

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01639

研究課題名（和文）新たな視点に基づく非水液体中での微粒子分散評価体系の構築

研究課題名（英文）Development of an evaluation system for the stability of particle dispersions in non-aqueous liquids based on a new perspective

研究代表者

石田 尚之（Naoyuki, Ishida）

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：80344133

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,400,000 円

研究成果の概要（和文）：有機溶媒中で固体表面間に働く相互作用力を原子間力顕微鏡(AFM)で測定し、また溶媒分子の表面への親和性の相関をパルス核磁気共鳴(NMR)法によって評価することで、これらが粒子の分散安定性に与える影響を検討した。表面と溶媒分子の親和性が高ければ表面間に斥力が、低ければ表面間に引力が働くことを確認し、これは表面と溶媒分子の相互作用の強弱による溶媒和層形成の有無によるものであることが分かった。同時に、表面が直鎖炭化水素等で被覆されている場合には、この溶媒和層の形成には、表面と溶媒分子の親和性以外に、鎖長や分子形状などの要因が大きく影響していることも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

工業プロセスや製品において、化粧品、塗料から電子デバイスや電池材料に至るまで非水系液体にコロイド粒子を分散させた分散系が数多く使われている。この分散系の分散・凝集の挙動評価はこれら分散系を扱う上で最も重要であるが、分散・凝集を司る非水系で微粒子の表面間力への理解がこれまでは決定的に不足しており、プロセスの最適化は、勘や経験に依存せざるをえなかった。今回の結果は、表面と溶媒分子の相互作用の視点から、非水系での表面間力を解釈・予測できることを示したものであり、今後の科学的根拠に基づいた分散プロセスの合理的な設計や高度な制御・最適化に大いに貢献するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：The interaction forces between solid surfaces in organic solvents were measured using atomic force microscopy (AFM). The correlation between the affinity of solvent molecules to surfaces was evaluated using pulsed nuclear magnetic resonance (NMR) to investigate their influence on particle dispersion stability. It was confirmed that a high affinity between the surface and solvent molecules leads to repulsion between the surfaces due to the formation of a solvation layer. Conversely, low affinity to the solvent molecules results in attraction between the surfaces due to the absence of a solvation layer. Additionally, it was found that the formation of this solvation layer on surfaces coated with linear hydrocarbons is significantly influenced by factors such as chain length and molecular shape, in addition to the affinity between the surface and solvent molecules.

研究分野：コロイド・界面工学

キーワード：分散評価体系 非水系 微粒子 相互作用力

1. 研究開始当初の背景

工業プロセスや製品において、非水系液体にコロイド粒子を分散させた分散系が数多く使われているが、このような分散系を扱う上では、含まれる粒子の分散・凝集の挙動が最も重要である。化粧品、塗料など従来製品のみならず、近年での電子デバイスや電池材料などの先端材料製造プロセスにおいても、粒子の溶媒・マトリクス中での分散挙動は、その性能・機能を決定づける最も重要な要素である。このため、分散・凝集挙動を正確に理解・評価し、適切に制御していくことが、分散系を利用するものづくりの高度化にあたっては必要不可欠である。

しかしながら、非水系の液体中における分散・凝集現象はこれまで体系的な理解がなされておらず、ノウハウや試行錯誤に多くを頼ったプロセスとなっている。その最大の原因は、微粒子の分散凝集を支配する微粒子表面間力への理解が、非水系では決定的に不足していることにある。水溶液中の帯電表面間の相互作用については、表面間の全相互作用をファンデルワールス(vdW)引力と静電二重層斥力の和として記述した、Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek 理論 (DLVO 理論) が 1940 年代に確立されており、唯一の標準理論として今なお用いられている。これに対し非水溶媒中では一般的に誘電率が低いいため、静電相互作用が微弱であったり、実効的に作用しない場合も多い。よって vdW 引力が支配的となり、理論的に粒子は凝集する傾向をもつが、実際にはこれに反して分散安定が保たれる場合も多くある。つまり現状では、非水系において vdW 引力以外のどんな相互作用が、いかなる機構で作用し、それが分散現象をどう支配するか、詳しくわかっていない。

このような理由から、非水系の分散における、溶媒や粒子、表面コーティングの選択を主としたプロセスの最適化は、熟練者による「勘や経験、試行錯誤」に依存せざるをえないプロセスとなっており、その科学的な体系化が強く望まれる。

