



微粒子・ナノ粒子間相互作用の評価・解析による 付着・凝集挙動の制御

Control of Nano and Fine Particles Adhesion and Aggregation Behaviors Based on Characterization and Analysis of Particle Interactions

神谷 秀博

東京農工大学大学院・工学研究院 教授

Hidehiro KAMIYA

Professor, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, JAPAN

抄 録

微粒子・ナノ粒子の分子からナノレベルの階層的な界面構造と相互作用の関係を独自の手法を開発しながら評価・解析し、粒子間相互作用の設計法の確立を試みてきた。様々な分野で、微粒子・ナノ粒子を各種素材等に応用する際に重要な障害となる付着・凝集現象の制御法を、様々な粒子材質、大きさなど粒子側の条件と溶媒等との組合せを対象とした液中での粒子分散、集合状態制御のための界面設計法をナノとサブミクロン粒子を対象に概観する。さらに、主にエネルギー・環境システムを対象とした高温の気中場での微粒子付着性増加現象を対象に、独自に開発した様々な付着性評価、解析装置と純物質粒子を基材にして付着性増加因子予測成分を添加、熱処理したモデル灰粒子を用いた手法で増加機構を解明し、ナノ界面構造等の設計による付着性制御に取り組んだ研究を紹介する。

ABSTRACT

In order to design and control the surface interaction between fine and nanoparticles in liquid and gas phases, we have been developing our original methods for characterization of molecular and nanometer-scale structure at interface, as well as the interaction between particles. In various application fields, since the control of adhesion and aggregation behaviors of nano and fine particles are one of the most important technologies, surface molecular structure design by organic ligands with different molecular structures for nanoparticles dispersion stability control in various organic solvents. For fine particle adhesion behavior control at high temperatures in energy and environmental systems is overviewed, the original characterization systems were developed to analyze the mechanisms of adhesion increase behaviors. New original method for preparation of model ash particles from pure silica and metal oxide particles was also developed by the addition of small amounts of elements, such as alkali metals and phosphates. Based on the analyzing results, the adhesion behavior of fine particles was controlled by the addition of various materials.

1 はじめに

ナノ粒子の実用化において、重要な課題の一つであった低コスト量産化技術は、気相、液相における合成法で、多様な材質、粒子径、組成、結晶性、形状などの制御技術も併せ、近年、著しく進展している。液相合成法によりナノ粒子は、表面修飾剤の発展により合成と同時に分散制御も可能で、界面構造設計に必要な界面の評価・解析技術も進展している^[1]。シリカ等の金属酸化物や金属ナノ粒子を対象に古くから量産・実用化している気相合成法でも、カーボンナノチューブなどの炭素系ナノ材料が、流動層^[2]で量産され、多様な材質で低コスト・量産化に寄与している。ナノ粒子製造法の発展に伴い、付着・凝集挙動制御に加えナノ粒子機能発現のための表面修飾・界面設計法は、近年、基礎科学系の研究も増加し、基礎科学として多様な発展を遂げている。

粒子径 100 nm を超えるサブミクロン以上の微粒子の付着・凝集性の制御法も、ナノ界面構造設計により進展し、実用化も著しく進んでいる。一例として電子写真用トナー表面へのナノ粒子外添剤が、付着・流動性を向上し、写真画質の飛躍的向上を達成した。材料・素材以外でも、高温場での微粒子の付着性増加現象は、プラントの安定運転、高効率発電の阻害要因になっており重要な技術課題となっている。

本報では、第一に、ナノ粒子の界面構造の特異性などナノ粒子特性を概観した上で、凝集現象の制御を目的とした液相での有機分子表面修飾による界面構造設計法に関し、合成分散同時操作と、修飾剤交換法など界面設計に関する研究事例を紹介する。次に、微粒子の気相中での付着現象について、特に、高温場での付着性増加現象を対象に、評価・解析法とその制御法を概観する。

2 ナノ粒子の界面設計・凝集制御

2.1 無機ナノ粒子の界面特性

ナノ粒子は、高い表面エネルギーにより表面密度がバルク体より低く、曲率が小さいため表面分子間距離が長くなる傾向がある。その結果、反応性の高い表面基密度の低下、表面分子間相互作用が弱くなる等の特異的な性質も発現する。例えば、 SiO_2 では、表面シラノール基間の水素結合性が低下し、Free の

シラノール基の IR 信号が増加、水素結合した水による水和斥力の低下、などが現れる^[3]。シランカップリング剤 (図 2 (f) 参照) などの表面修飾剤の修飾密度が、大きな粒子より低くなることも報告されている^[4]。この他、バンドギャップの変化、融点・沸点の低下などナノ粒子固有の特性もある。ナノ粒子では、van der Waals 力などの粒子間相互作用が、攪拌や超音波分散などの慣性力の作用より大きくなるため、大きな凝集体を形成し易く^[5]、粒子充填性が悪く高空隙率になり、粒子分散もサブミクロンに粒子に比べ困難とされてきた。

2.2 無極性溶媒中でのナノ粒子合成・分散同時設計

金属オレイン酸錯体を原料に、高沸点無極性溶液中で、高温高压条件下で液相合成したナノ粒子は、表面をオレイル基で修飾され、トルエンなど、無極性溶媒に分散安定化し、塗布、乾燥すると自己組織化して最密充填構造が形成されることが示された^[1]。合成条件により粒子径や化合物形態を制御できる。金属錯体以外でも、通常の水熱合成過程で、オレイル鎖を有する界面活性剤の添加で、同様に粒子表面へのオレイル基の生成と無極性溶媒中での高分散性が確認されている。オレイン酸とオレイルアミンの比率を変えて添加すると、酸化チタン^[6]や、酸化鉄^[7]のナノ粒子の粒子径や形態制御も成功し、体系的総説^[8]もある。吸着基により特定の結晶面への吸着性が高くなり、吸着性が低い特定の結晶面が成長して特定の面が強調された形状になると考えられる。表面修飾剤の存在下での合成は、ナノ粒子の構造・機能設計と溶媒中への分散性維持が両立でき、酸化物の他、硫化物や金属ナノ粒子の合成も可能である。

