

研究成果展開事業
研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)
産業ニーズ対応タイプ

技術テーマ

「セラミックスの高機能化と製造プロセス革新」

完了報告書

研究課題名「セラミックス粉体の超微粉碎技術の確立と
革新的粉体プロセスの開発」

令和3年3月31日
プロジェクトリーダー
機関名:東北大学
氏名:加納純也

I. 研究計画の概要

1. 研究の目標

1.1. 研究開発期間終了時に達成しようとする研究成果の目標

セラミックスの品質向上とコスト低減の基盤である超微粉砕の制御技術は、未だに確立されていない。そこで、本提案では、粉砕時の媒体ボールや粒子などの運動状態をシミュレーションすることによって実験結果を解析し、粉砕限界粒子径、凝集粒子形成を支配する制御因子を体系的に明らかにする。また、この解析ツールを用いて不純物混入を抑制する粉砕方法や高品質のコロイド調製技術を提案し、粉砕技術の新展開として非加熱のナノ粒子合成プロセスを開発する。

具体的な最終目標として、以下の6つを設定する。

- (1) 粉砕における限界粒子径を支配する諸因子を明らかにし、限界粒子径を制御する手法を提案する。
- (2) 粉砕における凝集粒子形成を支配する諸因子を明らかにし、それを抑制する手法を提案する。
- (3) 装置に起因するコンタミネーションを抑制するために、粒子同士の衝突と摩擦を支配的な原理とする粉砕方法を提案する。
- (4) 高度の微構造制御に有望なコロイドプロセスに適した高品質のコロイドを粉砕技術を基礎として調製する手法を提案し、高信頼性コロイドプロセスの開発を行う。
- (5) 粉砕機を応用した非加熱処理によるナノ粒子合成プロセスを開発する。
- (6) 上記の目標達成のために粒子運動に関するシミュレーションツールを開発し、実際の粉砕プロセスの解析に適用できる環境を整備する。

1.2. 本提案と技術テーマ設定趣旨との関連性、産業競争力強化への寄与

「粉砕」は、ほぼあらゆる資源、エネルギーを人類が有効活用するために不可欠な操作であり、最も古い「単位操作」と言われている。セラミックスの分野においても、天然原料の粉砕、合成されたセラミックス粉体の粉砕や、ビルドアップ法で作製された各種粉体の一次粒子への分散などに幅広く使用されてきた。様々な粒子合成プロセスが提案される中で、粉砕は他の製造方法に比べてセラミックス粉体を低コストで量産化する技術として、セラミックスの産業分野では幅広く用いられている。

近年、セラミックスの高品質化とともに粉体に対する要求も格段に厳しくなっており、それに対応できる粉砕技術のブレイクスルーが求められている。これに対して、微粉砕機の開発も精力的に進められているが、超微粉砕の制御技術は未だに確立されておらず、産業界のニーズに十分に答えられてはいない。一方、近年ナノサイズの粒子径分布測定をはじめ、各種粉体特性の新評価装置が次々と開発されている。また、粒子集合体である粉体の運動状態

をシミュレーションによって解析する技術も大きく進歩し、離散要素法（Distinct Element Method：以下、DEMと言う）を基礎として、粉砕に使用する媒体ボールや個々の粒子などに作用する各種力の大きさと頻度、運動エネルギーなどを定量的に解析できる環境が整ってきた。

このような状況の中で、本提案では、「モデル的な超微粉砕実験と粉体・成形体・焼結体の特性評価」（担当：大阪大学）を行うとともに、これらの結果に「粒子運動シミュレーション」（担当：東北大学）を適用して、技術テーマの重要課題である「セラミックスの高品質化とコスト低減」に資するアウトプットを産業界に提供することを目的とする。図1に、本提案と技術テーマ設定趣旨との関係、本提案の実施内容との関係を模式的に示す。

図1に示すように、超微粉砕の基礎実験とシミュレーションとの連携により、研究開発の最終目標の(1)粉砕限界粒子径の制御、(2)粒子の再凝集の抑制、(3)コンタミネーションの抑制の三つの課題解決に資する基盤技術を提供する。これらの課題解決は、高品質のセラミックス粉体を低コストで量産化する上で大きく貢献すると期待される。特に粒子の再凝集やコンタミネーションの抑制は、焼結後のセラミックスの品質とともに歩留まりの向上にも、基盤技術として大きく寄与すると考えられる。

また、以上の研究開発を通じて得られた粉砕技術に関する成果をコロイドプロセスとして注目される電気泳動法（Electrophoretic Deposition：以下、EPDと言う）に適用し、実用化のネックとなっている高品質コロイドの調製研究を進める（担当：物質・材料研究機構。以下、NIMSと言う）。EPDは高次の微構造制御に注目されるプロセスの一つであるが、目的とする構造体を再現性良く高い歩留まりで作製するために必要なコロイド調製条件は、未だに明らかではない。そこで本研究では、粉砕技術を基礎としたコロイド調製研究を進めることによって、歩留まりの向上と信頼性の向上を達成し、実用化に資する高信頼性コロイドプロセスを開発する（最終目標(4)）。

さらに、最近大阪大学では、遊星ボールミルを用いて液中でのナノ粒子の非加熱合成に成功した。本提案では、このプロセスにも粒子運動シミュレーションを適用することにより、合成プロセスの解明と新プロセスの開発を行う（最終目標(5)）。このように、粉砕技術のポテンシャルを応用して、以上の二つのプロセス技術をシーズ技術として産業界に提供する。

また、一連の研究開発目標を通じて最終的に確立されたシミュレーションツールを、粉砕プロセスの解析ツールとして提供できる環境を整備する。これによって、産業界が実際の生産プロセスに対しても独自の改良を行い、革新的なプロセスに展開するための基盤技術を提供する（最終目標(6)）。

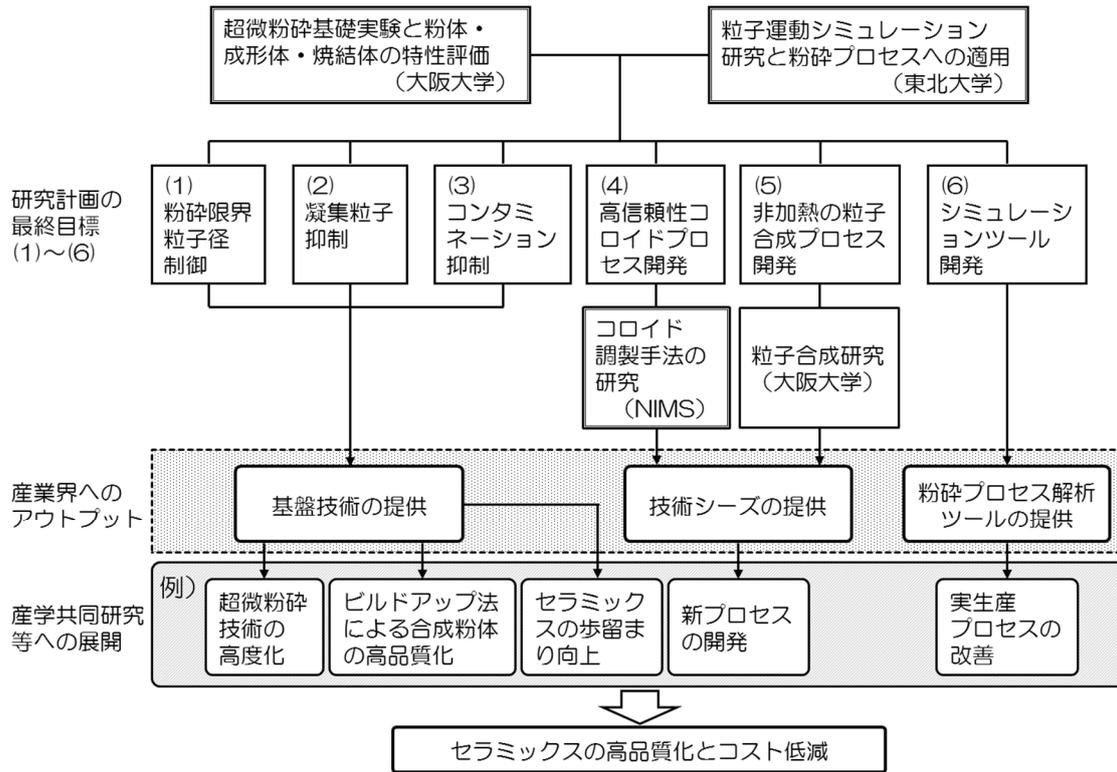


図1 本提案と技術テーマ設定趣旨の関連性

セラミックスの高品質化とコスト低減は、セラミックス産業の産業競争力を図る上で不可欠である。本提案は、粉碎技術の高度化を通じて、粉碎のみならずビルドアップ法で作製した粉体に対しても微細、均質で高純度の粉体を低コストで量産化する基盤技術を提供するものである。図1には、「本研究開発終了後の産学共同研究等への展開の事例」についても記載したが、これらの連携を通じて、産業競争力の強化に貢献していく。

2. 研究実施予定表 非公開

3. 研究費 非公開

Ⅱ. 研究成果の創出状況

4. マイルストーンの達成状況

CP1

転動ボールミルに対するシミュレーションツールの適用可能性を確認(平成 29 年度末)

作成された粒子運動シミュレーションツールを大阪大学で得られた転動ボールミルの粉碎結果に適用し、粉碎品の粒子径分布と粉碎時間との関係を解析できることを確認。

○達成状況

ボールミルの内部観察により、ボールの運動を DEM シミュレーションで再現することができ、その結果より、粉碎速度を支配する因子として、衝突エネルギーが計算された。粉碎実験における粉碎品の粒子径は、衝突エネルギーに粉碎時間を乗じた積算値を用いることにより、非常に良く整理できることがわかった。このことにより、一つの基本的な条件での粉碎実験のデータと衝突エネルギーの積算値から、他の粉碎条件での任意の粉碎時間の粒子径分布を推算できることが示された。以上より、シミュレーションツールの適用可能性を確認し、チェックポイント CP1 を達成した。

CP2

転動ボールミルによる粉碎実験結果とシミュレーション結果との整合性を確認(平成 29 年度末)

東北大学で作成された粒子運動シミュレーションツールを転動ボールミルの粉碎結果に適用し、粉碎品の粒子径分布と粉碎時間との関係を解析できることを確認。

○達成状況

ボールミルの内部観察により、ボールの運動を DEM シミュレーションで再現することができ、その結果より、粉碎速度を支配する因子として、衝突エネルギーが計算された。粉碎実験における粉碎品の粒子径は、衝突エネルギーに粉碎時間を乗じた積算値を用いることにより、非常に良く整理できることが分かった。このことにより、一つの基本的な条件での粉碎実験のデータと衝突エネルギーの積算値から、他の粉碎条件での任意の粉碎時間の粒子径分布を推算できることが示された。以上より、粉碎実験結果とシミュレーション結果との整合性が確認され、チェックポイント CP2 を達成した。

CP3

EPD のためのコロイドスラリー調製マニュアルの作成(平成 29 年度末)

モデル粉体であるアルミナを対象として、分散性が良好で、かつ粒子の電気泳動特性、ならびに堆積固化特性に優れたスラリーを再現性良く調製できる条件を確認。

○達成状況

新規開発した $Mg_n[-(Si-O)_2-Al-O]_n \cdot xH_2O$ 系 EPD 用無機バインダー（以下ジオポリマー (GP) 溶液と呼ぶ）の組成の最適化を行った。これを用いることで、液中粉砕法により作製されたアルミナ粒子および機械的手法で合成されたチタン酸リチウム水和物 (LHTO) 粒子（大阪大学で調製）のいずれにおいても、分散性が良好で、粒子の電気泳動特性、ならびに堆積固化特性に優れたスラリーを再現性良く調製できる条件を確認し、実際に均一な堆積膜の作製に成功した。また、GP 溶液を用いて金属基板上に形成させた EPD 堆積膜は、その後の熱処理を経ても全く剥離せず、基材表面に強固に固着することが検証された。以上より、チェックポイント CP3 を達成した。さらに、市販のジルコニア粒子、チタニア粒子、サイアロン蛍光体粒子などの EPD にも GP を適用し、いずれも均一で密着性の良い膜形成が可能であることを JIS テープ試験 (JIS K5600-5-6) により確認して、EPD プロセス用無機バインダーとしての汎用性と実用性を実証した。

CP4

ナノ粒子の非加熱合成プロセスの把握(平成 30 年度末)

遊星ボールミルによって、リチウムイオン電池の正極一種類、ならびに負極に使用するチタン酸リチウム粒子の合成を行い、粒子径 100 nm 以下で水中に分散したナノ粒子を合成できることを確認。

○達成状況

リチウムイオン電池 (LIB) の負極として作動するチタン酸リチウム ($Li_4Ti_5O_{12}$ 、LTO) へ変換可能なチタン酸リチウム水和物 ($Li_{1.81}H_{0.19}Ti_2O_5 \cdot xH_2O$ 、LHTO) を、遊星ボールミルを用いた水中での湿式処理により合成した。 $LiOH$ と TiO_2 を水中で遊星ボールミル処理することで、100 nm 以下のナノシートあるいはナノチューブ状 LHTO 粒子の合成に成功した。得られた LHTO 粒子を 500 °C で熱分解することで、LTO 粒子に変換することが出来た。LTO 粒子から負極を作製し、LIB としての特性を評価した。LHTO 合成の際に媒体ボールやミル容器から混入する不純物、あるいは残存した TiO_2 原料が LIB 負極特性に及ぼす影響を調査した結果、 TiO_2 の残存がサイクル試験時の容量劣化に大きく影響することを見出した。

LIB 正極として利用されるオリビン型のリチウムリン酸塩 ($LiMPO_4$ 、 $M=Mn, Co$) を作製するため、その前駆体として利用可能なアンモニウムリン酸塩水和物 ($NH_4MPO_4 \cdot H_2O$) の合成を試みた。遊星ボールミルを用い、 $NH_4H_2PO_4$ および各種遷移金属塩を水中で処理した結果、 $MnCO_3$ を用いた場合に $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$ が、 $Co(OH)_2$ を用いた場合に $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$ がそれぞれ合成できることを明らかにした。媒体ボール径や遠心加速度、処理時間によって粒子径や粒子形態が変化することを見出しており、いずれのリン酸塩の場合も、粒子径 100 nm 以下の粒子合成を達成した。また、 $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$ や $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$ と Li 塩との反応

によって、LIB 正極である LiMnPO_4 や LiCoPO_4 へ変換できることを確認した。また、その正極特性を評価し、粒子形状によって正極特性が大きく変化することを明らかとした。以上より、平成 30 年度末に設けたチェックポイント CP4 を達成した。

CP5'

液中粒子運動シミュレーションツール(限定版)の開発(平成 30 年度末)

粒子や液体の物性を簡便に入力可能なシミュレーションツール(転動ボールミル用)を作成し、一般ユーザーでも同様の計算が実施できることを確認。

○達成状況

液中粒子運動シミュレーションツールとして、転動ボールミルを対象としたシミュレーションソフトウェアを開発した。回転速度、ボール径、ボール量などの操作条件を設定でき、粉碎速度定数の指標となる衝突エネルギーを算出することができるようにした。ボール挙動を可視化し、粉碎機内部でどのようにボールが運動しているのかを視覚的に明らかにすることが可能となった。操作条件の入力はソフトウェア上で操作可能であり、一般ユーザーでも簡便に計算の実施が可能であることを確認し、チェックポイント CP5'は達成した。

CP5

液中粒子運動シミュレーションツール(最終版)の開発(平成 32 年度第1Q)

粒子や液体の物性を簡便に入力可能なシミュレーションツール(遊星ボールミルを含む)を作成し、一般ユーザーでも同様の計算が実施できることを確認。

○達成状況

液中粒子運動シミュレーションツールとして、転動ボールミルおよび遊星ボールミルを対象としたシミュレーションソフトウェアを開発した。回転速度、ボール径、ボール量などの操作条件を設定でき、粉碎速度定数の指標となる衝突エネルギーを算出することができるようにした。ボール挙動を可視化し、粉碎機内部でどのようにボールが運動しているのかを視覚的に明らかにすることが可能となった。操作条件の入力はソフトウェア上で操作可能であり、一般ユーザーでも簡便に計算の実施が可能であることを確認し、チェックポイント CP5 は達成した。

5. 研究計画全体の進捗状況

本研究の技術テーマの解決のため以下の6つの目標を設定し、各目標における技術テーマへの寄与、産業力強化に資する基礎的な研究としての新たな知見の創出に関する概要を「5.1 研究進捗状況の概要」にまとめた。また、これらの詳細については、「5.2 研究進捗状況」において記述する。

5.1. 研究進捗状況の概要

(1) 粉砕における限界粒子径を支配する諸因子を明らかにし、限界粒子径を制御する手法を提案する。

湿式ボールミル(転動ボールミル、遊星ボールミル、媒体攪拌型ミル)の媒体ボール挙動を表現するマクロシミュレーションを新規に構築し、その媒体ボール挙動を解析した。そのマクロシミュレーションにより、実験では取得困難な個々の媒体ボールが衝突する時の衝突エネルギーを取得することで、実験により求めた粉砕条件と粉砕粒子径との関係を精度良く予測できることを見出した(CP1,2)。

微粒子懸濁液中において媒体ボール同士が接触する際の碎料微粒子の挙動を詳細に把握するために、媒体ボール、碎料微粒子および分散媒の運動を同時に解析するというきわめて高度なマイクロシミュレーションの開発にも初めて成功した。これにより、限界粒子径の発現メカニズムが媒体ボール間で生じる特徴的な流体流れ(排除流れ)に起因することを明らかとただけでなく、媒体ボール径、媒体ボールの接近速度やスラリーの分散・凝集条件が限界粒子径を小さくするために寄与することを示した。

(研究開発項目 1、2、6)

(2) 本項目非公開

(3) 本項目非公開

(4) 高度の微構造制御に有望なコロイドプロセスに適した高品質のコロイドを粉砕技術を基礎として調製する手法を提案し、高信頼性コロイドプロセスの開発を行う。

EPD プロセスを利用した成膜・積層プロセスを開発した。液中ボールミル粉砕で得られたアルミナスラリーにGP(ジオポリマー)無機バインダーを適量添加するだけで、分散安定性と良好なEPD堆積特性を有するスラリーが得られ、CP3を達成することができた。また、機械的手法により作製したLHTO粒子についても同様の方法により、再現性よく成膜できることを確認した。

(研究開発項目 3、4)

(5) 粉砕機を応用した非加熱処理によるナノ粒子合成プロセスを開発する。

遊星ボールミルを用いた液中処理により、リチウムイオン電池 (LIB) で使用される負極および正極粒子の合成を行い、粒子径 100 nm 以下で水中に分散したナノ粒子が得られた。具体的には、負極に利用可能な LHTO 粒子および正極に利用可能なリン酸塩を合成するとともに、合成された LIB 電極粒子の特性におよぼす機械的処理条件の影響を明らかにした。以上より、CP4 を達成することができた。

(研究開発項目 3)

(6) 上記の目標達成のために粒子運動に関するシミュレーションツールを開発し、実際の粉砕プロセスの解析に適用できる環境を整備する。

液中条件における転動ボールミルシミュレーションにおいて、液体の存在を流体抵抗力と浮力を媒体ボールに作用させる簡易モデルを開発し、粉砕実験結果との比較から本モデルの妥当性を確認した。本シミュレーションモデルから計算される媒体ボールの衝突エネルギーから粉砕結果を予測可能であることを示し、CP1 と CP2 を達成した。媒体ボールの衝突エネルギーを算出するために、シミュレーションツールを新たに開発し、これを一般ユーザーが使用できるようにソフトウェア化 (ソフトウェア名 : KIK-DEM) を図った。KIK-DEM はこれまでに 36 件配布しており、問い合わせも 4 件と非常に多くの皆様にすでに利用していただいている。また配布先からの要望や問い合わせに応じて、計算可能な範囲やユーザーインターフェイスの使いやすさなどについて改良を重ね現在では KIK-DEM ver1.2 をリリースしている。本ソフトウェアは転動ボールミルだけでなく遊星ボールミルの計算も実行可能としており、衝突エネルギーはもちろん、媒体ボール挙動、媒体ボールの速度分布などの可視化もできようにした。これにより、これまでブラックボックス化されていたボールミル内の媒体ボール挙動を誰でも観察・解析可能とした。以上のように、CP5^{*}、CP5 は達成した。

(研究開発項目 1、5)

5.2. 研究進捗状況

研究開発項目 1 :

超微粉碎技術確立のための液中粒子運動シミュレーションの開発

1. 簡易モデルによる湿式転動ボールミル挙動の再現

実験結果との整合性を確認することを目的とし、計算負荷の小さい簡易モデルから湿式転動ボールミルにおけるボール挙動を再現することを試みた。ボール持ち上がり高さ、ボール移動速度の観点から実験結果と比較し、両者が一致する摩擦係数の探索を行い、簡易モデルの妥当性を確認する。

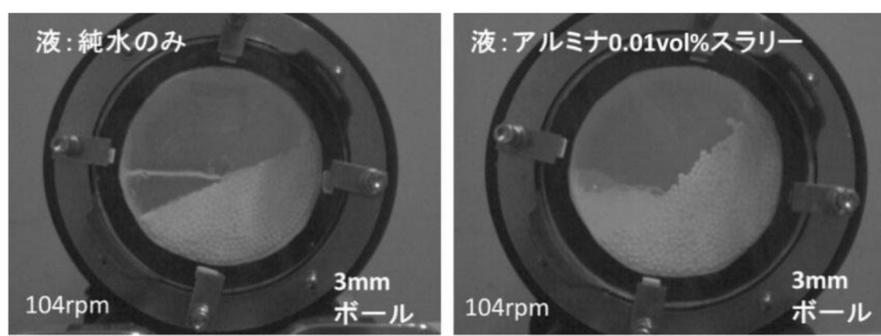
液体の存在を簡易的に表現するため、液中ではボールに浮力および流体抵抗力を作用させることとした。それぞれの力を以下の式で表す。

$$\text{浮力: } F_B = gV_B\rho_s \quad (1)$$

$$\text{流体抵抗力: } F_D = C_d A \rho_s \frac{u_r^2}{2} \quad (2)$$

ここで、 g は重力加速度、 V_B はボール体積、 ρ_s はスラリー密度、 C_d は流体抵抗係数、 A はボール断面積、 u_r は流速を表す。転動ボールミル内の液体の挙動は、実際には自由表面を伴う複雑なものであるが、簡易モデルでは液面の変動はないものとして取り扱い、液体量に応じた液面高さを設定し、その高さ以下に存在するボールに対して浮力および流体抵抗力を作用させている。また、液体の流速を予め与えておくことで計算負荷の低減を図っている。本検討では、転動ボールミル容器壁において容器壁移動速度の 0.5 倍の流速であると仮定し、容器中心において流速 0 となるように半径方向に線形に流速を設定した。

実際の粉碎場では媒液の他に被粉碎物としての粒子が存在するため、液中に粒子を添加した状態で転動ボールミルによるボール挙動の観察を実施した（担当：大阪大学）。シミュレーションではボール挙動に支配的な影響を及ぼすことが知られている摩擦係数を変化させ、両者が相関する条件の探索を行った。図 2 に、ボール径 3mm、固体濃度 0.01vol% のアルミナスラリーの場合の実験結果(a)と、それに対応するシミュレーション結果(b)を示す。



(a)実験におけるボール挙動

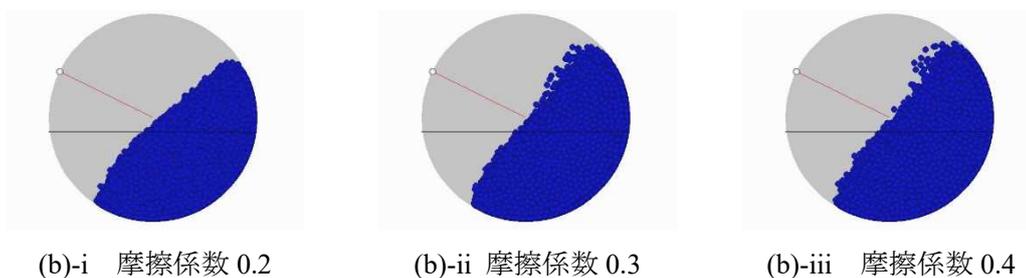


図 2 湿式ボールミルにおけるボール挙動の再現

(回転速度：104 rpm、ボール径：3 mm)

図 2(b)における図中の水平線は液面高さを示しており、半径方向の線は容器回転を可視化するための追跡線である。摩擦係数 0.2 では、ボール持ち上がり高さは実験値と比べてやや小さく、摩擦係数 0.3 で実験値とほぼ一致した。摩擦係数をさらに増加させて 0.4 とした場合も、持ち上がり高さに大きな変化はみられなかった。このことから、実験におけるボール挙動を再現する摩擦係数は少なくとも 0.3 以上であることが示唆された。

定量的に実験値とボール挙動を比較するため、ボール移動速度の観点からシミュレーション結果との比較を行った。各条件におけるボール挙動をハイスピードカメラで撮影し、スロー再生の目視によりボールが容器底部から 45°持ち上げられるまでの所要時間を計測し、その区間でのボール移動速度を求めた(担当：大阪大学)。シミュレーションでは、実験と同様の条件で計算を行い、摩擦係数をパラメータとしてボール移動速度を算出した。図 3 にボール径 3、5、10mm の場合の各粒子濃度における容器内壁速度とボール移動速度の関係を示す。

