

# Material Matters™

Vol. 4, No. 1

**ALDRICH**  
Chemistry

## ナノ材料とその合成方法

## Controlled Synthesis & Properties



*Morphing Materials into Meaning*

噴霧火炎合成による  
ナノ粒子

貴金属ナノ構造材料

単分散磁性ナノ粒子

ナノ構造  
メソポーラスカーボン

単層カーボン  
ナノチューブ

**SIGMA-ALDRICH®**

## はじめに

2009年最初の **Material Matters™** へようこそ。本号では、各種ナノ材料、特にナノ粒子およびナノチューブの作製に用いられるさまざまな合成方法の特集しました。

広い意味では、長さ、幅、高さなどの寸法の1つが100 nm未満の物質はどのようなものでもナノ材料と定義することができます。この10年の間に、ナノ材料とその合成方法は急速に進歩し、最も活発な研究分野の1つとなっています。これは主として、従来のマイクロオーダーの材料に比べてナノ材料がそれ特有の優れた性質を持っているためです。たとえば、材料がナノ状態に移行した場合、導電性(シリコンが導電性を帯びる)、透過性(銅が透過性を持つ)、反応性(アルミが可燃性となる)、物理的状態変化(金が液体となる)、化学的性質の獲得(白金が触媒の働きをする)などの点で新たな特性を持つことが知られています。

ナノスケールにおける物質の相互作用について研究することで、量子レベルで存在する特性を理解するのに重要な興味深い現象が見つかっており、これらの知見は、すぐにも大きなインパクトを生み出せるような優れた材料の開発に利用されています。これら新規材料は、代替エネルギー、エレクトロニクス、さらには総合医療などの分野にも影響を及ぼしています。このように、物理化学的特性の制御を可能にする新しいパラメーターとして「サイズ」が加わったことにより、材料科学の潜在的可能性が大きく広がりました。

このナノ材料を深く掘り下げて研究するには、明確に定義された、再現性のある新規ナノ構造体を作製できる合成方法を速やかに開発することが急務です。本号では、このような制御可能なナノ材料合成方法とそれにより作製される非常に興味深い材料について考察します。

まず、ETH Zurichの化学・応用生物学部門の研究者が、噴霧火炎合成について説明します。この合成法では、合成プロセス中のパラメーターを調節することにより、さまざまな被膜を持つナノ粒子を作製することが可能です。次に、セントルイスのワシントン大学の研究者が開発した改良ポリオールプロセスを使用して作られた、制御された構造を持つ貴金属ナノ構造体について議論します。さらに、ブラウン大学の研究者が単分散磁性ナノ粒子の合成について説明します。これは、溶液法で作られたナノ粒子構造体のよい実例です。英国のヨーク大学の研究者が、さまざまな細孔径を持つメソポーラス炭素材料を3つの加熱ステップによって作製する方法を説明します。最後に、SouthWest NanoTechnologies社が自社のCoMoCAT®触媒CVDプロセスについて詳細に説明します。これによって、直径分布が非常に狭い単層カーボンナノチューブが作製できるだけでなく、高品位のSWCNTの量産が可能になりました。

**Material Matters™**では、各記事の後にナノ材料研究に役立つ弊社製品の紹介が掲載されています。材料科学研究用の材料をお探しであれば、[sigma-aldrich.co.jp/aldrich/ms/](http://sigma-aldrich.co.jp/aldrich/ms/)をご覧ください。**Material Matters™**に関するご意見やご質問、製品のご提案については [sialjpts@sial.com](mailto:sialjpts@sial.com) までご連絡ください。



Kaushik Patel, Ph.D.  
Materials Science Initiative  
Sigma-Aldrich Corporation

# Material Matters™

Vol. 4 No. 1

## 目次

### ナノ材料とその合成方法

はじめに	2
表紙について	2
“Your Materials Matter.”	3
火炎中の化学 —酸化物から無機塩および 金属のナノ粒子まで—	4
制御された構造形態を持つ 貴金属ナノ構造体	10
単分散磁性ナノ粒子の化学合成	16
Starbon® : ナノ構造メソポーラス材料の作製	21
単層カーボンナノチューブの製造、 特性評価および利用法	25

容量と価格は [sigma-aldrich.com](http://sigma-aldrich.com)  
をご覧ください

## 表紙について

ナノ材料は新しいカテゴリーの材料であり、この10年間、静かな(時にはそれほど静かではない)革命をもたらしてきました。ナノスケールの科学における中心的な課題は、新規な特性または極めて高度化された特性を持つ材料を十分実用的な速度で合成するために、ナノ材料がどのようにして成長するかを根本から理解し、成長条件をどのように制御すべきかという点にあります。本表紙では、合成、構造、形態から応用に至るビルディングブロックの概念を表現しています。それぞれ磁性酸化鉄ナノ粒子の前駆体である鉄(II)エトキシド(16ページ)、燃焼プロセスを象徴する火炎(4ページ)、さまざまな種類のナノ構造形態、最後にその実用的用途として、ソーラーパネル、タッチセンサーディスプレイ、軽量高強度ナノ複合材料風力タービンを示しています。

本カタログに掲載の製品及び情報は2009年7月現在の内容であり、収載の品目、製品情報は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。製品のご注文に際し、価格、在庫の確認は裏表紙に記載の弊社カスタマーサービスまでお問合せください。なお、米国Webサイト([sigma-aldrich.com](http://sigma-aldrich.com))の製品検索でも日本円と在庫状況をご確認いただけます。

## "Your Materials Matter."



Joe Porwoll

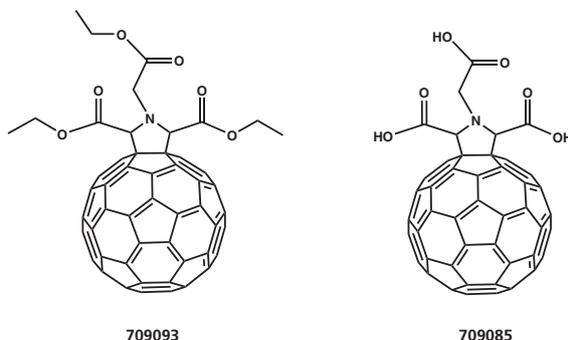
Joe Porwoll, President  
Aldrich Chemical Co., Inc.

材料科学研究に有用な化合物の情報を募集しております。「こんな物質を探している」、「こんな製品があればいいのに」といったご意見がございましたら、[sialjpts@sial.com](mailto:sialjpts@sial.com)までご連絡ください。

TDA Research Inc. の Michael Diener 博士から、3つの酸性官能基を有するピロリジン誘導体 C<sub>60</sub> 分子 (Aldrich 製品番号 **709085**) の製品化のご提案を頂きました。この水溶性物質は、C<sub>60</sub> 部分の酸化還元特性のために、スーパーオキシド (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) 消去活性を持ちます<sup>1</sup>。この物質によって O<sub>2</sub><sup>-</sup> 消去活性がほぼ 100%改善されます。これは、O<sub>2</sub><sup>-</sup> によるシトクロム C の還元レベル (IC<sub>50</sub> = 103.4 μM) が、類似の水溶性 C<sub>60</sub> 分子 (IC<sub>50</sub> ~ 約 200 μM) と比べて低下していることで確認できます<sup>2</sup>。そのためフラレンベース化合物には、酸化ストレスを防ぐための優れた抗酸化剤としての可能性があります<sup>3</sup>。これらの物質は、アルツハイマー病、パーキンソン病、エイズ、その他多くの、主として酸化メカニズムが関与する多くの疾病治療において効果的な役割を果たすことが期待されています。

#### References:

(1) Okuda, K.; Hirota, T.; Hirobe, M.; Nagano, T.; Mochizuki, M.; Mashino, T. *Fullerene. Sci. Technol.* **2000**, *8*, 89-104. (2) Sun, T.; Xu, Z. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 3731-3734. (3) Lin, A. M. Y.; Chyi, B. Y.; Wang, S. D.; Yu, H.-H.; Kanakamma, P. P.; Lu, T.-Y.; Chou, C. K.; Ho, L. T. *J. Neurochem.* **1999**, *72*, 1634-40.



Name	CAT. NO.
C <sub>60</sub> Pyrroldine tris-acid	709085-100MG
C <sub>60</sub> Pyrroldine tris-acid ethyl ester	709093-250MG

## 本号で特集するナノ材料およびナノ材料合成用製品

材料カテゴリー	内容	Page
ナノ粒子 - ナノスプレー燃焼プロセスによる合成	火炎合成法により作製したナノ粒子	6
その他の代表的なナノ粒子	ナノ粒子新製品など	7
一般金属前駆体化合物	金属ナノ粒子の合成に使用される前駆体化合物	8
貴金属ナノ粒子	各種貴金属ナノ粒子	13
貴金属前駆体化合物	貴金属ナノ粒子の合成に使用される前駆体化合物	13
キャッピング剤	ナノ粒子精密合成のためのポリビニルピロリドンおよびポリエチレングリコール	14
磁性ナノ粒子	磁気特性を有するナノ粒子	19
磁性金属前駆体化合物	磁性ナノ粒子の合成に使用される前駆体化合物	19
メソポーラス材料	ナノ構造メソポーラス炭素およびその他のメソポーラス材料	24
未修飾カーボンナノチューブ	単層カーボンナノチューブ (SWNT)、多層カーボンナノチューブ (MWNT) およびナノチューブ・アレイ	29
官能基を導入したカーボンナノチューブ	さまざまな官能基を導入したSWNT	30
フラレン化合物	C <sub>60</sub> 、C <sub>70</sub> 、C <sub>76</sub> およびC <sub>84</sub> フラレン	30

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

## 火炎中の化学 酸化物から無機塩および金属のナノ粒子まで



Samuel C. Halim, Robert N. Grass, Wendelin J. Stark\*  
Institute of Chemical and Bioengineering  
Department of Chemistry and Applied Biosciences  
ETH Zurich, Switzerland  
\*Email: wendelin.stark@chem.ethz.ch

### 火炎中でのナノ粒子の製法

ナノメートル領域の粒径を持った微細な材料は、これまでも長い間利用されてきました。中国では、現代技術による工業生産が始まるはるか以前に、燃焼過程で得られるカーボンブラックを絵を描くために用いていました。この例でみられるような光学特性変化の他に、粒子が小さくなることによって、ナノ粒子は材料の物理的、電気的および化学的な特性を変えることができます。たとえば、金はその化学的不活性で知られていますが、Harutaらは、ナノメートル領域の粒子にすれば、金（Aldrich 製品番号 636347）でさえCOの酸化に対する高活性の触媒となることを80年代後半に報告しています<sup>1</sup>。過去10年間に、この分野では何千もの論文が発表され、ナノ粒子の特性変化と反応性改善に関する報告数は、指数関数的に増加しています。

材料の粒子サイズを小さくして表面積を増やすには多くの方法がありますが、通常、ナノサイズの材料を合成するには2つのアプローチが採られます。まず、トップダウン方式としてミル粉砕法が利用されてきました。一般的にボールミルのような近代的粉砕技術は、直接的にナノ粒子材料を作製することができます。一方ボトムアップ方式には、プラズマ、レーザー、液相または火炎型噴霧による合成があります。これらの「自己集合」的な合成方式では、一般により小さなビルディングブロック（構成要素）を用いて十分制御されたナノ粒子を作製することができ、より複雑な材料の合成や非常にサイズ分布の狭いナノ粒子の製造が可能になります。

ナノ材料は新技術として引き合いに出されることが多いのですが、約半世紀の間に3つの商品の大量生産がすでに始まっています。まず、20世紀初頭に自動車のタイヤおよびゴムにナノ粒子カーボンブラック（tire soot）が混合されています。さらに、シリカおよび顔料チタニア（白色顔料）の大量生産には、火炎技術が応用されました。これらプロセスは、共に高温火炎中での塩化物（ $\text{SiCl}_4/\text{TiCl}_4$ ）（Aldrich 製品番号 269388、254312）の酸化を利用したものです<sup>2</sup>。今日では、主要な化学会社による効率的なプロセス設計が著しく進歩し、火炎方式によるナノ粒子の年間生産量は数メガトンに達しています。残念ながら、金属塩化物の酸化による合成法に適した元素は極めて限定されており（シリコン、アルミニウム、チタニウム、バナジウムおよびジルコニウム）、他のすべての元素（ほとんどの複合元素系を含む）に対しては、別の方法が待たれていました。この問題は、Zachariah および

Huzarewicz<sup>3</sup>、また Matsoukas および Friedlander<sup>4</sup>らが、水溶性の前駆体を用いることによって最初に解決しました。この方法はさらに最適化され、金属アルコキシド<sup>5</sup>、アセタート<sup>6</sup>、トリエタノールアミン<sup>7</sup>、金属カルボキシレート<sup>8</sup>などの有機前駆体を使用されるようになりました。この中で金属カルボキシレートの場合は、ほとんどすべての元素を低価格のナフテン酸-金属塩として利用することができるため、最も期待できる材料です。さらに、これらの金属-有機塩は空気中で極めて安定しており、湿度にも強く、お互い自由に混和します。このため、化学的均一性に優れた<sup>9</sup>、バッチ間の再現性の高い複合酸化物の合成が可能になります（図1）。



図1. 噴霧火炎合成法を用いると、無機ナノ粒子の合成材料の種類はほぼ無限に広がります。類似した粒径分布を持つ、酸化物、無機塩および金属のさまざまなナノ粒子の写真です。（Nanograde LLC. 提供）。

一般的に、研究室規模の噴霧火炎反応炉では10～100 g/hrの範囲の生産能力で（図2）、小規模パイロットプラントでは1 kg/hrで生産が可能であると報告されています<sup>10</sup>。今日では、液体有機前駆体を用いることによって、エアロゾル研究分野ではほとんどの酸化物材料が製造可能となっており、不均一触媒<sup>9,11,12</sup>、センサー<sup>13</sup>、レーザー用材料<sup>7</sup>、コンピューターチップの製造、その他多くの産業分野での応用に向けた研究が行われています。

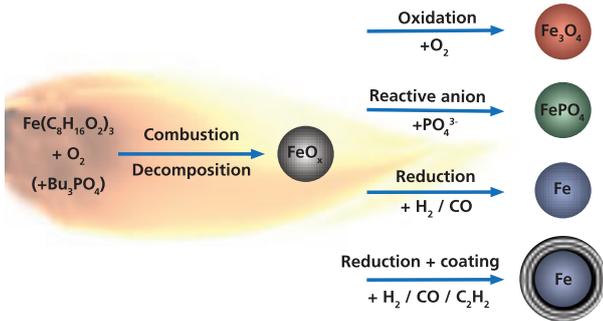


図2. 供給される金属によって、無機ナノ粒子製造中の火炎は異なる色を呈します。この例では、銅、ストロンチウム、セリウムおよびビスマス（左から右へ）を含む有機金属前駆体の燃焼を示しています。

### 無機塩および金属への拡張： 飛躍的進歩

火炎反応炉における複雑な組成の無機材料の合成に関する化学的研究が進み、作製できる化合物の範囲が酸化物からほ

とんどの無機塩<sup>14</sup>にまで広がっています(模式図1)。Loherらは、火炎を化学反応場として使用することで、通常は固相で進む化学反応をナノ粒子の火炎合成に応用できることを示しました。こうした研究開発により、さらにナノ硫酸カルシウム(石膏)<sup>15</sup>、ナノ無機塩<sup>16</sup>、ナノリン酸三カルシウム(Aldrich製品番号693898)などの多くの一般的な材料をナノ粒子の形で利用できるようになりました<sup>14,17,18</sup>。このうちナノリン酸三カルシウムは、いくつかの医療用材料の中で使われており、優れた生体適合材料として利用できることが最初の*in vivo*試験によって明らかになっています<sup>18</sup>。最近の臨床前研究では、損傷した象牙質に対するナノ生体活性ガラスの優れた再石灰化特性(歯の修復)が示されています<sup>19</sup>。



模式図1. この模式図は噴霧火炎合成の汎用性を示したものです。プロセスパラメーターを変えることにより、酸化物(酸性雰囲気)、無機塩(前駆体溶液に反応性陰イオンを添加)、金属(酸素欠乏状態)、または炭素被覆金属(アセチレンの導入)のナノ粒子を製造することができます。

ごく最近、火炎中での化学的エアロゾル工学の概念が金属ナノ粒子の合成に応用されました。燃焼のためには酸素が必要であることから、必然的に作製準備は酸性雰囲気中で行われます。金属ナノ粒子等の還元材料は火炎雰囲気中の酸素、水またはCO<sub>2</sub>と直ちに反応して金属酸化物を形成するため、酸性雰囲気は還元材料の合成の障害となります。このような金属粒子の瞬間的酸化を避けるために、Grassらは、無酸素の還元性雰囲気中で有機前駆体化合物を用いた金属の噴霧火炎合成を行いました(模式図2)<sup>20,21</sup>。この結果、存在するすべての酸素が完全に燃焼し、火炎雰囲気中で金属ナノ粒子が作製されました。

最近、合成技術がさらに進歩し、ナノ粒子の金属表面への炭素蒸着を制御できるようになりました<sup>22</sup>。原則として、炭素蒸着の度合と速度は、温度、気体組成および金属表面に依存します。火炎反応炉の出口の気体温度を制御し、水素、一酸化炭素または二酸化炭素、メタンまたはアセチレンを追加供給することによって、「その場」で金属を炭素層で被覆することが可能になります。このようなコア/シェル型材料、たとえば、金属/炭素材料では、予想を超えた優れた

バルク特性が得られることがあります。例として1 nmの厚さで炭素被覆した銅粒子は、温度または圧力を感知するのに適していることが最近明らかになりました。この材料を水に分散させることで、高感度の湿度センサー用コーティングに利用できることが見出されています<sup>23</sup>。

## 応用例：自己滅菌ポリマー表面

噴霧火炎技術を説明する例として、高活性の自己滅菌ポリマーフィルムの開発が挙げられます。この技術を用いると、リン酸三カルシウムのナノ粒子担体の表面に1~2 nm規模の銀ナノ粒子を均一に担持させることが可能です<sup>24</sup>。そして、これらの金属-無機塩複合ナノ粒子をプラスチックフィルムに組み込むことができます(図3)。複合ナノ粒子を含むこのようなフィルムは通常の銀を用いた場合に比べて、大腸菌のような細菌に対する滅菌効率が1000倍も高いことが報告されています。この効果をもたらす重要な要素として、細菌がカルシウム担体を代謝に用いている点が挙げられます。つまり、20~50 nmサイズのリン酸カルシウム粒子は微生物によって吸収された後、分解されます。このリン酸カルシウムが分解されることで何千もの銀ナノ粒子が放出され、多くの細菌が死滅します。プロセス設計に大きな変更をすることなく、このように複雑な複合材料を合成できることが、噴霧火炎合成の利点です。

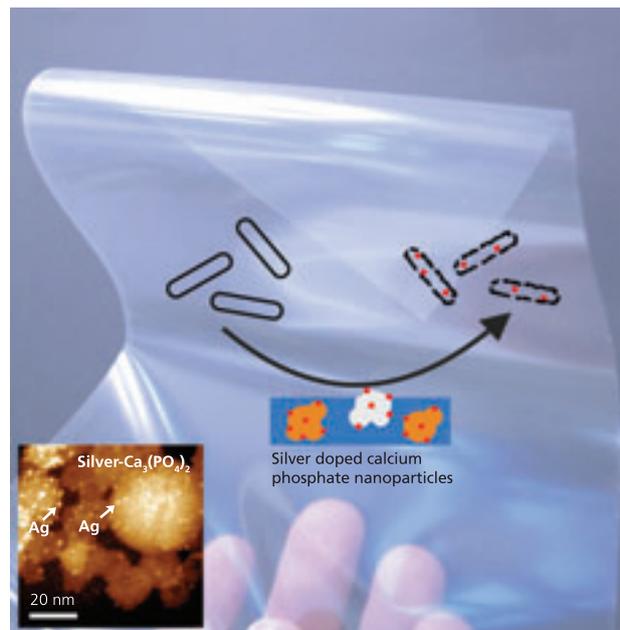
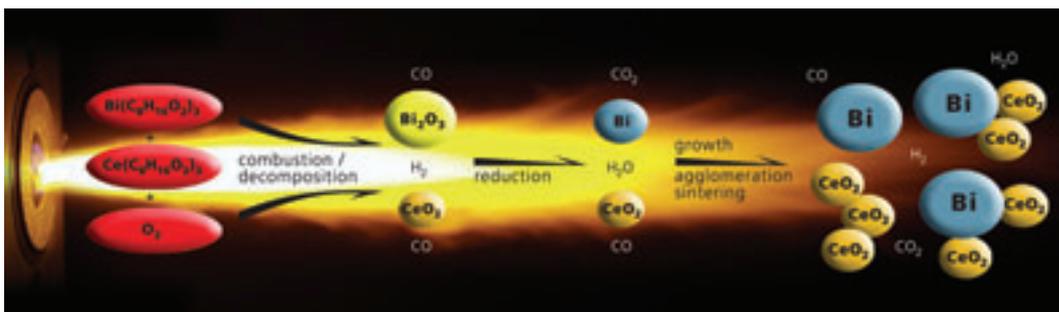


