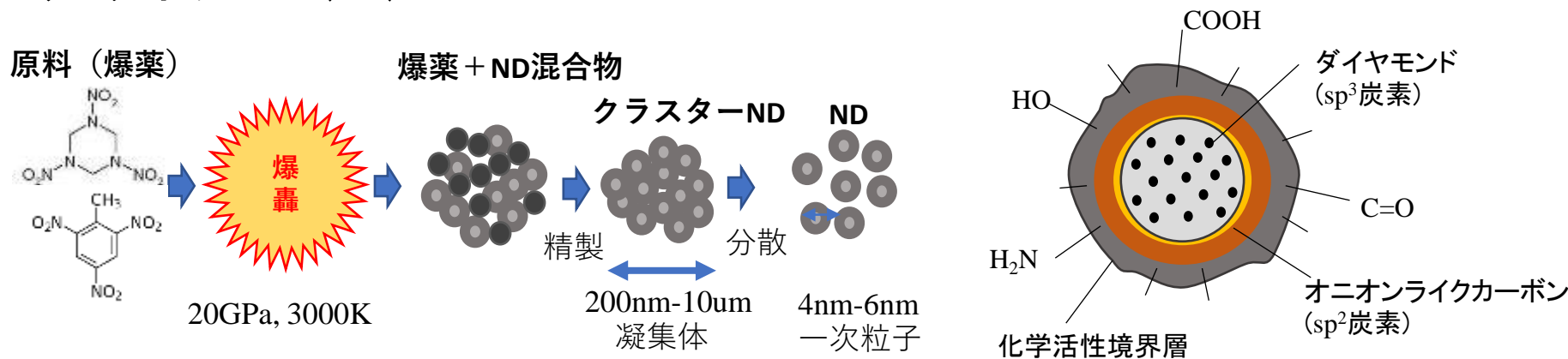


# 超臨界二酸化炭素を利用した ダイヤモンドナノ粒子表面修飾

金沢大学 名誉教授 田村 和弘

2022年8月18日

## ナノダイヤモンド(ND)



## ナノダイヤモンド表面化学修飾法の開発

### ダイヤモンドの優れた特性

- ・物理的・化学的に極めて安定
- ・高い機械的強度
- ・熱伝導性・光学特性・生体親和性に優れる

### ナノダイヤモンド 表面化学修飾

表面化学修飾による高機能化  
親水・疎水官能基の導入

### 機能性材料への応用

ナノコンポジット  
光学材料  
フィラー・潤滑剤  
DDSなど

# 従来技術とその問題点

既に実用化されているものには、有機溶媒による修飾法等があるが、

有機溶剤中毒予防規則による有機溶媒使用制限

修飾粒子の有機溶媒残留、乾燥工程が必要

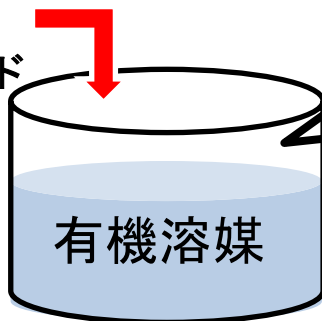
修飾後の有機廃液処理

液相の大きな表面張力により粒子凝集が起きる

等の問題があることから、環境面、エネルギー面、溶媒特性面から新規生産プロセス開発が望まれる。

## 従来法・・・有機溶媒を用いて修飾

修飾物質＋  
ナノダイヤモンド



労働安全衛生法 有機溶剤中毒予防規則 対象物質

有機溶媒	管理濃度(ppm)
トルエン	20
クロロホルム	3
ジクロロメタン	50

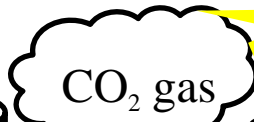
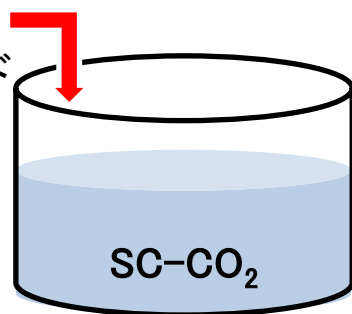
暴露指標（日本産業衛生学会）

### 問題点

- ・廃液処理・乾燥工程が必要 → 処理コスト増
- ・生成粒子 → 液相表面張力により粒子凝集が起きる

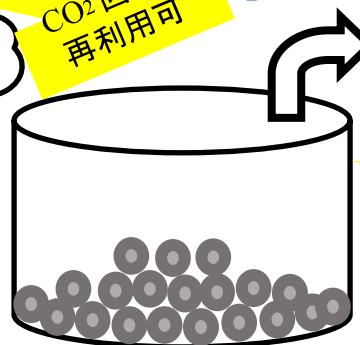
## 新規方法・・・超臨界CO<sub>2</sub>を用いて修飾

修飾物質＋  
ナノダイヤモンド



減圧

CO<sub>2</sub>回収・  
再利用可

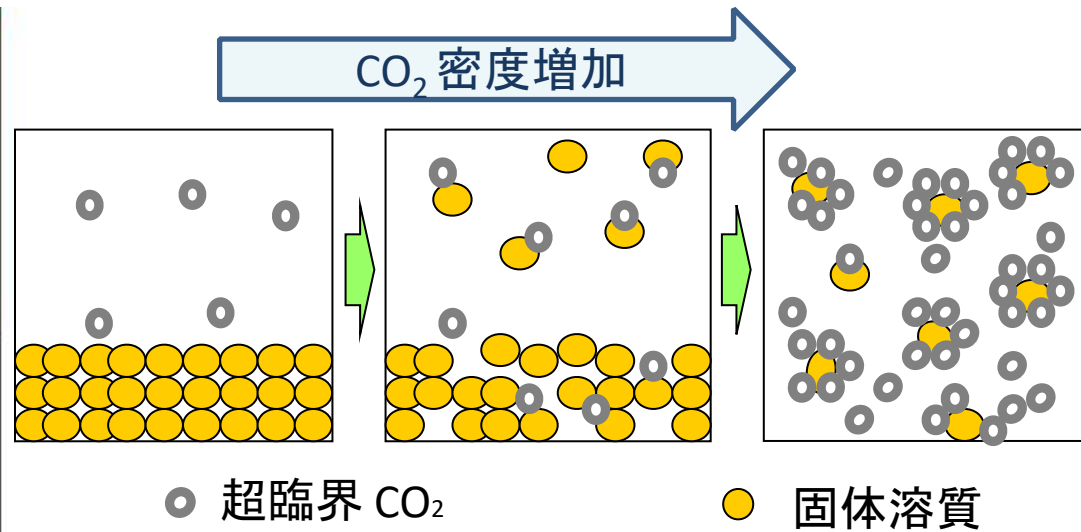
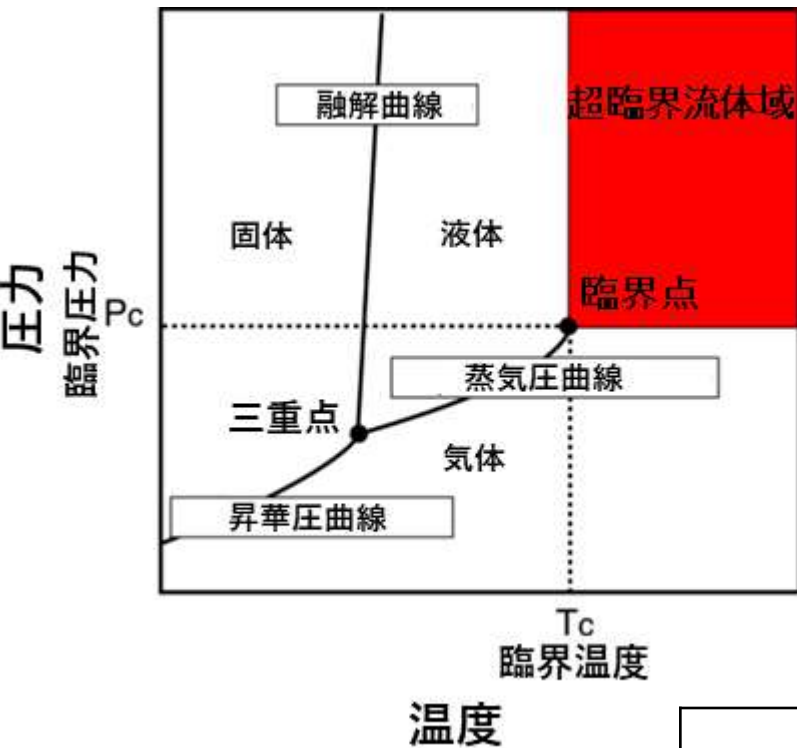