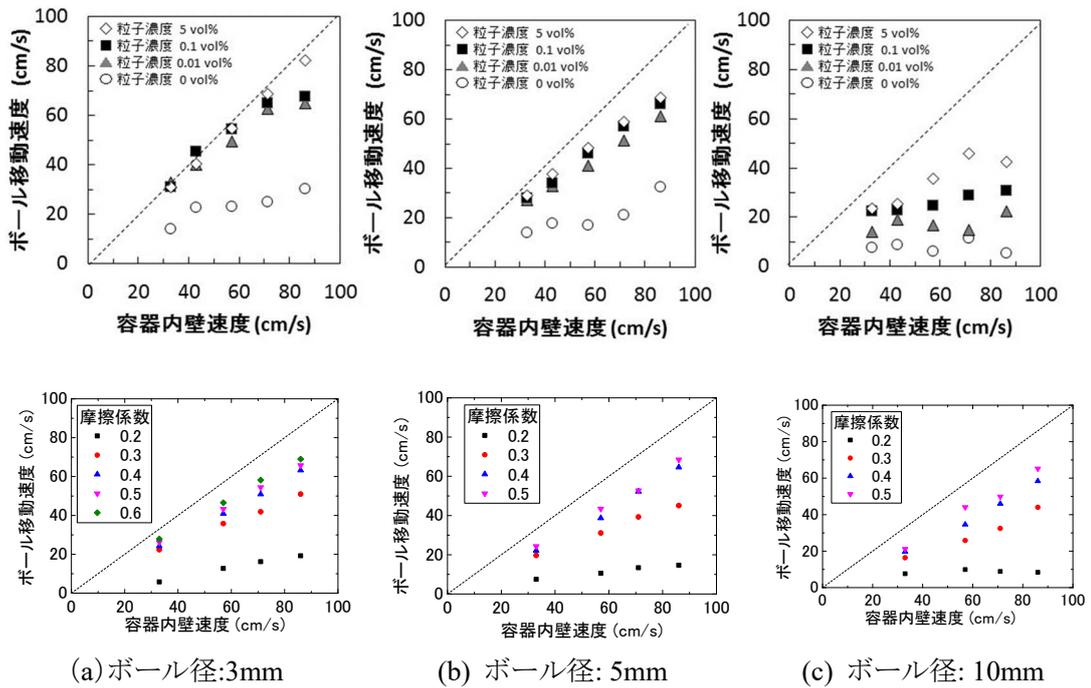


図 3 各粒子濃度における容器内壁速度とボール移動速度の実験及びシミュレーション結果

いずれのボール径においても、摩擦係数 0.2 ではボールはすべり、容器回転速度を増加させてもボール移動速度が変化しないことがわかる。摩擦係数 0.3 以上では容器回転速度の増加に伴いボール移動速度が増加していることがわかる。実験では粒子濃度 0%ではいずれのボール径でもボールがすべっているが、わずかな固体粒子の添加によりすべりが抑制され、ボール移動速度が増加していることがわかる。実験とシミュレーションの結果を比較すると、固体粒子の添加なしの状態では摩擦係数 0.2、固体粒子が添加された状態では摩擦係数 0.4 でおおよそ実験値と一致しており、先述の持ち上がり高さの検討からも全体のボール挙動が一致していることから、摩擦係数 0.4 とすることで湿式転動ボールミルにおけるボール挙動をシミュレーションで再現することに成功した。

2. 転動ミルにおける粉砕実験結果との比較

研究開発項目 2 に記載

3. 媒体ボール径が液体中の砕料粒子運動に及ぼす影響の解析

微粒子懸濁液中で媒体ボール同士が接触する際の砕料粒子の挙動、媒体ボール径が異なる場合、媒体ボール同士の接触角度が異なる場合、砕料粒子径が異なる場合、それぞれについて媒体ボールと接触する粒子の体積に及ぼす影響を解析した。このとき、粒子と流体の運動を同時に表現する必要があった。そこで、新規に DEM-CFD カップリングシミュレーションを構築した。ここで、砕料粒子は DEM(Distinct Element Method)を用いて解析し、流体 CFD (Computational Fluid Dynamics)により表現した。各粒子の運動は以下の式により追跡した。

$$m_p \frac{\partial \mathbf{u}_p}{\partial t} = \mathbf{T}_p + m_p \mathbf{g} + \mathbf{H}_p \quad (3)$$

$$I_p \frac{\partial \boldsymbol{\omega}_p}{\partial t} = \mathbf{R}_p \quad (4)$$

ここで、 \mathbf{u}_p 、 $\boldsymbol{\omega}_p$ は粒子の速度および角速度、 m_p は粒子の質量、 I_p は粒子の慣性モーメント、 \mathbf{T}_p 、 \mathbf{R}_p は粒子間接触によって生じる並進力およびトルク、 \mathbf{g} は重力加速度、 \mathbf{H}_p は次式に示す流体からの作用力を表す。

$$\mathbf{H}_p = V_p (-\nabla p + \rho_f \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_f) + \mathbf{F}_d \quad (5)$$

ここで、 V_p は粒子の体積、 ρ_f は流体の密度、 p は流体の圧力、 $\boldsymbol{\tau}_f$ は流体の粘性応力、 \mathbf{F}_d は流体抵抗力を表す。また、粒子流体間相互作用は局所平均化モデルにより与え、媒体ボールと流体の相互作用は体積力型埋め込み境界法により与えた。以下の式(6)、(7)は、局所平均化された連続の式と Navier-Stokes 式であり、直交格子を用いて HSMAC 法により解いた。また、体積力型埋め込み境界法による強制力は外力として与えた。

$$\frac{\partial \varepsilon_f}{\partial t} + \nabla \cdot \varepsilon_f \mathbf{u}_f \quad (6)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_f \mathbf{u}_f}{\partial t} + \nabla \varepsilon_f \mathbf{u}_f \cdot \mathbf{u}_f = \varepsilon_f \left(-\frac{1}{\rho_f} \nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_f + \mathbf{f}_p + \mathbf{g} \right) + \mathbf{f}_{\text{ball}} \quad (7)$$

ここで、 ε_f は流体の占める体積割合、 \mathbf{u}_f は流体の速度、 \mathbf{f}_p は粒子-流体間相互作用、 \mathbf{f}_{ball} はボール-流体間相互作用である。ただし、ここでは、一方は固定された 2 つの媒体ボールが接触する際の媒体ボール周りでの砕料粒子挙動を解析するものとし、移動する媒体ボールは接触するまで一定速度で運動し、その後逆向きに一定速度で離れていくものとした。また、砕料粒子の物性にはアルミナ粒子の物性を用いた。

まず、媒体ボール径を 0.25 – 2.0 mm まで変化させた際のボール周りの砕料粒子挙動の解

析におけるシミュレーション条件を表 1 に示す。また、シミュレーションの模式図とシミュレーション結果をそれぞれ図 4 および図 5 に示す。

表 1 ボール周りの碎料粒子挙動の影響の解析におけるシミュレーション条件

Fluid (流体)		
Density (密度)	g/cm ³	1.0
Viscosity (粘度)	Pa · s	1.0×10 ⁻³
Particle (粒子)		
Density (密度)	g/cm ³	3.95
Diameter (粒子径)	Mm	0.01
Ball (ボール)		
Diameter D_b (ボール径)	Mm	0.25-2.0
Relative velocity (相対速度)	mm/s	200.0

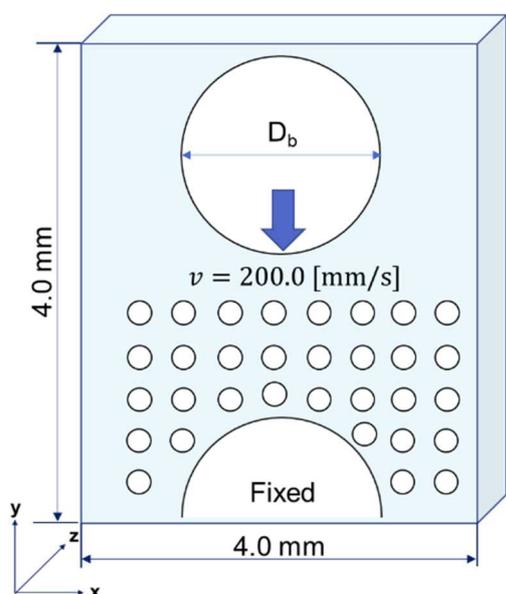


図 4 シミュレーション条件の模式図

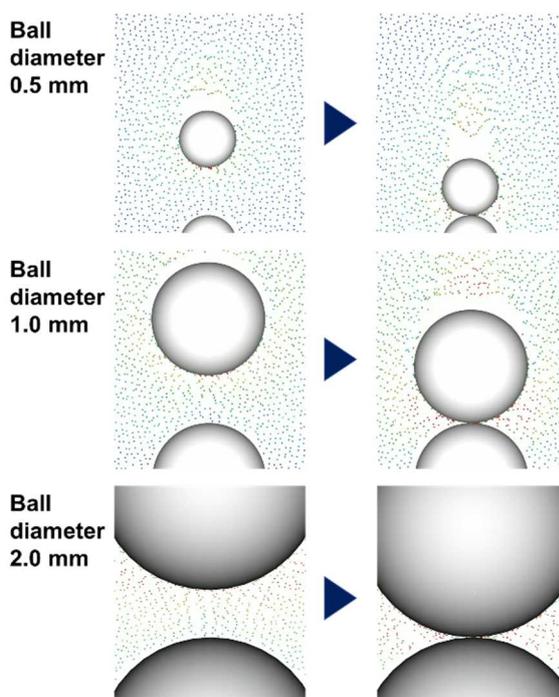


図 5 ボール径が碎料粒子挙動に及ぼす影響

これらの結果から、媒体ボール落下時に形成される流れにより、媒体ボール周りの碎料粒子は媒体ボールの衝突を回避する挙動を示し、その回避挙動は媒体ボール径が大きいほど顕著に現れることが確認された。これは、媒体ボール径が増大するにつれて、媒体ボール周りの流速が速くなることに起因すると考えられる。一方で、媒体ボール径が増大すると、曲率の低減により、幾何学的に粒子と接触可能な体積も増大するため、媒体ボール同士の接触

点から離れた砕料粒子が媒体ボールに捕らえられる挙動を確認することができた。また、媒体ボール径と媒体ボールに捕らえられた砕料粒子の体積(捕獲粒子体積)の関係について調べると、**図 6** となり、媒体ボール径が変化しても、捕獲粒子体積はほとんど変化しないことが明らかとなった。

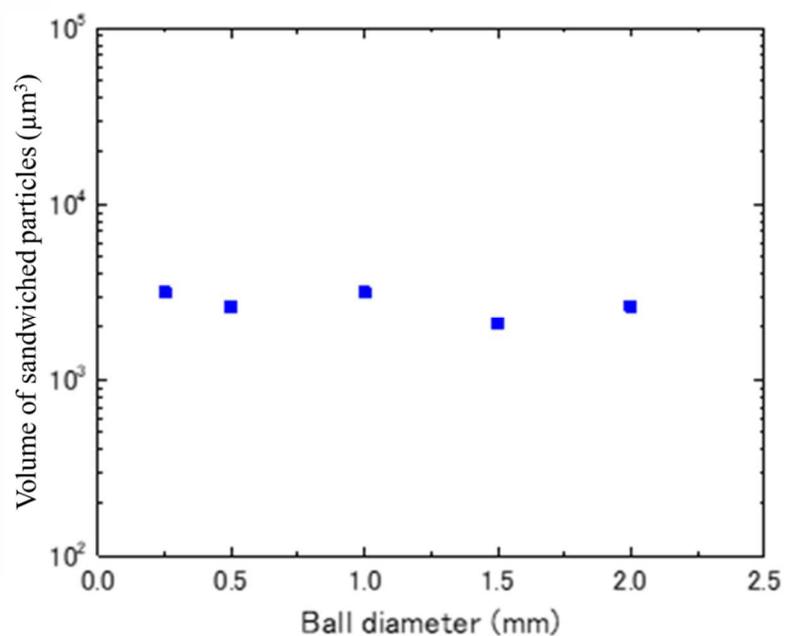


図 6 媒体ボール径と接触する捕獲粒子体積の関係

4. 本項目非公開

5. 碎料粒子径が液体中の碎料粒子運動に及ぼす影響の解析

碎料粒子径を $5.0 - 50.0 \mu\text{m}$ まで変化させた際のボール周りの碎料粒子の挙動の解析におけるシミュレーション条件を表 3 に示す。また、シミュレーション条件の模式図とシミュレーション結果をそれぞれ図 10 及び図 11 に示す。

表 3 碎料粒子径の影響の解析におけるシミュレーション条件

Fluid (流体)		
Density (密度)	g/cm^3	1.0
Viscosity (粘度)	$\text{Pa} \cdot \text{s}$	1.0×10^{-3}
Particle (粒子)		
Density (密度)	g/cm^3	3.95
Diameter (粒子径)	Mm	0.005-0.05
Ball (ボール)		
Diameter D_b (ボール径)	Mm	1.0
Relative velocity (相対速度)	mm/s	200.0

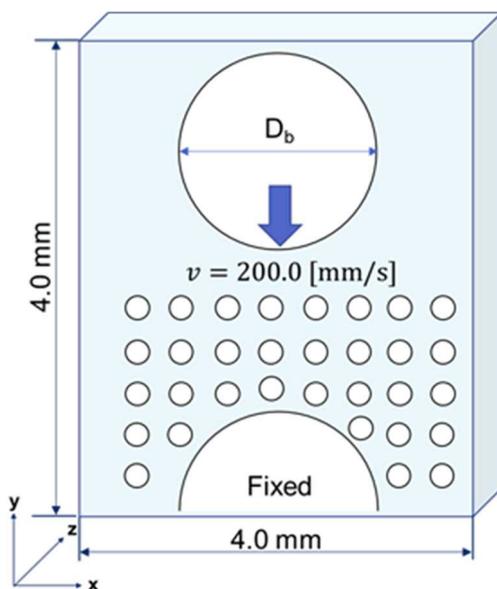


図 10 シミュレーション条件の模式図

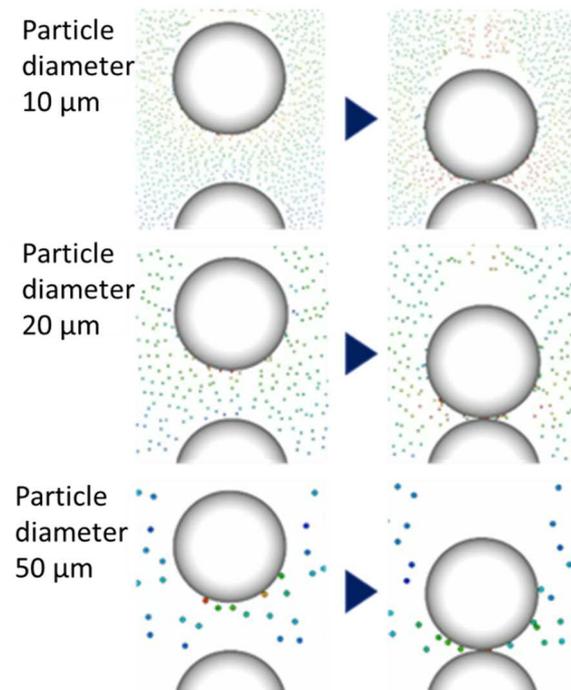


図 11 碎料粒子径と碎料粒子挙動の関係

これらの結果から、碎料粒子径が小さくなると Stokes 数も減少するため、流体流れにより媒体ボールをより強く回避する挙動を示した。また、碎料粒子径と媒体ボールと接触した碎料粒子体積の関係について調べると、図 12 となり、碎料粒子径が小さくなると、一度の

衝突で捕獲される砕料粒子体積が劇的に減少することが明らかとなった。

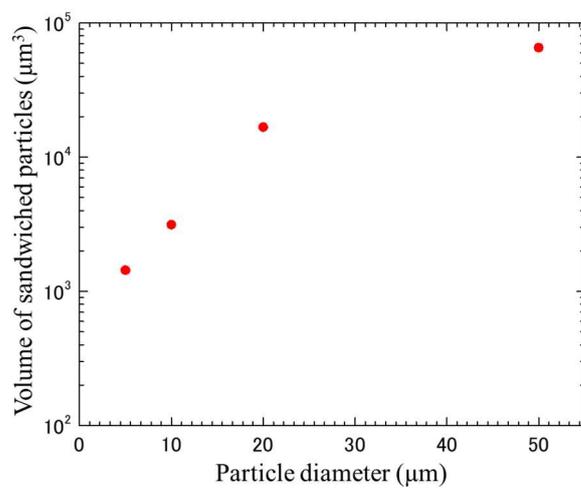


図 12 砕料粒子径と捕獲粒子体積の関係

6. 本項目非公開

7. 本項目非公開

研究開発項目 2 :

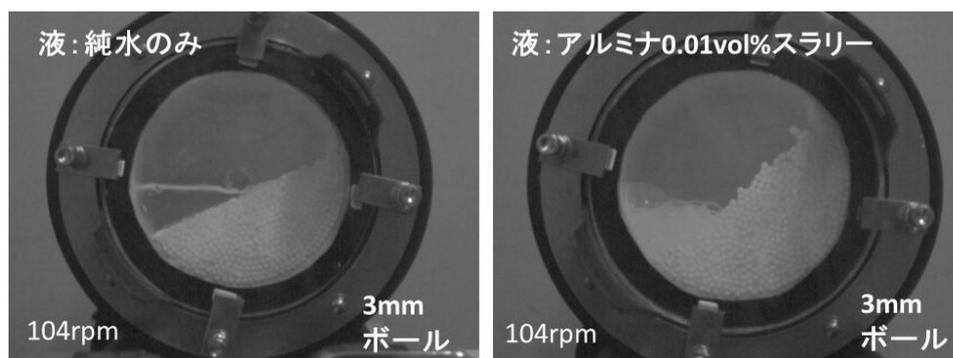
液中粉砕における限界粒子径制御、凝集粒子抑制、コンタミネーション抑制手法の開発

1. 転動ボールミルを用いた液中でのボール運動の観察およびシミュレーション結果と粉砕結果の相関関係の検討

① 液中転動ボールミルにおけるボール運動の観察

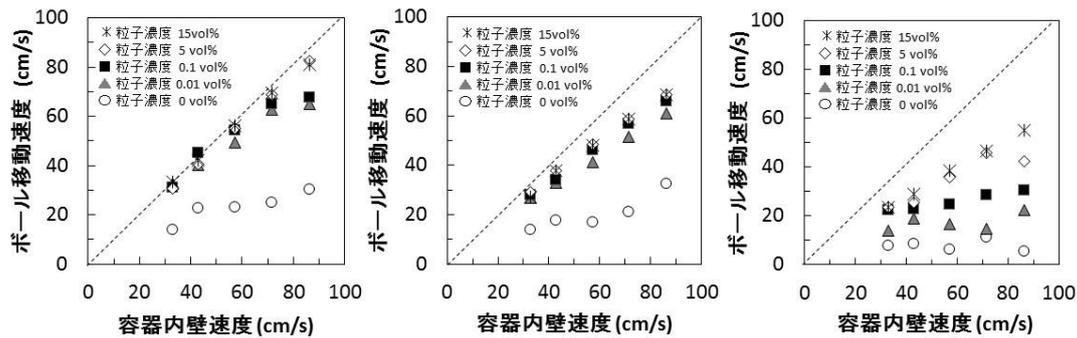
水中転動ボールミルにおけるボールの流動状態に及ぼす各条件の影響を検討するため、平成 28 年度に導入したデジタル高速度カメラおよび画像解析システムを用いた観察を行った。内径 105mm のジルコニアポットとジルコニアボールを用い、媒液には純水の他にアルミナ微粒子を分散させたスラリーを用いた。ここで、ボール充填率は 40%、液（スラリー）充填量はボール層の空隙の 1.5 倍の体積量とした。

観察の結果、純水のみでは容器速度に比べてボールの速度が明らかに遅くなっていたが、わずかな粒子濃度のスラリーでも、ボール速度は大幅に改善され、ボールの運動は活発になった（図 18）。ボールの移動速度を計測したところ、図 19 に示すように、ボール径 3mm の場合は、わずかな粒子濃度でボール速度は容器内壁速度付近まで増大した。ここで、実験した最高速度は臨界回転数（壁面における粒子が遠心力によって内壁に固定される最小回転数の計算値）の 1.2 倍の速度に相当するが、容器の上部ではボールは落下しており、ボールが完全に張り付いたままになる状態は観察されなかった。一方、ボール径 10mm の場合は粒子濃度 15vol%においてもまだボール速度が容器内壁速度よりも明らかに低い状態であった。



(a) 液体として純水を用いた場合 (b)アルミナ 0.01vol%スラリーの場合

図 18 媒液が純水のみの場合と粒子を添加した場合の転動ボールミル内の流動状態



(a) ボール径 3mm (b) ボール径 5mm (c) ボール径 10mm

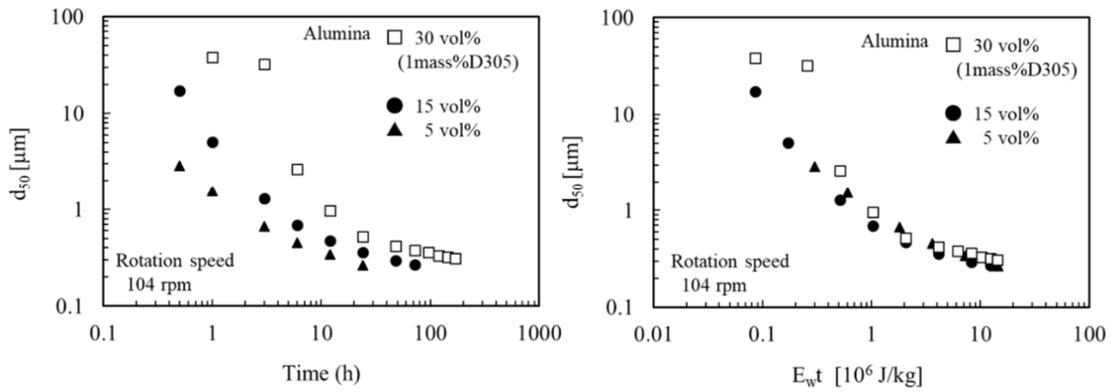
図 19 水中ボールミルにおける容器内壁速度とボール移動速度との関係

これらの観察データを DEM シミュレーションにおける摩擦係数などに反映させ、解析を行った。シミュレーション計算により、粉砕の進行を支配する主要な因子として、式(11)で示される衝突エネルギー E が算出された。ここで、 m はボールの質量、 v_R はボール間の相対速度、 t_s は計算対象時間、 n は衝突回数を示す。さらに E を粉体質量あたりに換算した量 E_w (J/s/kg) と、粉砕時間 t を乗じた積算衝突エネルギー $E_w t$ を用いて結果を整理した。

$$E = \frac{1}{t_s} \sum_{j=1}^n \left(\frac{1}{2} m v_{Rj}^2 \right) \quad (11)$$

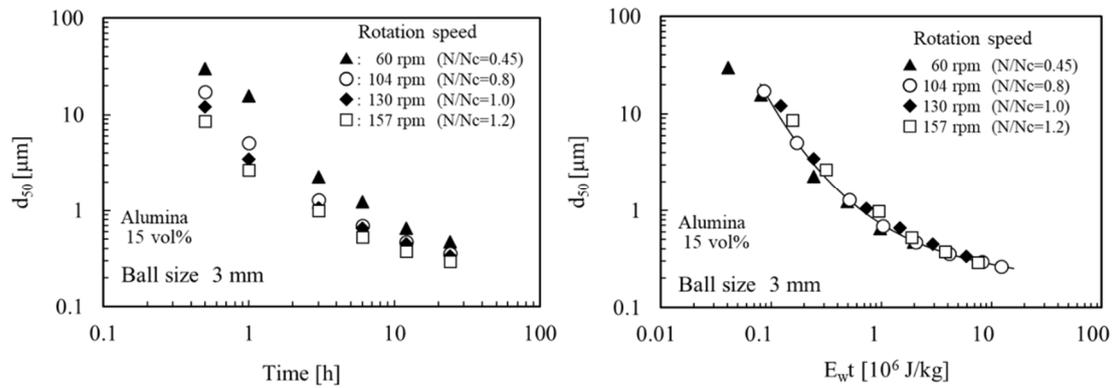
② 粉砕結果とシミュレーション結果の関係

粉砕実験には、砕料としてアルミナ粉体（住友化学株製 A26, $d_{50}=42\mu\text{m}$, $d_{\text{BET}}=0.4\mu\text{m}$ ）を用い、内部観察した場合と同じく、ジルコニアポット（内径 105mm）、ジルコニアボールを用いて、転動ボールミルによる水中粉砕を行った。ここで、ボールおよびスラリーの充填量は①の観察実験と同じとした。得られた実験結果における粒子径の変化を衝突エネルギーの積算値によって整理した。本実験では、粒子径測定には、レーザー回折散乱法（装置: Microtrac 3300EXII）を用い、0.05%ヘキサメタリン酸水溶液を媒液として液中で測定した。図 20 に、固体濃度が異なる条件での粉砕品の粒子径の変化を示す。図の左の粒子径と時間の関係では、粒子濃度に応じた変化がそれぞれの曲線で示されているが、積算の衝突エネルギーを横軸にとると、粒子径データのプロットは一本の曲線付近に集まっている。次に、図 21 には、回転数を変えて実験した場合の粒子径の変化を示す。



(a) 粒子径と粉砕時間の関係 (b) 粒子径と積算衝突エネルギーの関係

図 20 粉砕における固体濃度の影響



(a) 粒子径と粉砕時間の関係 (b) 粒子径と積算衝突エネルギーの関係

図 21 粉砕における回転数の影響

図 21 より、回転数 157rpm では臨界回転数を超えているが、粉砕の結果は高い回転数で処理するほど、短時間処理で小さい粒子径に到達している。これらのデータについても、積算の衝突エネルギーを横軸にとると、一本の曲線で整理することができた。このことより、一つの基本的な条件での粉砕データがあれば、他の条件での任意の粒子径分布を推算することができる。図 22 に推算径の求め方の例を示す。また、図 23 にこの方法で求めた粒子径と実験データを比較した例を示す。

