

ナノ粒子のかたち・空孔構造の制御とその応用 Control of Shape and Porous Structure of Nanoparticles for Material Application

奥山 喜久夫, 荻 崇, アセプ バユ ダニ ナンディヤント, 李 信榮
Kikuo OKUYAMA, Takashi OGI, Asep Bayu DANI NANDIYANTO, Sin-Young LEE

広島大学大学院 工学研究院
Department of Chemical Engineering, Hiroshima University

Abstract

Recently, various types of nanoparticle materials come to be commercially available for development in the wide range of industrial application. Now, it is crucial important to consider the nanoparticles preparation from the viewpoint of the functional advancement on the optoelectronic, magnetic, catalytic, and mechanical materials. Within these applications, controlling nanoparticle shape has attracted attentions due to the increasing material functionality. Furthermore, structured nanoparticles are also expected to be the next generation of materials, because of a variety of characteristics including their mechanical properties and their optical and heat responses. In this presentation, we reviewed fundamental technique for the synthesis of shape controlled individual nanoparticles and structured nanoparticles, and focus on these properties from the viewpoint of functional materials.

1. はじめに

各種のナノ粒子材料が企業で合成されて市販されるようになり、今後ナノ粒子材料の応用がいっそう進むと期待される。同時にコストの割には、期待された機能が発現できない場合もあり、ナノ粒子材料の合成および応用を機能向上の面から検討することが重要となっている。市販のナノ粒子材料としては、金属酸化物が中心で、金属、金属窒化物、金属炭化物なども合成されているが、そのほとんどは球形のものである。しかしながら、さらなる機能の向上が求められており、異方形状化したナノチューブ、ナノロッドおよびナノニードルなどの合成も重要となっている。さらに最近では、ナノ粒子を単体として利用するだけでなく、コーティング化、構造化して利用する手法も注目を浴びている。

ここでは、液相法および気相法による単体としてのナノ粒子の形状制御およびその例を述べて、さらに液相法およびナノ粒子懸濁液の溶媒蒸発法による空孔構

造を持つ微粒子の合成について述べ、最後にナノ粒子の形状および構造化による機能向上の例について述べる。

2. 単一ナノ粒子の形状制御

ナノ結晶の成長過程では、ほとんどの場合において、熱力学的要因（表面エネルギー、結晶欠陥）と速度論的要因（有機・無機イオンの吸着など）が重要な役割を果たし、どちらかのファクターがある条件下で支配的になる。気相法、液相法などによるナノ粒子の生成では、粒子となる凝縮性物質の生成速度と濃度の変化、粒子の結晶性、結晶の成長速度の角度依存性、発生した粒子の濃度などにより、図1のように変化する¹⁾。一般に、低温で合成される非晶質粒子の場合には、核生成により発生した微小核の成長速度が粒子面の全ての箇所でも同一となるために球状となる。一方、高温下で生成される微小核は、成長の過程において、粒子の表面で二次元核が形成されて成長して行く。こ

