

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02495

研究課題名(和文) 超臨界CO₂を用いたナノダイヤモンド表面修飾における化工物性と機能性設計への展開研究課題名(英文) Material function design and physico-chemical properties of nano-sized diamond with surface modified by functional compounds in supercritical CO₂

研究代表者

田村 和弘 (Tamura, Kazuhiro)

金沢大学・機械工学系・教授

研究者番号：20143878

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界CO₂を用いたナノダイヤモンド粒子表面化学修飾プロセス開発を行った。表面化学修飾剤(ステアリン酸及びパラアミノ安息香酸)を用いて、ナノダイヤモンド表面での修飾量と操作条件の関係及び表面改質剤の相状態による影響を明らかにした。また、修飾ナノ粒子表面での化学結合状態について、赤外吸収スペクトル、熱重量分析、透過型電子顕微鏡等により、有機溶媒中での分散性平均粒度分布測定により明らかにした。さらに表面改質剤濃度が化学反応機構に大きく影響を与えるため、超臨界CO₂中での表面改質剤の溶解度を、測定装置を開発し、溶解度の挙動を明らかにした。また、各種状態式による熱力学的解析と計算手法の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超臨界CO₂の安全性と優れた溶媒特性を利用した環境配慮型ナノ粒子表面化学修飾プロセス開発を行った。学術的には、超臨界CO₂を用いたナノダイヤモンド粒子表面での表面改質剤の修飾量とその反応機構及び超臨界CO₂中の表面改質剤の溶解度測定とその推算法の開発を行った。具体的には、ナノダイヤモンド表面で、ステアリン酸等により表面水酸基とエステル結合が形成され、親水性であったナノダイヤモンド表面が疎水化され、有機溶媒中で安定的な分散性が著しく向上されることを示した。社会的には、従来の溶媒浸漬法の代替として、超臨界CO₂による環境配慮型ナノコンポジット創製技術を創出した。また、この成果をもとに特許出願した。

研究成果の概要(英文)：We have developed a chemical modification process for the surface of nanodiamond particles using supercritical CO₂. Using surface chemical modifiers (stearic acid and p-aminobenzoic acid), the relationship between the amount of modification on the nanodiamond surface and operating conditions and the effect of the phase state of the surface modifier were examined. In addition, the chemical bonding on the surface of the modified nanoparticles was clarified by infrared absorption spectra, TG, and TEM, etc. Also the dispersibility of the modified nanodiamond in organic solvent was clarified by the average particle size distribution. Furthermore, since the concentration of the surface modifier greatly affects the chemical reaction mechanism, we developed an experimental apparatus for the solubility of the surface modifier in supercritical CO₂ and observed the behavior of the solubility. We also developed thermodynamic analysis and calculation methods by various state equations.

研究分野：プロセス工学

キーワード：ナノコンポジット ナノダイヤモンド 超臨界二酸化炭素 表面修飾 分散性制御 溶解度

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子は、優れた機能（大きな比表面積，高密度）物性から，生物・医療や材料開発分野での実用展開が期待されている。生物・医療応用を想定したナノ材料には，生体環境下での安定的分散が求められ，プラスチックに添加するフィラーとして利用する場合には，プラスチック樹脂中で均一な分散性が必要になる。そのため，ナノ粒子表面に目的に応じた化学処理により，相溶性向上を援用した分散化技術の開発が進んでいる。従来プロセスの多くは，ナノ粒子の凝集を防ぐために界面活性剤を添加するため，異物混入の問題を抱える。また，単分散したナノ粒子を高集中度化すると，二次凝集体を形成・安定化し，不均一分散するため，低濃度で処理しなければならない。その結果，大量の有機溶媒を使用による廃液処理しなければならないといった弱点がある。そのため，ナノ粒子の優れた機能性を保持しつつ，環境に配慮したナノ粒子複合化処理プロセスの開発が喫緊の解決すべき課題になっている。本研究で用いる超臨界 CO₂ は，有機溶媒に比べて，低粘度，高拡散能を有するため，ナノ粒子凝集体内への浸透力及び溶解性から，均一に単分散させることが可能である。また，超臨界 CO₂ を利用したプロセスは，処理後の廃液処理，乾燥工程など不要であり，未反応原料と CO₂ を比較的容易に分離回収・再利用できるなど，省エネルギー・環境対応型の複合ナノ粒子の製造プロセスと考えられる。図1に示すように，超臨界 CO₂ によるナノ粒子表面化学修飾プロセスを提案した。特徴は超臨界 CO₂ の安全性と優れた溶媒特性を利用した環境配慮型ナノコンポジット創製技術である。これまでに，超臨界 CO₂ を用い，TiO₂ ナノ粒子表面に機能性ポリマーを化学修飾させたナノコンポジット前駆体（図2）の創製に成功した。また，超臨界 CO₂ に対する種々の化学修飾物質の溶解度を測定し，官能基による溶解度の影響を解明してきた。このような背景から，新たな超臨界 CO₂ を用いた，バイオマーカーなどの生物・医療に利用可能なナノダイヤモンド粒子表面に表面改良剤を化学修飾する複合化プロセス技術開発の確立が急務である。