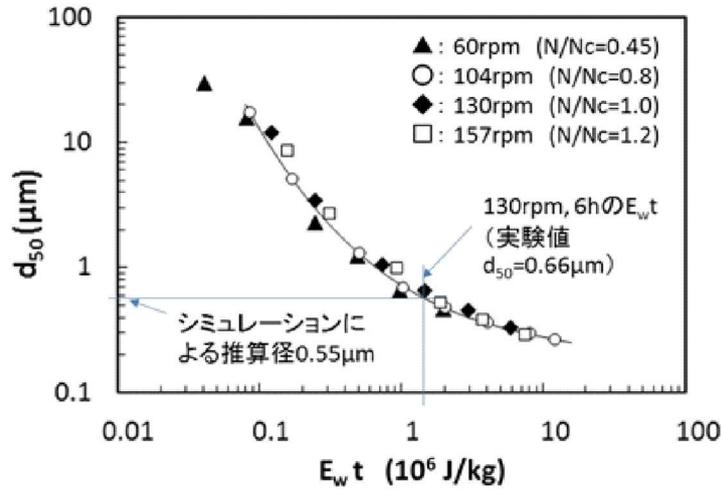


図 22 シミュレーションによる推算径の求め方

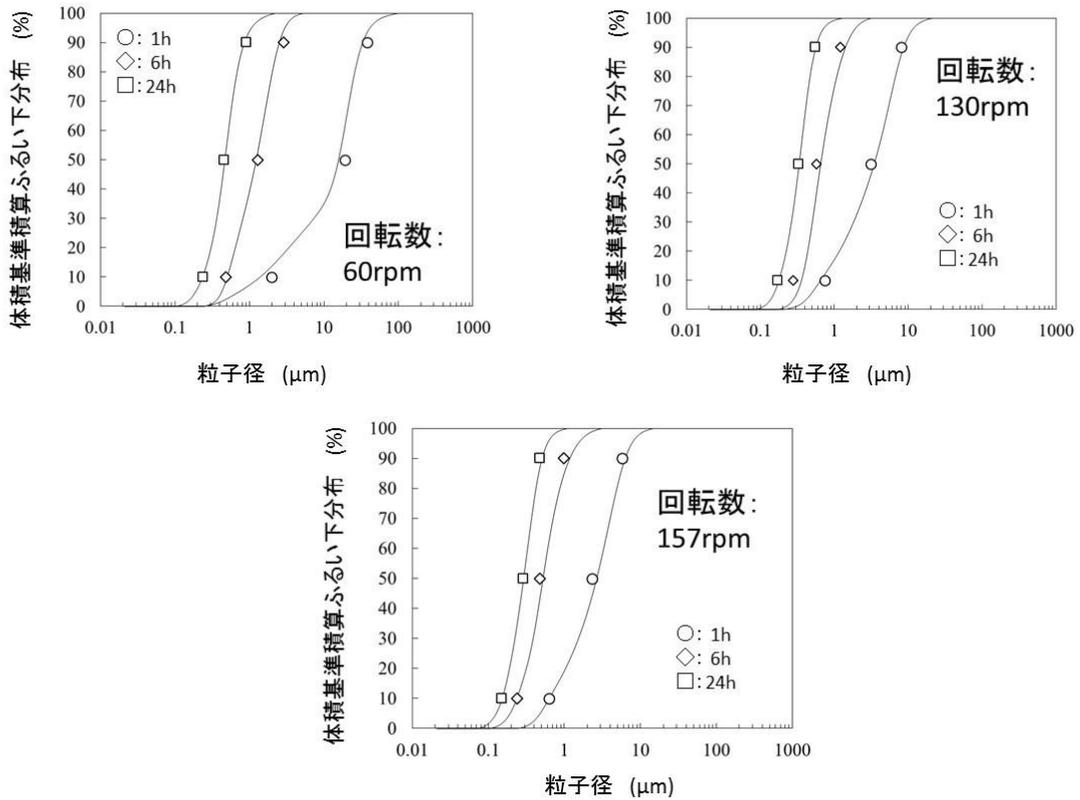


図 23 基準曲線から求めたエネルギー相当径と実験データの照合

図 23 では、回転数 104rpm での粉砕データを基準曲線として、回転数 60,130,157rpm の粉砕時間 1,6,24h について、 d_{50}, d_{10}, d_{90} の推算値を求め、プロットした。図中の実線は粉砕実験

で実測した粒子径分布曲線を示す。図より、各プロットは、実験データの線に近いところに位置していることが示されている。このように、一条件の基礎実験データから、他の条件での粒子径分布を推定することが可能である。以上のように CP1 と CP2 を達成した。

CP1

転動ボールミルに対するシミュレーションツールの適用可能性を確認（平成 29 年度末）
作成された粒子運動シミュレーションツールを大阪大学で得られた転動ボールミルの粉碎結果に適用し、粉碎品の粒子径分布と粉碎時間との関係を解析できることを確認。

CP2

転動ボールミルによる粉碎実験結果とシミュレーション結果との整合性を確認
（平成 29 年度末）
東北大学で作成された粒子運動シミュレーションツールを転動ボールミルの粉碎結果に適用し、粉碎品の粒子径分布と粉碎時間との関係を解析できることを確認。

2. 液中遊星ボールミルにおけるシミュレーション結果と粉碎実験結果の相関関係の検討

① 粉碎実験に用いた遊星ボールミル装置

遊星ボールミルを用いることにより、高い粉碎速度での実験を検討した。遊星ボールミル装置には、平成 30 年 9 月までは、研究開発項目 3 の非加熱合成の検討で使用している装置（株栗本鐵工所製 BX254E）を用いたが、同年 10 月に粉碎実験専用の装置を導入し、実験を加速させた。新装置は非加熱合成用の装置と同型機であるが、粉碎用ポットにメモリ内蔵型温度センサを取付けて、運転中の温度上昇を直接測定可能にした。装置の公転直径は 250mm、回転の自/公転比は 0.497 で一定（同方向）であり、公転の回転数に連動して、遠心加速度が増減する。また、この装置の回転軸は鉛直方向となっている。遠心加速度は最大 150 G まで設定が可能であり、公転の回転数がそれぞれ 314, 497, 702, 861 rpm の時に遠心加速度が 20, 50, 100, 150 G に達する。ミルポットは SUS304 製で、内径は 50mm（容量 170mL）である。これらの仕様を反映し、遊星ボールミルにおけるボール運動のシミュレーションが行われた。

粉碎実験においては、ボール充填量を 40%、スラリー充填量をボール層の空隙の 1.5 倍体積と、転動ボールミルでの条件と同じとし、遠心加速度を 20,50,100G と変化させた。さらにボール径についても 1, 2, 3, 5 mm と変化させて条件による影響を検討した。

② シミュレーションから算出された衝突エネルギー

シミュレーションの結果をより詳しく解析するため、式(11)の総和の演算子内の式(12)で示される衝突 1 回のエネルギー e を横軸にとり、衝突エネルギー分布として整理し、各条件でのシミュレーション結果を比較した。

$$e_j = \frac{1}{2} m v_{Rj}^2 \quad (12)$$

図 24、25 に遠心加速度およびボール径を変化させた場合の衝突エネルギー分布を示した。それぞれの図の下段は、ある 1 回のエネルギー e に相当する衝突の回数 n_e 、中段は e と n_e の積をとり、エネルギーの単位に変換した度数分布、上段はエネルギーの累積分布を示す。その累積分布の最大値が、式(12)の衝突エネルギー（単位時間当たりの累積値） E に相当する。図 24、25 より、1 回の衝突エネルギー e が分布する領域が各条件によって異なるため、1 回の衝突エネルギー e の代表値として、図 25 に示すようにエネルギーの累積値 E の 1/2 の大きさに相当する e の値を中央値 $e_{1/2}$ と定義し、各条件について算出した。図 26 に遠心加速度およびボール径を変えた各条件での $e_{1/2}$ と E の値を示した。

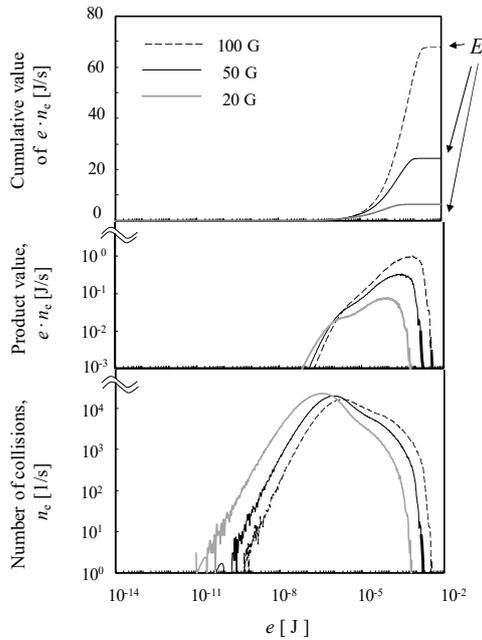


図 24 水中遊星ボールミルでの
衝突エネルギー分布
(遠心加速度の影響：ボール径 3mm)

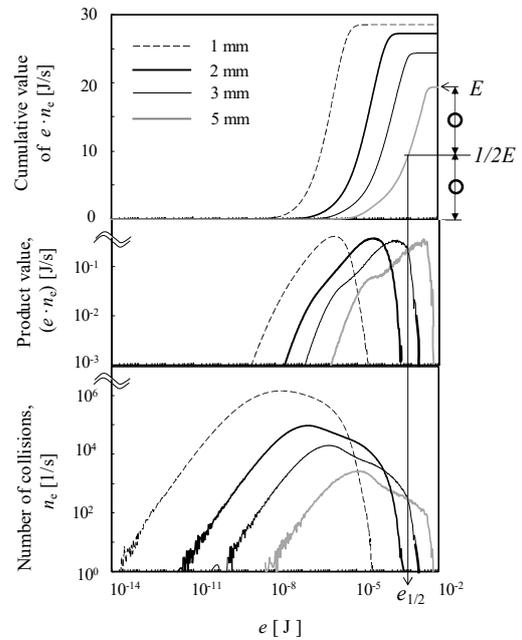


図 25 水中遊星ボールミルでの
衝突エネルギー分布
(ボール径の影響：遠心加速度 50G)

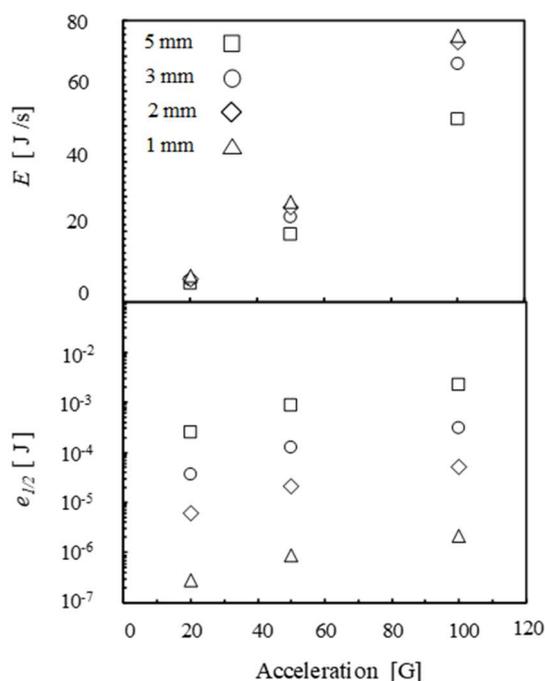


図 26 水中遊星ボールミルにおける各遠心加速度およびボール径による衝突エネルギー分布の中央値 $e_{1/2}$ および衝突エネルギーの累積値 E の変化

図 26 より、 $e_{1/2}$ は遠心加速度の増大により増大するが、ボール径の増大によってもさらに大きく増大する傾向が示されている。一方、累積値 E は、小さいボールの方が大きいボールに比べて、同等かそれ以上に大きくなっている。小さいボール径では $e_{1/2}$ は小さいが、衝突回数は格段に多いため、このような傾向となったと考えられる。

③ 遊星ボールミルによる液中粉碎実験結果とシミュレーション結果との関係

ジルコニアボール径を 1,2,3,5mm、遠心加速度を 20, 50, 100 G と変えて、遊星ボールミルによる水中粉碎実験を行った。転動ボールミルでの実験と同じく、砕料はアルミナ (A26 : $d_{50}=42\mu\text{m}$)、ボール充填率は 40% とし、固体濃度を 15vol%、スラリー充填量をボール充填層中の空隙の 1.5 倍の体積とした。

図 27 に粉碎粒子径と粉碎時間 t との関係を示す。ボール径が小さく、遠心加速度が大きい条件ほど、同じ粉碎時間で、小さい粒子径に到達している。また、積算衝突エネルギー $E_w t$ を用いて整理した結果を図 28 に示す。転動ボールミルで回転数を変えた実験では、粒子径 vs $E_w t$ のプロットは 1 本の曲線上に集まっており、良い相関が認められたが、今回の遊星ボールミル実験での異なる条件では、粒子径 vs $E_w t$ のプロットは 1 本の曲線にはまとまらなかった。

そこで、各条件での結果の関係をさらに詳しく比較するため、 d_{50} が $0.5\mu\text{m}$ まで粉碎された時点での積算衝突エネルギー $E_w t^* (0.5\mu\text{m})$ を、それぞれのプロットの相関曲線から求めた。得られた $E_w t^* (0.5\mu\text{m})$ を図 29 に示した。ここで図の横軸には、1 回の衝突

エネルギー e の代表値 $e_{1/2}$ をとり、 $E_w t^* (0.5\mu\text{m})$ vs $e_{1/2}$ の関係を示した。

図 29 中に示される遊星ボールミルでの各条件のプロットより、遠心加速度あるいはボール径が大きい条件ほど、 $e_{1/2}$ は大きくなり、高エネルギー側に位置するが、高エネルギー側にある条件ほど、 d_{50} が $0.5\mu\text{m}$ になるまで粉砕するために要する積算衝突エネルギーが大きくなる傾向が示された。逆にボール径が小さく、遠心加速度が小さい条件ほど、 $e_{1/2}$ は低エネルギーとなるが、衝突エネルギーの観点から見たエネルギー効率は高いことが示された。ここで、 $E_w t^* (0.5\mu\text{m})$ と $e_{1/2}$ の対数値の相関曲線を最小自乗法により決定し、図中に示した。図より 1 本の曲線付近に $E_w t^* (0.5\mu\text{m})$ vs $e_{1/2}$ のプロットが集まっており、 $E_w t^* (0.5\mu\text{m})$ と $e_{1/2}$ との間に強い相関があることが示された。

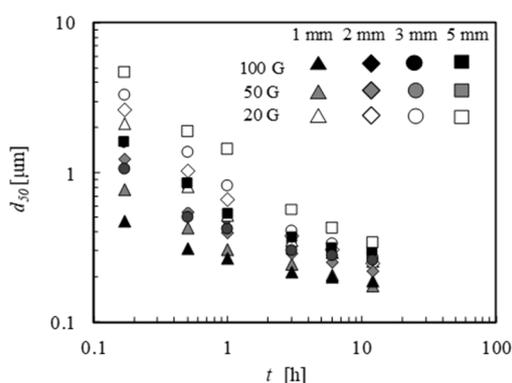


図 27 水中遊星ボールミル粉砕結果
(粒子径 d_{50} と粉砕時間 t の関係)

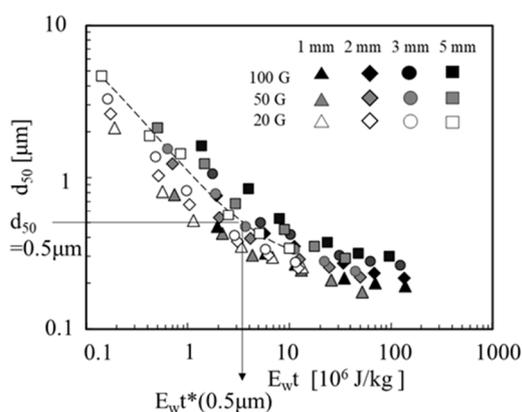


図 28 水中遊星ボールミル粉砕結果
(粒子径 d_{50} と $E_w t$ の関係)

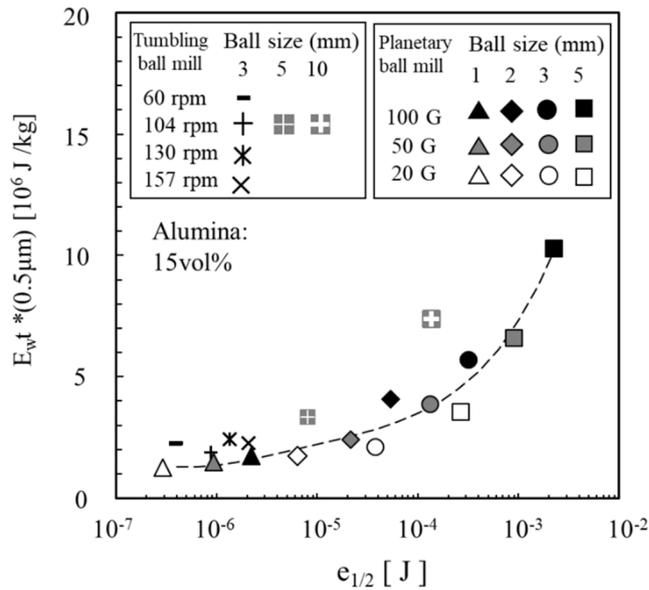


図 29 衝突エネルギー分布の中央値 $e_{1/2}$ と $d_{50}=0.5\mu\text{m}$ まで粉砕するために要する積算衝突エネルギー $E_{wt}*(0.5\mu\text{m})$ の関係

また、図 29 中には、転動ボールミルにおける結果もプロットした。転動ボールミルにおけるボール径 3mm の $e_{1/2}$ は遊星ボールミルでのボール径 1mm の場合に近いエネルギー値となっている。機種の違いによるシミュレーションへの影響を精査する必要があるが、この図においては、転動ボールミルにおける $E_{wt}*(0.5\mu\text{m})$ の方が、遊星ボールミルよりもやや大きい値となった。

3. 本項目非公開

4. 本項目非公開

5. 本項目非公開

6. 本項目非公開

7. 粉砕試料の成形・焼結特性評価

① 成形・焼結評価用試料の調製

前述の第 4 項で示したように、本実験のアルミナ粉砕では、 $d_{50}=0.5\mu\text{m}$ までは比較的、ジ

ルコニアの混入量の増大が緩やかであることから、 $d_{50}=0.5\mu\text{m}$ の粉砕スラリーを用いて、成形・焼結の検討を行った。遊星ボールミルでの水中粉砕条件として、ボール径 1mm、遠心加速度 50G、粉砕時間 20min で $d_{50}=0.5\mu\text{m}$ が得られた。また、本実験で用いた遊星ボールミルでは容器がステンレス製であるため、鉄などの金属の混入も生じている。そこで、第 6 項でも一部述べた酸洗浄処理を行った。アルミナ 15vol%の粉砕スラリー試料 10g に対し、5M 塩酸 50g を加えて攪拌後、7 日静置し、遠心分離を行って、上澄みを除去し、pH5 以上となるまで、純水の添加と遠心分離を繰り返した。酸洗浄処理の最後に加える純水量を調整し、元のアルミナ 15vol%の固体濃度のスラリーに調整した。

表 5 に酸洗浄処理前後のアルミナ粉砕試料中のコンタミネーションの評価結果を示す。ここでジルコニアの評価方法については前項と同様であり、鉄の評価には、マグネタイトとアルミナの既知組成の混合粉体を調製し、検量線を作成して評価に用いた。表 5 より、ジルコニア混入量は酸洗浄処理前 0.92mass%であり、酸洗浄処理後は 0.36mass%と減少していた。これは酸洗浄工程中の遠心分離での上澄み液の除去の際に、微量の超微粒子が上澄み液とともに除去されたためと考えられる。図 43 に酸洗浄処理前後の粉砕スラリーの粒子径分布測定結果を示すが、レーザー回折散乱法による粒子径分布測定では、両者の粒子径分布の差異はほとんど無く、分布曲線は全く重なっているように見える。

表 5 酸洗浄処理前後のアルミナ粉砕試料のコンタミネーション評価結果 (遊星ボールミルによる水中粉砕 ボール径 1mm, 遠心加速度 50G 粉砕時間 20min)

	酸洗浄処理前	酸洗浄処理後
ZrO ₂ (mass%)	0.92	0.36
Fe (mass%)	0.04	0.03

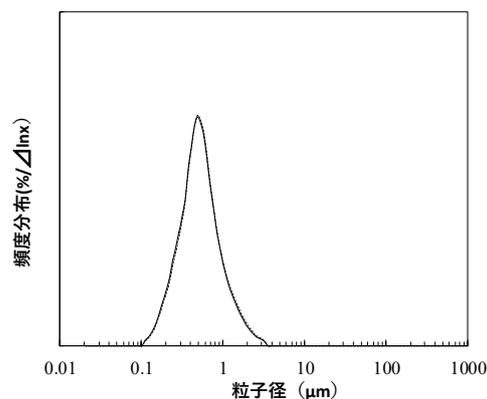


図 43 酸洗浄処理前後の粉砕スラリーの粒子径分布

② 成形・焼結試験

上記のアルミナ粉砕スラリー試料を用いて、石膏型による鋳込み成形を行った。スラリーを真空脱泡した後、幅 6mm、長さ 50mm の枠の石膏型に流し込み、静置した。12h 後、型から試料を取り外し、乾燥を行い、1300°C、3h の焼成を行った。焼成体を直方体に削り加工し、焼成温度 1500、1600°C で 3h の焼成を行った。ここで、アルミナ粉砕スラリーは、酸洗浄処理品、酸洗浄未処理品のそれぞれを用いて検討した。

焼成温度 1500 および 1600°C の焼結体試料について、アルキメデス法による密度測定を実施した。ここで、媒液には水を用いた。一部の試料で、内部への液の浸み込みの影響が見ら

れたため、各試料の表面にグリースを塗布して測定を行った。表 6 にその結果を示す。

表 6 より、酸洗浄処理品では、焼成温度 1500°Cですでに、相対密度が 90%以上となった。一方、酸洗浄未処理品では、1500°Cでは、酸洗浄処理品よりも明らかに焼結密度が低かったが、1600°Cでは酸洗浄処理品と同じく、95%以上の密度まで上昇した。

表 6 焼結体試料のアルキメデス法による密度測定結果

(アルミナの真密度を 3.98g/cm³ として相対密度を算出)

	焼成温度1500°C			焼成温度1600°C		
	相対密度(%RD)			相対密度(%RD)		
	①	②	平均	①	②	平均
酸洗浄処理	94.8	93.3	94.1	95.9	97.3	96.7
酸洗浄なし	86.9	84.7	85.9	96.7	96.1	96.5

また、図 44 に 1500°Cの焼結体試料の SEM による組織観察の結果を示す。酸洗浄処理品は、1500°Cでもある程度まで緻密化が進んでいる様子が観察された。結晶粒のサイズは 2～3μm 程度であった。酸洗浄未処理品は同じ焼結温度条件では、粒成長が少なく、混入したジルコニア粒子の影響で粒成長が抑制されていると考えられる。

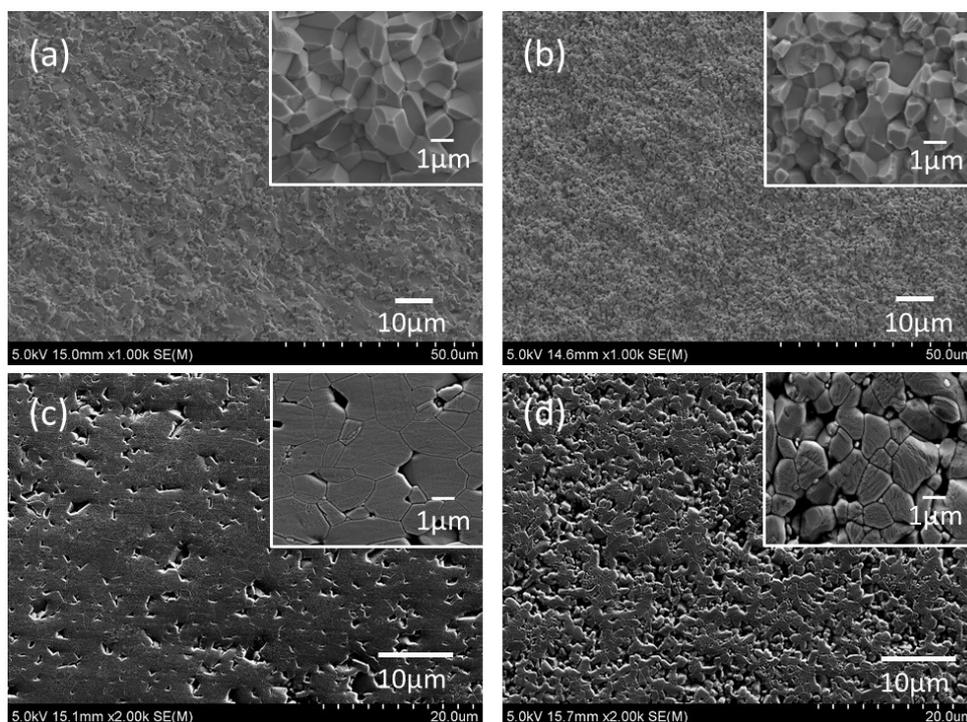


図 44 1500°C焼結体試料の断面 SEM 像：破断面(a)酸洗浄品、(b)酸洗浄未処理品、破断面研磨+サーマルエッチング処理表面 (c)酸洗浄品、(d)酸洗浄未処理品

