

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760717

研究課題名(和文) 高分散性高次構造粒子の設計と複合材料系への応用

研究課題名(英文) Design of highly-ordered and dispersible composite particles and their application to composite materials

研究代表者

飯島 志行(Iijima, Motoyuki)

横浜国立大学・環境情報研究院・講師

研究者番号：70513745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：複数の機能性微粒子から構成される高次な構造を有する複合粒子は、単一粒子では得られない高い機能を発現することが期待されている。この高次構造粒子を各種デバイス製品に利用し効果的に機能を発現させるには、製品の製造過程で用いる各種の溶剤・樹脂材料中において高次構造粒子の分散法の確立が鍵である。本研究では、様々な有機溶媒や樹脂材料に均一分散が可能な機能性ナノ粒子を調製したのちに、母材となる微粒子と有機溶媒中で混合する工程からなる、簡便な複合粒子の作製方法を開発した。本複合化手法は様々な材質の微粒子の組み合わせに適用可能であり、得られた複合微粒子は各種の溶剤や樹脂材料に分散可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Composite particles those comprises from multiple species of particles are expected to possess enhanced properties that cannot be realized only by using single species of particles. In order to apply these composite particles into functional devices and to control their properties, establishing a processing route to fabricate composite particles those are dispersible into various solvents and polymers which are used in the material processing chains are essential issue. In this study, a conventional processing technique to fabricate composite particles by simply mixing shell nanoparticles, that surface were modified to be stable in various solvents/polymers, and core particles in organic solvents with an aid of ultra-sonication has been developed. It was confirmed that composite particles prepared by this method were dispersible in various solvents/polymers and can be applied to various species/combinations of particles.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：表面・界面物性 複合材料・物性

1. 研究開始当初の背景

Ag ナノ粒子で被覆された TiO₂ ナノ粒子(高触媒活性)、カーボンブラックで被覆された球形ポリマー粒子(高導電パスの形成)や無機ナノ粒子で被覆された有機色素ナノ粒子(高耐候性・高発色性)など、複数の機能性微粒子を組み合わせた高次構造粒子は単一の粒子種では得られない高い機能が発現することが期待されている。このような高次構造粒子は、機能性インク・触媒・有機無機複合材料としての応用も期待されており、各応用デバイスの調製過程において高次構造粒子の分散安定化が最終製品の高機能化に向けて大きな鍵となっている。

単一材料からなる機能性ナノ粒子の溶剤や樹脂への分散安定化法については、ナノ粒子の表面設計技術により達成されてきている。申請者らも、有機鎖がポリエチレングリコール(PEG)鎖とアルキル鎖に分岐した新規なアニオン性界面活性剤(1)を設計し、酸化チタンナノ粒子に適切量を固定化する事によって、極性の大小によらない各種有機溶媒や樹脂材料に均一分散可能なナノ粒子設計に成功している(M. Iijima et al., J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 16342-)。この手法は酸化チタンナノ粒子に限らず、シリカや銀ナノ粒子などの様々な材質の粒子に適用可能である事も確認されている(M. Iijima et al., Langmuir, 26(23) (2010) 17943-)。

一方、異種粒子の集合体である高次構造粒子の分散安定化については、粒子材質によって適用できる表面設計指針が限られている困難さから、異種粒子の分散状態を維持した状態で高次構造粒子の調整が困難である。また、これまでに機械的複合法(例えば Y. Ouabbas et al., Powder Technol. 190 (2009) 200-)や静電交互吸着法(例えば F. Caruso et al., Chem. Mater. 13 (2001) pp.400-)を用いた手法などにより高次構造粒子の合成は報告されているが、材質によって複合法を選択する必要がある点や、複合化粒子の合成に特化しているため得られた粒子の溶剤分散性の改善に向けた検討が必要である点に大きな課題が残っていた。

2. 研究の目的

以上の背景に基づいて本研究では、機能性ナノ粒子の分散安定性を維持しながらナノ粒子から構成される高次構造粒子を調製するプロセスの構築を目的とした。複合化プロセスは粒子材質を選ばない汎用性の高いプロセスとし、各種有機溶媒や樹脂材質に均一分散可能である高次構造粒子の調製を検討した。また、調製された高次構造粒子の応用展開性として、得られた粒子を樹脂材質に高度に分散させる事によって、機能性ナノ粒子が特異な配列構造をもって樹脂中に固定化された複合体の設計可能性を検討した。

