

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05011

研究課題名（和文）究極的に簡便な表面改質・コーティング技術の開発

研究課題名（英文）Development of extremely facile method for surface modification and coating

研究代表者

鈴木 昇（Suzuki, Noboru）

宇都宮大学・工学部・教授

研究者番号：40134259

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：粉体材料のカップリング剤等による迅速・簡便かつ環境に優しい表面改質技術としてロータリーエバポレーター（RE）法を提案し、以下の成果を得た。1）酸化鉄および酸化亜鉛粉体のシランカップリング剤処理による表面疎水化では、試料表面を単分子層で被覆する理論改質剤量（単層膜形成量比、 $R=1$ ）での処理が可能である。2）処理時の溶媒の種類が処理後の疎水性に影響する。3）アルコール溶媒では水を添加することが有効である。4） $R>1$ の試料では、表面改質（修飾）膜が長期保存中に継時変化して疎水性の程度が進行する。5）工業化を自目的とした連続プロセスのための有益な基礎的知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の表面改質手法の多くは、実験条件最適化の因子が多く、手順が複雑、洗浄・乾燥などの工程が必要であるといった課題がある。本研究により、必要量のシランカップリング改質剤での表面改質が可能であり、改質剤のロス無くした。また、洗浄・乾燥などの後工程を省いたことで、有機物使用量の低減とエネルギー節約の面でSDGsに寄与する。一方、表面疎水性評価法を拡張しその精密化を達成したこと、改質試料の赤外分光と元素分析データの相関性を明確にしたこと、長期保存中の継時変化による修飾膜のターンオーバー現象（疎水化に進行）を見出したこと、さらには、連続プロセスのための基礎的知見を得たことなど、学術的意義は大である。

研究成果の概要（英文）：We proposed the rotary evaporator (RE) method as a fast, simple and environmentally friendly surface modification technique using coupling agents for powder materials, and obtained the following results. 1) In the surface modification of iron oxide and zinc oxide powder by silane coupling agent, the treatment is performed with the theoretical amount of modifier (the ratio to the mono-molecular layer formation, $R=1$) that covers the full surface. 2) The type of solvents used for the modification treatment affects the hydrophobicity of treated samples. 3) It is effective to add water to alcohol solvents. 4) The surface hydrophobicity increased with time during long-term storage by the turnover phenomena of surface-modified film for the samples with $R>1$. 5) Fruitful basic knowledge for continuous industrialization process.

研究分野：プロセス・化学工学

キーワード：粉体材料 表面改質 シランカップリング剤 ロータリーエバポレーター 迅速簡便法 コーティング 疎水性評価

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

粉体材料表面の高機能化(疎水化など)のため多くの処理剤が用いられており、セラミックス等の酸化物への表面官能基導入には、シラン、チタネート、アルミネート、チオールなどのカップリング剤が、金属類にはチオール化合物が利用されている。特にシランカップリング剤はその種類が多く、多種多様な表面官能基の導入が可能である。表面改質の方法には、液相処理(表面改質剤を含む溶液を用いた加熱湿式処理法、高温高压化で行うオートクレーブ法・超臨界法、粉碎装置などの機械的エネルギーを利用したメカノケミカル法)、および気相処理(処理剤蒸気を含む気体を用いた流通法、拡散法、流動層コーティング、噴霧乾燥法)が用いられているが、これらの処理では多くのプロセスが必要であり、通常の溶液法によるシランカップリング剤処理では、処理剤の溶媒への溶解、処理すべき粉体との混合、加熱、分離(遠心分離、濾過)、洗浄、乾燥の工程を必要とする。また、ゾル-ゲル法による酸化物コーティングでは、シリケート、チタネート系などのアルコキシドが広く用いられており、この場合も溶液法であり、製造工程の多さが課題である。本研究で提案するロータリーエバポレーター(Rotary Evaporator, RE)法は、簡便・迅速を目指したものであり、シランカップリング剤処理では、加熱後に溶媒および反応生成物(アルコール、水などの生成物)を留去するのみであり、分離、洗浄および乾燥工程を同時に行うことができる。本法での更に優れた点は、ア)処理剤は試料処理に必要な量(単分子層相当量)だけを用い、従来法での洗浄によるロスが無い、イ)溶媒も試料が浸る程度で良い、ウ)より強力な攪拌を必要とする場合には、超音波を照射することが可能などであり、プロセスも含めて経済性に優れている。