8. コロイドプロセス用アルミナ粉砕試料の調製

EPD による成膜試験用試料として、アルミナ粉砕試料を調製し、NIMS に提供した。

まず、平成 29 年度は、転動ボールミルにより $d_{50}=0.3\mu\text{m}$ まで粉砕したアルミナ 5vol% の水系粉砕スラリーを提供した。水媒液による成膜不良が生じたため、粉砕における媒液を IPA に変えて同じく $d_{50}=0.3\mu\text{m}$ 、固体濃度 5vol% の粉砕スラリーを提供し、良好に成膜できることが確認された。

平成 30 年度は、遊星ボールミルによる水中粉砕で、上記と同じく $d_{50}=0.3\mu\text{m}$ まで粉砕した試料を調製した。前述した第 7 項のようにステンレス容器からの金属コンタミ低減のため、酸洗浄処理を行ったが、この時は、処理後に乾燥を行い、乾粉の状態を試料を提供した。EPD による成膜においては、乾燥時に生成した凝集が影響した可能性が考えられた。

平成 31 年度（令和元年度）は、上記の点を考慮し、試料の乾燥は行わず、水系スラリーの状態を試料提供した。スラリー試料は、前項 7 で述べた酸洗浄処理品に相当する。ジルコニア混入量の低減を考慮し、 $d_{50}=0.5\mu\text{m}$ まで粉砕した粉砕スラリーで、酸洗浄処理後 15vol% に調製した水系スラリーを提供した。NIMS において、水系スラリーから良好に EPD による成膜ができる手法が検討された。

また、令和 2 年度は、攪拌媒体型ビーズミルによる水中粉砕によって得たアルミナ 15vol%、 $d_{50}=0.5\mu\text{m}$ のスラリーを NIMS に提供した。

研究開発項目 3 :

非加熱機械的処理による液中ナノ粒子合成プロセスの開発

1. 遊星ボールミルによる複合酸化物ナノ粒子の合成

1-1 遊星ボールミルによるチタン酸リチウム水和物の合成

平成 28 年度および平成 29 年度は特にリチウムイオン電池 (LIB) の負極粒子の合成に注力し、LIB 負極として作動する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) へ変換可能な層状構造を有するチタン酸リチウム水和物 ($\text{Li}_{1.81}\text{H}_{0.19}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, LHTO) を、遊星ボールミルを用いた水中での湿式処理により合成した。原料粉体として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ および TiO_2 を用い、ステンレス製ミル容器 (内容積 170 cm^3) に直径 2 mm の ZrO_2 ボール (100 g)、蒸留水 (30 mL) とともに原料粉体 (3 g , Li/Ti モル比 0.905) を入れ、遠心加速度や処理時間を変化させて処理した。その結果、本手法によって LHTO が合成されることを明らかにし、さらに遠心加速度や処理時間の増大とともに LHTO の生成率が増加することを見出した (図 45)。また、添加する水の量や Li/Ti 比によって生成相が異なることを明らかにしたが、LHTO は幅広い処理条件下において常に生成することを確認した。これまで、LHTO の合成においては高温・高圧下の水溶液中で Li 源や Ti 源を溶解し、LHTO を析出させる水熱法が用いられていたが、粉砕機を用いた湿式処理で、かつ非加熱で LHTO の合成を達成した例は無い。

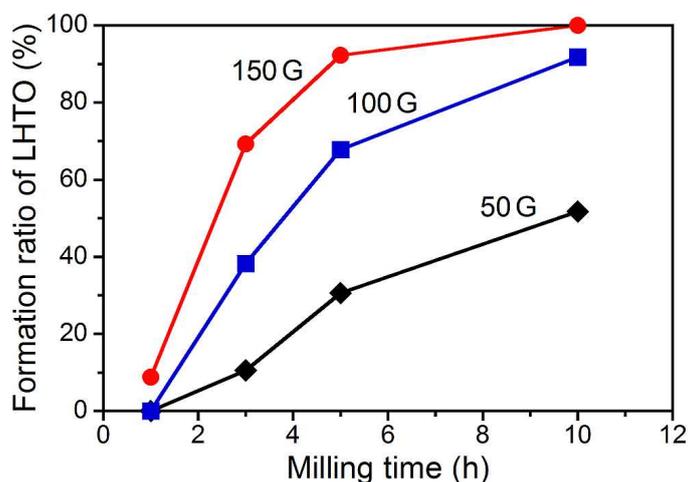


図 45 遠心加速度および粉砕時間に対する LHTO の生成率

さらに、遊星ボールミル処理により LHTO が生成する過程を調査するため、遠心加速度 150 G の各処理時間で得られた生成物の TEM 観察を行った (図 46)。使用した TiO_2 粒子は粒子径が約 5 nm の非常に微細な粒子であるが、遊星ボールミル処理によってさらに微細化されると同時に凝集が進行した。LHTO の生成が顕著に現れ始める 3 h 処理において、1 辺

が 100 nm 以下のナノシート状の LHTO 粒子が観察された。10 h 処理では、生成したナノシートが端から巻かれたナノチューブ状へと変化した。従来の乾式での機械的処理による粒子合成では、粒子に形態を付与することは困難であったが、湿式での処理では水溶液内への原料粒子の溶解と析出によって粒子が生成するため、生成物の結晶構造を反映した形態を付与することが可能になると考えられる。そのため、粉碎機を活用したナノ粒子合成に留まらず、より簡便な手法で形態を付与して材料特性を向上させる製造プロセス革新に寄与できるものと考えられる。

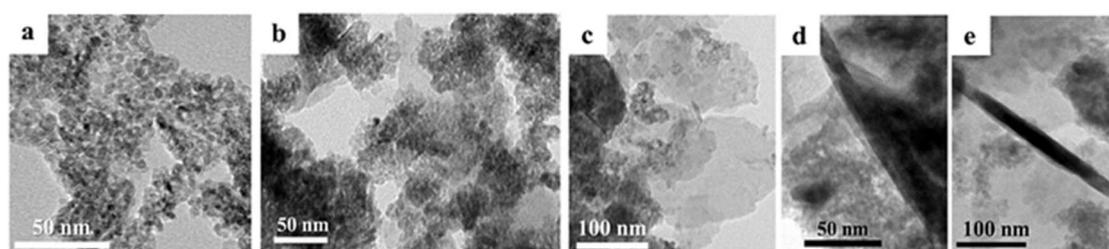


図 46 (a) 原料 TiO_2 および 150 G 処理物の TEM 像 : (b) 1 h, (c) 3 h, (d,e) 10 h

合成された LHTO 粉体を熱処理し、LIB 負極活物質 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) への変換を行った。作製された LTO の負極特性を評価するため、コインセルを作製した。LTO 粉体は導電助剤、バインダーとともに有機溶媒中で混練し、Cu 箔上に塗布、乾燥させた。その後、円形に打ち抜くことで負極とした。正極に Li 金属、電解液に 1 M LiPF_6 (炭酸エチレン/炭酸ジエチル混合溶媒) を用い、Ar 雰囲気グローブボックス内でコインセルを作製した。コインセルの充放電試験を行った結果、初回の放電容量は 160 mAh/g で理論容量の約 91%であった。負極特性と不純物との関係については後述する 2-1 で示す。

以上の結果より、CP4 の負極に関してその内容を達成した。

CP4

ナノ粒子の非加熱合成プロセスの把握 (平成 30 年度末)

遊星ボールミルによって、リチウムイオン電池の正極一種類、ならびに負極に使用するチタン酸リチウム粒子の合成を行い、粒子径 100 nm 以下で水中に分散したナノ粒子を合成できることを確認。

1-2 遊星ボールミルによるリン酸アンモニウム塩の合成

① リン酸マンガンアンモニウム水和物の合成

平成 29 年度までに得られた結果を基に、平成 30 年度以降は LIB 正極材料であるオリビン型 LiMPO_4 (M = Mn, Co) 粒子へ変換可能な層状構造を有するリン酸アンモニウム塩 ($\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, M = Mn, Co) の合成へ展開した。平成 30 年度は、液中遊星ボールミルに

よる $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AmMnP) の合成を行った。

原料粉体として、水に可溶性 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と種々の Mn 源を用いて AmMnP の合成を試みた。水中、50 G、2 h の処理条件で遊星ボールミル処理をした結果、Mn 源に MnCO_3 を用いた場合のみ AmMnP が生成した (図 47)。

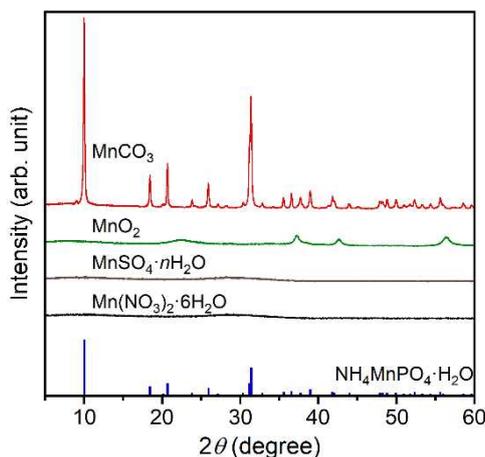


図 47 種々の Mn 源から得られた生成物の XRD パターン

使用した Mn 源の中で、硫酸塩、硝酸塩は水に可溶性で、炭酸塩と酸化物が水に対して不溶性化合物である。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ が溶解した水溶液は弱酸性となり、 MnCO_3 のみが粉砕操作によって徐々に溶解し、AmMnP の生成が進行したと考えられる。さらに本機構を裏付けるため、溶媒を水からエタノールに変えて MnCO_3 と $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ から AmMnP の合成を試みたが、AmMnP は生成せず、出発原料が残存した。エタノールに対して両原料種は不溶性であることから、本手法で使用する原料としては、溶媒として使用する水に対して可溶性原料種と不溶性原料種を選択する必要があると言える。

AmMnP の合成において、遊星ボールミル処理時の遠心加速度、ボール径、処理時間を変化させた。その結果、処理条件に応じて板状、ロッド状、ランダム形状のナノ粒子の AmMnP が生成することを見出した。各処理条件に対する粒子形状の概略図を図 48 に示す。比較的低い遠心加速度で、より大きなボールを使用した場合、板状の AmMnP 粒子が生成することが分かった。これは、AmMnP の層状構造を反映して析出したためと考えられる。一方、小さなボールを使用した際、高い遠心加速度では処理時間が短い場合にロッド状の AmMnP 粒子が生成した。板状からロッド状への形状変化は、粒子生成後にミル容器内では粉砕過程が支配的となり、板状粒子が分割されることで生成したと考えられる。このロッド状 AmMnP 粒子は、大きなボールを使用した場合に広範な処理条件下で生成した。長時間処理あるいは高遠心加速度条件下で小さなボールを使用した場合、板状あるいはロッド状の粒子がさらに粉砕され、ランダム形状のナノ粒子が生成することが分かった。ボール径 2 mm、50 G、5 h で得られた AmMnP ナノ粒子の比表面積換算径は 67 nm であり、CP4 の 100 nm 以下の

ナノ粒子合成を達成した。以上の結果より、遊星ボールミルを用いた液中でのナノ粒子合成では、まず目的物の結晶構造に起因した形状の粒子が生成し、その後ミル容器内での粉碎過程によってロッド状、ランダム形状のナノ粒子へと変化すると考えられる。

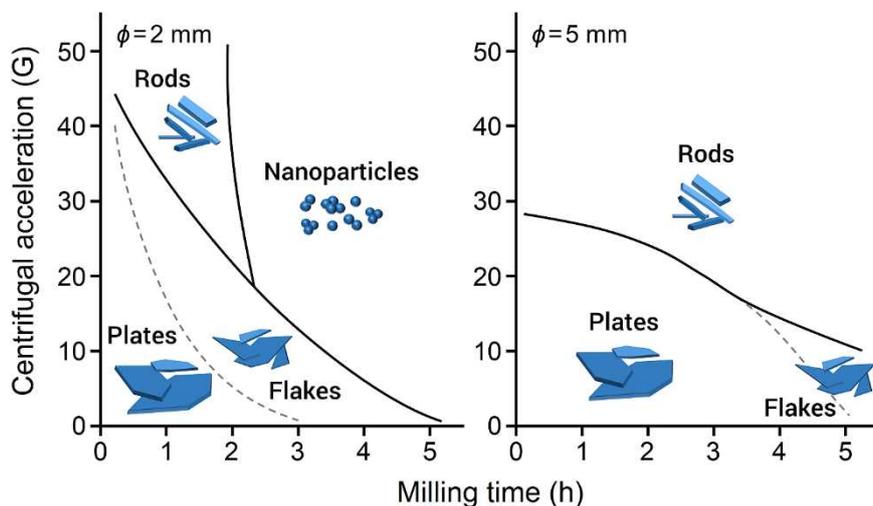


図 48 AmMnP の粒子形状に及ぼす処理条件の影響

ロッド状 AmMnP から LIB 正極活物質 LiMnPO_4 (LMP) への変換反応を、固相法と水熱法の 2 種類の方法で検証した。固相法では、 LiOH と混合し、 Ar 雰囲気下で $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 2 h の焼成を行った (SS-LMP)。水熱法では、 1 M LiNO_3 水溶液中で $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 6 h の水熱処理を行った (HT-LMP)。変換反応後の粉体はどちらも LMP であることを確認した。また、図 49 に示すように、変換後もロッド状の粒子形状は維持された。液中粉碎により合成された AmMnP 粒子のサイズや形状を維持したまま、LIB 正極材料への変換に成功した。

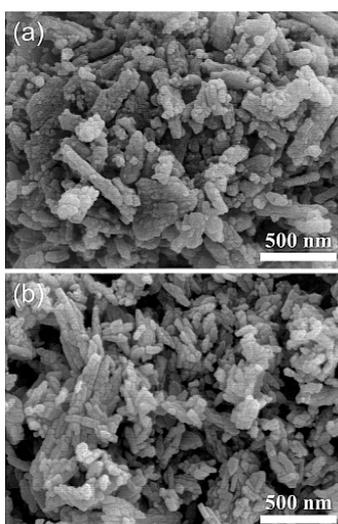


図 49 (a) SS-LMP および(b) HT-LMP の SEM 像

変換反応後の LMP 粒子の正極特性を評価するため、コインセルを作製した。LMP 粉体は導電助剤、バインダーとともに有機溶媒中で混練し、Al 箔上に塗布、乾燥させた。その後、円形に打ち抜くことで正極とした。負極に Li 金属、電解液に 1 M LiPF₆ (炭酸エチレン/炭酸ジエチル混合溶媒) を用い、Ar 雰囲気グローブボックス内でコインセルを作製した。コインセルの充放電試験を行ったものの、LMP に特有の 4.1 V (vs. Li⁺/Li) 付近の電位は見られず、また放電容量も 10 mAh/g 前後であった。LMP の理論容量 171 mAh/g と比べると、正極としてはほとんど作動しなかった。この要因として、変換時の結晶の不完全性による Li 伝導経路の遮断、極めて低い導電性、Li 拡散に不向きな結晶配向などが考えられる。

以上の結果より、CP4 の正極に関してその内容を達成した。

CP4

ナノ粒子の非加熱合成プロセスの把握 (平成 30 年度末)

遊星ボールミルによって、リチウムイオン電池の正極一種類、ならびに負極に使用するチタン酸リチウム粒子の合成を行い、粒子径 100 nm 以下で水中に分散したナノ粒子を合成できることを確認。

② リン酸コバルトアンモニウム水和物の合成

これまでに粒子合成の知見を基に、水に対して可溶性 NH₄H₂PO₄ と不溶性 Co(OH)₂ の組み合わせによる NH₄CoPO₄·H₂O (AmCoP) の合成を試みたところ、容易に AmCoP が生成することを明らかにした。図 50 に Co(OH)₂ から AmCoP への合成過程を示す。Co(OH)₂ が NH₄H₂PO₄ 水溶液に徐々に溶解し、中間体となる Co(OH)·HPO₄⁻ イオンの形成が予想される。この中間体イオンは AmCoP の層状構造を形成する層部分に相当する。その後、NH₄⁺ イオンと反応し、AmCoP が析出する。以上より、遊星ボールミルによる液中粉砕法による粒子合成では、原料粉体の溶解-析出反応により反応が進行することを明らかにした。

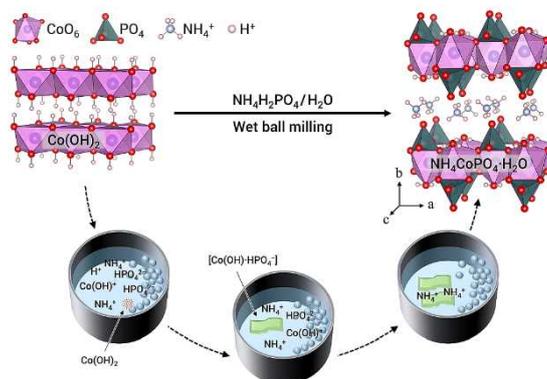


図 50 Co(OH)₂ から AmCoP への生成反応模式図

直径 5 mm のボールを用いて、処理時間 1 h、遠心加速度 10 G から 150 G で AmCoP の合成を行った。生成物の XRD パターンを図 51 に示す。AmCoP の(010)回折線のピーク強度は 10 G で非常に高いが、30 G まで増加させるとその回折強度は徐々に低下した。しかし、40 G で増加に転じ、再び低下する傾向が見られた。一方、AmCoP の他の回折線強度は全ての遠心加速度においてほぼ一定であった。この結果は、生成物の形状が遠心加速度によって変化していることを示唆している。低遠心加速度条件では、副生成物相として $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ が検出されたが、80 G 以上では消失した。AmCoP の回折線強度変化をより明確化するため、(010)/(111)回折線強度比として整理した (図 52)。ボール径 5 mm に加え、ボール径 2 mm の場合も、(010)回折線強度が処理時間とともに増加と減少を繰り返した。この結果は、処理過程での AmCoP 粒子の *ac* 面の結晶成長挙動を示唆している。

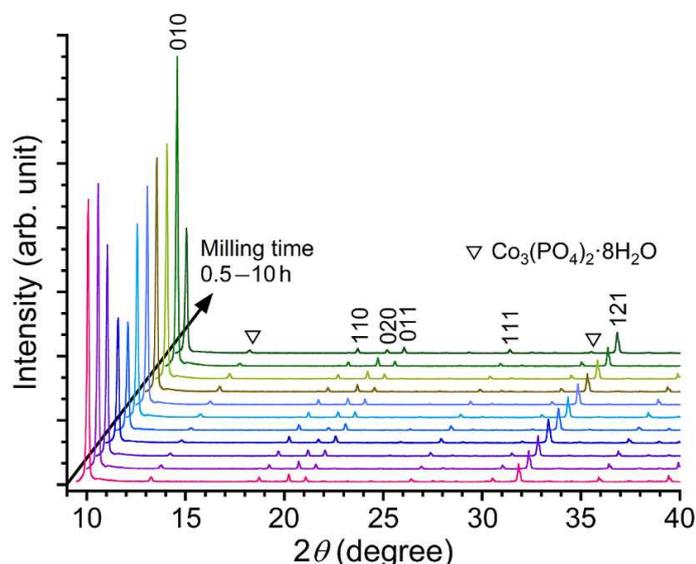


図 51 液中粉砕法で得られた AmCoP の XRD パターン (遠心加速度 10-150 G、処理時間 1 h、ボール径 5 mm)

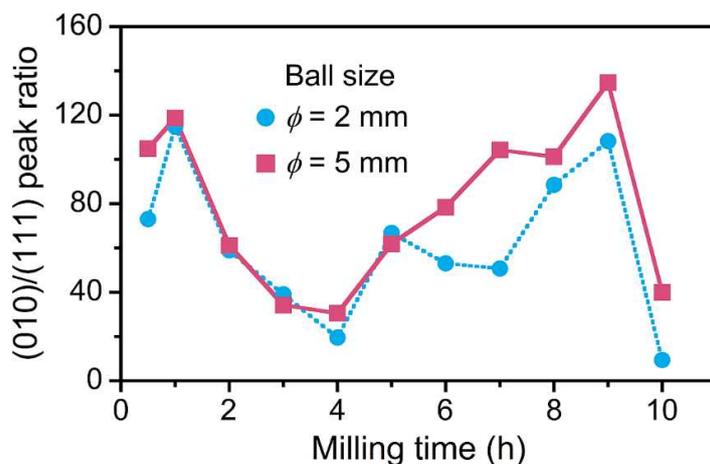


図 52 AmCoP の(010)/(111)回折線強度比

図 53 に、遠心加速度 10 G の各処理条件で得られた AmCoP の SEM および TEM 写真を示す。数 μm から 10 μm に及ぶ AmCoP 板状粒子が観察された。XRD 分析で見られた非常に強い(010)回折線の結果から、露出平面は AmCoP の *ac* 面と考えられ、層状構造を反映した結晶成長が起きていると考えられる。処理時間 4 h までに(010)/(111)回折線強度比は低下するが、それに応じて AmCoP 板状粒子のサイズも低下した。一方、回折線強度比の増加で再び板状粒子は成長しており、処理過程で AmCoP 板状粒子の結晶成長と粉砕・溶解が繰り返し生じていることが分かった。つまり、本手法では溶解-再析出による結晶成長が生じることが明らかとなった。ボール径 2 mm では、長時間処理で結晶成長よりも粉砕が支配的に進行する傾向が見られ、処理時間 10 h では比表面積換算径で約 100 nm、TEM 観察から一次粒子径 100 nm 以下のナノ粒子が得られた。

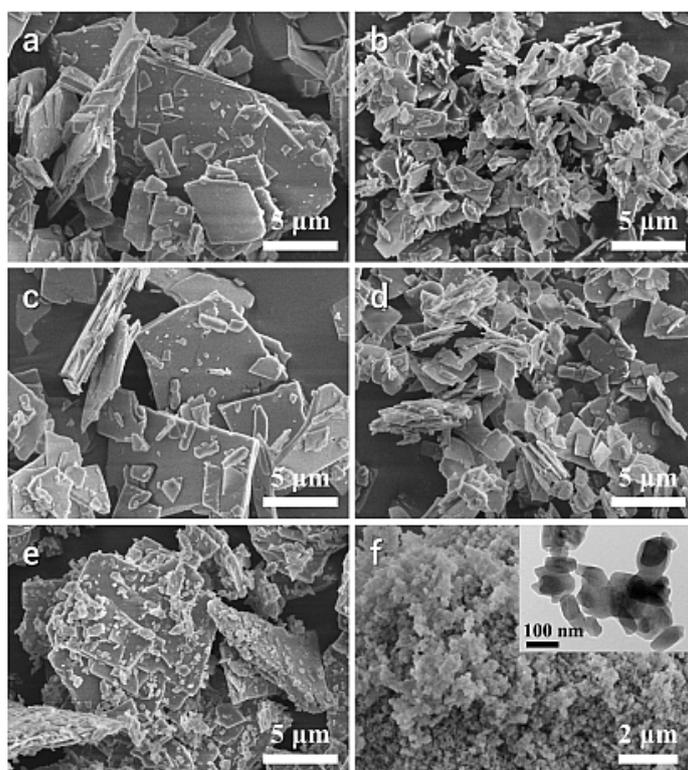


図 53 10 G で得られた AmCoP 粒子の SEM および TEM 像：ボール径 5 mm での (a) 1 h, (b) 4 h, (c) 9 h, (d) 10 h 処理、およびボール径 2 mm での (e) 9 h, (f) 10 h

本手法で得られた AmCoP は微粉砕化した Li_2CO_3 と混合し、焼成 (700 $^\circ\text{C}$ 、30 min、大気中) することで LiCoPO_4 (LCP) へと変換した。図 54 に、変換後の LCP の XRD パターンおよび SEM 像を示す。前駆体である AmCoP 粒子の形状やサイズを維持したまま、LCP (*Pnma*) 粒子へと変換された：ナノ粒子、フレーク状粒子、板状粒子 (小、大) をそれぞれ LCP_{NP} 、 LCP_{FL} 、 $\text{LCP}_{\text{S-PL}}$ 、 $\text{LCP}_{\text{L-PL}}$ と表記する。粒子形状に応じて LCP の(200)回折線強度比

が変化した。これは、特に板状粒子において Li^+ の拡散方向である $[010]$ 方向と平行な面 (bc 面) が露出していることを示している。一方、 AmCoP ナノ粒子からは等方的な LCP ナノ粒子が生成した。

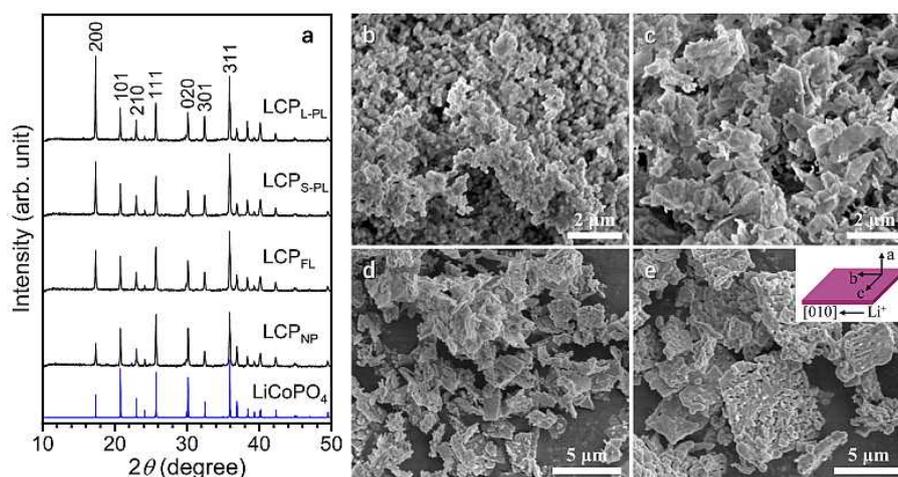


図 54 変換後の LCP 粒子の(a) XRD パターンおよび(b-e) SEM 像 : (b) LCP_{NP} , (c) LCP_{FL} , (d) $\text{LCP}_{\text{S-PL}}$, (e) $\text{LCP}_{\text{L-PL}}$

