

粉体の構造制御による材料特性の向上と高機能化

内藤 牧男

1. はじめに

固体微粒子の集合体である粉体は、先進材料分野においても幅広く活用されている。材料の多くは、その特性が組成だけでなく微細構造によっても大きく影響を受けるため、出発原料として粉体を用いる場合には、材料の製造プロセス、すなわち原料粉体から材料が製造されるまでの粉体の構造形成過程が、目的とする材料の微細構造の制御に不可欠である。図1は、粒子、粉体の構造と材料特性との関係について、具体的に示したものである。まず粒子の構造制御は、直接的に材料特性に影響する。その中で最も典型的なものは、粒子の微細化である。粒子のサイズをナノレベルにまで微細化すると、粒子物性はバルクな材料に対して質的に変化する。従って、その特異な性質を上手く活用することによって、新材料の創製に期待できる。また、粒子の複合構造を多様に制御することによって、医薬品の薬物送達システム (DDS) に利用するデバイスなど、各種の機能性粒子への応用が可能になる。

一方、粒子の構造制御に加えて粒子集合体である粉体の構造制御は、粒子の分散構造、造粒体や成形体の構造、更には焼結体の微細構造制御を通じて、様々な形態の材料開発に貢献する。また、作製された材料の微細構造においては、その構造だけでなく異種材料の界面の接合構造も、材料の機能化に極めて大きな影響を及ぼす。更に、近年3Dプリンターなどの革新的な材料製造技術が急速に発展しているが、これらの新技術に対しても、原料として粉体が用いられることが多く、その特性が材料や製品の品質に大きく影響することが知られている。

そこで本稿では、材料特性の向上と高機能化に寄与する



Microstructure Control of Particles and Powders for High Quality Advanced Materials
Makio NAITO (正会員)
1980年 名古屋大学工学部化学工学科卒業
1987年 工学博士(名古屋大学)
現在 大阪大学接合科学研究所 教授
連絡先: 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1

E-mail m-naito@jwri.osaka-u.ac.jp

2022年7月14日受理

粉体の構造制御に着目して、その重要性を説明するために、以下の2つの事例を紹介する。まず、粉体を構成する粒子集合体の構造制御については、その不均質構造制御の重要性を指摘する。ここでは、原料粉体からスラリー（液中に粉体を分散した状態）、造粒体(顆粒体)、成形体を経て材料を製造するセラミックスの汎用的な製造プロセスをモデル例として取り上げ、不均質構造制御に着目した粉体の構造形成過程の理解が、材料の品質向上に重要であることを説明する。

次に、粉体を構成する個々の粒子の構造制御に対して、最近幅広い分野で利用されている複合粒子を例として、その構造制御が材料の特性向上と高機能化に果たす役割を説明する。ここでは、筆者らの開発した環境にやさしい省エネルギー型の粒子複合化プロセス^{1,2)}を説明すると共に、実際の材料開発への応用事例についても紹介する。以上の2つの事例を説明する中で、材料特性の向上と高機能化に果たす粒子と粉体の構造制御の役割について考えてみたい。

2. 粉体の構造制御による材料特性向上

冒頭述べたように、多くの材料はその組成だけでなく微細構造によってその特性が支配される。そこで、目的とする材料を開発するためには、出発原料特性に加えて製造過程における粉体の構造制御が重要になる。しかし、その多

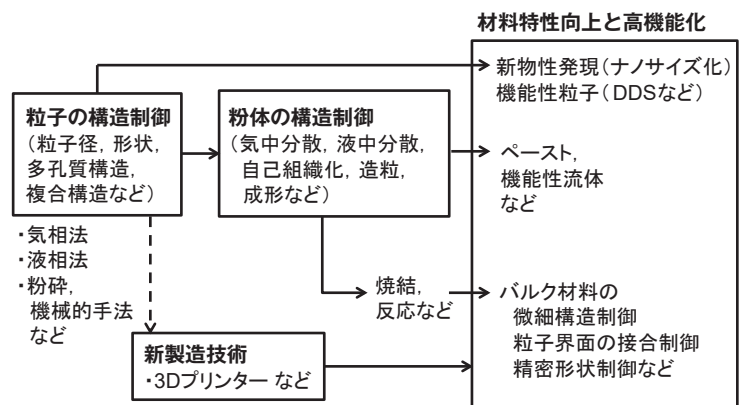


図1 粒子・粉体構造制御による材料特性向上と高機能化への展開

くは、これまで製造ノウハウなどとして公開されてこなかったため、材料特性に粉体の構造形成がどのように寄与しているのかを系統的に理解することは困難であったと思われる。

