

*Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2023*

# 微粒子合成化学・講義

**<http://www3.tagen.tohoku.ac.jp/~mura/kogi/>**  
**E-mail: [mura@tohoku.ac.jp](mailto:mura@tohoku.ac.jp)**

多元物質科学研究所 村松淳司

# 講義計画

4月11日	第1回 講義紹介・物理化学の本質について
4月18日	第2回 生活の周りのナノ粒子・コロイド
4月25日	第3回 生活の周りのナノ粒子・コロイド
5月9日	第4回 微粒子の分散・凝集
5月16日	第5回 微粒子の分散・凝集
5月23日	第6回 DLVO理論－詳説
5月30日	第7回 DLVO理論－詳説
6月6日	第8回 単分散粒子の合成理論
6月13日	第9回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月20日	第10回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月27日	第11回 環境触媒
7月4日	第12回 吸着現象と触媒
7月11日	第13回 単分散粒子合成と触媒調製法
7月18日	第14回 単分散粒子合成と触媒調製法
7月25日	第15回 微粒子合成化学

# ゲルゾル法

東北大学多元研における研究

杉本, 村松, 蟹江による, ユニークな単分散粒子合成法!

2023/6/20

微粒子合成化学

# 単分散粒子合成のための一般的指針

## ～ゲルゾル法はどうアプローチしたか？

成長する粒子を濃厚ゲル内に固定化し、ブラウン運動抑止。

1. 核生成と粒子成長の分離
2. 粒子間凝集の防止
3. 粒子前駆体の確保

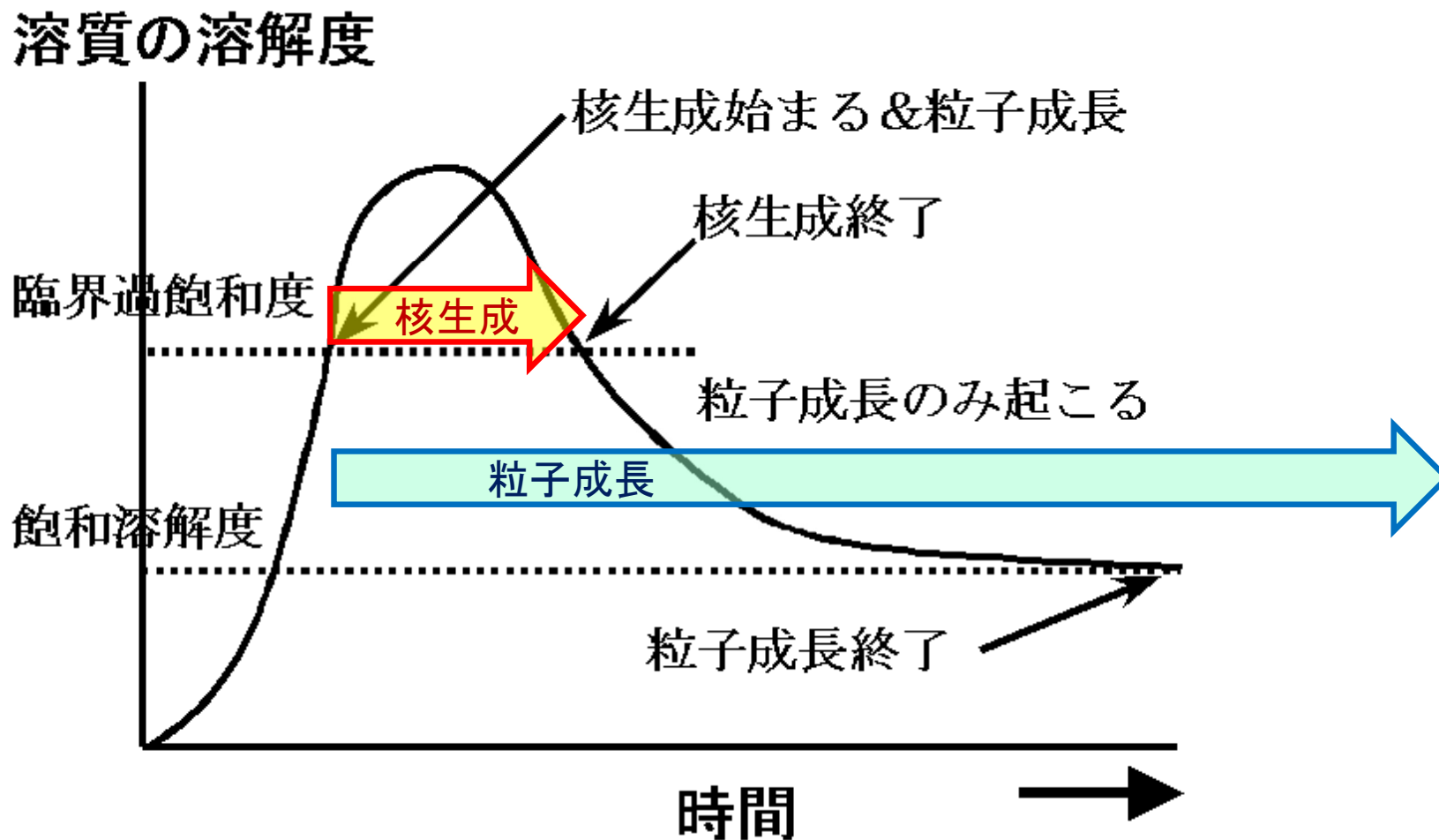
(T. Sugimoto, Adv. Colloid Interface Sci. 28, 65 (1987).)

ゲルゾル法における前駆体として濃厚ゲルや錯体を想定。

ゲルゾル法においても核生成と粒子成長の分離は可能。

# LaMerモデル

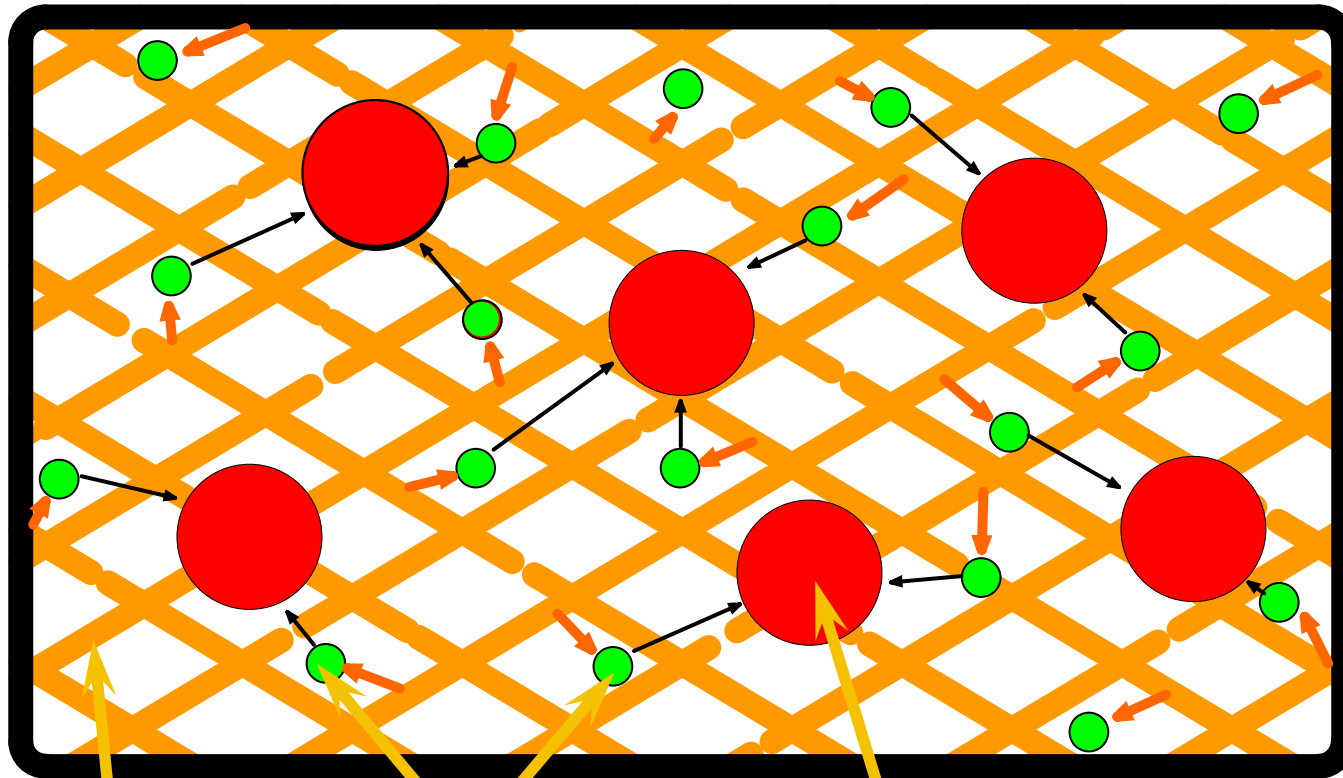
固液混合相中の液相は、希薄系と何ら変わらない！



「核生成と粒子成長の分離」  
それぞれの時間の差を大きくすることで、見かけ上、分離できる。

# ゲルゾル法の例

## ～ ヘマタイト単分散粒子合成 ～



ゲル網  
 $\beta\text{-FeOOH}$

モノマー  
直接の前駆体

成長する粒子  
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

## 凝集防止機構

ヘマタイト( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )粒子が  
 $\beta\text{-FeOOH}$ ゲル網に固定化  
される

↓  
ブラウン運動がきっかけとな  
る凝集機会が失われる

↓  
ゲル網の中で順調に成長

非晶質水酸化鉄  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

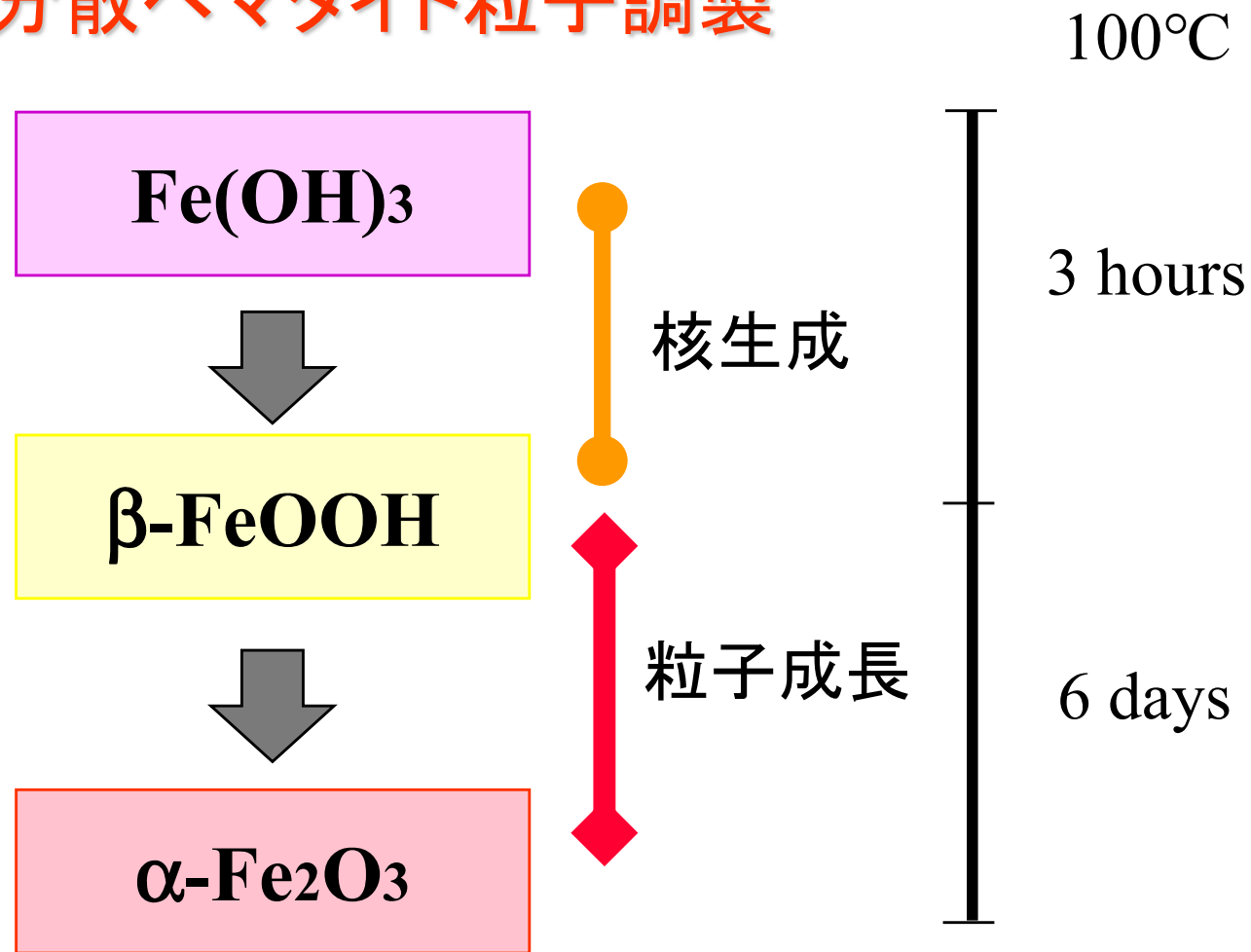
↓  
含水酸化鉄(アカガナイト)  
 $\beta\text{-FeOOH}$

↓  
 $\alpha$ 酸化鉄(ヘマタイト)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

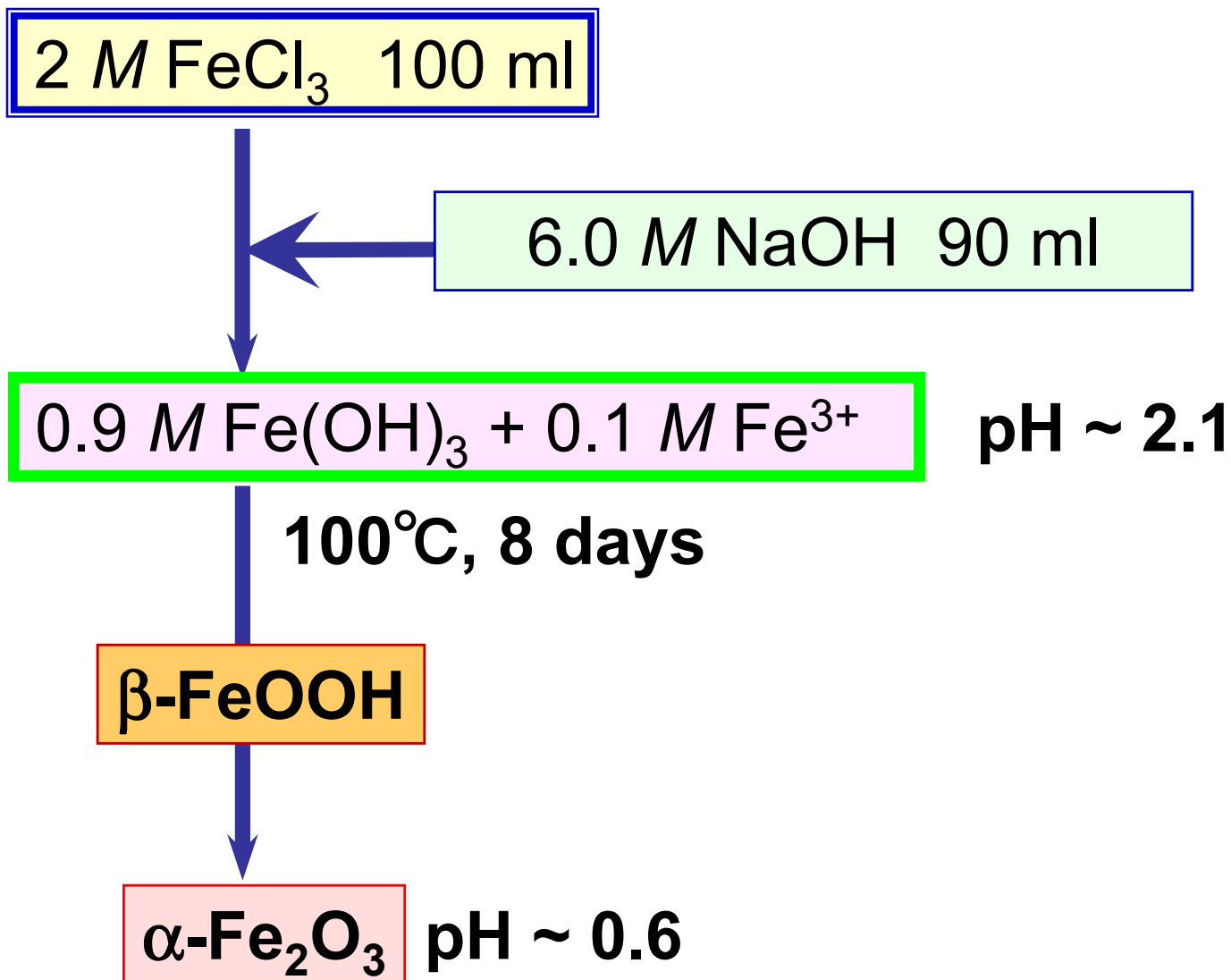
溶解・再析出機構

# ゲルゾル法

## 単分散ヘマタイト粒子調製



# 実際の実験では

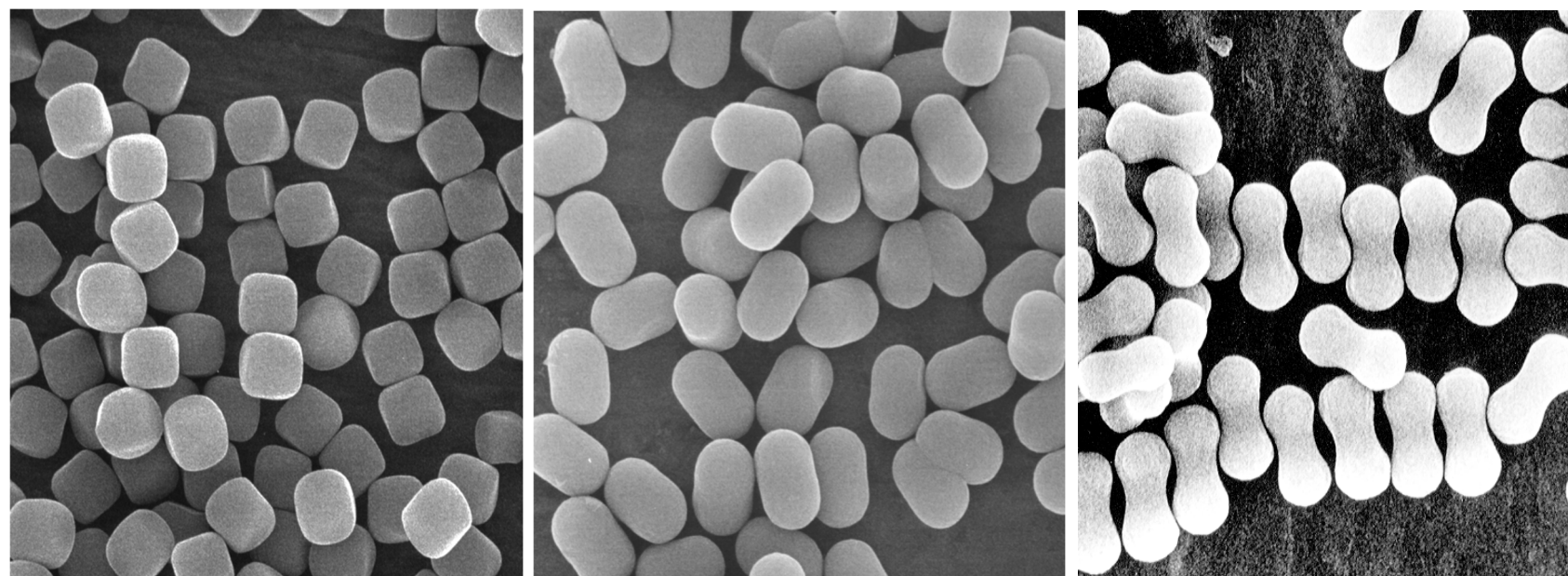




# ヘマタイト単分散粒子の大量合成

- 1) ヘマタイト粒子が生成する溶液条件(温度、pH等)を設定
- 2)  $\beta$ -FeOOH が中間化合物として形成され、最終的には副生成物なしでヘマタイトのみが生成
- 3) 核形成は最初の最大 8 時間だけで終了し、その後粒子は 1 週間成長する
- 4) 粒子を水酸化第二鉄と $\beta$ -FeOOHのゲルネットワークに捕捉し、ブラウン運動のように容易に移動できないようにすることにより、粒子間の凝集を完全に抑制する

ゲルゾル法による  
単分散ヘマタイト粒子の合成



2μm

## ゲル-ゾル法の要点

ゲル-ゾル法の要点はつぎのとおりである

- 1) 固相前駆体の溶質濃度はLaMerモデルにしたがい、十分に下げ、制御できる範囲とする。
- 2) 前駆体溶質の供給源を別途用意する。
- 3) 濃厚溶液中で粒子が凝集しないようにする。

# 濃厚水酸化ニッケル懸濁液からの 均一金属ニッケル粒子の合成

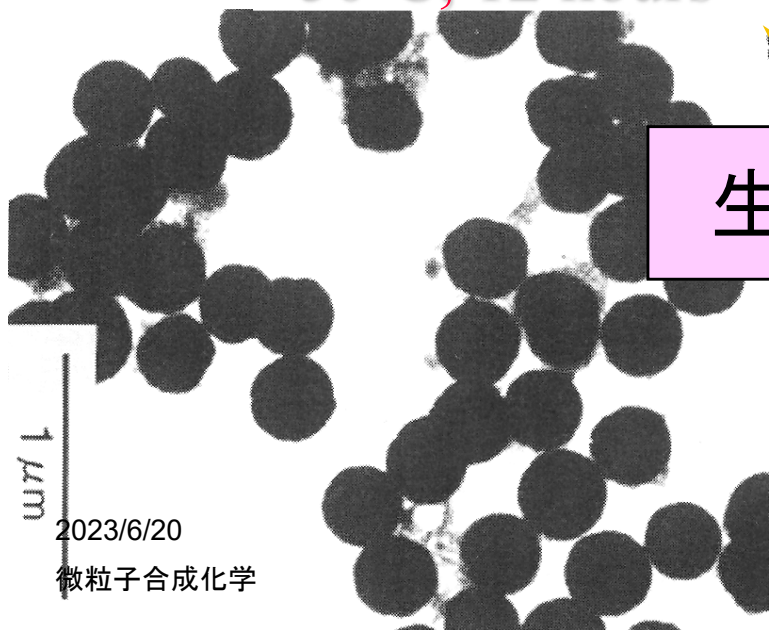
Ni(OH)<sub>2</sub> 懸濁液  
With PEG

NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>添加

50°C, 12 hours

生成物

- 0.1 M Ni(OH)<sub>2</sub> + 4 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>
- 0.5 wt% PEG (分子量400,000)



2023/6/20

微粒子合成化学

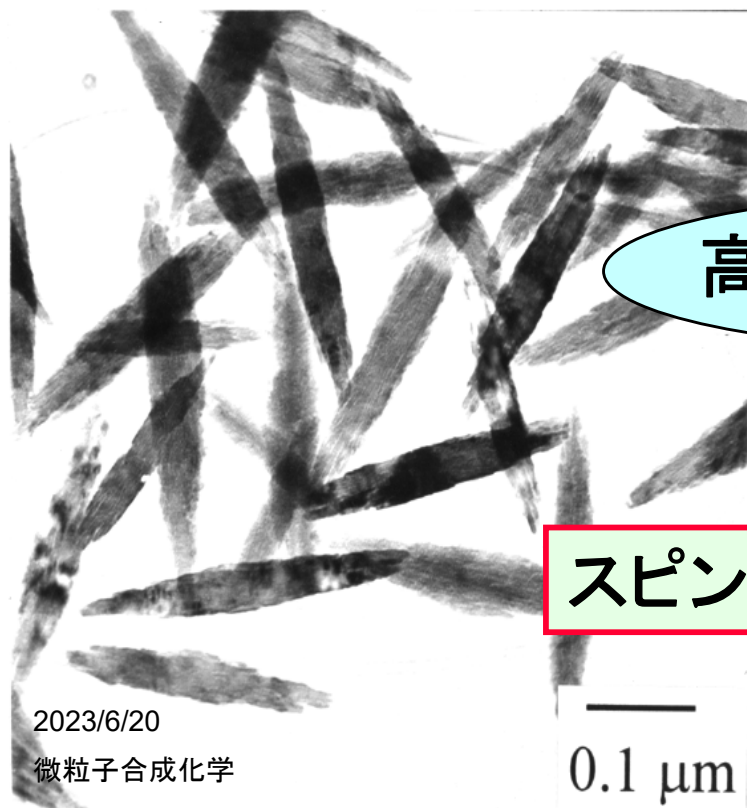
# ゲル-ゾル法によるスピンドル型 均一チタニア粒子の合成

チタンイソプロポキシド: 0.5 M  
トリエタノールアミン: 1.0 M  
(急激な加水分解の防止剤)

2M アンモニア水

高粘性のゲル状物質

スピンドル型均一チタニア粒子

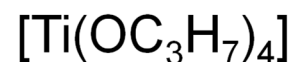


2023/6/20

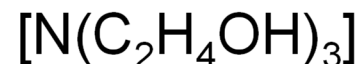
微粒子合成化学

0.1 μm

Titanium(IV) isopropoxide (TIPO)



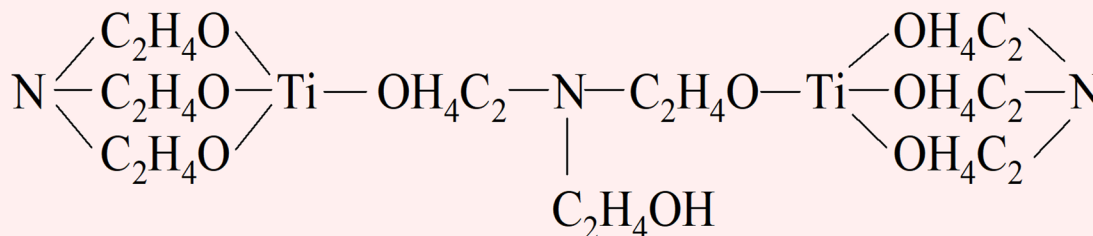
Triethanolamine (TEOA)



TIPO:TEOA = 1:2

([TIPO]<sub>0</sub> = 0.25 mol dm<sup>-3</sup>)

Stable complex

H<sub>2</sub>O (+HClO<sub>4</sub> or + NaOH)

Shape controller

1st aging (100°C, 1 day)

Ti(OH)<sub>4</sub> gel

2nd aging (140°C, 3 days)

TiO<sub>2</sub> (anatase)

図9 ゲルゾル法による単分散酸化チタン(チタニア)粒子合成スキーム

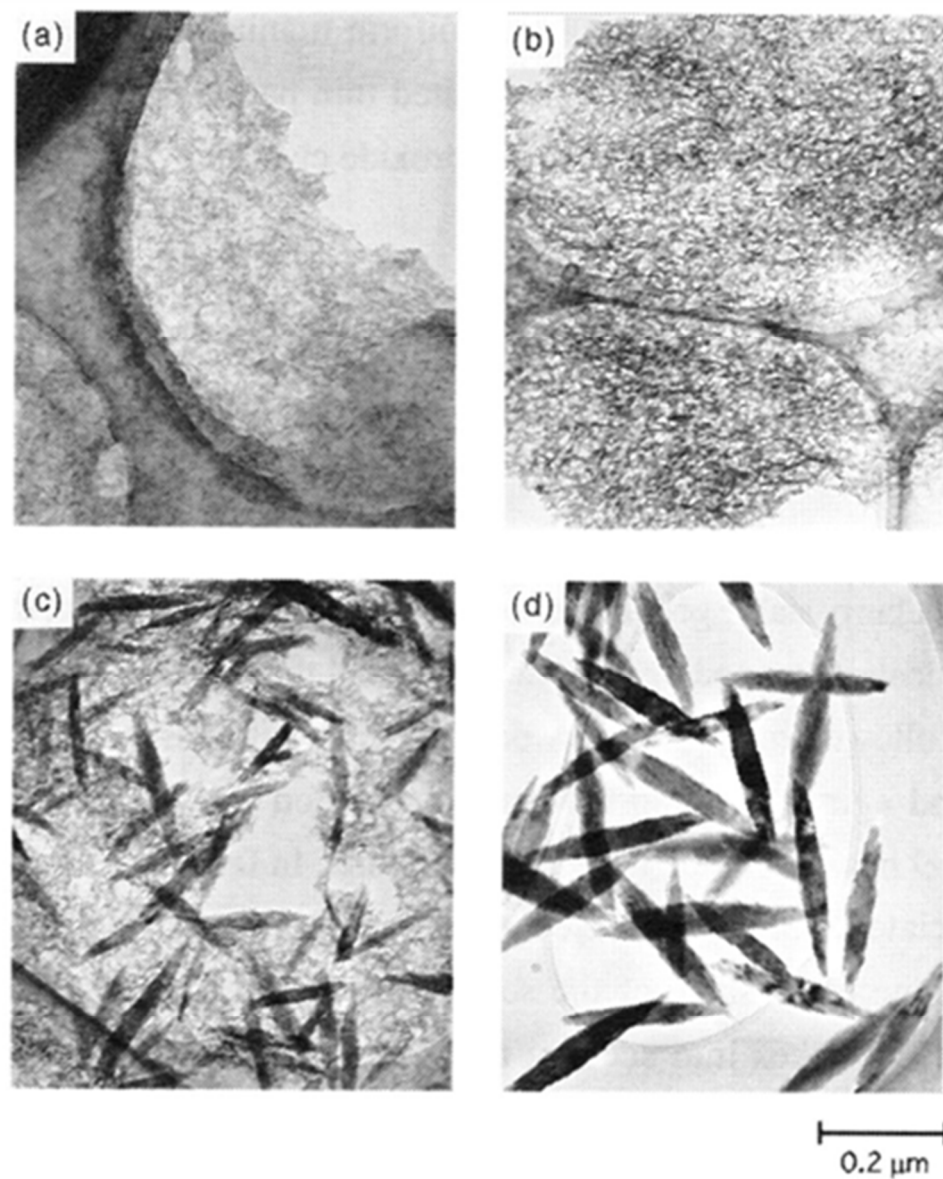
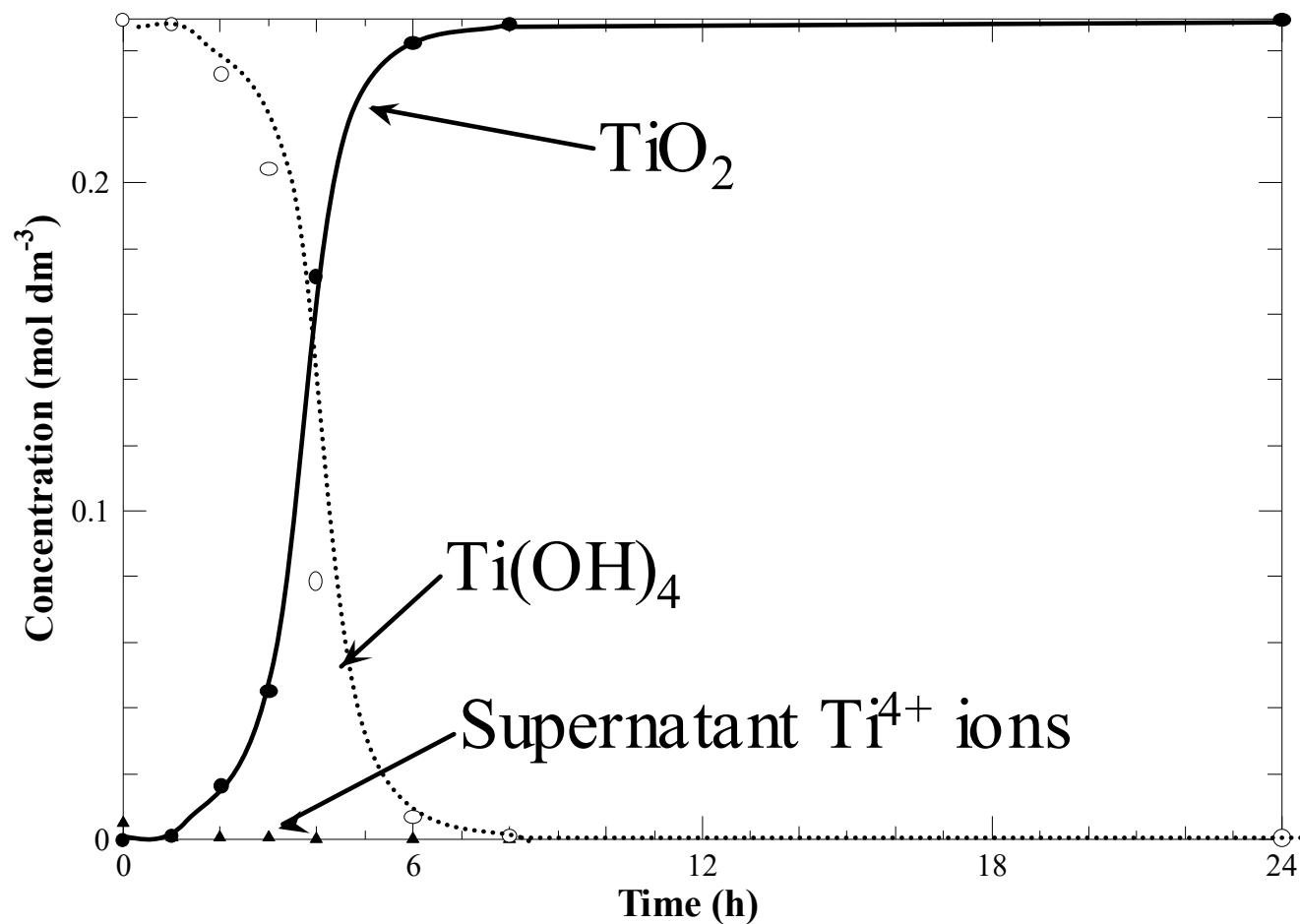


図3 スピンドルチタニア粒子合成の経時変化の様子。(a) 0, (b) 1日, (c) 2日, (d) 3日。

② Concentration changes of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti(OH)}_4$ , and supernatant  $\text{Ti}^{4+}$  ions during the 2nd aging (pH = 10)

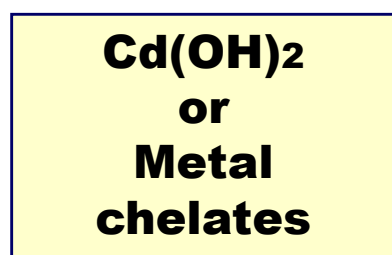




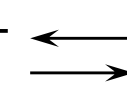
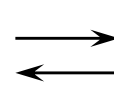
# 单分散金属硫化物粒子

粘度が低いので、ゼラチンを投入することにより、粒子のブラウン運動を抑制

Reservoir of  $M^{2+}$



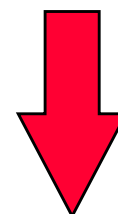
アンモニア錯体



Reservoir of  $S^{2-}$



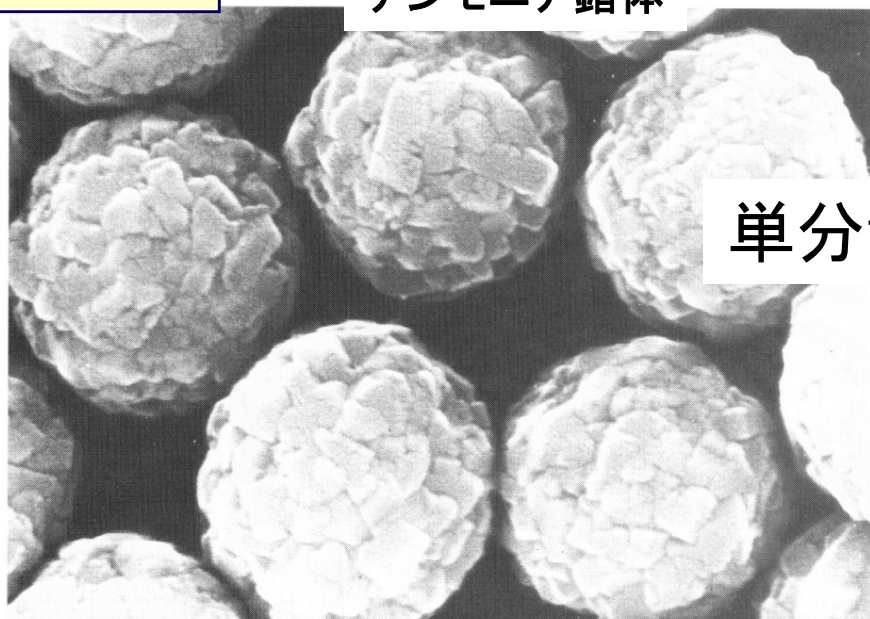
チオアセトアミド



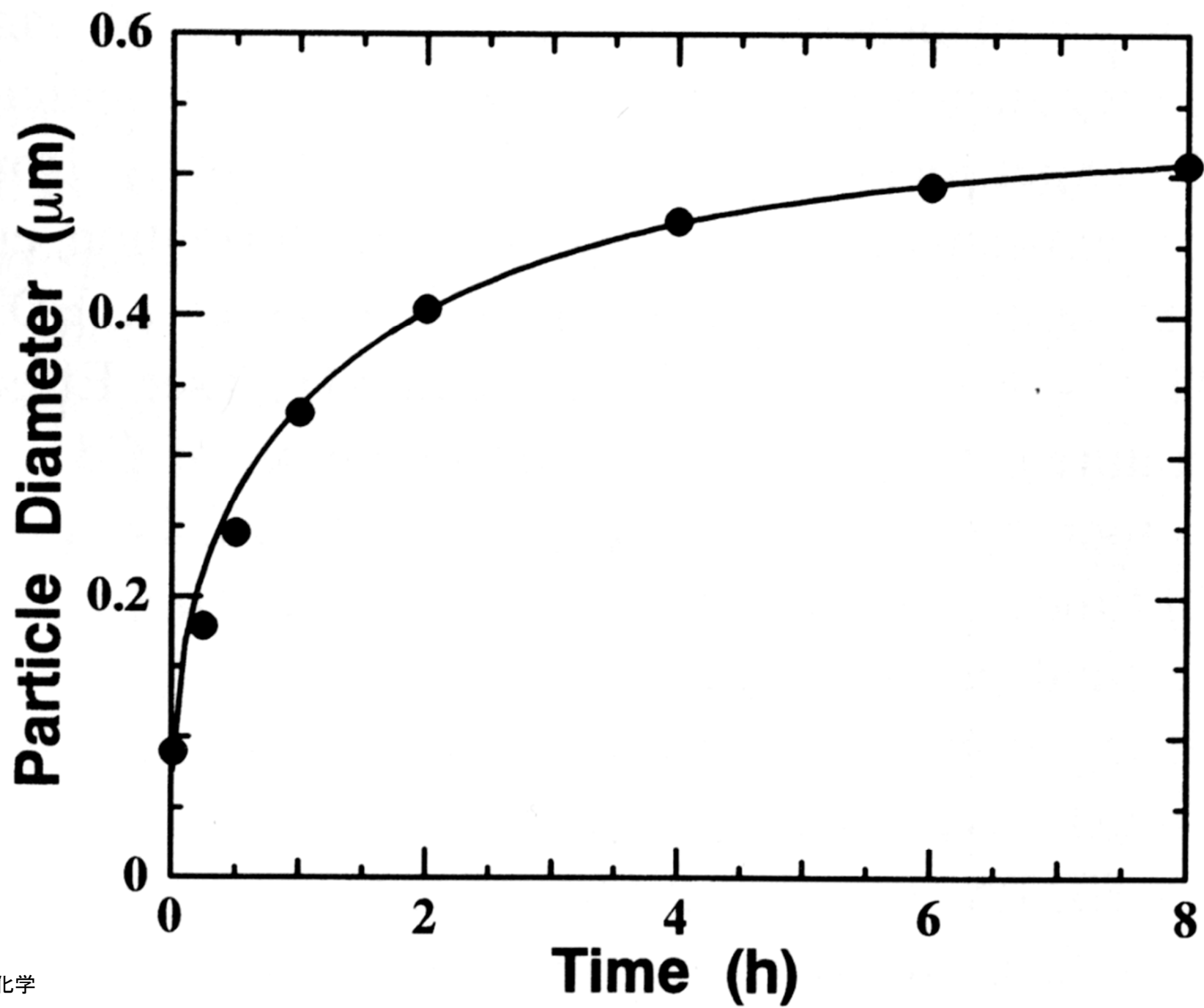
**Gelatin**

单分散硫化物粒子

M=Cd, Zn, Pb etc.



