

# ナノ炭素研究所技術報告 第2号

2007年 10月 10日

## 動的光散乱による粒度分布の試料濃度依存性

大澤映二

**要約.** ナノアマンドの粒度を動的光散乱 (DLS) 法によって測定する場合、再現性を高めて、正しい平均粒径および重量分率を求めるには、試料の種類、測定条件ごとに正しい測定濃度範囲を定めて用いることが必要である。



### 問題提起

ナノコロイドの粒度分布の測定は、動的光散乱法 (DLS、[1]) によって行なうのが最も便利であり、ナノ粒子の分散と凝集に関して最も直接的な情報が簡便に得られるために、ナノ科学における最も重要な実験操作の一つとなっている。ナノ粒子は、これまで慣れ親しんできたマイクロ以上の大きさの粒子と違って、眼に見えないから、目視によって分散状態を判定することができない。例えば、ここに平均直径 4.8nm の爆轟法ナノダイヤモンド一次粒子のコロイド溶液と、一次粒子が集まって直径 50nm まで成長した凝集体のコロイド溶液があるとしよう。後者における個々の凝集粒子は一次粒子 500 個から成る粗大凝集体だから、当然一次粒子の分散コロイドに比べて、かなり異なる挙動を示す筈である。ところが両溶液共に完全に透明で、見分けがつかない。粒度分布情報が必須である所以である。もう一つ忘れてならないことは、両者ともに安定なように見えるが、熱力学的に非常に不安定な系を形成している。このような高エネルギー系の取り扱いには、多くの情報が必要であり、粒度分布はそのうちの一つに過ぎない。

DLS 法に基づく粒度計の操作は簡単であるが、その結果の解釈は見かけほど単純ではない。誰でも、つぎに挙げるような深刻な問題にすぐ直面する。

- (1) 現時点で、ナノ粒度検定用の標準試料が市販されていないために、DLS 装置のナノ領域、特に我々にとって興味ある一桁ナノ範囲の calibration を行なうことができない。
- (2) 測定結果のばらつきが大きく、再現性が悪いことがよくあるが、その原因が明らかにされていない。
- (3) 測定可能粒度範囲、最適試料濃度などについては、試料の種類、状態、媒体など

によって当然異なる注意が必要であるにも拘らず、DSL 装置のマニュアルには、恰もいかなる条件にも柔軟に対応できるような印象を与えるような書き方がされている。

これらの事情は、DLS 法が未だに開発途上の間接法であるために、ある程度やむを得ない状況であるが、それだけにユーザーとしては、自己防衛策を立てる必要がある。ここでは甚だ実際的な立場に立って、実用的な解決策を探ってみた。問題（1）については、われわれ自身が標準試料の製作、管理を行おうと考えている。これについては、また別の機会に触れる。

問題（2）の解決は困難であろうと予想していたが、現在推奨されている方法、すなわち測定回数を大幅に増やすことによって、対応できることがわかった。我々は従来、一つの試料について、3 分間の連続測定を 5 回繰り返し、連続測定セッション毎の平均値を 5 つ得て、その中間値を採用していた。十分な散乱光量が得られる場合、3 分間の連続測定時間内におよそ 88 回の測定が行なわれるので、最終値は 440 回の測定値を母体とする間接的中間値ということになる。

問題（3）の濃度依存性については、これまで議論されたことはなかったと思われる。この技術報告では、この問題について詳しく述べることにする。

本論にはいるまえに、試料前処理について述べる。粒度測定試料を調整する時に、遠心分離、希釈、濃縮など、さまざまな操作を行なうが、この際にナノ粒子間で軽度の凝集が起きることがある。しかし、これら一時的な凝集は、粒度測定直前に温和な超音波処理を十分に行なうことによって解除することができる。そこで、DLS 測定用バイアルが出来上がった段階で、必ず超音波洗浄浴中で一定時間超音波照射処理を行うことを薦める。

