

ナノ粒子の分散挙動制御とその応用 Dispersion Behavior Control of Nanoparticles and its Applications

神谷 秀博, 飯島 志行
Hidehiro KAMIYA and Motoyuki IJIMA

東京農工大学大学院 工学研究院
Institute of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

Nanoparticles are now an indispensable material for science and technology such as in materials, medicals, and cosmetics areas. Controlling the dispersion stability of nanoparticles in various liquid media or solid matrix materials is an essential issue to control the properties of the final products. In this paper, I will briefly review the surface modification techniques to overcome the difficulties of handling nanoparticles in liquids. Many kinds of post-synthesis surface modification, such as adsorption of surfactant with various molecular structures and layer by layer surface reaction of coupling agents, will be introduced. Finally, some examples of nanoparticles for the application of new advanced composite material will be demonstrated.

1. はじめに

微粒子, 特に, 大きさが1~100nmの範囲にあるナノ粒子は, 単にサイズが小さいだけでなく物理的, 化学的性質・機能が数100nm以上の粒子に比べ大きく変化するため, 様々な分野で利用・応用が検討され^{1,2)}, 一方でその安全性も議論になっている³⁾。さらに, ナノ粒子は付着・凝集性が著しく高く, ナノ粒子を材料原料として利用するには, 粒子集合状態, 分散制御が極めて重要な基盤技術になる。しかし, サブミクロン以上の粒子とは異なる粒子表面特性, 相互作用が発現し, ナノ粒子の液中分散は様々な点で困難な要因が多い。液中微粒子分散系では, 粒子分散性に関する粒子間相互作用の体系的理論として, 物質間に普遍的に働く van der Waals 引力と界面電気二重層の重なりによる静電相互作用に関する DLVO 理論⁴⁾に基づく評価・解析法がある。ナノ粒子の高濃度分散系や極性の低い有機溶媒中, 更には, 樹脂など高分子に分散した複合体への応用では, 有機溶媒に樹脂原料モノマー等も加わるため, この理論に基づいた方法だけでは, 分散制御が困難になる。各種分散剤や表面修飾法により粒子表面間相互作用を制御した分散設計が試みられて

いるが, 粒子表面材質と, 溶媒, 更には樹脂原料などとの組み合わせに加え, 適切な表面修飾構造の選定や処理条件にはナノ粒子固有の表面特性が現れる⁵⁾など, 困難さが加わる。

近年, 粒子合成と同時に表面にオレイル基を生成させる油中合成法⁶⁾や, 様々な有機鎖を直接修飾可能な超臨界合成法⁷⁾など分散性ナノ粒子の in situ 合成法が進歩している。しかし, 生成する有機鎖には制限がある。例えば, オレイル基を修飾した粒子はトルエンのような無極性の有機溶媒には, 分散可能であるが, メタノールなど親水性溶媒を微量添加すると凝集を起こす。ポリマー複合体などを作成する際には, 原料モノマーを添加する必要があり, こうした繊細な凝集性は, モノマー添加時に凝集を起こすことになる。溶媒にも添加したモノマー, 更には重合した樹脂にも安定した分散性を維持する界面構造設計法の確立が, ナノ粒子分散ポリマー製造には必要となる。

ここでは, 酸化物など親水性粒子, 炭素, 炭化物など疎水性粒子をそれぞれ対象に, 分子設計した複数の表面修飾剤を用いた交互吸着法, 多層表面反応法など様々な粒子界面設計法に物理的な凝集粒子分散法を組合せたナノ粒子分散設計手法などを概観する。さら