例えば図2は、セラミックスの代表的な製造プロセスである造粒体の加圧成形による製造プロセスを示したものである³⁾。セラミックスは、粒界を含む微細構造を制御することによって多様な機能を付与できる有望な先進材料である。しかし基本的な技術課題として、強度の信頼性向上や製造コストの低減などが挙げられてきた。これらの問題を解決するためには、まずセラミックスが粒子集合体として不均質な構造を持つという理解が不可欠である。例えば、強度の信頼性は焼結体中に存在する破壊源によって支配されるが、その多くは焼結体中に極微量存在する粗大気孔、あるいは粗大(凝集)粒子に起因する。そして、これらの生成原因は、焼結体作製前の成形体中に既に存在する。従って図に見るように、粒子集合体から構成される成形体中に存在する微量の粗大気孔、あるいは粗大粒子の形成を、各プロセスを通じて制御することが、セラミックスの信頼性向上に繋がる。

同様のことは、製造コストに大きく影響する焼結体形状の精密制御に対しても当てはまる。成形体は、その焼結過

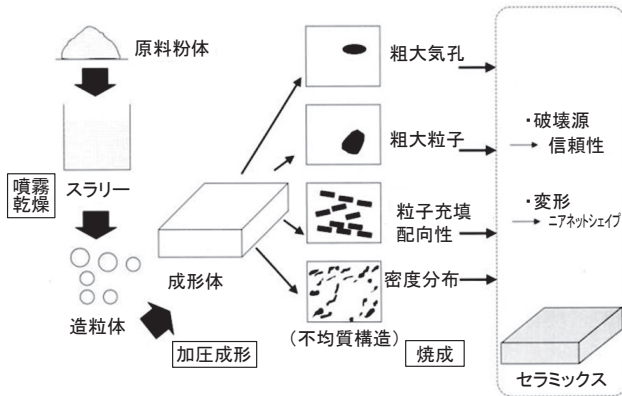


図2 造粒体の加圧成形によるセラミックスの製造プロセス

程において収縮などの形状変化を生じるが、目的とする寸法や形状の焼結体が成形体の焼成によって実現すれば、その後の加工プロセスが大幅に削減されるため、製品の製造コストは格段に低下するものと期待される。それを目指すためには、焼結後に目的通りの形状になるように、焼成前の成形体中の粒子充填構造などを精密に制御することが不可欠になる。具体的には、図に示すように、成形体中の粒子密度分布や異方性粒子による配向構造などを考慮することが必要になるだろう。これらの成形体の不均質構造は、原料粉体からスラリー、造粒体を経て成形体に至るまでの粉体の構造形成過程によって制御できるため、製造プロセスの各工程において、その不均質構造を評価することが不可欠である。例えばセラミックスの信頼性向上を図るためには、粗大気孔や粗大粒子の形成過程を解析する評価技術の開発が必要となる。既に先進セラミックス分野では、これらの評価方法の系統的な開発が進められている³⁾。

3. 粒子の構造制御による材料特性向上と高機能化

粒子の構造制御には、ビルドアップ法からブレイクダウン法に至るまで多様な方法が挙げられる。本稿では一例として、筆者らがこれまで研究開発を進めてきた機械的手法による粒子複合化プロセスを基礎として構築された、環境にやさしい省エネルギー型の粒子構造制御プロセスによる事例を紹介する^{1,2)}。図3は、このコンセプトに基づく乾式の粒子構造制御プロセスの全体図を示したものである²⁾。このプロセスは、微粉砕機に利用する機械的原理を基礎としている。微粒子表面に微粉砕機による強力な機械的エネルギーが作用すると、粒子表面には局所的に高温、高压などの特異場が形成され、その結果、粒子の接合が引き起こされる。以上の粒子複合化は、図3に見るように、乾式の気中処理であり、且つ複合化に対して加熱操作を必要とせず、バインダーなども使用しないため、環境にやさしい省

