

総論

# 機能性粉体の作製技術とその応用

大阪大学 Naito Makio 牧男\*1、Kozawa Takahiro 小澤 隆弘\*2、Kondo Akira 近藤 光\*3

接合科学研究所 \*1教授、\*2助教、\*3研究員  
〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1  
☎06-6879-8660

## はじめに

粉体は、基盤から先端技術に至るまでのほぼあらゆる分野で用いられている。粉体がこのように幅広く利用される理由は、粉体がほかの材料形態には見られない特有の機能を有しているためである。粒子微細化に伴うさまざまな新機能の発現や、固体でありながら単位重量あたりの表面積(比表面積)が非常に大きいこと、さらには適度な力を加えると液体や気体のように流動、分散したりするといった粉体の多様な機能は、新材料を開発する上でも非常に有用である。これらの粉体特有の機能を基礎として、さらに優れた機能を付与された粉体を「機能性粉体」と呼んでいる。

本稿では、機能性粉体の技術動向を紹介するために「複合粒子」を一例として取り上げ、その作製技術と最近の筆者らの応用事例を説明する。表1は、複合粒子の作り方の概要をまとめたものである<sup>1)</sup>。気相法、液相法などのビルドアップ法を利用するものから、機械的手法のようなブレイクダ

ウン法を利用するものに至るまでさまざまな方法が提案されている。

図1には、筆者の研究室で利用されている複合粒子の製造プロセスの例を示した。気相法においては、物理的方法(PVD)であるアークプラズマ法を用いて鉄のナノ粒子を生成した後に、その表面を徐酸化処理して酸化被膜を形成させ、さらにその上に疎水性の改質膜を作製する。このように表面を疎水化した被覆型複合ナノ粒子は、シリコンオイル中に高濃度で分散できるようになるため、磁場によって可逆的に液体から固体へと応答する高性能の磁気粘性流体デバイスへ適用できる。また、液相法においては、表1に示すようにさまざまな手法が挙げられる。筆者らは、ジルコニアの錯体溶液を利用した共沈法によって、酸化ニッケル(NiO)と固体電解質であるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)が分散した複合粒子(内部分散型複合粒子)を作製した。そして、これを電解質上に成膜後、還元雰囲気中で焼成することによって、NiとYSZそれぞれが連結し、かつ両者の界面を増大させた高性能の固体酸化物形燃料電池(SOFC)のアノード電極を設計している。

さらに、機械的手法においては、筆者らが開発した微粉碎技術を応用した方法が利用されている。本稿では、機械的手法による複合粒子の作製方法とその応用を例として、以下に紹介する。

表1 複合粒子の作り方<sup>1)</sup>

分類	主な方法
気相法	物理的方法(PVD)、化学的方法(CVD) イオン注入法 など
液相法	共沈法、アルコキド法、ゾル-ゲル法、水熱合成法、 重合法、噴霧乾燥法、凍結乾燥法 など
機械的手法	樹脂混練・分散・粉砕法、メカニカルアロイング法、 微粉砕技術を応用した方法 など
その他	超臨界法、インターカーレーション、カプセル化 など

