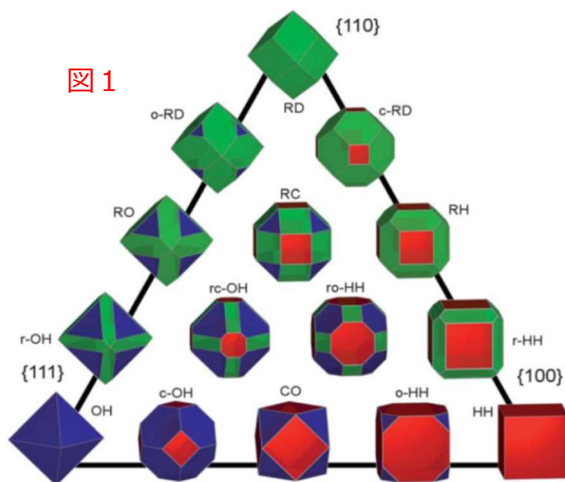


①ナノアマンダのキャラクタリゼーションが急進展！

この HP を読まれる方は大方御承知と思うが、ナノアマンダ (NanoAmando[®]) とは、我々が初めて爆轟法ナノダイヤモンドの研究開発に参加した時、基本粒子の単離と確認を最優先目標に掲げ、取敢えず目標に名前だけでもつけておこう、と登録した商標である。ナノアマンダ、即ち当社が関わる爆轟法ナノダイヤモンド基本粒子 (Elementary particles of detonation nanodiamond, EPDND) は、当時既に爆轟法ナノダイヤモンドの TEM 写真に写っていたが、実際には巨大で強固な集合体を形成していて、何故か集合体を破壊して基本粒子を取り出すことが出来ず、いわば「絵に描いた餅」で、その開発は容易でないと予想された。以後、予想外に長い時間がかかったが、最近になって集合体の解砕、基本粒子の単離、確認、精製などがトントン拍子に進んで、以下のようなナノアマンダの具体像が見えてきた。

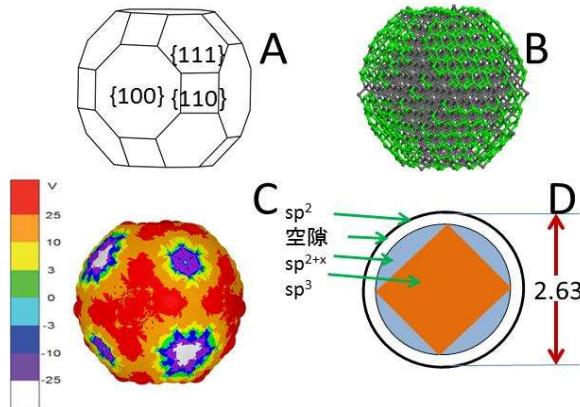
大きさ 急展開のきっかけとなったのは、3 年ほど前にピーズミリングによる爆轟法ナノダイヤモンドの巨大凝集体の解砕条件の最適化を試みた際に、品質工学田口法の手法を採用したことである。解砕生成物の粒径は平均値であって、少しでも 2 量体が残ると平均値が上がるから、平均値を最小にすることを目指した。ここでは、結果だけを述べるが、動的光散乱法による水力学的直径は現在 $2.6 \pm 0.5 \text{nm}$ である。この値はここ数年間変動していないし、別の根拠も複数あり、真の EPDND に到達したと考えている。

形 ダイヤモンド結晶の中身は、常に同じ「ダイヤモンド構造」であるが、結晶の成長につれて表面が様々な多面体を経由して変化するという、典型的な表面多形 (metamorphosis) 結晶である。表面形に関する実験的手がかりが今の所皆無なので、オーストラリア CSIRO の A.Barnard グループで、先ず計算による足固めを行って頂いた。すなわち、直径 1.7~4.0nm のナノダイヤモンド表面多形入力構造を全て作って、SCC-DFTB 計算によって 126 個の最適化構造を求めた。この中から天然ダイヤ



モンドの形、正 8 面体とひし形 12 面体、を取り上げ切頂と切稜操作だけで、正 6 面体の結晶成長核に行き着く経路を書き出すと、摩耗による表面多形間の相互変換経路図 (図 1) が出来る。この図を逆に辿ると結晶成長中の変換経路図になる。爆轟法ナノダイヤモンドは、衝撃波通過によって結晶成長が中断して残った中間体だから、この図に現われる 12 種の間中構造の中に含まれると考えられる。実測直径 2.6nm と比べると、構造番号 52 番、外接球直径 2.628nm、全炭素数 1670 の斜方切頂立方 8 面体 (rhombitruncated cuboctahedron, 図 1 中の ro-HH, 図 2 A) が一番近い。これは由緒正しいアルキメデス準正多面体の一つで、正 8 角形結晶面 6 枚、正 6 角形 8 枚、正方形 12 枚から成る 26 面体、高度の擬球