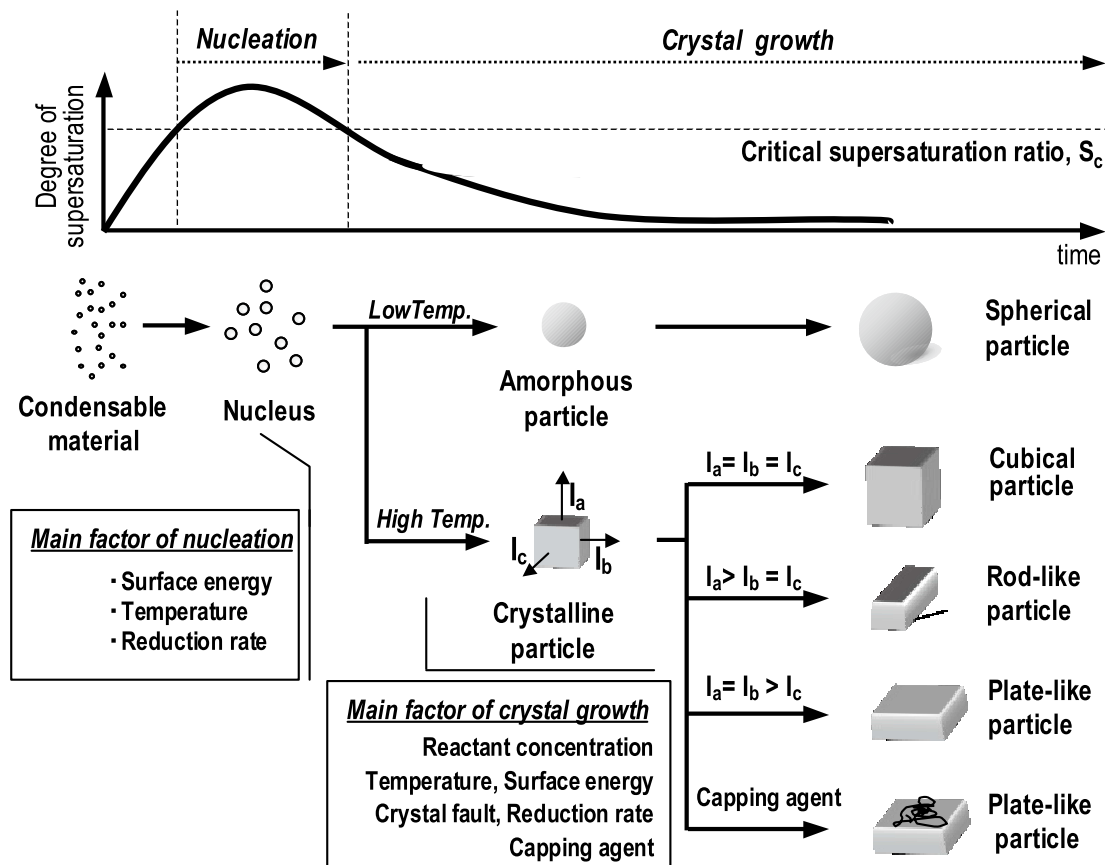


図1 各種の形状を持つナノ粒子の生成

の二次元核の形成が、下地の結晶の方位に影響されない場合は、球形の結晶粒子となる。しかしながら、下地の方位に従って成長（エピタキシャル成長）する結晶質粒子の場合、晶癖とも呼ばれる粒子特有の形状が、それぞれの結晶面の成長速度が異なることにより生じる。遅い結晶速度を持つ面が結果として大きな面として生じ、結晶粒子の各方向の成長速度の相対的な速さにより、立方体、ロッド状、板状といった異なる形になる。液相法では、粒子の形状を制御することが容易で、溶液内の不純物、pH、温度、過飽和度、冷却速度を変えることにより可能となる。具体的には、ある生成した核の特定の面に吸着する物質（イオン、界面活性剤など）をキャッピング剤として添加すると、その面の成長速度が促進されたり、抑制されたりすることで粒子の形状が大きく変化する。

2.1 気相法による粒子形状の制御の例

図2は、気相法により合成された結晶形を持つ各種のナノ粒子である。窒化ガリウムは、有機金属（トリメチルガリウム）とアンモニアガスとのCVD法によ

り生成²⁾され（図2 a）、窒化チタン、炭化チタンはプラズマプロセスを用いて合成されている（図2 b, c）。合成される粒子はそれぞれの材料の結晶特性に応じて、球形ではない特異な形状を持つことがわかる。亜鉛蒸気の気相酸化により発生した酸化亜鉛粒子の合成では、反応器内の濃度、温度分布を制御することで、球形の一次粒子からなる凝集粒子（図2 d）やフォーリングスと呼ばれる非常にきれいな4本の針を持つテトラポット状の酸化亜鉛の微粒子（図2 e）が生成される³⁾。針状のカーボンナノチューブも気相法で、ニッケル触媒などを用いて結晶成長を制御することで合成される。図2 fは、火炎法で合成されたロッド状の酸化タングステンのナノ粒子で、白金をドーピングすることにより、可視光応答光触媒としての応用が期待される。

