

# 浸透圧測定法によるナノ粒子スラリーの分散・凝集状態の評価

## Evaluation of dispersion and flocculation state of nanoparticle slurries by osmotic pressure measurement

森智紀<sup>1</sup>, 森隆昌<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>法政大学大学院

<sup>2</sup>法政大学

Tomoki Mori<sup>1</sup>, Takamasa Mori<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Hosei University

<sup>2</sup>Hosei University

\*Corresponding Author: tmori@hosei.ac.jp

### Abstract

It is very difficult to handle nano particles in dry process, thus, nano particle slurries are widely used for material fabrication processes. Since the particle dispersion and flocculation state has a great influence on the quality of various products fabricated from nano particles. However, the characterization techniques for the particle dispersion state of dense nano particle slurries have not been established, yet. Therefore, in this study, a novel evaluation technique, in which the osmotic pressure of nano particle slurry is measured, has been developed in order to characterize the dispersion state of nano particles in the slurry. It was shown that the osmotic pressure of nano particle slurry increased with a decrease in the median diameter of the slurry, indicating that the well dispersed slurry had larger osmotic pressure and we can evaluate the dispersion state of nano particles through the osmotic pressure measurement. It was also demonstrated that the osmotic pressure measurement could be useful for dense and/or less transparent slurries although the conventional particle size measurement by dynamic light scattering was not applicable.

### 1. 緒言

ナノ粒子は様々な分野で利用・応用が検討され、製品化もすすんでいる。ナノ粒子の分散・凝集状態は製品の性能に大きく影響する例は多くある。ナノ粒子は気中では取り扱いが困難なため、多くの場合、スラリーにして扱われる。したがって、ナノ粒子スラリーの分散凝集状態を評価する技術が求められている。

現在、ナノ粒子スラリーの分散・凝集状態の評価方法は動的光散乱法(DLS)による粒子径分布測定が広く使われている。しかし、動的光散乱法はスラリーにレーザー光をあて、粒子のブラウン運動による光の散乱を検出することによって粒子径を測定しているため、散乱光が他の粒子にあたり再び散乱する多重散乱が起こる。このため粒子濃度の高いスラリーや透明性の低いスラリーの測定はより困難である。このように従来法では、ナノ粒子スラリーの分散・凝集状態を評価することは難しく、特に高濃度の場合は、現在もその方法が確立されていない。

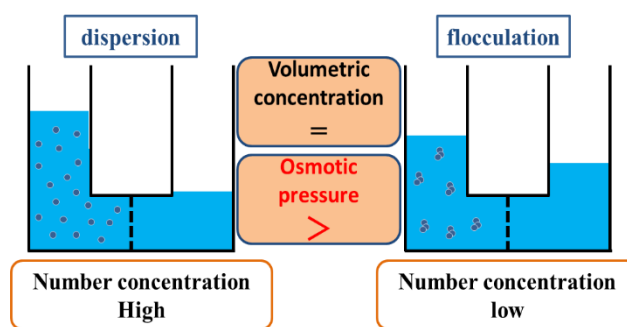


Fig.1 osmotic pressure measurement

このような現状において、我々はナノ粒子スラリーの浸透圧に着目し、浸透圧の大小から分散・凝集状態を評価することを試みた。ナノ粒子は粒子が極めて小さいことから、溶液と同じように浸透圧が発生する。溶液の場合は媒液と溶液との溶質分子の個数濃度の差が浸透圧になるが、スラリーの場合は分散媒とスラリーの見かけ粒子個数濃度の差が浸透圧になると考えられる。スラリー中の粒子が凝集しているの見かけ個数濃度が小さくなるため、同じ体積濃度では凝集状態の方が分散状態よりも浸透圧は小さくなる。このようにして浸透圧の違いからナノ粒子スラリーの分散・凝集状態の評価ができる考えた。

本研究では分散・凝集状態や粒子体積濃度、粉体の

種類、分散媒の種類を変化させたナノ粒子スラリーを用いて、浸透圧と動的光散乱法でメジアン径の測定を行い、浸透圧と分散・凝集状態の関係を幅広い試料で検討した。

## 2. 実験方法

SiO<sub>2</sub> スラリーは SNOWTEX-40(日産化学製,一次粒子径 10-20 nm)を 5,10,20 vol%に希釈し、NaCl を添加して塩濃度を変化させて分散・凝集状態を変えたものを用いた。粉体の物質の異なる粒子として ZrO<sub>2</sub> スラリーを ナノユース ZR-30BNF(日産化学製,一次粒子径 10-30 nm)を 5 vol%に希釈し、HClaq または NaOHaq を添加して pH 調整を行い、の分散・凝集状態を変化させ用いた。透明性の低いスラリーとして Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラリーを AS-520(日産化学製,一次粒子径 15-30nm)を 5vol%に希釈し、NaCl を添加して塩濃度を変化させて分散・凝集状態を変えたものを用いた。