廃液処理プロセス

乾燥プロセス

・乾燥プロセス・廃液処理プロセスの削減 ・環境負荷の低減

# 超臨界CO<sub>2</sub>とは？



## CO<sub>2</sub>の利点

- ・ 環境にやさしい
- ・ 安価
- ・ 不燃性
- ・ 比較的低温・低圧での超臨界状態

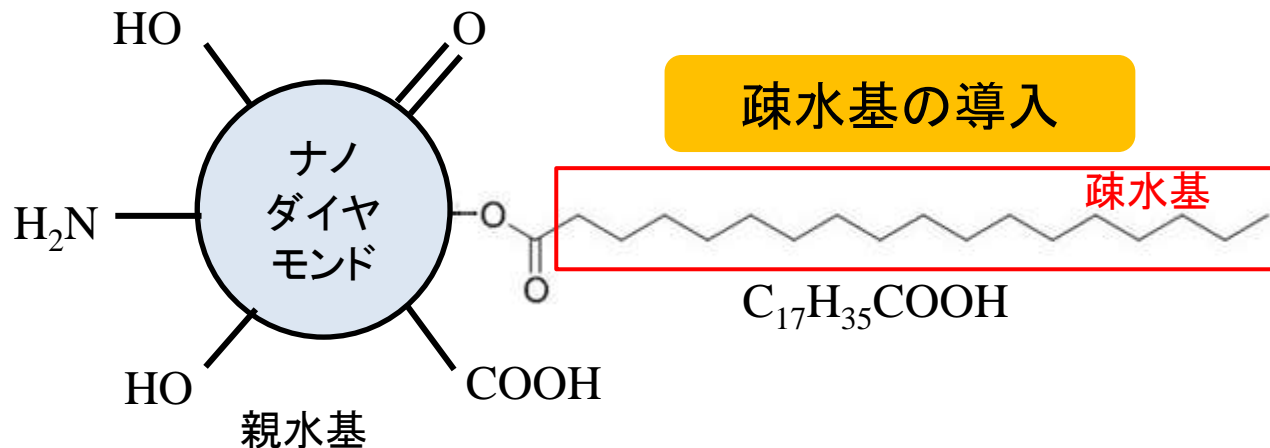
(T<sub>c</sub>=31.1°C, P<sub>c</sub>=7.38MPa)

	気体	超臨界流体	液体
密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	0.6 - 1	200 - 900	1000
粘度 [Pa·s]	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-3</sup>
拡散係数 [m <sup>2</sup> /s]	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-7</sup> - 10 <sup>-8</sup>	< 10 <sup>-9</sup>

## <ナノダイヤモンド>

粒子径	5 nm
製品	東横化学(株)
製法	爆轟法

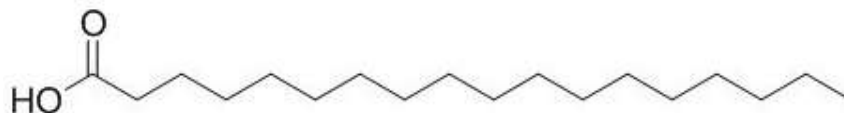
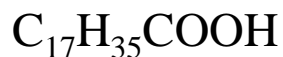
## ナノダイヤモンド表面修飾粒子



## <表面修飾剤>

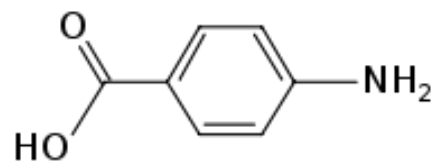
### ステアリン酸

製品	東京化成工業(株)
純度	98%
融点	69.6°C (@1atm)

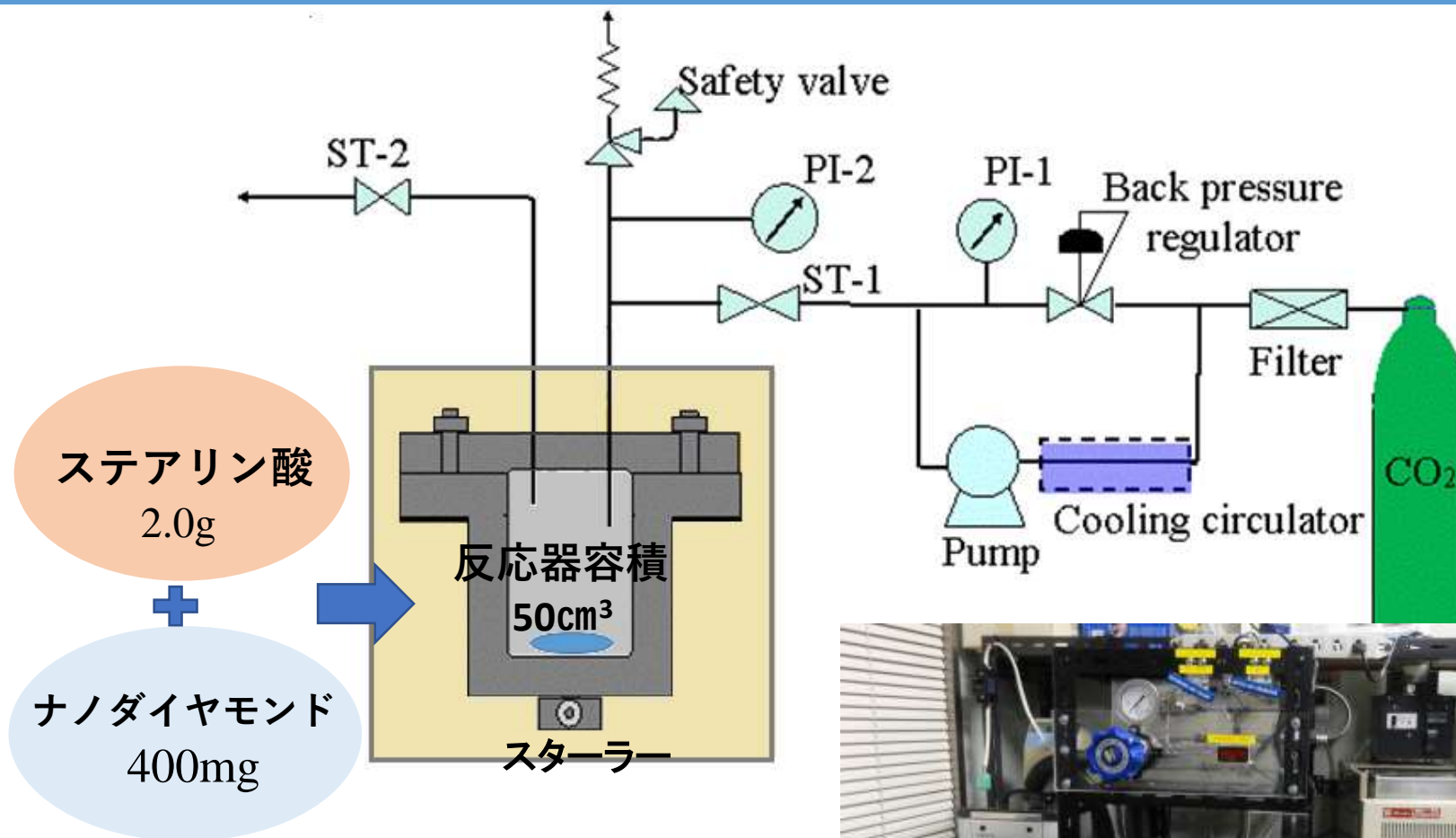


### p-アミノ安息香酸

製品	東京化成工業(株)
純度	98%
融点	187°C (@1atm)