0.5  $\mu$ m



# BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>

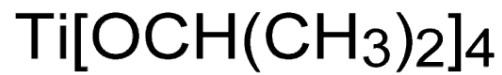
ペロブスカイト系酸化物の合成

ゲルゾル法を用いると液相からの直接合成が可能である

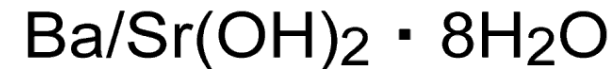
市販品は固相反応でつくっている

# Synthesis method of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> fine particles

*gel-sol method*



(solution-A)



← de-carbonated water →

Stock solution  
(solution-B)

(solution-C)

**gel formation**

stirring: 10 min

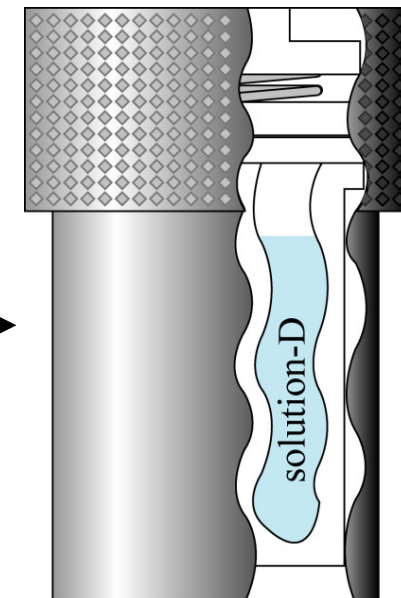
aging: 1 h

(solution-D)

Aging (250 °C for 3 hours)

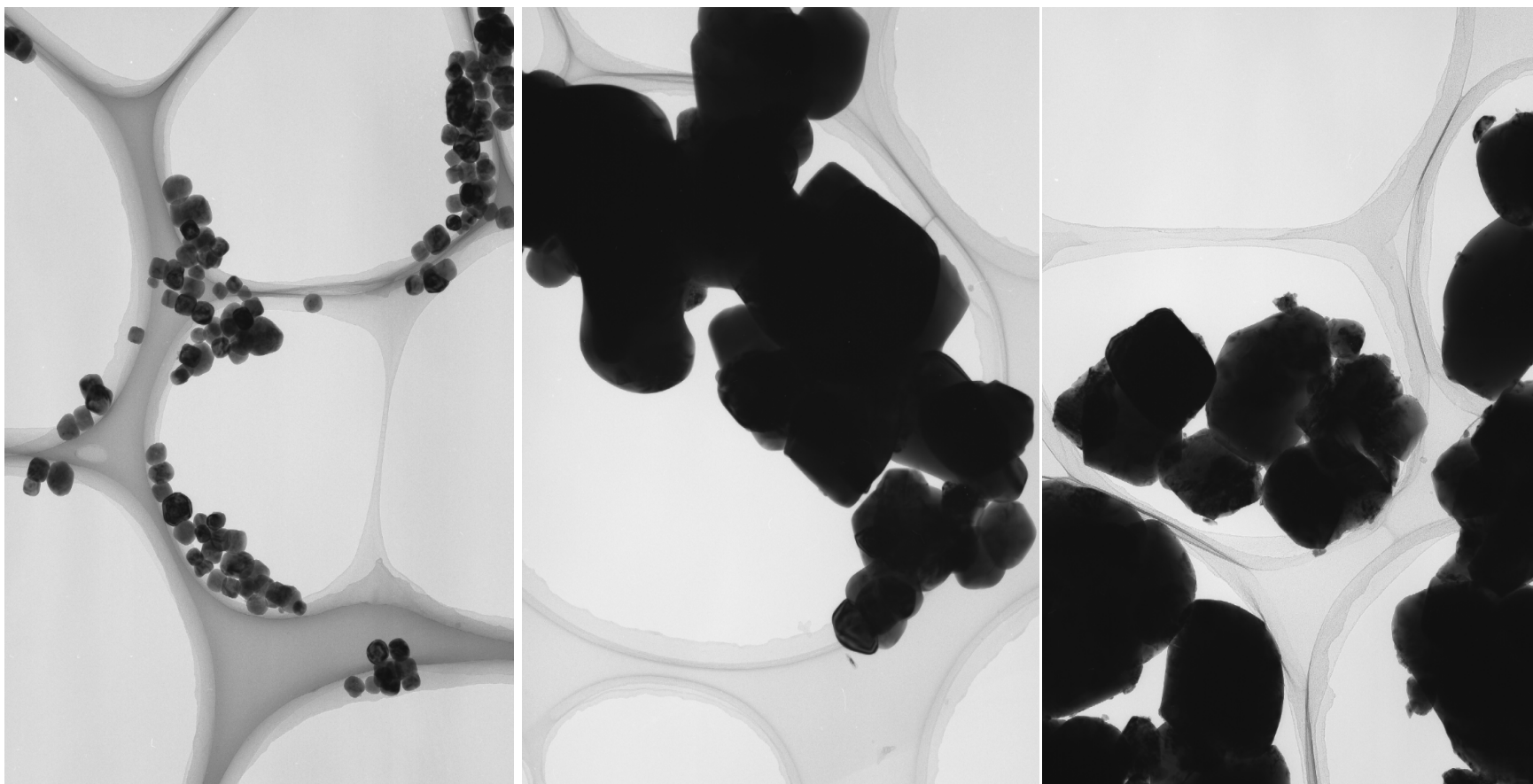
**BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> fine particles**

TiO<sub>2</sub>合成と同様に、  
非常に粘度の高いゲル  
が生成する



Schematic drawing of  
reaction vessel  
(autoclave)

# Cubic BaTiO<sub>3</sub>



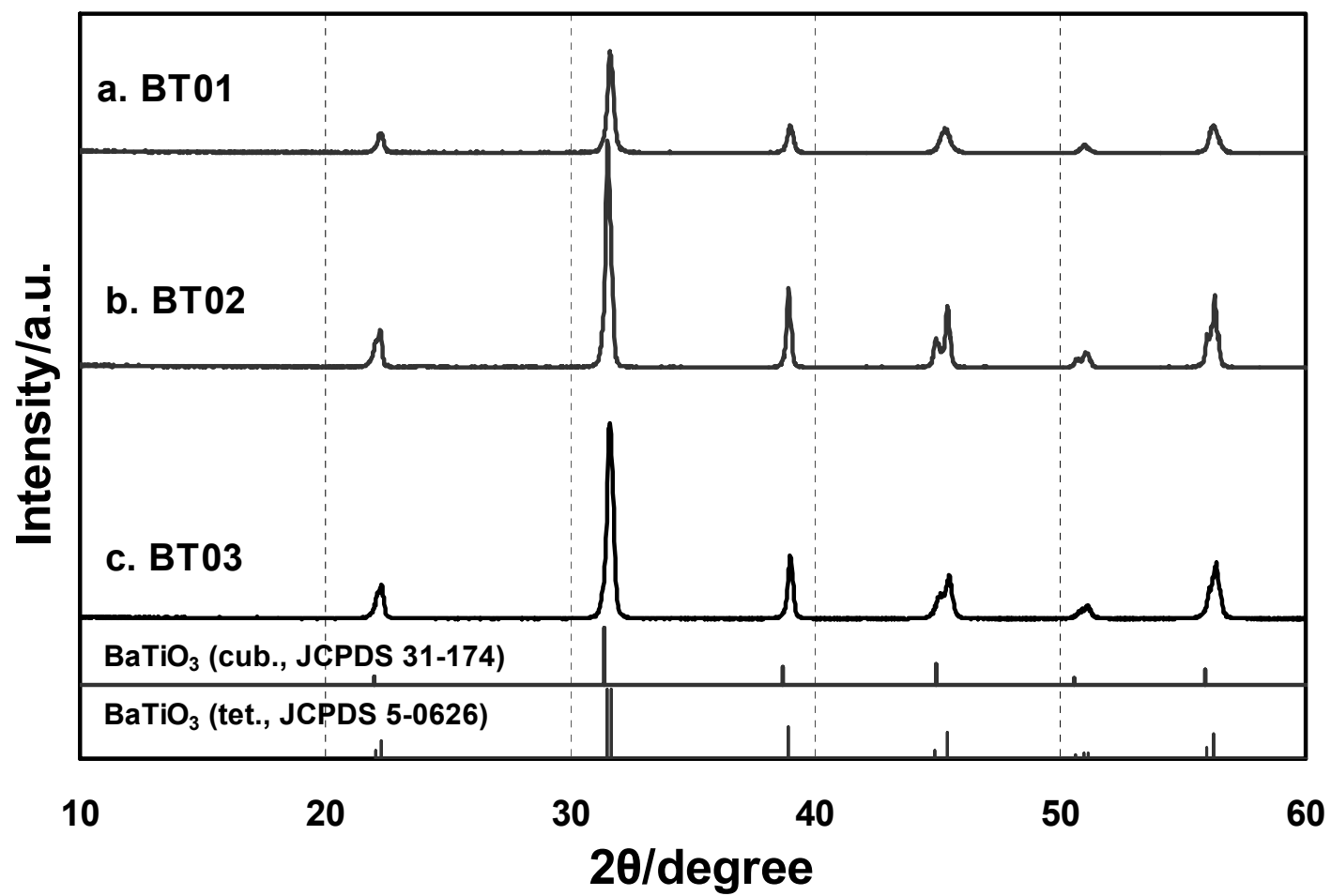
本研究で合成した  
**BT01**

**BT02** 市販品  
(High Purity Chemicals)

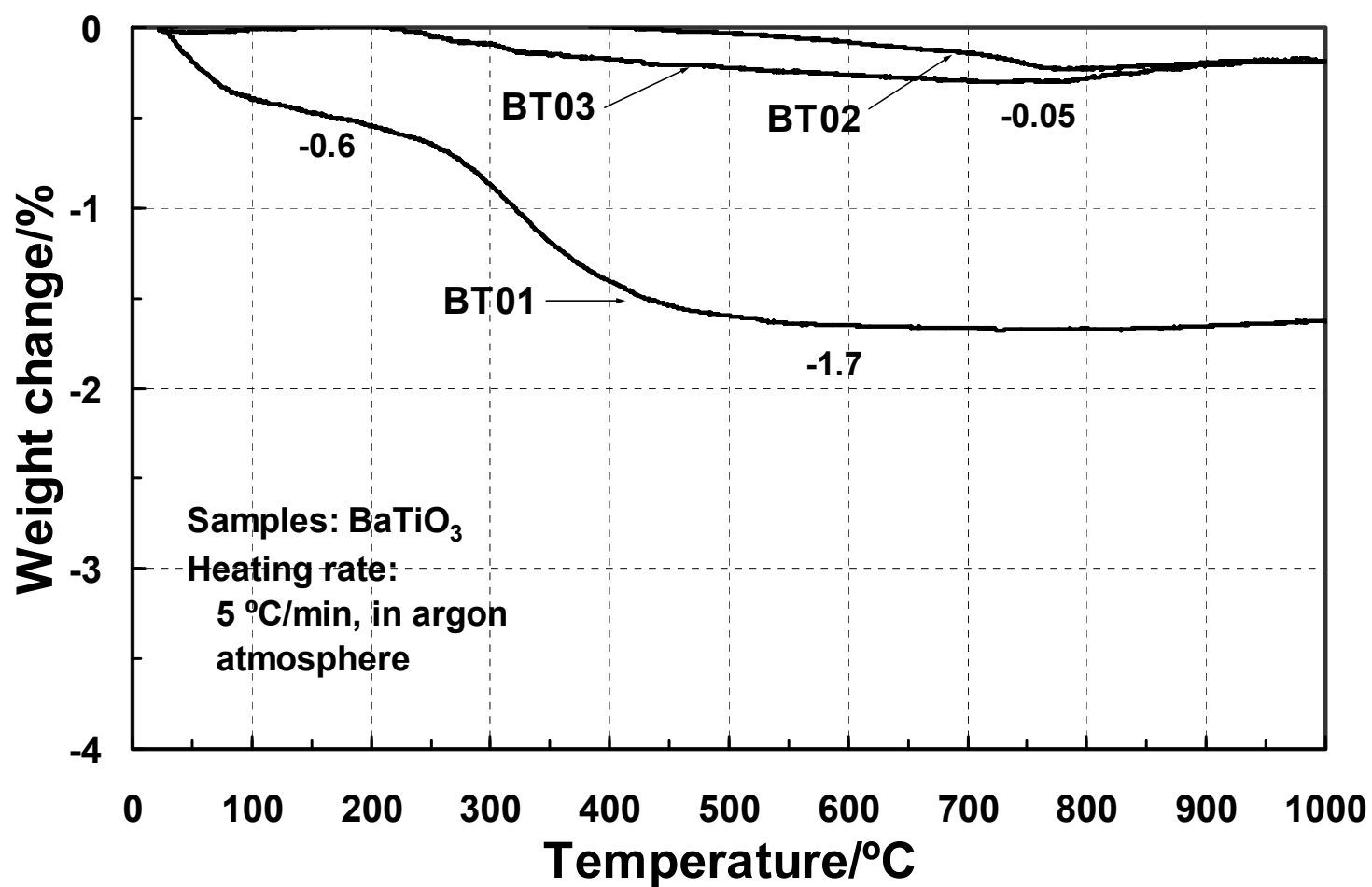
**BT03**  
(Wako Pure Chemicals)

200 nm

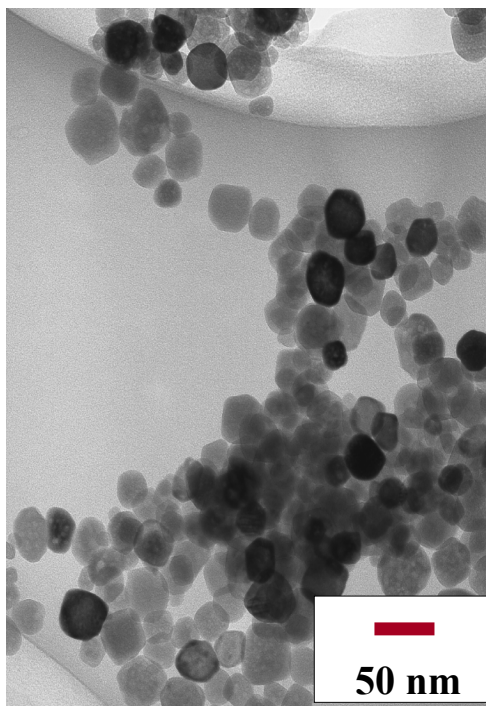
# XRD



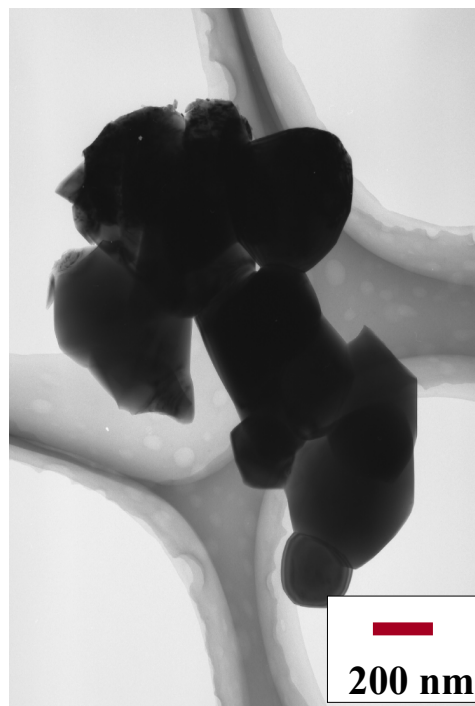
# TG curves in Ar



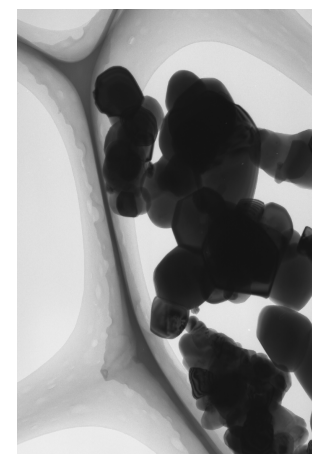
# Cubic SrTiO<sub>3</sub>



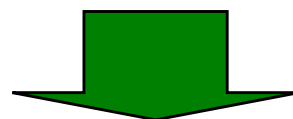
SR-01



SR-02 市販品



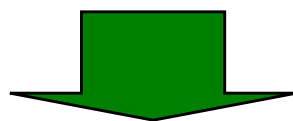
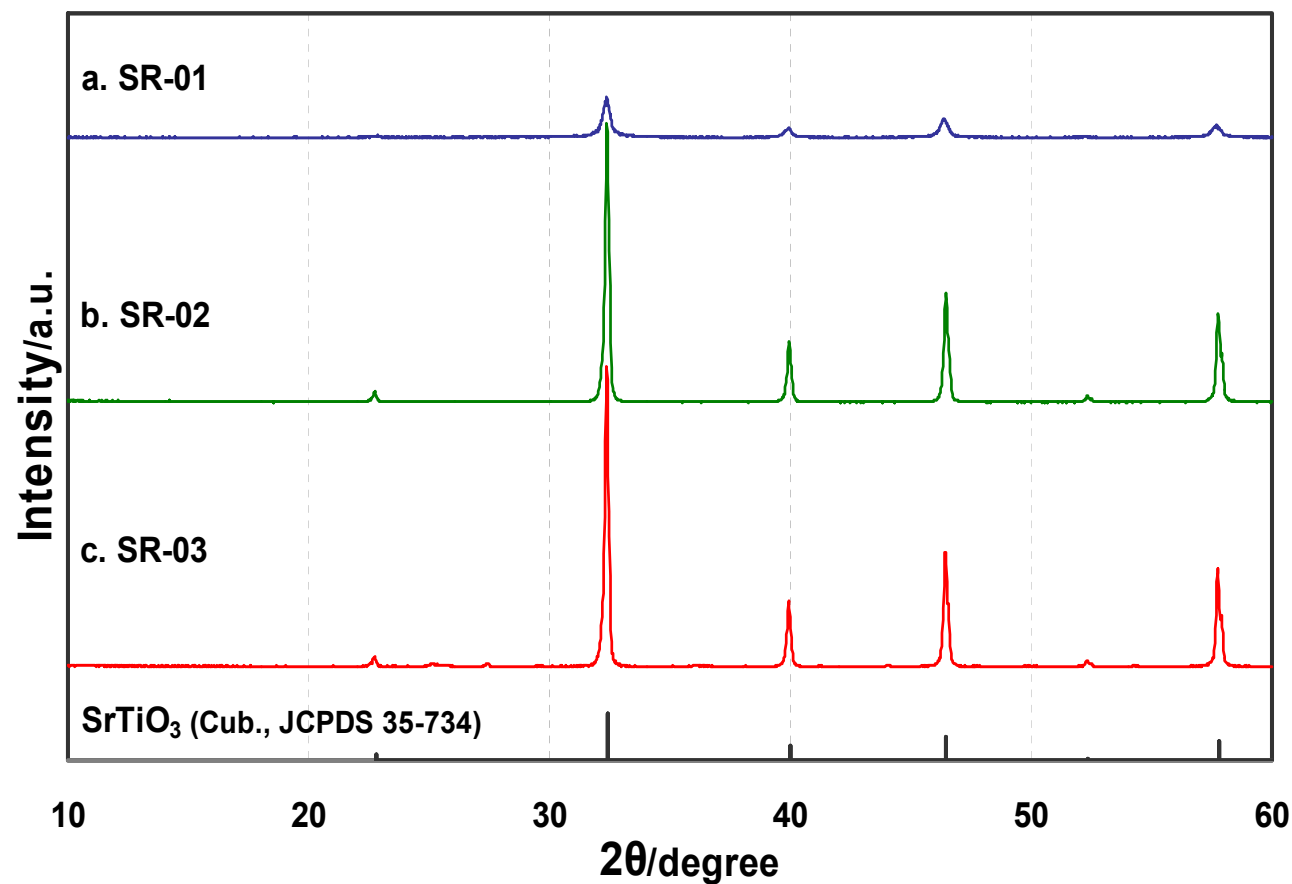
SR-03



The particle size of SR-01 is smaller than 40 nm.

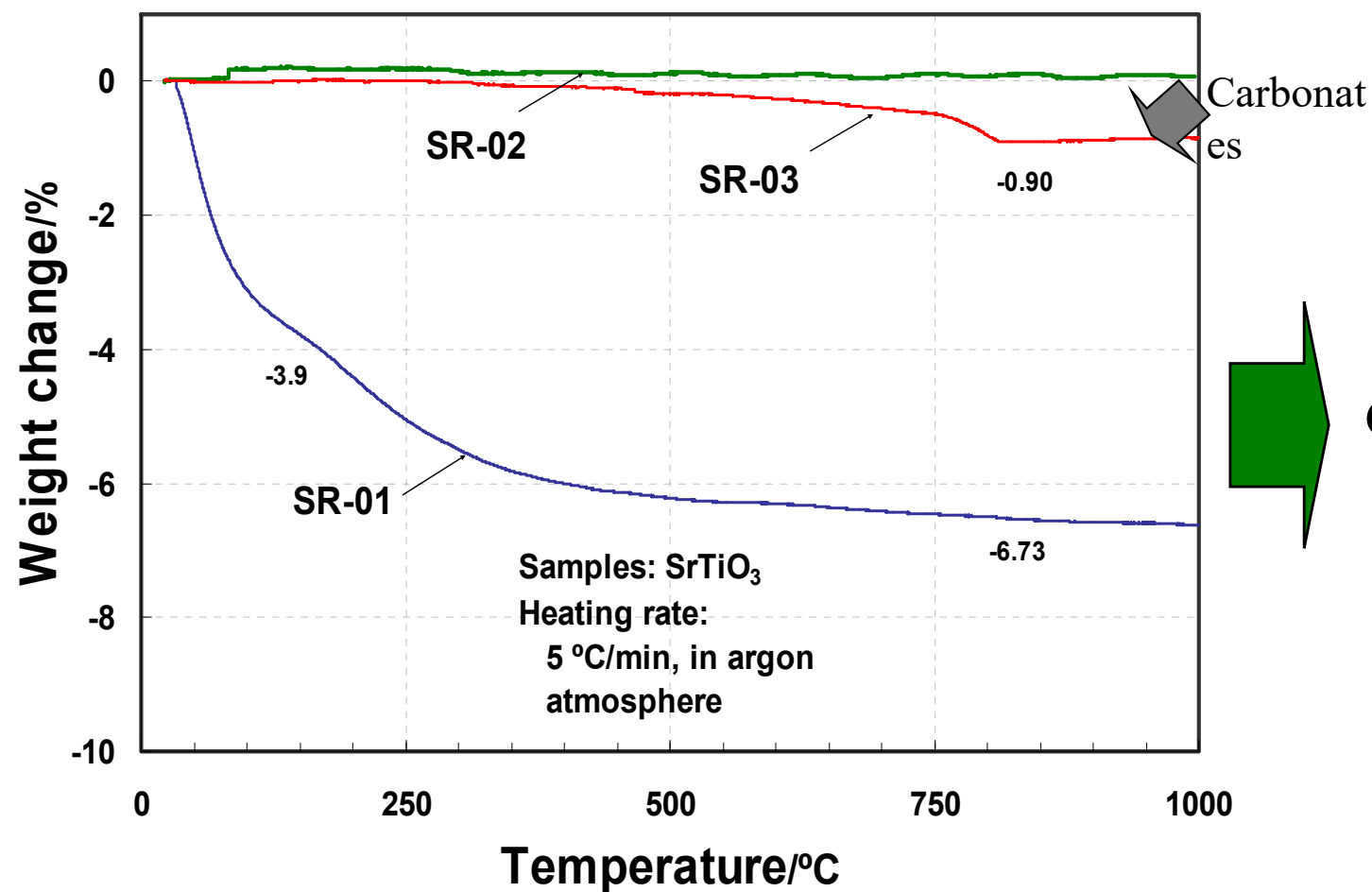


# XRD



**A cubic SrTiO<sub>3</sub> phase was founded in initial materials .**

# TG curves in Ar



**SR-01 only  
contains 3.9 % of  
adsorbed water  
and 2.83 % of  
OH groups.**

# 粒子形態制御

2023/6/20

特定の結晶面に選択的に吸着

# 粒子の形態

## 平衡形と成長形

- 平衡論的制御と、速度論的制御

ほとんどの場合は成長形

一部、鉱物などで平衡形が見られる

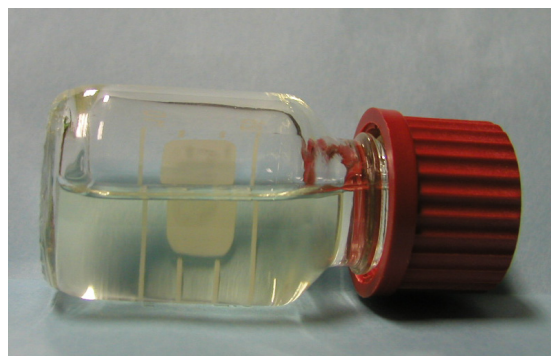
成長形は各面の法線方向への成長速度の差によって生まれる

したがって、成長速度に差をつければ粒子の形態を制御できる。

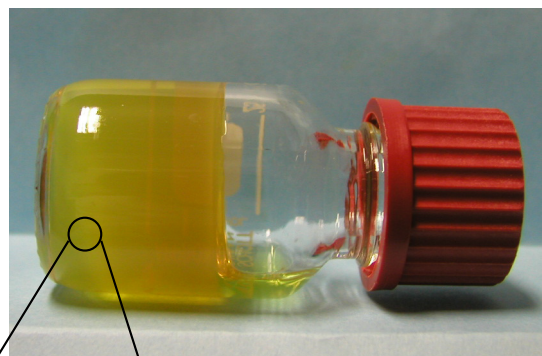
# Synthesis of Monodispersed Anisotropic TiO<sub>2</sub> Particles

**Gel-Sol Method:** Particle Preparation Technique by using Metal Hydroxide Gels

## Synthesis of Monodispersed Anisotropic TiO<sub>2</sub> Particles



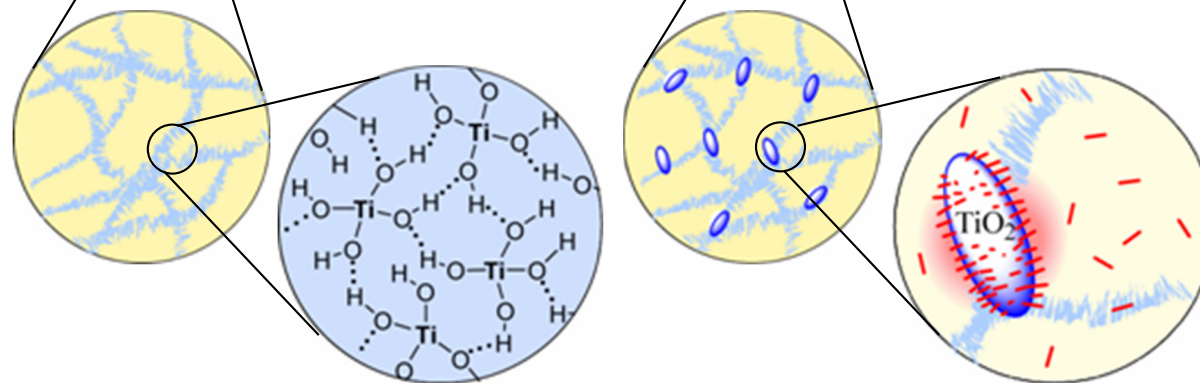
100  
°C  
24 h



140 °C



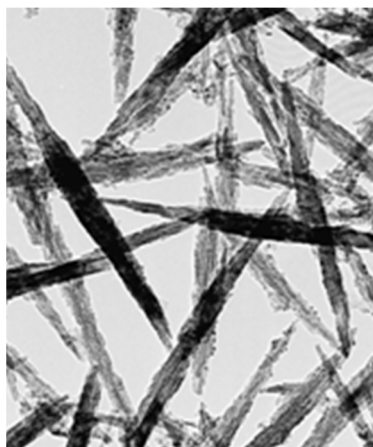
- Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>
- Stabilizer (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>)
- **Shape Controller**  
(Amine, Amino Acid)
- pH Controller



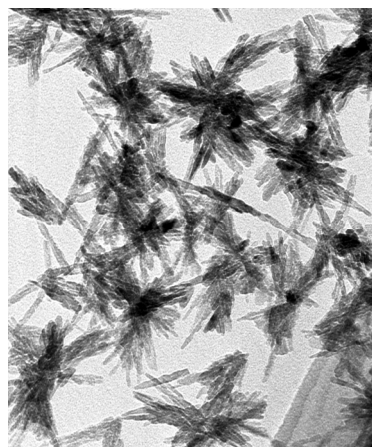
**Gel** Formation by H-Bonding  
Network of Ti(OH)<sub>4</sub>

**Sol** Formation by  
Crystal Growth

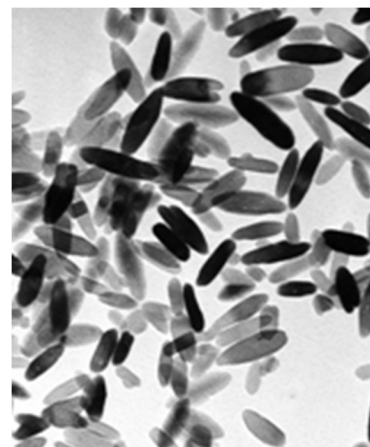
# Anisotropic TiO<sub>2</sub> Particles Obtained by the “Gel-Sol” Method



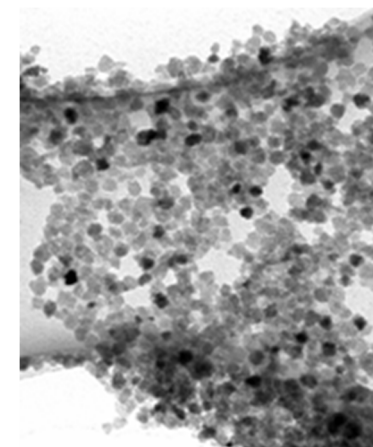
**Ethylenediamine**  
Init pH: 10.5



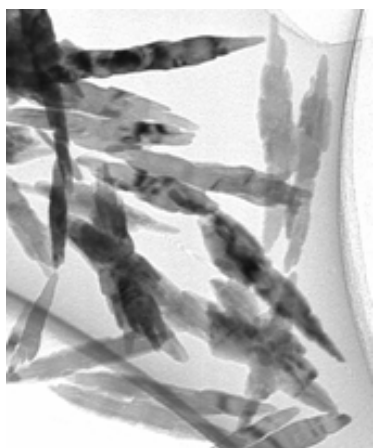
**Ethylenediamine**  
Init pH: 10.5, Seeds



