

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710132

研究課題名(和文)液中分散ナノカーボン材料の分散安定化機構の解明

研究課題名(英文)Role of Surfactants in Aqueous Suspension of Carbon Nanomaterials

研究代表者

加藤 晴久(Kato, Haruhisa)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号：10462839

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ炭素材料分散安定性に対する材料への分散剤吸着量の相違・分散安定性誘起要因を解明した。動的散乱法により安定とされたナノ炭素分散液について、ゼータ電位を用いた検討を実施し、安定性は粒子間の静電反発相互作用ではなく、立体反発相互作用等がかかわっていることがDLVO理論より解明された。またPFG-NMRにより、ナノカーボンと非イオン性界面活性剤は5:1から10:1の凝集構造を形成しており、また初期分散に使用した分散剤はどれも非常に強くナノ炭素材料に束縛されており、その後に添加した分散剤は弱い相互作用はするものの、置換が起こらないことが確認された。

研究成果の概要(英文)：Aqueous suspensions of carbon nanomaterials were prepared with different industrial surfactants. The pulsed field gradient (PFG)-NMR method showed that the mole fraction ratios of secondary particles composed of carbon nanomaterials and surfactant were from approximately 10:1 to 5:1 for carbon/surfactants. When the carbon nanomaterials were dispersed in the aqueous surfactant solutions, the transverse relaxation times of the surfactants were dramatically reduced, indicating that all the surfactant molecules were bound to or interacted. After the dispersions were mixed with aqueous solutions of other surfactants, the first adsorbed surfactants remained strongly adsorbed to the surface of carbon nanomaterials and were not exchanged. Our results are significant for determining the inherent toxicity of carbon nanomaterials in vivo.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：分散性 ナノ材料 分散剤 動的散乱 ゼータ電位 磁場勾配核磁気共鳴スペクトル

1. 研究開始当初の背景

ナノ・バイオテクノロジー産業界では、“ナノ”という微細領域における研究を加速させた、より精密にサイズコントロールされた材料や有機無機コンポジット粒子などのハイブリッドナノ材料開発が急速に展開されている。無機・有機コンポジットによるナノ薬剤の作製 (C. Chen et al. *Angew. Chme. Int. Ed.* 2010, 50, 882)、ポリマー材料とナノ粒子を複合したナノソフトマテリアル創製 (P. Akcora et al. *Nature Materials.* 2009, 8, 354) など、当微小サイズを利用した実材料作製を根幹とした画期的な新規材料開発研究戦略は国内外で非常に盛んである。当ハイブリッドナノ材料の優れた物理化学特性を発揮するためには、ナノ材料の液中分散性制御は欠かすことの出来ない研究・技術要素である。たとえばカーボンナノチューブの優れた輸送特性を活かした電子デバイス製作する際には、カーボンナノチューブ自身を最初に溶媒中に均一に分散しインク状に加工する技術が必須である。

一方でナノ材料は、材料間同士における大きなファンデル・ワールス引力、分散液のイオン強度の変化に伴うデバイ長の変化、等電点に代表される高い pH 応答性などに起因して、液中において容易に会合体形成や沈降を起こし、安定且つ均一なナノ材料分散液を作製することは困難である。ナノ材料の長期間における安定な液中分散性を保持するためには、粒子表面の修飾を行うか、分散剤を用いた液中分散を実施することが一般的である。特に分散剤を用いたナノ材料の液中分散では、分散剤として界面活性剤分子や錯体分子を液中に適量添加することで、材料の表面電荷状態や材料間の物理的相互作用を改質し、ナノ材料の液中分散性をコントロールするとされている。一方で分散剤によるナノ材料分散安定化機構は未解明な要素が多い。

この未熟さ故、非効率な大量の分散剤の添加や安定分散状態に至らぬナノ材料分散液が、液中ナノ材料の流動効率やナノ材料本来の物理化学特性を低下させてしまい、本来非常に優れた特性を持つはずの新規ナノ材料の実用化を阻害しているケースが存在していることは否めない。たとえば大量の分散剤添加は、分散剤のミセル化や材料への大量分散剤吸着によりナノ材料同士の会合を防ぐ反面、(a). 分散剤とナノ材料のサブミクロンサイズの二次粒子を形成させ分散液の透過度を低下させる、(b). 会合体形成による構造(形状変化)が最終的な固体材料作製時における充填挙動に悪影響を及ぼす、(c). 臨界ミセル濃度に到達しナノミセル化した界面活性剤が目的とするナノ材料が発揮すべきレオロジーなど物理化学特性を阻害する、等が問題点として挙げられる。

