微粒子接合による高性能断熱材料の開発と材料リサイクルへの展開

High Performance Thermal Insulators Developed by using Particle Bonding and its Application for Material Recycling

近藤 光*・阿部浩也*・内藤牧男*
Akira KONDO, Hiroya ABE and Makio NAITO

Key Words: Particle Bonding, Thermal Insulator, Recycling, FRP

1. 緒言

固体微粒子集合体としての粉体は、先端から基盤分野に至るまで、ほぼあらゆる産業に用いられている。それに対応して、ナノ粒子や各種形態の粒子作製技術の開発が進むなど、わが国の粉体技術も近年大きく進歩した。その中でも、特に粒子の複合構造を制御することにより微粒子材料を開発する試みや、作製された複合粒子をさらに集積することにより、多様な微細構造を制御して各種新材料を開発する試みが、最近大きく注目されている。

筆者らはその一つの取り組みとして、粒子同士を機械的手法により接合して複合粒子を作製する研究と、作製された複合粒子による新材料開発を進めてきた。本法は、後述するように加熱操作を施さずに大気圧下で粒子同士を直接接合するものであり、シンプル、かつ省エネルギー型の製造プロセスであると考えられる。本稿では、この機械的手法による粒子複合化プロセスの概要を紹介するとともに、このプロセスの応用の一つとして、高性能断熱材料の実用化に寄与した例を紹介する。

このように異種材料を複合化することにより、これまで様々な新材料が実用化されてきたが、今後も大幅な地球温暖化対策、省エネルギー化が進められる中で、リサイクルによる資源の再利用、それに伴うエネルギーや環境負荷の低減がますます重要になるものと思われる。したがって、今後材料を実用化するには、使用後のリサイクルやその循環利用までも視野に入れる必要がある。また、既に実用化され、これまで幅広く利用されてきた様々な材料を、廃棄する際にどのようにリサイクルし、また資源としてどのように再利用していくかと言った点についても、考えるべき時代に来ている。このような要請に対して、筆者らは材料界面の接合に加えて、その分離という観点から、リサイクルが困難である複合材料の新しい循環利用に向けたアプ

ローチを展開してきた。そこで、本稿では微粒子接合を応用することにより難処理複合廃材のリサイクルに取り組んだ事例についても説明する。具体例の一つとして、ガラス繊維強化プラスチック (FRP) の 100 % 有効利用による高性能断熱材料開発への取り組みについて紹介したい。

2. 微粒子接合プロセス

筆者らが研究を進めてきた機械的手法による複合粒子作製プロセスは、固体粒子を細かく砕く粉碎操作を機械的原理として用いる。粉碎に伴う粒子の微細化や、粒子表面への機械的エネルギーの付与により、粒子表面の活性は高まるため、この作用を利用すれば、外部加熱を施すことなく乾式プロセスによって、粒子同士を接合して複合粒子を作製することができる。実際にこれまでに粒子同士の複合化に使用されたことのある機械的原理を調べてみると、微粉碎機として用いられる原理のほぼすべてが、粒子複合化に応用できることが分っている¹⁾。なお複合粒子の量産化においては、複合化専用装置として開発された機種を用いることが多い。これらは、いずれも国内で開発されたものである¹⁾。

このような粒子複合化を制御する因子は、極めて多岐に亘ると考えられるが、主に考慮すべき因子として、出発原料粉体の条件と粉体を処理する際の機械的処理条件の二つが挙げられる。前者においては、組み合わせる粒子の粒子径や粒子特性（粒子形状、表面特性、機械的特性、融点など）、さらに複合化する際の粒子の配合比などが挙げられる。一方後者に関しては、機械的応力、処理温度、処理雰囲気、処理時の粒子の添加手順などが挙げられる¹⁾。

以上説明した微粒子接合プロセスを用いて、これまで筆者らは **Fig. 1** に示すような各種製造プロセスを開発した²⁾。まず (a) は、複合粒子製造プロセスであり、粒子の組み合わせ、処理条件を制御することにより、核となる粒子表面

*大阪大学接合科学研究所 スマートプロセス研究センター (〒 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1)
Smart Processing Research Center, Joining and Welding Research Institute, Osaka University (11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, 567-0047 Japan)

