

## 複合微粒子製造システムによる新素材創成

井上 義之\*

### 1. はじめに

ナノ粒子は注目を浴び続けているマテリアルである。特に酸化ナノ粒子は安定であることが多く、様々な用途に用いられている。一種類の元素と酸素からなる単組成酸化ナノ粒子は、古くから顔料等に用いられており、例えば酸化チタンナノ粒子は日本だけで年間一万トン以上生産されている。一方、積層セラミックコンデンサの必須材料であるチタン酸バリウムなどの電子セラミックスなど、多組成酸化ナノ粒子が必要とされる場合も多い。特に無機物あるいは有機物によって被覆された、コアシェル構造を持つナノ粒子は化粧品や顔料等で工業化されている物も多い。したがってこれらの多組成ナノ粒子の生産は工業的に重要である。

一般に微粒子の生産には物を砕く粉碎と、大きさで分ける分級という2つの技術を組み合わせて用い

ることが多く、ブレイクダウン法と呼ばれる。これは原料が固体の塊であることが多く、また生産能力として数 kg/h 以上が確保しやすいためである。しかし粉碎・分級によって得られる最小粒子径は通常、数百 nm オーダーである。ただし湿式粉碎では一部の材料が数十 nm まで微粉碎されている例が知られているが、工業生産レベルの分級機である遠心力式分級機では分級のための回転数がまったく足りず、粉碎のみで粒子径分布の調整を行うことになり、制御が難しい。また再凝集を防ぐために界面活性剤の使用がほぼ不可欠であるが、後工程で問題になる場合がある。さらに輸送コストの削減、他の粉体や樹脂への混合等のためには乾粉とする必要があり、乾燥工程が必要となる。以上のことから、特に 100 nm 未満のナノ粒子を作るためには、合成法が選択されることが多い。

### 2. 微粒子複合化技術の現状と課題

#### 2-1. ナノ粒子、特に多成分ナノ粒子の合成

ナノ粒子合成は原子・分子を結合させて粒子を形成することによって実現される。この形成場によって気相法／液相法／固相法に分けることができる。固相法による合成は熱分解による方法が知られているが、現時点での工業的な合成法としては気相法と液相法が用いられている。気相法では乾粉が得られるため乾燥コストが不要である。また溶媒を使用しないため排溶媒処理に関わるコストが不要であり環境負荷が少ないという工業的なメリットが存在する。

ホソカワミクロン(株)では、気相法の一つとして高温反応場(火炎)にて原料溶液を気化・燃焼(酸化)・冷却すること(当社ではこれを Flash Creation Method, FCM と呼んでいる)によって酸化ナノ粒子を作製する装置、ナノクリエータ®を開発、販売している。

本装置は実験室用の小型バッチ式装置 FCM-MINI (写真1) とパイロットプラント用の連続生産機

\*Yoshiyuki INOUE, ホソカワミクロン(株)  
企画管理本部 経営企画部  
〒573-1132 京都府枚方市招堤田近 1-9  
E-mail : yinouehmc.hosokawa.com



写真1 FCM-MINI

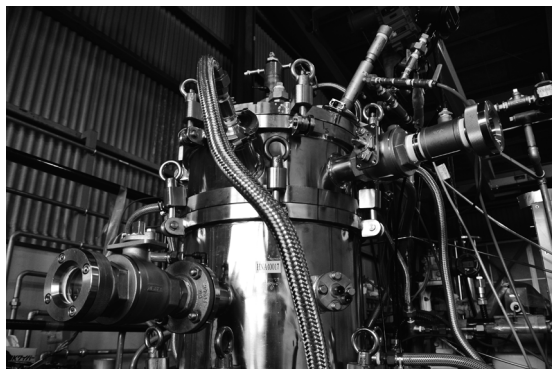


写真 2 FCM-400 F

FCM-400F (写真 2) の 2 機種をラインナップしている。なお FCM では他の気相法または液相法では作製困難な形状の粒子 (群) が作れる場合があり、その特異な物性が注目を浴びている。