3. 研究の方法

図1には本研究で検討した高次構造粒子の主な調製プロセスの概念を示す。母材粒子となる任意の機能性微粒子(A)と、有機鎖がPEG鎖およびアルキル鎖に分岐したアニオン性界面活性剤(1)を固定化することで多種の有機溶剤や樹脂に対する親和性と分散安定性を付与した機能性ナノ粒子(B)を用意し、機能性微粒子(A)の貧溶媒中において超音波処理下で混合する操作を検討した。本プロセスは、溶媒との親和性の悪い微粒子(A)の界面を保護するために、溶媒との親和性が良好な分散性ナノ粒子(B)が選択的に吸着することを期待したプロセスである。

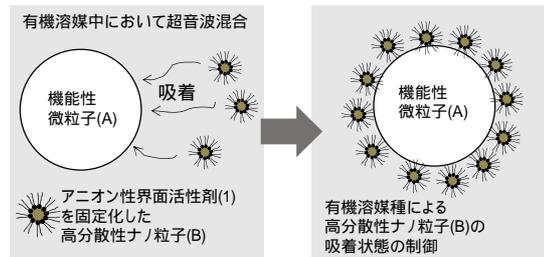


図1 高分散性ナノ粒子を吸着した複合粒子の調製概念図

母材粒子として用いる機能性微粒子(A)は、Stöber法により調製した球形 SiO₂ 微粒子(約 400 nm)、ゲルゾル法により調製した擬立方体状 α-Fe₂O₃ 微粒子(約 500 nm)(T. Sugimoto et al., Colloids Surf. A 134 (1998) 265-)、ポリオール法により調製した Fe₃O₄ ナノ粒子(約 10 nm)(J. Wan et al., Chem. Commun. (2007) 5004-)、ソープフリー乳化重合法により調製した架橋型ポリスチレン微粒子(約 400 nm)(R. A. Caruso et al., Chem. Mater. 13(2) (2001) 400-)、アラミドナノファイバー(ANF)(M. Yang et al., ACS Nano. 5 (2011) 6945-)を既報に基づいて調製した。また、市販のグラシーカーボン球(約 8 μm, 東海カーボン株式会社)、Au コロイド(約 80 nm, 田中貴金属工業株式会社)もあわせて用意した。

高分散性ナノ粒子(B)としては、既報に基づいてアニオン性界面活性剤(1)を飽和吸着させた TiO₂ ナノ粒子(約 10 nm) (M. Iijima et al., J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 16342-)、ポリエチレンイミンとの交互吸着プロセスを経てアニオン性界面活性剤(1)を吸着させた Ag ナノ粒子(約 10 nm)および SiO₂ ナノ粒子(約 30 nm) (M. Iijima et al., Langmuir, 26(23) (2010) 17943-)、アニオン性界面活性剤(1)を介在させた共沈法により調製した Fe₃O₄ ナノ粒子(約 10 nm)(M. Iijima et al., Chem. Eng. Sci., 91 (2013) 65-)を調製した。

機能性微粒子(A)と高分散性ナノ粒子(B)を複合化するプロセスとして、以下に示す手法を用いた。一例として、機能性微粒子(A)として球形 SiO₂ 微粒子、擬立方体状 α-Fe₂O₃ 微粒子、グラシーカーボン球および架橋型ポリスチレン微粒子を用いた場合には、機能性微粒子(A) 25 mg と、あらかじめ高分散性ナノ粒子

