

令和元年6月27日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06810

研究課題名(和文) 超高压技術が開く革新的ナノ粒子合成プロセス

研究課題名(英文) High pressure synthesis of nanoparticles

研究代表者

葛谷 俊博 (Kuzuya, Toshihiro)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00424945

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ粒子の合成において示強変数である圧力の影響を検討するために、超高压実験に適した前駆体および反応系を設計すると共に、ナノ粒子合成用超高压セルを開発した。2GPaの条件下でアルキル基の長さが違う複数のチオール錯体を熱分解しCu_{2-x}S、CuInS₂ナノ粒子の合成を試み、ドデカンチオール錯体を使用することで超高压下において10nm程度のナノ粒子を合成できることを確認した。また、界面活性剤を添加することで多孔質状の単結晶ナノ粒子が生じることを見出した。この方法により新奇な構造や形態を持つナノ粒子の合成が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本学の特色ある研究の一つとなっている、超高压材料合成技術を利用することで、未だ実現していないGPa域でのナノ粒子合成が可能となる。新奇な結晶構造や形態を有する硫化銅や - - 族系ナノ粒子は従来にない物性を示す可能性がある。この材料は光電変換材料や光学材料としても有望であり、環境エネルギー分野に大きな貢献を与える可能性を秘めている。また、ナノテクノロジーの発展がシェールガス革命にすくなく貢献をしていることを考えると、この種の研究がジオケミストリー、特に、地殻、マントル層中での結晶鉱物の核発生、結晶成長機構や有機物と無機鉱物のカップリング現象解明へ重要な知見を与えると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated an effect of pressure, which is an intensive variable, on a crystalline structure and morphology of nanoparticle. We developed precursors, reaction systems and high pressure cell, which are suitable for a high pressure synthesis of nanoparticle. Under extremely high pressure of up to 2 GPa, Cu_{2-x}S and CuInS₂ nanoparticles were synthesized via thermal decomposition of various metal thiolates by using the developed apparatus. Our synthesis procedure could provide Cu_{2-x}S nanoparticles with an average size of 10 nm and relatively fine CuInS₂ nanoparticles. Furthermore, the addition of hexadecylamine led to the formation of porous Cu_{2-x}S single crystal. Our synthesis procedure enable us to synthesize nanoparticles with a novel crystalline and nano structure.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：ナノ粒子 超高压 硫化銅 多孔質 カルコパイライト

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

硫化銅、 CuS 族系ナノ粒子：有害な重金属を含まない硫化銅、硫化銀やカルコパイライトを含む CuS 族系ナノ粒子は、そのバンドギャップや Cd カルコゲナイドと類似した物理化学的な性質から量子ドット型太陽電池のアブソーバーや発光材料として期待されている。申請者らは、チオラートを前駆体とする硫化銅、 CuS 系ナノ粒子合成法の研究を行っている。この中で、硫化銅では共存する界面活性剤がナノ粒子中の欠陥密度に影響を与えることを見いだしている。また CuS 系である AgInS_2 では発光効率が 20% に達する高品質なナノ粒子の合成が可能となった。しかし、ナノ粒子結晶格子中または表面に数多くの欠陥が存在すること、組成の均一性やカチオンオーダリング（カチオンの配列パターン）の制御が困難であることなど、CdSe をはじめとする CuS 族系に匹敵する品質のナノ粒子を得ることは困難である。

ナノ材料の創成に於いて、圧力 (P) は原料物質や界面活性剤などの化学物質、温度に続く第 3 の変数である。一般的に、示強変数 (P) とギブスの自由エネルギー変化は圧力を一定とすると、次のような式で表すことができる。

$$dG = dU + PdV - SdT \dots \dots (1)$$

結晶構造による自由エネルギー変化を考える場合、超高压下では PdV 項の寄与が大きくなるため、充填密度の高い構造への相転移が起こる。また同様に、超高压下では格子歪みを小さくするように構造変化が進むため、格子欠陥の低減やカチオンオーダリングの変化が期待できる。さらには、活性化体積の概念から反応速度が圧力の影響を受けることも予想される。近年、合成したナノ粒子を精製した後、GPa オーダーの圧力を加えその結晶構造およびその凝集構造の変化を in-situ で測定する研究が行われ、バルク体と異なった挙動を示すことが報告されている。しかしながら、GPa オーダーの圧力下でのナノ粒子合成実験は未だ行われていない。