に、表面設計したナノ粒子の応用例として、樹脂等への分散による複合体製造のアプローチも紹介する。

2. 親水性ナノ粒子の液中分散

2.1 水への分散性設計

水中では、ナノ粒子であっても低粒子濃度であれば、pH制御などにより表面電位を高めることで、DLVO理論により説明可能な界面電気二重層の重量で生じる静電反発作用により、分散は可能である。DLVO理論では、図1に示すように、電気二重層による斥力ポテンシャルと van der Waals 引力ポテンシャルの和ポテンシャルが計算される⁴⁾。このポテンシャルは、表面電位、粒子径、対イオン濃度などをファクターに変化する。この理論で得られる重要な結論は、ピークとなる最大ポテンシャルの値 (V_{Tmax}) が、分子の運動エネルギーに該当する Boltzmann 係数と絶対温度の積である kT の10~15倍以上であれば分散し、それ以下だと凝集するとされている。この図の表面電位 $\Phi = 64.9\text{mV}$ 、対イオン濃度 0.6mM の条件では粒子径 300nm の粒子は十分分散する。しかし 20nm の粒子では、ピークが著しく低下し、凝集することを示している。この大きさの粒子で、 300nm の粒子と同程度のピークを得るには 170mV の表面電位が必要という計算になる。実際に、 SiO_2 、 TiO_2 などの酸化物ナノ粒子は、粒子に特段の表面修飾を施さなくても、表面電位の制御などによりほぼ一次粒子まで分散したコロイド水溶液が得られ、市販されている。

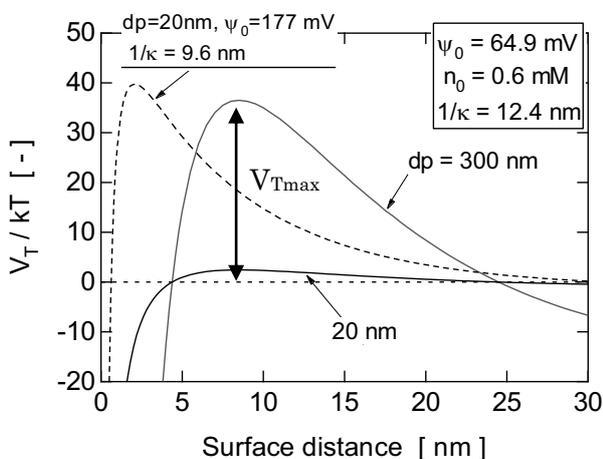


図1 DLVO理論に基づいた表面間ポテンシャルの計算例

しかし、粒子濃度はあまり高くはできない点が、DLVO的な方法の限界である。同じ粒子濃度でも粒子径に比例して粒子表面間距離が短くなることが原因である。図1のポテンシャル障壁の極大値が現れる表面間距離は、概ね数~10nm程度である。実際に、次の Woodcock⁸⁾の式により、粒子径 d_p の粒子が粒子濃度 (F) による表面間距離 (h) の変化を図2に示した。

$$h = d_p \left\{ \sqrt{\left(\frac{1}{3\pi F} + \frac{5}{6} \right) - 1} \right\} \quad (1)$$

この図から、粒子径 100nm 以上のサブミクロン粒子では粒子濃度 F が $40\sim 50\text{vol}\%$ の高濃度スラリーでも表面間距離は 10nm 程度以上あり、図1のピーク出現距離より長い場合、表面電位の増加などにより分散可能である。しかし、粒子径 $5, 20\text{nm}$ のナノ粒子の場合、 $10\text{vol}\%$ 以上になると h が 10nm 以下になり van der Waals 引力による凝集が生じる。また、pH調整で高い表面電位を発生させている場合は、pHが変化すると凝集を起こす。やはり粒子表面に何らかの修飾を施すことが重要である。

DLVO理論に基づく、水中での分散設計法としては、斥力ポテンシャルを向上させるため、①表面電位の絶対値を上げる、②対イオン濃度を下げる、の二種類がある。表面電位の増加は、水溶液のpHを等電点のpHより酸、アルカリ側にシフトさせる、またはアニオン、カチオン系の界面活性剤を吸着させる方法がある。図3に代表的な金属酸化物として、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 の表面電位とpHの関係の模式図を示した。