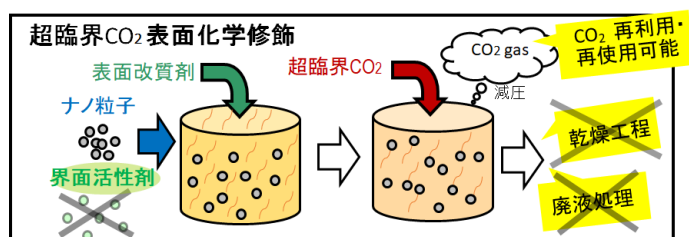


図1 超臨界CO₂表面化学修飾のしくみ

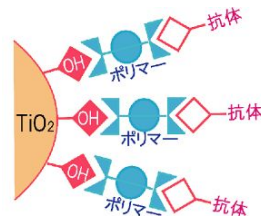


図2 生体適合性ナノ粒子

2. 研究の目的

超臨界 CO₂ を用いて，バイオマーカーとして利用が期待されるナノダイヤモンド粒子表面に表面改質剤を化学修飾させ，分散性制御できるバイオナノコンポジットプリカーサ（図3）の創製法の開発を目的とする。なかでも，開発の重要課題となる超臨界 CO₂ 中での表面改質剤の溶解度測定とその推算法の開発及びナノダイヤモンド粒子表面での化学修飾反応機構について解明する。具体的には，ナノダイヤモンド表面で，高級脂肪酸により表面水酸基とエステル結合を形成させることで，ナノダイヤモンド表面を化学修飾させる表面処理し，親水性であったナノダイヤモンド表面を疎水化することで，有機溶媒中で安定的な分散性を大きく改善することができる。そのためには，ナノダイヤモンド粒子表面での化学反応機構の解明及びナノ材料の分散性制御の確立が必要不可欠となる。そのため以下の実施項目を行った。

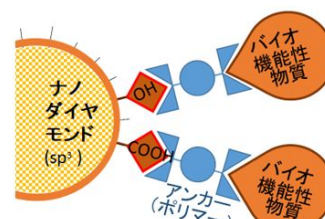


図3 ナノダイヤモンドコンポジット

(1)本技術により得られるナノダイヤモンド表面修飾量に及ぼす操作因子（溶質溶解温度，溶質溶解圧力，反応時間）及び界面改質剤化学反応種の違いによる影響を系統的に究明し，粒子表面での化学反応機構の解明に繋がる基礎データの蓄積を行い，本技術による粒子表面での化学反応機構及びナノダイヤモンド材料の分散性制御技術の設計指針を明らかにする。

(2)化学修飾に用いる表面改質剤の溶解度の測定と溶解度モデルの開発本技術によるナノ粒子の表面修飾量は，粒子表面での表面改質剤濃度が化学反応機構に大きく影響を与える。しかし，表面改質剤の官能基の違い及び相変化による固体+液体状態での溶解度への影響についての報告例はなく，学術的に重要な課題となっている。そこで，異なった機能性官能基をもつ表面改質剤を用いて，超臨界 CO₂ 中での表面改質剤の溶解度を系統的に究明し，超臨界 CO₂ 中での表面改質剤の溶解度の推算が可能なモデルの開発を行う。以上のことから，超臨界 CO₂ を用いたバイオナノコンポジットの創製技術とその分散性制御の設計法を確立する。