そこで本研究では、昨年度ノーベル賞を受賞したグラフェンに代表される近年注目度

の高いナノカーボン材料に焦点を当て、分散剤添加によるナノカーボンの液中分散安定機構の解明を行うことを目的とする。具体的にはナノカーボンの水中分散安定機構を明らかにするため、(1). 特性の異なる分散剤とナノ材料の相互作用・材料表面への分散剤吸着作用の評価、(2). ナノカーボン/分散剤会合体の構造評価、(3). (1)、(2)とナノ材料分散性の関係の体系化、を実施する。ナノ材料(ナノカーボン)の液中分散安定化メカニズムの解明には、本研究課題による実験的且つ定量的に分散剤の挙動・二次粒子会合体のサイズを多角的な視点から解明する研究基盤確立が必須である。さらに近将来的なナノ材料の液中分散効率の改善と大量分散化技術への本格展開を実施するに極めて重要な研究開発要素である。

2. 研究の目的

安定な液中分散ナノ材料を作製するには、界面活性剤や錯体分子を分散剤として利用した液中で均一且つ安定化させる方法が有効である。このとき高効率且つ最適な分散剤添加量を決定するためには、定量的な分散剤吸着量の計測評価と分散安定化機構の解明が必須である。本研究では、とくに水中での分散が困難で会合性が高いナノカーボンに焦点を当て、材料分散安定性に対するナノカーボンへの分散剤吸着量の相違・ナノカーボン/分散剤会合体の構造変化の関係の体系化を目指す。具体的には磁場勾配各磁気共鳴法によるナノカーボンへの分散剤吸着量評価手法の確立と評価、光散乱による分散安定性評価、各評価パラメータの材料分散性に対する相関評価を実施し、液中分散ナノカーボンの安定分散機構解明と迅速且つ最適な分散調製基盤の確立を目的とする。

3. 研究の方法

本課題は3つの課題の構成による課題解決を評価方法論としいる。課題1としてイオン性・非イオン性界面活性剤・高分子分散剤を用いてナノカーボン材料の水分散液を作製し、混合比(分散剤とナノカーボン材料)の異なる各ナノカーボン分散液における各分散剤の材料への吸着挙動・束縛挙動の違いを定量的な計測を実施する。課題2として、課題1で調製した様々な混合比(ナノカーボン材料と分散剤)の材料分散液における、ナノカーボン材料・分散剤の会合によって形成された二次粒子の混合比による構造や分散安定性評価を実施する。課題3として課題1、2で計測評価された結果を整理し、分散剤を用いたナノカーボン材料の水中安定分散機構の解明を実施する。これらを総合的に評価することにより、各分散剤とナノカーボン材料の水中濃度変化に伴う、分散剤のミセル形成・二次粒子会合体サイズ・各種分散剤によるナノカーボンの分散性・混合分散剤による分散剤とナノカーボンの相互作用効果の違

いを明らかにする。

液中分散ナノカーボンや分散剤挙動の測定評価手法としては基本的に3種類の方法を用いた。まず動的光散乱法 (Dynamic Light Scattering : DLS) を用いて、液中でのナノ材料の分散性の評価を実施した。実際にはその計測粒径値の変動と散乱光強度の変化を評価した。さらに液中でのナノ材料分散液における吸着した高分子分散剤と自由拡散する高分子分散剤をクロマトグラフィー的に分離する手法として流動場分離法 (Flow Field-Flow Fractionation : FFFF) を用いて評価した。FFFF では粒子のサイズに依存した自己拡散現象と外部から拡散と逆方向に力を与えることにより、粒径によるサイズ分離を行うことができる方法であり、本研究では、自由拡散する分散剤と、分散剤がナノ材料に吸着して構成された二次粒子を分離するために利用した。さらに液中での分散剤のナノ材料への吸着挙動・束縛挙動を in situ で測定する手法として、パルス磁場勾配核磁気共鳴計測法 (Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy : PFG-NMR) の適用を検討した。

4. 研究成果

(1) ナノカーボン材料を様々な分散剤を用いることでの分散性評価実施することを目的とした液中分散調製を検討した。

具体的に利用した分散剤としては SDS (Sodium dodecyl sulfate) などのアニオン性分散剤、DSDMAC (distearyl dimethyl ammonium chloride) に代表されるカチオン性界面活性剤、TritonX (Octylphenoxy polyethoxy ethanol) などの非イオン性界面活性剤を用いたナノカーボンの水中分散実験を実施した。対象としたナノカーボンは SWCNT・MWCNT・グラフェン・カーボンブラックを用いた。

SDS 等のイオン性分散剤については分散された際の二次粒子系サイズは小さくなるものの分散性の維持がどの材料においても長期にわたることがなく、長期的に安定に分散することならびにその後の液中特性解析を高精度に実施するためには、Tween などの非イオン性界面活性剤や高分子分散剤を用いることが有効な手法であることが確認された。

