

# ナノ炭素研究所技術報告 第1号

2007年5月23日

## ナノアモンドソフトゲルの再分散

大澤映二

**要約.** ナノアモンドの水性ゲルを簡単に作ることが出来る。ゲル中では一桁ナノダイヤモンド一次粒子同士が弱い凝集体を形成していて、水を加えて高エネルギー超音波処理すると、容易に再分散することが出来るが、多少の know-how を必要とする。便利な回流式超音波装置の使用例を紹介する。



一桁ナノダイヤモンド単結晶粒子が孤立分散状態で大量生産されるようになったが（商品名ナノアモンド） [1]、ナノ粒子共通の欠点として凝集体を作りやすいので、通常は透明希薄コロイド水溶液として用いる。この際に、当然ながら直径4~5 nmの一次粒子まで完全に分散していることを確認することが望ましい。ナノアモンドの特徴的性質は、多くの場合粒子表面と密接に関連し、表面積は凝集によって急速に減少するからである。実際問題として、ナノ粒子の粒度測定装置が普及していないので、粒度を確認しないで使うことが多い。ナノアモンド粒子は表面に含酸素極性基をもつためもあって、水とかなりよく馴染み、分散が完全でなくても、個々の粒子の大きさが可視光線の波長（およそ360-830 nm）よりも短くなると、目に見えなくなるので、恰も水に溶解して単分散溶液が出来たように見える。透明な溶液が出来たからといって、一次粒子まで凝集解除されたとは限らない。

製造元で安定な単分散コロイド溶液を作って販売するのが望ましいが、コロイド溶液は遠距離輸送・貯蔵に不便なので、これまでフレークの形で出荷することが多かった。フレークは強い二次凝集体であるので、再分散はかなり面倒である。乳鉢中でよく粉碎してから、水で分散抽出し、高エネルギー超音波で処理する必要がある。ところが、コロイド溶液を濃縮乾固してフレークを作る途中で、ゲルが得られ、しばらく放置すると固化するので、輸送中の水漏れなどのおそれが無く、水で希釈して超音波処理するだけで容易に再分散することがわかった。今後ゲルの形で販売することが多くなると予想されるので、ここに市販装置を使って、ゲルを再分散した結果を紹介する。

ナノアモンド水性ゲルの出荷時濃度は10-15%である。脱イオン水を加えて、湯浴中で振り混ぜるだけで、ただちに透明な溶液状となる。ただし、ここで一次粒子が得ら

れることはない。粒度分布をモニターしつつ、強力な超音波処理を行うことが必要である。一次粒子分散に到達すると、かなり安定であるが、希釈などの弱いショックを与えるだけで、容易に再凝集を起こす。従って、ゲルからコロイドを作る場合には、一度で希望粒度に到達することが望ましい。再分散を行なうに当たっては、高出力超音波発生装置と動的光散乱法 (DLS, [2])による粒度分布測定装置が必要である。

## 実施例

### ゲル化

濃度 8%以下のナノアモンド水性コロイド母液（後で正確な濃度を重量法で決める）から、メスフラスコを使って 100 mL を正確に取り出して、200 mL 丸底フラスコに移し、ロータリーエバポレータを使って濃縮する（湯浴温度 60°C、真空度 40 Pa）。水の留出除去に伴って、フラスコ内容物は粘性が増し、濃い黒色を帯びる。体積がほぼ三分の一となり、黒色粘稠ゲルがフラスコ内壁にがへばりついて、流動しなくなった時点で、濃縮を中止し、ゲルを手早く広口瓶に移し、フラスコ内壁を水 15 mL ですすいで、洗液をゲルに合わせ、温浴に浸して振り混ぜると、約 42 cc の均一なゲルが得られる。室温密閉状態で数時間放置すると、固化して完全に流動性を失う。別に、コロイド母液からピペットでコロイドを 5 mL 採って、10 mL 丸底フラスコに移し、ロータリーエバポレータ中で乾固すると、淡色微針状固体残渣が 0.31385g 得られた。従って、母液濃度は 6.277 重量%、上で作ったゲルの濃度は 13.5 重量%と決定した。

少量のゲルを小さなスパチュラで取り出し、水 2 mL に溶かして、デスクトップ型超音波洗浄器(本田電子製、「爆洗」W-113MK-II 型, 24+31 kHz、110W)で分散後、動的光散乱法粒度計(大塚電子製 660 nm レーザー内蔵 FPAR-1000 型)で粒度を測定したところ、50 重量%以上を占める最大分布領域の平均粒径が 32 nm であった(表 1 の 2 行目)。コロイド母液中の粒度は、約 99 重量%が  $4.7 \pm 0.6$  nm (表 1 の 1 行目) であったので、ゲル化によって凝集が相当進行したことが明らかである。因みに、後者の粒度は Vul'らが爆発法ナノダイヤモンド未解砕品の粉末 X 線回折強度から求めた干渉性散乱領域の大きさ  $4.5 \pm 0.5$  nm [3] と一致していて、このコロイド母液作成の際に行った凝膠体解膠処理が完全に進行していたことが解る。ゲル生成時に作用する粒子間凝集は物理的 van der Waals 力によって起きると考えられるので、ゲルを水で希釈した後に適当な超音波照射を行えば比較的容易に再分散すると予想される。