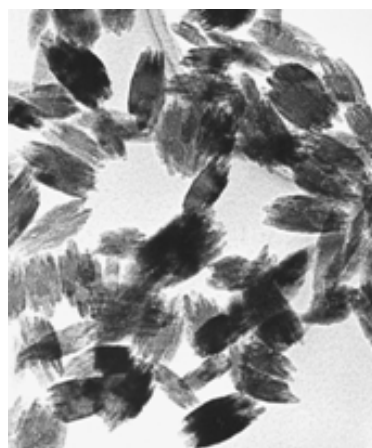
**Succinic Acid**  
Init pH: 10.5



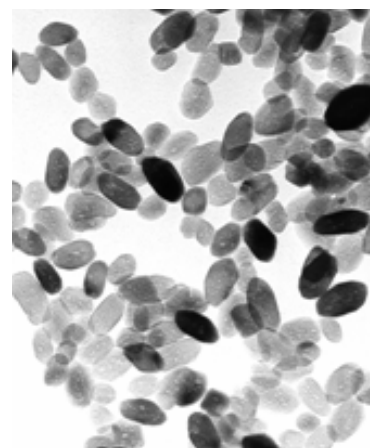
**Gluconic Acid**  
Init pH: 9.5



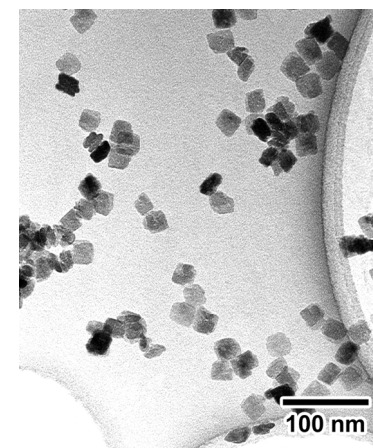
**Glutamic Acid**  
Init pH: 10.5



**Oleic Acid**  
Init pH: 11.5

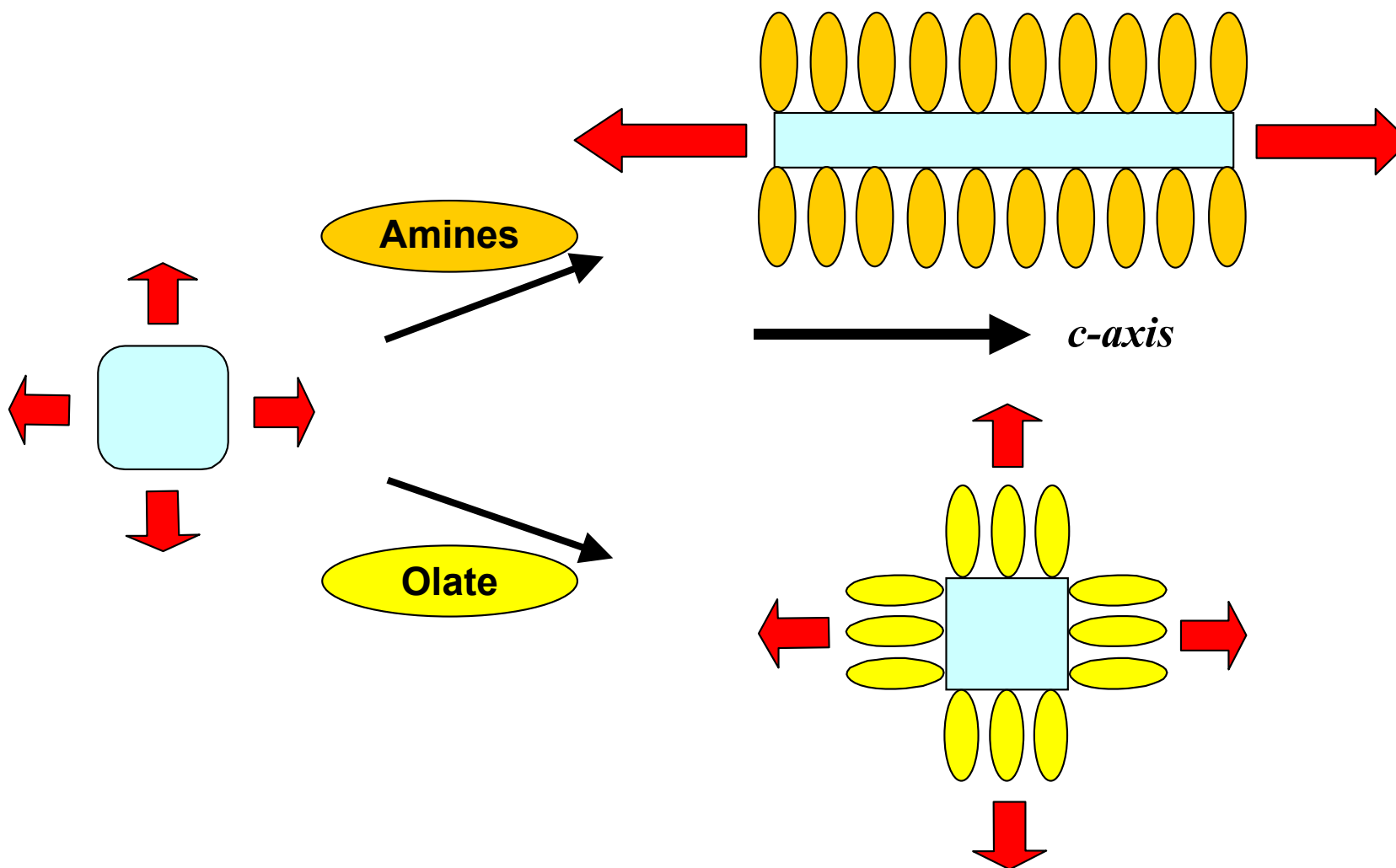


**none**  
Init pH: 10.5



**Oleic Acid**  
Init pH: 9.9

# Shape Control by Amines and Oleate

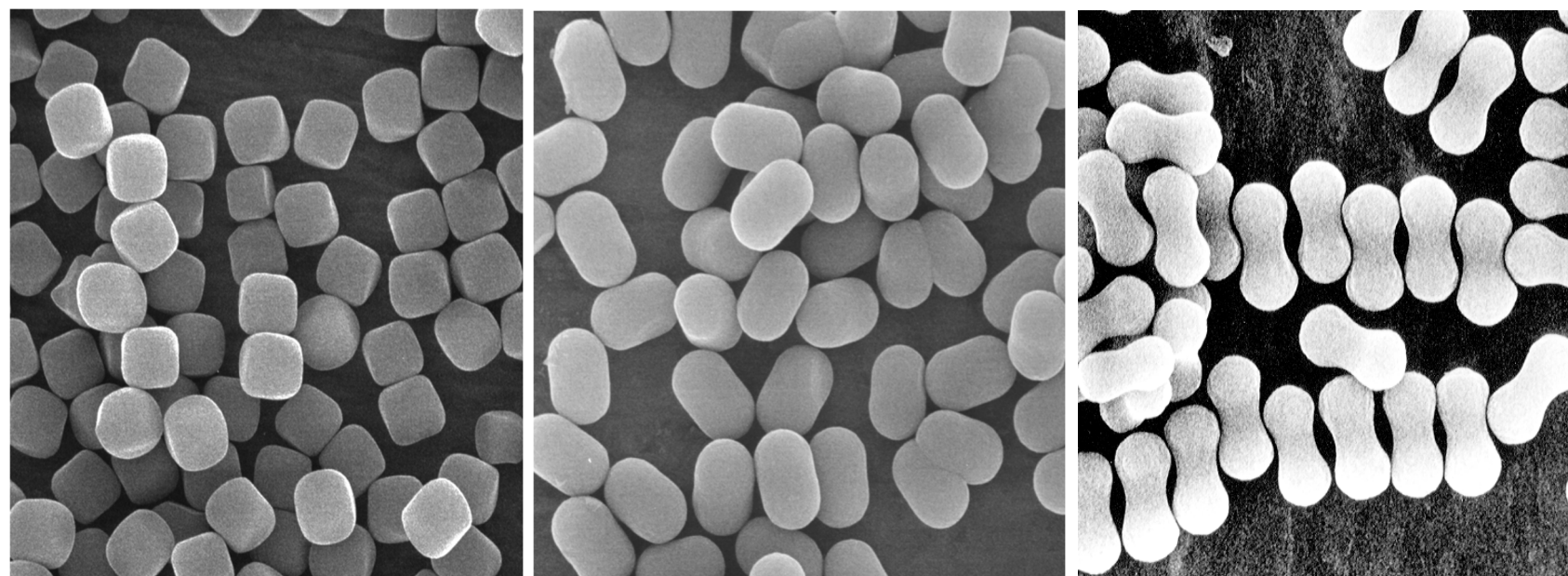


Organic Amines → Adsorb on TiO<sub>2</sub> Surfaces

→ Utilization for Organic-Inorganic Hybridization

# 単分散ヘマタイト粒子の形態制御

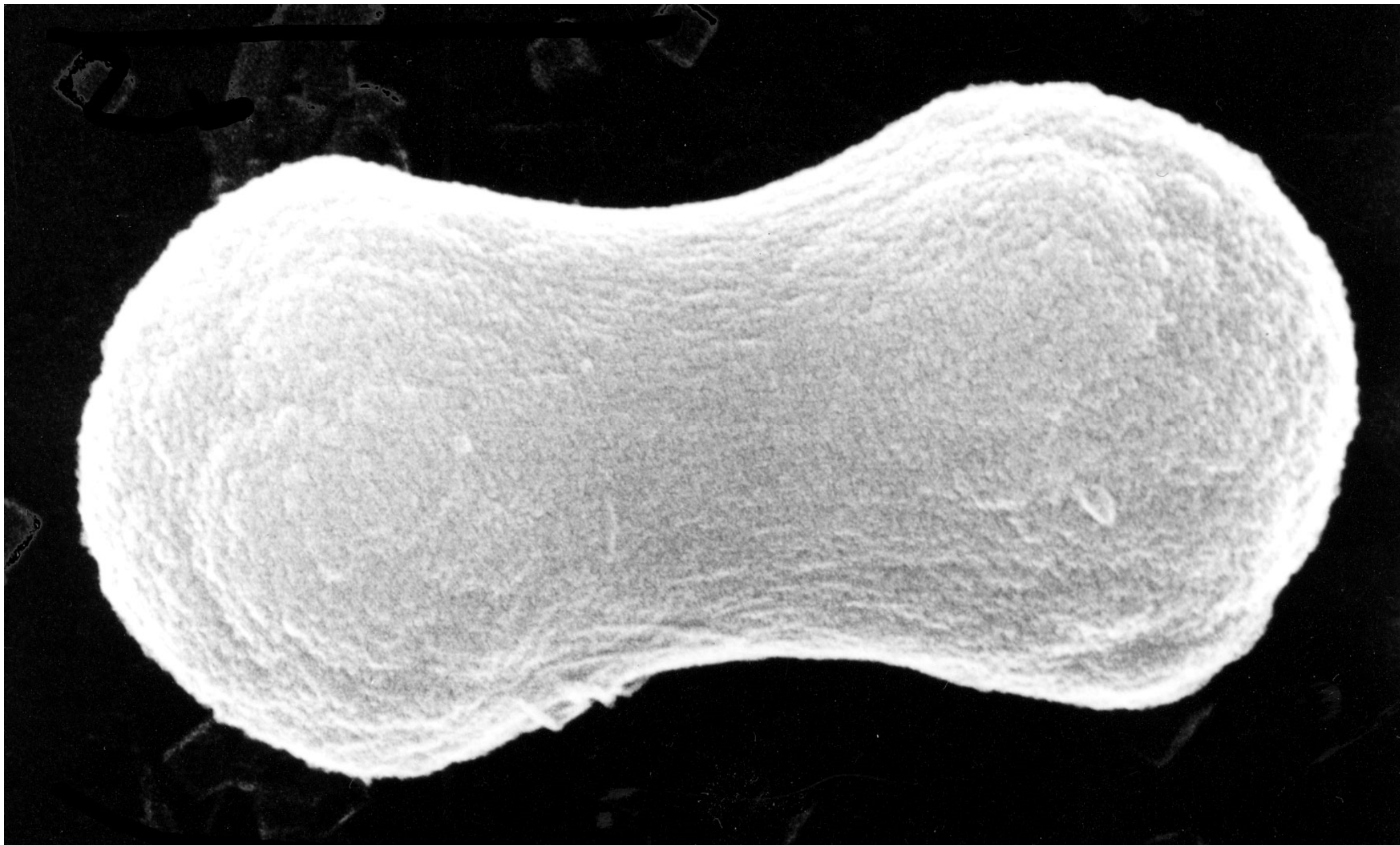
## ピーナツ型粒子



2 μm



## ピーナツ型粒子

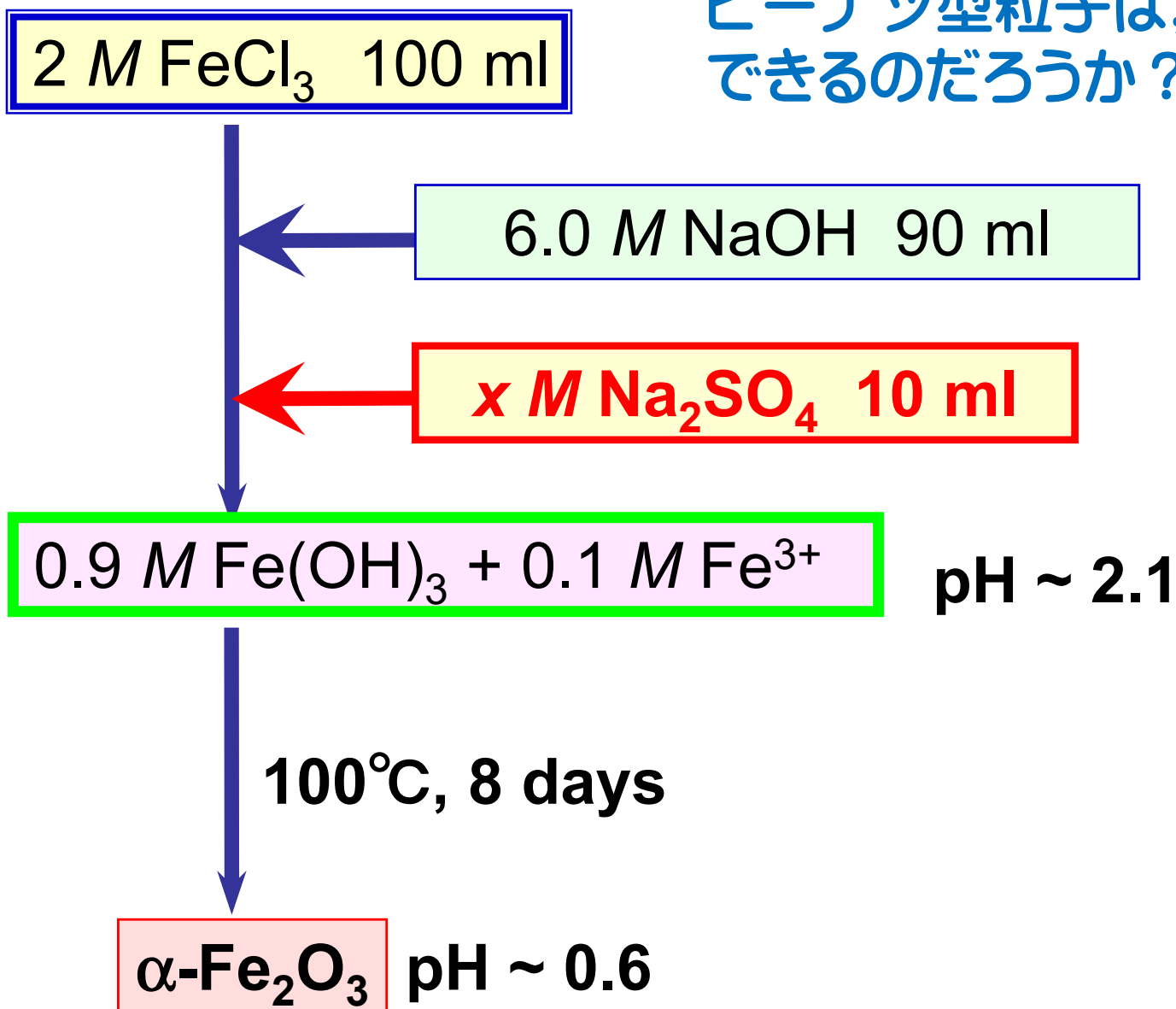


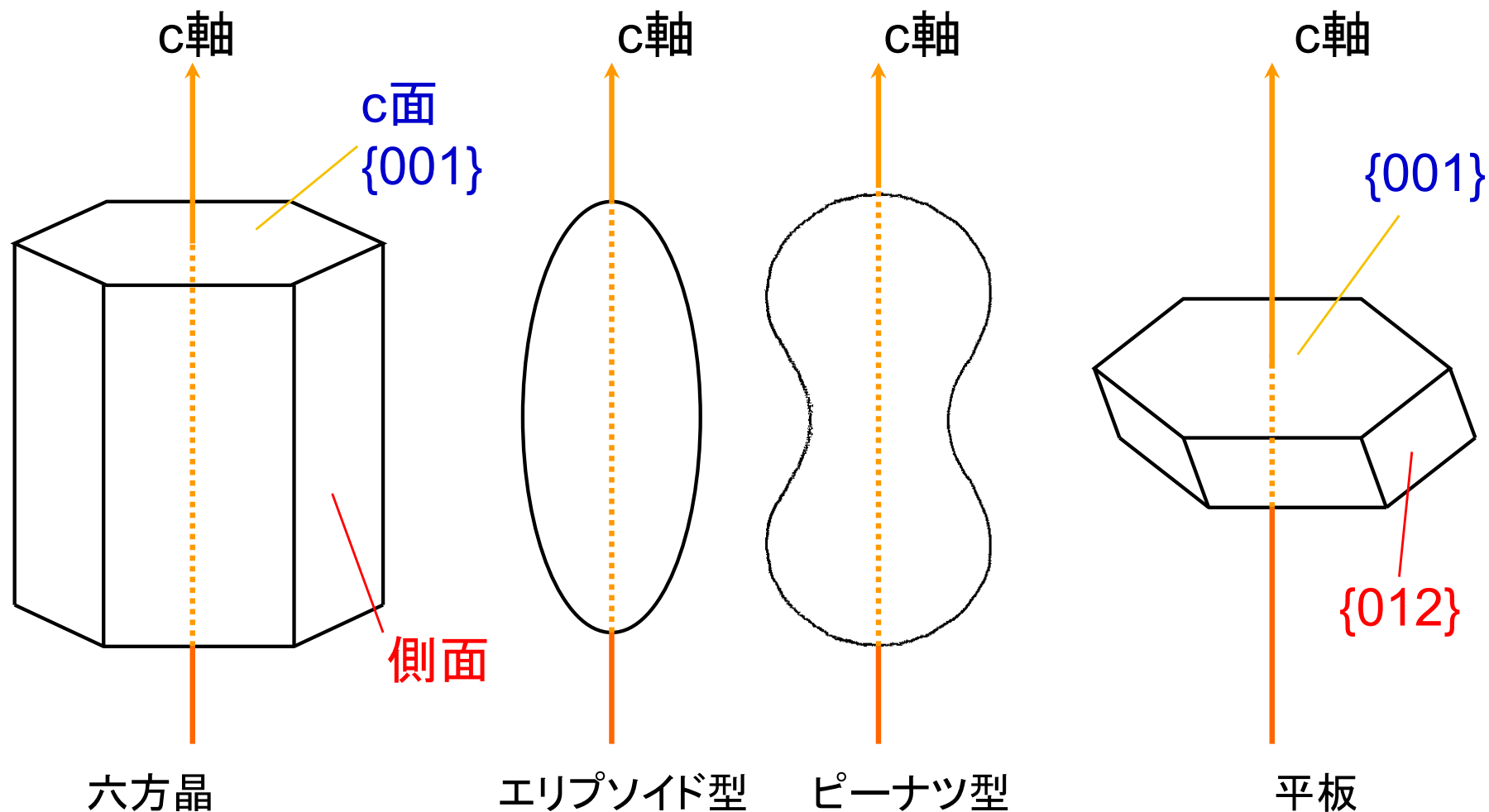
2023/6/20

微粒子合成化学

# 硫酸根による形態制御

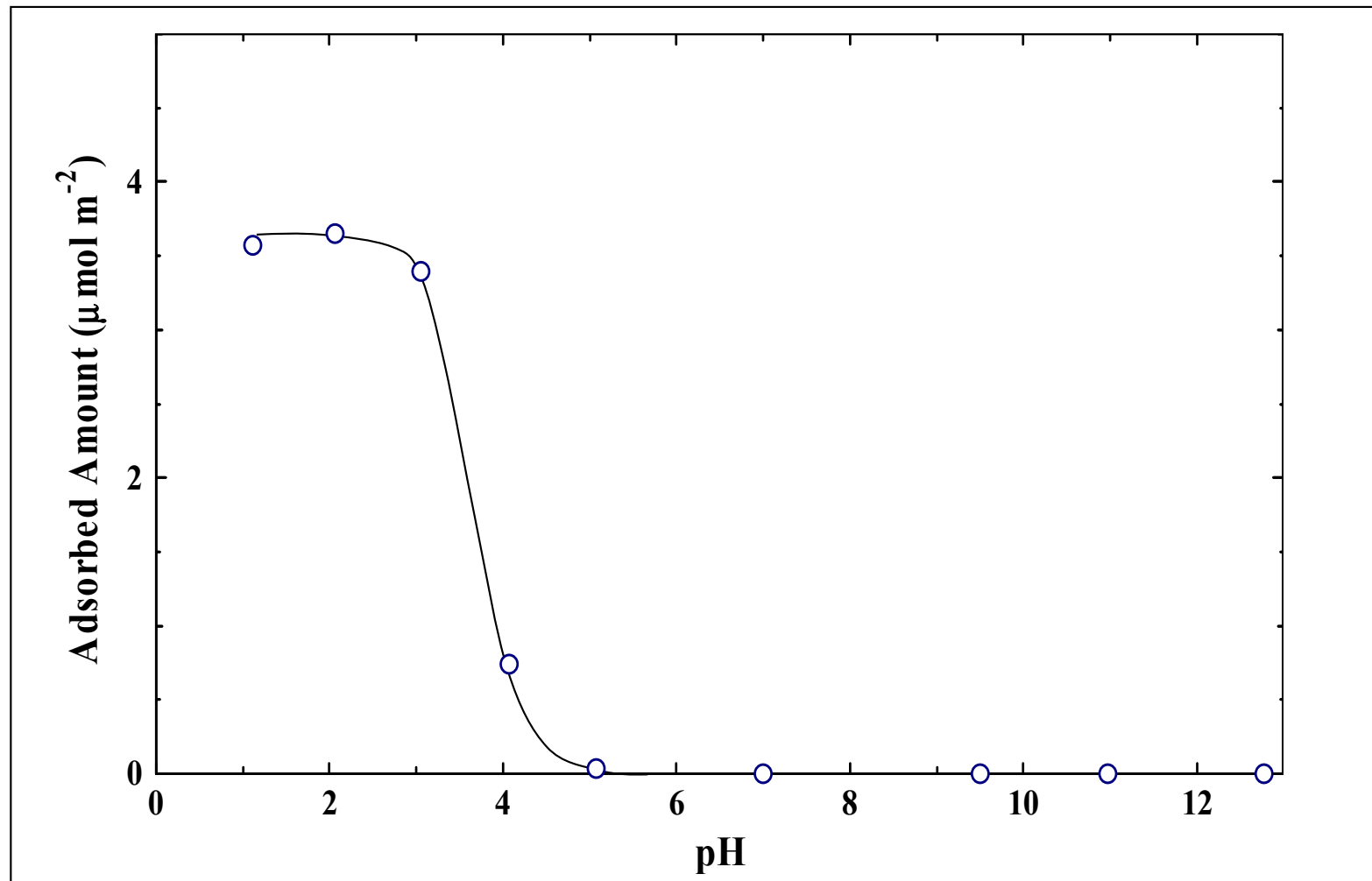
ピーナツ型粒子は、どうやって、  
できるのだろうか？





★ この結果より、 $\text{SO}_4^{2-}$ の側面への強い吸着が示唆される。

# 硫酸根吸着量へのpH効果



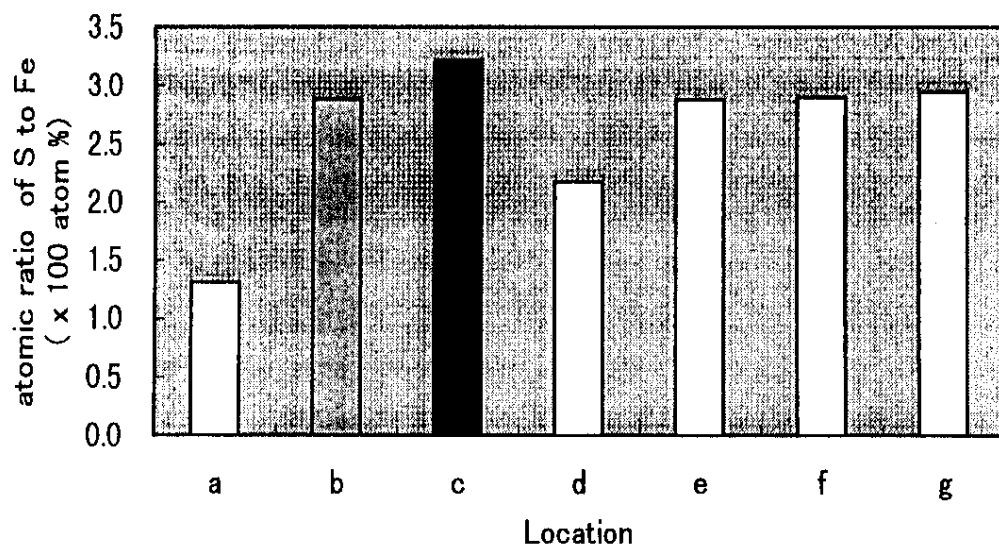
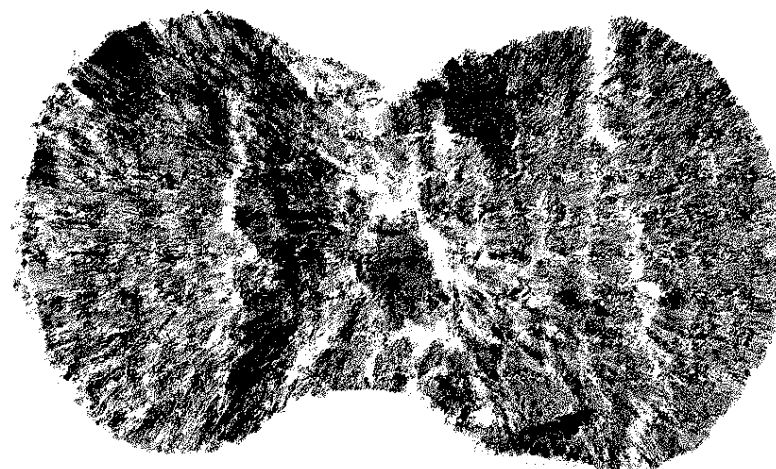
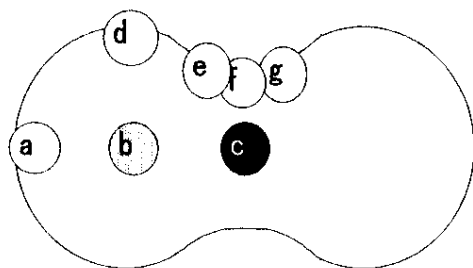
★ pH 4以上では、ほとんど  $\text{SO}_4^{2-}$  は吸着しない。これは、 $\text{OH}^-$  との競争吸着によるものであろう。(ヘマタイトの等電点 = 7.5)

# SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンのピーナツ粒子内分布

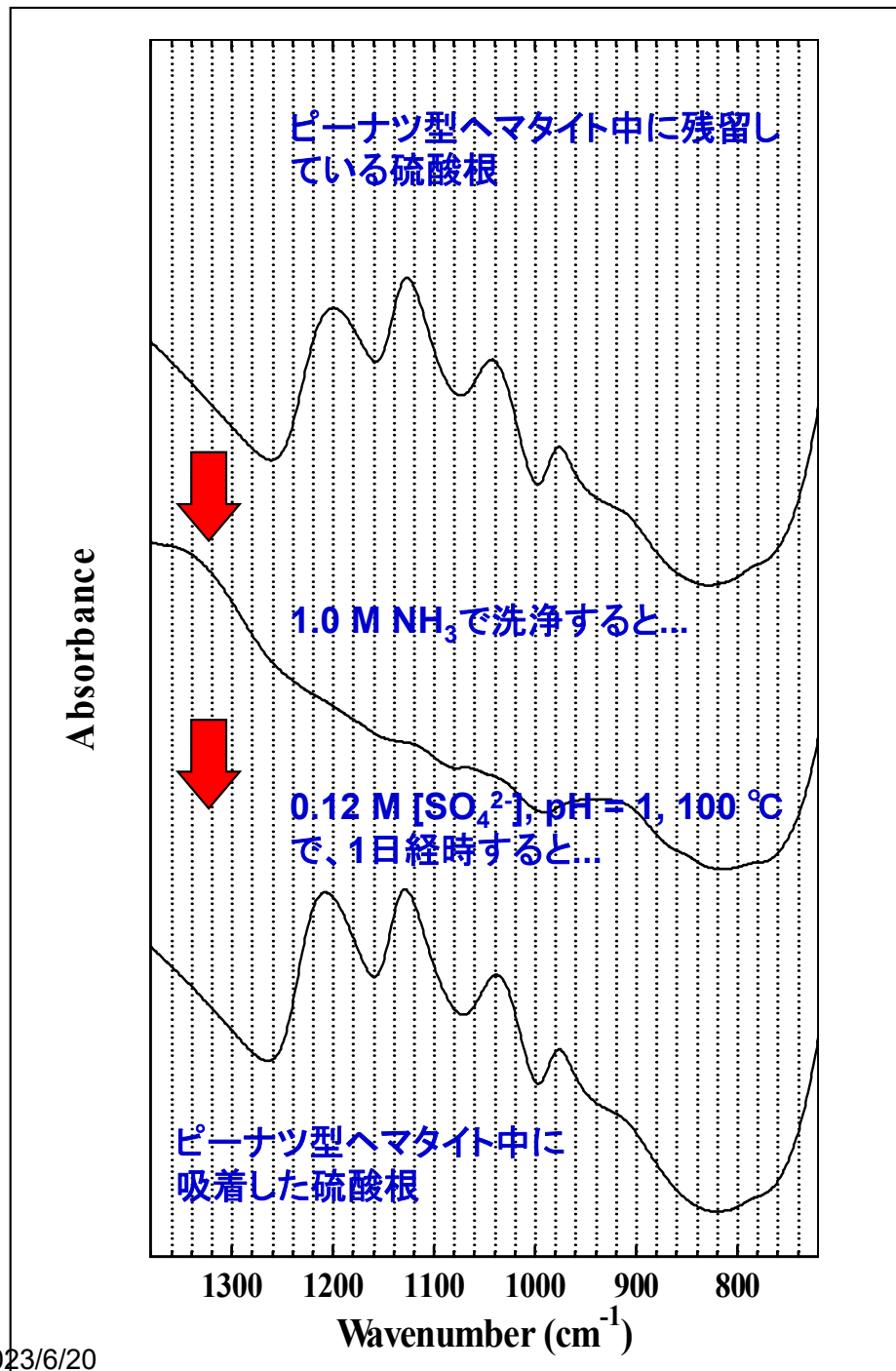
## EDX解析

## 超薄切片TEM写真

粒子

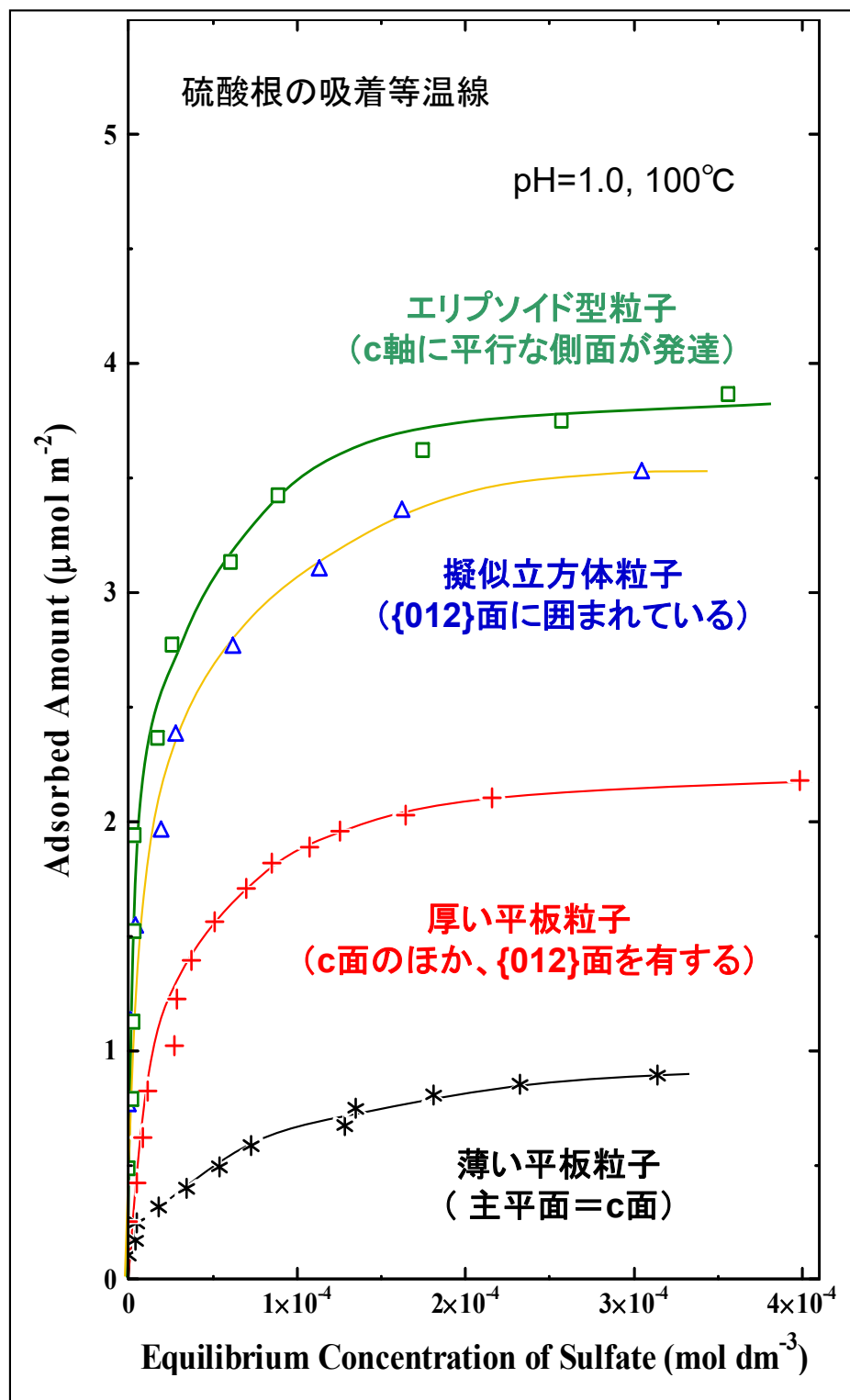


★ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は添加量の約90%が粒子内に取り込まれ、表面及び内部にほぼ均一に分布している。



- ★ 粒子内に残存する硫酸根はアンモニア処理で脱着し、100°Cにおける吸着処理で再び吸着する。また、吸着種は粒子内に残存していた硫酸種と同じである。
- ★ 異方成長はフリーの硫酸根の特定の面への吸着によるものである。

形態制御は硫酸根の特定の面への吸着によりものであり、溶液相で硫酸根に由来する錯体が生成しそれが、異方成長に参加した可能性はない。



# 硫酸根の吸着量など (pH 1, 100°C, 24h)

粒子	比表面積 m <sup>2</sup> /g	最大吸着量 μmol/m <sup>2</sup>	占有面積 Å <sup>2</sup>
エリプソイド	12.4	3.60	46.1
擬似立方体	2.67	3.16	52.6
厚い平板	2.10	2.28	72.9
薄い平板	0.70	0.86	193

ピーナツ型ヘマタイト



比表面積: 61.2 m<sup>2</sup>/g

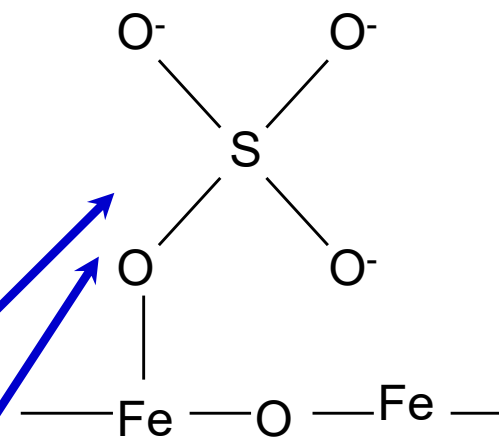
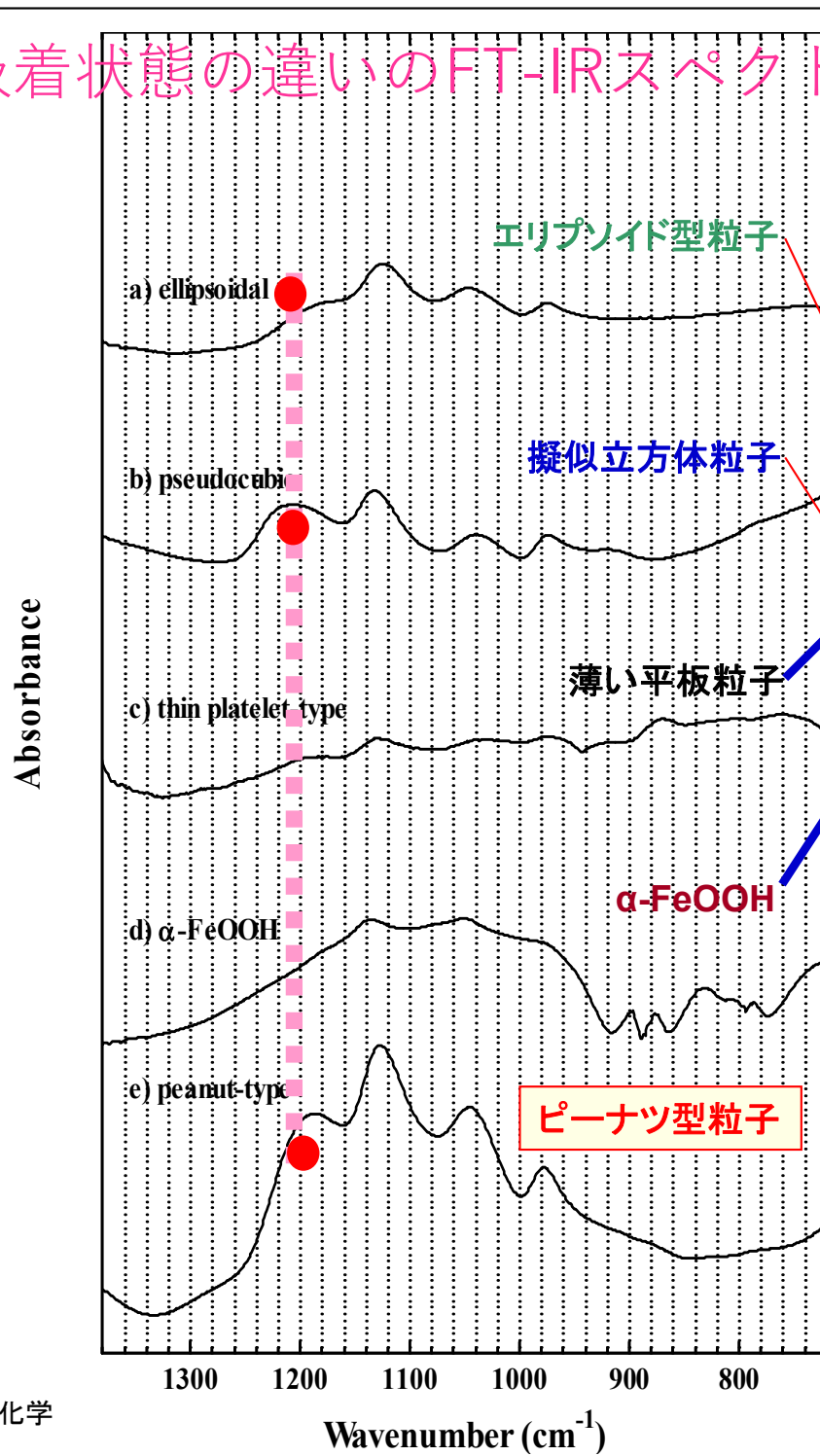


最大吸着量  
5.59 μmol/m<sup>2</sup>  
(29.7 Å<sup>2</sup>)

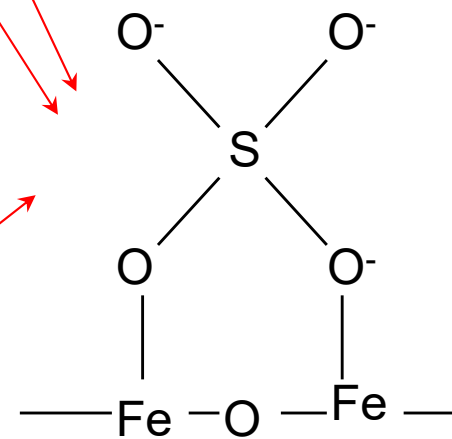
- ★ 最大吸着量:  
エリプソイド > 擬似立方体 > 厚い平板 > 薄い平板
- ★ c軸に平行な面に強く吸着。
- ★ c面への吸着力は低い。  
厚い平板への吸着量が多い理由は、{012}面が発達しているからであろう。



# 吸着状態の違いのFT-IRスペクトル解析

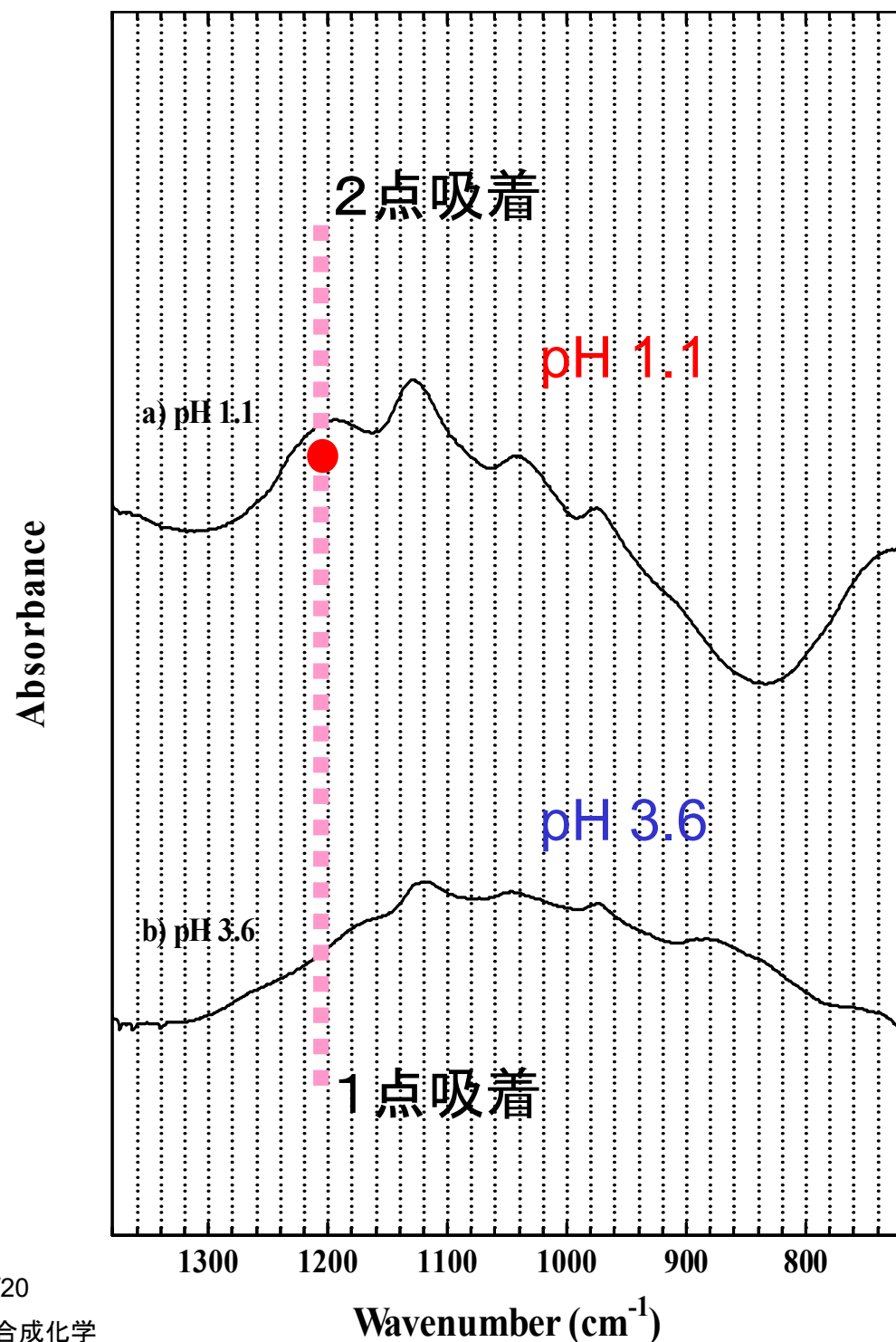


1点吸着



● 2点吸着

- ★ 側面及び{012}面への吸着はc面{001}面より圧倒的に強い。
- ★  $\text{SO}_4^{2-}$ のO-O間距離(2.45Å)はc面のFe-Fe間距離(2.91Å)より側面のそれ(2.29Å)に近いので、 $\text{SO}_4^{2-}$ の場合はc面へは1点吸着、側面または{012}面へは2点吸着であると考えられる。
- ★  $\alpha\text{-FeOOH}$ (針状晶)の側面のFe-Fe間距離(3.15Å)は $\text{SO}_4^{2-}$ のO-O間距離より大きく離れているので1点吸着となる。



- ★ pHが低くなると、1点吸着から2点吸着に変わる。
- ★ 低pHではヘマタイト表面が高い正電位を有しており、かつ、OH<sup>-</sup>イオンの脱着により、硫酸根が強く吸着できる環境が整っているものと推測される。

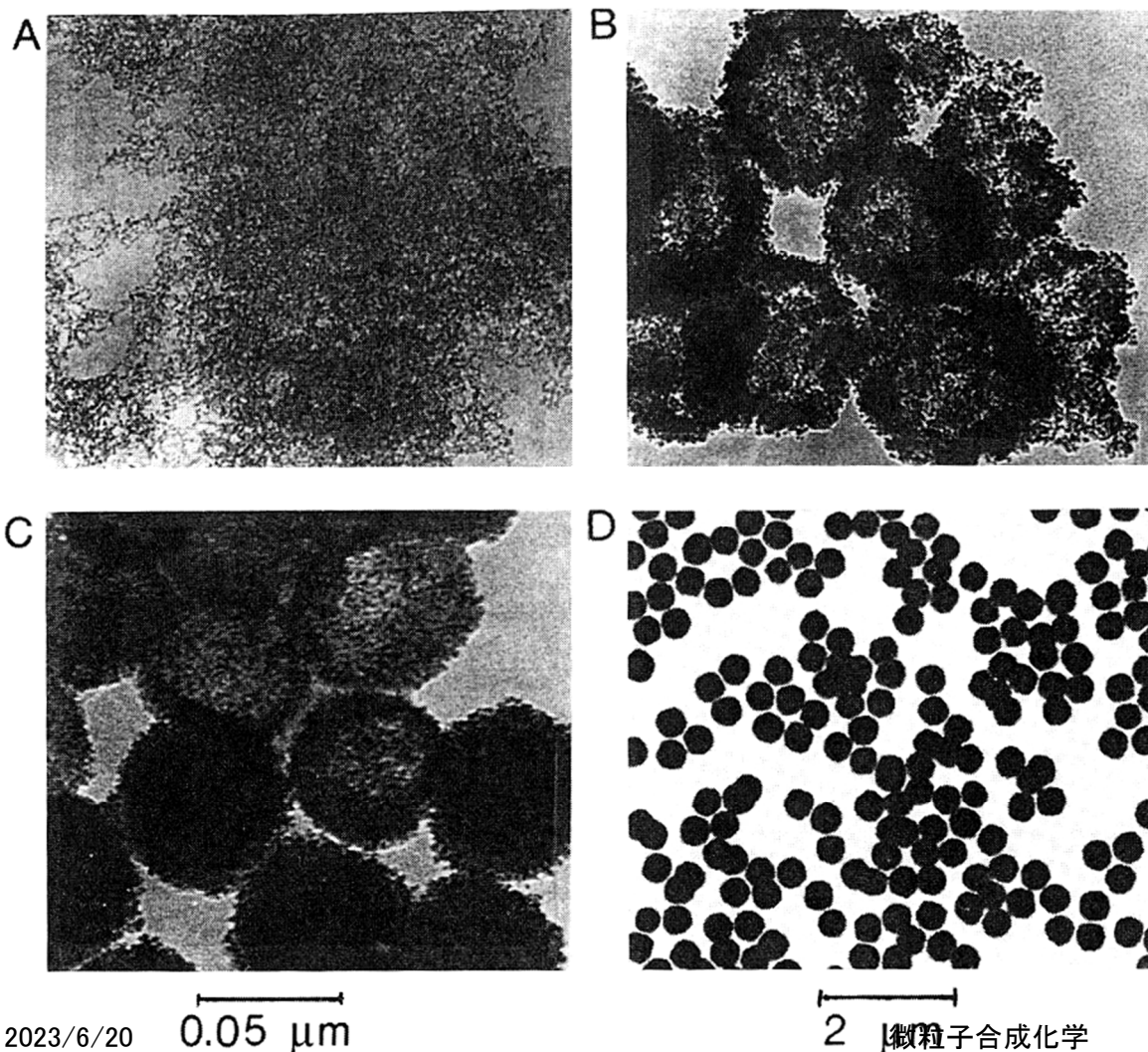
# 成長機構

2023/6/20

凝集機構ではない

# CeO<sub>2</sub>粒子生成が発端

生成した粒子が多結晶だと、凝集して成長したように見える！

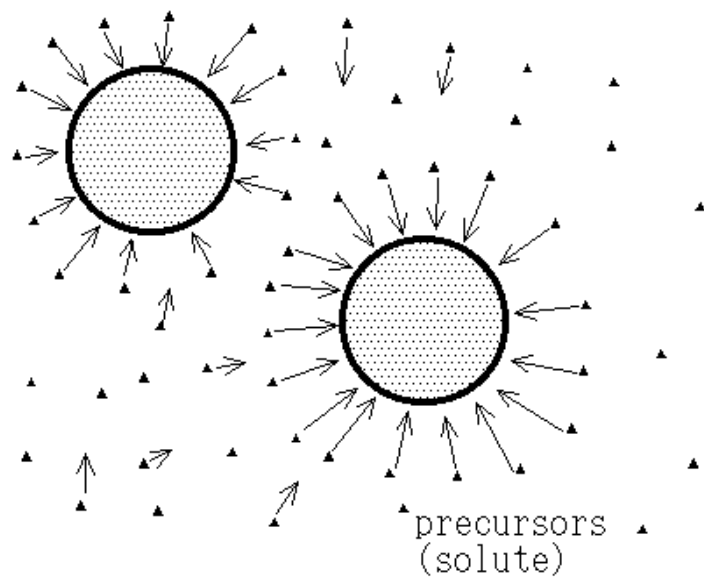


$1.0 \times 10^{-3}$  mol/l Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
 $4.0 \times 10^{-2}$  mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
90 °C

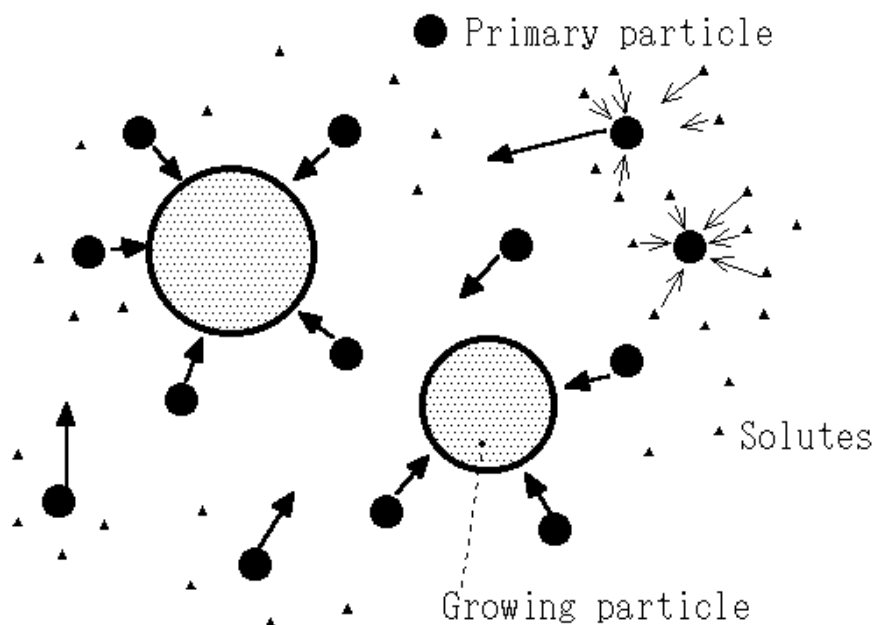
Aは数時間後、B,Cと経過している。  
Bでは一次粒子が集まって凝集体を形成しているように見える。

# 凝集機構との比較

溶質析出によるLaMer機構



凝集機構



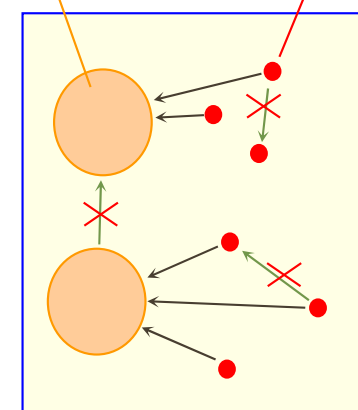
# 凝集機構の問題点

## 1. 成長する粒子に選択的に凝集？

一次粒子同士、成長する粒子同士の凝集はなぜないのか？

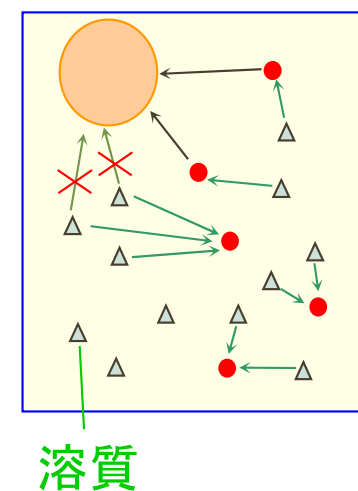
(これらの凝集が起こると、単分散粒子は得られない)

成長粒子      一次粒子



## 2. 一次粒子の生成は溶質の析出では？

一次粒子や核が生成する機構は、溶質の析出であり、成長中一次粒子も生成しているとする、その間は、一次粒子の生成が溶質の析出、粒子成長は凝集で、と機構が分かれて併発しているということになる。



# 希薄系へマタイト生成

このへマタイトは単結晶だけど、凝集機構で成長したものと解釈している研究者が存在する。  
それを、実験事実から、否定していく。

## 合成条件

$2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ FeCl}_3$  and  $4.5 \times 10^{-4} \text{ KH}_2\text{PO}_4$  at  $100 \text{ }^\circ\text{C}$

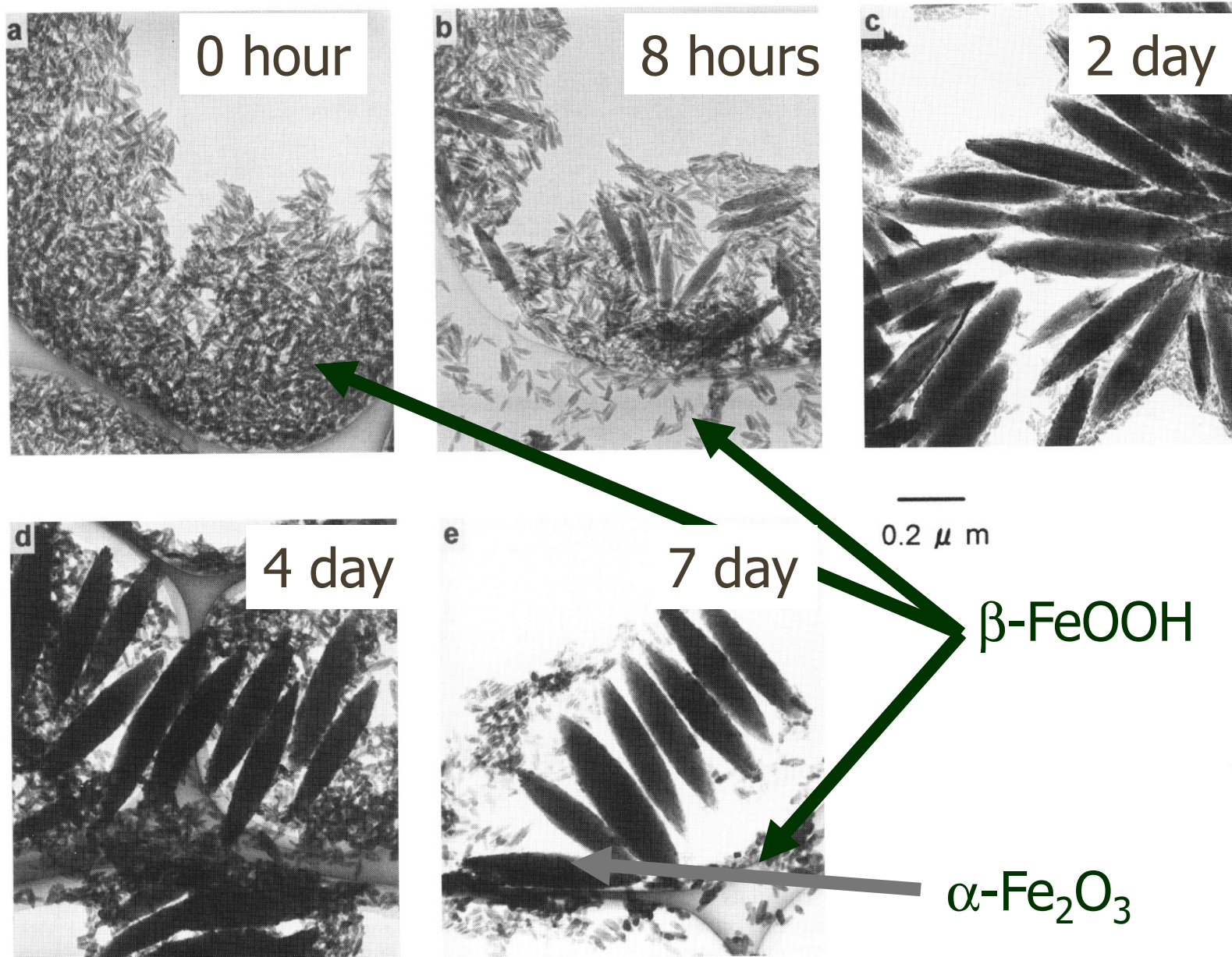
凝集機構の成長モデルを支持する論文多い

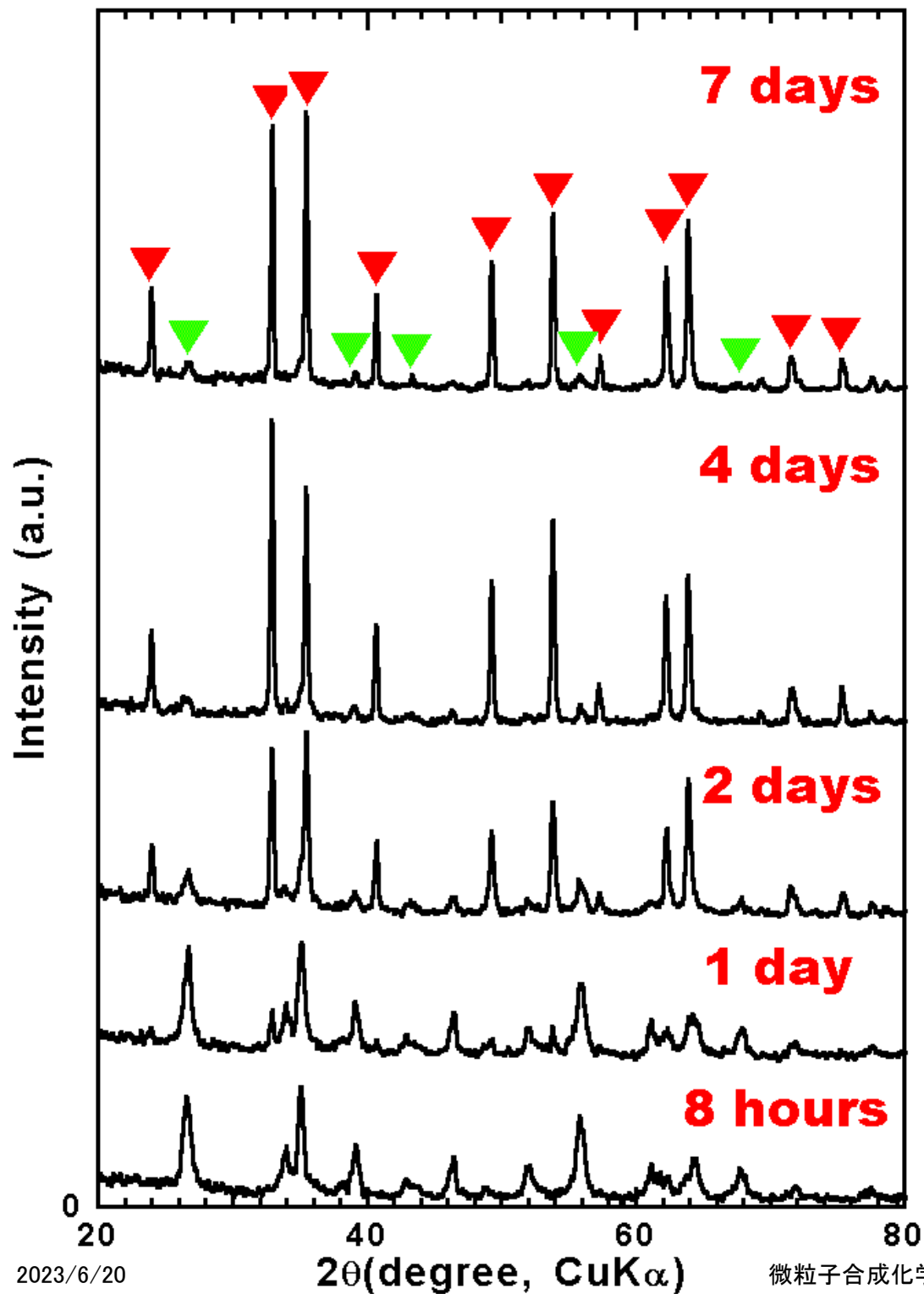
M. Ocana, M. Morales, and C.J. Serna: J. Colloid Interface Sci. 171 (1995) 85.

