湿式材料プロセスにおける機能性微粒子の表面設計と集合構造制御

Surface Modification and Alignment Structure Control of Functional Particles for Wet Material Processing

飯 島 志 行*・多々見 純 一*
Motoyuki IJIMA and Junichi TATAMI

Key Words: Functional Particle, Surface Modification, Dispersion, Alignment, Wet Processing

1. 緒 言

二次電池や蓄電デバイス、環境浄化触媒やその担体、高効率・省エネルギー型の小型電子部材などを例とした各種のエネルギー・環境関連材料は、電気的特性、触媒活性、熱的特性、力学的特性などの役割を担う機能性微粒子・ナノ粒子を原料として組み合わせ、混合、成形、熱処理等のプロセスを経て複合材料として部材化されている。これら複合材料の機能性は、複合材料中における微粒子・ナノ粒子の分散状態および集合構造に依存していることも多く、材料の製造過程でその積極的かつ自在な制御の実現が求められる。複数の微粒子・ナノ粒子を原料素材として最終製品にプロセッシングする手法は、乾式プロセスや湿式プロセスを含め、各々の特徴と利点を生かした手法が検討されている。本稿では、複雑形状の成形や連続生産への期待も大きい湿式法における機能性微粒子・ナノ粒子のプロセッシングを対象とし、特に非水系溶媒中における微粒子・ナノ粒子の分散安定化に向けた表面設計技術について概説した後に、微粒子集合構造制御技術への展開事例を、筆者らが取り組んできた内容を中心に紹介する。

2. 機能性微粒子・ナノ粒子の均一分散のための表面設計

湿式材料プロセスにおける機能性微粒子・ナノ粒子の集合構造制御にむけては、まず各種溶媒中での機能性微粒子・ナノ粒子の均一分散法を構築する必要がある。非水系溶媒中における機能性微粒子・ナノ粒子の分散化に向けた表面設計指針については既報でまとめた¹⁾が、概要を述べると、微粒子・ナノ粒子の粗大凝集体を生成しないような手法を用いて、機能性微粒子上に溶媒との化学的親和性の高い有機官能基を、十分な修飾剤密度となるように、粒子表面上に固定化する必要がある。

具体的な事例については、これまでの既報の総説等^{2)~4)}で概説してきたが、機能性微粒子・ナノ粒子の粗大凝集体の生成を抑制した表面処理プロセスとしては、静電相互作用により親水性溶媒中で分散安定化された微粒子・ナノ粒子に対して直接表面修飾剤を吸着させる手法^{5)~8)}、微粒子の合成と同時に表面修飾剤を固定化させる手法⁹⁾、表面修飾剤で保護された微粒子の分散体に対して別の表面修飾剤を過剰に作用させて表面修飾剤を置き換える配位子交換法^{10)~11)}、乾燥粉末を任意溶媒中で解砕処理しながら表面修飾剤を固定化する手法などが挙げられる^{12)~13)}。これらの表面処理プロセス時に、分散対象としている微粒子に効果的に吸着する官能基と、分散媒との親和性が高い有機鎖をあわせ持つ表面修飾剤を設計・選定し、飽和吸着条件となるような添加量を加えることで、機能性微粒子の非水系溶媒中での分散安定化が実現する事例が多い。

一例として、静電反発力により安定化されたTiO₂ナノ粒子の水／アルコール系分散体に、TiO₂ナノ粒子に対して高い吸着性をもつリン酸基とトルエンなどの低極性溶媒と高い親和性をもつオレイル基で構成されるリン酸オレイルを、TiO₂ナノ粒子上に飽和吸着する量だけ添加する手法が挙げられる⁵⁾。水系分散体として安定に分散していた親水性TiO₂ナノ粒子は、リン酸オレイルの吸着に伴ってその表面は疎水化され、水系溶媒中で一端ゆるい凝集体を生成する。TiO₂ナノ粒子が十分にリン酸オレイルで被覆されていれば、得られた凝集体を回収、洗浄後、トルエンなどの低極性溶媒に加えて超音波処理を施すことで均一分散化が可能である。表面修飾剤として、アルコキシド基の加水分解と金属酸化物粒子表面の水酸基に対する縮合反応を経て粒子上に化学的に固定化されるシランカップリング剤のうち、有機官能基として疎水鎖をもつデシルトリメトキシシランを用いても同様の操作でTiO₂ナノ粒子を低極性溶媒に

