

【研究報告】

【平成30年度～令和元年度 県単研究】

## コアシェル構造を有した機能性ナノ粒子の開発

石井 克治\*

機械電子情報技術部

(\*現 新産業振興課)

樹脂の断熱性向上等の産業応用において着目されている中空構造ナノ粒子の作製を試みた。中空構造ナノ粒子が、(1) コアとなるマグネタイトナノ粒子の調製、(2) コア粒子表面へのシリカコーティング、(3) 塩酸によるコア粒子のエッチングの工程によって得られることについて一定の可能性が示された。一方で、最終工程である塩酸によるコア粒子のエッチングが十分でないことに伴い、中空構造になっていない粒子が多く残ることもわかった。

キーワード: ナノ粒子, コアシェル構造, 中空構造ナノ粒子

## 1 緒言

粒子径がナノメートル(nm)サイズである粒子(ナノ粒子)は、従来のバルク材料とは異なる物性を示すため、新たな機能性材料として期待が高まっている。また、コア粒子の周りに異種材料をコーティングしたコアシェル構造ナノ粒子は、磁性材料の高性能化<sup>1), 2)</sup>や光触媒の高効率化<sup>3)</sup>に向け、研究が盛んに行われている。さらに、コアシェル構造ナノ粒子のコア粒子を除去することによって、中空構造ナノ粒子が得られることが報告されている<sup>4)</sup>。内部に空間を有する中空構造ナノ粒子は、フィルムや樹脂の断熱性向上、塗料や樹脂の絶縁性向上といった産業応用において、着目されている<sup>5)</sup>。

本研究では、これらの産業応用を目指し、中空構造ナノ粒子の作製を試みた。

## 2 実験方法

## 2.1 中空構造ナノ粒子の作製プロセス

## 2.1.1 概要

中空構造ナノ粒子の作製プロセスの概要を図1に示す。初めにコアとなるナノ粒子を調製し、次に、コア粒子の表面にシェルをコーティングし、コアシェル構造ナノ粒子を作製する。最後に、コアシェル構造ナノ粒子のコア粒子をエッチングにより、除去することによって、中空構造ナノ粒子を作製した。

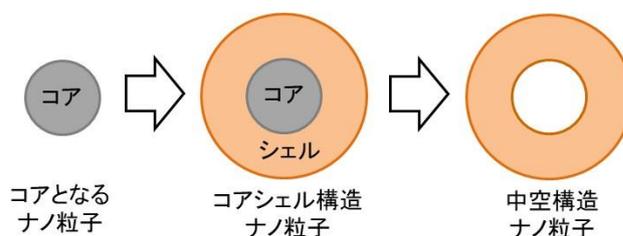


図1 中空構造ナノ粒子の作製プロセスの概要

## 2.1.2 コアとなるナノ粒子の調製

コアとなるナノ粒子は、中谷らにより報告されている<sup>6)</sup>液相合成法で調製した。図2に(a)プロセスフローと(b)実験装置を示す。100mL三口丸底フラスコに、鉄アセチルアセトナートを1.177g、オレイン酸を6.7mL、オレイルアミンを10.0mL入れ、攪拌を行いながら、約10Paまで減圧した後、窒素置換を3回行った。その後、窒素雰囲気下で、300℃まで升温し、6時間保持した。