M. Ocana, R. Rodriguez-Clemente, C.J. Serna: Adv. Mater. 7 (1995) 212.



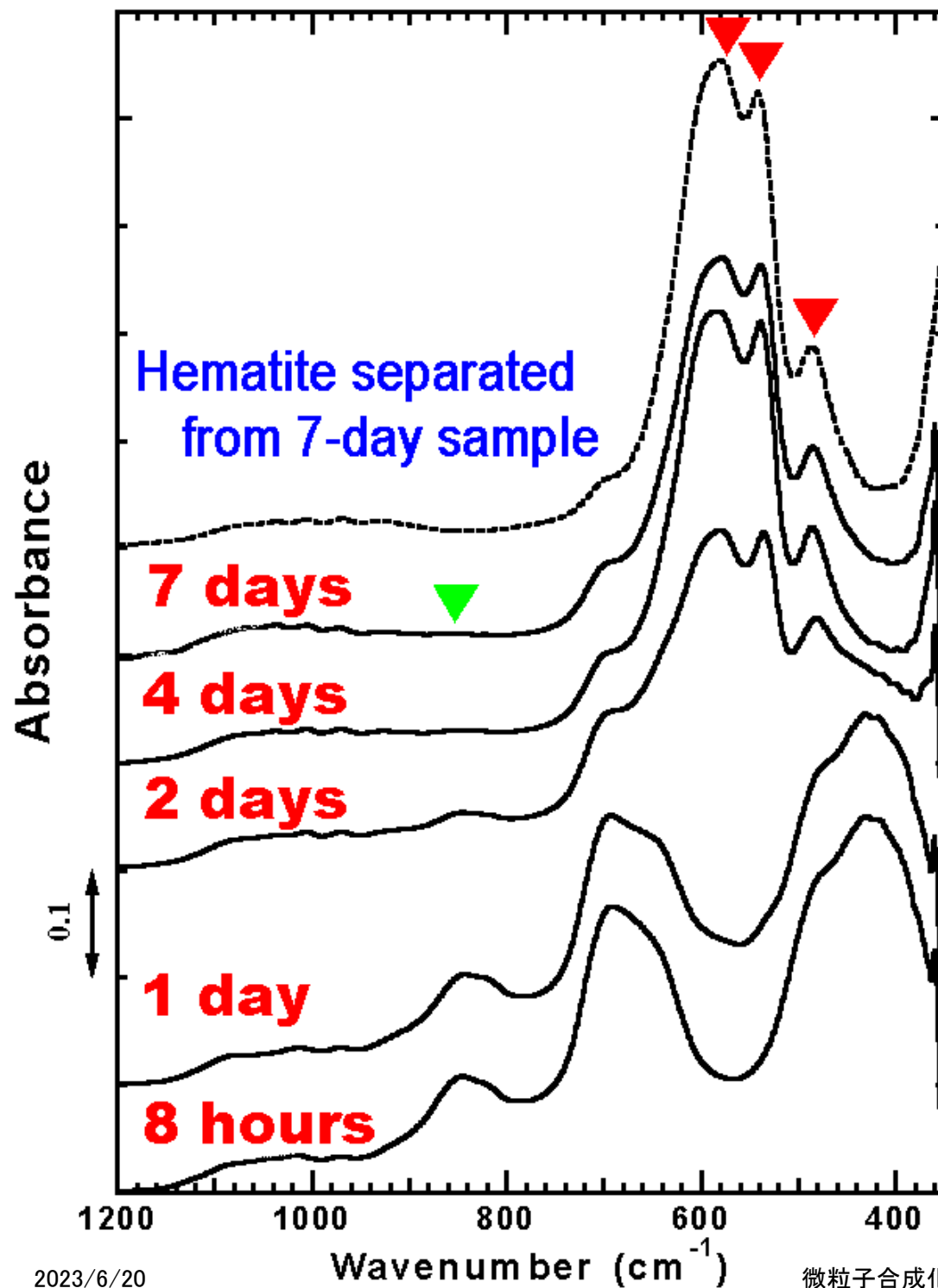
# 生成プロセス





## XRD

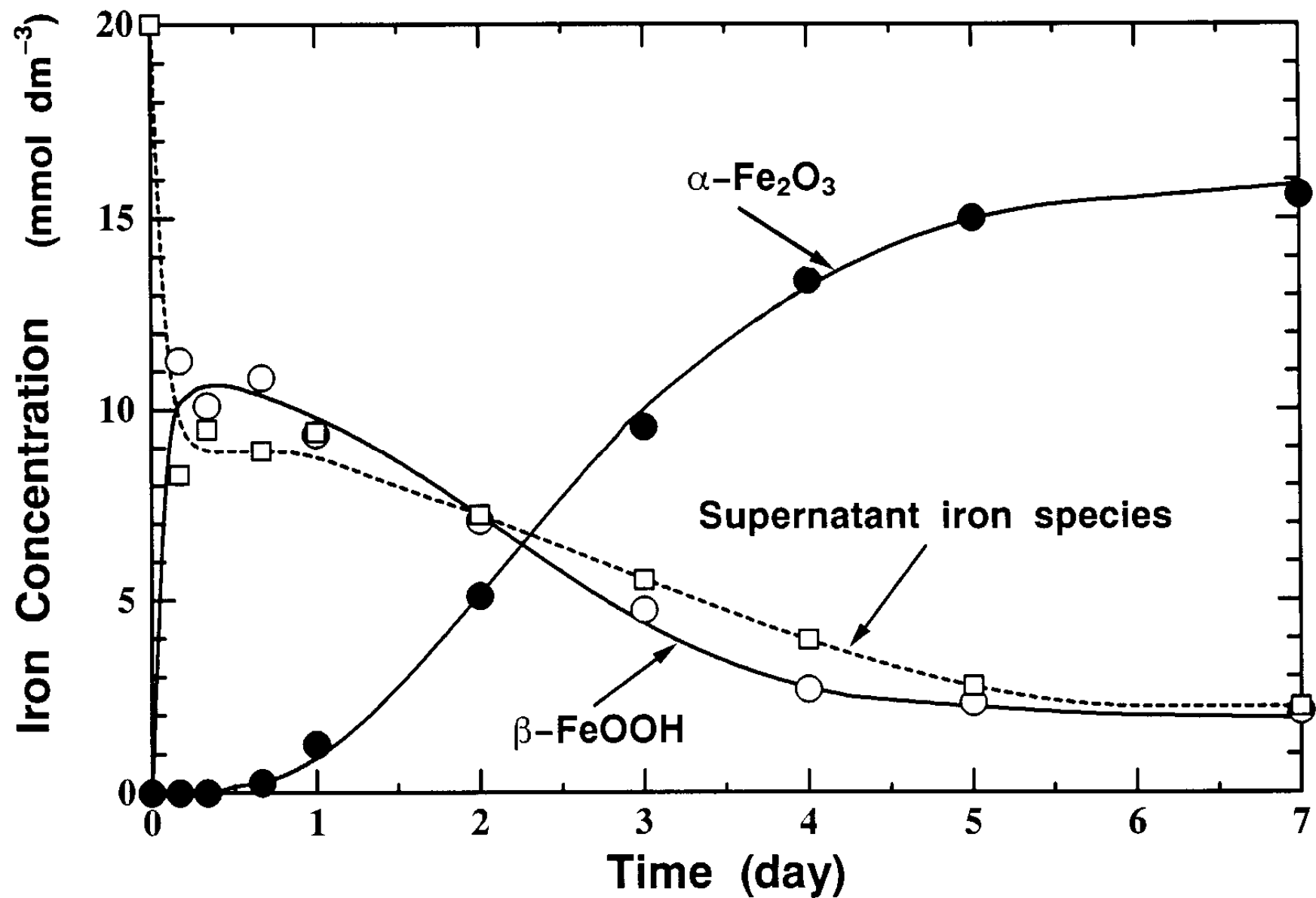
- $\beta\text{-FeOOH}$  was first formed.  $\blacktriangledown$
- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was formed at the expense of it.  $\blacktriangledown$

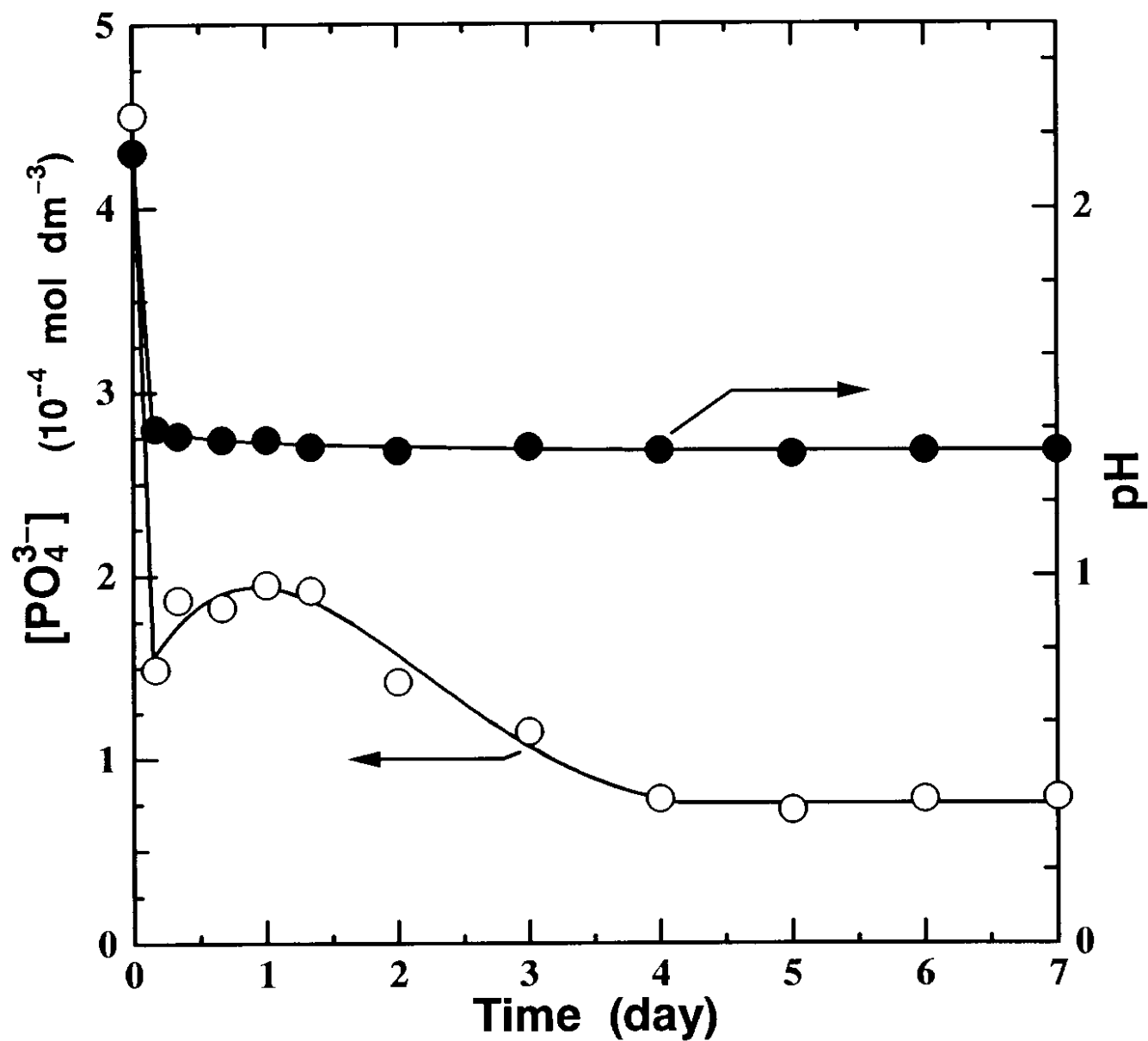


## FT-IR

- Even after 7 days,  $\beta$ -FeOOH remained.

# Solid concentration

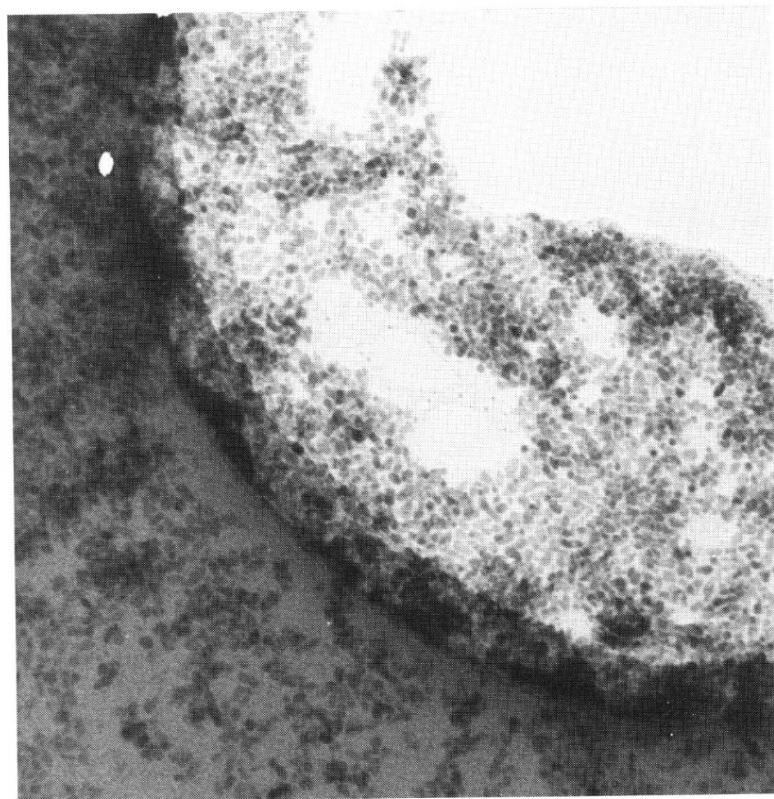




## Soluion

- First, pH was rapidly decreased.
- PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> conc. was gradually decreased.

# 種添加による成長機構の解明

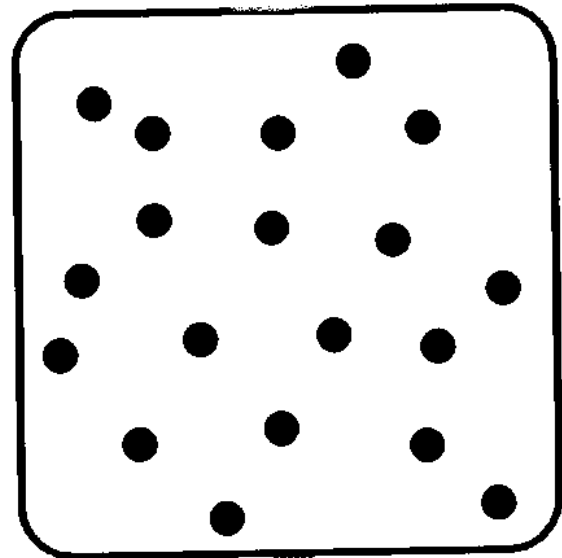


0.1  $\mu\text{m}$

## 種添加

- ・凝集機構なら全体の反応速度は変化しない。
- ・なぜなら凝集機構では平衡関係にある一次粒子が粒子成長速度を担っている。
- ・溶質の直接析出なら、種添加で全体の表面積が大きくなるので速度は速くなる。
- ・添加する種の数に粒子数は依存する。

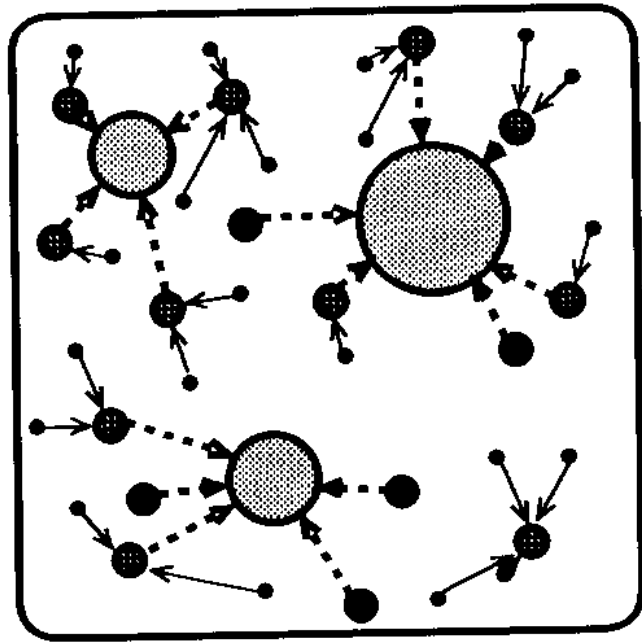
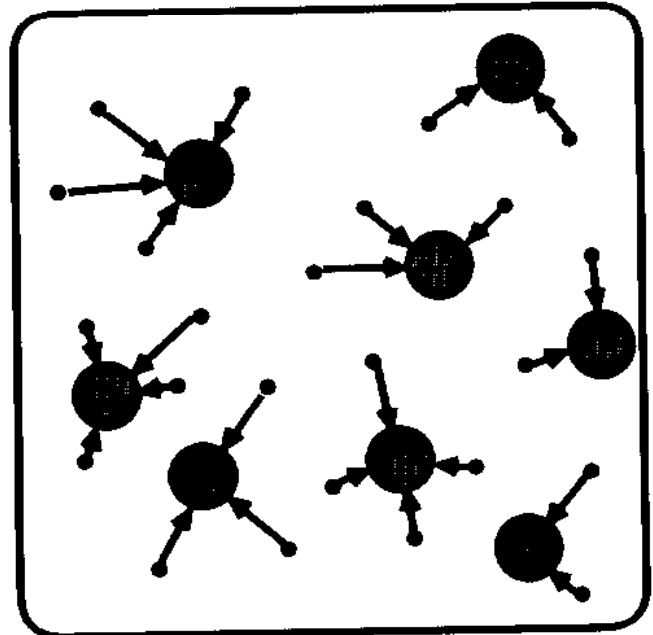
Addition of seeds (3.2 nm)



# Seeds effect

[Direct deposition of solutes]

[Aggregation of primary particles]



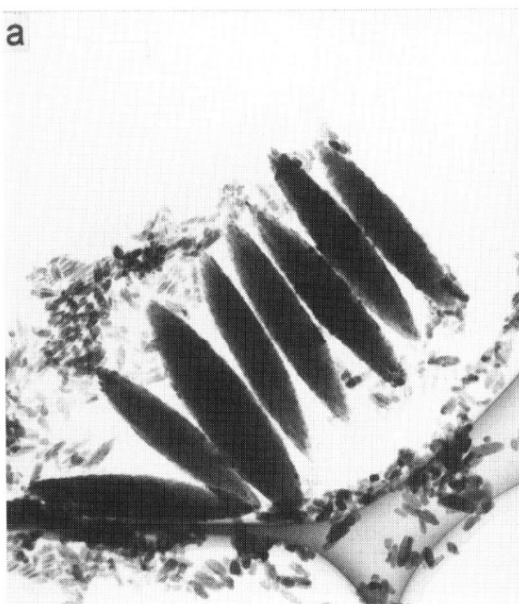
**Promoting growth rate**  
due to the increase in total surface area

**No effect of seeds**

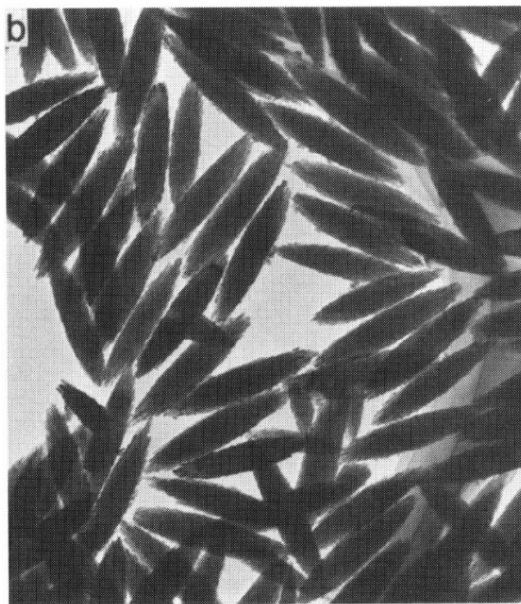
**Number: particles = seeds + nuclei**

# 種添加結果

Run 1 種なし



Run2 種量・少



Run3 種量・多



0.4  $\mu$ m



# 生成速度への効果

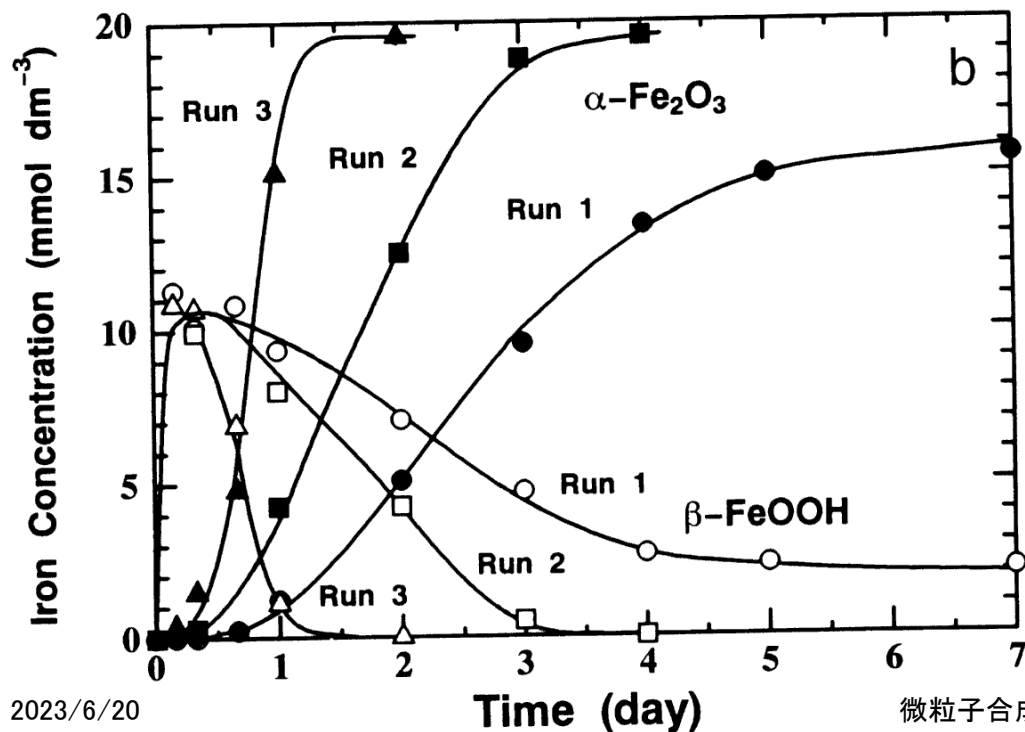
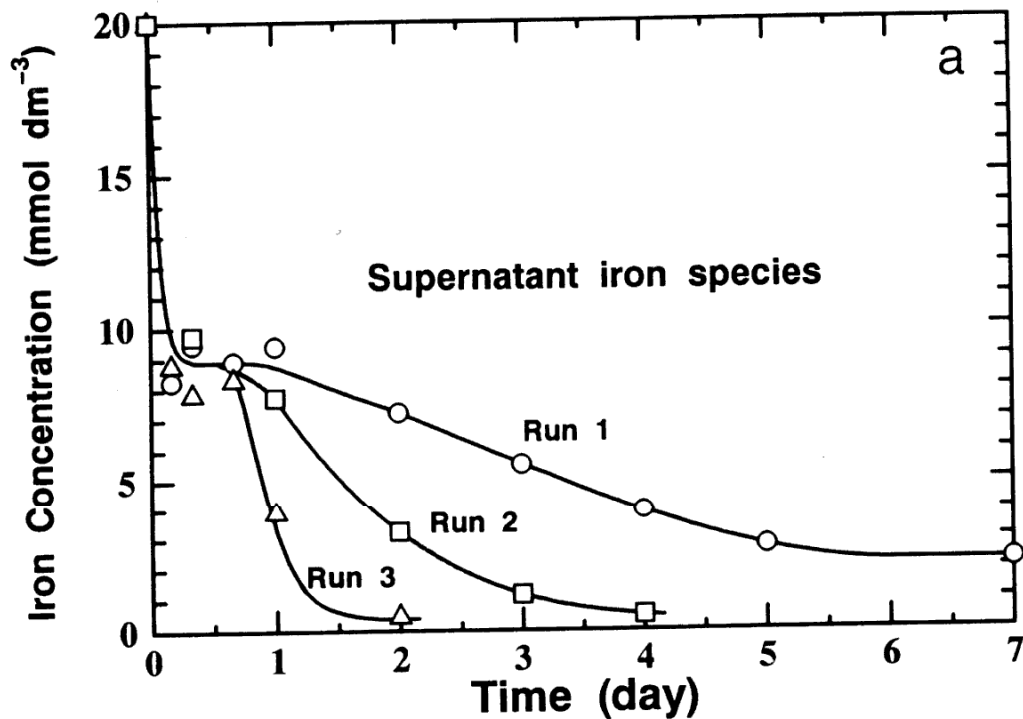
種添加量が増すに従い、見かけの生成速度は増大



従って、凝集機構の可能性はない。

加えて、生成物が単結晶であること、生成経路で一次粒子が観察されないこと、などが決めてとなった。

粒子成長 = 溶質の直接析出  
≠ 凝集機構



# 核数と粒子数は同じ

Run No.	Aging time (day)	Nucleus number (dm <sup>-3</sup> )			Products			
		Seeds	Spontaneous nuclei	Total	Yield (mol%)	Size (μm)	Aspect ratio	Particle number (dm <sup>-3</sup> )
Run 1 (a)	7	0	8.4x10 <sup>13</sup>	8.4x10 <sup>13</sup>	77.8	0.67	6.7	8.4x10 <sup>13</sup>
Run 2 (b)	4	2.7x10 <sup>14</sup>	8.4x10 <sup>13</sup>	3.5x10 <sup>14</sup>	94.2	0.46	6.5	2.9x10 <sup>14</sup>
Run 3 (c)	2	2.7x10 <sup>15</sup>	8.4x10 <sup>13</sup>	2.8x10 <sup>15</sup>	97.7	0.22	6.3	2.5x10 <sup>15</sup>

# ヘマタイト

2023/6/20

サイズと形態、内部構造の系統的制御

# ゲルゾル法単分散ヘマトイト粒子合成

**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or  
NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>**  
形態制御剤添加

2 mol dm<sup>-3</sup> FeCl<sub>3</sub>

混合時の温度を変化させると、  
溶液の過飽和状態が変わり、  
ヘマトイト粒子の生成核数が変化する

← 4.8 – 5.8 mol dm<sup>-3</sup> NaOH

Fe(OH)<sub>3</sub>

100°C 密閉容器

ここでシーズ(種)を入れて、  
シーズ成長法により、  
サイズ制御を行う

β-FeOOH

中間生成物

100°C 密閉容器

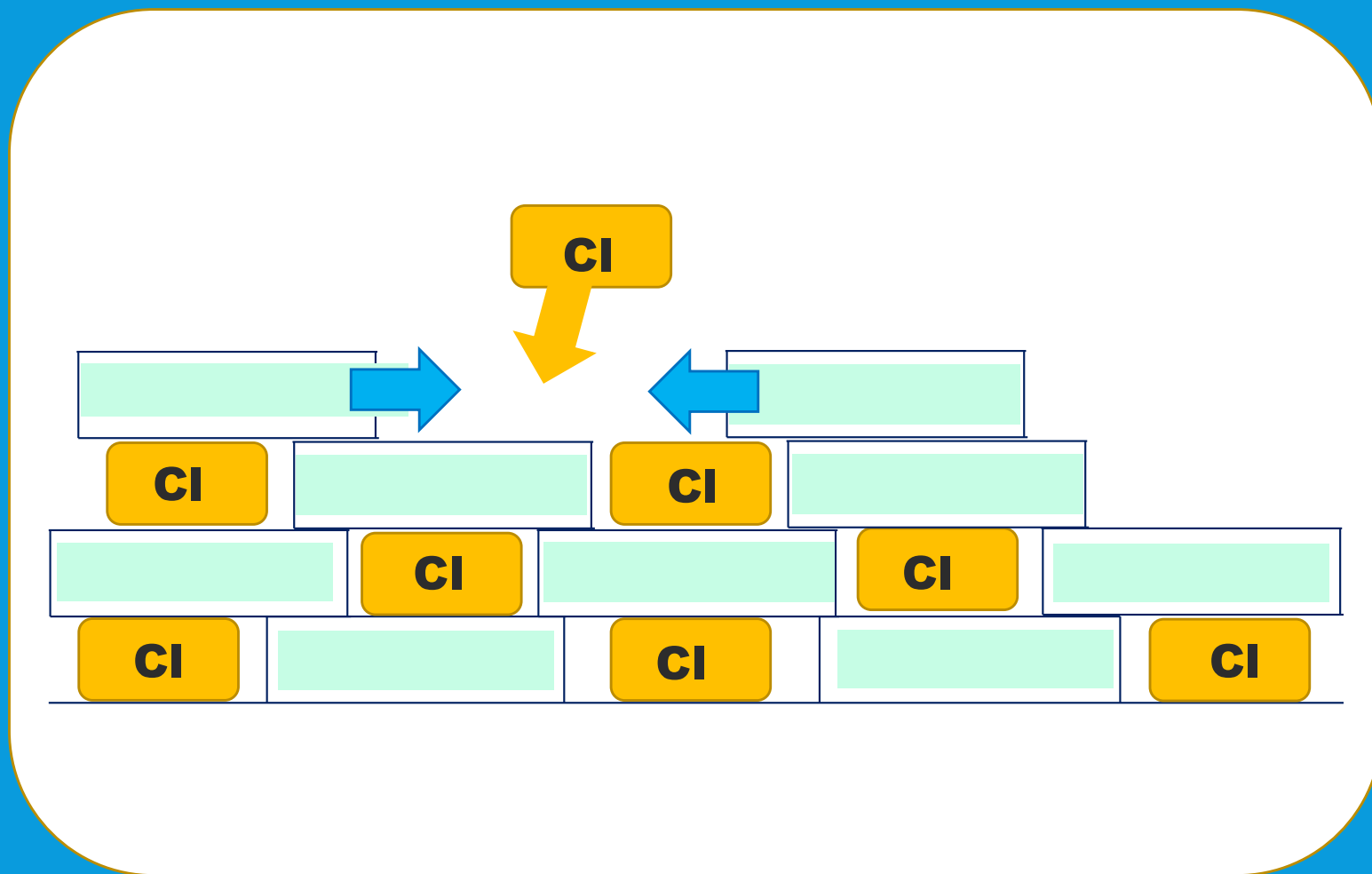
α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

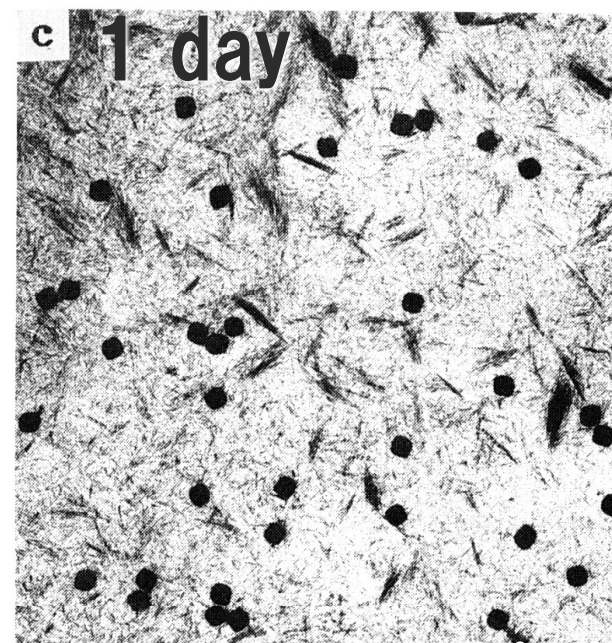
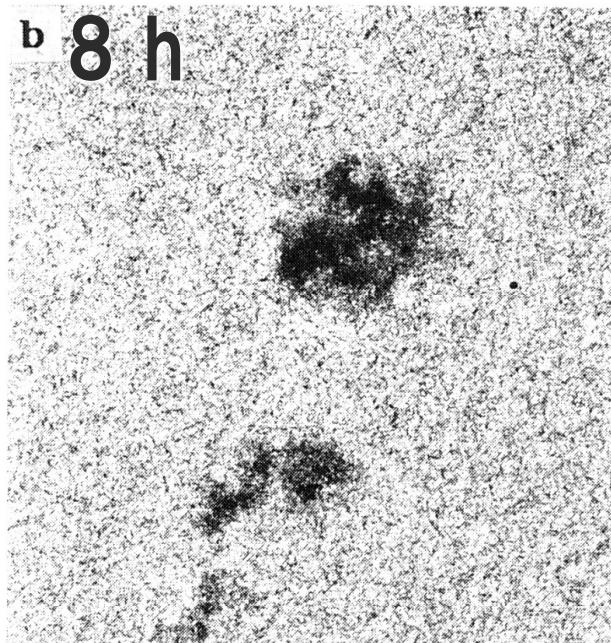
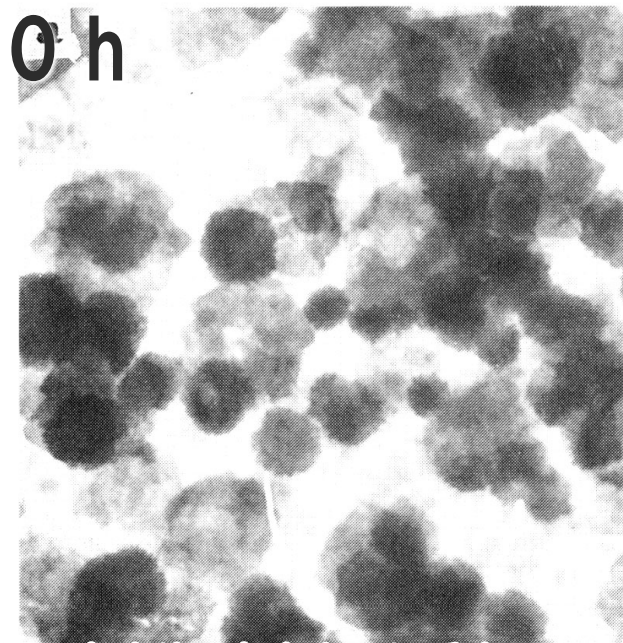
Clが粒子  
成長中の  
結晶化を  
阻害する  
ことから、  
ここで、  
脱Cl処理  
をすると、  
結晶性が  
高くなる

非常に粘性の高い  
水酸化第二鉄ゲルと、  
中間生成物のアカガナイト  
が、粒子を凝集から守る

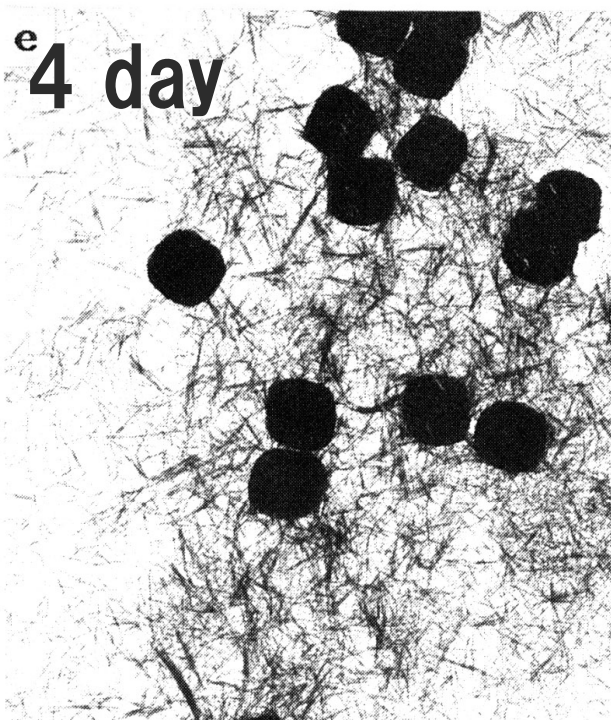
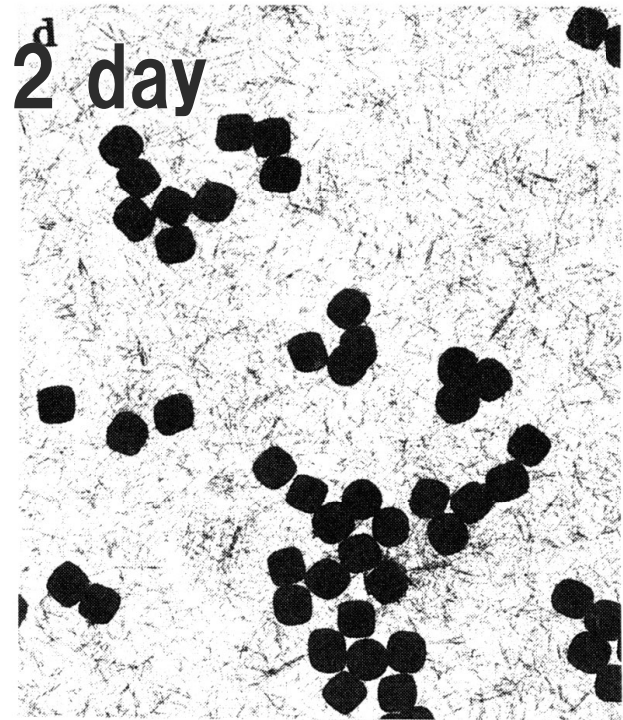
# 残留塩素Clによる結晶化阻害

～本来単結晶になるはずが多結晶になってしまう～

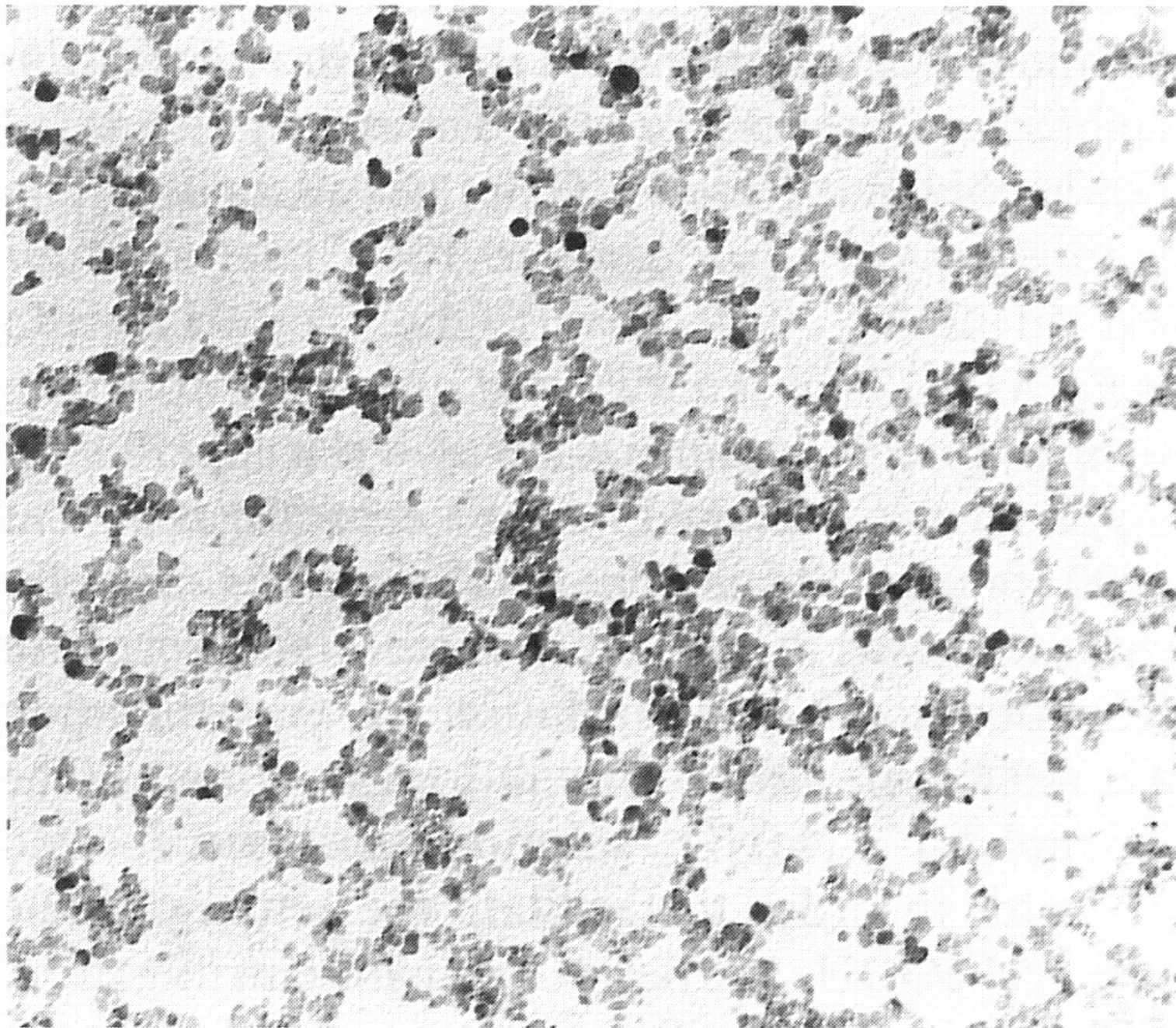




形態制御材無添加時の粒子成長の様子 (透過電子顕微鏡)



2 μ m

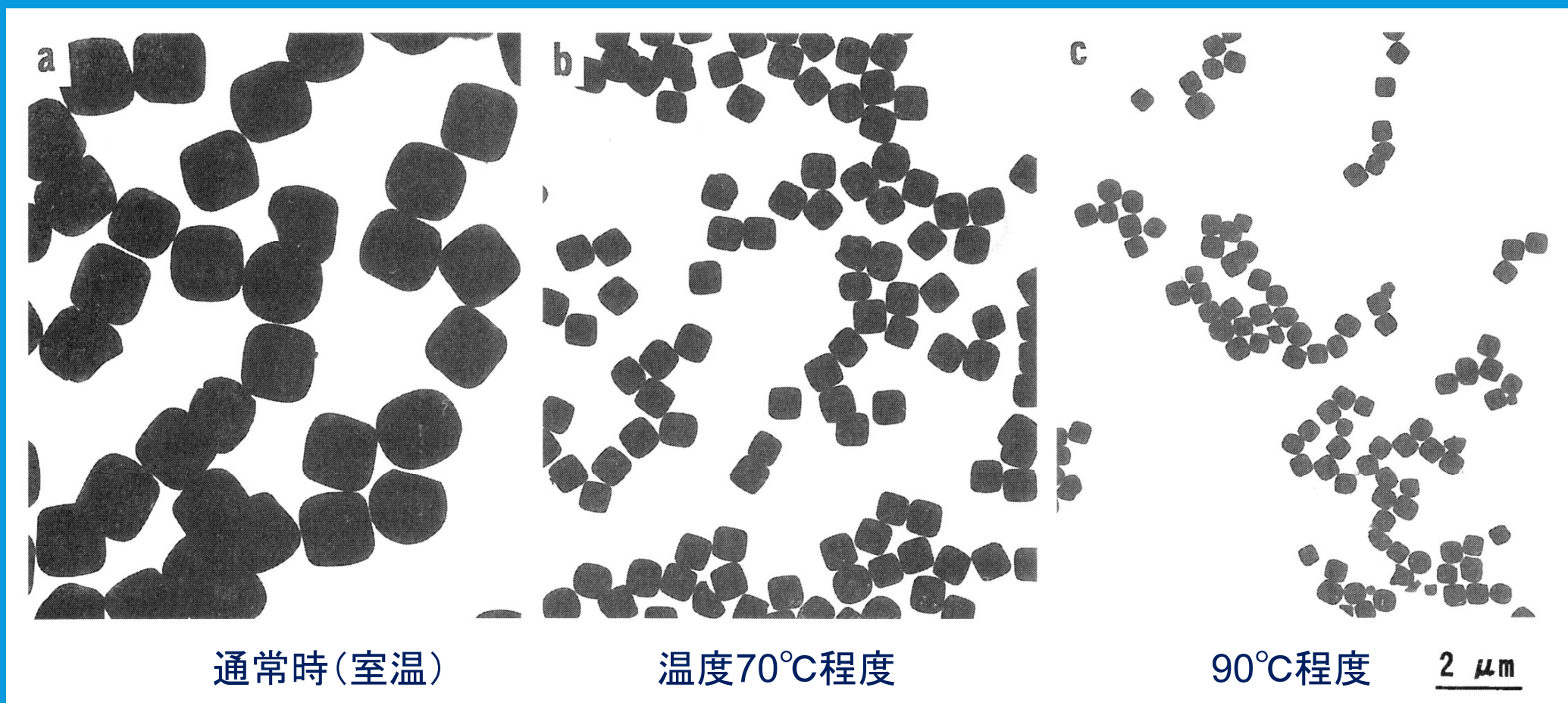


使用したシーズ(種)

100 nm

# 生成核数による サイズ制御

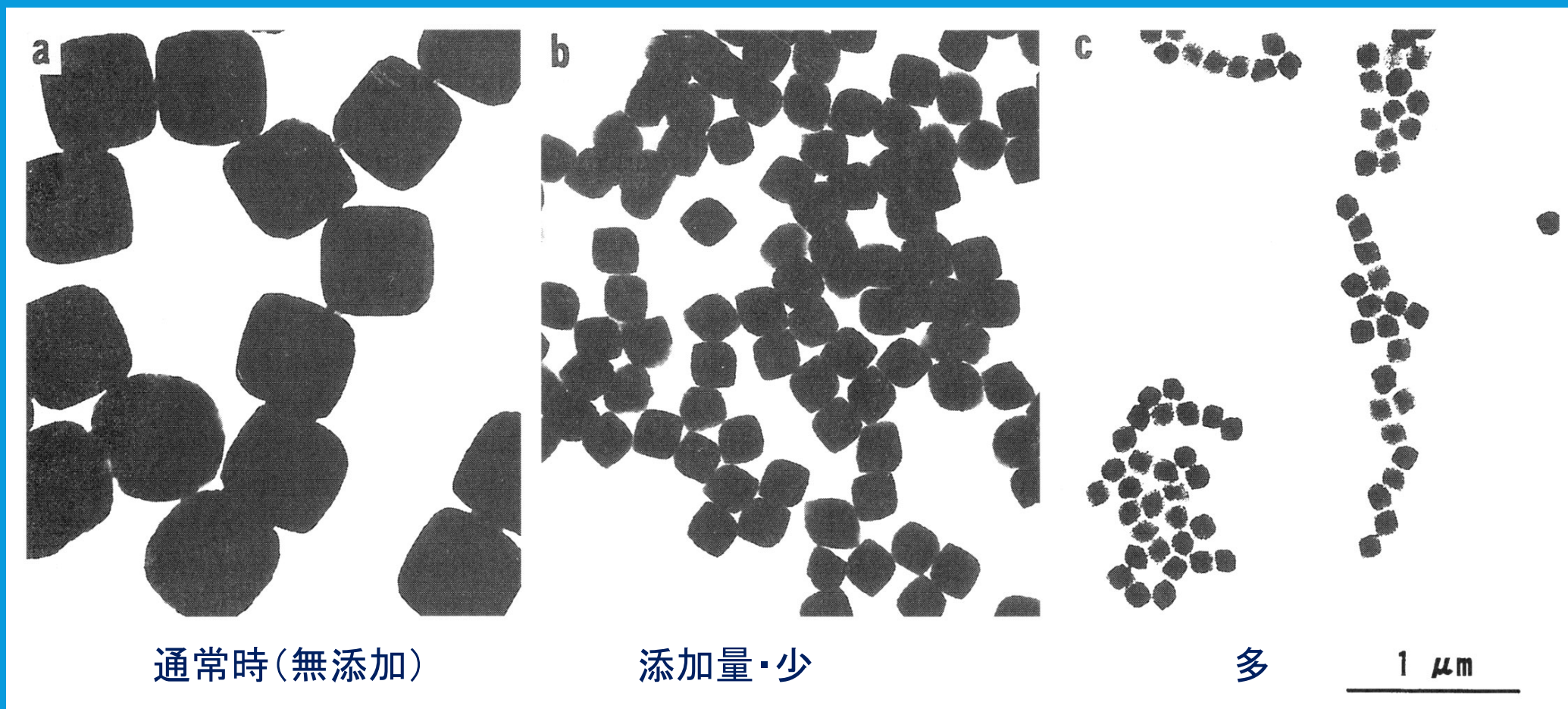
FeCl<sub>3</sub>とNaOH混合時の溶液温度を制御 (透過電子顕微鏡)