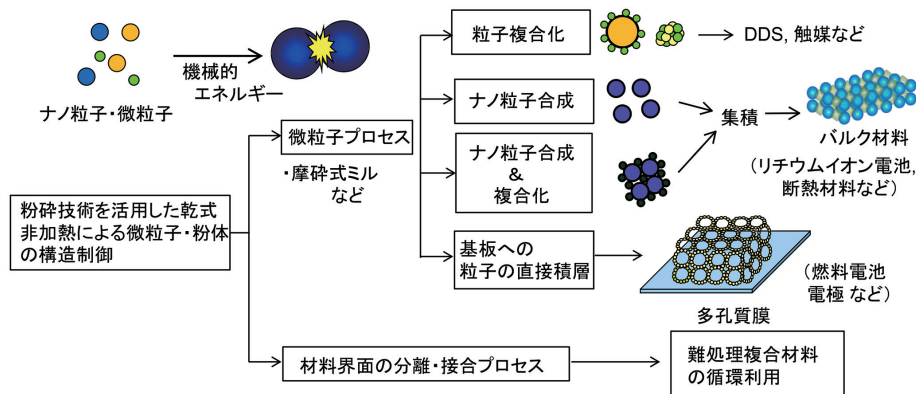


図3 粉砕技術を応用した乾式非加熱による微粒子・粉体の構造制御

エネルギー型のプロセスであると言える。

なお、筆者らは粒子複合化プロセスを応用することによって、これまでに原料粉体からナノ粒子を非加熱で合成するプロセス、非加熱合成と粒子複合化のワンポット処理による複合粒子の設計プロセス、粒子表面の活性化による基板表面への多孔質膜の非加熱形成プロセスなどの開発をおこなった。更に、ここでは示さないが、液中での微粉碎に対しても非加熱の粒子プロセスの適用を試み、遊星ボールミルや媒体攪拌型粉碎機を用いて、これまでにナノ粒子の非加熱合成や粒子の形状制御を実現した²⁾。乾式、湿式で作製したこれらの多様な粒子は、更にその集合構造を制御することによって、材料の微細構造制御が可能になるため、それを利用して多様な材料開発が進められている。一方、粒子複合化に利用される機械的原理を、粒子間の界面の分離に応用することも可能である。この原理を利用すれば、難処理複合材料の省エネルギーの新しいリサイクル技術を開発することができる⁴⁾。

本稿では紙面の関係上、乾式の粒子複合化プロセス、並びに非加熱合成と粒子複合化のワンポット処理による複合粒子の設計プロセスの2つの事例に着目して、以下に材料開発への応用事例を紹介する。

4. 粒子構造制御プロセスの応用事例

まず、乾式の粒子複合化プロセスの応用事例について2つを紹介する。図4(a)は、高性能断熱材料の原料として、繊維粒子表面をナノ粒子集合体で被覆した複合粒子を用いた事例である⁵⁾。ナノ粒子は樹枝状(デンドライト)の凝集構

造を有することが多いが、これに機械的作用を与えることによって、図に見るようにナノサイズの気孔からなる凝集粒子が形成される。そして、この凝集粒子を繊維粒子表面に複合化し、更に加圧成形することによって、高空隙率でナノ気孔を有する軽量で熱伝導率の小さい材料を作製できた。この材料は繊維粒子で補強されているため、強度的に安定しており、加工性にも優れている。また、高温域で使用する場合には輻射による影響を抑制するため、成形体中に炭化ケイ素微粒子などが分散されている。その結果、アルミナナノ粒子とセラミック繊維粒子の複合化などによって、高性能の高温用断熱材料が開発された²⁾。

