単分散微粒子

東北大学素材工学研究所 杉本忠夫

Tadao SUGIMOTO: Monodispersed Fine Particles

This article is concerned with the recent controlling techniques of mean size, structure and heterojunction of monodispersed fine particle as modern advanced materials. For the control of mean size, the general principle and a theoretical and experimental approach to quantitative control of the mean size are introduced. Also, the relationship between particle shape and the structure is discussed and a rather new idea of polymerize growth mechanism for the growth of metal oxides is referred to. Finally, one of the most sophisticated particles, heterojunctioned particles, is introduced and the mechanism of the formation of junctioned particles consisting of a silver chloride host and silver bromide guests is delineated as an example.

1. はじめに

単分散粒子とは、サイズが極めて良く揃った粒子を言い、通常、サイズ分布の標準偏差を平均サイズで割った変動係数にして0.1以下程度のものを言う。微粒子は触媒、セラミックス材料として古くから使われる一方、最近特にその半導体特性、電磁気特性を利用した各種デバイスの先端材料としてその重要性が急速に高まりつつある。これらの物性に対して個々の微粒子のサイズを構造組織が決定的な意味をもつことはいうまでもない。それ故、サイズが良く揃っているということは、個々の粒子のもつ物性を系全体の物性と直接結びつけることを可能にするという意味で重要である。その平均値を制御することにより、目的に叶う物性を最大限に引き出すことが可能となる上、微粒子のサイズと物性の間を結びつける理論の検証には欠くことのできない材料とも言える。一方、サイズが均一になると言うことは、すなわち個々の粒子の生成環境が均一であるということも意味するから、得られた粒子の化学組成や構造も粒子間のバラツキが非常に少ないことになる。これらの理由から、まず微粒子素材を調製する際に最も重要なことは、サイズを揃え、しかもその平均サイズを自由に制御できることである。さらに

最近では個々の粒子の化学組成や結晶構造を意識的に制御することも盛んに行われている。その一つの典型に接合型粒子が含まれる。これは組成の異なる二種以上の固相を接合して一つの複合体粒子とするものである。単分散化の必要条件を概説した上で、本報はこれら単分散粒子系の最近の話題のうち、平均サイズ制御、成長機構と構造形態の関係、接合型粒子の新しい調製法を取り上げてみたい。なお、本稿の内容の一部を含む一般的な解説は文献1)～5)を参照されたい。

2. 単分散化の条件

コロイド粒子調製系はその操作法の違いで分類すると閉鎖系と開放系の2つがある。前者は核生成期、成長期を通じて外部から反応物を補給することなく、閉じた系内で反応の全てが起る系であり、これまで知られている単分散系の多くはこれに属する。一方、後者は常に外部から原料を連続的に送り込みながら反応を進行させる方式の生成系であり、写真工業で用いられるハロゲン化銀微粒子の調製法として良く知られているコントロールダブルジェット法(CDJ法)がこれに属する。(第1図)このCDJ法は外部から数規定という高濃度の硝酸銀とハロゲン化アルカリやハロゲン化アンモニウム等を同時添加してハロゲン化銀

第1図 コントロールド・ダブルジェット法 (CDJ法) の概念図。

第2図 CDJ法を用いて得られた単分散臭化銀微結晶。
調製時のpBr a)2.0, b)2.8, c)4.0 (温度は全て70℃)。

微結晶の単分散粒子を得る方法であり、この際、銀電極によって槽内の銀イオン活量をモニターしながら、これを一定に保つようにハロゲン化物塩溶液を添加する。この様にすると溶解度積の関係からハロゲンイオンの活量も一定に保たれ、臭化銀の様な場合、臭化物イオン活量に応じて晶相を制御できる。第2図の電子顕微鏡写真は70℃において各pBr ($= -\log a_{Br^-}$) で調製した臭化銀微結晶 (面心立方晶) を示している。pBrが低いと、すなわち臭化物イオン濃度が高いと $\{111\}$ 面のみで囲まれた八面体粒子となり、pBrが上昇するにつれて $\{100\}$ 面が出現して8つの $\{111\}$ 面と6つの $\{100\}$ 面から成る14面体となり、逐には $\{100\}$ 面のみから成る立方体になる、この晶相の変化はBrイオンの各面への特異吸着のpBr依存性に起因す