2. 研究の目的

当該研究代表者は、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた液相中での固体表面間の相互作用力直接測定に長年携わり、非 DLVO 力 (DLVO 理論で記述されない相互作用) の評価と現象解明を行ってきた。近年において有機溶媒中での表面間力に関する研究を遂行しており、その結果、低分子表面改質剤で表面を改質した粒子について、

- ・粒子が溶媒中で凝集する場合には vdW 引力とみられる引力が働くが、分散する場合には、表面間にごく短距離の斥力が働く
- ・この短距離斥力は、表面に吸着した溶媒分子が立体的に反発をもたらす、溶媒和力と呼ばれる相互作用と推測される

ことを予察的に見出している。

よって本研究ではこれを発展させ、表面と溶媒分子の親和性を主軸とした新しい視点に基づく粒子の分散体系の評価を試みる。すなわち、「表面と溶媒分子の親和性が高ければ斥力分散、低ければ表面間に引力凝集が起こる」という仮定の下、表面と溶媒分子の親和性がもたらす相互作用の変化を実験的に検証、その作用機構を明らかにし、この相互作用とマクロな分散・凝集を関連づけることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、有機溶媒中で固体表面間に働く相互作用力を AFM で測定するとともに、溶媒分子の表面への親和性の相関をパルス核磁気共鳴(NMR)法によって評価し、これらが粒子の分散安定性相互作用に与える影響を検討した。さらにバルク中での微粒子の分散・凝集の評価も行った。

相互作用測定は AFM により、粒子を AFM 探針に固定したコロイドプローブを用い、各種のシランカップリング剤で改質を行った粒子 - 基板間、および探針 - 基板間において測定を行った。

パルス NMR の原理は、パルス磁場を与えられたプロトンの磁化緩和時間によって分子の運動性を評価するものである。本研究の系においては、緩和時間が速くなるほど溶媒分子が表面に拘束されて運動性を低下させている、すなわち分子間相互作用が大きいと解釈される。実験では所定の濃度(0, 2, 4, 6, 8, 10 vol%)の粒子分散溶液を作製し、これらの緩和時間の測定を行った。緩和曲線を時間を変数とした指数関数に回帰し、その時定数の逆数、つまり緩和速度を求めた。粒子濃度 0 vol% (ブランク測定) のときの緩和速度を R^0 、粒子を加えた時の緩和速度を R として式(1)を用いて次の値の算出を行った。

$$R_{2sp} = \frac{R}{R^0} - 1 \quad (1)$$

R_{2sp} の値が大きいほど緩和速度が速い、つまり緩和時間が短いことから、表面 - 溶媒分子間の相互作用が大きいと評価することができる。

4. 研究成果

(1) 官能基被覆表面間力と固体-溶媒分子間相互作用

表面に改質を施さない場合、またシランカップリング剤で改質し各種官能基を担持したシリカ粒子および表面について、AFMにより粒子-基板の表面間力を測定した。さらにバルク分散液の分散凝集特性の評価も行った。これと同時に各種有機溶媒中への分散液のNMR緩和時間を粒子濃度に対して測定し、固体-溶媒分子間の相互作用の強弱を評価した。

結果においては、表面改質の有無や表面に担持した官能基の種類によらず、ほとんどの場合には溶媒中で粒子が分散する系において、表面間に ~ 5 nmの短距離の斥力が作用し、凝集する系ではvdW引力とみられる引力が作用することが確認された。一例として、Fig. 1に各有機溶媒中での3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン(MTES)被覆表面間における接近時の相互作用を、距離に対してプロットした相互作用曲線を示す。トルエン、ドデカン中では相互作用には引力のみが観察され、ファンデルワールス(vdW)引力の理論曲線とほぼ一致する一方、エタノール、クロロホルム、酢酸エチル中では $2\sim 5$ nmから作用する短距離斥力が観察された。溶液中の分散試験ではMTES被覆粒子はエタノール、クロロホルム、酢酸エチル中で分散し、トルエン、ドデカン中では凝集した。この結果から、トルエン、ドデカン中でのMTES被覆微粒子の凝集はvdW引力に起因するものである一方、エタノール、酢酸エチル、クロロホルム中での分散は、この短距離斥力に支配された結果と考えることができる。