2. 研究の目的

上述のように RE 法は大変シンプルで種々の優位性・経済性、学術的意義が含まれている。本研究の目的は、RE 法の有益性を確認することであり、以下の項目を検討した。

- (1) 酸化鉄粒子(CFe)のオクタデシルトリエトキシシラン(ODTEOS)による表面改質
- (2) 酸化物(ZnO)のシランカップリング剤表面改質
- (3) 酸化亜鉛のシリカ(SiO₂)コーティング
- (4) シリカゲルのシランカップリング剤表面改質
- (5) 工業化を目的とした連続法表面改質の検討

3. 研究の方法

本研究では、RE 法を基本としているが、研究内容が多岐に渡っており、ここでは基本的な研究方法を示す。用いた粉体材料はカルボニル鉄粉(CFe)、酸化亜鉛(ZnO、テイカ株、MZ-500)、および球状シリカゲル(SG1、関東化学、シリカゲル60)である。表面改質剤は東京化成製のオクタデシルトリエトキシシラン(ODTES)、オクタデシルトリメトキシシラン(ODTMS)、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)である。表面改質時の溶媒、洗浄、分散嗜好性試験に用いた試薬は、エタノール、プロパノール、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、メチルシクロヘキサン、アセトンである。メイン装置として用いた RE は、東京理科機械製の N 型であり、ナス型フラスコには内壁に試料が固着するのを避けるために、内面をフッ素樹脂でコートしたものを使用した。

4. 研究成果

- (1) ロータリーエバポレーター(RE)法による鉄微粒子の表面改質

自動車のブレーキ、サスペンションなどへ応用されつつある磁気粘性流体(Magnetorheological Fluid) [1]には鉄粒子が用いられている。この鉄粒子のベースオイルへの分散性を向上させることを目的として、ODTES による表面改質を検討した。

ナス型フラスコにカルボニル鉄(CFe, 3.0g)、エタノール(3 mL)、ODTES(3 μL)を入れた。この ODTEOS 添加量は、粒子表面を単層膜(単分子膜)で覆うのに必要な量である。それを 60 に設定したロータリーエバポレーターでエタノールを留去させた。

図1に分散嗜好性試験の結果を示す。アセトン濃度 20vol.%の水溶液まで液中に分散せずほとんどの粒子が液表面に存在することから、十分に表面改質されていると認められた。また、図2

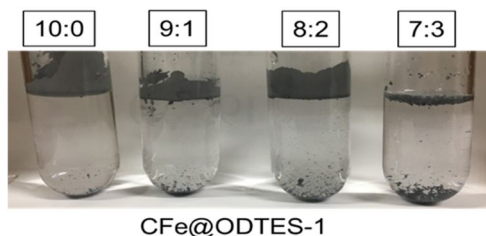


Fig.1 Dispersive property of modified sample, ODTES@CFE-1.

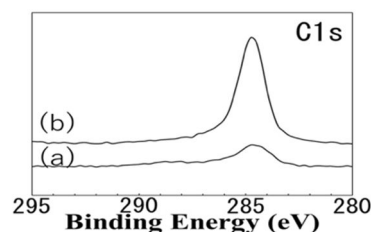


Fig.2 C1s XPS spectra of original (a) and modified (b) samples.

に X 線光電子分光(XPS)スペクトルを示す。改質試料 (b) では C1s ピーク強度が極めて高くなっており、表面にアルキル基が存在することを示している。なお、未改質試料の小さなピーク空気中からのコンタミカーボンである。過去に行った通常法 (オルトキシレン溶媒, 温度 80 , 反応時間 5 hr) による処理では単層膜相当量の約 30 倍量の ODTES を利用しており, カルボニル鉄 CFe の疎水化において RE 法の有効性が確認された。(学会発表[2])

(2) 酸化物 (ZnO, TiO₂) のカップリング剤による表面改質

酸化物試料のカップリング剤による表面改質では, 種々の成果が得られており, ここでは以下の ~ に分割して報告する。

ロータリーエバポレーター法表面改質微粉体の疎水性評価

【緒言】酸化亜鉛粉体のシランカップリング剤改質において, その疎水性の程度をより精密に評価する方法について検討し, 従来のアセトン水溶液への分散嗜好性試験におけるアセトンの割合を 10 Vol.% 毎としたのを, 5 Vol.% 毎に作成することで, 表面疎水性の程度をより精密に比較することが可能になったので, ここに報告する。

