

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360340

研究課題名(和文) 微小活性種場と液相の界面を利用した難生成ナノ粒子の創製

研究課題名(英文) Nanoparticle fabrication utilizing the interface between micro active species field and liquid

研究代表者

越崎 直人 (KOSHIZAKI NAOTO)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究グループ長

研究者番号：40344197

研究成果の概要(和文)：これまでポリマーやガラスのような非晶質の物質に限られていた、サブマイクロメートル球状粒子を酸化銅、酸化亜鉛、銅、鉄などのさまざまな機能性物質で作製する技術をレーザー照射による瞬間的な高温状態を利用することにより開発した。原料ナノ粒子を液相中に分散してレーザー光を照射することで1000°C以上の高温を発生させ、高温化学反応を室温・大気圧環境下で起こさせる新規な手法と考えられる。

研究成果の概要(英文)： We have developed a novel technique to fabricate submicrometer spherical particles of various functional materials, such as copper oxide, zinc oxide, copper, iron, etc. by utilizing instantaneous high temperature state generated by laser irradiation. This technique can be considered to be a novel method to induce a high temperature chemical reaction over 1000°C at room temperature under atmospheric pressure just by irradiating laser onto raw nanoparticles dispersed in liquid.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2009年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：レーザー、微小活性種場、ナノ粒子、液相プロセス、溶融、球状粒子

1. 研究開始当初の背景

(1) バイオ・医療応用ナノ粒子の研究の流れ
近年バイオ応用ナノ粒子の分野では、CdSe 蛍光ナノ粒子を使ったバイオマーカーや酸化鉄磁性ナノ粒子を使った分離分析手法などが、生体外検体計測の高性能化を目指して検討が進められてきている。これらの応用では、体外で使われることから生体適合性も厳しく要求されることは少ない。しかし、ナノ粒子の応用は今後、生体内での腫瘍組織の可

視化やMRIなどの増感剤といった生体内 in situ 計測、ガン細胞へのターゲティング機能とナノ粒子の電磁波や高エネルギービームの吸収能を組み合わせた治療応用への展開が期待されている。これに伴い、これまで合成できなかったX線や粒子線の吸収能をもつナノ粒子や、安全性の観点から問題がある有機安定化剤が使われていないナノ粒子、というようにますます厳しい要求性能のものになっていくと考えられる。本研究では、このような厳しい要求性能に答えうるナノ粒

子を作製できる技術を提供しようとするものである。

(2) 難生成ナノ粒子とは？

従来のナノ粒子化学液相合成法は、その優れたサイズ制御性から貴金属や酸化物などの単分散ナノ粒子調製に応用されてきている。しかし、この手法は全てのナノ粒子作製に応用できるかと問われれば現時点では「No」であり、「応用を考えると是非利用したいが、事実上合成が不可能」と考えられるナノ粒子群がある。

液相中は通常酸化環境であり、熱力学的に酸化しやすい鉄、シリコン、ホウ素、グラファイト、ダイヤモンドなどのナノ粒子や酸化と競合する反応で生成する炭化物、窒化物、フッ化物のナノ粒子生成には、多量の還元剤や反応助剤を使う必要があり、実際得られたとしても表面は大量の安定化剤で覆われた状態でしか得られない。鉄、シリコン、ホウ素、フッ化物などのナノ粒子は生体内での治療や可視化への応用、炭化物、グラファイト、ダイヤモンド、窒化物などはその高い安定性からナノ粒子保護層として有効であるが、通常かなりの高温と還元環境が生成に必要であり、液相中での作製は容易ではない。

本研究では下図に示されるような、バイオ・医療応用に必要とされる物質で構成され、液相中で安定化剤なしで存在し、かつサイズが揃ったナノ粒子（これを「難生成ナノ粒子」と呼ぶ）を究極の目標に掲げ、この理想にできる限り近づくことを可能にするナノ粒子調製技術の開発に取り組む。

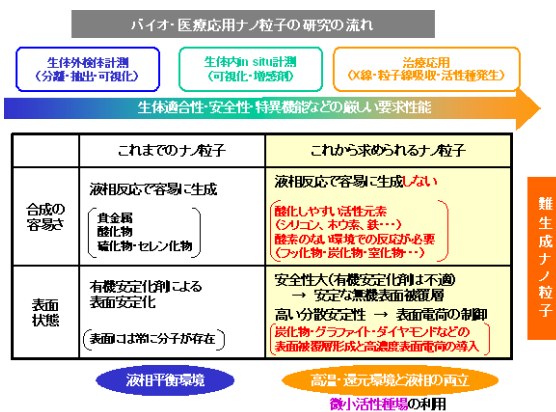


図1 ナノ粒子合成研究の方向性

2. 研究の目的

本研究では、従来液相法では生成不可能であった難生成ナノ粒子の作製技術を微小活性種場の利用により実現し、バイオ・医療分野での高度な利用を可能とするナノ粒子を提供することを目指す。これを実現するために、レーザーを使って室温・大気圧条件の液相中

