

令和元年5月12日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13627

研究課題名(和文) ナノスケールにおける分子/金属結合の動的平衡に着眼した新しい金属成膜法の創出

研究課題名(英文) Development of a new method for metal deposition based on dynamic equilibria

研究代表者

中西 英行 (Nakanishi, Hideyuki)

京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授

研究者番号：20619655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：ナノサイズまで微細化された金属ナノ粒子は、巨視的な大きさの金属とは異なる興味深い性質を示す事が幅広い分野で報告されている。本研究では、金属ナノ粒子の表面に吸着する有機分子と金属の結合の性質について調べ、それを応用することによって、金属ナノ粒子を分散させた液体を用いた、塗布型の電子材料の開発を行った。これまでの研究では、高温で熱処理をすることが必要であったが、本研究で明らかにしたナノサイズの金属に特有の性質を利用すると、室温近傍で金属ナノ粒子が導体に変化することを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノスケールに独自の特性を利用すると、溶媒を介して簡単に金属を成膜することが可能になり、幅広い分野に波及効果が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Metal nanoparticles have drawn great interest owing to their intriguing properties that are unique to metal confined in nanometer sizes. In the present study, we examined the binding properties of metal nanoparticles and capping molecules, and developed a new methods for the fabrication of electronic conductors using dispersions of metals nanoparticles. Many efforts have been made to transform metal nanoparticles into electrical conductors but most methods required heat treatment at high temperature. In contrast, our method does not require such treatment and allow for the transformation into conductors near room temperature.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：オストワルド熟成 過飽和 双晶 配位子 トンネル障壁

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

金や銀などの金属ナノ粒子は、表面にアルカンチオールなどの保護分子が吸着し、安定化している事がよく知られている。安定化させた金属ナノ粒子は、溶媒に長期間、分散させることができるので、その分散液を用いて、金属ナノ粒子を基板に塗布し、電気配線に用いる試みがなされてきた。そのような塗布型の電子材料は、特殊な加工環境を必要としないので、コストや環境面で大きな優位点があると考えられている。しかし、表面に吸着している有機分子は、粒子間の電子移動を妨げるため、電気伝導率は非常に低い値を示し、基板に塗布した金属ナノ粒子をそのまま配線材料に用いることはできない。このことから、塗布後に、高温下で熱処理し、保護分子を気化させて金属ナノ粒子を焼結し、導体に変化させる手法が用いられている。熱処理によって焼結した金属ナノ粒子は、高い電気伝導率を示すが、耐熱性のある基板に利用が制限されることが多く、低温で焼結する方法の開発が現在も進められている。また、保護分子と金属の結合や吸着の性質については、当該分野において、あまり注目されることはなかった。

2. 研究の目的

ナノスケールの大きさの金属は、巨視的な大きさの金属にはない、非常に興味深い性質を示す事が、幅広い分野で報告されてきた。本研究では、金属ナノ粒子と保護分子の結合の性質について詳しく調べ、その性質を応用することで、低温で焼結できる金属ナノ粒子の開発を行った。また、様々な保護分子を被覆した金属ナノ粒子の性質について調べた。

3. 研究の方法

以前より報告してきた方法を改良して、粒径分布の整った単分散な金や銀などの金属ナノ粒子を合成した（Fig.1）。また、配位子交換反応などを駆使して、様々な種類の保護分子を吸着させた金属ナノ粒子を調製し、幅広い金属と保護分子の組み合わせについて、それらの結合の性質を調べた。

4. 研究成果

これまでに、平滑な単結晶の金にアルカンチオールを作用させると、分子間相互作用によって、オールトランス構造を取った分子が高密度に吸着した自己組織化単分子膜が生成することは古くからよく研究されてきた。アルカンチオールは金に強く吸着することが知られており、それらの研究において、アルカンチオールと金の結合に関して、その吸着エネルギーなどの熱力学的な性質が一部で明らかにされている。本研究では、アルカンチオールを吸着させた金属ナノ粒子を合成し、それを基準として、様々な金属と保護分子の結合の性質を比較することによって、低温で焼結できる金属ナノ粒子の開発を行った。