ると考えられ⁶⁾、これにより低pBrでは $\{100\}$ 面の $\{111\}$ 面に対する相対成長速度が高いために八面体になり、高pBrでは逆にその相対成長速度が低いために立方体になる (成長形)。しかし、第2図の粒子はアンモニア等の吸着物質を用いておらず、pBr2.6~3.5の範囲では拡散律速成長域になるので、b)の14面体粒子の晶相は平衡形であると考えられる^{7,8)}。

この様に開放系は外部から、かなり濃厚な溶液を連続的に加えるので、一般に粒子間の凝集を防止する為の保護コロイドが必要であり、ハロゲン化銀の場合、ガラチンが広く用いられる。言うまでもなく、電解質濃度が高くなると粒子間の静電的反発力が低下して凝集を惹き起こすことになることから、従来、閉鎖系で単分散粒子を調製する

第3図 LaMer図 (I: 未核生成期, II: 核生成期, III: 成長期)。

場合、出発物質の塩濃度は $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{M}$ 以下という様に極低濃度で調製される場合が多かった。これに対し、最近報告された濃厚水酸化物ゲルからの単分散ヘマトイトの合成の様に、ゲル網で成長粒子間の凝集を防止しながら制御された形での微細な一次粒子の凝集を利用した成長法^{9,10)}は、単分散粒子を高い生産性のもとに製造しうる一般的方法として重要と思われる。何れにしても単分散粒子を得る為に無秩序な粒子間の凝集を防止することが重要である点に変わりはない。

ところで第3図はLa Mer diagramと呼ばれ、時間の経過につれて前駆体溶質の濃度の変化する様子を示している。すなわち、閉鎖系、開放系を問わず、次第に固相析出の為に前駆体溶質が系内に蓄積されると、第I段階で過飽和状態が生み出され、逐に臨界過飽和濃度の最小値 $C^*_{\min}$ に達すると核が発生しはじめ、第II段階の核生成期に入る。この核生成期において、前駆体供給速度および核生成と生成核の成長による消費速度がバランスすると前駆体濃度 C の上昇は停止し、やがて成長中の核が大きくなって表面積が増大してくる。それにつれて消費速度の方が勝る様になって下降線を辿り、ついに $C^*_{\min}$ を割り込むと核生成はそれ以上起きなくなって、後は専ら既存の核がその数を変えることなく成長する様になる。すなわち第III段階の成長期の到来である。この様に核生成期と成長期が明確に分離していれば個々の粒子は、核生成期の時間幅内の差はあるにしても、生まれた時期を略々同じくして一様に成長する。この結果単分散粒子となる。しかし、核生成期における核の成長速度が低くて核生成期が長引いたり、成長期

第4図 開放系における核生成機構モデル¹¹⁾。

に入ってから共存イオンの吸着等により、成長速度が下降したりすると前駆体の消費速度が下り再び前駆体濃度が臨界過飽和域に入って再核発生することが考えられる。これらの場合、サイズ分布が拡大するから、温度設定、pH設定、溶剤の濃度設定、或いはそれらの途中変更等により、前駆体の供給速度が成長による消費速度限界を越えない様に制御することが肝要である。このように単分散化にとって重要な必要条件是、無秩序な粒子間凝集の抑制と核生成期と成長期の明確な分離である。それを合理的に実現するには、粒子間相互作用力に関する基礎解析ならびに前駆体の生成および粒子成長に関する動力学データの集積が必要となる。

3. 平均サイズの制御

単分散化の条件が整ったら、次に重要なことは平均サイズの制御である。第2節で述べた様に生成した核は核生成期において既に成長を開始している。また生成した核は必ずしも最終粒子として生き残るとは限らず、溶質濃度の下降につれて途中で溶解消失してしまうものもあるのが一般的である。すなわち、この核生成期は核の生成の他に、生成核の溶解と成長の選別がなされる期間でもある。この選別が如何になされるかはこれまでいわばブラックボックスの状態にあったが、最近筆者は、溶質添加速度が明確な開放系に関して第4図の様なモデルを立てて理論的解析を行い、実際に単分散AgBr粒子系にこれを適用してその妥当

