

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 2 日現在

機関番号：84421

研究種目：若手研究（B）

研究期間：H22～24

課題番号：22710113

研究課題名（和文） 形態制御された規則合金ナノ結晶の創製

研究課題名（英文） Morphological Controlled Synthesis of Alloy Nanocrystals

研究代表者 山本真理

(YAMAMOTO MARI)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：20416332

研究成果の概要（和文）：

貴金属錯体（Cu 錯体、Pd 錯体、又は Ag 錯体）の共存下では、Ni 錯体単独では還元されない温和な反応条件下で Ni 錯体が還元され、Ni 系合金ナノ粒子が生成することを見出した。先に生成した貴金属ナノ粒子（Cu ナノ粒子、Pd ナノ粒子、Ag ナノ粒子）が卑金属錯体（Ni 錯体）の還元を触媒するという非常に興味深い結果が得られた。

研究成果の概要（英文）：

The formation of Ni-Cu, Ni-Pd and Ni-Ag alloy nanoparticles including solid solution were accomplished under mild reaction condition by the reduction of Ni complexes through the assistance of preformed Cu, Pd or Ag nanoparticles.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
22 年度	750,050	225,015	975,065
23 年度	1,049,950	314,985	1,364,935
24 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,300,000	690,000	2,990,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ化学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料・金属錯体・合金・ナノ結晶・ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

規則合金ナノ結晶は、結晶格子中で二種類の金属原子が特定の位置をしめる規則的な構造を有するため、不規則合金（固溶体）やコア-シェル構造（相分離）をもつ二元金属ナノ粒子とは、異なる物性を発現することから、興味もたれている。しかし、貴金属 Au, Ag, Pd と卑金属 Fe, Co, Ni 等の組み合わせでは還元されやすさが異なるため相分離したナノ粒子が生成しやすく、高温でのアニール処理により、二段階で規

則合金ナノ粒子が作製されている。そのため、ナノ結晶の物性に影響を与えるサイズや形状はほとんど制御されておらず、有機溶媒に対する分散性も低い。

2. 研究の目的

還元されにくい卑金属を貴金属と同じ温度で熱分解させるため、卑金属錯体の熱分解温度を制御し、熱分解温度が一致する卑金属錯体と貴金属錯体の組み合わせで一段階反応で合金ナノ結晶を創製する。一段階反応が実現すれば、特定の結晶面に配位し

で結晶成長を抑制する保護剤を用いた合金ナノ結晶のサイズ・形状制御が可能になると期待できる。

3. 研究の方法

卑金属錯体の熱的安定性を制御する目的で、種々の配位子を検討し、貴金属錯体と同じ低温で熱分解される卑金属錯体を探索する。得られた卑金属錯体の熱的性質は、熱分析 (TG/DTA, DSC) で調べる。溶媒や保護剤を添加せずに、貴金属錯体のみを 80~120 °C で熱分解することにより、貴金属ナノ粒子が生成する。そこで、熱分解温度を一致させた卑金属錯体と貴金属錯体を組み合わせ、同時に熱分解することによりコア-シェル型ではなく、合金ナノ結晶を合成する。

4. 研究成果

貴金属錯体 (Cu 錯体、Pd 錯体、又は Ag 錯体) の共存下では、Ni 錯体単独では還元されない温和な条件下で Ni 錯体が還元され、Ni 系合金ナノ粒子が生成することを見出した。先に生成した貴金属ナノ粒子 (Cu ナノ粒子、Pd ナノ粒子、Ag ナノ粒子) が卑金属錯体 (Ni 錯体) の還元を触媒するという非常に興味深い結果が得られた。Ni - Cu 合金ナノ粒子は、Ni : Cu = 20 : 80 ~ 60 : 40 の組成比では均一な固溶体となった。先に生成した Cu ナノ粒子表面で Ni が還元されて析出した後、Cu と Ni が相互拡散することにより固溶体が生成することが明らかとなった。一方、組成比が Ni : Cu = 70 : 30、80 : 20 では、Ni リッチ固溶体と Cu リッチ固溶体の二相構造となることが分かった。Ni-Pd 合金ナノ粒子の合成においては、組成比が Ni : Pd = 50 : 50 ~ 99 : 1 の広い範囲で定量的に Ni が還元された。これは、Pd ナノ粒子の高い触媒作用によるものと考えられる。ニッケル-銀合金ナノ粒子の合成についても検討したところ、ニッケル : 銀 = 50 : 50 のモル比で前駆体を反応させて得られたナノ粒子の組成比は、ニッケル : 銀 = 29 : 71 であった。銀ナノ粒子は、パラジウムや銅ナノ粒子に比べて、ニッケルを還元する触媒作用が低いことが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① "Negative Magnetoresistance of Indium Tin Oxide Nanoparticle Thin