共同申請者である関根らのグループは GPa オーダーの圧力下においてスクッテルダイトをはじめとする様々な難合成物質の創成を行っている。これらの試みを通し超高压実験に関わる様々なスキルを蓄積している。申請者らは、この超高压実験に関する技術とチオラートを前駆体とするナノ粒子反応系を組み合わせることで、超高压下におけるナノ粒子合成実験を可能に出来るのではないかと考えた。

GPa 域での材料創成実験では一般的に以下の問題点が存在する。(1) 超高压を得るために反応容器が微小になる。(2) ナノ粒子合成系は一般的に希薄である。(3) 微小な反応容器へのセットアップ。(1)~(2)に関して、超高压合成法では得られるサンプル量が少ないため物性測定や構造解析の精度を上げることが難しい。また(2)は in-situ 測定を困難にする可能性がある。(3)に関しては溶液試料のシーリングは可能であるが、セットアップが煩雑でありコンタミ等の危険性が伴う。以上の点を解決するために、従来のホットソープ法等の溶液反応系でなく新たな反応系を設計する必要がある。我々は、今までの研究からチオラートを原料とするナノ粒子合成法を確立しており、この方法により様々な硫化物ナノ粒子の合成を行っている。チオラートは原料であると共にキャッピング剤として働く多機能前駆体であり、常温では固体またはワックス状である。この原料は高密度合成を可能にする他に、常温下において固体であるため、ペレット状に成形することで容器への試料セットアップが容易となる。今回このチオラートを利用した超高压合成プロセスが可能ではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的はナノ粒子合成において温度、試薬濃度に続く第 3 のパラメーターである圧力の影響を検討することである。超高压という極限環境との組み合わせにより新奇な構造を持つナノ材料の創成を目指したい。示強変数である圧力 (P) が与える影響については、背景で述べたように重要性が理解されているに関わらず、オートクレーブレベル (~MPa) にとどまっている。図 1 中の☆印は硫化銅や CuS 族バルク体の相転移条件を表している。このため、相転移など超高压下特有の現象が現れるのは地殻 / マントル層境界の圧力に匹敵する GPa 域であると考えられる。本研究ではこのチオラートを利用した超高压合成プロセスを完成させ、図 1 中☆印に示される実験条件を達成したい。

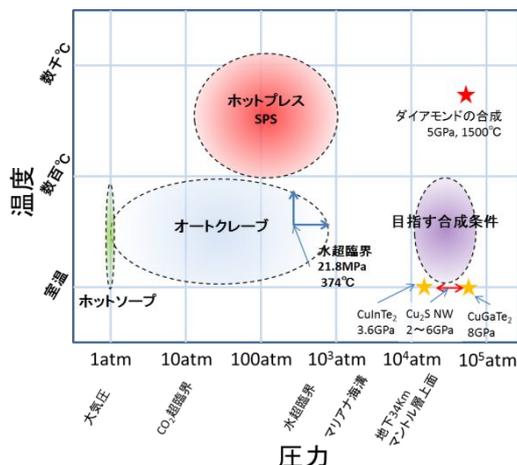


図 1 目指すべき実験条件

3. 研究の方法

前駆体の合成：チオール錯体は金属水溶液中（またはエタノール溶液）にチオールを滴下することで合成した。今回、ブタンチオール、オクタンチオール、ドデカンチオールを用い前駆体を合成した。これらの物質は疎水性であり、水溶媒中で薄黄色の沈殿物となる。銅チオール錯

体を濾過分離した後、乾燥、デシケーター中で保存した。

初めに MPa 条件下でのナノ粒子合成法を開発する。この圧力は一般的な油圧プレスと鋼製治具を使用することが達成できる。本研究では硫化銅または - 族化合物と反応しない KBr を圧力媒体として使用する。KBr を加圧することでカプセル化し、これを試料容器として使用する。加圧および加熱は油圧プレス/リボンヒーターまたは SPS を用いた。

