

Integrated Composite Particles for Designing of Microstructural Controlled Nanocomposite

**Atsushi Yokoi
Hiroyuki Muto**

Abstract

The fabrication of composite with nano-size particles dispersed in ceramic matrix often improves not only the mechanical properties such as failure strength, fracture toughness, fatigue and wear resistances, etc. of structural ceramics but also the electrical, magnetic, and optical properties of functional ceramics. In composite processing, in general, to properly design a desired microstructure/property, it will be very essential that the second phase nano particles must be well dispersed in the matrix. In the conventional fabrication technique of nanocomposites, mechanical mixing of raw powders in a ball mill has often been conducted. However, this technique might be insufficient to produce nanocomposites with homogeneous microstructures due to the aggregation of nano-sized raw powder. The processing through an aqueous solution such as coprecipitation method has also been extensively studied to fabricate nanocomposite particles. However, these techniques are still in its developing stages and containing some of practical disadvantages and difficulties.

The layer by layer (LbL) adsorption method has been recognized as one of powerful techniques to fabricate an ultrathin nano film coated onto a solid substrate. The most of studies on LbL technique have been conducted to produce multilayered nano films of polyelectrolytes, and then utilize them to adsorb various kinds of chemical species, such as protein, nucleic acid, nanoparticles, etc. Recently, an LbL technique was successfully applied not only to flat surfaces such as flat substrates, but also to spherical grains, to fabricate alternatively multilayered composites on colloidal particles. LbL-method will be one of the simplest and the most versatile processing techniques for fabricating nanocomposite powders with homogeneous microstructure.

In this study, we propose a novel processing technique to fabricate nanocomposite powders. The composite powders obtained in this study, i.e., the integrated composite powders by coating nano-sized additive particles on the surface of matrix particles. It was concluded that the electrostatic adsorption assembly technique based on LbL-method is an efficient tool for designing of microstructural controlled nanocomposites.

静電吸着複合法によるナノ粒子の集積化と 複合材料の微構造デザイン

横 井 敦 史
武 藤 浩 行

はじめに

近年、モノづくりの概念が大きく刷新されつつある。Industry4.0をはじめとした新たな概念は、モノづくりの世界に「高度化」、「多彩さ」を求めるものであり、これらの要求に迅速に対応できる材料開発手法を確立する必要がある。材料の高機能化、高付加価値化を目指した材料開発において、単一の材料で実現することは困難となり、この場合、他の材料との「複合化」が行われる。母材となる材料へ所望の特性を発現させるために機能性添加物を導入した複合材料を作製することで様々な次世代材料が提案されてきた。良く知られた複合材料の例として、航空宇宙分野で期待されている炭素繊維強化複合材料が挙げられ、軽量、高強度な先端材料として民間航空機にも採用され大きな話題になったことは記憶に新しい。

また、バルク体とは異なるユニークな特性を有する「ナノ物質」を、複合材料の添加物質に用いるナノコンポジットの開発も益々加速し¹⁾、電気、磁気、力学、光学、熱的特性の向上や付与が期待されている。しかしながら、ナノ物質の多くは、表面エネルギーが大きいことから凝集してしまうことが知られており特別な処理（分散）を施す必要がある。従来の複合材料の製造手法として、マトリックスとなる原料に添加物を添加し、混合、その後、焼結等の固化処理を行うことで複合材料を得る。しかしながら、添加物としてナノサイズの物質を用いる場合、上記のような従来法を用いた製造手法が適用できなくなる。先に示すように、ナノ物質の多くは凝集構造となりやすく、マトリックス材料との「混合」を十分に達成することができない。マトリックス原料とナノ添加物質では、材料種が異なることはもちろん、大きさ、密度、形状もそれぞれ全く異なるためこれらの混合が良好に行える保証はない。混合が不十分な場合、「不均一な混合物」となり、これを原料として固化させても、当然ながら得られる複合材料の微構造は不均一となってしまふ。一例として、マトリックス内に、同じ体積分率で添加物を添加した複合材料の微構造を模式的に