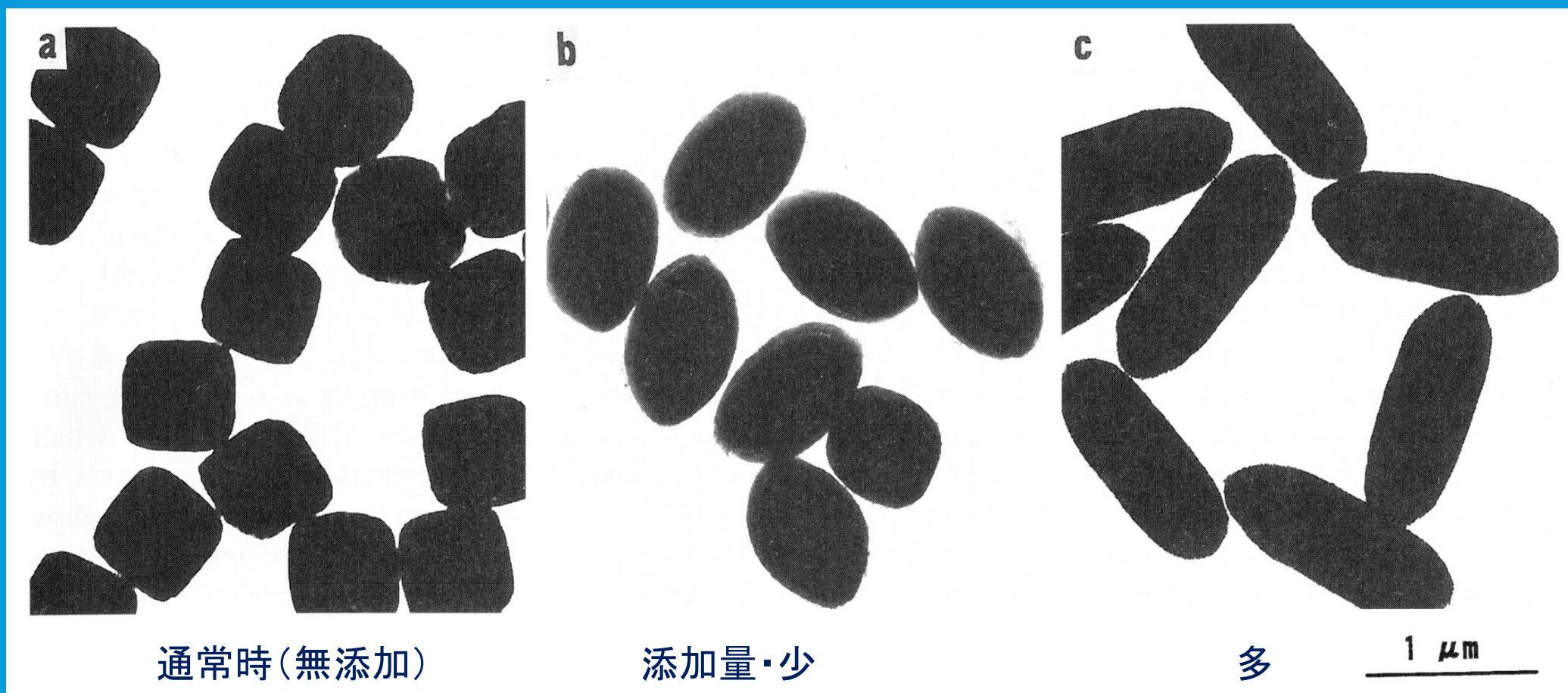


# シーズ（種） 使用による サイズ制御

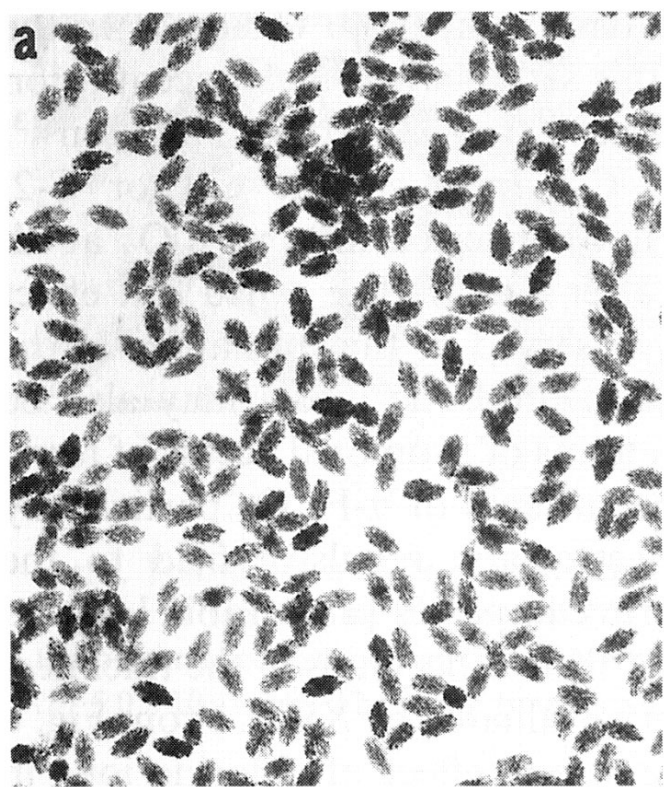
## シーズ（種）転化によるサイズ制御（透過電子顕微鏡）



# 形態制御剤・リン酸根 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$



# シーズ量一定 形態制御剤・硫酸根 濃度変化



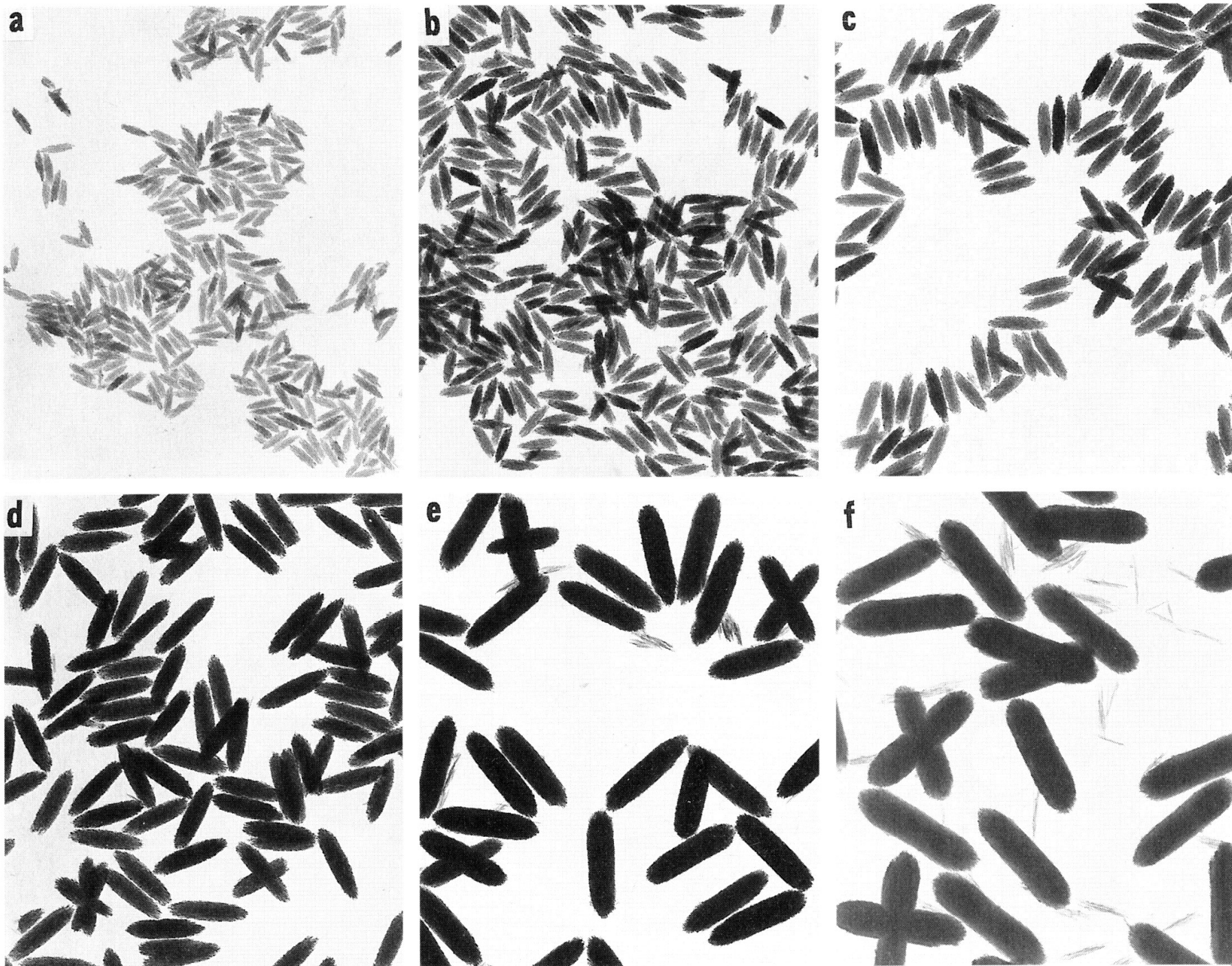
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>添加量・少



中

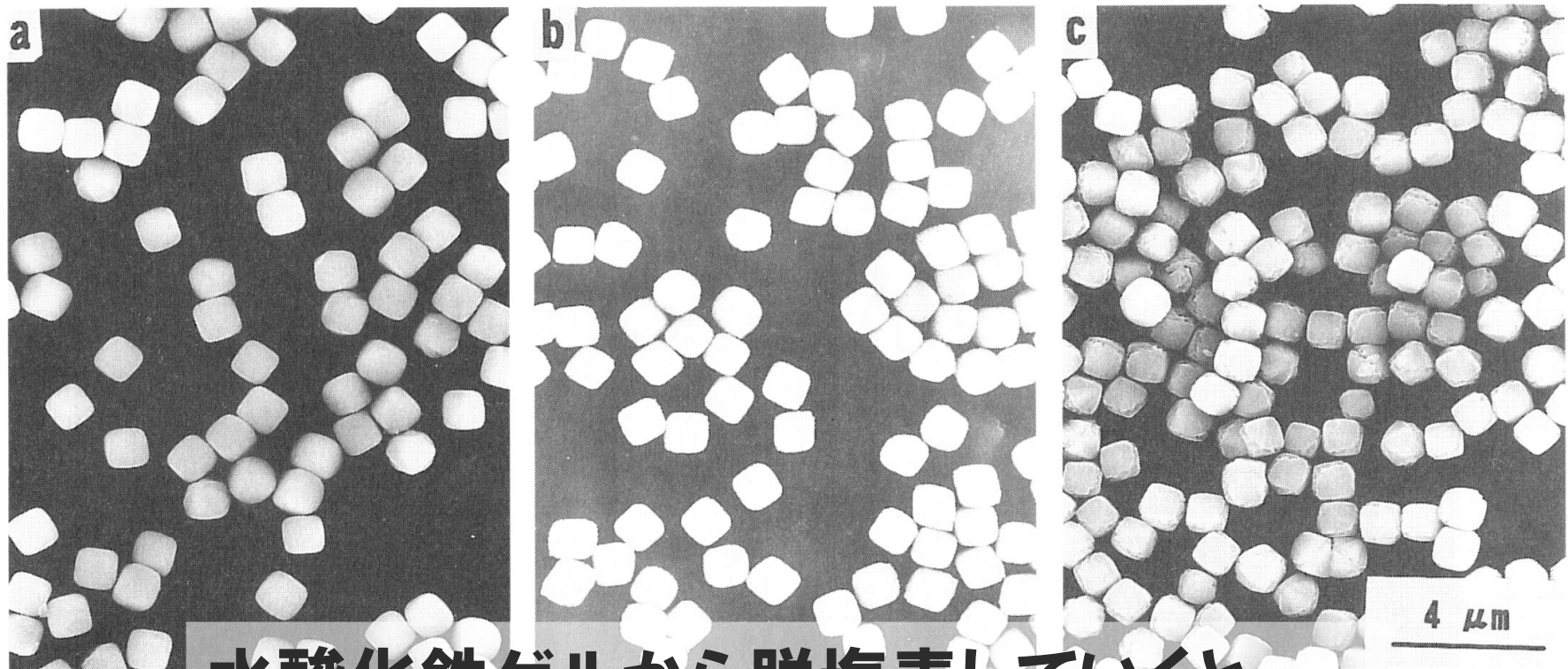


多 1 μm

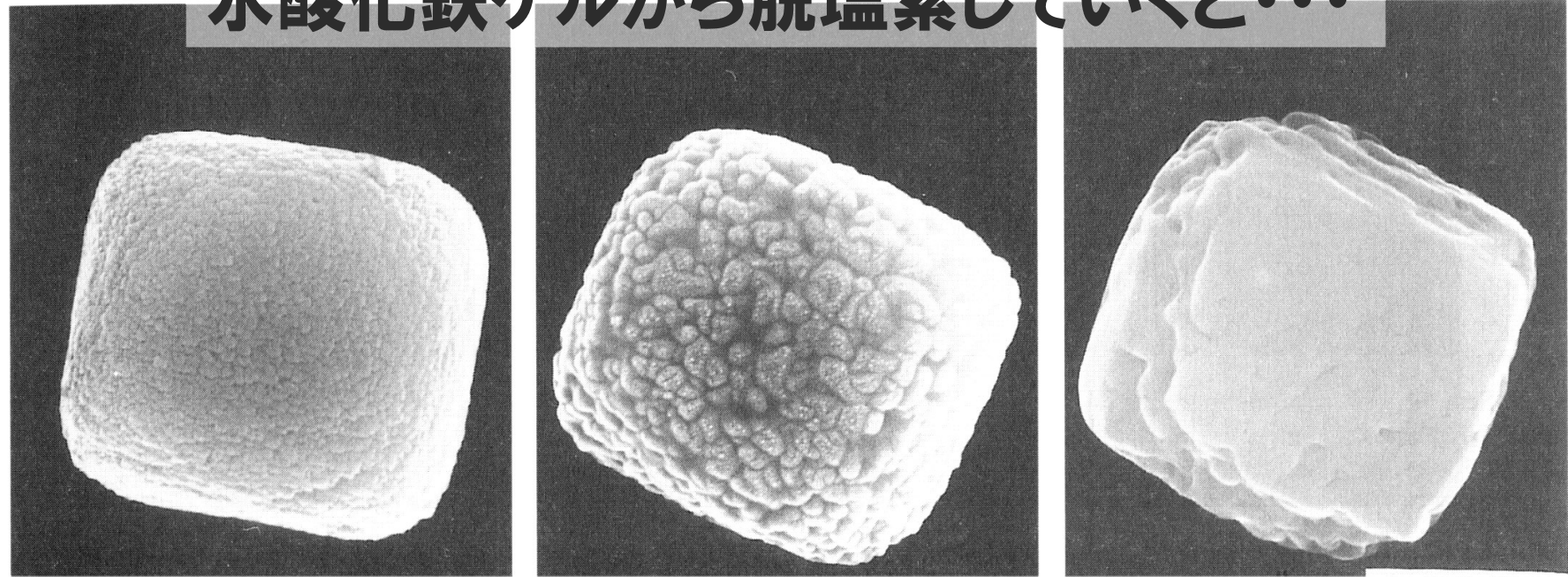


3/16/21 硫酸根濃度一定、種量變化

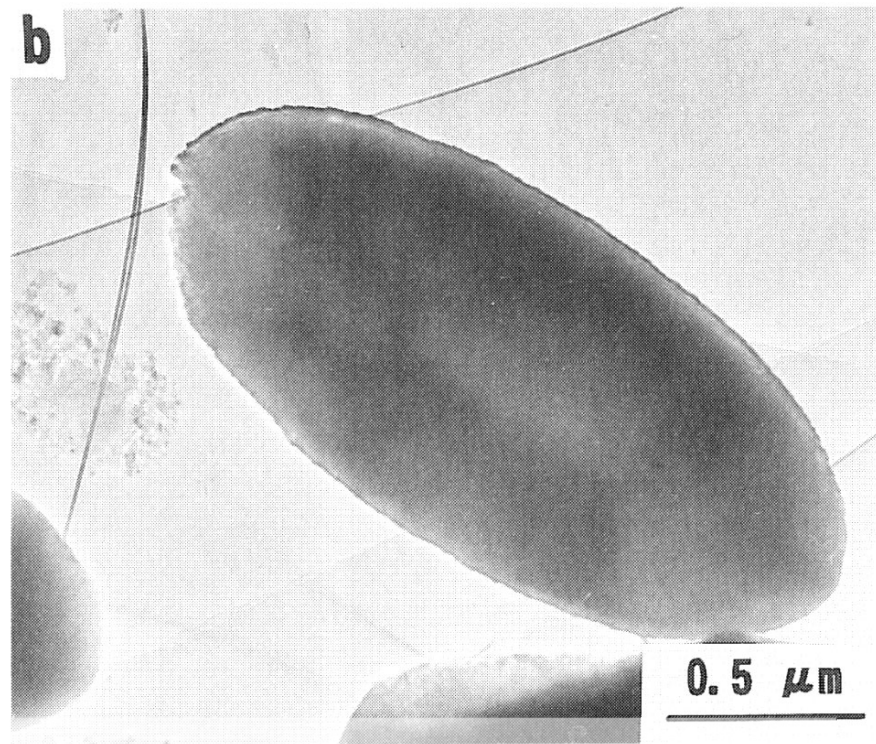
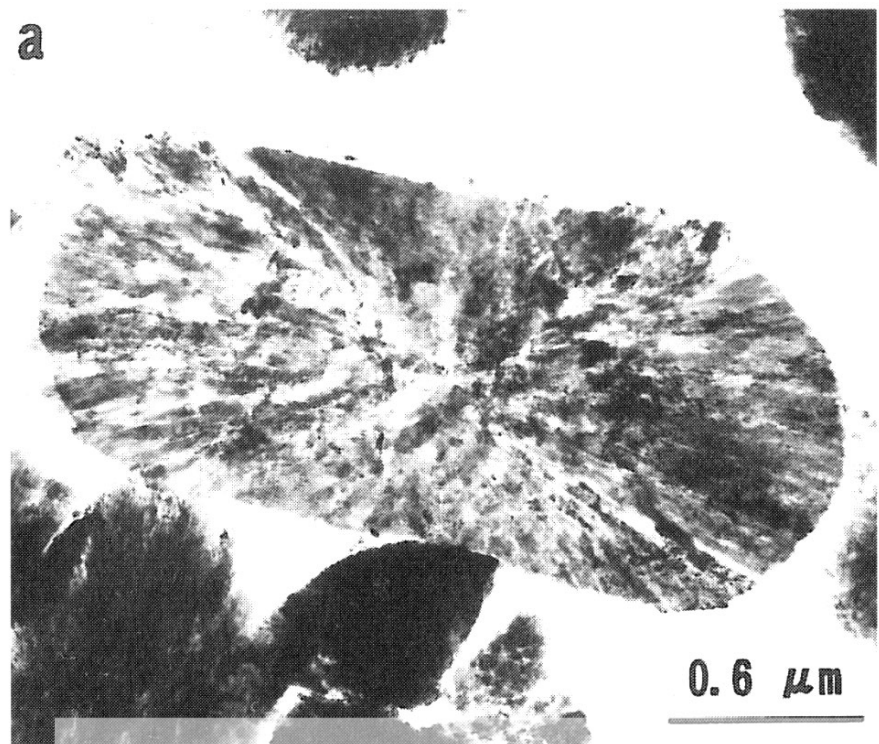
1 μm



水酸化鉄ゲルから脱塩素していくと...

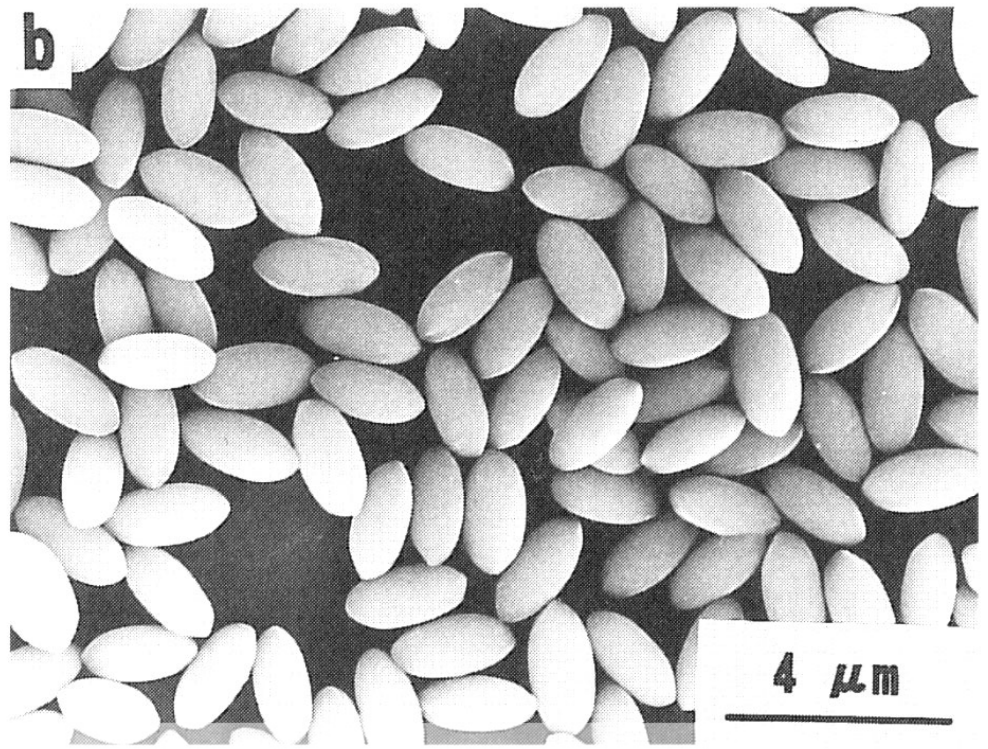
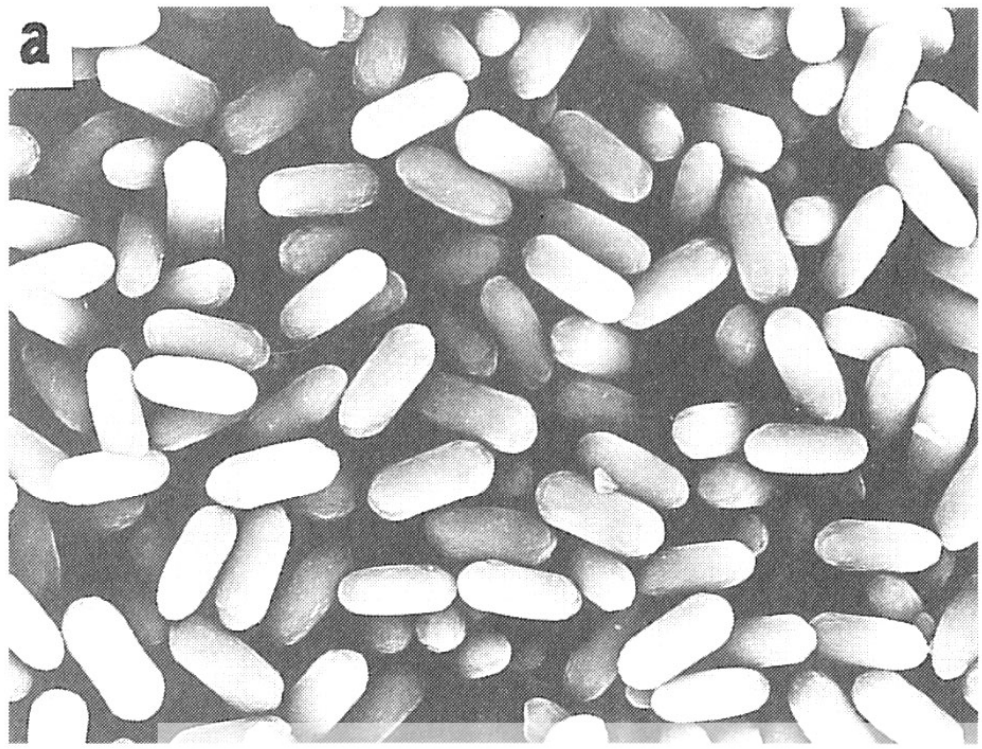


サイズそのまま、多結晶体から単結晶に変化

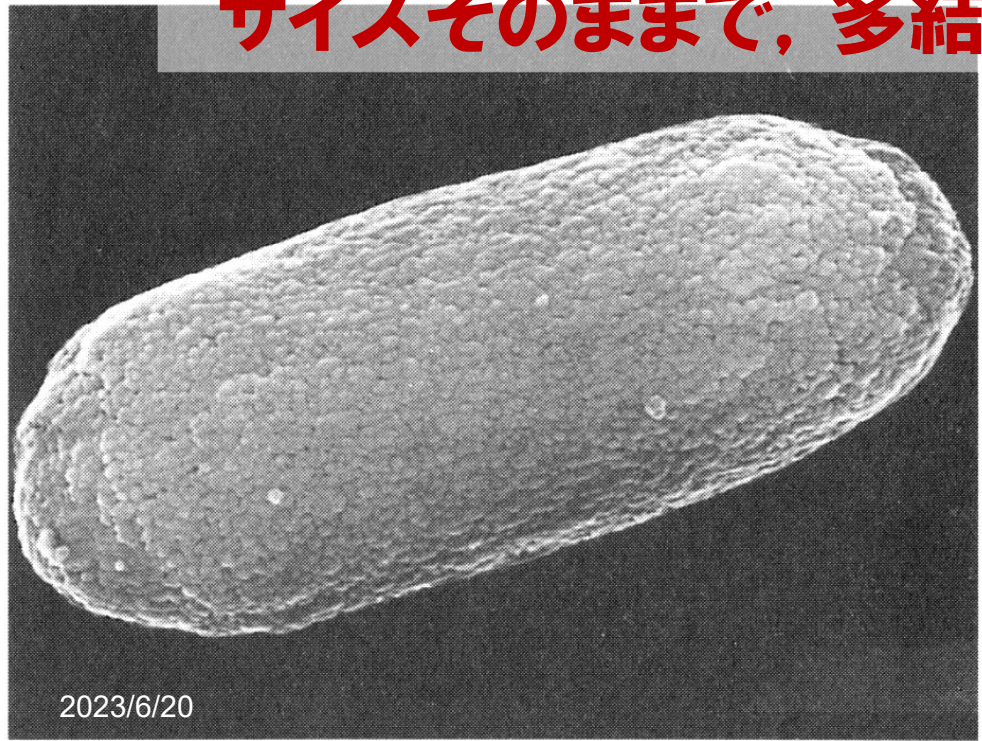


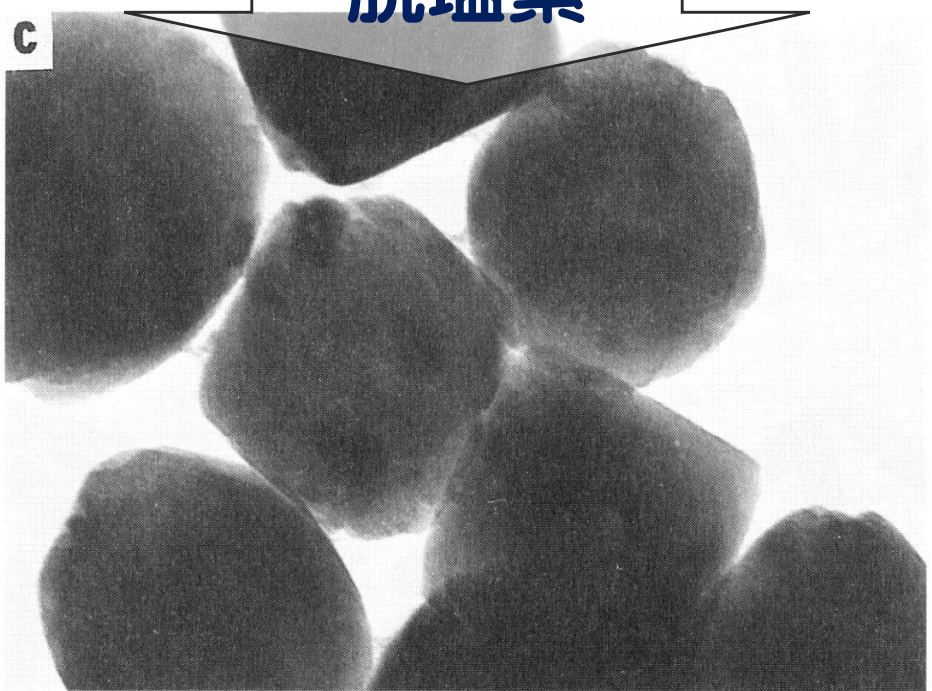
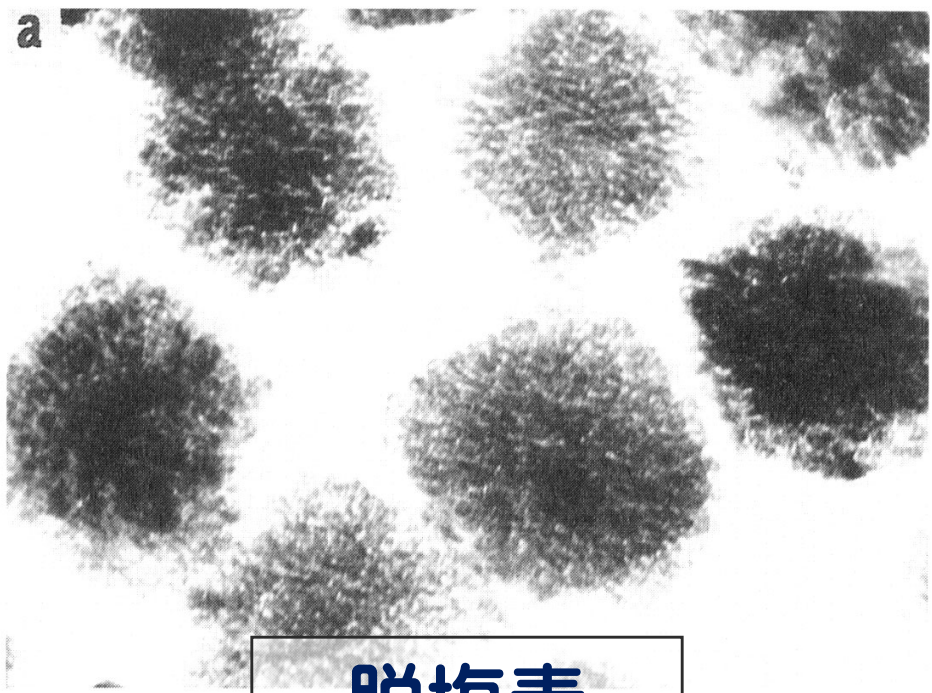
**サイズそのまま、多結晶から単結晶に変化**



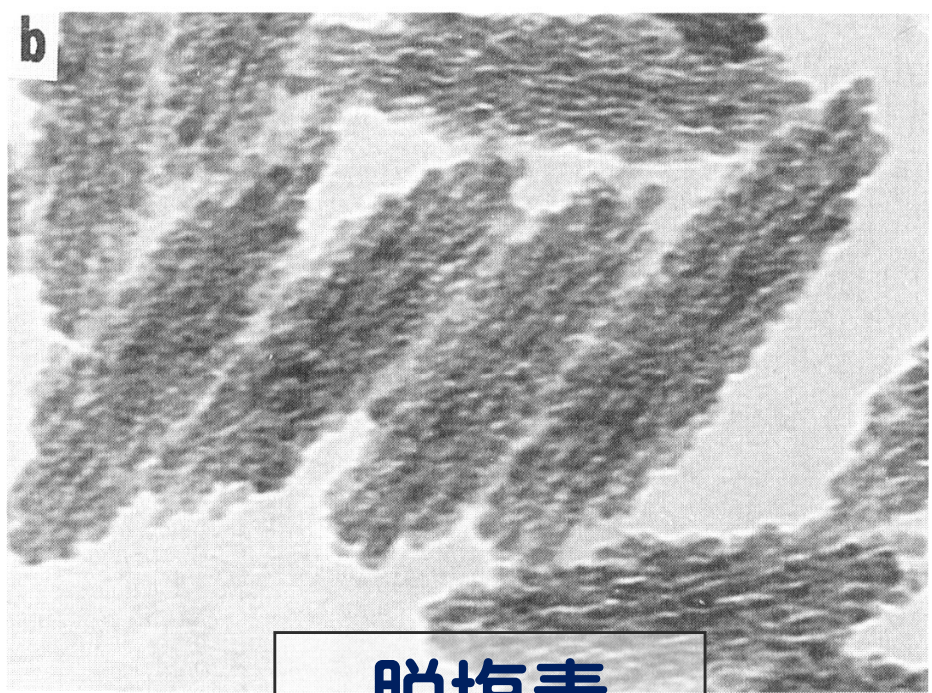


**サイズそのまま、多結晶体から単結晶に変化**





脱塩素



脱塩素



# ジルコニア

2023/6/20

チタニアの応用

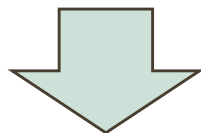
# BACKGROUNDS

## 1 General Requirements for the Preparation of Monodispersed Particles

1. Separation between nucleation and growth stages
2. Inhibition of coagulation
3. Reserve of monomers

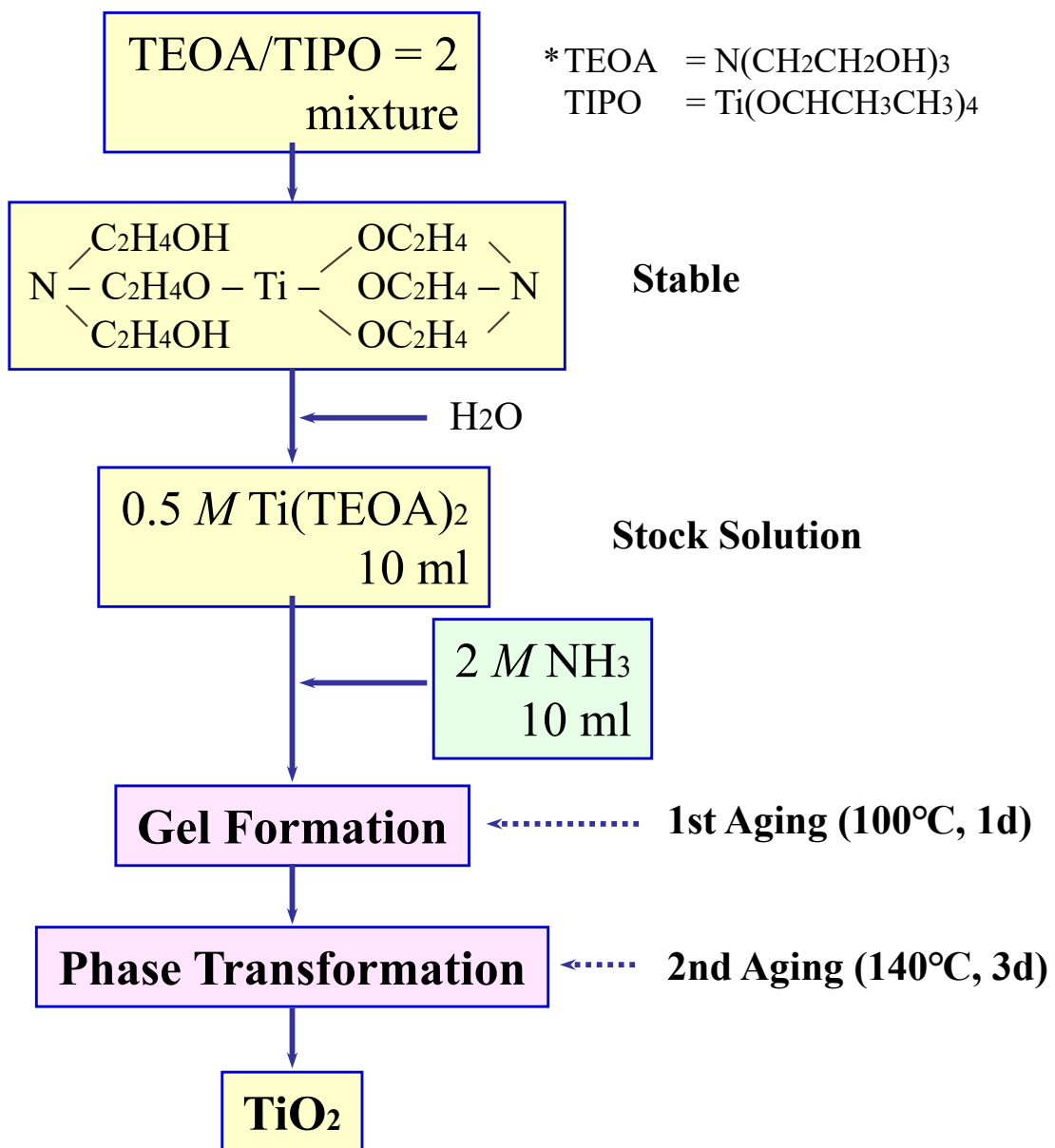
(T. Sugimoto, *Adv. Colloid Interface Sci.* 28, 65 (1987).)

“We need a new method to overcome the essential problem of coagulation so as to achieve a high productivity.”



**“Gel-Sol Method”**

## 2

Preparation of Monodispersed  $\text{TiO}_2$ 

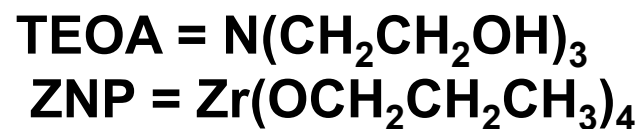
### 3 Role of Each Component to prepare $\text{ZrO}_2$ particles

- **TEOA = triethanolamine**
  - as a complexing agent with Zr propoxide to make stable complex, releasing  $\text{ZrO}_2$  monomers gradually
- **Ammonia**
  - as an inhibition of anisotropic growth

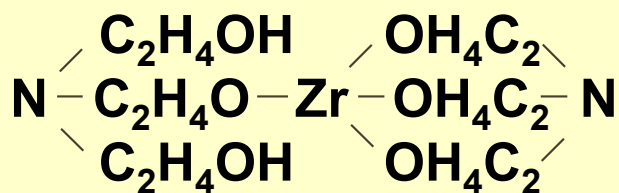
## 4

## Standard Procedure

TEOA/ZNP = 3  
mixture



Agitation (24 h, room temp.)