に微小な高温・還元環境の場合（「微小活性種場」）を発生させて、その中あるいは液相との界面でナノ粒子合成反応を誘起させる。最近検討が進められてきている液相レーザーアブレーション法（主として物理的なプロセスが関与）と比較して、特に本研究では弱いレーザー光照射によって誘起されるさまざまな反応プロセスを利用したナノ粒子合成プロセスの開発を目指して検討を進める。特にこれまでの研究から、有機溶媒中にホウ素粒子を分散させてレーザー光を照射することにより炭化ホウ素が生成する条件を参考として、これまで大量の界面活性剤存在下でしか得られなかった純鉄粒子の簡易合成法の確立を目標にして研究を進めた。

3. 研究の方法

レーザー光の波長・フルエンス・繰り返し周波数・照射時間などの条件を変化させることで、生成物の形態・量・平均粒子サイズとその分布などがどのように変化するかについて実験を行った。また、原料としてバルクターゲット・ミクロンサイズの粒子・ナノ粒子を用いることで、生成物の形態が大きく異なることもわかってきた。特に、有機溶媒中での弱いレーザー光照射により還元性のナノ粒子の得られやすい条件があることを見出した。そこで、本研究ではこれらの研究の中から、ナノ粒子が分散した液相中にレーザー光を非集光照射する実験により得られた結果が、従来にない新しい成果が多く得られたことから、これを中心に報告する。

4. 研究成果

本研究の最大の成果は、以下の実験結果に集約される。液体中に分散させた原料酸化銅ナノ粒子（図2上）にパルスレーザー光を照射し粒子だけを1000℃以上の高温に加熱・溶解させる。融解した原料が急冷することでサブマイクロメートル球状粒子（図2下）が見出された。従来の液相レーザーアブレーション法によるナノ粒子合成よりも照射するレーザーエネルギーを大幅に低下させることによって、新たなサブマイクロメートル球状粒子作製法が実現したことである。この手法は、これまでポリマーやガラスのような非晶質の物質に限られていたサブマイクロメートル球状粒子を酸化銅、酸化亜鉛、銅、鉄などのさまざまな機能性物質で作製できる汎用的な技術であることがわかってきた。

図3は酸化銅ナノ粒子を原料として、これにエネルギーの異なるレーザー光を照射したときに生成する粒子サイズの変化を示したものである。レーザーエネルギーが低い場合には原料の粒子サイズとほとんど変わらな

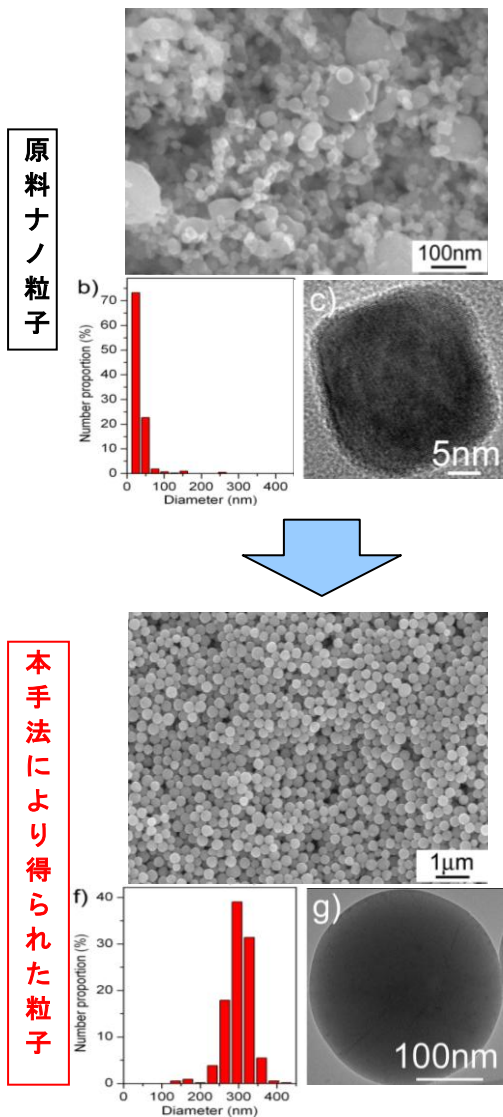


図2 酸化銅の原料ナノ粒子(上)とパルスレーザー光を照射して得られた球状粒子(下)