図1に示す。従来、複合材料の開発過程では、添加量をパラメーターとした物性値の変化を調査する。しかしながら、図1に示すように、同じ体積分率であっても、微構造が大きく異なる場合、同じ物性が得られるとは思えない。つまり、所望の物性を有する複合材料を作製するためには、「添加量」はもちろん、「どのように添加物がマトリックス内に存在しているか」が重要な因子となることは明らかである。

本稿では、複合材料開発に重要となるであろう「微構造制御」を如何に実現するかを、現在進めている内閣府、SIP 革新的設計生産技術（H.26～H.30）の成果の一部として簡単に紹介する。

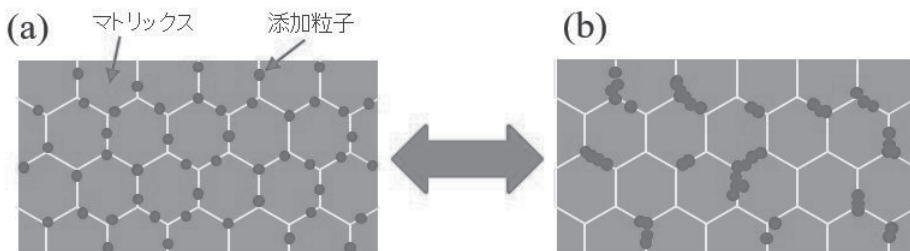


図1 添加物の体積分率が同じ場合の微構造の違い (a) 均一分散、(b) 凝集構造

微構造制御技術の概念

新規材料開発において、微構造の制御が極めて重要である。本稿では効果的に各種物性を向上させる微構造の制御手法を提案する。原材料の「混合」に関して、過去に多くの研究実績があり産業界でも多用されている要素技術である。しかしながら、やはりナノ物質を対象にするには注意が必要となる。ボールミルなどの機械的な混合装置を用いることで、かなり高いレベルで混合が達成できる技術が存在しているが、「微構造制御」が可能となるかが重要である。例えば、図2 (a) に示すように、ナノ物質をマトリックス内に高分散させるためには、少量のナノ物質をマトリックス原料に添加して、「良く混合」すればよく、混合度の良否によって分散度が決まる。しかしながら、このように分散度の違いにより得られる種々の微構造は、制御されたものではない。また、図2 (b) のように、ナノ物質が任意に配置された構造、例えばナノ物質が連続的に連結したパーコレーション構造や、ある特定方向に配列が揃った配向構造など、機械的混合により達成することは困難である。図2のような微構造を任意に導入することができれば、達成すべき物性を発現させるための、ナノ添加物の選定、微構造がある程度、機械的に決定することができ、材料開発が容易になると想像できる。例えば、Industry 4.0 で提唱されるモノづくりを実現するツールとなり得るのではと期待している。必要な（要求される）材料特性を入力すれば、マトリックス、添加物の素材の候補が決まり、さらには、最適な微構造が絞られ、これにより、短期間で所望の新規な材料開発が達成できる。このような夢物語を実現するために、複合材料の微構造を任意に制御できる普遍的な技術確立が重要となる。

我々の研究グループではこれまでに、原料粒子を機械的に混合する必要がなく、さらには、従来の材料製造プロセスを用いて簡単に微構造が制御できる新規な材料開発プロセスの概念を提案している。