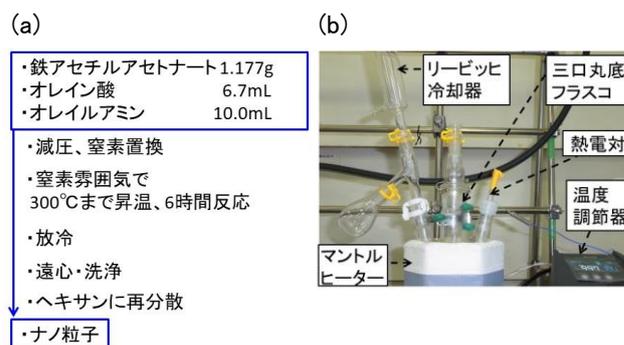


図2 ナノ粒子の調製(a)プロセスフローと(b)実験装置

### 2.1.3 コア粒子へのシェルのコーティング

コア粒子へのシェルのコーティングは、先行技術として報告されているシリカコーティング技術<sup>7)</sup>により行った。図3に、(a)プロセスフローと(b)実験装置を示す。初めに、100mLナス型フラスコに、コアとなるナノ粒子を18mg、ポリオキシエチレン(5)ノニルフェニルエーテル (Sigma-Aldrich IGEPAL<sup>®</sup> CO-520)を6.00mL、アンモニア水を0.91mL、シクロヘキサンを約42mL入れて超音波を3分間印加し、攪拌を15分間行った。その後、オルトケイ酸テトラエチルを0.70mL加え、室温で16時間攪拌を行った。次に、メタノール、および少量のヘキサンによる遠心洗浄を2回、さらにエタノール、および少量のヘキサンによる遠心洗浄を1回、最後にエタノールのみによる遠心洗浄を1回行った後、乾燥させて、粉末試料を得た。図4に得られた粉末試料の写真を示す。

- (a)
- ・コアとなるナノ粒子 18mg
  - ・IGEPAL CO-520 6.00ml
  - ・アンモニア水(質量%濃度28%) 0.91ml
  - ・シクロヘキサン 約42ml
- ・超音波 3分
  - ・攪拌 15分
- ・オルトケイ酸テトラエチル 0.70ml
- ・攪拌 16時間反応
  - ・遠心・洗浄
  - ・乾燥
- ↓
- ・シリカコーティング後のナノ粒子(コアシェル構造ナノ粒子)

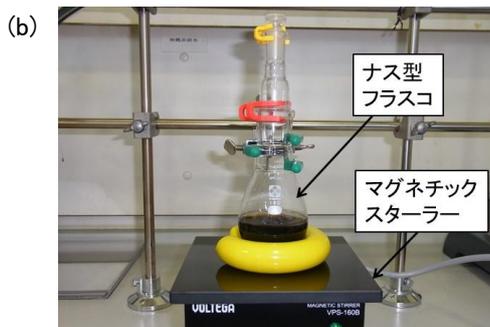


図3 シリカコーティングの(a)プロセスフローと(b)実験装置



図4 得られたコアシェル構造ナノ粒子の粉末

### 2.1.4 コア粒子のエッチングによる除去

図5に、コアシェル構造ナノ粒子のコアとなる粒子のエッチングによる(a)除去プロセス、(b)実験装置を示す。コアとなる粒子を、塩酸によってエッチングすることによって、中空構造ナノ粒子を作製する。6mLスクリー管瓶に、2.1.3で得たコアシェル構造ナノ粒子を5.0mg、塩酸を3.00mL入れ、室温で24時間、攪拌を行った。反応生成物は、超純水による遠心洗浄を3回行った後、エタノール中に分散させた。

- (a)
- ・コアシェル構造ナノ粒子 5.0mg
  - ・塩酸(質量%濃度35%) 3.00ml
- ・室温、1500rpmで攪拌し24時間反応
  - ・遠心・洗浄
  - ・エタノールに再分散
- ↓
- ・中空構造ナノ粒子

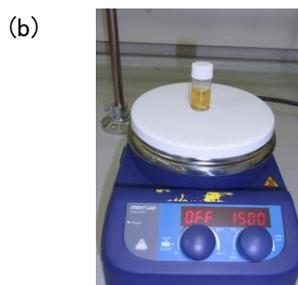


図5 コアとなる粒子の(a)除去プロセスフローと(b)実験装置

## 2.2 結晶構造解析, 形態観察

ナノ粒子の結晶構造は、X線回折(X-Ray Diffraction; XRD, (株)リガク製 SmartLab)を用いて、表1に示す測定条件で行った。なお、Cu K $\alpha$ 線を回折に用いた場合に鉄系試料で増大する蛍光X線によるバックグラウンドノイズを低減するために、検出器設定ではエネルギーモードを蛍光X線低減モードとし、受光側には散乱防止筒を取り付けて測定を行った。

ナノ粒子の形態観察を透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; TEM, 日本電子(株)製 JEM-2010)で、加速電圧を200kVに設定して行った。得られたナノ粒子をヘキサンまたは、エタノール中に分散させた溶液を用いて、TEM観察用支持膜付グリッド(日本電子(株)製、銅製グリッド、150メッシュ)に、希釈した分散液を滴下、乾燥させて観察試料を作製した。