そこで、非イオン性界面活性剤や高分子分散剤を分散剤として分散された各種ナノカーボン分散液についてその分散剤挙動と分散性について評価することを実施した。

(2) 液中分散ナノカーボンの分散性維持の原因解明を実施した。

実施例として分散剤として Tween80、Triton-X100、PluronicF127、artificial lung surfactant (ALS) を使用し調製した、SWCNT 分散液についての評価結果を示す。

表 1 に示された割合にて調製された分散液における SWCNT の二次粒子系評価結果を表

2 に示す。

表 1 様々な分散剤で分散調製された CNT 分散液とその混合比

sample name	SWCNT (mg/mL)	surfactant (mg/mL)	ALS (mg/mL)
A1	-	0.22 (Tween80)	-
A2	0.05	0.22 (Tween80)	-
A3	0.05	0.22 (Tween80)	0.5
B1	-	0.22 (TritonX100)	-
B2	0.05	0.22 (TritonX100)	-
B3	0.05	0.22 (TritonX100)	0.5
C1	-	2.3 (PluronicF127)	-
C2	0.05	2.3 (PluronicF127)	-
C3	0.05	2.3 (PluronicF127)	0.5

表 2 動的光散乱法による各分散液の二次粒子径計測結果

Sample name	d_i (nm)	standard uncertainty (nm)
A2	770	13
A3	980	38
B2	680	23
B3	1000	18
C2	640	34
C3	850	33

表 3 各分散液のゼータ電位計測結果

Sample name	zeta potential (mV)	standard uncertainty (mV)
A2	2.0	0.1
A3	-5.4	0.2
B2	-11.7	0.1
B3	-15.8	0.8
C2	-8.3	0.7
C3	-15.9	0.4

非イオン性界面活性剤により、分散されたナノカーボン分散液は非常に安定で、少なくとも 1 週間以上の追跡評価でも粒子系の変動は観測されなかった。安定分散要因を抽出するために、まずは DLVO 理論を想定した静電反発相互作用を評価するために全試料についてゼータ電位測定を実施したところ、すべての試料において -10 ~ -15 mV と絶対的に非常に低い値をとっていることが確認された。このことは、SWCNT を代表とするナノカーボンが非 DLVO 的な分散安定効果に基づき、長期的な安定分散を維持していることを示しており、所謂立体相互作用や水和・高分子-高分子相互作用的な分散性効果があることを支持していることがわかった。すなわち、ゼータ電位測定による分散安定性検討はナノカーボン 非イオン性界面活性剤系には適用されないことを示している。

(3) ナノカーボン分散液中の各種分散剤の拡散・相互作用挙動を PFG-NMR を用いて評価した。

PFG-NMR 測定では通常の NMR 測定における静磁場方向にパルス磁場勾配 (PFG) を印加することで物質の拡散移動距離、すなわち核スピンの位置に関する情報を取り出した。これにより、ナノカーボン分散液中における特定分散剤の液中挙動を評価することができた。図 1 に測定結果例を示す。

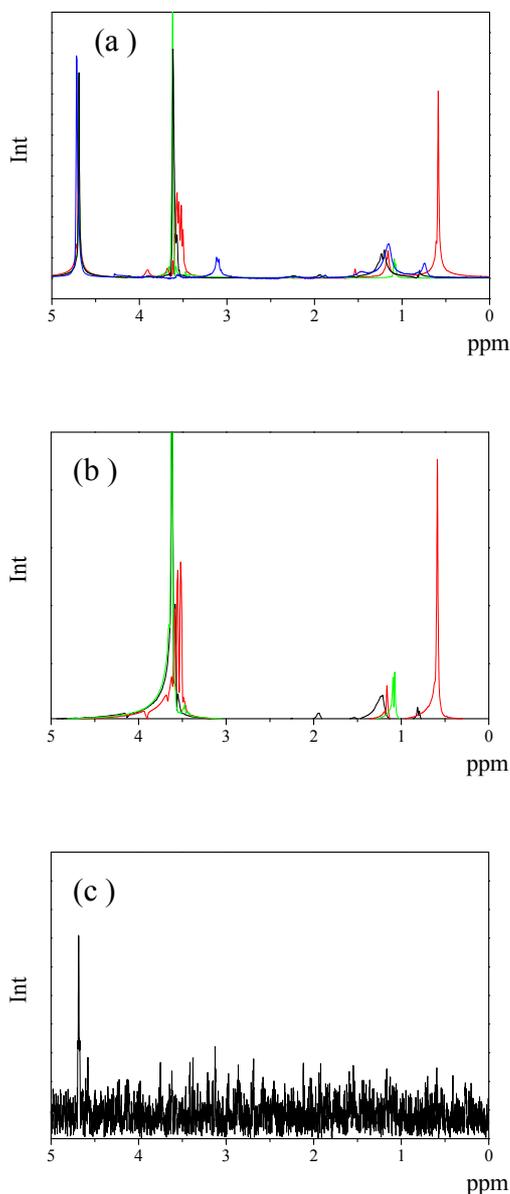


図1 各分散液中分散剤のPFG-NMR測定結果、測定拡散時間は50 ms。(a) 0 G cm⁻¹付加時の¹H-NMR：Tween80（黒）、Triton-X100（赤）、PluronicF127(緑)、ALS（青）、(b) 60 G cm⁻¹付加時の¹H-NMR：Tween80（黒）、Triton-X100（赤）、PluronicF127(緑)、(c) 60 G cm⁻¹付加時のALSの¹H-NMR。