作製した LCP 粒子の正極特性を評価した。図 55 に、 0.05 C レート (測定電流 8.35 mA/g) での充放電曲線, 比表面積と初回放電容量との関係, および 0.1 C レート (測定電流 16.7 mA/g) でのサイクル特性を示す。比表面積の増加とともに初回放電容量が増大し、 LCP_{FL} 正極 ($7.6 \text{ m}^2/\text{g}$) において最も高い放電容量 $\sim 110 \text{ mAh/g}$ が得られた。これは、粒子径の減少により電極内での導電助剤との均質な混合が実現し、良好な導電パスが構築されたためと考えられる。また、 Li^+ の拡散距離の低下、薄い膜厚による LCP から CoPO_4 へのスムーズな転換などの要因も考えられる。一方、サイクル特性においては、比表面積が最も小さい $\text{LCP}_{\text{L-PL}}$ 正極 ($2.6 \text{ m}^2/\text{g}$) で急激な容量低下が避けられた。これは、電解液との接触面積の低下で LCP 高電位正極による電解液の酸化分解が抑制されたためと推察される。 AmMnP から変換した LMP 正極に比べて、 AmCoP から変換した LCP 正極において性能が発揮され、良好な放電容量を有する正極粒子が作製できた。さらなる性能向上のためには、 AmCoP 前駆体粒子の形状および結晶面制御が重要であることが分かった。

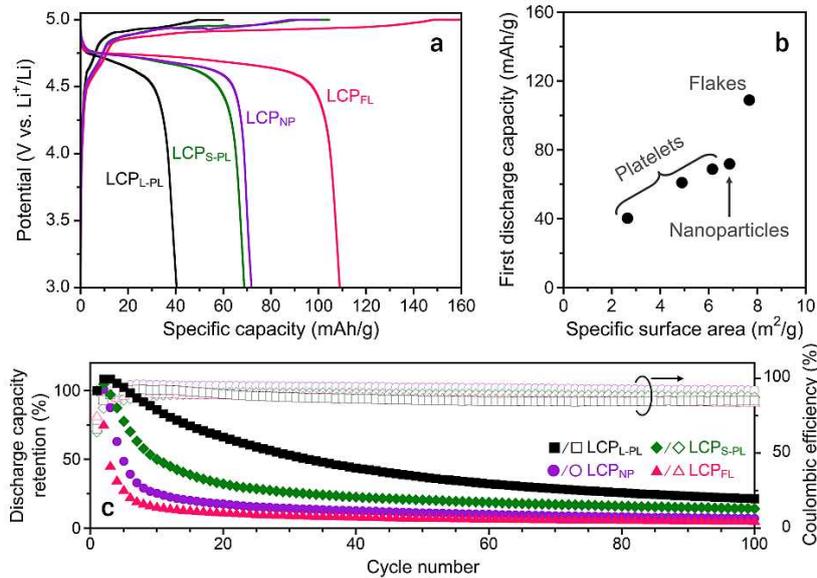


図 55 変換後の LCP 粒子の正極特性：(a) 0.05 C レートでの充放電曲線, (b) 比表面積と初回放電容量との関係, (c) 0.1 C レートでのサイクル特性

③ その他リン酸アンモニウム塩の合成展開

AmMnP と AmCoP の構造類似性から、原料に可溶性の $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、不溶性の MnCO_3 および $\text{Co}(\text{OH})_2$ を用いて $\text{NH}_4\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AmMCP) 固溶体の合成に展開した。Mn/Co 比を変化させて合成を検討したところ、XRD の回折線シフトをしながら AmMnP から AmCoP へと組成を変化して生成することが分かった (図 56)。それに応じて生成物の色調変化も観察され、 $x=0.2$ では針状粒子が、 $x=0.8$ では板状粒子が生成した。本手法での固溶体合成の可能性を示すことができた。

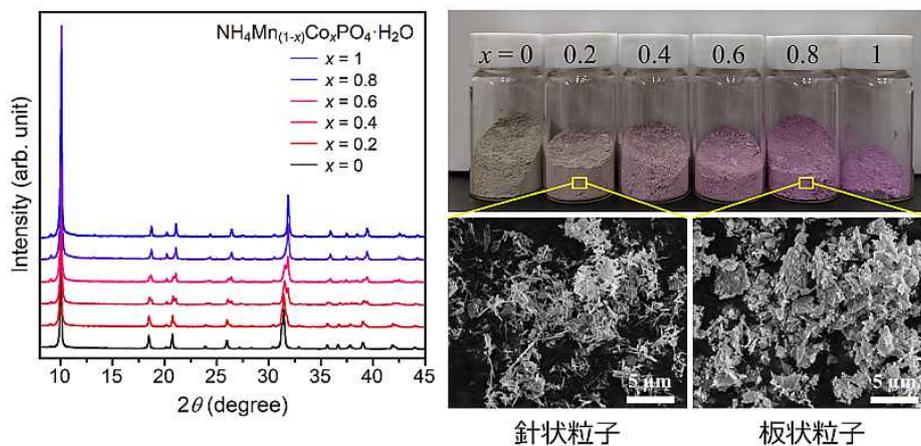


図 56 AmMCP 固溶体合成の検討

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と塩基性炭酸ニッケル($\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)を用いた $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AmNiP) の合成を検討した。溶媒に水、エタノール、水/エタノール混合溶液を用いて生成した粉末の XRD パターンを図 57 に示す。水溶媒では、目的の AmNiP が生成したものの、副生成物相として $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ が検出した。エタノールを徐々に添加して溶媒中に占める水の体積比を減少させると、副生成物相は減少し、体積比 1:1 の水/エタノール混合溶媒で AmNiP の単相試料が合成できた。一方、エタノール比が増加するにつれて AmNiP の回折線幅が増大し、ブロード化した。エタノール中で合成を行うと、生成物は結晶化せず、非晶質相であった。反応機構に関して、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ はエタノールに対して不溶である。一方、塩基性炭酸ニッケルは水に対して不溶であるが、酸に対してはやや可溶である。そのため、溶媒中にわずかに水が存在することで $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ が溶解し、溶媒の pH が酸性側に傾くことで徐々に塩基性炭酸ニッケルが溶解することができ、AmNiP が析出したと考えられる。一方で、水が多量に存在する場合、AmNiP よりも $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の方が安定な化合物で、析出し易いのではないかと推察される。

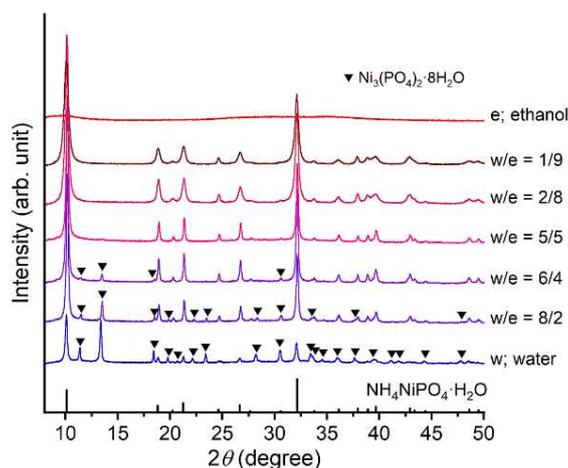


図 57 水/エタノール混合溶媒を用いた AmNiP の合成

2. 非加熱機械的処理がナノ粒子合成に及ぼす影響の検討

2-1 LIB 負極特性の評価と不純物の影響

LHTO の液中合成において生成物中に混入する不純物が LTO の負極特性に及ぼす影響を調査した。150 G、5 h の処理条件において、ミル容器材質 (ステンレス、 ZrO_2) や使用回数の異なる媒体ボール (初回使用品(New)、再使用品(Used)) を用いて LHTO を合成した (表 7)。合成後、熱処理により LTO へと変換し、蛍光 X 線で LTO 中に含まれる不純物相を評価した (図 58)。その結果、SN 条件で不純物の混入量は最も少なかった。一方、Used ボールを使用した SU 条件で極端にボールからの不純物の混入が認められ、さらに ZrO_2 ポットを使用した場合、New ボール、Used ボールともに不純物の混入が顕著に現れた。

表 7 各実験条件での表記方法

ポット材質	ZrO ₂ ボール	
	New	Used
ステンレス (SUS)	SN	SU
ZrO ₂	ZN	ZU

※各条件で得られた LHTO や LTO を □□-LHTO/LTO と記載 (□□には上記の記号が入る)

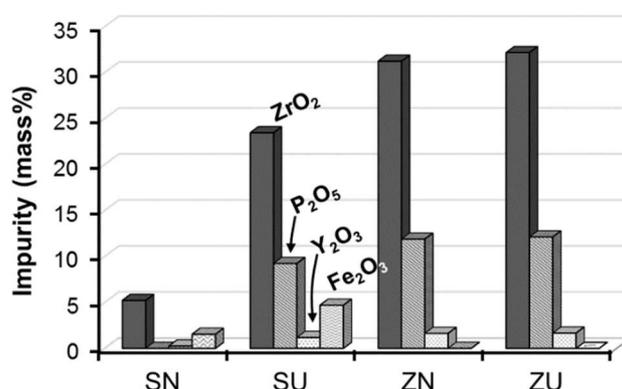


図 58 蛍光 X 線で検出された LTO 中の不純物相

次に、ZN の条件において処理時間を 10 h に延ばすことで、原料の TiO₂ が生成物中に残存しないようにした。この時の LTO 中の不純物量は ZU の 5 h 処理で作製された LTO 粉体と同程度であった。そこで、処理時間 5 h で不純物量が最も少なかった SN5-LTO と、不純物量が同程度で TiO₂ が残存する ZU5-LTO、TiO₂ が消失した ZN10-LTO の計 3 種類の LTO 負極のサイクル特性評価を実施した (図 59)。SN5-LTO 負極は 2 サイクル目以降、ほぼ直線的に放電容量維持率が低下した。また、ZU5-LTO 負極は 20 サイクル目までは急激に放電容量維持率が低下していた。一方、ZN10-LTO 負極も 2 サイクル目以降の容量維持率の低下が見られたものの、ほぼ 80%程度で安定化した。LTO 負極に残存した TiO₂ 自身も Li⁺イオンの脱挿入反応に寄与することを確認した。LTO と TiO₂ では Li⁺イオンの拡散係数や電極内での拡散パスが異なると考えられ、負極内部での拡散抵抗が増加すると予想される。したがって、LTO 負極の特性向上のためには、遊星ボールミルによる液中合成時の不純物量の低減はもとより、単相に近い LHTO を合成し、LTO へと変換する必要があることが分かった。

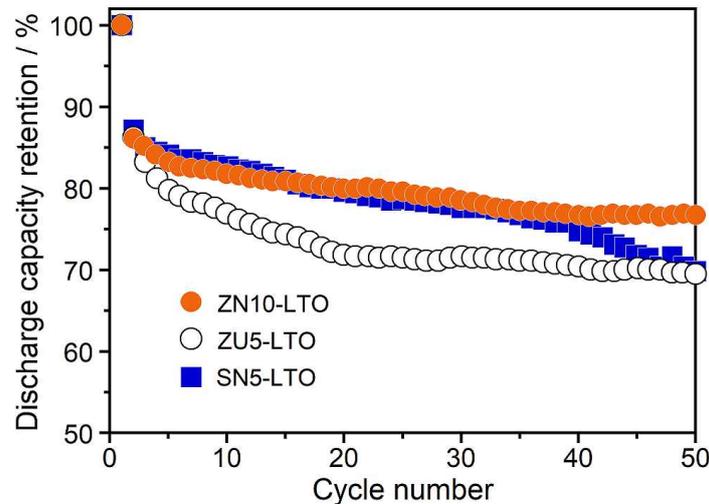


図 59 LTO 負極の 1C レートでの放電容量維持率

2-2 LHTO 生成反応からの液中ナノ粒子合成プロセスの解析

非加熱機械的処理による液中ナノ粒子合成プロセスの一般化を図るため、遊星ボールミル内での反応素過程として、①原料粒子の粉砕による水溶液への溶解、②水溶液内でのイオン同士の反応による目的物の析出の 2 段階を想定し、LHTO 生成反応から各素過程の解析を試みた。

① 原料粒子の粉砕による水溶液への溶解

LiOH と TiO_2 の水中での遊星ボールミル処理では、LiOH は水に可溶で、 TiO_2 は不溶であるため、LiOH 水溶液中での TiO_2 の粉砕処理となる。そこでまず、粒子径の異なる 3 種類のアナターゼ型 TiO_2 粉体 (5 nm : A-5、0.7 μm : A-700、1.7 μm : A-2000) を用いて LHTO の生成挙動を調べた。150 G、5 h の条件で LHTO を合成した結果、粒子径の減少とともに残存する TiO_2 量は減少した。一方で、媒体ボールからの ZrO_2 の混入量は増加した。原料 TiO_2 の粒子径が小さいほど LiOH への溶解が進行し、LHTO が析出する。しかし、ボール間に挟まれる粒子の頻度が小さくなるため、ボールの摩耗が促されると考えられる。

次に、 TiO_2 の結晶相の影響を調査した。A-2000 を焼成してルチル型に相転移させた粉体 (2.2 μm : R-2000) を用い、同様に LHTO を合成した。その結果、LHTO の生成が確認されたものの、ルチル型 TiO_2 の残存が顕著に見られた。粒子径がほぼ同程度である A-2000 と R-2000 を比較すると、アナターゼ相の方が高い反応性を有することが分かった。

② 水溶液内でのイオン同士の反応による目的物の析出

LiOH 水溶液内に溶解した Ti^{4+} イオンは、 Li^+ イオンや OH^- イオンとともに LHTO として結晶核の生成・成長を経て水溶液内で析出しなければならない。この反応素過程を解析するため、 TiO_2 だけを水中で遊星ボールミル処理し、遠心分離後の上澄み溶液と LiOH から LHTO

が生成するかを検証した。150 G、1 h または 5 h の条件で TiO_2 (A-5) を水中で遊星ボールミル処理し、遠心分離によって固液分離した溶液に $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を添加し、再度遊星ボールミル処理 (150 G、1 h) を行った (図 60)。その結果、 TiO_2 が溶解したと思われる水溶液から LHTO が析出することを確認した。また、 TiO_2 単独での遊星ボールミル処理時間が長いほど、LHTO の XRD 回折線強度が増加した。これは、水溶液内での Ti 含有量が増加したことを示唆する結果である。 TiO_2 は水に対して難溶の酸化物であるが、過飽和溶液が遊星ボールミル処理で得られると推察される。さらに、Li/Ti 比に因らず幅広い条件下で LHTO が生成したことから、 LiOH 水溶液への TiO_2 の溶解がごく微量であっても、LHTO の生成によって溶解平衡が常に右に移動すると考えられる。したがって、遠心加速度の増加や処理時間の増加によって LHTO の生成量が増加する結果と矛盾しない。

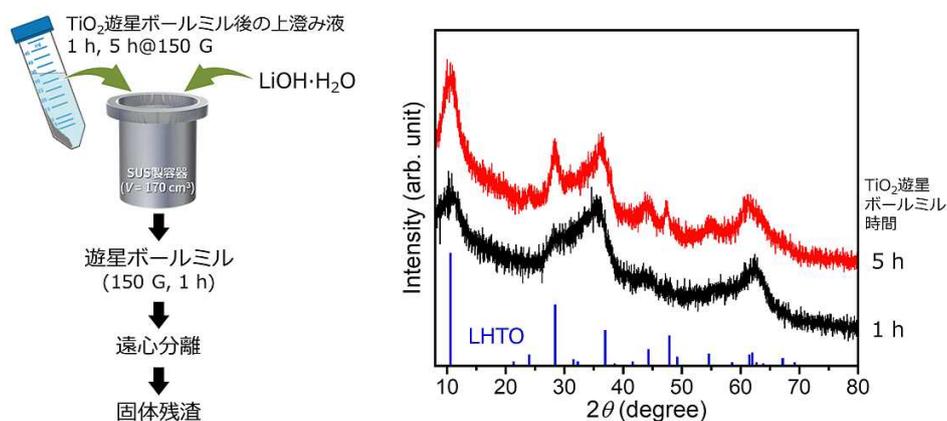


図 60 水中での TiO_2 の遊星ボールミル処理と上澄み液からの LHTO 生成

以上の結果は、原料粒子の粉碎による水溶液内への溶解と水溶液内での目的物の析出を基礎とする本手法が、原理的には 100% 収率で粒子合成を達成できることを示唆している。つまり、溶液の pH や保持温度、保持時間等で制御される従来の液相合成法とは異なり、本手法は非加熱、高効率なナノ粒子合成プロセスとして期待される。

3. 非加熱機械的処理による液中ナノ粒子合成プロセスの開発

3-1 KIK-DEM を用いた LHTO 生成反応の解析

液中遊星ボールミルによる非加熱ナノ粒子合成プロセスを解析するため、LHTO 合成反応における種々の条件下での生成率を評価するとともに、東北大学で開発された KIK DEM (ver. 1.1) を用いて媒体ボールの衝突エネルギーを算出し、その関係性を明らかにすることを試みた。特に、ボールの衝突方向 (法線方向、接線方向) に着目して解析を行った。

ボール径 (1–8 mm)、充填量 (50–200 g)、遠心加速度 (50–150 G)、処理時間 (1–10 h) を変化させて LHTO の合成反応を行い、生成率は XRD による LHTO と原料 TiO_2 の最強回折

線の強度比から半定量的に算出した。その結果、遠心加速度、処理時間の増大とともに LHTO の生成率は増加した (図 61)。また、ボール径が小さい方が生成率は高く、充填量が増大するにつれて生成率も増加した。しかし、ボール径に因らず、充填量の増大はボールの摩耗を引き起こし、生成物中に ZrO_2 が混入することが分かった。

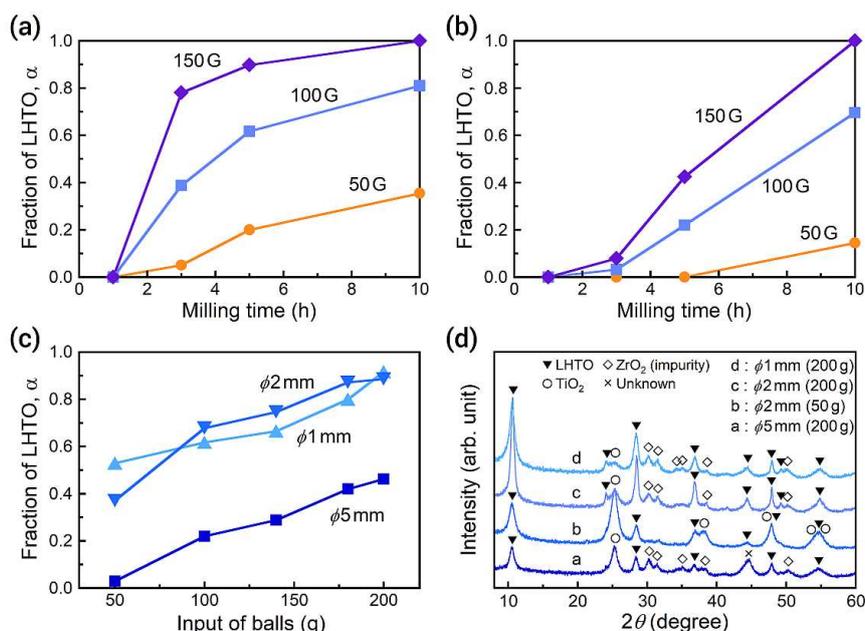


図 61 種々の条件下での LHTO 生成率と生成物の XRD パターン :

(a) 径 1 mm, (b) 5 mm のボール充填量 100 g での生成率、100 G, 5 h での (c)生成率および(d)XRD パターン

KIK DEM を用いて種々の条件下でのボールの衝突エネルギーを算出した。ボール径は 3 mm、5 mm、8 mm とし、充填量は 50–260 g、遠心加速度は 50–150 G とした。全衝突エネルギーに加え、法線成分、接線成分の各衝突エネルギーでの比較も行った。実験的に得られた生成率との比較に際し、粉体に対する衝突エネルギーは投入した TiO_2 量で除して評価した。その結果、ボール径ごとの生成率が法線成分の衝突エネルギーと良い相関を示すことが分かった (図 62)。これは、法線方向のボールの衝突が LHTO の生成反応に強く寄与していることを示唆するものである。KIK DEM により LHTO 生成率を予測できる可能性を示唆するものであり、また液中粒子合成に特化した粉碎装置設計に繋がる可能性がある。

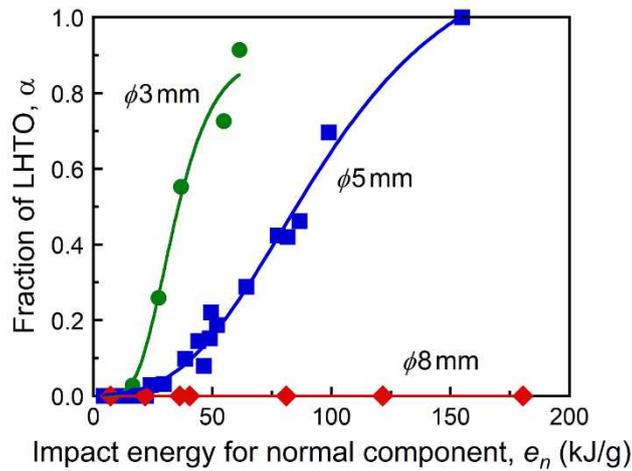


図 62 LHTO 生成率と法線方向の衝突エネルギーとの関係

3-2 媒体ボールからの摩耗粉を利用した粒子合成

遊星ボールミルでは媒体ボール同士の衝突エネルギーが大きく、摩耗粉が発生する恐れがある。この摩耗粉をナノ粒子合成の原料として利用できれば、コンタミネーションの抑制を考慮する必要がなくなる。液中粉砕法によりこれまで合成に成功している $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ において、 Al_2O_3 ボール、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、水のみを SUS 製ミルポットに入れ、50 G から 150 G で 1 h の処理を行った。 Al_2O_3 ボールから摩耗粉が発生しやすいよう、 SiO_2 を 5% 含んだボールを使用した。その結果、容易に $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ が生成することが分かった (図 63)。150 G では、 $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ と過剰に発生した Al_2O_3 が検出された。このときの粉体回収量は、 Al_2O_3 ボールのみで処理した際の重量減少量 (全て摩耗粉として仮定) と、使用した Sr 源の仕込み量から計算される $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ の生成量との総和にほぼ等しかった。つまり、 $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ の生成に必要な Al_2O_3 はボールからの摩耗粉で供給され、過剰な摩耗粉は液中に残存したこととなる。ボールからの摩耗量を正確に把握できれば、単相試料が合成できる可能性がある。また、目的化合物の構成元素に合わせてボール材質を変えることができれば、新たな粒子合成プロセスとして展開することができると考えられる。

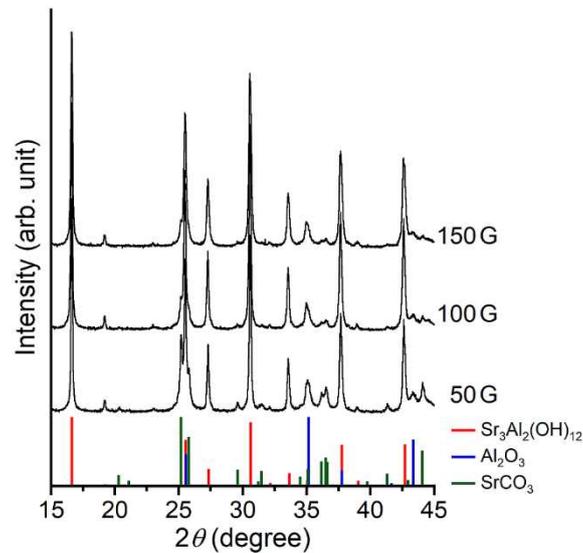


図 63 摩耗粉を利用した $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ の合成

3-3 EPD プロセスにより成膜した LIB 負極の電池評価

液中粉碎法で合成された LHTO ナノ粒子分散溶液を NIMS に提供し、EPD プロセスによる Cu 箔上への成膜を試みた。提供した LHTO 分散溶液にジオポリマー（GP）を極少量添加し、EPD プロセスを適用したところ、密着性の高い均一な LHTO コーティング膜が Cu 箔上に形成できた（図 64）。得られた LHTO/Cu 箔を 3% H_2/Ar 雰囲気下で焼成することで、LTO/Cu 箔の作製に成功した。焼成温度を 300 °C から 700 °C で行ったところ、500 °C で LTO 回折線が検出された（図 65）。焼成前後で試料表面の色は変化したが、膜のそりや収縮は見られなかった。