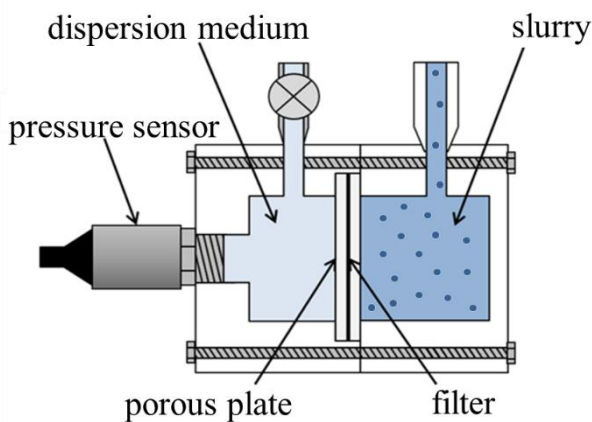


Fig.2 osmotic pressure measurement device

Fig.2 で示した実験装置を用いて浸透圧を測定した。膜によって仕切られた分散媒を入れる分散媒室と実験試料を入れるスラリー室から構成されており、分散媒室につけた圧力センサーで測定を行った。分散媒室は密閉、スラリー室は大気開放の状態での測定を行った。

分散媒にはイオン交換水(pH を塩酸または水酸化ナトリウム水溶液を用いて、スラリーと同一にしたもの)を用いた。また、スラリーと分散媒を分離する膜は限外濾過膜(ミリポア製,分画分子量 100000)を用いた。

分散媒室に気泡が残らないように分散媒を注入し、バルブを閉めて密閉した。次にスラリー室に気泡が残らないようにスラリーを注入し、装置が水平であることを確認した後分散媒室についている圧力センサーで圧力を測定した。

実際に圧力センサーで測定される圧力はスラリーの静水圧も同時に測定されるため、浸透圧はスラリーの静水圧から測定圧力を引いて算出した。

また、スラリー中の粒子のメジアン径は動的光散乱法粒子径分布測定装置(堀場製作所, LB-550)を用いて測定した。

## 3. 結果と考察

Fig.3 に異なる pH に調整した ZrO<sub>2</sub> 5 vol% スラリーに

おいて横軸にメジアン径、縦軸に浸透圧をとったグラフを示した。メジアン径が小さいほど、より分散しているスラリーであると考えられる。

Fig.3 より、ZrO<sub>2</sub> 5 vol%スラリーではメジアン径の小さいすなわち分散しているスラリーの方が浸透圧が大きい傾向がみられた。

以上より異なる粒子のスラリーでも分散・凝集の評価が可能であることが示された。

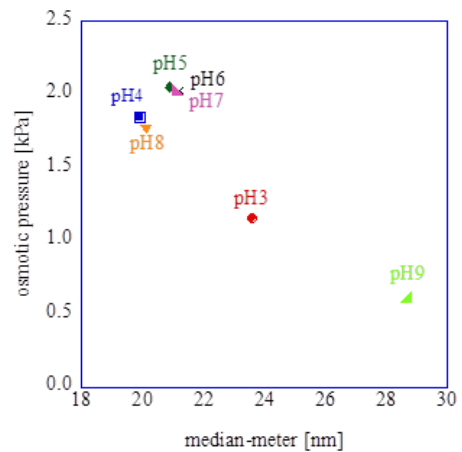


Fig.3 ZrO<sub>2</sub> 5 vol% median meter-osmotic pressure

続いて、Fig.4 は異なるイオン濃度に調整した SiO<sub>2</sub> 5 vol%スラリーにおいて横軸にメジアン径、縦軸に浸透圧をとったグラフである。グラフ中のモル濃度はスラリー中の添加した NaCl のモル濃度を表している。

Fig.4 より、SiO<sub>2</sub> の 5 vol%のスラリーではメジアン径の小さい粒子すなわちより分散している粒子の方が浸透圧が大きい傾向が見られました。