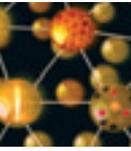
図3. リン酸カルシウムのナノ粒子の表面に1~2 nm銀ナノ粒子が均一に分布した複合ナノ粒子。これらのナノ複合体は、サイズが小さく、無機塩ナノ粒子の表面に分散しているため、通常の銀を用いた場合と比べて細菌滅菌効率が1000倍も高くなります。



模式図2. ビスマス/セリウムから成る金属/セラミックのナノ複合粒子を製造するための還元性火炎合成。火炎の雰囲気(CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)では、ビスマス酸化物は金属ビスマスに還元されますが、セリウム酸化物は金属セリウムに還元されません(ビスマスとセリウムの還元ポテンシャルの差による)。

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com



要約すると、噴霧火炎合成によって多くの複合酸化物、無機塩、金属、炭素被覆金属、シリカ被覆金属酸化物、さらに、金属-セラミックス複合材料のナノ粒子を量産することができます<sup>25</sup>。この合成法は金属を含む液体前駆体化合物に基づいており、ナノ粒子の成分およびサイズの精密コントロールが可能です。バッチ間の再現性や製品の均一性が高いことや、幅広い種類の化合物を作製できることは、噴霧火炎合成の多くの利点の一つに過ぎません。この技術を採用することにより、先進技術が工業製品に生かされる機会が増えることでしょう。

#### References:

(1) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.*, **1987**, 405. (2) Osterwalder, N.; Capello, C.; Hungerbühler, K.; Stark, W.J. *J. Nanopart. Res.*, **2006**, 8, 1. (3) Zachariah, M.R.; Huzarewicz, S. *Combust. Flame*, **1991**, 87, 100. (4) Matsoukas, T.; Friedlander, S.K. *J.*

*Colloid Interface Sci.*, **1991**, 146, 495. (5) Mueller, R.; Jossen, R.; Kammler, H.K.; Pratsinis, S.E. *Aiche J.*, **2004**, 50, 3085. (6) Tani, T.; Watanabe, N.; Takatori, K. *J. Nanopart. Res.*, **2003**, 5, 39. (7) Marchal, J.; John, T.; Baranwal, R.; Hinklin, T.; Laine, R.M. *Chem. Mat.*, **2004**, 16, 822. (8) Stark, W.J.; Wegner, K.; Pratsinis, S.E.; Baiker, A. *J. Catal.*, **2001**, 197, 182. (9) Stark, W.J.; Grunwaldt, J.D.; Maciejewski, M.; Pratsinis, S.E.; Baiker, A. *Chem. Mat.*, **2005**, 17, 3352. (10) Stark, W.J.; Kammler, H.K.; Strobel, R.; Gunther, D.; Baiker, A.; Pratsinis, S.E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 4921. (11) Stark, W.J.; Pratsinis, S.E.; Baiker, A. *J. Catal.*, **2001**, 203, 516. (12) Strobel, R.; Stark, W.J.; Madler, L.; Pratsinis, S.E.; Baiker, A. *J. Catal.*, **2003**, 213, 296. (13) Athanassiou, E.K.; Mensing, C.; Stark, W.J. *Sens. Actuator A-Phys.*, **2007**, 138, 120. (14) Loher, S.; Stark, W.J.; Maciejewski, M.; Baiker, A.; Pratsinis, S.E.; Reichardt, D.; Maspero, F.; Krumeich, F.; Gunther, D. *Chem. Mat.*, **2005**, 17, 36. (15) Osterwalder, N.; Loher, S.; Grass, R.N.; Brunner, T.J.; Limbach, L.K.; Halim, S.C.; Stark, W.J. *J. Nanopart. Res.*, **2007**, 9, 275. (16) Grass, R.N.; Stark, W.J. *Chem. Commun.*, **2005**, 1767. (17) Brunner, T.J.; Grass, R.N.; Bohner, M.; Stark, W.J. *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 4072. (18) Schneider, O.D.; Loher, S.; Brunner, T.J.; Uebbersax, L.; Simonet, M.; Grass, R.N.; Merkle, H.P.; Stark, W.J. *J. Biomed. Mater. Res. Part B*, **2008**, 84B, 350. (19) Vollenweider, M.; Brunner, T.J.; Knecht, S.; Grass, R.N.; Zehnder, M.; Imfeld, T.; Stark, W.J. *Acta Biomater.*, **2007**, 3, 936. (20) Athanassiou, E.K.; Grass, R.N.; Stark, W.J. *Nanotechnology*, **2006**, 17, 1668. (21) Grass, R.N.; Stark, W.J. *J. Nanopart. Res.*, **2006**, 8, 729. (22) Athanassiou, E.K.; Grass, R.N.; Osterwalder, N.; Stark, W.J. *Chem. Mat.*, **2007**, 19, 4847. (23) Luechinger, N.A.; Loher, S.; Athanassiou, E.K.; Grass, R.N.; Stark, W.J. *Langmuir*, **2007**, 23, 3473. (24) Loher, S.; Schneider, O.D.; Maienfisch, T.; Bokorny, S.; Stark, W.J. *Small*, **2008**, 4, 824. (25) Teleki, A.; Akhtar, M.K.; Pratsinis, S.E. *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 3547.

## ナノ粒子 - ナノスプレー燃焼プロセスによる合成

貴金属ナノ粒子に関しては 13 ページ、磁性ナノ材料に関しては 19 ページをご覧ください。

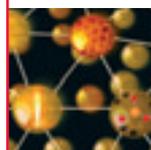
Metallic Element Z: Symbol	Name	Composition	Form	Particle Size (nm)	CAT. NO.
3: Li	Lithium titanate, spinel, nanopowder, >99%	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-	<100 (TEM) <100 (BET)	702277-25G
12: Mg	Magnesium oxide	MgO	nanopowder	<50 (BET) <25 (XRD)	549649-5G 549649-25G
12: Mg	Magnesium aluminate, spinel	MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nanopowder	<50 (BET)	677396-5G
14: Si	Silicon dioxide, alumina doped, 99.99% trace metals basis	(SiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>y</sub> , aluminum 7.5 wt. %	nanoparticles, 20 wt. % in H <sub>2</sub> O	<50	701491-25ML 701491-100ML
20: Ca	Calcium oxide, 98%	CaO	nanopowder	<160 (BET)	634182-25G 634182-100G
20: Ca	Hydroxyapatite, 97+%	[Ca <sub>5</sub> (OH)(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>x</sub>	solid nanopowder	<200 (BET)	677418-5G 677418-10G
20: Ca	Hydroxyapatite	[Ca <sub>5</sub> (OH)(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>x</sub>	solid nanopowder	<200 (BET)	693863-5G
20: Ca	Hydroxyapatite	[Ca <sub>5</sub> (OH)(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>x</sub>	nanoparticles, 10 wt. % in H <sub>2</sub> O	<200 (TEM)	702153-25ML
20: Ca	Calcium phosphate, amorphous	Ca <sub>3</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O, Ca/P ~ 1/1	nanopowder	<150 (BET)	693871-5G
20: Ca	Tricalcium phosphate hydrate	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	nanopowder	<100 (TEM) <200 (BET)	693898-5G
22: Ti	Titanium silicon oxide, 99.8% trace metals basis	(SiO <sub>2</sub> )(TiO <sub>2</sub> )	nanopowder	<50 (BET)	641731-10G 641731-50G
22: Ti	Titanium(IV) oxide, 97+%	TiO <sub>2</sub>	nanopowder	<100 (BET)	677469-5G
26: Fe	Iron-nickel alloy, ≥97%	Fe:Ni 55±5%:45±5%	nanopowder	<100 (BET)	677426-5G
28: Ni	Nickel cobalt oxide, 99% trace metals basis	NiO CoO	nanopowder	<150 (BET)	634360-25G 634360-100G
28: Ni	Nickel zinc iron oxide, 99+% trace metals basis	NiZnFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	nanopowder	<100 (BET)	641669-10G 641669-50G
29: Cu	Copper zinc iron oxide, 98.5% trace metals basis	CuZnFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	nanopowder	<100 (BET)	641650-10G 641650-50G
29: Cu	Copper iron oxide, 98.5% trace metals basis	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	nanopowder	<100 (BET)	641723-10G 641723-50G
30: Zn	Zinc iron oxide, >99% trace metals basis	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	nanopowder	<100 (BET)	633844-10G 633844-50G
30: Zn	Zinc oxide, >97%	ZnO	nanopowder	<50 (BET)	677450-5G
39: Y	Yttrium iron oxide, 99.9% trace metals basis	Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	nanopowder	<100 (BET) <50 (XRD)	634417-10G

Metallic Element Z: Symbol	Name	Composition	Form	Particle Size (nm)	CAT. NO.
40: Zr	Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	ZrO <sub>2</sub>	nanopowder	<100 (BET)	544779-5G 544779-25G
40: Zr	Zirconium(IV) silicate, 98.5% trace metals basis	ZrSiO <sub>4</sub>	nanopowder	<100 (BET) <50 (XRD)	634395-25G 634395-100G
40: Zr	Zirconium(IV) oxide, dispersion	ZrO <sub>2</sub>	nanoparticles, 5 wt. % in H <sub>2</sub> O	<100 (BET)	643122-100ML 643122-500ML
40: Zr	Zirconium(IV) oxide, dispersion	ZrO <sub>2</sub>	nanoparticles, 10 wt. % in H <sub>2</sub> O	<100 (BET)	643025-100ML 643025-500ML
47: Ag	Silver-copper alloy	CuAg <sub>25</sub> , Ag ~ 97.5% Cu ~ 2.5%	nanopowder	<100	576824-5G
47: Ag	Silver-tin alloy, 3.5% Ag basis ≥97%	AgSn <sub>25</sub>	nanopowder	<150	677434-5G
50: Sn	Tin(IV) oxide	SnO <sub>2</sub>	nanopowder	<100 (BET)	549657-5G 549657-25G
56: Ba	Barium ferrite, 99.5% trace metals basis	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	nanopowder	<100 (BET)	637602-25G
58: Ce	Cerium(IV)-zirconium(IV) oxide, 99.0% trace metals basis	(CeO <sub>2</sub> )-(ZrO <sub>2</sub> )	nanopowder	<50 (BET)	634174-25G 634174-100G
58: Ce	Aluminum cerium oxide, 99% trace metals basis	AlCeO <sub>3</sub>	nanopowder	<50 (BET)	637866-10G 637866-50G
58: Ce	Cerium(IV) oxide, dispersion	CeO <sub>2</sub>	nanoparticles, 10 wt. % in H <sub>2</sub> O	<25	643009-100ML 643009-250ML
62: Sm	Samarium strontium cobalt oxide, 99.9%	Sm <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	nanopowder	<50 (BET)	677442-5G

## その他の代表的なナノ粒子

ナノ粒子の最新製品リストは [sigma-aldrich.co.jp/aldrich/nano](http://sigma-aldrich.co.jp/aldrich/nano) をご覧ください。

Metallic Element Z: Symbol	Name	Composition	Form	Particle Size (nm)	CAT. NO.
6: C	Carbon, ≥99% trace metals basis	C	nanopowder	<50 (BET)	633100-25G 633100-100G
6: C	Diamond, ≥97% trace metals basis	C	nanopowder	<10 (BET)	636428-1G 636428-5G
6: C	Diamond, ≥95% trace metals basis	C	nanopowder	<10 (BET)	636444-1G 636444-5G
22: Ti	Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase, 99.9% trace metals basis	TiO <sub>2</sub>	nanoparticles paste, 53-57 wt. % in diethylene glycol monobutyl ether/ethylene glycol	<250 (DLS) ~21 (primary particle size of starting nanopowder)	700355-25G
22: Ti	Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase, 99.9% trace metals basis	TiO <sub>2</sub>	nanoparticles, 33-37 wt. % in H <sub>2</sub> O	~21 (primary particle size of starting nanopowder) <150 (DLS)	700347-25G 700347-100G
22: Ti	Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase, 99.9% trace metals basis	TiO <sub>2</sub>	nanoparticles, 45-47 wt. % in xylene	~15 (primary particle size of starting nanopowder) <100 (DLS)	700339-100G
13: Al	Aluminum oxide, dispersion	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nanoparticles, 20 wt. % in isopropanol	<50 (DLS)	702129-100G 702129-500G
49: In	Indium tin oxide, dispersion	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 90% SnO <sub>2</sub> 10%	30 wt. % in isopropanol	<100 (DLS)	700460-25G 700460-100G
39: Y	Yttrium(III) oxide, dispersion, ≥99.9% trace metals basis	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nanoparticles, 10 wt. % in isopropanol	<100 (DLS)	702048-100G
58: Ce	Cerium(IV) oxide, >99.95% trace metals basis	CeO <sub>2</sub>	nanopowder	<50 (BET)	700290-25G 700290-100G



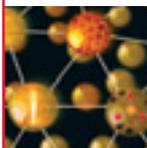
バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

## 一般金属前駆体化合物

Metallic Element Z: Symbol	Name	Structure	CAT. NO.
12: Mg	Magnesium acetylacetonate dihydrate, 98%		129577-25G
12: Mg	Magnesium acetate tetrahydrate, 99.999% trace metals basis		229768-10G 229768-100G
13: Al	Aluminum-tri-sec-butoxide, 97%		201073-5G 201073-100G 201073-500G
13: Al	Aluminum ethoxide, 97%		235857-5G 235857-25G 235857-100G
13: Al	Aluminum tert-butoxide		235849-10G 235849-50G
13: Al	Aluminum isopropoxide, 99.99+% trace metals basis		229407-10G 229407-50G 229407-250G
14: Si	Hexamethyldisiloxane, ≥98%		205389-5ML 205389-100ML 205389-500ML
14: Si	Tetraethyl orthosilicate, 99.999% trace metals basis		333859-25ML 333859-100ML
14: Si	Trimethoxymethylsilane, 98+%		679232-50G
14: Si	Triethoxy(octyl)silane, ≥98% 99.99% trace metals basis		679305-50G
20: Ca	Calcium 2-ethylhexanoate, 98%		362964-5G 362964-25G
22: Ti	Titanium(IV) methoxide, 99.99+% trace metals basis	Ti(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	463582-25G
22: Ti	Titanium(IV) ethoxide		244759-50G 244759-250G
22: Ti	Titanium(IV) propoxide, 98%		253081-100G 253081-500G
22: Ti	Titanium(IV) isopropoxide, 99.999% trace metals basis		377996-5ML 377996-25ML 377996-100ML
22: Ti	Titanium(IV) butoxide, 97%		244112-5G 244112-100G 244112-500G 244112-2KG
22: Ti	Titanium(IV) tert-butoxide		462551-25ML 462551-50ML
22: Ti	Titanium(IV) oxide acetylacetonate		330833-10G 330833-50G
29: Cu	Copper(II) nitrate hydrate, 99.999% trace metals basis	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	229636-5G 229636-25G 229636-100G
29: Cu	Copper(II) acetate, 99.999% trace metals basis		517453-5G 517453-25G

Metallic Element Z: Symbol	Name	Structure	CAT. NO.
29: Cu	Copper(II) 2-ethylhexanoate		337323-5G 337323-25G
30: Zn	Zinc nitrate hydrate, 99.999% trace metals basis	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> • 6H <sub>2</sub> O	230006-25G 230006-250G
30: Zn	Zinc acetate dihydrate, 99.999% trace metals basis		379786-5G 379786-25G
30: Zn	Zinc acetylacetonate hydrate, 99.995% trace metals basis		480991-5G 480991-25G
38: Sr	Strontium acetylacetonate hydrate		704512-5G 704512-25G
39: Y	Yttrium(III) 2-ethylhexanoate, 99.9% trace metals basis		347086-10G 347086-50G
40: Zr	Zirconium(IV) ethoxide, 97%		339121-5G 339121-25G
40: Zr	Zirconium(IV) propoxide solution		333972-100ML 333972-500ML
40: Zr	Zirconium(IV) <i>tert</i> -butoxide, 99.999% trace metals basis		560030-5G 560030-25G
40: Zr	Zirconium(IV) acetylacetonate, 98%		338001-25G 338001-100G
50: Sn	Tributyltin methoxide, 97%		229245-25G 229245-100G
50: Sn	Tin(IV) <i>tert</i> -butoxide, 99.99+% trace metals basis		494135-5G 494135-25G
50: Sn	Tin(II) acetylacetonate, 99%		697478-5G
50: Sn	Tin(II) 2-ethylhexanoate, ~95%		S3252-100G S3252-250G S3252-1KG
56: Ba	Barium 2-ethylhexanoate, 98%		361704-5G
56: Ba	Barium acetate, 99.999% trace metals basis		255912-10G 255912-50G
72: Hf	Hafnium isopropoxide isopropanol adduct, 99.9% trace metals basis		697508-5G
75: Re	Rhenium decacarbonyl, 98%	Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	245003-500MG 245003-5G



# 制御された構造形態を持つ貴金属ナノ構造体



Majiong Jiang,<sup>1</sup> Claire M. Cobley,<sup>2</sup>  
Dr. Byungkwon Lim<sup>2</sup> and Prof. Younan Xia<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry and <sup>2</sup>Department of Biomedical Engineering, Washington University, St. Louis, MO

\*Email: xia@biomed.wustl.edu

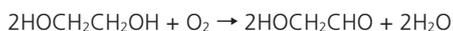
貴金属ナノ構造材料

## はじめに

貴金属ナノ構造体は、触媒反応やエレクトロニクス、表面プラズモン共鳴 (SPR : surface plasmon resonance)、表面増強ラマン散乱 (SERS : surface-enhanced raman scattering)、生物学研究などの分野で、広範囲に利用されています<sup>1-3</sup>。それぞれの応用分野に応じて、その用途向けの特定の構造形態を持ったナノ構造体が必要です。たとえば、触媒として用いるためには多くの場合、貴金属ナノ構造体を表面積の大きなセラミック担体上に分散させる必要があり、一方、輸送特性の測定やナノスケールの電子機器の相互接続のためにはナノワイヤが必要です。また、構造形態は、貴金属ナノ構造体の特性を強化・制御する高感度のパラメーターとなるかもしれません。たとえば、貴金属ナノ構造体の触媒作用および選択性は、表面に露出した結晶面に強く依存することが明らかになっています。白金の場合、酸素還元反応 (ORR : oxygen reduction reaction) に対する活性度は、非吸着性電解液中で  $\{100\} < \{111\} < \{110\}$  の順に高まります<sup>4</sup>。パラジウムの場合、 $\{100\}$  面は  $\{111\}$  面と比べて、ギ酸酸化に対する反応性が4倍近くに高まります<sup>5</sup>。一方、金または銀のナノ構造体の形態は、SPR 特性を決めるだけでなく SERS 測定の重要な要素です<sup>6</sup>。したがって、貴金属ナノ構造体の形態を制御することは、さまざまな応用分野においてその性能を改善するのに極めて重要です。

## ナノ構造体のポリオール合成

ポリオールプロセスは、明確に定義できる形態を持つ貴金属ナノ構造体を作製する際に用いられる一般的な方法です。このプロセスの第一段階では、金属原子を生成するために、ポリ (ビニルピロリドン) (PVP) (Aldrich 製品番号 234257、856568、437190) などの高分子キャッピング剤の存在下で、金属塩 (貴金属の前駆体) と共にエチレングリコール (EG) (Aldrich 製品番号 324558) などのポリオールを加熱します。EG を 140 ~ 160℃まで加熱すると、次の酸化反応によってグリコールアルデヒド (Aldrich 製品番号 G6805) (還元剤) が生成します<sup>7</sup>。



ポリオールは多くの金属塩を分解することが可能で、さらにその還元力が温度に依存するため、ポリオール合成は Ag,

Au, Pd, Pt, Rh, Ru, Ir などの貴金属のナノ構造体を作製するのに適した方法です。

## ナノ構造体の形態制御

貴金属ナノ構造体の液相合成において、その最終形態は主として、種結晶の双晶構造 (ある特定の面または軸に関して2つの結晶が一定の対称関係で接合した状態)、および異なる結晶面の成長速度によって決定されます。反応の初期段階では、前駆体化合物は分解もしくは還元されてゼロ価の原子を生成し、核とも呼ばれる、流動的な構造を持つクラスターを形成します。クラスターが臨界サイズを超えて成長すると、構造変動によるエネルギー消費が大きくなるため、ある規定の構造をとるようになり、種結晶となります。図1に示したように、種結晶は、原子とナノ構造体とを橋渡しする役割を果たし、これは単結晶または多重双晶構造を取ることもあります<sup>8</sup>。実際には、種結晶の双晶構造は、還元速度の操作によって制御することができます。還元速度が比較的に速い場合、核の生成過程では単結晶や多重双晶の種結晶のような熱力学的に安定な構造が優勢となります。反応条件によって、前者は正八面体または立方体に、後者は十面体または五角形ナノワイヤに成長することができます。還元速度がかなり遅くなると、反応は速度論的に制御されます。この場合、最初の核生成過程において積層欠陥 (面状の格子欠陥の一種) のような平らな欠陥を持つ平板状の種結晶が形成され、熱力学的に有利な構造形態からかけ離れた六角形および三角形のナノプレートが形成されます。異なる双晶構造の種結晶の分布は、酸化エッチングにより選択的に調整することができます。これにより、ゼロ価の金属原子は酸化されてイオンに戻ります。たとえば、 $\text{O}_2/\text{Cl}^-$  エッチング液によって双晶種結晶を選択的に除去することができ、反応溶液中には単結晶の種結晶が残ります<sup>9</sup>。ほとんどの場合には、選択性の高いキャッピング剤を導入すると、特定の結晶面と強く反応することで異なる面の相対自由エネルギーが変化するので、それぞれの結晶面の相対成長速度を制御する重要な手段となります。この種の化学吸着または表面キャッピングは金属ナノ構造体の最終形態に大きく影響します。たとえば PVP は、その酸素原子が Ag の  $\{100\}$  面と最も強く結合する高分子キャッピング剤であり、Ag のナノワイヤまたはナノ立方体の形成を促進します<sup>10,11</sup>。