# 実験装置



CO<sub>2</sub>の臨界点

304.25K

7.38MPa



超臨界状態

超臨界流体

- 液体に近い密度と気体に近い粘性を持ち、高い溶解力を示す

## <実験条件>

T [K]	P [MPa]
▲ 323	10,15,20
● 353	10,15,20
■ 373	10,15,20

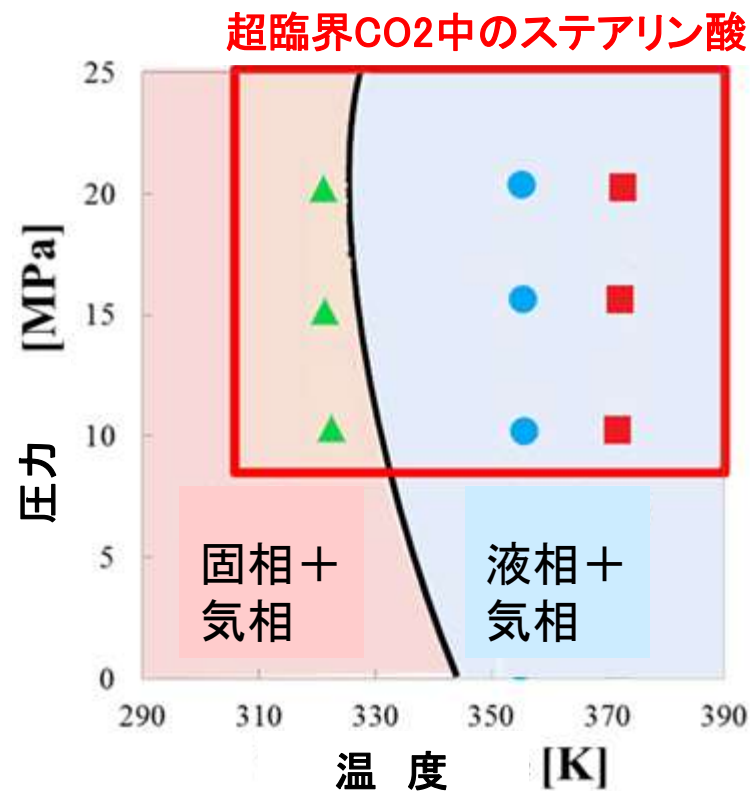


Fig.2 ステアリン酸-CO<sub>2</sub>二元系における固体-液体-蒸気平衡線と実験結果

参考文献: Uchida et al., *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 925-929



## ナノダイヤモンド表面修飾したステアリン酸量の定量

### 未修飾ステアリン酸の除去



エーテルを加え、未反応修飾剤を除去

5000rpmで20分間遠心分離



### 質量測定



るつぼ



真空乾燥  
80°C 30分



静置  
30分

デシケーター



### 表面修飾したステアリン酸修飾率



真空乾燥  
80°C 60分



450°Cで90分間焼成し熱分解

### 修飾率の算出

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

# 実験結果とまとめ

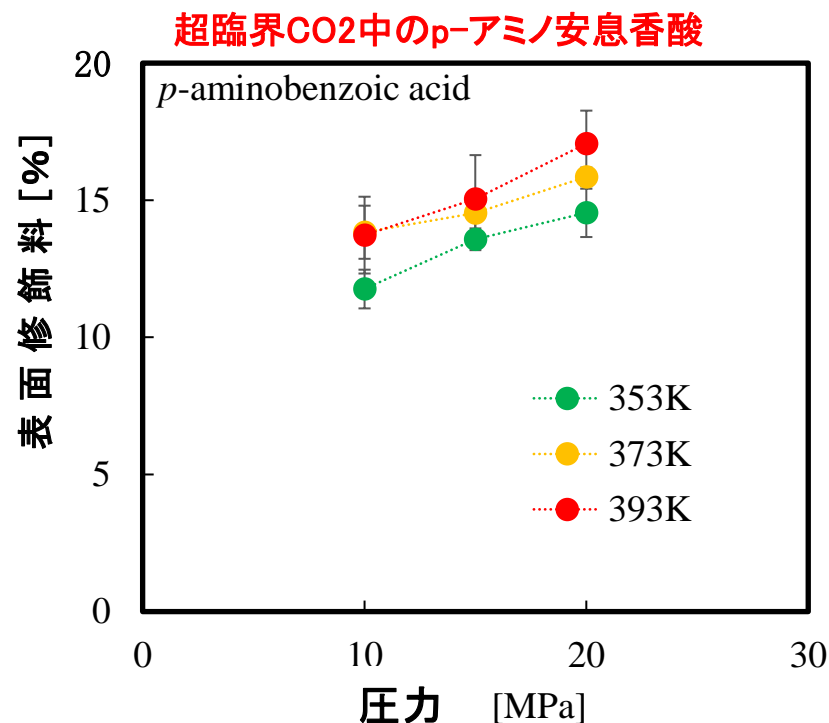
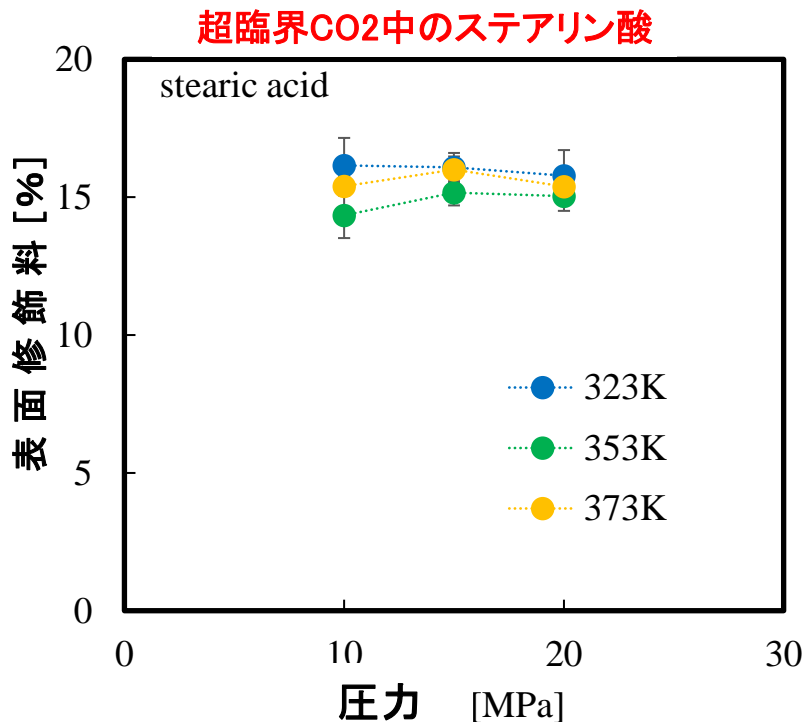


図3 ステアリン酸及びp-アミノ安息香酸によるナノダイヤモンド表面修飾量

## ステアリン酸

- ・ステアリン酸の融点( $T_m=343\text{K}@1\text{atm}$ )のため、超臨界修飾実験時の323Kでは固体状態にあり、353K(圧力による融点降下)、373Kでは溶融状態にある。
- ・ $T=323\text{K}$ 、圧力10MPa付近で修飾率最大となり、 $T=373\text{K}$ 、 $P=20\text{MPa}$ では修飾率の低下がみられる。