(B)を母材微粒子(A)に対して $4.0 \times 10^{-2} \sim 0.73 \text{ g/m}^2$ となるよう有機溶媒(エタノール、アセトンまたはトルエン) 1.0 ml に超音波分散させた溶液を混合し、1.0 min の超音波処理を施した。分散性ナノ粒子が吸着した母材微粒子(A)を遠心分離により回収し、混合を行ったものと同じ有機溶媒への再分散と回収による洗浄操作を行った。遠心分離後に得られたケーキを各種溶媒に分散させる事で粒子の分散安定性を、真空乾燥により回収した粉末をFE-SEM, TEM や TG-DTA により評価する事で分散性ナノ粒子の吸着状態を評価した。機能性微粒子(A)として Au ナノ粒子を用いた際には、0.5 ml の Au ナノ粒子コロイド(0.0065 wt%)から粒子を遠心分離により沈澱させたところに、高分散性ナノ粒子(B)(Fe_3O_4 ナノ粒子、 TiO_2 ナノ粒子)の 1.0 wt%トルエン分散液 0.5 ml を加え 2.0 min の超音波処理を行った。粒子の洗浄・回収操作についてはと上述と同様の操作により行った。また、機能性微粒子(A)として ANF を適用した場合には、ANF の DMSO 分散液 250 μl に高分散性ナノ粒子(B)(Ag ナノ粒子)のエタノール分散液(25~200 mmol-Ag/l)を 1.0 ml 加えて 2.0 min の超音波処理を施した。その後、遠心分離とエタノールへの再分散を経た洗浄操作を施した。

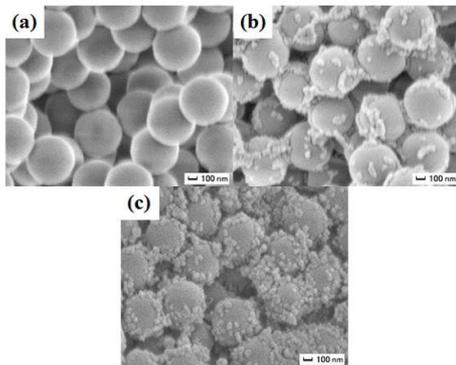


図2 SiO_2 母材微粒子と高分散性 SiO_2 ナノ粒子を各種有機溶媒中((a) エタノール、(b) アセトン、(c) トルエン)で混合することで複合化させた微粒子の FE-SEM 観察画像(発表論文)

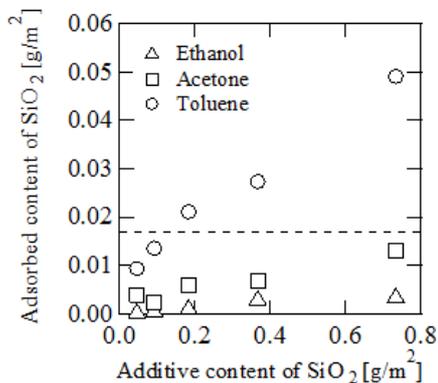


図3 高分散性 SiO_2 ナノ粒子の添加量が SiO_2 母材微粒子上への吸着量に及ぼす有機溶媒の影響(発表論文)

4. 研究成果

図2には、機能性微粒子(A)として SiO_2 微粒子(約 400nm)、高分散性ナノ粒子として SiO_2 ナノ粒子(約 30nm)を用い、各種溶媒中において 0.18 g/m^2 のナノ粒子添加条件で超音波混合することで得られた微粒子の FE-SEM 観察結果を示す。また、図3には TG-DTA を用いて機能性微粒子(A)上に固定化された高分散性ナノ粒子(B)量を定量的に評価した結果を示す。両図より、エタノール中で両者を混合した場合には、母材となる機能性微粒子(A)上に吸着した高分散性ナノ粒子(B)量がごくわずかであった一方で、溶媒種をアセトン、トルエンと変化させることで、効率的に高分散性ナノ粒子(B)の吸着量が向上することが確認され、溶媒種の制御によって高分散性ナノ粒子の吸着量の増大と複合化が達成できることを明らかにした。