GPa 域の実験では高圧発生装置として、室蘭工業大学 CRD センターに設置されている DIA 式キュービックアンビル型高温高圧発生装置 (UHP-500) を用いた。UHP500 は、立方体形圧力媒体の各面を加圧するアンビル、アンビルを固定するアンビル台、および上下ガイドブロックにより構成されている。アンビルサイズは、16mm のパイロフィライトキューブに適した 12mm である。上下各アンビル台は、それぞれ上下ガイドブロックに固定され、側面の 4 個のアンビル台は、上下ガイドブロックに加工された 45° の傾斜面にセットし、上下ガイドブロックを上下軸方向に相対して前進させることにより、6 個のアンビルは試料体の 6 面に均等に圧力をかけている。油圧に関して、シリンダはフレーム下部に取り付けたガイドブロックを押し上げて加圧するプッシュアップ方式をとっている。システムとして、超高圧発生用油圧シリンダに対し、予め加圧、保持圧、減圧制御をパターンとして設定し、そのパターンに基づきシリンダの圧力制御を行った。

4. 研究成果

前駆体の合成とその性質：前述した実験の方法により各種チオール錯体を合成した。示差熱分析 (DSC) の結果 150 と 240 に吸熱ピークが見られた。TG-DTA の結果では 150、240 で 2 段階の重量減少が観察された。この結果から 240 が銅チオール錯体の分解温度であると判断した。また、単位体積当たりの粒子密度を上げることは in-situ 測定の間からは重要である。特にダイヤモンドアンビルセルは光路長が短いため粒子密度の高い反応系が望まれる。そこで、ドデカンチオールの代わりに、アルキル基の短いオクタンチオールやブタンチオール、メルカプトエタノールの利用を検討した。ハンドリングや安全性の面から低分子量チオールの使用は望ましくないが、金属と反応させることで比較的無害な前駆体を作成することができた。

超高圧合成容器の開発：超高圧容器は図 2 に示すヒーター組み込み型セルの利用が可能か検討を行っている。本容器では圧力媒体として立方体状のパイロフェライトを使用し、その中にカーボングラファイト製の加熱ヒーターを組み込んだ。高温の発生には交流電流源を用い、二つの対向するアンビルを電極として試料部内のグラファイトヒーターに電流を流し温度を上昇させる電流加熱方式となっている。また、他の二つの対向するアンビルは、温度測定を目的とした熱電対用の電極としている。このセルは最高 4GPa、1000 程度の実験条件を達成できる。これ以上の圧力を抱える場合には、ダイヤモンドアンビルを使用した。加熱にはヒートガンまたは組み込み式のヒーターを使用した。熱伝導性が高いため 200 以上の加熱は困難であった。現在、熱伝導性が低いパーツを使用し改良を進めている。

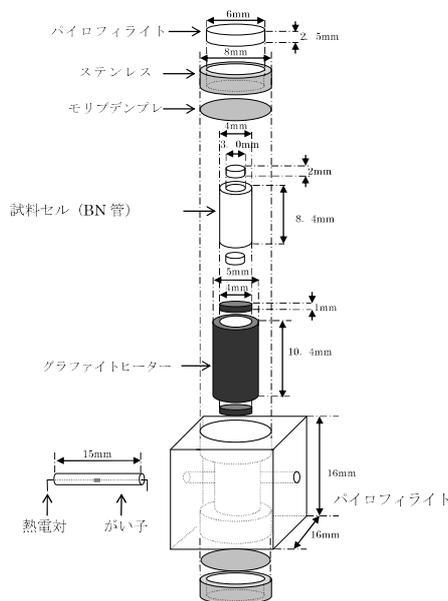


図 2 超高圧実験用反応セル

超高圧化におけるナノ粒子の合成：銅チオール錯体の熱分解によるナノ粒子の合成実験を行った。熱分析の結果をもとに基本実験条件を 250、2GPa、温度保持時間を 0min とした。図 3 (a) は銅ドデカンチオール錯体、(b) は銅ブタンチオール錯体を熱分解し合成した硫化銅ナノ粒子である。図 3(a) よりドデカンチオール錯体を熱分解することで平均粒子径が 10nm 程度の比較的粒子径がそろった Cu_{2-x}S ナノ粒子が得られた。ブタンチオール錯体の場合、粒子径が 100nm と粗大化しているのがわかる。これは、アルキル基が短くなるほど融合成長が起きやすくなるためだと考えられる。結晶構造は共に立方晶系に属しており、常圧で現れる相と同一である。高圧下では自由エネルギー変化の圧力項 ($p\Delta V$) が無視できなくなり充填密度の高い相が現れるが、立方晶は充填率が高い構造であるため相転移しないと考えられる。350 まで昇温したところ針状のナノ粒子を得ることが出来た。高分解能 TEM 観察の結果アモルファスであり、SAED ではナノ粒子の長軸に対し 0.38 ~ 0.40nm のブロードな回折スポットが観察された。STEM-EDX ではこの粒子中に S を主成分とし微量の Cu を含むことを確認した。

