

パルス NMR による粒子界面特性評価

— 濃厚分散体を希釈せずに評価，粉体の僅かな違いを数値化 —

池田 純子

1 開発の経緯

世界中の多種多様な産業における加工製品の多く、例えば電池、電子部品、インク、農薬、医薬品等は粒子が高濃度で分散した状態の物質が中間体や最終製品であることが多い。更にさかのぼると、高濃度分散体の主原料は粉体である。しかし高濃度のままで分散凝集状態を簡単に高精度で人為差なく評価可能な手法は少ない。また簡便な粉体と溶媒との濡れ性評価手法も多くはない。高濃度分散体の分散安定性はレオロジー、粒子径、静電反発力（ゼータ電位）や濡れ性など、様々な要因により決定されるため評価は容易ではない。

NMR 法（nuclear magnetic resonance, 核磁気共鳴分光法）と聞くと多くの人々は大型で高磁場（超電導磁石）を用いた構造解析を目的とした装置をイメージするのではないだろうか。しかし低磁場を用いて緩和時間を取得することに特化したパルス NMR や TD-NMR（time domain NMR, 時間領域 NMR）と呼ばれる手法が存在する。一般的には樹脂やゲル状の物質の分子運動性評価に用いられることが多い。人為差なく非常に再現性良く非破壊、短時間で相対比較可能なことが特徴である。本手法を用いた微粒子分散体の評価法の研究は約 40 年前から英国ブリストル大学にて熱心に行われてきた。しかし高磁場を用いていなくとも緩和時間を測定するパルス NMR や TD-NMR も専門的知識を要する。そこで 2016 年ブリストル大学を中心とするコロイド科学を専門とする学者やエンジニアの 6 人が 2015 年米国フロリダ州にて Mageleka Inc 社を設立し装置の開発を始めた。目的は『パラメーターの入力なしでどなたでも簡単に微粒子分散体の緩和時間を測定することが出来ること』『小型、軽量であること』『迅速に測定可能であること』であった。理想的な装置が 2019 年に完成し装置名は『MagnoMeter』である。

2 装置の概要と特徴および測定例

2.1 ハードウェア、ソフトウェア概要

図 1 に装置の外観図を示す。上部の丸みを帯びた部分がマグネットポッドである。下部に分光器を設置し



図 1 MagnoMeter 外観

た。ユニークなことに本装置はマグネット部と分光器はイーサネットケーブル（LAN ケーブル）で接続されている。高速なデータ通信を可能にするためである。さらに、NMR 信号の生成と検出電子回路における信号処理も通常はアナログコンポーネントが含まれるものの、MagnoMeter は特許を取得済である高速処理が可能な DDS（direct digital synthesis）システムを用いている。他にも高い分解能を得る技術が多数盛り込まれた装置であり測定結果がリアルタイムで検出できる。複雑なパルスシーケンスであっても正確な位相、振幅、パルス長を簡単にプログラムすることが出来、既存の TD-NMR ではありえなかった迅速な測定が可能になった。更に非常に小型軽量であることも大きな特徴である。マグネットポッドはバレーボールほどの大きさであり、2 kg しかない。分光器は 15 インチのノートパソコンサイズに高さが 13 cm ほどで 6 kg である。ここまで小型軽量の TD-NMR は世界初である。可動部がなくメンテナンスフリーであることも使用者にとってメリットは大きいと考える。

ソフトウェアを図 2 に示す。測定準備（set up）をクリックし測定（start）をクリックするだけで緩和時間が得られる非常にシンプルな構成である。校正も測定も数十秒で完了する。パラメーター入力や難解な設定を必要することなく緩和時間の測定が可能だ。また液中での比表面積や濡れ性の指標となる R_p 値もデータベースから粒子や溶媒を選択するだけで自動的に計算される。まだまだ新しい評価手法に含まれるため解析法が難点であったが最も難しい部分をクリアした装置といえるのではないだろうか。