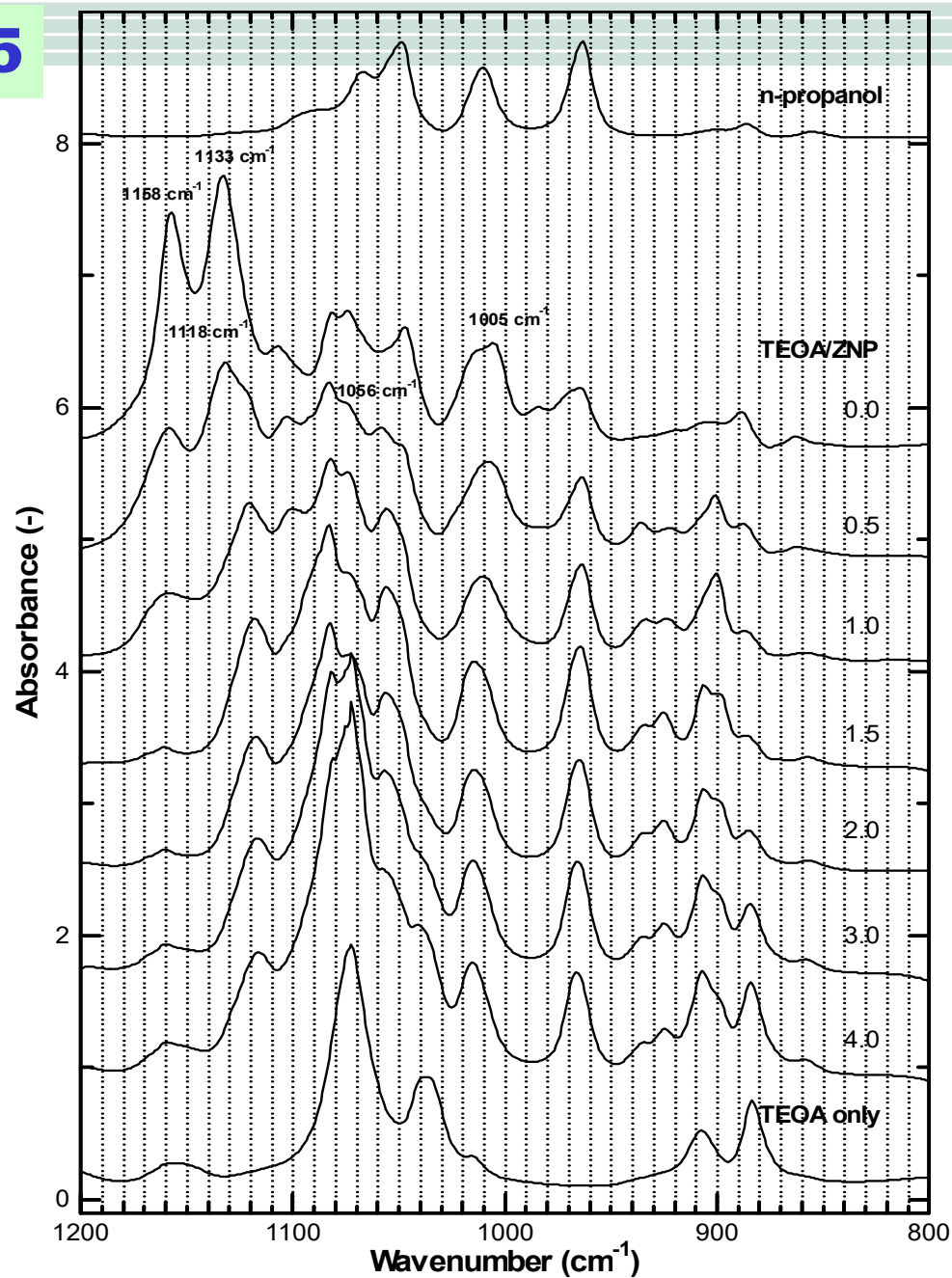


Stable Zr complex against  
hydrolysis at room  
temperature

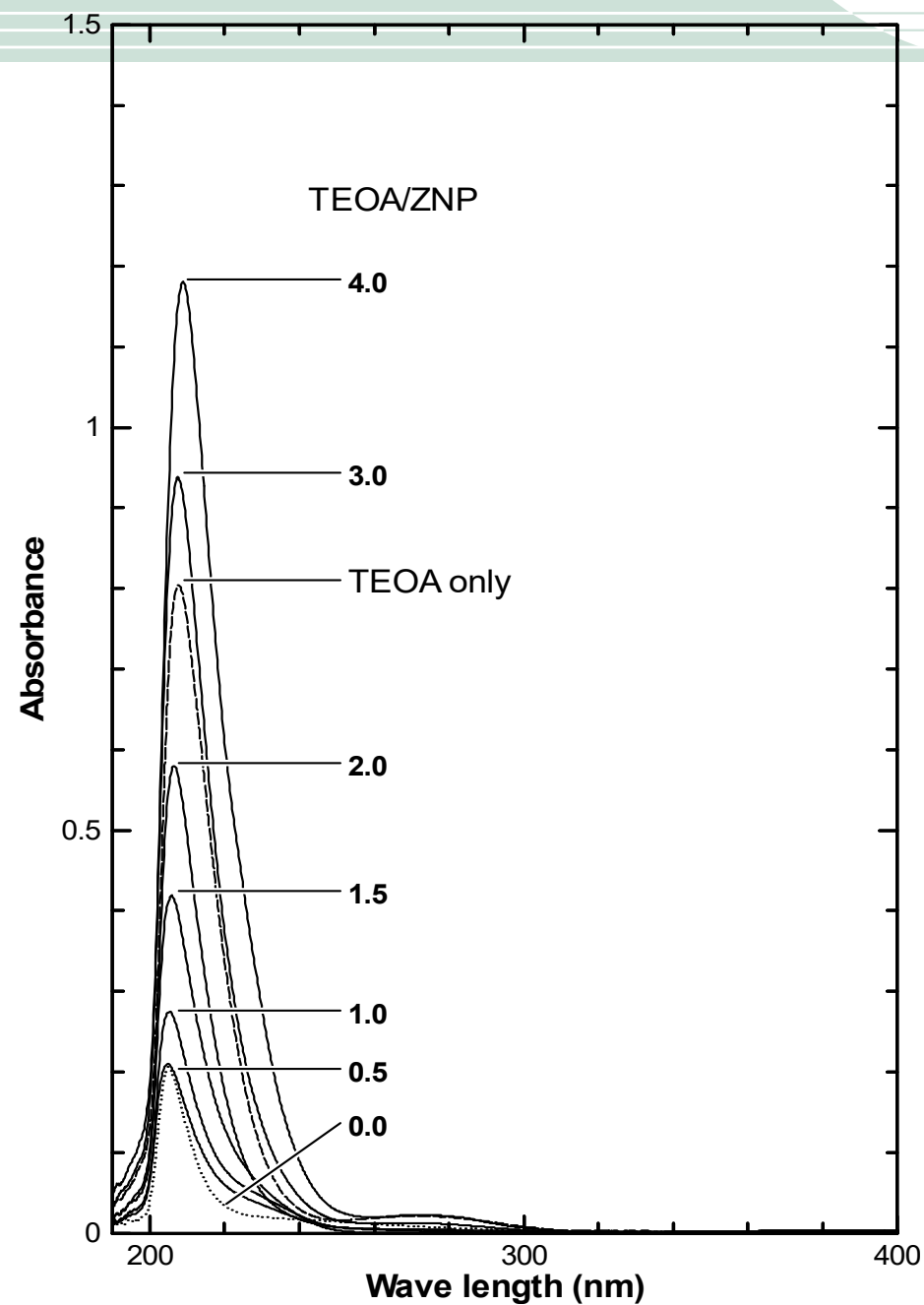


**Fig. 1** FT-IR spectra of TEOA-ZNP mixture

5



**Fig. 2** UV spectra of TEOA-ZNP mixture



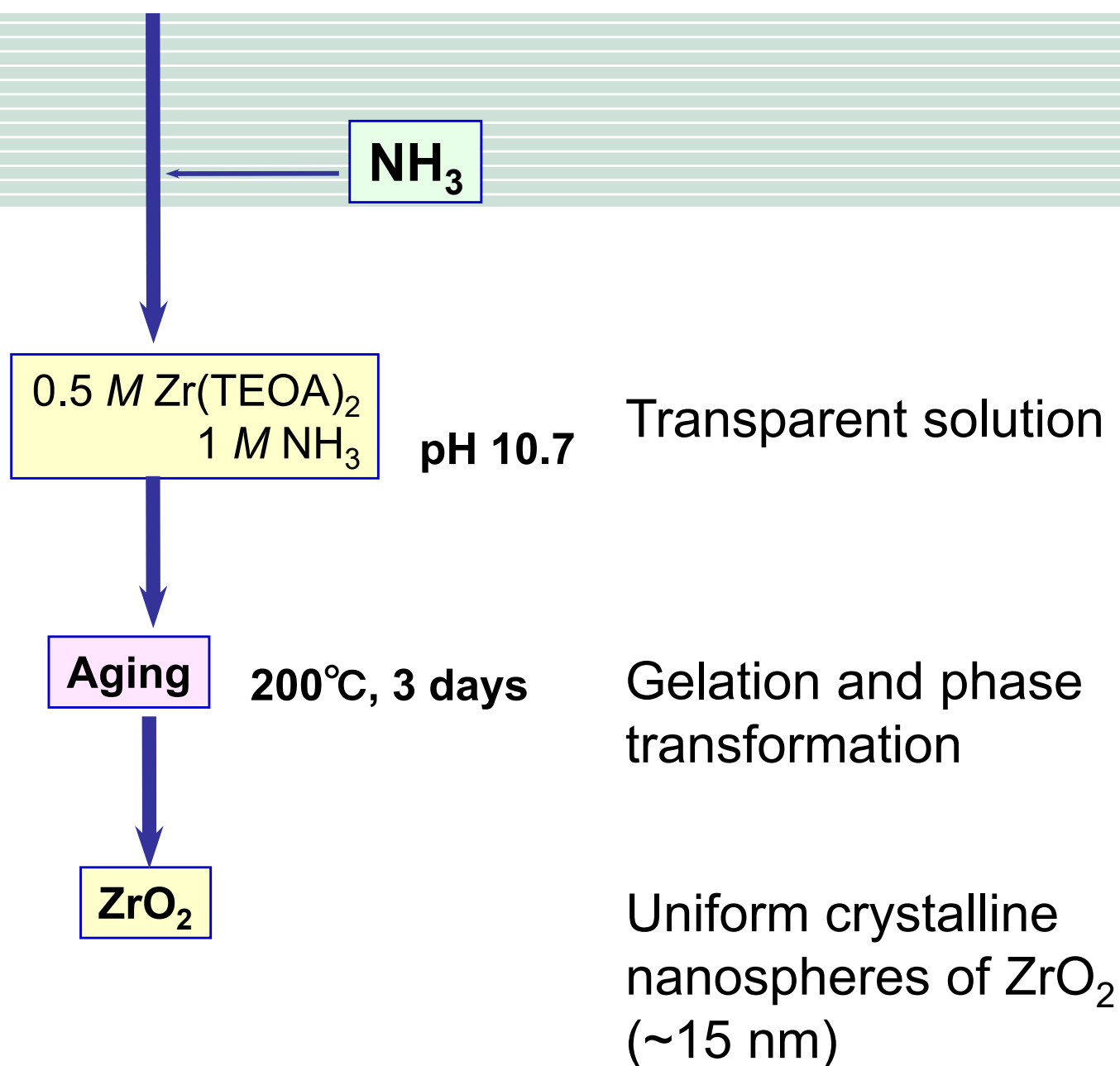
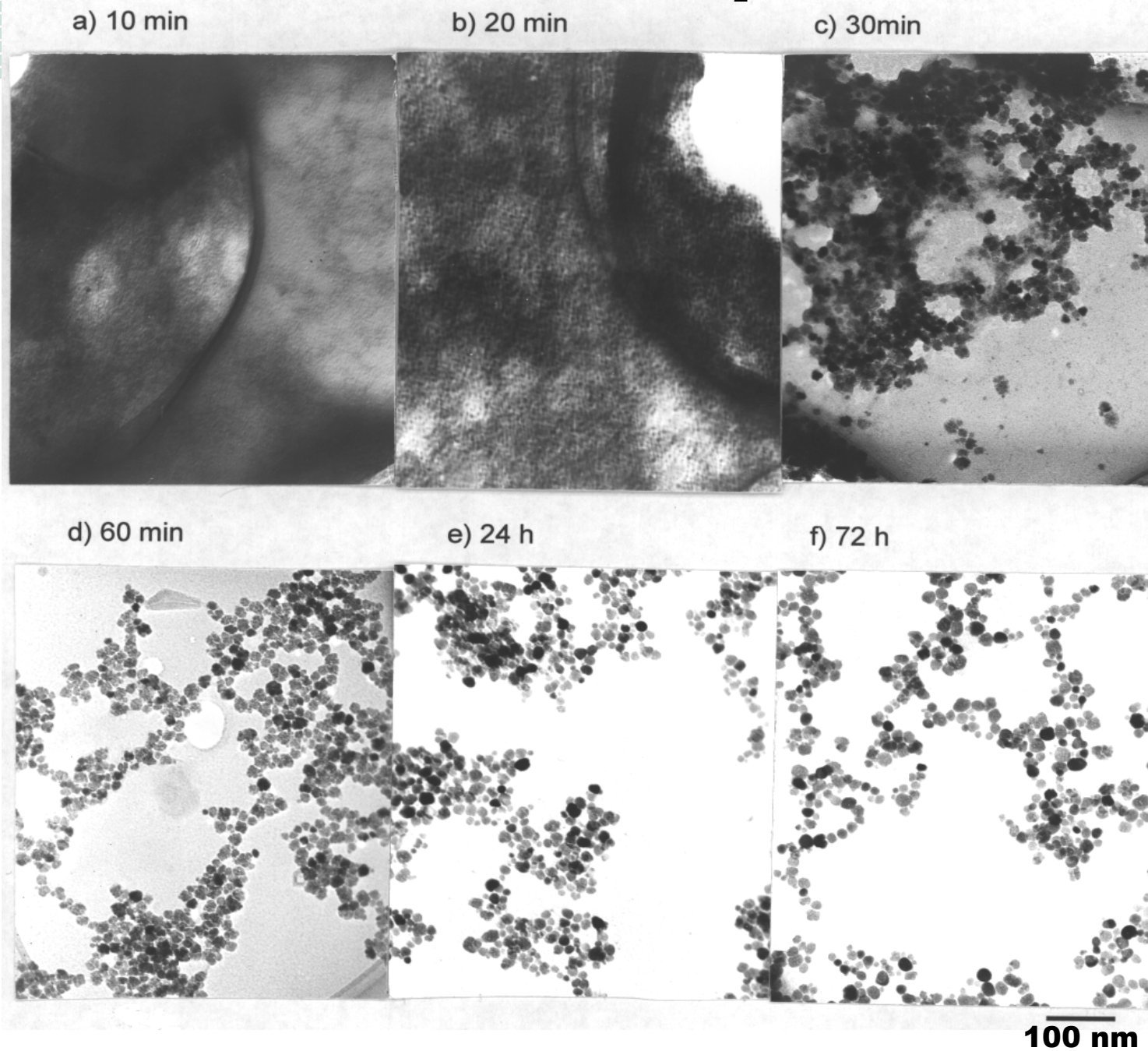


Fig. 3

Time evolution of  $\text{ZrO}_2$  particle growth

7



**Fig. 4** Change in FT-IR spectra with aging time **Fig. 5** Change in UV spectra with aging time

8

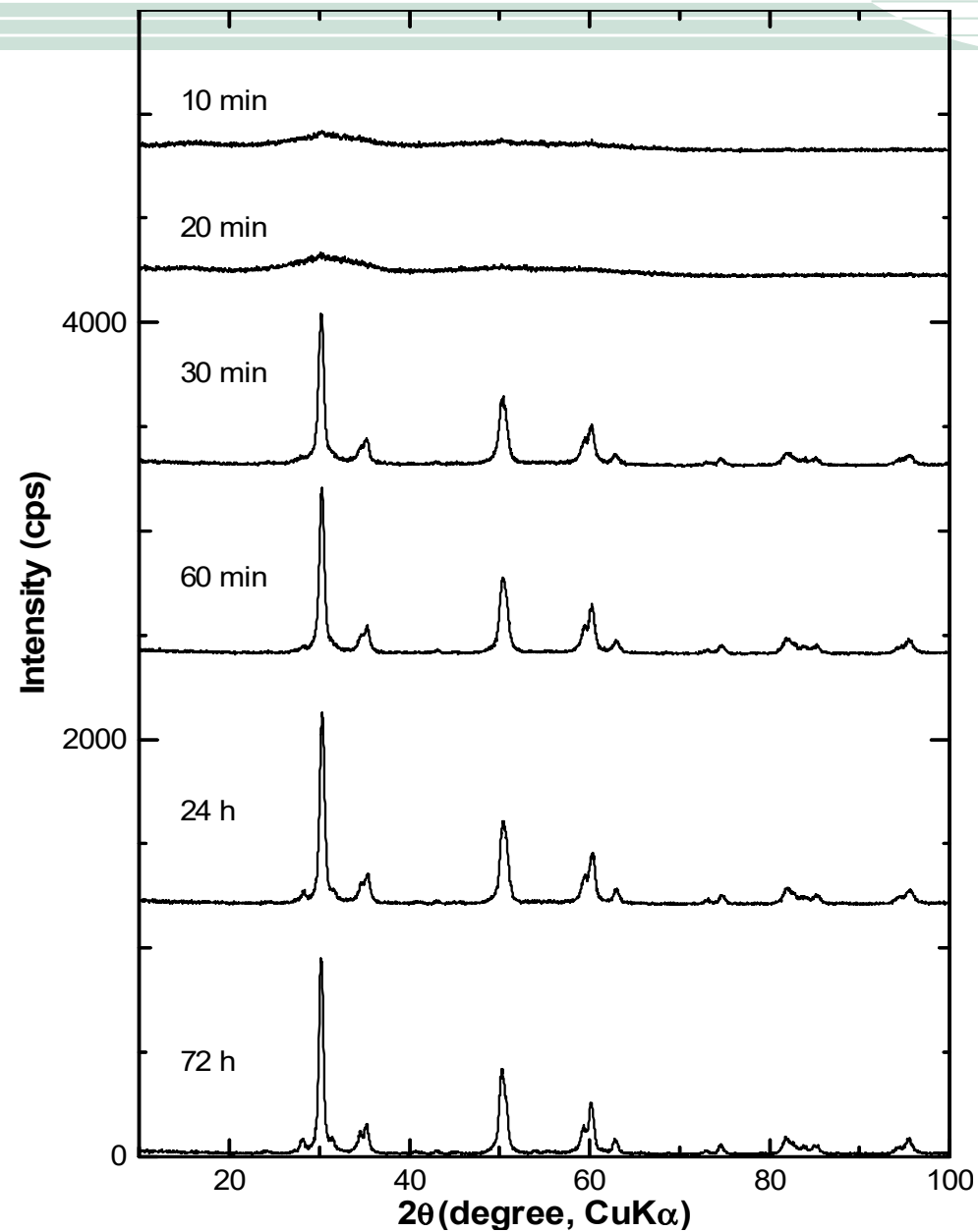
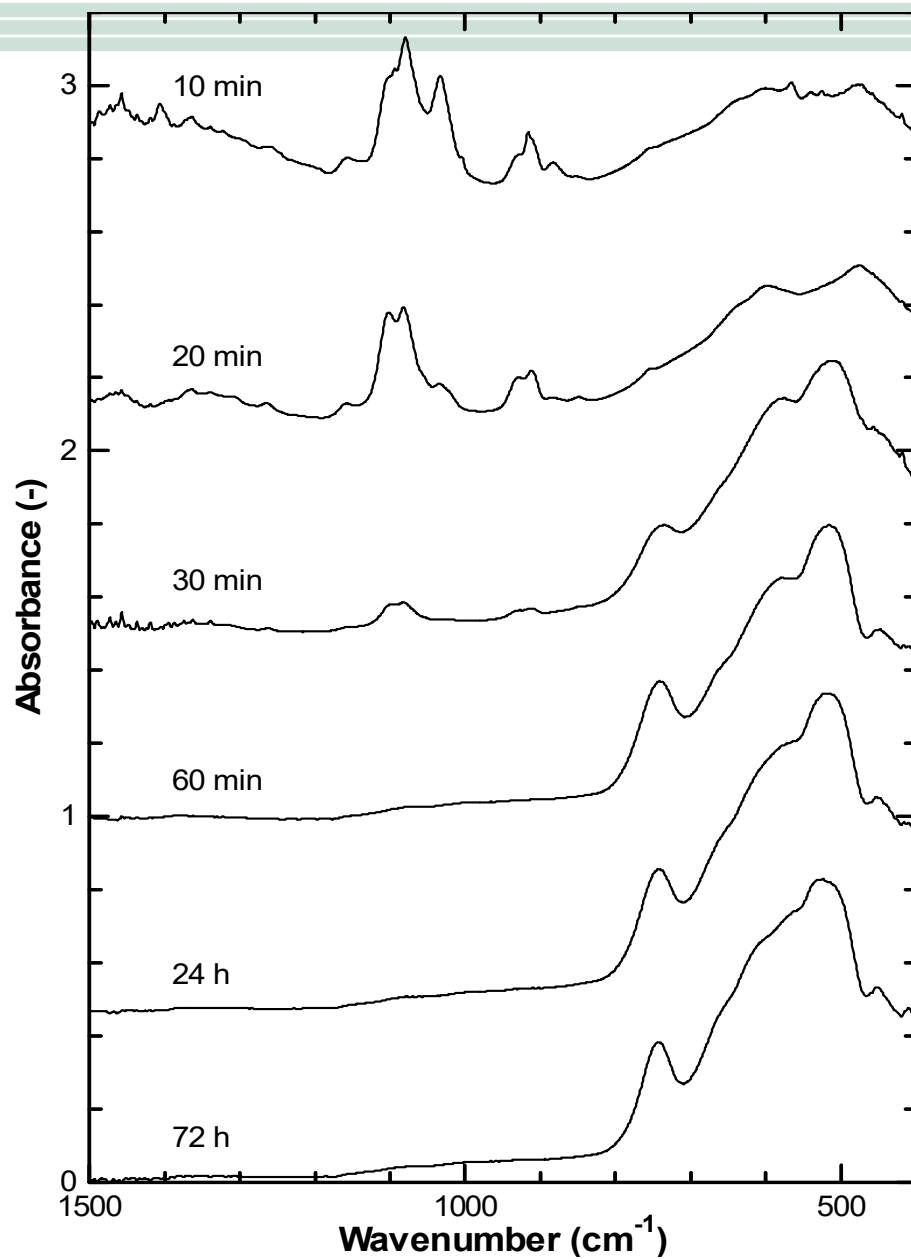


Fig. 6

9

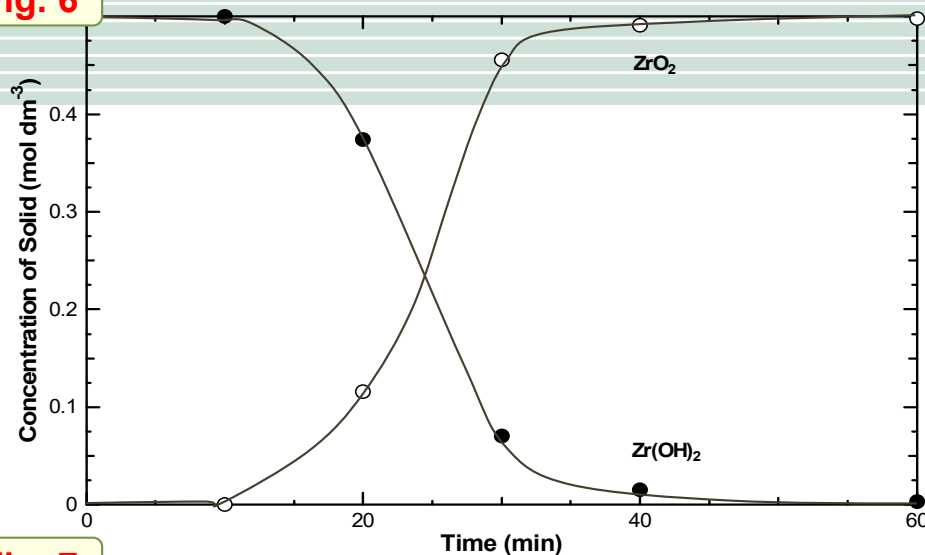
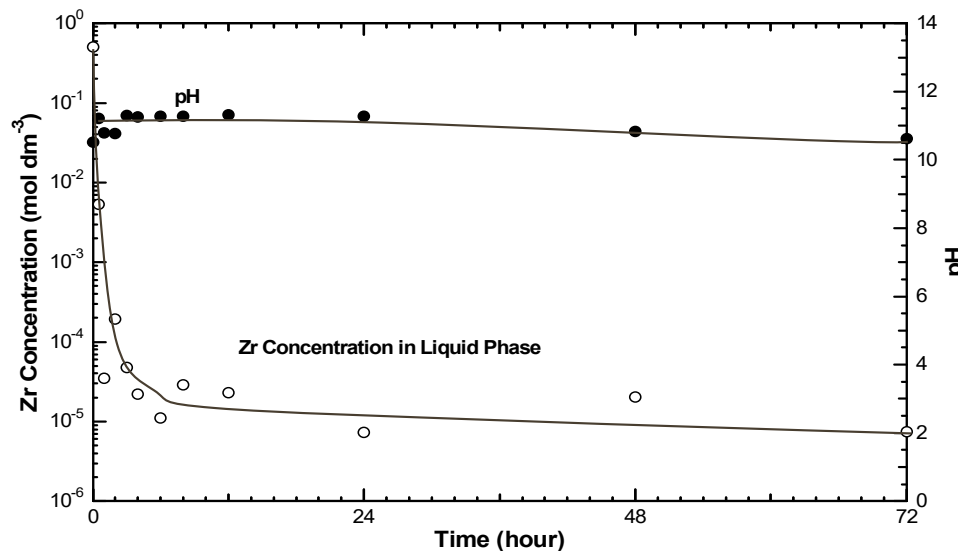


Fig. 7



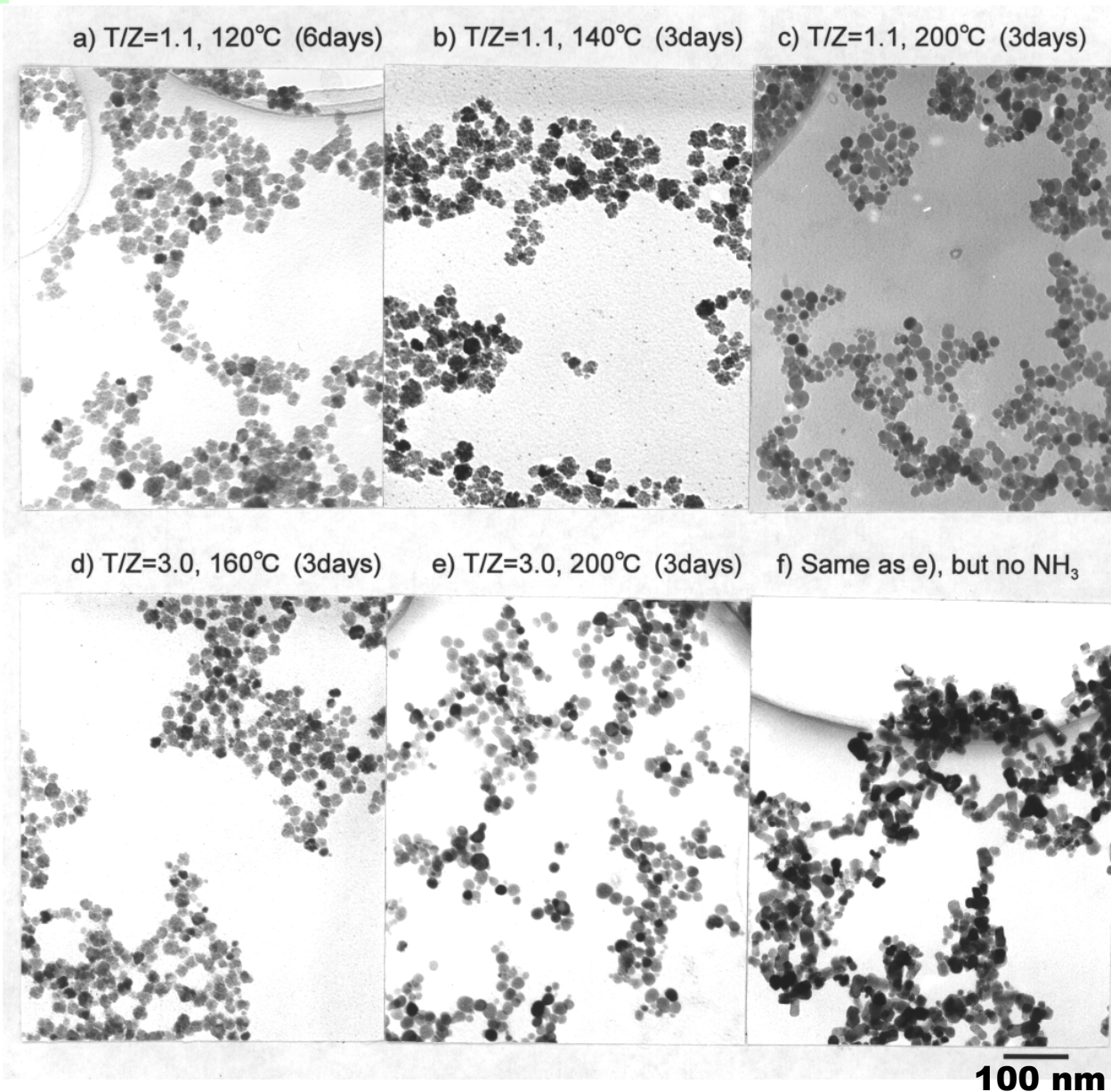
Transformation from  $\text{Zr}(\text{OH})_2$  to  $\text{ZrO}_2$  virtually finished within 1 hour.

Though the particles at 60 min were of rough surfaces, they became spherical by degrees with further aging. This morphological change seems to be due to the intra-particle recrystallization, but the ordinary Ostwald ripening concurrently proceeds.

# Effects of TEOA/ZNP ratio, temperature and concentration of $\text{NH}_3$

10

Fig. 8



**T/Z = TEOA/ZNP**

## TEOA/ZNP

As TEOA/ZNP increases, the uniformity is improved.

## Temperature

As temperature is elevated, the uniformity is improved, the mean size is decreased, and surfaces become smoother.

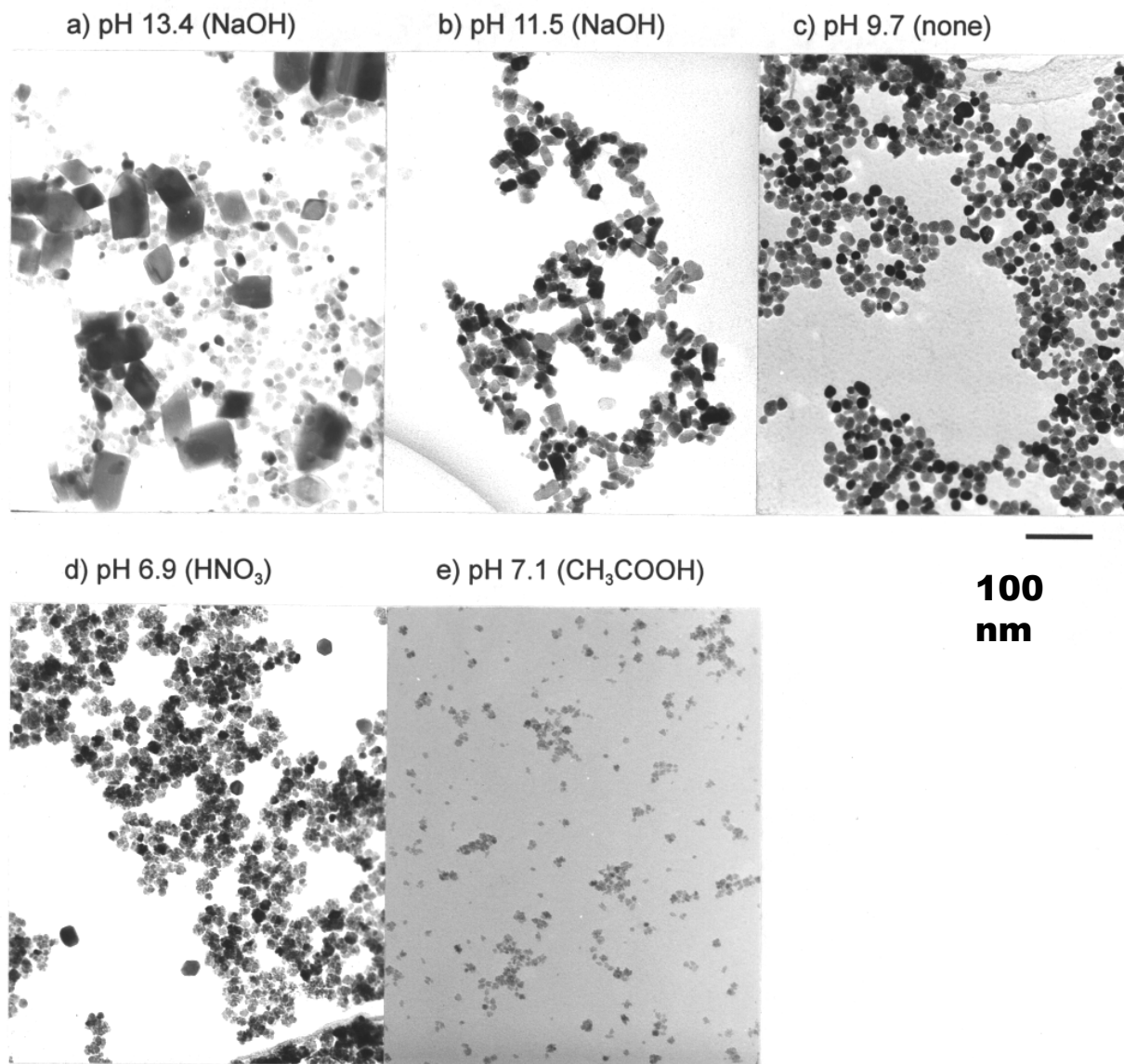
## Ammonia

As  $[\text{NH}_3]$  increases, shape of  $\text{ZrO}_2$  changes from rectangular parallelepiped to spheroid at pH 10.7.

## 11

Effects of pH and acetate without  $\text{NH}_3$ 

Fig. 9



High pH (13.4) >>  
 very large  
 sharp-edged  
 size distribution: large  
 pH: decrease >>  
 size: decrease  
 size distribution: narrow  
 shape:  
 irregular polyhedra  
 rods

smooth-surface  
 spheroids

Acetate (pH 7.1)

>> ultrafine in size



Reduction of the growth rate  
 of  $\text{ZrO}_2$  nuclei with  
 descending pH, due to the  
 decreasing concentration of  
 hydroxide complexes

## 12

Characterization of  $\text{ZrO}_2$  particles

Fig. 10

Fig. 3(f): 200 °C 72 h

a)

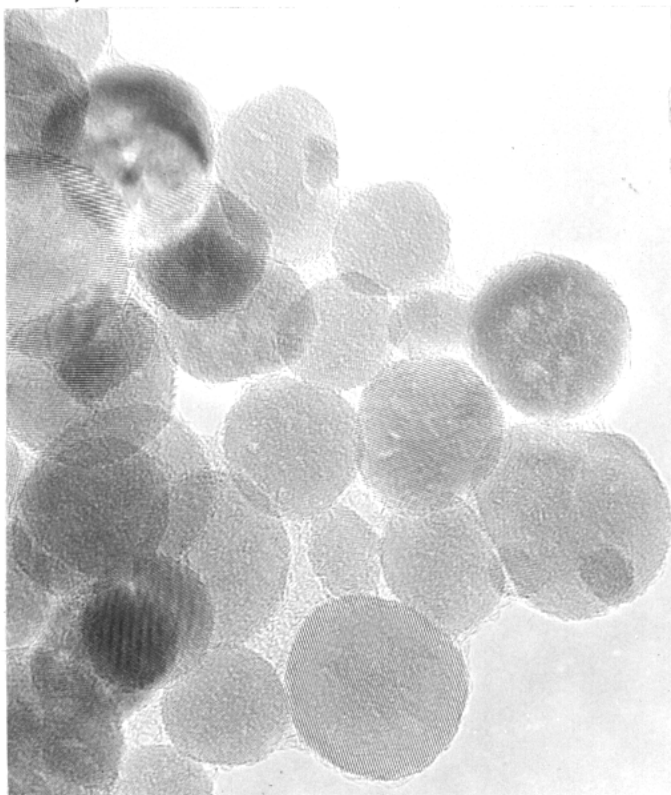


Fig. 3(d) : 200 °C 1 h

b)

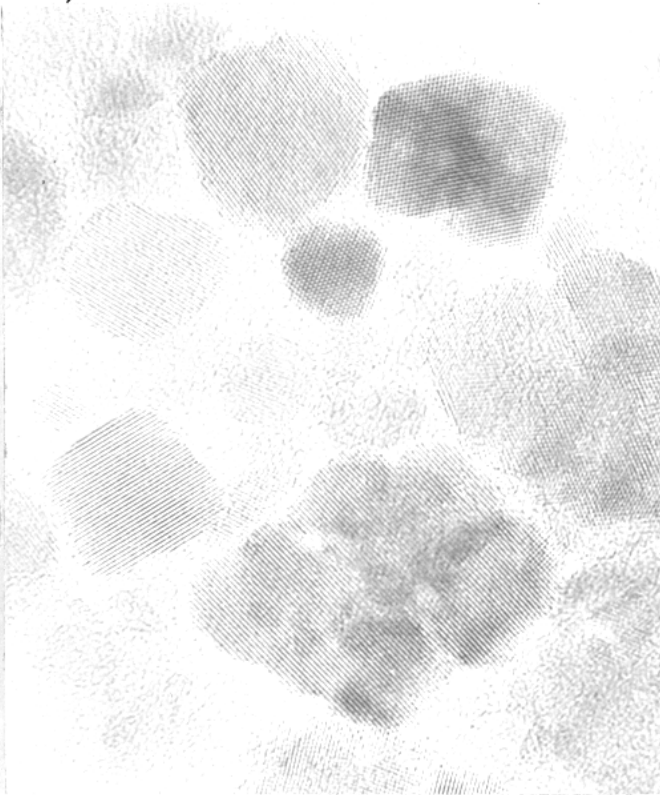
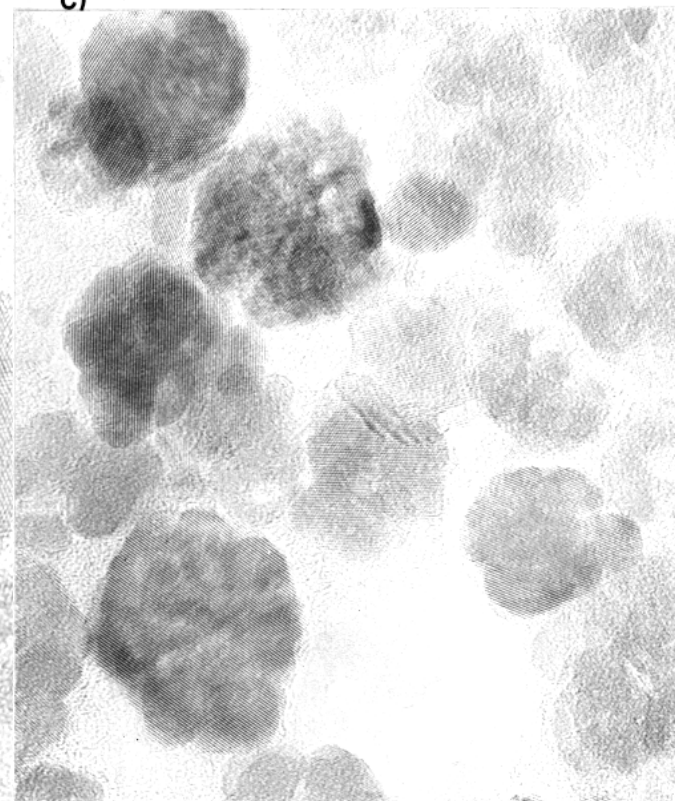


Fig. 8(b) : 140 °C 72 h

c)



10 nm

All particles are basically single crystals, even if they are irregular in shape. The spherical particles of sample (a) are formed by intra-particle recrystallization of irregular-shaped particles like those of samples (b) and (c)



ITO

2023/6/20

先端材料分野で実用化された単分散粒子

# 最先端ナノ材料の例として・・・

## ITO（スズドーパ酸化インジウム）

スマホやタブレットPC, 次世代太陽電池に必要な材料

# 薄型テレビ画面の材料「ITO」

## 安定微粒子合成に成功

東北大など希少金属節約可能に

東北大多元物質科学研究所の村松淳司教授（工業物理化学）のグループはDOW Aエレクトロニクス（東京）と共同で、液晶ディスプレイなどの透明導電膜に利用されるインジウム・スズ酸化物（ITO）の安定した微粒子合成に成功した。生成手法は希少金属のインジウム使用量も抑えられ、効率的な塗布成膜法への応用が期待される。

ITOは、液晶やプラを利用してITO分子をズマなど電子ディスプレイガラス基板に堆積（たいせき）させるスパッタリングの透明導電膜の材料と「せき」させるスパッタリングして広く普及。透明導電膜の生成法で生成されている電膜のほとんどは、電子。

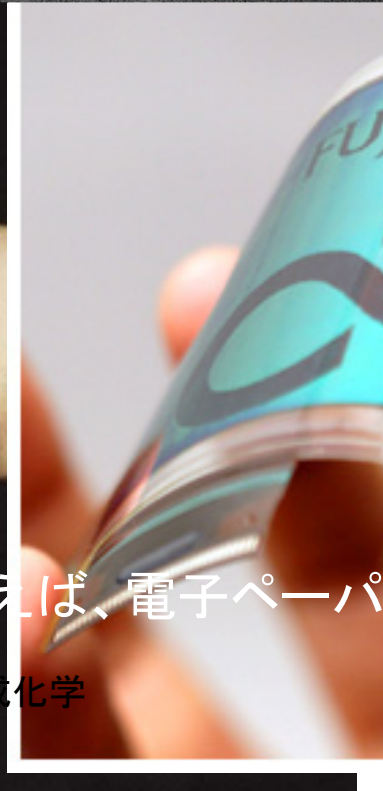
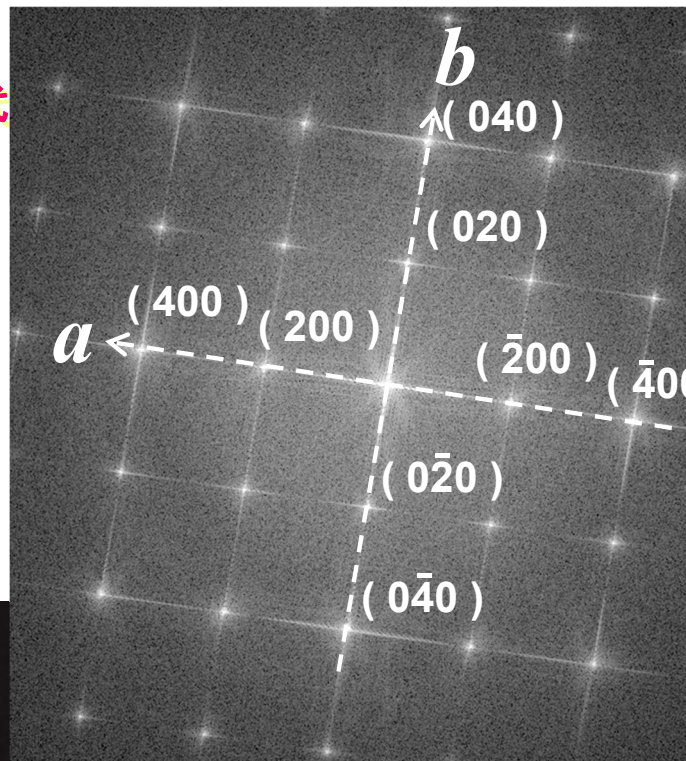
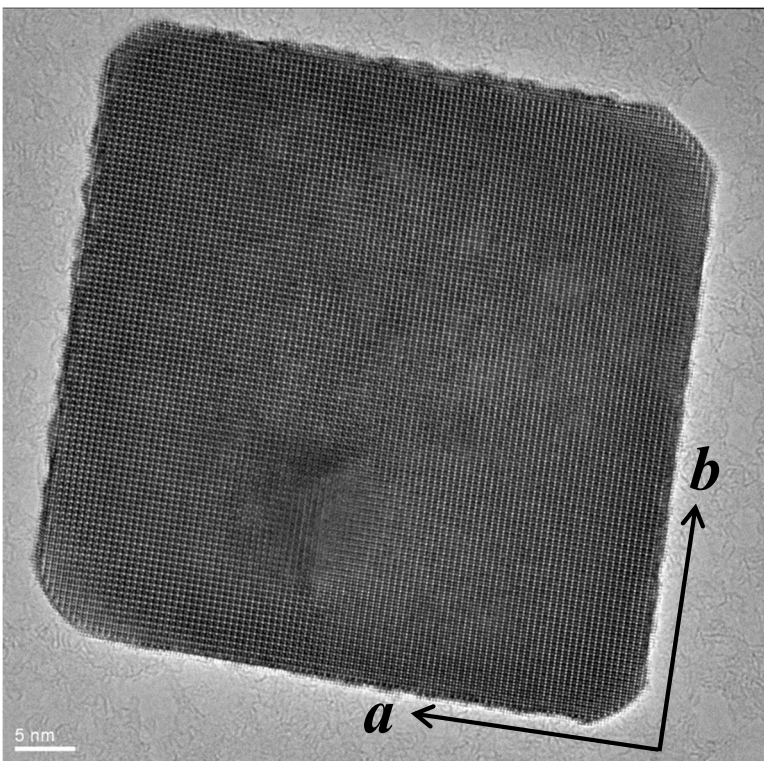
スパッタリング法は導電性に優れた薄い膜がでる一方、基板以外にもITOが付着するなどの難点があり、省インジウム（チノ）は十億分の二

以下の粒子を使用するところから分散剤が必要となり、塗料の質低下による塗りムラや導電性の維持が課題となっている。グループは、多元研が開発した単分散粒子合成法「ゲルゾル法」を用いて、五十〜百ナノメートルの立方体ITO微粒子の合成を実現した。

粒子の表面電位を制御することで導電性も確保し、生成過程ではインジウム含有率を減らすことも可能だという。中国などからの輸入に依存しているインジウムは、薄型テレビの大型化に伴い需要が急増。将来的には供給不足も懸念されている。

粒子のサイズ、形態、構造がそろっているため扱いやすく、水やアルコールなど溶媒への分散性が高いのが特長。基板に薄く均一に塗布できる上、ノズルから塗料を飛ばすインクジェットでも目詰まりしにくいという。

村松教授は「小さな液晶用の透明導電膜に向く手法。実験室規模で大量に合成できるので、資源の無駄を減らし、生産性の向上も図れる」と話している。



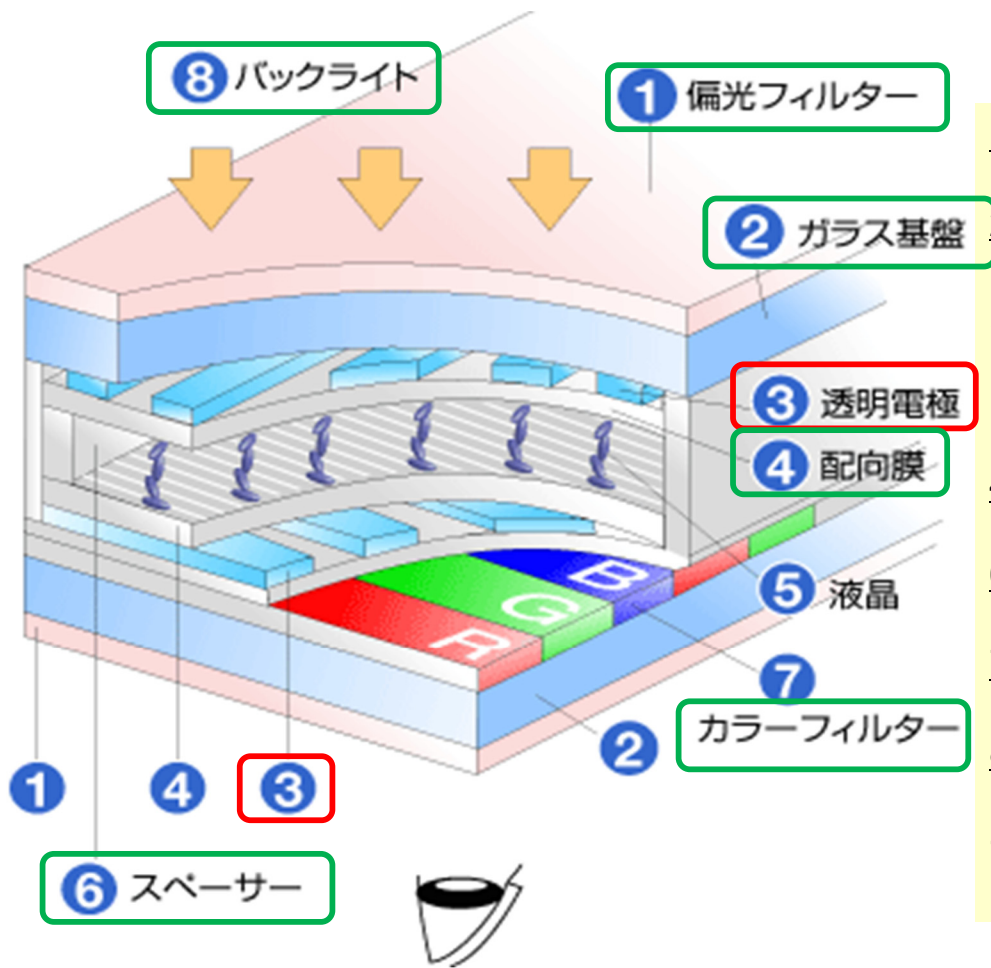
たとえば、電子ペーパー

微粒子合成化学

2023/6/20



# 液晶ディスプレイと透明導電膜

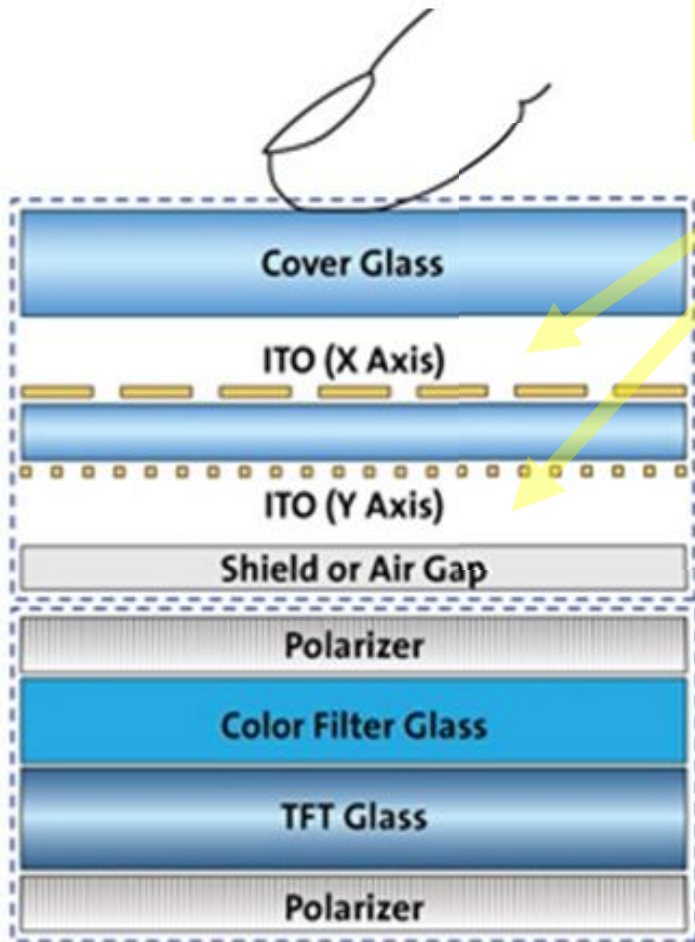


- 1) 偏光フィルター  
 出入りする光をコントロールする。
- 2) ガラス基盤  
 電極部からの電気がほかの部分に漏れないようにする。
- 3) 透明電極 透明導電膜  
 液晶ディスプレイを駆動するための電極。表示の妨げにならないよう透明度の高い材料を使う。
- 4) 配向膜  
 液晶の分子を一定方向に並べるための膜。
- 6) スペーサー  
 液晶物質をはさむ2枚のガラス基板に、均一なスペースを確保する。
- 7) カラーフィルター  
 RGBのそれぞれのフィルターをかけ、色を表示する。
- 8) バックライト  
 ディスプレイの背後から光を当て、画面を明るくする。  
 モノクロ表示の液晶ディスプレイでは、これの代わりに「反射板」を使い、自然光で見えるようにしてあるものもある。