## 実験操作

### 1. 全般

溶媒は自家製蒸留水。試料として用いた爆発法ナノダイヤモンドは日本化薬製試作品 BCE211NK001P26[2]であるために、現時点でスペックを公開することはできないが、当社においてろ過、遠心分離、高エネルギー超音波処理などを行なって、良好な粒度に仕上げた後、濃縮して、透明黒色高粘度 9.06wt%コロイドを得た。

### 2. 高濃度用オートサンプラーによる DLS 測定

上記 9.06wt%コロイドを 2 倍希釈して 4.53wt%としたものを本測定の原液とした。Eppendorf ピペット（精度 5  $\mu$ l）を用いて定量採取、水希釈を繰り返して約 0.5 wt%刻み最低濃度 0.57 wt%までのサンプルを 2 ml ずつ 9 種類作った。粒度測定用 Vial（ポリ栓付きセントチューブ・ストレートタイプ、2.5ml、STS-2 型、大阪市城東区関目 2-7-29 株式会社マルエム製）に入れて密栓し、超音波洗浄装置「爆洗」（MK-II 型、24+31 kHz、110W、本田電子製）に 99 分間浸漬後、粒径アナライザー（大塚電子製 FPAR1000、オートアナライザー FP3000 付き）によって粒度測定を行なった。測定時間、回数、データ処理の詳細は

すでに上に述べた。

### 3. 低濃度用バッチ式 DLS 測定

上記 9.06wt% コロイドから、上と同様の操作で高度に希釈し、1.0~0.01wt% の低濃度用サンプルを作り、「爆洗」超音波処理を 99 分間行なった後、大塚電子製粒径アナライザー FPAR1000 によるバッチ式測定を行なった。

## 結果

20 種類近いサンプルから得られた粒度分布測定結果を、簡単にまとめて表 1 に示した。

表 1. 粒度分布の濃度依存性に関する全測定結果

	No.	濃度 wt%	第一ピーク nm (重量分率 wt%)	第二ピーク nm (重量分率 wt%)	判定 0
オート サンプル (濃厚用 ファイバー)	1	4.53	6.3±0.9 (11.6)	102.4±66.4 (88.4)	×
	2	3.96	7.3±1.1 (81.7)	125.3±57.6 (17.8)	×
	3	3.40	4.9±0.8 (79.5)	75.8±36.7 (20.5)	×
	4	2.83	5.4±0.9 (98.8)	71.6±30.9 (1.2)	◎
	5	2.27	5.3±0.0 (95.9)	66.2±26.3 (4.1)	◎
	6	1.70	4.6±0.9 (99.4)	56.2±21.7 (0.6)	◎
	7	1.13	2.7±0.4 (99.8)	38.0±12.0 (0.2)	◎
	8	0.85	6.1±1.2 (98.4)	43.9±16.5 (1.6)	○
	9	0.57	12.4±1.7 (99.9)	172.7±16.7 (0.1)	×
バッチ ファイバー (希薄用 ファイバー)	1 0	1.0	4.5±0.7 (99.5)	57.3±21.5 (0.5)	◎
	1 1	0.75	5.4±1.0 (99.2)	50.8±20.2 (0.8)	◎
	1 2	0.50	8.5±1.9 (96.8)	45.1±18.2 (3.2)	○
	1 3	0.25	6.1±1.1 (97.1)	36.8±14.1 (2.9)	○
	1 4	0.20	-	31.3±13.8 (99.7)	×
	1 5	0.10	-	29.8±14.3 (99.9)	×
	1 6	0.075~ 0.01	測定不能	測定不能	×

ナノアマンドには、最大三つの異なる粒子群が含まれる：

第一ピーク群：10 nm 以下、分布は 1 nm 以下と狭く、通常 95%以上の重量分率を示す。

第二ピーク群：30~80 nm、分布は数十 nm と広く正規型である。重量分率は通常 10%以下。爆発容器内で反射衝撃波によって成長を続けた大型単結晶と考えられる。

