

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18901

研究課題名（和文）導電セラミック複合材料の設計指針：パーコレーション閾値の低減への挑戦

研究課題名（英文）Design for conductive ceramics composite

研究代表者

武藤 浩行（Muto, Hiroyuki）

豊橋技術科学大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：20293756

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：静電相互作用を利用した粒子集積化技術を用いてナノ添加物がシェル層に高濃度に分布したコアシェル複合顆粒を開発した。熱伝導性の高いhBNを添加物として、アルミナコアから構成されるコアシェル複合顆粒を作製した。この顆粒を用いて得られた複合材料の微構造観察の結果、hBNの三次元網目構造を導入することができた。提案する手法は、パーコレーション閾値を低減させるために有用であると結論された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

複合材料を作製する際に、添加物として種々のナノ物質が用いられる。しかしながら、通常の粉末冶金法に依り機械的な混合により原料粉末を混合すると、目的とした微構造の複合材料を得ることができない。このために、本来、発現が期待される性能を十分に備えた材料開発が行えていないのが現状である。本研究成果は、これらの問題を解決することができるユニークな材料作製プロセスであり、今度、材料に求められる高度な要求に応えることができると期待される。

研究成果の概要（英文）：To demonstrate the feasibility of electrostatic particle assembly in microstructural control of composite granules, core-shell composite granules consisting of a H-BN embedded alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) shell with a core of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were fabricated. The cross-sectional images of a spark plasma sintered artifact obtained using the hBN-incorporated shell-layer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite granules are shown a mesh-like interconnected network. Interestingly, the heat conductivity of the sintered artifacts obtained using hBN-incorporated shell-layer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granules was higher than those obtained when hBN was homogeneously distribution within the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granules (same amount of hBN). These findings indicate that electrostatic particle assembly can play an important role in the development of smart processes for advanced functional materials fabrication using powder metallurgy methods with good potential for large scale manufacturing.

研究分野：複合材料

キーワード：複合材料 機能性材料 粉末冶金 複合顆粒 熱伝導性 電気伝導性

様式 C - 19、F - 19 - 1（共通）

1. 研究開始当初の背景

従来の粉末冶金による複合材料の作製においては、添加物の添加量（体積分率）に応じて特性が変化することが前提となり、複合則に従うと解釈されてきた。図1に模式的に示すように、例えば、強化材（添加物）添加複合材料の開発を考える。通常は、添加物に応じて物性値としての機械強度が上昇していくことになるが（A～Cでグラフ右上がり）、現実では必ずしもこのような整理の仕方は適切ではない。例えば、Cは25個（5×5個）の添加物が添加されているが、同様にC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>も同じ25個の添加物であり、つまり体積分率は同じである。このように添加物の配置が異なれば、体積分率が同じでも、全く異なる微構造になるために、当然ながら物性値も異なることは容易に想像できる。つまり、微構造を任意に制御できる製造プロセスが確立しない限り、従来の添加物の体積分率に対する特性値の評価は何ら意味がなくなる。従って、どこに何を、どれだけ添加すれば、どのように特性を制御できるのか、を明確に示すことのできる指針が必要とされる。最終的には、図1で用いた横軸を単純な添加量（体積分率）ではなく、添加物の粒径、分散度等を加味することでそれぞれの微構造に対して一義的に決定できる「微構造パラメータ」を導入することが新たな材料設計として重要になる。近年の計算機科学を駆使した機械学習等より導かれた最適構造を具現化できる実用的なプロセス微構造制御プロセスを確立する必要がある。