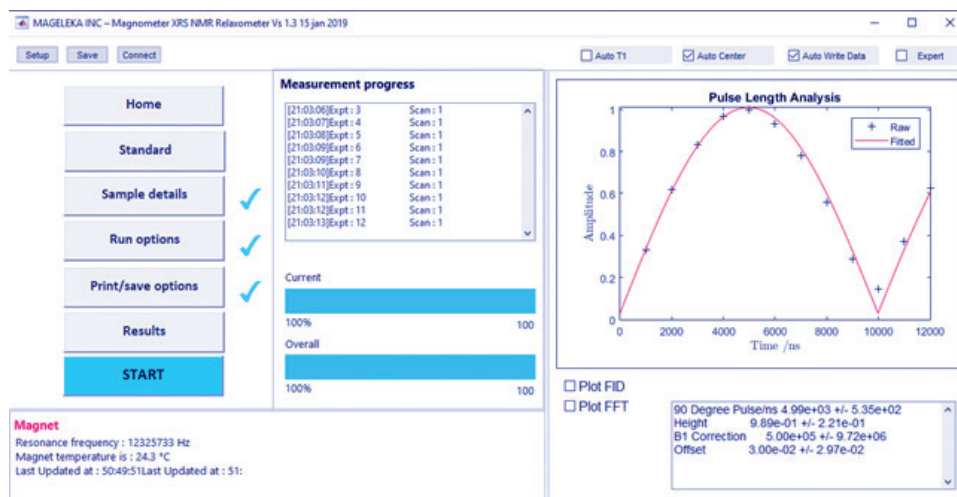


図2 MagnoMeter ソフトウェア

2.2 測定原理

NMR は一般的には化学シフトを計測し、有機化合物の構造解析を行う評価装置として広く知られている。しかし NMR スペクトルからは化学シフトだけではない多くの情報が得られる。その一つに緩和がある。簡単に言うと緩和とは一旦吸収されたエネルギーが減衰していく過程のことである¹⁾。ラジオ波により励起した核スピンは周りの環境や核スピンのエネルギー交換により緩和する。その時間を T_1 (縦緩和時間, スピン-格子緩和時間), T_2 (横緩和時間, スピン-スピン緩和時間) として計測する。粒子に接触または吸着している液体 (束縛された液体) とバルク液 (粒子表面と接触していない自由な状態の液体) とでは、磁場の変化に対する応答が異なる³⁾。例として水に粒子が分散している系を考える。観測原子核を ^1H とする。粒子の表面に水酸基が存在する場合、粒子分散体の中には粒子表面の水酸基と水分子が水素結合などで束縛された水とそれ以外の自由な状態である水の 2 種類が存在する。束縛された水はエネルギー交換が起こりやすく ^1H の緩和時間は短く、自由な状態にある水の ^1H 緩和時間は長く得られる²⁾³⁾。溶媒は水だけでなく、構造上に ^1H が含まれれば評価に用いることが可能である。

ここで粒子分散液を測定して得られた緩和時間 ($T_{\text{nd(av)}}$) の逆数を緩和速度 ($R_{\text{nd(av)}}$) とした場合、得られる緩和速度は粒子界面に束縛された液体体積による緩和速度と自由な状態の液体体積による緩和速度の和となり以下の式が成り立つ⁴⁾。

$$R_{\text{nd(av)}} = p_s R_{\text{ns}} + p_b R_{\text{nb}} \quad (1)$$

$n=1$ の場合: 縦緩和時間, スピン-格子緩和時間

$n=2$ の場合: 横緩和時間, スピン-スピン緩和時間

p_s : 粒子界面に束縛された液体体積

p_b : 自由な状態 (バルク状態) にある液体体積

R_{ns} : 粒子界面に束縛された液体の緩和速度

R_{nb} : 自由な状態 (バルク状態) にある液体の緩和速度

2.2.1 緩和時間測定による分散凝集状態の評価, 比表面積・分散度の比較

レーザー回折法や動的光散乱法などの粒子径分布は得られた散乱・回折強度を複雑なフィッティングアルゴリズムにより解析し粒子径として算出する。それに比べ緩和時間は式 (2) に示すように直接的な計算で比表面積に換算可能である⁸⁾。

$$R_{\text{av}} = \phi_p S L \rho_p [R_s - R_b] + R_b \quad (2)$$

R_{av} : 平均緩和速度

ϕ_p : 溶媒体積に対する粒子体積比

S : 単位質量あたりの総表面積

L : 粒子界面に拘束された液体の厚み

ρ_p : 粒子密度

R_s : 粒子界面に拘束された液体の緩和速度

R_b : 自由な状態 (バルク状態) にある液体の緩和速度

ここで $Ka = L \rho_p [R_s - R_b]$ と定義する。

Ka は粒子の性質や分散媒に依存して変化する。この値を用いることで式 (2) は以下の様に表現できる。

$$R_{\text{av}} = Ka S \phi_p + R_b \quad (3)$$

つまり比表面積は以下の式で示される。

$$S_{\text{tot}} = R_{\text{sp}} R_b / Ka \phi_p \quad (4)$$

R_{sp} は緩和速度比として表記できる。

$$R_{\text{sp}} = (R_{\text{av}} / R_b) - 1 \quad (5)$$

パルス NMR による比表面積は絶対値の測定が可能ながス吸着法と同様に、吸着した液相を一層吸着と仮定⁵⁾しているが粒子界面の化学的特性の違いや分散媒の種類により拘束される液相の厚みは異なる。 Ka が決定できない場合パルス NMR により得た緩和時間から算出した