*横浜国立大学大学院 環境情報研究院 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7)
Yokohama National University, Graduate School of Environment and Information Sciences
(79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, Kanagawa, 240-8501 Japan)

分散安定化できる⁷⁾。

微粒子表面の溶媒に対する親和性を適合させる手法としては、異なる有機鎖を持つ表面修飾剤を複数組み合わせる手法や⁸⁾、様々な有機溶媒に高い親和性を示すような有機鎖構造をもつ表面修飾剤を設計する手法⁹⁾が有用である。例えば前者では、上述した TiO_2 ナノ粒子に対するシランカップリング処理時に、有機鎖として疎水鎖をもつデシルトリメトキシシランと、親水基を持つアミノプロピルシランを溶媒に応じた比率で適宜組み合わせることで、ヘキサン、メチルエチルケトン、ジメチルスルホキシドなど各種の溶媒に TiO_2 ナノ粒子を均一分散化できる⁸⁾。また、溶媒に適合する適切な有機鎖構造が選定できれば、ビーズミルをはじめとした物理的解砕処理と合わせた処理によって気相法等により製造されたナノ粒子乾燥粉末の液中分散化も可能である¹²⁾。後者では、**Fig.1** に示すような吸着基付近で親水鎖と疎水鎖に分岐する特異な構造を持つ機能性界面活性剤を飽和吸着させるだけで、 TiO_2 ナノ粒子を各種の溶媒や樹脂材料に均一分散できることを報告している⁶⁾。

ところで、**Fig.1** に示したような分散に優位な有機鎖をもつ表面修飾剤が、必ずしも材料プロセッシングで利用したい粒子材質の表面に効果的に固定できるとは限らない。例えば **Fig.1** に示した表面修飾剤は TiO_2 ナノ粒子には効果的に吸着するが、 SiO_2 ナノ粒子等には吸着しにくい。そのような場合は、**Fig.1** に示したような、ポリエチレンイミン (PEI) などのカチオン性高分子を介して表面修飾剤を固定化する交互吸着法の利用が解決策の一つである¹⁰⁾。**Fig.1** には、ゾルゲル法により調製した SiO_2 ナノ粒子に対して直接 PEI を飽和吸着させた後に同図中の機能性界面活性剤を吸着させたナノ粒子と、合成と修飾の同時操作によりオレイルアミンで保護した Ag ナノ粒子に対して配位子交換法により PEI を固定化した後に同図中の機能性界面活性剤を吸着させたナノ粒子を、各種の有機溶媒に超音波分散させた様子である。 SiO_2 ナノ粒子、Ag ナノ粒子いずれの場合も交互吸着操作を経た機能性有機鎖の固定化に伴って、各種の溶

媒に均一分散が可能であった。

3. 機能性微粒子の集合構造制御への展開

前項で述べた手法に基づき、様々な材質の機能性微粒子・ナノ粒子を所望の溶媒中に分散安定化できる事例が着実に増えている現在、これらの分散性微粒子・ナノ粒子の集合配列状態を、湿式プロセッシングの過程でいかに制御するかが次の課題となる。