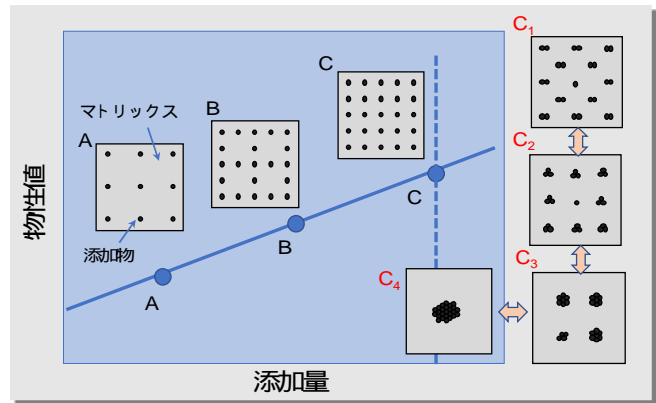


図1 複合則に基づく添加物量に対する物性値予測と微構造の関係：C、及び、C<sub>1</sub>からC<sub>4</sub>の添加物はどれも同じ体積分率（25個の添加物）であるが微構造は全く異なる

2. 研究の目的

粉末をプレス成形して、焼結することでバルク体を製造する粉末冶金技術は産業界では汎用的に用いられモノづくりの基本となっている。さらに、マトリックスに添加物を分散させ複合化させることで、更なる特性向上が見込まれる（複合材料）。従来の複合材料の作製プロセスでは、マトリックス粒子と添加粒子を機械的に混合し「均一に」添加物が分散した微構造（図2(a)）を目指すことになるが、ある規則性を持った配列で添加物を導入（図2(b)）することは不可能である。例えば、セラミックスに導電性を付与したい場合、電気伝達のための経路（パーコレーション構造）を導入する必要がある。この場合、「均一」に導入しても意味がなく、図2(b)のように「偏析」させて効率よく連続相を確保することが重要となる。本研究では、このように、より少ない添加量（パーコレーション閾値の低減）で、確実なパーコレーション構造をデザインすることができる革新的な粉末冶金プロセスの確立に挑戦する。

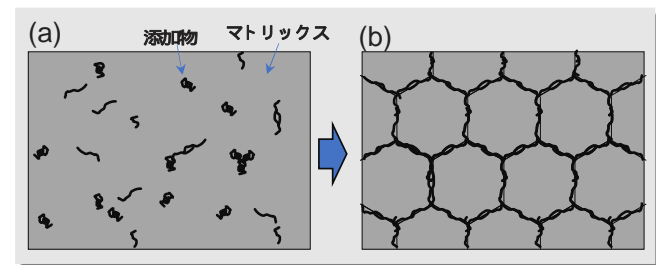


図2 ファイバー状添加物を添加した複合材料の微構造 (a): 添加物が分散しているが連続的ではない、(b): パーコレーション構造

3. 研究の方法

原料粒子の表面電荷、電荷強度を任意に制御し、粒子間に作用する静電相互作用を用いることにより複合顆粒の構造制御を行う。これを用いた最適パーコレーション構造の導入方法を検討した。モデル材料として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、添加物として高熱伝導材料である板状 hBN 粒子を用いた。静電相互作用により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単体の顆粒を作製し、その表面に hBN を含んだ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合層をシェル部として積層させることでコア-シェル型複合顆粒を作製した。得られた複合顆粒を図3に示すように充填、プレス成型後、焼結することで三次元パーコレーション構造を導入した複合材料を作製した。

一例として、平均粒径 **140nm** のアルミナ粒子(**TM-DAR**、大明化学工業社製)と平均粒径 **5 $\mu$ m** の **hBN** 粒子(**HGP-30509**、デンカ株式会社製)を用いた複合材料を作製した結果を示す。アルミナ粒子はイオン交換水中では正の表面電荷を有する。そこで、アルミナ粒子を正の表面電荷のままイオン交換水に分散させたサスペンションとポリアニオンである **PSS(Poly sodium-4- styrene sulfonate)**により表面電荷を負に調整し、イオン交換水に分散させたサスペンションをそれぞれ作製した。また **hBN** 粒子は、**SDC (Sodium deoxycholate)**に分散させ親水化処理をした後、**PDDA (Poly(diallyl dimethyl ammonium chloride))**により表面電荷を正に調整しサスペンションを作製した。コア顆粒については、作製したそれぞれのサスペンションを体積分率が **1 : 1** の比率で容器に入れ混合し、ローテータにより造粒操作として攪拌・混合させることによりアルミナコア顆粒を作製した。次に正のアルミナサスペンション、負のアルミナサスペンションおよび正の **hBN** サスペンションを **4:5:1** の体積分率で混合したシェル部サスペンションを容器に混合し、同様の造粒操作にてコア-シェル型複合顆粒を作製した。得られた複合顆粒は **SPS** により **50MPa** で印加しながら **1250** で **10** 分間焼結を行い、構造制御した複合材料を作製した。