Fig. 1 Material design by one-pot mechanical processing based on particle bonding technology

に微粒子が接合した「被覆型複合粒子」や、微粒子同士が接合してひとつの粒子を形成する「内部分散型複合粒子」など、多様な構造の粒子を作製できる。このようにして作製された複合粒子は、燃料電池など様々な分野において、実用化に向けた研究が進められている^{3,4)}。さらに、これらの複合粒子の作製は、基本的には大気圧下、非加熱、ワンポットで行われるので、多品種少量生産などの高付加価値製品の製造にも優位性のある製造技術であると期待される。また粒子接合に用いる機械的原理を応用することにより、(b)に示すように工業的に汎用されている原料粉体から非加熱・ワンポットで各種ナノ粒子を合成することができる。これまで、ランタンマンガン系複合酸化物⁵⁾、チタン酸バリウム⁶⁾などのナノ粒子が、大気圧下で短時間、ワンポットプロセスにて合成されている。さらに(c)は、(a)と(b)の二つのプロセスをワンポットで実現しようというものである。このプロセスは、合成された活物質のナノ粒子をリチウムイオン電池の正極に高密度充填することを目的として開発されたものである^{7,8)}。一方(d)は、微粒子接合の機能を、微粒子と基板との接合にも応用したものである。この方法では、基板表面に活性化された微粒子を順次積層することにより、ナノ構造の多孔質膜を作製しようというものである。この方法を用いて、固体酸化物形燃料電池(SOFC)電極の非加熱・ワンポットによる前駆体作製などの研究が進められている⁹⁾。

3. 微粒子接合による高性能断熱材料の開発

Fig. 2は、Fig. 1(a)に示す微粒子接合プロセスを基礎として開発した高性能断熱材料の製造プロセスである¹⁰⁾。一次粒子径が数nmから数十nmの粒子は、樹枝状(デンドライト状)の凝集構造を形成することが多いが、この凝集構造に機械的作用を施すことにより、図にみるように内部に100nm以下の気孔を持つ凝集体を作製することができ

Fig. 2 Proposed method to fabricate fibrous fumed silica compacts: (a) mixing of raw materials, (b) particle bonding to coat glass fiber with fumed silica, (c) dry pressing of the composites from (b) to produce bulk body

Table 1 Thermal conductivity and apparent density of the fibrous fumed silica compacts prepared by particle bonding process

Specimen	Density [kg/m ³]	Porosity [%]	Thermal Conductivity [W/(m·K)]	
			@100℃	@400℃
#1	459	81.2	0.0266	0.0269
#2	485	80.1	0.0266	0.0282

る。気孔径が数十nmに達すると、粒子と同様に気孔においても、特異な性質が発現する。例えば、ナノ気孔を持つ多孔体では対流伝熱が抑制されるために、高性能断熱材料として利用できる。しかし、ナノ粒子集合体のみを加圧成形することによってバルク材料を作製することは、極めて困難である。そこで筆者らは、ガラス繊維粒子表面にナノ気孔を持つ凝集体を複合化して得られた複合繊維粒子集合体を、加圧成形により集積させることで、軽量で強度の高い断熱材料を開発することに成功した。Table 1は、Fig. 2の方法で作製されたシリカ/ガラス繊維複合粒子の加圧成形体の密度、空隙率、並びに熱伝導率を示したものである¹⁰⁾。ここで成形体密度は、加圧時の圧力により変化するが、空隙率は80%以上に制御可能であり、極めて軽量であることが分かる。また表にみるように、成形体の熱伝導率も400℃までは低い値を示している。

一方Fig. 3は、各種断熱材料の熱伝導率と温度との関係を示したものである¹¹⁾。温度が高くなると、ふく射伝熱が支配的になるため、図に見るように温度とともに熱伝導率は大きく増大する。そこで、高温でも適用可能な断熱材料を開発するため、ここではシリカナノ粒子とガラス繊維の複合粒子集合体に、さらに炭化ケイ素微粒子を分散させて加圧成形することにより部材を作製した¹²⁾。その結果、図にみるように800℃程度まで超低熱伝導率を有する高性能断熱材料を開発することができた。またここでは示さない