いが、レーザーエネルギーがある値(しきい値)を超えると粒子サイズがサブマイクロメートルサイズに増加し球状粒子が生成するようになる。これは原料ナノ粒子の温度が融点を超えて溶融液滴が瞬間的に生成しているためと考えられる。さらにエネルギーを増加させると粒子温度が沸点を超えて瞬時に気化蒸発するようになり、生成した粒子のサイズが急激に小さくなる。このような高いレーザーエネルギー範囲は、ナノ粒子合成のための液相レーザーアブレーション法で用いられるエネルギー範囲と考えられる。

また図3から、照射レーザーエネルギーを変化させることでサブマイクロメートル球状粒子のサイズを制御できることがわかる。このような球状粒子が生成するのに必要なレ

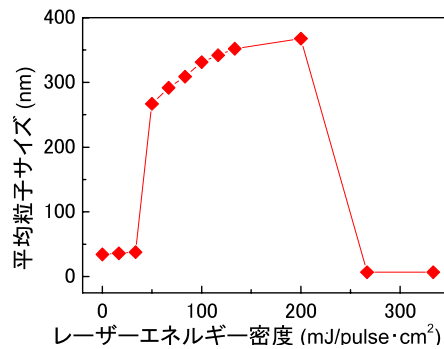


図3 照射したレーザーエネルギー密度と生成粒子サイズの関係

ーザー光エネルギー量が、もし液体全体の加熱に使われたとした場合の温度上昇は0.1度以下にすぎず、本手法ではエネルギーが目的物質の溶融プロセスだけに非常に効率よく使われているものと考えられる。

本手法のもう一つの特徴は、サブマイクロメートル球状粒子の作成時に高温での化学反応を起こさせることができる点である。図2左の酸化銅(CuO)ナノ粒子を原料としたとき、液体媒体としてアセトンを用いると、その生成物は図4のように照射エネルギーによって酸化銅(II)(CuO)から酸化銅(I)(Cu₂O)、銅(Cu)へと徐々に変化した。レーザー光が照射されると原料粒子の温度は融点を超えて1300~1700°Cに短時間で到達する。このような高温の粒子に接しているアセトン分子は熱分解を起こし、炭素、水素、一酸化炭素、メタン、エチレンなどの物質が生成し、これらの物質はCuOを還元する(酸素を奪う)ことが可能であることが熱力学的に予測され、これらの物質による高温還元反応により生成物の組成が変化したと考えられる。

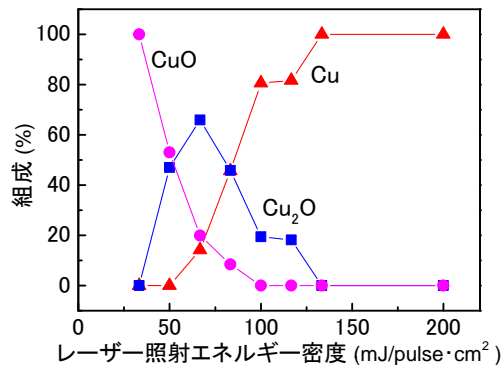


図4 レーザー照射エネルギー密度と生成粒子の組成との関係

このように、本手法を用いることで、金属酸化物の高温還元反応を室温大気圧環境下の液体中で実現できることがわかったが、適切な原料粒子を選択し、照射レーザーや液体種などの条件を最適化することで、容易に他の機能性材料の球状粒子の作製に応用できることも明らかになってきた。