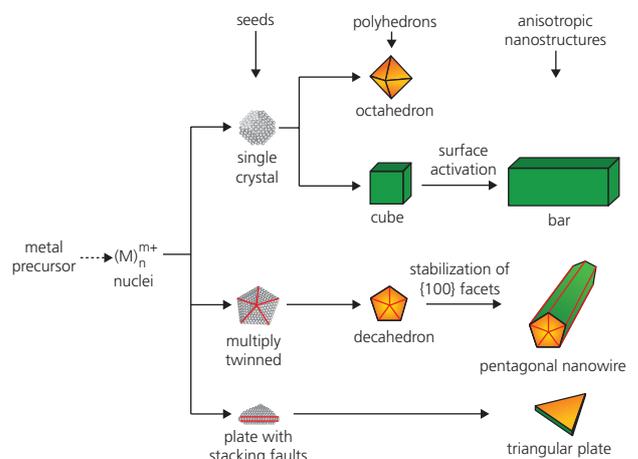


図1. 異なる構造形態を持つ面心立方体の金属ナノ構造体を作製する反応過程の模式図。最初に核 (小型クラスター) を形成するために、金属前駆体が還元または分解されます。核がある特定のサイズを超えて成長すると、単結晶または多重双晶構造を持つ種結晶となります。積層欠陥が生じると、プレート状の種結晶が形成されます。緑色およびオレンジ色は、それぞれ  $\{100\}$  および  $\{111\}$  の面を表します。双晶面は、赤線で示してあります。Wiley-VCH より許可を得て、参考文献8から転載。

## ケース・スタディ I：銀 (Ag)

銀のナノ構造体は、おそらく、SPRのように光学的特性が構造形態に依存することで最もよく知られた材料です<sup>11</sup>。この構造体はまた、SERSの最も一般的な基板の作製に用いられ、また、エチレンのエポキシド化のための最も優れた触媒でもあります。均質なAgナノワイヤは、EGを用いた典型的なAgNO<sub>3</sub> (Aldrich 製品番号 204390) ポリオール還元、CuCl<sub>2</sub> (Aldrich 製品番号 203149) を加えることにより合成することができます (図 2a)<sup>12</sup>。Cu(II) イオンは、EGによってCu(I)に還元されますが、このCu(I)およびCl<sup>-</sup>の両方のイオンがこの合成において重要な役割を果たします。考えられるメカニズムは以下の通りです。Cu(I)からCu(II)への酸化に金属表面に吸着した酸素が用いられるため、表面の酸素量が減少します。よって、多重双晶種結晶が酸化エッチングのために溶解するのを防ぎ、Ag原子がより堆積できるサイトを作ることで、ワイヤの成長を促します。エチレングリコールは、Cu(II)をリサイクル(還元)してCu(I)に戻すことができますので、酸素量調節のためにCu(II)イオンを少量だけ添加する必要があります。さらに、塩化物イオンは、AgClを形成することにより溶液中の遊離Ag<sup>+</sup>濃度を制御し、その結果還元速度が遅くなり、ワイヤ先端の高エネルギー双晶境界でのAgの優先的成長を促進します。典型的な合成では、PVPは、ナノワイヤの側面を構成する{100}面を優先的に保護する役割を果たします。

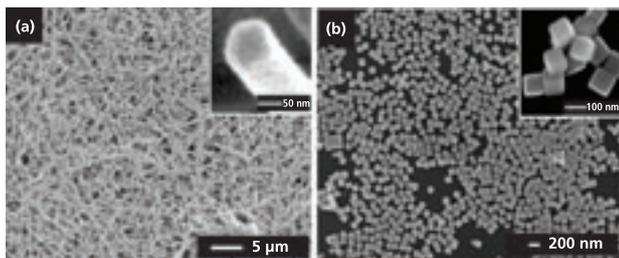


図 2. イオン種を用いたポリオールプロセスにより合成された銀ナノ構造体。(a) CuCl<sub>2</sub>を添加して合成されたAgナノワイヤのSEM画像。差し込み画像は五角形をしたナノワイヤの断面図。Royal Society of Chemistryより許可を得て、参考文献12から転載。(b) NaHSを添加して合成されたAgナノ立方体のSEM画像。Wiley-VCHより許可を得て、参考文献27から転載。

他の微量のイオン種もまた、Agナノ構造体の形態を制御する上で重要です。AgNO<sub>3</sub>のポリオール還元少量の硫化物をNa<sub>2</sub>S (Aldrich 製品番号 407410) またはNaHS (Aldrich 製品番号 161527) のどちらかの形で加えることにより、Agナノ立方体を均一に、また比較的大量に合成することができます (図 2b)<sup>13</sup>。Ag<sub>2</sub>SはAg還元触媒として知られており、提案されたメカニズムによると、AgNO<sub>3</sub>の添加後すぐにAg<sub>2</sub>S種結晶が発生します。この種結晶が還元触媒作用を及ぼし、高品質立方体の成長のための足場としての役割を果たします。反応は速度論的に制御されているので、熱力学的により安定な双晶種結晶が形成することはなく、最終生成物では、ナノ立方体に似た単晶種が優位を占めます。この場合も、PVPはAgナノ立方体の{100}面を優先的にキャッピングする役割を果たします。

## ケース・スタディ II：金 (Au)

金ナノ構造体は、その優れた化学的安定性、生物不活性、SPR/SERS特性およびユニークな触媒作用によって、注目を集めています。これまでに、Auナノ構造体の形態を制御するための多くの方法が試みられています<sup>14-16</sup>。前述のようにAg系に関して特定の構造形態を形成するためには、還元剤や安定剤の選定および反応温度が重要となります。同様にAu系でもほとんどの場合、ポリオール還元ですでに用いられているような強力な還元剤が、熱力学的に有利な多面体のAuナノ構造体の形成を促進します。しかし、大きく異なる点もあり、たとえばAg系とは対照的に、PVPのAuへの結合は、{100}面の形成を促進するほど十分ではないと考えられます。したがって、ポリオール合成では、八面体、二十面体、および十面体のような{111}面によって囲まれた、単晶および多重双晶の多面体がAuナノ構造体の優位な構造形態となります。

たとえば、ポリエチレングリコール600 (Aldrich 製品番号 202401) を還元剤として用いた改良ポリオールプロセスにより、Au八面体が高い収率で合成されています。この合成では、ポリエチレングリコール600は溶媒としても用いられています (図 3a)<sup>17</sup>。この場合、塩化金(III) (AuCl<sub>3</sub>) 水溶液 (Aldrich 製品番号 334049) の添加の前に、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH<sub>4</sub>) (Aldrich 製品番号 480886) を少量添加することが、均質のAu八面体が高い収率で作製する鍵となります。添加したNaBH<sub>4</sub>が強力な還元剤として働き、Au前駆体の速やかな還元が進みます。一方、十面体のようなAuの多重双晶ナノ構造体は、ジエチレングリコール (Aldrich 製品番号 H26456) を用いたHAuCl<sub>4</sub> (Aldrich 製品番号 484385) のポリオール還元において、PVP濃度をかなり高くすることで作製できます (図 3b)<sup>18</sup>。高濃度のPVPが、金十面体の表面のO<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>による酸化エッチングをブロックしていると考えられ、その結果これらの双晶ナノ構造体が安定化され、反応液中に析出します。

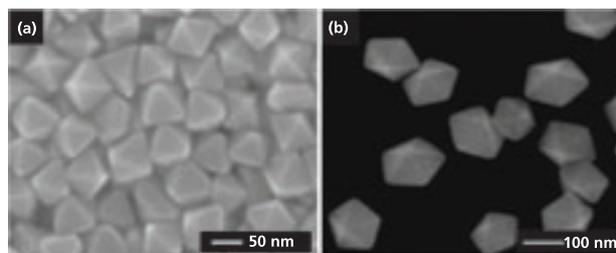
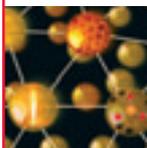


図 3. 改良ポリオールプロセスにより合成された金ナノ構造体。(a) ポリエチレングリコール600を用いたAuCl<sub>3</sub>のポリオール還元少量のNaBH<sub>4</sub>を添加して作られたAu八面体のSEM画像。Wiley-VCHより許可を得て、参考文献17から転載。(b) 高濃度のPVP存在下で、ジエチレングリコールを用いたHAuCl<sub>4</sub>のポリオール還元で得られたAu十面体のSEM画像。American Chemical Societyより許可を得て、参考文献18から転載。

## ケース・スタディ III：パラジウム (Pd)

パラジウムは、水素化、脱水素化、鈴木カップリング、Heckカップリング、またはStilleカップリングのような炭素-炭素結合生成を含むさまざまな反応で利用される重要な触媒です。一般に、EGを用いた典型的なNa<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (Aldrich 製品番号 379808) のポリオール還元におけるPdナノ構造体の主要な形態は、切頂八面体(正八面体の頂点を切り落とした形)です<sup>19</sup>。Pdナノ構造体の形態制御は、Brイオンのような特定のキャッピング剤の導入、または酸化エッチング、あるいは



はその両方を採用することで行います。1つの例をあげると、長方形の断面を持つPdナノバーは、 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ のポリオール還元でBrイオンを添加して合成することができます<sup>20</sup>。臭化物イオンは、Pdの{100}面に強く結合し、その結果、核生成段階で立方体Pd種結晶が形成されます。Pdナノバーの形成は、選択的活性化プロセスにより促進される立方体種結晶の非等方的成長によるものとされます。このプロセスでは、立方体種結晶の六面のうちの1つの面上での局所的酸化エッチングが生じ、一部のBrイオンが除去されます。よって、一方向に沿った立方体種結晶の選択的成長を促進し、最終的に{100}面によって囲まれたPdナノバーが形成されるのです(図4a)。

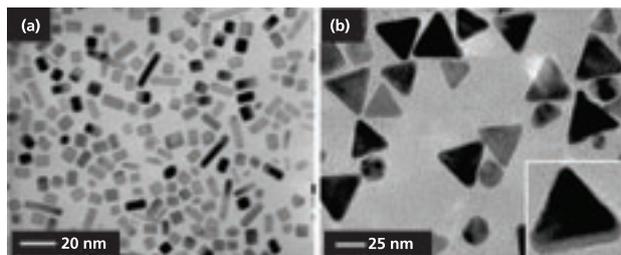


図4. 改良ポリオールプロセスにより合成されたパラジウムのナノ構造体。(a) 少量の水とEGを溶媒として用いた $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ のポリオール還元でBrイオンを添加することにより合成されたPdナノバーのTEM画像。American Chemical Societyより許可を得て、参考文献20から転載。(b) EGを用いた $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ のポリオール還元で少量の $\text{FeCl}_3$ およびHClを導入することにより合成された三角形のPdナノプレートのTEM画像。American Chemical Societyより許可を得て、参考文献21から転載。

もう1つの例を挙げると、ポリオール合成中にFe(III)種を導入することによりPd三角形ナノプレートが合成されます(図4b)<sup>21</sup>。Pd(0)に対する2種類のウエットエッチング液としてFe(III)種および $\text{O}_2/\text{Cl}^-$ ペアを用いることで、その還元速度がかなり遅くなります。この酸化エッチングは、酸を加えて反応溶液のpHを低くすることでさらに促進されます。このような低い還元速度の下での速度論的に制御されたプロセスによって、核生成段階でプレート状種結晶を形成することができます。新しく形成されたPd原子が、成長するナノプレートの側面に優先的に付加されることにより、この種結晶は次第に三角形ナノプレートへと成長します。これらのPdナノプレートはサイズが大きくなると、可視領域でSPRピークを示します。また、このナノプレートは鋭いコーナーとエッジを持つため、SERS活性を示す基板として用いることができます。

## ケース・スタディ IV : 白金 (Pt)

白金は、水素化、オイルクラッキング、触媒コンバーター中の $\text{CO}/\text{NO}_x$ 酸化などの分野で、工業的に幅広く応用されている非常に重要な触媒です。また、燃料電池のORRおよび燃料酸化の両方に対して最も効率の高い電極触媒としても働きます<sup>22,23</sup>。これらの例では、ほとんどの場合、Ptナノ構造体を固体担体に分散させることが必要です。ポリオール還元を改良して、少量のFe(II)またはFe(III)を添加することにより、さまざまな基板上でPtナノワイヤを成長させることができました。典型的な例では、PVP存在下、 $110^\circ\text{C}$ でEGを用いて $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ (Aldrich製品番号262587)を還元することにより、Pt(II)種が形成されます。Pt(0)に対する酸化エッチング液として微量の $\text{FeCl}_3$ (Aldrich製品番号451649)を加えることにより、Pt原子の核生成を制御して、網目(gauze)状のPt(Aldrich製品番号298107、298093)またはW上に直接、均質なナノワイヤを成長させることができます(図5a)<sup>23</sup>。Ptナノワイヤで覆われた網目状PtはPt/C(E-TEK)触媒と比

べ、メタノール酸化反応に対する活性度が1.5倍以上高くなりました。さらに、この簡便な方法を用いると、エレクトロスピニング法で作製した $\text{TiO}_2$ ナノ繊維などの他の基板やパターニングしたシリコン基板の上にPtナノワイヤを容易に成長させることができます<sup>24,25</sup>。

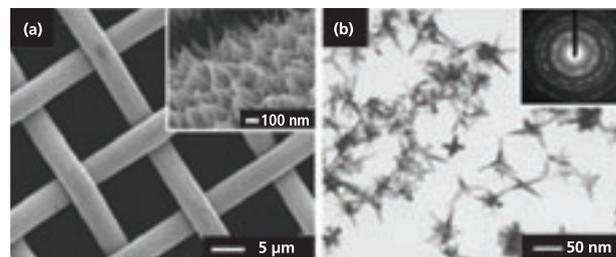


図5. 改良ポリオールプロセスにより合成された白金ナノ構造体。(a) 網目状Pt上のPtナノワイヤのSEM画像。差し込み画像は、網の表面から外側に成長するPtナノワイヤの側面写真。American Chemical Societyより許可を得て、参考文献23から転載。(b) 鉄媒介ポリオールプロセスにより合成されたPtマルチポッドのTEM画像。この場合、ポリオール還元反応速度は、 $\text{N}_2$ フローを用いて酸化エッチングを急激にブロックすることによって制御され、Ptシードが著しく枝分かれしたナノ構造体へ成長し始めます。Wiley-VCHより許可を得て、参考文献26から転載。

基板がない場合は、同様のメカニズムによって高度に枝分かれしたPtナノ構造体を作製することができます<sup>26</sup>。枝分かれしたナノ構造体を形成するためには、窒素ガスを流して反応系中の $\text{O}_2$ を除去することによって、酸化エッチングを急激に停止することが重要です。この場合、Pt原子の濃度が著しく上昇し、種結晶はマルチポッドのような高度に枝分かれしたナノ構造体に成長することになります(図5b)。

## 結論

ポリオール法を用いた、さまざまな構造形態の貴金属ナノ構造体の合成に関する事例を挙げました。特定の構造形態の形成に関する正確なメカニズムは、まだ完全には理解されていませんが、還元反応速度、酸化エッチング、表面キャッピングなどのいくつかの重要な反応パラメーターを組み合わせると、貴金属ナノ構造体の最終形態を決定する2つの要素である、種結晶の双晶構造および種結晶表面の結晶面の両方を制御する効率的な方法が得られることが明らかになっています。核の生成および成長のメカニズムに関する理解が進むにつれてこの研究分野がさらに発展し、貴金属ナノ構造体の形態を制御することが可能になれば、多くの優れた特性、アプリケーションが実現可能となるでしょう。

## References:

- Trimm, D. L.; Onsan, Z. I. *Catal. Rev.*, **2001**, *43*, 31. (2) Wiley, B.; Sun, Y.; Xia, Y. *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 1067. (3) Skrabalak, S. E.; Chen, J.; Au, L.; Lu, X.; Li, X.; Xia, Y. *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 3177. (4) Stamenkovic, V. R.; Fowler, B.; Mun, B. S.; Wang, G.; Ross, P. N.; Lucas, C. A.; Markovic, N. M. *Science*, **2007**, *315*, 493. (5) Habas, S. E.; Lee, H.; Radmilovic, V.; Somorjai, G. A.; Yang, P. *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 692. (6) McLellan, J. M.; Li, Z.-Y.; Siekkinen, A. R.; Xia, Y. *Nano Lett.*, **2007**, *7*, 1013. (7) Skrabalak, S. E.; Wiley, B. J.; Kim, M.; Formo, E. V.; Xia, Y. *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 2077. (8) Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 60. (9) Wiley, B.; Herricks, T.; Sun, Y.; Xia, Y. *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 1733. (10) Wiley, B.; Sun, Y.; Xia, Y. *Langmuir*, **2005**, *21*, 8077. (11) Sun, Y.; Xia, Y. *Science*, **2002**, *298*, 2176. (12) Lim, B. J.; Im, S. H.; Li, Z.-Y.; McLellan, J.; Siekkinen, A.; Xia, Y. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 15666. (13) Korte, K. E.; Skrabalak, S. E.; Xia, Y. *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 437. (14) Siekkinen, A. R.; McLellan, J. M.; Chen, J.; Xia, Y. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *432*, 491. (15) Lim, B.; Camargo, P. H. C.; Xia, Y. *Langmuir*, **2008**, *24*, 10437. (16) Lu, X.; Yavuz, M. S.; Tuan, H.-Y.; Korgel, B. A.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8900. (17) Lu, X.; Tuan, T.-Y.; Korgel, B. A.; Xia, Y. *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 1584. (18) Li, C.; Shuford, K. L.; Park, Q.-H.; Cai, W.; Li, Y.; Lee, E. J.; Cho, S. O. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 3264. (19) Seo, D.; Yoo, C. I.; Chung, I. S.; Park, S. M.; Ryu, S.; Song, H. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 2469. (20) Xiong, Y.; Chen, J.; Wiley, B.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7332. (21) Xiong, Y.; Cai, H.; Wiley, B. J.; Wang, J.; Kim, M. J.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3665. (22) Xiong, Y.; McLellan, J. M.; Chen, J.; Yin, Y.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17118. (23) Lim, B.; Lu, X.; Jiang, M.; Camargo, P. H. C.; Cho, E. C.; Lee, E. P.; Xia, Y. *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 4043. (24) Lee, E. P.; Peng, Z.; Chen, W.; Chen, S.; Yang, H.; Xia, Y. *ACS Nano*, **2008**, *2*, 2167. (25) Formo, E.; Lee, E.; Campbell, D.; Xia, Y. *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 668. (26) Lee, E. P.; Xia, Y. *Nano Res.*, **2008**, *1*, 129. (26) Chen, J.; Herricks, T.; Xia, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2589.