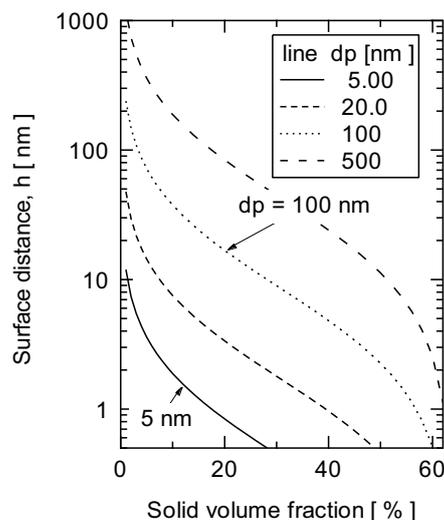


図2 平均粒子表面間距離に及ぼす粒子濃度及び粒子径の影響

Al₂O₃を例にすると、表面電位が±0の等電点は、pH = 9~10程度なので、酸側にpHを調整すれば、OH基に水素イオンが吸着し+に帯電する。逆にアルカリ側ではOH基が解離して負に帯電する。同様にTiO₂では、市販コロイド分散液はpH=2以下の強酸状態で分散安定化する。この方法では、中和すると凝集が開始する。アニオン、カチオン系の界面活性剤の吸着も、ある程度の量以上吸着して表面が負、または正に帯電すると同符号の活性剤は吸着できない、飽和吸着になり、表面電位はある値で飽和する。また、図中に分散剤の吸着基として使用されるCOOH基の解離度のpH依存性を示したが、pH<4では、解離平衡は1.8×10⁻⁵であるが、pHをアルカリ側に変化させるとH⁺が解離しマイナスに帯電し、pH=7程度で100%近く解離するとされている。アルカリ側でも表面が+帯電するAl₂O₃では吸着可能であるが、COO⁻に解離するpH範囲では負に帯電しているSiO₂表面にはCOO⁻を吸着サイトとする分散剤は、吸着しない。また、アニオン、カチオン系の分散剤の添加は、吸着により粒子の表面電位を中和し、かえって凝集を起こすこともある。分散剤の吸着基には、リン酸、スルホン酸、イミン基などが用いられ、使う粒子材質により吸着性が異なるので選択には注意が必要である。

DLVO的な作用以外の斥力としては、吸着した分子鎖による立体障害効果がある。セラミックスなどの分野で広く使用されている一次粒子径がサブミクロン(数100nm)程度の金属酸化物など親水性粒子を、水やアルコールなどの極性溶媒に30~40vol%以上の高濃度で分散させる場合、ポリカルボン酸系⁹⁾などアニオン系や、カチオン系としてポリイミン系分散剤¹⁰⁾

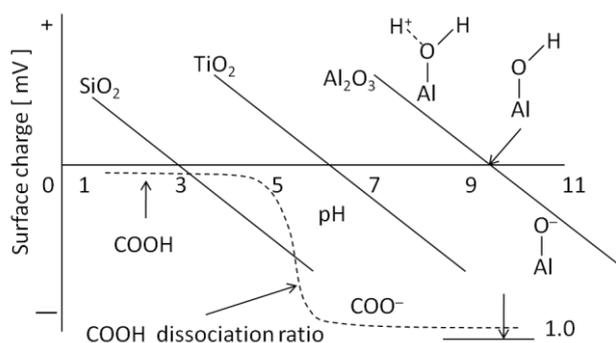


図3 酸化物粒子の表面電位とCOOH基の解離度に及ぼすpHの影響

等が使用される。これらの分散剤の吸着は、粒子表面電位制御もあるが、分散剤中の疎水基・親水基比率や有機鎖の構造を制御して、粒子表面に吸着した親水基と吸着しないサイトが形成するループ・トレイン構造により粒子表面の直接接触を阻害する立体障害効果で分散させる。分散剤の構造により、粒子の分散性は著しく変化する¹⁰⁾。

分散効果が高くなる分散剤の分子量は、粒子径や粒子濃度に依存する。これは、図2に示した粒子間距離に関係していると考えられる。粒子径が大きく、かつ粒子間距離が長い場合は、ある程度以上の分子量の分散剤を吸着した方が、分散効果が現れやすい。実際に、サブミクロン粒子では、一般に分子量10,000程度のもので、立体障害効果が効果的に現れるためか、粒子濃度20vol%以上のスラリーでは、粘度が低い。一方、10nm程度のナノ粒子では分子量が1000の程度のもので粘度が低いことを報告している^{10, 11)}。この傾向は、粒子濃度を増加させ、表面間距離が短くなるほど顕著になる。一例として、図4に分子量が数100~数万のポリアクリル酸アンモニウム(PAA)分散剤水を用い、一次粒子径が、数~数100nmのアルミナ粒子スラリーの見かけ粘度の粒子径及び分子量依存性を示した。粒子濃度は、分散剤を未添加の場合の粘度がほぼ同じになる条件を求め、実験を行なった。粒子径が数百nm以上のサブミクロン粒子では、分子量10000の分散剤が最も粘度が低い。一方粒子径がナノ粒子領域になると、粘度極小になる分子量が低くなる傾向がある。粒子径7nmの場合には、粘度が極小になる分子量は1800程度となる。ナノ粒子分散系では粒子濃度がある値より高くなると、大きな分子量の分散