3. 研究の方法

(1)本技術におけるナノダイヤモンド表面化学修飾に及ぼす操作因子の影響を解明するため，本技術で得られるナノダイヤモンド表面修飾量と操作因子（反応温度，反応圧力，反応時間）及び

界面改質剤化学反応種の違いによる影響を系統的に解明し、粒子表面での化学反応機構の解明に繋がる基礎データの蓄積するため、**図4**に示すナノダイヤモンド表面化学修飾量測定装置(反応部容積 50cm³, 最大使用圧力 35MPa, 最高温度 150)を開発した。

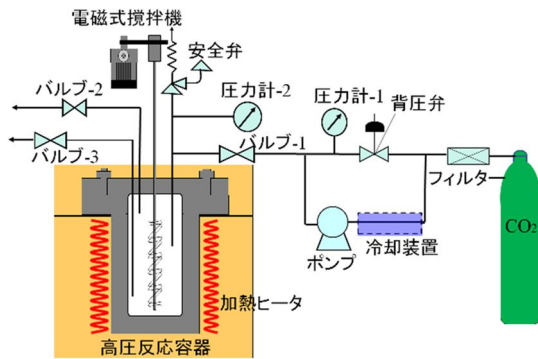


図4 高圧反応装置

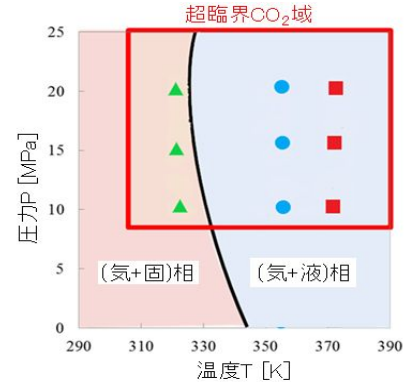


図5 ステアリン酸を用いた実験条件

この装置を用いて、表面修飾剤にはステアリン酸(融点 69.6)及び *p*-アミノ安息香酸(融点 187)を用い、修飾剤の超臨界 CO₂ 中での相状態(気+液及び固+液平衡)及び表面修飾剤に含まれる官能基の違いによるナノダイヤモンド表面修飾量影響を調べた。**図5**にステアリン酸を用いた時の相平衡状態及び実験条件(圧力範囲 10, 15, 20MPa, 温度範囲 50, 80, 100)を示した。また、以下に、ステアリン酸によるナノダイヤモンド表面修飾実験の手順の概要及びナノダイヤモンド

ナノダイヤモンド表面修飾したステアリン酸量の定量



修飾率の算出

$$\text{修飾率} [\%] = \frac{(\text{焼成前後の試料の質量変化})}{(\text{焼成後の試料の質量})} \times 100$$

間に依存しないことを確かめた。したがって、修飾実験ではナノダイヤモンド粒子 0.4g に対し、修飾剤仕込量 2.0g, 反応時間 90 分とした。さらに、修飾後、得られたナノダイヤモンドの表面形状観察及び機器分析を以下の項目で行った。FE-TEM による表面観察、赤外吸収スペクトルによるナノダイヤモンド表面官能基と修飾分子官能基との結合状態、熱分析を用いた官能基の結合状態、粒度分布測定による有機溶媒中での分散性から、ナノダイヤモンド表面修飾量と操作因子及び界面改質剤化学反応種の違いによる影響を系統的に解明した。

(2)ナノ粒子の表面修飾量は、粒子表面での表面改質剤濃度が化学反応機構に大きく影響を与えるため、超臨界 CO₂ 中での表面改質剤の溶解度が基礎的知見として必要である。そのため、**図6**に示す流通式溶解度測定装置を製作した。この装置では、温度範囲 323 - 393K, 圧力 10 - 65MPa の広範な操作条件での溶解度を測定可能で、容積 50cm³ 内の攪拌子により、液体試料でも飛沫同伴なしに容器内で均一に飽和溶解できるよう工夫した。装置の検定を分散染料 Red22(固体成分)、フタル酸-2-エチルヘキシル(液体成分)により行い、装置性能を確認後、測定条件範囲内