固体表面間の斥力または引力の発生と、NMRによる緩和時間測定で得られた固体-溶媒分子間の相互作用の強弱とを比較すると、両者には明らかな相関がある可能性が強いことがわかった。Fig. 2にパルスNMRによるMTES被覆粒子分散溶液の緩和時間測定の結果について、 R_{2sp} 値を粒子体積分率に対して示す。 R_{2sp} は粒子体積分率に対して直線的に増加しており、粒子表面積の増加によって表面に拘束される分子が増加することを示す。いずれの固体表面においても、粒子が分散する系では R_{2sp} の粒子体積分率に対する傾きが比較的大きいことがわかった。これは、固体表面における溶媒分子の拘束が強い、すなわち固体-溶媒分子間の相互作用が大きいことを示すと考えられる。よってこれらの相互作用に起因して固体表面に溶媒分子が吸着し、表面間に溶媒和力が作用したものと考えられる。一方粒子が凝集する系ではいずれの固体表面においても R_{2sp} の傾きが比較的小さいことから、固体-溶媒分子間の相互作用が小さいと考えられる。そのためこの系では固体表面への溶媒分子の吸着が弱く、溶媒和力が顕在化しないため、固体間にはvdW引力が支配的に作用することで粒子の凝集がもたらされたと考えられる。

すなわち、緩和時間が短く固体-溶媒分子間の相互作用が強いときには固体表面間に斥力が作用し、緩和時間が長く固体-溶媒分子間の相互作用が弱いときには固体表面間には引力が作用した。すなわち、粒子表面-溶媒分子間の相互作用が強い場合には、固体表面に吸着した溶媒分子間の溶媒和力によって、微粒子の分散安定がもたらされていることが示唆された。

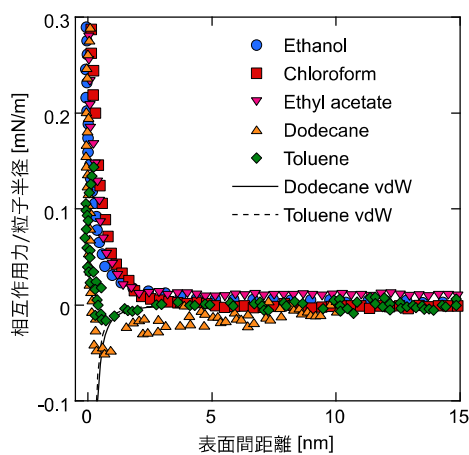


Fig. 1 各有機溶媒中のMTES被覆粒子-基板表面間に働く相互作用

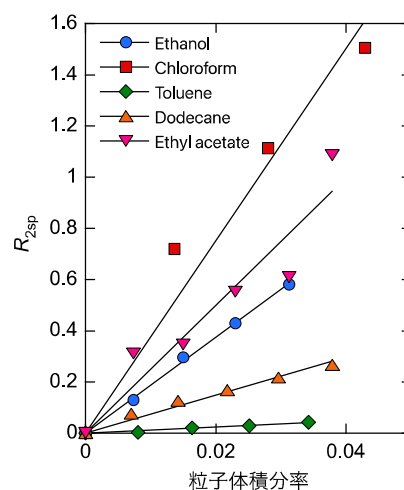


Fig. 2 MTES被覆粒子分散液の各溶媒中でのパルスNMR測定結果

(2) 炭化水素被覆固体表面間力における固液界面ミクロ構造の影響

さらに表面の分子構造や種類が相互作用力に与える影響を詳しく検討するため、表面と溶媒の分子構造に着目し、最も単純な構造の一つである炭化水素鎖で被覆したシリカ表面を用いて、表面間力が炭化水素溶媒中でどう変化するかについて検討を行った。

炭素数C4 \sim 18で被覆した改質シリカ表面間力を、ドデカン中で測定したところ、Fig. 3に示すようにC12シリカ表面間でのみ3 nm程度からの短距離の斥力が作用したが、他の炭素数の炭化水素で被覆したシリカ表面間には引力が作用した。また、C12の炭化水素鎖で被覆した表面間

