…評価目的や精度に依存する

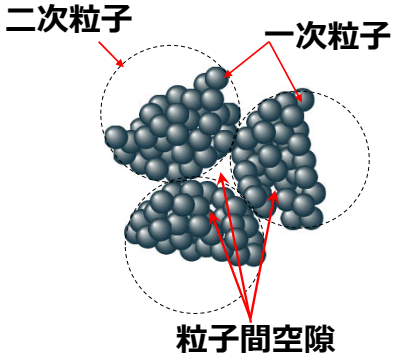


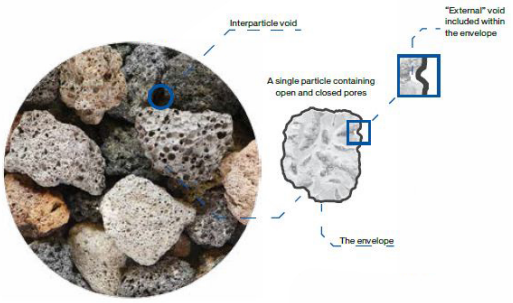
45

SHIMADZU

粉体試料の体積

⇒微粒子（一次粒子）が凝集し、二次粒子を形成している場合、
　一次粒子間にも、二次粒子間にも隙間（＝粒子間空隙）が存在する。
⇒粒子間空隙は、（広義の）細孔と同一視できる場合もあり、その区別は明確ではない。
⇒一次粒子にも細孔は存在しうる。スケールが変わっても同様。





空隙を含むか否かによっても体積は変わります。

46

SHIMADZU

体積の考え方のまとめ

粉体を含む固体の体積は、以下の5つの要素からなると考えられる。

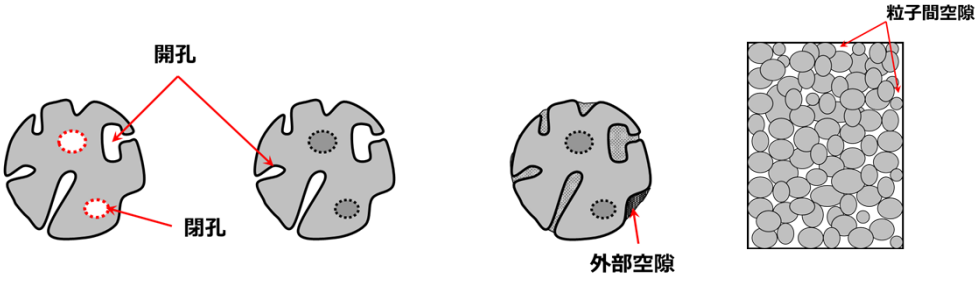
①**固体の（正味の）体積**
②**開孔の体積**…対象とする細孔の大きさの範囲とも関連する
③**閉孔の体積**…測定することが困難な場合が多い
④**粒子間空隙の体積**…②との区別が容易でないことが多い
⑤**外部空隙の体積**…理想的な形状や試料容器との空間

サイコロで例えると…
①材料の固体部分
②サイコロの目
③見えない
④なし
⑤面取りされている部分
仮想される立方体との隙間

47

SHIMADZU

いろいろな密度の考え方のまとめ



定義	真密度	粒子密度、見かけ密度	かさ密度	かさ密度(タップ)
英語	True , Absolute	Skeleton, Particle, Apparent	Envelope , Bulk	Bulk , Tap
体積	①のみ	①＋③	①＋②＋③＋⑤	①＋②＋③＋④＋⑤
備考	理論密度、結晶密度などと呼ばれることもある。	見かけ密度は、他の意味でも使用される。	④が含まれる場合もある。⑤の判断として細孔径で区別することも	集合体として見る為④と⑤の区別は曖昧
装置	AccuPyc II 1345		GeoPyc 1365	