しかし、表面修飾したオレイル基は、トルエンなど無極性溶媒中でのナノ粒子分散には有効だが、溶液の物性が、例えば、メタノールなど親水性溶媒が微量混入して変化すると分散能力が減退し、凝集が促進される。例えば、高屈折率材質のナノ粒子を光学用ポリマーレンズ用樹脂に分散させて、屈折率を上昇させる応用では、樹脂モノマーを無極性溶媒に溶かした際に、溶液物性が変化しオレイル基の分散機能が低下し、凝集による白濁が発生する。粒子合成時に使用されるオレイル基では、分散性を維持できない溶媒、溶液、固体を用いる場合、以下の二種

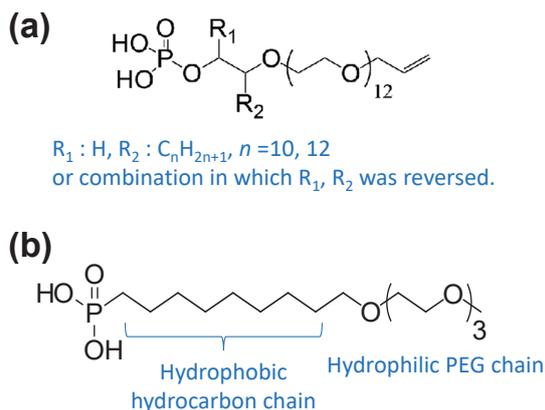


図1 様々な溶媒に万能分散性を有する表面修飾剤構造

(a) 市販分散剤^[9] (b) 合成分散剤^[11]

Fig. 1 Molecular structure of dispersant with universal dispersibility in various solvents.

(a) Commercial ligand^[9] (b) Synthesis ligand^[11]

類の対応策が考えられる。

- ①多様な特性の溶媒，溶液に高い分散安定性を有する万能表面修飾剤の開発
 - ②表面修飾有機鎖構造の交換：ナノ粒子合成時に使用した表面修飾剤を，目的とする溶媒，溶液に高い分散安定性を有する表面修飾鎖に置換
- 次に，各視点での関連研究を紹介する。

2.3 多様な溶媒に分散可能な表面修飾剤の開発

溶媒の物性が変化しても分散安定性を維持できるナノ粒子の界面分子構造として，一分子中に親水性，疎水性構造が存在する表面修飾剤が有効でないかという仮説から，多数の修飾剤を試験し，Iijimaらは，図1(a)に示す市販界面活性剤(Ligand)が，メタノールからトルエンまで幅広い溶媒に分散効果があることを発見し，この修飾剤を吸着したTiO₂ナノ粒子は，PMMA樹脂に分散でき温度変化に対する形状記憶性を示した^[9]。この修飾剤は，吸着基がホスホン基で，TiO₂, Al₂O₃等の金属酸化物は吸着できるが，金，銀などの貴金属ナノ粒子やシリカは吸着できない。そこで，アミン系高分子分散剤を最初に貴金属やシリカナノ粒子に吸着させた上で，この界面活性剤を吸着させる手法を開発した。アミン系高分子分散剤は，一分子に複数のカチオン性のアミノ基を有するため，表面を+に帯電させ，図1(a)のアニオン修飾剤の吸着が可能となり，貴金属やシリカナノ粒子の多様な溶媒への万能分散性を発現させた^[10]。

しかし，この多層吸着法は，表面修飾する有機分子が増え，ナノ粒子の高い比表面積のため，修飾剤の吸着量が粒子に対し10~30 wt%程度になる。見方を変えると，有機無機複合粒子である。そこで，Okadaらは後述する吸着基と粒子材質の組合せによる吸着力評価法を用いて吸着基を選択するとともに，有機鎖をより単純な構造に設計して万能分散性機能が発現する修飾剤構造設計を試みた。図1(a)の市販修飾剤のどの構造が，万能分散性に寄与しているかを解明し，図1(b)の単純なアルキル鎖とPEG鎖の直列構造が，同じ機能を発現させることを発見した^[11]。ホスホン基が吸着しないシリカや貴金属ナノ粒子には，アミノ基を吸着基とする修飾剤を合成することで分散性を発現できた^[12]。後述するナノ粒子材質により最も強い吸着性を発現する吸着基の探索法により，粒子材質が変わっても多様な溶媒に分散安定性を発現する手法が確立できた。今後は，ナノ粒子の粒子径や形状により最適な鎖長が異なることも予測され，ナノ粒子特性による適切な分散剤の設計法の体系化が，ナノ粒子の実用化に重要な基盤技術として発展が望まれる。

得られた分散性ナノ粒子の応用例として，凝集性の高いアラミドナノファイバー表面に，この分散性銀ナノ粒子を被覆することで，ナノファイバーが分散でき，ポリマー中に分散したナノファイバーを複合化した結果，ポリマーの透明性を維持しながら帯電防止，導電性の付与が期待される^[13]。