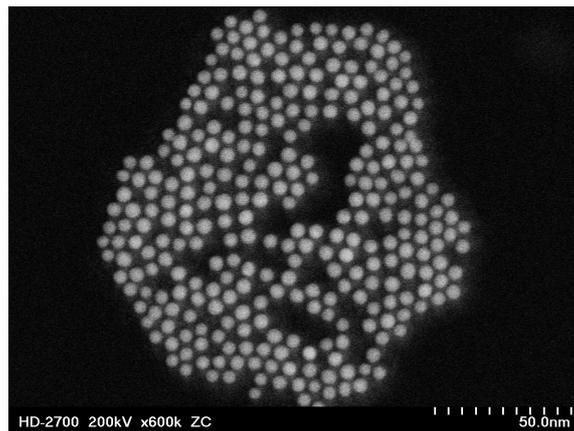


Fig.1 金ナノ粒子のSTEM-HAADF像

初めに、粒径が数ナノメートル程度のアルカンチオールで保護した金ナノ粒子を用い、あらかじめ所定の濃度に設定したアルカンチオール溶液に金ナノ粒子を分散させ、一定の温度下で平衡に達した後、粒子表面に結合している分子の吸着量を計測し、吸着等温線を作製した。その後、ラングミュア解析を行って、データをモデルにフィットし、平衡定数を求めた。その値を、水晶振動子マイクロバランスを用いて、過去に報告された平滑な単結晶の金に吸着するアルカンチオールのデータと比較した。その結果、明瞭な差はなく、表面が平滑な金とナノスケールの曲率半径を持った金ナノ粒子では、分子吸着の性質に大きな変化は見られなかった。2nm～10nmの粒径の範囲で同様の実験を行ったが、その傾向は変わらなかった。また、先行研究で示唆されている通り、アルカンチオールは金に強く吸着し、温度を上昇させるなど、特殊な環境にしない限り、平衡吸着量が大きく低下することはなかった。

次に、アルカンチオール以外の保護分子を検討した。その結果、一部の保護分子においては、溶媒の種類や温度に依存して、アルカンチオールとは大きく性質の異なる性質を示した。その中には、平衡定数が明らかに異なるものや粒径によって大きく変化するものが観察された。平滑な単結晶の金属とは異なり、金属ナノ粒子の表面には、コーナーやエッジを占める金属原子の割合が大きく、これらの原子が特異な吸着サイトとして働いていることが予想された。これらの中から、低温焼結に有望な金属ナノ粒子を選び、条件を検討した結果、周囲環境下で、保護分子の脱離に伴って、金属ナノ粒子が粗大化することを広角X線回折や電子顕微鏡観察から確認した。保護分子が吸着した状態では、塗布して作製した金属ナノ粒子のフィルムは、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ S/cm程度の非常に低い電気伝導率を示したが、粗大化した後は、 $10^3 \sim 10^4$ S/cmに跳ね上がり、良好な電気伝導性を示す事を明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 10 件)

- (1) “Self-assembly of like-charged nanoparticles into Voronoi diagrams”
Zambo, D., Suzuno, K., Pothorszky, S., Bardfalvy, D., Hollo, G., Nakanishi, H., Wang, D., Ueyama, D., Deak, A. & Lagzi, I.
Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 25735-25740 (2016).
査読あり DOI: 10.1039/C6CP04297J
- (2) “Metal-organic coaxial nanowire array electrodes combining large energy capacity and high rate capability”
Nakanishi, H., Kikuta, I., Segawa, H., Kawabata, Y., Kishida, R., Norisuye, T. & Tran-Cong-Miyata, Q.
ChemSusChem 10, 701-710 (2017).
査読あり DOI: 10.1002/cssc.201601310
- (3) “Chemically coded time-programmed self-assembly”
Toth-Szeles, E., Horvath, J., Hollo, G., Szucs, R., Nakanishi, H. & Lagzi, I.
Mol. Syst. Des. Eng. 2, 274-282 (2017).
査読あり DOI: 10.1039/C7ME00020K
- (4) “Metal nanowire-based hybrid electrodes exhibiting high charge/discharge rates and long-lived electrocatalysis”
Pandey, R. K., Kawabata, Y., Teraji, S., Norisuye, T., Tran-Cong-Miyata, Q., Soh, S. & Nakanishi, H.
ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 36350-36357 (2017).
査読あり DOI: 10.1021/acsami.7b07794
- (5) “Reversible and continuously tunable control of charge of close surfaces”
Pandey, R. K., Sun, Y., Nakanishi, H. & Soh, S.
J. Phys. Chem. Lett. 8, 6142-6147 (2017).
査読あり DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b02763
- (6) “pH mediated kinetics of assembly and disassembly of molecular and nanoscopic building blocks”
Tóth-Szeles, E., Medveczky, Z., Holló, G., Horváth, J., Szűcs, R., Nakanishi, H. & Lagzi, I.
React. Kinet. Mech. Catal. 123, 323-333 (2018).
査読あり DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b02763
- (7) “Correlating material transfer and charge transfer in contact electrification”
Pandey, R. K., Kakehashi, H., Nakanishi, H. & Soh, S.
J. Phys. Chem. C 122, 16154-16160 (2018).
査読あり DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04357
- (8) “Interaction of positively charged gold nanoparticles with cancer cells monitored by in situ label-free optical biosensor and transmission electron microscopy”
Peter, B., Lagzi, I., Teraji, S., Nakanishi, H., Cervenak, L., Zámbo, D., Deák, A., Molnár, K., Truszka, M., Szekacs, I. & Horvath, R.
ACS Appl. Mater. Interfaces 10, 26841-26850 (2018).
査読あり DOI: 10.1021/acsami.8b01546
- (9) “Existence of a precipitation threshold in the electrostatic precipitation of oppositely charged nanoparticles”
Nakanishi, H., Deák, A., Hólló, G. & Lagzi, I.
Angew. Chem. Int. Ed. 57, 16062-16066 (2018).
査読あり DOI: 10.1002/anie.201809779
- (10) “Effects of nanowire length on charge transport in vertically aligned gold nanowire array electrodes”
Nakanishi, H., Kikuta, I., Teraji, S., Norisuye, T. & Tran-Cong-Miyata, Q.
Langmuir 34, 15674-15680 (2018).
査読あり DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03089