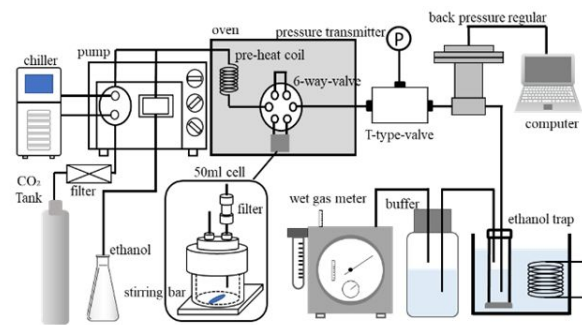


図6 流通式溶解度測定装置

で、固体又は液体状態に変化するステアリン酸及び *p*-アミノ安息香酸(固体成分)の溶解度を測定した。さらに、測定データを CO₂ の関数として相関し、実験値の信頼性を評価した。また、溶解度データを熱力学的解析することで、実験値に対する熱力学モデルの適用性を明らかにした。

4. 研究成果

(1)**図7**に FE-TEM による表面形状観察の結果を示す。ナノダイヤモンド表面がステアリン酸及び *p*-アミノ安息香酸分子により層状に覆われていることが確認できる。**図8**には、ステアリン酸及び *p*-アミノ安息香酸によるナノダイヤモンド表面修飾量と操作因子(反応温度, 反応圧力)の関係を示す。ステアリン酸を用いた場合には、反応温度によらず 15MPa 付近で最大修飾率が

得られ、*p*-アミノ安息香酸の場合には、反応温度及び圧力の増加とともに修飾率が増加した。特に、ステアリン酸の場合には、反応温度の上昇に伴い、固体が融解して液相に変化することから、修飾率の温度依存性に複雑な挙動を示している。次に、粒子表面での化学反応機構の解明のため、赤外吸収スペクトルによるナノダイヤモンド表面官能基と修飾分子官能基との結合状態を分析した。

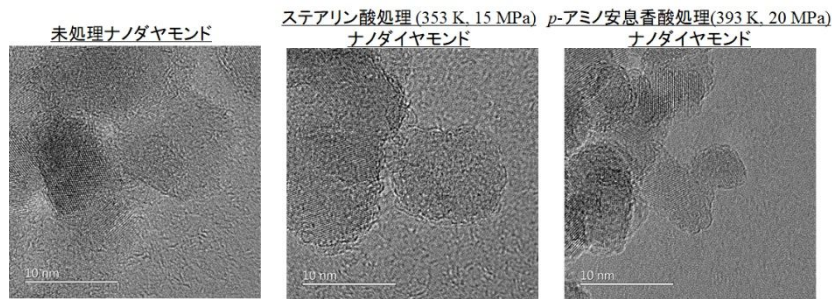


図7 表面修飾処理ナノダイヤモンド

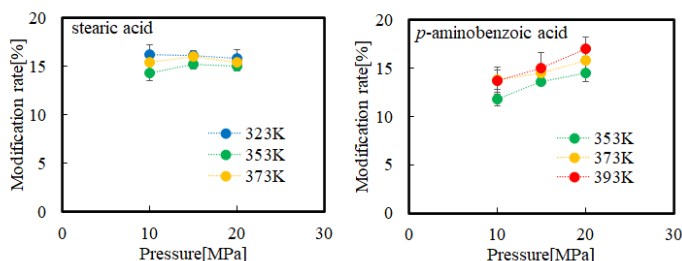


図8 ステアリン酸及び*p*-アミノ安息香酸によるナノダイヤモンド表面修飾量

次に、粒子表面での化学反応機構の解明のため、赤外吸収スペクトルによるナノダイヤモンド表面官能基と修飾分子官能基との結合状態を分析した。図9に示した未処理のナノダイヤモンド表面官能基と表面修飾後の修飾ナノダイヤモンド表面の官能基の赤外吸収スペクトルの比較により、C-O-Cのエステル結合由来のピークが著しく増加することが分かった。このことからナノダイヤモンド表面の官能基(OH基)と修飾剤のCOOHおよびNH₂基によるエステル反応が関与していると考えられる。

