

平成 30 年 8 月 31 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K20925

研究課題名(和文)融解金属錯体を反応場とした有機無機ハイブリッドナノ粒子の擬似的液相合成法の一般化

研究課題名(英文)Synthesis of organic-inorganic hybrid nanoparticles in melted metal complex.

研究代表者

富樫 貴成 (Takanari, Togashi)

山形大学・理学部・助教

研究者番号：80510122

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、融解したアルキルアミン融合シュウ酸錯体を反応場として、有機無機ハイブリッドナノ粒子の無溶媒合成を行った。各種シュウ酸錯体にアルキルアミンを融合した金属錯体の合成およびその特性を調べた。調べた特性を基に、単分散有機無機ハイブリッドナノ粒子の合成条件の検討をおこなった。その結果、10nm程度の銀、銅、酸化鉄の単分散有機無機ハイブリッドナノ粒子の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed solvent free synthesis of organic inorganic hybrid nanoparticle by thermal decomposition of alkyl amine coordinated metal oxalate complex. At first, alkylamine coordinated metal oxalate complex with various metal ions were prepared. The properties of alkylamine coordinated metal oxalate, such as melting point and thermal decomposition temperature, were measured. Various monodisperse organic-inorganic hybrid nanoparticles, such as silver, copper, and iron oxide, were synthesized by thermal decomposition of alkylamine coordinated metal oxalate complex without using any solvents.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：ナノ粒子合成 シュウ酸錯体 無溶媒

1. 研究開始当初の背景

界面活性剤により表面被覆されたハイブリッドナノ粒子は種々の溶媒へ分散し、金属・金属酸化物を溶液のように利用できるようになった。さらに、ナノサイズ効果による得意な物性を有する。現在、これらハイブリッドナノ粒子は、電子デバイス部材のみならず、薬剤などへの応用も提案されるナノテクノロジーの根幹を支える材料の一つとなっている。

現在、ハイブリッドナノ粒子は水熱合成法・ゾル-ゲル法・ポリオール法などの溶液法により合成されている。これら、既報の研究はサイズや形状の制御・均一性向上に有益な理論・条件を生み出した。一方で、核発生頻度の制御・凝集成長を抑制する為に、一般的に希薄な濃度領域(10 nM ~100 nM)で合成されている。実際、100 nM の金属溶液で銀ナノ粒子を合成した場合、収率 100%であっても金属の種類を問わず生成物量は溶液の 1.0 wt% 程度となる。その結果、合成の際の溶媒・廃液処理・洗浄コストがかさむ。また、単純に濃度を上昇させた場合には飽和溶解度が本質的な壁となる。

2. 研究の目的

本研究では、申請者が見出した、アルキルアミン融合シュウ酸金属錯体を反応場として用いる有機無機ハイブリッドナノ粒子の擬似的液相合成法の一般化を行う。申請者は、配位高分子であるシュウ酸錯体にアルキルアミンが結合した、アルキルアミン結合シュウ酸錯体が低温 (~100°C) で融解することを見出した。さらに、これを擬似的液相反応場として利用し単分散ハイブリッドナノ粒子の無溶媒合成(収率~100%)を可能とした。シュウ酸錯体に結合したアルキルアミンはナノ粒子の表面保護分子として作用するため廃液を極限まで低減する。これにより、溶媒を多量に必要とする液相合成法の本質的課題である廃液排出の低減(=低環境負荷)と単分散ハイブリッドナノ粒子の高収率合成(=高効率化)を同時に解決する。

3. 研究の方法

(1)アルキルアミン融合シュウ酸錯体の合成

高分子錯体であるシュウ酸錯体にアルキルアミンを融合させ、アルキルアミン融合シュウ酸錯体を合成し、構造解析、熱分解温度など、基礎的物性を評価した。

(2)単分散有機無機ハイブリッドナノ粒子の合成

アルキルアミン融合シュウ酸錯体を反応場として用いた有機無機ハイブリッドナノ粒子の合成を行った。速度論的アプローチにより有機無機ハイブリッドナノ粒子の単分散化を試みた。必要に応じて必要最小限の配