Films Grown by Chemical Thermolysis" A. Fujimoto, K. Yoshida, T. Higaki, Y. Kimura, M. Nakamoto, Y. Kashiwagi, M. Yamamoto, M. Saitoh, T. Ohno, S. Furuta *J. Phys. Soc. Jpn.*, 024710, 2013.

- ② "Carbonaceous thin film coated on nanoparticle as fuel cell catalyst formed by one-pot hybrid physical-chemical vapor deposition of iron phthalocyanine" Jun Maruyama, Mari Yamamoto, Takahiro Hasegawa, Satoshi Iwasaki, Zyun Siroma, Atsushi Mineshige *Electrochimica Acta*, 90, 366-374, 2013
- ③ 「LED 用窒化ガリウム膜上へのナノ粒子インクの印刷による常圧電極形成」 柏木行康、小泉淳、竹村康孝、山本真理、齊藤大志、高橋雅也、大野敏信、藤原康文、村橋浩一郎、大塚邦顕、中許昌美、情報・知能・精密機器部門講演会講演論文集、13-11、20-21、2013.
- ④ 無加圧条件下における銀ナノ粒子の接合特性 長岡 亨、森貞好昭、福角真男、齊藤大志、柏木行康、山本真理、大野敏信、垣内宏之、吉田幸雄、中許昌美 第 18 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集 2012, 18, 187-192.
- ⑤ プリンテッド・エレクトロニクスのためのナノ粒子の開発と配線形成・接合技術 中許昌美、山本真理、柏木行康、長岡 亨、森貞好昭、福角真男 16th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics", February 2-3, 2010, Yokohama, p. 99-104.
- ⑥ 銀 - 銅混合ナノ粒子ペーストを用いた接合プロセスの検討 福角真男、長岡亨、森貞好昭、柏木行康、山本真理、中許昌美 16th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics", February 2-3, 2010, Yokohama, p. 111-114.
- ⑦ Imaging Mass Spectrometry with Silver Nanoparticles Reveals the Distribution of Fatty Acids in Mouse Retinal Sections Hayasaka, T.; Goto-Inoue, N.; Zaima, N.; Shrivastava, K.; Kashiwagi, Y.; Yamamoto, M.;

Nakamoto, M.; Setou, M., *J. Am. Soc. Mass Spectrometry* 2010, 21, 1446-1454.

- ⑧ Synthesis of Ag-Pd Alloy Nanoparticles Suitable as Precursors for Ionic Migration-Resistant Conductive Film, Mari Yamamoto, Yukiyasu Kashiwagi, Hiroshi Kakiuchi, Yukio Yoshida, Toshinobu Ohno, Masami Nakamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2010, 83, 1386-1391.
- ⑨ A Low-Temperature Bonding Process Using Mixed Cu-Ag Nanoparticles, Morisada, Y.; Nagaoka, T.; Fukusumi, M.; Kashiwagi, Y.; Yamamoto, M.; Nakamoto, M., *J. Electronic Mater.* 2010, 39, 1283-1288.
- ⑩ High-Sensitivity Detection of Glycosphingolipids in Brain Tissue Sections by Imaging Mass Spectrometry using Gold Nanoparticles, Goto-Inoue, N.; Hayasaka, T.; Zaima, N.; Kashiwagi, Y.; Yamamoto, M.; Nakamoto, M.; Setou, M., *J. Am. Soc. Mass Spectrometry* 2010, 21, 1940-1943.