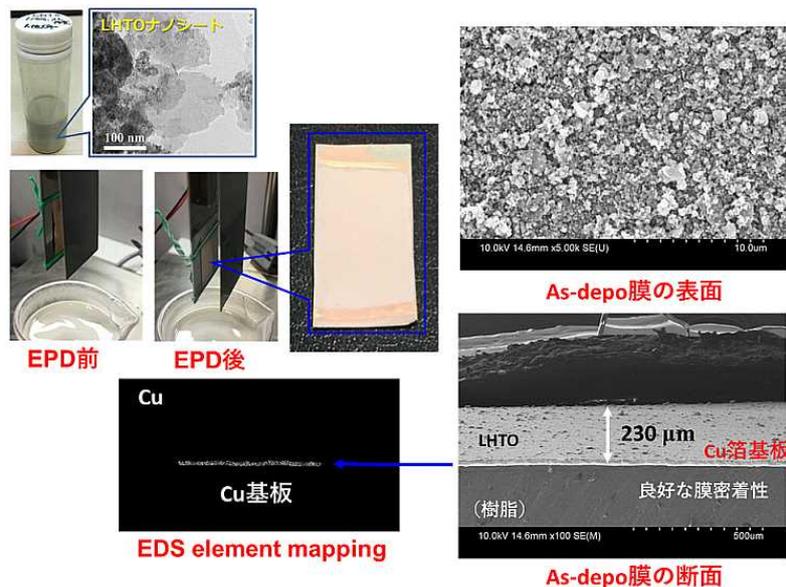


図 64 LHTO 合成粉の EPD 堆積膜

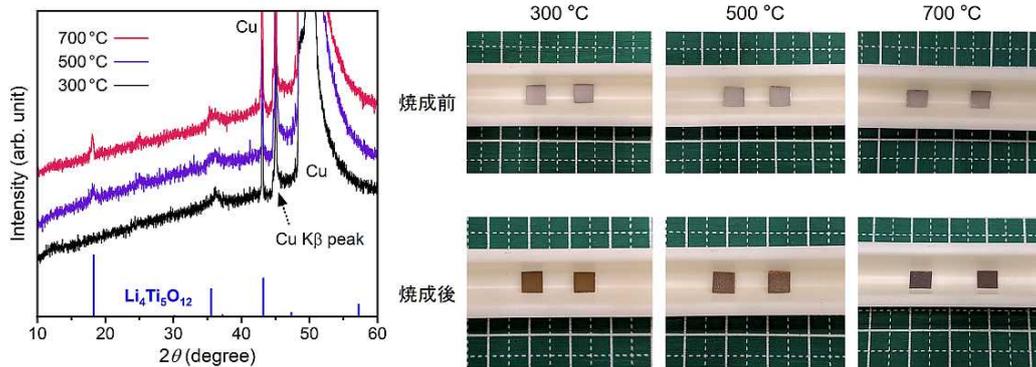


図 65 LTO/Cu 箔の XRD パターンと焼成前後の写真

各熱処理条件で得られた LTO/Cu 箔を負極とし、正極に Li 金属を用いたコインセルを試作した。電流値 100 μA での充放電試験を 100 サイクル行った。図 66 に、初回の放電容量を基準とした放電容量維持率を示す。100 サイクルまでの放電容量維持率を比較すると、300 $^{\circ}\text{C}$ 試料では約 40%低下し、500 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 試料ではそれぞれ 15%、20%の低下に留まった。LTO の結晶化が進んだ試料において、良好なサイクル特性を示した。一方、本研究での LTO/Cu 負極には導電助剤は含まれず、LTO のナノ粒子のみ存在している。そのため、電子伝導経路が無い実容量としては小さく、500 $^{\circ}\text{C}$ 試料（活物質質量 0.41 mg と仮定）では初回放電容量は 73 mAh/g であった。さらなる特性向上のため、LHTO 合成時に導電助剤を添加し、導電助剤を残したまま EPD 成膜から熱処理までの負極作製を行う必要がある。

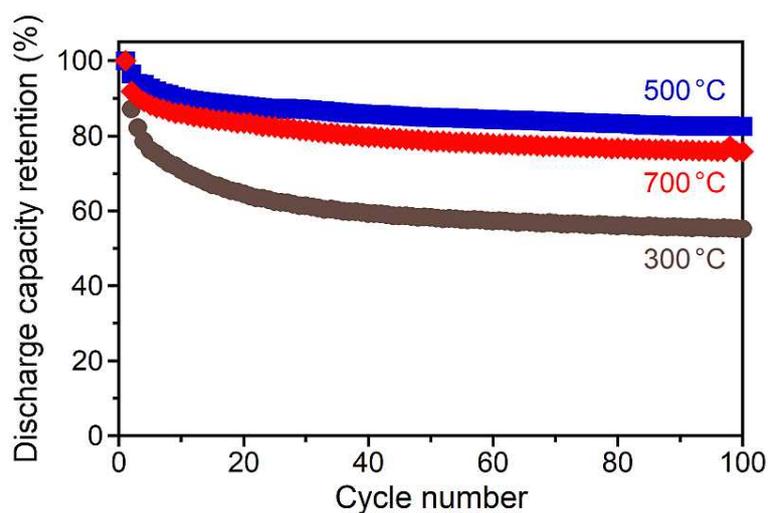


図 66 LTO/Cu 負極の放電容量維持率

研究開発項目 4 :

コロイド調製の高度化による高信頼性プロセスの開発

電気泳動法 (Electrophoretic Deposition: EPD) は、セラミックスなどの粒子を液中で帯電、分散させ、そのサスペンションに電場を印加し粒子をその表面電荷と正負の異なる電極方向に電気泳動させて、基材上に粒子堆積層を形成させる固化成形法である。EPD プロセスに用いるサスペンションでは、他のコロイドプロセス以上に粒子の帯電状態の制御が重要である。それは EPD の粒子堆積メカニズムの複雑さとも関係している。粒子の固化現象が液中で起こる EPD プロセスでは、粒子固化は DLVO 理論に従う粉体の凝集現象であると理解される。つまり、電極基板上に粒子が堆積するためには、電極近傍に到達した粒子が、急激に表面チャージを失い静電反発ポテンシャルが低下して、ファンデルワールス力により基板上で凝集しなければならない。NIMS では、これまでに、EPD プロセスにおける印加電場の役割には、(1)帯電した粒子を電気泳動させる。(2)電極基板に到達後まだ電荷を失っていない帯電粒子を電場の力で基板に押し付ける。(3)電極基板近傍の pH を大きく変化させる。の 3 つの効果があることを実測し、特に電極近傍の pH 変化の重要性に着目してきた。例えば、pH=4 に調製したアルミナスラリーのカソードデポジションでは、陰極基板近傍で pH が 10~12 程度に上昇することを見出し、電極近傍の pH が粒子を凝集、堆積させるメカニズムを提案してきた。しかし、堆積粒子の密着性は必ずしも高いとは言えず、PVA や PVB などの有機ポリマーをバインダーとして添加すること、また最終的にポリマーを脱脂することが必須であった。そこで、アルカリ溶液中におけるジオポリマー (アルミナシリカ粉体とアルカリ溶液との縮重合反応によって形成される固化体) 反応を無機バインダーとして利用すれば、堆積粒子の密着性を非加熱で大きく改善できるのではないかと考えた。そこで、 $Mg_n[-(Si-O)_2-Al-O]_n \cdot xH_2O$ 系 EPD 用無機バインダーの開発をターゲットとして研究を行った。

$Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS) と $Al(NO_3)_3$ を所定比で 1-PrOH に溶解して混合した溶液をジオポリマー (GP) 溶液とした。初めに、この溶液がバインダーとしての接着効果を示すことを、ガラスおよびステンレス板の接着に適用して確認した (図 67)。

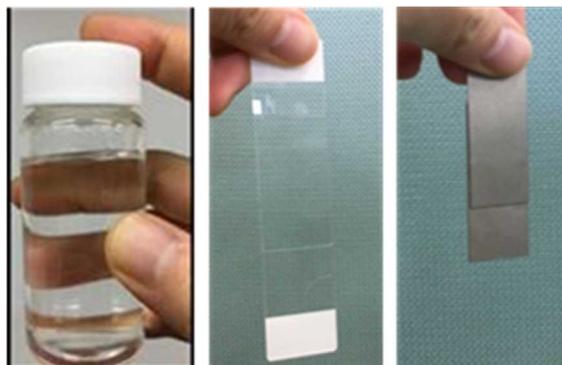


図 67 本研究で開発された GP 溶液と室温固化後の密着性試験

次に、市販のアルミナ粉体（大明化学工業 TM-DAR、平均粒子径 140 nm）を 2-PrOH (IPA) 溶媒に分散し、少量の H₂O と Mg(NO₃)₂ (Mg²⁺イオン源として利用) および GP を添加して、超音波ホモジナイザーさらに分散処理を行った。この時のサスペンションの pH（水系溶液で校正された pH メーターを用いて測定した見かけの pH）とゼータ電位を調べたところ、Mg²⁺イオンと GP を共添加することで、pH は大きく酸性側に偏倚し、高い正のゼータ電位を示すことがわかった（図 68）。

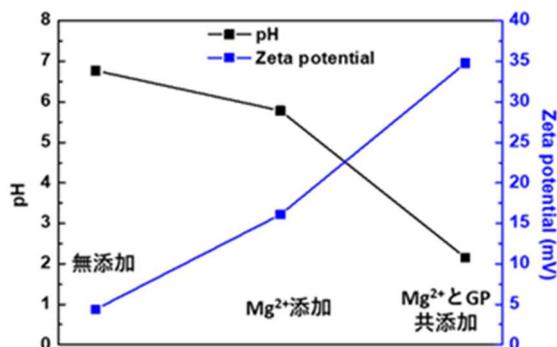


図 68 アルミナ/IPA(イソプロピルアルコール)スラリーの見かけの pH とゼータ電位

次に、これらのサスペンションについて、ステンレス基板上への EPD 堆積挙動を調べた。Mg²⁺ イオンと GP を共添加したスラリーは、通電をしない場合では長期間に亘り安定した高分散性を示しながら、カソード電極上に EPD を行うと、均一且つ極めて密着性の良い粒子堆積膜の形を形成させることが示された（図 69）。ジオポリマーを添加した EPD 堆積体は、カッターナイフで格子を切り、さらにテープを貼って剥がす JIS テープ試験の結果、全く剥離しないことが示され、EPD スラリーの調製において、優れた分散剤とバインダーの両方の役割を果たすことが示された。

GP+Mg²⁺の混合溶液がどのようなメカニズムでバインダーとして作用するのかを調べるために、GP+Mg²⁺溶液にアンモニア水を添加して pH を 10.4（通電時におけるカソード近傍の pH 付近）まで上昇させた際に得られるゲル状の物質を室温乾燥して、得られた粉体の結晶構造を XRD で調べた（図 70）。

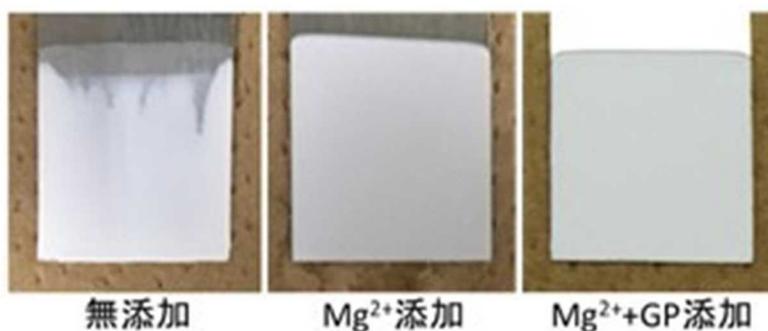


図 69 アルミナ/IPA(イソプロピルアルコール)スラリーの EPD 堆積膜

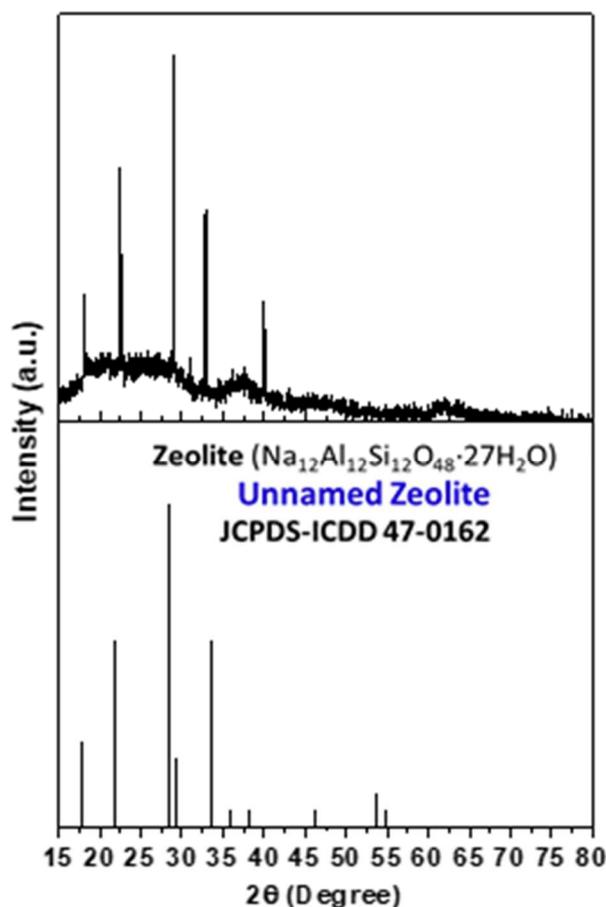


図 70 GP+Mg²⁺溶液のアルカリ中でのゲル化反応で得られる物質の XRD パターンと、ゼオライト (JCPDS - ICDD# 47-0162) の参照データ

その結果、室温固化乾燥物は結晶性を示し、そのピークはゼオライトと極めて類似していることが判明した。以上のことから、GP+Mg²⁺の混合溶液は、EPD 過程におけるカソード近傍のアルカリ雰囲気においてゲル化し、カソードに集積してきた粒子を包み込む形で、基板-粒子間、粒子-粒子間の接着に寄与していると考えられた。この時得られるゲル化物は、ゼオライト構造に類似したアルミノシリケートの 3 次元ネットワークを形成しており、Mg²⁺イオンは Si サイトが Al で置換されたことによる電荷補償の役割を果たすと考えられた。但し、これまでの実験で、Mg²⁺イオン以外では固化の効果が弱いことが認められており、詳細な接着機構の解明までには至っていない。

次に、本研究課題の共同研究機関である大阪大学において、湿式ボールミル粉碎法により作製された水系アルミナスラリーについて GP 溶液添加を行ったところ、急激な水和反応によると思われる気泡発生が起り、そのスラリーからは均一な膜形成はできなかった。しかし、このアルミナ粉碎粉を回収し IPA に再分散させたスラリーに GP 溶液を添加したとこ

ろ、非常に均一な EPD 堆積膜が得られることが分かった。そこで、湿式ボールミル粉碎の溶媒を IPA に変更し、その粉碎スラリーに GP 溶液を直接添加し EPD 堆積挙動を調べた。48 時間粉碎を行なったアルミナ粉スラリー（平均粒径 270nm）に、GP 溶液を適量添加し、ホモジナイザーで分散処理を行って、ステンレス基板上へ EPD による堆積膜の形成を行った。（図 71）印加電圧 50V、堆積時間 1 分のものでは、堆積がやや厚すぎてひび割れを生じたが、5V、2 分と 20V、1 分では、いずれも良好な堆積膜が得られた。以上の結果に示すように、CP3 は達成された。

CP3

EPD のためのコロイドスラリー調製マニュアルの作成(平成 29 年度末)

モデル粉体であるアルミナを対象として、分散性が良好で、かつ粒子の電気泳動特性、ならびに堆積固化特性に優れたスラリーを再現性良く調製できる条件を確認。

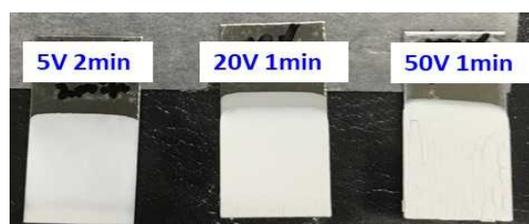


図 71 粉碎アルミナ粉の EPD 堆積膜

次に、大阪大学で合成された LHTO 水系スラリーに対し、GP 溶液を適量添加し Cu 箔上に EPD を行ったところ、アルミナ同様に EPD 堆積膜を作製することができた (図 72)。

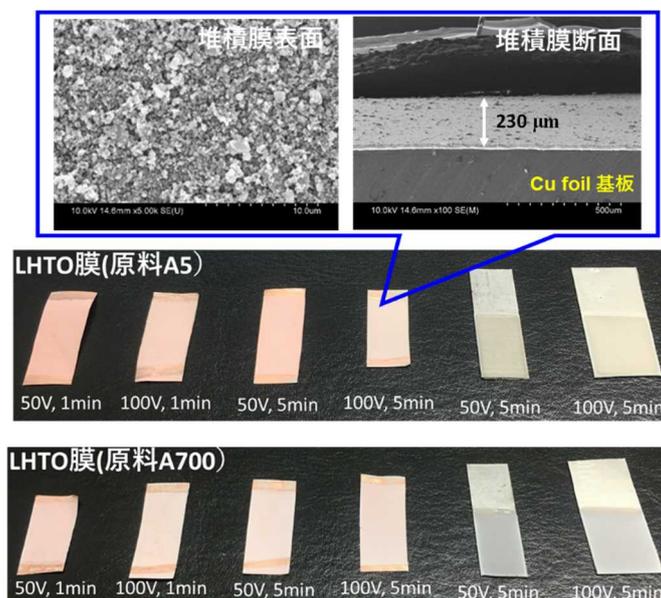


図 72 遊星ボールミル法で合成された LHTO 粉の EPD

本研究で開発された GP 溶液の基板密着性に対する効果をさらに検証するために、市販の $3Y-ZrO_2$ 粒子 (平均粒子径 65nm) を GP 溶液とともに IPA 溶媒に分散させたスラリーについて、Ti および Cu 箔上に EPD を行って、得られた膜を基板ごと大気中で熱処理した (図 73)。Ti、Cu いずれの基板にも $3Y-TZ$ 粒子は均一に堆積し、さらにその後の熱処理を経て金属箔基板が大きく変形しても、EPD 堆積膜は基板表面にしっかり固着し、割れや剥離は全く認められないことが検証された。また、Cu 箔上の堆積膜をカッターナイフで剥がした箇所は金属光沢を保っている様子がわかる。このことは、GP 溶液は、通常用いられる有機バインダーと違い、大気中の熱処理が必要なケースに対しても極めて適用性が高く、金属表面へのセラミックス耐熱膜コーティング等にも有用であることを示唆している。この他に、ITO ガラス上へのサイアロン蛍光体膜の均一コーティング等への有効性についても検証している。このように、GP 溶液は、熱処理なしでの利用、熱処理による利用、金属やセラミックス基材など様々な基材へのコーティングなど、従来の有機バインダーでは難しかった分野に、EPD プロセスの適用範囲を拡大させる上で極めて有用であると考えられる。

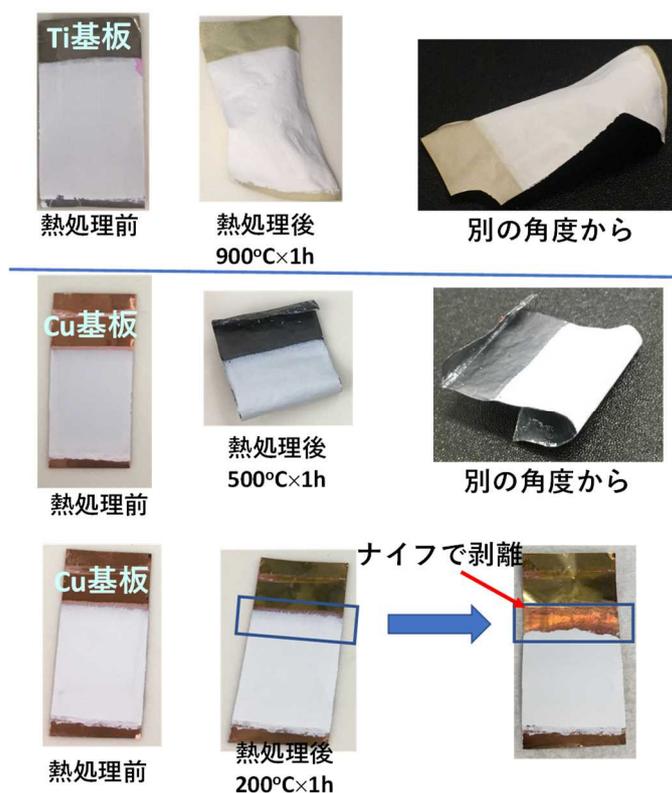


図 73 Cu 箔基板上への 3Y-TZ 粉の EPD 堆積膜と熱処理後の変化

GP の汎用性は、EPD に留まらず、通常の鋳込み成形においても有効なバインダーとなり得るかは興味深い。そこで、GP をバインダーとし、IPA に分散されたアルミナスラリーから、鋳込み成形法によるバルク体の作製も試み、その適用可能性を検証した (図 74)。一般に、非水系スラリーによるバルクセラミックス作製では、水系スラリーに比べ、高密度な成形体、焼結体の作製が困難である。しかし、本研究で開発された GP は、バルクセラミックス成形体、焼結体の高密度化にも適用可能であることが示された。特に、水と反応しやすい粉体スラリーへの利用が期待される。

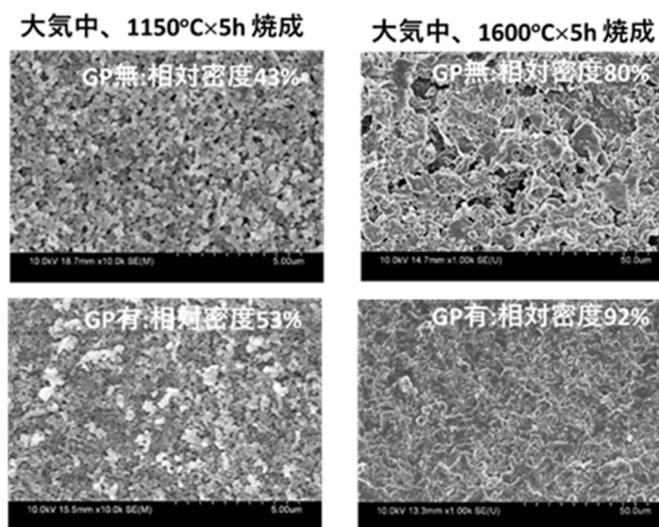


図 74 GP をバインダーとし、IPA に分散されたアルミナスラリーから、鑄込み成形法で作製されたバルク体の密度と組織 SEM 写真

① EPD プロセスの多様性と可能性の検証

EPD プロセスの多様性と可能性のさらなる検証は、2つの異なる材料系で行った。具体的には、Eu³⁺-doped HAp 粉のチタン基板上へのコーティング、および Ba-Sr-Co-Fe-O (BSCF)系酸化物イオン-電子混合伝導体(mixed-ionic-electronic-conductor: MIEC)を用いた酸素分離膜の作製を、研究対象に選んだ。

ハイドロキシアパタイト (HAp) は優れた生体適合性を持ち、骨再生の足場材として、チタン (Ti) など高強度の生体材料にコーティングする技術が求められている。また近年、生体適合性の高い材料に発光特性を有する元素を賦活し、バイオイメージングに応用する試みが注目されている。そこで、Eu³⁺のドーパされた HAp 粒子を水熱法により合成し、次いで EPD 法による Ti 板上へのコーティングを試みた。合成された Eu³⁺-doped HAp 粉は、紫外線励起により鮮やかな赤色発光を示した (図 75)。また、この粉末は、GP による安定したスラリーの調製も容易であり、EPD による Ti 基板上へのコーティングも極めて容易であった。また、コーティング後も発光特性が保持されていることが確認された (図 76)。JIS テープ試験による室温コーティング膜の密着性の評価から、EPD 膜は As-deposition の状態でも、十分に高い密着性を有することが検証された。現時点で、Eu³⁺-doped HAp 膜の応用先について明確なビジョンを有しているわけではないが、今後、生体材料分野の大学、企業の研究者と積極的な意見交換を行い、有効な応用先を見出したい。

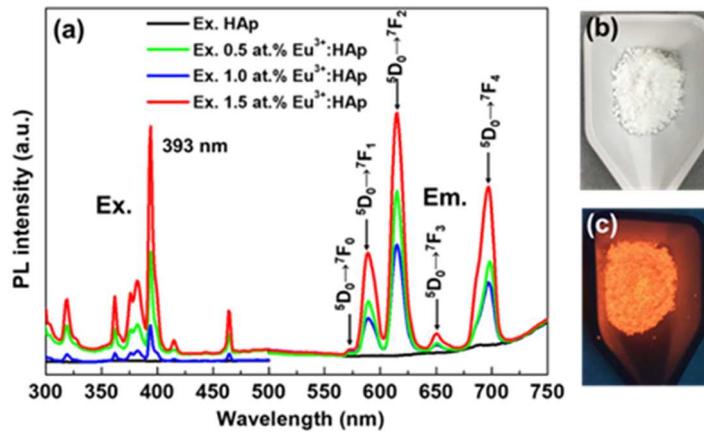


図 75 合成された Eu^{3+} -doped HAp 粉の発光特性

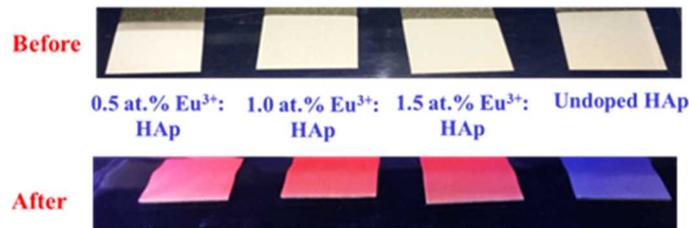


図 76 GP を用いた EPD 法により、Ti 上にコーティングされた Eu^{3+} -doped HAp 膜と UV 照射下での発光特性

純酸素は主に大気から酸素を選択分離することで製造され、その用途は工業、医療分野など多岐に渡る。MIEC を用いた酸素分離膜は、酸素分圧差のみで大気から高純度の酸素が分離できることから注目されている。本研究では、高い酸素透過性を有するペロブスカイト型酸化物 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) を用いて、多孔質層と緻密層からなる非対称膜を EPD 法により作製し、そのエアセパレーション特性（大気から酸素のみを選択的に透過、分離する特性）を評価した。BSCF 多孔質基材の上に、BSCF のみの分散スラリー、BSCF と PMMA（造孔剤）の混合スラリーを逐次 EPD 法により順に堆積させ、最終的に $1100\text{ }^\circ\text{C}$ で共焼結することにより、多孔質基材／緻密層／多孔質層の 3 層構造からなる非対称膜を得た。緻密層の両側に比表面積の大きな多孔質層を設けることで、酸素ガスの解離および会合が促進され酸素分離特性の向上に効果があることが報告されている。EPD プロセスは、そのような積層膜の作製に非常に適しており、実際、本研究で作製した積層膜は、層間密着性が良く、膜厚および多孔性・緻密性ともによく制御されていた（図 77）。エアセパレーション特性を評価したところ、非対称構造膜は、緻密層のみからなる膜に比べ高いエアセパレーション特性を示し、従来報告されているテープキャスト法による膜よりも優れた特性を示すことが明らかとなった（図 78）。