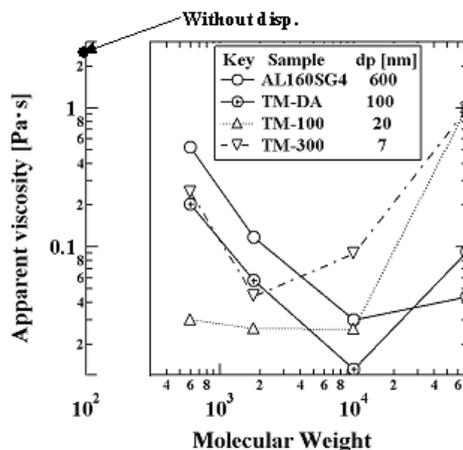


図4 サスペンション粘度に及ぼす分散剤分子量と粒子径の影響

剤は粒子間に浸入できない、あるいは高分子が粒子間で架橋を形成し、凝集を促進して粘度が増加したと考えられる。一方、サブミクロン粒子では、ある程度分子鎖が大きくなると効果的な立体障害効果が現れないものと考えられる。

以上のような粒子分散系への分子構造や分子量が異なる分散剤吸着によるスラリー特性の変化は、コロイドプローブ AFM 法により、各分子量の分散剤吸着による Force curve の変化から考察が可能である。この方法については、アルミナの他、窒化ケイ素¹¹⁾、TiO₂¹²⁾ などセラミックス粒子の水系サスペンションの高分子分散剤吸着による分散設計の他、pH 応答性マイクロカプセル薬剤搬送システムなど、ナノ粒子だけでなくナノカプセルと生体分子の相互作用評価にも応用されている¹³⁾。

2.2 親水性粒子の有機溶媒への分散

トルエン、MMA、THF をはじめとした極性の低い有機溶媒中に親水性のセラミックス原料粒子は、濡れ性が悪いため、前述の分散剤に加え表面を金属酸化物や遷移金属などではシランカップリング剤、表面酸化を起こしにくい貴金属ではチオール (R-SH) などにより表面修飾し、炭化水素鎖を粒子表面に導入する方法で溶媒との濡れ性を高めている。カップリング剤により導入された炭化水素鎖中の二重結合等を利用しモノマーをグラフト重合しさらに粒子の疎水性を高め、無極性溶媒への分散性を増加させる方法もある¹⁴⁾。また、炭化水素鎖の親水性、疎水性の異なる二種類のカップリング剤を、比率を変えて修飾することで、極性の異なる溶媒への分散を可能にしている。一

例を、図 5 に示した。この図は、TiO₂ ナノ粒子を対象として、シランカップリング剤の有機鎖に疎水性の高いアルキル鎖、親水基であるアミノ基を有する二種類のカップリング剤 (R1, R2) を用い、添加する比率により表面処理混合比を 2 種類に変化させた。組成の異なるトルエン・メタノールの混合溶媒を 5 種類作り、表面修飾した粒子を分散させ、良好な分散状態になると、透明な分散液となる。トルエン：メタノール比 75：25 及び 50：50 の混合溶媒では、アルキル基とアミノ基の比率を等モル比で処理した場合は分散可能である。3：1 で処理した場合は、トルエンのみ分散している¹⁵⁾。

この他、親水性溶媒と同様、リン酸、カルボン酸、スルホン酸基を有する分散剤を表面吸着する手法で、各種の有機鎖を粒子表面に修飾する方法もナノ粒子の分散には有効である。分散する溶媒に対応して生成させる有機鎖の構造を選択することでナノ粒子を分散させることが可能であるが、筆者らは、PEG 構造と疎水基を有する界面活性剤が図 6 に示すように、様々な有機溶媒に分散可能であることを見出した¹⁶⁾。同時期にフランスのグループから同様な論文¹⁷⁾ も発表されている。粒子径数 10nm の前半以下のナノ粒子が一次粒子まで分散すると、可視光波長 (400~700 nm) より小さいため光を散乱せず、透明な分散液を得ることができる。こうした分散液は塗布すると自己組織化して均一な最密充填構造ができ、様々な光学的、電磁氣的機能が発現することが期待される。