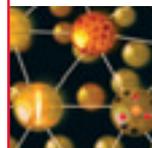
## 貴金属ナノ粒子

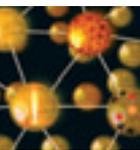
噴霧火炎法で作製したナノ粒子に関しては 6 ページ、磁性ナノ材料に関しては 19 ページをご覧ください。

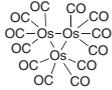
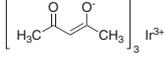
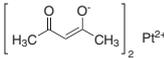
Metallic Element Z: Symbol	Name	Form	Particle Size (nm)	CAT. NO.
46: Pd	Palladium, 99.9%	nanopowder	particle size <25 (TEM)	686468-500MG
47: Ag	Silver, 99% trace metals basis	nanopowder	particle size <150	484059-5G
47: Ag	Silver, 99.5% trace metals basis	nanopowder	particle size <100	576832-5G
47: Ag	Silver, dispersion	nanoparticles, 10 wt. % in ethylene glycol	particle size <100 (TEM)	658804-5G 658804-25G
47: Ag	Silver, dispersion	nanoparticles, 0.25 mM in H <sub>2</sub> O	particle size ~157	675318-5ML
47: Ag	Decanethiol functionalized silver nanoparticles	solution, 0.1 % (w/v) in hexane	particle size 3 - 7 (DLS)	673633-25ML
47: Ag	Dodecanethiol functionalized silver nanoparticles	solution, 0.25 % (w/v) in hexane	particle size 5 - 15 (DLS)	667838-25ML
78: Pt	Platinum, 99.9+%	nanopowder	particle size <50 (BET)	685453-500MG
79: Au	Gold, 99.9+% trace metals basis	nanopowder	particle size <100	636347-1G
79: Au	Gold colloid	nanoparticles, HAuCl <sub>4</sub> ~ 0.01% ~ 1 A <sub>520</sub> units/mL	mean particle size 3.0 - 5.5 (monodisperse) particle size 5	G1402-25ML
79: Au	Gold colloid	nanoparticles, HAuCl <sub>4</sub> ~ 0.01% ~ 1 A <sub>520</sub> units/mL	mean particle size 8.5 - 12.0 (monodisperse) particle size 10	G1527-25ML
79: Au	Gold colloid	nanoparticles, HAuCl <sub>4</sub> ~ 0.01% ~ 1 A <sub>520</sub> units/mL	mean particle size 17 - 23 (monodisperse) particle size 20	G1652-25ML
79: Au	Octanethiol functionalized gold nanoparticles	solution, 2 % (w/v) in toluene	particle size 2 - 4 (DLS)	660426-5ML
79: Au	Dodecanethiol functionalized gold nanoparticles	solution, 2 % (w/v) in toluene	particle size 2 - 4 (DLS)	660434-5ML
79: Au	Dodecanethiol functionalized gold nanoparticles, 0.7-0.9% solid material basis	dispersion, HAuCl <sub>4</sub> 0.01% in toluene	particle size 3 - 6	54349-10ML-F

## 貴金属前駆体化合物

Metallic Element Z: Symbol	Name	Structure	CAT. NO.
44: Ru	Triruthenium dodecacarbonyl, 99%	$\begin{array}{c} \text{CO} \\   \\ \text{OC}-\text{Ru}-\text{CO} \\ / \quad \backslash \\ \text{OC} \quad \text{CO} \quad \text{CO} \\   \quad   \quad   \\ \text{OC}-\text{Ru} \quad \text{Ru}-\text{CO} \\   \quad   \quad   \\ \text{OC} \quad \text{CO} \quad \text{OC} \quad \text{CO} \end{array}$	245011-1G 245011-5G
45: Rh	Rhodium(II) hexanoate, dimer, 97%	$\left[ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \right]_2 \text{Rh}^{2+}$	481173-1G
45: Rh	Rhodium(II) octanoate, dimer	$\left[ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \right]_2 \text{Rh}^{2+}$	442100-500MG
46: Pd	Palladium(II) acetate, 99.98% trace metals basis	$\left[ \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \right]_2 \text{Pd}^{2+}$	379875-1G 379875-5G
46: Pd	Palladium(II) acetylacetonate, 99%	$\left[ \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O}^-)-\text{CH}_3 \right]_2 \text{Pd}^{2+}$	209015-1G 209015-5G
46: Pd	Palladium(II) propionate, 99.9+% trace metals basis	$\left[ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \right]_2 \text{Pd}^{2+}$	481165-1G 481165-5G
46: Pd	Palladium(II) nitrate solution, 99.999% trace metals basis	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	380040-10ML 380040-50ML
47: Ag	Silver acetate, 99.99% trace metals basis	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OAg}$	204374-10G 204374-50G
47: Ag	Silver acetylacetonate, 98%	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{OAg})-\text{CH}_3$	323489-1G 323489-5G
47: Ag	Silver nitrate, 99.9999% trace metals basis	AgNO <sub>3</sub>	204390-1G 204390-10G 204390-50G 204390-250G

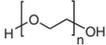




Metallic Element Z: Symbol	Name	Structure	CAT. NO.
47: Ag	Silver carbonate, 99.999% trace metals basis	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	438448-1G 438448-10G
47: Ag	Silver sulfate, 99.999% trace metals basis	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	204412-10G 204412-50G
76: Os	Triosmium dodecacarbonyl, 98%		249742-250MG 249742-1G
77: Ir	Iridium(III) acetylacetonate, 97%		333352-500MG 333352-2.5G
78: Pt	Platinum(II) acetylacetonate, 99.99% trace metals basis		523038-1G
78: Pt	Platinum(IV) chloride, 99.99+% trace metals basis	PtCl <sub>4</sub>	379840-250MG 379840-1G
78: Pt	Chloroplatinic acid hydrate, 99.995% trace metals basis	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> • xH <sub>2</sub> O	254029-250MG 254029-1G 254029-5G
78: Pt	Platinum(II) cyanide, 99.99% trace metals basis	Pt(CN) <sub>2</sub>	442097-500MG 442097-2.5G
79: Au	Gold(III) chloride hydrate, 99.999% trace metals basis	HAuCl <sub>4</sub>	254169-500MG 254169-5G
79: Au	Gold(III) chloride, 99.99+% trace metals basis	AuCl <sub>3</sub>	379948-250MG 379948-1G
79: Au	Potassium gold(III) chloride, 99.995% trace metals basis	K(AuCl <sub>4</sub> )	450235-250MG 450235-1G
79: Au	Gold(III) chloride solution, 99.99% trace metals basis	HAuCl <sub>4</sub>	484385-10G 484385-50G
79: Au	Gold(III) chloride trihydrate, ≥99.9% trace metals basis	HAuCl <sub>4</sub> • 3H <sub>2</sub> O	520918-1G 520918-5G 520918-25G

## キャッピング剤

PEG やその他親水性高分子の最新製品リストは [sigma-aldrich.co.jp/aldrich/polymer](http://sigma-aldrich.co.jp/aldrich/polymer) をご覧ください。

Name	Structure	Molecular Weight	CAT. NO.		
Polyvinylpyrrolidone		~10,000	PVP10-100G PVP10-500G PVP10-1KG PVP10-12KG		
		average M <sub>w</sub> ~29,000	234257-5G 234257-100G 234257-500G		
		~40,000	81420-100G 81420-500G		
		average M <sub>w</sub> ~55,000	856568-5G 856568-100G 856568-500G		
		~360,000	81440-250G 81440-1KG		
		average M <sub>w</sub> ~1,300,000 by LS	437190-25G 437190-500G 437190-1KG		
		Poly(ethylene glycol)		average mol wt 400	P3265-500G P3265-1KG
				average M <sub>n</sub> 570-630	202401-5G 202401-250G 202401-500G 202401-20KG

## アプリケーションノート： 銀ナノワイヤの合成

改良ポリオールプロセスを用いることにより、均質な Ag ナノワイヤを容易に合成することができます<sup>1</sup>。典型的な合成法では、エチレングリコール (EG) (Aldrich 製品番号 324558) を溶媒および還元剤の両方として用い、AgNO<sub>3</sub> (Aldrich 製品番号 204390) およびポリ (ビニルピロリドン) (PVP, MW = 55,000) (Aldrich 製品番号 856568) をそれぞれ、Ag 前駆体および高分子キャッピング剤として用います。この方法では、Ag ナノワイヤの非等方的成長を促進するために、CuCl<sub>2</sub> (Aldrich 製品番号 203149) を添加することもできます。一般には、テフロン®製スターラーを入れた使い捨てガラス瓶に 5 mL の EG を加えます。このガラス瓶をオイルバス (温度 = 151.5°C) 中に浮かせ、磁気攪拌 (260 rpm) しながら 1 時間加熱します。この時点で、4 mM の濃度で CuCl<sub>2</sub> が溶解した EG 溶液 40 μL を加熱した EG に注ぎ入れます。この溶液をさらに 15 分間加熱してから、0.147 M 濃度で PVP を含む EG 溶液 1.5 mL を各ガラス瓶に加え、さらにその後、0.094 M の硝酸銀 EG 溶液 1.5 mL を加えます。(これら溶液はすべてピペットで加えます。) 反応溶液の色は次のように変化します。最初の無色透明から黄色 (1 分以内)、赤-オレンジ色 (3 分以内)、緑へと移り、次に濁り始め (5 分以内)、完全に濁った後、緑から次第に茶-赤へと変化して (30 分以内)、最終的には、長いナノワイヤの生成を示す霞んだ雲のような不透明な灰色 (1 時間から 1.5 時間以内) になります。Ag ナノワイヤが生成されたら、反応ガラス瓶を常温の水槽に入れて冷却し、反応を終了します。この生成物を、アセトンで 1 回、水で 3 回洗い、過剰の EG および PVP を除去してから分析します。

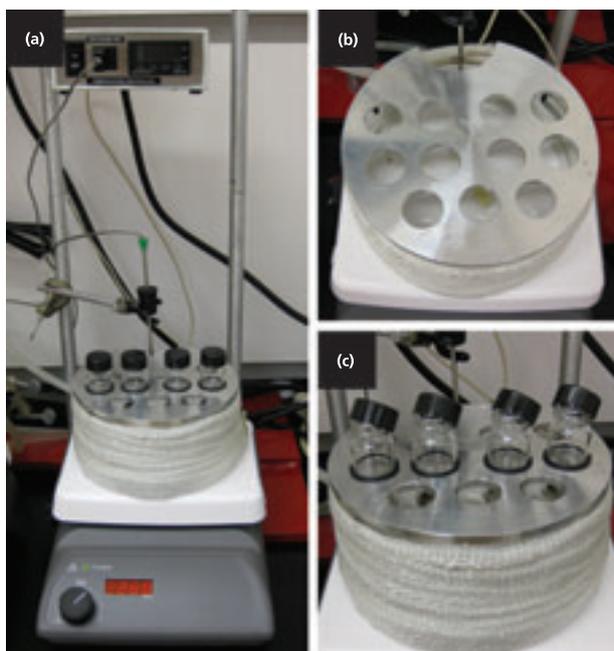
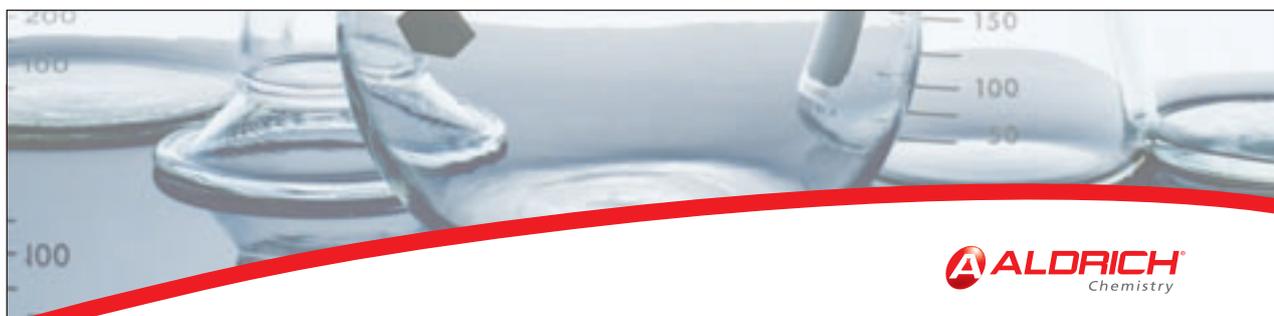


図 1. Ag ナノワイヤ合成に使用する実験装置。(a) 実験装置の全体写真。温度管理可能な攪拌用ホットプレートを使用し、オイルを入れた加熱用容器に浮かせた使い捨てガラス瓶の中で反応実験を行いました。(b) 最大で 11 本の反応ガラス瓶を支持するように設計された特製のガラス瓶ホルダーの写真。(c) 反応ガラス瓶の拡大写真。反応ガラス瓶は O リングによって保持し、加熱したオイルバスの中に浮かせます。最初の予備加熱中は、水蒸気を逃すために蓋を斜めに傾けておきます。

### Reference:

(1) Korte, K. E.; Skrabalak, S. E.; Xia, Y. J. *Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 437.

※テフロン®はデュポン株式会社の商標登録です。



## Sigma-Aldrich Offers Components for Experimental Setup

Components for Experimental Setup	CAT. NO.
IKA® RCT basic IKAMAG® safety control hot plate stirrer, AC input 115 V	Z645052
IKA ETS-D5 temperature controller	Z645125
IKA support for stirring hotplate, boss head clamp, H44	Z403571
IKA support for stirring hotplate, adjustable stand support, R380	Z403601

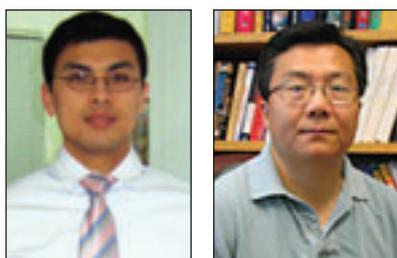
IKA and IKAMAG are registered trademarks of IKA Works, Inc.

SIGMA-ALDRICH®

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

# 単分散磁性ナノ粒子の化学合成



Sheng Peng and Shouheng Sun\*  
Department of Chemistry  
Brown University  
Providence, Rhode Island 02912, USA  
\*E-mail: ssun@brown.edu

## はじめに

磁性ナノ粒子は、その新規特性、および磁気記録、磁気エネルギー貯蔵、生物医学等への応用の可能性が注目を集めています<sup>1-3</sup>。これまでにさまざまな研究開発が行われたことで、サイズ、形態、構造、成分、および磁気特性を制御することのできる磁性ナノ粒子の設計と製造に関して大きな進展が見られています。多様な「ボトムアップ」合成方法が開発され、その結果、今では、磁性ナノ粒子は、液相熱分解、金属還元、金属塩共沈によって容易に製造されています。直径の標準偏差が10%未満の単分散ナノ粒子を製造するためには、新しい核が形成されることなく、過飽和溶液中で急激な核生成が起こり、その後、生成された核が均一に成長することが必要です。実際には、反応槽に反応物を急激に投入することによって、爆発的な核生成を起こさせる方法が採られます。もう1つの選択肢としては、加熱を利用する方法があります。この場合には、低温の反応混合物を準備し、その後これを加熱すると粒子の核生成と成長が開始します。本稿では、単分散磁性ナノ粒子の合成における最近の進展を簡単に総括します。

## 磁性フェライト $MFe_2O_4$ ( $M = Fe, Co, Mn$ など) ナノ粒子

立方晶スピネル構造を持った、化学式  $MFe_2O_4$  で表される磁性フェライトは、最も重要な磁性物質の一つです。このようなフェライトでは、酸素原子は面心立方 (fcc) 最密充填構造を呈し、この酸素原子によって囲まれた四面体または八面体の隙間を  $M^{2+}$  および  $Fe^{3+}$  の陽イオンが占めます。格子中の  $M^{2+}$  の性質の違いによって、特有の磁気特性を示すさまざまなフェライトが得られます。

最近、金属アセチルアセトナトと1,2-アルカンジオールの高温反応を利用した簡便な有機相-合成法が開発されました<sup>4</sup>。たとえば、単分散6 nm 単結晶  $Fe_3O_4$  ナノ粒子 (図 1a) は、 $Fe(acac)_3$  (Aldrich 製品番号 413402)、1,2-ヘキサデカンジオール (Aldrich 製品番号 213748)、オレイン酸 (OA) (Aldrich 製品番号 01008)、オレイルアミン (OAm) (Aldrich 製品番号 07805) およびベンジルエーテル (Aldrich 製品番号 108014) の反応混合物を加熱 (300°C) することによって合成されました。粒子サイズは、小さな粒子を種結晶として用いる種結晶媒介成長 (seed-mediated growth) により、20 nm に成長させることが可能です。この方法は、反応混合

物の中に化学量論量の  $M(acac)_2$  と  $Fe(acac)_3$  を一緒に組み入れることによって、他のフェライト ( $MFe_2O_4$ ,  $M = Co, Mn, Ni$  など) 粒子の合成に応用することができます。異なる  $MFe_2O_4$  の磁気特性の制御方法について、 $Fe_3O_4$  および  $CoFe_2O_4$  の16 nm ナノ粒子の例を用いて説明します。 $Fe_3O_4$  粒子は、室温では磁鉄鉱のバルク値に近い83 emu/gの飽和磁化  $M_s$  を持つ超常磁性体です。温度がさらに低くなると、10 Kで450 Oeの保磁力 ( $H_c$ ) を持つ強磁性体となります。それとは対照的に、16 nmの  $CoFe_2O_4$  粒子 (図 1b) は、室温での  $H_c$  が400 Oeであり、10 Kでの  $H_c$  ははるかに大きく、20 kOeとなります (図 1c)。

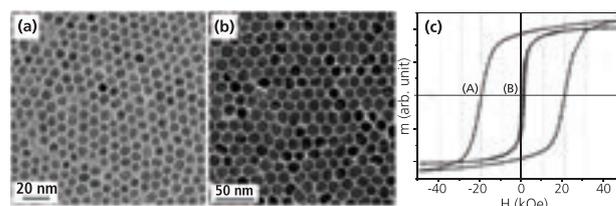


図 1. (a) 6 nm の  $Fe_3O_4$  粒子および (b) 16 nm の  $CoFe_2O_4$  粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像。(c) A) 10 K および B) 300 K で測定した 16 nm の  $CoFe_2O_4$  粒子集合体のヒステリシス曲線。American Chemical Society より許可を得て、参考文献 4 から転載。

$Fe_3O_4$  ナノ粒子は、OA の存在下でペンタカルボニル鉄 (0) ( $Fe(CO)_5$ ) を高温分解し、トリメチルアミン N-オキシド  $N(CH_3)_3NO$  (Aldrich 製品番号 317594) または空気を用いてこれを酸化する方法<sup>5</sup>、もしくは金属オレイン酸錯体を分解することによっても調製することができます<sup>6</sup>。立方体状の  $MnFe_2O_4$  粒子は、表面活性剤と前駆体の比率を制御することによって合成されます<sup>7</sup>。超小型  $Fe_3O_4$  ナノ粒子は、メチルカテコールの存在下で  $Fe(CO)_5$  を熱分解することにより調製することができます<sup>8</sup>。中空の  $Fe_3O_4$  粒子は、ナノスケールのカーケンドール (Kirkendall) 効果を利用して、 $Fe/Fe_3O_4$  粒子の酸化を制御することによって作製されています<sup>9</sup>。

## 金属 Fe および金属 Co のナノ粒子

金属 Fe (Aldrich 製品番号 637106、544884) および金属 Co (Aldrich 製品番号 697745) のナノ粒子は、飽和磁化が高い ( $M_s$ : Fe で 218 emu/g, Co で 162 emu/g) ために、さまざまな磁気応用分野で活用されています。しかし、高モーメントの Fe および Co のナノ粒子は化学的に不安定であるため、その作製が非常に困難でした。最近の合成技術では、高モーメントの磁気応用分野で用いられるこれらの反応性ナノ粒子を安定させることが可能になっています。



スキーム 1. 1-オクタデセン (ODE) 中の  $Fe(CO)_5$  の熱分解による Fe ナノ粒子合成法の概略。American Chemical Society より許可を得て、参考文献 10 から転載。

単分散の Fe および Co のナノ粒子の最も一般的な合成方法は、対応する有機金属前駆体、特にカルボニル化合物の熱分解によるものです。最近、我々は単分散 Fe ナノ粒子 ( $s < 7\%$ )

の簡易な一段階合成法（図 1）を報告しましたが、これは OAm を添加した 1- オクタデセン（ODE）（Aldrich 製品番号 O806）中で  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  を熱分解する方法です<sup>10</sup>。初期 Fe 粒子は、合成後の空気中での処理中に容易に酸化され、コアとシェルが共にアモルファス状態の 8 nm (直径)/2.5 nm の  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子（図 2a）が得られました。合成した  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子は、常温では、 $M_s$  が約 67 emu/g の超常磁性体です。この粒子から表面活性物質を除去すると、103 emu/g ( $\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) になりますが、この値はコアおよびシェルの寄与から計算した合計と近い値です。分散粒子を空気中でさらに酸化すると、磁性モーメントが急速に低下して激しい凝集が起こります（図 2c）。しかし、 $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  を用いて酸化を制御する方法によって、結晶性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の高密度シェルを Fe コア上に形成させて合成した場合、 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子中の Fe はより効率的に安定化します。その結果得られた  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  のコア/シェル型ナノ粒子（5 nm/5 nm）（図 2b）は、初期  $M_s$  が約 62 emu/g の粒子となります。制御せずに合成した粒子と比較すると、この酸化粒子のモーメント低下は非常にゆるやかで、空気中に 24 時間さらすと 56 emu/g で安定します（図 2c）。この  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  結晶で保護する方法は、金属 Fe を安定化させ、 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  の安定したコア/シェル型ナノ粒子を調製するのに有効であるといえます。同様に、Co 粒子も  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  結晶によって保護することができます<sup>11</sup>。

