

ナノスケール微粒子の凝集・分散挙動の制御 および孔を有する微粒子凝集体の調製への応用

名古屋大学[院] ○棚橋 満, 廣瀬真樹, 松田成広, 武田邦彦
名古屋大学 川口陽介, 旭化成 高佐健治, 三井・デュポンフロウキミカ 李 庭昌

Control of Aggregation and Dispersion Behavior of Nanoparticles and its Application to Preparation of Porous Aggregates of Nanoparticles

Mitsuru TANAHASHI, Masaki HIROSE, Yosuke KAWAGUCHI, Narihiro MATSUDA,
Kenji TAKASA, Jeong-Chang LEE and Kunihiko TAKEDA

1 はじめに

著者らは、新規の有機・無機ナノコンポジット作製法として、予め低強度で容易にナノスケールの一次粒子まで破碎される多孔質の無機微粒子凝集体を調製しておき、これを樹脂と熔融混練して樹脂内部に発生する剪断力により凝集体を物理的に破碎して微細かつ均一にフィラーとして分散させる方法を提案している¹⁾。本研究は、樹脂中への無機微粒子の均一分散に適した微粒子凝集体の調製を目的としたものであり、ナノスケールの粒径のコロイダルシリカを原料とし、DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理論に基づいてシリカ微粒子凝集・分散挙動を制御することにより、シリカ凝集体の孔構造や強度の制御を試みた。

2 実験方法

2.1 DLVO 理論とシリカ微粒子凝集体作製原理 一次粒径 d_p の微粒子間に作用する主要な力は van der Waals 引力と静電斥力であり、これらをエネルギーとして表記するとそれぞれ、

$$V_{VDW} = -(A_H/6) \left\{ \frac{d_p^2}{2H(H+2d_p)} + \frac{d_p^2}{2(H+d_p)^2} + \ln \left[1 - \frac{d_p^2}{(H+d_p)^2} \right] \right\} \quad (1)$$

$$V_{EDL} = \pi \epsilon d_p \psi_0^2 \ln [1 + \exp(-\chi H)] \quad (d_p \gg 1/\chi) \quad (2)$$

となる。式(2)中の ψ_0 および χ は、粒子表面電位と電気二重層の厚さの逆数であり、懸濁液の pH や液中電解質イオン (対イオン) の価数 z とその濃度 n_0 に大きく依存する変数として、それぞれ以下の2式で表される。

$$\psi_0 = 2.303(kT/e) \cdot (\text{pH} - \text{pH}_{i.e.p.}) \quad (3)$$

$$1/\chi = 1 / (2e^2 n_0 z^2 / \epsilon kT)^{1/2} \quad (4)$$

ここで、式(1)~(4)中の A_H は粒子の Hamaker 定数、 H は粒子表面間距離、 ϵ は分散媒の誘電率、 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 e は電気素量、 $\text{pH}_{i.e.p.}$ は粒子の等電点である。

粒子の凝集・分散挙動 (分散系の安定性) は、 V_{VDW} と V_{EDL} の2つのエネルギーの和である V_{DLVO} ($= V_{VDW} + V_{EDL}$) と粒子自身の熱運動エネルギーの大小関係によって支配される。すなわち、無機ナノ粒子の分散媒の pH や液中電解質イオン濃度を適宜調整して粒子間に作用する V_{EDL} を制御することにより、粒子相互の凝集を促進させることが可能である。このように粒子を急速に凝集させる (分散系を不安定化する) ことにより、粗な構造の微粒子凝集体の作製が可能となる。

2.2 シリカ凝集体の作製・評価 平均一次粒径が 12~190 nm のコロイダルシリカ (日産化学工業(株)製) を原料として用い、この懸濁液 (分散媒: 水) に、所定のシリカとの体積分率となるよう秤量した試薬特級グレードの KBr を粒子凝集促進剤として溶解させた。必要に応じて硝酸を用い懸濁液の pH を 4 付近に調整した後、分散媒を 353 K でゆっくり蒸発させ (乾燥工程①) 残渣物を粉碎して 75~300 μm に分級した。これを湯洗して KBr を溶出除去した後、393 K で真空乾燥し (乾燥工程②) シリカ微粒子凝集体を得た。得られた凝集体については、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察および窒素ガス吸着法による比表面積/細孔分布測定を行って孔構造を評価した。また、微小圧縮試験により凝集体の圧壊強度も測定した。