第三ピーク群：数百 nm~数μm、解砕洩れの大粒子で、通常は重量分布 0.1%以下

であり、見えないことの方が多い。

表 1 を一瞥しただけで、第一および第二ピーク群の平均粒度および重量分率が、サンプル濃度によって、大きく変化することがわかる。測定直前の試料前処理が有効に働いて、一時的な凝集の影響がないとすれば、これらの変化は見かけ上であり、凝集が起きて粒度が低下しているとは限らない。すなわち、両ピークはお互いに相関していて、第一ピーク群が高粒度側にシフトすると、第二ピーク群も同じ方向に動き、且つ重量分布が大幅に上昇する。明らかに、散乱強度が粒度の増加に伴って指数関数的に増大することによる相関が存在する。この artefact は、試料の濃度が 0.2%以下で散乱光量が不足し始めると顕著となるが、濃度 3%以上の高濃度範囲でも敏感に現れる。例として濃度 3.96%試料 (No.2) について、5 回の連続測定による全平均値を表 2 に示した。

表 2. No.2 試料の 5 回測定結果

測定順序	第一ピーク nm (重量分率 wt%)	第二ピーク nm (重量分率 wt%)	第三ピーク nm (重量分率 wt%)
1	7.3±1.1 (81.7)	125.3±57.6 (17.8)	2806±410 (0.5)
2	10.7±1.6 (61.4)	119.7±58.2 (38.6)	—
3 <sup>a</sup>	5.1±0.7 (94.9)	25.2±2.2 (0.4)	2811±413 (0.2)
4 <sup>b</sup>	7.6±1.3 (86.2)	116.3±52.7 (13.7)	2784±403 (0.3)
5	6.4±1.2 (88.2)	88.1±55.8 (11.8)	—

<sup>a</sup> ほかに 145.2±57.9 nm に重量分率 4.5 wt% のピークあり。

<sup>b</sup> ほかに 1235±145 nm に重量分率 0.1 wt% 以下のピークあり。

表 1 を良く見ると、上記 artefact が現れる高および低濃度領域の間に、ほぼ一定の測定結果を示す濃度領域がある。青字で示した部分である。この間では平均粒度、重量分率共にほぼ安定し、しかも 5 回連続測定間の再現性が良い。代表的な濃度 1.70%試料 (No. 6) の繰り返し測定全データを表 3 に掲げたが、再現性はほぼ完璧と言ってよい。再現性ということに注目して、表 2 をもう一度見直すと、この濃度の測定における再現性が極めて悪いことが明らかである。この場合、表 1 に書き込む最終値として、ほぼ形式的に第一ピークが中間値を示す第一回測定値を選んだが、第二ピーク群の平均粒度、重量分率ともに異常な値を示し、第三ピークまで有意な値が出ていて、代表値としても疑問がある。希薄用ファイバーを用いたバッチ測定データでは、濃度 0.2%以下において、極端に悪いパフォーマンスを示した。

表 3. No.6 試料の 5 回測定結果

測定順序	第一ピーク nm (重量分率 wt%)	第二ピーク nm (重量分率 wt%)	第三ピーク nm (重量分率 wt%)
------	------------------------	------------------------	------------------------

1	4.6±0.9 (99.4)	56.2±21.7 (0.6)	—
2	5.1±0.8 (99.2)	56.6±23.1 (0.8)	—
3 <sup>a</sup>	4.4±0.7 (99.2)	53.3±23.3 (0.8)	—
4 <sup>b</sup>	6.3±1.4 (98.0)	57.3±23.0 (2.0)	—
5	4.4±0.7 (99.4)	54.8±20.9 (0.6)	—

