

富士色素(株)の色材、液晶、湿式ナノ微粒子分散技術と 今後の先端技術



企業レポート

森 良平*

Color, liquid crystal, wet milling dispersion technology of Fuji Pigment Co.,Ltd, and cutting edge technology for the future.

Key Words : wet milling dispersion, oxide, quantum dot, oxide nanoparticles, metal nanoparticles, carbon alloy

ものづくり日本

人様の発明も上手に商品にしてしまう日本人。これまた立派な技です。富士色素株式会社の創業者である私のジイさんは、明治生まれ、阪大応化の1期生と聞いています。同級生の多くが大学に残るなか、思うところがあって、はじめは会社勤めをしたそうです。彼は勤めていた共和レザー(株)でデュポン社のトルイジンレッド(C.I.Pigment Red 3)や、ウォッチングレッド(C.I.Pigment Red 48)を知り、これらの顔料を国産化し、創業、独立しました。しかし、これら顔料もご多分にもれず中国で作られるようになり、商品価値が失せてしまいました。

企業30年説どおり、事業の中身はたえずチェンジ、チェンジが必要です。あのシャープの液晶テレビでさえ日本から消えようとしています。と云いますのも、この液晶材料を日本で初めて合成したのが我が社であり特別な思いがあるのです。ジイさんの紹介で父が松下中研を訪ね、阪大での森本和久氏に会ったのがはじまりです。アメリカ化学界のケミカルエンジニアリング誌に載っていたシッフベースが液晶として常温で作動するというので、この材料の合成を頼まれました。これが始めになって液晶表示材の研究が一気に日本で展開したのです。丁度、ジイさんのコネで園田昇先生のところから松村尚武氏が入社していました。父と松村氏ふたりで液晶材料を次々

と合成。日本中の研究所へ売って回ったようです。シッフベース、アゾオキシ、エステル、ピフェニルの液晶材料を次々と合成。まさに液晶時代の幕開けです。ピフェニル化合物はノーベル賞、根岸・鈴木両先生のクロスカップリング反応が武器になってます。今から45年程前に突然現れた表示材料、液晶。簡単な有機化合物が何年ももつのかと心配されながら、今日の液晶表示の時代を迎えたのです。液晶表示材料は今でこそ韓国、中国で製造されるようになりましたが、30年間は全く日本の独壇場でした。しかし、この液晶材料も10年前に中国の精華大学が参入したので、先を見て我が社は台湾の大立高分子工業に技術、設備、人まで付けて全て売却。我が社から綺麗さっぱり消えてしまいました。

この液晶材料のひとつに、コレステロール化合物があって、これが温度によって変色するので何か使い道はないかと文具メーカーを尋ねたところ、逆に相談を受けたのが、使っている染料の欠点を顔料で補えないかという話でした。きしくもこれが我が社のコア技術のひとつ、ナノ分散の技術に繋がりました。顔料は水や油、溶剤の中に数ミクロンに摩砕され、分散してインキや塗料に使われます。これを染料レベルに近づけるには限りなく微小粒子に摩砕して安定な分散系にする必要があります。文具メーカーとのやりとりで少しずつ実績が積もり30年経ちましたが、黒板に代わって出現したホワイトボード用のマーカー、ボールペン、スタンプインキと沢山の顔料インキを作るようになりました。またこの微細化技術は、液晶テレビのカラーフィルター、カートナー、インクジェットインキにも展開され、ジイさんの時代に無かった商品が開発され、世の中、益々カラフルになっています。

(以上、顧問 森 禎良)

* Ryohei MORI

1973年11月生
京都大学大学院工学研究科分子工学専攻
工学博士 取得(2005年)
現在、富士色素株式会社
TEL: 072-759-8501
FAX: 072-759-9008
E-mail: moriryohei@fuji-pigment.co.jp



これからの先端研究

上述のように、アゾ有機顔料を含めた創業をすることができビジネスとして軌道に乗った商品は現在でも弊社の主力商品ですが、新興国との競争でどうしても価格競争に巻き込まれているので、弊社でも現在今後の新規商品を研究開発しています。具体的には、太陽電池、燃料電池、二次電池など各種電池に用いられる電極、固体電解質材料（主に酸化物）です。例えば色素増感型太陽電池用二酸化チタンペースト、対極用導電性カーボンペースト、カーボンナノチューブインク、ペーストなどがあります。燃料電池用途としては、固体酸化物型燃料電池用として固体電解質材料、正極、負極材料などです。さらに、二次電池用として、リチウムイオン電池、マグネシウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、金属-空気電池用などの電極、固体電解質も合成しております。他にも、可視光応答型光触媒材料（主に TiO_2 、 WO_3 ）などもサンプル供給しています。さらに、赤外線吸収材料などもできつつあります。これらは全て酸化物合成で、粉体、分散体インク、ペーストなど両方あります。