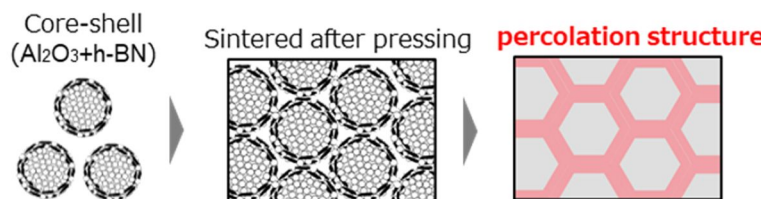


図3 パーコレーション構造を有する複合材料の作製プロセス

#### 4. 研究成果

得られた複合顆粒の断面図を図4に示す。これよりコア部の表面に厚さ **30 $\mu$ m** ほどの **hBN** が分布しているシェル層が確認され、静電相互作用により精密に制御されたコア-シェル型複合顆粒が得られた。また、**SPS** を用いて焼結することで得られた焼結体の外観と **X線CT** により内部観察を行った結果を図5に示す。コア-シェル構造にすることで顆粒間にアルミナが存在していることから焼結も進行し、強固なバルク体を得ることができた。また、バルク体内部には、**hBN** 粒子が高濃度に配向した連続層を観察することができている。より詳細に顆粒構造由来によるシェル層の網目構造を観察した結果を図6に示す。**hBN** によるパーコレーション経路が焼結されたアルミナ内に配向して存在することが確認できる。比較のために、同一量の **hBN** を機械的に均一に分散させた焼結体を作製し熱伝導性を比較した結果、均一