## 2-2. 酸化物ナノ粒子合成装置ナノクリエータ

### 2-2-1. 原 料

一般に気相法では、常温常圧で液体である塩化物を原料とすることが多い。これは塩化物がナノ粒子合成用原料としてだけでなく、広く使われている各種材料を作るための中間体として大量に生産されているためコスト的に有利であることが理由の一つである。例えば酸化チタンナノ粒子の合成に用いられる四塩化チタンは、金属チタン作成用の原料として、またシリカナノ粒子の合成に用いられる四塩化チタンは半導体用シリコンの作成等のために大量生産されている。

塩化物から酸化物ナノ粒子を作るためには、酸化反応を起こす必要があり、熱量が必要である。しかし原料自体からの熱の発生がないため、塩化物を気体にして炉の中に導入する、あるいは火炎中に供給する方法が採られる。短い滞留時間による小粒径化、および生産性の高さから火炎が用いられることが多く、火炎法と呼ばれている。

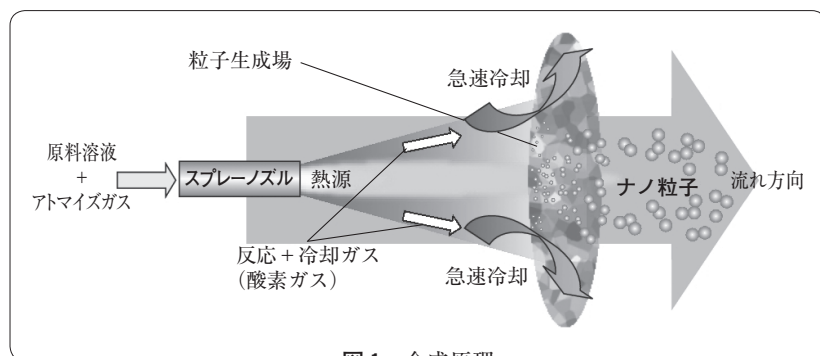


図 1 合成原理

しかし塩化物の多くは気化することが困難であり、作製できる粒子の種類が上記のような物質に限定されてしまう。これを解決するためにナノクリエータでは、原料に熱量を持つ有機金属塩溶液、例えば 2-エチルヘキサン酸塩溶液<sup>1)</sup>を使用できるように設計されている。また有機金属塩溶液は金属が異なっても相溶することが多く、単組成酸化物だけではなく、複組成酸化物の原料としても適している。

本装置では硝酸塩等の水溶性無機塩溶液を原料とすることも可能であるが、原料に熱量を含まないため、アルコール等を半分以上混合することが必要である。これは目的とする金属濃度の低下による処理能力の減少を招くという問題がある。あるいは多量の水を火炎中に噴霧することによる火炎の不安定化と、それに伴う強制冷却用ガス流量の制限により粒径の粗大化が起こりやすい。また水溶性の塩の種類が多くなく、塩の種類が異なると相溶性が悪く沈殿を引き起こす場合が多いことから、多組成系への適用例は多くない。しかし無機塩は一般に有機金属塩よりも安価なこと、有機塩原料よりも大きな粒子を作りやすいこと、粒子の電子状態が異なることがあり、それによる電子伝導性の向上<sup>2)</sup>、などの理由により、利用される場合もある。

### 2-2-2. 合成原理

ナノクリエータの合成原理を図 1 に示す。酸素ガスとプロパンガスの燃焼により粒子の合成に必要な熱源としての火炎を形成する。原料溶液を酸素ガスとともに火炎中に向けて噴霧する。噴霧された液滴は火炎の熱によって瞬時に熱気化された後、酸化反応を起こす。このため液滴径は反応粒子の大きさにはほぼ関与しない。反応後の分子は衝突を繰り返して粒子化する。火炎はそれ自体で流れ場を形成しており、粒子は流れ場により火炎中を移動する。この時、粒子間衝突と熱によって粒成長が生じ、粒径が大きくなっていく。捕集箇所に向けて形成されている流れ場の影響により、粒子は火炎が形成する高温

場から離れる。これによって粒子は冷却され、酸化物ナノ粒子が生成される。この冷却速度が遅いとマイクロメートルサイズの粒子に成長してしまう。冷却には原料を火炎中に噴霧するための酸素ガスを使用する。