2.2 液相法による粒子形状の制御の例

液相法の特長は、核生成および成長が分離して制御できるため、種々の形状（球、立方体、針状、円盤、八面体など）を持つ粒子が比較的凝集せずに生成する

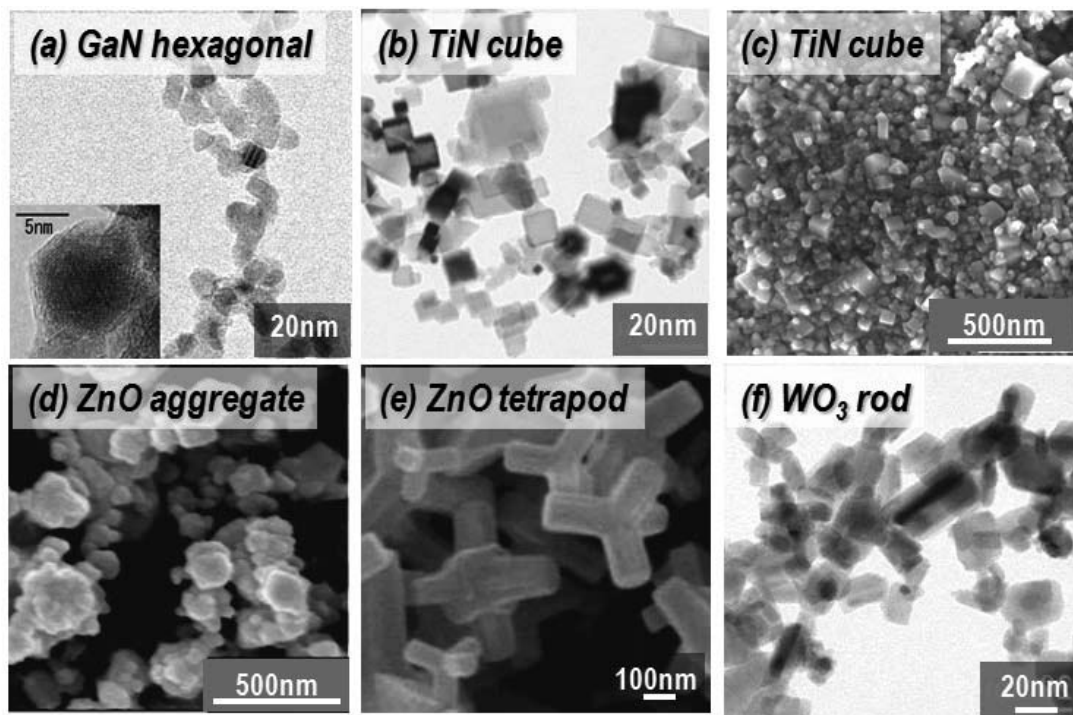


図2 気相法によるナノ粒子の形状制御

ことである。磁気テープ用の酸化鉄 (α - Fe_2O_3) 針状粒子は、針状の α - FeOOH 粒子を脱水、還元し、酸化鉄 (Fe_3O_4) とし、これを酸化することにより生成される。セラミックスの原料粉としての酸化微粒子の合成には、ゾルゲル法あるいはアルコキシド法と呼ばれる金属アルコキシド $\text{M}(\text{OR})_3$ (M : 金属元素, R : アルキル基) の加水分解法が用いられる。アルコキシド法の興味ある特徴は、粒径が均一で凝集していない等軸状粒子が生成できることである。このような非晶質粒子の形状を制御する手法として、界面活性剤などのテンプレートを用いると、温度によりヘキサゴナル構造やラメラ構造となり、これらがテンプレートとなり、棒状粒子や板状粒子が合成される。代表的な微粒子の生成例に、チタニア、ジルコニア、シリカがある。一方、結晶質粒子の粒子形状を変える方法としてよく使用されるのは、微結晶粒子の成長過程において各種の化学的吸着剤 (陰イオン, アミン, カルボン酸, 界面活性剤) を用いる方法である。図3 aは、液相法により合成された棒状の金粒子で、有機系吸着材を用いて合成されている⁴⁾。図3 bは、環境低負荷型のナノ粒子合成技術として、微生物の抽出液を用いて常温で合成された板状粒子である⁵⁾。抽出液中に含まれるカルボニル基由来の成分が金粒子の特有の結晶面

に吸着し、結晶成長を抑制したために板状となったと考えられる。また図3 cは、各操作条件で生成されるフッ化マグネシウムの粒子形状を示している⁶⁾。原料である塩化マグネシウムの濃度を高くし、フッ化アンモニウムの濃度を低くする、すなわち、化学反応においていずれかの濃度を低くすると、エピタキシャル成長が、粒子成長を支配し、粒子特有の形状が生じる。

形状制御された単一ナノ粒子の機能向上の例としては、繊維状ナノ粒子の樹脂への複合化がある。繊維状ナノ粒子の場合は、球形ナノ粒子 (5nm) を用いた場合と比較して延伸ポリエステルフィルムのヤング率が1.7倍向上することが明らかとなっている。また通常金のナノ粒子は、520nm 付近に一つの表面プラズモン吸収を示すのに対して、ロッド状の金粒子は、短軸方向と長軸方向に由来するプラズモン吸収をそれぞれ520nm と960nm 付近に持つことが報告されており、非線形光学材料やガン細胞の温熱治療への応用が期待されている。また触媒反応速度や選択率が結晶面に依って異なることが報告され、異方性金属ナノ粒子の応用が期待されている。