比表面積はあくまでも相対値となる。同一の粒子と分散媒の組み合わせ（例：解砕工程など）の比表面積変化を評価する際は、パラメーターが分からなくとも緩和時間のみでも比較可能である²⁾。算出される比表面積が相対値である場合は混乱を招かないためにも、比表面積ではなく分散度（%）として比較することも提案する。

2・2・2 緩和時間測定による粒子界面の評価

添加剤の吸着や粒子表面の化学的状態の違い、分散媒種の違いで粒子界面の状態は変化する。界面の状態が変化すると粒子界面に拘束される液体量は変化する。比表面積や粒子径に変化が無い場合、平均緩和速度（ R_w ）は粒子界面特性の影響のみを受ける。 R_p 値が大きいほど粒子界面に多くの溶媒を拘束できる、つまり濡れ性が良いとすることができる⁶⁾⁷⁾。

2・3 測定事例

2・3・1 表面処理有無による粉体濡れ性の数値化

酸化アルミニウム粉体と本粒子をアルキルシラン剤

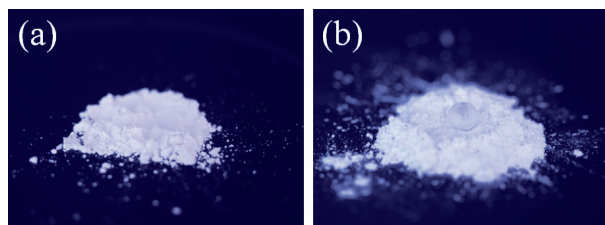


図3 酸化アルミニウム粒子の表面処理（アルキルシラン剤処理）前後
(a) 表面処理前, (b) 表面処理後

（独国 EVONIK 社製 Dynasylan IBTMO）にて表面処理し濡れ性を比較した。本処理剤はイソブチル基を持つアルキルシランモノマーである。本アルキルシラン剤はアルコキシ基およびその加水化物が水酸基と反応し脱アルコールおよび脱水反応により粒子表面を疎水化する。粒子表面に水酸基が存在すれば簡便に疎水化が可能である。今回はダイナシランが5%になるようにpH4の酢酸水溶液に酸化アルミニウム粒子を加えた。分散体をマグネチックスターにて10分攪拌後、100℃のホットプレートにて乾燥させた。図3は表面処理前後の粒子にピペットにて蒸留水を1滴滴下した後の写真である。表面処理後は粒子表面が全く水に濡れていないのが目視でも明らかである。

両粒子を蒸留水およびエタノール、ヘキサン、ドデカンに分散し緩和時間を測定した。緩和時間の測定にはCPMG法を用いた。更に式(5)より R_p を算出し濃度との関係をプロットした（図4）。

蒸留水、エタノールに関しては表面処理により R_p が小さくなった為、表面処理により濡れ性が悪くなることが示唆された。ヘキサン、ドデカンに関しては表面処理により R_p が大きくなった為、濡れ性が良くなることが示唆された。

分散安定性は粘性、粒子径分布、静電的反発力、濡れ性により決定される。緩和時間による親和性や濡れ性の良・不良は分散安定性の一因でしかない。そこで分散性や分散安定性と相関性が得られるかの確認も行うため分散体をボトルに入れたまま数分放置した。図5に示す