2.3 疎水性粒子の水中、極性溶媒分散性

金属炭化物やカーボンナノチューブなど炭素系ナノ

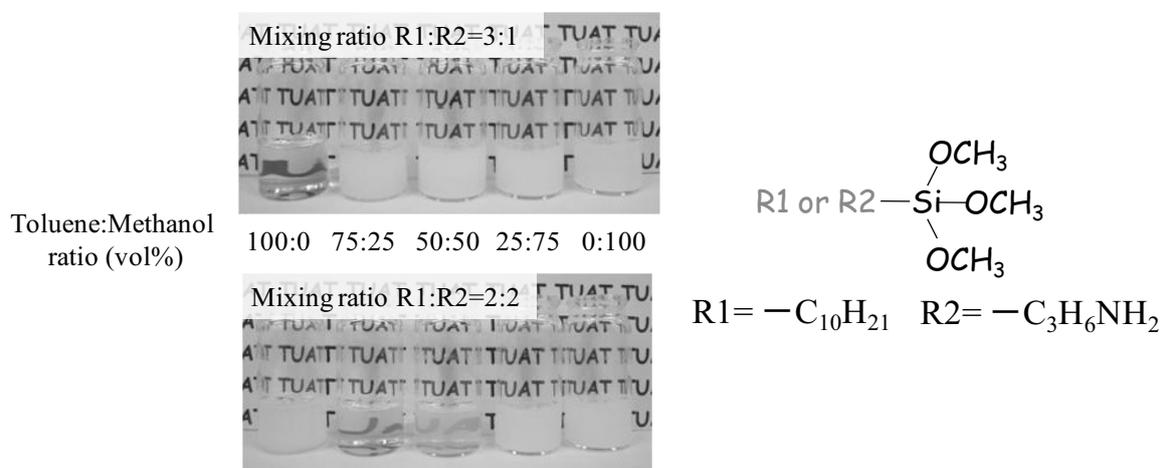


図 5 分子構造の異なる二種類のシランカップリング剤で表面修飾したチタニアナノ粒子分散特性

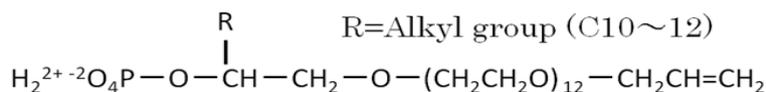


図6 表面修飾したチタニアナノ粒子の異なる有機溶媒中での分散特性

物質を水や極性溶媒に分散させる場合、炭素系材料は疎水性物質であるため、表面修飾による親水化が必要である。一般的な親水化の手法としては、強酸処理によるカルボキシル基、ニトロ基、スルホン基などの表面官能基の導入¹⁸⁾ やアルミナ等の金属酸化物による被覆と例とした化学的手法¹⁹⁾、ポリエチレンイミンやスチレン-マレイン酸共重合体などの高分子分散剤を吸着させる手法が報告されている¹⁹⁾。さらに、より精密に炭素系材料の表面状態を制御する事を目的に、炭素系材料の表面に残存する反応性有機官能基を用いた表面修飾法が報告されている。炭素系材料表面上で付加環化反応を行うプロセスがその事例として挙げられる。この反応は任意の α -アミノ酸とアルデヒドを炭素系材料と共に加熱することによって、ピロリジン環としてグラファイト環上に有機鎖を導入するものである。導入される有機鎖は選択した α -アミノ酸由来の構造が導入され、目的に応じた有機鎖を表面に修飾する事が可能である²⁰⁾。また、炭素系材料表面に残存するグラファイト環の欠陥構造を対象にラジカル反応を起こす事例も報告されている²¹⁾。この手法を用いて実際に導入した官能基によって分散性が良好となるpHが変化することも確認されている。

2.4 ナノ粒子分散のための物理プロセス

上記のような表面処理プロセスによる粒子表面間力の制御はナノ粒子の分散安定化にとって重要な手法であるが、製造後、一度凝集してしまったナノ粒子を分散することは容易ではない。凝集体を解砕し、一次粒子まで再分散させながら上記の表面修飾を行うことが