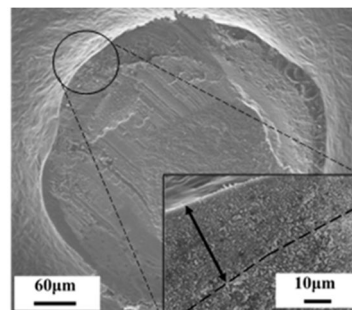


図4 コア-シェル構造を有する複合顆粒の断面観察

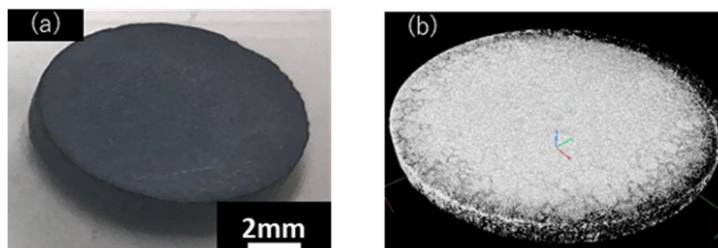


図5 hBN連続層を有する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料の外観と内部

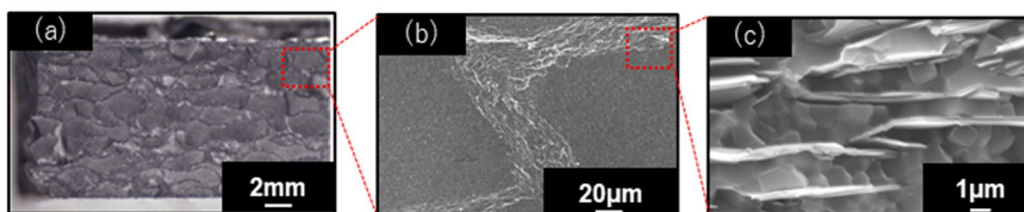


図6 hBN連続層を有する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料の微構造の詳細

混合された焼結体が **12 W/mK** であったのに対して、三次元網目構造では、**15 W/mK** であり添加量と同じでも微構造の違いにより物性を向上させることができることが示された。同様に、**CNT** 連続パスの導入も検討し、パーコレーション閾値の大幅な低減にも成功しており当初の目的を達成することができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Muto Hiroyuki, Amano Takahito, Tan Wai Kian, Yokoi Atsushi, Kawamura Go, Matsuda Atsunori	4. 巻 104
2. 論文標題 Ordered arrays of electrostatically assembled SiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> composite particles by electrophoresis-induced stimulation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Sol-Gel Science and Technology	6. 最初と最後の頁 548 ~ 557
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10971-022-05854-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Muto Hiroyuki, Sato Yusaku, Tan Wai Kian, Yokoi Atsushi, Kawamura Go, Matsuda Atsunori	4. 巻 14
2. 論文標題 Controlled formation of carbon nanotubes incorporated ceramic composite granules by electrostatic integrated nano-assembly	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 9669 ~ 9674
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2NR01713J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Toe May Zin, Tan Wai Kian, Muto Hiroyuki, Kawamura Go, Matsuda Atsunori, Yaacob Khatijah Aisha Binti, Pung Swee-Yong	4. 巻 3
2. 論文標題 Effect of Carrier Gas Flow Rates on the Structural and Optical Properties of ZnO Films Deposited Using an Aerosol Deposition Technique	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 332 ~ 343
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/electronicmat3040027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Nakazono Taisei, Yokoi Atsushi, Tan Wai Kian, Kawamura Go, Matsuda Atsunori, Muto Hiroyuki	4. 巻 13
2. 論文標題 A Novel Controlled Fabrication of Hexagonal Boron Nitride Incorporated Composite Granules Using the Electrostatic Integrated Granulation Method	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 199 ~ 199
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano13010199	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 岩田 康希, 寺口 海斗, 横井 敦史, 河村 剛, 松田 厚範, Tan Wai Kian, 武藤 浩行
2. 発表標題 ナノ・ミクロ・マクロ領域を制御するための粉末冶金プロセス
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤城 克己, 横井 敦史, 河村 剛, 松田 厚範, Tan Wai Kian, 武藤 浩行
2. 発表標題 焼結性改善を目的とした複合粒子の作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 武藤浩行
2. 発表標題 粉末ができること セラミックスの高機能化、高特性化を目指して
3. 学会等名 2022年度 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武藤浩行
2. 発表標題 ナノ-ミクロ-マクロ領域をマルチスケールで制御するための粉末冶金技術
3. 学会等名 一般財団法人日本鋳業振興会主催の第4回講演会（新材料部会研究会）（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武藤浩行
2. 発表標題 粉末集積技術によるセラミック材料のマルチスケール組織設計
3. 学会等名 日本セラミックス協会関西支部 2022年度支部セミナー（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中園大聖, 横井敦史, 河村 剛, 松田厚範, Tan Wai Kian, 武藤浩行
2. 発表標題 熱伝導パーコレーション構造を有するセラミックス複合材料の開発
3. 学会等名 無機マテリアル学会 第145回 学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koki Nakamura, Atsushi Yokoi, Go Kawamura, Atsunori Matsuda, Tan Wai Kian, Hiroyuki Muto
2. 発表標題 Fabrication of Monodispersed Spherical Composite Granules by Electrostatic Integrated Granulation of Nanopowder Suspension
3. 学会等名 The World PM2022 Congress & Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<https://ion.ee.tut.ac.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	TAN WAIKIAN  (Tan Waikian)  (10747695)	豊橋技術科学大学・総合教育院・准教授          (13904)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関