ナノ粒子が生まれる過程を X 線で捉える

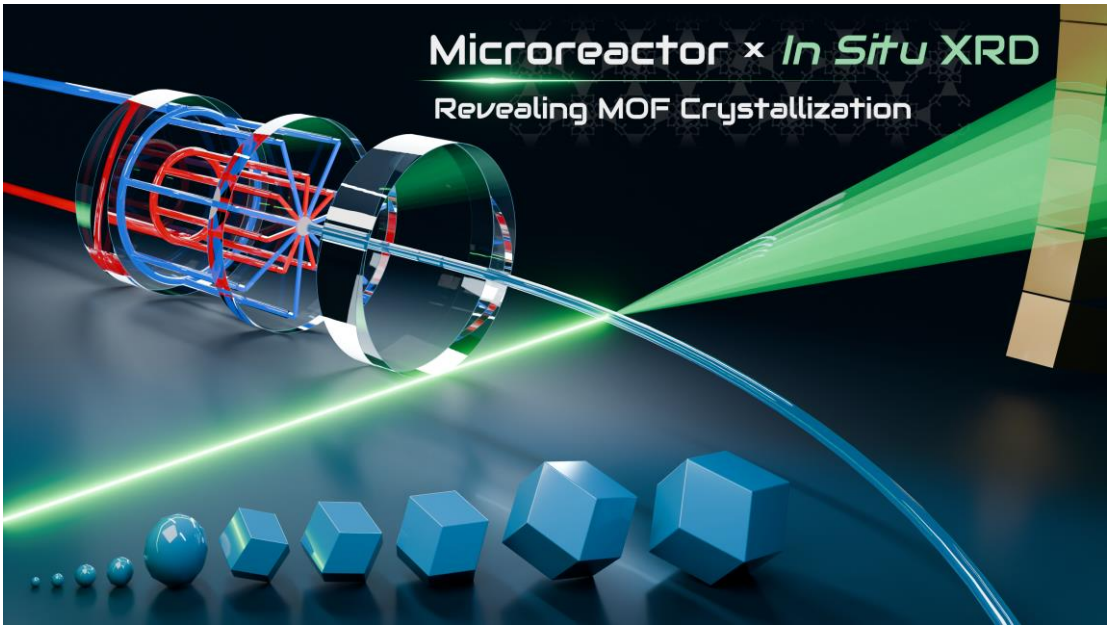
―結晶化の速さと粒子サイズを結ぶ新たな手がかりを発見―

概要

京都大学大学院工学研究科 渡邉哲 准教授，平出翔太郎 同助教，段上翔太郎 博士課程学生らの研究グループは，高輝度光科学研究センター（JASRI）河口彰吾 主幹研究員と共同で，多孔性結晶粒子の形成過程を追跡し，粒子の大きさを決める仕組みに関する新たな手がかりを発見しました。

ナノサイズの微粒子は，触媒やガス分離など，さまざまな分野で利用されており，その性能を高めるには粒子の大きさや構造を精密に制御することが重要です。しかし，溶液中で粒子がどのように生まれ，成長するのかについては，いまだ十分に理解されていませんでした。本研究グループは，原料を瞬時に混合する技術と，大型放射光施設 SPring-8 の強力な X 線で物質の結晶構造を調べる技術を組み合わせることで，金属有機構造体（MOF）と呼ばれる多孔性粒子の形成過程を詳しく調べました。その結果，原料の濃度を高くすると，結晶化が遅くなるにもかかわらず，最終的に得られる粒子は大きくなるという特異な現象を見出しました。これは，従来の核生成を中心とした粒子形成の考え方から予想される傾向とは逆の結果であり，結晶ができる前の段階における不規則な集合体の形成と，その後の構造の規則化が，粒子の大きさを左右している可能性が示されました。本研究成果は，これまで経験的な試行錯誤に頼ることの多かったナノ粒子合成に対して，粒子形成過程を詳細に解析する新たな手法と，その解析から得られた知見に基づく設計指針を提供するものであり，高機能な多孔性材料の精密合成への応用が期待されます。