ナノ粒子は，高比表面積のため，前述したように修飾剤の吸着量は，粒子の質量に対し高い割合になるので，高分子樹脂に複合する際には，異種の有機物質がナノ粒子の界面に介在する。防止策としてシリカナノ粒子の表面にシリコン樹脂モノマーを表面被覆した後，さらにモノマーを添加，重合させてシリカナノ粒子分散シリコン樹脂シートを作製する手法がある。このシリコン樹脂シートは，高分子単独より柔軟性が発現するなど，樹脂特性を変化させる機能が現れる事例も報告されている^[14]。

2.4 表面修飾鎖の交換法(Ligand exchange)

表面修飾鎖の交換を行うには，合成時の修飾剤吸着基よりも，交換する修飾剤の吸着基が，ナノ粒子表面への親和性，吸着力が高いことが必要である。そのため，ナノ粒子の材質による，吸着基の強さを

評価する手法が検討されている。無機ナノ粒子への吸着基として、代表例を **図 2** に示した。これらの吸着基と修飾する有機鎖構造を組合せ、界面活性剤的な修飾剤 (Ligand) を合成する。最終的な溶媒や固体への分散に最適な構造を持つ修飾鎖は、粒子材質に対し、最も吸着力の高い吸着基を用いた修飾剤により粒子表面修飾鎖の交換を行う手法である ^[15]。

吸着性の評価法として、目視による簡易的な方法から、NMR を用いた機器分析法などがある。目視法の一例として、無極性溶媒のシクロヘキサンと極性溶媒のメタノールの混合溶液は、室温では分離、40°C 以上に加熱すると均一混合、室温に戻すと再分離という性質を利用した方法がある ^[16]。例えば、**図 3** に示したように最初、親水性の有機鎖から成る修飾剤を最初に粒子に修飾すると、修飾されたナノ粒子はメタノールに分散する。次に、疎水性の有機鎖とより吸着力の高い吸着基の修飾剤を加え、40°C

まで温度を上げ、均一状態にしてから冷却すると、強い吸着力により疎水性の有機鎖にナノ粒子表面が置換されるため、温度を下げて二層に分離するとシクロヘキサンにナノ粒子は移動する。こうした手法で、最終的に粒子が移動した方の修飾剤に付けた吸着基の吸着力が強いことが立証される。この手法を、複数の組合せで実施し、対象とする粒子材質に対し、どの吸着基の吸着力が強いかが判断できる。

機器分析法の利用も、吸着性の評価に有効である。NMR は近年、ナノ粒子の表面修飾状態などの評価に用いられる ^[17-20]。例えば、溶媒中に溶けている Free の修飾剤の NMR 信号に比べ、粒子の表面に吸着した修飾剤は、ピークが広がる。異なる修飾剤をナノ粒子分散液に添加し、ピークが広がった修飾剤が、より高い吸着能であることが決定できる。この方法は、分子量が揃った高純度の表面修飾剤の合成が必要であるが、吸着力など修飾剤の作用を評価・解析する上で重要な手法である。

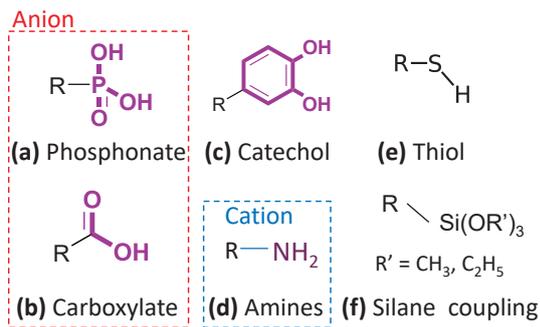


図 2 代表的な吸着基構造の一例
Fig. 2 Examples of adsorption group.

2.5 ナノ粒子表面修飾剤の分散機構の解析法の展開

先に述べたオレイル基、アルキルと PEG 鎖の構造が、何故、特定、あるいは様々な溶媒に対し分散安定性が発現するのか、その機構は明確ではない。修飾剤構造による分散作用について、例えば、分岐型と直鎖型修飾剤の効果の熱力学的解析 ^[21,22] や、界面での粒子表面の修飾剤と溶媒分子の作用と形態の分子動力的解析法 ^[23] など、様々なアプローチが提案されている。様々な解析法、分析法の発展により修飾剤の作用機構が解明され、より設計的に界面

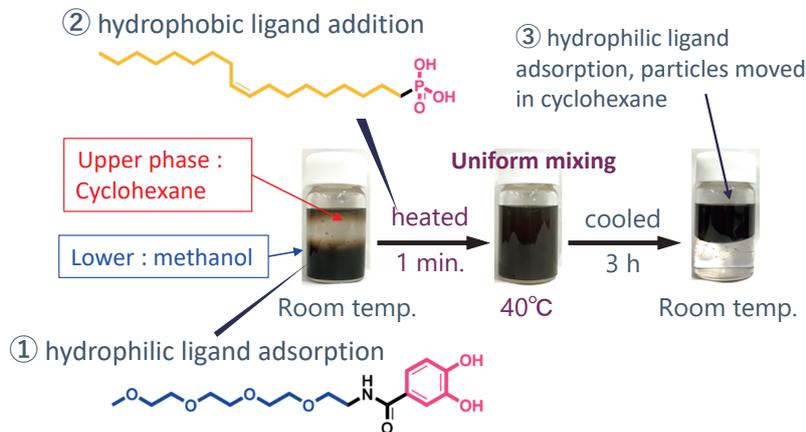


図 3 目視による酸化鉄への吸着力評価法 ^[15]
Fig. 3 Direct ordering anchoring event on iron oxide ^[15].

