

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月18日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04886

研究課題名(和文) フッ素系ガスを用いた無機ナノ粒子の表面改質および分散制御への影響に関する研究

研究課題名(英文) The effects of surface fluorination on the surface states and dispersion stability of inorganic nano-particles with F2 gas

研究代表者

金 在虎 (Kim, Jae-Ho)

福井大学・学術研究院工学系部門・准教授

研究者番号：40511100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：近年、様々な機能性微粒子の分散・安定化は産業分野および生活関連分野において必要不可欠であり、その手法についても活発に研究されている。特に無機ナノ粒子の高分散と高安定化のために、ビーズミルの使用や、カップリング剤の添加が主に行なわれているが、材料本来の機能性低下と添加剤の残留などが問題点として指摘されている。本研究では、フッ素系ガスを用いた精密フッ素化処理技術による酸化チタンなどの無機ナノ粒子の表面改質を行い、水溶液中でのナノ粒子同士の凝集抑制に及ぼす表面フッ素修飾の影響とそのメカニズムを解明することで、様々な無機ナノ材料の表面電荷を精密に変化できることから、幅広い分野での応用が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高い反応性をもつフッ素ガスと様々な無機ナノ粒子との表面反応メカニズムと分散安定性に関する報告例は殆どなく、非常に魅力的な研究課題の一つである。また、精密フッ素処理法を用いることで、異なる結晶構造、異なる形状、異なる粒子サイズ、表面上の官能基の有無に関係なく、様々な無機ナノ粒子表面上の表面電荷を変化できることは、本研究の大きな特色・独創的な部分である。精密フッ素修飾技術によって高分散性や高安定性を有する様々な機能性ナノ粒子の作製が可能であれば、産業的・学術的にもその波及効果は非常に大きいと考えられる。また、前処理過程が必要なく、大量表面処理が可能となるので、新たな表面処理方法として期待できる。

研究成果の概要(英文)：Recently, the dispersion stability and fluidity of various functional nano-particles has been attracted and studied in industrials and life science field. To improve the dispersion stability and fluidity of inorganic nano-particles, the use of ball-mill and surfactants were generally carried out until now. But, there are still remained some problems which are degradation performance of base materials and residual addition agents. In this study, we tried to modify the surface of various inorganic nano-particles such as TiO₂, SnO₂ and so on using fine surface fluorination skills. And we found the dispersion stability and fluidity of various inorganic materials by controlling the fluorination conditions with F₂ gas.

研究分野：固体表面化学

キーワード：ナノ粒子 分散性 表面改質 フッ素処理

207

UV-Vis Spectroscopy

UV-Vis Spectroscopy

1. Introduction

-OH group

(Spectroscopy)

(Spectroscopy)

(Spectroscopy)

(Spectroscopy)

(Spectroscopy)

(Spectroscopy)

(Spectroscopy)

(TiO₂)

(Spectroscopy)

[1] (Spectroscopy)

M

P(S)

BE9

(UV) [2e]

S

MB

XPS [h8]

[2]

[3] h

(Spectroscopy)

(Spectroscopy)

(MgO)

)

(Fig.3) XRD
 TiO_2
 (2) 2θ
 $25-200^\circ$
 (Table 2) XRD
 KS0#
 S4b
 XPS
 (683.5 eV)
 685 eV
 S-F
 KS (Fig.4)
 2s
 (0.144 S/m)
 500 μ
 TiO_2
 8

UV-Vis
 KSG

Table 2. Reaction conditions of SnO_2 treated with F_2 gas and fluorine contents (x) in $SnO_{2-x}F_x$, and electrical conductivity (σ).

Sample name	Temperature (°C)	F_2 pressure (kPa)	Time (h)	x in $SnO_{2-x}F_x$	σ ($S m^{-1}$)
Untreated	—	—	—	0.00	0.144
F-25	25	101	1	0.28	22.5±7
F-100	100	101	1	0.30	35.7±8
F-200	200	101	1	0.38	74.3±8
F-250	250	101	1	0.47	58.9±10
F-200-1	200	13.3	1	0.22	4.56±5
F-200-2	200	26.7	1	0.23	10.9±6
F-200-3	200	40.0	1	0.32	9.16±10
F-200-4	200	53.3	1	0.34	47.9±8
F-200-5	200	66.7	1	0.36	73.2±9
F-200-6	200	80.0	1	0.35	65.3±10
F-200-7	200	115	1	0.42	65.2±9

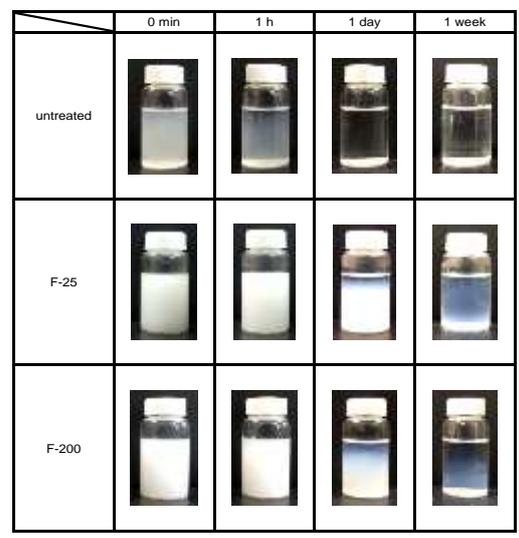


Fig. 4 Photographs of untreated and fluorinated SnO_2 powders in water with the passing of time.

