

研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム
産業ニーズ対応タイプ 完了報告書(公開版)概要

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

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

プロジェクトリーダー

機関名 :東北大学

氏名 :加納純也

1. 研究の目的

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碎の制御技術はいまだに確立されていない。そこで、本研究では、粉碎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、粉碎限界粒子径、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碎方法や高品質のコロイド調製技術を提案し、粉碎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) 粉碎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) 粉碎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碎方法を提案する。
- (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なコロイドを粉碎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) 粉碎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、実際の粉碎プロセスの解析に適用できる環境を整備する。

2. 研究成果の創出状況

マイルストーン	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。	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、衝突エネルギーを計算した。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、CP2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媒体ボール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	

<p>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。</p>	
<p>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。</p>	<p>新規開発した $Mgn[-(Si-O)z]-Al-O]n \cdot xH_2O$ 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、液中粉碎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。以上より、チェックポイント CP3 を達成した。</p>
<p>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。</p>	<p>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に成功した。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($NH_4MPO_4 \cdot H_2O$)の合成に成功した。いずれの場合も、粒子径 100 nm 以下の粒子合成を達成した。以上より、チェックポイント CP4 を達成した。</p>
<p>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。 CP5:液中粒子運動シミュレーションツール(最終版)の開発(令和 2 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。</p>	<p>液中粒子運動シミュレーションツールとして、転動ボールミルならびに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が可能であることを確認し、チェックポイント CP5'、CP5 を達成した。</p>

本研究によって以下の 5 つの成果が得られた。

- (1) 転動ボールミル、遊星ボールミル、媒体攪拌型ビーズミルにおける粉碎挙動をコンピュータシミュレーションから計算される衝突エネルギーを使用して、予測することに成功した。
- (2) 湿式ボールミル粉碎において、限界粒子径を支配する因子、凝集粒子形成を支配する因子、コンタミネーションを抑制するための因子を明らかにするために、新たにシミュレーション方法を開発し、ボール、流体、砕料の挙動を明確にし、より小さいボールを使用することが、限界粒子径を小さくし、凝集粒子の形成の抑制およびコンタミネーションの抑制に効果があることを明確にした。

- (3) EPD(電気泳動堆積)においては、これまでは粉碎して作製した粉体を用いて直接 EPD を行うことが不可能であったが、ジオポリマーの開発やプロセスの開発を行い、粉碎して作製した粉体を EPD によって基板上に強固に均一に堆積させることに成功した。
- (4) 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で使用される負極ならびに正極材料の合成に成功し、その得られた粉体を上述(3)の EPD により堆積させ、負極ならびに正極として電池性能の評価を可能にした。
- (5) 転動ミルならびに遊星ミル内のボール運動に関するシミュレーションツールを初めて開発し、ソフトウェア化した。これまでにシミュレーション経験がない方にも使用いただけることを確認し、上述(1)の衝突エネルギーにより粉碎挙動を予測できることから、実際に条件の設定等に使用できることを確認した。

3. 今後の展開

- (1) 超微粉碎においては、本研究で解決した課題以外に、いまだ課題が存在する。例えば、粒子径分布の制御や粉碎機のスケールアップである。産業界においてこれらのニーズが高いことは、産学共創の場や日本粉体工業技術協会粉碎分科会等の場で認識をした。今後の展開としては、砕料粒子が壊れるシミュレーション法を開発し、粒子径分布を制御する因子の明確化と制御法を示していきたい。また、スケールアップにおいては、衝突エネルギーが鍵を握っていると考えられるが、それを基軸としたスケールアップ則を構築していきたい。
- (2) 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、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、この方法でしかできない新しい材料開発を行いたい。
- (3) EPD においては、アルミナのみならず、様々な粉体に対して、基板に粉体を堆積することができるようになったが、今後は堆積だけではなく新たな用途を開発していきたい。
- (4) 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。さらに産業界に使っていただき、その声を反映させてバージョンアップしていきたい。

以上