位子の混合により単分散化を達成した。

4. 研究成果

(1) $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{dedap})_2]$ 錯体の単結晶構造解析
シュウ酸銅に N,N-1,3-ジエチルジアミノプロパン(dedap)が融合した $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{dedap})_2]$ の単結晶 X 線構造解析の結果を図 1 に示す。これまで、各種分光法により、アルキルアミンの配位によりシュウ酸錯体の配位高分子構造が解かれ単核の金属錯体が合成されると予想していたが、今回の結果により、シュウ酸-金属間の結合を保持したまま、アルキルアミンの配位した、単核錯体が生成するこ

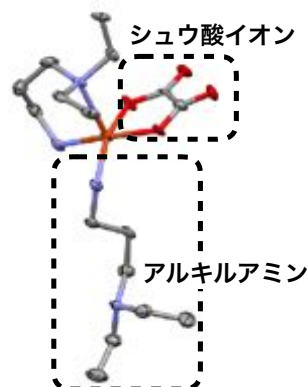


図 1 $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{dedap})_2]$ 錯体の結晶構造

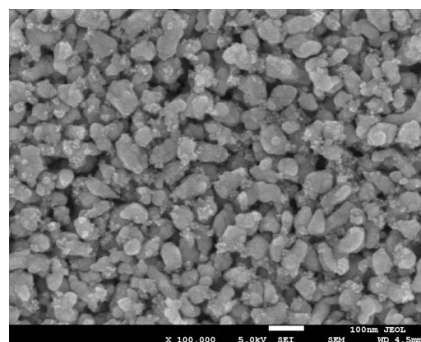


図 2 $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{dedap})_2]$ の熱分解より合成された Cu ナノ結晶の SEM 像



図 3 焼成後の銅薄膜

とを証明した。さらに、この[Cu(ox)(dedap)₂]錯体を少量のアルキルアミン混合物の存在下で熱分解し、Cu ナノ粒子の合成を試みた。その結果、形状・サイズが不揃いではあるが(図2)、約100nm程度の有機溶媒に分散可能なナノ結晶の合成に成功した。さらに、導電性インクとしての性能を評価した。その結果、N₂雰囲気下、280°C、1時間の焼成で40μΩcmの抵抗値を示す銅薄膜が得られた。(図3)

(2) オレイルアミン融合シュウ酸銅錯体を用いた単分散銅ナノ粒子の合成

速度論的に単分散なナノ粒子を合成するには、その核発生時期を限りなく短時間で終わらせる必要がある。前駆体となるアルキルアミン融合シュウ酸錯体のシュウ酸部位を瞬時に分解するには高温での熱分解により達成される。しかし、dedapを配位子に持つアルキルアミン融合シュウ酸錯体を前駆体として用いた場合、dedap自身の沸点が170°C程度のため、それ以上の高温で反応は難しい。

そこで、より沸点の高いオレイルアミン(b.p. 350°C)を融合したオレイルアミン融合シュウ酸錯体を合成し、合成される粒度分布に対する反応温度の効果について検討および単分散Cuナノ粒子の合成を試みた。合成したオレイルアミン融合シュウ酸ナノ粒子の構造は赤外分光法により行った。

図4にシュウ酸銅とオレイルアミン融合シュウ酸銅錯体の熱重量測定の結果を示す。シュウ酸銅は、文献値どおり約300°Cでシュウ酸の熱分解にともなう重量減少が確認された。一方で、オレイルアミン融合シュウ酸銅錯体の場合、130°C付近から重量減少が始まり、約170°Cから急激な重量減少が生じた。ガスクロマトグラフ質量分析計を連動させた熱重量測定の結果より、130°Cから始まる重量減少より発生するガス成分は二酸化炭素だった。このことから、オレイルアミンの融合によりシュウ酸部位の熱分解温度が130°C低下することがわかった。