本研究成果は，2026 年 11 月 4 日に米国の国際学術誌「*ACS Nano*」にオンライン掲載されました。



ナノ粒子が生まれ成長する過程を X 線で観測（作成：段上翔太郎）

１．背景

ナノ粒子は，触媒やガス分離，センサーなど，さまざまな分野で利用される重要な材料です。ナノ粒子の性能は，その大きさや形，内部の構造により大きく変化するため，これらを精密に制御することが求められます。なかでも，金属イオンと有機分子が規則正しく組み合わさってできる金属有機構造体（MOF）[*1]は，内部に無数の小さな孔を持つ多孔性材料として注目されており，気体の貯蔵・分離などへの応用が期待されています。

一般に，溶液中で結晶粒子が形成される際には，まず結晶の「種」となる小さな核が生まれ，その核が成長することで粒子が大きくなると考えられています。この考え方では，原料の濃度が高くなると多くの核が生まれ，それぞれの核が成長するために原料を取り合うことで，結果として小さな粒子が形成されると予想されます。しかし，近年の研究から，結晶ができる前に原料分子が不規則に集まった集合体が形成され，それらが構造を変化させながら結晶へと成長する場合があることがわかってきました。このような複雑な粒子形成過程では，従来の考え方だけでは粒子の大きさや構造を十分に説明できない可能性があります。

一方，溶液中でナノ粒子が形成される反応は，原料を混ぜ合わせた直後から急速に進行します。そのため，結晶がいつ現れ，どのように成長するのかを詳しく観測することは容易ではありません。これまでの研究では，主に反応後に得られた粒子を分析することで形成過程が推測されてきましたが，粒子が生まれる途中の構造変化については十分に理解されていませんでした。したがって，ナノ粒子の大きさや構造を合理的に制御するためには，粒子形成過程を直接観測し，その仕組みを明らかにすることが重要です。

２．研究手法・成果

本研究では，代表的な MOF の一種である ZIF-8 を対象に，溶液中で結晶粒子が形成される過程を詳しく調べました。しかし，ZIF-8 の結晶化は原料を混ぜ合わせた直後から進行するため，通常のフラスコを用いた合成では，原料の混ざり方の影響を受けやすく，形成初期の変化を正確に捉えることが困難です。そこで，本研究では，原料を瞬時に均一混合できるマイクロリアクター[*2]と，大型放射光施設 SPring-8[*3]（BL13XU）の強力な X 線を利用して結晶構造を調べる X 線回折測定を組み合わせました（図１）。これにより，原料を１ミリ秒（1000 分の 1 秒）未満で混合し，その後の結晶化の進行と結晶構造の変化を 5 秒間隔で追跡することに成功しました。