48

SHIMADZU

密度測定方法

	湿式法	乾式法
粒子密度測定法	ピクノメータ法 （比重びん法） 水中置換法 けんちょう法 密度勾配管法	定容積膨張法 AccuPyc II 1345

	水銀圧入法	球形粒子を用いる方法
かさ密度測定法（Envelope Density）	AutoPore Vシリーズ 	GeoPyc 1365

かさ密度測定法（タップ密度）	各種JISや業界標準法によるが**GeoPyc 1365に置換可能**

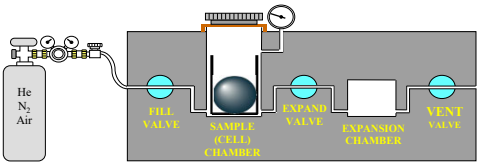
49

SHIMADZU

乾式自動密度計
AccuPyc II 1345

幅広い用途と測定対象に対応

標準形　　：100cm³, 10cm³, 1cm³
温度調節形：100cm³, 10cm³

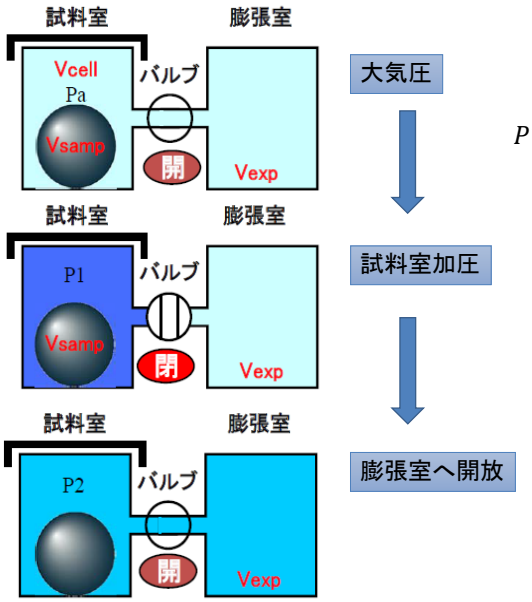


- 固体だけでなく、**ペースト状の試料や液体まで、ほとんどすべての対象の密度を測定**することができます。（測定対象に揮発性がないことが前提）
- 微粉末や軽い試料は、湿式では液体に浮くため測定が困難ですが、気体を用いる乾式測定では簡単に測定することができます。
- 気体を用いるので、試料の溶解特性や濡れ特性、気泡の付着性などの問題を考慮する必要がありません。また、液体分子が侵入しえない微細孔にもガス分子なら入り込めるので**より正確な測定が実現**できます。
- 試料を液体に浸すことがないので、**測定後の試料の回収や、同一試料の繰り返し測定が可能**です。高価な試料や少量しか生成できない試料の場合に有利です。
- 測定モジュールを**最大5台まで本体に増設できます。**これによって最大6試料までの同時測定が可能になります。また、仕事のスタイルに合わせて増設スタイルを選択できます。

50

SHIMADZU

定容積膨張法の測定原理



大気圧

↓

試料室加圧

↓

膨張室へ開放

Boyle's Law: PV=P'V'

$$P1_g(V_{\text{cell}} - V_{\text{samp}}) = P2_g(V_{\text{cell}} - V_{\text{samp}} + V_{\text{exp}})$$

$$V_{\text{samp}} = V_{\text{cell}} - \frac{V_{\text{exp}}}{(\frac{P1_g}{P2_g} - 1)}$$

V_{samp}: 試料の体積
V_{cell} : 試料セルの空間容積
V_{exp} : 膨張室の空間容積
$P1_g$: 加圧時の圧力
$P2_g$: 膨張後の圧力

51

SHIMADZU

乾式密度計アプリケーション
低温用・高温用ペットボトルの密度

PETボトルには，常温または低温で使用するタイプと，加熱して高温で使用するタイプの2種類があります。

ボトルの構造としては，低温用のものは単層構造ですが，高温用のものは2枚の樹脂版が重ね合わされた2層構造になっています。

今回，2種類のPETボトルから試料片を切り出し，粒子密度を測定しました。

試料	密度
低温用PET樹脂(1 層)	1.3948 g/cm^3
高温用PET樹脂(2 層)	1.4132 g/cm^3

52

SHIMADZU

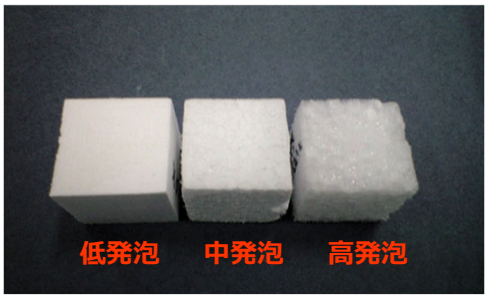
乾式密度計アプリケーション

発泡プラスチックの密度と開放気泡率測定(1)

測定機種　AccuPyc II-100cc

適合規格　硬質発泡プラスチックの開放気泡率測定(ASTM D6226-10)