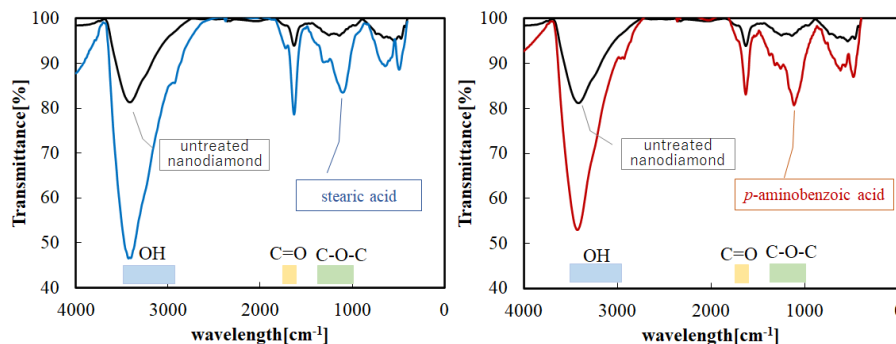


図9 超臨界CO₂修飾処理ナノダイヤモンド表面の赤外線吸収スペクトル

さらにTG-DTA分

析を行い、表面修飾前のナノダイヤモンドと比較して、重量減少・発熱量共に大きくなっており、ステアリン酸及び*p*-アミノ安息香酸により修飾ナノダイヤモンド表面の官能基に化学的に結合しているものと判断できる。また、*p*-アミノ安息香酸により化学修飾された結合の方が、ステアリン酸の場合と比較して、強い結合(大きい結合エネルギー)を有することが分かった。

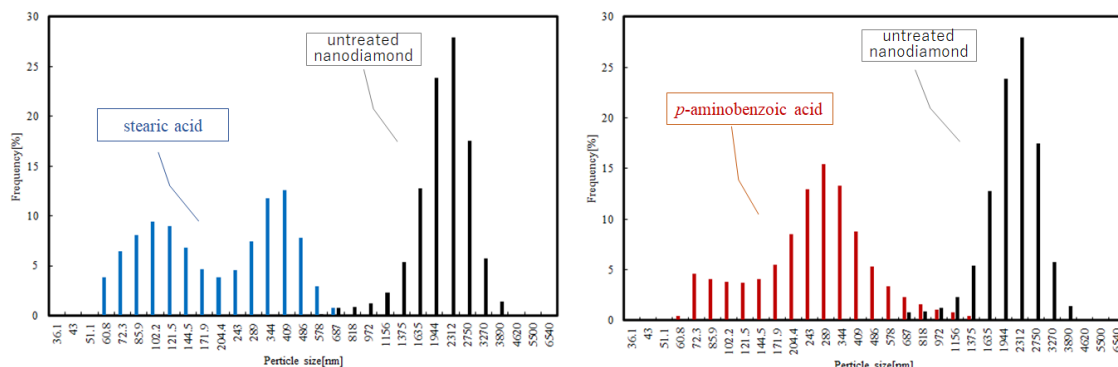


図10 エタノール溶液中でのナノダイヤモンド修飾粒子の分散度(平均粒径分布)

次に、ステアリン酸及び*p*-アミノ安息香酸により化学修飾されたナノダイヤモンドをエタノール中に分散させ、平均粒度分布を測定することにより、ナノコンポジットとしての分散性を評価した。その結果を図10に示す。図より未処理のナノダイヤモンドの粒度分布と比較して、表面修飾ナノダイヤモンド粒度分布が全体的にナノオーダー側に移行し、平均粒径も1/10程度と小さくなっており、凝集が改善されていることが確認できた。以上より、表面修飾を行うことで、ナノダイヤモンドの分散性の向上に成功した。さらに、本研究で開発した超臨界CO₂を用いたステアリン酸及び*p*-アミノ安息香酸によるナノダイヤモンド表面修飾量を従来の溶媒浸漬法と比較した結果を図11

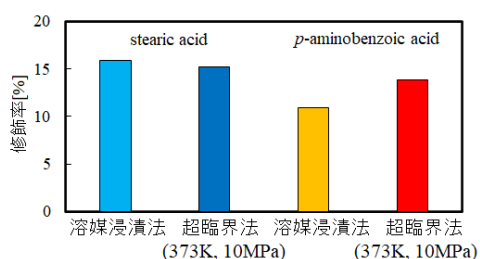


図11 超臨界法と溶媒浸漬法(従来法)との比較

に示す。その結果から、従来法の代替として、超臨界 CO₂ 法が環境配慮型ナノコンポジット創製技術となりえることを示すことができた。

(2)分散料 Red22(固体成分)、フタル酸-2-エチルヘキシル(液体成分)による測定装置の検定を行った結果を図 1 2 に示す。溶解度の対数値が CO₂ 密度に比例する相関が得られ、既報の文献値との比較(絶対算術平均誤差 AARD 値)から、測定装置の検定及び性能を確認できた。特に、流通式測定法を用いて、液相状態の溶解度を測定可能になったことは大きな研究成果である。