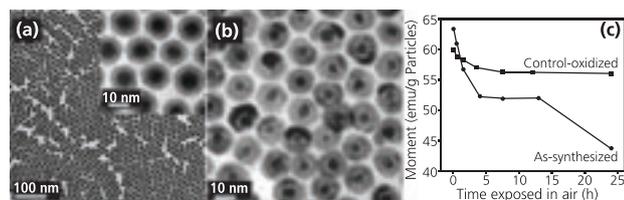


図 2. (a) 8 nm/2.5 nm の  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子の TEM 画像（右上は高分解画像）。(b) 酸化反応を制御して得られた 5 nm/5 nm の  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子の TEM 画像。(c) 室温で空気中にさらした時間に対する、 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  コア/シェル型粒子の磁気モーメントの変化。American Chemical Society より許可を得て、参考文献 10 から転載。

近年、Fe または Co の単分散ナノ粒子を調製する他の合成方法も数多く報告されています。たとえば、 $(\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2])_2$  を熱分解することによって 7 nm の Fe ナノチューブ<sup>12</sup> や、熔融塩腐食 (molten salt corrosion) によって中空 Fe ナノフレームが作製されています<sup>13</sup>。さまざまな結晶相を有する Co 粒子は、コバルトカルボニル分解またはコバルト塩還元の方法によっても合成されています<sup>14</sup>。Co ナノロッドは、 $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  の分解により得られました<sup>15</sup>。中空 Co 粒子は、CoO 酸化物の急速拡散と、OAm による酸化物の表面還元を同時に行うことにより作製されています<sup>16</sup>。

## 磁性合金ナノ粒子：FePt および FeCo

液相合成によって作られた磁性鉄 - プラチナ (FePt) 合金ナノ粒子には、高性能永久磁石および高密度データ記憶に応用できる大きな可能性が示唆されています<sup>1</sup>。この粒子の磁気特性は、粒子サイズだけでなく、その成分と構造によっても制御が可能です。fcc-FePt ナノ粒子は、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の分解と  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  (Aldrich 製品番号 523038) の還元を同時に行うことによって合成されました<sup>17</sup>。形状制御された FePt ナノ立方体およびナノロッドの合成、アニールおよび自己組織化も報告されています<sup>17,18</sup>。

ごく最近、MgO 被覆した fcc-FePt 粒子の熱アニール処理と MgO 除去により、分散 fct-FePt 粒子が作製されました<sup>19</sup>。まず  $\text{Mg}(\text{acac})_2$  (Aldrich 製品番号 129577) の分解により、MgO (Aldrich 製品番号 529699) を fcc-FePt の表面に被覆し、fcc-FePt/MgO ナノ粒子を 800°C でアニールします。次に希酸洗浄により MgO を除去し、オレイン酸と 1-ヘキサデカンチオール (Aldrich 製品番号 674516) を添加したヘキサン中で安定化します。fct-FePt 粒子の保磁力は、5 K で 2 T に、300 K で 1 T に達します。各合成段階後のナノ粒子の TEM 画像を図 3a から図 3c に示します。

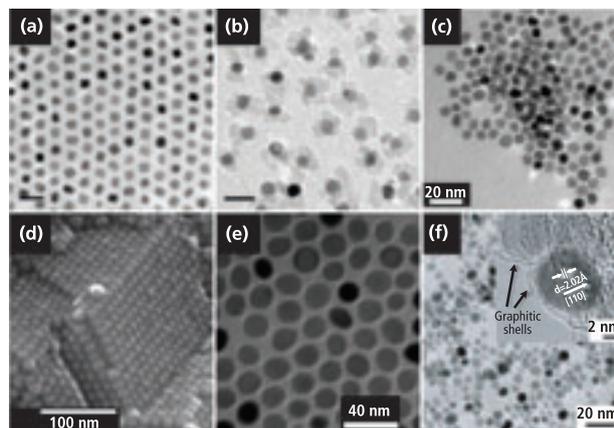


図 3. 各合成段階後のナノ粒子の TEM 画像。(a) 調製したままの未処理の fcc-FePt 粒子 (b) MgO 被覆し、アニールした FePt (c) シェル除去および表面改質後の分散 fct-FePt 粒子。以上、Wiley-VCH より許可を得て、参考文献 19 から転載。(d) 15 nm FeCo 粒子。Nature Publishing Group より許可を得て、参考文献 20 から転載。(e) 20 nm FeCo 粒子。American Chemical Society の許可を得て、参考文献 21 から転載。(f) 7 nm FeCo 粒子。差し込み画像は、グラファイト状のシェルを示す HRTEM。Nature Publishing Group の許可を得て、参考文献 22 から転載。

FeCo 合金は、室温での最高の磁気モーメントを持つ材料で、その飽和磁化は 245 emu/g に達します。均質の 15 nm FeCo 合金粒子（図 3d）( $M_s$ : 160 ~ 180 emu/g) は、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  と  $\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  を同時に分解することによって合成されました<sup>20</sup>。20 nm FeCo 粒子（図 3e）( $M_s$ : 207 emu/g) は、還元 ( $\text{Ar}+7\% \text{H}_2$ ) 雰囲気下の OAOAm 中で、 $\text{Fe}(\text{III})$  アセチルアセトナト (Aldrich 製品番号 517003) および  $\text{Co}(\text{III})$  アセチルアセトナト (Aldrich 製品番号 227129) のポリオール還元によって作製されました<sup>21</sup>。また、グラファイトシェルを有する空気中で安定した 7 nm FeCo 粒子が（図 3f）、化学蒸着の後にリン脂質 - ポリ (エチレングリコール) を用いた表面改質を行うことで作製されています<sup>22</sup>。

## 希土類金属ベースの $\text{SmCo}_5$ および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の硬質ナノ磁石

希土類元素および 3d 遷移金属から構成される希土類硬質磁石は、技術的に重要な永久磁石です。硬質磁石の研究では、高性能永久磁石に応用するための高い保磁力と残存磁化を持ったナノ複合磁石の開発が望まれており、2 つの希土類系、SmCo および NdFeB が中心でした。熔融回転法、ボールミルによる粉砕などの従来の物理的作製技術は、粒状の硬質磁性材料の合成によく用いられますが、最終的に得られる磁性結晶粒のサイズ制御には限界があります。よって単分散磁性ナノ粒子の調製に利用されている液相合成が、最近、ナノ構造の SmCo および NdFeB の磁石を作るために広く研究され

ています。

ポリビニルピロリドン (PVP) を利用したテトラエチレングリコール (TEG) (Aldrich 製品番号 110175) 中での Sm 硝酸塩および Co 硝酸塩の同時還元が、SmCo 磁石を作るために利用されました<sup>23</sup>。得られた 10x100 nm 刀状ロッド (図 4a) は、空气中で安定しており、少量の Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> を含む六方晶 SmCo<sub>5</sub> が主体の結晶でした。この粒子の固有保磁力および固有磁化は、それぞれ、室温で 6.1 kOe および 40 emu/g、10 K で 8.5 kOe および 44 emu/g でした (図 4b)。ナノ結晶 SmCo<sub>5</sub> 硬質磁石も、コア/シェル構造の Co/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子 (Co/Sm 原子比 4.3:1) を金属 Ca (Aldrich 製品番号 215147) と 900°C で反応させ、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を還元し、Sm および Co の間の界面拡散を促進することによって作製されました<sup>24</sup>。比較的低温での還元を促進し、SmCo<sub>5</sub> の大きな単結晶への焼結を防ぐために、分散媒として KCl (Aldrich 製品番号 409316) が使用されました。XRD によって、アニール生成物中に六方晶 SmCo<sub>5</sub> が確認され、HRTEM によって、ナノ結晶粒が存在していることがわかりました (図 4a)。保磁力は 100 K で 24 kOe、室温では 8 kOe に達し、残存モーメントは 40 ~ 50 emu/g でした (図 4b)。この液相反応および高温還元プロセスは、交換結合 SmCo<sub>5</sub>/Fe<sub>x</sub> ナノ結晶複合体の合成にも適用され、室温での最大保磁力は 11.6 kOe、残留モーメントは 90 emu/g に達しました (図 4c および図 4d)<sup>25</sup>。

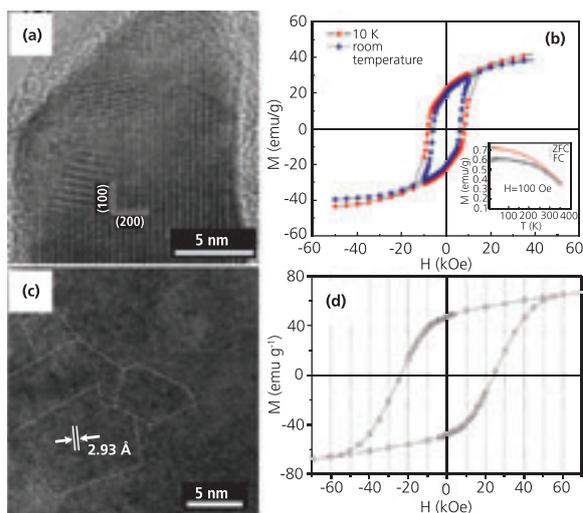


図 4. PVP プロセスによって作製された SmCo<sub>5</sub> 磁石。(a) HRTEM 画像、(b) 室温および低温 (10 K) でのヒステリシス曲線。American Institute of Physics より許可を得て、参考文献 23 から転載。Co/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元アニール処理によって作製されたナノ結晶 SmCo<sub>5</sub>。(c) HRTEM 画像、(d) 100 K での磁気測定。Wiley-VCH より許可を得て、参考文献 24 から転載。

## 結論

化学合成によるナノ粒子の研究開発が急速に進んだ結果、磁気特性および化学的安定性が制御された、さまざまな単分散磁性ナノ粒子が合成されています。本稿では、フェライト、金属、合金および希土類磁石などのよく知られた磁性ナノ粒子に関する、最近の開発状況をまとめました。これらの磁性ナノ粒子は、超常磁性体 ( $H_c = 0$ ) または強磁性体 ( $H_c > 1$  T) であり、磁気モーメント領域が、フェライトの示す約 80 emu/g から合金類の最高値である 200 emu/g を超える値の範囲を示します。これらの磁性ナノ粒子にはさまざまな応用が期待されています。たとえば、保磁力が高い硬質磁性ナノ粒子は将来の超高密度情報記憶材料に応用できる可能性があります。保磁力が低く、磁気モーメントが高い軟質磁性ナノ粒子は、電磁装置の重要な部品となります。交換結合した硬質磁性相と軟質磁性相からなる複合ナノ粒子は、最適なエネルギー積を持つ永久磁石材料として期待されています。超常磁性体ナノ粒子は、磁気共鳴画像 (MRI) のコントラスト改善および磁性流体温熱療法に応用できる可能性が高いことがわかっています。

## 謝辞

本磁性材料研究は「ONR/MURI N00014-05-1-0497」、「DARPA/ARO W911NF-08-1-0249」の助成により実施されました。

## References:

- (1) Tarascon, M.A.; Kurihara, L.K.; Carpenter, E.E.; Calvin, S.; Harris, V.G. *Inter. Mater. Rev.*, **2004**, 49, 125. (2) Cushing, B.L.; Kolesnichenko, V.L.; O'Connor, C.J. *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 3893. (3) Katz, E.; Willner, I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6042. (4) Sun, S.; Zeng, H.; Robinson, D.B.; Raoux, S.; Rice, P.M.; Wang, S.X.; Li, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 273. (5) Hyeon, T.; Lee, S.S.; Park, J.; Chung, Y.; Na, H.B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 12798. (6) Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hwang, N.-M.; Hyeon, T. *Nature Mater.*, **2004**, 3, 891. (7) Zeng, H.; Rice, P.M.; Wang, S.X.; Sun, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11458. (8) Xie, J.; Chen, K.; Lee, H.-Y.; Xu, C.; Hsu, A.R.; Peng, S.; Chen, X.; Sun, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7542. (9) Peng, S.; Sun, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 4155. (10) Peng, S.; Wang, C.; Xie, J.; Sun, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 10676. (11) Peng, S.; Xie, J.; Sun, S. *J. Solid State Chem.*, **2008**, 181, 1560. (12) Dumestre, F.; Chaudret, B.; Amiens, C.; Renaud, P.; Fejes, P. *Science*, **2004**, 303, 821. (13) Kim, D.; Park, J.; An, K.; Yang, N.-K.; Park, J.-G.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5812. (14) Murray, C.B.; Sun, S.; Doyle, H.; Betley, T.A. *MRS Bull.*, **2001**, 985. (15) Dumestre, F.; Chaudret, B.; Amiens, C.; Respaud, M.; Fejes, P.; Renaud, P.; Zurcher, P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 5213. (16) Nam, K.M.; Shim, J.H.; Ki, H.; Choi, S.-I.; Lee, G.; Jang, J.K.; Jo, Y.; Jung, M.-H.; Song, H.; Park, J.T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 9504. (17) Sun, S. *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 393. (18) Wang, C.; Hou, Y.; Kim, J.; Sun, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 6333. (19) Kim, J.; Rong, C.; Liu, J.P.; Sun, S. *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 906. (20) Desvaux, C.; Amiens, C.; Fejes, P.; Renaud, P.; Respaud, M.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Chaudret, B. *Nature Mater.*, **2005**, 4, 750. (21) Chaubey, G.S.; Barcena, C.; Poudyal, N.; Rong, C.; Gao, J.; Sun, S.; Liu, J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 7214. (22) Seo, W.S.; Lee, J.H.; Sun, X.; Suzuki, Y.; Mann, D.; Liu, Z.; Terashima, M.; Yang, P.C.; McConnell, M.V.; Nishimura, D.G.; Dai, H. *Nature Mater.*, **2006**, 5, 971. (23) Chinnasamy, C.N.; Huang, J.Y.; Lewis, L.H.; Latha, B.; Vittoria, C.; Harris, V.G. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 93, 032505. (24) Hou, Y.; Xu, Z.; Peng, S.; Rong, C.; Liu, J.P.; Sun, S. *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 3349. (25) Hou, Y.; Sun, S.; Rong, C.; Liu, J.P. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 91, 153117.

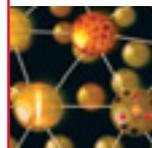
## 磁性ナノ粒子

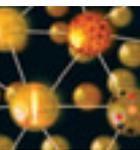
噴霧火炎法で作製したナノ粒子に関しては 6 ページ、貴金属ナノ材料に関しては 13 ページをご覧ください。

Metallic Element Z: Symbol	Name	Composition	Magnetic Properties	Physical Form	Particle Size (nm)	CAT. NO.
26: Fe	Iron oxide, magnetic nanoparticles solution	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	magnetization 30.6 emu/g (typical)	dispersion, 5 mg/mL in toluene	5 (average) 4.5-5.5 (TEM)	700320-5ML
26: Fe	Iron oxide, magnetic nanoparticles solution	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	magnetization 57.6 emu/g (typical)	dispersion, 5 mg/mL in toluene	9-11 (TEM) 10 (average)	700312-5ML
26: Fe	Iron oxide, magnetic nanoparticles solution	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	magnetization 80.1 emu/g (typical)	dispersion, 5 mg/mL in toluene	15 (average) 13.5-16.5 (TEM)	700304-5ML
27: Co	Cobalt, ≥99%	Carbon coated (magnetic) Carbon content < 8 wt. %	resistivity 6.24 μΩ-cm (20°C)	nanopowder	<50 (TEM)	697745-500MG
29: Cu	Copper iron oxide, 98.5% trace metals basis	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	nanopowder	<100 (BET)	641723-10G 641723-50G
30: Zn	Zinc iron oxide, >99% trace metals basis	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	nanopowder	<100 (BET)	633844-10G 633844-50G
39: Y	Yttrium iron oxide, 99.9% trace metals basis	Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-	nanopowder	<100 (BET) <50 (XRD)	634417-10G

## 磁性金属前駆体化合物

Metallic Element Z: Symbol	Name	Structure	CAT. NO.
21: Sc	Tris[ <i>N,N</i> -bis(trimethylsilyl)amide]scandium(III), 97%		547751-1G
24: Cr	Chromium(III) nitrate nonahydrate, 99.99+% trace metals basis	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> • 9H <sub>2</sub> O	379972-5G 379972-25G
25: Mn	Manganese(0) carbonyl, 98%	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	245267-1G 245267-10G
25: Mn	Manganese(II) nitrate hydrate, 99.99% trace metals basis	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> • xH <sub>2</sub> O	203742-25G 203742-100G
25: Mn	Manganese(II) acetylacetonate		245763-5G 245763-100G
26: Fe	Iron(III) nitrate nonahydrate, ≥99.999% trace metals basis	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> • 9H <sub>2</sub> O	529303-25G
26: Fe	Iron(II) acetate, 99.995% trace metals basis		517933-5G 517933-25G
26: Fe	Iron(II) acetate, 95%		339199-10G 339199-50G
26: Fe	Iron(II) acetylacetonate, 99.95% trace metals basis		413402-10G
26: Fe	Iron(III) ethoxide		697516-25ML
26: Fe	Iron(III) <i>tert</i> -butoxide dimer, 99.9% trace metals basis		698520-1G
27: Co	Cobalt(II) nitrate hexahydrate, 99.999% trace metals basis	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> • 6H <sub>2</sub> O	203106-10G 203106-50G
27: Co	Cobalt(II) acetate, 99.995% trace metals basis		399973-1G 399973-10G
27: Co	Cobalt(II) acetylacetonate, 97%		227129-50G 227129-250G





Metallic Element Z: Symbol	Name	Structure	CAT. NO.
28: Ni	Nickel(II) nitrate hexahydrate, 99.999% trace metals basis	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	203874-20G 203874-100G 203874-500G
28: Ni	Nickel(II) acetate tetrahydrate, 99.998% trace metals basis	$\left[ \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^- \right]_2 \text{Ni}^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	379883-10G 379883-50G
28: Ni	Nickel(II) acetylacetonate, 95%	$\left[ \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{O}^-)-\text{CH}_3 \right]_2 \text{Ni}^{2+}$	283657-5G 283657-25G 283657-50G
57: La	Lanthanum(III) nitrate hexahydrate, 99.999% trace metals basis	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	203548-25G 203548-100G 203548-500G
57: La	Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amide]lanthanum(III), 98%	$\begin{array}{c} \text{TMS}-\text{N}-\text{TMS} \\   \\ \text{TMS}-\text{N}-\text{La}-\text{N}-\text{TMS} \\   \quad   \\ \text{TMS} \quad \text{TMS} \end{array}$	547778-1G
58: Ce	Cerium(III) nitrate hexahydrate, 99.999% trace metals basis	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	202991-25G 202991-125G
58: Ce	Cerium(III) acetylacetonate hydrate	$\left[ \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{O}^-)-\text{CH}_3 \right]_3 \text{Ce}^{3+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	381403-50G 381403-250G
58: Ce	Cerium(III) 2-ethylhexanoate	$\left[ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^- \right]_3 \text{Ce}^{3+}$	445576-5G 445576-25G
59: Pr	Praseodymium(III) nitrate hexahydrate, 99.99+% trace metals basis	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	254053-5G
59: Pr	Praseodymium(III) acetylacetonate hydrate, 99.9+% trace metals basis	$\left[ \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{O}^-)-\text{CH}_3 \right]_3 \text{Pr}^{3+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	517674-5G 517674-25G
60: Nd	Neodymium(III) nitrate hydrate, 99.99% trace metals basis	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	217204-25G
60: Nd	Neodymium(III) acetylacetonate hydrate	$\left[ \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{O}^-)-\text{CH}_3 \right]_3 \text{Nd}^{3+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	460427-10G 460427-50G
62: Sm	Samarium(III) nitrate hexahydrate, 99.999% trace metals basis	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	518247-5G 518247-25G
62: Sm	Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amide]samarium(III), 98%	$\begin{array}{c} \text{TMS} \quad \text{TMS} \\   \quad   \\ \text{TMS}-\text{N}-\text{Sm}-\text{N}-\text{TMS} \\   \quad   \\ \text{TMS} \quad \text{TMS} \end{array}$	547980-1G
63: Eu	Europium(III) nitrate hydrate, 99.99% trace metals basis	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	254061-1G 254061-10G
63: Eu	Europium(III) acetylacetonate hydrate	$\left[ \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{O}^-)-\text{CH}_3 \right]_3 \text{Eu}^{3+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	393215-1G 393215-5G
64: Gd	Gadolinium(III) nitrate hexahydrate, 99.99% trace metals basis	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	451134-10G 451134-50G
64: Gd	Gadolinium(III) acetylacetonate hydrate, 99.9% trace metals basis	$\left[ \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{O}^-)-\text{CH}_3 \right]_3 \text{Gd}^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	331716-5G 331716-25G
65: Tb	Terbium(III) nitrate hexahydrate, 99.999% trace metals basis	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	217212-2G 217212-10G
66: Dy	Dysprosium(III) nitrate hydrate, 99.9% trace metals basis	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	298158-25G 298158-100G
67: Ho	Holmium(III) nitrate pentahydrate, 99.99% trace metals basis	$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	229687-5G 229687-25G
68: Er	Erbium(III) nitrate pentahydrate, 99.9% trace metals basis	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	298166-25G 298166-100G
69: Tm	Thulium(III) nitrate pentahydrate, 99.9%	$\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	325996-1G 325996-5G
70: Yb	Ytterbium(III) nitrate pentahydrate, 99.999%	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	217220-5G 217220-25G
70: Yb	Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amide]ytterbium(III), 98%	$\begin{array}{c} \text{TMS}-\text{N}-\text{TMS} \\   \\ \text{TMS}-\text{N}-\text{Yb}-\text{N}-\text{TMS} \\   \quad   \\ \text{TMS} \quad \text{TMS} \end{array}$	547875-1G