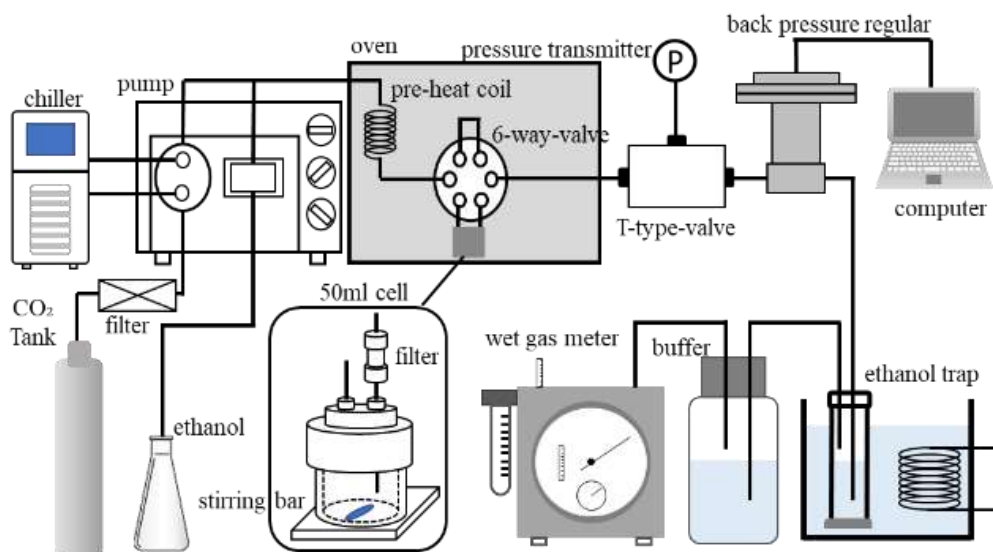
## p-アミノ安息香酸

- ・p-アミノ安息香酸の融点( $T_m=463\text{K}@1\text{atm}$ )のため、p-アミノ安息香酸は固体状態にある。
- ・温度・圧力の増加とともに、修飾率が増加する。
- ・ $T=393\text{K}$ 、圧力20MPa付近で修飾率最大となった。

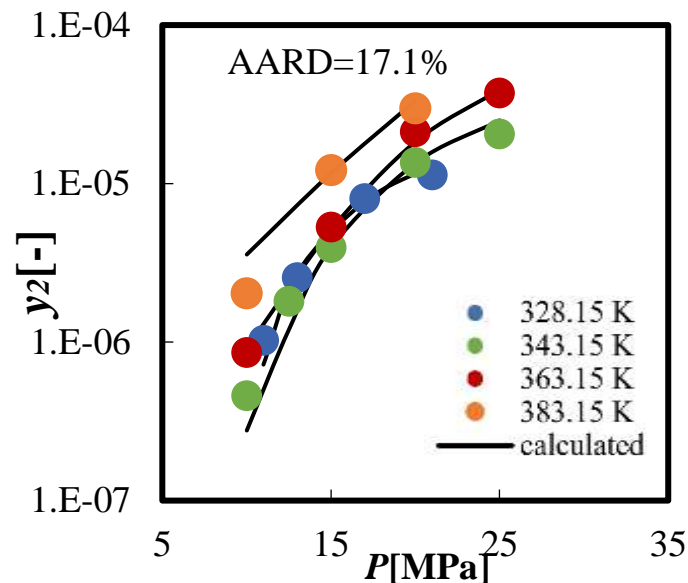
# 実験結果に対する分子構造及び反応解析 I

## ステアリン酸及び*p*-アミノ安息香酸の超臨界CO<sub>2</sub>での溶解度

・エステル化反応を仮定したときの超臨界CO<sub>2</sub>でのステアリン酸及び*p*-アミノ安息香酸の溶解度を求め、反応速度定数を算出



流通式溶解度測定装置

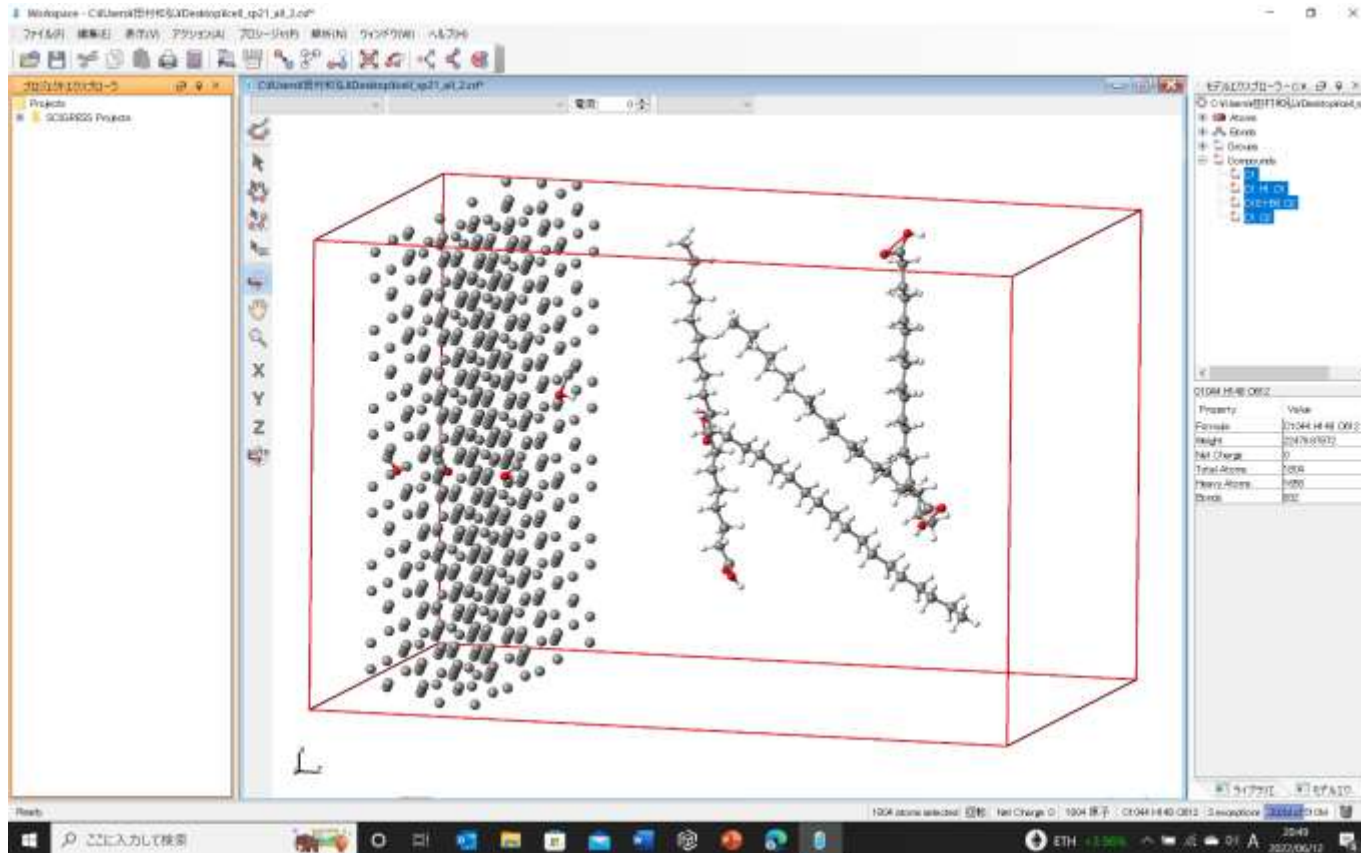


超臨界CO<sub>2</sub>における*p*-アミノ安息香酸の溶解度  
(PC-SAFT状態式による相関結果)