サンプル　発泡剤含有量の異なる3種類の成形体(低発泡、中発泡、高発泡)



	開放気泡率	密度
低発泡	0.14%	0.1098g/cm^3
中発泡	2.66%	0.0199g/cm^3
高発泡	14.6%	0.0142g/cm^3

密度だけでなく気泡率の評価も可能です。

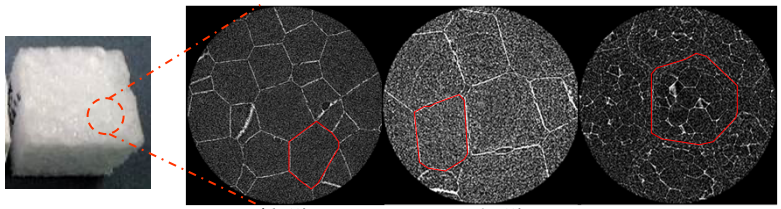
53

SHIMADZU

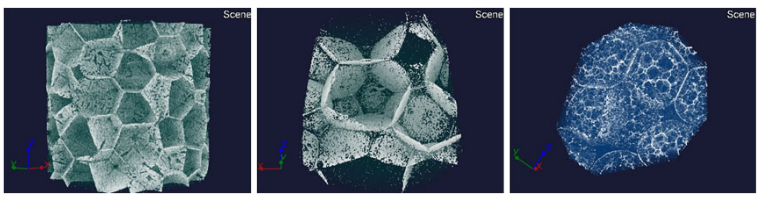
乾式密度計アプリケーション

発泡プラスチックの密度と開放気泡率測定(2)

X線CTによる内部観察結果



２次元画像

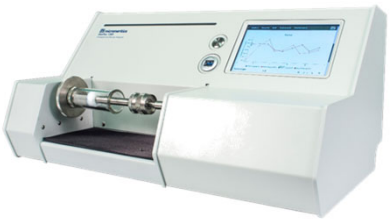


３次元画像

54

SHIMADZU

かさ/タップ密度測定装置
GeoPyc1365



◎特長
⇒非破壊で「Envelope密度」測定可能、測定時間も早く、
　高い再現性が得られる
⇒TAP測定では5N～170Nの押し圧で「タップ密度」測定可能
⇒新しいインテリジェントタッチスクリーン操作
　…指またはスタイラスペン使用
⇒タップ密度測定時は、従来法よりも早く静かに動作
　（粉を外部に飛散させない）
⇒タッチ操作にてSOPを作成・保存・実行可能
⇒指定の電子天秤と接続することによりサンプル重量を
　自動入力可能
⇒装置前面、後面にあるUSBポート利用可能

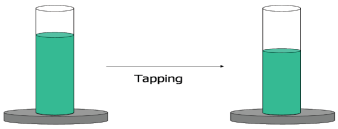
◎主な測定対象・分野
⇒製薬業界- ローラーコンパクション工程確認（リボン）
⇒アルミニウム地金電界分解- 正極炭素材料
⇒特殊な埋蔵層の分析- 地中、海洋コア
⇒シリカゲル及びゾルゲル製品
⇒断熱材用エアロゲル
⇒セメント及びセメントペースト構造解析時
⇒製鉄時の鉄鉱石
⇒食品産業- 機能性炭酸カルシウム
⇒バッテリー研究- 電極用グラファイト　他

55

SHIMADZU

GeoPyc1365の測定原理 – タップ密度

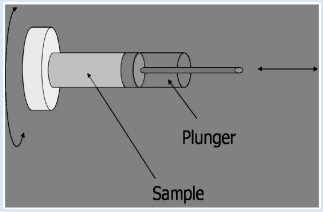
一般的なタップ密度測定



問題点
・測定に必要なサンプル量が多い
・縦方向に粒径の差ができる
・軽いものは飛ぶので測定し難い
・再現性が良くない

GeoPycの場合

チャンバに粉体試料を入れ、それを回転させながら一定の力で圧密します。
安定した位置からタップ密度に相当する体積が求められます。



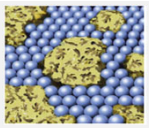
特長
・少量サンプルで幅広い粉粒体に対応
・精密な圧力制御で優れた再現性
・回転により粒径差による分離が低減
　⇒精度の良い測定が可能
・加える力ごとの充填体積やタップ密度の計算が可能