# Starbon<sup>®</sup> : ナノ構造メソポーラス材料の作製



Vitaly Budarin, James H. Clark\*,  
Rafael Luque, Robin White

Green Chemistry Centre, Department of  
Chemistry, University of York, Heslington,  
York YO10 5DD, UK

\*Email: jhc1@york.ac.uk

## はじめに

メソポーラス材料は、直径 2 ~ 50 nm の細孔を有する材料です。中でもメソポーラス「炭素質」材料については、表面化学および細孔サイズ分布を正確に制御するための方法が研究され、特に、クロマトグラフィー<sup>1</sup> および触媒<sup>2,3</sup> などへの応用で不利となる、マイクロポーラスの形成を最小限に抑える方法が開発されています。その 1 つの方法として、テンプレート法があります。一般的な手順としては<sup>4</sup>、メソポーラスシリカに炭素前駆体（たとえば、スクロース）を充填し、次にこれを一連の高温プロセスにより炭素化します。その後、フッ化水素酸または苛性ソーダ (NaOH) を用いてテンプレートを除去します。しかしこの方法は、反応ステップが多く、エネルギー集約的であり、さらに腐食性の強い化学物質を用いており、生成物には高い比率でマイクロポーラスが形成されます。そこで自然界をヒントに合成法を検討してみました。たとえば、デンプンはテンプレートとして利用可能な天然のナノチャンネルを持つ生体高分子構造を持っています。デンプンは水中で加熱するとその内部構造を開き、修飾しやすいメソポーラスネットワーク構造を形成します。これは、植物のデンプン顆粒の中で、ナノチャンネルをもつバイオポリマー構造体を形成する天然の力を利用したものです<sup>5,6</sup>。低温で、酸と加熱による処理をさらに進めると、膨張したデンプンのテンプレートは安定したナノ構造の炭素質メソポーラスネットワーク構造に変化することが明らかになりました。ナノ構造を持つ制御可能な物理化学的特性を備えた新規炭素ベース材料を作製する方法により、「Starbon<sup>®</sup>」と呼ばれる新しい材料カテゴリーが生まれました<sup>7-9</sup>。Starbon は、その表面分子構造が複雑であることから、クロマトグラフィー、触媒、環境修復などのさまざまな応用分野で利用することができ、また最近では、ナノ粒子の作製にも用いられています。

## Starbon の合成

我々の基本的な合成方法は、前駆体としてメソポーラス膨張デンプンを用いることで、テンプレート剤を使わずにメソポーラス炭素質材料（以下、Starbon）を合成することです<sup>7-9</sup>。Starbon 合成には、デンプン内部のアミロースおよびアミロペクチンポリマー鎖に備わった天然の力、すなわちデンプン自体を組織化された大きなメソポーラス構造体に組み立てる性質を利用します。この方法には 3 つの重要な段階があります（図 1）。まず、デンプン（通常トウモロコシ由来）を水中で加熱してゼラチン状にし、その後 5℃ に冷却して 1 ~ 2 日間静置すると、多孔質ゲルの塊を得ることができます。次に、そのゲルの中の水をエタノールで交換し、これを乾燥炉で乾燥させると、通常は 180 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> の表面積を持つ、メソポーラス構造が優勢なデンプンになります<sup>10,11</sup>。最後に、このメソポーラスデンプンに触媒量の有機酸（たとえば、*p*-トルエンスルホン酸（Aldrich 製品番号 402885））を加えて、真空中で加熱します<sup>12</sup>。加熱温度を 100 ~ 1400℃ の範囲で変えることにより、表面およびバルク特性を制御することのできる、さまざまな種類のメソポーラス炭素質材料の作製が可能です。図 1 に示すように、これらの材料には、粉末状のものもあれば安定した単一の形状のものもあります。

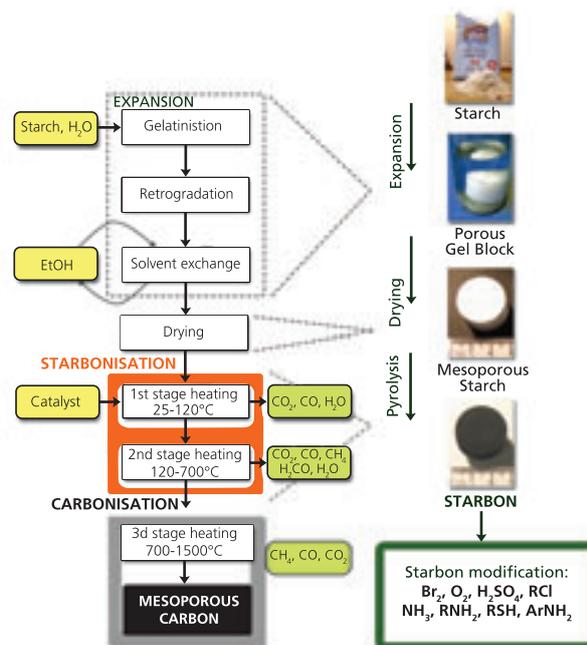


図 1. Starbon の合成方法

## Starbon の特性

Starbon の多孔質構造は膨張したデンプンに由来するものであり、これまでのメソポーラス炭素の合成に用いられているミセルをテンプレートとしたポリマー方式で起きるミセルのつぶれの問題を解決し<sup>13</sup>、構造を規定するためのシリカのようなメソポーラステンプレートを合成する必要がなくなります。Starbon および元のメソポーラスデンプンの SEM 写真が示すように、熱分解後もサンプル粒子の構造形態はよく保持されています (図 2)。

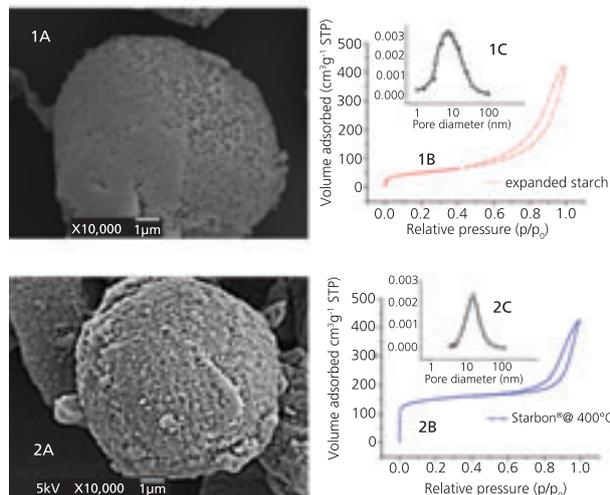


図 2. 1) 膨張したメソポーラスデンプンの構造特性。a) SEM, b) 吸脱着等温線, c) BJH 法による細孔分布曲線。2) 400°C で作製された Starbon の構造特性。a) SEM, b) 吸脱着等温線, c) BJH 法による細孔分布曲線

全細孔容積およびメソポーラス領域の平均細孔径は、炭化プロセスを通じて基本的には一定に保たれます。メソポーラス領域の平均細孔径は、約 10 nm であり、これは Starbon 構造中ではメソ孔が主体であることを示しています。炭化により全表面積に占めるマイクロポーラス領域の寄与は著しく増加しますが、実際の容積は、全細孔容積と比較して小さいことが分かります (表 1)。Starbon はこれらの構造特性のために、触媒やクロマトグラフィーのような応用に特に適したものになっています。

表 1. でんぷん、各種 Starbon の物理分析

Material	Surface Area m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		Pore Volume cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>		C/O atomic ratio		E <sub>DA</sub> <sup>d</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	Pore diameter (nm)
	BET	Mesoporous	Total	Mesoporous	EA <sup>c</sup>	XPS		
Ex-st <sup>a</sup>	184	160	0.62	0.61	1.20	1.10	7.4	7.6
Ex-st <sub>100</sub> <sup>b</sup>	230	170	0.67	0.66	1.20	1.30	8.2	8.6
Starbon@100 °C	179	171	0.67	0.61	1.26	1.34	6.9	10.5
Starbon@150 °C	172	137	0.68	0.58	1.55	1.99	6.5	10.4
Starbon@220 °C	151	90	0.57	0.42	2.71	2.73	10.5	16
Starbon@300 °C	293	60	0.53	0.37	3.43	3.79	17.7	17.2
Starbon@350 °C	332	65	0.56	0.38	5.0	5.1	18.2	16.8
Starbon@450 °C	475	70	0.22	0.32	6.01	6.04	20.6	14.5
Starbon@600 °C	528	153	0.62	0.43	7.53	7.55	24.4	12.1
Starbon@700 °C	538	158	0.73	0.55	8.54	8.5	26.6	10.6
Starbon@800 °C	600	167	0.63	0.43	8.6	8.6	25.8	7.0

<sup>a</sup> 膨張したデンプン

<sup>b</sup> 酸をドープした膨張デンプン

<sup>c</sup> EA - 元素分析 (elemental analysis)

<sup>d</sup> E<sub>DA</sub> - Dubinin-Astachov法によるエネルギー

Dubinin-Astachov 法によって測定された表面エネルギー、E<sub>surface</sub>(E<sub>DA</sub>) は、合成温度の上昇に伴って全般的に増加傾向を示しています。約 150°C まではデンプンの特性がよく保持され、これより高温になると、次第に炭素の特徴を示す物質へ変化します<sup>9,14</sup>。X 線光電子分光法 (XPS) でも、これを裏付ける結果が得られており、表面での炭素/酸素比が、膨張したデンプンの 1.2 から、800°C で調製された Starbon の 8.5 まで、ほぼ線形に増加しているのがわかります (表 1)。

材料の表面分析 (XPS) と比べて、バルク分析 (元素分析) の方が炭素/酸素比はいくらか小さくなりますが、元素分析にも炭化傾向が反映されています。このことは、炭化プロセスのメカニズムが外表面から始まり、その後、材料の内部バルクに至ることを示唆しています。

炭素的な特性が大きくなると、熱安定性が高まります。熱重量分析によると、加熱時の Starbon の分解の程度が、デンプンより低いことがわかります (デンプンおよび 450°C で調製した Starbon の重量減少は、それぞれ 90% および 23% です)。同じ条件下では、低温で合成した Starbon はデンプンより早く分解し始めますが、熱安定性および分解開始温度は、炭素特性が増すにつれて上昇し、最終的にデンプンの値を超えます。

Starbon を合成する際に起きる化学組成の変化も分析しました。材料の固体 <sup>13</sup>C CP/MAS (cross-polarization/magic angle spinning、交差分極/マジック角回転) NMR スペクトルは、デンプンから Starbon に移行する間に 3 つの主な化学変化が生じることを示しています。第一段階 (150 ~ 200°C) で、デンプン中の -CH<sub>2</sub>OH 基の一部が縮合してエーテル基が形成されます。第二段階 (200 ~ 300°C) では、デンプン中の残りの -CH<sub>2</sub>OH 基が縮合して、オレフィン基と共役結合したカルボニル基になり、脂肪族およびアルケン/芳香族の官能基を形成します。第三段階 (> 300°C) で、脂肪族基は、ほぼ完全に芳香族 π 電子系官能基に変換されます。拡散反射 FTIR (DRIFT) 分光法によって、-CH<sub>2</sub>OH 基の濃度が次第に低下して、脂肪族性が増加し、最終的には芳香族性が増加することが確認されています<sup>15</sup>。この Starbon への変化は、以前に報告された通常のデンプンを用いた場合と類似の変化を示しますが、各段階の変化は、かなり低い温度で生じます<sup>16</sup>。

TGA、 $^{13}\text{C}$  MAS NMR、DRIFT および XPS 分光法によって測定した Starbon の特性を **図 3** に要約します。デンプンから  $700^\circ\text{C}$  を超えて得られるグラファイト状構造体に至るまでに、存在する官能基の疎水性が徐々に増加していることがわかります。

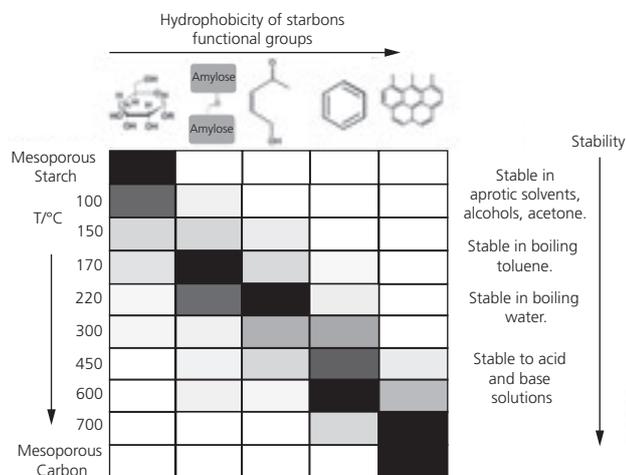


図 3. 調製温度が Starbon 表面の官能性に与える影響

$100 \sim 700^\circ\text{C}$  の温度領域で調製された Starbon も、化学的改質により物理的、化学的特性を変えられる可能性があることに注目しなければなりません。 $^{13}\text{C}$  MAS NMR および DRIFT 分光法によって得られたデータから、デンプンおよび炭素の両方に典型的な官能基が存在することが示されています。これは、この材料の化学的修飾に、炭素質材料に適した方法（たとえば、臭素化、アミノ化など）<sup>17</sup> だけではなく、デンプン<sup>10</sup> に対して適用できる方法（たとえば、シリル化、アルキル化、エステル化、エーテル化など）も用いることができる可能性があるということを意味しており、将来的に新規ハイブリッド材料の作製への応用が期待されています。

## Starbon の応用

デンプンの分解メカニズムに関する知見から、特定のアプリケーションへの利用のために Starbon を調製する際の最適温度を予測することができます。 $250^\circ\text{C}$  までは Starbon 中にデンプンの官能性が残るので、鏡像異性体のクロマトグラフ分離のようなデンプンに特有の応用例<sup>18</sup> が、Starbon でも可能になります。予備的研究では、液体クロマトグラフィーに対する固定相として有効であり、置換フェロセン化合物の標準試験混合物を分離するのに使用できることがわかっています。

最近、低温で調製されたスルホン化芳香族炭素質材料が効率的な固体酸触媒であることが見いだされました。 $300 \sim 600^\circ\text{C}$  の温度で調製された Starbon は芳香族性を有しているので、この材料をスルホン化することによっても、有用な固体酸材料が得られます。特に、アルコール水溶液中の二価カルボン酸の反応において、高い活性度と Starbon 酸特有の性質が得られることがわかりました<sup>19,20</sup>。水中での二価有機酸のエステル化反応を選んだ理由は、以下の 3 点です。まず第一に、(ジ)カルボン酸は近い将来、バイオマス（生物系有機資源）を利用した新たな仕組みにおいて、バイオ-プラットフォーム分子（構成要素、building block）として汎用化学物質やスペシャリティケミカル（機能性材料）の大量生産に用いられると予想されます。第二に、ポリマーや燃料添加剤、

溶剤などの製造においてジエステルを中間体として使用することができるため、エステル化は有機酸、特にジカルボン酸の最も有用な変換の 1 つです。第三に、伝統的なエステル化方式は非選択的であり、かつ、可溶性無機酸を使用するため、反応後にこれを分離する必要があり、有害な廃棄物が発生します。

異なる温度で調製された Starbon をベースとした Starbon 酸は、エステル化した二価酸のそれぞれに対して最適な触媒活性度を持ち、温度が少し異なるだけで、活性度は急激に低下することがわかりました。Starbon 酸の最も興味深い特徴は、おそらく、最高触媒活性度温度が化合物によって変化することです（**図 4**）。すなわち、コハク酸（Aldrich 製品番号 398055）は約  $400^\circ\text{C}$ 、フマル酸（Aldrich 製品番号 240745）は  $450^\circ\text{C}$ 、イタコン酸（Aldrich 製品番号 I29204）は  $550^\circ\text{C}$  で活性度が最高になります。

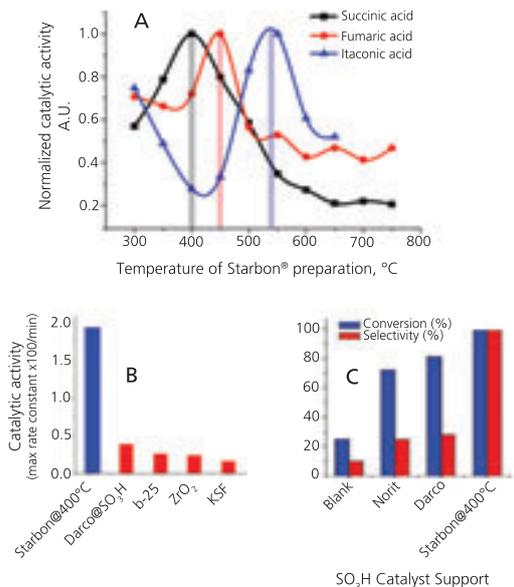
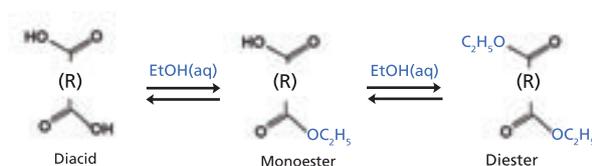


図 4. A) コハク酸、フマル酸およびイタコン酸のエステル化における、元になった Starbon の調製温度に対する Starbon 酸の触媒活性度（値は標準化してあります）。最大触媒活性度：コハク酸 ( $400^\circ\text{C}$ ,  $k = 32 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )；フマル酸 ( $450^\circ\text{C}$ ,  $k = 5.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )；イタコン酸 ( $550^\circ\text{C}$ ,  $k = 15.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )。B) 典型的な無機固体触媒と比較した、コハク酸エステル化反応における Starbon 酸の活性度。C) 硫酸触媒担体と比較した、コハク酸エステル化反応における Starbon 酸の活性度。

Starbon はこの他に、貴金属触媒の固体担体にも応用されます。Starbon 上に担持されたパラジウム金属が、ヨードベンゼン（Aldrich 製品番号 I7632）とメチルアクリレート（Aldrich 製品番号 M27301）との典型的な Heck 反応における高活性触媒であることがわかりました。この場合も、材料の表面化学の制御が重要であるのは明らかであり、 $220^\circ\text{C}$  で調製された Starbon が、最も高効率であることが見出されています。

## 結論

本稿では、ナノ構造体を作製する新しい手法について説明しました。この手法は簡便で、天然材料を利用でき、既存のテンプレート方式に共通した煩わしくてエネルギー集約的な合成ステップを避けることができる方法であり、物理化学的特性を容易に制御できる新規の炭素ベース材料が得られます。この方法は、植物のデンプン顆粒の中でナノチャンネルをもつバイオポリマー構造体を形成する、天然の力を利用したものです。水中でデンプンを加熱するだけで内部構造が開き、天然の自己組織能力によって、次第にバイオポリマー・らせん構造が結合して、固有のメソポーラスネットワーク構造を持つデンプンゲルが形成されます。次に、このメソポーラス構造が加熱分解によって固定され、Starbon と命名された新しい材料となります。Starbon は、化学的・機械的安定性に優れ、表面エネルギーの制御が可能であり、メソポーラス容積が極めて大きく、化学的官能性の付与が簡単な複雑な表面分子構造を持っています。こうした優れた特性により、Starbon にはクロマトグラフィー、触媒、吸着、その他多くの応用分野で利用される可能性があります。

## 謝辞

この研究は EPSRC による資金の助成を受けています。また、平素より有益な議論をしている York Clean Technology Centre のメンバーに感謝いたします。試料分析では、Mr. P. Elliott および Ms. M. Stark の協力を得ると共に、技術的なアドバイスも頂きました。ここに感謝いたします。

### References:

- (1) Poole, C. F. *The Essence of Chromatography*; Elsevier: New York (2003).
- (2) Sayari, A. *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1840.
- (3) Joo, S.H. et al., *Nature*, **2001**, *412*, 169.
- (4) Ryoo, R.; Joo, S.H.; Jui, S. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 7743.
- (5) Calvert, P. *Nature*, **1997**, *389*, 338.
- (6) Daniels, D.R.; Donald, A.M. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 1312.
- (7) Starbon® is a registered trademark of the University of York.
- (8) Milkowski, K.; Clark, J.H.; Doi, S. *Green Chem.*, **2004**, *6*, 189.
- (9) Budarin V.; Clark J.H.; Deswarte F.E.I.; Hardy J.J.E.; Hunt A.J.; Kerton F.M. *Chem. Commun.*, **2005**, 2903.
- (10) Doi S.; Clark J.H.; Macquarrie D.J.; Milkowski K. *Chem. Com.*, **2002**, 2632.
- (11) White, R.J.; Budarin, V.L.; Clark, J.H. *ChemSusChem*, **2008**, *1*, 408.
- (12) Budarin, V.; Clark J.H.; Hardy, J.J.E.; Luque, R.; Milkowski, K.; Tavener, S.J.; Wilson A.J. *Angew. Chem.*, **2006**, *45*, 3782.
- (13) Lu, A.; Li, W.; Schmidt, W.; Schüth F. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, *80*, 117.
- (14) Budarin, V.; Clark, J.H.; Tavener, S. J. *Chem. Commun.*, **2004**, 524.
- (15) Lua, A.; Yang, T. J. *Colloid Interf. Sci.*, **2004**, *274*, 594.
- (16) Zhang, X.; Golding, J.; Bugar, I. *Polymer*, **2002**, *43*, 5791.
- (17) Budarin, V.; Clark, J.H.; Tavener, S.J.; Wilson, K. C. *Chem. Commun.*, **2004**, *23*, 2736.
- (18) Hess, D. C. H.; Burger, G.; Musso, H. *Angew. Chem.*, **1978**, *90*, 645.
- (19) Budarin, V.L.; Clark, J.H.; Luque, R.; Macquarrie, D.J. *Chem. Commun.*, **2007**, 634.
- (20) Budarin, V.L.; Clark, J.H.; Luque, R.; Macquarrie, D.J.; Koutinas, A.; Webb C. *Green Chemistry*, **2007**, *9*, 992.