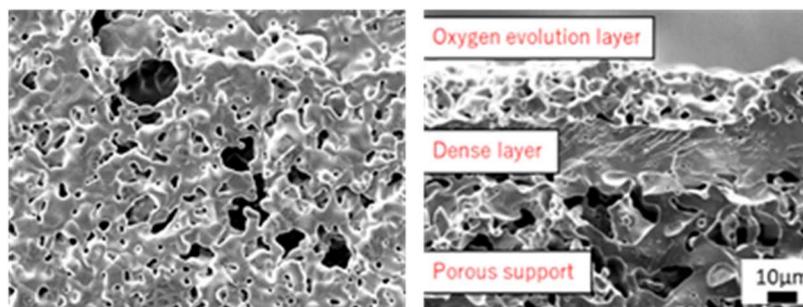


図 77 逐次 EPD 法により、BSCF 多孔質基板上に作製された緻密—多孔質非対称膜 (上面及び断面)

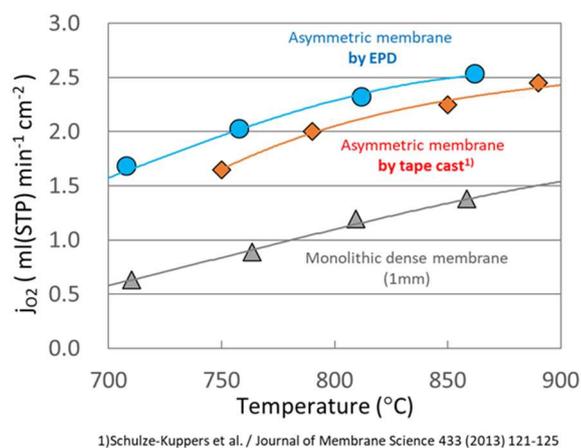


図 78 本研究で作製した BSCF 系酸素分離膜のエアセパレーション特性

コロイド結晶は、可視光波長程度のサイズで粒径の揃った球状粒子が三次元的に周期構造を形成した材料であり、ユニークな光学特性を有する構造色が外部環境に応答して変化する新材料として、様々なセンシング分野への応用が期待されている。従来のコロイド結晶膜の作製法には垂直堆積法、引き上げ法、オイル被覆法などがあるが、いずれも数時間～数日かかるプロセスであり、より速い成膜プロセスが望まれていた。そこで、大面積の基材に短時間、低コストで均一なコーティングができる EPD 法の利点に着目し、EPD 法によるコロイド結晶の高速成膜に取り組んだ。

均一な粒径を有するポリスチレン球状粒子 (PS、 ϕ 204 nm) が分散した水系懸濁液をエタノールで希釈し、ITO コート PET シート上に EPD 法で PS 粒子を堆積させた。EPD 後、コーティング膜を懸濁液から一定速度で引き上げ、室温で乾燥させた。以上のスラリー組成、電場の印加条件、引き上げ速度等を最適化することで、図 79 に示されるようなコロイド結晶膜が数分程度の短時間で再現よく作製することが可能となった。

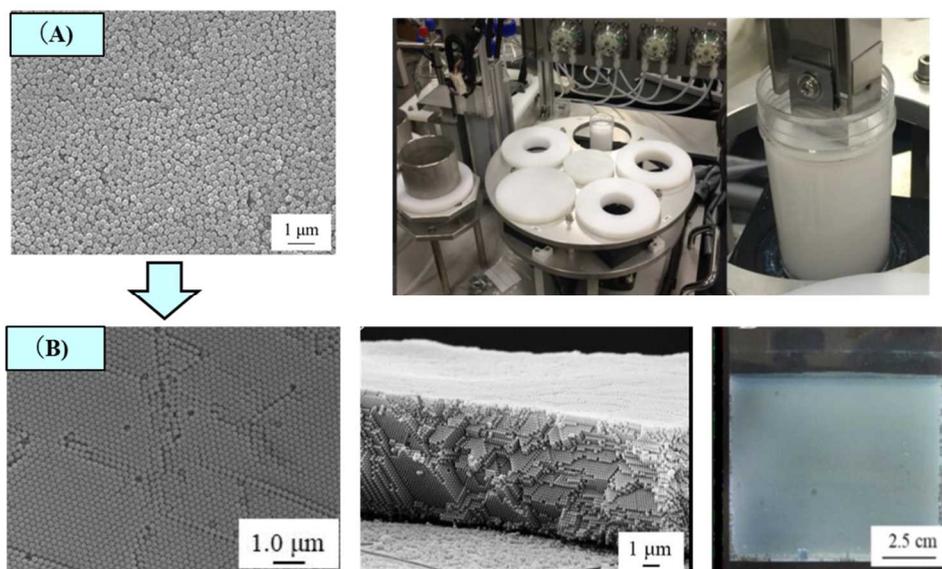


図 79 ITO コート PET シート上への PS 粒子の EPD 成膜中の様子と、成膜された膜中における PS 粒子の配列：(A)本研究スタート当時の EPD 膜（ランダム集積体）、(B)プロセス条件の最適化が完了した現在の EPD 膜（三次元規則集積体＝コロイド結晶）

次に、本研究で作製したコロイド結晶膜にポリジメチルシロキサン(PDMS)を充填し 50℃のオーブンで乾燥させ、粒子を固定した。この手順を数回行うことで、粒子間距離を十分に拡大させた。その膜を黒アルマイトコートアルミニウム試験片に貼り付け、引張試験機を用いアルミニウム試験片を塑性変形させたところ、図 80 に示すように塑性変形した領域の構造色に変色した。可視光線反射スペクトルの測定から、未変形領域では赤色の構造色に相当する 600 nm 近傍の反射スペクトルが、引張試験によって変形した領域では、緑色の構造色に相当する 570 nm 近傍の反射スペクトルが出現した。この現象は PDMS の伸長により面間隔が収縮することに対応しており、EPD 法で作製されたコロイド結晶膜が、歪みの有無を色の変化で検知する歪可視化シートの用途として、十分な機能を有することが示された。

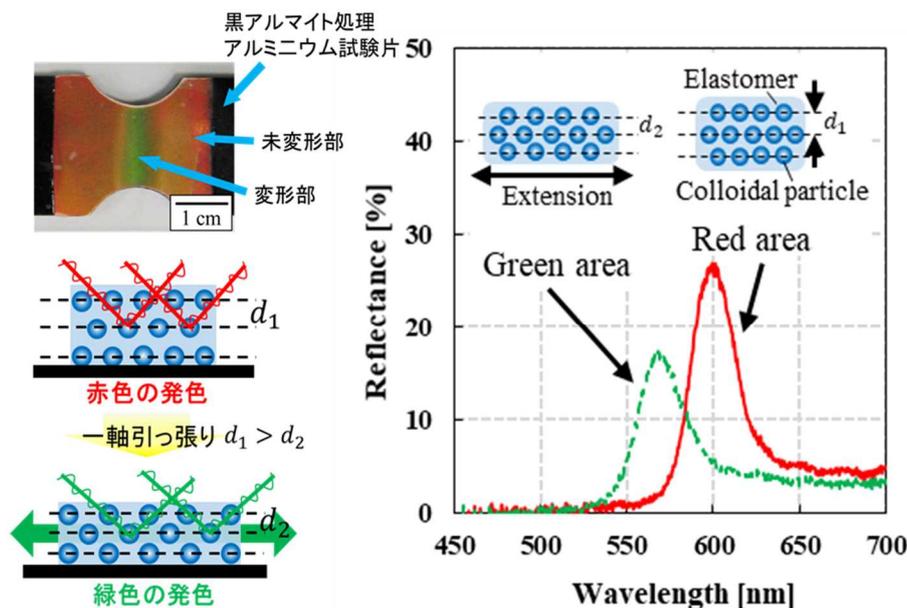


図 80 Al 板の表面に張り付けたコロイド結晶膜の構造色が、引っ張り応力を受けて変化する様子

② 水系粉砕粉の EPD への直接利用

硬いセラミックス材料のボールミル粉砕では、粉砕メディアからのコンタミネーションがしばしば問題となる。通常の乾式成形では、例えば酸で粉砕粉を洗浄し、乾燥して用いるなどの対応で大きな支障は生じない。しかし、サブミクロン以下のサイズに粉砕された粉体の液中再分散は一般に困難であり、粉砕法で作製された微粉体はコロイドプロセスには不向きであることが指摘されてきた。これまで、EPD プロセスの分野では、湿式法で合成された微細粉が多く使用されてきたが、固相法で簡便に合成される物質を粉砕して使用することが出来れば、コロイドプロセスの汎用性が非常に高まる。また、一般に、EPD プロセスでは、水の電気分解による気泡の巻き込みを防ぐ目的で、非水溶媒が選択されてきたが、湿式ボールミル粉砕プロセスとしては、安価な水を溶媒に用いることが望まれる。そこで本研究では、水中粉砕された粉砕粉を EPD プロセスに適用させるための対応について詳細に検討した。

図 81 に水中で湿式粉砕したアルミナ粉を酸洗い、水分散した濃厚スラリーを、IPA (2-PrOH) で希釈、さらにジオポリマー (GP) ($\text{Mgn}[-(\text{Si-O})z]-\text{Al-O}]_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 系 EPD 用無機バインダー) を微量添加して調製したスラリーを用い、ステンレス基板上に EPD した堆積膜の表面状態を示す。粉砕、洗浄までを水中で行い、最後に IPA で希釈して GP を添加するだけで、極めて良好な EPD 膜が得られている。ボールミル粉砕による汚染があまり問題にならないケースでは、水中で湿式粉砕したスラリーをそのまま IPA で希釈し、さらに GP を添加するだけよい。

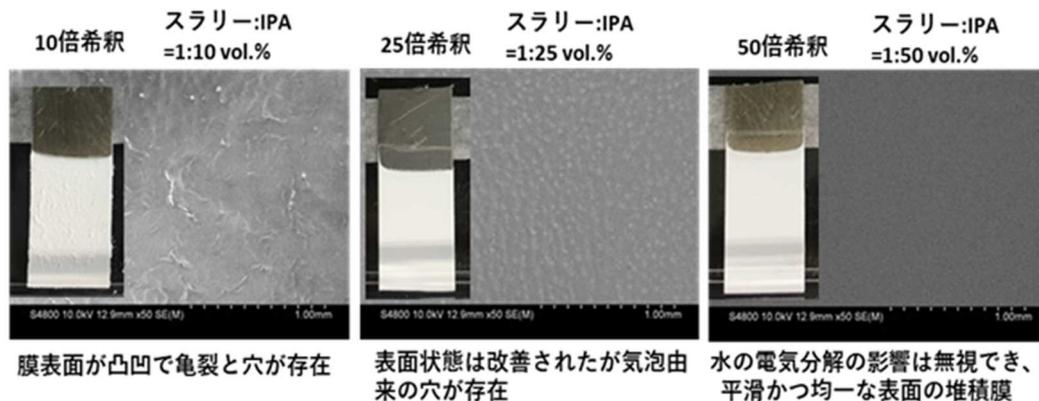


図 81 粉碎、洗浄、スラリー調製まで乾燥過程を経ずに行われたアルミナスラリーの EPD 膜の表面状態

LHTO ボールミル合成粉についても、IPA と GP の使用で、EPD に適したスラリーが簡単に調製でき、図 82 に示すように、銅箔上に、膜厚の制御された LHTO 膜が成膜できることが示された。

以上の結果から、従来は EPD プロセスの分野で避けられてきたボールミル粉碎粉（スラリー）の EPD 利用が容易になり、汎用性が格段に向上したと結論できる。

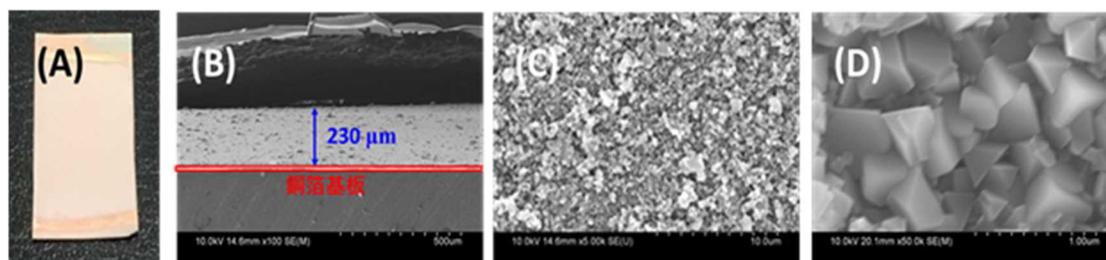


図 82 Cu 箔上に EPD 法で形成された LHTO 膜：
 (A) 膜表面 (B) 膜断面 (C) As-depo 膜表面 (D) 800 °C 熱処理膜表面

研究開発項目 5 :

超微粉碎技術確立のための液中粒子運動シミュレーションツールの開発

CP5'

液中粒子運動シミュレーションツール(限定版)の開発(平成 30 年度末)

粒子や液体の物性を簡便に入力可能なシミュレーションツール(転動ボールミル用)を作成し、コーディング担当者以外でも同様の計算が実施できることを確認

CP5

液中粒子運動シミュレーションツール(最終版)の開発(平成 32 年度第1Q)

粒子や液体の物性を簡便に入力可能なシミュレーションツール(遊星ボールミルを含む)を作成し、コーディング担当者以外でも同様の計算が実施できることを確認

シミュレーションツールの産業界での活用を目的とし、遊星ミル解析用ソフトウェア(KIK-DEM v1.2)の開発を行った。開発したソフトウェアの実行フロー図を図 83 に示す。ボール径、ボール密度、回転速度等の種々のパラメータの入力が可能とした従来の KIK-DEM v1.0 に追加して、転動ボールミルと遊星ボールミルの選択を可能とした。シミュレーション結果の可視化については、可視化ソフトウェアとして汎用的な Paraview に対応した形式でデータの出力を行うこととした。

また、KIK-DEM v1.2 についてはすでにリリースしており、ウェブサイト上で配布方法等の情報を掲示している。図 84 にそのウェブサイトを示す。

(<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/kano/news/657/>)

その結果、KIK-DEM v1.2 はこれまでに、36 件の配布とその他問い合わせ 4 件があり、すでに産学問わず広く活用されている。

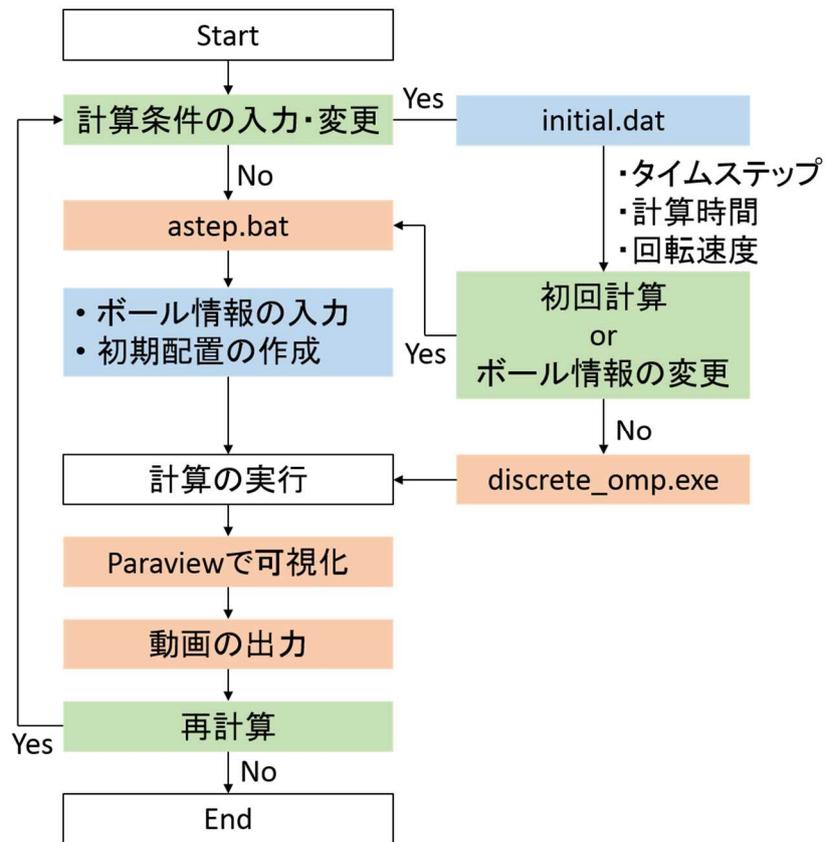


図83 シミュレーションソフトウェア実行フロー図

お知らせ Latest News

[TOPページ](#) > [Latest News](#) > [粉砕シミュレーションツール リリース](#)

2019年3月25日

粉砕シミュレーションツール リリース

本ツールはJSTのA-STEP（[研究成果最速展開支援プログラム](#)）の一環として、東北大学加納研究室において開発されたボールミル解析シミュレータです。ボールミル粉砕におけるボール挙動の可視化や粉砕性の指標となる衝突エネルギーの出力が可能です。乾式条件での解析の他、流体抵抗および浮力を考慮した湿式条件での解析を行うことができます。

研究開発テーマ「セラミックス粉体の超微粉砕技術の確立と革新的粉体プロセスの開発」

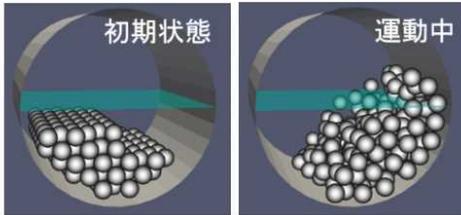


図 84 ウェブサイト上での KIK-DEM v1.2 のリリースの告知

研究開発項目6:

媒体攪拌型ビーズミルによる粉体実験、そのシミュレーションツールの開発とコロイドプロセスへの展開

1. 本項目非公開

2. 本項目非公開

3. 媒体攪拌型ビーズミルによって作製した粉体を利用した EPD への展開

媒体攪拌型ビーズミル粉砕では、コロイドプロセスへの供用に適するサブミクロンサイズまでの粉砕が可能であるが、粉砕粉表面に付着する粉砕メディア由来の不純物が、EPD による粒子堆積挙動に及ぼす影響が懸念された。そこで、大阪大学で作製された $d_{50}=0.5\mu\text{m}$ のアルミナ粉砕粉（粉砕条件 10m/s、22min、0.5mm ボール使用）について、粉砕後の酸洗浄処理が EPD 堆積膜の性状に及ぼす影響を調査した。

図 92 に水中で湿式粉砕したアルミナ粉を酸洗い、水分散した濃厚スラリーを、IPA (2-PrOH) で希釈、さらにジオポリマー (GP) ($\text{Mgn}[-(\text{Si-O})z]-\text{Al-O}]_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 系 EPD 用無機バインダー) を微量添加して調製したスラリーを用い、ステンレス基板の上に EPD した堆積膜の表面状態を示す。いずれも堆積膜が得られ、酸洗しない粉体では良好な堆積膜が得られたが、酸洗した粉体では膜の密着性が低下し、室温乾燥後にひび割れが生じた。また、定電圧モードで EPD を行っている間の電流値は、酸洗粉のスラリーの方が高く、かえってイオンのコンタミネーションが増大したことが膜密着性に影響したと考えられた。しかし、コンタミネーションの問題については、アルミナより硬度の低い材料であれば低減できると考えられ、総じていえば、媒体攪拌型ビーズミル粉砕粉で得られたサブミクロン粉に対しても EPD は可能であり、媒体攪拌型ビーズミル粉砕の有効性が示される結果が得られたと言える。

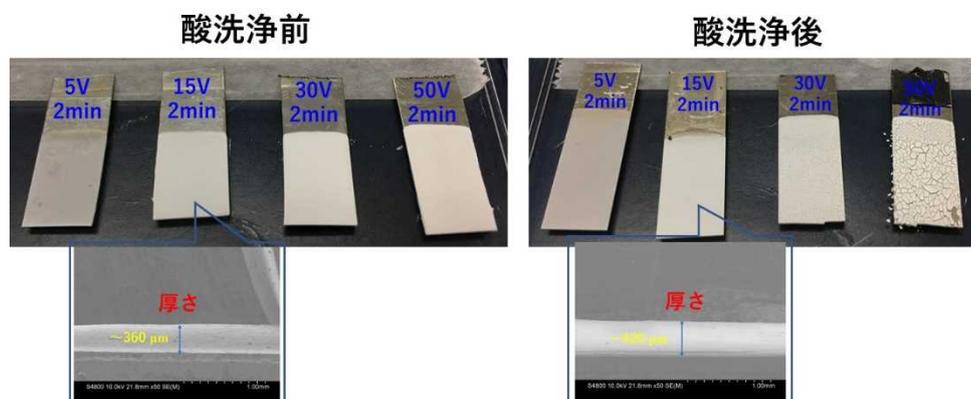


図 92 媒体攪拌型ビーズミル粉砕アルミナ粉の EPD 堆積膜（印加電圧: 5-50 V/cm）

6. 研究実施状況

研究構想を実現するために、実施体制として、各研究機関それぞれで十分に研究が遂行できるように複数の研究者が本研究に関わることでできる体制を組んだ。東北大学では、研究代表者の教授と助教、博士課程学生の3名、大阪大学では、教授、助教、専任研究員の3名、物材機構では、グループリーダーと博士研究員の2名の体制を構築した。

予算配分に関しては、研究を遂行するための研究員の人件費をまず確保し、研究する上で必要となる備品・物品に対しては3研究機関内で議論を行い、配分額を決定した。

綿密に連絡をとることが重要であるので、本プロジェクト専用のメーリングリストを活用して、関係者全員に速やかにデータの共有ができるようにした。

メールだけではなく、直接関係者が一同に会して進捗の確認、今後の計画に関して十分に議論することが重要であると認識し、年に6回程度の打ち合わせを実施した。その結果、有機的な連携の下に、各テーマを推進した。例えば、大阪大学で作製した試料を速やかに物材機構に提供し、EPDを行い、その実験と評価を速やかにフィードバックするとともに新たな実験の提案を行う仕組みを構築した。さらに、大阪大学で行った粉碎実験の結果を東北大学に送り、その結果をシミュレーションで再現することや予測することを試み、そのシミュレーション結果を大阪大学に速やかにフィードバックし、追加実験の提案を行ってきた。

このようにそれぞれの研究機関が有機的に連携した結果、当初の計画を越えて一部は前倒しで進めることができた。さらに、新たな展開として、令和2年度には、産業界からの意見に基づき媒体攪拌型ビーズミルを使用した粉碎に関する研究を追加して実施した。

これまでの打ち合わせ実績を以下に示す。産学共創の場やサイトビジットの時も含め打ち合わせは5回程度/年行った。

詳細非公開

7. 産学の対話の活用状況

産学の対話を効率的かつ多面的に行うために、主に以下の4つの活動を行った。

・積極的な情報交換

産学共創の場においては、企業の方々ならびに研究者の方々と積極的な意見交換を行った結果、共同研究のきっかけとなっている。その一部は、共同研究へとつながり、あるいは共同研究に向けた打ち合わせを行っている。

・個別相談

産学共創の場がきっかけとなり、液中粉砕のみならず、空气中粉砕、さらにはそのメカニズム等に関する個別相談を行っている。個別相談の結果、新たな粉砕条件の設定指針を示すことに成功したなど、産学の対話により、次々と成果が生まれている。

・研究の展開

産業界からのご意見等を参考にさせていただき、研究計画をより充実した内容に発展させた。具体的には、以下の要望を含む多くの意見が寄せられた。

1. 機械的手法による材料合成において、一般化して欲しい。
2. EPD において、アルミナのみならずその他の材料に関しても展開を図って欲しい。
3. 液中のみならず空气中においてもシミュレーションが実施できるようにして欲しい。
4. 転動ミルや遊星ミルのみならず、媒体攪拌型ビーズミルにも展開を図って欲しい。

上記に対して、1. 2. 3. に関しては、平成 30 年度までに実施し、4. に関しては、平成 32 年度の研究計画に新たに追加し、実施した。

・一般社団法人日本粉体工業技術協会粉砕分科会との連携

本分科会は、粉砕機器メーカー・ユーザーによって構成される、我が国唯一の粉砕に特化したコミュニティーである。その分科会の会合や役員会議が年5回ほど開催されている。そこで、このコミュニティーと本プロジェクトとの連携を図ることを提案し、幹事会で了承された。第一回目の情報交換会（2018年7月13日）では、本プロジェクトの紹介を行った結果、多数の要望が寄せられ、今後緊密に連携していくことになった。その一環として、2018年10月には、本プロジェクトで作成したシミュレーションの成果の一部を紹介した。

8. 創出された研究成果(企業との共同研究、特許、論文など)のリスト

①-1企業との共同研究等(共同研究、サンプル・ノウハウの提供など) 非公開

①-2企業との共同研究によって得られた研究開発成果 非公開

②-1論文・著書(査読付き)

(国内)

- [1] 石原真吾、久志本築、加納純也、内藤牧男：ADEM シミュレーションによる粉体圧縮成形における粉化・圧密挙動の解析、粉体工学会誌、**55** (2018) 492-498
- [2] 久志本築、石原真吾、加納純也：湿式ボールミリングにおける媒体ボール間の碎料粒子挙動の解析、粉体および粉末冶金、**65** (2018) 664-672
- [3] 近藤光、石原真吾、久志本築、小澤隆弘、加納純也、内藤牧男：液中転動ボールミルの粉碎結果とDEM シミュレーションによるボール挙動の分析との整合性の検討、粉体工学会誌、**56** (2019) 148-155.
- [4] 近藤光、石原真吾、久志本築、小澤隆弘、加納純也、内藤牧男：液中転動ボールミルの粉碎結果とDEM シミュレーションにより算出した衝突エネルギー分布との関係、粉体工学会誌、**56** (2019) 608-614.
- [5] 近藤光、石原真吾、久志本築、小澤隆弘、加納純也、内藤牧男：遊星ボールミルによる液中粉碎結果とDEM シミュレーションにより算出した衝突エネルギー分布との関係、粉体工学会誌、**57** (2020) 176-183.

