

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656441

研究課題名(和文)自己表面改質による粒子表面へのナノポーラス層の形成と新材料創製への展開

研究課題名(英文)Formation of nanoporous layer on the particle surface by its self-reforming and the applications for advanced materials

研究代表者

内藤 牧男(Naito, Makio)

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：40346135

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：粒子表面に圧縮・摩擦作用に基づく機械的作用を与えることにより、粒子表面からナノ粒子を生成することに成功した。また、シリカナノ粒子をガラス繊維粒子表面に多孔質状に接合した複合粒子を作製し、成形後、熱伝導率を測定した結果、400℃以下の温度領域で約0.03W/(m・K)以下の低熱伝導率が得られた。これら二つのプロセスを組み合わせることにより、粒子表面からナノ粒子を生成後、それを多孔質状に接合する複合粒子作製と複合粒子集積による材料機能化が可能になることを示唆した。

研究成果の概要(英文)：Nanoparticles were obtained by frictional grinding under compressive stress between particles. Besides, silica nanoparticles were mechanically bonded on the surface of glass fiber particles to make nanoporous layer. The composite fiber particles were pressed to make compact board. Its thermal conductivity achieved low value less than about 0.03 W/(m・K) under 400℃. It was suggested that the combination of both powder processings led to the self-reforming of particle surface to produce nanoparticles, which bonded onto the surface of the reformed particle to make nanoporous layer, thus resulted in high functional materials.

研究分野：微粒子工学

キーワード：表面改質 省エネルギー 多孔質粒子 ナノ多孔質材料 超低熱伝導材料

1. 研究開始当初の背景

(1) 粒子表面を削ってナノ粒子を生成させ、それを削られた粒子表面にナノポーラス層の形態で再接合できれば、同じ材質による自己表面改質膜が実現するものと期待される。その結果、粒子表面を利用した触媒担体やフィルター材料への応用、さらに粒子集積による粒子間のナノポーラス層を活用した高性能断熱材料などの多様な応用に期待できる。

(2) 粒子表面へのポーラス層形成には、これまでスラリーから噴霧熱分解によりポーラス構造の単一粒子を作製する方法や、粒子表面に物理的手法により直接穴を開ける方法など、様々なアプローチが行われている。しかしこれらの方法では、ナノポーラス層を粒子表面に形成するための量産化技術を開発することは困難である。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、シリカ粒子をモデル材料として、自己表面改質によるナノポーラス層形成の可能性を探索する。まず、シリカ粒子界面に圧縮・摩擦作用を加えることにより粒子の表面粉砕を引き起こし、シリカナノ粒子発生の可能性を見出す。また、粒子表面へのナノ粒子接合によるポーラス層形成過程を解明する。

(2) 以上の知見を踏まえ、ナノポーラス層を持つ複合粒子の集合体を作製し、これを加圧成形により成形体を作製する。そして、成形体の熱伝導率、強度、密度などを評価することにより、新材料創製の可能性を見出す。さらに、ナノ粒子の特性が、成形体の特性に及ぼす影響を明らかにする。

(3) 得られた結果より、粒子の自己表面改質による新材料創製の可能性を見出す。

3. 研究の方法

(1) まず、粒子の表面粉砕、並びに粒子同士の接合に及ぼす諸因子の影響を基礎的に解析するために、粒子間に圧縮・摩擦作用を効果的に作用させることが可能な粉砕・改質用実験装置を試作する。本研究では、将来の量産化技術への発展を視野に入れ、回転運動により粒子層に圧縮力、ならびにせん断力を繰り返し作用させる方法を基礎として装置設計を行う。

(2) 試作された装置を用いて、シリカ粒子界面に圧縮・摩擦作用を加えることにより、粒子表面からシリカナノ粒子発生の可能性を見出す。また、粒子表面へのナノ粒子接合によるナノポーラス層形成過程を解明する。

(3) 試作された装置を用いて、ナノポーラス層を持つ複合粒子集合体を作製し、これを加圧することにより成形体を作製する。複合粒

子の構造は走査型電子顕微鏡により観察し、粒子間の接合状態は、赤外分光法により評価する。成形体の熱伝導率は、周期加熱法により 600 までの温度域で測定する。また成形体の強度は、三点曲げ試験により評価する。

4. 研究成果

(1) 試作された装置を用いて、シリカ粒子集合体を処理した結果、粒子間の圧縮・摩擦的作用により、粒子表面からナノ粒子の生成が実験的に確認された。

(2) モデル実験として、親水性のシリカナノ粒子がガラス繊維粒子表面に多孔質状に接合するプロセスを解析した。その結果、機械的処理時間の初期には、ナノ粒子とガラス繊維粒子表面が活性化され、その後ナノ粒子がガラス繊維表面に接合するとともに、形成されたナノ粒子層に順次ナノ粒子層が形成された。そして、ガラス繊維粒子表面に形成された多孔質層は、処理時間を増すとともにさらに緻密化され、多孔質層の強度も向上する様子が観察された。