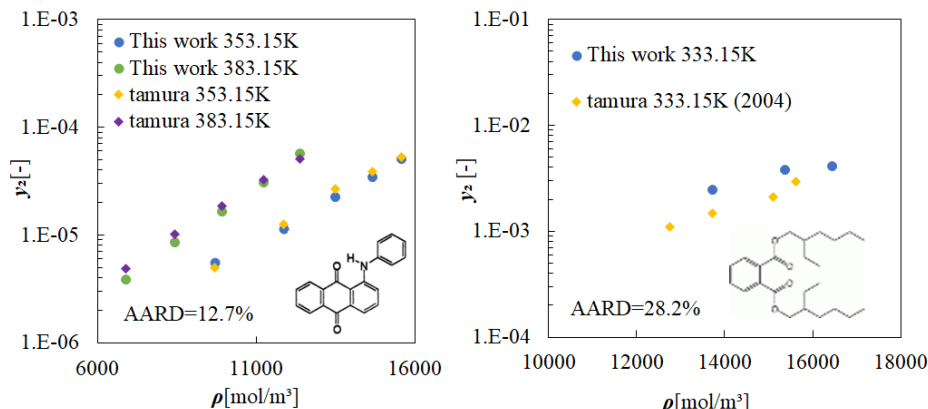


図 1 2 分散染料Red22及びフタル酸-2-エチルヘキシルによる溶解度の検定

図 1 3 に超臨界 CO₂ 中でのステアリン酸の溶解度を示した。図 5 に示したように、ステアリン酸は 35 MPa では固相、60, 80 MPa では融点降下により液相を生じており、新たな知見として液相状態での溶解度変化が圧力増加(密度変化)とともに著しく大きな変化をすることが分った。また、固相状態から液相状態に連続的に状態変化した場合でも、溶解度を測定可能な装置の開発ができたものと考えられる。次に、測定データを三次型 PRSV 状態式及び剛体鎖摂動理論に基づいた PC-SAFT 状態式等により解析し、得られた実験データを熱力学的解析することで、実験値及び計算に用いたモデルの信頼性を評価した。図 1 3, 1 4 に各状態式により得られた相関結果と実験値の比較を示す。状態式による *p*-アミノ安息香酸の溶解度の計算値は、固相平衡のみを考えた相関のため、実験値をおおむね表現できているが、ステアリン酸の溶解度については、超臨界 CO₂ 中のステアリン酸が 35 MPa で固相平衡、60, 80 MPa で液相平衡を考慮して平衡計算したため、35 MPa の固相平衡においての相関能力に限界が見られた。この点についてはさらなる改善が必要である。このように、超臨界 CO₂ 中でのステアリン酸及び *p*-アミノ安息香酸の溶解度を予測可能な熱力学モデルの構築により、超臨界 CO₂ を反応場とした溶液構造解明の基礎的知見を得ることができた。

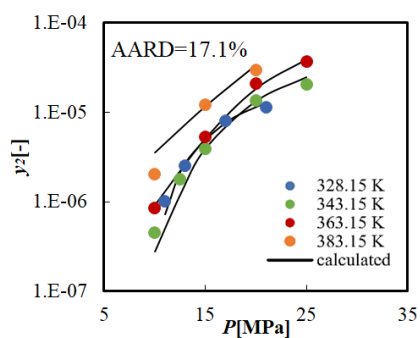
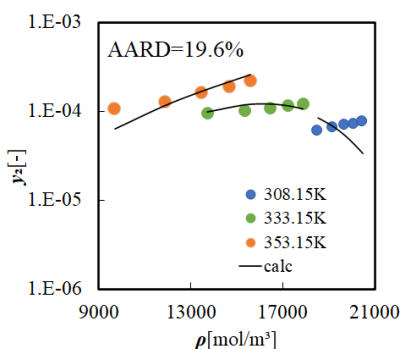