56

SHIMADZU

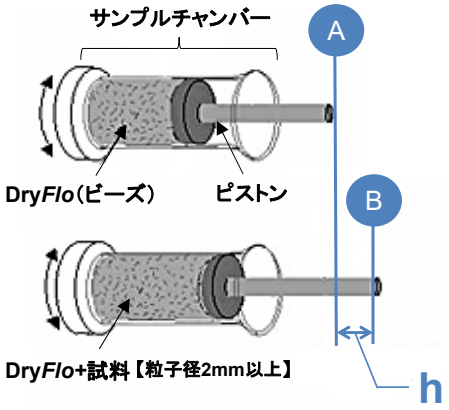
GeoPyc1365の測定原理－かさ密度

流動性の良い球形粒子（DryFlo）で固体試料のまわりを置換
⇒ここから、試料の“かさ Envelope”を見積もることが可能



Step1 サンプルチャンバにDryFloを入れて
ピストンで圧縮し、その位置Aを記録。

Step2 秤量した試料をDryFloの中に入れて
ピストンで圧縮し、その位置Bを記録。



h(ピストン位置BとAの差)x **ピストン面積** ＝ **サンプルの“かさ Envelope”**

57

SHIMADZU

AccuPyc+GeoPyc 気孔率・空隙率の評価

AccuPycとGeoPycを組み合わせることで
水銀を使わずに気孔率・空隙率の評価が可能です。

※「Envelope密度に相当する体積**V2**」の代わりに、
「タップ密度に相当する体積**V2'**」を用いることで、空隙率を算出可能

気孔率% $= \frac{V2 - V1}{V2} \times 100$

錠剤の測定例

AccuPycによる見かけ密度（D1）　：1.4800 g/cm³
GeoPycによるEnvelope密度（D2）　：1.1931 g/cm³
このデータから
全細孔容積　Vp＝1/D2－1/D1　：0.1625 cm³/g
気孔率または空隙率　Porosity＝Vp・D2x100　：19.4 %

58

SHIMADZU

微粒子・ナノ粒子特性評価装置

micromeritics®
Effective Solutions for Material Characterization

比表面積/細孔分布測定

ガス吸着法

多検体高性能比表面積/細孔分布測定装置
3Flex
自動比表面積/細孔分布測定装置
TriStar II Plus 3030

水銀圧入法

自動水銀ポロシメータ
細孔分布測定装置
AutoPore V シリーズ *

*島津サイエンス東日本取扱い製品

59

SHIMADZU

ガス吸着法による 比表面積／細孔分布測定装置のラインナップ

装置	測定ポート数	細孔分布測定範囲	Kr低比表面積測定
3Flex	||| micro meso	✓
TriStar II	||| micro* meso	✓
Gemini VII		micro* meso	