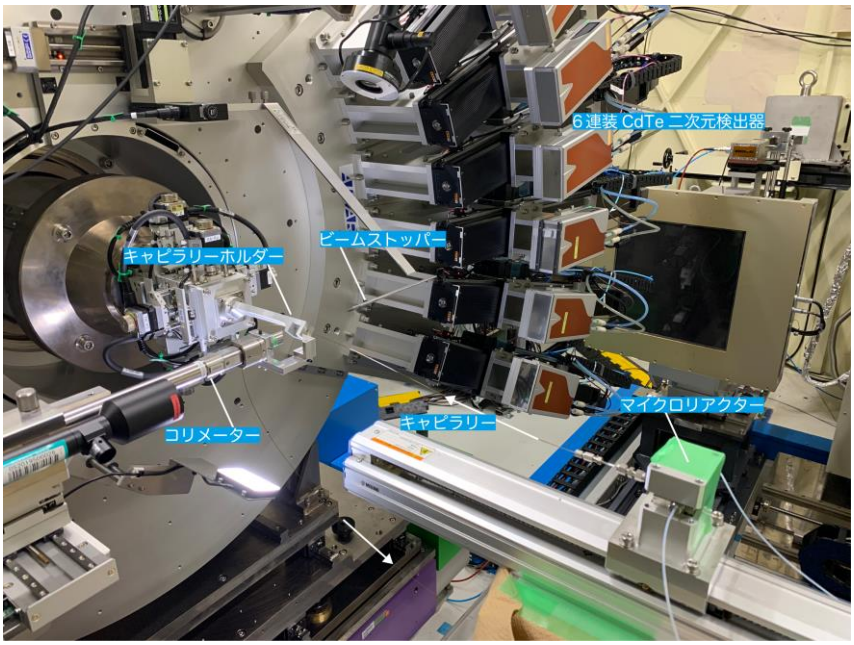


図１　実験装置

まず，ZIF-8 の合成に溶媒として用いる水とメタノールの混合比を変化させ，結晶化の進行を調べました。その結果，水とメタノールをほぼ同じ割合で混合した条件では，結晶が最も早く現れ，結晶化も速く進行した一方で，水またはメタノールの割合が高くなると，結晶化は遅くなりました。さらに，結晶が現れた後にも，原子の規則的な並びの間隔がわずかに小さくなることがわかりました。これは，結晶が形成された後も，その内部構造が変化し続けていることを示しています。さらに，原料濃度の影響を調べたところ，濃度を高くすると，結晶が現れるまでの時間が長くなり，結晶化の進行も遅くなるにもかかわらず，最終的に得られる粒子は大きくなるという特異な現象を発見しました。これは，原料濃度が高いほど多くの結晶核が形成され，小さな粒子が得られるという従来の代表的な考え方から予想される傾向とは逆の結果です。

これらの結果から，本研究グループは，結晶ができる前の段階における不規則な集合体の形成と，その後の構造の規則化が，最終的な粒子の大きさを左右するという形成機構を提案しました（図 2）。原料濃度が高い条件では，結晶になる前の不規則な集合体がより大きく成長したり，互いにつながったりすると考えられます。このような集合体の形成と，規則正しい結晶構造への再編成に長い時間を要する結果，最終的には大きな粒子が形成されると考えられます。

本研究成果は，結晶化の速さと最終的な粒子サイズが必ずしも連動しないことを明らかにするとともに，ナノ粒子の大きさを制御する上で，結晶ができる前の過程に着目することの重要性を示すものです。

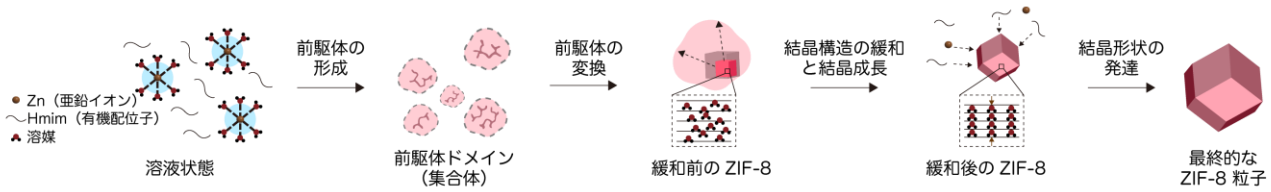


図 2　ZIF-8 粒子の形成機構

3．波及効果、今後の予定

MOF をはじめとする多孔性材料の性能を最大限に引き出すためには，用途に応じて粒子の大きさや形を精密に制御することが重要です。しかし，これまでの粒子合成では，原料濃度や溶媒の種類などを試行錯誤によって調整することが多く，粒子形成の仕組みに基づいた合理的な設計は十分に実現されていませんでした。本研究で開発した解析手法は，溶液中で結晶が生まれ，その構造が変化していく過程を詳しく調べることを可能にするものであり，ZIF-8 以外のさまざまな結晶性材料の形成過程の解明にも応用できると期待されます。さらに，今回示されたように，結晶ができる前の集合体の形成や構造変化に着目することで，従来とは異なる視点から粒子サイズや構造を制御できる可能性があります。