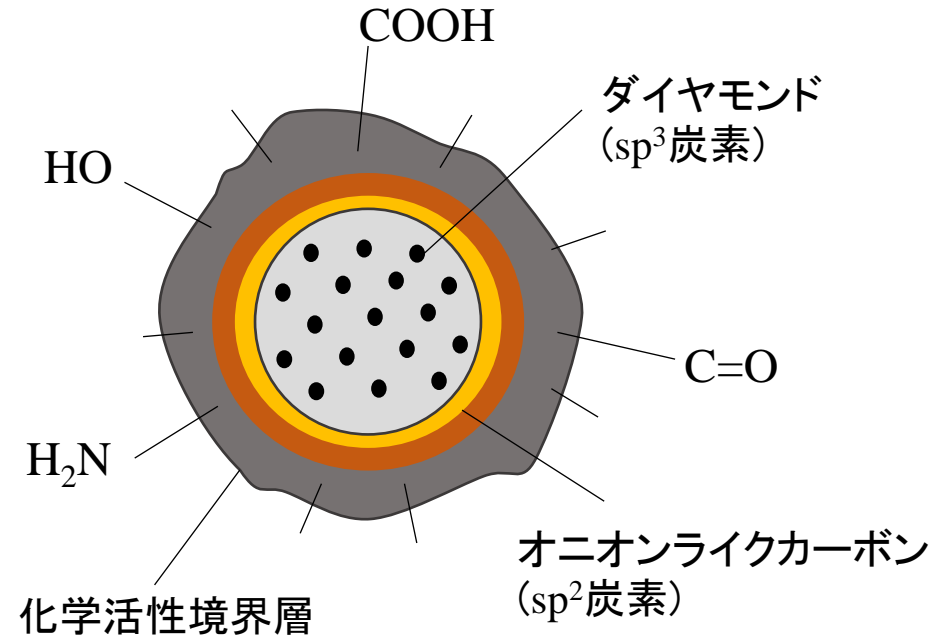
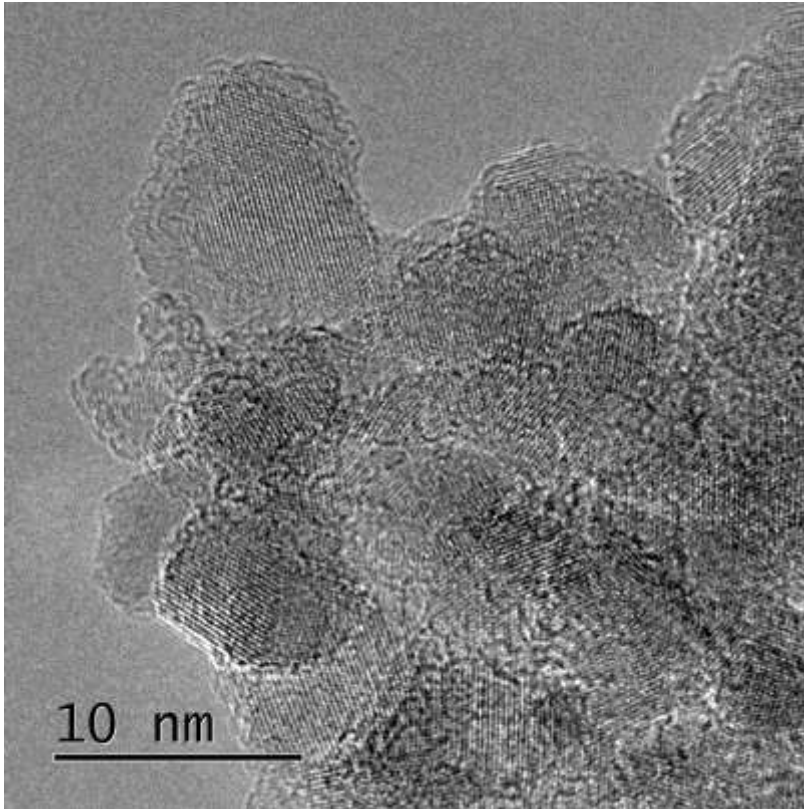
# 実験結果に対する分子構造及び反応解析 II

## 分子動力学手法(MD法)

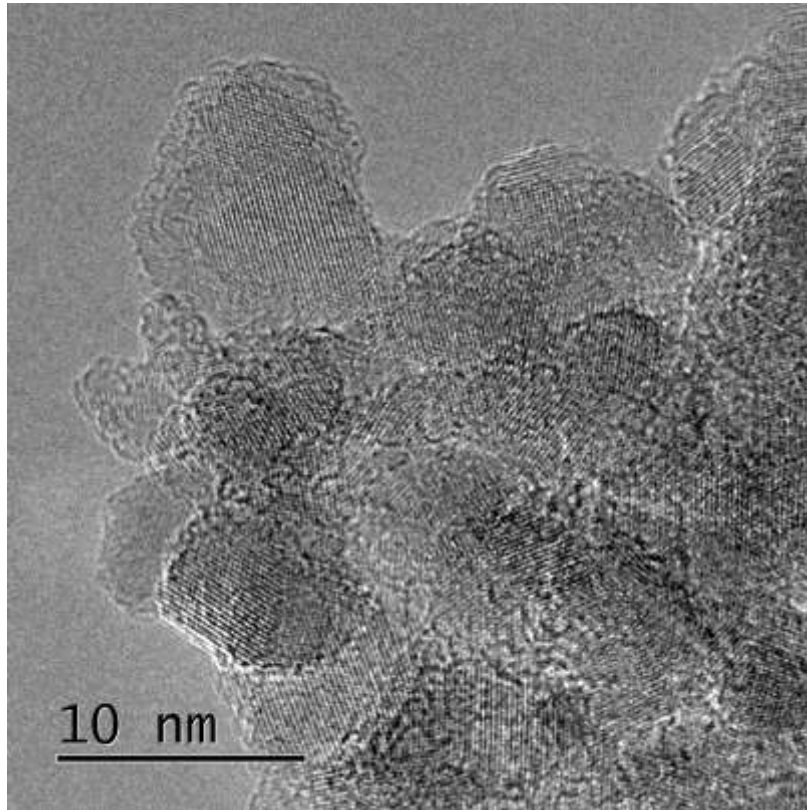
・ナノダイヤモンド結晶、CO<sub>2</sub>分子、ステアリン酸及び*p*-アミノ安息香酸の分子間ポテンシャルを用いたMD計算から、ナノダイヤモンド結晶表面のOH基と修飾分子のCOOH基の**分子間距離**、**動径分布関数**などを、反応温度・圧力条件ごとに算出し、ナノダイヤモンド表面修飾率との関係を明らかにする。



# TEM分析 ～表面観察～

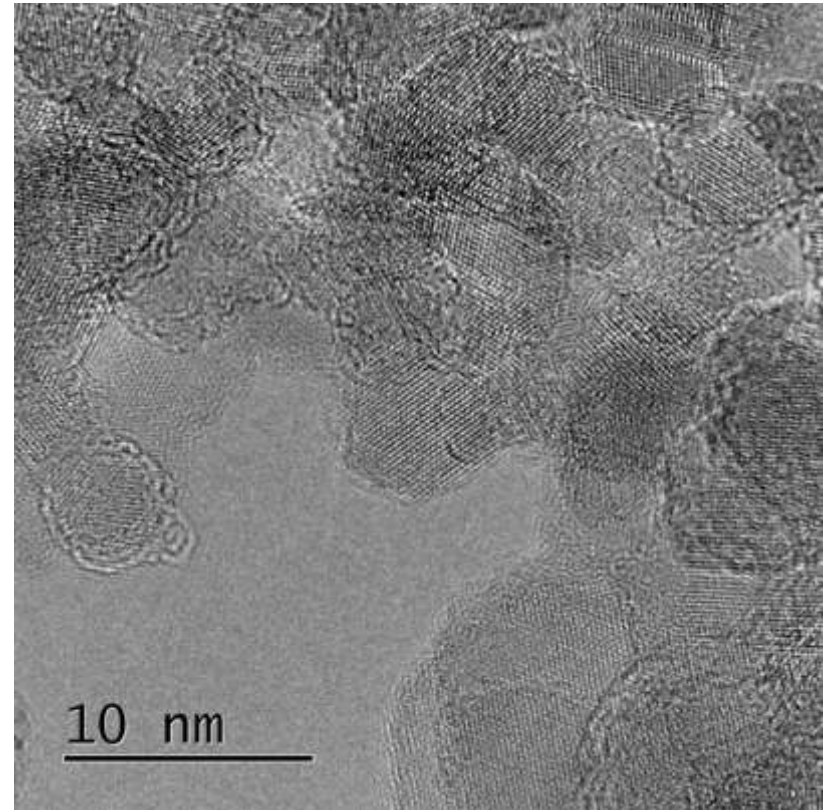


ナノダイヤモンド(未処理)