### 2-2-3. 装置の構造

FCM-MINI の設置面積は幅 1.3 m × 奥行 0.9 m × 高さ 1.8 m とコンパクトであり、ユニット化されたバッチ式の

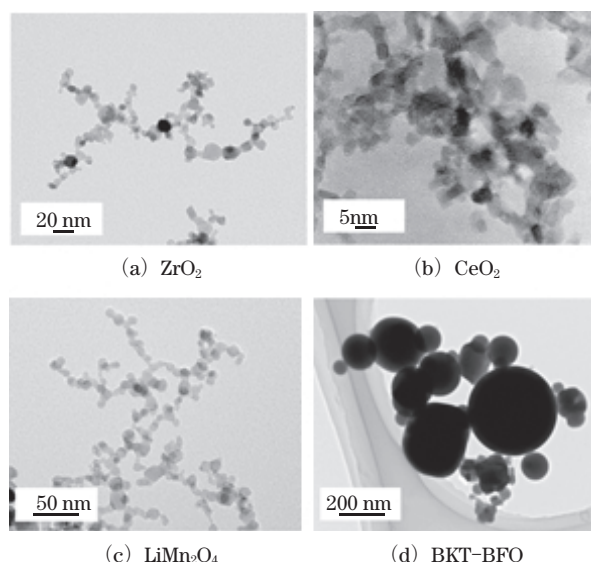
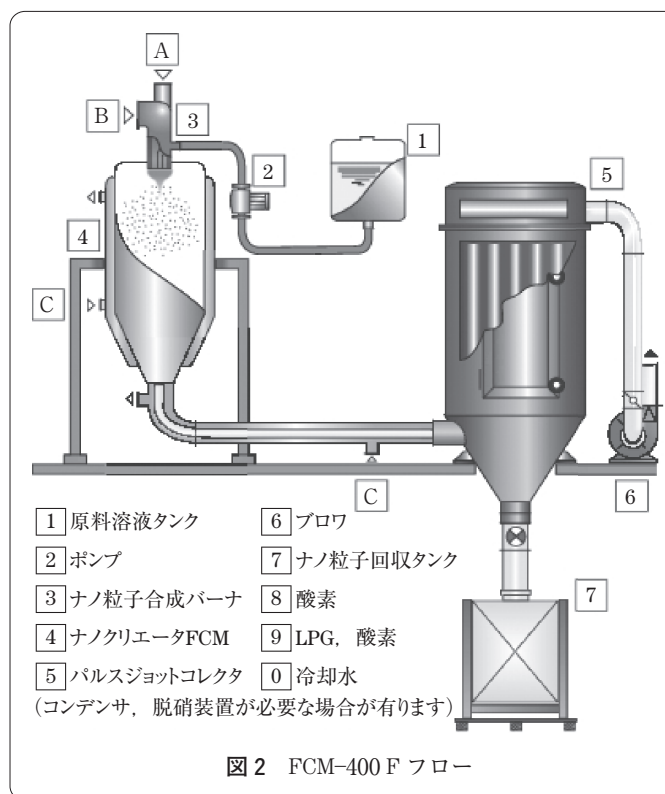


写真3 FCMにより製造されたナノ粒子の例

### 3. 多成分ナノ粒子の合成例

#### 3-1. リチウムイオン電池材料：化合物ナノ粒子

渡辺らはFCM-MINIを用いて、マンガン酸リチウムやコバルト酸リチウムを合成した例を報告している<sup>3)</sup>。図3, 4にXRD測定結果を示すが、コバルト酸リチウムにはLiCが見られた。一方、マンガン酸リチウムはほぼ単相の粒子（BET比表面積換算径で12 nm）が得られている。このように本装置に

装置である。本装置はナノ粒子合成ノズル、製品捕集機および排ガス処理部（エジェクタ）から構成されるきわめてシンプルな装置である。生成したナノ粒子はエジェクタにより吸引され、製品捕集機内に設置されたフィルタで捕集される。生成能力は運転時間と原料の金属濃度および製品の酸化数によって決まるが、1バッチ当たり30分程度の運転で1～10グラムの酸化ナノ粒子が作製可能である。