一方図4(b)は、リチウムイオン全固体電池の正極材料の原料として、正極活物質粒子、固体電解質粒子、更に導電性付与のために多層カーボンナノチューブを複合化した内部分散型の複合粒子を用いた事例である⁶⁾。この複合粒子を成形後、熱処理して正極材料が作製されるが、活物質として LiCoPO_4 粒子、固体電解質として酸化物系粒子を用いた場合、予め両者の界面を非加熱の機械的手法によって密着性良く接合したところ、低温での熱処理が可能となり、その結果、両者の界面でCo成分の拡散などは見られず、比較的良好な電池特性を示すことが分かった。

次に、非加熱合成と粒子複合化のワンポット処理による複合粒子の設計プロセスの応用事例を2つ紹介する。筆者らは、これまでリチウムイオン電池の研究開発に携わる研究者等と議論を深める中で、正極の性能向上のために必要とされる原料粉体の材料設計について検討してきた。図5(a)は、それを実現するために理想とされる原料粉体の構造をモデル化したものである⁷⁾。ここでは、活物質として

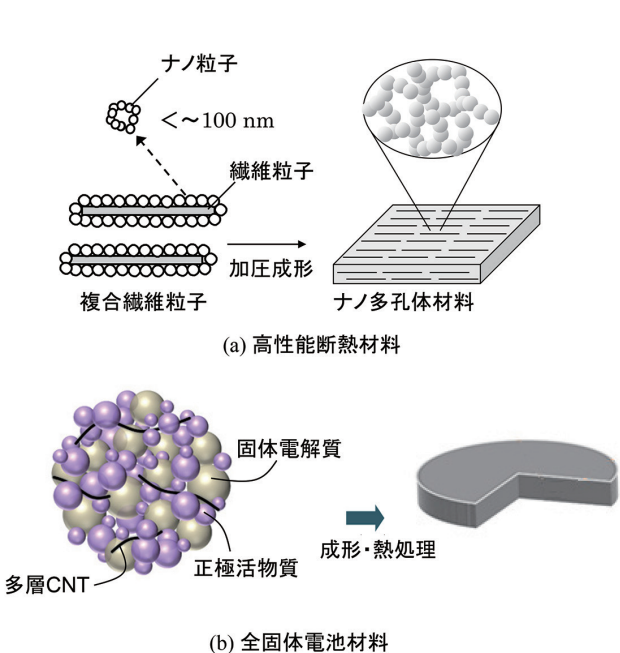


図4 複合粒子集積による材料設計の事例

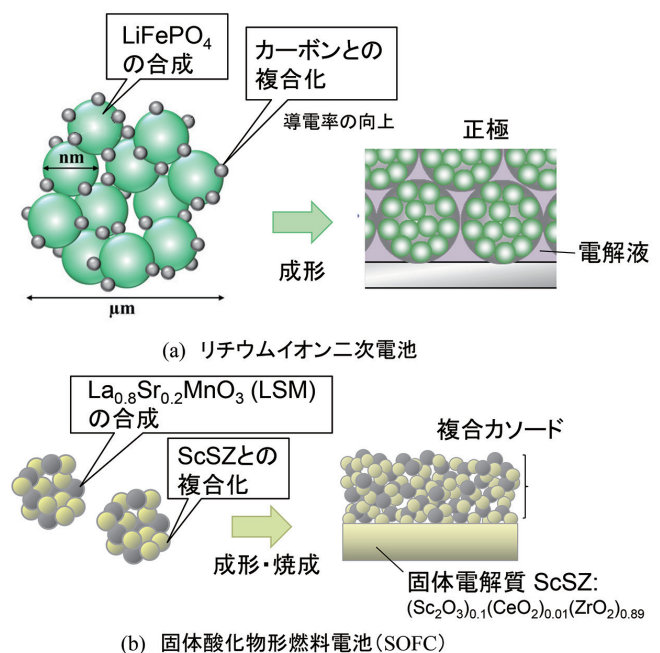


図5 「ナノ粒子合成と複合化」プロセスによる材料設計の事例

LiFePO₄を例とした場合を示した。まずリチウムイオンの拡散距離減少の観点からは、活物質粒子はできるだけ小さく比表面積も大きい方が望ましい。また、電子伝導性が良好であることも必要なため、カーボンなどの導電物質を加えて、活物質集合体中にそのネットワーク構造を形成することが求められる。しかし、このような条件下では、活物質、導電物質共にいずれもナノサイズであるため、電極を作製する際には粒子同士が凝集してしまい、電極中に高密度の粒子充填構造を形成することは困難である。そこで、これを解決する有効な手段として、これらを造粒して充填性を向上させると共に、電極内に電解液が浸透可能な適度な空隙構造を形成する必要がある。それが、正極の性能向上に必要とされる3つ目の条件である。従って、図5(a)に示すナノ粒子複合造粒体が、正極性能向上に有効な前駆体構造になる。しかし、実際にこのような構造を作製するには、高温の熱処理を含む多段の粉体プロセスが不可欠である。

一方、この構造を非加熱のワンポットプロセスで実現できれば、製造コストの格段の低減に繋がるだけでなく、電極の品質向上にも寄与することが期待される。そこで本プロセスでは、粒子の合成と複合化をワンポットで実現するためLiFePO₄の原料粉体3種類とカーボンナノ粒子を同時に添加して摩砕式ミルによる処理をおこなった。その結果、LiFePO₄微粒子の合成に加えて、この微粒子とカーボンとが接合して適度な空隙を持つ造粒体を、ワンポットプロセスで容易に作製することに成功した。複合造粒体を用いてコインセルを作製してそのサイクル特性を測定したところ、比較的良好な特性を示した⁸⁾。なお、既に図4(b)で説明した全固体電池の原料粉体の設計にも、図5(a)で説