構造が制御できる学理の構築が望まれる。

また、表面修飾したナノ粒子の分散挙動の温度依存性も新たな特性として注目される^[24]。溶液への溶解度と同様、高い温度ほど表面修飾したナノ粒子の分散性が向上し、低温になると分散性が低下する。この凝集と分散の境界となる温度は、表面修飾剤の分子鎖長や構造により変化することが確認されている。単純な直鎖型の飽和炭化水素の修飾剤を対象に炭素数を変化させた場合、トルエン中で最も広い温度範囲で分散が維持される鎖長の最適値があることなどが示された。

こうした様々な表面修飾剤で界面設計したナノ粒子の液中、及び固体内挙動の制御は、今後のナノ粒子の実用化に於いて重要な基盤要素となると考えられる。

3 サブミクロン以上の微粒子の付着・凝集性の評価と制御

粒子径 100 nm 以上のサブミクロン粒子、ミクロンサイズの微粒子は、セラミックス材料、電池材料、顔料、塗料、医薬品、化粧品等、様々な分野で原料や製品として実用化し、普及している。また、エネルギー・環境分野では、特に、高温場での微粒子の付着性増加現象が、石炭、バイオマス、廃棄物を燃焼・ガス化して発電するプロセス等において、高温高圧蒸気を生成する過熱器表面付着による熱効率、発電効率の低下、炉や配管の閉塞によるプラント停止の事態に至る。評価法は極めて重要な基盤技術で、様々な測定法が気中、液中問わず開発されている。気中では高温場も含め粉体層強度から粒子間相互作用を評価する方法も発展している。

ここでは、気中、液中、それぞれに分けて、相互作用評価法と関連する微粒子の界面を含む評価解析法を概観する。その上で、付着、凝集挙動の制御法の展開事例を紹介する。

3.1 気相中、高温場での微粒子間相互作用の評価・解析

3.1.1 一個粒子法による付着力の評価

付着・凝集性の原因となる一個粒子間、粒子・平板間の相互作用の代表的評価法として、市販チップの先端に球形微粒子を付着させたコロイドプローブ

を用いた原子間力顕微鏡法がある^[25]。プローブ作製には高分解能光学ビデオシステムとマイクロマンニピレーターを組み合わせたシステムも開発されている^[26]。サブミクロン以下の微粒子では、光学系では作製が困難なため、噴霧乾燥法で数 μm の球形粒子化して焼結する方法や、球形樹脂粒子の表面に微粒子を機械的複合法で被覆する手法などで作製し、**図 4** で示したように表面に微粒子が集合したプローブを用いている^[4]。

気相中の室温条件では、コロイドプローブ AFM 法により化粧品用粒子^[27]や電子写真用トナー^[28]を対象にした付着力測定が行われている。電子写真で使用されるトナー粒子の付着性制御には、表面を疎水化処理した酸化ナノ粒子を外添剤としてトナー表面に被覆している。この表面複合法によりトナーの付着性が低減し、流動性、飛散性が飛躍的に向上し、乾式電子写真の画質が飛躍的に向上した。この現象を確認するため、コロイドプローブ AFM 法によりナノ粒子の介在が、分離時の Force curve から付着力が実際に低減していることを実験的に確認している^[26-28]。

原子間力顕微鏡の Force curve 測定原理を応用して、**図 5** に概念を示した高温場での一個粒子付着力測定法を開発した^[29]。高温耐久性のある高純度石英ガラス製の板バネ上に接着した過熱器材質の基板に対し、高純度アルミナ製ロッド先端に接着した付着力測定用の一個粒子を所定圧力まで押し付け、反転する。ロッドは、0.1 nm/step の精度のステップモーターで駆動を制御する。分離時に基板と粒子間

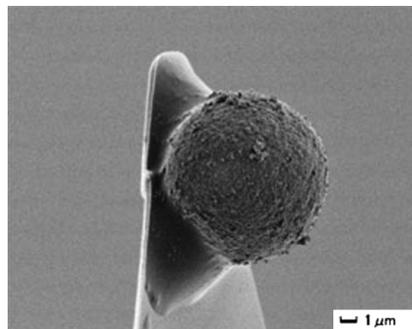


図 4 ナノ粒子を噴霧乾燥、焼結して作製したコロイドプローブ^[4]

Fig. 4 Colloid probe prepared from spray dried and sintered granule^[4].

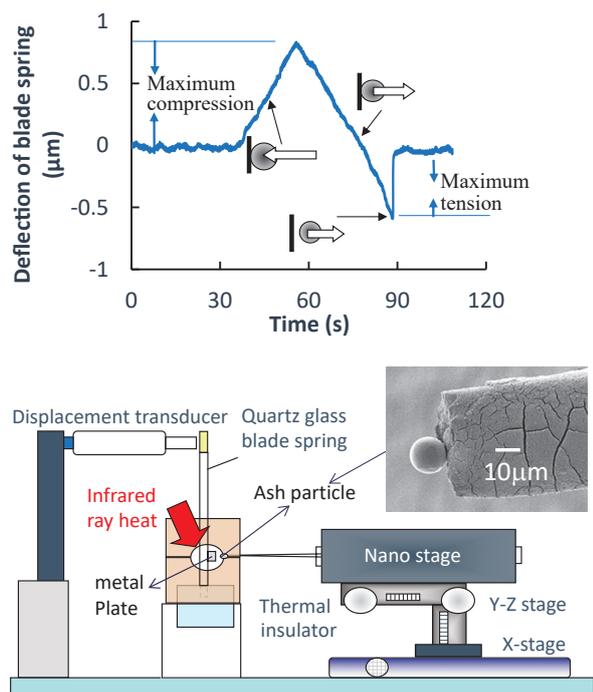


図5 高温一個粒子付着力測定システム^[29]
 Fig. 5 Single particle adhesion behavior measurement system at high temperature^[29].