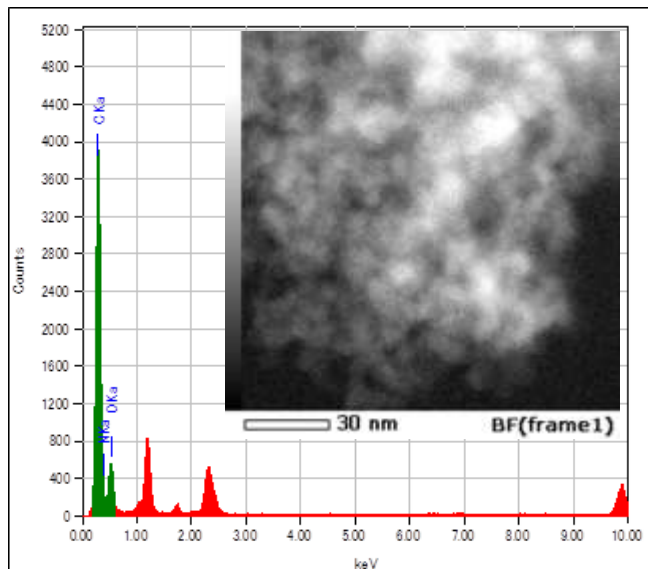
**Fig. 5** TEM picture of pure nano-diamond

ナノダイヤモンド(修飾後)

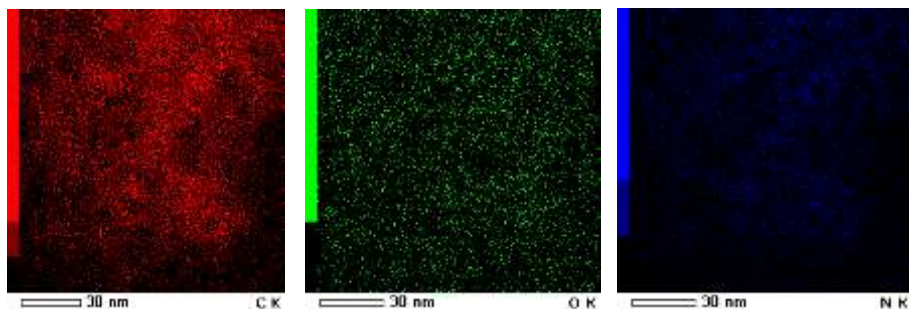
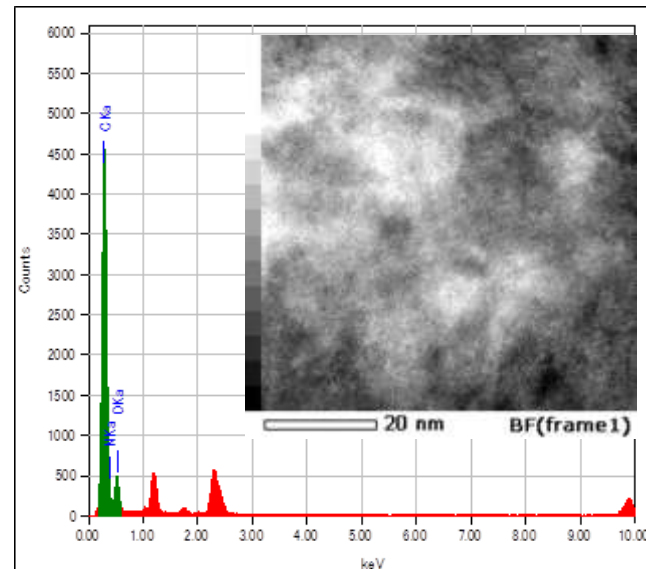


**Fig. 6** TEM picture of modified nano-diamond  
treated at 373K, 15MPa

## ナノダイヤモンド(未処理)



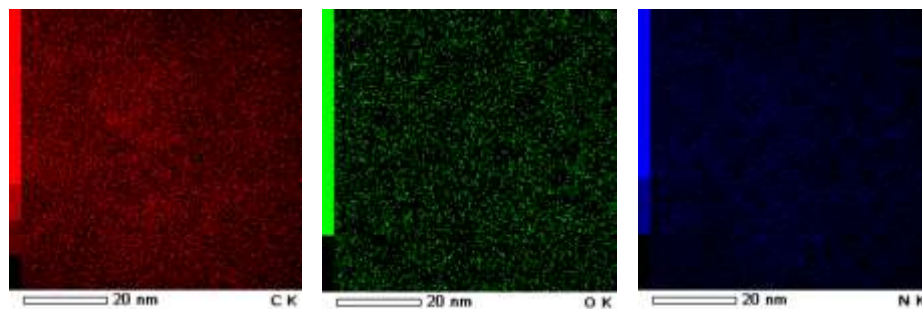
## ナノダイヤモンド(修飾後)