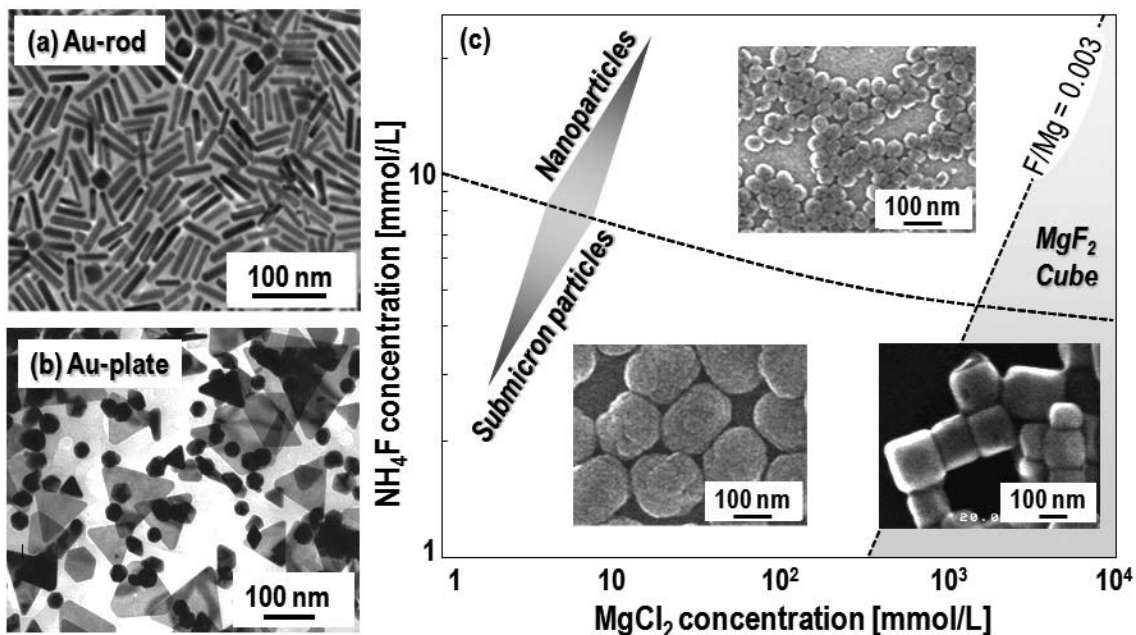


図3 液相法によるナノ粒子の形状制御

3. ナノ粒子の構造化による形状制御

ナノ粒子は、従来のミクロンオーダーの微粒子に比べ、不安定でハンドリングが困難となるために、ナノ粒子を構造化して利用することが有効な方法となる。構造化としては、空孔構造を持つ多孔質・中空粒子やコアシェル・ウィスカー構造を持つ粒子などがあり、主に液相法や溶媒蒸発法により合成される⁷⁾。これらのナノ粒子構造体の合成においては、ナノ粒子の表面特性、帯電特性、自己組織化など物理化学的性質を上手く制御することが重要となる。

3.1 液相法による各種形状を持つナノ粒子構造体の合成法

図4 aはO/W マイクロエマルションを利用した空孔構造を持つ微粒子（ポーラス粒子）の合成法である⁸⁾。まず界面活性剤により、混合溶液内にミセルを形成し、目的の材料とテンプレートとなる材料を同時に反応生成し、コンポジット粒子を合成する。本合成法では、粒子の大きさが十数から数十ナノメートルまで制御することが可能である。さらに、テンプレート粒子の生成反応を制御すれば、粒子内の穴の大きさを制

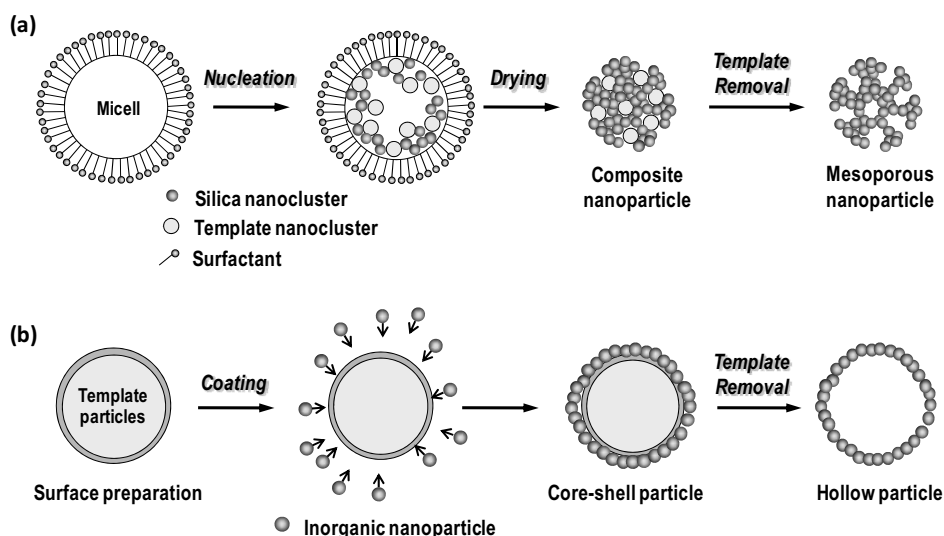


図4 液相法による多孔質粒子および中空粒子の合成

(a) O/W マイクロエマルションによる多孔質粒子の合成 (b) テンプレート粒子を用いた中空粒子の合成

御することが可能である。

一方、図4 bはあらかじめ用意されたテンプレート微粒子を用いたポーラス微粒子の合成法である⁹⁾。本手法では、テンプレート微粒子に無機系材料を被膜するために、まずテンプレート粒子の表面に界面活性剤などをコーティングする。その後で無機系分子またはナノ粒子をテンプレート粒子の表面にコーティングし、コアシェル粒子を生成させ、最後に加熱処理または溶剤処理を用いて、テンプレート粒子のみを除去することで、中空粒子を合成する。生成される穴の径は、テンプレート粒子の大きさによって決まり、中空粒子の外側の大きさは約数百ナノから数マイクロメートルである。

3.2 液相法によって合成されたポーラス・中空・コアシェル粒子とその応用

液相法によって形状が制御された各種のナノ粒子材料を図5に示す。図5 aはO/Wマイクロエマルションにより合成されたポーラスシリカ粒子である⁸⁾。シリカの原料にはテトラエチルオルトシリケート、テンプレート材料にはスチレンのモノマー、オイル溶媒にはオクタンが使用されている。合成された粒子の外側の粒子径を20–80nmの範囲で制御でき、さらにポア径を4–15nmの範囲で制御できる。合成された粒子の比表面積は約600m²/gと高く、ポア内に有機物質を導入することも可能であり、DDSの薬剤としても使用される。

図5 bは、液相法により合成された中空シリカ粒子である⁹⁾。テンプレート材料にはポリスチレン (PS)