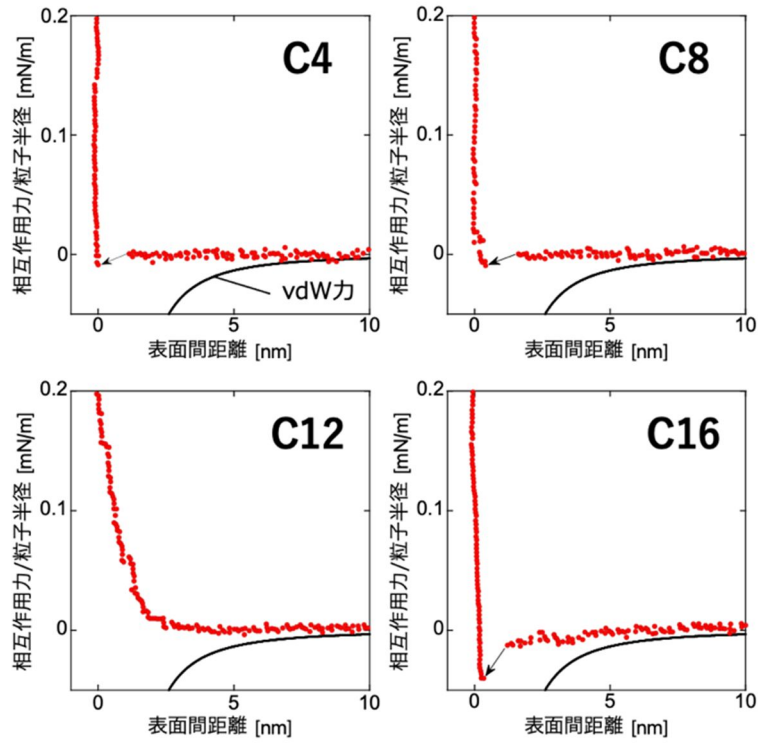


Fig. 3 ドデカン中の各炭化水素鎖改質シリカ表面間の相互作用曲線

の相互作用を、異なる長さの直鎖炭化水素溶媒中で測定したところ、やはりドデカン中で短距離の斥力が作用したが、他の溶媒中では引力が測定された。すなわちこの結果は、表面分子と溶媒分子の炭素鎖長が等しい時のみ斥力が作用するという、非常に興味深い現象を示すものと考えられた。

この結果について、周波数変調型 AFM で表面付近での溶媒構造の観察を行ったところ、C12 分子被覆表面上では、ドデカンが表面近傍においてに平行に配向していることが観察されたが、その他の炭素鎖長の表面上ではこのような配向はみられなかった。これは、C12 被覆表面では表面分子層にドデカンが侵入することで表面と溶媒間の相互作用が強くなり、さらにその上に表面に平行に配向した溶媒和層が形成されて、溶媒和斥力が作用するのではないかと推測された。

そこで、さらに溶媒と表面分子の親和性がもたらす影響を確認するため、デカン中において、鎖長はデカンと等しいが親和性が低いと考えられる(1H,1H2H,2H-ヘプタデカフルオロデシル)トリクロロシラン改質シリカ表面間の相互作用力と、同様に鎖長が等しいパーフルオロオクタン(CF₃(CF₂)₆CF₃)中での C8 改質シリカ表面間の相互作用を測定した。その結果、どちらの場合にも表面間に引力が作用することが分かった。この場合、表面と溶媒分子の鎖長は同じであるが、フッ化炭素と炭化水素の親和性が低く、溶媒分子が表面分子層に入り込めない可能性が高いため、溶媒和層が形成されず、vdW 引力が支配的に作用したと考えられる。

これらのことから、炭化水素被覆表面の炭化水素溶媒中での相互作用メカニズムは Fig. 4 のように考えられる。C12 被覆表面では表面分子層にドデカンが侵入して表面と溶媒間の相互作用が