C

O

N



C

O

N

Fig. 7 EDS picture of pure nano-diamond

Fig. 8 EDS picture of modified nano-diamond treated at 373K, 15MPa

# FT-IR分析 ～エステル結合の確認～

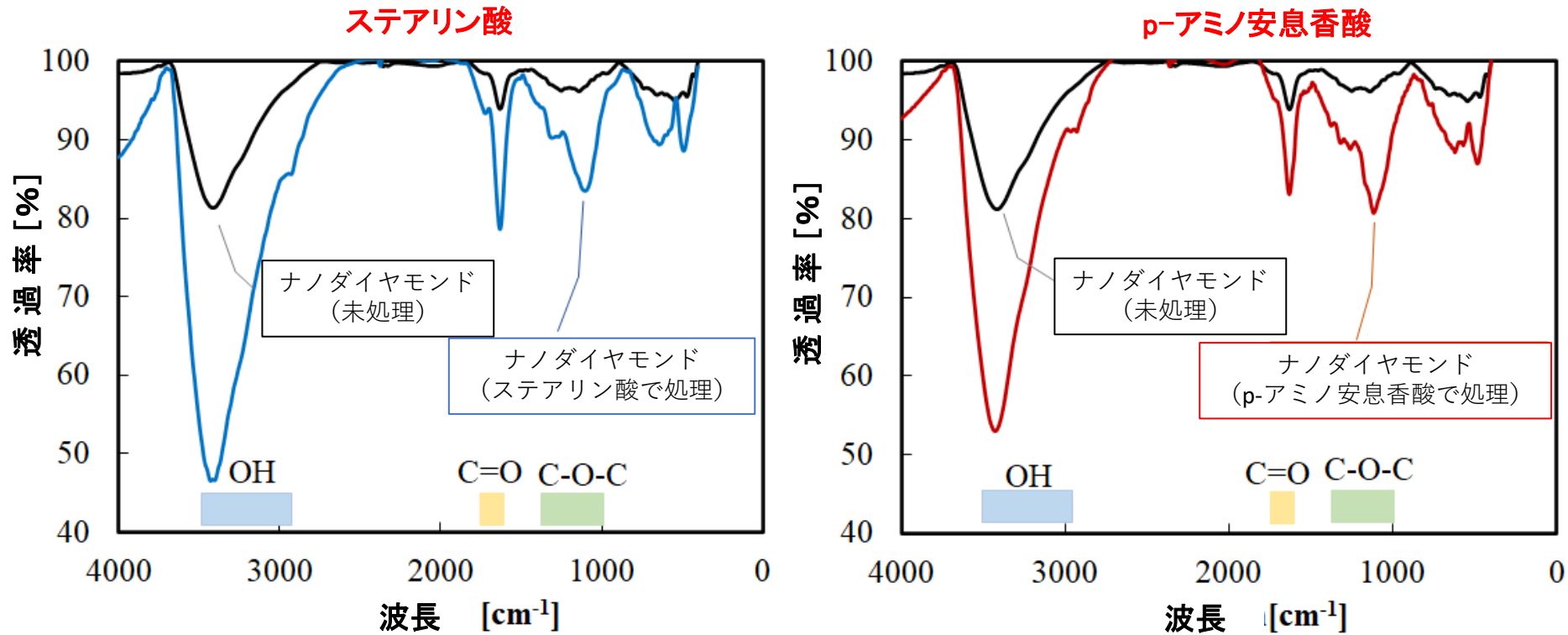


図9 超臨界CO<sub>2</sub>修飾処理ナノダイヤモンド表面の赤外線吸収スペクトル



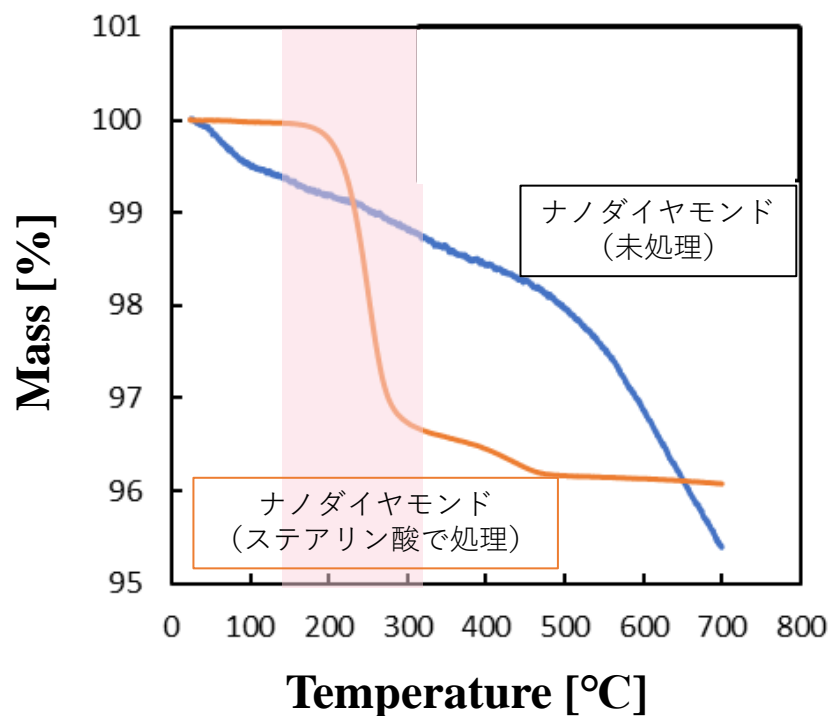


Fig. 10 TG picture of modified nano-diamond at 373K,15MPa

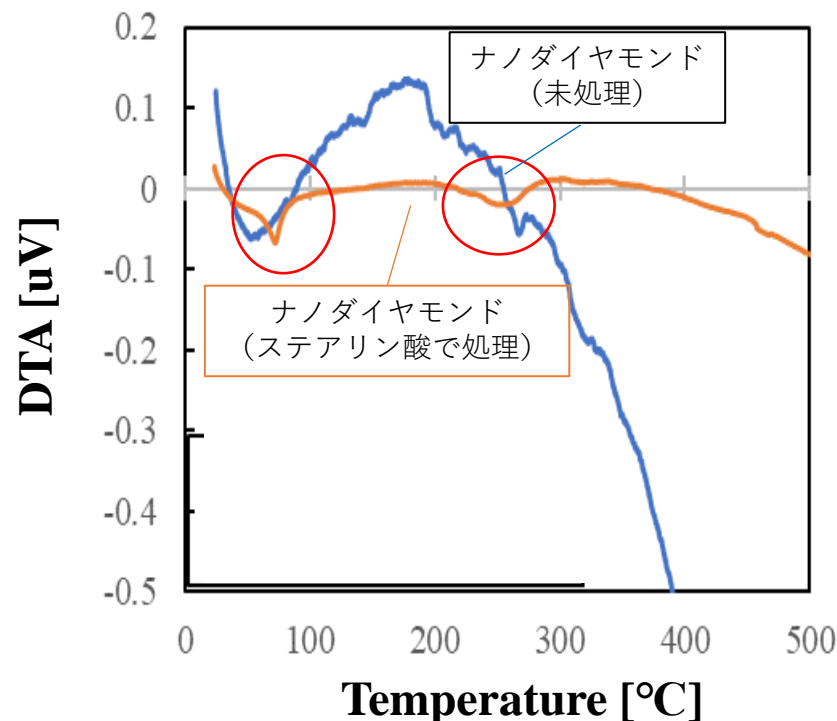


Fig. 11 DTA picture of modified nano-diamond at 373K,15MPa

- ・熱重量測定(TG)  
250°C付近で急激に減少
- ・示差熱分析(DTA)  
70°C、250°Cに吸熱ピーク



ナノダイヤモンド粒子  
表面へのステアリン酸  
の強い結合を確認

# 修飾ナノダイヤモンドの分散度と平均粒径

## ステアリン酸

## p-アミノ安息香酸

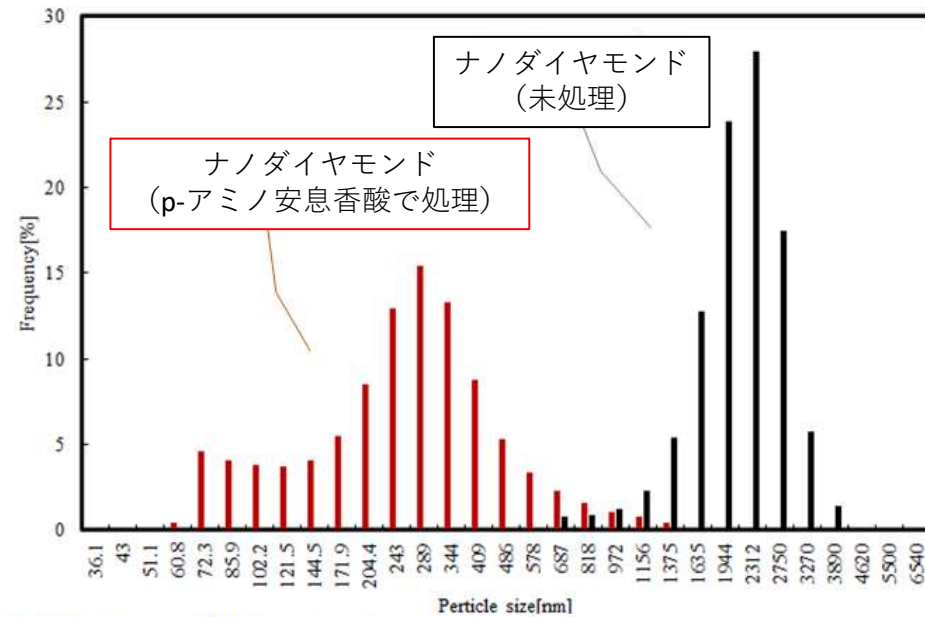
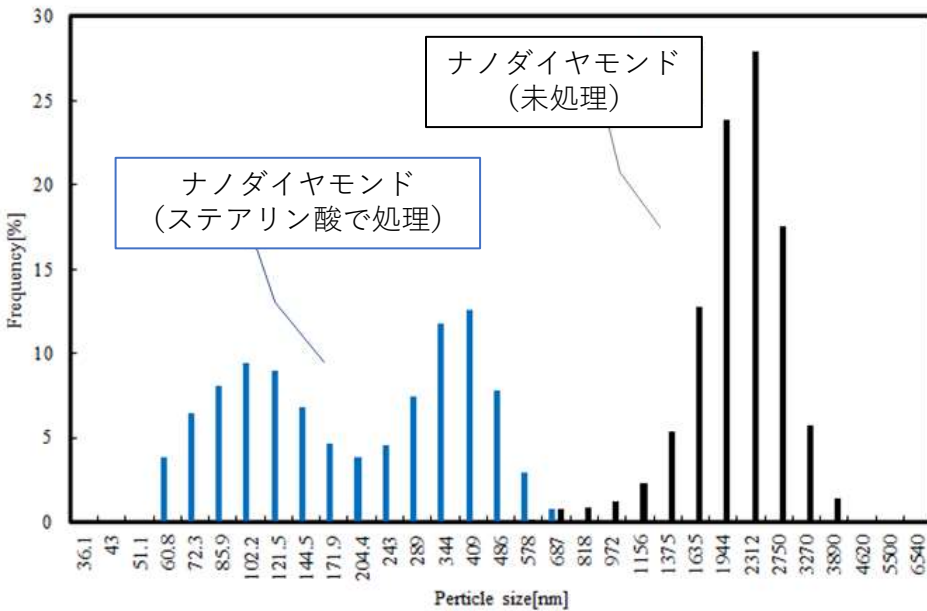