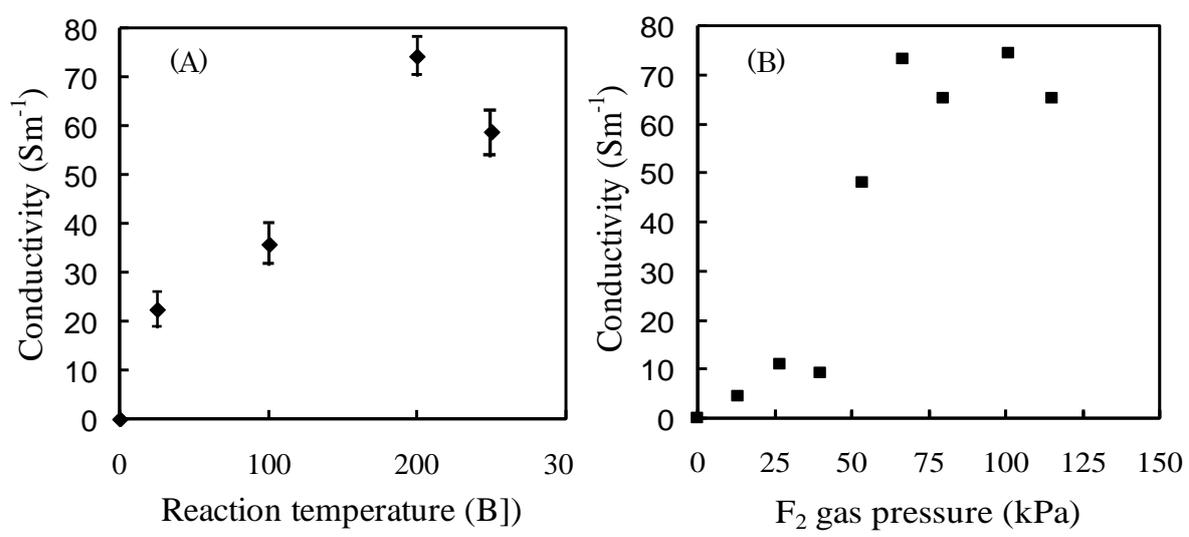


Fig. 5 Effects of fluorination temperature (A) and fluorination pressures (B) on the electrical conductivity of SnO_2 samples.

(3) B 30 Ø
 1) w2 5(°
 >| 760torr 100torr XPS (91°) 380torr 288eV Ü
 3E C-F 100torr (77°) KSK
 SKR 100torr 20nm) 25¥ \ 1h [760torr V [156°†
 139° 100¥ r [1140torr [25¥ \ 5h 1140torr [100nm) 25¥ \ 1h 100torr
 3°x0v KSG X5 (60) 100torr V b 100torr 16WS

3 >#e ...
 7\$10E 3 6

- Jae-Ho Kim, Akihiro Yasukawa, Susumu Yonezawa, Enhanced dispersion stability and fluidity of rutile TiO₂ particles using surface fluorination, Accepted (2019) 1w
- r Jae-Ho Kim, Masanari Namie and Susumu Yonezawa, Enhanced adhesion between polyethylene terephthalate and metal film by surface fluorination, Composites Communications vol.10, p.205-208 (2018) 1w
- s Jae-Ho Kim, Susumu Yonezawa, Takashi Okada, Effects of surface fluorination on the dispersion stability and the electrical conductivity of SnO₂ particles using fluorine gas, Chemistry Letters Vol.47, p.393-395 (2018) 1w

10 □

- Yuta Shinpo, Jae-Ho Kim and Susumu Yonezawa, Formation of Ni-BN composite plating film on metal surface and effect of surface fluorination, Proceedings of the 2018 World Congress on Advances in Civil, Environmental, & Materials Research 2018 « 08 ¾
- ② Akihiro Yasukawa, Jae-Ho Kim and Susumu Yonezawa, Effects of surface fluorination on the dispersion stability of nano metal oxides using F2 gas, Proceedings of the 2018 World Congress on Advances in Civil, Environmental, & Materials Research 2018 « 08 ¾
- s Jae-Ho Kim, Akihiro Yasukawa and Susumu Yonezawa, Surface modification of nano-metal oxides using fluorine gas, ANM2018: International Conference on Advanced Nanomaterials 2018 « 07 ¾
- t 5 -a ° h/ (ô 5 2018 "
- u 5 -a 12 2018 " 10 v (1n)
- v Daichi Kato, Susumu Yonezawa, Jae-Ho Kim, Preparation and characterization of LiNiO₂ using fluorinated Ni(OH)₂, 2018 « 09 ¾ (1n)
- w Fumihiko Nishimura, Jae-ho Kim, Susumu Yonezawa, APPLICATION OF AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY IN SURFACE ANALYSIS OF BATTERY MATERIALS, 2018 « 09 ¾ (1n)
- x 0Y6ø , (ô , 5 -a , SiC 4 2018 " 10 v
- y 5 -a (ô , Li₂CO₃ (Li TiO₂ 8S Li₄Ti₅O₁₂ 2018 " 08 v
- z Masanari Namie, Fumihiko Nishimura, Jae-Ho Kim and Susumu Yonezawa, Nano etching of oxide layers on SiC materials using fluorine gas, ANM2018: International Conference on Advanced Nanomaterials 2018 " 07 v

0 □

8E0 □ 0 6

88

88

06

8
8
8
88
8
v 8
88

8
8

4> 29)°

(1)2(*
2% (8

8
d28
8
8
2□ 8 8□

(2)2% *

D 2% 8	W 2e
8-	Hi rotaka Ki noshi ta
r 2% 8	ä 8/
8-	Masanari Namie
s 2% 8])+
8-	Osamu Ogawa
t 2% 8	<
8-	Yuta Shinpo

X8z \ b 0!3!... _ ö YCp2 28 _ 6! M 00 x 2! c 2! _ HM