表 1 X線回折の測定条件

|          |             |
|----------|-------------|
| ターゲット    | 銅 (Cu)      |
| 管電圧      | 45 kV       |
| 管電流      | 200 mA      |
| 測定方法     | 連続          |
| スキャンスピード | 5 deg/min   |
| サンプリング幅  | 0.02 deg    |
| 測定角度範囲   | 20 ~ 80 deg |

### 3 実験結果及び考察

図6に、調製したコアとなるナノ粒子のX線回折のプロファイルを示す。観測された回折ピークは、マグネタイト (ICDD PDF-2 Release2015RDB データのNo.00-019-0629) に帰属された。

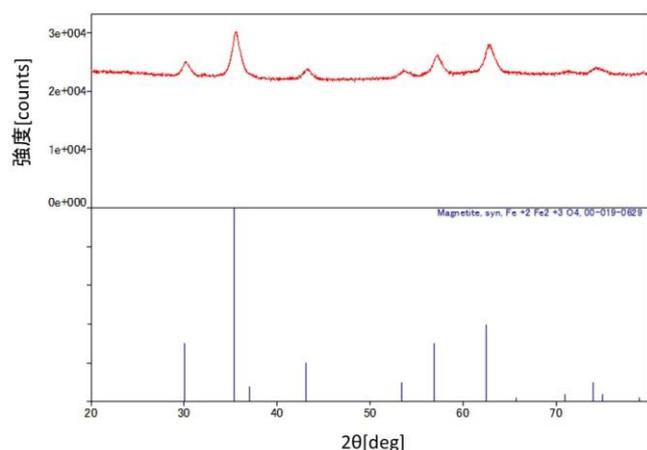


図 6 コアとなるナノ粒子のX線回折

図 7 に、(a)コアとなるナノ粒子、(b)シリカコーティング後のナノ粒子、(c)コアとなる粒子を塩酸でエッチングした後のナノ粒子の TEM 観察像を示す。(a)より、コアとなるナノ粒子は球状であり、粒子径は平均 8nm であった。(b)より、大部分のコア粒子は、ほぼ均一な厚さのシリカによりコーティングされており、コアシェル構造となっていることがわかった。シリカシェルの厚さは平均 10nm であった。(c)に示すコアとなる粒子を塩酸でエッチングした後のナノ粒子については、TEM 観察による単粒子像のコントラスト差で中空構造の存在を評価する例が多いため<sup>5), 8)</sup>、本研究でもこの方法を採用した。(c)においては、ナノ粒子の中央部に中空構造の存在を示すと思われる白色コントラストが観察されている。ただし、これらの粒子の中には、白色コントラストに隣接して黒色のコア

断片らしいものも観察されており、エッチングにおけるコアの一部残留の可能性も考えられ、今後詳細な分析が必要である。また、コア粒子がエッチングできていない構造も多く観察された。本報告の手法を用いた中空構造ナノ粒子の製造に適した条件検討は、今後の課題である。