図10 エタノール溶液中でのナノダイヤモンド修飾粒子の分散度(平均粒径分布)



平均粒径 (1/10)



平均粒径 (1/10)

# 超臨界法と溶媒浸漬法の比較

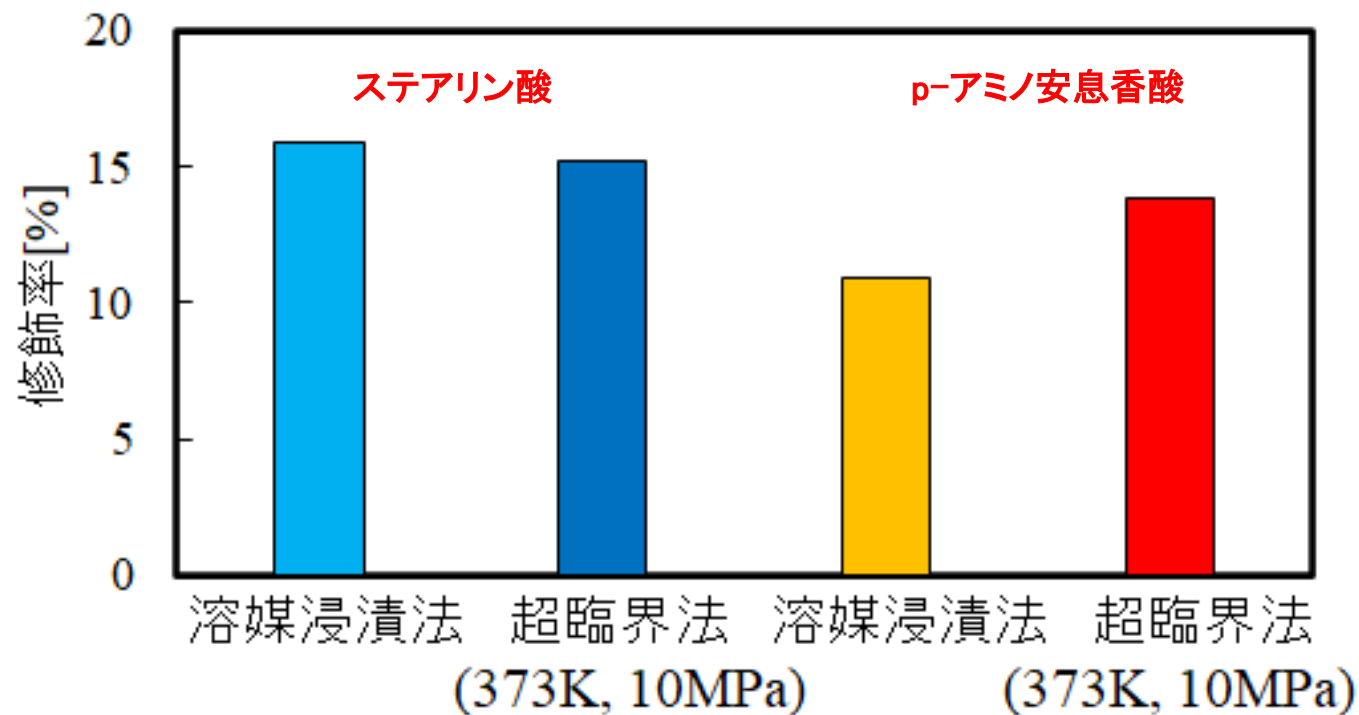


図11 超臨界法と溶媒浸漬法(従来法)との比較

- ・超臨界CO<sub>2</sub>下で、ナノダイヤモンド粒子表面にステアリン酸・*p*-アミノ安息香酸による表面修飾を制御することに成功した。
- ・ナノダイヤモンド粒子表面の水酸基とにステアリン酸・*p*-アミノ安息香酸によるエステル化反応(化学修飾)を明らかにした。
- ・修飾ナノダイヤモンド粒子のエタノール中での平均粒径は、未修飾ナノダイヤモンドに比べ、約1/10程度であった。
- ・従来の溶媒浸漬法との比較から、超臨界修飾法では、ステアリン酸・*p*-アミノ安息香酸によるナノダイヤモンド表面修飾量の増大が期待できる。

# 想定される用途

- ナノダイヤモンド特有の優れた物性（熱伝導性、高屈折率などの光学特性）が求められるナノコンポジット材料としての利用が期待される。
- 本技術の特徴は乾燥工程が不要なため、修飾粒子はドライ状態で得られる。また、修飾処理後の粒子への有機溶媒残留がないため、DDS(Drug Delivery System)用材料の生産プロセスに展開することも可能と思われる。
- また、達成された修飾率や分散平均径に着目すると、従来法で達成できなかったナノコンポジット用の材料候補として注目される。

- 現在、ステアリン酸および*p*-アミノ安息香酸について、表面修飾のメカニズムを明らかにした。しかし、その他の関連のカルボン酸化合物による表面修飾については未解決である。
- 今後、各種官能基を有するカルボン酸について実験データを取得し、ナノダイヤモンド表面修飾量及び分散時の平均粒径の関係を明らかにする。
- さらに、ナノダイヤモンド表面修飾量とナノ粒子分散に関して、さらなる向上に向け、本研究で開発した超臨界流体技術開発を確立する予定である。

- SDGsの達成ゴールに向け、環境負荷削減対応、労働衛生環境対策、省エネルギー技術に立脚した生産プロセス開発に対して、貢献できると考えている。
- ナノ粒子分散の技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、ナノコンポジットを開発中の企業、DDS分野への新規展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

科学研究費助成事業・基盤研究(B) JP19H02495 の  
補助金助成(2019-2021)により実施されました。

TEM・EDS分析にあたって、JAISTナノテクプラットフォーム  
事業を利用させていただきました。

ご清聴いただきありがとうございました。



# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 :  
修飾ナノダイヤモンドの製造方法
- 出願番号 : 特願2022-006575
- 出願人 : 金沢大学
- 発明者 : 田村和弘、多田薫、大澤六合豊

# お問い合わせ先

**金沢大学ティ・エル・オー**

**T E L 076-264-6115**

**F A X 076-234-4018**

**e-mail info@kutlo.co.jp**