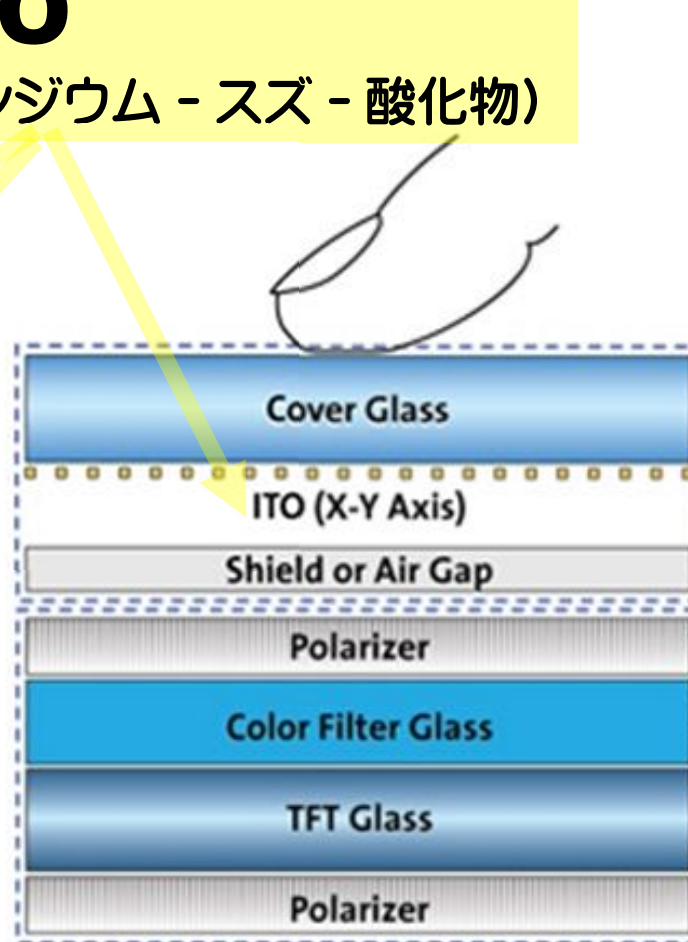
# タッチパネルの構造バリエーション

スマートフォンの導電性

**ITO**  
(インジウム - スズ - 酸化物)



一般的方式



カバー一体型  
タッチパネル機能内蔵型

カバー一体型

② OGS / TOL ※

機能内蔵型

③ On Cell方式

CF 上面に X-Yパターンを形成

④ In Cell方式

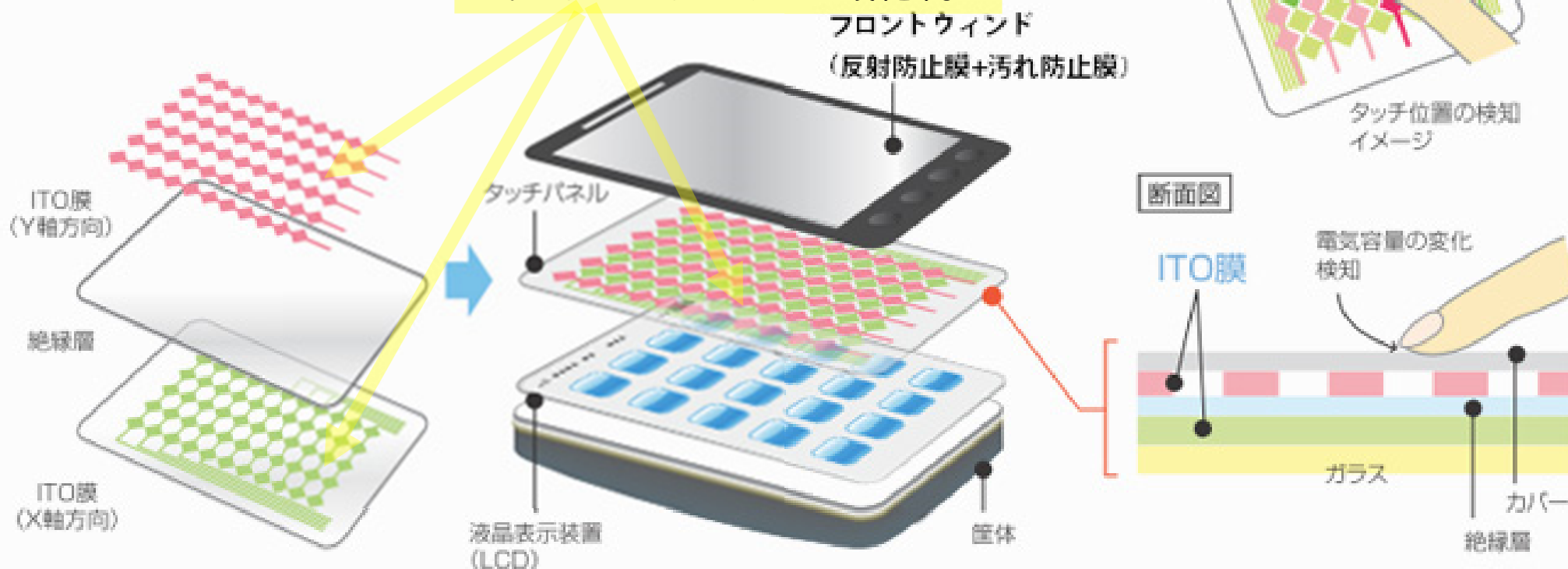
CF上とTFT内にX-Yパターンを形成

# スマートフォンの導電性

投影型タッチパネル構造

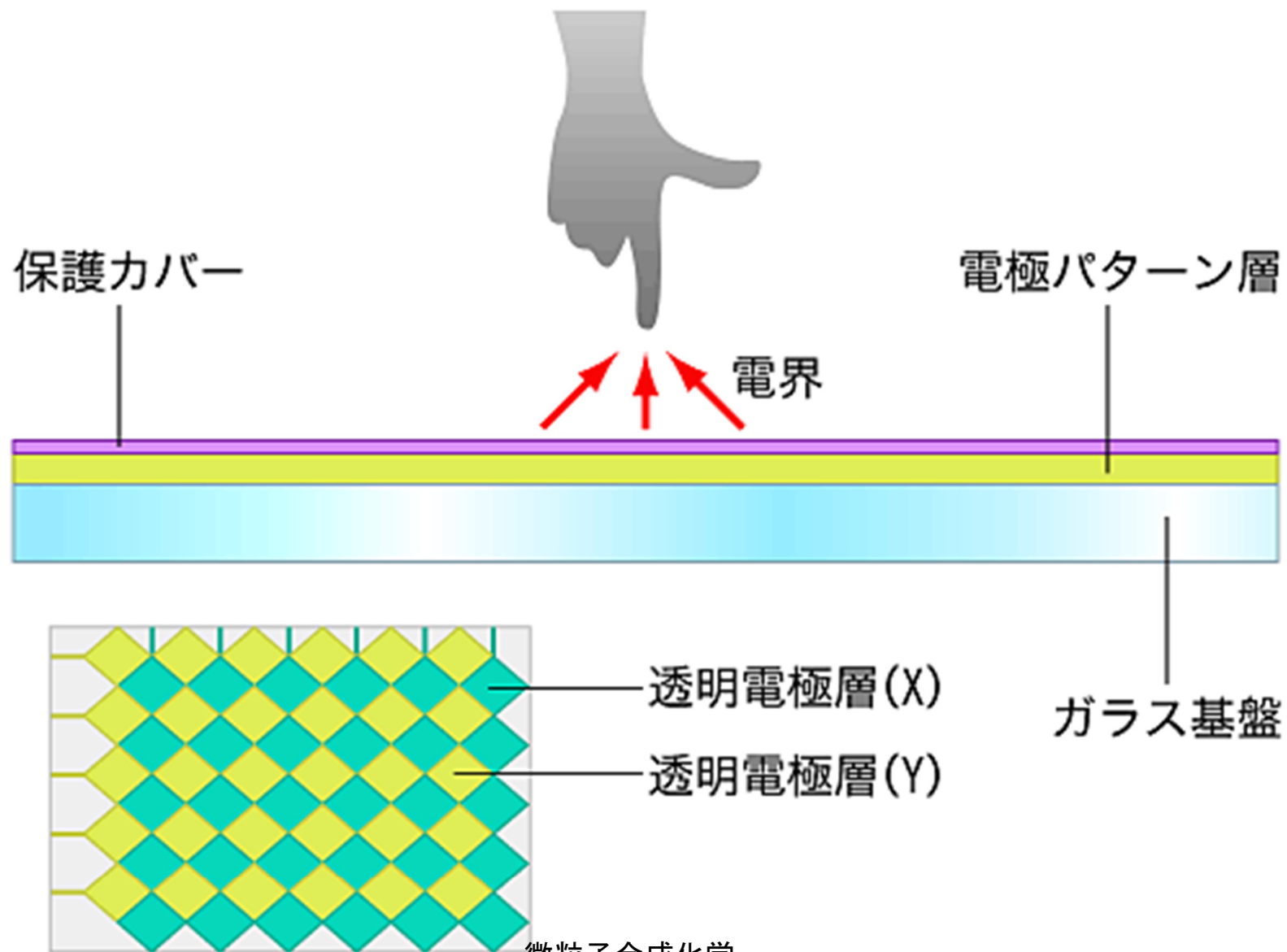
## ITO

(インジウム - スズ - 酸化物)



## スマートフォンの導電性

## | 投影型静電容量方式





# チコちゃんに叱られる！

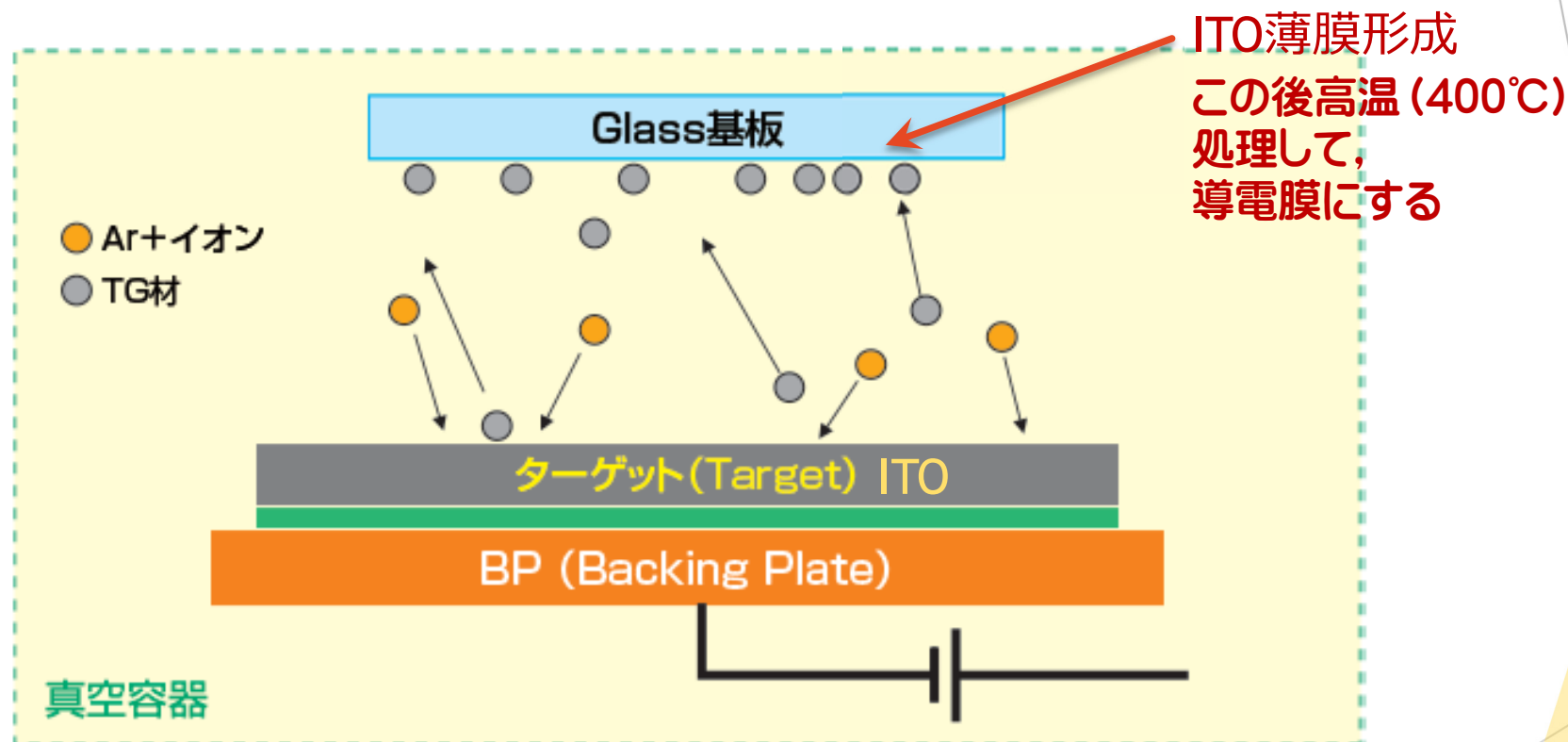
タッチパネルはなぜ触っただけで反応する？  
→チコッと感電しているから



# スマートフォンはなぜ堅いのか

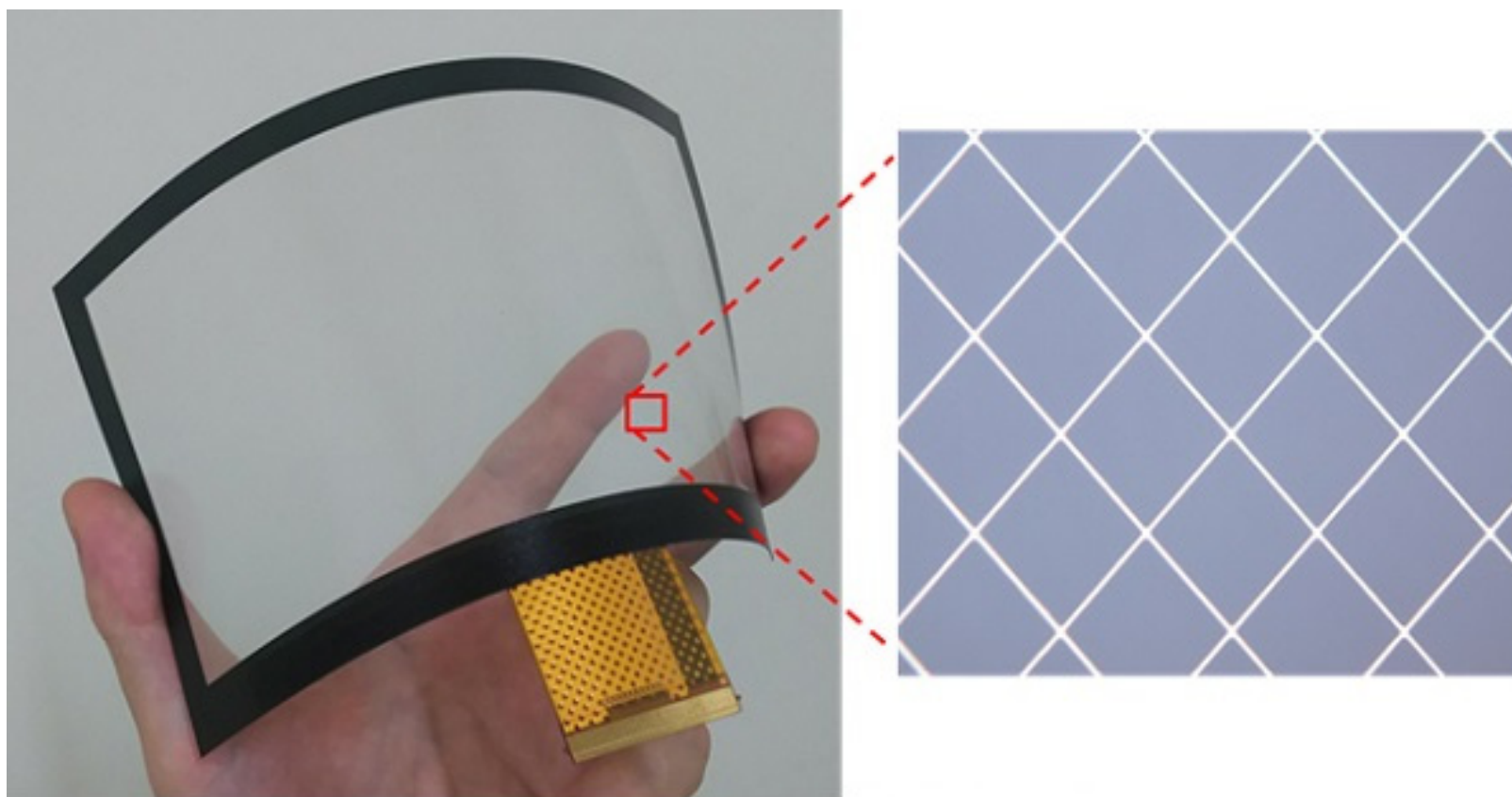
## スパッタリングによる薄膜形成

スパッタリング=Sputter…はじきとばす  
基板上に薄膜を形成することができる技術



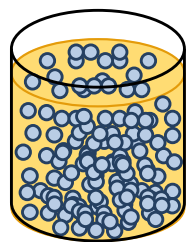
熱をかけられないので、**柔らかなプラスチックは使えない**。  
簡単に曲げられるプラスチックを使うためには、  
これまでのスパッタリング法ではない**新たな手法が必要不可欠**

# 柔らかな液晶ディスプレイは プラフィルム+ITOナノインクで

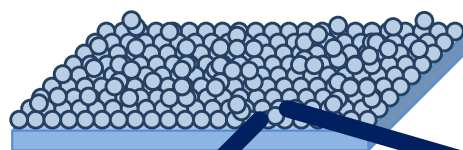


印刷微細配線形成技術を応用したアプリ例：タッチセンサー・パネル  
(全光線透過率：85%以上、ヘーズ：2.0%以下、表面抵抗：35Ω/□)

# ITOナノインクを使えば良い！



塗布



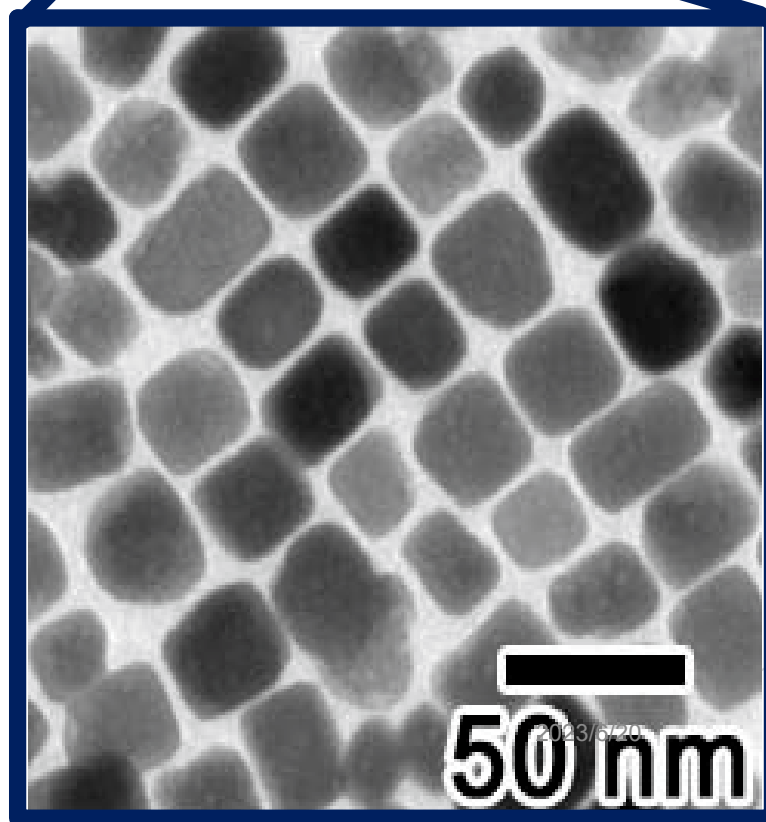
低温  
熱処理



ITO 薄膜

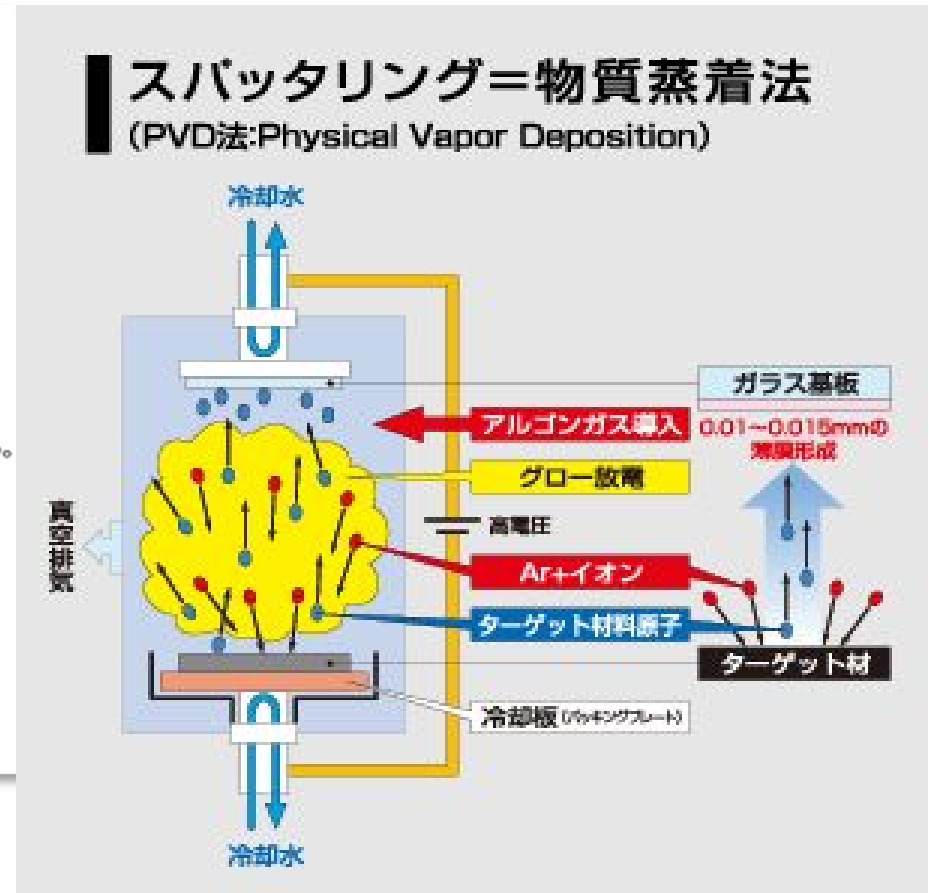
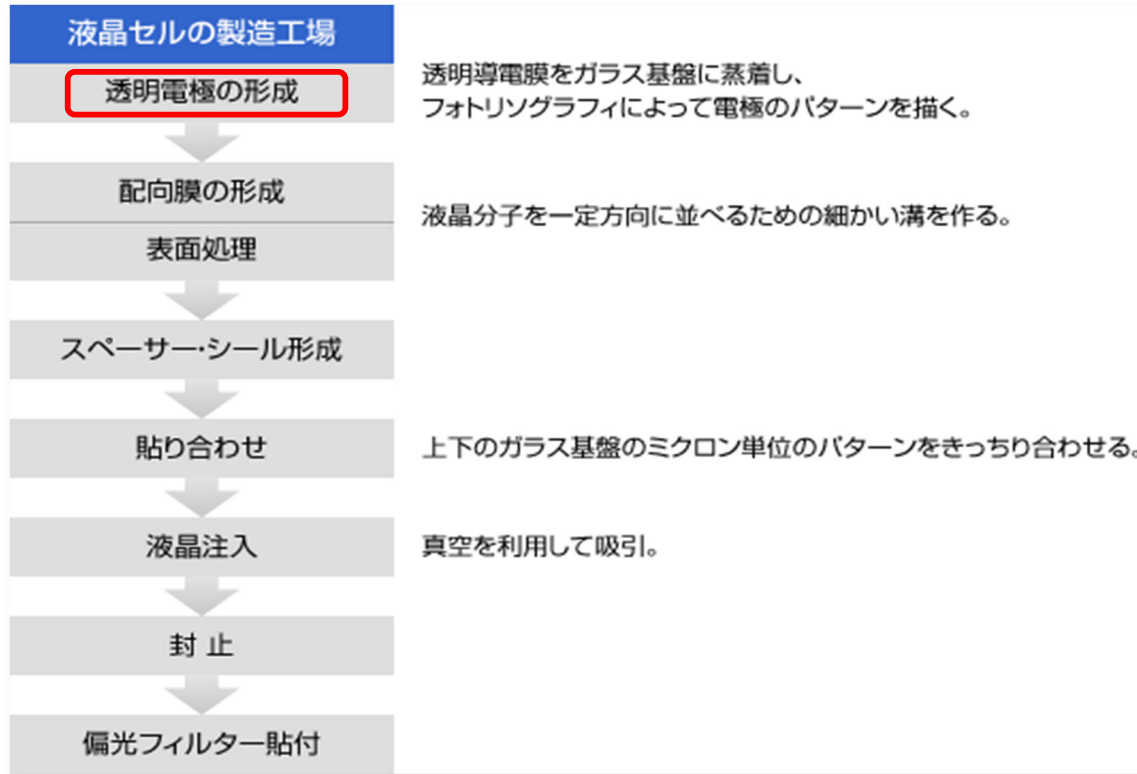


ITO ナノインク  
ITO ナノ粒子が有機溶媒  
に分散している





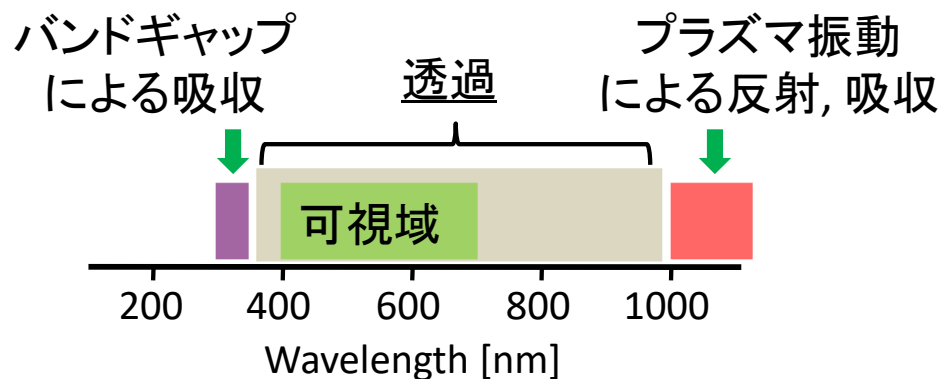
# 現状の液晶セルの製造プロセス



**現状の透明導電膜(ITO膜)の作成は、PVD法。高エネルギー&高温処理のため、ガラス基板が必須。高分子フィルムには適用できない ⇒ ソフトフィルムは不可能**

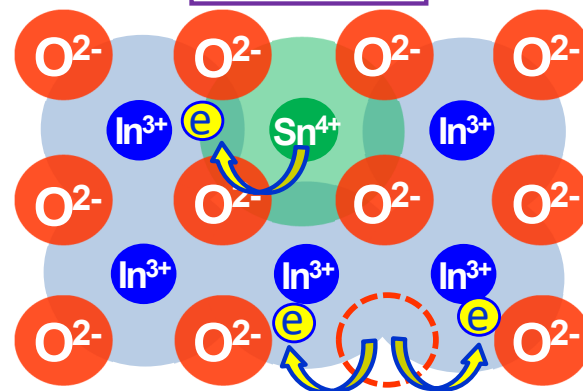
# スズドーパ酸化インジウム (ITO) とは

## 透明性



バンドギャップ = 3.5~4.0 eV (310~350 nm)  
 プラズマ振動の波長 = 1000 nm以上

## 導電性



Sn<sup>4+</sup>のドーパ、酸素欠陥  
 によるキャリアの生成

透明導電材料

…ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO、AZO等

ITO

薄膜化

透明電極として  
 利用

- ・フラットパネルディスプレイ
- ・タッチパネル
- ・太陽電池
- ・熱線反射ガラス

透明性

導電性

加工性

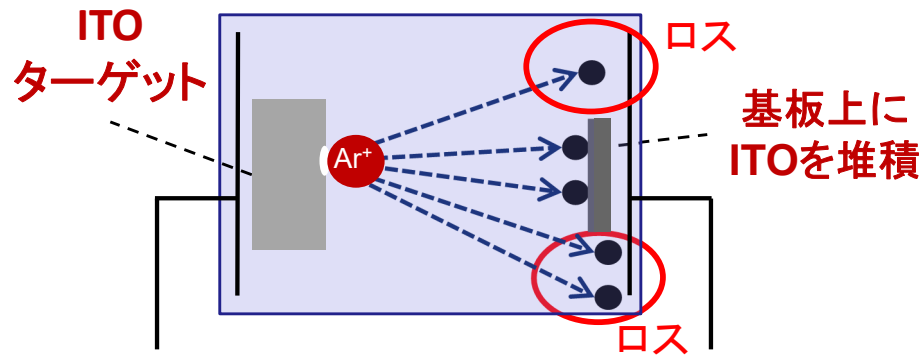
に最も優れる

透明導電膜は ITO の独壇場

微粒子合成化学

# スパッタ法の問題

## スパッタ法



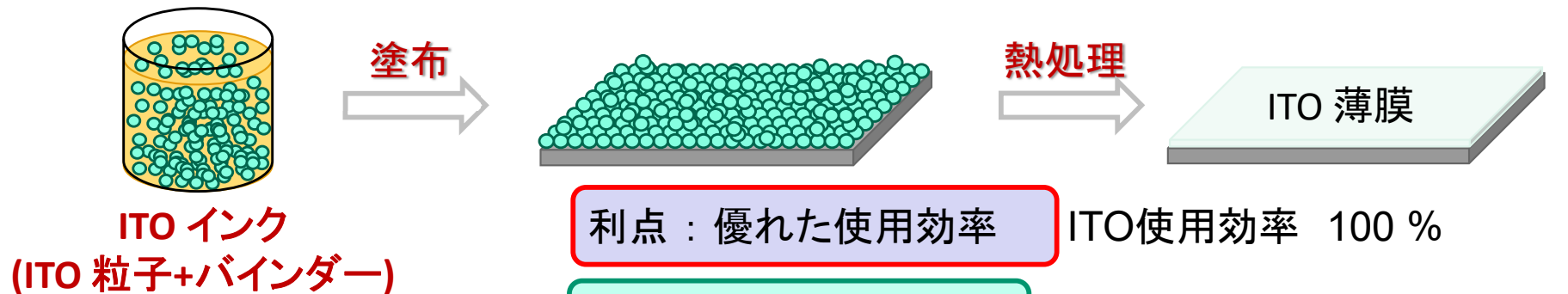
利点：高い導電性、透明性

比抵抗値  $10^{-5} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

問題点：インジウムロスが多い、高温

装置内へのITO付着、エッチングロス  
ITO使用効率 10% **とっても無駄!**

## インク塗布法



利点：優れた使用効率

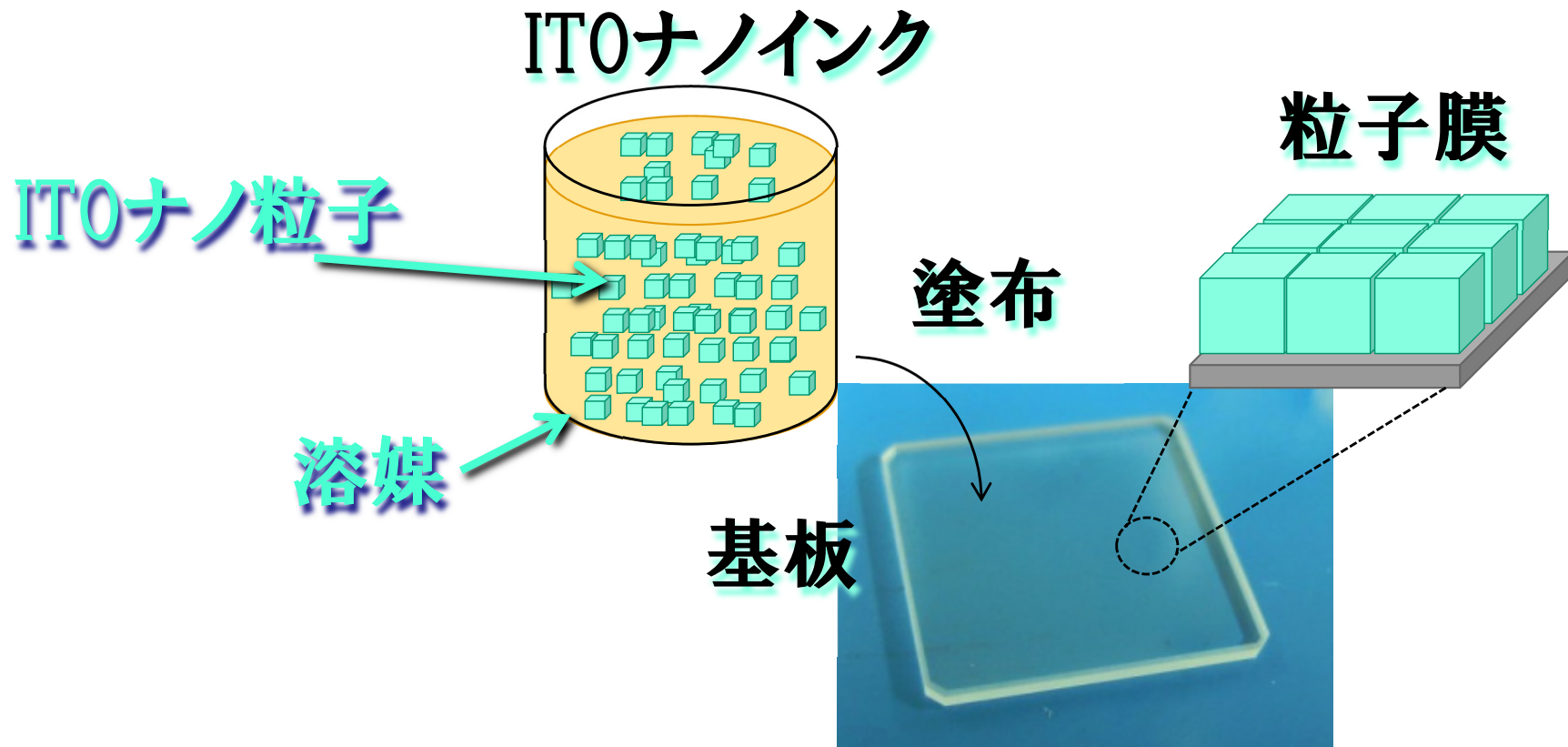
ITO使用効率 100%

問題点：低い導電性

比抵抗値  $10^{-3} \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

これを解決するには、サイズが10~20nm、形を立方体状にして、かつ、粒子をきれいに並べて、低温で処理する技術を開発することが、必要不可欠!

# ITOナノインク塗布膜の作成



ITO粒子は水溶液から直接は得られなかった……

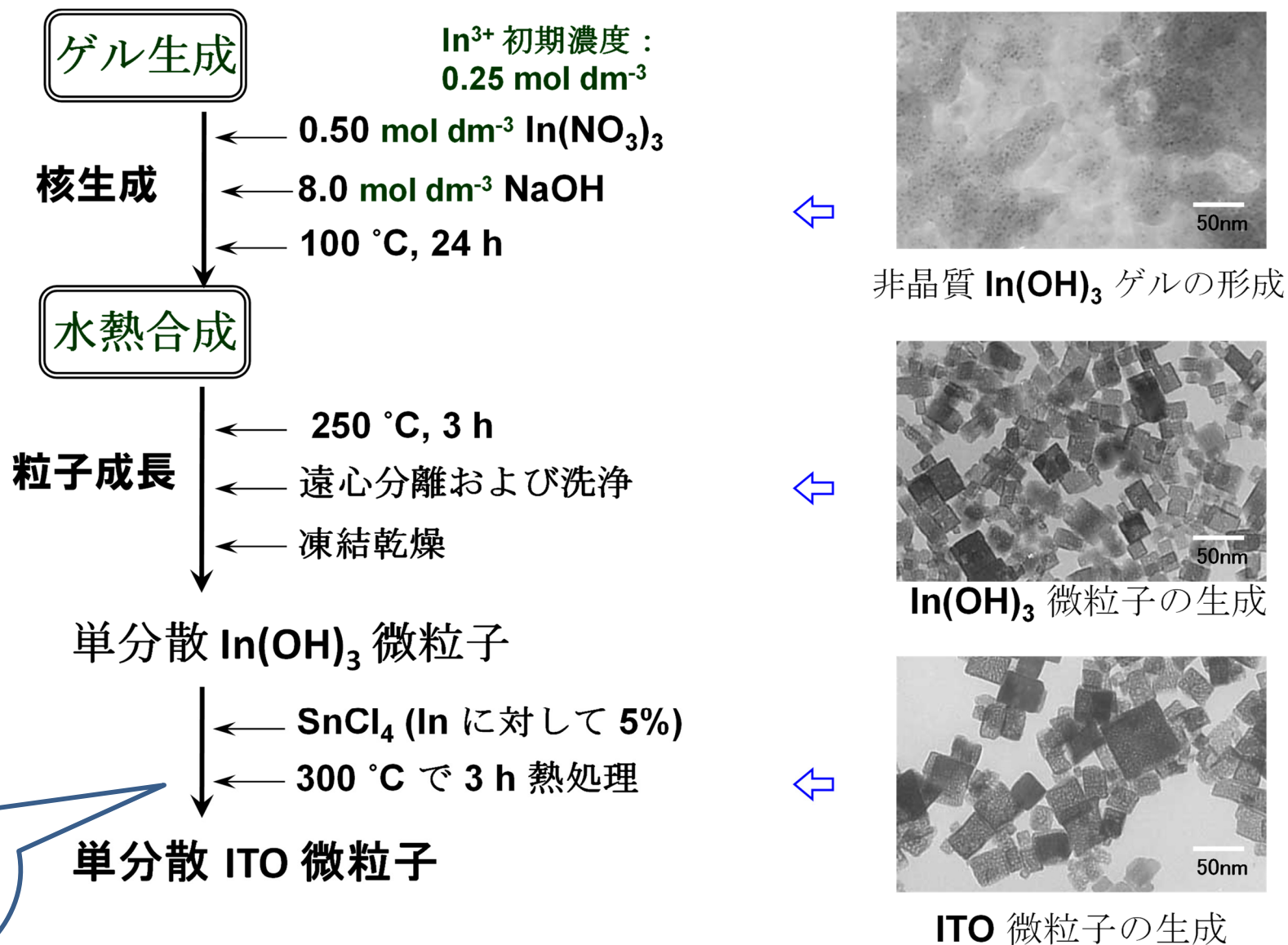
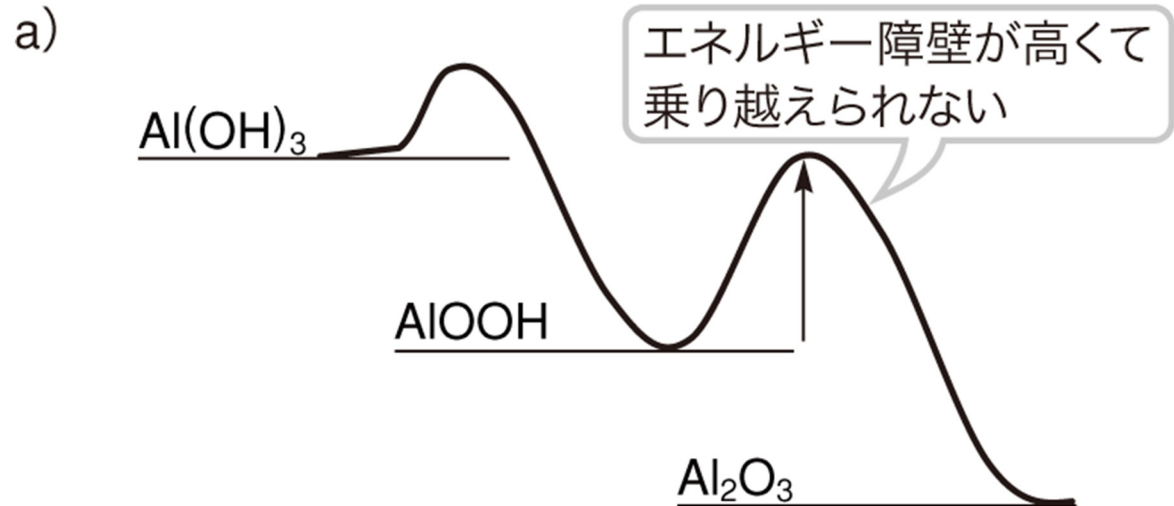