図 2



形であり、経路図中では中央近くに位置している。当たらずといえども遠からず、であろう。以下の説明では、この形を使う。

表面構造 斜方切頂立方 8 面体の正 6 角形結晶面は、【111】タイプであり、高温高圧条件下でダイヤモンド→グラフェン転移を起こすことが知られている。驚いたことに、構造最適計算中にコンピュータ中で、この転移が進行して完結していた。従って、ナノ

アマンダの表面にはグラフェン片が 8 枚対称的に分布していると予想される。X線吸収スペクトルによると、ナノアマンダ表面には確かにグラフェン面が存在する(図 2 B)。しかし、他社からの EPDND では、表面が一部黒鉛化しているという実験的証拠はない。

ナノアマンダ表面に関して、最も顕著な特徴は、正負の大きな静電場が、結晶面を単位として対称的に分布していることである(図 2 C)。これは SCC-DFTB 計算の結果に対して Mulliken 電荷分布を調べた結果発見されたので、実験と同等の信頼性を持つと考えられる。ナノアマンダが異常に凝集し易いこと、水によく溶け、水溶液が透明感のある濃黒色を示す、大きな正の電位を持つなど、多くの不思議な性質・挙動も、この表面静電場に起因すると思われる。

内部構造 斜方切頂立方 8 面体の最適化構造を解析すると、全炭素中の sp^3 混成炭素は 1026 個で 61.4%に過ぎず、残りは sp^2 (16.5%) と中間的な sp^{2+x} (20.6%, $0 < x < 1$) 混成であることが解った。他の類似構造でも、これら 3 種の異なる混成炭素は、斜方切頂立方 8 面体と似た割合で分布している。ここで、ナノアマンダの LDI-TOF-MS を撮ってみたところ、親イオンは、純粋な sp^3 ダイヤモンドに相当する 20,040 Dalton ではなく、その 6 割のマスに相当する 12k Dalton の位置にやや幅のあるピークとして現れた！このピークの炭素数は 1000 なので、最適化構造中の sp^3 炭素数と合う！とすると、 sp^2 、 sp^{2+x} 炭素から成る部分は強力な紫外レーザー照射中によって分解し、親イオンが気化する前に飛散したとことになる。事実 C_2 、 C_1 単位で増減する多数の fragment ピーク群が低マス領域に見つかった。これらの計算 + 実験の結果から、ナノアマンダは、図 2 D のような断面図で示される内部構造を持つと推定される。すなわち、コアの中心部だけが真正ダイヤモンドで、表面近くのグラフェンおよびひびきダイヤモンド炭素は、LDI 条件下で分解飛散する。ナノアマンダは、我々がダイヤモンドという名前から連想する、極めて安定で、化学反応を全く受け付けない典型ダイヤモンドとは、かなり異なる。

因みに、自然界からナノダイヤモンドを初めて発見(1987)したのは、シカゴ大学の R.S.Lewis であるが、彼はこの時、太陽系以前に生成したとされている有名な Allende 隕石から抽出を行った。驚いたことには、彼の隕石ダイヤモンドは、大きさも MALDI-TOF-MS が、ナノアマンダと全く同じである！

表面官能基 多くの研究者は EPDND が水に溶けるのは、表面に多数の COOH 基があるからと唱え

ている。しかし、我々が注意深くナノアモンド水溶液を滴定した結果によると、COOH は、存在しない。副生物である煤の除くために強酸酸化を行うと、COOH が副生すると考えられる。

不純物レベル ナノアモンドは、爆轟法ナノダイヤモンド粗製凝集体をビーズミリングによって解砕して取り出しているため、 ZrO_2 による汚染が心配されていた。実際に ZrO_2 が 0.4% も混入すると報告されたことがあるが、その後の研究によって、 ZrO_2 汚染は解砕メディアと解砕生成物との分離操作が不十分である場合に起きることが明らかになった。現在は、混入 ZrO_2 は、冷蔵による沈降分離と高速遠心分離によって 100ppm 以下に抑えている。なお、冷蔵—遠心操作によって、他の金属酸化物も殆どが効率よく沈降して除かれる。この改良分離法によって、不純物レベルは ppm オーダーとなり、ナノアモンドの純度は飛躍的に向上した。

解砕プロセスの進化 ビーズミリングによるナノ粒子製造においては、特にナノアモンドの製造のように一桁ナノまで粒径を下げようとすると、解砕前後における系内の粒子数の変化が天文学的オーダーに達する。このような爆発的粒子数の増大は、粒子表面積の同様な増大を招き、同時に新たな表面を安定化するために、大量の追加溶媒を必要とする。初めに周到な計算を行って、最終的に必要な溶媒量を十分に確保しておかないと、途中で溶媒が不足し、新たな表面が再結合するか、系の粘度が急上昇して事実上解砕が中断される。このための計算については、長くなるので、ここでは述べられないが、現在別途に論文を執筆中であるので、その完成を待って頂きたい。