図1に示されるように、磁場勾配を付加することで、ALSについてはほぼ完全に60 G cm⁻¹でピークが見えなくなることがわかる。また、4.7ppm付近の水のピークも完全に消えることが確認できる。このため磁場勾配の付加により、分散剤目的成分について¹H-NMR評価に基づく定量評価が実施可能である点が本測定により示された。それぞれの分散剤のT2緩和時間は水溶液中でおよそ400-500msである。一方、これらの分散剤水溶液中でSWCNTを分散すると、T2緩和時間は

ほぼ1/3程度まで低下する。このことは分散剤がCNTとなんらかの相互作用を起こし、拡散挙動や運動が制限されていることを示唆している。そこで実例として、Tween80分散剤水溶液のPFG-NMR測定結果(減衰曲線)を示す。

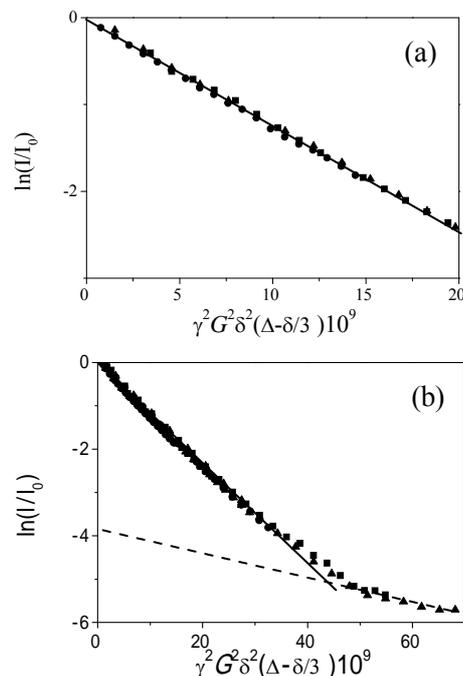


図2 Tween80分散剤水溶液のPFG-NMR測定結果、測定拡散時間は50-100 ms。(a) SWCNT無、(b) SWCNTあり。

図2に示される早い減衰ならびに遅い減衰から求まる成分比より、Tween80ではおよそ1/10の割合でSWCNTと凝集体形成していることが確認された。また、TritonX100においてもほぼ類似した凝集構造を示し、分子量が高いPluronic F127では1/5の割合でSWCNTと凝集体形成していることが確認された。

分散剤を利用した凝集構造は高分子分散剤のように分子量が高くなるほど、その凝集構造は分散剤比率が上がるものの、安定性に関しては分散剤の密度の関係で沈降性低下も生じることから安定化するという機構が本関連研究により、実測として初めて評価することができたことは本研究の意義である。

さらに多成分の分散剤の挙動についても計測したところ、初期にナノカーボンに吸着した分散剤は非常に安定な凝集構造を保持しており、後続で添加した分散剤は化学交換的な作用をするものの、置換等はほとんど起こらないことが確認された。本発見は生体毒性学にも非常に重大な意義があり、今後より詳細な検討を進めることで、ナノ材料の有害性評価やクリアランス評価等に重大な意義を持つことが示唆される。

5．主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1件)

H. Kato, A. Nakamura, and M. Horie,
“Behavior of surfactants in aqueous
dispersions of single-walled carbon
nanotubes”, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 2129.

[学会発表](計 3件)

Preparation and characterization of carbon
nanomaterials dispersion using
biocompatible surfactant , H. Kato , Third
International Conference on Multifunctional,
Hybrid and Nanomaterials , italy、2013/03
Observation of Behavior of Industrial
Dispersant in Aqueous Suspension of Carbon
Nanotubes , H. Kato and A. Nakamura , ,
NANOENERGY 2014 , UK、2014/02
高分子分散剤で分散された液中ナノ材料
分散液の特性解析 , 加藤 晴久、中村 文
子 , 第 62 回高分子学会年次大会 , 京都、
2013/05

6．研究組織

(1)研究代表者

加藤 晴久 (KATO, Haruhisa)
独立行政法人産業技術総合研究所・計測標
準研究部門・主任研究員
研究者番号：10462839