図5は酸化亜鉛、酸化タングステン、銅、鉄のサブマイクロメートル球状粒子の作製例である。これら以外の材料のサブマイクロメ

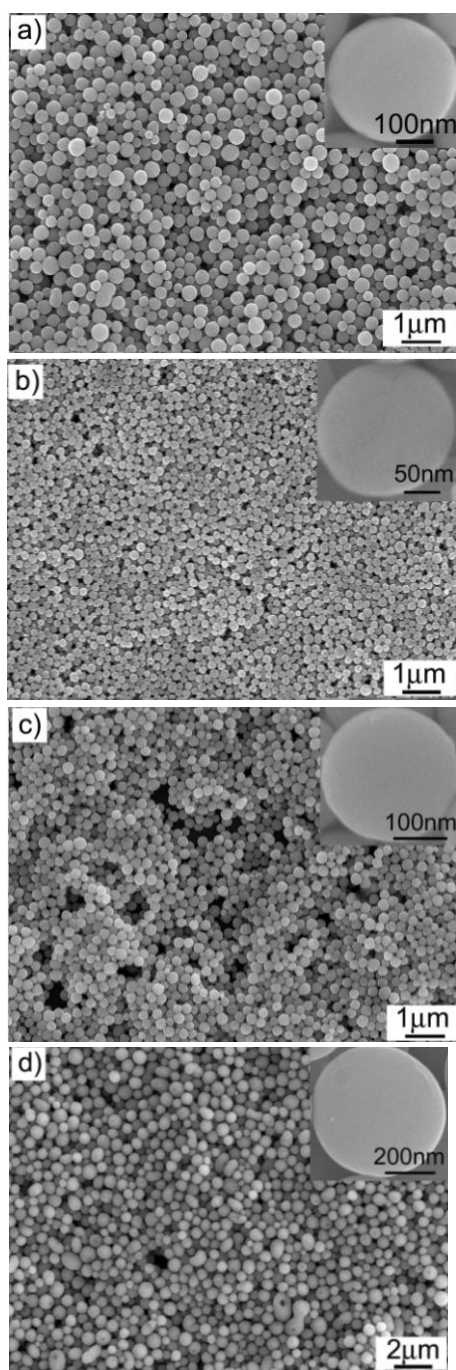


図5 サブマイクロメートル球状粒子の作成例。a)酸化亜鉛 b)酸化タングステン c)銅 d)鉄

ートル粒子の作製にも応用でき、例えば、炭化ホウ素 (B_4C)は融点が $2200\text{ }^\circ\text{C}$ を超える高温材料であり硬い材料としても知られているが、ホウ素 (B) 粉末を有機溶媒中でレーザー照射することで炭化反応を起こさせて、炭化ホウ素のサブマイクロメートル球状粒子を作製することも可能である。

以上のように、レーザー光を集光照射せずに、非集光で酸化銅や酸化鉄のナノ粒子有機溶媒分散液に照射することで、純鉄や純銅のサブミクロン球状粒子の創成が可能であることを明らかにした、この手法はさまざまな酸化物に対しても同様に適用可能であり、これまでに酸化銅、酸化鉄、酸化タングステン、酸化亜鉛などのサブミクロン球状粒子の合成にも成功してきた。このような研究成果をまとめた論文は、インパクトファクターが10を超えるドイツ化学会誌の *Angewandte Chemie- International Edition* に掲載され、かつ上位10%の論文に与えられる *Very Important Paper* にも選出された。本手法では非集光のレーザー光照射を利用することからよりグラムスケールの量のサブミクロン球状粒子の合成が可能であることもわかってきている。

さらに、本成果を産業技術総合研究所オープンラボや産業技術総合研究所ナノシステム研究部門連携促進フォーラムにおいて紹介したところ、さまざまな企業からのコンタクトがあり、現在この技術を応用した共同研究が検討されつつある段階にある。また、応用展開に関しては、酸化亜鉛の球状粒子の機能に関する論文が最近 *Advanced Materials* に掲載されている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

- ① Hongqiang Wang, Naoto Koshizaki, Liang Li, Lichao Jia, Kenji Kawaguchi, Xiangyou Li, Alexander Pyatenko, Zaneta Swiatkowska-Warkocka, Yoshio Bando, Dmitri Golberg, Size-tailored ZnO submicron spheres: bottom-up construction, size-related optical extinction, and selective aniline trapping, *Advanced Materials*, 23, 1865 (2011), 査読有.
- ② Hongqiang Wang, Alexander Pyatenko, Kenji Kawaguchi, Xiangyou Li, Zaneta Swiatkowska-Warkocka, Naoto Koshizaki, Selective pulsed heating for semiconductor and metal submicron spheres synthesis, *Angewandte Chemie- International Edition*, 49, , 6361 (2010), 査読有.
- ③ Yoshie Ishikawa, Naoto Koshizaki,

Submicron boron carbide particle fabrication by pulsed laser irradiation of boron, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 34, 435 (2009), 査読有.