Fig.2 には、PEI を介してアニオン性界面活性剤を修飾した **Fig.1** で示した SiO_2 ナノ粒子を、表面未修飾の各種微粒子 (SiO_2 、グラシーカーボン、架橋型ポリスチレン) とトルエン中で混合した様子を示す¹⁴⁾。表面修飾した SiO_2 ナノ粒子が効率的に SiO_2 、グラシーカーボン、架橋型ポリスチレン微粒子上に固定化されているうえ、複合粒子の最表面には各種溶媒へ高い親和性を呈する機能性有機鎖で修飾されたナノ粒子で被覆されているため、複合粒子として各種溶媒中に分散安定化が可能であった。 SiO_2 ナノ粒子の吸着メカニズムは現在検討中であるが、 SiO_2 ナノ粒子表面上に固定化された PEI とアニオン性界面活性剤のうち、PEI 層を介して微粒子上に固定化されたものと考えている。

Fig.2 で示したナノ粒子の湿式複合化技術は、微粒子以外の母材に適用可能である。例えば、**Fig.3** には **Fig.1** で示した PEI と機能性界面活性剤で修飾した Ag ナノ粒子を溶媒中でアラミドナノファイバーと混合することで得られた

Fig.2 FE-SEM images of SiO_2 , glassy carbon and cross-linked polystyrene spheres mixed with SiO_2 nanoparticles surface modified with PEI and anionic surfactant in toluene. (Reprinted with permission from Ref.14. Copyright 2014 Elsevier.)

Fig.1 Chemical structure of functional anionic surfactant with branched structure and various suspensions of SiO_2 and Ag nanoparticles surface modified with functional surfactant through layer by layer process using polyethyleneimine (PEI). (Reprinted with permission from Ref. 10. Copyright 2010 American Chemical Society.)

Fig.3 Ag nanoparticles (NPs) surface modified with PEI and anionic surfactant, aramid nanofiber (ANF), and Ag/ANF composites prepared by mixing Ag NPs and ANF in organic solvents. (Reprinted with permission from Ref.15, Copyright 2015 Elsevier.)

複合体の様子である¹⁵⁾。混合前のアラミドナノファイバーは、ナノサイズの代表径を有しているものの、ファイバー間が強く凝集していた。一方、表面修飾が施された分散性 Ag ナノ粒子と混合することで、Ag ナノ粒子がアラミドナノファイバー上に効果的に固定化されたうえ、アラミドナノファイバーの強い凝集構造が解かれている様子が確認できる。さらに、Fig.2 の場合と同様に、アラミドナノファイバーは各種の有機溶媒に分散可能である有機鎖で修飾された Ag ナノ粒子で被覆されているため、得られた複合体はトルエン/エポキシ樹脂混合溶液をはじめとした溶媒に分散が可能であった。本技術は、ナノ粒子の粗大凝集の生成を防止しながらアラミドナノファイバーを介したナノ粒子の配列化技術と見ることも可能であり、湿式材料プロセス中における微粒子の分散配列制御技術として一つの有用なアプローチとして期待できる。

4. カチオン性高分子とオレイン酸の会合体による簡便な表面設計プロセスの構築

上述した PEI を介してアニオン性界面活性剤を修飾したナノ粒子は、溶媒中における微粒子・ナノ粒子の湿式複合化や母材粒子をテンプレートとした配列化に有用であるが、表面修飾操作の過程では予めナノ粒子に対する PEI の飽和吸着条件を求めたのち、アニオン性界面活性剤の単層被覆条件を求めておく必要があり、その操作は煩雑である。この課題を解決するため、筆者らは予め PEI にアニオン性界面活性剤や脂肪酸を会合させた後に、微粒子表面上に固定化することで微粒子の分散配列制御を実現する、より簡便な手法を提案している¹⁶⁾。