Fig. 3 Thermal conductivity of bulk bodies made by this method

が、得られた成形体はガラス繊維で補強されているので、機械加工により任意形状に加工可能であった。以上の研究成果を基礎として、ニチアス株式会社より高性能断熱材料が開発された。現在、「ロスリムボード」として、既に実用化されており、軽量で低い熱伝導率を持ち、加工性の良い断熱材料として注目されている。

4. 難処理複合材料のリサイクルへの展開

冒頭述べたように、筆者らは材料界面の接合に加えてその分離という観点から、リサイクルが困難である複合材料の新しい循環利用に向けたアプローチをこれまで展開してきた。Fig. 4 は、そのコンセプトを示したものである¹³⁾。図中の従来のリサイクルのループは、高いエネルギーコストをかけて複合廃材を元の材料にリサイクルしようというものである。しかし、このようにしてリサイクルされた材料はコストが高く、未使用のものに加えて品質が劣るため、その利用普及を進めるのは極めて困難である。

一方 Fig. 4 のコンセプトは、図中の新規リサイクルのループにみるように、複合材料の持つ構造を積極的に活用して、それを新たな素材と巧みに組み合わせることにより、元の廃材とは異なる機能を持つ新複合材料を創製しようというものである。廃材の構造を極力活用するため、従来のリサイクルと比較して、莫大なエネルギーの使用は不要である。また、理想的には廃材の 100 % 利用を目指すものである。このようにして再生した複合材料に新たな機能が付与されれば、再生材料の普及は大きく広がっていくだろう。その結果、新材料への転換も大きく進むものと期待される。

ここでは一例として、この技術を活用して、難処理複合廃材の代表例であるガラス繊維強化プラスチック廃材（以下 FRP と記す）の循環利用プロセスへ展開した事例を紹介

Fig. 4 Concept of new recycling for composite materials based on particle bonding principle

Fig. 5 New recycling process of FRP for advanced materials

介する。筆者らが(株) INAX（現在、(株) LIXIL）と共同で開発した浴槽用に使用される FRP 廃材の新規循環プロセスを Fig. 5 に示す¹³⁾。FRP 廃材は我が国でも年間約 45 万トン発生するが、そのリサイクルには膨大なエネルギーを要することから、そのほとんどが焼却や埋め立て処理されている¹³⁾。そこで筆者らは、省資源、省エネルギー、さらには地球温暖化防止の観点から、FRP 廃材を元の素材に戻すのではなく、廃材の構造を組み替えてその全量を再利用する新しい循環プロセスを提案した。

具体的には Fig. 5 にみるように、まず FRP を構成するガラス繊維をその形状を保ったままマトリックス樹脂から剥がした後に、ガラス繊維表面に新たにシリカナノ粒子を多孔質状に複合化し、マトリックス樹脂との混合状態のまま加圧成形する。その結果、軽量で超低熱伝導率の断熱材料を作製することができる。Fig. 6 に、このプロセスにより得られた部材の熱伝導率を測定した結果を示す¹⁴⁾。図よ

Fig. 6 Relationship between thermal conductivity and bulk density of porous compacts made by the process as shown in Fig.5

り室温付近の熱伝導率は極めて低いこと、さらには成形体の見かけ密度も低く、軽量の断熱材料として再利用可能であることが分かる。

一方、FRPは単独ではなく他の部材と複合化されて使用すること多いため、その再利用はさらに困難になっている。例えば Fig. 7 は、粒子複合化技術をFRPモルタル管廃材（以下FRPM管と略す）の循環利用に応用した事例を示したものである¹⁵⁾。FRPM管は、農業用水や下水などの輸送管やケーブル保護管などに幅広く利用されているが、FRP単体ではなく、管断面の半分以上が樹脂モルタル層を含む構成であり、Fig. 7の右上に見るように内面、および外面にFRPが接合されている。これまでFRPM管の廃材は、その複合構造のため管全体を粗砕、ふるい分けすることにより、微粉側の樹脂モルタル部分のみを回収し、これを樹脂モルタル原料に戻して再利用していた。しかし、その回収率は4割程度に留まっており、FRPを含む粗粉側の廃材は再利用できなかった。