表 1. ゲル化前後および水希釈後に超音波処理 (図 1) 中のナノダイヤモンド粒度分布<sup>a</sup>。粒度解析には Marquardt 法を用いた。

超音波照射	最小粒度分布	二次凝集体分布
-------	--------	---------

時間, 分	平均粒径± 標準偏差, nm	分率, 重量%	平均粒径± 標準偏差, nm	分率, 重量%
- <sup>b</sup>	4.7±0.6	98.6	50.7±8.8	1.4
0	9.3±1.2	38.8	31.9±24.0	61.2
30	8.2±1.5	96.6	47.0±14.4	3.4
60	6.4±1.0	97.2	42.6±11.3	2.8
90	6.8±1.1	95.0	37.6±16.1	5.0
120	6.5±0.8	94.4	38.4±15.2	5.6
150	6.4±0.9	97.6	46.7±11.6	2.4

<sup>a</sup>DLS 法によるナノ粒子粒度分布測定は精度、再現性共に低いので、一個の粒度データを求めるためには、約 400 回の測定を繰り返して、二段階平均値を計算し、誤差の標準偏差を併記する。ここで用いたナノ粒度計が取り扱うことの出来る粒度範囲は、3 nm ~5 μm であるが、予め全領域で散乱光強度を走査して測定可能粒度範囲を決定し、この範囲内で 150 秒間粒度分布測定を連続的に 80-90 回繰り返す。5 秒間中断後この 150 秒測定セッションを合計 5 回繰り返し、各セッション毎に平均値を求める。5 個の平均値セット中、最大分率をもつ分布が中間値を示すセットを表 1 に掲げた。<sup>b</sup> 希釈前コロイド母液中の粒度分布。

#### 高エネルギー超音波照射によるゲル希釈コロイドの再分散

つぎに、ゲルを水で希釈して、超音波を照射し、ナノコロイド分散溶液を作成する。濃厚なゲルから、希薄コロイド溶液を大量に作成する場合を想定して、回流装置を組んだ (図 1)。上に用いたと同じコロイド母液 79 mL から、同様にしてナノダイヤモンド濃度 14.03 重量%の暗色ゲル約 30 cc を調整した。これに脱イオン水を加えて 0.5 重量%コロイド溶液 995 mL を作った。ここで用いた再分散系の中心装置は Dr. Hielscher 社製超音波発生器 (UP400S 型, 400 W, 24kHz) に、チタン製直径 22 mm ホーン H22D を装填したもので、最大音波エネルギー密度 85 W/cm<sup>2</sup> である。ホーン部分をガラス製回流セル GD22K に垂直に差込み、チューブポンプ (Verder 社製実験室用 VL シリーズ) を使ってコロイド溶液を流速 0.5 L/min で回流させた。ガラスセルは、水冷外套を通じて、水道水で冷却した。UP400S の操作条件は、振幅 100 μm (最大値)、パルス継続時間 0.6 秒、パルス停止時間 0.4 秒である。

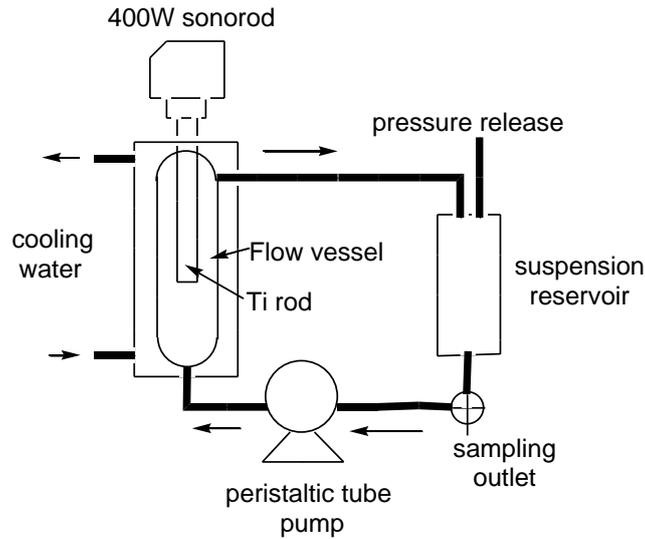


図 1. 超音波照射装置の概念図。詳細はテキスト参照。回流コロイドの滞留容器には 300 mL 分液ロートを用いた。

予想通り、van der Waals 凝集体の解砕は極めて迅速で、60 分以内に完了した（表 1）。最終粒径は期待値よりも大きめであったが、統計的に有意な差ではない。しかし、ゲル化前の粒度分布を完全に再現するには、コロイド濃度、滞留容器の構造、流速など解砕条件を最適化する必要があるだろう。また、近い将来に再分散希薄コロイド溶液中のナノアモンド粒度の経時安定性も再確認したい。

## 結論

1. ナノアモンドの水性ゲルは、再分散が容易であり、長距離輸送形として適当であろう。
2. ゲルから再分散によって一桁ナノダイヤモンド希薄コロイド水溶液を大量に調整する場合には、高エネルギー超音波照射器、回流用セル、チューブポンプから成る再分散装置を用いるのが便利である。
3. 上記再分散装置の運転条件は改良の余地がある。

## 引用文献

- [1] “New Prospects and Frontiers of Nanodiamond Clusters,” Baidakova, M.; Vul’, A. 投稿中。
- [2] ‘*Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*,’ Berne, B. J.; Pecora, R. Dover Publications, Inc.: New York, **2000**, pp. 376.
- [3] “Diamond-Graphite Phase Transition in Ultradispense-Diamond Clusters,” Aleksenskii, A. E.; Baidakova, M. V.; Vul’, A. Ya.; Davydov, V. Yu.; Pevtsova, Yu. A. *Phys. Solid State* **1997**,

39[6], 1007-1015.