に付着力が働くと、板バネが図5に示したように引力側に変形する。板バネの変位量を板バネ先端で非接触式変位計により測定し、板バネの弾性係数との積から付着力を求める。粒子と基板は900°Cまでスポット的に昇温可能である。温度、最大圧縮力を変化させて測定した付着力は、高温になるほど最大圧縮力依存性が増加した。高温になるほど、粒子が壁面に衝突する際の圧縮力で、接触点での塑性変形が進み付着力が増加することを、定量的に解析している。

3.1.2 粉体層法による高温付着性の評価

高精度に粉体層の引張強度を測定できる室温用の吊り下げ式引張強度測定装置の原理を利用し、数100°C以上の高温での測定を可能とする装置が開発され^[30]、石炭、バイオマス、廃棄物燃焼灰等、様々なプラントで採取した燃焼飛灰の高温付着性が評価されている。金属製の粉体充填セルは無機粒子の粉体層に比べ熱膨張係数が高く、昇温時に粉体層がセルの熱膨張で破壊するため、低熱膨張係数の石英ガラス製のセルが用いられた。いずれの灰も、ある温度から急激に引張破断強度が増加する現象が観察され、高温での付着性増加が、プラントでの様々なト

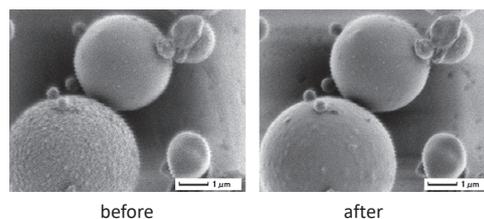


図6 850°C加熱前後の形態変化のFE-SEM観察結果
 Fig. 6 FE-SEM observation before and after heat treatment at 850°C.

ラブルの原因であることが示された。

灰層が付着・堆積する過熱器、伝熱管表面との相互作用を評価するため、引張法による測定事例^[31]もあるが、金属表面と粉体層の間の破断力の測定は困難である。そこで、上記の吊り下げ式の原理を用いた、灰層と金属表面のせん断強度の測定装置も開発された^[32,33]。過熱器等の内部は、流体が流れるため内部から表面まで温度が複雑に変化する。この装置の金属板の下部に流速を変えて空気を流通させ、空冷により実機で予測される温度分布を再現して、灰粒子層が剥離する際のせん断強度や金属面の腐食状態等の観察を可能としている。

3.1.3 高温付着性増加機構の解析とその制御

高温場での付着性増加現象は、低融点の共晶化合物により極微量の液相生成によると考えられてきた。実際に液相生成挙動を観察するため、高分解能のFE-SEM内で加熱ステージにより灰粒子を高温場に置き、液相生成の観察を試みたが、高真空のFE-SEM内では液相が揮発するため、液相原因元素の分析等が困難であった。そこで、FE-SEMに別室を接続し、高真空で灰粒子を観察後、別室に試料を移動して、常圧に戻して加熱処理し、常温に降温後、SEM室に戻し、高真空にして熱処理前後の粒子形態変化を観察できるシステムを作製した^[34]。一例として、微粉炭燃焼灰を対象に観察した結果を、図6に示したが、加熱前後で形態変化が観察された箇所と、変化しない箇所があり、変化した箇所を、EDSにより元素分析した結果、アルカリ金属の濃縮と、Al相が多いと液相生成による変形が促進されることを明らかにした^[35]。下水汚泥燃焼灰ではリンが液相生成成分である^[36]ことが求められ、付着性増加の防止法が検討されている。

こうした装置開発とともに、実際の燃焼灰は多様

な元素成分を含む複雑な組成であり、原因成分の特定が困難である。そこで、高純度シリカ微粒子を基材に、原因成分と予測されたアルカリ金属シウ酸塩を微量添加して熱処理、粉碎・分級してモデル灰粒子を合成する手法が開発された^[37]。シリカに微量のアルカリ成分を添加したモデル粒子で実灰の高温付着性増加現象がほぼ再現できたことから、シリカとアルカリ金属の低融点共晶物が、高温付着性増加の原因化合物であることを実証した。この結果に基づき、下水汚泥など廃棄物燃焼灰でも同様の手法でリンを添加したモデル灰を作製し、実灰と同様の付着性増加現象を再現している^[38]。

近年、灰の溶融温度より数百度低い過熱器、熱交換器表面等での温度域での灰付着問題が顕在化し、高温付着性増加防止・抑制法として、石炭・バイオマス燃焼ではカオリナイト、ドロマイトなど、下水汚泥燃焼では酸化鉄など、様々な添加剤が、検討されている。付着性低減機構の解析法として熱力学的計算による組成による液相、スラグ相の生成温度変化^[39]や、高温付着性の評価法の発展で、高温付着性増加機構に基づく添加剤の選択も進んできた。

添加剤による化学組成の変化で、低融点共晶物の生成抑制、液相生成温度の上昇効果の他、アルミナなどのナノ粒子の添加が効果的であることが、実灰に加え、モデル粒子に対しても、報告されている^[40,41]。ナノ粒子は反応性に優れるので、低融点共晶成分の生成抑制に効果的であることに加え、ナノ粒子が粒子間に介在することで、灰の充填性が低下し空隙が増加する物理的作用も期待されている。

