

## 研究 成 果

<p><b>サブテーマ名：1-3 溶液中のナノ粒子の微細構造解析</b> (超臨界流体によるナノ粒子分散およびSPM評価方法の開発応用)</p>
<p><b>サブテマリーダー(所属、職名、氏名)</b> 放射光ナノテク研究所 (コア研究室) 松井 純爾</p> <p><b>研究従事者(所属、職名、氏名)</b> 放射光ナノテク研究所 (コア研究室) 李 雷 放射光ナノテク研究所 (コア研究室) 漆原 良昌</p>
<p><b>研究の概要、新規性及び目標</b></p> <p><b>①研究の概要</b></p> <p>i) 無機微粒子充填系ナノコンポジットは、少量の粒子をマトリックス中に均一に分散させることにより、極めて優れた力学および熱的特性が得られることから、数多くの研究が行われている。エラストマーにシリカなどの無機ナノ粒子を充填した場合、硬度が増加するものの、加工時の混練トルクの増大してしまうなどの問題がある。それを改善する目的で、ナノ粒子をシランカップリング剤などで表面処理することが広く行われている。本研究では、超臨界二酸化炭素の高い溶解性、処理後の溶媒除去等の容易さという特徴を利用し、シリカ粒子表面のシランカップリング剤処理を行った。また、ナノ粒子の粘度の高い樹脂への分散を考慮し、シランカップリング剤処理に加え、分散剤の添加効果についても検討した。</p> <p>ii) 走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は、試料表面に微小なプローブを接近させ、プローブと試料間に働く物理量 (トンネル電流、原子間力等) を検出しながら走査することにより、微小領域の形状観察及び物性分析を行うことができるものである。この SPM を用い、有機、無機マトリックスへの有機、無機ナノ粒子の分散状態および粒子界面における化学状態、物理的状态を測定し、ナノコンポジット材料の力学特性、粘弾性などとの関係について考察した。ナノ粒子膜の表面、ナノコーティング剤塗膜表面観察を行い、粒子分散状態の評価とともに、膜の導電性などの物性評価も行った。また、ナノ結晶を含む高分子材料の高次構造とテラビット級ハードディスク対応の新潤滑剤の観察を試みた。</p> <p><b>②研究の独自性・新規性</b></p> <p>i) 超臨界技術は様々な領域に応用されているが、本研究では、超臨界二酸化炭素を用いて、ナノ粒子の表面処理を行うことを目的にした。本手法は、有機溶剤を用いない環境に優しいプロセスであり、材料開発技術分野だけでなく、環境分野においても重要な研究であるといえる。</p> <p>ii) 走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は汎用の分析装置である。本研究には各参加機関のナノコンポジット材料、ナノ粒子膜及び高分子有機膜など観察対象の特徴を応じて、SPM各測定モード及び方法を検討した。その過程でフッ素コート探針法という、新たな応用観察手法を開発した。本手法は潤滑剤表面のような非常に“柔らかい”表面も観察できることから、特にコーティング剤を扱う分野において非常に重要な手法であるといえる。</p> <p><b>③研究の目標(フェーズ毎に数値目標等をあげ、具体的に)</b></p> <p>i) フェーズ I 超臨界流体によるナノ粒子分散のプロセスを確立し、処理を施した粒子の評価方法を検討</p> <p>ii) フェーズ I 各参加機関の研究内容に応じて、走査型プローブ顕微鏡を用いた有効な評価手法の検討</p> <p>フェーズII 確立した手法を各参加機関の研究に応用</p>
<p><b>研究の進め方及び進捗状況(目標と対比して)</b></p> <p>i) フェーズ I シランカップリング剤と分散剤の超臨界二酸化炭素中での分散プロセスを検討し、シリカ粒子表面の処理を行った。処理を施した粒子はSAXS及び電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) など装置で評価し、研究を進行した。</p> <p>ii) フェーズ I SPMの各種測定モードの測定技術の習得とともに、電流測定モードを整備した。また、フッ素コート探針法の開発を行った。</p> <p>フェーズII ナノ粒子分散状態を評価した。加熱モードを使用し、粒子の構造変化をその場観察した。また、形態観察とともに膜の電流分布も測定した。フッ素コート探針法よりハードディスク DLC保護膜上に潤滑剤の評価を行った。</p>