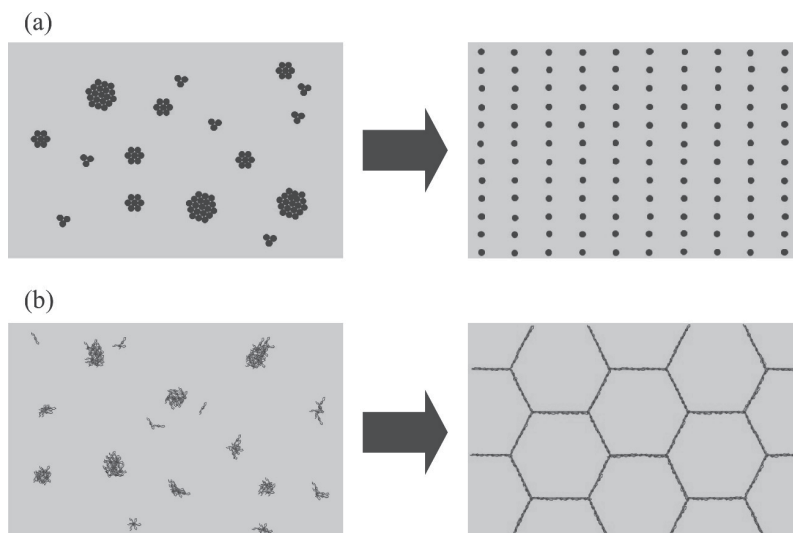


図2 添加物の配置と微構造 (a) 球状添加物、(b) ファイバー状添加物

静電吸着複合法とモデル材料の複合化

本研究では、原料粉末同士の機械的混合に頼らない新規な複合法（静電吸着複合法）の確立により、ナノ集積構造体の作製手法を確立することを目的としている²⁾。基本的な考え方として、マトリックス粒子とナノ添加粒子の表面電荷をそれぞれ、相反するように（正と負）制御し、静電相互作用により静電吸着させることにより、任意の形状・形態のナノ集積複合体を調製する。材料の種類（高分子、金属、セラミックス）、原料粉末の大きさ（ミリ、マイクロ、ナノ）、形態（ゾル、ファイバー）を選ばない汎用性の高い複合粒子・構造体の製造手法であり、医薬品、化粧品、塗料、食品などの各産業分野で所望される機能性微粒子を安価に大量合成できる。さらに、構造材料や電子材料の高機能化に向けた複合材料の原料粒子の提供が可能となる。集積複合粒子を用いて、バルク（ナノコンポジット）を作製することもできる。例えば、複合粒子表面の添加粒子の被覆率を少なくすることで、添加物がマトリックス中に高分散した複合材料を、また、多くすることで粒界層を連続的にマトリックス内に導入した複合材料を作製することができるなど、機械的な混合法では達成できない材料組織の制御も可能になる。

本手法において提案している静電吸着複合法は、近年、ナノ薄膜積層技術として普及しつつある交互積層法（Layer-by-Layer:LbL）を基本としている³⁻⁵⁾。物質表面に帯電する表面電荷を人工的に制御することで静電相互作用によりナノ薄膜を積層させる技術であり、常温・常圧下におい

て数ナノオーダーで均一な積層膜が得られる。近年では、LbL法を発展させ、燃料電池用プロトン伝導性材料、機能性カプセルの開発等の新規材料開発へ応用されつつある⁶⁻¹⁰⁾。