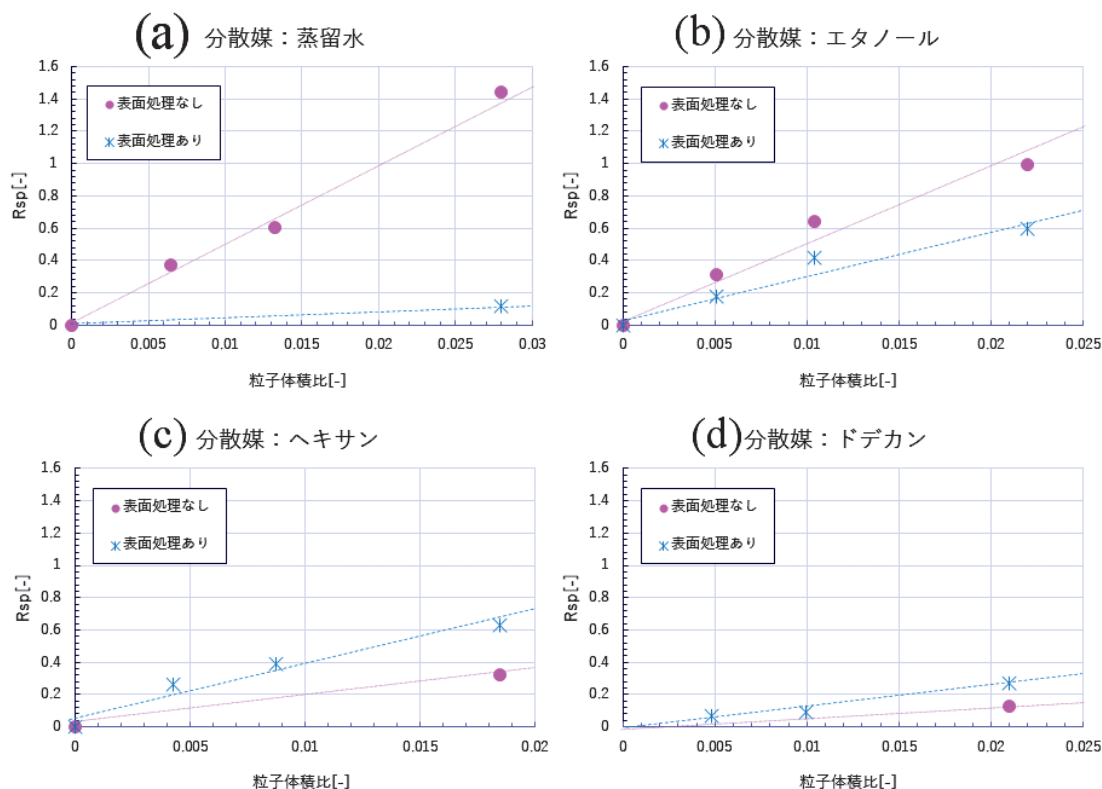


図4 異なる溶媒への濡れ性

(a) 蒸留水への濡れ性, (b) エタノールへの濡れ性, (c) ヘキサンへの濡れ性, (d) ドデカンへの濡れ性

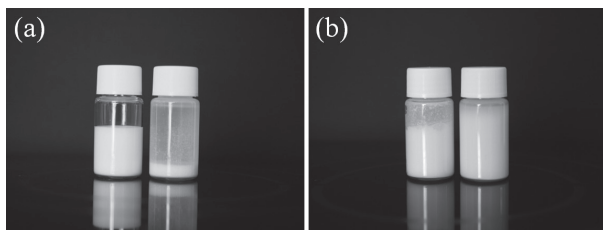


図5 表面処理前後の粉体を実際に蒸留水及びヘキサンに分散させた写真

(a) 蒸留水に分散させた粉体 左：表面処理なし，右：表面処理あり；(b) ヘキサンに分散させた粉体 左：表面処理なし，右：表面処理あり

蒸留水に分散した表面処理を行ったアルミナおよびヘキサンに分散した表面処理を行っていないアルミナはボトル壁面に凝集体が見られ分散性が悪いことが分かる。水に分散した表面処理を行ったアルミナは数分で沈降していることも分かる。本粒子分散体の分散性や分散安定性には粒子界面と溶媒との濡れ性の寄与が大きいことが明らかになった。分散安定性を短時間かつ簡便に予測する為に濡れ性を把握するパルス NMR による評価法は有用といえるだろう。

2・3・2 ロットの異なる粉体界面の違い

2・3・1 では表面処理という明らかに特性が異なる粉体の評価例を示したが、NMR 法の大きな特徴は非常に高精度にわずかな違いを数値化することである。

同一物質であると販売されておりロットが異なる粉体の違いを検知することも可能である。表 1 にロットの

表 1 BET 比表面積と緩和時間から算出した比表面積

試料名	SBET [m ² /g]	緩和時間 [ms]	SNMR [m ² /g]
A-1	3.27	1622.6	3.27
A-2	3.45	1596.0	3.44
A-3	3.64	1538.0	3.82
B-1	4.07	1228.9	6.48
B-2	4.22	1211.6	6.67
B-3	4.35	1193.4	6.87