**主な成果**

**具体的な成果内容：**

i) 超臨界二酸化炭素の特性を活用し、超臨界二酸化炭素中で、シランカップリング剤によるナノシリカ粒子の表面処理を行った。また、ナノ粒子の粘度の高い樹脂への分散を考慮し、シランカップリング処理に加えて、分散剤の添加効果についても検討した。シランカップリング剤と分散剤の超臨界二酸化炭素に溶解性およびシリカを処理する温度と圧力など実験条件を検討した。SPM、FE-SEMなどで、処理後の粒子の形態観察を行った。フーリエ変換分光光度計FT-IRのATR法、透過法、高感度反射法及び拡散反射法の各手法を用いて、シリカ表面の-OH基の評価を行った。得られたスペクトルから、シリカ表面の-OH基の量の差が確認でき、超臨界二酸化炭素でシリカ粒子を処理するに有効であることが証明できた。小角散乱測定（SAXS）により、処理した粒子の粒子サイズを評価した。処理に伴い粒子サイズがほんのわずかに増加していることが確認できた。

ii) SPMを用いて、有機、無機マトリックスへの有機、無機ナノ粒子などの分散状態およびナノ粒子膜を評価した。（例：色素増感型太陽電池向け酸化チタンペーパと透明機能性コーティング剤膜など）加熱ステージを使用することで、金属ナノ粒子膜の構造変化をその場観察するを行った。同時に電流測定モードにより、膜の電流分布も測定も評価した。さらに電圧を変化させながら電流像を測定し、電圧の違いにより電流分布は大きな差があることが明らかとなった。その成果を論文に発表した。

原子間力顕微鏡は、一般にその探針の表面エネルギーが高いため、物体表面に極微量に付着した油脂等の軟質付着物があった場合、その軟質付着物が探針に付着し、かつその軟質付着物を引きずってしまうため、物体の表面形状を測定する際の障害となるという問題があった。探針先端部分の表面にフルオロアルキル基を含んだフッ素系コーティング膜で溶媒に不溶の膜を設けたことにより、潤滑剤などの液体表面形状の測定が可能になった。フッ素系コーティングした探針を用いた測定結果よりハードディスクDLC保護膜上に潤滑剤有無のデータを検討すると、表面形状状態は全体的にスムーズになるという結果を得られた。その結果は国際トライボロジー会議で発表した。

特許件数：0

論文数：1

口頭発表件数：6

**研究成果に関する評価**

**1 国内外における水準との対比**

i) 本研究は超臨界二酸化炭素の特性を活用することにより、ナノ粒子表面処理を行うことができた。現在、超臨界流体を用いた自己分散ナノ粒子の創製に関する研究は取り込まれ始めたばかりであり、当該分野における、先端的研究に取り組んでいると考えられる。

ii) フッ素コート探針法を用いた潤滑剤薄膜の評価方法は、“柔らかい”有機薄膜の直接観察に非常に有効であり、当該研究分野をリードしていると考えられる。

**2 実用化に向けた波及効果**

i) 本研究は超臨界技術の応用範囲を拡大に寄与していると考えられる。

ii) 本研究で得られた手法および評価方法は、材料開発に貢献できると考えられる。

**残された課題と対応方針について**

超臨界二酸化炭素を用いてナノ粒子処理について、現在の装置を改造し、より分散性がよい自己分散ナノ粒子の創製を目指している。

	J S T負担分 (千円)							地域負担分 (千円)							合計
	15年度	16年度	17年度	18年度	19年度	20年度	小計	15年度	16年度	17年度	18年度	19年度	20年度	小計	
人件費	68	3,616	4,342	4,923	7,360	5,501	25,810	0	889	0	0	0	0	889	26,699
設備費	35,000	6,405	0	0	19,289	0	60,694	0	0	0	0	0	0	0	60,694
その他研究費 (消耗品費、材料費等)	1,128	7,382	4,202	2,222	7,384	6,303	28,621	0	0	0	0	0	0	0	28,621
旅費	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
その他	0	0	0	0	0	0	0	0	111	0	0	0	0	111	111
小計	36,196	17,403	8,544	7,145	34,033	11,804	115,125	0	1,000	0	0	0	0	1,000	116,125

代表的な設備名と仕様 [既存 (事業開始前) の設備含む]

J S T負担による設備：走査型プローブ顕微鏡システム、ナノ粒子分散溶液用レオメーター計

※地域負担による設備：