提案している静電吸着複合法による集積複合粒子の製造法の概要を図3に示す。添加粒子が負、母材粒子が正に帯電している場合、図のように、両者間で静電相互作用が働き、母材粒子表面に添加粒子が静電吸着することで複合粒子を得ることができる。図3に示すような集積複合粒子を作製するために、先ず、それぞれの粒子の表面電荷を任意に制御する必要がある。静電吸着複合の一例として、二種類の粒径の異なる単分散シリカ粒子を用いた複合化の詳細について説明する。シリカ粒子は、水中に分散した際に、負の表面電荷を示す。したがって、粒径の大きなシリカ粒子（マトリックス）表面に粒径の小さなシリカ粒子（添加物）は、吸着することなく反発してしまう。そこで、どちらかの粒子表面を正電荷に調整する必要がある。負に帯電したマトリックスシリカ粒子の正の表面電荷に逆転させるために、正の電荷を有する高分子電解質（例えば、Poly (diallyldimethylammonium chloride):PDDA) に浸漬する。さらに高分子電解質により負に帯電させたい場合、負の電荷を有する高分子電解質（例えば、Poly (sodium 4-styrene sulfonate):PSS) 溶液に浸漬することで高分子電解質の積層膜が粒子表面に形成され、表面電荷は再び負に帯電したシリカ粒子を調整する事ができる。表面電荷の反転、電荷密度はゼータ電位を測定することで確認することができ、十分な電荷密度を得るために、粒子表面にあらかじめ複数回交互にPDDA、PSS膜を作製しておく必要がある。実際に測定されたゼータ電位の変化をそれぞれの処理ステップとの関係として図4に示す。PDDAの吸着により正に (PDDA/SiO₂)、PSSの吸着により負に (PSS/PDDA/SiO₂)、それぞれ電荷が反転している様子が確認できる。添加粒子にも同様の処理を行い、マトリックス、添加物粒子表面の電荷が、それぞれ、正、負となるようにした後、両者を溶液中で混合することで、静電相互作用（静電吸着）により、マトリックス粒子表面に添加粒子が吸着した集積複合粒子を得ることができる。また、各高分子電解質を複数層吸着されていくにつれ、電荷強度が上昇している様子が観察されており、このように、静電吸着に必要な電荷は、ゼータ電位計測から決定することができる。

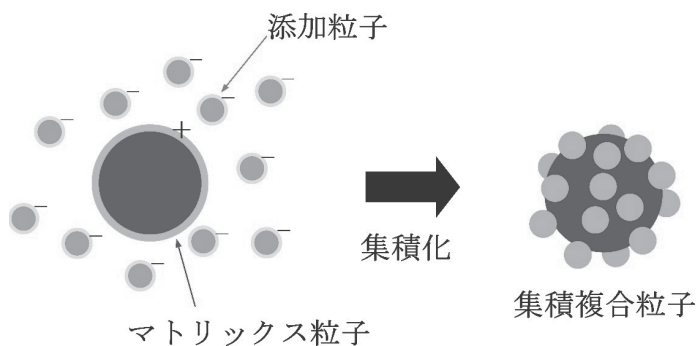


図3 静電引力を用いたマトリックス粒子、添加粒子の集積化（複合化）の概念図

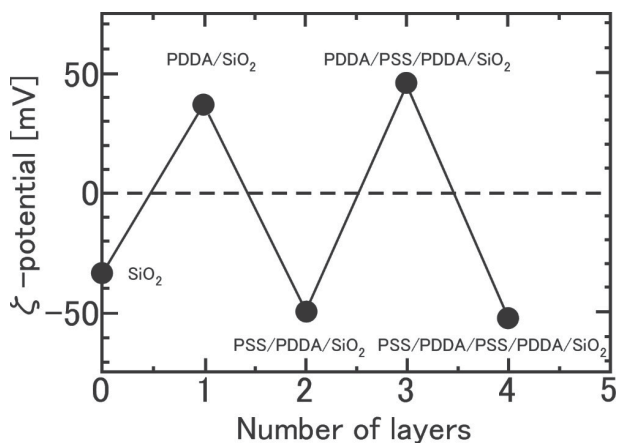


図4 単分散シリカ粒子に PDDA および PSS を交互に吸着した時のゼータ電位変化

平均粒径の異なる単分散シリカ粒子（マトリックス粒子：16 μm 、添加粒子：1 μm ）を組み合わせることで作製した複合粒子の例を図5に示す。マトリックス粒子表面には、PDDA/PSS/PDDA-SiO₂の多層膜（表面電荷は正）、添加粒子には、PSS/PDDA/PSS/PDDA-SiO₂（表面電荷は負）の多層膜をそれぞれ作製して複合化したところ、同種の材料でも静電引力により複合粒子が作製できることが示された。すなわち、電荷調整に用いる高分子電解質に関して、種類、分子量などを最適に選択することで精度良く複合粒子が作製できることがわかり、汎用性が高い手法であると結論できる。また、この例では、水系の溶媒を用いているが、水溶性、または、水との反応性を有する材料に関しても溶媒の選択により適用できることがわかっている。