太陽電池材料として有望な CuInS_2 の合成を高圧下で行い、その影響について検討を行った。まず、文献を参考に Cu-In 複合チオール錯体を合成し、2GPa、250 まで昇温、 CuInS_2 ナノ粒子を合成した。また保持時間とともに粒子が成長することが確認された。高分解能 TEM 解析

により(112)面に囲まれた形状を示していることが分かった。同様に 3 元系である AgCuS の合成を試みたところ、Ag または Ag₂S 相が共存していることが STEM-EDX で確認された。均一な析出物を得ることができなかったのは、Ag₂S+Cu₂S AgCuS の反応モル体積変化が正のためと考えられる。図 3(d)ではヘキサデシルアミンを加え合成した場合の Cu_{2-x}S ナノ粒子である。ヘキサデシルアミンを加えることで 2GPa、350 において、単結晶かつ多孔質であるという新奇な構造を持つ Cu_{2-x}S ナノ粒子が合成できた。これは、加圧によりナノ粒子が特定の結晶面を合わせ凝集成長するためと考えられる。

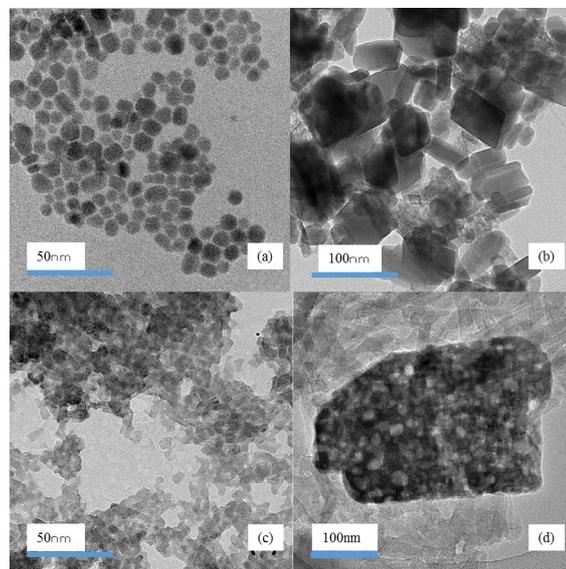


図 3 超高压下で合成した様々なナノ粒子

超高压下での光学および小角 X 線測定：3 ~ 5nm の CuInS₂ ナノ粒子を常圧合成し圧力により結晶構造がどのように変化するか検討した。3nm の場合、15GPa まで圧力を上げて相転移を起こさなかったが、

5nm のナノ粒子では 12GPa で Tetragonal から Cubic への相転移が生じた。Li らは 16nm-CuInS₂ ナノ粒子の構造が 10GPa で相転移を起こすと報告しており、このことは粒子径が相転移圧力に影響を与えることを示唆している。発光特性についても圧力の影響を検討し、圧力の増加とともに発光波長は短波長側にシフトすることを確認した。この傾向は圧力媒体を変化させても同じであった。この発光波長の圧力による変化は、吸収スペクトルが示すように加圧によりバンドギャップが変化するためと考えられる。ただし、エタノール/メタノールなどの貧溶媒を使用した場合は、加圧時、減圧時に対しヒステリシスがみられた。これは、貧溶媒では粒子が凝集しており加圧によるナノ粒子の融合に起因する。

CuInS₂ の 2 次構造 (凝集構造) を小角 X 線により可能か検討を行っている。粒子径を変化させ小角領域に現れる散乱ピークの挙動について観察を行ったが、粒子サイズとピーク位置の関係から、このピークが粒子間距離を表すと推定された。ピークが 1 つしか現れないことから CuInS₂ の凝集構造はアモルファス的であると推察される。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- (1) Y. Hamanaka, K. Yamada, T. Hirose, and T. Kuzuya, Anisotropic localized surface plasmon resonances in CuS nanoplates prepared by size-selective precipitation, Japanese Journal of Applied Physics, 57(5), 055201(2018).