3.2 液中微粒子凝集性の評価と制御

サブミクロン以上の微粒子は、セラミックス分野等では原料として広範に利用されている。セラミックス製造プロセスでは、固体粒子濃度が体積基準で60%以上の流動性のある高濃度スラリーを製造し、塗布や乾燥・顆粒化し金型成型等のプロセスで成形し、焼結操作により製品を得ている。高濃度スラリーは、粒子表面に高分子分散剤を修飾して、粒子間にvan der Waals力に打ち勝つ反発作用を働かせ、凝集を防いで流動性を維持している。粒子凝集原因となるvan der Waals引力は、粒子径に比例して作用距離が長くなるため、サブミクロン粒子では分子量10,000程度の高分子分散剤を用いる^[42]。液中での

様々な材質の微粒子への高分子分散剤吸着や、シランカップリング剤等による表面改質効果、作用機構の解明のため、コロイドプローブAFM法による粒子表面間相互作用の変化から立体障害効果による斥力発現や、van der Waals引力の消失による分散に最適な表面修飾剤構造や修飾条件の決定に用いられている^[43,44]。

分散剤は、一般に高粒子濃度のスラリーの流動性を高めるのに使用されるが、造粒や鋳込み成形する過程では、一定の強度を持たせるため、保形剤も使用される。近年、スラリー調整時は分散剤として働き、高濃度スラリーの流動性を高めるが、成形後に時間の経過とともに、ゲル化剤として固化させる複合的な機能を有する高分子も発見されている^[45]。こうした高分子分散剤の作用機構の解明にも、コロイドプローブ原子間力顕微鏡法により機構の解明も進められている^[46]。

材料以外の分野でも、医薬品分野での医薬品搬送システム(DDS)用のナノ、マイクロカプセルの界面構造や特性が、生体粘膜層との相互作用の制御に効果的に設計されているか、評価法としてこの方法は利用されている。例えば、酸性の胃ではカプセルが収縮し、内部の薬剤を守り、小腸で中性になるとカプセルが膨張して薬剤を徐放する効果など、模擬粘膜との作用で評価がされている^[47,48]。

界面構造設計したナノ粒子、ナノ材料は、物質の界面設計構造、相互作用の制御に活用可能性が拓けており、今後の展開が期待される。

4 おわりに

ナノ粒子・微粒子の付着・凝集を制御する観点から、粒子界面の分子からナノレベルの構造設計について概説した。凝集現象など粒子の集合状態の制御は、粒子の機能を発現するために不可欠な技術であるが、経験的な要素も多いのが実状である。近年、粒子の製造法の発展とともに界面設計、制御法も界面の構造評価法とともに発展しており、研究の蓄積により粒子の材質、大きさ、界面状態といった粒子側の特性と、粒子を分散、複合化する溶媒や固体との組合せによる体系的な界面設計法の確立が期待される。高濃度化や修飾剤量の低減など、実用化に向け越えなければいけないハードルは多いが、こうし

た壁を越える新たな手法が開発されることが、特にナノ粒子の実用化に於いて重要である。また、高温場など気相中での微粒子付着特性も、界面構造設計が重要な因子であり、環境・エネルギー、医薬・健康分野への微粒子の工学の展開領域は広い。

References

- [1] Park J., An K., Hwang Y., Park J.-G., Noh H.-J., Kim J.-Y., Park J.-H., Hwang N.-M., Hyeon T., Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals, *Nature Materials*, 3 (2004) 891–895. <https://doi.org/10.1038/nmat1251>
- [2] Li M., Hashiya S., Chen Z., Osawa T., Sugime H., Noda S., Fluidized-bed production of 0.3 mm-long single-wall carbon nanotubes at 28% carbon yield with 0.1 mass% catalyst impurities using ethylene and carbon dioxide, *Carbon*, 182 (2021) 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.05.035>
- [3] Kamiya H., Mitsui M., Takano H., Miyazawa S., Influence of particle diameter on surface silanol structure, hydration forces, and aggregation behavior of alkoxide-derived silica particles, *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (2000) 287–293. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01187.x>
- [4] Iijima M., Tsukada M., Kamiya H., Effect of particle size on surface modification of silica nanoparticles by using silane coupling agents and their dispersion stability in methylethylketone, *Journal of Colloid and Interface Science*, 307 (2007) 418–424. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.11.044>
- [5] Kamiya H., Jimbo G., Simulation of aggregate packing and analysis of aggregating process of ultra-fine powder by Brownian dynamic method, *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*, 17 (1991) 837–845. 神谷 秀博, 神保 元二, “超微粒子凝集体の充填シミュレーションと Brownian dynamic method による凝集過程の解析”, *化学工学論文集*, 17 (1991) 837–845. <https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.17.837>
- [6] Dinh C.-T., Nguyen T.-D., Kleitz F., Do T.-O., Shape-controlled synthesis of highly crystalline titania nanocrystals, *ACS Nano*, 3 (2009) 3737–3743. <https://doi.org/10.1021/nn900940p>
- [7] Cara C., Musinu A., Mameli V., Ardu A., Niznansky D., Bursik J., Scorciapino M.A., Manzo G., Cannas C., Dialkylamide as both capping agent and surfactant in a direct solvothermal synthesis of magnetite and titania nanoparticles, *Crystal Growth & Design*, 15 (2015) 2364–2372. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00160>
- [8] Mourdikoudis S., Menelaou M., Fiuza-Maneiro N., Zheng G., Wei S., Pérez-Juste J., Polavarapu L., Sofer Z., Oleic acid/oleylamine ligand pair: a versatile combination in the synthesis of colloidal nanoparticles, *Nanoscale Horizons*, 7 (2022) 941–1015. <https://doi.org/10.1039/d2nh00111j>
- [9] Iijima M., Kobayakawa M., Yamazaki M., Ohta Y., Kamiya H., Anionic surfactant with hydrophobic and hydrophilic chains for nanoparticle dispersion and shape memory polymer nanocomposites, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 16342–16343. <https://doi.org/10.1021/ja906655r>
- [10] Iijima M., Kamiya H., Layer-by-layer surface modification of functional nanoparticles for dispersion in organic solvents, *Langmuir*, 26 (2010) 17943–17948. <https://doi.org/10.1021/la1030747>
- [11] Okada Y., Ishikawa K., Maeta N., Kamiya H., Understanding the colloidal stability of nanoparticle–ligand complexes: design, synthesis, and structure–function relationship studies of amphiphilic small-molecule ligands, *Chemistry—A European Journal*, 24 (2018) 1853–1858. <https://doi.org/10.1002/chem.201704306>
- [12] Maeta N., Kamiya H., Okada Y., Direct monitoring of molecular events at the surface: one-step access to flexibly stable colloidal Ag nanoparticles, *Langmuir*, 34 (2018) 5495–5504. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03870>
- [13] Iijima M., Kamiya H., Non-aqueous colloidal processing route for fabrication of highly dispersed aramid nanofibers attached with Ag nanoparticles and their stability in epoxy matrixes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482 (2015) 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.007>
- [14] Iijima M., Omori S., Hirano K., Kamiya H., Free-standing, roll-able, and transparent silicone polymer film prepared by using nanoparticles as cross-linking agents, *Advanced Powder Technology*, 24 (2013) 625–631. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.11.011>
- [15] Zeininger L., Portilla L., Halik M., Hirsch A., Quantitative determination and comparison of the surface binding of phosphonic acid, carboxylic acid, and catechol ligands on TiO₂ nanoparticles, *Chemistry—A European Journal*, 22 (2016) 13506–13512. <https://doi.org/10.1002/chem.201601920>
- [16] Okada Y., Asama H., Koike N., Yamashita S., Maeta N., Uesaka A., Kamiya H., Direct ordering of anchoring events at the surface of iron oxide nanoparticles enabled by a stepwise phase-transfer strategy, *ChemistrySelect*, 3 (2018) 8458–8461. <https://doi.org/10.1002/slct.201801416>
- [17] Hens Z., Martins J.C., A solution NMR toolbox for characterizing the surface chemistry of colloidal nanocrystals, *Chemistry of Materials*, 25 (2013) 1211–1221. <https://doi.org/10.1021/cm303361s>
- [18] Schechtel E., Dören R., Frerichs H., Panthöfer M., Mondeshki M., Tremel W., Mixed ligand shell formation upon catechol ligand adsorption on hydrophobic TiO₂ nanoparticles, *Langmuir*, 35 (2019) 12518–12531. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02496>
- [19] Aiello F., Masi S., The contribution of NMR spectroscopy in understanding perovskite stabilization phenomena, *Nano-*