FCM-MINIの発売後、ナノ粒子を連続合成できるスケールアップ機に対する要望が多数寄せられるようになり、この声に応じて開発したのが、FCM-400 Fである。FCM-400 Fのフローを図2に示す。粒子の合成原理はFCM-MINIと同様であるが、原料溶液の供給速度、すなわち生産能力がFCM-MINIの10倍まで対応できる装置となっている。

FCM-400 Fは連続運転に対応している。ナノ粒子の合成は本体（反応容器）内で行われ、その後段に粒子を連続的に回収するためのバグフィルタ、排気を連続的に行うためのブロワが設置されている。FCM-400 FはFCM-MINIと同じサイズの粒子を合成できる。FCMを用いて合成したナノ粒子の例（TEM写真）を写真3に示す。図が示す通り、単純な組成の酸化物から複雑な組成の酸化物まで合成することができており、いずれもナノ粒子であることが確認できる。

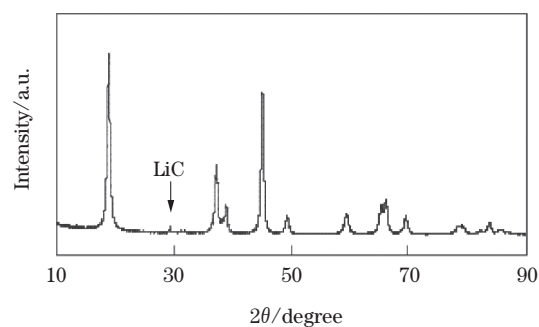


図3  $\text{LiCoO}_2$  ナノ粒子のXRDパターン

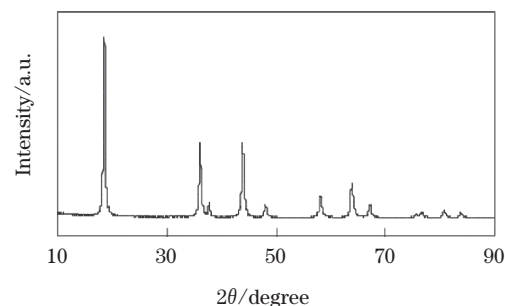


図4  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ナノ粒子のXRDパターン



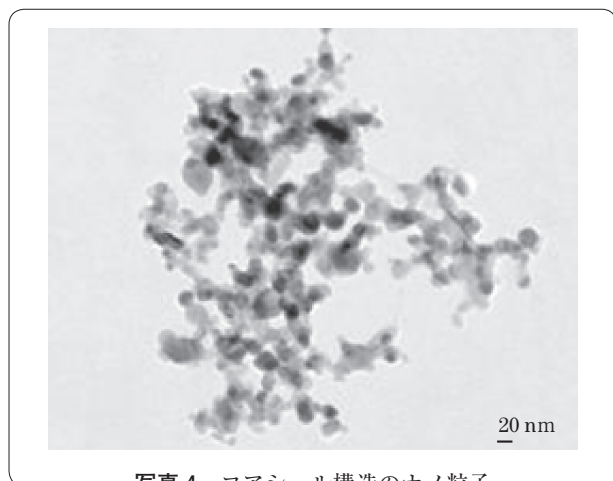


写真4 コアシェル構造のナノ粒子

よって複合酸化物のナノ粒子が合成できるが、その結晶性状等は材料によって変化することがわかる。

また全固体リチウムイオン電池用電解質の基礎研究のために、ナノクリエータで作成された $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ が用いられている。Mariappan<sup>4)</sup>らは、加熱条件によってさまざまな大きさのグレインサイズを形成し、その物理特性、電気特性を調査している。

### 3-2. 難燃剤：コア-シェル型ナノ粒子

シリカは凝集速度が他の材料に比べて遅く、原料にケイ素源を入れておくと他の酸化物を被覆したり、シリカの中に単組成または化合物や固溶体、混合物などが点在する粒子が合成できる場合がある。例えば竹林<sup>5)</sup>らはナノクリエータによりケイ素源としてオクタメチルシクロテトラシロキサン溶液を、チタン源として2-エチル-1-ヘキサノラート溶液を、濃度調整用の溶媒としてオクチル酸を使用し、これらを混合してナノ粒子を合成としている。TEMおよびEDSによるスポット分析結果より、酸化チタン粒子をシリカが被覆した、比表面積相当径で20 nmの粒子(写真4)が合成されていることを報告している。