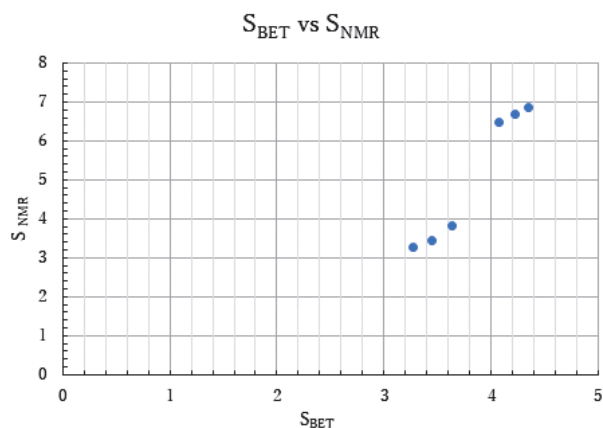


図6 ロットの異なる粉体：BET 比表面積と NMR による比表面積比較

異なる金属酸化物粉体のガス吸着法による BET 比表面積 (S_{BET})、NMR により得た金属酸化物分散体の緩和時間、緩和時間から算出した比表面積 (S_{NMR}) を示す。 S_{NMR} は式 (4) から算出し Ka 値は得られた緩和時間が S_{BET} になるよう決定した。つまり S_{NMR} は A-1 試料を基準とした相対値となる。緩和時間は金属粉体を 10 wt % になるように水に分散し、超音波バス (60 W) にて 10 分分散したものである。粉体の界面の化学的特性 (官能基の数や種類)、水との濡れ性が同一である場合、 S_{BET} と S_{NMR} は相関直線が得られる。比表面積のみが緩和時間を変化させるためである。

図 6 に実際の測定結果をプロットしたグラフを示す。

1 本の相関直線ではなく 2 直線で示された。つまり化学的特性が異なる 2 種類の粉体が存在することが示唆された。そこで横軸総表面積、縦軸 R_{sp} 値をプロットし、粉体界面の化学的特性を比較した。図 7 に示す。

ほぼ 2 直線で示され、B-1, 2, 3 のほうが A-1, 2, 3 より濡れ性が良いことを示した。同一粉体として販売されている A と B の違いは製造ラインの違いである。このような違いは珍しいことではないと伺う。ただ数値化する手法がなかっただけである。例えば、出荷工場の違い、また日本は四季により湿度が大きく異なる。特に金属酸化物の場合、湿度の違いにより同一の界面特性を有する粉体の作成は難しいだろう。

また粉体が高濃度分散した材料を製造している場合、中間工程で様々な試験を行うがすべて問題ない結果が得られたとしても、最終製品になった途端、わずかな印刷時の発色の違い、抵抗値がいつもより大きい、不均一なもろい製品が出来上がったこともあるという。その原因をたどると、数値化できないようなわずかな粉の界面の違いが原因ではないかということにたどり着く。本手法は非常に簡便にわずかな違いを数値化することを得意としており、多くの分散体や粉体を用いた製品の問題解決に役立つと考える。

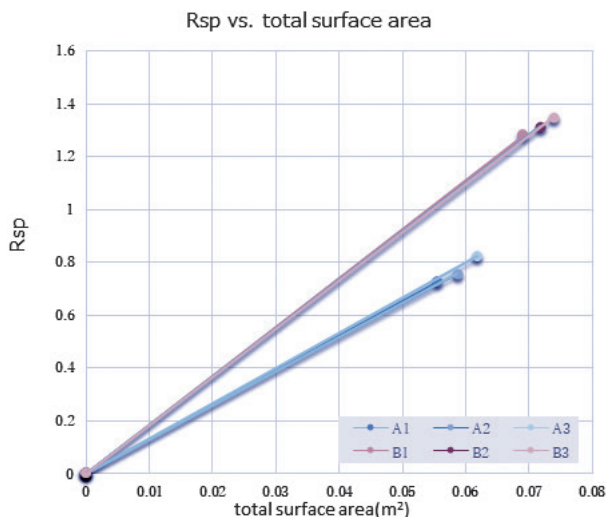


図7 ロットの異なる粉体：界面特性比較

2・3・3 原料の異なるカーボンブラックの濡れ性比較

カーボンブラックの多くは石炭や石油，天然ガス等から副生される油やガスを不完全燃焼させ得られる炭素微粒子であることが広く知られている。ゴムの製品の補強材や黒色顔料，電池材料に用いられており我々の生活に欠かせない物質である。しかし化石燃料は枯渇が懸念される。また極性の異なる官能基の表面処理により親疎水性をコントロールすることが可能であるが，一般的には疎水性が高く水へ高濃度で分散させるには高い技術を要する。近年開発された Neat90（Carbon Neat 社製）はバイオマス原料から製造されカーボンニュートラルな物質である。つまり温室効果ガスを増加させることなく持続可能な開発目標（SDGs）達成に寄与する新素材である。また非常に親水性が高いことも特徴であることが知られている。一般的に親水性のよいカーボンブラックとして販売されている N550 と Neat90 の親水性を比較した。両粒子を 0.5，1，2 wt % になるように蒸留水およびドデカンに分散させた。図 8 に結果を示す。