重要である。近年、ナノ粒子の液中での物理的、機械的手法による分散技術は著しく進歩している。その代表的な手法が、直径30~50 μm の微小球形セラミックス球の充填層を高速に攪拌するビーズミルがある²²⁾。微小ビーズを使用することで一次粒子を粉砕することなく凝集構造のみを破壊、分散することができる。一例として図7に粒子径のビーズミル処理時間の影響を示した。一次粒子径に近い10nm程度まで分散が進んでいる。一般にナノ粒子スラリーは、ビーズと粒子を分離・循環させながら連続処理することが多い。市販装置はビーズとスラリーの分離方法として、慣性力を利用する方法とスクリーンによる方法がある。

この他、高出力の超音波ホモジナイザーや液体ジェットミルを用いた手法もある。また、ビーズミルと超音波を組み合わせた方法でも分散が促進される²³⁾。いずれの物理プロセスも、分散に時間がかかる、初期高粘度であると分散が進まないため粒子濃度に制限がある、ジェットミル以外ではビーズや容器からの不純物混入などが課題である。しかし、in-situ合成プロセスに比べ、大量処理が可能、さらに、十分反応が進み目的の構造の粒子作ってから分散操作を行うため、次の粒子合成・分散同時操作に比べ粒子の化学構造、結晶構造に制限がない。特に高温気相合成で製造した粒子は、結晶性が高い点など利点が多い。ナノ粒子の大量合成が近年容易になり、何より低コストであるため、実用的には検討が進んでいる。

ビーズミルや超音波等によりナノ粒子を分散させても、そのままでは再凝集が生じる。したがって、再凝集を防止するため何等かの表面処理が必ず必要にな

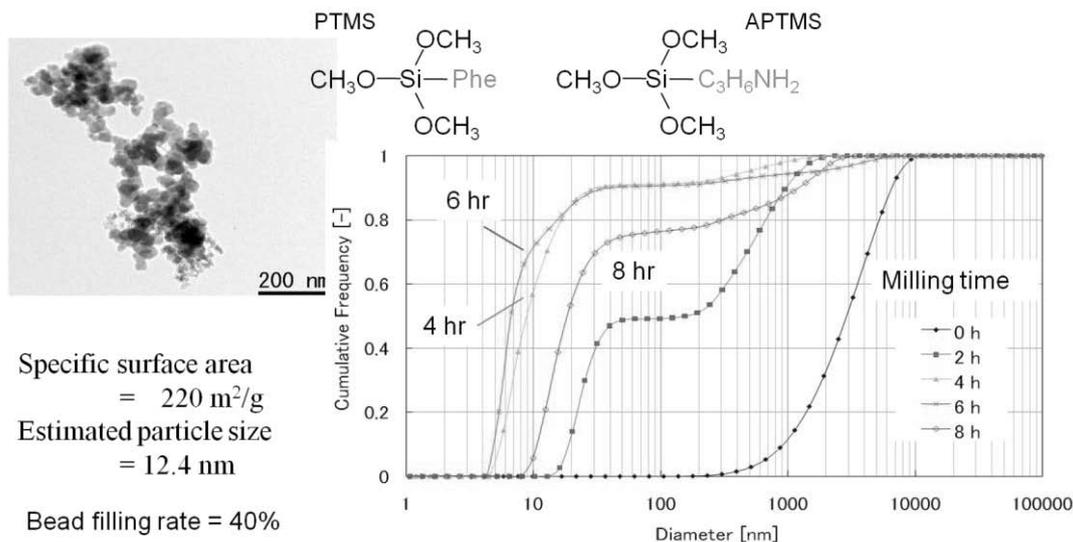


図7 サスペンション中での粒度分布のビーズミル時間依存性

る。有機溶媒中でビーズミルを行いながらシランカップリング剤や界面活性剤を添加して表面処理するプロセスがある。こうした物理操作ではビーズの摩擦等により発熱する。容器は一般に冷却されるが、局所的には高温になるため、カップリング剤の反応率が通常の攪拌に比べ向上し、分散安定化が促進される。ただし、処理条件はまだ経験的に決定されており、十分な基礎的解明は進んでいない。

3. 終わりに

ナノ粒子の分散法は、ここ数年で飛躍的に発展し、粒子濃度がある程度低ければ、一次粒子まで分散する技術は既に確立できている。しかし、ナノ粒子を実際の製品に応用できるレベルに達するには、粒子分散だけでなく、塗布、成形、乾燥、焼結など様々な粉体プロセスの総合的な発展が必要であり、ナノ粒子に適した粉体工学の展開が期待されていると思われる。