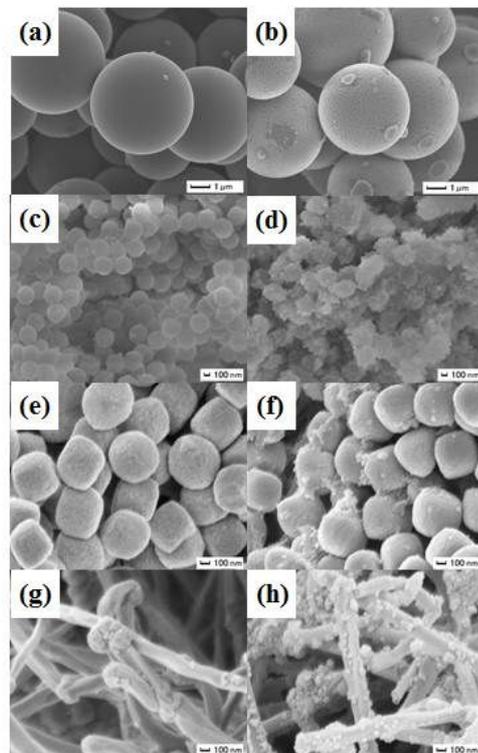


図4 機能性微粒子(A)として(a)(b)グラシーカーボン、(c)(d) 架橋型ポリスチレン微粒子、(e)(f) 擬立方体状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子、(g)(h) カーボンナノファイバーを用い、高分散性 SiO_2 ナノ粒子と(a) (c) (e) (g)エタノールおよび(b) (d) (f) (h)トルエン中で複合化して得られた微粒子の FE-SEM 観察結果 ((a)-(d)発表論文)

図4には、機能性微粒子(A)をグラシーカーボン球、架橋型ポリスチレン微粒子、擬立方体状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子、カーボンナノファイバーなどに変えて同様の処理を行った微粒子の観察結果であるが、いずれの粒子材質についても SiO_2 の場合と同様にエタノールを溶媒として用いた際には高分散性ナノ粒子の吸着量が著しく少ない一方で、トルエンを溶媒として用いることで高分散性ナノ粒子の吸着量が増大し、本プロセスによって多くの

材質の微粒子について複合化が可能であることを明らかにした。また、本プロセスは機能性微粒子(A)がナノスケールの材質についても適用可能であり、例えばトルエン中において Au ナノ粒子と Fe_3O_4 ナノ粒子の複合化や、ANF と Ag ナノ粒子の複合化などに成功している (図 5)。

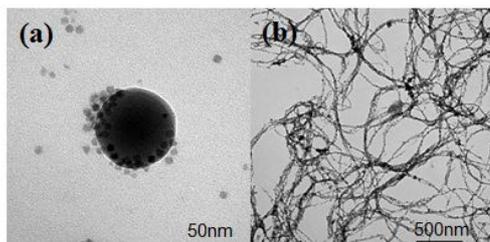


図 5 (a) Au ナノ粒子と Fe_3O_4 ナノ粒子ならびに (b) ANF と Ag ナノ粒子を用いた複合化処理を経て得られた複合体の TEM 観察結果



図 6 (a) $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 、(b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、(c) Au/TiO_2 、(d) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ の組み合わせで複合化した粒子の各種有機溶媒中における分散安定性

上記に報告したプロセスを用いて得られた様々な複合粒子について (SiO_2 (約 400 nm)/ SiO_2 (約 30nm)、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (約 400 nm)/ SiO_2 (約 30nm)、Au(約 80nm)/ TiO_2 (約 10nm)、 Fe_3O_4 (約 10nm)/ TiO_2 (約 10nm)の組み合わせ(機能性微粒子(A)/高分散性ナノ粒子(B))で複合化した微粒子を一例として示す) 極性の異なる 5 つの有機溶媒中に超音波分散させた溶液の分散安定性を評価した結果を図 6 示す。それぞれ母材となる機能性微粒子(A)のみでは水をはじめとした極性の高い溶媒にのみ分散が可能であった一方で、複合化した粒子については多くの有機溶媒に安定分散できることが明らかとなった。これは、機能性微粒子(A)の表面に各種の有機溶媒に分散安定化が可能な高分散性ナノ粒子(B)が効果的に固定化されたことにより、複合微粒子としても多くの溶媒に対して親和性が向上したためであると考えられる。本プロセスで得られた複合体はポリマー系材料への分散も可能であり、例えば ANF と Ag ナノ粒子を複合化した材料について、その分散性を保ったままエポキシ樹脂中に充填することに成功しており、Ag ナノ粒子が ANF に沿って配列化された複合体が得られている (図 7)。