[学会発表] (計 3 件)

- ① 「Cu@Ag コア-シェル型ナノ粒子の大量合成と耐酸化性評価」山本真理・柏木行康・斉藤大志・高橋雅也・大野敏信・中許昌美、日本化学会第 94 春季年会
- ② "Ag-Cu Bimetallic Nanoparticles Ink with Ionic Migration-Resistance" M. Yamamoto, Y. Kashiwagi, M. Saitoh, H. Kakiuchi, M. Takahashi, T. Ohno, Y. Yoshida, M. Nakamoto, The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics
- ③ 「アルキルアミンを用いた金ナノ粒子の粒子径制御と熱的性質」山本真理、柏木行康、斉藤大志、大野敏信、(垣内宏之、吉田幸雄)、中許昌美、日本化学会第 93 春季年会

[図書] (計 1 件)

「ナノ粒子インク技術による配線・電極形成」月刊ディスプレイ (㈱テクノタイムズ社 Vol. 19, No. 2, 11-16, 2013.

[産業財産権]

○出願状況 (計 6 件)

名称：複合微粒子及びその製造方法
発明者：山本真理、柏木行康、斉藤大志、垣内宏之、高橋雅也、大野敏信、中許昌美
権利者：地方独立行政法人大阪市立工業研究所、大研化学工業株式会社

種類：特許
番号：特願 2013-118666
出願年月日：2013/6/5
国内外の別：国内

名称：銀粒子分散液、導電性膜および銀粒子分散液の製造方法

発明者：中許昌美、大野敏信、山本真理、柏木行康、斉藤大志、亀井明果
権利者：大阪市立工業研究所、尾池工業株式会社

種類：特許
番号：特願 2012-184060
出願年月日：2012
国内外の別：国内

名称：鱗片状微粉末と鱗片状微粉末分散液およびその製造方法

発明者：中許昌美、大野敏信、山本真理、柏木行康、斉藤大志、亀井明果
権利者：大阪市立工業研究所、尾池工業株式会社

種類：特許
番号：特願 2011-232952
出願年月日：2011
国内外の別：国内

名称：金属ペースト組成物

発明者：中許昌美、大野敏信、山本真理、柏木行康、藤本信貴、川北知紀
権利者：大阪市立工業研究所、住友精化株式会社

種類：特許
番号：PCT/JP2012/055706
出願年月日：2012
国内外の別：国内外

名称：接合用材料及び接合方法

発明者：森貞 好昭、長岡 亨、福角 真男、山本真理、柏木行康、垣内宏之、吉田 幸雄、中許昌美

権利者：地方独立行政法人大阪市立工業研究所、大研化学工業株式会社

種類：特許
番号：特開 2011-175871
出願年月日：2010/2/24
国内外の別：国内

名称：二次電池用電極材料及びそれを用いた二次電池

発明者:辰巳砂 昌弘、忠永 清治、林 晃敏、
高野 浩次、山本真理、柏木行康、中許昌美
権利者:奥野製薬工業(株)、大阪市立工業研
究所、大阪府立大学
種類:特許
番号:P100304A
出願年月日:2011/3/28
国内外の別:国内

○取得状況 (計2件)

名称:貴金属ナノ粒子の製造方法
発明者:中許昌美、山本真理、柏木行康、
吉田幸雄、垣内宏之、原田将弘、辻本智昭
権利者:地方独立行政法人大阪市立工業研
究所、大研化学工業株式会社
種類:特許
番号:第4812370号
取得年月日:2011/9/2
国内外の別:国内

名称:金属酸化物超微粒子を含有する透明
導電膜形成用ペースト組成物
発明者:中許昌美、山本真理、柏木行康、
古田晋也、竹村康孝、産一盛裕、大塚邦顕
権利者:(株)巴製作所、奥野製薬工業(株)、大
阪市立工業研究所
種類:特許
番号:特許第5028573
取得年月日:2012/7/6
国内外の別:国内

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者 山本真理

(YAMAMOTO MARI)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所

研究者番号:20416332