以上より、異なる粒子のスラリーでも分散・凝集の評価が可能であることが示された。

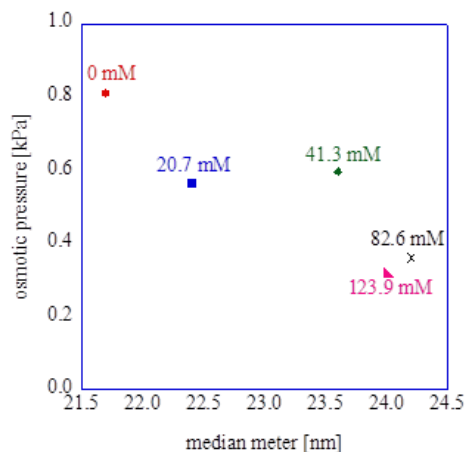


Fig.4 SiO<sub>2</sub> 5 vol% median meter-osmotic pressure

Fig.3, Fig.4 で示した ZrO<sub>2</sub> 5 vol%スラリー, SiO<sub>2</sub> 5 vol%スラリーに加えて、同様の実験を行った SiO<sub>2</sub> 10vol%の結果を横軸に粒子個数濃度、縦軸に浸透圧をとったグラフを Fig.5 に示した。この結果から、それぞれの物質の粒子のスラリーについては粒子個数濃度が高くなるにつれて

浸透圧が大きくなる傾向がみられました。

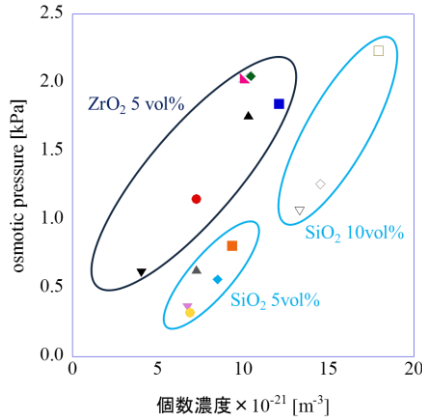


Fig.5 number concentration-osmotic pressure

$$P = akT \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (1)$$

P:浸透圧 [Pa], a:見かけ個数濃度 [ $m^{-3}$ ], k:ボルツマン定数 [ $J \cdot K^{-1}$ ]  
T:絶対温度 [K]  $\eta$ :粒子体積濃度 [-]

式(1)で示した Carnahan and starling 式は剛球体モデルでの浸透圧の式である。

しかし、Carnahan and starling 式より算出された浸透圧の値は測定値と差がみられた。

Carnahan and Starling 式の計算値と測定値に差がみられる要因として、浸透圧測定装置のスラリー室と分散媒室のイオン濃度の差によって生じる浸透圧、そして粒子の周りにできる電気二重層内の媒液が粒子と共に移動すると考えられ、見かけ上粒子体積濃度が大きくなることが考えられる。

そこで、SiO<sub>2</sub> 5vol %スラリーで浸透圧測定後のスラリー室と分散媒室における Na<sup>+</sup>と Cl<sup>-</sup>イオン濃度を測定し、式(2)で示した van't Hoff の式によって算出したイオン濃度差によって生じる浸透圧と式(3)を用いてデバイ長さを計算した値とデバイ長さを含んだ見かけ体積濃度を用いて Carnahan and Starling 式で算出した値の合計値に加え、測定値、Carnahan and starling 式の計算値を Fig.6 に示した。

$$P = nRT \quad (2)$$

P:浸透圧 [Pa], n:イオン濃度差 [mol], R:気体定数 [ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ], T:絶対温度 [K]

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{e^2 N_A \sum n_i z_i^2}} \quad (3)$$

$\kappa$ : デバイ長さの逆数 [ $m^{-1}$ ], e: 電気素量 [C],  $N_A$ : アボガドロ数 [ $mol^{-1}$ ]  
C<sub>i</sub>: イオン濃度 [ $mol \cdot m^{-3}$ ],  $Z_i$ : イオンの価数 [-],  $\epsilon_0$ : 真空の誘電率 [ $F \cdot m^{-1}$ ]  
 $\epsilon_r$ : 溶媒(水)の比誘電率 [-], k: ボルツマン定数 [ $J \cdot K^{-1}$ ], T: 温度 [K]

Fig.6 はイオン濃度差によって生じる浸透圧と電気二重層による見かけ体積濃度はそれぞれ独立の効果であるから加成性が成り立つと考えられるため、両方の影響を考慮した計算値を示した。