Fig.4 には、非水系溶媒であるトルエン中に、各種分子量の PEI と、PEI の単位ユニット構造であるエチレンジアミン (EI) 量に対して 2 および 5 mol% 相当のオレイン酸を加えて超音波処理と攪拌を施した溶液の様子である¹⁶⁾。PEI は親水性のカチオン性高分子であるため、トルエンなどの非水系溶媒には不溶である。一方、オレイン酸とともにトルエンに懸濁させると、オレイン酸量が増加するにしたがって次第に PEI は可溶化した。Fig.5 には、トルエン、オレイン酸、PEI、および PEI とオレイン酸を混合した溶液の FTIR-ATR スペクトルを示す。オレイン酸の IR スペクトルからは -COOH 型の吸収が認められた一方で、オレイン酸を介在させて PEI を可溶化したトルエン溶液からは、トルエン、PEI に帰属される吸収に加えて、カルボン酸塩 (COO⁻) 型の対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の吸収が確認された。また、オレイン酸の添加量が少ない条件では -COOH 型のカルボン酸の吸収は認められず、オレイン酸の添加量が増大すると次第に -COOH 型の吸収が検出される傾向も観察された。以上のことから、トルエン中でオレイン酸のカルボン酸が PEI のアミノ基に会合することで PEI が部分的に疎水化され、PEI とオレイン酸の会合体としてトルエンに可溶化し

Fig.4 Photograph of PEI/toluene solution with 2 and 5 mol% addition of OA. (Reprinted with permission from Ref. 16. Copyright 2015 American Chemical Society.)

Fig.5 FT-IR spectra of toluene, OA, PEI (Mw 600) and PEI-OA with various OA additive contents. (Reprinted with permission from Ref. 16. Copyright 2015 American Chemical Society.)

たものと考えられる。また、オレイン酸の添加量が EI ユニットに対しておよそ 80 mol% を超えると、会合体を形成しないフリーなオレイン酸が存在し始めることも Fig.5 から推察できる。

Fig.6 には PEI (Mw 1800) に、EI ユニット数に対して 30 mol% のオレイン酸をトルエン中で会合することで調製した PEI とオレイン酸の会合体 (PEI-OA 会合体) を、SiO₂ ナノ粒子の表面修飾剤として適用した事例を示す¹⁷⁾。粒子径が c.a.25 nm の SiO₂ ナノ粒子が高度に分散した水系分散体を出発原料とし、2-プロパノールの添加により SiO₂ ナ

Fig.6 (a) Photograph of PEI-OA-modified SiO₂/toluene suspensions (2.8 vol%); (b) effect of the additive content of PEI-OA on the cumulative particle size distribution of SiO₂/toluene suspensions (0.44 vol%). (Reprinted from Ref. 17, Copyright 2016, with permission from Elsevier.)

ノ粒子を緩く凝集させた後に遠心分離することで回収したケーキ層に、様々な添加量の PEI-OA 会合体を溶解したトルエンを加えて超音波分散することで得た分散液の様子を **Fig.6(a)** に示す。また、得られた各分散体中における SiO₂ ナノ粒子の粒子径分布を動的光散乱法により評価した結果を **Fig.6(b)** に示す。PEI-OA 会合体を添加しない系では、SiO₂ ナノ粒子がトルエン中で即座に凝集したが、PEI-OA 会合体の添加量増大に伴って SiO₂ ナノ粒子は分散安定化するようになり、およそ 1.3 mg/m² 以上の添加条件では 100 nm 以下の凝集径で高度に分散した SiO₂ ナノ粒子の分散体を得ることに成功している。**Fig.1** に示すような操作手順の多い交互吸着操作を経なくても、単純な混合操作で調製可能な PEI と脂肪酸の会合体を添加するだけで、機能性微粒子の溶媒中での分散安定化が実現した。

また、PEI と脂肪酸の会合体の固定化により分散安定化したナノ粒子は、**Fig.1** で示したナノ粒子と同様に、表面未修飾の母材粒子に対する湿式複合化と液中での分散安定化を同時に達成することも可能である。例えば、**Fig.7** は **Fig.6** で調製した PEI-OA 会合体で安定化した SiO₂ ナノ粒子と Ni 微粒子をトルエン中で混合した後、磁気分離により Ni 微粒子および Ni 微粒子に吸着した SiO₂ ナノ粒子のみを回収した粒子の様子を示す。PEI-OA 会合体で表面処理した SiO₂ ナノ粒子との混合操作によって、Ni 微粒子上に SiO₂ ナノ粒子が効果的に固定化されていることが明らかである。また、同図中には 20 vol% となるように Ni 微粒子

Fig.7 FE-SEM images and 20 vol% toluene slurry of Ni with/without surface modified SiO₂ nanoparticles. (Reprinted from Ref. 17, Copyright 2016, with permission from Elsevier.)