蒸留水へもドデカンへも Neat90 のほうが R_{sp} 値はかなり大きく得られた。Neat90 はかなり水への濡れ性が高い特殊なカーボンであることが分かった。さらに極性が高い溶媒へも低い溶媒へも濡れ性が良いことが示唆された。このように特性が未知の粉体であっても簡便に濡れ性を数値化することが可能である。

2・3・4 分散剤の最適濃度評価

分散剤の最適濃度を知るために 10 wt % 30 nm コロイダルシリカ分散液に分散剤 PVP（ポリビニルピロリドン）を添加する実験を行った。図 9 に結果を示す。バルク（ブランク）溶液として蒸留水の緩和時間を計算に用いた。その結果 R_{sp} は PVP の添加量 1～2 % まで急激に上昇した。PVP は 1～2 % までは PVP がシリカに吸着したことが予測される。その後は緩やかに上昇を続けた。その理由として PVP を 2 % 以上添加すると未吸着の PVP 量が増加し続けることが考えられた。そこで遠心分離機（エッペンドルフ・ハイマック・テクノロジー製 小形超遠心機 CS150FNX）を用いて上澄み液を得，それをバルク（ブランク）液として緩和時間を計算に用いると，PVP 濃度が 2 wt % で R_{sp} が定常に達し最適分散剤量が 2 % 付近にあることが分かった。吸着等温線を得ることは非常に時間を要することはよく知られている。NMR 法では非常に簡便に最適濃度を得ることが出来る。特にゼータ電位では評価が難しいノニオン系の分散材や低誘電率の溶媒に分散した分散体の評価には本手法しかないのではないかと考える。

2・3・5 2 種以上分散剤の吸脱着挙動評価

複数の分散剤を加えると競争吸着が起こる場合がある。何も吸着させていないシリカ分散液，PVP を 1 wt % 吸着させた 10 wt % 30 nm コロイダルシリカ分