粒子が用いられている。PS粒子の表面電荷がマイナスであるため、まずPS粒子の表面に界面活性剤であるポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド (PDADMAc) をコーティングして正の電荷を与え、そこに負の電荷をもつシリカナノ粒子を付着させる。PS粒子のまわりに無機系の粒子がコーティングしたコアシェル粒子は、ろ過・乾燥・テンプレート除去 (500℃加熱) を経て中空シリカ粒子となる。

空孔構造ではないが、ナノ粒子の耐候性を向上させる上で、シリカなどの無機材料でナノ粒子をコーティングしたコアシェル材料も重要である。蛍光特性のある酸化亜鉛ナノ粒子は、液相法で合成できるが、酸化亜鉛ナノ粒子のコロイドは時間が経過すると共に粒子の凝集と成長を起こすために、量子サイズ効果で発現する酸化亜鉛ナノ粒子の蛍光特性は劣化する。そこで、酸化亜鉛をシリカで被覆すると、ナノ粒子の凝集が抑制されて、蛍光特性が合成時とほとんど変わらない状態で保持できることが明らかとなっている¹⁰⁾。また、逆ミセル法による銀/シリカコアシェル粒子の合成も検討されている (図5 c)。

磁性材料として応用が期待されているFePtのナノ粒子の合成について、液相法および気相法での合成と基板上への沈着が検討されている。磁性材料としての応用を考えると基板上にFePtナノ粒子の磁性を垂直方向にする必要があり、基板上のエピタキシャル成長を利用することで可能となった。また、基板上でのポーラスFePtナノ粒子薄膜の合成も粒子の表面を一度酸化させて、次に還元することで可能となっている¹¹⁾。

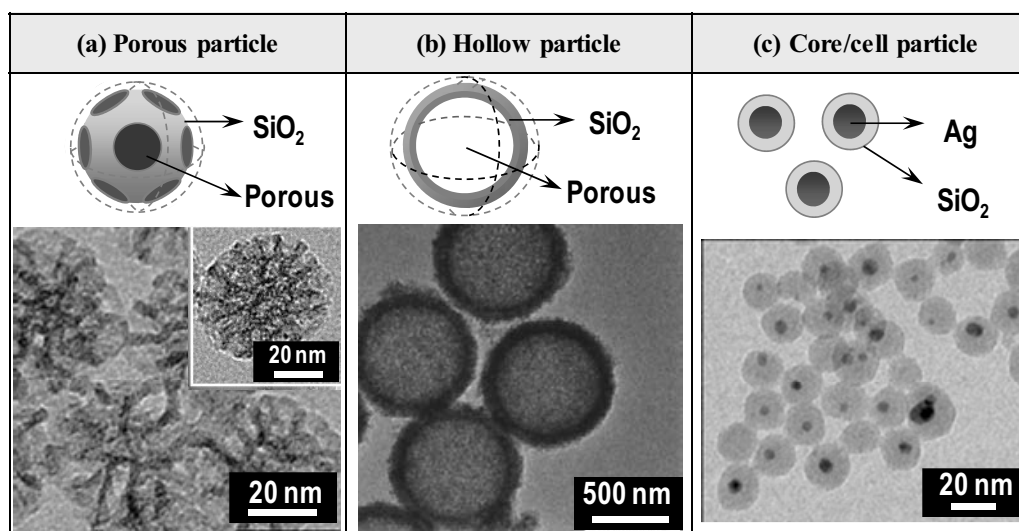


図5 液相法により合成された各種の構造化ナノ粒子

3.3 溶媒蒸発法によるナノ粒子構造体の合成法

溶媒蒸発法はナノ粒子懸濁液を噴霧することで粒子を含む液滴を発生させ、その溶媒を蒸発させて固体の粒子を生成する方法である。球状な液滴から合成されるため、合成された粒子のほとんどは球形となる。図6 aに示すように、単成分のナノ粒子分散液を噴霧させた場合は、ナノ粒子からなる凝集体が合成される。この凝集体粒子はナノ粒子から形成されているため、粒子間に隙間またはポアが存在する。凝集粒子を形成するナノ粒子が3次元で規則的に配列した場合は最大で26%の空隙率を持つ。図6 aの電子顕微鏡写真は100nmのシリカナノ粒子分散液を噴霧して合成された球形な凝集粒子である¹²⁾。

図6 b, cは出発原料のコロイド分散液中にテンプレート微粒子を添加し、ポーラスまたは中空構造を持つ粒子を合成する方法である¹³⁾。噴霧された液滴内にはナノ粒子とテンプレート粒子が含まれるため、溶媒の蒸発後にナノ粒子とテンプレート粒子の自己組織化により凝集体が形成される。この後で熱処理をすることでテンプレート粒子が除去されて、ポーラス粒子ま

たは中空粒子が合成される。ベースとなるナノ粒子とテンプレート粒子のゼータ電位の符号が同じ場合ではポーラス粒子、異なる符号の場合では中空粒子が合成される¹⁴⁾。テンプレート粒子の大きさが形成される穴の大きさを決め、これまでにメソポーラスまたはマクロポーラスを持つ粒子が合成されている。図6 bの写真は、粒子径80nmのポリスチレン (PS) 粒子をシリカナノ粒子 (5 nm) と加熱炉内に噴霧して合成されている。この方法において、自己組織化現象が生じるには、シリカナノ粒子とPSのサイズの比を0.155以下にすることが必要となる。また、PS粒子が3次元的に規則正しく自己組織化された場合において、合成されるポーラス粒子の空隙率の最高値は74%となる。また、出発液にコロイドではなく、目的材料の原料とテンプレート粒子用いた場合でも同様に空孔構造を持つ粒子の合成が可能である¹⁵⁾。また最近では、図7 aに示すような異なる2種類のポーラス径を持つポーラス構造体の合成も報告されている¹⁶⁾。