多検体高性能比表面積/細孔分布測定装置
3Flex

自動比表面積/細孔分布測定装置
TriStar II Plus 3030

自動比表面積測定装置
Gemini VII 2390

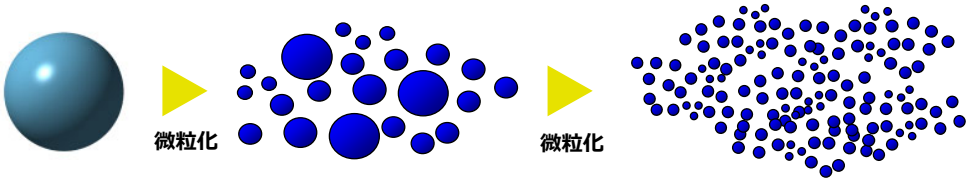
60

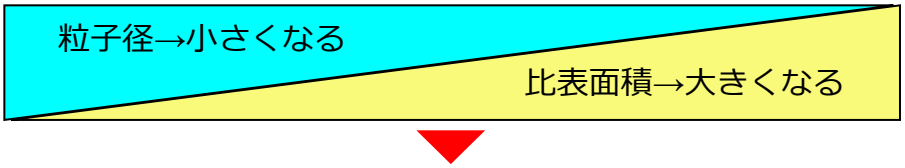
SHIMADZU

比表面積とは？

比表面積＝試料単位質量当たりの表面積［単位：m^2/g］

トータルの体積が同じでも微粒化すると
比表面積は増加する



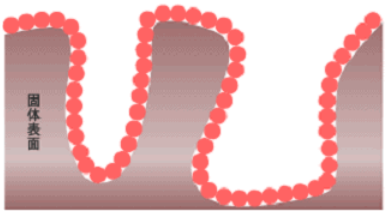


反応性、吸着性、溶解性、成形性が上がる。
貯蔵・運搬が容易になる。流動性が変化する。

61

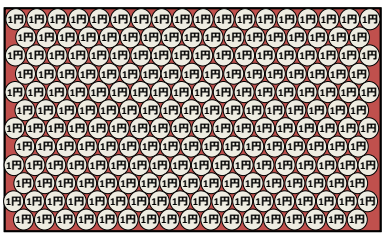
SHIMADZU

ガス吸着法による比表面積測定の考え方



サンプルの表面に分子占有断面積のわかったガス分子を吸着させ、その量(単分子層吸着量)から比表面積を求める。

イメージとしては



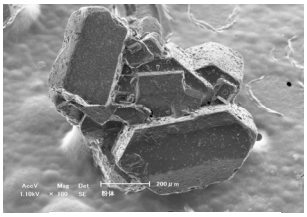
テーブルの上に、1円玉を並べる。
1円玉の面積と個数をかけた値がほぼテーブルの面積に等しくなる。

62

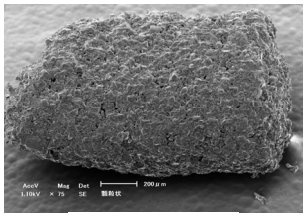
SHIMADZU

顆粒状糖とグラニュー糖の比表面積

顆粒状糖（フロストシュガー）は、粉砂糖を造粒機で顆粒状にしたもので、多孔質になっている（**比表面積増加**）ために結晶状の砂糖よりも溶け易くなっています。またグラニュー糖を原料に用いているので、顆粒状糖は純度も高い砂糖となっています。



（A）グラニュー糖（×100）



（B）顆粒状（×75）

試料	比表面積 m^2/g	粒子密度 g/cm^3
グラニュー糖	0.0130	1.589
顆粒状糖	0.1141	1.590

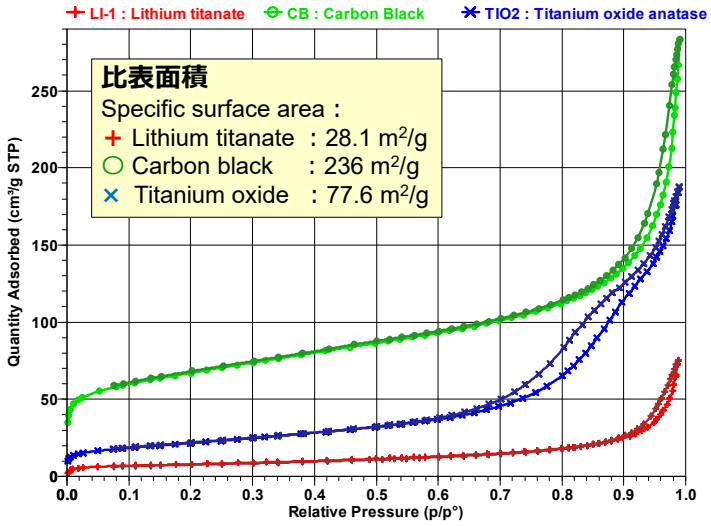
顆粒状糖は溶け易いように比表面積を制御されている

63

SHIMADZU

LIB電極材料の吸脱着等温線とBET比表面積

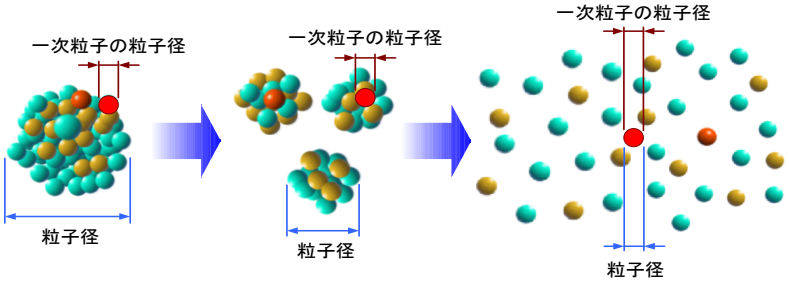
負極材として活用されるチタン酸リチウムと酸化チタン、導電助剤としての導電性カーボンブラックの３点を、TriStarで測定した結果を示します。