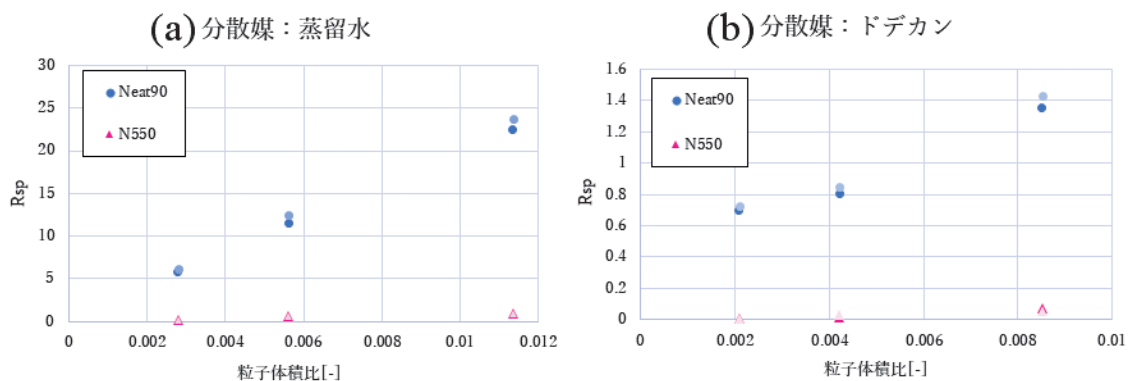


図 8 原材料の異なるカーボンブラックの濡れ特性
(a) 蒸留水への濡れ性，(b) ドデカンへの濡れ性

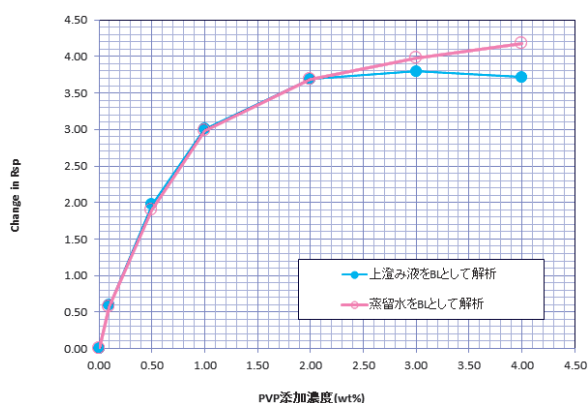


図 9 R_{sp} の変化と PVP 添加量の関係

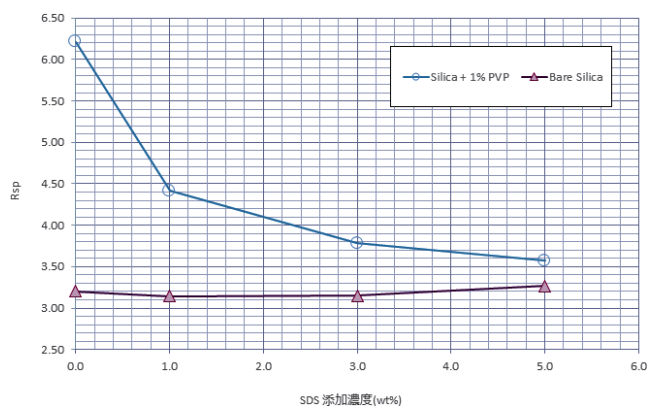


図 10 R_{sp} と SDS 添加量の関係

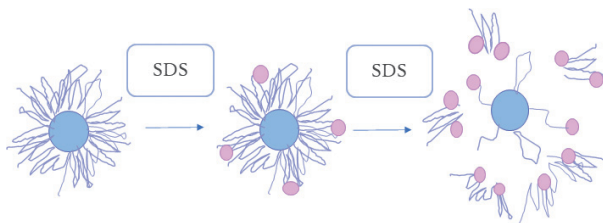


図 11 添加剤の競争吸着イメージ図

分散液にそれぞれ SDS（ドデシル硫酸ナトリウム）を添加する実験を行った。その結果を図 10 に示す。何も吸着させていないシリカ分散液の R_p はほとんど変化がなかった。これはシリカに SDS は吸着していないことを示している。PVP を 1 wt % 吸着させたシリカ分散液の R_p は SDS 濃度増加と共に低下し何も吸着させていないシリカの値に近づいた。これは PVP と SDS の化学結合力が PVP とシリカの結合力より強く、PVP がシリカから脱着していること（図 11）を示している。

多くの高機能材料は多くの目的の異なる添加剤を用いることも多いだろう。その際分散性を妨げる添加剤を選択してしまうことも考えられる。目的の性能を付与させるためにも本手法は簡便に短時間でスクリーニングを行うことができる。研究開発の効率化に寄与できるだろう。

2.3.6 高濃度分散体の分散性評価

最適な分散条件を高濃度のまま評価することは容易ではない。しかしパルス NMR では光を用いていないため高濃度、高粘度であっても評価可能である。カーボンブラック（カーボンブラック JIS Z8901 試験用粉体（粒子径：60 nm））を 30 wt % になるように NMP と PVDF

