

機関番号：10103

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760596

研究課題名 (和文) セラミックスや粉末冶金材料に重点を置いたナノ粒子合成法の開発

研究課題名 (英文) Facile and Massive Production Method 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・助教

研究者番号：00424945

研究成果の概要 (和文)：

ナノ粒子は、従来にない機能を持った材料として注目される。しかしながら、未だ大量合成法が確立されていないため、セラミックスや粉末冶金分野への応用はあまり進んでいない。我々は、粘性の高いゲル化合物を前駆体とする新しいナノ粒子合成法を開発し、高濃度で比較的粒子径のそろったナノ粒子の合成に成功した。また多元系ナノ粒子の結晶多形の発現機構を明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

Nanoparticles have novel functions, which have not been observed in bulk materials. Therefore, many researchers have investigated their properties and applications. However, in order to introduce these materials into functional ceramics and powder metallurgy, the development of massive production method is required. In this study, complex gels have been used as precursors of nanoparticles. These waxy gels could massively provide nanoparticles with relatively small size distributions. Furthermore, our results provide the important information for the phase control and synthesis of ternary NPs with a novel crystalline structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：(1) ナノ粒子、(2) セラミックス、(3) エネルギー

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子を焼結したセラミックスで超塑性現象が確認され(Wakai et al., Nature, 344, 421(1990))、セラミックスにおいて、ナノサイズの物質が持つ特質がバルク体においても発現することが示された。また、Agを初めとする金属ナノ粒子はバルク体と比べ融点が低いため無鉛ハンダやプリント基板の配線材料として、金属インクジェットプリンタと共に開発が進められている。硫化物ナノ

粒子においても、ドロッピングキャストテクニク(ナノ粒子懸濁液をスピンコートした後焼成)による薄膜太陽電池への適用が試みられ、CVDや蒸着に替わる低コストプロセスとして期待される(Guo et al. Nano Lett., 2008, ASAP)。熱電変換材料では、熱伝導性の低減が課題の一つであり、ナノレベルの微細構造を持つ焼結体の実現が望まれている。以上のように、ナノ粒子を経由したセラミックスや薄膜材料開発は、今後ナノテクノロジー

一の大きな柱の一つになりうると思われる。

我々は今までに、低コストで環境負荷の低いナノ粒子合成プロセスの開発に取り組んできた。現在、主流であるナノ粒子合成にはリン-リン酸系強配位性溶媒中での反応を利用するホットソープ法があげられる(1)Murray et al. *J. Am. Chem. Soc.*; 115(19); 8706-8715(1993)。リン系強配位性溶媒は原材料をよく溶解し、生成したナノ粒子表面に強く吸着し粒子成長を抑制するため効率良くナノ粒子の合成を行うことが出来る。しかし、使用される原材料が高価であり、リン-リン酸系有機溶媒は高腐食性であるため、これらは代替されるべきである。最近では、グリーンケミカル的な手法として配位性溶媒にアミンやアルキルカルボン酸等の導入が試みられている。研究代表者らも、ホットソープ法に替わるプロセスとして金属チオール錯体に着目し、錯体の熱分解や錯体と硫黄との反応を利用した硫化物ナノ粒子合成プロセスを開発した(*Chem. Lett.*, Vol. 33, No.3 pp.352-352 (2004)) ; *Electrochimica Acta*, Vol.53, pp.213-217 (2007)。このプロセスでは、反応系にアルキルアミンを導入しキャリアー密度を制御することで、半導体ナノ粒子の光学物性が調整可能であることを示した(*J. colloid interface sci.*, Vol.319, pp.565-571(2008))。さらに、重金属フリーな薄膜太陽電池材料や発光材料として知られるCuInS₂ナノ粒子の合成も可能であり、本プロセスは多元系半導体ナノ粒子合成の有力な手段となりうる (*Mater. Trans.*, Vol.49, No.3, pp.435-438(2008); *Chem. Phys. Lett.*, accept)。我々は、以上のように簡便なるナノ粒子合成プロセスを開発した。現在は、ナノ粒子の焼結による光電および熱電変換材料の作製を検討している。しかし、現在の方法では(1)希薄系での合成のスケールアップが困難、(2)表面保護剤が焼結体中のカーボンコンタミネーションの原因となる等の問題があり、セラミックス材料に特化したナノ粒子合成プロセスの開発が望まれる。