【実験方法】試料は未改質および表面改質した酸化亜鉛 (ZnO1) である。分散嗜好性試験は, 水/ヘキサンの二相分離分散媒および種々の濃度のアセトン水溶液に試料を投入し, 上下に 10 回程度振盪後の分散状態から疎水性を評価した。その際, 表面改質粉体がアセトンの水溶液中に分散し始めたときのアセトン水溶液濃度 (Vol.%) を評価指数 (Powder hydrophobicity index, PHI) とした。また, 試料投入直後の粉体の液面上での広がり (拡張) が観察されたときの PHI との比較も行った。

【結果と考察】図 3 は, ODTMS で表面改質した試料の分散嗜好性試験の結果である。上部は試料

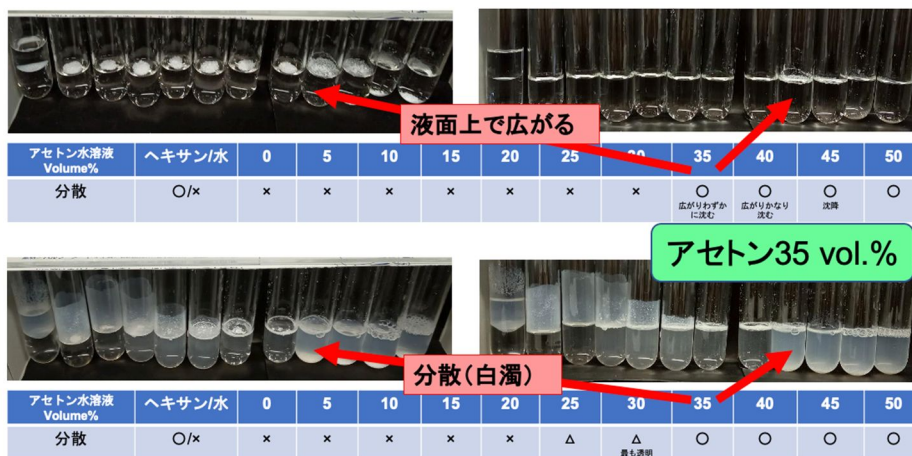


Fig.3 Dispersive property of ZnO1 surface-modified with ODTMS

投入直後, 下部は投入後に試験管に蓋をして上下に強く手で振盪した後の写真である。また, 左は斜めから, 右は正面から撮影している。この試料は, 試料投入直後に 35 Vol.% のアセトン水溶液の液面上で広がるのが観察された (PHI=35)。また, 下部の振盪後の観察では, 投入直後と同じ 35 Vol.% で分散 (白濁) する。このように, 液面上に広がり, また一部の試料が自然に液中に分散するようになる時の PHI により, 試料の疎水性を詳細に評価することが可能となった。この PHI 値は, 室田らの疎水化度 [3] および坪田の方法における値 [4] に一致すると推定され, 分散し始める時の表面張力が固体の臨界表面張力に一致すると考えられる。我々の結果である PHI=35 は, その表面張力 37.4 mN/m (S. Enders ら [5]) ポリビニルアルコール [6] に相当する。以上のように分散嗜好性試験の拡張により, 疎水性評価の精密化が図れた。(学会発表 [7])

酸化亜鉛 (ZnO1) のシランカップリング剤改質における諸条件の影響

【緒言】本研究では, ODTES および ODTMS による酸化亜鉛 (ZnO1) 粒子の表面改質における, 溶媒の種類, 改質剤量, 反応温度, 反応時間などが改質程度および表面疎水性に与える影響について検討した。

【実験方法】ナス型フラスコに酸化亜鉛粉体 (ZnO1) 3g, 溶媒 25mL を入れ, 適宜超音波分散した後に, ODTES あるいは ODTMS を所定量入れ, 水浴 60 あるいは 80 で RE を用いて溶媒および反応生成物を留去した。改質剤添加量では, 試料表面を単層膜で被覆する際に必要とするカップリング剤量に対する比 (単層膜形成量比, R) を指標として変化させた。なお, 表面基の占有面積を 0.3 nm とした。

【結果と考察】表 1 に改質処理の条件と粉体疎水性指数 (PHI) を示す。溶媒にエタノールを使用した場合, 改質剤の添加量 (単層膜形成量比 R) を変化 (RUN1 ~ 6) させても PHI は 30 以下であり処理程度が低い。これはアルコール溶媒による逆反応が進行するためと考えられる。なお, R=2.1 処理時間を 30 分として行った RUN4 の試料をヘキサンとアセトンで洗浄した結果 (RUN4W),