そこで筆者らは、Fig. 7に示すように、FRPM管をまず圧縮粉砕機にて処理することにより、FRPと樹脂モルタル層界面に、せん断力を負荷して両者を効果的に剥がし、かつ樹脂モルタルの破砕片とFRPの破砕片をその形状の差を利用して、ふるいにより分離した。ここで得られた樹脂モルタル品は、元の原料にリサイクル可能である。一方、FRPの破砕片に対しては、既にFig. 2で説明した手法を適用して、軽量断熱材料を作製することができる。得られた断熱材料の熱伝導率は、Fig. 6で示した値と同程度の低い値を示すことが明らかにされた¹⁶⁾。このように、粒子複合化に必要とされる機械的作用をうまく活用することで、材料界面を接合するだけでなく、材料の分離解体にも活用できることから、材料の循環利用などに応用可能であることが分かる。

Fig. 7 New recycling process of waste FRP mortar pipe.

5. まとめ

以上本稿では、筆者らが開発した大気圧下、非加熱、ワンポットプロセスを説明するとともに、実用化までに至った事例として、微粒子接合により開発された高性能断熱材料を紹介した。また、すべての材料に共通の課題である材料の循環利用プロセスについても取り上げ、筆者らが取り組んでいる材料界面の接合と分離を基礎とする難処理複合材料のリサイクルへの取り組みについて説明した。今後も、微粒子接合を基礎として、さらにスマートな微粒子製造プロセスを開発するとともに、新材料の開発を進めて行きたいと考えている。

引用文献

- 1) M. Naito, A. Kondo, and T. Yokoyama: ISIJ International, **33** (1993) 915-924.
- 2) 内藤牧男: 化学装置, **55-10** (2013) 55-59.
- 3) A. Hagiwara, N. Hobara, K. Takizawa, K. Sato, H. Abe, and M. Naito: Solid State Ionics, **177** (2006) 2967-2977.
- 4) K. Sato, H. Abe, T. Misono, K. Murata, T. Fukui, and M. Naito: J. European Ceram. Soc. **29** (2009) 1119-1124.
- 5) K. Sato, J. Chaichanawong, H. Abe, and M. Naito: Material Letters, **60** (2006) 1399-1402.
- 6) A. Kondo, K. Sato, H. Abe, M. Naito, and H. Shimoda: Ceramic Transactions, **198** (2007) 375-380.
- 7) J. Yoshida, M. Stark, J. Holzbock, N. Huesing, S. Nakanishi, H. Iba, H. Abe, and M. Naito: J. Power Sources, **226** (2013) 122-126.
- 8) J. Yoshida, A. Kondo, S. Nakanishi, H. Iba, H. Abe, and M. Naito: Advanced Powder Technology, **24** (2013) 829-832.
- 9) H. Abe, M. Naito, and K. Sato: Int. J. Appl. Ceram. Technol., **9** (2012) 928-935.
- 10) H. Abe, I. Abe, K. Sato, and M. Naito: J. Am. Ceram. Soc., **88** (2005)

1359-1361.

- 11) 内藤牧男、牧野尚夫、多々見純一、米屋勝利・編：“入門粉体材料設計”、日刊工業新聞社、(2011) 220-228.
- 12) 大村高弘、伊藤素男、阿部勇美、阿部浩也、内藤牧男：粉体工学会誌、**46** (2009) 806-812.
- 13) 内藤牧男、牧野尚夫・編：“粉体技術が挑む究極のエネルギーと環境調和”、日刊工業新聞社、(2010) 157-164.
- 14) 近藤 光、阿部浩也、井須紀文、三浦正嗣、森 梓、大村高弘、内藤牧男：粉体工学会誌、**47** (2010) 768-772.
- 15) 内藤牧男、阿部浩也、近藤 光：強化プラスチック、**58-10** (2012) 320-324.
- 16) 近藤 光、大村高弘、阿部浩也、加納純也、内藤牧男：粉体工学会誌、**49** (2012) 827-831.