2. 研究の目的

ゲル化合物を前駆体とし、硫化物、遷移金属および酸化物ナノ粒子の大量合成可能なゲル/融体ナノ粒子合成法を確立する。合成したナノ粒子を用いて従来のセラミックス材料とは異なるナノレベルの超微細構造を持つ焼結体を世界に先駆け創成し、ナノ粒子の持つ優れた光電子的または熱物性を発現する光電および熱電変換セラミックスの実現を目指す。焼結体の微細構造や物性の評価結果をナノ粒子合成プロセスや焼結プロセスにフィードバックし、合成や焼結条件の最

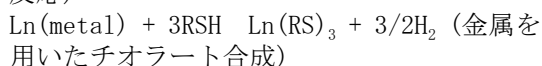
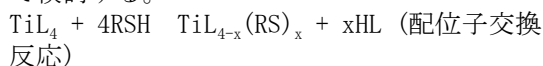
適化を図り、セラミックスや粉末冶金材料に重点を置いたナノ粒子合成法を確立する。

3. 研究の方法

研究のステップは、(1)前駆体ゲルの作成、(2)、前駆体ゲルからのナノ粒子合成、(3)焼結、(4)ナノ構造評価および(5)物性評価からなる。ナノ粒子や焼結体はナノ構造評価(結晶子サイズや、ナノ領域での組成等)および物性評価(光電変換、ゼーベック係数)に供される。その結果は、ナノ粒子合成や焼結工程にフィードバックされナノ粒子合成や焼結条件の最適化を行う。

(1) 前駆体ゲルの作成

(硫化物前駆体ゲル)カルコパイライトやTi、希土類硫化物は、チオラートゲルを前駆体とする。カルコパイライトなどのチオラート原料は金属塩とチオール化合物を乾留することで容易に得られる(配位子交換反応)。Tiや希土類の場合は、0原子との親和性が強いいためチオラートを作成するのは困難な可能性がある、この場合アルコキシドや無水塩化物または金属を出発原料とする合成法も併せて検討する。



(L:Cl-; CH₃CH₂O, RS:チオール, Ln:希土類)

(酸化物または金属ナノ粒子前駆体ゲル)酸化物ナノ粒子前駆体であるアルキルカルボン酸錯体ゲルは、水またはアルコール中で金属塩とアルキルカルボン酸を反応させて合成する。カルボン酸錯体は疎水性でありデカンテーションで容易に分離可能である。金属ナノ粒子前駆体ゲルは、ラジカル水素を含む4級アミンであるテトラブチルアンモニウムブロミド(Bu₄NBH₄)と各種遷移金属塩粉末を乳鉢で混合し、電気炉中100℃以下で加熱することで金属ナノ粒子前駆体ゲルの合成を行う。遷移金属塩中アニオンの金属イオンに対する親和性(金属塩の安定性)や結晶水が反応にどのような影響を与えるか検討を行う。

(2) ナノ粒子の合成

(ナノ粒子合成)ナノ粒子への転化は、雰囲気調整した反応管内で200から300℃に加熱することにより行われる。金属、酸化物およびカルコパイライトナノ粒子の場合は熱分解により行われるが、Tiや希土類硫化物では、酸素との親和性が強い為別途硫黄粉末を加え酸素の活量を下げる必要がある。また、チオールは還元力が強い為、2(RS)₃Ln + 3S → 3RS-SR + Ln₂S₃ (RSはチオール分子,RS-SRはジスルフィドを表す)のような反応により硫化反応を促進すると考えられる。あわせて、アルキルアミン等の有機配位子による特異

面吸着を利用したり、反応温度によりナノ粒子の成長速度を制御することでサイズや形態制御を試みる。

(ナノ粒子洗浄) 得られたナノ粒子は副生成物を含み、これを除去する必要がある。具体的には、有機不純物の加熱気化および有機溶剤洗浄について検討する。加熱温度や洗浄溶媒などを変化させその不純物濃度を、全炭素量分析装置や原子吸光法などで分析を行う。

(3) 焼結によるバルク体または薄膜の作成

バルク体の焼結は、冷間成形や放電プラズマ焼結法により行う。薄膜は得られたナノ粒子を有機溶剤に再分散したコロイド溶液を、スピンコーターによりドロッピングキャストすることで行う。ナノ粒子の表面には保護剤が存在するためその除去を検討する必要がある。また、硫化物ナノ粒子の場合、雰囲気焼結状態に大きな影響を及ぼすため、硫黄蒸気や CS_2 ガス雰囲気中で焼成を行い焼結性の改善を併せて検討する。