## メソポーラス材料

### メソポーラス炭素

Name	Composition	Particle Size	Pore Structure	Spec. Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	CAT. NO.
Carbon, mesoporous, Starbon® 300	C/O Ratio 3.2-3.6	-	mesoporosity 0.44-0.46 cm <sup>3</sup> /g microporosity ≥ 0.13 cm <sup>3</sup> /g, hydrophilic pore surface	>300 (BET) ≥130	702110-5G
Carbon, mesoporous, Starbon® 800	C/O Ratio 8.3-8.9	-	mesoporosity 0.4-0.7 cm <sup>3</sup> /g microporosity 0-0.2 cm <sup>3</sup> /g, hydrophobic pore surface	150-500 (BET)	702102-5G
Carbon, mesoporous	-	particle size distribution 45 ± 5 μm	average pore diameter 100 Å ± 10 Å pore volume 0.488 cm <sup>3</sup> /g	>200	699640-5G
Carbon	-	particle size <200 nm (DLS)	average pore diameter 64 Å total pore volume 0.342 cm <sup>3</sup> /g	>200	699632-5G
Carbon	-	particle size <200 nm (DLS)	average pore diameter 137 Å, graphitized	70	699624-5G

Starbon® is a registered trademark of the University of York.

### その他のメソポーラス材料

Name	Composition	Particle Size (μm)	Pore Structure Type	Pore Structure Dimension	Spec. Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	CAT. NO.
Silica, mesostructured	SiO <sub>2</sub>	-	MCM-41 type (hexagonal)	pore size 2.3-2.7 nm pore volume 0.98 cm <sup>3</sup> /g	~1000 (BET)	643645-5G 643645-25G
Silica, mesostructured	SiO <sub>2</sub>	-	MSU-F (cellular foam)	pore volume 2.31 cm <sup>3</sup> /g	562	560979-10G
Silica, mesostructured	SiO <sub>2</sub>	3.05 (avg.)	HMS (wormhole)	pore size 3.9 nm (avg.) pore volume 1.76 cm <sup>3</sup> /g	910	541036-5G 541036-25G
Silica, mesostructured	SiO <sub>2</sub>	-	MSU-H (large pore 2D hexagonal)	pore size ~ 7.1 nm pore volume 0.91 cm <sup>3</sup> /g	~750 (BET)	643637-5G 643637-25G
Aluminosilicate, mesostructured	aluminum ~ 3%, (SiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>y</sub>	-	MCM-41 (hexagonal)	pore size 2.5-3 nm pore volume 1.0 cm <sup>3</sup> /g	940-1000 (BET)	643653-5G 643653-25G
Aluminosilicate, mesostructured	aluminum 3.0% (mol), (SiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>y</sub>	-	Al-MSU-F (cellular foam)	pore volume 2.03 cm <sup>3</sup> /g	605 (BET)	643629-5G 643629-25G
Aluminum oxide, mesoporous	-	5.65 (avg.)	MSU-X (wormhole) molecular sieve	average pore size 3.8 nm	-	517747-5G
Aluminum oxide, mesoporous	-	4.4 (avg.)	MSU-X (wormhole) molecular sieve	pore size 6.5 nm	-	517755-5G 517755-25G

# 単層カーボンナノチューブの製造、特性評価および利用法



Richard Jansen and Philip Wallis\*  
SouthWest NanoTechnologies, Inc.  
2501 Technology Place  
Norman, OK 73071  
\*Email: pwallis@swentnano.com

## はじめに

カーボンナノチューブは、優れた特性をもつ大きな可能性を秘めた材料です。本稿では、単層カーボンナノチューブ (SWNT, SWCNT: single-walled carbon nanotubes) の物理化学的性質およびその特性評価について簡単に述べます。SWNT の将来性を探る研究の現状と、その商業化の状況について説明します。簡単な比較紹介を除き、SWNT と密接な関係にある多層カーボンナノチューブ (MWNT, MWCNT: multi-walled carbon nanotubes) については、ここでは触れません。

1991年に単層カーボンナノチューブが Iijima<sup>1</sup> によって発見されて以来、世界中の学术界と産業界の両方で研究開発が進み、その製造方法の確立、特性評価および用途開発に向けて、多大な投資が行われてきました。その理由は非常に明白です。つまり、この材料が注目すべき性質と構造形態の多様性を持ち、その特性にはそれぞれユニークな変化が見られる点です。

SWNT と MWNT には類似点もありますが、大きく異なる点もあります。MWNT は、いくつかの単層ナノチューブを入れ子にしたものと考えられます。同軸円筒状の層の数は、最も少ないものでは2、多いものでは100以上になることもあります。したがって、典型的な SWNT の直径が 0.7 ~ 2.0 nm であるのに対して、MWNT の直径は 50 nm にもなります。一般に MWNT を複合材料として使用した場合、電気的、機械的特性に大きく寄与するのは外側の層だけであるため、たとえば、SWNT の添加量を MWNT よりも少量にできる可能性があります。これら2種類のナノチューブのうち、単層ナノチューブは強度が極めて高く、電気的に高い導電性または半導体性であるため、多層ナノチューブよりも高い注目を集めています。室温での熱伝導度は既知のどの材料と比べても遜色なく、単位質量当たりの表面積が非常に大きく、そして、独特の光学特性を示します。このようにさまざまな点において特徴的な性質を持つため、SWNT には広範囲の材料や素子の性能を改善できる材料としての可能性が開かれています。

## カーボンナノチューブの構造

単層カーボンナノチューブは、フラーレンに似た、 $sp^2$  混成炭素の1つの同素体です。構造は、グラファイトと同様の6員炭素環から成る円筒状チューブであると考えられます。この円筒状チューブは、一端または両端がバッキーボールまたはフラーレンの構造の半球で閉じていることもあります。

SWNT の特性の多くはそのカイラリティによって決まるので、SWNT の構造を理解するためには、ナノチューブのカイラリティの概念を理解する必要があります。カイラリティとその意味を理解するためのツールとして、図1に示した「カイラリティマップ」という概念があります。

1個の SWNT は、原子1個分の厚さのグラファイトシートを巻いてチューブ状にしたものとして考えることができます (図1の左下図)。カイラリティは、シートを巻く方向と直径の両方を表すことができます。カイラリティマップにおいて各 SWNT は、2つの整数、 $(n, m)$  で表され、前述したように、個々の SWNT の特性の多くがカイラリティによって決まります。たとえば、 $n = m$  の場合、円筒面の切り口からアームチェア型ナノチューブ、 $m = 0$  の場合、ジグザグ型と呼びます。また、カイラリティマップ上に青で示された SWNT は金属の特性を示し、 $n = m$  または  $n - m = 3i$  ( $i$  は任意の整数) のチューブです。それ以外の黄色で示した SWNT は半導体性であり、カイラスペクトルの長さによって異なるバンドギャップを示します。

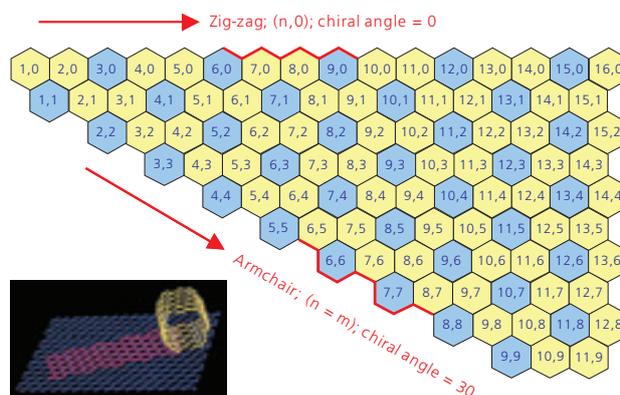


図1. 形成可能な SWNT を示すカイラリティマップ。SWNT の特性は、差し込み図に示したように、巻き方によって制御されます。たとえば、アームチェア構造、もしくは  $m - n$  が3の倍数の SWNT は金属性となります。

## 単層カーボンナノチューブの特性

### 機械的特性

個々の SWNT は、鋼よりも非常に高い強度を持ちます。SWNT の引っ張り強度の計算値は、同じ重さでは (重量は 1/16) 鋼の約 100 倍になります。これまで測定された最大値は予測理論値の約半分であり<sup>2</sup>、おそらく構造欠陥が原因と考えられます。

### 電気的特性

個々の SWNT の電流容量は銅または金より高く、 $10^9 \text{ amp/cm}^2$  です<sup>3</sup>。半導体性の SWNT の電子移動度は、シリコンより高くなります。

### 光学的特性

SWNT は特異的な光吸収応答性および蛍光応答性を持ち、カイラリティごとに特有の吸収・蛍光スペクトルを示します。一般に、SWNT を用いたコーティングはスペクトルの可視および赤外領域で透過性が高いため、SWNT はディスプレイ、

太陽電池、エレクトロルミネッセンス照明などの分野で利用できる透明導電性材料として、ITOに代わる理想的な材料の候補とされています。

### 熱的特性

単層ナノチューブの室温での熱伝導度は、既知の材料の中でも熱伝導度が最も高いと一般に考えられているダイヤモンドまたは面内方向のグラファイトの値に匹敵します。

## 単層カーボンナノチューブに関する課題

従来、純度、選択性、分散性などの点において技術的な課題があったため、これまでSWNTの応用範囲は限定されてきました。現在、これら課題の解決に向けて多くの新たな進展が見られています。

### 純度

SWNTの作製にはさまざまな製造プロセスが関わるため、生成物にはある程度の残留触媒や他の形態の炭素が混入します。SWNTを利用するには多くの場合、これらの不純物を除去して純度を高めるための二次プロセスが必要になります。近年、製造の際に生じる不純物を最小限に抑える合成法が商業的に可能となっています。

### 選択性

先に述べたように、SWNTはカイラリティの異なるチューブの混合体で、その中には導電性のものであれば、半導体性のももあります。多くの分野では、たとえば半導体性と金属性のようにチューブのタイプを区別することが望まれます。また、ある応用分野では、明確に定義された異なるカイラリティを持つチューブを分離することが望まれます。実験室規模では非常に高度な選択性を持つ合成方法が報告されており<sup>4</sup>、スケールアップ可能なプロセスの開発が進められています。特に、CoMoCAT<sup>®</sup>触媒CVDプロセスのような製造工程では、“合成したまま”のSWNTに特定のカイラリティに対して高い選択性が見られるため、二次精製プロセスの収率がかなり高くなることが明らかになっています。

### 分散性

SWNTを分散させることは難しく、その一因としてチューブ間のファンデルワールス力によってロープ状または束状（バンドル）になる傾向があることが知られています。しかし、適当な界面活性剤を用いると水溶液中に分散させることが可能で、小さな束、または個々のチューブとして存在させることができます。SWNTの水溶液にDNAやデオキシコール酸（Aldrich製品番号D6750）およびコール酸ナトリウム（Sigma製品番号C6445）のような表面活性分子を加えて超音波処理すると、束になったSWNTを剥離することができます。分散溶液中のナノチューブの剥離の程度を定量化するために、TanおよびResasco<sup>5</sup>は、光吸収スペクトルから共鳴吸収比率（resonance ratio）の概念を定義しました。共鳴吸収バンド面積を非共鳴吸収バックグラウンド面積で割ったこの比率を求めると、絶対吸収に関係なく結果を容易に比較することができます。このパラメーターを用いて分散剤の有効性を評価することができます。

また、樹脂および熱可塑性プラスチック中ではSWNTバンドルのからみ合いによって粘性が著しく大きくなるために、SWNTの分散が制限されます。この問題に関しては、さまざ

まな企業や研究機関にて開発された各種方法によって処理することが可能で、SWNTを用いた新しいハイブリッド材料の開発が進んでいます。

## SWNTの合成

SWNTの製造にはさまざまな方法が用いられています。レーザーアブレーションプロセス、炭素アークプロセスおよびCVDプロセスがあり、HiPCo<sup>®</sup>プロセスのようなガス触媒、またはCoMoCAT<sup>®</sup>プロセスのような担持触媒のどちらかを用います。レーザーアブレーションプロセスは、主に研究用材料の作製に用いられます。炭素アークプロセスでは1.4～2.0 nmの直径を持つ、長さの長いチューブが作製されますが、不純物が非常に多く含まれるため、多くの応用分野では大規模な精製が必要となります。CVDプロセスはより大量のSWNTを製造する最良の方法であり、そしてCoMoCAT<sup>®</sup>プロセスは生産規模に関して拡張性が最も高いと考えられます。このCoMoCAT<sup>®</sup>プロセスでは規模はるかに小さいものの、石油精製に用いるのと同様の流動床反応炉（図2）を使用します。

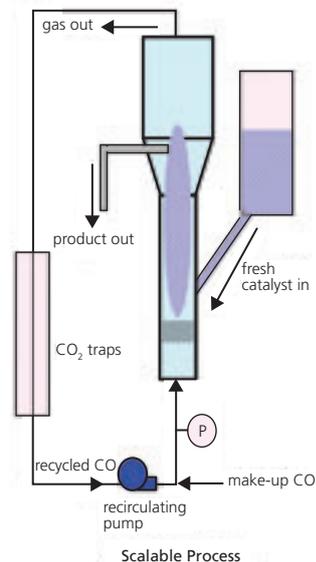


図2. CoMoCAT<sup>®</sup>プロセスを用いたSWNTの製造に用いられるスケールアップ可能な流動床反応炉の概略図。

このCoMoCAT<sup>®</sup>方式では、典型的な全圧が1～10 atmの純COガスフロー中において700～950℃でのCO不均化反応（COおよびCO<sub>2</sub>への分解）によってSWNTが成長します。我々は、触媒および反応炉の開発に関して3年にわたって研究を行い、さまざまな触媒成分の調整や運転条件について特性を詳細に調べ、試験を実施しました。その結果、かなりの量のSWNTを1時間未満で成長させることが可能で、90%を超えるSWNT選択性を維持することのできるプロセスを開発し、触媒性能にとって重要なCoとMoの間の相乗効果を発見しました。これら2つの金属を低いCo:Mo比でシリカ担体上に同時に担持させた場合に高効率となり、それぞれの金属が分離した状態の場合は、非選択的になります。図3に、CoMoCAT<sup>®</sup>方式によるSWNT選択的合成の結果を示します。

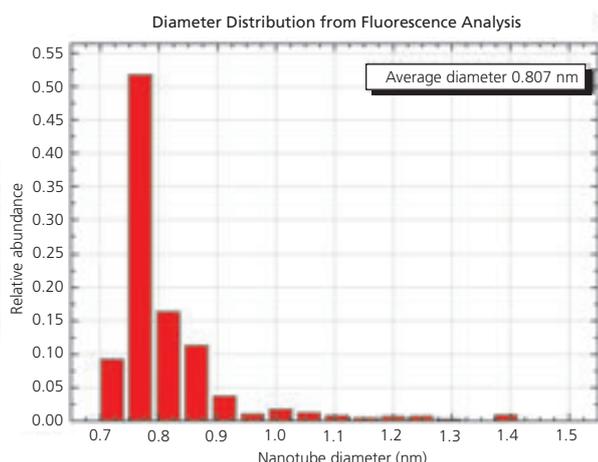


図3. CoMoCAT®プロセスで作製されたSWNT (SG65)の直径分布ヒストグラム。直径分布が非常に狭く、チューブの90%は直径が0.72～0.92 nmであり、52%のチューブはカイラリティが(6,5)型です。

CoMoCAT®プロセスには、2つのユニークな特徴があります。一つは、容易にスケールアップ可能であることと、もう一つは、反応炉を大きくしても触媒固有の選択性が高く保たれることです。よって、CoMoCAT®プロセスには低コストで高品質という2つの利点が得られます。この担持触媒を用いた方法には、合成時のカイラリティ制御がかなりの程度まで可能になるという特徴的な性質も持っています。

## SWNTの評価および品質保証

前述のように、カーボンナノチューブの特性は個々のSWNTのカイラリティによって変化します。現時点では、すべてのSWNTはさまざまなカイラリティのチューブから成る混合物として製造されるので、その材料の特性は、カイラリティの割合に依存することになります。SWNT材料の構造を解明するために、SEM、TEM、AFM、STMなどの観察技術から、UV-Vis-NIR、フォトルミネセンス、ラマンなどの分光法にまで及ぶ、多くの解析技術が用いられています。Miyataらは、これに加えて、SWNTの光学スペクトルを用いて同定したカイラリティを確認するためにX線回折を用いました<sup>6</sup>。さらに、熱重量分析法(TGA: thermogravimetric analysis)が、酸化の開始、最大酸化速度、および製品中の残留触媒の質量を決定するために広く用いられています。TGA曲線から純度の妥当な推定値が得られる場合もあります。

TEMおよびSEMは、SWNTの純度を評価するために広く採用されてきました。しかし、これらの方法は純度を定量的に見積もるには信頼性が不十分です。典型的なTEMまたはSEMの画像には、面積1～4 μm<sup>2</sup>で重量約1 pgの材料が用いられます。したがって、全体の純度に関する有意な結果を得るためには、巨視的サンプル全体をランダムに写した多くの顕微鏡写真を解析することになります。さらに、精製されていない典型的なSWNT材料に見られる異なる種の相対的割合を客観的に決定するための適正なアルゴリズムがありません。TEMおよびSEMは、生成物の構造に関する有益な情報を与えてくれますが、慎重に用いる必要があり、純度についての定性的指標に過ぎないと考えべきです。

一定した高品質のSWNTを確実に製造するために、比較的簡単で一般に利用できる測定法としてラマン分光法、吸収分光法および熱重量分析法(TGA)があります。この3つの方法を組み合わせて使うことにより、その結果が純度および品質の一貫性における優れた指標となります。しかし、SWNTの

応用がさらに進むと、SWNTの性能を評価するために純度データに加えて、電気伝導度の測定のような機能試験が必要になると考えられます。

## ラマン分光法による分析

ラマン分光法は、SWNT材料中の詳細なカイラリティの分布を決定し、純度を評価するために広く用いられてきました。ラマンスペクトルには、SWNTに関して非常に重要な3つの領域があります。まず、約120～300 cm<sup>-1</sup>のRadial Breath Mode (RBM)はSWNTに特有のもので、ナノチューブ直径が伸縮する振動に由来し、次の式からチューブの直径を決定することができます。

$$v = \frac{238}{d^{0.93}}$$

ここで、dはnm単位のSWNTの直径、vは波数cm<sup>-1</sup>です。

存在するカイラリティの全体像を把握するために、励起周波数の異なるいくつかのレーザーを使って測定することが重要です。Jorioらは、SWNTを励起するために連続可変レーザーを用いて、SWNT®SG 65のカイラル構造を解析しました<sup>7</sup>。

SWNTのラマンスペクトル中には、さらに2つのバンドが見られます。1300～1350 cm<sup>-1</sup>にあるDバンドは不規則炭素(格子欠陥)に由来するピークであり、また、1500～1586 cm<sup>-1</sup>にあるGバンドは、グラファイト状物質からのtangential stretchingモードに対応するものです。これらGバンドとDバンドの高さの比は、SWNTの純度の尺度として広く使われてきました。しかし、Gバンドは共鳴バンドであり、Dバンドと比べてはるかに強いので、この比率を測定する際には注意が必要です。おそらく、G:D比が大きいことはSWNT純度が高いことのための必要条件であり、純度を保証するのに十分な情報ではないと考えるのが妥当であると思われる。よって純度の決定にはこのパラメータと合わせて他の方法を用いる必要があります。たとえば、他の形態のグラファイト状炭素によってGバンドが強まることもあります。