図 ゲルゾル法と熱処理による ITO 微粒子合成

なぜ、水溶液からの加水分解反応でアルミナはできないか



ヘマタイト(酸化鉄)は  
中間生成物次第で生成可能

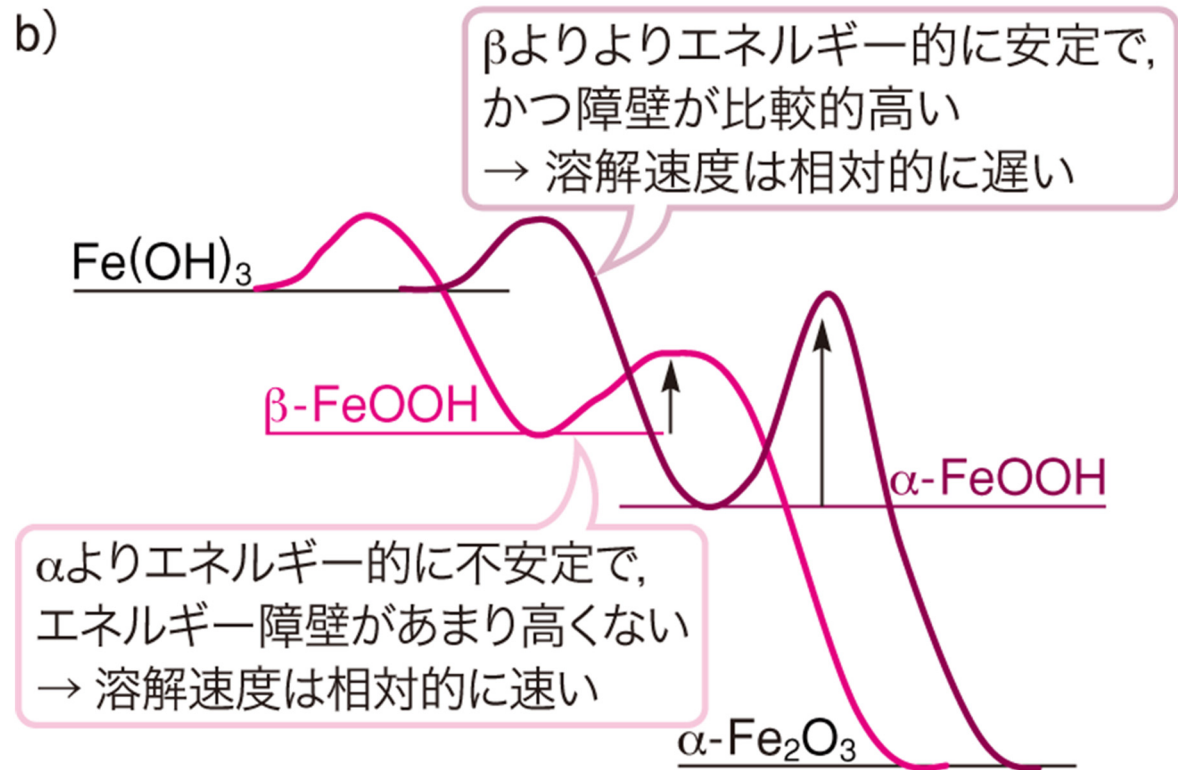
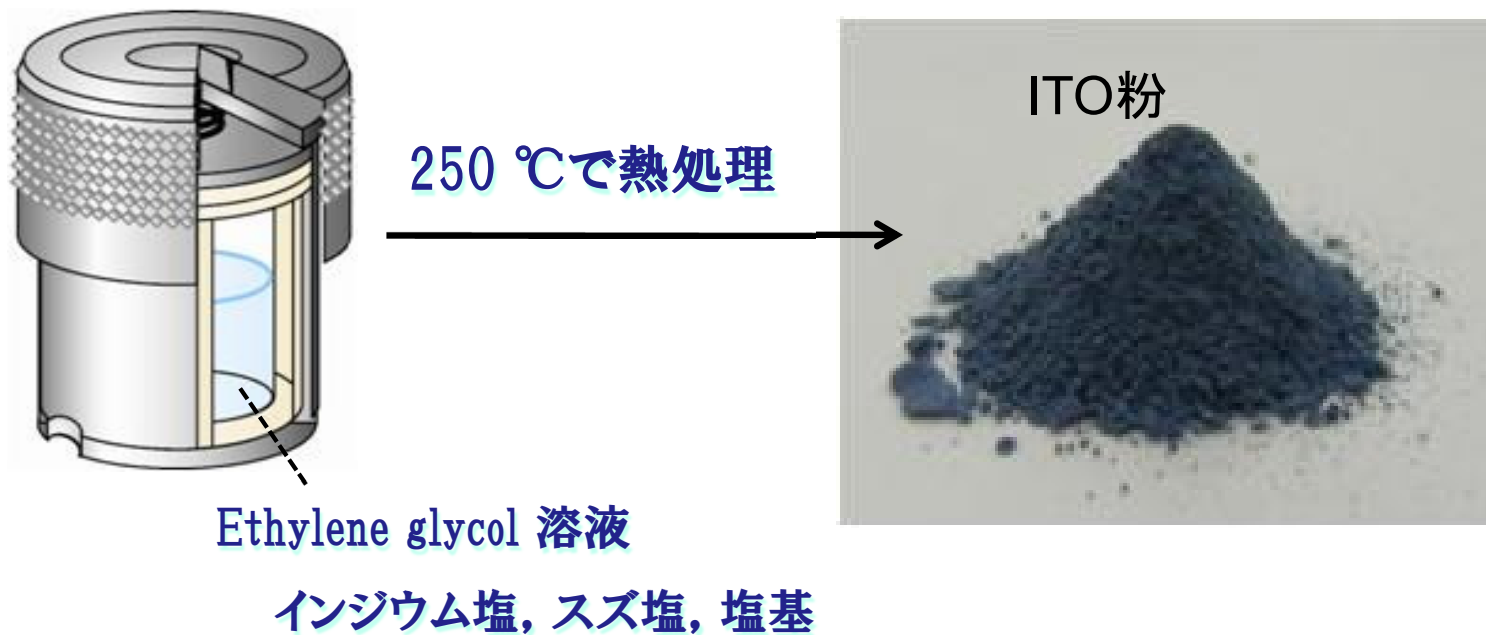


図 加水分解法金属酸化物粒子合成の限界

# ITOナノ粒子合成

オートクレーブを用いた粒子合成



# 最初の直接合成法 ITOナノ粒子

最初にゲル生成しないため、凝集を防止できず、単分散粒子と  
ならなかった・・・



## 実験方法

## ITO直接合成

0.50 M  $\text{InCl}_3$  &  
0.050M  $\text{SnCl}_4$  EG solution      $[\text{In}^{3+}]_{\text{T}} = 0.25 \text{ M}$

← 1.0 ~ 2.0 M **NaOH** EG solution  
(  $\text{In}^{3+} : \text{OH}^- = 1 : 2 \sim 1 : 4$  )

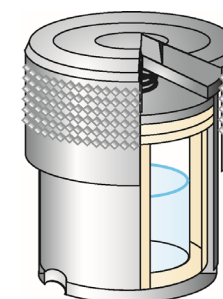
----- Stirring for 15 min

→ Put 10 ml of suspension to  
Autoclave

----- Aging at 200 ~ 250 °C, ~ 8days

----- Washed by EtOH and centrifuged  
for 3 times

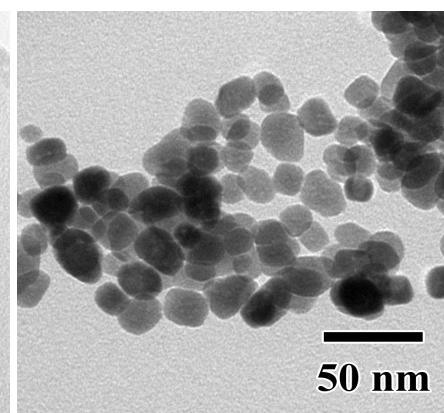
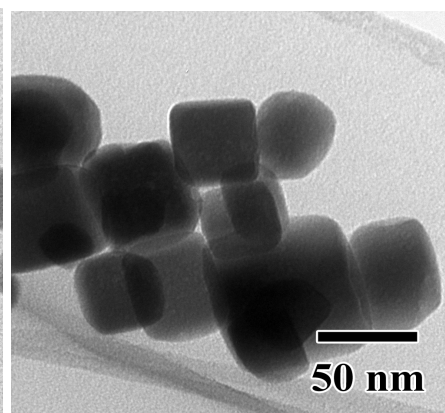
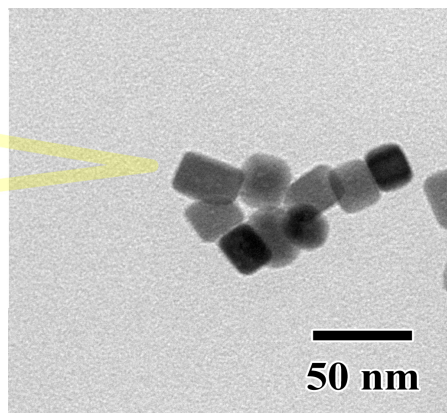
NaOHでは、  
濃厚ゲルとは  
ならなかった



Autoclave

ITO nanoparticles

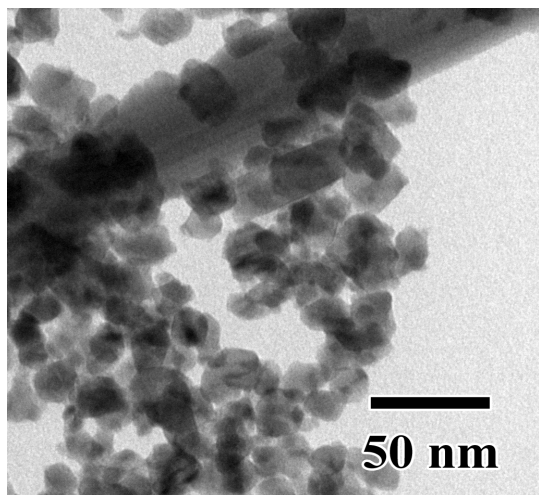
よって、  
サイズが揃わな  
かった



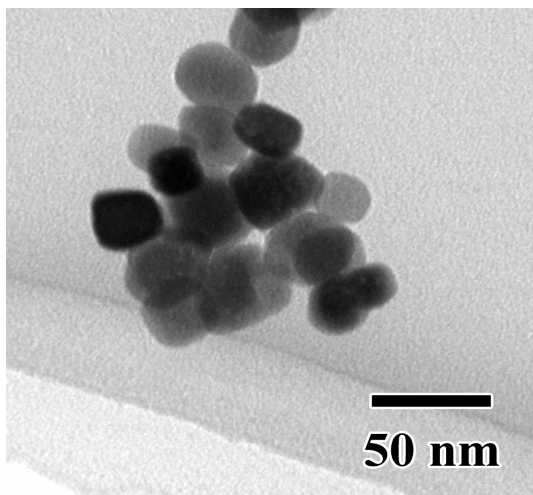
# Solvent Effect

## 溶媒の効果

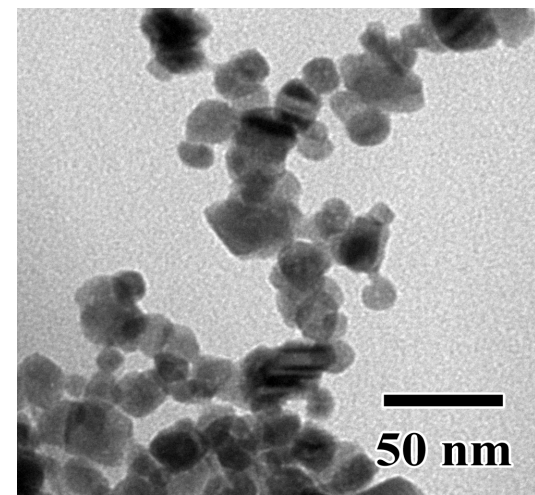
(  $\text{In}^{3+} : \text{OH}^- = 1 : 3$ 、 $250^\circ\text{C}$ 、12 hで合成 )



BuOH



DEG

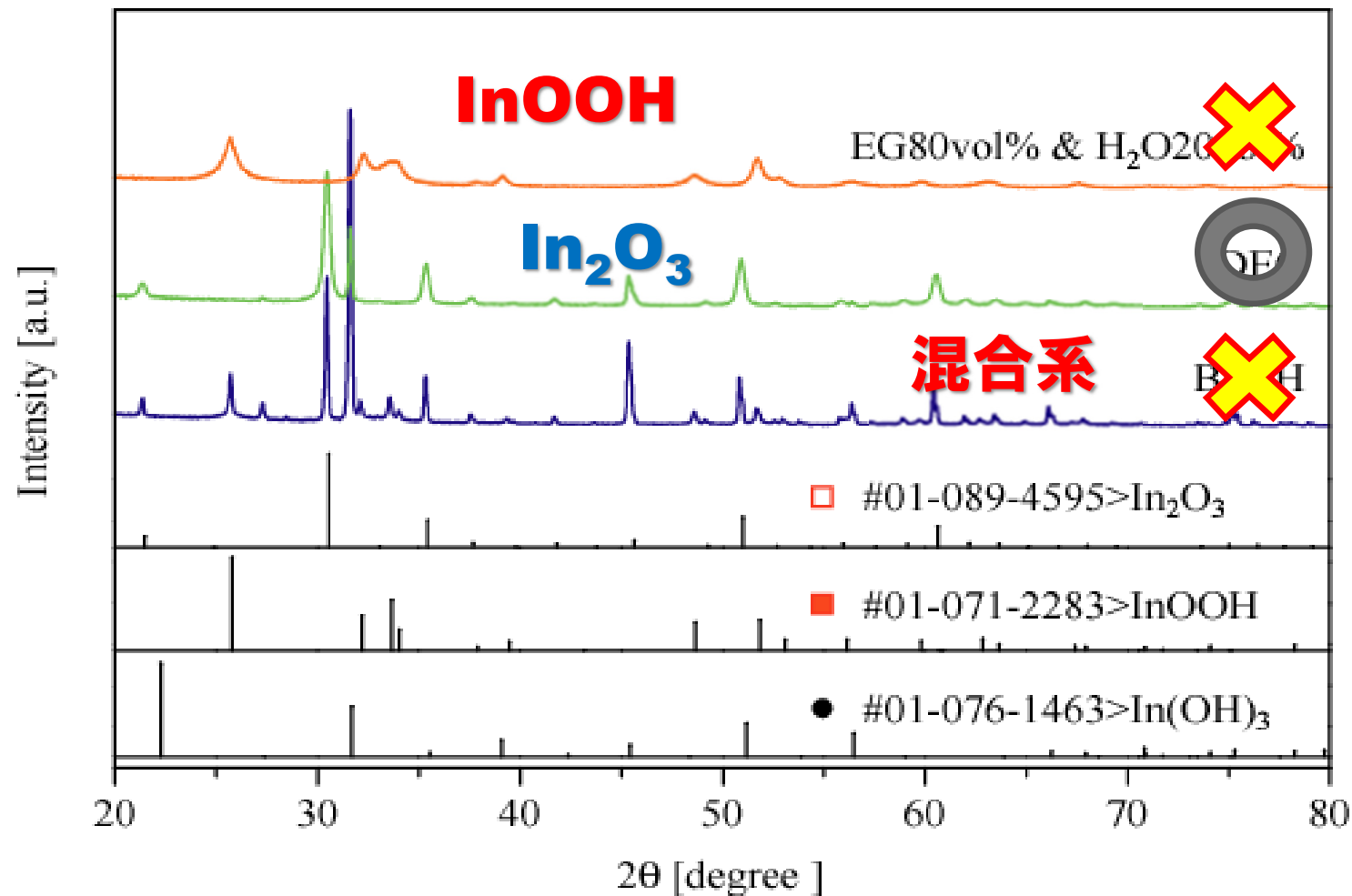


EG 80vol% +  
H<sub>2</sub>O 20vol%

# Solvent Effect

## 溶媒の効果

( $\text{In}^{3+} : \text{OH}^- = 1 : 3$ 、 $250^\circ\text{C}$ 、12 hで合成)



結晶子径 (Å)

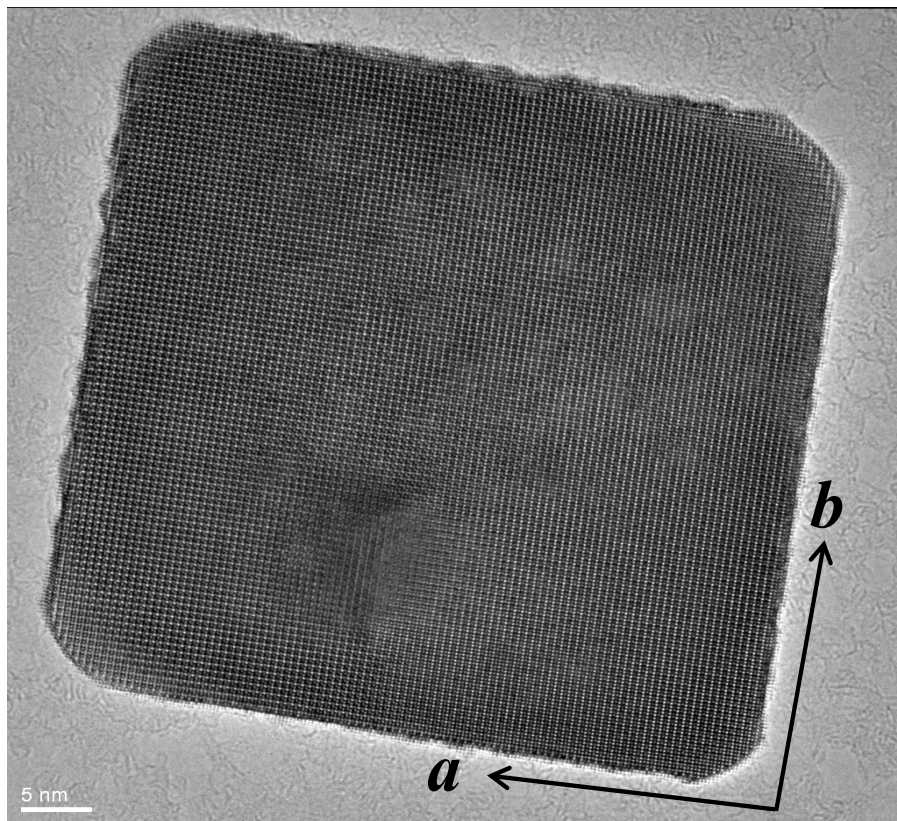
150 (InOOH)

287

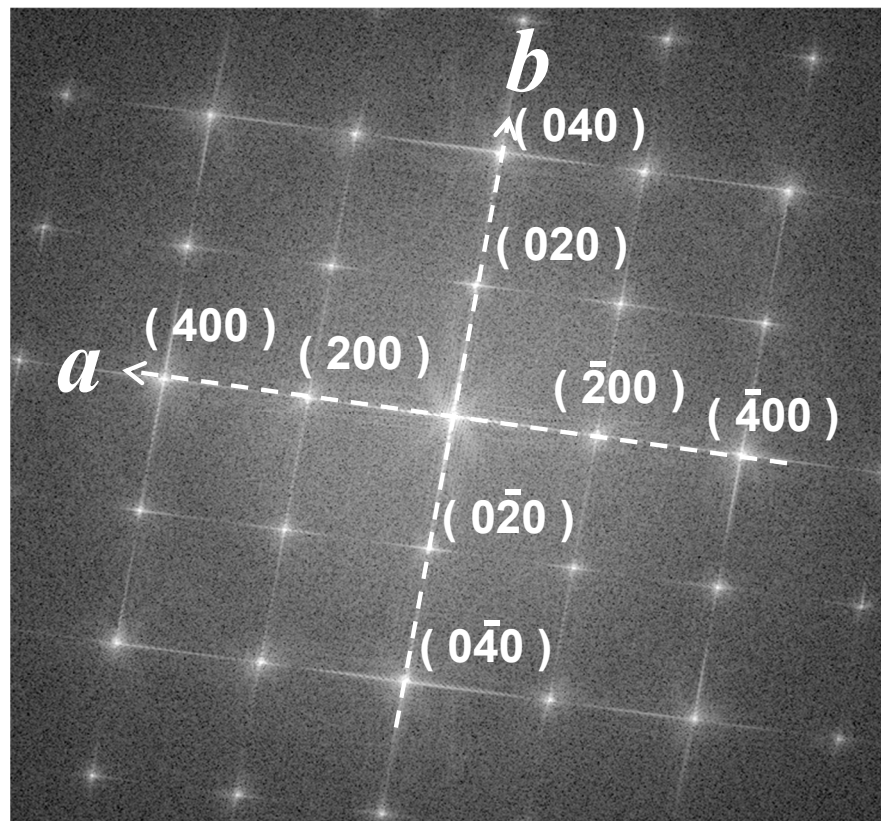
>1000

# 立方体状ITOナノ粒子の分析

## ● HR-TEMによる観察



T = 250°C,  $\text{In}^{3+} : \text{OH}^- = 1 : 2$ , 96 h の条件で合成  
FFT像



HR-TEMにて粒子全体に均一な格子縞を観察  
制限視野電子線回折にて方位づけ

⇒ (100)に囲まれた単結晶の  
立方体状ITO粒子

FFT像にてストリークを観察

⇒ Snおよび酸素欠陥が均一に含まれる

2023/6/24 EDSおよびICP分析

⇒ Snを仕込み比通り( $\text{In} : \text{Sn} = 1 : 0.1$ )に含有

NEDO 「希少金属代替材料開発プロジェクト」  
電極向けインジウム使用量低減技術開発

## 透明電極向け ITO ナノインク開発

東北大学  
三井金属鉱業株式会社  
DOWA エレクトロニクス株式会社

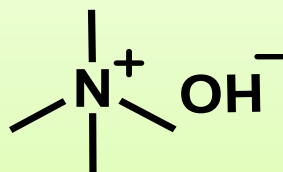
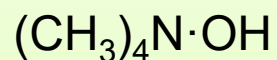
# 実用化ITOナノ粒子


2012年にサンプル出荷開始した粒子の合成

水酸化ナトリウム以外の塩基による濃厚ゲル生成

# 単分散ITO (すずドーパ酸化インジウム) ナノ粒子合成 ゲルゾル法と、ソルボサーマル法のコンビネーション

Tetramethylammonium hydroxide  
(TMAH)



 OH<sup>-</sup> ion resource

0.50 M InCl<sub>3</sub> &  
0.050 M SnCl<sub>4</sub> in Ethylene glycol (EG) solution

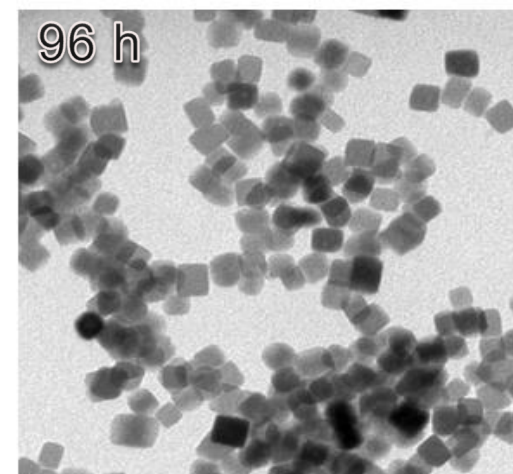
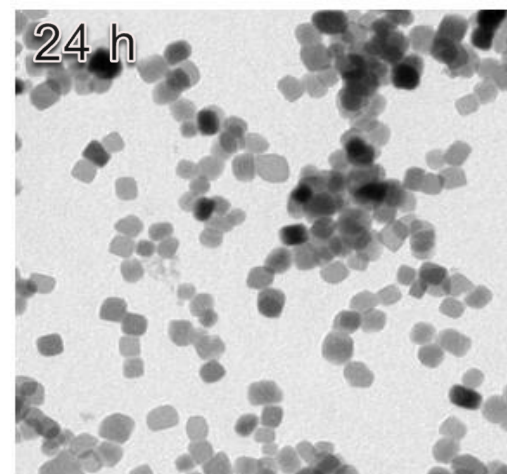
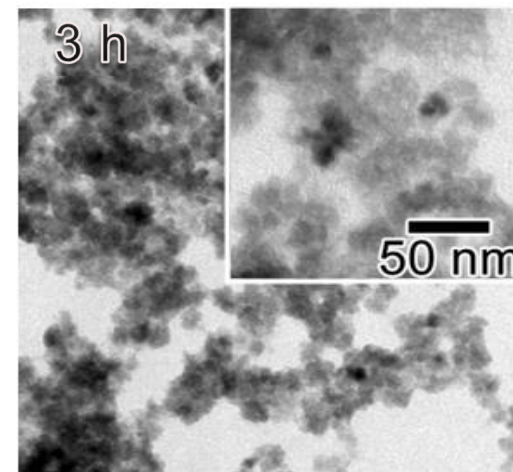
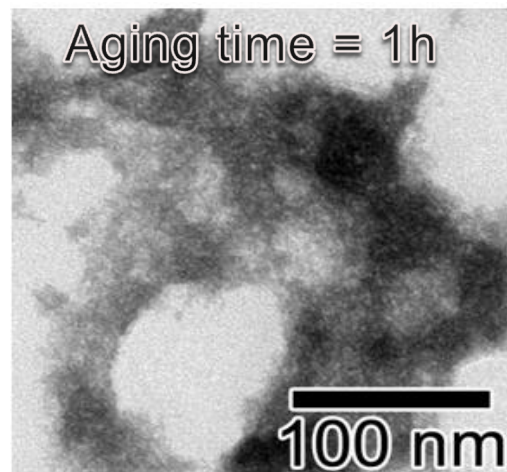
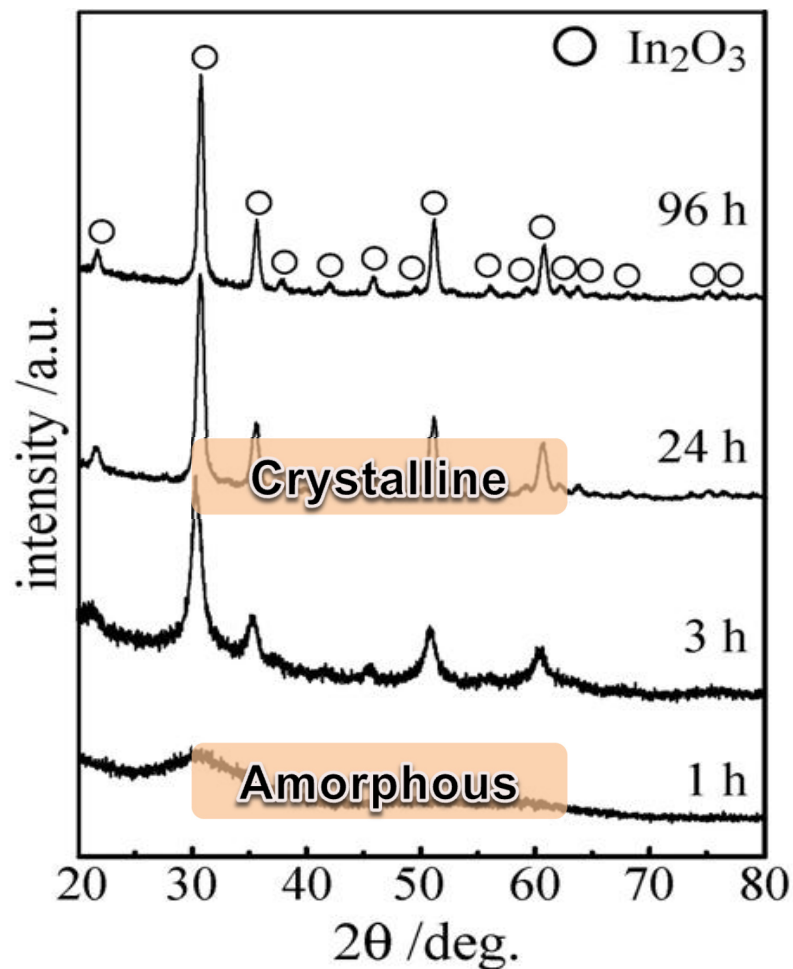
- ← Stirred at 0 °C
- ← 1.5 M TMAH in EG solution  
([TMAH] = 1.5, 2.0, 2.5)
- ← Stirred for 15 min
- ← Put 10 ml of suspension into autoclave
- ← Aged at 250 °C, 0 ~ 96 h
- ← Washed by EtOH, H<sub>2</sub>O and centrifuged

Products  
(Analysis: XRD, TEM)

**均一核生成のみ起こさせ、不均一核生成は起こさせず、かつ、凝集しない系を実現！**

# Time dependence of particles growth

Reaction condition: TMAH 2.0 M, 250 °C



**The particles grow at the expense of amorphous products initially formed**



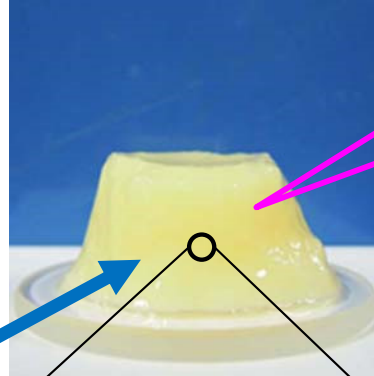
# 合成時の変化

合成条件: TMAH (塩基試薬) 2.0 M, 250 °C  
初期溶液



250 °C  
1 h

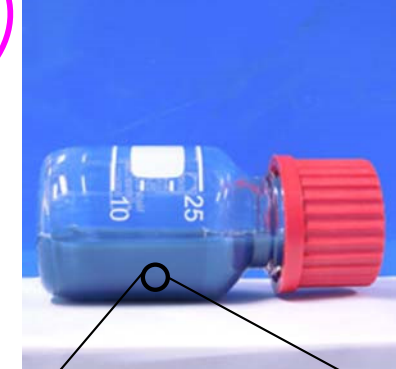
黄色のゲル形成



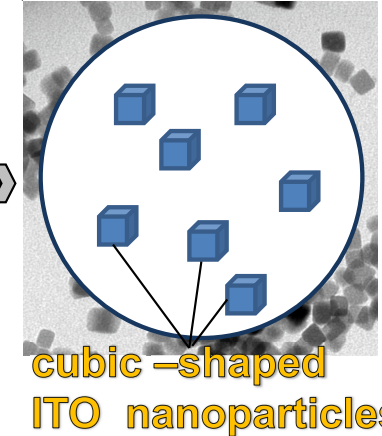
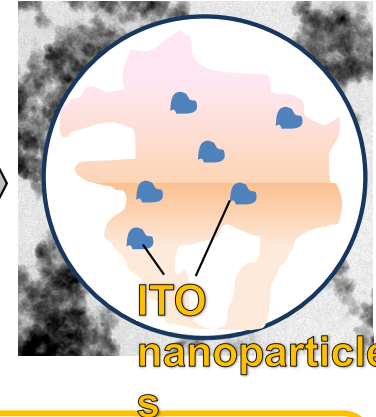
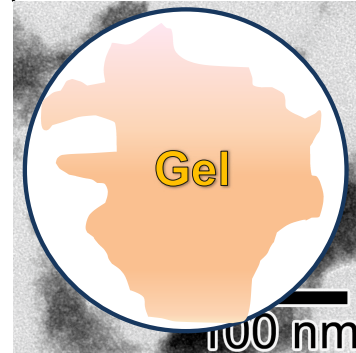
ゲル網の中に、  
粒子が固定されて、  
凝集しない

250 °C, 95 h

ITO ナノ粒子



- ◆ゲルが粒子の凝集を防止
- ◆溶液内のイオン濃度を制御  
⇒核生成と成長の制御



ゲル生成条件

TMAH conc. 2.0, 2.5 M · · · ○

TMAH conc. 1.5 M · · · × NaOH system · · · ×

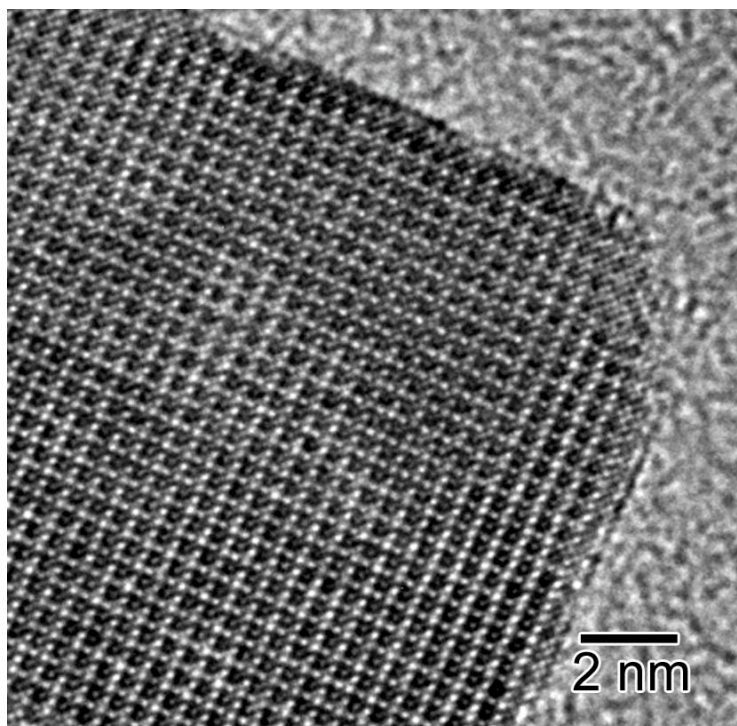
ビールの注  
ぎ方！最初  
に均一核生  
成。後は核  
生成させな  
い！

最初のゲル生成が単分散粒子生成の必須条件

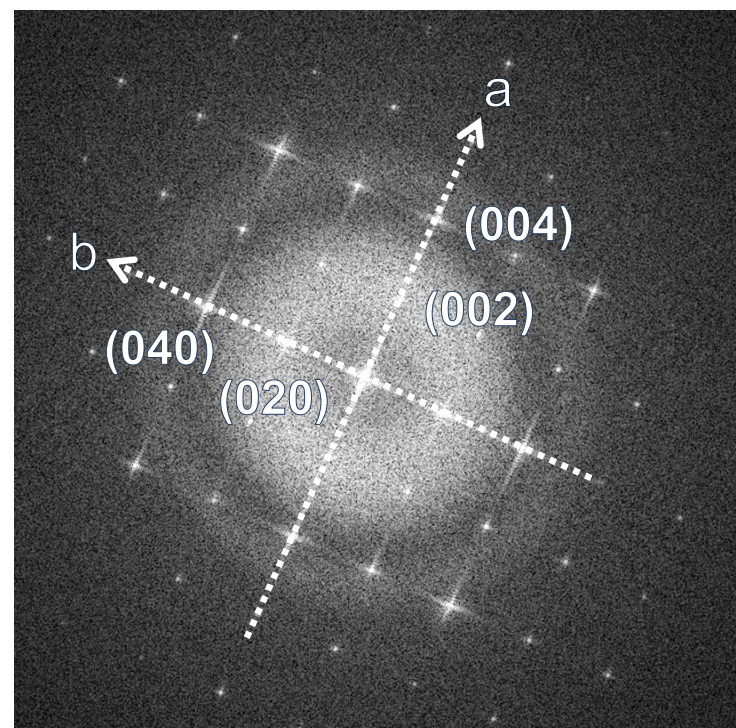
# 高分解能 透過電顕



HR-TEM image



FT image

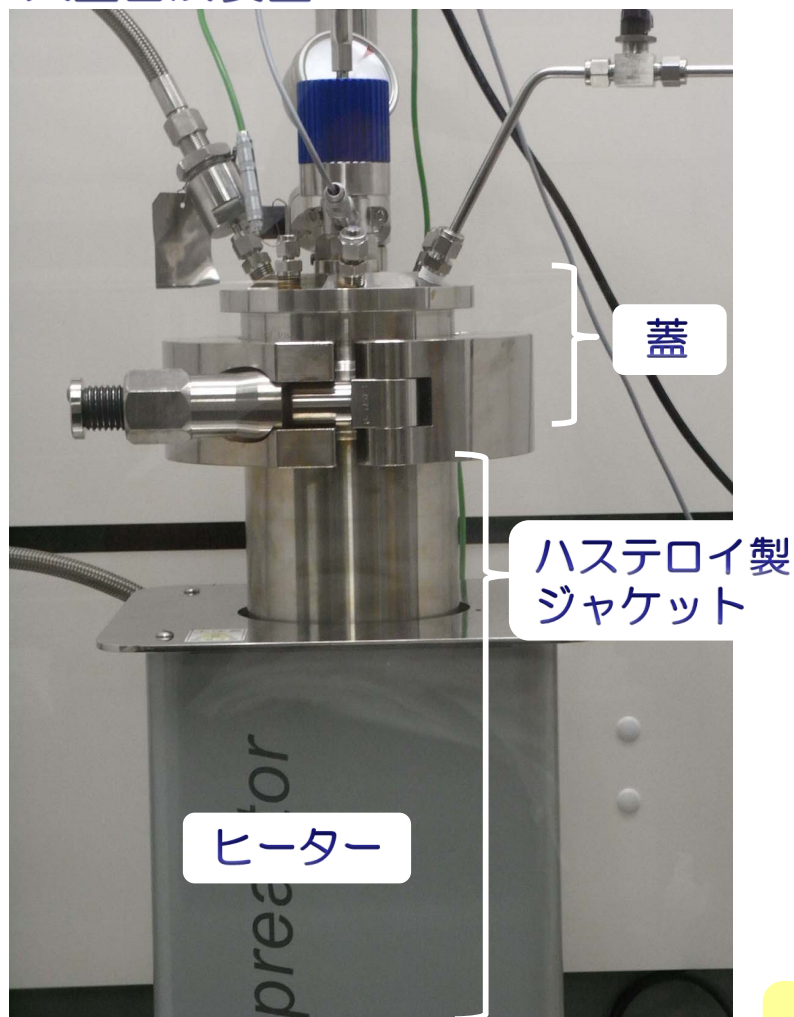


- HR-TEM image  $\Rightarrow$  粒界が観察されない  $\Rightarrow$  単結晶
- FT image  $\Rightarrow$   $a, b, c$  軸方向に成長  
ストリーク  $\Rightarrow$  すずドーピングあるいは酸素欠陥

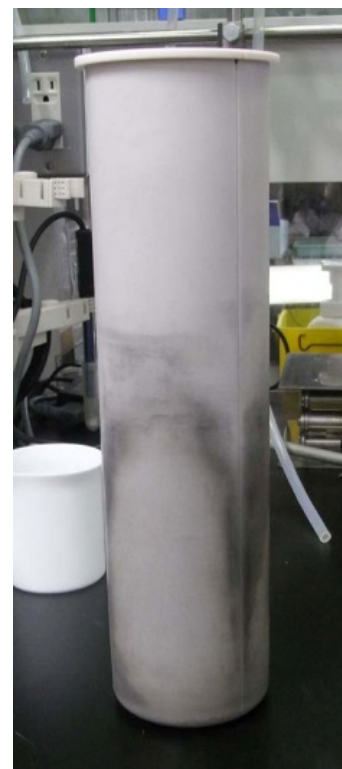
**{200}面に囲まれた単結晶ITOナノ粒子**

# 大型リアクターを用いた透明導電性ナノ粒子大量合成

## 大量合成装置



温度: ~250 °C  
耐圧: 100 bar



テフロン内筒  
(2000 mL)

合成量: ~30 g

>>



通常リアクタ容量  
(23 mL)

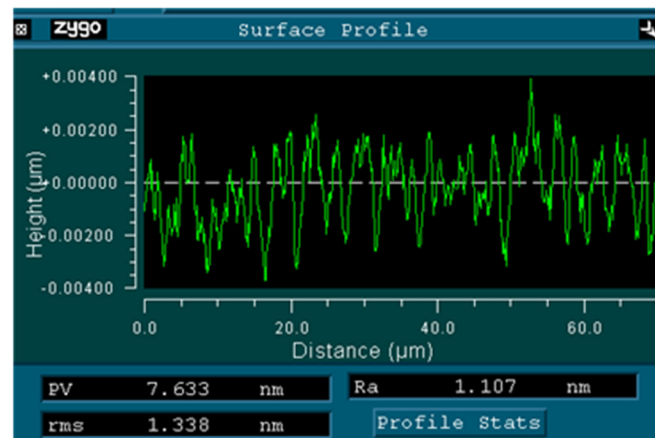
合成量: ~0.3 g

- ラボの 100 倍スケール  
→ インク評価可能な ITO ナノ粒子合成

## ITO ナノ粒子インク化

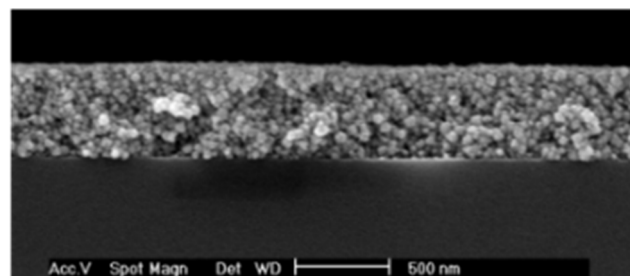


ITO ナノインク

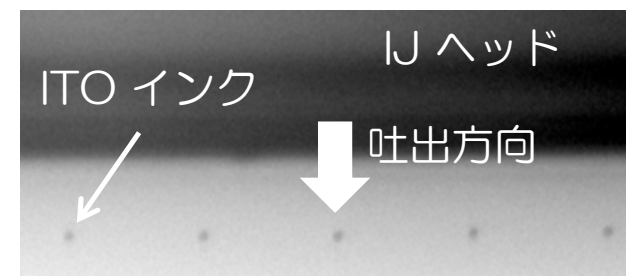


Ra: 1.1 nm

レーザー干渉計による ITO 塗布膜の Ra 測定結果



ITO インク塗布膜断面写真



ITO インク IJ 吐出の様子

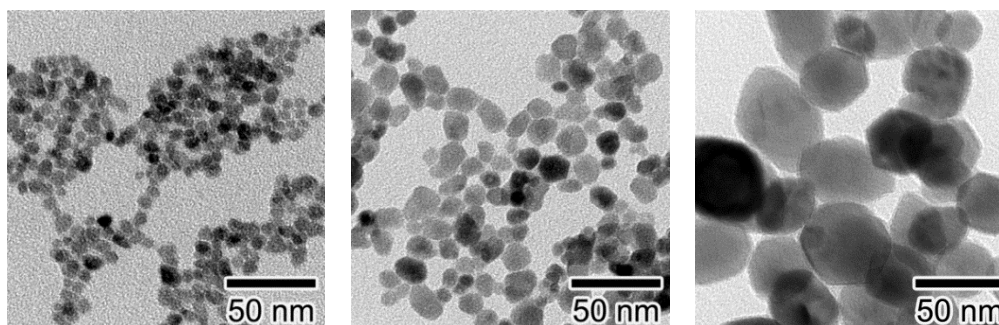
## インクジェット塗布用 ITO ナノインク

- 膜厚 100 nm 以下均一塗布
- 透過率 90% 以上
- ヘイズ 1% 以下
- 抵抗値  $10^{-2} \Omega \text{ cm}$  前半達成

# ITO代替ナノインク

## ITO代替材料も研究対象

- ▶ AZO = Aluminum doped Zinc Oxide
- ▶ GZO = Gallium doped Zinc Oxide
- ▶ ATO = Antimony doped titanium oxide



3/9

### 透明電極用ITOナノインキ

# 抵抗値を1ケタ低減

## インジウム 使用量10%減 20年めど実用化

### 東北大学など開発

東北大学、アルバック、三井金属、DOWA エレクトロニクスのグループは、従来より1ケタ以上低い抵抗値を示すインジウム・スズ酸化物(ITO)ナノインキを開発した。インクジェット法による低抵抗のITO塗布膜を実現。ターゲット材を用いる成膜方法と比べてインジウム使用量を10%低減することに成功した。透明性も96%以上を達成している。同グループは液晶パネルやタッチパネル、色素増感型太陽電池の電極として、2020年をめどに実用化を目指す。

同グループでは、原料の分散性を持たせることとなるインジウムやスズなどの粒径や結晶形状をコントロール、最適化するなどで低抵抗、高い結晶性を持った新規のITOナノ粒子の作成に成功。その溶解中でも96%以上を達成した。

インジウムは、世界生産量がスクラップの再生も含めて1000トンにも満たないレアメタル。一方、ITO透明電極は大型液晶パネル、スマートフォンなどの透明電極として使用量が増えており、希少金属であるインジウムの使用量削減に対する研究開発が進められている。

ナノインキによる電極形成は、ターゲット材に

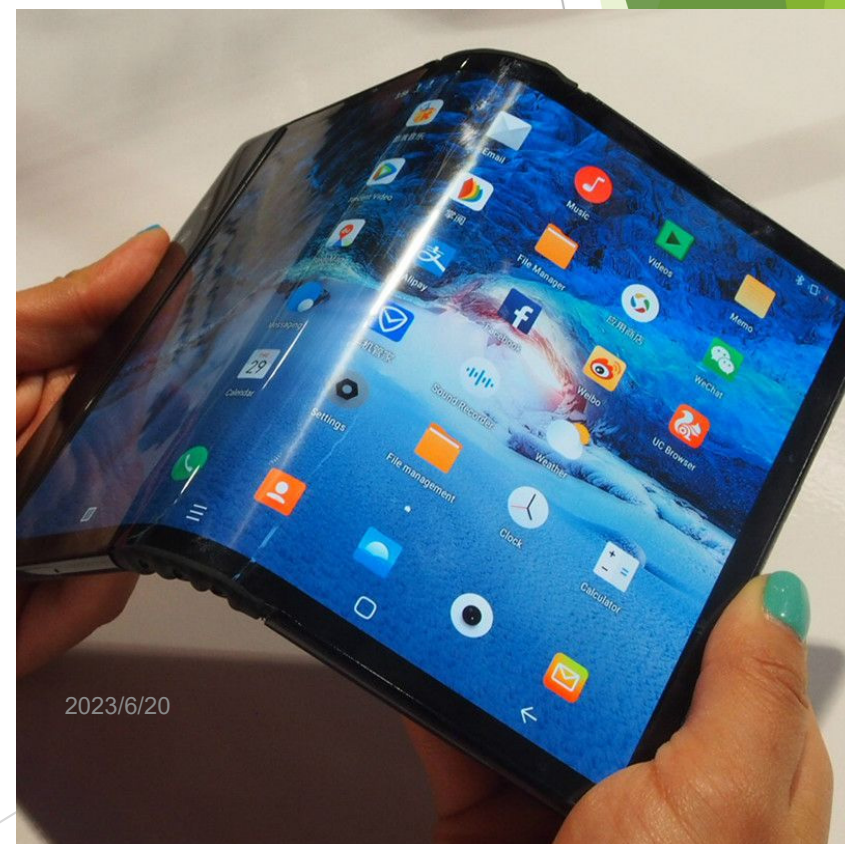
よるスパッタリング法に比べて使用効率が高く、製造時のロスも減らせることからインジウム使用量削減への期待が高い。しかし実用化には低抵抗値化、高い透過率、焼成温度の低減などが課題となっていた。

同グループでは、組成を変えてインジウムを50%削減するターゲット材の開発や、金属膜との複合化によって膜厚を半減する手法の開発も進めており、用途や使用方法によって最適な手法を選択できるよう検討を進めていく。

い分散性を持たせることにより、低抵抗のITOナノインキを実現した。焼成温度も200度C程度と従来より低温化し、抵抗値は10のマイナース3乗、4乗の範囲、透明性も96%以上を達成した。

# 透明導電性ナノインク

- ▶ 曲げても、折っても、透明導電性を保つ
- ▶ 柔らかなディスプレイが実現！
- ▶ 不要なときは、丸めて、しまっておける！
- ▶ 未来の太陽電池にも、  
応用可能！



2023/6/20