明したコンセプトが採用されている。

一方図5(b)は、固体酸化燃料電池(SOFC)の複合カソード材料に使用する内部分散型複合粒子の作製に、本プロセスを応用した事例である。詳細な説明は省略するが、ワンポットの製造プロセスによって、3種類の原料粉体からの触媒粒子(LSM)の合成と固体電解質ナノ粒子(ScSZ)との複合化が実現し、目的とする複合粒子を短時間で容易に作製することに成功した⁹⁾。

5. おわりに

以上本稿では、材料の品質向上や高機能化に寄与する粒子・粉体の構造制御に着目して、それを実現する上で興味深い2つの事例について紹介した。これらの知見を基礎とし、材料の微細構造を自在に制御することによって、今後新材料開発が更に活発に展開されることを期待する。特に、ナノ粒子を基礎としたプロセス技術の開発に関して、我が国は、世界をリードする基盤技術を有しており¹⁰⁾、今後の展開に期待したい。

参考文献

- 1) Naito, M. *et al.* : Green and Sustainable Manufacturing of Advanced Material, Elsevier, Oxford, pp.197-222(2016)
- 2) Naito, M. *et al.* : *KONA Powder Part. J.*, J-STAGE advance published online 13 November(2021)
- 3) 日本学術振興会高温セラミック材料第124委員会編:先進セラミックスの作り方と使い方, 日刊工業新聞社(2005)
- 4) Naito, M. *et al.* : *KONA Powder Part. J.*, **27**, 130-143(2009)
- 5) Abe, H. *et al.* : *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**(5), 1359-1361(2005)
- 6) Kozawa, T. *et al.* : *J. Solid State Electrochem.*, **23**(4), 1297-1302(2019)
- 7) Kozawa, T. *et al.* : *Ceram. Int.*, **40**(10B), 16127-16131(2014)
- 8) Kozawa, T. *et al.* : *Mater. Chem. Phys.*, **155**, 246-251(2015)
- 9) Hosokawa, K. *et al.* : *Adv. Powder Technol.*, **25**(5), 1430-1434(2014)
- 10) Naito, M. *et al.* : *Nanoparticle Technology Handbook*, Third Edition, Elsevier(2018)