(海外)

- [1] Takahiro Kozawa, Kayo Fukuyama, Akira Kondo, Makio Naito, "Wet mechanical route to synthesize morphology-controlled $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and its conversion reaction into LiMnPO_4 ," ACS Omega **4**, 5690-5695 (2019).
- [2] Kizuku Kushimoto, Shingo Ishihara, Junya Kano, "Development of ADEM-CFD model for analyzing dynamic and breakage behaviors of aggregates in wet ball milling," Adv. Powder Tech., **30**, 1131-1140 (2019)
- [3] C. Zhang, T. Uchikoshi, L. Liu, and M. Kikuchi, "Controllable Design of Various Microstructures for Hydroxyapatite Coatings by Electrophoresis Deposition Process for Biomedical Applications," J. Electrochem. Soc., **166**[13] D700-D706, (2019).
- [4] K. Ishii, C. Matsunaga, K. Kobayashi, A. J. Stevenson, C. Tardivat, and T. Uchikoshi, "Fabrication of BSCF-based mixed ionic-electronic conducting membrane by electrophoretic deposition for oxygen separation application," J. Euro. Ceram. Soc., **39**[16] 5292-5297, (2019).
- [5] C. Zhang, T. Uchikoshi, L. Liu, G. Cai, J. Si, and N. Hirotsuki, "Synthesis of Eu-doped hydroxyapatite whiskers and fabrication of phosphor layer via electrophoretic deposition process," J. Am. Ceram. Soc., **103** [12] 6780-6792, (2020).
- [6] G. T. H. Tran, M. Koike, T. Uchikoshi, and H. Fudouzi, "Fabrication of polystyrene colloidal crystal film by

- electrophoretic deposition," *Adv. Powder Tech.*, **31**[8] 3085-3092, (2020).
- [7] G. T. H. Tran, M. Koike, T. Uchikoshi, and H. Fudouzi, "Rapid Growth of Colloidal Crystal Films from the Concentrated Aqueous Ethanol Suspension," *Langmuir*, **36**[36], 10683-10689, (2020).
- [8] K. Ishii, C. Matsunaga, K. Kobayashi, A. J. Stevenson, C. Tardivat, and T. Uchikoshi, "Fabrication of BSCF-Based Mixed Oxide Ionic-Electronic Conducting Multi-layered Membrane by Sequential Electrophoretic Deposition Process," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **41**[4] 2709-2715 (2020).
- [9] Takahiro Kozawa, Kayo Fukuyama, Akira Kondo, Makio Naito, "Wet milling synthesis of $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ platelets: formation reaction, growth mechanism, and conversion into high-voltage LiCoPO_4 cathode for Li-ion batteries," *Mater. Res. Bull.* **135**, 111149 (2021).
- [10] Takahiro Kozawa, Kayo Fukuyama, Kizuku Kushimoto, Shingo Ishihara, Junya Kano, Akira Kondo, Makio Naito, "Effect of ball collision direction on a wet mechanochemical reaction," *Sci. Rep.* **11** (2021) 210.
- [11] Kizuku Kushimoto, Shingo Ishihara, Samuel Pinches, Mitchell L. Sesso, Shane P. Usher:" Development of a method for determining the maximum van der Waals force to analyze dispersion and aggregation of particles in a suspension," *Adv. Powder Tech.*, **31**, 2267-2275 (2020)

②-2論文・著書(査読無し)

(国内)

- [1] 久志本築、石原真吾、加納純也：“シミュレーションを用いた湿式ボールミル中砕料粒子挙動の解析”、*粉碎*、**63** (2020) 51-60
- [2] 久志本築、石原真吾、加納純也：“液中での媒体ボール間における砕料粒子捕獲挙動の解析”、*PHARM TECH JAPAN*、**36** (2020) 45 – 49
- [3] 久志本築、加納純也：“湿式ボールミルにおけるセラミックス粒子の運動ならびに破壊現象の解析”、*セラミックス*、**55**(2020) 668-671
- [4] 久志本築、加納純也：“粉体シミュレーションの基礎と実際—総論—”、*化学装置*、2020年12月号、40-48
- [5] 石井健斗、打越哲郎：“電気泳動堆積法によるセラミック機能膜の微構造組織制御と混合伝導体を用いた酸素分離膜への適用”、*粉体および粉末冶金* **98**[4] 121-128 (2021)

③学会発表(招待講演含む)

(国内)

- [1] ○久志本築、石原真吾、加納純也、媒体ボールによる流体中での凝集粒子破壊挙動の解析、粉体工学会 2017年度春期研究発表会、東京、平成29年5月16日～17日、口頭
- [2] ○久志本築、石原真吾、加納純也、ADEMによる流体中での凝集粒子破壊挙動の解析、化学工学会第49回秋季大会、名古屋、平成29年9月20日～22日、口頭
- [3] ○久志本築、石原真吾、加納純也、ADEM-CFD 連成シミュレーションによる流体中での微粒子破壊挙動の解析、大阪、平成29年10月10日～11日、口頭
- [4] ○久志本築、石原真吾、加納純也、媒体ボール周辺の粒子挙動と凝集粒子の破壊挙動の解析、第55回粉体に関する討論会、塩釜、平成29年11月13日～15日、口頭

- [5] ○久志本築、石原真吾、加納純也、湿式ボールミルにおける媒体ボールと砕料粒子挙動の解析、化学工学会第 83 年会、大阪、平成 30 年 3 月 13 日～15 日、口頭
- [6] ○加納純也、石原真吾、久志本築、湿式ボールミリングにおける媒体と砕料粒子挙動のシミュレーション、粉体粉末冶金協会平成 30 年度春季大会、京都、平成 30 年 5 月 14 日、口頭、招待
- [7] ○久志本築、石原真吾、加納純也、媒体ボールミル中での凝集力を考慮した微粒子運動挙動の解析、粉体工学会 2018 年度春期研究発表会、平成 30 年 5 月 15～16 日、京都、口頭
- [8] ○渡邊亮、久志本築、石原真吾、加納純也：“DEM シミュレーションにおける粒子の摩擦係数の決定法”、粉体工学会 2018 年度春期研究発表会、2018 年 5 月
- [9] ○久志本築、石原真吾、加納純也：“湿式ボールミル中を運動する媒体ボール周りの砕料粒子挙動の解析”、粉体工学会第 53 回技術討論会、2018 年 9 月
- [10] 石原真吾、加納純也：“粉体圧縮成形における圧密挙動の ADEM シミュレーション”、粉体工学会第 53 回技術討論会、2018 年 9 月
- [11] ○小野宏輔、久志本築、石原真吾、加納純也：“金属粉粒体の変形挙動モデリングとシミュレーション”、第 56 回粉体に関する討論会、2018 年 9 月
- [12] ○久志本築、石原真吾、加納純也：“湿式媒体攪拌型ミルにおける接近するボール周りの砕料粒子挙動解析”、第 56 回粉体に関する討論会、2018 年 9 月
- [13] ○久志本築、石原真吾、加納純也：“湿式ボールミルにおける媒体と砕料粒子の挙動解析”、化学工学会第 50 回秋季大会、2018 年 9 月
- [14] ○加納純也：“離散要素法(DEM)による粉体挙動の先進シミュレーション”、一般社団法人 粉体粉末冶金協会 平成 30 年度秋季大会、2018 年 10 月、(招待)
- [15] ○加納純也：“今、粉体シミュレーションでできること”、国際粉体工業展東京 2018、2018 年 12 月、(招待)
- [16] ○小野宏輔、久志本築、石原真吾、加納純也：“粉碎工程における金属粉粒体の変形破壊挙動モデルの開発”、第 18 回多元物質科学研究所研究発表会、2018 年 12 月
- [17] ○渡邊亮、久志本築、石原真吾、加納純也”離散要素法における粒子摩擦係数および転がり摩擦係数の決定法”、第 18 回多元物質科学研究所研究発表会、2018 年 12 月
- [18] ○小野宏輔、久志本築、石原真吾、加納純也：“金属粉粒体の変形破壊挙動への ADEM の応用”、化学工学会第 84 年会、2019 年 3 月
- [19] ○久志本築、石原真吾、加納純也：“湿式ボールミルにおける凝集性砕料粒子の運動挙動の解析”、粉体工学会 2019 年度春期研究発表会、2019 年 5 月
- [20] ○久志本築、石原真吾、加納純也：“湿式ボールミル中の砕料粒子挙動のシミュレーションによる解析”、第 5 回東北大学若手研究者アンサンブルワークショップ、2019 年 6 月(ポスター)
- [21] ○石原真吾、近藤光、久志本築、小澤隆弘、加納純也、内藤牧男：“ボールミル粉碎予測のためのシミュレーションツール開発”、粉体工学会 第 54 回技術討論会、2019 年 9 月
- [22] ○久志本築、石原真吾、加納純也：“DEM-CFD 連成シミュレーションによる湿式ボールミル内の砕料粒子挙動の解析”、粉体工学会 第 54 回技術討論会、2019 年 9 月
- [23] ○久志本築、石原真吾、加納純也：“液中における媒体ボールの運動が砕料粒子挙動に及ぼす影響”、粉体工学会 2019 年度秋期研究発表会、2019 年 10 月

- [24] ◦久志本築、石原真吾、加納純也：“湿式ボールミルの粉砕メカニズムに基づく装置設計法を紹介し
ます”、APPIE 産学官連携フェア 2019 シーズとニーズのマッチング -粉の技術、2019 年 10 月(ポ
スター)
- [25] ◦久志本築、石原真吾、加納純也：“液中で接近する媒体ボール間における砕料粒子挙動の解析”、
第 57 回粉体に関する討論会、2019 年 11 月
- [26] 久志本築：“巨視的誘電率による微粒子複合材料中の微粒子分散状態の計測”、粉体工学会 2020 年度
秋期研究発表会、東京+オンライン、2020 年 11 月 (招待)
- [27] 加納純也：“乾式粉体シミュレーションの最新動向”、粉体工学会 2020 年度秋期研究発表会、東京+
オンライン、2020 年 11 月 (招待)
- [28] 鈴木 慎司、◦小澤 隆弘、内藤 牧男、湿式メカニカル合成での不純物がリチウムイオン電池特性
へ及ぼす影響、粉体工学会 2017 年度春期研究発表会、東京、平成 29 年 5 月 16 日～17 日、口頭
- [29] ◦小澤隆弘、近藤光、内藤牧男、液中粉砕による非加熱ナノ粒子合成手法の開発、第 55 回粉体に関
する討論会、宮城、平成 29 年 11 月 13 日～15 日、口頭
- [30] ◦近藤光、小澤隆弘、内藤牧男、石原真吾、久志本築、加納純也、液中ボールミルの粉砕結果と DEM
シミュレーションにより算出した衝突エネルギーとの関係、粉体工学会 2019 年度春期研究発表会、
東京、令和元年 5 月 9 日～10 日、口頭
- [31] ◦小澤隆弘、福山香代、近藤光、内藤牧男、湿式粉砕による機能性ナノ粒子の非加熱合成、粉体工学
会第 54 回技術討論会、名古屋、令和元年 9 月 3 日～4 日、口頭
- [32] ◦近藤光、小澤隆弘、内藤牧男、石原真吾、久志本築、加納純也、液中ボールミルにおける媒体運動
の DEM シミュレーション結果と粉砕実験結果の比較検討、粉体工学会第 54 回技術討論会、名古屋、
令和元年 9 月 3 日～4 日、口頭
- [33] ◦小澤隆弘、福山香代、近藤光、内藤牧男、湿式遊星ボールミルによる異形状を有するリン酸アン
モニウム塩の合成、日本セラミックス協会第 33 回秋季シンポジウム、オンライン、令和 2 年 9 月 2
日～4 日、テキスト
- [34] ◦近藤光、石原真吾、久志本築、小澤隆弘、加納純也、内藤牧男、液中ボールミル粉砕実験結果の DEM
シミュレーションを用いた解析、日本セラミックス協会第 33 回秋季シンポジウム、オンライン、令
和 2 年 9 月 2 日～4 日、テキスト
- [35] ◦樽美良紀、小澤隆弘、内藤牧男、湿式メカニカル法による異方性ナノ粒子の合成と高電位正極材料
への展開、粉体工学会 2020 年度秋期研究発表会、東京+オンライン、令和 2 年 11 月 17 日～18 日、
口頭
- [36] 小澤隆弘、粉砕と結晶成長を両立させた機能性微粒子合成法の開発、国際粉体工業展東京 2020、ア
カデミックコーナー、令和 2 年 11 月 19 日、ポスター
- [37] Chenning Zhang, Tetsuo Uchikoshi, Lihong Liu, Naoto Hirosaki, Yoshio Sakka, Tohru Suzuki: Textured Beta-
SiAlON:Eu²⁺ Phosphor Deposits Fabricated by Electrophoretic Deposition (EPD) Process within a Strong
Magnetic Field, 第 56 回セラミックス基礎科学討論会、つくば、平成 30 年 1 月 11 日～12 日、口頭
- [38] 張 晨寧、打越 哲郎、鈴木 達、目 義雄、劉 麗紅、広崎 尚登: 電気泳動プロセス(EPD)により
強磁場の外場の印加で構造制御できる Beta-sialon:Eu²⁺蛍光体積層の作製及び発光性能の評価. 日本
セラミックス協会 2018 年年会、仙台、平成 30 年 3 月 12 日～14 日、口頭

- [39] 石井健斗、打越哲郎ほか, “澱粉の糊化-老化現象を利用した Ba-Sr-Co-Fe-O 系多孔質セラミックスの作製”, 第 56 回粉体に関する討論会 (静岡県、2018 年 9 月) (口頭発表)
- [40] 石井健斗、打越哲郎ほか, “電気泳動堆積法によるセラミックス複合膜の微構造制御”, 一般社団法人未踏科学技術協会 第 28 回インテリジェント・ナノ材料シンポジウム (東京女子医科大学、2019 年 1 月) (口頭発表)
- [41] 石井健斗、打越哲郎ほか, “逐次電気泳動堆積法(EPD)による BSCF 系混合伝導体を用いた酸素分離積層膜の作製と微構造制御”, 第 57 回セラミックス基礎化学討論会, (仙台国際センター、2019 年 1 月) (口頭発表)
- [42] Chenning Zhang, Tetsuo Uchikoshi, Naoto Hirotsuki, Yoshio Sakka: Positional-Dependent Photoluminescence (PL) Property from Crystal-Oriented β -Sialon:Eu²⁺ Phosphor Layer Fabricated by Electrophoretic Deposition Process (EPD) Assisted with a Strong Magnetic Field. 粉体粉末冶金協会 2019 年度秋季大会、名古屋、令和元年 10 月 22 日～24 日、口頭 (招待講演)
- [43] 石井健斗、打越哲郎, “電気泳動堆積法による Ba-Sr-Co-Fe-O 系酸素分離積層膜の作製とそのエアセパレーション特性”, 国際粉体工業展東京 2020, 2020.11.19, 東京ビッグサイト、口頭
- [44] 打越哲郎, “EPD 法によるコロイド結晶の作製とその形成過程について”, 第 2 回 3 次元可視化による機能性セラミックス製造プロセス基礎科学に関する研究会, 2021.03.19, 長岡技術科学大学 (web 開催) 口頭 (招待講演)

(海外)

- [1] ○Junya Kano, Shingo Ishihara : ”Design of Powder Processing Equipment by DEM Simulation”, 8th World Congress on Particle Technology, April, 2018
- [2] ○Shingo Ishihara, Junya Kano : ”Simulation Analysis for Softening and Melting Behavior of Packed Bed Using ADEM-SPH”, 8th World Congress on Particle Technology, April, 2018
- [3] ○Shingo Ishihara, Akira Kondo, Kizuku Kushimoto, Takahiro Kozawa, Junya Kano, Makio Naito : ”DEM Simulation for the analysis of ball behavior in wet ball milling”, 6th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, July, 2018
- [4] ○Kosuke Ono, Kizuku Kushimoto, Shingo Ishihara, Junya Kano : ”Development of the simulation model for deformation behavior of metal particle”, 23rd International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA2018, August, 2018
- [5] ○Shingo Ishihara, Junya Kano : ”Modelling and simulation for softening-melting behaviour of packed bed using ADEM-SPH”, 23rd International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA2018, August, 2018
- [6] ○Junya Kano : ”Computer Simulation of Particle Behavior in Powder Processing”, Melbourne-Tohoku Workshop: Combining Materials Science and Chemistry, November, 2018, (招待)
- [7] ○Akira Kondo, Shingo Ishihara, Kizuku Kushimoto, Takahiro Kozawa, Junya Kano, Makio Naito, Effect of fine particle addition on the media ball motion in wet ball milling apparatus, The 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials and the 54th Summer Symposium on Powder Technology, Kurashiki, Japan, July 9–12, 2018. (口頭)
- [8] ○Takahiro Kozawa, Kayo Fukuyama, Akira Kondo, Makio Naito, Particle synthesis with controlled morphology

- by wet planetary ball milling, The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, Okinawa, Japan, October 27–November 1, 2019. (口頭)
- [9] ○Akira Kondo, Shingo Ishihara, Kizuku Kushimoto, Takahiro Kozawa, Junya Kano, Makio Naito, Relationship between grinding results in wet ball milling and the analysis of ball motions using DEM simulation, The 5th International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation & The 8th International Conference of Welding Science and Engineering, Osaka, Japan, November 21-22, 2019. (ポスター)
- [10] Kizuku Kushimoto, Shingo Ishihara, Junya Kano: “Analysis for the behavior of particles in wet ball milling by DEM-CFD simulation,” The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, October 2019
- [11] ○Kizuku Kushimoto, Shingo Ishihara, Junya Kano: “Analysis for the effect of ball behavior on grinding in wet ball milling,” Tohoku-Melbourne Joint Workshop - Materials Science, November 2019
- [12] Junya Kano, Kizuku Kushimoto, Shingo Ishihara, Akira Kondo, Takahiro Kozawa, Makio Naito: “Numerical Simulation for Analysis and Design of Powder Processing,” Visual-JW 2019 & WSE 2019, November 2019
- [13] Chenning Zhang, Tetsuo Uchikoshi, Lihong Liu, Yoshio Sakka, Naoto Hirosaki: “Photoluminescence (PL) Properties Depending on Orientation of Textured Beta-sialon: Eu²⁺ Phosphor Deposits Fabricated by Electrophoretic Deposition (EPD) Process within a Strong Magnetic Field”, The 18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, Okinawa, Japan, Feb. 17-20, 2017. 口頭
- [14] Chenning Zhang, Tetsuo Uchikoshi, Lihong Liu, Naoto Hirosaki, Yoshio Sakka, Tohru Suzuki, Improved Photoluminescence (PL) Property from Crystal-Oriented Beta-Sialon:Eu²⁺ Phosphor Deposits Fabricated by Electrophoretic Deposition Process (EPD) within a Strong Magnetic Field, 12th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE 2018), Singapore, June 22-27, 2018. (口頭)
- [15] Kento ISHII, Tetsuo UCHIKOSHI, et.al, ”Fabrication and Characterization of BSCF-based Mixed Ionic-Electronic Conducting (MIEC) Membrane by Electrophoretic Deposition (EPD)”, The 6th Int'l Conf. on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials and the 54th Summer Symposium on Powder Technology (ICCCI 2018)』,P-B-16, Kurashiki, Japan (July, 2018) (ポスター)
- [16] Tetsuo Uchikoshi, Kento Ishii, Adam J Stevenson, Caroline Tardivat, “Oxygen Separation from Air using BSCF-based Dense/Porous Asymmetric Membrane Fabricated by Electrophoretic Deposition Process”, The 9th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, IWAMSN 2018, Ninh Binh, Vietnam, November 7-11th 2018
- [17] Tetsuo Uchikoshi, Kento Ishii, Adam J Stevenson, Caroline Tardivat, “Oxygen Separation from Air using BSCF-based Mixed Conductor Membrane”, 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT-2), Toronto, Canada, July 21-26, 2019
- [18] Tetsuo Uchikoshi, “Fabrication of Transparent Thin Film Based on Octahedral Molybdenum Cluster by Electrophoretic Deposition”, Okinawa Colloids 2019, Okinawa, Japan, November 3-8, 2019 (**Invited**)
- [19] Kizuku Kushimoto, “Powder Processing for Functional Materials Analysis for motion and breakage behavior of particles under wet ball milling by using ADEM-CFD model”, 2020 ONLINE JOINT SYMPOSIUM (Tohoku University and National Taipei University of Technology), November 30, 2020 (**Invited**)

④知的財産(特許権、実用新案権など) 該当無し

⑤他制度への展開 **非公開**

⑥その他(受賞、新聞報道、展示会等の招待講演・出展など)

- [1] 加納純也、一般社団法人粉体粉末冶金協会、研究進歩賞、「離散要素法 (DEM) による粉体挙動の先進シミュレーション」平成 30 年 5 月 14 日
- [2] 内藤牧男、(公財)ホソカワ粉体工学振興財団, KONA 賞, 「Contributions to Powder Processing Technology for High Quality Advanced Materials」, 令和元年 12 月 13 日
- [3] 久志本 築、森山 美果、下坂 厚子、白川 善幸、日高 重助、石原 真吾、加納 純也、一般社団法人粉体工学会第 38 回粉体工学論文賞、巨視的誘電率による微粒子複合材料中の微粒子分散状態の計測、(粉体工学会誌 第 56 巻 1 号 pp.4-14, 2019 年)2020 年 11 月 17 日
- [4] 打越哲郎、一般社団法人粉体粉末冶金協会、研究功績賞、「液中分散粒子の電気泳動現象を利用した粉体成膜・成形プロセスの高度化」(2021 年 3 月 12 日理事会決定、2021 年 6 月 3 日受賞式)

【シンポジウム開催】

- [1] 2017 年度 産学連携シンポジウム 「粉砕プロセスと粉体材料設計 - これまでの歩みとこれから」
(主催) 粉体工学会粉砕の高度利用研究会・粉体工学会粉体材料設計研究会, 東京, 平成 29 年 5 月 15 日
- [2] 第 6 回機能性粉体プロセス研究会
(主催) 粉体工学会粉砕の高度利用研究会, 仙台, 令和元年 11 月 15 日・16 日

9. その他特記事項

- 横浜国立大学の多々見先生のグループと共同研究を実施している。具体的には、当グループで実際に粉碎して作製したアルミナ粉体スラリーを多々見先生のグループに提供し、鑄込み成形過程の粒子挙動を OCT で評価していただいた。
- 名古屋工業大学の藤先生のグループと共同研究に関して打ち合わせを行っている。具体的には、藤先生のグループにおいて遊星ボールミルを使用しており、そのボールの運動のシミュレーションを当グループで行い、その情報を提供し、議論を行った。

Ⅲ. 今後の展開

10. 成果の今後の展開

本研究は、当初の目標をすべて達成した上に、媒体攪拌ミルへの展開を図り、粉碎挙動を予測でき、粉碎品を EPD に適用できることを示した。しかしながら、産学共創の場や日本粉体工業技術協会粉碎分科会、粉体工学会等の学協会の中でいくつかの課題が依然として残っていることも改めて認識した。今後は、本研究で得られた成果を基軸として、以下の展開あるいは発展を図りたい。

(1) 粉体過程における粒子径分布の制御

粒子径分布は、実際に粉碎してみなければ、基本的にはわからない。本研究を通して、これまでにボール、流体、砕料の挙動の予測を可能にするシミュレーション法を開発した。これに、あらたに砕料粒子が壊れるシミュレーション法を開発し実装することで、粒子径分布がどのようにして生まれるのかや、粒子径分布を広くしたり、狭くしたりする因子を明確化し、制御法を提案していきたい。

(2) ボールミルのスケールアップ則の構築

実験室規模のボールミルでは成功しても、それをスケールアップすると同じ品質のものができないなどのトラブルが多々起こる。本研究では、ボールの衝突エネルギーが粉碎速度定数と密接に関係していることを明確にし、衝突エネルギーを指標にすれば、粉碎挙動を予測できることを示した。今後は、この衝突エネルギーをボールミルのスケールアップに展開し、あらたなスケールアップ則を構築していきたい。

(3) 粉碎機を活用した材料合成

粉碎機による材料合成においては、実際に実験を行ってみるまで反応が起こるのか起こらないのか、またどのような生成物ができるのかが明確になっていないので、その粉碎機を活用した化学反応一般則を構築していきたい。さらには、本研究で発見したように、この方法でしかできない新しい材料、あるいは高機能な材料等の開発を行いたい。

(4) EPD による成膜技術の新たな用途

本研究において、EPD によりアルミナのみならず、様々な粉体に対して、また、これまで不可能と言われてきた粉碎品を基板に堆積することができるようになった。今後は堆積だけでなく新たな EPD の用途を開発していきたい。

(5) シミュレーションツールのバージョンアップ

シミュレーションツールは転動ミル、遊星ミルに対応しているが、さらに振動ミルや媒体攪拌型ミルなどにも対応できるよう展開していきたい。さらに産業界で使っていただき、その声を反映させてバージョンアップを図っていきたい。