3 実験結果および考察

3.1 シリカ凝集体の構造 $d_p = 12$ nm のコロイダルシリカを用いて作製した凝集体の表面の SEM 像を Fig. 1 に、孔分布を Fig. 2 に示す。Fig. 1 の (a), (b) 図は、それぞれ pH = 10, 体積分率: KBr/SiO₂ = 0/100 の条件および pH = 4, KBr/SiO₂ = 70/30 の条件で作製したものである。Fig. 2 には、Fig. 1 の条件に加えて、pH = 4, KBr/SiO₂ = 0/100 の条件で作製した凝集体の孔分布もプロットした。これ

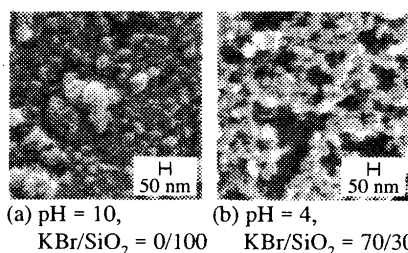


Fig. 1 SEM images of silica aggregates prepared from colloidal silica with $d_p = 12$ nm.

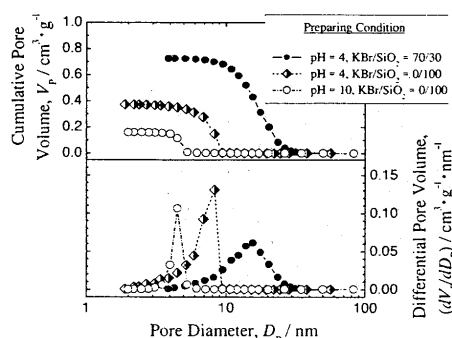


Fig. 2 Pore distribution of silica aggregates prepared from colloidal silica with $d_p = 12$ nm (Results of BJH desorption analysis).

ら両図から明らかなように、懸濁液の pH 低下あるいは KBr 添加により、凝集体は密な構造から粗な構造に変化しており、これら 2つの操作を同時に行った場合にはよりポーラスな凝集体が得られた。このような凝集体構造の違いは、コロイダルシリカの凝集・分散現象に起因している。粒子間相互作用エネルギーと粒子表面間距離の関係を Fig. 3 に示す。この図の縦軸は、乾燥工程①の直前の液温 353 K の懸濁液中での粒子間相互作用エネルギー V_{DLVO} を粒子の熱運動エネルギー kT で除して無次元化したエネルギーである。 V_{DLVO} の極大値（エネルギー障壁）が粒子自身の熱運動エネルギーより十分大きい（ $V_{DLVO}/kT > 10 \sim 30$ ）場合は、エネルギー障壁により粒子の衝突が妨げられるため系は安定な分散系となる。一方、懸濁液の pH をシリカの等電点 $pH_{i.e.p.} = 1.25$ に近くように制御して表面電位 ψ_0 を低くする、KBr を添加して電気二重層の厚さ χ^{-1} を薄くする等の粒子表面の物理化学的性質を変化させることにより、 V_{DLVO} のエネルギー障壁が低くなり、熱運動による粒子相互の衝突が容易となるため分散系が不安定化する。すなわち急速な凝集が起こるため、ポーラスなシリカ凝集体となるものと考えられる。

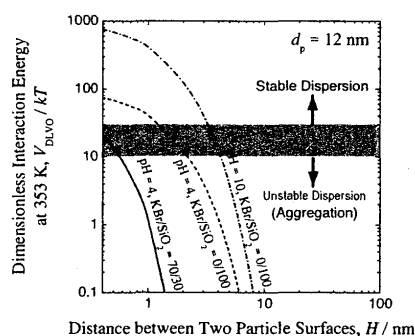


Fig. 3 Relation between V_{DLVO} / kT and H at 353 K under various conditions of silica aggregate preparation.