複合粒子設計と微構造制御

図5に示すように、粒径が異なるシリカ単分散粒子をモデル材料とした静電引力による複合粒子の作製に関して、良好な結果が得られたことから、実際のナノ粒子を用いた場合の実例および複合粒子を用いた場合の微構造制御を示す。一例として出発原料として用いる複合粒子の形状(図6)、および、これを用いた際に導入できるであろう微構造の例(図7)を模式的に示す。図6と図7のマトリックスの位置が原料複合粒子、それにより得られる微構造にそれぞれ対応している。ここでは、例として板状粒子と球状粒子の各種組み合わせを想定する。2種類のシンプルな形状(板状、球状)の組み合わせであっても、それぞれの相対寸法の違いで種々の複合粒子を作製することができる。また、図7に示すように得られる微構造も原料とした複合粒子の形態により種々、制御することができる。(尚、図7中で小-小、中-中および大-大の部分は、構造が不確定になる場合があるため割愛)。

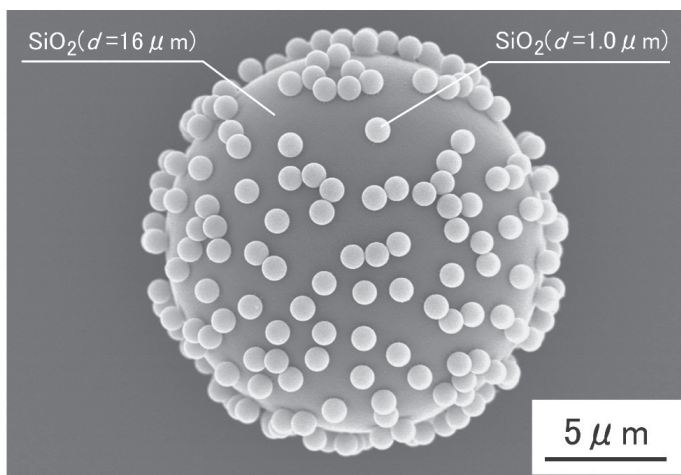


図5 粒径の異なる単分散シリカ粒子の集積複合粒子例

		球状粒子		
		小	中	大
板状粒子	小			
	中			
	大			

図6 各種複合粒子の設計例

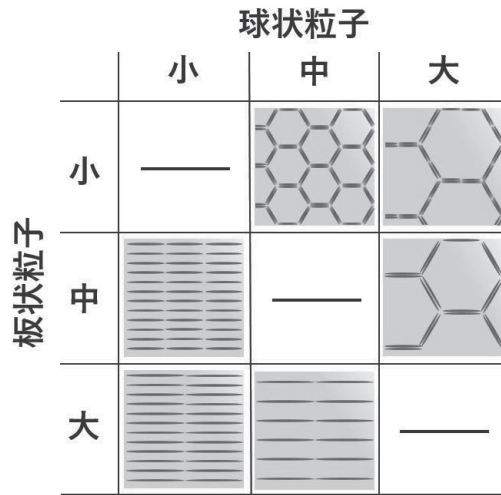


図7 各種複合粒子の違いによる微構造の制御

上記の概念に基づき、微構造設計を行った例を以下に示す。球状粒子として一般的な熱可塑性樹脂であり、軟化温度以上の温度で成形すると接着するポリメタクリル酸メチル (Poly methyl methacrylate, PMMA) を、板状粒子として六方晶窒化ホウ素 (Hexagonal Boron Nitride, *h*-BN) をモデル材料として用いた。PMMA の表面は疎水性であるため、交互積層法を行う前にアニオン性の界面活性剤であるデオキシコール酸ナトリウム (Sodium deoxycholate : SDC) によって PMMA の表面を疎水性から親水性する必要がある。その後、PDDA および負の電荷を持つ PSS を交互に重ねることで PMMA の表面電荷を調整することで均一、かつ電荷密度の高い PMMA 粒子を作製した。*h*-BN についても粒子表面が疎水性であるため、PMMA と同様に、界面活性剤である SDC で処理することで粒子表面を親水化するとともに負の電荷を与えることができる。上記の手順で PMMA および *h*-BN の表面電荷を調整した後、両方の分散液を混合することにより複合粒子を得ることができる。