(4) ナノ構造評価

ナノ構造は透過電子顕微鏡により行い、ナノ粒子及び焼結体の微細組織の評価を行う。この他にも、可視紫外分光光度計や蛍光測定等によりナノ粒子および焼結体結晶粒のバンドギャップ構造を評価する。

(5) 物性評価

今回、光学特性や電気伝導率、熱伝導率、強度などの基礎的な物性以外に、以下に記す物性評価を行う。具体的には、光電または熱電変換材料を作製しその物性を評価する。4で得られた焼結体のナノレベルでの構造や化学組成が光電・熱電効果に与える影響を検討する。また、このステップで得られた結果を、ナノ粒子の合成・洗浄プロセスにフィードバックする。

4. 研究成果

I-III族チオラート、遷移金属カルボン酸および Ti チオラートの合成を行い、I-III-VI₂ (CuInS₂ (CIS)、AgInS₂ (AIS)) ナノ粒子、遷移金属複合酸化物 (NiCr₂O₄) および TiS₂ ナノ粒子の合成を試みた。【I-III-VI₂】Cu-Inチオラートの熱分解により、粒子サイズがおおよそ 2 nm 程度のカルコパイライト型 CIS ナノ粒子を得ることが出来た。Cu-Inチオラートに配位力の強いアミンを添加することで、wurtzite 構造を持つ CIS ナノ粒子の合成が可能であった。一方、Ag-Inチオラートの熱分解では、Ag コアの周りにデンドライド状の AIS が析出した Ag/AIS 複合粒子が生じた。【遷移金属複合酸化物】Ni-Cr-オクタン酸塩は、200°C 付近から分解反応がはじまり 560°C 以上で NiO および Cr₂O₃ が生じ、反応温度の増加とともに NiCr₂O₄ の回折線ピーク強度が増加していった。オクタン酸塩の焼成により数十~数百 nm オーダーの NiCr₂O₄ 微粒子を得る

ことが可能であった。不純物カーボン濃度を測定した結果、0.008%程度と高純度な酸化物粉末を得ることができた。【TiS₂】TiCl₄ およびイオウを混合することで、Ti チオラートを合成し熱分解を行った。この結果、褐色の析出物が得られたが XRD パターンから TiO₂ と同定された。

本方法により高品質なナノ粒子の大量合成が可能であることが示された。I-III-VI₂ 系では、結晶構造の制御や異相構造を持つナノ粒子の合成が可能であり、これは光電変換材料として非常に有望である。また遷移金属複合酸化物ナノ粒子は高純度であり焼結性も優れていた。希土類およびチタン系はチオラート化合物が不安定であり、安定化させることで希土類硫化物や TiS₂ の合成が可能になると考えられる。