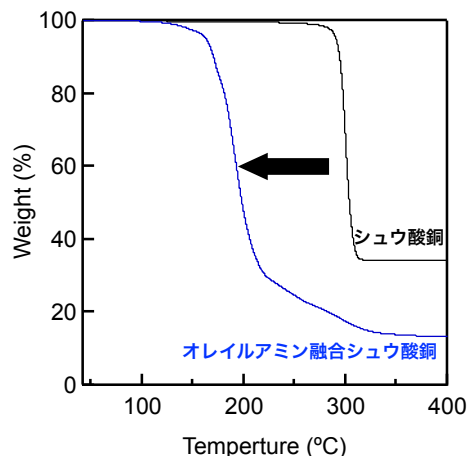


図4 シュウ酸銅(黒)とオレイルアミン融合シュウ酸銅(青)錯体の熱重量測定の結果

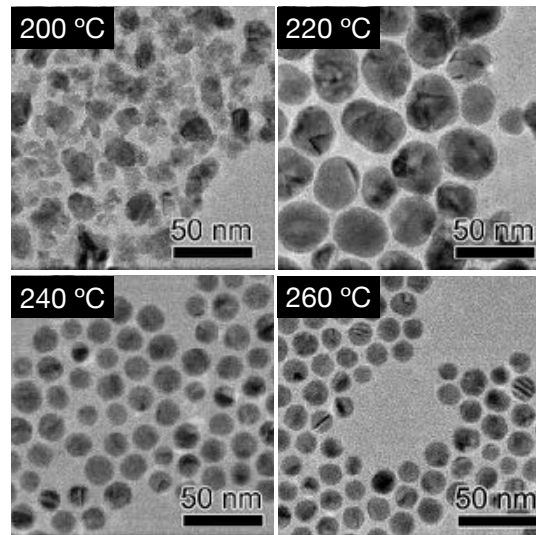


図6 各反応温度で合成された銅ナノ粒子のTEM像

次に、少量のオレイルアミンとオレイルアミン融合シュウ酸銅錯体の混合し、200~260°Cで熱分解し、Cuナノ粒子の合成を試みた。図5に得られたナノ粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。200°Cでは、サイズ、形状共に不揃いの粒子が確認された。さらに粉末X線回折の結果、少量の酸化銅(Cu₂O)が含まれていた。220°C以上で合成されたサンプルにはCu₂Oは含まれておらず、いずれも球状の銅ナノ粒子が観察された。220°Cでは、粒度分布が広く単分散なナノ粒子を合成できなかった。対して、240°C以上で合成した場合、粒度分布が狭くなり、そのサイズも合成温度の上昇と共に小さくなった(240°C:19.4nm, 260°C:13.8nm)。これは、合成温度の上昇と共に、シュウ酸銅部位の分解速度が上昇した結果、急速な核発生を実現したためだと考える。合成された銅ナノ粒子は有機溶媒に2週間以上安定に分散し、大気下で1週間放置しても酸化の進行は確認されなかった。