- materials, 11 (2021) 2024.
<https://doi.org/10.3390/nano11082024>
- [20] Yamashita S., Sudo T., Kamiya H., Okada Y., Ligand exchange reactions between phosphonic acids at TiO₂ nanoparticle surfaces, *ChemistrySelect*, 6 (2021) 2923–2927.
<https://doi.org/10.1002/slct.202100541>
- [21] Elimelech O., Aviv O., Oded M., Peng X., Harries D., Banin U., Entropy of branching out: linear versus branched alkylthiols ligands on CdSe nanocrystals, *ACS Nano*, 16 (2022) 4308–4321. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c10430>
- [22] Yang Y., Qin H., Peng X., Intramolecular entropy and size-dependent solution properties of nanocrystal–ligands complexes, *Nano Letters*, 16 (2016) 2127–2132.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00737>
- [23] Saito T., Shoji E., Kubo M., Tsukada T., Kikugawa G., Surblys D., Evaluation of the work of adhesion at the interface between a surface-modified metal oxide and an organic solvent using molecular dynamics simulations, *The Journal of Chemical Physics*, 154 (2021) 114703.
<https://doi.org/10.1063/5.0040900>
- [24] Yamashita S., Sudo T., Kamiya H., Okada Y., Colloidal Stability of TiO₂ Nanoparticles: the roles of phosphonate ligand length and solution temperature, *Chemistry—A European Journal*, 28 (2022) e202201560.
<https://doi.org/10.1002/chem.202201560>
- [25] Ducker W.A., Senden T.J., Pashley R.M., Measurement of forces in liquids using a force microscope, *Langmuir*, 8 (1992) 1831–1836. <https://doi.org/10.1021/la00043a024>
- [26] Tanaka M., Komagata M., Tsukada M., Kamiya H., Evaluation of the particle–particle interactions in a toner by colloid probe AFM, *Powder Technology*, 183 (2008) 273–281. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.07.039>
- [27] Kani T., Suzuki T., Tsukada M., Kamiya H., Influence of surface-adhered nanoparticles and nanoporous structure on bulk flowability of silica, *Powder Technology*, 176 (2007) 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.02.005>
- [28] Tanaka M., Komagata M., Tsukada M., Kamiya H., Fractal analysis of the influence of surface roughness of toner particles on their flow properties and adhesion behavior, *Powder Technology*, 186 (2008) 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.10.030>
- [29] Gao J., Aozasa T., Tsukada M., Matsuda H., Makino H., Kamiya H., Direct measurement of single-particle adhesion behaviors on metal surfaces at high temperatures using model and modified pulverized coal combustion ash, *Energy & Fuels*, 34 (2020) 6338–6345.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00262>
- [30] Kamiya H., Kimura A., Yokoyama T., Naito M., Jimbo G., Development of a split-type tensile-strength tester and analysis of mechanism of increase of adhesion behavior of inorganic fine powder bed at high-temperature conditions, *Powder Technology*, 127 (2002) 239–245.
[https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(02\)00117-1](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(02)00117-1)
- [31] Liu Z., Jin J., Zheng L., Zhang R., Dong B., Liang G., Zhai Z., Adhesion strength of straw biomass ash: Effect of dolomite additive, *Energy*, 262 (2023) 125320.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125320>
- [32] Aoki N., Okada Y., Kamiya H., Direct measurement of the shear strength of fly ash powder beds, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (2020) 18864–18868.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05280>
- [33] Aoki N., Horiguchi G., Kamiya H., Okada Y., Shear strength testing of synthetic ash: the role of surface vs interparticle adhesions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61 (2022) 3358–3364.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04308>
- [34] Tsukada M., Yamada H., Kamiya H., Analysis of biomass combustion ash behavior at elevated temperatures, *Advanced Powder Technology*, 14 (2003) 707–717.
<https://doi.org/10.1163/15685520360731990>
- [35] Horiguchi G., Fujii R., Yamauchi Y., Okabe H., Tsukada M., Okada Y., Kamiya H., Toward stable operation of coal combustion plants: the use of alumina nanoparticles to prevent adhesion of fly ash, *Energy & Fuels*, 32 (2018) 13015–13020. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03043>
- [36] Horiguchi G., Beppu Y., Yoshinaga K., Kamiya H., Okada Y., Mechanistic determination of the role of aluminum in particle adhesiveness at high temperatures induced by sodium and potassium using a synthetic ash strategy, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9 (2021) 3727–3734. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08483>
- [37] Kamiya H., Kimura A., Tsukada M., Naito M., Analysis of the high-temperature cohesion behavior of ash particles using pure silica powders coated with alkali metals, *Energy & Fuels*, 16 (2002) 457–461.
<https://doi.org/10.1021/ef0102081>
- [38] Gao J., Kamiya H., Modification of phosphorus-rich sewage sludge combustion ash using pure source materials for analysis of ash adhesion behavior at high temperature, *Energy & Fuels*, 34 (2020) 3797–3804.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04379>
- [39] Duchesne M.A., Hughes R.W., Slag density and surface tension measurements by the constrained sessile drop method, *Fuel*, 188 (2017) 173–181.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.023>
- [40] Gao J., Matsushita M., Horiguchi G., Fujii R., Tsukada M., Okada Y., Kamiya H., Toward stable operation of sewage sludge incineration plants: the use of alumina nanoparticles to suppress adhesion of fly ash, *Energy & Fuels*, 33 (2019) 9363–9366.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02305>
- [41] Horiguchi G., Ito M., Ito A., Kamiya H., Okada Y., Controlling particle adhesion of synthetic and sewage sludge ashes in high temperature combustion using metal oxide nanoparticles, *Fuel*, 321 (2022) 124110.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124110>