電気・光学物性は、結晶構造に敏感であり、この制御はきわめて重要である。今回我々は、チオラート錯体を用いた I-III-VI 族ナノ粒子合成において、結晶多形が存在するのを見いだした。I-III-VI 族は、カルコパイライト構造をとることが知られているが、今回、ウルツ鉱型 CuInS₂ および斜方晶型 AgInS₂ ナノ粒子の合成を確認した。共存配位子や金属原料をかえて、ナノ粒子の結晶構造にどのような影響を与えるか検討したところ。結晶構造は共存配位子および金属塩により影響を受けるのを見いだした。例えば、オレイルアミンやジオクチルアミンなどの強い配位子を添加した場合、ナノ粒子の結晶構造は非カルコパイライト型となった。また、金属塩化物を原料とした場合も同様に非カルコパイライト型に変化した。これらの結果から、非カルコパイライト型ナノ粒子が出現する条件では、アンミン錯体が共存していると推察される。非カルコパイライト型構造は、準安定構造であると考えられるので、結晶の成長速度が速い場合に出現しやすく、アンミン錯体が共存するという過程と矛盾する。寺部らは、Ag₂S や Cu₂S がイオン超伝導体であると報告している。また、Cu₂S および Ag₂S は、六方晶系および斜方晶系に属する。以上の事実から、反応初期段階にモノサルファイドが発生し、カチオン交換により 3 元系ナノ粒子に転化され、最終的な構造は初期のモノサルファイドの構造に由来すると考えた。この過程を確かめるべく構造の異なる Cu_{2-x}S ナノ粒子を合成し、カチオンエクステンジを行った。この結果、モノサルファイドの構造が最終的な I-III-VI 族ナノ粒子の構造に影響を与えることを確認した。これは、多元系ナノ粒子の結晶構造制御法や新奇な構造を持つナノ粒子合成法の開発につながると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- (1) Y. Hamanaka, T. Ogawa, M. Tsuzuki, T. Kuzuya, “Photoluminescence Properties and Its Origin of AgInS₂ Quantum Dots with Chalcopyrite Structure”, *J. Phys. Chem. C*, 115(2011), 1786-1792, 査読有り.
- (2) M.Ohta, S. Hirai and T. Kuzuya, “Preparation and Thermoelectric Properties of LaGd_{1+x}S₃ and SmGd_{1+x}S₃”, *J. Electronic Mater.*, 2010, accept, 査読有り.
- (3) M.Omar, T.Kuzuya, S.Hirai and M.Ohta, “Synthesis of LnCuS₂(Ln=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Tb) Powder by Polymerized Complex Method and CS₂ Gas Sulfurization”, *Mater. Trans.*, 51(2010). 2289-2293, 査読有り.
- (4) H. Yuan, T. Kuzuya, M. Ohta and S. Hirai, “Low-Temperature Formation of Cubic Th₃P₄-type Gadlinium and Holmium Sesquisulfide”, *J. MMIJ*, 126(2010), 450-455, 査読有り.
- (5) T. Ogawa, T. Kuzuya, Y. Hamanaka and K. Sumiyama, “Synthesis of Ag-In Binary Sulfide Nanoparticles - Structural tuning and their photoluminescence properties”, *J. Mater. Chem.*, 20(2010), 2226-2231, 査読有り.
- (6) M. Ohta, T. Kuzuya, H. Sasaki, T. Kawasaki and S.Hirai, “Synthesis of Multinary Rare-Earth Sulfides PrGdS₃, NdGdS₃, and SmEuGdS₄, and Investigation of Their Thermoelectric Properties”, *J. Alloys and Compounds*, 484(2009), pp.268-272, 査読有り.
- (7) A. Kaneko, S. Hirai, Y. Tamada and T. Kuzuya, “Evaluation of Calcium Phosphate-Coated Silk Fabric Produced by Sol-Gel Processing as a Wound Cover Material”, *The Society of Fiber Science and Technology(Senigakkaishi)*, 65(2009), 97-102, 査読有り.
〔学会発表〕(計9件)
- (1) オマール マソード、葛谷俊博、平井伸治、太田道広、LnCuS₂ (Ln: Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb) 焼結体の作製と熱電特性評価、日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同平成22年度冬季講演大会、2011/1/28、室蘭市 室蘭工業大学
- (2) 王 飛、葛谷俊博、平井伸治、二酸化チタンを添加した石灰灰のCO₂吸収放出特性、日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同平成22年度冬季講演大会、2011/1/28、室蘭市 室蘭工業大学
- (3) Shuhei Satoh, Toshihiro Kuzuya, Michihiro Ohta and Shinji Hirai, Thermoelectric Properties of TiS₂ Prepared by Sulfurization of TiO₂ with CS₂ Gas.,

2010 Spring meeting (MRS), April 8, 2010, San Francisco

(4) Toshihiro Kuzuya, Hideto Sasaki, Michihiro Ohta, Shinji Hirai and Toshiyuki Nishimura, Grain Size Reduction in Thermoelectric Rare Earth Sesquisulfides via Phase Transformations., 2010 Spring meeting (MRS), April 8, 2010, San Francisco

(5) 王飛、葛谷俊博、平井伸治、ドロマイト熱分解生成物の二酸化炭素吸収・放出特性に及ぼす真空加熱および添加剤の効果、2010年 春季大会(資源素材学会)、2010/3/30、東京

(6) 佐々木英人、葛谷俊博、平井伸治、太田道広、西村聡之、相変態を利用することにより微細化した LnGdS₃(Ln: Pr, Nd, Sm)の熱電特性、2010年春期大会(日本金属学会)、2010/3/30、筑波

(7) 太田道広、平井伸治、葛谷俊博、CS₂ ガス硫化法で作製した Gd 自己ドーピング LnGd_{1+x}S₃(Ln: La, Sm)の熱電特性、2010年春期大会(日本金属学会)、2010/3/30、筑波

(8) 葛谷俊博、平井伸治、隅山兼治、濱中 泰、非水溶媒系でのナノ粒子合成、資源・素材学会、2009/9/10、札幌

(9) 小川 徹也、葛谷 俊博、濱中 泰、隅山 兼治、”金属錯体の硫化により合成したカルコパイライト型 AgInS₂ ナノ粒子の発光特性、第70回応用物理学会学術講演会、2009/9/9、富山

6. 研究組織

(1) 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・助教
研究者番号：00424945

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

()

研究者番号：