図6 dには、溶媒蒸発法を利用して合成されたウイスキーを持つ微粒子の合成例を示す。これは、窒化ホウ

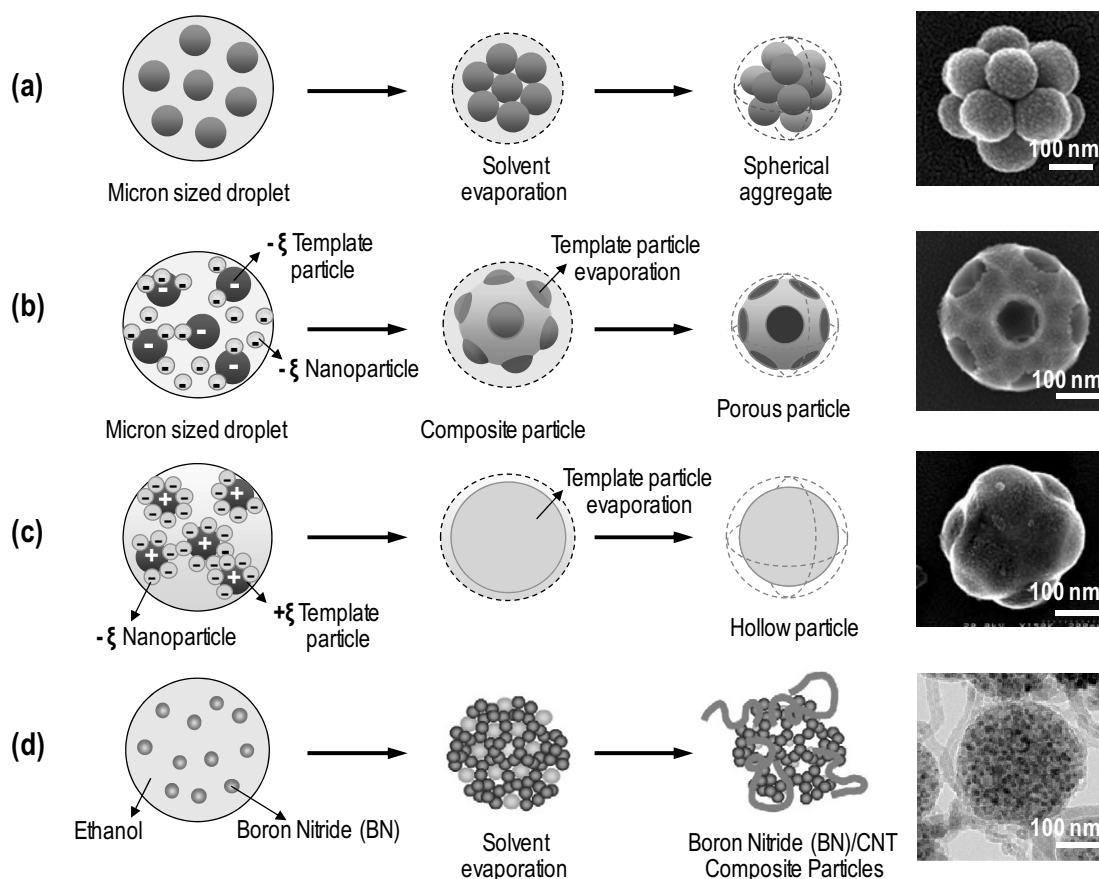


図6 噴霧法による各種の構造を持った微粒子の合成

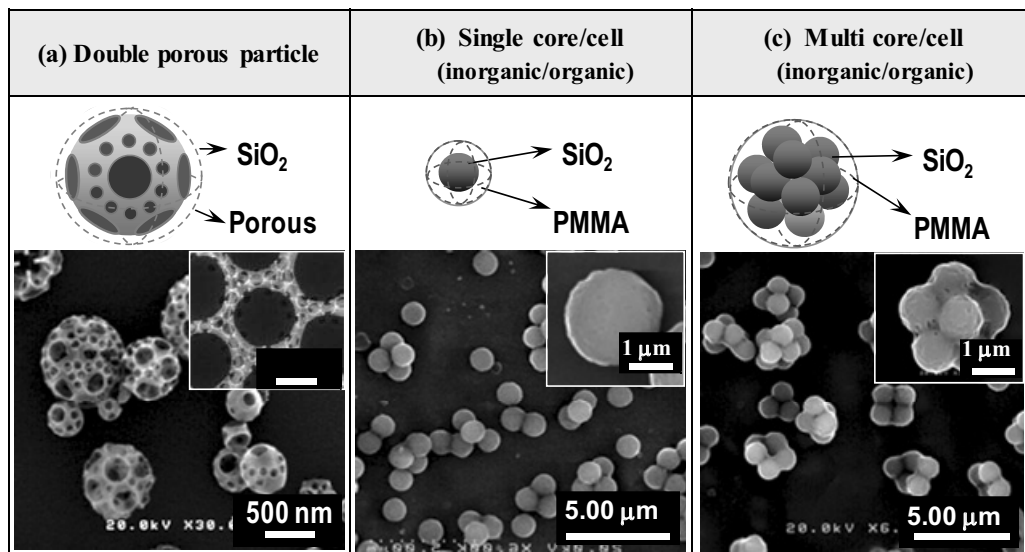


図7 噴霧法により合成された各種の構造化微粒子

素ナノ粒子，コバルトパラジウムナノ粒子，エタノールを含む混合溶液を噴霧・加熱することで，窒化ホウ素の凝集粒子中に含まれるコバルトパラジウムが触媒となり，エタノールからカーボンナノチューブが生成した粒子である¹⁷⁾。窒化ホウ素は高い熱伝導性と電気絶縁性を兼ね備えている材料として放熱性を持つ高分子材料のフィラーとして注目されているが，ナノチューブが生成した窒化ホウ素粒子を用いることにより，高分子中の粒子同士の界面での伝熱特性を向上することが期待されている。

無機ナノ粒子が分散したポリマー溶液を静電噴霧すると，無機/ポリマーコアシェル粒子が合成でき

る。図7 bは単一粒子がポリマー (PMMA) にコーティングされており，図7 cは複数のシリカ粒子がコーティングされている¹⁸⁾。これは出発液の粒子濃度を变化させることで制御できる。これらの無機/ポリマーのコアシェル粒子は，その組み合わせにより，顔料を内含したインクや塗料，化粧品，ドラッグデリバリーシステムなど幅広い応用が期待されている。