性を証明した¹¹⁾。すなわち、溶質の添加される溶液部分に生成した幼核 (embryos) は、臨界半径 r^* を境にして、これより半径 r が小さい核は溶解し、これより大きい半径の核は成長すると仮定する。 r^* は過飽和状態にある系の溶質濃度に等しい溶解度をもつ核の半径であるから、 $r < r^*$ の幼核の再溶解で発生する溶質の生成速度と $r > r^*$ の核の成長で消費される速度のバランスで決まる。そして、幼核の最大半径 r_p を超えた核はそのまま成長し続けて生き残るので安定核と名付け、これより小さい核は溶解するか安定核になりうるか未確定の状態にあるという意味において不安定核と名付ける。そして、この不安定核はその生成に対し、溶解または成長とバランスして定常状態に入ることと想定する。核生成期の終る時の安定核数 n_+^∞ が単分散系で観察される全粒子数であり、 r^* が r_p を超えて成長期に入れば一定に保たれる。したがって、最終的に得られる個々の粒子の平均体積は添加溶質の固体々積相当を粒子数で割って得られるから、原料の消費量を一定にした時の粒子サイズ制御は全て核生成期間に行わなければならない。核の溶解と成長は溶質の拡散が律速しているとして得られた上記理論の主な結論は

$$\text{生成粒子数} \quad n_+^\infty = \frac{1.567 Q R T}{8 \pi D \sigma V_m C_\infty}$$

$$\text{核生成時間} \quad t_+^\infty = \frac{4.567 R T v_p}{8 \pi D \sigma V_m^2 C_\infty}$$

$$\begin{array}{l} \text{核生成終了時の} \\ \text{安定核平均半径} \end{array} \quad r_+^\infty = 1.638 r_p$$

である。ただし Q = 溶質添加速度 ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)、 R = 気体定数、 T = 絶対温度、 D = 溶質の拡散定数、 σ = 比表面エネルギー、 V_m = 固体 1 モルの体積、 C_∞ = 固相の溶解度、 v_p = 幼核の最大体積である。 n_+^∞ が Q に比例するのは、 Q とは無関係に一定サイズの幼核が生まれると考えれば定常的に生み出される安定核の総数が Q に比例することから容易に理解されるであろう。また一方、個々の安定核の成長による溶質消費速度に n_+^∞ を乗じたものは溶質の添加速度 Q とバランスするから、拡散律速を想定すれば当然 n_+^∞ は D 、 C_∞ 、 σ に逆比例することになる。反応律速成長を想定するなら、 D は反応速度定数を含むパラメータでおきかえられる。この様に考えれば、 n_+^∞ の式の形は直感的にも

妥当なものである事が理解されるであろう。これらの理論的な結論は後半の AgBr 系での実験で検証され、核生成時間の実験的決定法や比表面エネルギーに関する議論も行った。これらの結論は基本的に、閉鎖系へも適用可能と考えられる。

4. 形態と構造

単分散コロイド粒子の形態は実に様々であり、同じヘマタイト粒子をとり上げてても文献⁴⁾ の第 1 図に示した様に球形、立方体、紡錘状、板状と生成条件で大きく異なる。これらの形態はその粒子の構造と密接な関係がある。すなわち球状の粒子は特別の例を除いて非晶質または多結晶体であり、多結晶体の場合、多くの場合その表面は凹凸に富み、一次結晶子で構成される多結晶体であることが示唆される。しかし、多結晶粒子の場合は必ずしも球形でなく、何らかの異方性、例えば疑似立方体^{9, 10)}、或いは紡錘形^{12, 13)} 或いは回転楕円体、ピーナツ状^{9, 10)} 等の多結晶ヘマタイト粒子も知られている。一方、第 2 図の様にハロゲン化銀等に代表されるシャープな稜線と明確な晶癖を有する単分散粒子は一般に単結晶或いは双晶粒子と考えてよい。

多結晶体の球状粒子が形成される機構は球状マグネタイトの形成過程の追跡例¹⁴⁾ でも判る様に一次結晶子の或る種の秩序だった凝集反応で進行する。この様子を見ると、球状粒子の場合、その成長の前駆体が高度に水和したポリマー状の形態をとり、粒子に組み込まれても分子又は原子レベルの再配列による結晶格子形成の自由度がない時には非晶質の球状晶を生成するであろう。これは水酸化クロミウム¹⁵⁾ や水酸化アルミニウム¹⁶⁾ 等で観察されている。多結晶体の場合はその前駆体を一次結晶子に置き替えて考えればよいであろう。これは従来のモノマー状の前駆体による均一核生成と、これに続く成長過程で粒子形成が進行する単結晶系とかなり趣きを異にする。筆者はこの種の粒子形成様式を Polymeric Growth 機構と命名し⁵⁾、更なる機構の解明と進めたいと考えている。