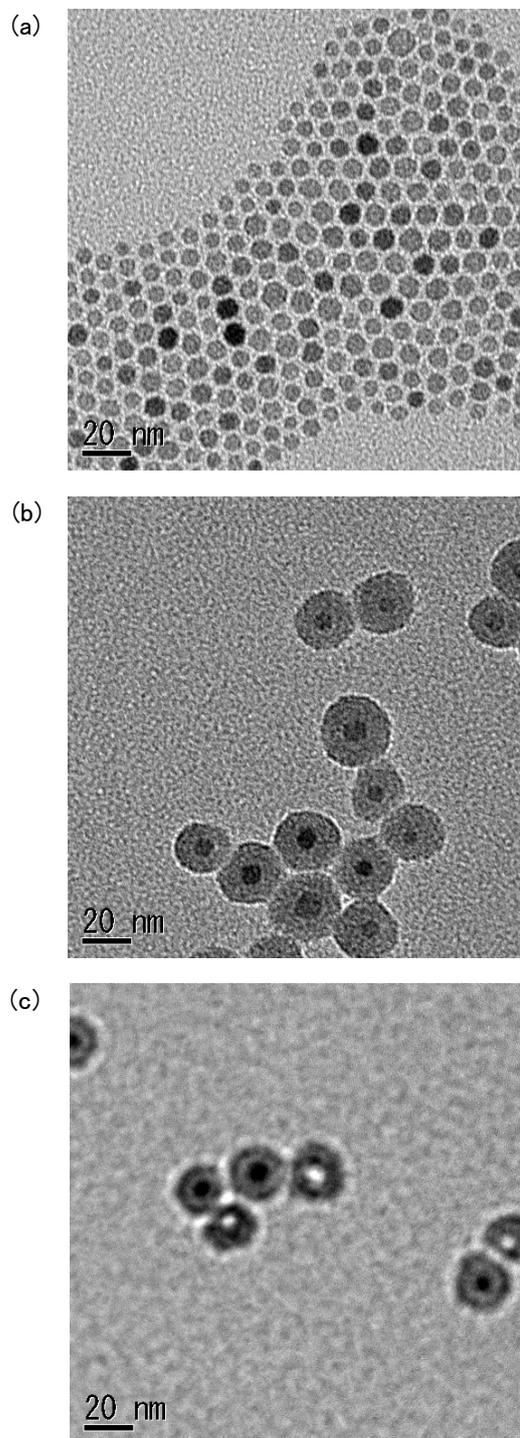


図 7 TEM 観察像 (a)コアとなるナノ粒子、(b)シリカコーティング後のナノ粒子、(c)コアとなる粒子を塩酸でエッチングした後のナノ粒子

#### 4 結言

中空構造ナノ粒子が、(1)コアとなるマグネタイトナノ粒子の調製、(2)コア粒子表面へのシリカコーティング、(3)塩酸によるコア粒子のエッチングの工程によって得られることについて一定の可能性が示された。一方で、最終工程である塩酸によるコア粒子のエッチングが十分でないことに伴い、中空構造になっていない粒子も観察された。本報告の手法を用いた中空構造ナノ粒子の製造に適した条件検討は、今後の課題である。

#### 謝辞

ナノ粒子の形態観察は栃木県産業技術センターの透過型電子顕微鏡を使って行いました。その際、松本泰治氏に技術的なご支援をいただきました。ここに謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 細田夏光, 村松淳司, 中谷昌史. シリカ被覆された酸化鉄ナノ粒子の結晶構造変態とその磁気特性. 日本化学会第97春季年会講演予稿集. 2017, 1PA-076
- 2) 赤田耀, 佐藤良太, 寺西利治. 鉄-ニッケルナノ粒子の合成と磁気特性. 日本化学会第98春季年会講演予稿集. 2018, 1E4-12
- 3) 岸まり乃, 亀山達矢, 桑畑進, 鳥本司. ヘテロ接合をもつZnSe-AgInS<sub>2</sub>複合ナノ粒子の作製と光触媒活性. 日本化学会第96春季年会講演予稿集. 2016, 2B1-12
- 4) 大島拓也, 杉岡大輔, 亀山達矢, 鳥本司. 立方体Agナノ粒子をテンプレートに用いる中空AuAg構造体の作製と電極触媒活性. 日本化学会第96春季年会講演予稿集. 2016, 2B7-40
- 5) “日鉄鉱業株式会社 研究開発部 技術情報 中空ナノシリカ【シリナックス】の応用技術“日鉄鉱業株式会社 研究開発部HP, [http://www.nittetsukou.co.jp/rdd/tech/tech\\_silina\\_x.html](http://www.nittetsukou.co.jp/rdd/tech/tech_silina_x.html)
- 6) Nakaya, M.; Nishida, R; Muramatsu, A. Preparation of Wustite Nanoparticles by a Solventless Synthetic Procedure. Chem. Lett. 2013, 42, p. 863-865
- 7) Nakaya, M.; Nishida, R; Muramatsu, A.

Preparation of Air -Stable Iron-Oxide-Coated Metallic Iron Nanoparticles. J. Chem. Chem. Eng. 7 (2013), p. 1050-1053

- 8) 仲村龍介, 床桜大輔, 李正九, 森博太郎, 中嶋英雄. 金属ナノ粒子の酸化による中空構造体の形成(解説). まてりあ. 2008, 47(7), p. 368-374