PHI が 40 まで向上した。また、溶媒をアルカン類(ヘキサン(Hex),メチルシクロヘキサン(MCH),およびヘプタン(Hep))に替えて検討し(RUN6~14), $R=0.61$ での比較で, PHI が 35 程度まで向上した。次にヘプタン溶媒として加熱処理時間の影響を比較した(RUN11~14)が, 疎水化は顕著でなく, 5分でも十分に処理されていると考えられる。ODTMS 処理において, $R=0.61$ で比較する(RUN15~19)と, アルカン類を溶媒とすれば, ODTES とほぼ同じ PHI 値を示した。しかし, $R=1.0$, 80 での処理により(RUN20), PHI が 50 という高い値を示した。これは, エトキシシランよりメトキシシランの反応性が高いことと, 処理温度の影響のためである。(学会発表[8])

ODTMS/ヘプタン溶媒系における改質剤量と洗浄の影響

【緒言】上述のように, 洗浄によって表面疎水性が変化することが認められた。そこで, ODTMS による ZnO1 の改質をヘプタン溶媒系で行い, 改質剤量と洗浄の影響について詳細に検討した。

【実験方法】ナス型フラスコに ZnO1 3g, ヘプタン 25mL を入れ, 適宜超音波分散した後, ODTMS を所定量(単層膜形成量比 $R=0.2 \sim 2.0$) 入れ, RE に取り付け, 水浴上 80 で 5 分間加熱攪拌し, その後 80 で真空排気することで溶媒を留去した。さらに 10 分間排気を継続し試料を乾燥させた。回収試料の一部については, ヘキサン 2 回およびアセトン 2 回の遠心分離/デカンテーションによる洗浄を行った。

【結果と考察】図 4 に改質試料の評価結果を示す。横軸は単層膜形成量比 R であり, 左軸は粉体疎水性評価指数 PHI, 右軸は赤外分光(IR)における酸化亜鉛の骨格振動に起因するピークの強度 I_{465} に対する修飾アルキル基の非対称伸縮振動の吸収強度 I_{2920} の比であり, 表面に存在するアルキル基の量にほぼ比例する。図示されるように PHI は R とともに徐々に増加し, $R=1$ まで洗浄前後で変わらない。 $R=1.2$ 以上では, 洗浄前試料で PHI が減少し, 洗浄後試料では高い疎水性を維持し一定である。IR ピーク強度比に関しては, 洗浄前試料の IR ピーク強度比は R とともに比例的に増加しており, 添加したカップリング剤の全てが酸化亜鉛粉体表面に存在することを示している。しかし, 洗浄後試料は $R=0.8$ 付近から上昇せずほぼ一定である。以上の結果から, 以下のように考察した。 $R=1.2$ 以上では, ラングミュア-プロジェクト膜と同様に, 疎水性相互作用により表面修飾膜の 2 層目が疎水基を第 1 層目に向け, 親水基を上(表面側)に向けて存在することで, 疎水性が低下したものと考えられる。洗浄することで 2 層目が除去され, 1 層目のアルキル基が露出し, $R=1$ の試料と同等な構造となり, PHI が変化しなかったと考えている。以上より, RE 法の場合は単層膜相当量の改質剤で処理することが適切である。(学会発表[7])

Table1 Conditions of surface modification and the PHI results.

Sample name	RUN	Solv.	R	Temp. /	Time /min	PHI
ZnO1/ODTES-R-3	1	EtOH	2.10	60	0	25
ZnO1/ODTES-RU-4	2	EtOH	1.05	60	0	25
ZnO1/ODTES-RU-5	3	EtOH	0.70	60	0	15
ZnO1/ODTES-R-7	4	EtOH	2.10	60	30	30
ZnO1/ODTES-RN-7W	4W					40
ZnO1/ODTES-R-16	5	EtOH	0.61	60	5	5
ZnO1/ODTES-R-18	6	MCH	0.61	80	5	30
ZnO1/ODTES-R-19	7	Hep	0.61	80	5	35
ZnO1/ODTES-R-20	8	Hep	0.61	60	5	35
ZnO1/ODTES-R-21	9	Hex	0.61	60	30	35
ZnO1/ODTES-R-22	10	Hex	0.61	60	5	35
ZnO1/ODTES-R-23	11	Hep	1.00	60	5	35
ZnO1/ODTES-R-24	12	Hep	1.50	60	5	35
ZnO1/ODTES-R-25	13	Hep	1.00	60	30	35
ZnO1/ODTES-R-26	14	Hep	1.50	60	30	35
ZnO1/ODTMS-R-1	15	Hex	0.61	60	5	35
ZnO1/ODTMS-R-2	16	Hep	0.61	80	5	30
ZnO1/ODTMS-R-3	17	MCH	0.61	80	5	35
ZnO1/ODTMS-R-4	18	iOct	0.61	80	5	35
ZnO1/ODTMS-R-5	19	EtOH	0.61	60	5	25
ZnO1/ODTMS-R-7	20	Hep	1.00	80	5	50