(3) ナノ粒子の表面特性が成形体密度、曲げ強さ、並びに熱伝導率に及ぼす影響について検討した。実験に用いた粉体原料の配合比と粒子の大きさを表 1 に示す。また、ガラス繊維粒子と炭化ケイ素粉体の形態を図 1,2 に示す。ここで炭化ケイ素微粒子は、温度上昇に伴うふく射伝熱の影響を抑制する観点から添加した。

表 1 作製した試料の組成

材料	配合率 (mass%)	代表径
シリカ ナノ粒子	60	10nm (親水性) 12nm (疎水性)
炭化ケイ素	20	3.3 μm
ガラス繊維	20	10 μm

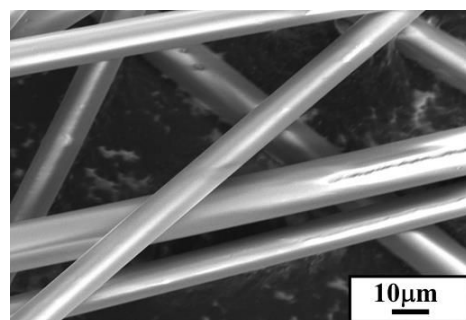


図 1 ガラス繊維粒子の SEM 観察像

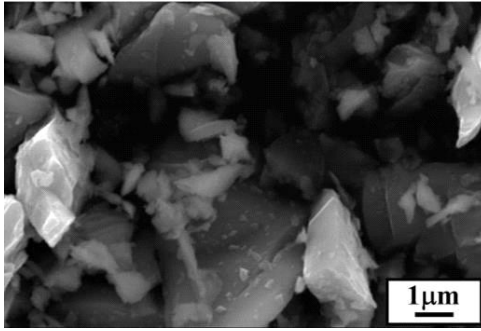


図2 炭化ケイ素粉末のSEM観察像

シリカナノ粒子を複合化した場合のガラス繊維粒子表面観察結果を、図3に示す。図より、親水性のシリカナノ粒子を加えた場合の方が、ガラス繊維粒子表面に形成されるナノ粒子層が厚くなることが示唆された。また、赤外分光法により粒子表面に形成されるケイ素と酸素との結合を評価した結果を図4に示す。図より、親水性のシリカナノ粒子を使用した場合には、複合化によって、この結合が形成されることが明らかにされた。一方、疎水性のシリカナノ粒子を用いた場合には、親水性のシリカナノ粒子に見られた粒子間の化学結合は観察されなかった。以上より、親水性シリカナノ粒子を使用することで、粒子間の結合が強くなり、疎水性シリカナノ粒子層に比べて厚い層を持つ複合粒子が形成されたものと考察される。

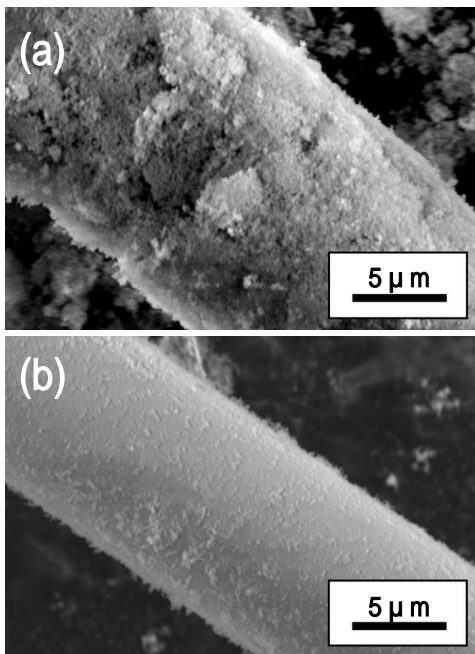


図3 作製したシリカ/ガラス繊維複合粒子のSEM観察像、(a)親水性シリカ使用、(b)疎水性シリカ使用

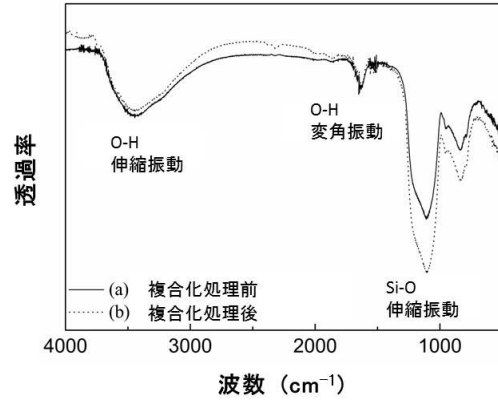


図4 親水性シリカを使用したシリカ/ガラス繊維複合粒子におけるSi-O結合の赤外分光法による評価結果

成形体の温度と熱伝導率との関係を、図5に示す。図中には、親水性ナノ粒子、疎水性ナノ粒子をそれぞれ添加して作製した成形体に加えて、疎水性シリカナノ粒子を添加した成形体を400℃で熱処理した後の熱伝導率も示した。図より、いずれの成形体においても、測定された温度域内では、極めて低い熱伝導率を示すことが分かった。また、疎水性シリカを添加した場合、最も低い熱伝導率を示すことも明らかにされた。さらに、図6には成形体の減圧下での熱伝導率と測定温度との関係を示す。減圧下においては、対流伝熱の影響が消失するため、熱伝導率は大気中の場合と比べて低下したが、図5とほぼ同様の傾向が得られた。一方、シリカの表面特性の違いが成形体の見かけ密度、空隙率、並びに曲げ強さに及ぼす影響を表2に示す。表より、いずれの成形体においても、成形体の見かけ密度は小さく、この方法により軽量材料が得られることが分かった。また、疎水性シリカを添加した成形体の曲げ強さは小さいものの、