5. 複合型粒子

先端素材として単分散微粒子素材を眺めた場合、異種組成の粒子の複合体にする事により、その組み合わせは無限に考えられる。目的にもよる

が機能性の窮極の解はこの様な複合系の中に存在する場合が多いと考えられる。実用的な観点もさることながら、微粒子素材の形態制御の観点でも特に興味深いのが接合型粒子である。その一例として、比較的最近発見されたAgBr/AgCl接合粒子の生成機構¹⁷⁻¹⁹⁾を取り上げてみたい。すなわち、AgClの単分散粒子にモル比にして10%のkBrを一気に添加し、よく攪拌すると25℃において、1分間程度で第5図に示す様にAgClホストのコーナーにAgBrがエピタキシャル成長した接合型粒子が形成される。この反応はハロゲンイオンの交換反応がベースとなっており、AgClの全表面の1原子層のみがAgBr層で蔽われ、下地のAgClとの格子歪のエネルギー分だけ溶解度の上った表層AgBrが再溶解してコーナー部に析出する過程をたどる。このように、この方法は極めて簡便であり、かつ接合粒子または二重構造粒子形成に広い応用性を有しているという意味で重要であり、一方、学術的にも熱力学や動力学との対応が鮮明であるという意味でも興味深い側面を有している。ちなみに上記のAgBr/AgCl接合粒子はAgBrとAgClの接合部の格子欠陥が有効な電子トラップとして働き、AgCl単独粒子より遙かに高い写真感度を有している¹⁹⁾。

第5図 ハロゲンイオン置換法で得られたAgBr/AgCl接合型粒子¹⁷⁻¹⁹⁾。

6. おわりに

単分散微粒子は先端素材として今や欠く事のできないものであるが、その形態や組織、構造の成因は未知の部分が多い。基礎研究と技術開発の連携プレーでこれらの未知領域を明らかにして行く必要があり、この様な地道な研究の蓄積が将来の大きな飛躍に結びつく事を期待している。

文 献

- 1) T.Sugimoto: Adv. Colloid Interface Sci. **28**, 65 (1987).
- 2) 杉本忠夫: 表面 **22**, 177(1984).
- 3) 杉本忠夫: 日本金属学会会報 **26**, 272(1987).
- 4) T.Sugimoto: MRS Bulletin **14**(12), 23(1989).
- 5) 杉本忠夫: 表面 **29**, 978(1991).
- 6) E.Moisar and E.Klein: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 949(1963).
- 7) T.Sugimoto: J.Colloid Interface Sci. **91**, 51(1983).
- 8) T.Sugimoto: J.Colloid Interface Sci. **93**, 461(1983).
- 9) 杉本忠夫, 坂田和夫, M.M.Khan: 日本化学会第63春季大会講演予稿集 I, P.705(1992).
- 10) 杉本忠夫, 坂田和夫, M.M.Khan, 村松淳司: 日本化学会第63春季大会講演予稿集 I, P.705(1992).
- 11) T.Sugimoto: J.Colloid Interface Sci. **150**, 208 (1992).
- 12) C.J.Serna, M.Ocana, and J.E.Iglesias: J.Phys. C: Solid State Phys. **20**, 473(1987).
- 13) K.Kandori, Y.Kawashima, and T.Ishikawa: Chem. Sci. Faraday Trans. **87**, 2241(1991).
- 14) T.Sugimoto and E.Matijević: J.Colloid Interface Sci. **74**, 2271(1980).
- 15) R.Demchak and E.Matijević: J.Colloid Interface Sci. **31**, 257(1969).
- 16) R.Brace and E.Matijević: J.Inorg. Nml. Chem. **35**, 3691(1973).
- 17) T.Sugimoto and K.Miyake: J.Colloid Interface Sci.**140**, 335(1990).
- 18) T.Sugimoto and K.Miyake: J.Colloid Interface Sci.**140**, 348(1990).
- 19) 杉本忠夫, 三宅清照: 特開昭62-7040(1987).