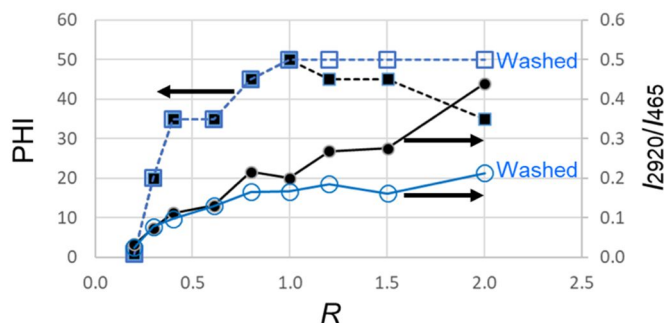


Fig.4 PHI and I_{2920}/I_{465} against R.

(3) 酸化亜鉛のシリカ (SiO₂) コーティング

RE 法をテトラエトキシシラン (TEOS) の加水分解・縮合反応によるシリカコーティングを検討した。酸化亜鉛 (ZnO) 3 g に, エタノール 21 mL, 水 11 mL, アンモニア水 7.5 mL, および TEOS 5.25 mL をナス型フラスコに投入し, 超音波照射しつつ 60 の湯浴中で 15 分間加熱攪拌(回転)した。その後に RE を用いて溶媒留去し試料を回収した (ZnO@SiO₂)。種々検討した結果, RE 法による酸化亜鉛粉体へのシリカコーティングでは, 粒子凝集を避けることができなかった。

(4) シリカゲルのシランカップリング剤表面改質

本実験では, シランカップリング剤改質における RE 法の有効性を検討した。ナス型フラスコ

にシリカゲル (SG1), 溶媒, 所定量の ODTES または ODTMS を加え, RE に取り付けて 60 ° で 5 分間加熱攪拌した後に, 真空排気・溶媒留去を行った。結果は, シリカゲル粒子表面に有機状物質が形成され, RE 法が適用できなかった。また, ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 改質では, ナス型フラスコにシリカゲル (SG1) 3 g 入れ, 吸着水量を制御するため RE 中 60 ° で 30min RE を用いて加熱排気した。その後ヘキサン 25 ml と所定量のヘキサメチルジシラザン (HMDS) (単層膜形成量比 $R = 0 \sim 10$ で行った) を投入し, 60 ° で 5min 攪拌後 RE で溶媒留去し, その後も真空排気を継続し 85 ° で 5min 乾燥させた。その結果, 疎水化の進行が確認され, かつ IR の測定においてメチル基の吸収強度が HMDS 添加量に伴って指数関数的に増加することが確認された。また, 窒素吸着による Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法および Density Functional Theory (DFT, 密度汎関数理論) を用いた解析で R の増加とともに比表面積が減少し, ミクロ細孔に属する半径 1nm 以下の細孔が HMDS 処理によって埋められることが確認されたが, メソ孔およびマクロ孔に対しては顕著な影響が認められなかった。

(5) シランカップリング剤による酸化亜鉛の連続法表面改質に関する基礎的検討

【緒言】本研究では RE 法の有効性を確認してきたが, 工業化では連続法による改質技術の開発が期待される。本実験では, テフロンパイプを反応管とし, チューブポンプでロータリーエバポレーター (RE) に移動させて溶媒留去・乾燥処理を行う管型反応器 (Tubular Reactor, TR), および連続槽型反応器を模索した三口フラスコを用い RE に導入する擬似連続槽型反応器 (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) による連続法表面改質手法のための基礎的知見を得ることを目的とした。

【実験方法】表面改質剤は ODTES および ODTMS であり, 酸化亜鉛 (ZnO) を被処理粉体とした。ZnO (6g) を種々の溶媒 (50mL) に分散させ, 超音波処理後に改質剤 (多層膜形成量比 R を変化させた) を添加し, 湯浴 (反応温度 $t=60, 80$ °) に浸したテフロンパイプ (反応管) に流通させ, RE に導入して加熱乾燥した (TR 法)。また CSTR 法では ZnO, 溶媒および改質剤を添加した三口フラスコを湯浴加熱し, 所定時間経過後に RE に導入して加熱乾燥した。改質試料の一部はヘキサンおよびアセトンで洗浄した。