それぞれサイズが異なる 3 種類の粒子を準備することで、図 8 に示すような種々の複合粒子を設計した。球状 PMMA の粒子径が板状 *h*-BN の粒子径よりも大きい場合、PMMA の表面に *h*-BN が吸着した複合粒子となり、反対に *h*-BN の粒子径が PMMA の粒子径よりも大きい場合、*h*-BN の表面上に PMMA が吸着した複合粒子となる。PMMA の表面に *h*-BN 粒子を複合化させた場合、得られる複合粒子を加圧成形することにより、網目状のパーコレーション構造が導入され、一方、*h*-BN の表面上に PMMA が吸着した複合粒子の場合、加圧成形時に *h*-BN の面内方向が加圧方向に対して垂直に配向することで、異方性を有する微構造を導入することができる。

図 8 に示した複合粒子を原料として、これらに対応して得られた複合材料の微構造写真を図 9 に示す。例えば、PMMA が 12 μm 、*h*-BN が 5 μm の組み合わせの複合粒子を原料として用いた図 9 (c) は PMMA 粒子の粒界に *h*-BN の連続層が形成されており、パーコレーション構造を形成していることが分かる。一方で、0.35 μm 、*h*-BN が 18 μm の組み合わせの複合粒子を原料として作製した図 9 (e)

ではプレス方向（図の上部から下部方向）に対して垂直方向に板状の *h*-BN が配向している配向構造になっていることが分かる。以上の結果より、粒子径、形状等の異なる原料粒子を用いて複合粒子を作製し、それを出発材料とすることによって、作製できる複合材料の微構造を制御できることが示された。

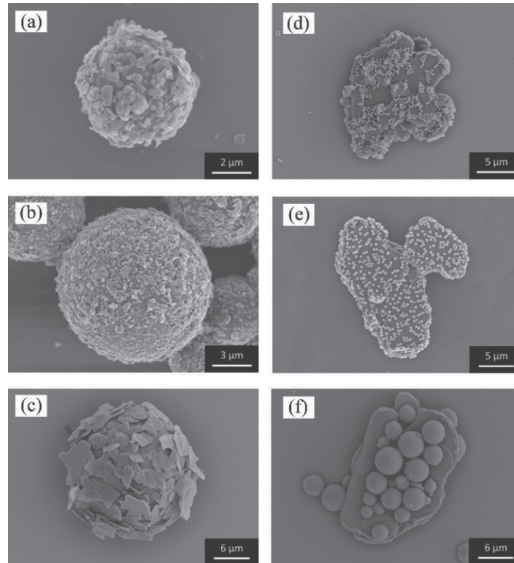


図8 PMMA-*h*-BN 複合粒子、(a)5 μ m PMMA-0.5 μ m *h*-BN, (b)12 μ m PMMA-0.5 μ m *h*-BN, (c)12 μ m PMMA-5 μ m *h*-BN, (d)0.35 μ m PMMA-5 μ m *h*-BN, (e)0.35 μ m PMMA-18 μ m *h*-BN, (f)5 μ m PMMA-18 μ m *h*-BN