また、最近ではナノテクノロジーからさらに物質を小さくして機能性材料を作っています。現在のトップダウン方式ではなく、材料を合成して10nm以下のサイズに抑えるボトムアップ方式により、量子ドット、金属ナノコロイド、各種酸化物のナノサイズゾルなどを合成しています。これらの作成方法は主に水熱合成、もしくはソルボサーマル法です。量子ドットとしては、CdSeなどのカドミウムベースもありますが、毒性の問題から、ZnS、ZnSe、InP、CIS(CuInSe_2)などの量子ドットを合成しております。InP/ZnSなどのコアシェル型の量子ドット、毒性のない医学用途に期待できるカーボン量子ドットなどもあります。溶剤は主に安定性の良い各種有機溶剤がベースです。金属ナノコロイドとしては銀、金、白金ナノコロイドがあります。現在、ニッケル、コバルトのナノコロイド溶液も検討中です。銀、金ナノコロイドはそのプラズモン効果に由来する黄色、赤色を応用して色材用途で使用された経緯がありますが、弊社は主に銀ナノコロイドは抗菌用に、金ナノコロイドは触媒、その他の様々な機能性の用途として展開することを主にしています。酸化物ゾルとしては、主にジルコニア、セリア、酸化鉄、酸化タ

ングステンなどを検討しておりますが、他の酸化物も今後検討する予定です。他にも最近、固体高分子型燃料電池、金属-空気電池用のカソード材料、自動車排ガス用触媒であるカーボンアロイ材料なども、白金触媒代替材料として良いものができ始めました。以上、主にエネルギー、環境をテーマとした機能性材料を研究開発、製造販売を始めております。

その中でも、電池を研究開発する経緯により発展していった、弊社が注力しているアルミニウム-空気電池の研究内容をもう少し具体的に記述したいと思います。近年、地球温暖化により雨量の変化や異常気象が多発するようになってきました。地球環境にやさしいリチウムイオン二次電池は、今後急速な普及が見込まれている電気自動車やハイブリッド自動車用途のほか、風力や太陽光発電システムの電力貯蔵用としても注目され、開発が進められています。しかしながら近年の電気自動車用の蓄電池、スマートグリッドに対応することが可能になるにはどうしても蓄電池のさらなる大容量化が必要となっており、最近研究開発が進んできているマグネシウム、カルシウムなどを用いた多価イオン電池やナトリウムイオン電池、全固体型リチウムイオン電池、金属-空気電池がその次世代電池の最有力候補ですが、その二次電池化には解決すべき課題が山積みしています。弊社においては、金属-空気電池の中でも最も材料として安全で扱いやすく、安価で資源の面からも安心なアルミニウムに注目して研究を鋭意進めてきました。他の二次電池の金属材料とされる亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、リチウムと比較しても本件で使用しているアルミニウムは何と言っても安価であり、最も地球上でリサイクルされている金属であり資源量の観点からも安心です。また、アルミニウム-空気電池の理論容量は8100Wh/Kgであり二次電池の中では2番目の理論容量を持っています。しかしながら、従来のアルミニウム-空気電池は使い切りの一次電池です。つまり充電できない形式であり、負極活物質であるアルミニウムは正極の酸素雰囲気下で反応して酸化アルミニウムや水酸化アルミニウムとして沈殿します。こうなると電池はもはや電気を発生しないという大きな実用化への問題点がありました。弊社における研究は、金属アルミニウムである負極側、正極の空気極側と電解液との間に安定な酸化物からなるアルミニウムイオン伝導体、

もしくは多孔性の酸化物セラミック体を位置するという発想を基にしています。負極、正極と電解液の間に、アルミニウムイオンを伝導する酸化物である固体電解質を挟む構造にすることにより空気極側からの電解液の蒸発を防ぐことができ、かつ電極上に直接副生成物が生成することを抑制し電池反応を進めることができると可能性を検討したところから研究を始めました。通常のアルミニウムに空気極を直接セパレーターを挟んで作成した結果、2回目以降の電池容量が著しく劣化することが分かりました。これはつまり従来の実験結果と同様に、電気化学反応による結果蓄積した酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムなどの副生成物がさらなる電気化学反応を阻害するために放電が抑制されるからです。次に、中間層として酸化物からなるアルミニウムイオン伝導体、もしくは多孔性の酸化物セラミック体を挟んだ構造にすると、初期放電容量に対し、15回目の放電容量も8割以上維持されている結果となりました。詳細は受理された学術論文に説明されていますが、結論として塩水を追加することにより放電流が維持されることが可能な準二次電池的なアルミニウム-空気電池を作成することができました。ただ、リチウムイオン電池とは異なり充電が正確な意味で起こっているかは現時点ではまだわかっていません。何故ならば充電反応が起こっているとしたら、酸化

されたアルミニウムが還元されてアルミニウム金属に戻っているかどうかを確かめる必要があるがまだ確認できてないからです。これに関して推測はありますが、さらなる詳細研究が必要です。また、アルミニウム負極側に塗布される材料に様々なセラミック材料や炭素系材料を検討してみると、二次電池化の兆候が観察されるなど興味深い結果がさらに観察されています。アルミニウム-空気電池の長点は何と言っても、そのコストの安さ、簡単に製造できる、安全性です。今後、さらに負極側の塗布材料、正極側の空気極の触媒材料を含め、検討していく必要があるのではないかと考えています。現在はビジネスとしてまず一次電池として製品化を検討しています。と同時に今後の大きな発展に向けて二次電池化の検討も鋭意進めていきます。

参考文献

- [1] R. Mori, RSC Adv., 2013, 3, 11547-11551.
- [2] R. Mori, RSC Adv., 2014, 4, 1982-1987.
- [3] R. Mori, RSC Adv., 2014, 4, 30346-30351.
- [4] R. Mori, J. Electrochem. Soc., **162** (3) A288-A294 (2015).
- [5] R. Mori, J. Applied. Electrochem. Accepted for Publication.