シリカナノ粒子は工業的に樹脂やゴムへ分散して用いられており、分散に必要となるカップリング剤による表面処理法についても多くの知見がある。したがって、シリカで表面被覆されたナノ粒子は、コアとなる粒子の屈折率や誘電率を持ちながら、従来のシリカナノ粒子と同様のハンドリング特性を持ち、産業応用が容易になることが期待できる。例えば(株)ホソカワ粉体工学研究所(現ホソカワミクロン(株))と帝人テクノプロダクツ(株)との共同研究であるNEDOのナノテク・先端部材実用化研究開発(ステージⅡ)「ナノ構造ファイバーを適用した遮熱、

耐熱、快適性に優れた先進消防服の開発<sup>6)</sup>はそのような事例の一つである。また木村等<sup>7)</sup>はFCMにより合成されたチタニアやジルコニアのシリカ被覆ナノ粒子の光学用樹脂材料への応用を試みている。

### 3-3. チェーンストラクチャーを持つナノ粒子の合成

気相法では合成原料によっては、複数のナノ粒子が鎖状に繋がった形、いわゆるチェーンストラクチャー状で合成される場合がある。一般にナノ粒子は一次粒子に分散した形での合成が要求されることが多い。しかし一部の用途においてはナノ粒子同士が結合し、鎖状であることによって初めて性能が発揮される場合もある。例えば長い電子パスやイオンパスが形成できるため、電池材料等の分野で注目されている。

ナノクリエータは火炎法により粒子を生成するため、チェーンストラクチャーを持つナノ粒子の合成に適していると考ええる。特に多組成酸化物ナノ粒子として、化合物やドーピングした酸化物ナノ粒子をこのような構造体として作ると、独特の機能を持つ粒子を製造できる可能性が高いと考えている。

### 3-4. その他の多組成ナノ粒子の合成例

ナノクリエータにより多組成酸化物ナノ粒子を作製した事例のうち、上記以外で公開されている例としては、渡辺ら<sup>1)</sup>による真空紫外線用の蛍光体の開発(BAM)、同じく非鉛系強誘電体材料の開発(BKT-BFO)<sup>8)</sup>、御子柴等<sup>9)</sup>により、FCMにより合成された、シリカナノ粒子中にマグネシアが分散したナノ粒子、およびマグネシアとケイ酸マグネシウムが混合したナノ粒子の二次電池電解液への応用の報告、南田ら<sup>2)</sup>による全固体リチウムイオン電池のための $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ の応用が挙げられる。

## 5. まとめ

単組成および多組成酸化物ナノ粒子を合成できる装置の例として、当社のナノクリエータについて、その原理、構造、本装置によって合成された多組成酸化物ナノ粒子の例と、その特徴を紹介した。ナノ粒子の工業化のためには、ナノクリエータの実験機および生産機の他に、ナノマテリアルの安全なハンドリングに不可欠なプッシュプルブース<sup>10)</sup>、他の粉体への精密分散や固定化による性能向上のための複合化機<sup>11~13)</sup>をはじめとした多様な粉体機器と、それらを組み合わせるためのエンジニアリング技術が