[学会発表] (計 2 4 件)

- ① 越崎 直人, Hongqiang Wang, 石川善恵、液相レーザー溶融法によるサブマイクロメートル球状 ZnO 粒子の作製、日本セラミックス協会 2011 年 年会、2011 年 3 月 18 日、浜松
- ② 越崎 直人、液中レーザープロセスによる粒子合成、ナノ粒子・構造応用研究会 第 2 回公開講演会「ナノ粒子・ナノ構造の神秘～未来への希望、2011 年 3 月 3 日、東京 (招待講演)
- ③ 越崎 直人、石川 善恵、レーザー法によるサブミクロン球状粒子の新合成技術 (招待講演)、第 3 回産総研ナノシステム連携促進フォーラム、2011 年 3 月 2 日、東京 (依頼講演)
- ④ 越崎 直人、Hongqiang Wang、石川 善恵、サブミクロン球状セラミックス粒子の作製法、第 49 回セラミックス基礎科学討論会、2011 年 1 月 12 日、岡山
- ⑤ 越崎 直人、Hongqiang Wang、石川 善恵、液相レーザー照射法によるサブミクロン球状無機粒子の作製、レーザー学会学術講演会第 31 回年次大会、2011 年 1 月 10 日、調布
- ⑥ Hongqiang Wang, Alexander Pyatenko, Kenji Kawaguchi, Xiangyou Li, Zaneta Swiatkowska, Naoto Koshizaki, Selective pulsed heating for synthesizing semiconductor and metal submicron spheres based on pulsed laser irradiation of colloidal nanoparticles, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), 2010 年 11 月 15 日、大阪
- ⑦ Zaneta Swiatkowska, 川口 建二、Hongqiang Wang、加藤 友紀子、越崎 直人、中川 貴、Structural and magnetic properties of iron compounds complex particles prepared by a laser irradiation in liquids, 2010 年春季第 57 回 応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 17 日、平塚
- ⑧ Naoto Koshizaki, Yoshie Ishikawa, An environment-friendly on-demand synthetic method of spherical nanoparticles using laser irradiation in liquid, 2009 MRS Fall Meeting, 2009 年 11 月 30 日、Boston, USA (招待講演)
- ⑨ Yoshie Ishikawa, Qi Feng, Naoto Koshizaki, Boron carbide particle formation by laser irradiation in various organic solutions, 10th International Conference on Laser

Ablation, (COLA 2009)、2009 年 11 月 24 日、Singapore

- ⑩ Hongqiang Wang、越崎 直人、川口 建二、Zaneta Swiatkowska、加藤 友紀子、中川 貴、Controllable synthesis of submicron Fe/FeO spherical particles by pulsed laser irradiation in organic solvents, 2009 年秋季 第 70 回 応用物理学会 学術講演会、2009 年 9 月 9 日、富山
- ⑪ 越崎 直人、微小活性種場を利用したナノ粒子合成、産業技術連携推進会議ナノテクノロジー・材料部会、2009 年 1 月 28 日、つくば (依頼講演)
- ⑫ Naoto Koshizaki, Yoshie Ishikawa, Takeshi Sasaki, Kenji Kawaguchi, Fabrication of boron carbide spherical particle by pulsed laser irradiation of boron in organic solution, 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB2008)、2008 年 9 月 8 日、Matsue, Japan
- ⑬ 石川 善恵、佐々木 毅、越崎 直人、馮旗、液相レーザー照射法による炭化ホウ素微粒子の合成: 液相が及ぼす影響、2008 年秋季 第 69 回 応用物理学会学術講演会、2008 年 9 月 4 日、春日井
- ⑭ Yoshie Ishikawa, Takeshi Sasaki, Naoto Koshizaki, Preparation of boron carbide particles by laser irradiation of boron powder in organic solvent, 236th ACS National Meeting & Exposition, 2008 年 8 月 19 日、Philadelphia, USA

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 球状ナノ粒子の製造方法及び同製造方法によって得られた球状ナノ粒子

発明者: 越崎 直人、川口 建二、石川 善恵、Hongqiang Wang、Zaneta Swiatkowska、加藤 友紀子

権利者: 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2010-165560

出願年月日: 2010 年 7 月 23 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

越崎 直人 (KOSHIZAKI NAOTO)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究グループ長

研究者番号: 40344197

(2) 研究分担者

中川 貴 (NAKAGAWA TAKASHI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 70273589

川口 建二 (KAWAGUCHI KENJI)
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシ
ステム研究部門・主任研究員
研究者番号：80344141