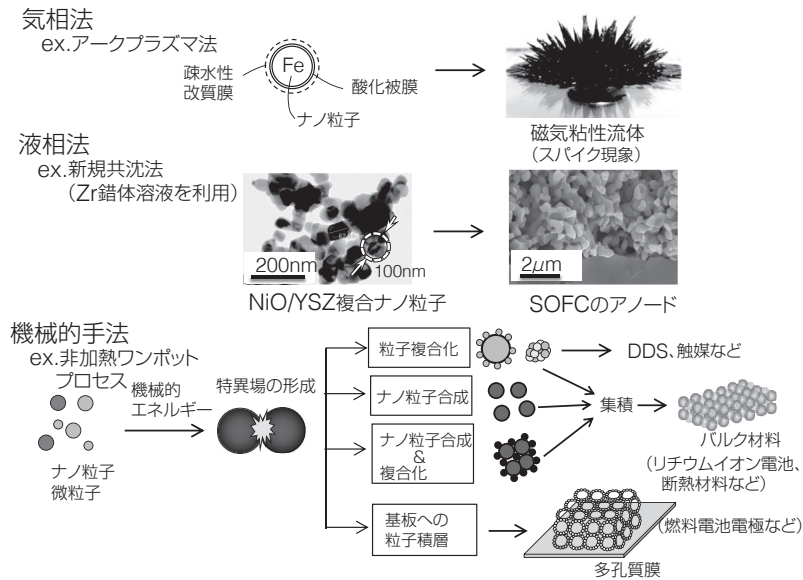


図 1 筆者の研究室における複合粒子の製造プロセスの例

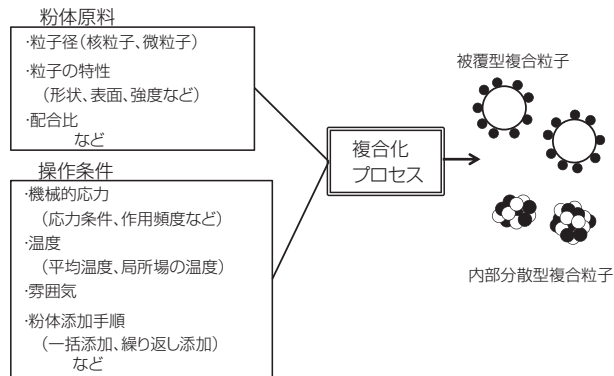


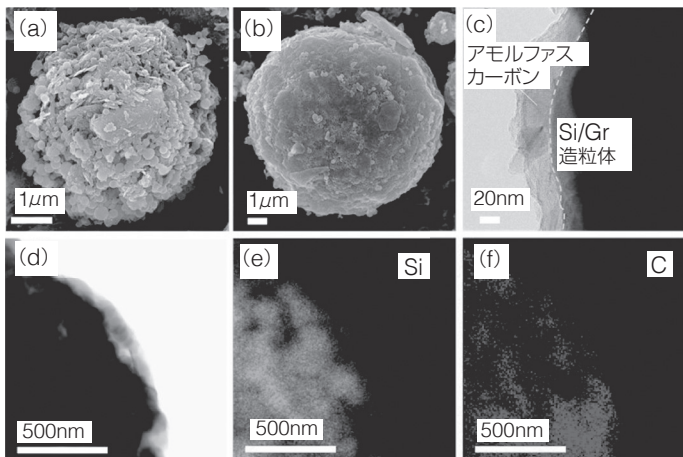
図 2 微粉碎技術を応用した機械的手法による粒子複合化の制御因子<sup>1)</sup>

## ▼複合粒子の製造方法

図 1 に示す機械的手法では、微粉碎機の機械的原理を用いて微粒子やナノ粒子表面に機械的エネルギーを集中的に付与することによって、その表面を活性化し、加熱処理を施さず粒子間を接合して複合粒子を作製できる。この方法は、機械的エネルギーや応力を制御することによって、図 1 に見るように粒子複合化だけでなく、複数種類の原料粉体から非加熱でナノ粒子を合成するプロセスや、ナノ粒子合成と複合化をワンポ

ットで実現するプロセス、さらには活性化した微粒子表面を基板上に非加熱で接合することによって多孔質膜などを作製する成膜プロセスなど、多様なスマートプロセスの開発に応用できる。

この手法を用いて、複合粒子を作製する際のプロセス制御因子をまとめると、図 2 のように整理できる<sup>1)</sup>。粒子複合化の制御因子は、通常の粉体プロセスと同様に、粉体原料の条件とそれを操作する条件とに大別される。まず粉体原料の条件として最も基礎的なものは、複合化する粉体原料の粒子径である。複合粒子の形態は、図 2 の右



(a) 噴霧乾燥法によって作製したSi/グラファイト多孔質複合造粒体(SGG)、  
 (b) 機械的手法によりピッチ粒子をSGG粒子に被覆後、加熱処理した複合粒子(C@SGG)、  
 (c) C@SGGの断面構造、  
 (d) C@SGGの拡大写真、  
 (e) 同Siマッピング、  
 (f) 同Cマッピング

図3 リチウムイオン電池負極作製用複合粒子の例<sup>2)</sup>

側に示すように被覆型複合粒子と内部分散型複合粒子とに大別されるが、目的とする複合粒子の形態に応じて組み合わせる粉体原料の粒子径や配合比などを選ぶ必要がある。また粒子の各種特性は、粒子間の接合メカニズムなどに影響する。

一方操作条件として最も基礎的なものは、機械的応力である。機械的手法による複合化装置のほとんどが、ロータや粉体容器の回転運動によって、処理粉体に繰り返し機械的作用を与えている。そこで、ロータなどの回転速度(応力条件)や処理時間(応力の作用頻度)などは、粒子の複合化過程に大きく影響する。

さらに機械的手法においては、通常の微粉碎機と同様に、粉体に与えられた機械的エネルギーの多くは熱エネルギーとなるため、処理時の粉体の平均温度は上昇する。しかし、その際に粒子間に局部的に検出される温度は、その平均温度の10倍以上にも達することが解析されている<sup>1)</sup>。したがって、粉体の平均温度に加えて粒子間の局所場の温度も、複合化を制御する重要な因子である。また、粒子複合化は、省エネルギー、低環境負荷などの観点から通常乾式処理によって行うため、処理時の雰囲気も複合化に影響する重要な因子である。

### ▼複合粒子の応用事例

以上の方法によって作製された複合粒子は、さ

まざまな材料開発に応用される。ここでは、現在開発が著しいリチウムイオン電池材料への応用事例を二つ紹介する。図3は、リチウムイオン電池の高性能負極の開発を目指して作製された複合粒子のマイクロ構造を示したものである<sup>2)</sup>。

シリコンは比容量が高く比較的作動電位も低いことや、天然に豊富に存在し、また環境に優しいこともあり、有望な負極材料として注目されている。しかし、リチウムイオンの挿入脱離に伴う体積変化が極めて大きいため、実際の使用には困難が伴っている。そこで、シリコン粒子、グラファイト粒子としょ糖からなるスラリーを調製し、これをスプレードライヤーによる噴霧乾燥によって、(a)に示す多孔質の複合造粒体を作製する。その後、摩砕式のみルを応用した機械的手法によって複合造粒体の表面にピッチ粒子を被覆し、さらに熱処理を行うと(b)に示す構造となる(C@SGG)。この粒子の断面をTEM観察すると、(c)に示すように造粒体表面にアモルファスカーボンの被覆層が観察される。図3(d)はC@SGG粒子の拡大写真であり、(e)、(f)はそれぞれSiとCのマッピング像であるが、造粒体中のSiとCは均質に分散している様子が観察される。

このような複合粒子を設計すれば、複合粒子造粒体中に適度な空隙があることによって、リチウムイオンの挿入脱離に伴うシリコンの膨張が緩和できる。さらに、造粒体表面はカーボンで被覆さ