図 1 3 超臨界 CO₂ におけるステアリン酸の溶解度 (PRSV 状態式による相関結果) 図 1 4 超臨界 CO₂ における *p*-アミノ安息香酸の溶解度 (PC-SAFT 状態式による相関結果)

おわりに、本研究では超臨界 CO₂ の安全性と優れた溶媒特性を反応場としたナノ粒子表面化学修飾プロセスを提案し、この成果をもとに特許出願(特願 2022-006575)を行った。特許出願の制約から成果の公表を差し控えなければならなかったため、今後は国際学会での発表及び国際専門雑誌への掲載を進める予定である。この成果は、さらに機能性バイオ物質をナノダイヤモンド表面に修飾することで、診断薬、DDS のプリカーサ物質として利用可能で、医薬品開発・製造メーカーでの製品化が期待できる。また、電子機器の表示面に用いられるフィルムなどのフィルターとして利用することで、光学的高屈折率、機械的高強度を有する製品開発につながるものである。学術的新規知見としては、超臨界 CO₂ を反応場とした際、気固反応の方が液相反応より効果的に反応が進行することを実験的に明らかにした。今後、その反応機構の解明について、分子動力学に基づくシミュレーション手法によりナノダイヤモンド表面近傍での溶液構造から説明することを試みており、さらなる研究課題に進展中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Agustin Anggi Regiana, Tamura Kazuhiro	4. 巻 174
2. 論文標題 Surface modification of TiO ₂ nanoparticles with terephthalic acid in supercritical carbon dioxide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids	6. 最初と最後の頁 105245-105254
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.supflu.2021.105245	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ratna Surya Alwi, Chandrasekhar Garlapati, Kazuhiro Tamura	4. 巻 26
2. 論文標題 Solubility of Anthraquinone Derivatives in Supercritical Carbon Dioxide: New Correlations.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 460-480
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/molecules26020460	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 田村和弘、大澤六合豊、多田薫	4. 巻 -
2. 論文標題 超臨界二酸化炭素を用いたナノダイヤモンド粒子表面のステアリン酸修飾	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム事業」分子・物質合成プラットフォーム利用報告書	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 田村 和弘, Hu Jinhua
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素中での分散染料の溶解度計算へのニューラルネットワークモデルの適用
3. 学会等名 化学工学会 第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 アウグスチン アンギ, 大箭 歩, 田村 和弘
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素を用いた二酸化チタン表面疎水性処理とナノコンポジット用フィラー効果
3. 学会等名 化学工学会 第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tamura Kazuhiro
2. 発表標題 High thermal conductive epoxy resin composite with titanium oxide nanoparticle modified by stearic acid and benzoic acid in supercritical CO ₂
3. 学会等名 International Seminar of Science and Applied Technology (ISSAT2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 灘村 祐貴・藤沢 樹生・田村 和弘
2. 発表標題 高压域超臨界二酸化炭素に対する難溶解性物質の溶解度測定および相関
3. 学会等名 化学工学会 第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Agustin Anggi Regiana, Tamura Kazuhiro
2. 発表標題 Surface modification of nano-TiO ₂ with para-aminobenzoic acid in supercritical carbon dioxide for preventing aggregation of nanoparticles
3. 学会等名 Molecular Simulation, MTMS 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤沢 樹生, 猪 弥玲, 田村 和弘
2. 発表標題 超臨界CO2中における結晶・融解状態での固体化合物の溶解度測定と熱力学的解析
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Agustin Anggi Regiana, Tamura Kazuhiro
2. 発表標題 Surface modification of nano-TiO2 with para-amino benzoic acid in supercritical carbon dioxide for preventing aggregation of nanoparticles
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 修飾ナノダイヤモンドの製造方法	発明者 田村和弘、多田 薫、 大澤 六合豊	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-006575	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	多田 薫 (Tada Kaoru) (20190811)	金沢大学・機械工学系・助教 (13301)	
研究分担者	内田 博久 (Uchida Hirohisa) (70313294)	金沢大学・フロンティア工学系・教授 (13301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	春木 将司 (Haruki Masashi) (90432682)	金沢大学・機械工学系・教授 (13301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関