3.4 溶媒蒸発法によって合成されたポーラス微粒子の応用

図8は噴霧法により空孔構造が制御されたポーラス微粒子の応用を示す。図8 aは赤色の蛍光体である

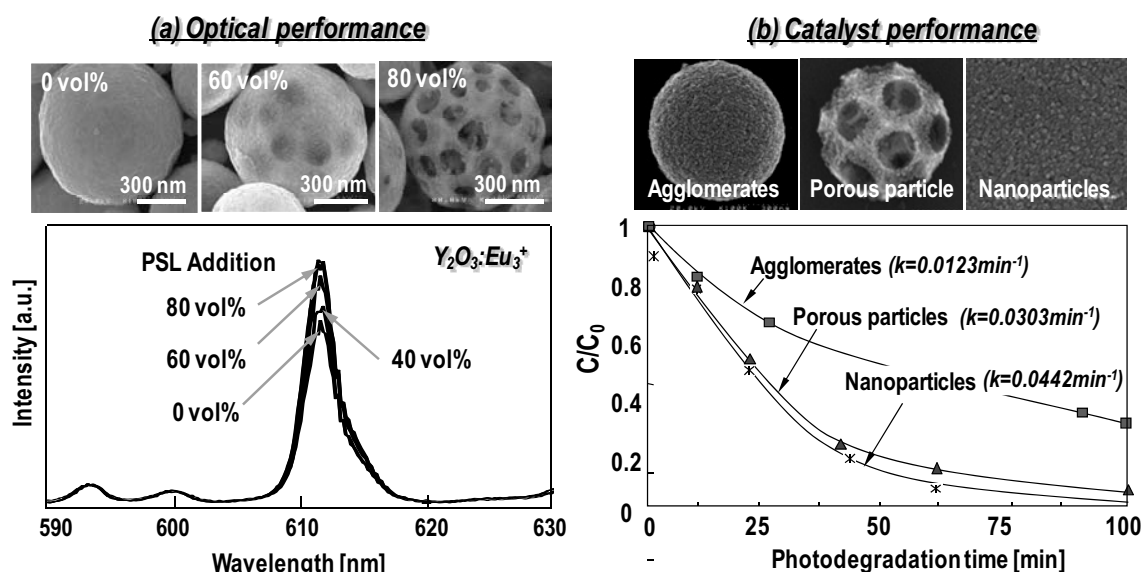


図8 噴霧法により合成された多孔質粒子の特性評価
(a) 蛍光特性の評価，(b) 触媒性能の評価

Y₂O₃:Eu のポーラス粒子を合成した結果である。ポリスチレン粒子をテンプレートとして利用し、空隙率を0-80%まで変化させて粒子を合成し発光特性を評価した結果、微粒子の空隙率が高くなるほど蛍光強度が向上することが明らかとなっている¹⁹⁾。蛍光体材料では一般にレアアースなどの高価な材料が含まれるため、このように空隙を持ち表面積を多く持つ構造体を利用することは、材料の使用量を低減でき、省資源化の観点からも興味深い結果と言える。また、図8bは、ブルッカイト型酸化チタンのポーラス微粒子の触媒特性を評価した結果である。ポーラス構造を持つ微粒子が同サイズの凝集粒子と比較して優れた触媒性能を持ち、ナノ粒子と同等の性能を持つことも明らかになっている²⁰⁾。最近では、この溶媒蒸発法の実験条件を精密に制御することで、1から5個までのシリカナノ粒子の凝集体・ポーラス粒子・中空粒子を合成することも可能となっている²¹⁾。