64

SHIMADZU

ガス吸着法による平均粒子径評価



凝集状態（図左）でも分散状態（図右）でも、ガスの吸着量は等しいと考え、全ての一次粒子が球体で単分散と仮定すれば、次式で平均粒子径Dが求まります。

平均粒子径　D＝6／（密度 x 比表面積）

下表は前頁のサンプルの比表面積に基づく平均粒子径DとSPM（走査型プローブ顕微鏡）による形状像の粒子径解析結果です。概ね相関が得られています。

	平均粒子径 D （比表面積より算出）	参考データ （SPM形状像）
＋Lithium titanate	62 nm	72 nm
○Carbon black	13 nm	7.4 nm
×Titanium oxide	20 nm	30 nm

65

SHIMADZU

リチウムイオン電池負極材料の粉体物性評価

・リチウムイオン電池(LiB)とは
　Li^+が正極と負極の間を移動することで充電や放電を繰り返すことのできる二次電池です。

・LiB材料の**粉体物性**が電池容量や寿命に影響を及ぼします。

測定項目	使用装置
粒子径分布	SALD シリーズ、iSpect DIA-10
粒子形状	iSpect DIA-10
比表面積	TriStar シリーズ
密度	AccuPyc シリーズ

SALD-2300

iSpect DIA-10

AccuPyc II 1345

TriStar II Plus 3030

66

SHIMADZU

リチウムイオン電池負極材料の粉体物性評価
試料

・株式会社ダイネンマテリアル様から負極材料である天然球状黒鉛を5種類提供いただきました。

試料	商品名	被覆	粒子サイズ	用途
A-1	DG10-095	-	10～11 μm	出力重視設計
A-2	DG-B10M1	あり		
B-1	DG15-097	-	15～16 μm	バランス重視設計
B-2	DG-B15M1	あり		
C-1	DG22-098	-	22～23 μm	効率(寿命)重視設計