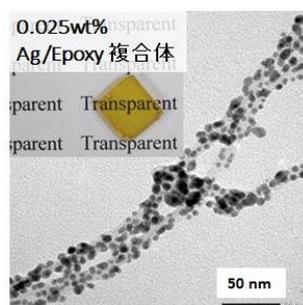


図 7 ANF/Ag 複合体の TEM 観察結果および ANF/Ag 複合体を分散したエポキシ樹脂

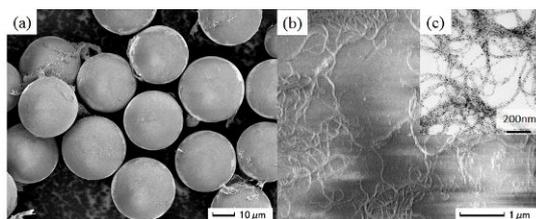


図 8 (a)(b)繰り返し操作によって調製したガラス球/ANF/Ag 複合体の FE-SEM 観察結果および(c)複合化に用いた ANF/Ag 複合体

図 8 には、約 $30\mu\text{m}$ のガラス球を母材(機能性微粒子(A))、上述の複合化プロセスで得られた ANF/Ag 複合体を高分散性ナノ粒子(B)とみなし、本研究で提案した複合化プロセスを繰り返して得られた微粒子の観察結果を示す。Ag ナノ粒子が固定化された ANF がガラス球粒子上その分散状態を保ったまま固定化されており、本プロセスによる微粒子の高次構造化も可能であることも明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Motoyuki Iijima, Kazuki Oguma, Aki Kurumiya, Hidehiro Kamiya, Fabrication of composite particles by attaching surface-modified nanoparticles to core particles by wet processing in organic solvents, *Colloids and Surf. A*, 査読有, Vol. 452, 2014, 51-58, 10.1016/j.colsurfa.2014.03.101

飯島志行、田嶋真一、山崎美和、神谷秀博、リン酸オレイルを修飾した酸化チタンナノ粒子の再分散特性、*粉体工学会誌*、査読有、49 巻、2 号、2012、108-115

〔学会発表〕(計 8 件)

木村 窓香、神谷 秀博、飯島 志行、機能性分子を修飾した SiO_2 ナノ粒子の有機ナノファイバーを介した配列化プロセス、日本セラミックス協会 2014 年年会、2014 年 3 月 17 日~2014 年 3 月 19 日、慶応義塾大学(日吉キャンパス)

小熊 一樹、久留宮 晶、飯島 志行、神谷 秀博、コロイドプローブ AFM 法を用いた有

機溶媒中での微粒子複合過程における表面間相互作用の評価、日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、2013 年 9 月 4 日～2013 年 9 月 6 日、信州大学(長野キャンパス)

飯島 志行、神谷 秀博、アラミドナノファイバーをテンプレートとして用いたエポキシ樹脂中における銀ナノ粒子のネットワーク構造形成、日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、2013 年 9 月 4 日～2013 年 9 月 6 日、信州大学(長野キャンパス)

飯島 志行、神谷 秀博、湿式プロセスによる機能性微粒子の表面改質と液中分散制御、第 48 回技術討論会(粉体工学会・粉体技術協会)(招待講演)、2013 年 6 月 13 日～2013 年 6 月 14 日、メルパルク京都(京都府)

飯島 志行、神谷 秀博、Ag ナノ粒子を修飾したアラミドナノファイバーの調製とその分散特性、化学工学会 第 78 年会、2013 年 3 月 17 日～2013 年 3 月 19 日、大阪大学(豊中キャンパス)

飯島 志行、久留宮 晶、神谷 秀博、高分散性ナノ粒子を修飾剤として用いた微粒子の液中分散安定化法の検討、第 50 回粉体に関する討論会、2012 年 10 月 30 日～2012 年 11 月 1 日、京都大学(百周年時計台記念館)

久留宮 晶、飯島 志行、神谷 秀博、表面修飾ナノ粒子のシリカ微粒子表面への有機溶媒中での湿式複合化と液中分散性、化学工学会 第 44 回秋季大会、2012 年 9 月 19 日～2012 年 9 月 21 日、東北大学(川内北キャンパス)

田嶋 真一、飯島 志行、神谷 秀博、カチオン系およびアニオン系分散剤を交互吸着したシリカ微粒子の有機溶媒中での分散挙動、粉体工学会 2011 年度秋期研究発表会、2011 年 10 月 18 日、大阪アカデミア(大阪府)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://ceramics.ynu.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯島 志行 (IIJIMA, Motoyuki)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・講師

研究者番号：70513745