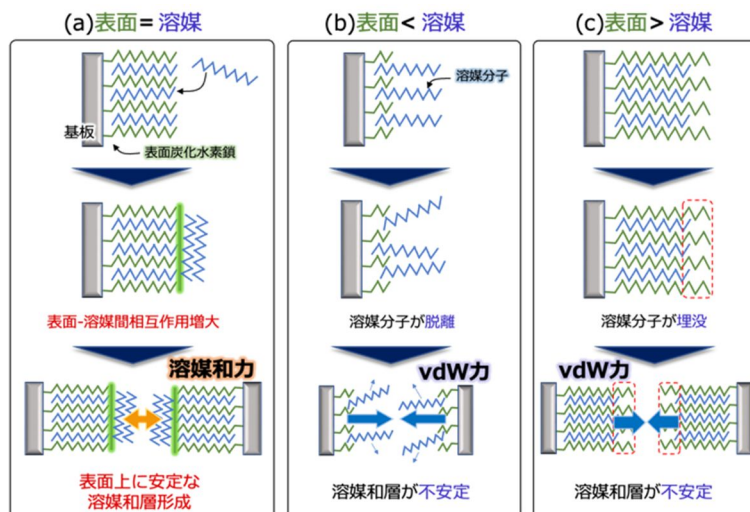


Fig. 4 炭化水素溶媒中の炭化水素表面間の推定相互作用メカニズム

強くなる。これにより表面固定層の上に平行に配向した溶媒和層が形成されて、溶媒和斥力が作用すると推測される。これに対し、C12 より短い分子では表面分子層からドデカンが脱離しやすく、また C18 ではドデカンが表面分子層に完全に埋没するため不安定となり、溶媒和構造が形成されず、vdW 引力が支配的に作用したのではないかと推察された。

これらの結果は、溶媒の界面近傍での構造形成過程は、表面と溶媒分子の親和性だけに依存するのではなく、鎖長や形状などの要因が大きく影響していることを示すものである。これらはまた表面間力に非常に大きな影響を与えることが明らかとなった。

(3) 固体 - 溶媒分子間の相互作用における支配因子の検討

これまでに示されたように、固体 - 溶媒分子間の相互作用は表面間力に大きな影響を与えているが、その固体 - 溶媒分子間の相互作用を支配する因子は何であるか検討を行った。そのため、ハンセン溶解度パラメータ(HSP)により評価を行った。HSP は、溶媒分子と溶質の親和性を半経験的に示すパラメータのことであり、元々はポリマーの溶解性の指標として用いられていたが、近年では粒子分散性の良否の評価にも適用されている。