上述の注意に従えば、さしあたってSWNTの純度の尺度としてラマンG:D比を用いることができます。SWNT®SG 65の典型的なラマンスペクトルを図4に示します。品質保証の点からは、RBM領域を大まかな純度の「フィンガープリント」として用いることができます。

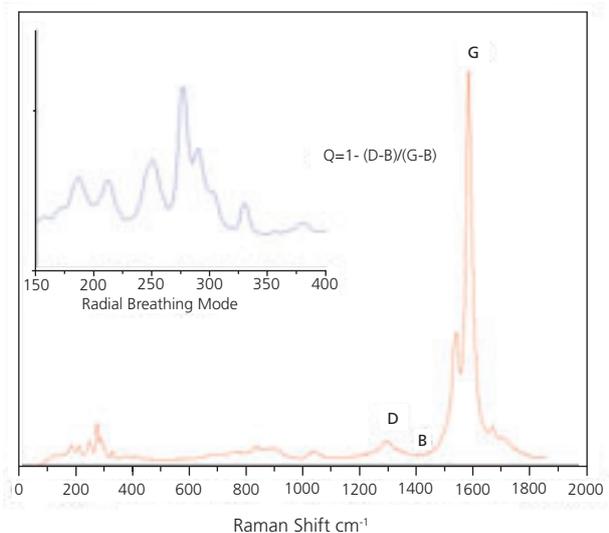


図4. 633 nmレーザーにより得られた、SWNT®SG 65の典型的なラマンスペクトル

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

## 光吸収分光法

UV-Vis-NIR の領域における光吸収 (OA : optical absorption) 測定では、 $\pi$ -プラズモンに起因するバックグラウンドの上に重なって、個々のカイラル指数 ( $n, m$ ) の特性を示すピークが見られます。たとえば<sup>8-9</sup>、(6, 5) 型は、566 nm および 976 nm で吸収し、これに対応して 983 nm の蛍光を発生します。(7, 6) 型 SWNT は、645 nm および 1024 nm で吸収し、1030 nm の蛍光を発生します。これらの個々のピークは、SWNT の純度を推定するためのベースとして使われています<sup>10</sup>。Nair ら<sup>11</sup> は、スペクトルのベースラインの計算手法を開発し、これにより、個々の ( $n, m$ ) 型に対するピークの高さと面積を計算することが可能となりました。単純化のために、通常は測定した光吸収スペクトルをエネルギー単位に変換して、SWNT の特性評価に重要な領域でのバックグラウンドを差し引きます。図 5 に、SWeNT®SG 65 の典型的な光吸収スペクトルをエネルギー単位に変換して示しました。一方、差し込み図には、このスペクトルを変換前の形で示しており、吸収を波長の関数としてプロットしてあります。最も強いピークの高さ (P2B) と、全信号の積分値 (S2B) の測定値を用いて、製品の品質にばらつきが少ないことを示すことができます。我々は、ある一つのチューブタイプが優勢に含まれている SWeNT®SG 65 (Aldrich 製品番号 704148) および SWeNT®SG 76 (Aldrich 製品番号 704121) のナノチューブの制御パラメータとして主に P2B を用いています。P2B は、350 nm と 1350 nm の間のスペクトルの最大ピークの高さをその波長におけるバックグラウンドで割ったものと定義されます。

$$P2B = \frac{(6, 5) \text{ または } (7, 6) \text{ の信号ピークの高さ}}{\text{バックグラウンドピークの高さ}}$$

ここで説明した光吸収分光法は、SWNT サンプルを分散させ、遠心分離した後に測定した光吸収スペクトルを使用している点に注意する必要があります。この方法は、全体の純度というより、むしろカイラリティ制御を測定する手段として用いられます。また、特定の波長における遠心分離の前後の吸光度を測定すると、SWNT の分散性の割合についての情報が得られます。

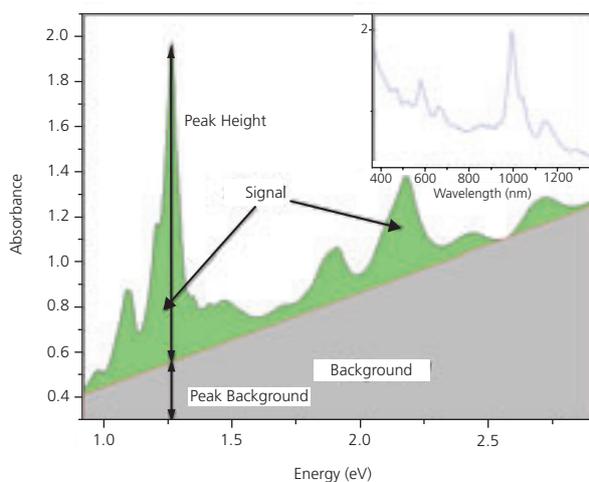


図 5. SWeNT®SG 65 の光吸収スペクトル。最大ピークは、(6, 5) 型ナノチューブに対応します。

## 熱重量測定分析

熱重量測定分析 (TGA) を用いて、材料の純度を評価することができます。SWeNT®SG65 SWNT の典型的な TGA 曲線を図 6 に示します。これまでの研究の結果、TGA の微分曲線における第一のピークは SWNT の酸化を示しており、第二のピークはアモルファス炭素以外の他の形態の炭素の存在を示すことがわかっています。TGA 分析により決定される品質パラメータは T1% と、625°C における残留質量です。

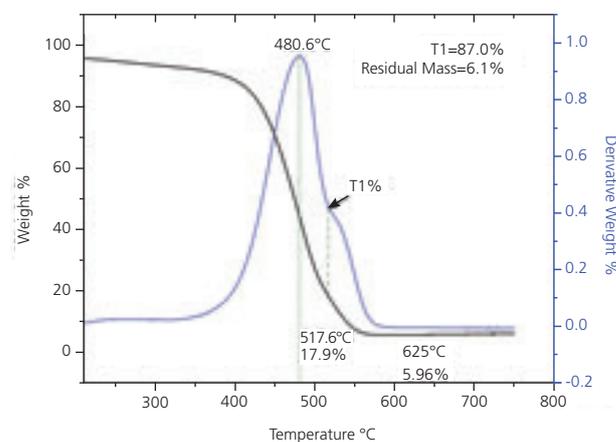


図 6. SWeNT®SG 65 の熱重量測定分析 (TGA)。625°C 付近における微分曲線の小さなピークは、材料の加熱に伴う残留触媒の変化によるものです。

図 6 に示したように、T1% は、制御パラメータとして測定されます。一般に、この測定では SWNT 含有量が 3 ~ 5% 低めに推定されることがわかっています。T1 の位置は、微分曲線の 2 つのピークの間極小値に取ります。微分曲線に第 2 の明確なピークがない場合には、T1 は変曲点に取ります。重量減少% を記録し、サンプル中の水分による初期の重量減少に関する補正を行った、サンプル中の炭素のパーセントとしての最終値 T1% を、次の式から計算します。

$$T1\% = \frac{\text{初期重量} - \text{測定された T1\%}}{\text{初期重量} - \text{残留質量}}$$

625°C における残留質量の測定では、材料中の非炭素質含有量が得られます。残留質量は、200°C における重量減少に対して正規化されたパーセントとして表現されます。

$$\text{残留質量} = \frac{625\text{°C における重量損失}}{\text{初期重量損失}}$$

## SWNT の用途

SWNT は多くの優れた特性を持つため、幅広く応用されています<sup>12</sup>。その機械的強度は極めて高く、強化炭素繊維<sup>13</sup>、強化樹脂および強化エラストマーに利用されています。また、導電率が高く、表面積が大きいことを利用して、導電性ポリマーブレンドやフィルム、改良リチウムイオン電池、およびスーパーキャパシタを作製することが可能です。その光学特性により、ディスプレイの電極、太陽電池、さらには新規の固体照明技術への用途が開けています。半導体性を示す SWNT は、論理回路、不揮発性記憶素子、センサーおよびセキュリティタグに応用することができます。新しい SWNT の用途は、この分野で活躍する科学者や技術者の創造性があれば、今後ますます広がり続けるとも考えられます。

## 結論

発見当初、SWNTは非常に高い注目を集め、驚くほど多くの研究が行われたにもかかわらず、今日では、その商業利用に関しては期待に反する結果となっています。これは、おそらく、商業化を阻んでいる実際的な問題について十分に理解されていないことによるものと思われます。しかし、以下の基礎分野では最近着実な進展が見られ、開発が進んでいます。

**計測学および品質管理：**「測定が可能であれば、改良が可能」という概念がここで適用されます。今日では、SWNTの特性を適切に評価し、商業化に必要な品質の安定性を保証するための技術が確立されています。近々、NIST (National Institute of Standards and Technology、米国国立標準技術研究所) は校正用の標準参照物質を販売する予定であり、商業化の実現に向けたよい事例となっています。

**選択性の向上：**商業規模で製造された製品の「合成された時」のカイラリティ分布をかなり狭めることのできる方法が報告されています。これは、ほぼランダムなカイラリティ分布のチューブよりもさらに高度の構造選択性が要求される分野のニーズによって開発されたものです。また、二次処理によって選択性を高める研究にも期待が集まっています。

**分散性：**近年、SWNTを分散させるための優れた添加剤が開発され、インクや複合材料に配合することが可能となっています。

**製造工程のスケールアップ：**この5年間で、スケールアップ可能なSWNT製造プロセスが開発され、十分発展したことで、純度が高く、特性制御が可能で、品質の一貫したSWNTを商業規模で供給することができるようになりました。

**Trademarks:** SWeNT® and CoMoCAT® and registered trademarks of Southwest Nanotechnologies, Inc. HiPCo® is a registered trademark of Carbon Nanotechnologies, Inc.

### References:

- (1) Iijima, S. *Nature*, **1991**, 354, 56. (2) Meo, M.; Rossi, M. *Composite Science and Technology*, **2006**, 66, 1597. (3) Tans, S.J.; Devoret, H.; Thess, A.; Smalley, R.E.; Geerligns, L.J.; Dekker, C. *Nature*, **1997**, 386, 474. (4) Arnold, M.S.; Green, A.A.; Hulvat, J.F.; Stupp, S.I.; Hersham, M.C. *Nature Nanotechnology*, **2006**, 1, 60. (5) Tan, Y.; Resasco, D.E. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 14454. (6) Miyata, Y.; Yanagi, K.; Maniwa, Y.; Tanaka, T.; Kataura, H. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 15997. (7) Jorio, A.; Santos, A.P.; Ribeiro, H.B.; Fantini, C.; Souza, M.; Viera, P.M.; Furtado, C.A.; Jiang, J.; Balzano, L.; Resasco, D.E.; Pimenta, M.A. *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, 075207. (8) Bachtlo, S.M.; Strano, M.S.; Kitrell, C.; Hauge, R.H.; Smalley, R.E.; Weisman, R.B. *Science*, **2002**, 298, 2361. (9) Lolli, G.; Zhang, L.; Balzano, L.; Sakulchaichareon, N.; Tan, Y.; Resasco, D.E. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 2108. (10) Itkis, M.E.; Perea, D.E.; Jung, R.; Niyogi, S.; Haddon, R.C. *J. Amer. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3439. (11) Nair, N.; Usrey, M.; Kim, W.-J.; Braatz, R.D.; Strano, M.S. *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 7589. (12) Rensselaer Polytechnic Institute. Ajayan and Zhou. <http://www.rpi.edu/locker/38/001238/pdfs/applications%20of%20nanotubes.pdf>. (accessed Mar 03 2009). (13) Jorio, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. (Eds.). *Carbon Nanotubes, Topics in Applied Physics.*; Springer-Verlag, New York (2008).

## 未修飾カーボンナノチューブ

### 単層カーボンナノチューブ (SWNT)

SWCNT Grade	Description	CNT Purity	Production Method	CNT Size	CAT. NO.
SWeNT® CG-100	-	>75% carbon basis, carbon > 90%	Produced by CoMoCAT® catalytic CVD process	L 450-2300 nm (mode: 800nm; AFM), diameter 0.7 - 1.3 nm	704113-250MG 704113-1G
SWeNT® SG-76	(7,6) chirality	>80% carbon basis, carbon > 90%	Produced by CoMoCAT® catalytic CVD process.	L 300-2300 nm (mode: 800nm; AFM), diameter 0.7 - 1.1 nm	704121-250MG
SWeNT® SG-65	(6,5) chirality	>80% carbon basis, carbon > 90%	Produced by CoMoCAT® catalytic CVD process.	L 450-2000 nm (mode: 900nm; AFM), diameter 0.7 - 0.9 nm	704148-250MG
-	-	40-60 wt. % carbon basis, carbon ≥ 70%	Produced by Arc method	diam. × L 2-10 nm × 1-5 μm (bundle dimentions) 1.3-1.5 nm (individual SWNT diameter)	698695-1G 698695-5G

SWeNT® and CoMoCAT® are registered trademarks of Southwest Nanotechnologies.

### 多層カーボンナノチューブ (MWNT)

CNT Type	CNT Purity	Production Method	CNT Size	CAT. NO.
Carbon nanotube, multi-walled	>90% carbon basis, carbon > 90%	Produced by CVD method	diam. × L 110-170 nm × 5-9 μm	659258-2G 659258-10G
Carbon nanotube, multi-walled	>90% carbon basis, carbon > 90% (trace metal basis)	Produced by Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD)	O.D. × I.D. × L 10-15 nm × 2-6 nm × 0.1-10 μm	677248-5G 677248-25G
Carbon nanotube, multi-walled	>95% carbon basis, carbon content > 95% (trace metal basis)	Produced by CVD method.	O.D. × I.D. × L 7-15 nm × 3-6 nm × 0.5-200 μm, bundled	694185-1G 694185-5G 694185-25G
Carbon nanotube, multi-walled	>99% carbon basis, carbon > 99% (total metals impurities)	CVD followed by HCl demineralization	O.D. × L 6-13 nm × 2.5-20 μm 12 nm (average diameter, HRTEM) 10 μm (average length, TEM)	698849-1G

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

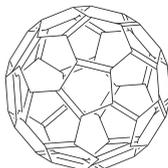
## ナノチューブ・アレイ

CNT Type	CNT Purity	Production Method	CNT Size	Surface Coverage	Substrate Dimensions	CAT. NO.
Carbon nanotube array, multi-walled, vertically aligned on silicon wafer substrate	>99.9% carbon basis, Carbon content > 99.9% (structured (sp <sup>2</sup> ) carbon. <0.1% amorphous (sp <sup>3</sup> ) carbon.)	Produced by PECVD method (plasma-enhanced chemical vapor deposition)	diam. × L 100 nm ±10% × 30 μm ±10%	surface coverage ~2 × 10 <sup>9</sup> CNT/cm <sup>2</sup> (~20/μm <sup>2</sup> )	(1cm X 1cm Si wafer substrate, {100}, 650-1000μm thick, low n-doped (phosphorus), resistivity 1-30 ohm-cm.)	687804-1EA
Carbon nanotube array, multi-walled, vertically aligned on copper wafer substrate	>99.9% carbon basis, Carbon > 99.9% (structured (sp <sup>2</sup> ) carbon. <0.1% amorphous (sp <sup>3</sup> ) carbon.)	Produced by PECVD method (plasma-enhanced chemical vapour deposition)	diam. × L 100 nm ±10% × 30 μm ±10%	surface coverage ~2 × 10 <sup>9</sup> CNT/cm <sup>2</sup> (~20/μm <sup>2</sup> )	(1cm X 1cm X 0.05cm high conductivity low-oxygen copper substrate)	687812-1EA

## 官能基を導入したカーボンナノチューブ

CNT Type	CNT Purity	Extent Of Labeling	CNT Size	Solubility	CAT. NO.
Carbon nanotube, single-walled, carboxylic acid functionalized	80-90% carbon basis	extent of labeling atom% carboxylic acid 3 - 6	diam. × L 4-5 nm × 0.5-1.5 μm (bundle dimensions)	DMF 1.0 mg/mL H <sub>2</sub> O 0.1 mg/mL	652490-250MG 652490-1G
Carbon nanotube, single-walled, octadecylamine functionalized	80-90% carbon basis	extent of labeling 30 - 40 wt. % (ODA)	diam. × L 2-10 nm × 0.5-2 μm (bundle dimensions)	chloroform, soluble tetrahydrofuran >1 mg/mL methylene chloride, soluble carbon disulfide >1 mg/mL toluene, soluble benzene, soluble	652482-10MG 652482-100MG
Carbon nanotube, single-walled, poly(ethylene glycol) functionalized	80-90% carbon basis	extent of labeling 30 wt. % (PEG), M <sub>w</sub> ~600 g/mol (PEG)	diam. × L 4-5 nm × 0.5-0.6 μm (bundle dimensions)	H <sub>2</sub> O 5 mg/mL	652474-100MG
Carbon nanotube, single-walled, polyaminobenzene sulfonic acid functionalized	75-85% carbon basis	extent of labeling 65% (PABS, typical), average M <sub>w</sub> 400-600 g/mol (PABS)	diam. × L 1.1 nm × 0.5-1.0 μm (bundle dimensions)	ethanol 0.05 mg/mL H <sub>2</sub> O 5.0 mg/mL, As determined by near-IR absorbance spectroscopy. DMF 0.1 mg/mL	639230-100MG
Carbon nanotube, single-walled, amide functionalized	80-90% carbon basis	extent of labeling per 4 - 8 atom % (amide groups)	diam. × L 4-6 nm × 0.7-1.0 μm (bundle dimensions)	DMF 0.5-1.0 mg/mL, with sonication acetone 0.5-1.0 mg/mL, with sonication alcohols 0.5-1.0 mg/mL, with sonication	685380-100MG

## フラーレン化合物

Name	Structure	Purity	Solubility	CAT. NO.
Fullerene-C <sub>60</sub>		sublimed, 99.9%	organic solvents, soluble	572500-250MG 572500-1G
		99.5%	organic solvents, soluble	379646-100MG 379646-1G 379646-5G
		98%	organic solvents, soluble	483036-1G 483036-5G
[5,6]-Fullerene-C <sub>70</sub>		99%	benzene, soluble toluene, soluble	482994-10MG 482994-100MG 482994-500MG
Fullerene-C <sub>76</sub>	-	98%	-	482951-5MG
Fullerene-C <sub>84</sub>		98%	-	482986-5MG



# Aldrich® Materials Science Catalog

## Your Materials Matter

材料科学研究に必須の 4,000 品目を掲載

- 代替エネルギー
- マイクロ/ナノエレクトロニクス
- 有機エレクトロニクス/フォトンクス
- 書籍、実験器具
- 金属及びセラミックス科学
- ナノ材料
- 高分子化学



カタログのご請求は下記アドレス、もしくは [sialjpts@sial.com](mailto:sialjpts@sial.com) まで。  
無料でお送りいたします！ [www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/mscatalog](http://www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/mscatalog)

SIGMA-ALDRICH®



# Interactive Periodic Table

無機・有機金属化合物製品を「周期表」で検索が可能です！

これらの製品を周期表の元素をクリックすることで簡単に検索できるようになりました。

- 純金属
- 金属塩類
- 金属酸化物
- ナノマテリアル
- ゼルーゲル法用有機金属・無機塩類
- 蒸着用有機金属前駆体

シグマアルドリッチでは、61の金属元素に関する製品を取り扱っております。

[www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/metalcera](http://www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/metalcera)からお試しください。

SIGMA-ALDRICH®

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

材料科学研究でお困りのことはございませんか？

# Material Matters™

Aldrich 材料科学分野の季刊テクニカルニュースレターです。

最新のトピックス、第一線研究者によるレビュー  
アプリケーションノートなどをご紹介します

## 既刊特集内容(カッコ内は号数)

- ナノ材料の応用最前線 (2-1)
- 水素貯蔵材料 (2-2)
- 有機エレクトロニクス (2-3)
- 先端金属および合金 (2-4)
- 3次元ナノおよびマイクロ構造 (3-1)
- ナノスケール表面改質 (3-2)
- 生体材料 (3-3)
- 代替エネルギー (3-4)
- ナノ材料とその合成方法 (4-1)



定期的にお送りいたします！ 新規登録募集中！

お申込は、以下の URL をご利用ください。 <http://www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/mscatalog>  
または、 [sialjp@sial.com](mailto:sialjp@sial.com) へ「Material Matters 定期送付希望」と明記の上ご連絡ください。

・本カタログに掲載の製品及び情報は2009年7月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。最新の情報は、弊社Webサイト ([sigma-aldrich.com/japan](http://sigma-aldrich.com/japan)) をご覧ください。  
・掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください。  
・弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品、家庭用その他試験研究以外の用途には使用できません。

**SIGMA-ALDRICH®**

**シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社**

〒140-0002 東京都品川区東品川12-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL:03-5796-7330 FAX:03-5796-7335

E-mail: [sialjpts@sial.com](mailto:sialjpts@sial.com)

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL:03-5796-7320 FAX:03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ

SAJ1100 2009.7

**SIGMA-ALDRICH®**