67

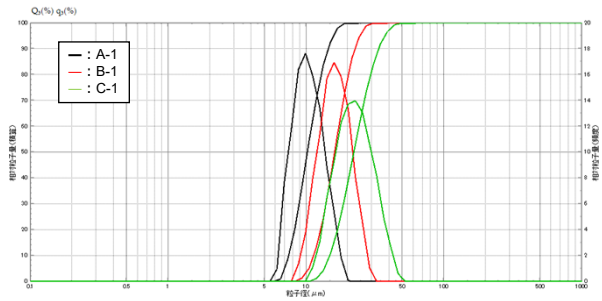
SHIMADZU

リチウムイオン電池負極材料の粉体物性評価
粒子径（核材の比較）

・粒子径分布をSALD-2300で測定した結果です。

✓ 核材の粒子径の違いが確認できます。

✓ 粒子径の大きい核材ほど分布幅が広くなることがわかります。



被覆のないA-1, B-1, C-1の粒子径分布（SALD-2300使用）

	メディアン径 (μm)
A-1	10.174
B-1	16.035
C-1	22.187

68

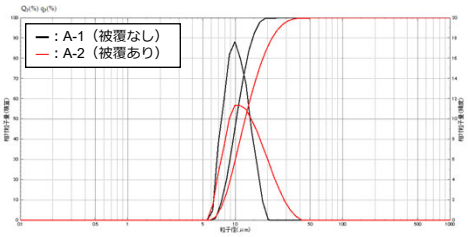
SHIMADZU

リチウムイオン電池負極材料の粉体物性評価
粒子径（被覆有無の比較）

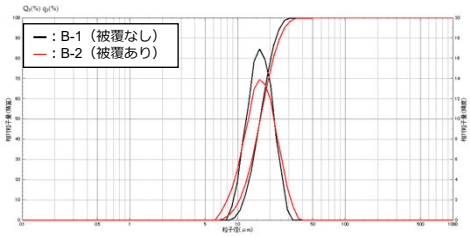
・粒子径分布をSALD-2300で測定した結果です。

- ✓ 核材Aでは**被覆によりメディアン径が大きくなる**ことが確認できました。
- ✓ 核材Bでは被覆の有無で大きく変化しないことがわかりました。

	メディアン径 (μm)
A-1	10.174
A-2	12.307
B-1	16.035
B-2	16.122



A-1、A-2（被覆なし、あり）の粒子径分布（SALD-2300使用）



B-1、B-2（被覆なし、あり）の粒子径分布（SALD-2300使用）

69

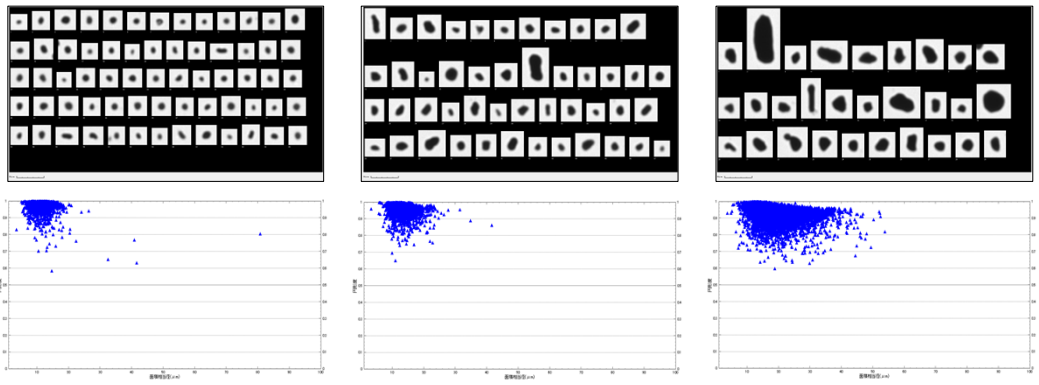
SHIMADZU

リチウムイオン電池負極材料の粉体物性評価
粒子形状（核材の比較）

・粒子形状（円形度）をiSpect DIA-10で測定した結果です。

- ✓ 粒子画像や円形度の標準偏差から、粒子径が大きい核材ほど粒子形状のばらつきも大きくなる傾向が確認できました。

	円形度	
サンプル名	平均値	標準偏差
A-1	0.972	0.037
B-1	0.952	0.044
C-1	0.927	0.051



A-1　　B-1　　C-1

70

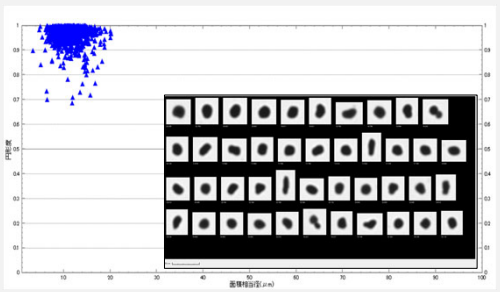
SHIMADZU

リチウムイオン電池負極材料の粉体物性評価

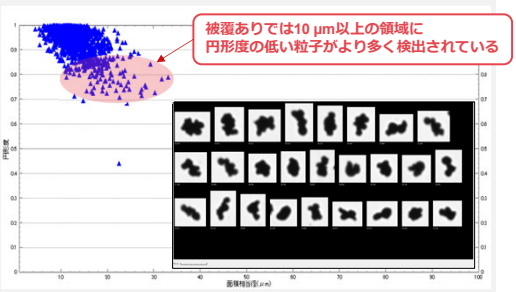
粒子形状（被覆有無の比較）

・A-1、A-2について粒子形状（円形度）をiSpect DIA-10で測定した結果です。

- ✓ 核材Aの被覆なし・あり（A-1、A-2）のサムネイル画像から粒子形状の違いが確認できます。
- ✓ A-2では粒子が連なったような画像が撮影されており、10 μm以上の粗大粒子の存在量が多いことが散布図からもわかります。



A-1



A-2

71

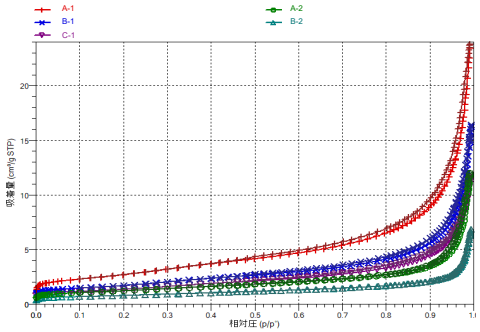
SHIMADZU

リチウムイオン電池負極材料の粉体物性評価

比表面積

・比表面積をTriStarで測定した結果です。

- ✓ **粒子径が大きいほど比表面積が減少**する傾向が確認できました。
- ✓ **被覆により比表面積が減少**する傾向が確認できました。
- ✓ 負極材料では要求される電池性能によって適切な比表面積が変わります。被覆処理を行うことで**比表面積を調整できている**ことがわかりました。