〔学会発表〕(計 12 件)

- (1) 高瀬 友悠, 秦 健, 濱中 泰, 葛谷 俊博, チオールで表面修飾した Cu₂ZnSnS₄ ナノ粒子の塗布による Cu₂ZnSnS₄ 薄膜の作製, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会.
- (2) 桑田 貴彦, 濱中 泰, 葛谷 俊博, カチオン交換法による Ag/CuInS₂ 複合ナノ粒子の合成, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会.
- (3) 山田 薫, 廣瀬 達徳, 濱中 泰, 葛谷 俊博, Cu_{2-x}S ナノ粒子の局在表面プラズモン光学特性 V, 一般社団法人 日本物理学会 2016 年秋季大会.
- (4) 上田 和生, 葛谷 俊博, 濱中 泰, 関根 ちひろ, 高温高压合成法を用いた Cu_{2-x}S ナノ粒子の合成, 第 58 回高压討論会.
- (5) 澤口 健文, 林 純一, 葛谷 俊博, 関根 ちひろ, 濱中 泰, 武田 圭生, 高压下における半導体ナノ粒子 CuInS₂ の構造と発光特性, 第 58 回高压討論会.
- (6) 陳 十嘉, 奥山 覚史, 濱中 泰, 葛谷 俊博, AgInS₂ ナノ粒子の表面配位子 交換と粒子間相互作用, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会.
- (7) 武田 圭生, 澤口 健文, 林 純一, 葛谷 俊博, 関根 ちひろ, 濱中 泰, 高压下における半導体ナノ粒子 CuInS₂ の発光特性, 日本物理学会第 73 回年次大会.
- (8) 武田 圭生, 澤口 健文, 仲条 一輝, 林 純一, 葛谷 俊博, 関根 ちひろ, 濱中 泰, 半導体ナノ粒子 MInS₂(M=Cu,Ag)の高压下発光特性, 日本物理学会 2018 年秋季大会.
- (9) 奥山 覚史, 濱中 泰, 葛谷 俊博, 武田 圭生, 関根 ちひろ, ナノ粒子超格子を目指した 1-3-6₂ 族半導体ナノ粒子高密度集積膜の作製, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会.
- (10) Kazuki Chujo, Keiki Takeda, Toshihiro Kuzuya, Chihiro Sekine and Yasushi Hamanaka, Structure and optical properties of semiconductor CuInS₂ nanoparticles under high pressure, Muroran-IT Rare Earth Workshop 2018.
- (11) 武田 圭生, 澤口 健文, 仲条 一輝, 林 純一, 葛谷 俊博, 関根 ちひろ, 濱中 泰, 若林 大

- 佑, 佐藤 友子, 船守 展正, 高圧下における半導体ナノ粒子 MInS_2 の発光と構造, 第 59 回高圧討論会.
- (12) 武田 圭生, 澤口 健文, 仲条 一輝, 林 純一, 葛谷 俊博, 関根 ちひろ, 濱中 泰, 若林 大佑, 佐藤 友子, 船守 展正, 半導体ナノ粒子 CuInS_2 の高圧下 X 線回折 II, 2018 年度量子ビームサイエンスフェスタ.
- (13) 濱中 泰, Chen Shijia, 奥山 覚史, 武田 圭生, 葛谷 俊博, 澤口 健文, 仲条 一輝, 関根 ちひろ, 高圧下における CuInS_2 ナノ粒子の励起緩和過程, 日本物理学会第 74 回年次大会.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：濱中 泰

ローマ字氏名：Hamanaka Yasushi

所属研究機関名：名古屋工業大学

部局名：工学(系)研究科(研究院)

職名：教授

研究者番号(8桁): 20280703

(2)研究分担者

研究分担者氏名：関根 ちひろ

ローマ字氏名：Sekine Chihiro

所属研究機関名：室蘭工業大学

部局名：大学院工学研究科

職名：教授

研究者番号(8桁): 60261385

(3)研究分担者

研究分担者氏名：武田 圭生

ローマ字氏名：Takeda Keiki

所属研究機関名：室蘭工業大学

部局名：大学院工学研究科

職名：准教授

研究者番号(8桁): 70352060

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。