今後は，結晶ができる前の集合体の形成・成長過程をさらに詳しく調べるとともに，原料の混合条件なども含めた粒子形成過程の制御に取り組むことで，高機能な多孔性材料の精密合成に向けた新たな材料設計指針の確立を目指します。

4．研究プロジェクトについて

本研究は，JSPS 科研費・基盤研究(B)（24K01235）・特別研究員奨励費（24KJ1512）・学術変革領域研究(B)（26K00017），ホソカワ粉体工学振興財団（HPTF24502）の支援を受けて行われました。

＜用語解説＞

*1　金属イオンと有機分子が規則正しく結びついてできる，内部に多数の小さな孔を持つ結晶性材料です。2025 年には，その開発に対して本学の北川進先生ら 3 名にノーベル化学賞が授与されました。

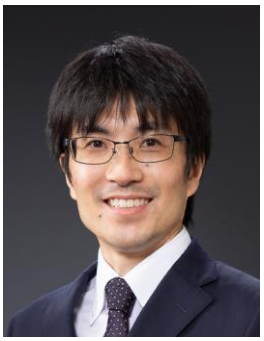
*2　ミリメートル以下の微細な空間で化学反応を進行させる装置で，流体を迅速に混合できることが特徴の一つです。通常のフラスコを用いた反応では，液体が十分に混ざり合う前に反応が進んでしまうことがありますが，マイクロリアクターを用いることで原料を瞬時に混合し，均一な反応液を得ることができます。

*3　理化学研究所が所有する兵庫県の播磨科学公園都市にある世界でもトップクラスの放射光を生み出す大型放射光施設であり，JASRI が利用者支援などを行っています。SPring-8（スプリングエイト）の名前は Super Photon Ring-8 GeV に由来し，ナノサイエンスから産業利用まで，放射光を用いた幅広い研究が行われています。2027 年度からは，現行の約 100 倍の輝度を目指す「SPring-8-II」へのアップグレード工事が予定されています。

＜研究者のコメント＞



装置の立ち上げから丸 4 年，何度も壁にぶつかりながら進めてきた研究です。本論文の採択通知は，研究の舞台である SPring-8 で実験している最中に届き，運命的なものを感じました。今回は液の流れを止めて時間変化を追う停止流法を用いましたが，実はこの装置は液を流したまま測定位置を変えることで，混合後わずか数十ミリ秒の状態も観測できます。今後はこの機能を生かし，さまざまな材料が生まれる過程の解明に挑戦していきます。（段上）



MOF は比較的新しい材料であり，その形成機構にはまだ多くの謎が残されています。今回の研究では，マイクロリアクターによる迅速な混合と放射光 X 線による時分割測定を組み合わせることで，その謎の一端に迫ることができました。特に，混合という化学工学の基本的な操作に着目することで，材料形成の謎に迫ることができた点に，この研究の面白さを感じています。今後も，MOF の形成機構に対する理解を深め，経験や試行錯誤に頼らない合理的な合成指針の確立を目指して研究を進めていきます。（渡邉）

＜論文タイトルと著者＞

タイトル：Rapid-Mixing In Situ X-ray Diffraction Reveals Precursor-Reorganization Signatures in Additive-Free Zeolitic Imidazolate Framework-8 Nanoparticle Formation

（参考訳：高速混合その場 X 線回折法で探る ZIF-8 ナノ粒子形成における前駆体の構造再編成）

著　　者：Shotaro Danjo, Shogo Kawaguchi, Shotaro Hiraide, and Satoshi Watanabe

掲 載 誌：*ACS Nano*　DOI：10.1021/acsnano.6c13927