ここにおいて、予想していなかったつぎの二つの傾向が明らかになった。すなわち、(1) 適当な試料濃度範囲においては、測定値の再現性は極めて良好であり、問題 2 は正しい濃度範囲を選択することによって解決する、および (2) 用いた実験条件の下では、「正しい濃度範囲」は極めて狭く、高濃度用ファイバー/オートサンプラー系の場合 1.0~2.5 重量%、希薄濃度用ファイバー/バッチ系の場合 0.5~1.0 重量%である。

ここで「正しい濃度範囲」という言葉を使ったが、本当に正しいか否かを定めるには、別方法で粒度を測定して確認することが望ましい。爆発法ナノダイヤモンドの標準粒度は、Vu1' グループが 1997 年に小角 X 線散乱法によって定めた  $4.5\pm 0.5$  nm が、最も信頼性高いとされているが[3]、彼らが用いた試料は、ロシア製品であって、凝膠体のままである。一方、ここで用いた日本化薬製造品は爆発容器が異なり、解砕品であるが、表 1 に青字で示した「正しい濃度範囲」で測定した 6 点の値を単純平均すると粒度  $4.6\pm 0.8$  nm、分率 99.3% となり、Vu1' らの数値と極めてよく一致した。そこで、次のような推論を立ててみた：

- (1) 爆発法ナノダイヤモンドの一次粒子は、通常の爆発条件下ではほぼ同じ大きさである。
- (2) ここで用いた日本化薬製試料においては、生成段階において生じた一次粒子間の凝膠は、精製段階においてほぼ完全に破壊されていて、一次粒子化が事実上完了している。
- (3) ここで用いた DLS 粒径アナライザーは、正しい濃度条件下で測定すれば、正しい粒度を再現する。

この推論が正しいか否かを確実に証明することは、現在のところ出来ない。そこで、今後当分の間 DLS 測定に際しては、常に試料濃度を変化させて、複数の測定データを作り、得られた結果（平均粒度分布と重量分率およびその再現性）を解析し、上記推論を支持するか否かを検討することにした。

このようにして決まった爆発法ナノダイヤモンド粒度測定に最適な濃度範囲（青字）で得られた第二ピークの平均粒度は 56.7 nm、平均分率 1.2%である。これらの値が、第二ピークの特徴値としては、最も信頼性が高いと思われるが、これについてはここでは論じない。

## 考察

ここで得られた正しい測定濃度に関する結論は、爆発法ナノダイヤモンド解砕物に限定

して成立するものであり、またナノ粒子が変われば、すべて再検討する必要があることは言うまでもない。

測定結果の濃度依存性を検討する必要を生じたため、結局一個の粒度分布データを求めるには、数千回以上の測定を繰り返すことになり、前処理を入れると、すくなくとも当分、約3時間の時間を要することになった。手間を考えると常にオートサンプラーを用いて、夜間無人運転を行なうのが便利である。バッチ方式は、「正しい濃度範囲」が極めて狭く、実用的ではないので、今後当分使わないことにする。そうなると、希薄溶液中の粒度測定を行なうことができなくなるが、1%まで濃縮して測定することになる。しかし、この操作が、粒子間凝集を促進しないかまたは超音波処理によって解除できることを確かめる必要がある。

ナノ粒子に関する DLS 粒度分布を報告する際には、試料前処理条件のほかに DLS 測定濃度を明記することを必須条件とすべきであろう。

## まとめ

一桁ナノダイヤモンド水性コロイドの粒度測定可能濃度範囲

測定法	調整すべき濃度範囲 wt%
オートサンプラー (濃厚用ファイバー)	1.0~2.5
バッチ (希薄用ファイバー)	0.5~1.0

## 引用文献

- [1] Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*, Dover Publications, Inc.: New York, **2000**, pp. 376.
- [2] 大澤映二、*現代化学*、2007、12月号、52-56頁。
- [3] A. E. Aleksenskii, M. V. Baidakova, A. Y. Vul', V. Y. Davydov, Y. A. Pevtsova, *Phys. Solid. State*, **39**, 1007-1015 (1997).