必要であり、当社ではこれらを提供している。ご活用いただければ幸いです。

#### 〈参考文献〉

- 1) 渡辺晃, 福井武久, 野城清, 戸田健司, 川田哲, 白倉重樹, 細梅雅史, 上松和義, 佐藤峰夫, 高温学会誌, 34-3, pp. 130-135 (2008)
- 2) 岡田善隆, 特開 2011-204389
- 3) 渡辺晃・藤井元治・竹林賢治・笹辺修司, 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム講演要旨集, pp. 153-153 (2009)
- 4) C. R. Mariappan, C. Yada, F. Rosciano, and B. Roling, Journal of Power Sources, 196, pp. 6456-6464 (2011)
- 5) 竹林賢治, 渡辺晃, 藤井元治, 笹辺修司, 福井武久, 神谷秀博, 粉体工学会誌, 46-7, pp. 520-525 (2009)
- 6) 横山豊和, 笹辺修司, 竹林賢治, 粉碎, 54, pp. 57-63 (2011)
- 8) H. Matsuo, Y. Noguchi, M. Miyayama, M. Suzuki, A. Watanabe, S. Sasabe, T. Ozaki, S. Mori, S. Torii, and T. Kamiyama, J. Apply. Phys., 108, pp. 104103-1-104103-6 (2010)
- 7) 木村晃純, 當間恭雄, 若松秀明, 特開 2009-020116
- 9) 御子柴恵美子, 木村晃純, 當間恭雄, 特開 2010-225510
- 10) 井上義之, クリーンテクノロジー, 12, pp. 63-67 (2011)
- 11) D. Tahara, Y. Itoh, T. Omura, H. Abe, and M. Naito, Ceram. Trans., 146, pp. 173-137 (2004)
- 12) 門脇宗広, 猪木雅裕, 横山豊和, 大石鮎太, 第 42 回電池討論会講演要旨集, p. 86 (2001)
- 13) D. Liu, J. Trottier, P. Charest, J. Fréchette, A. Guerfi, A. Mauger, C. M. Julien, K. Zaghib,, J. Power Sources, 204, pp.127-132 (2012)

## 情報ファイル

### ジンコソーラーと中国民生銀行 30 億元の融資戦略提携協定を締結

上海 2015 年 3 月 6 日, 世界トップクラスの PV 企業ジンコソーラー社 (NYSE : JKS) は, 中国民生銀行 (株) (民生銀行) に対して, 5 年で総額 30 億元の融資戦略提携協定の締結を発表した。これにより同社が手掛ける発電所開発プロセスを強力に押し進め, 製造業務の優位性を保つために, さらに金融機関との協力を拡大し, 同社と民生銀行は 5 年間融資額 30 億元の戦略提携協定に今回署名した。その中身に関してはプロジェクト融資, サプライチェーン融資, ブリッジローン, 合併融資, 保証書, 関連貿易融資などが含まれている。この提携協定は会社グループの隅々にまで業務のプロジェクト融資を覆うだけでなく, 同社製造部門の運営資金融資および国内外の会社の外貨資金管理にもサポートを行う。今回の協定を通し, 会社の財務構造を最適化し, 財務のコストダウンが図れるようになる。「世界トップクラスの PV 企業として, 今回の民生銀行と戦略提携協定を署名することをとても嬉しく思っている。」と李仙徳ジンコソーラー・取締役会長は強調する。さらに, 「世界トップのソーラー企業と中国実力の強い商業銀行が協同提携することは, 両方がソーラー業界とクリーンエネルギーが良くなることを予見することが明らかとなる。我々は今回の協同提携を大事にし, このプラットフォームを誠実に活用し, 金融資本, 先進技術と高品質の製品を有機的に結合して, 世界市場にもっと優れたプロジェクトを創造して, 立派な投資リターンをもたらしていきたい」と抱負を語る。

#### ジンコソーラー社, デュポン社と 戦略的提携協定を締結

2015 年 3 月 20 日, 中国・上海において, 世界トップクラスの太陽光発電メーカーであるジンコソーラーホールディング社 (以下, 「ジンコソーラー」は, デュポン社 [NYSE : DD] と戦略的提携を締結したことを発表した。この提携により両社は, 今後の発展や高効率で信頼性の高い太陽光発電の採択の実現を促すことになる。

両社による提携には, 太陽電池やソーラーパネルの効率性, 持続性, そして信頼性における弛まぬ向上を支える技術開発面からの協力が期待されている。具体的には, 太陽光メタライズペースト「Solamet PV19 X シリーズ」やポリビニール製フッ素フィルム「Tediard」といったデュポン社の新素材の開発支援を受ける, といったことや, 世界各国で高まっているエネルギー需要に応える太陽光エネルギーをより広範囲に, そしてより速く採択させる様な広告宣伝を協同で展開すること等が挙げられる。詳しくは : [www.jinkosolar.com](http://www.jinkosolar.com)。

ジンコソーラー有限公司 (NYSE : JKS) は, 世界トップクラスの太陽光発電企業として, 生産拠点を江西省上饒市と浙江省海寧市, グローバルマーケティングの中心を中国上海市浦東新区に置いている。