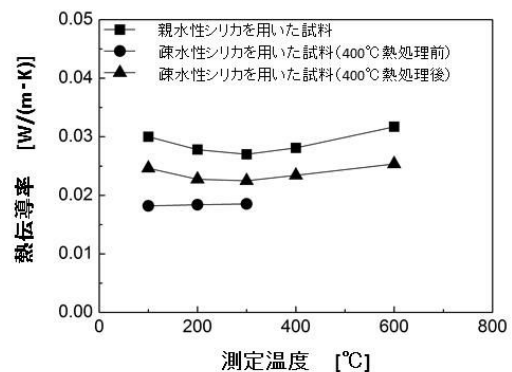


図5 作製したシリカナノ粒子/ガラス繊維複合成形体の大気中での熱伝導率測定結果

400 に加熱することにより、若干強度が増大した。図7に示す赤外分光法による評価結果にみるように、400 で熱処理した成形体については、疎水性を示す炭素と水素の結合が消失していた。一方、親水性シリカを使用した場合には、高い曲げ強さが得られた。このことは、親水性シリカを使用することにより、機械加工が可能な成形体を作製できることを示唆している。

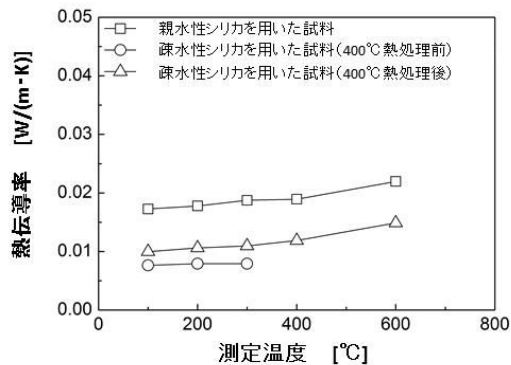


図6 作製したシリカナノ粒子/ガラス繊維複合成形体の減圧下での熱伝導率測定結果

表2 作製したシリカナノ粒子/ガラス繊維複合成形体の見掛け密度と曲げ強度

	見掛け密度 (kg/m ³)	空隙率 (%)	曲げ強度 (MPa)
親水性シリカ使用	405	85.5	0.30
疎水性シリカ使用 (400 熱処理前)	395	85.9	0.03
疎水性シリカ使用 (400 熱処理後)	384	86.3	0.08

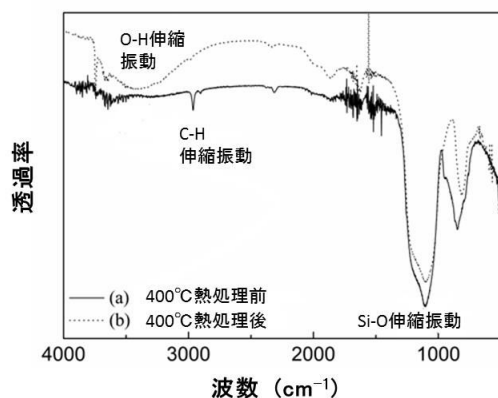


図7 疎水性シリカを使用したシリカ/ガラス繊維複合粒子における400 熱処理前後のC-H結合の赤外分光法による評価結果

(4) 以上より、本研究で提案したプロセスを用いて、粒子表面に圧縮・摩擦作用を加えると、その表面よりナノ粒子を発生できることから、得られたナノ粒子を元の粒子表面にナノ多孔質状に接合できる可能性があることが示唆された。また、ナノ粒子の表面を改質することで、成形体の熱伝導率や曲げ強さなどを制御できる可能性があることを示した。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 2 件)

近藤 光、Tseng-Wen Lian、小澤隆弘、内藤牧男、Wei-Hsing Tuan、大村高弘、ドライプロセスによるシリカナノ粒子/ガラス繊維複合多孔体断熱材料の作製、粉体工学会2014年度秋期研究発表会、2014年11月25~26日、東京ビッグサイト(東京都江東区)
内藤牧男、近藤 光、小澤隆弘、ナノ粒子複合化プロセスの開発とその応用展開 材料開発からリサイクルまで、国際粉体工業展東京2014、最新情報フォーラム「ナノマテリアル」、2014年11月26日、東京ビッグサイト(東京都江東区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内藤 牧男 (NAITO, Makio)
 大阪大学・接合科学研究所・教授
 研究者番号：40346135