Fig.6 より、差はわずかであるが両方の影響を考慮する

と測定値に近づく傾向がみられた。

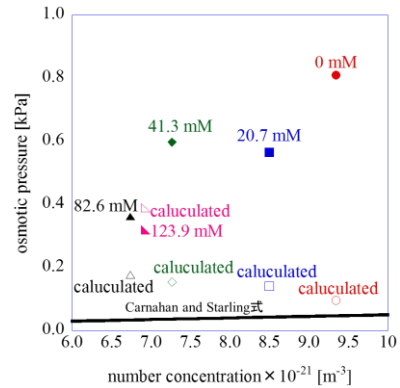


Fig.6 influence of concentration and double layer

SiO<sub>2</sub> 20vol%は動的光散乱法による粒子径分布測定がより困難である高濃度なスラリーであるといえる。

Fig.7 は SiO<sub>2</sub> 20 vol%のスラリーの浸透圧の経時変化のグラフで、グラフ中のモル濃度は添加した NaCl のモル濃度を示している。

Fig.7より、NaClの添加量の小さいスラリーすなわち分散していると考えられるスラリーほど浸透圧が大きくなる傾向がみられた。

したがって、動的光散乱法による粒子径分布測定が困難な高濃度のスラリーにおいても浸透圧測定法が応用可能であることが示された。

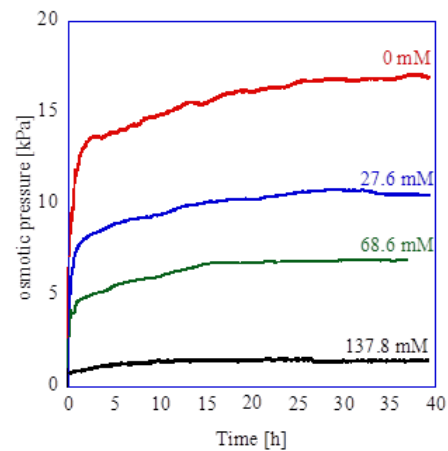


Fig.7 SiO<sub>2</sub> 20 vol% time course of osmotic pressure

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 vol%スラリーは動的光散乱法による粒子径分布測定の困難な透明性の低いスラリーである。

Fig.8 は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5vol%スラリーの浸透圧の経時変化のグラフで、グラフ中のモル濃度は添加した NaCl のモル濃度を示している。

Fig8より、NaClの添加量の小さいスラリーすなわち分散していると考えられるスラリーほど浸透圧が大きくなる傾向がみられた。

したがって、動的光散乱法による粒子分布測定が困難な透明性の低いスラリーにおいても浸透圧測定法が応用可能であることが示された。

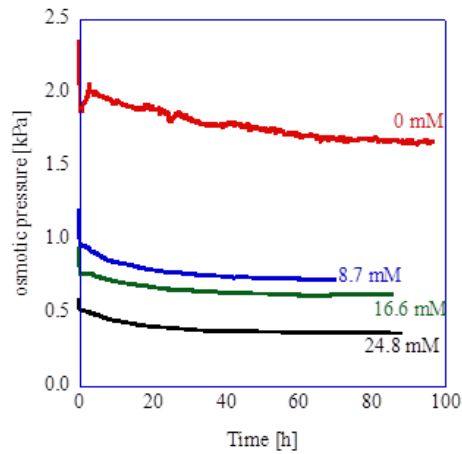


Fig.8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 vol% time course of osmotic pressure

#### 4. 結言

各試料から調製したスラリーにおいて、メジアン径の小さいスラリーほど浸透圧が高い傾向がみられたため、一般性を確認することができた。

浸透圧の測定値と Carnahan and starling 式から算出された浸透圧の値の差は分散媒とスラリーのイオン濃度差により生じる浸透圧と電気二重層による見かけ粒子体積濃度の増加が要因となる可能性が示された。

動的光散乱法による粒子径分布測定の高濃度スラリーや透明性の低いスラリーでも分散・凝集状態の評価が可能であることが示された。

#### 5. 参考文献

- 1) 椿淳一郎, 森隆昌, 佐藤根大士; 基礎スラリー工学, 丸善出版(2016)
- 2) 神谷秀博, 飯島志行; ナノ粒子の分散挙動制御とその応用; The Micromeritics, 55, 12-18, (2012)