- [42] Kamiya H., Fukuda Y., Suzuki Y., Tsukada M., Kakui T., Naito M., Effect of polymer dispersant structure on electrosteric interaction and dense alumina suspension behavior, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1999) 3407–3412.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02258.x>
- [43] Hanada Y., Masuda S., Iijima M., Kamiya H., Analysis of dispersion and aggregation behavior of carbon black particles in aqueous suspension by colloid probe AFM method, *Advanced Powder Technology*, 24 (2013) 844–851. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2013.02.010>
- [44] Mori T., Okada Y., Kamiya H., Effect of surface modification of silica particles on interaction forces and dispersibility in suspension, *Advanced Powder Technology*, 27 (2016) 830–838. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2015.10.020>
- [45] Yang Y., Shimai S., Wang S., Room-temperature gelcasting of alumina with a water-soluble copolymer, *Journal of Materials Research*, 28 (2013) 1512–1516.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2013.132>
- [46] Yamamoto M., Shimai S., Oguma K., Wang S., Kamiya H., Alumina particle surface interaction in copolymer of isobutylene and maleic anhydride aqueous solution characterized by colloidal probe atomic force microscopy, *Powder Technology*, 354 (2019) 369–376.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.06.014>
- [47] Iijima M., Yoshimura M., Tsuchiya T., Tsukada M., Ichikawa H., Fukumori Y., Kamiya H., Direct measurement of interactions between stimulation-responsive drug delivery vehicles and artificial mucin layers by colloid probe atomic force microscopy, *Langmuir*, 24 (2008) 3987–3992.
<https://doi.org/10.1021/la7038043>
- [48] Yamamoto M., Tsuchiya T., Iijima M., Takeuchi H., Kamiya H., Characterization of Surface Interaction between Chitosan-modified Liposomes and Mucin Layer by Using CNT Probe AFM Method, *YAKUGAKU ZASSHI*, 138 (2018) 1191–1199. 山本 昌弘, 土屋 直, 飯島 志行, 竹内 洋文, 神谷 秀博, “CNTプローブ AFM 法によるキトサン修飾リポソームとムチン間相互作用の評価”, *YAKUGAKU ZASSHI*, 138 (2018) 1191–1199.
<https://doi.org/10.1248/yakushi.18-00015>

著者紹介



神谷 秀博 Hidehiro KAMIYA

〔経歴〕 1986年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了。(工学博士)名古屋工業大学、名古屋大学助教を経て、1993年東京農工大学工学部助教授、1993年同大学院工学研究院教授、2019年から同大・理事・副学長、現職。

〔専門〕 微粒子、ナノ粒子の界面設計と付着・凝集現象の制御と材料、医薬、環境。エネルギー分野への応用。最近は、微粒子工学の農工融合研究の新展開の可能性を検討している。

〔連絡先〕 kamiya@cc.tuat.ac.jp