参考文献

- 1) Eds: M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, and T. Yokoyama : "Nanoparticle Technology Handbook", Elsevier, Amsterdam, Netherlands (2007).
- 2) Eds: M. Hosokawa : "Nanoparticle handbook" (in Japanese), The Nikkan Kogyo Shimbun, Tokyo, Japan (2006).
- 3) <http://www.aist-riss.jp/projects/nanorisknetpanel/index.html> (2007).
- 4) E. Verwey and J. Th. G. Overbeek : "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam, Netherlands, (1948).
- 5) H. Kamiya, M. Mitsui, S. Miyazawa and H. Takano, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**(2), 287-293 (2000).
- 6) J. Park, K. An, Y. Hwang, J. -G. Park, H. -J. Noh, J. -Y. Kim, J. -H. Park, N. -M. Hwang and T. Hyeon, *Nature Mater.*, **3**, 891-895 (2004).
- 7) J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatekeyama, and T. Adschiri, *Adv. Mater.*, **19**, 203-206, (2007).
- 8) L.V. Woodcock, Proceeding of a workshop held at Zentrum fur interdisziplinare Forschung University Bielefeld, Nov. 11-13, 1985 Edited by Th. Dorfmueller and G. Williams.
- 9) H. Kamiya, Y. Fukuda, Y. Suzuki, M. Tsukada, T. Kakui and M. Naito, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (12), 3407 - 3412 (1999).
- 10) T. Kakui, PhD thesis of Tokyo University of Agriculture and Technology (2004).
- 11) H. Kamiya, S. Matsui and T. Kakui, *Ceramics Trans.*, **152**, 83-92 (2004).
- 12) K. Sato, S. Kondo, M. Tsukada, T. Ishigaki and H. Kamiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3401-3406 (2007).
- 13) M. Iijima, M. Yoshimura, T. Tsuchiya, M.

- Tsukada, H. Ichikawa, Y. Fukumori and H. Kamiya, *Langmuir*, **24** (8), 3987-3992 (2008).
- 14) C.H.Honeyman et al., US Patent Application Publication, Pub. No.: US2002/0185378 A1.
- 15) Motoyuki Iijima, Murino Kobayakawa, Hidehiro Kamiya, *J. Colloid and Interface Sci.*, **337**(1), pp. 61-65 (2009).
- 16) Motoyuki Iijima, Murino Kobayakawa, Miwa Yamazaki, Yasuhiro Ohta and Hidehiro Kamiya, *J. Am. Chem. Soc.* **131**(45) 16342-16343 (2009).
- 17) L.Qi, A. Sehgal, J. -C. Castaing, J. -P. Chapel, J. Fresnais, J. -F. Berret and F. Cousin, *ACS Nano*, **2** 879-888 (2008).
- 18) K. Sato, M. Hasegawa, T. Kakui, M. Tsukada, S. Omi, and K. Kamiya, *Ceramic Transactions*, **146**, 51-57 (2005).
- 19) R. P. Socha, K. Laajalehto and P. Nowark, *Colloids Surf. A*, **208**, 267-275 (2002).
- 20) V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger and A. Hirschm, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 760-761 (2002).
- 21) M. Iijima and H. Kamiya, *J. Phys. Chem. C*, **112**(31), 11786-11790 (2008).
- 22) M. Inkyo, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. J. Hogan Jr. and K. Okuyama, *J. Colloid and Interface. Sci.* **304**(2), 535-540 (2007).
- 23) K. Sato, J. Li, H. Kamiya and T. Ishigaki, *J. Am. Ceram. Soc.* **91** (8), 2481-2487 (2008).

Captions

- Fig.1 Examples of calculated surface potential based on DLVO theory
- Fig.2 Effect of solid fraction and particle size on mean surface distance between particles
- Fig.3 Effect of pH on surface charge of oxide particles and COOH dissociation ratio
- Fig.4 Effect of dispersant molecular weight and particle size on suspension viscosity
- Fig.5 Suspension behavior of TiO₂ nano particles by surface modification used two kinds of silane coupling agents with different molecular structure
- Fig.6 Dispersion behavior of surface modified TiO₂ nanoparticles in different organic solvent
- Fig.7 Bead milling time dependence of particle size distribution in suspension