ナノ表面設計による粉体諸物性制御に関する研究

藤 正督

Masayoshi FUJI

1. 研究遂行上感じたこと、困ったこと、嬉しかったこと

思い返せば、本研究はシリカ粉体の表面水酸基の定量や水蒸気の吸着量測定から始まりました。粉体の表面が重要なことは重々承知していましたが、果たして、こんなに細かな所から始めて、粉体を取り扱う皆様にお役に立つ情報を提供することや、曲がりなりにでも学位を賜る学問体系を構築できるのであるかと、いつも自問自答していました。そして、研究を終えた今でもその答えは？であります。答えは、今後の努力と研究の展開しだいでも○にも×にもなるのであろうと思っています。経営難の大学で生き残り、研究人生の終焉を無事に迎えることができたなら、○なり×なりの答えが頂けるのではないかと、先の楽しみにすることとします。現段階では本論文の完成に伴い、少なくとも点と線のつなぎ合わせではありますが、今後の研究人生の骨格ができたと思っています。

困ったこと、と言いますか、この研究の初めの難問は気相合成シリカの水蒸気吸着等温線の解釈です。一般にシリカ表面は親水性で水分子との親和性が大変良いため、初期（低压）の吸着量が多いIUPAC分類のⅡ型等温線を示すと言われていました。しかし、初めて測った吸着等温線は低压での親和性が非常に悪いⅢ型の等温線でした。試料を取り違えていないか、表面は汚れていないか、実験操作に誤りがないか、計算は間違っていないか、最終的には装置の原理等々まで何度も何度もチェックしたものでした。結果的には自作の吸着装置を何台か組み上げ、ようやくこの事実を受け入れる（受け入れていただく）事ができました。しかし、その確固たる解釈に至るまでには長い歳月を

費やすことになりました。結局は表面の幾何学的構造がその原因であることを見出し、本研究の遂行において最も大きなブレークスルーとなりました。この考えに確証が得られたあと、過去の研究結果を振り返ると、どのデータも矛盾なく説明できました。暗雲は晴れ、実に爽快な気分でした。結果的には最も困ったことが、最も嬉しい事に転じました。石の上にも・・・年、研究には執念深い粘りが重要だと痛感しました。

2. 主な研究成果

2.1 概要

粉体が単なる固体とは異なる性質を示す理由は、固体が細分化され多数の表面エネルギーの高い不連続面を持つこと、単位質量あたりの表面積（比表面積）が大きいことに起因します。また、構造欠陥が多くなることで、粉体は活性化し化学反応性が大きくなります。したがって、吸着などの現象が強く現れたり、凝集などにより集合状態を形成し易くなります。この様に粉体物性が表面場の影響を強く受けた粒子間相互作用に密接に関係しているのであれば、ナノスコピックな微粒子表面の性質とマクロスコピックな粉体現象との間に定量的な関係を確立できるのではないかと言うのが本研究の着想点であり大目標でありました。

そこでまず始めに、化学的表面改質によりナノスコピックなレベルで表面設計された粉体を用いて表面構造と粉体の濡れや付着といった表面性状が顕著に関与する粉体物性との相関について検討しました。また、この知見に基づき、粒子間付着力を粉体表面の「ナノ表面設計」により制御することを目的とし、研究を進めました。以下に主な結論を示します。

2.2 濡れ性

粉体の濡れ性は親水性サイト間の距離が、水の介在により水素結合可能であるかどうかにより決定される。化学的表面改質による疎水化は親水サイト間の水の介在による水素結合を妨げる役割をしている。しかしながら、低改質基密度の場合では改質基を避け、水酸基間の水を介在とした水素結合が可能である。高改質基密度で改質基間の間隙がなくなると親水性部間が孤立する。従って、何れの改質基構造の場合も、改質基間の部分的な接触が始まる改質基密度でドラスティックな親疎水性変化が起こる。以上が、本論文で主張

2000年5月23日受付

東京都立大学大学院工学研究科 工業化学専攻

(〒193-0397 八王子市南大沢1-1) TEL 0426-77-1111

<著者紹介>

平成3年東京都立大学工学研究科修士課程修了、平成3年東京都立大学工学研究科助手、工学博士。

専門：粉体の表面・界面化学、湿度下での粉体表面と粉体諸現象の相関、表面設計による粉体物性のコントロール。現在、化学的表面改質を利用した粉体の機能化。

図1 無孔性球形シリカ粒子間付着力への粒子間水素結合の影響

- (a) 未改質シリカの場合，上：低温度，下：高温度
(b) 改質シリカの場合，上：低温度，下：高温度

した二次元水膜の形成の有無が親疎水性を決定する要因であり，改質粉体の濡れ性を決定する素過程であります。また，この場合，疎水性改質基の2倍程度かそれよりも小さなマイクロポアレベルの表面幾何学的構造は，濡れ性に殆ど影響しないことを見出しました。一方，メソポアレベルの表面幾何学構造は，上記の素過程により決定された濡れ性を強調する役割を果たすことがわかりました。すなわち，濡れやすい表面はより濡れやすく，疎水性はより疎水的になるわけです。

2.3 粒子間付着

二次元水膜形成前の低湿度における付着力の主要因は粒子間の水の介在による水素結合である（図1）。二次元水膜形成後の高湿度下での付着力の主要素は液架橋力である。細孔を有する粒子の場合も基本的メカニズムは同じで，二次元水膜形成前の低湿度での付着力は，水の介在による粒子間水素結合である。ただし，接触面積の低下分だけ付着力は低下する。二次元水膜形成後の高湿度下でかつ細孔への毛管凝縮が完了する湿度後においては，無孔性粒子の場合とほぼ同等の液架橋力が働く（図2a）。高湿度下でかつ細孔への毛管凝縮が完了する以前の湿度においては，部分的な接触部における液架橋力のみで，毛管凝縮完成後に比較して大きな付着力は発生しない（図2b）。

本論文の成果を一言で言ってしまうと，粒子表面の水の吸着状態と幾何学的構造の粒子間付着力への影響が定量的に示せたということです。

3. 研究を終えた感想，この研究の応用と今後の展開

本研究の結論から，たとえば，粉体を取り扱う湿度

図2 多孔性シリカの粒子間付着のモデル図

- (a) 小さな細孔径（細孔内毛管凝縮圧以上の水蒸気圧）
(b) 大きな細孔（細孔内毛管凝縮圧以下の水蒸気圧）

に置いて，その粉体の持つ細孔径が毛管凝縮半径以上である場合，付着力は部分的液架橋力もしくは水の介在による水素結合力のみであり，強い凝集構造を形成しないことが予想できます。一方，この条件では造粒が十分行えないことが容易に予想できます。このように，「ナノ表面設計」を用いることで粉体物性を十分コントロールする事が可能であることを本論文で示すことができました。したがって本論文の成果を基礎とすれば，付着凝集現象が経験的ではなく理論的に説明され，制御可能となるでしょう。また，本論文の成果は機能粒子の原子レベルからの設計に貢献できると思われます。今後は，これらの表面に関する情報をコンピュータシミュレーションに組み込むことで，結論を一般化し，かつ粉体物性の完全制御を遂げたいと思っています。

4. おわりに

本研究を行うに当たり，終始親切でいねいなご指導，ご教示を賜りました東京都立大学大学院近沢正敏教授に心から感謝の意を表します。また，この場を与えていただきました粉体工学会および学会を通してお世話になりました会員の皆様に深く感謝いたします。最後に，本研究が今後の粉体工学発展の一助になることを願います。

（学位取得は，1999年11月 東京都立大学）