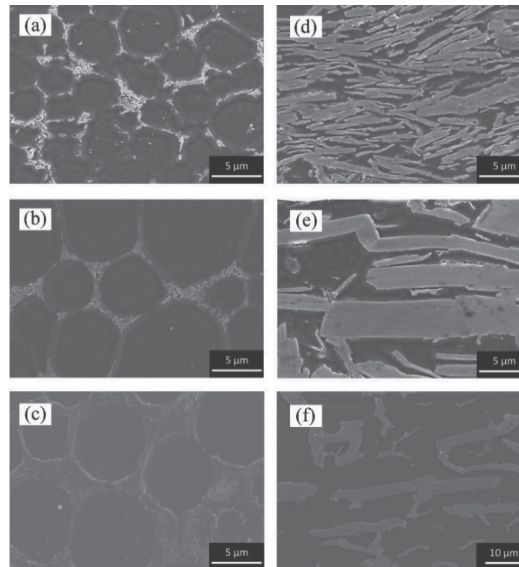


図9 PMMA-*h*-BN 複合材料の断面観察、(a)5 μ m PMMA-0.5 μ m *h*-BN, (b)12 μ m PMMA-0.5 μ m *h*-BN, (c)12 μ m PMMA-5 μ m *h*-BN, (d)0.35 μ m PMMA-5 μ m *h*-BN, (e)0.35 μ m PMMA-18 μ m *h*-BN, (f)5 μ m PMMA-18 μ m *h*-BN

おわりに

本稿では複合粒子の形態制御により、複合材料の微構造を制御することができることを示した。従来の粉末冶金では達成し得ない材料設計が可能であることを示した。さらに、モデル粒子として球状の PMMA と板状の *h*-BN を用いて、種々の原料となる複合粒子を作製し所望の微構造を導入することが可能であることを示した。

複合粒子の作製には、シンプルな電荷調整のみであることから材料種を選ばず種々の組み合わせに適用可能であり、微構造制御のための原料粉末作製法として今後益々活用されるものと期待する。また、本研究は前述したように内閣府 SIP 事業により継続中であり、複合粒子の量産技術の確立も間近である。したがって、様々な産業分野に展開できること確信している。

謝辞

本稿で紹介した研究成果は、豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系、松田厚範教授、同、河村剛助教の助言を受けながら、本研究室の学生とともに行ったものである。本研究の一部は、内閣府 SIP 戦略的イノベーション創造プログラム、革新的設計生産技術（ナノ物質の集積複合化技術の確立と戦略的産業利用）の支援により行われたものである。尚、本稿は、日刊工業出版「工業材料」、2016年12月号特集企画、「高機能セラミックスと粉体技術の最新潮流をさぐる」に掲載された原稿を元に最新情報を反映したものである。

文献

- 1) N. Koichi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** p.974 (1991)
- 2) H. Muto, *Fragrance Journal*, **30** p.52 (2010)
- 3) R. K. Iler, *J. Colloid Interface Sci.*, **21** p52 (1966)
- 4) G. Decher, J. D. Hong and J. Schmitt, *Thin Solid Films*, **210-211** p.831 (1992)
- 5) G. Decher, *Science*, **277** p.1232 (1997)
- 6) K. Katagiri, A. Matsuda and F. Caruso, *Macromolecules*, **39** p.39 (2006)
- 7) Y. Daiko, K. Katagiri, K. Shimoike, M. Sakai and A. Matsuda, *Solid State Ionic*, **178** p.621 (2007)
- 8) Y. Daiko, H. Sakamoto, K. Katagiri, H. Muto, M. Sakai and A. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.*, **B479-B482** p.155 (2008)
- 9) Y. Daiko, K. Katagiri and A. Matsuda, *Chem. Mater.*, **20** p.6405 (2008)
- 10) Edited by Haruma Kawaguchi, "Designs, preparations and applications of core-shell particles", CMC publishing, p.25 (2010)