をトルエンに分散したスラリーの様子を示したが、Ni 微粒子のみの場合ではスラリーが増粘、固化していた一方で、PEI-OA 会合体により表面処理した SiO₂ ナノ粒子の固定化に伴ってスラリーは流動化した。

5. まとめ

本稿では機能性微粒子・ナノ粒子の非水系溶媒中における均一分散化に必要な、微粒子材質や分散媒に応じた表面設計指針とその事例を概説した後、カチオン性高分子とアニオン性界面活性剤で表面処理した機能性ナノ粒子を用いた湿式複合化現象に基づくナノ粒子の分散状態を保った配列化手法や、機能性ナノ粒子の分散配列制御を実現するためのより簡便な表面処理法の一端を紹介した。湿式材料プロセスにおける複合材料の高機能化や新概念材料の創製に向けては、着目している材料系や機能に応じた微粒子・ナノ粒子の精密なプロセッシングが求められるが、本稿がその実現に向けた一助となれば幸いである。

謝辞

本報の一部は、日本板硝子材料工学助成会研究助成 (No.14-005) およびホソカワ粉体工学振興財団の助成のもと得られた成果である。ここに記して謝意を表する。

引用文献

- 1) 飯島志行: 色材協会誌, **89** (2016) 163-167.
- 2) 飯島志行: 粉体工学会誌, **47** (2010) 481-484.
- 3) 飯島志行, 神谷秀博: オレオサイエンス, **11** (2011) 243-248.
- 4) 飯島志行, 神谷秀博: 粉体技術, **4** (2012) 1104-1109.
- 5) 飯島志行, 田嶋真一, 山崎美和, 神谷秀博: 粉体工学会誌, **49** (2012) 108-115.
- 6) M. Iijima, M. Kobayakawa, M. Yamazaki, Y. Ohta and H. Kamiya: J. Am. Chem. Soc., **131** (2009) 16342-16343.
- 7) M. Iijima, M. Kobayakawa and H. Kamiya: J. Colloid and Interface Sci., **337** (2009) 61-65.
- 8) M. Iijima, S. Takenouchi, I. W. Lenggoro and H. Kamiya: Adv. Powder Technol., **22** (2011) 663-668.
- 9) M. Iijima, K. Sato, K. Kurashima, T. Ishigaki and H. Kamiya:

- Powder Technol., **181** (2008) 45-50.
- 10) M. Iijima and H. Kamiya: Langmuir, **26** (2010) 17943-17948.
- 11) M. Iijima, A. Kurumiya, J. Esashi, H. Miyazaki and H. Kamiya: Proc. SPIE, **9176** (2014) 91760L.
- 12) 竹林賢治、笹辺修司、飯島志行、神谷秀博：粉体工学会誌、**47** (2010) 310-316.
- 13) M. Iijima, M. Yamazaki, Y. Nomura and H. Kamiya: Chem. Eng. Sci., **85** (2013) 30-37.
- 14) M. Iijima, K. Oguma, A. Kurumiya and H. Kamiya: Colloids and Surf A, **452** (2014) 51-58.
- 15) M. Iijima and H. Kamiya: Colloids and Surf A., **482** (2015) 195-202.
- 16) M. Iijima, N. Okamura and J. Tatami: Ind. Eng. Chem. Res., **54** (2015) 12847-12854.
- 17) S. Morita, M. Iijima and J. Tatami: Adv. Powder Technol., In press (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2016.06.031>).