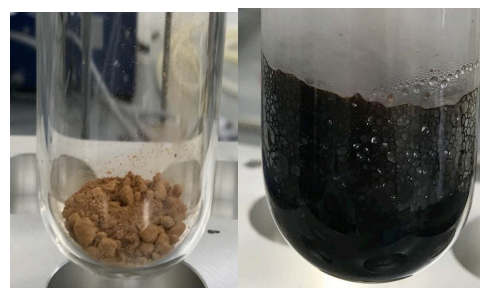


図6 反応前のオレイルアミン融合シュウ酸鉄(左)と300°C熱分解反応2分後(右)の様子

(3) アルキルアミンシュウ酸鉄錯体を用いた磁性酸化鉄ナノ粒子の合成。

オレイルアミン融合シュウ酸銅錯体の知

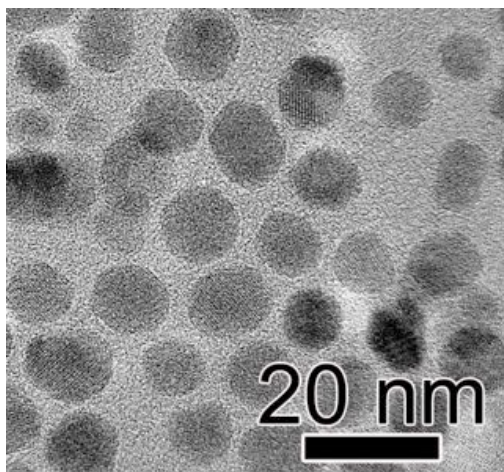


図 7 合成されたスピネル型磁性酸化鉄ナノ粒子の TEM 像

見を生かし、磁性酸化鉄ナノ粒子の合成を試みた。はじめに、オレイルアミン融合鉄錯体を合成した。合成したオレイルアミン融合シュウ酸鉄錯体粉末のみ(図6左)を300°Cで熱分解し磁性酸化鉄ナノ粒子の合成を試みた。300°Cに調整されたホットプレート上でオレイルアミン融合シュウ酸鉄錯体粉末を反応させると2分後に黒色の液体へと変化した(図6右)。その液体をさらに60分反応させ、生成物を得た。粉末X線回折の結果、生成物は磁性酸化鉄であるスピネル型の酸化鉄だった。生成物のTEM像を図7に示す。約10nm程度の比較的粒度分布の狭い粒子が観察された。合成された、粒子はトルエンなどの有機溶媒によく分散した。これまで、液相を用いて合成されてきた有機無機ハイブリッドナノ粒子を粉体のみから合成することに成功した。

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2件)

1. T. Togashi, M. Nakayama, A. Hashimoto, M. Ishizaki, K. Kanaizuka, M. Kurihara “Solvent-free Synthesis of Monodisperse Cu Nanoparticles by Thermal Decomposition of Oleylamine-coordinated Cu Oxalate Complex” *Dalton Transactions*, **2018**, Vol. 47, pp. 5342-5347.
2. T. Togashi, M. Nakayama, R. Miyake, K. Uruma, K. Kanaizuka, M. Kurihara “N,N-diethyl-diaminopropane-Copper(II) Oxalate Self-Reducible Complex for the Solution Based Synthesis of Copper Nanocrystal” *Dalton Transactions*, **2017**, Vol. 46, No. 37, 12487-12493.

[学会発表] (計4件)

1. T. Togashi “Thermal decomposition of metal complex for synthesis and fabrication of nanoparticle assembled material” Supergreen2017 (invited talk) (名古屋大学)
2. 富樫貴成、相馬汐李、金井塚勝彦、栗原正人、「シュウ酸銀逐次分解による銀ナノ粒子の大量およびサイズ制御合成法」化学工学会第49回秋季大会(名古屋大学)
3. 富樫貴成、相馬汐李、金井塚勝彦、栗原正人、「シュウ酸銀の逐次分解による銀ナノ粒子のサイズ制御合成と多色プラズモンフィルムの作成」第68回コロイドおよび界面化学討論会(神戸大学)
4. T. Togashi, N. Furusato, K. Kanaizuka, M. Kurihara, “Large-scale synthesis and size Tunable synthesis of silver nanoparticle via stepwise thermal decomposition of silver oxalate toward fabrication of multi-colored plasmin film” 2017 MRS Spring meeting (Phoenix, USA)

[図書] (計1件)

1. A. Yoko, T. Aida, D. Hojo, M. Koshimizu, S. Ohara, G. Seong, S. Takami, T. Togashi, T. Tomai, T. Tsukada, T. Adschiri Nanoparticle Technology Handbook, Third edition, M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama edited, Application 53 “Supercritical hydrothermal synthesis of nanoparticles” ISBN: 9780444641106 [その他] ホームページ等 <http://sci.kj.yamagata-u.ac.jp/~ttogashi/homu.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富樫 貴成 (TAKANARI, TOGASHI)
山形大学理学部・助教
研究者番号：80510122