次に、 $d_p = 57, 190$ nm のコロイダルシリカを用いて $pH = 4$, $KBr/SiO_2 = 70/30$ の条件で作製した凝集体表面の SEM 像を Fig. 4 (a), (b) に示す。DLVO 理論 (式(1), (2)) によると、 d_p が大きくなるにしたがい、 V_{DLVO} の極大値が増加し緩慢な凝集となると予想される。しかしながら、これらの粒径の場合も、Fig. 1 (b) の $d_p = 12$ nm の場合と同様に、pH 調整や KBr 添加により分散系が不安定になり（ $V_{DLVO} / kT < 10 \sim 30$ ）、得られた凝集体は孔構造を形成している。

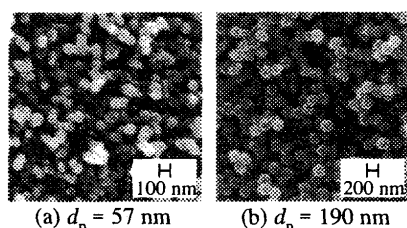


Fig. 4 SEM images of silica aggregates prepared from colloidal silica with $d_p = 57$ and 190 nm under conditions of $pH = 4$ and $KBr/SiO_2 = 70/30$.

3.2 シリカ凝集体の強度 種々の条件で作製したシリカ凝集体の圧壊強度を引張り強度として評価し Fig. 5 に

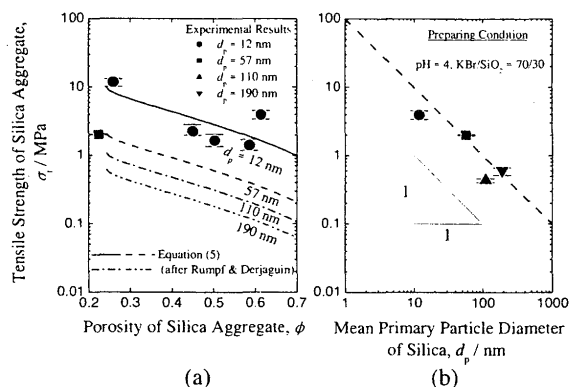


Fig. 5 Effects of (a) porosity and (b) primary particle size of silica aggregate on its tensile strength.

示す。(a)図は $d_p = 12$ nm のコロイダルシリカを用いて作製した凝集体の強度 σ_t を空孔率 ϕ に対してプロットしたものであり、曲線は 1 接触点に働く粒子間付着力を基に Rumpf の式²⁾と Derjaguin 近似³⁾を組み合わせ導出される微粒子充填構造体の強度の関係式

$$\sigma_t = 2(1-\phi)k_n(\phi)\gamma/d_p \quad (5)$$

を本実験系に当てはめてプロットしたものである。ここで、式(5)の $k_n(\phi)$ は粒子の配位数 (ϕ から推算可能⁴⁾)、 γ は微粒子の表面エネルギーである。一方、(b)図は強度をシリカの一次粒径に対して両対数プロットしたものである。(a)図から実測値は式(5)の曲線と概ね一致していることが分かる。また、 d_p を変化させた場合には、(b)図に示されるように、 σ_t と d_p の間に概ね反比例の関係がある。Fig. 5 の本実験結果および式(5)の関係から、凝集体の強度は空孔率および粒子サイズ（とりわけ後者）に支配されることが示唆された。

4 まとめ

ナノサイズのコロイダルシリカの凝集・分散現象を変化（分散系を不安定化）させることにより、シリカ凝集体の孔構造ならびに強度を制御することが可能となった。この凝集体を有機・無機ナノコンポジットの供資材として適用することを考えると、できる限りポーラスで低強度の微粒子凝集体とする必要がある。本実験条件範囲では、比較的サイズの大きなナノ微粒子を用いて、懸濁液の pH を粒子の等電点に近くに制御し、且つ多量の電解質イオンを液中に溶解して作製された凝集体がコンポジット供資材として適当であると考えられる。このようにして作製された多孔質シリカ凝集体を用いた種々の熱可塑性樹脂とコンポジット化した成果については次講演（講演番号：311）⁵⁾にて紹介する予定である。

参考文献

- 1) 松田成広, 廣瀬真樹, 棚橋満, 武田邦彦, 材料, **53**, 1295 (2004).
- 2) H. Rumpf, Chemi. Ing. Techn., **42**, 538 (1970).
- 3) B. V. Derjaguin, Kolloid Zeits., **69**, 155 (1934).
- 4) 例えば, K. Ridgway and K. J. Tarbuck, Brit. Chem. Eng., **12**, 384 (1967).
- 5) 石川朝之, 廣瀬真樹, 李庭昌, 棚橋満, 武田邦彦, 本講演会講演論文集, 講演番号: 311, (2005).