〔学会発表〕 (計 17 件)

- (1) 「三成分高分子混合系の光重合誘起相分離過程に見られる収縮に関する研究」
亀田隼大・中西英行・則末智久・宮田貴章
第 65 回高分子年次大会、2016 年 5 月 27 日
- (2) 「銀ナノワイヤーを組織化させたポリマーブレンド膜の創製」
川端友人・中西英行・則末智久・宮田貴章
第 65 回高分子年次大会、2016 年 5 月 25 日
- (3) 「重合誘起相分離に見られる dewetting 現象の制御と異方性モルフォロジーの設計」

- 北村祐基・中西英行・則末智久・宮田貴章
第 65 回高分子年次大会、2016 年 5 月 27 日
- (4) 「金ナノ粒子における分子/金属結合の平衡反応を利用した新しい成膜法の創出」
内藤康彬・松本郁子・中西英行・則末智久・宮田貴章
第 65 回高分子年次大会、2016 年 5 月 25 日
- (5) 「CAI 法で設計した三成分系ポリマーブレンドの異方性モルフォロジーとその発現機構」
大谷顕三・山下祐希・中西英行・則末智久・宮田貴章
第 65 回高分子年次大会、2016 年 5 月 27 日
- (6) 「銀ナノ粒子の表面設計」
梯大翔・中西英行・則末智久・宮田貴章
第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 14 日
- (7) 「有機/金属コアキシャルナノワイヤー電極の電気化学エネルギー貯蔵特性」
岸田怜子・川端友人・菊田郁夫・瀬川浩代・中西英行・則末智久・宮田貴章
第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 14 日
- (8) 「二成分系ポリマーブレンドにおける非一様なパターン照射で誘起したモルフォロジーの形成過程に関する研究」
山下祐希・大谷顕三・中西英行・則末智久・宮田貴章
第 66 回高分子討論会、2017 年 9 月 20 日
- (9) 「分散溶媒の化学反応によって誘起した銀ナノワイヤーの集合構造」
辻合笙悟・川端友人・中西英行・則末智久・宮田貴章
第 66 回高分子討論会、2017 年 9 月 22 日
- (10) 「階層的な細孔構造を有するパラジウム多孔体の電極触媒特性」
寺地智司・中西英行・則末智久・宮田貴章
第 67 回高分子学会年次大会、2018 年 5 月 25 日
- (11) 「流体を通すパラジウム触媒膜」
荒木俊哉・中西英行・則末智久・宮田貴章
第 67 回高分子学会年次大会、2018 年 5 月 24 日
- (12) 「ナノ粒子から成長したパラジウム電極触媒」
南洋樹・中西英行・則末智久・宮田貴章
第 67 回高分子学会年次大会、2018 年 5 月 23 日
- (13) “Gold/Polypyrrole Coaxial Nanowire Electrodes for Electrochemical Energy Storage”
Nakanishi, H., Norisuye, T. & Tran-Cong-Miyata, Q.
EMN meeting (Dubrovnik, Croatia), 2016 年 5 月 6 日
- (14) “Monolithic Nanowire Array Electrodes for Electrochemical Energy Storage”
Nakanishi, H., Norisuye, T. & Tran-Cong-Miyata, Q.
ISMAI2016 (Kuala Lumpur, Malaysia), 2016 年 5 月 18 日
- (15) “Nanowire Electrodes for Electrochemical Capacitors and Nanoparticles for Current Conduction”
Nakanishi, H., Norisuye, T. & Tran-Cong-Miyata, Q.
PRiME2016 (Honolulu, USA), 2016 年 10 月 4 日
- (16) 「貴金属ナノ構造体の表面設計と応用」
中西英行・則末智久・宮田貴章
平成 29 年度第 1 回表面物性研究会、2017 年 6 月 16 日
- (17) 「室温で液体のように流動する金属ナノ粒子」
中西英行・則末智久・宮田貴章
第 2 回 NEXT 高分子（関西）交流会第 3 回企画会議、2018 年 12 月 11 日

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：金属ナノ粒子を液状化する方法

発明者：中西英行

権利者：京都工芸繊維大学

種類：特許

番号：特願 2018-89380

出願年：2018 年

国内外の別：国内

※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。