吸脱着等温線

サンプル名	比表面積(m²/g)
A-1	9.82
A-2	4.32
B-1	6.23
B-2	2.79
C-1	4.92

72

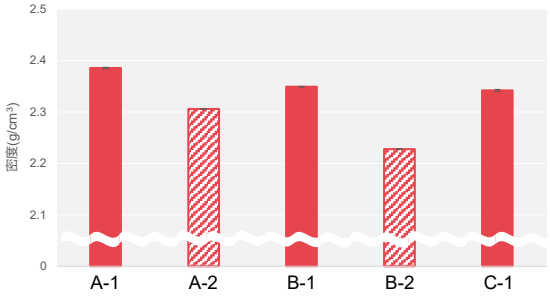
SHIMADZU

リチウムイオン電池負極材料の粉体物性評価
密度

・密度をAccuPyc II 1345で測定した結果です。

✓ 被覆の無いA, B,およびCには密度にほとんど差がありませんでした。

✓ A, Bともに**被覆のある方が密度が小さい**ことが確認できました。
→核材と被覆材の密度が異なるためと考えられます。



サンプル名	密度(g/cm³)
A-1	2.3856 ± 0.0013
A-2	2.3058 ± 0.0005
B-1	2.3493 ± 0.0006
B-2	2.2277 ± 0.0008
C-1	2.3421 ± 0.0019

±以後は繰り返し測定の標準偏差を示しています。

73

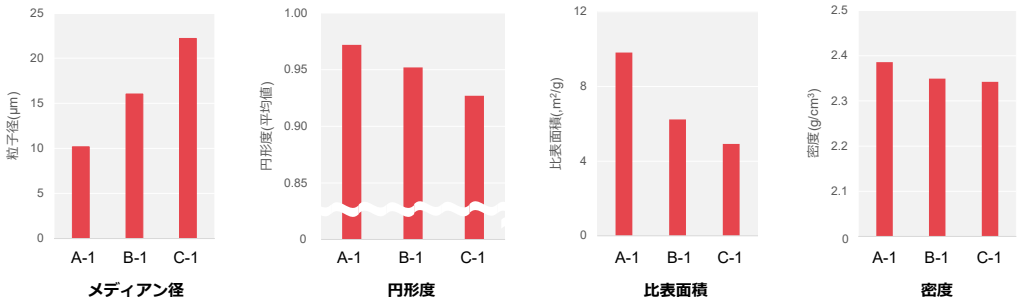
SHIMADZU

リチウムイオン電池負極材料の粉体物性評価
まとめ（核材の比較）

・リチウムイオン電池負極材料（天然球状黒鉛）の代表的な粉体物性である
粒子径、粒子形状（円形度）、比表面積、密度を測定しました。

・**粒子径、粒子形状、比表面積**に関して核材による違いを確認できました。

・密度に関しては同じ天然球状黒鉛材料のため大きな違いはありませんでした。



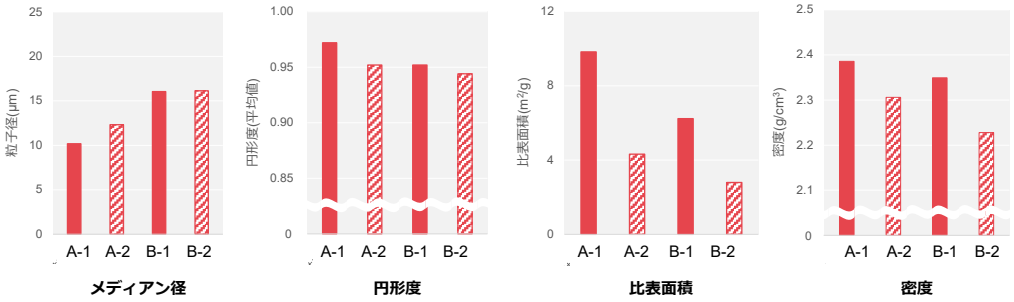
74

SHIMADZU

リチウムイオン電池負極材料の粉体物性評価
まとめ（被覆有無の比較）

・リチウムイオン電池負極材料（天然球状黒鉛）の代表的な粉体物性である**粒子径、粒子形状（円形度）、比表面積、密度**を測定しました。

・**粒子径、粒子形状、比表面積、密度**に関しては、核材を被覆することによる変化が確認できました。



75

SHIMADZU

ご清聴ありがとうございました

SALD、WingSALD、Aggregates Sizer、iSpect、LabSolutionsは株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

本発表内に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
なお、本発表中では「TM」、「Ⓡ」を明記していない場合があります。