【結果と考察】本実験の TR 法および CSTR 法で得られた結果を図 5 に示す。同図には RE 法の実験結果を比較のためにプロットしてある。横軸は IR 測定における CH 非対称伸縮振動の吸光度を ZnO 骨格振動の吸光度で除した値 (I_{2920}/I_{645} , アルキル基量に比例), 縦軸は PHI であり, 処理後に洗浄した試料の結果である。TR 法および CSTR 法での結果は, RE 法と同程度の PHI を示しており, 連続処理法へ拡張可能であることが認められた。(学会発表[9])

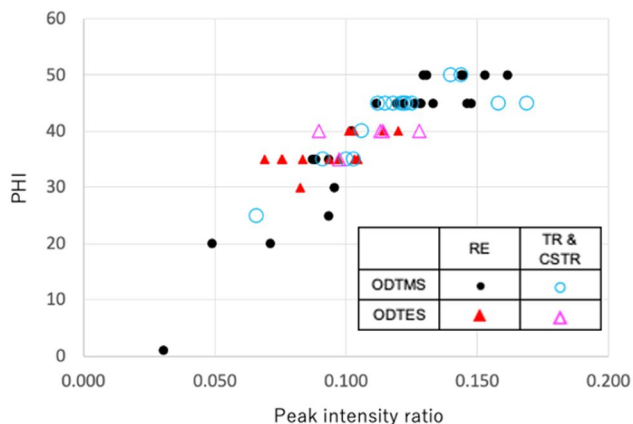


Fig.5 PHI v.s. IR peak intensity ratio of surface modified samples.

本研究は JSPS 科研費 19K05011 の助成を受けたものである, また, 宇都宮大学の教職員, 学生の協力を得た。ここに記して感謝する。

参考文献

1. Chen Shen, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 2021,13(17), 20581-20588.
2. N. Suzuki, M. Abe and M. Sato, Tribochemistry Hakodate 2019, P-04 (2019).
3. 室田正道, 坪川紀夫, J. Jpn. Soc. Colour Mater., **74**, 178(2001).
4. 坪田実, J. Jpn. Soc. Colour Mater., **82**, 250(2009).
5. S. Enders, et al., J. Chem. Eng. Data **2007**, 52, 1072-1079.
6. 角田光雄, J. Jpn. Soc. Colour Mater., **45**, 32(1972).
7. 鈴木昇, 宅原典子, 皆藤理奈, 岩井秀和, 飯村兼一, 佐藤正秀, 2021 年度材料技術研究協会討論会, 2A-03.
8. 鈴木昇, 宅原典子, 木村冬華, 皆藤理奈, 岩井秀和, 佐藤正秀, 飯村兼一, 2021 年度材料技術研究協会討論会, 2A-04.
9. 鈴木昇, 宅原典子, 岩井秀和, 飯村兼一, 佐藤正秀, 化学工学会第 87 年会, 0 214(2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Noboru Suzuki, Misaki Abe and Masahide Sato
2. 発表標題 Facile method of Surface Modification of Iron Particles with Octadecyltriethoxysilane
3. 学会等名 TRIBOCHEMISTRY HAKODATE 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Noboru Suzuki, Nagisa Maeno, Misaki Abe, Masahide Sato
2. 発表標題 Fast and facile surface modification of ZnO with silane coupling agent using rotary evaporation method
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木昇, 宅原典子, 皆藤理奈, 岩井秀和, 飯村兼一, 佐藤正秀
2. 発表標題 ロータリーエバポレーター法表面改質微粉体の疎水性評価
3. 学会等名 2021年度材料技術研究協会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木昇, 宅原典子, 木村冬華, 皆藤理奈, 岩井秀和, 佐藤正秀, 飯村兼一
2. 発表標題 ロータリーエバポレーター法による簡便かつ環境に優しい表面改質
3. 学会等名 2021年度材料技術研究協会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木昇, 宅原典子, 岩井秀和, 飯村兼一, 佐藤正秀
2. 発表標題 シランカップリング剤による酸化亜鉛の連続法表面改質に関する基礎的検討
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 鈴木昇	4. 発行年 2019年
2. 出版社 株式会社 R&D 支援センター	5. 総ページ数 25
3. 書名 粉体の上手な取り扱い方とトラブルシューティング (第2章第1節)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------