4. おわりに

各種のナノ粒子材料が企業で合成されて市販されるようになり、ナノ粒子の実用化がいつそう進むと期待される。ナノ粒子の合成法としては、低コストで環境に配慮した原料を用いて、化学組成、サイズ、純度、結晶相が制御できる製造装置を利用することが重要となる。同時に、これまで困難であった同じ物質でサイズ、形状が異なるナノ粒子がさらに利用できるようなれば、素子の機能へ及ぼすサイズおよび形態依存性が評価されるようになり、ナノ粒子利用の最適化が進むようになると考えられる。今後は、実際の材料に求められる機能に応じて、ナノ粒子のたかたちや構造を制御する技術が大変重要となる。

参考文献

- 1) 粉体工学会：“粉体工学叢書 粉体の生成”，日刊工業新聞社，(2005).
内藤牧男，牧野尚夫，多々見純一，米屋勝利 編著：“入門 粉体材料設計”，日刊工業新聞社，(2011).
- 2) Y. Azuma, M. Shimada, K. Okuyama: *Chem. Vapor. Depos.*, 10(1), 11-13(2004).
- 3) H. Yamamoto, Y. Otani, T. Seto, P. Nartpochananon, T. Charinpanitkul: *Adv. Powder Technol.*, in press.
- 4) Y. Niidome, K. Nishioka, H. Kawasaki, S. Yamada: *Chem. Vommun.*, 18, 76-2377(2003).
- 5) T. Ogi, N. Saitoh, T. Nomura, Y. Konishi: *J. Nanopart. Res.*, 12, 2531-2539 (2010).
- 6) A.B.D. Nandiyanto, F. Iskandar, T. Ogi, K. Okuyama: *Langmuir*, 26(14), 12260-12266 (2010).
- 7) A.B.D. Nandiyanto, K. Okuyama: *Adv. Powder Technol.*, 22, 1-19 (2011).
- 8) A.B.D. Nandiyanto, S. G. Kim, F. Iskandar, K. Okuyama: *Micropor. Mesopor. Mat.*, 120, 447-453 (2009).
- 9) F. Caruso, R. A. Caruso, H. Mohwald: *Science*, 282, 1111-1114 (1998).
- 10) N. Hagura, T. Ogi, T. Shirahama, F. Iskandar, K. Okuyama: *J. Lumines.*, 131, 921-925 (2011).
- 11) F. Iskandar, T. Iwaki, T. Toda, K. Okuyama: *Nano Lett.*, 5(7), 1525-1528 (2005).
- 12) F. Iskandar, I. W. Lenggoro, B. Xia, K. Okuyama: *J. Nanopart. Res.* 3, 263-270 (2001).
- 13) F. Iskandar, Mikrajuddin, K. Okuyama: *Nano Lett.*, 1, 231-234 (2001).
- 14) S. Y. Lee, W. Widiyastuti, F. Iskandar, K. Okuyama, L. Gradon: *Aerosol Sci. Tech.*, 43, 1184-1191 (2009).
- 15) M. Abdullah, F. Iskandar, S. Shibamoto, T. Ogi, K. Okuyama: *Acta Mater.*, 52(17), 5151-5156, (2004).
- 16) A. B. D. Nandiyanto, N. Hagura, F. Iskandar, K. Okuyama: *Acta Mater.*, 58(1), 282-289 (2010).
- 17) F. Iskandar, S.G. Kim, A.B.D. Nandiyanto, Y. Kaihatsu, T. Ogi, K. Okuyama, J. Alloy Compd, 471 (1-2), 166-171 (2009).
- 18) T. Iwamatsu, C. Hirakawa, S. Nakai, T. Ogi, K. Okuyama: *J. Soc. Powder. Technol. Jpn.*, 47(12), 820-825 (2010).
- 19) W. Widiyastuti, T. Minami, W. N. Wang, F. Iskandar, K. Okuyama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48, 032001 (2009).
- 20) F. Iskandar, A. B. D. Nandiyanto, K. M. Yun, C. J. Hogan Jr., K. Okuyama, P. Biswas: *Adv. Mater.*, 19 (10), 1408-1412 (2007).
- 21) S. Y. Lee, L. Gradon, S. Janeczko, F. Iskandar, K. Okuyama: *ACS Nano*, 4, 4717-4724 (2010).

Captions

- Fig. 1 generation of various shapes of nanoparticles
- Fig. 2 various shape of nanoparticles by gas phase synthesis
- Fig. 3 various shape of nanoparticles by liquid phase synthesis
- Fig. 4 preparation of porous and hollow particles by liquid phase synthesis
- (a) porous particles by O/W micro emulsion method
- (b) hollow particles using template particle
- Fig. 5 various structured nanoparticle materials by liquid phase synthesis
- Fig. 6 preparation of various structured particles by spray method
- Fig. 7 various structured particle materials by spray method
- Fig. 8 application of porous particles produced by the spray method
- (a) photoluminescence performance,
- (b) catalyst performance