HSP により、表面官能基と溶媒分子に含まれる原子団より、文献値から溶解度パラメータを計算し、それと本実験で得られた傾向とを比較した。その結果、HSP 値の大小と相互作用の斥力・引力、また分散特性には、特に溶媒や表面分子に極性原子が含まれている場合に相関が見られない場合が多いことが分かった。また 4.2 に述べた表面近傍の溶媒構造の効果についても、HSP では記述が難しく、本実験の結果の解析には HSP は適さないと考えられた。さらにその他いくつかのパラメータによって解析を試みたが、本実験の傾向を網羅的に記述できるものはいまだ見出すことはできておらず、より分子的なパラメータを導入して解析する必要性が示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Okuda Yuta, Imamura Koreyoshi, Ishida Naoyuki	4. 巻 52
2. 論文標題 Evaluation of Hydrophobic Attraction between Polystyrene Layer and Silanated Silica Surface by Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 878 ~ 882
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.230363	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shota Kage, Koreyoshi Imamura, Naoyuki Ishida	4. 巻 301
2. 論文標題 Evaluation of Interaction Forces between Hydrophobic Surfaces in Surfactant Solutions by Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Colloid and Polymer Science	6. 最初と最後の頁 775 ~ 782
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takamasa Mori, Tsukasa Ochi, Kenta Kitamura	4. 巻 629
2. 論文標題 Characterization of slurries for lithium-ion battery cathodes by measuring their flow and change in hydrostatic pressure over time and clarification of the relationship between slurry and cathode properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 36 ~ 45
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcis.2022.08.192	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kawaguchi Hikaru, Imanaka Hiroyuki, Imamura Koreyoshi, Ishida Naoyuki	4. 巻 627
2. 論文標題 Direct measurements of interaction forces of bovine serum albumin and lysozyme with stainless steel by atomic force microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 127137 ~ 127137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2021.127137	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fukuda Nobuko, Ishida Naoyuki	4. 巻 7
2. 論文標題 Dense immobilization of gold nanoparticles onto a cotton textile for obtaining plasmonic heating	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MRS Advances	6. 最初と最後の頁 405 ~ 409
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/s43580-022-00262-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Naoyuki Ishida
2. 発表標題 Importance of non-DLVO forces to the stability of colloidal dispersion systems: Evaluation by atomic force microscopy
3. 学会等名 2023 International Conference on Advanced Nano-Micro Materials (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Naoyuki Ishida, Yurika Nakanyama, Kohei Matsuo, Shota Kage, Koreyoshi Imamura
2. 発表標題 Exploring the characteristics of "short-range" hydrophobic attraction between silanated silica surfaces
3. 学会等名 The 37th Conference of the European Colloid and Interface Society (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石田 尚之, 松尾 康平, 鹿毛 翔太, 今村 維克
2. 発表標題 疎水性引力の起源は現在どの程度理解されているのか?
3. 学会等名 第74回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 宇高 涉吾, 鹿毛 翔太, 今村 維克, 石田 尚之
2. 発表標題 有機溶媒中の炭化水素被覆表面間力に与える表面近傍の溶媒分子構造の影響
3. 学会等名 第74回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中山 友梨香, 鹿毛 翔太, 今村 維克, 石田 尚之
2. 発表標題 ブロックコポリマー水溶液中でのシリカ表面間力のAFM測定：高濃度共存イオンの影響
3. 学会等名 第74回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 野島 邦仁, 鹿毛 翔太, 今村 維克, 石田 尚之
2. 発表標題 疎水性基板上におけるシリカ粒子を含む水-ブタノール液滴の蒸発挙動とその乾燥構造
3. 学会等名 化学工学会福井大会2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石田尚之, 秋田翔貴, 小寺正修, 今村維克
2. 発表標題 シリカ粒子間の水和力に与える表面状態とイオン種の影響：原子間力顕微鏡による評価
3. 学会等名 第59回粉体に関する討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宇高渉吾, 今村維克, 石田尚之
2. 発表標題 有機溶媒中の炭化水素被覆表面間に働く短距離力: 表面と溶媒分子の親和性および構造の影響
3. 学会等名 第73回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石田尚之
2. 発表標題 分散・凝集を司る表面間力: 直接測定から見えるもの
3. 学会等名 関西接着ワークショップ第3回研究会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoyuki Ishida, Masato Itakura, Kohei Matsuo, Koreyoshi Imamura
2. 発表標題 Exploring the characteristics of "short-range" hydrophobic attraction between silanated silica surfaces and its origin
3. 学会等名 51st Biennial Assembly of the German Colloid Society (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石田尚之, 宇高渉吾, 今村維克
2. 発表標題 微粒子の分散と表面間力に与える表面有機分子の影響: AFMによる直接測定
3. 学会等名 第56回粉体技術討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoyuki Ishida, Akifumi Ohnishi, Shogo Udaka, Koreyoshi Imamura
2. 発表標題 Affinity between Surface and Solvent Molecules Dominates the Interaction Forces between Surfaces in Organic Solvents
3. 学会等名 36th Conference of the European Colloid and Interface Society (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoyuki Ishida, Masato Itakura, Kohei Matsuo, Koreyoshi Imamura
2. 発表標題 Exploring the characteristics of “short-range” hydrophobic attraction between silanated silica surfaces
3. 学会等名 17th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石田尚之
2. 発表標題 パルスNMR法による粒子表面-溶媒分子間相互作用の評価と有機溶媒中の微粒子分散
3. 学会等名 粉体工学会2022年度春期研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoyuki Ishida
2. 発表標題 An AFM study on the interaction forces between silanated silica surfaces in organic solvents: Effect of the interactions on stability of particle dispersions
3. 学会等名 APT2021: 8th Asian Particle Technology Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoyuki Ishida
2. 発表標題 Conformational Transitions of Poly (N-isopropylacrylamide) layers on silica in alcohols and binary solvents
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会 (国際シンポジウム) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石田尚之
2. 発表標題 溶媒緩和NMRによる有機溶媒中での固体表面 - 溶媒分子間の親和性の評価と表面間力への影響の解析
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔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
研究 分担者	森 隆昌 (Mori Takamasa) (20345929)	法政大学・生命科学部・教授 (32675)	
研究 分担者	今村 維克 (Imamura Koreyoshi) (70294436)	岡山大学・環境生命自然科学学域・教授 (15301)	

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
---------	---------