表 2 カクハンターの分散条件

	回転数 (rpm)	
	自 転	公 転
手混ぜ	—	—
C11	700	1400
C12	2000	1400
C13		

*C13 は C12 と回転数は同一であるが試料を分けて投入しており分散時間が長い

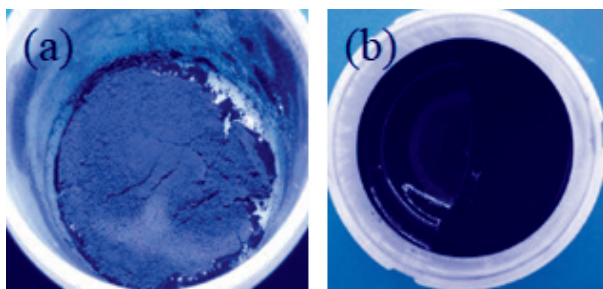


図 12 30 wt % カーボンブラック分散体の分散前後の様子
(a) 分散前, (b) 分散後

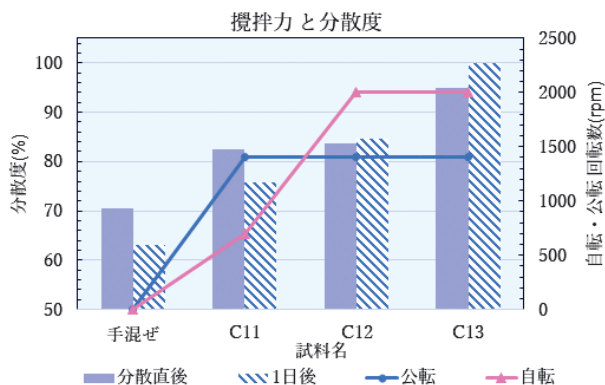


図 13 攪拌条件の違いと分散度

を混合した分散媒に添加し、公自転式攪拌脱泡装置カクハンター SK-400TR（写真化学製）にて分散した。本分散機は表 2 の通り公転・自転の回転数を自由に設定することで高せん断を与えることができ、用途に応じた条件での分散が可能である。C12, 13 に関して、攪拌条件は同一であるが C13 のほうが攪拌時間はより長い。分散前後の試料写真は図 12 に示す。分散条件と分散度の関係を図 13 に示す。分散度は最も緩和時間が短かった分散条件 C13 の緩和時間を用いて式 (4) の S が $100\text{m}^2/\text{g}$ になる様に Ka を決定した相対値でしかない。その結果分散直後では $C13 > C12 = C11 >$ 手混ぜの順番で分散性が良いことが示唆された。一日後に同一試料を再度分取し測定を行った所、せん断力が弱かった手混ぜおよび C11 にて分散度が小さく得られたが、せん断力が大きかった C13 は分散度が大きくなった。経時に伴い、分散が不十分である場合より分散度が低下し、分散力が適切な場合は分散度が向上する可能性が示唆された。この様に高濃度かつ黒色試料であっても分散性を希釈せずに数値化することが出来た。

3 まとめおよび将来動向

現在、世界中でラボの無人化および品質管理の自動化が進んでいる。本手法はシンプルな仕組みで迅速に測定可能であるため *in situ* 計測に適している。例えばマグネットポット部をセンサーの様に製造ラインに組み込み、分散終点や分散体のわずかな違いを検知するには有用である。そのような *in situ* 型のシステムも開発中である。本手法が多くの人に認知され日本の産業の発展にわずかでも役に立てることを心から願っている。

文 献

- 1) 安藤喬志, 宗宮創, “これならわかる NMR”, p.3, 45 (1997), (化学同人).
- 2) P. J. DAVIS, D. P. GALLEGOS, D. M. SMITH: *Powder Technology*, **53**, 39 (1987).
- 3) C. L. Cooper, T. Cosgrove, J. S. van Duijneveldt, M. M. S. W. Prescott: *Soft matter*, **9**, 30 (2013).
- 4) D. Fairhurst, T. Cosgrove, S. W. Prescott: *Magnetic Resonance*

Chemistry, **54**, 521 (2015).

- 5) 宮原 稔: “粉体の表面処理・複合化技術集大成—基礎から応用まで”, p295 (2018), (テクノシステム).
- 6) C. Flood, T. Cosgrove, Y. Espidel, E. Welfare, I. Howell, P. Revell: *Langmuir*, **24** (15): 7875 (2008).
- 7) B. Cattoz, T. Cosgrove, M. Crossman, S. W. Prescott: *Langmuir*, **24**, 7875 (2008).
- 8) D. Fairhurst, R. Sharma, S. Takeda, S. Prescott: *Powder Technology*, **377**, 545 (2021).



池田純子 (Junko IKEDA)

マジエリカ・ジャパン株式会社 (〒270-0882 千葉県柏市柏の葉 5-4-6 東葛テクノプラザ 609). 博士 (工学). 《現在の研究テーマ》パルス NMR による粉体評価, および分散性評価. 《趣味》家庭菜園.
E-mail: j.ikeda@mageleka-japan.com

会社ホームページ URL :

<https://www.mageleka-japan.com/>

関連製品ページ URL :

<https://www.mageleka-japan.com/cont8/22.html>

会 員 の 拡 充 に 御 協 力 を !!

本会では、個人 (正会員: 会費年額 9,000 円 + 入会金 1,000 円, 学生会員: 年額 4,500 円) 及び団体会員 (維持会員: 年額 1 口 79,800 円, 特別会員: 年額 30,000 円, 公益会員: 年額 28,800 円) の拡充を行っております。分析化学を業務としている会社や分析化学関係の仕事に従事している人などがお知り合いにおられましたら、ぜひ本会への入会を御勧誘くださるようお願い致します。

入会の手続きなどの詳細につきまして、本会ホームページ (<https://www.jsac.jp>) の入会案内をご覧ください。

◇〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号 (公社) 日本分析化学会会員係

[電話: 03-3490-3351, FAX: 03-3490-3572, E-mail: memb@jsac.or.jp]