

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01828

研究課題名(和文) 動的ナノ粒子の概念の確立

研究課題名(英文) Establishing the concept of dynamic nanoparticles

研究代表者

中西 英行 (Nakanishi, Hideyuki)

京都工芸繊維大学・材料化学系・教授

研究者番号：20619655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、室温で融解する金属ナノ粒子を制御する条件を調べ、それらの金属ナノ粒子を用いて、高分子・繊維材料に金属を組み込む方法を多角的に検討した。試行錯誤による条件の特定によって、金属ナノ粒子を安定な状態から不安定な状態に転換させることが可能となり、幅広い材料に電気伝導性や触媒活性を付与することができた。特に、最終的に生成する金属の構造によって、触媒活性は大きく変化し、条件の調整によっては、触媒活性の高い構造体が発現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子・繊維材料と金属材料は、私たちの身の回りにあふれ、現代の豊かな社会を支えている基本的な材料であり、それぞれ、独自の有益な性質を持つ。しかし、これらの材料の加工法は、全く異なっており、高分子・繊維材料と金属材料を融合させることは容易ではない。本研究では、金属ナノ粒子を用いて、幅広い高分子・繊維材料を導体や触媒に変える方法を提案しており、室温近傍で簡単に材料加工が可能なのは、大きな利点と考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the conditions for controlling metal nanoparticles that melt at room temperature, and used these metal nanoparticles to investigate multifaceted ways of incorporating metals into polymer and fiber materials. By identifying the conditions through trial and error, we were able to convert the metal nanoparticles from a stable state to an unstable state, and were able to impart electrical conductivity and catalytic activity to a wide range of materials. In particular, the catalytic activity varied greatly depending on the structure of the final metal produced. Structures with high catalytic activity were developed depending on the adjustment of the conditions.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：不均一触媒 酸化還元反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、巨視的な大きさの金属とは異なる性質を示し、その性質は粒径や形状などによって変化することが知られている。さまざまな光学的性質、電気的性質、磁氣的性質、熱的性質、触媒機能が報告されており、金属ナノ粒子に大きな興味を持たれている。融点降下は、ナノサイズの物質に特有の性質であり、界面ギブズエネルギーを考慮した簡単な熱力学モデルの解析結果においても、金属結晶のサイズの減少に伴って、融点が低下することが明らかになっている。たとえば、金の融点は 1000 程度であるが、実際に行った実験において、金ナノ粒子は 100 ~ 200 で崩壊することが観察されており、その性質を利用した低温焼結型の金ナノ粒子ペーストが検討されている。このように、小さな領域に閉じ込められた(結晶)相が、巨視的な大きさの同じ相よりもギブズエネルギーが高くなる現象は、Gibbs-Thomson 効果と呼ばれており、高分子ラメラ結晶の融点が平衡融点よりも低くなるなど、物質に限らず、サイズの減少に伴って現れる普遍的な効果であると考えられる。

2. 研究の目的

研究代表者は、これまでに、一定の条件を満たすと室温で崩壊する金属ナノ粒子の合成を行ってきた。本研究では、それらの金属ナノ粒子の性質や高分子・繊維材料への応用の方法について多角的に検討した。この検討を通じて、着目する金属ナノ粒子の特徴を明らかにし、材料加工における新しい金属ナノ粒子の概念を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

高温の気相中で加熱して金属ナノ粒子を焼き固める焼結法とは異なり、室温近傍の液相中で金属ナノ粒子を融解させる新しい手法を検討した。高分子や繊維材料に金属ナノ粒子を展開し、金属ナノ粒子を融解させた後の材料の電気伝導性や触媒活性について調べた。

4. 研究成果

貴金属ナノ粒子を利用し、触媒活性な貴金属を濾紙に不均一触媒として担持する方法を検討した。また、反応物を含んだ流体を、触媒を担持した多孔体に通して化学反応させるフロー方式(触媒の回収が容易であり、処理速度が速いなどの利点が見込まれる方式)で、触媒活性を評価した。

実験に用いた代表的な金属ナノ粒子(パラジウムナノ粒子)の透過型電子顕微鏡(TEM)像を図1に示す。TEM像の解析から、パラジウムナノ粒子の平均直径は 2.9 ± 0.3 nm であった。

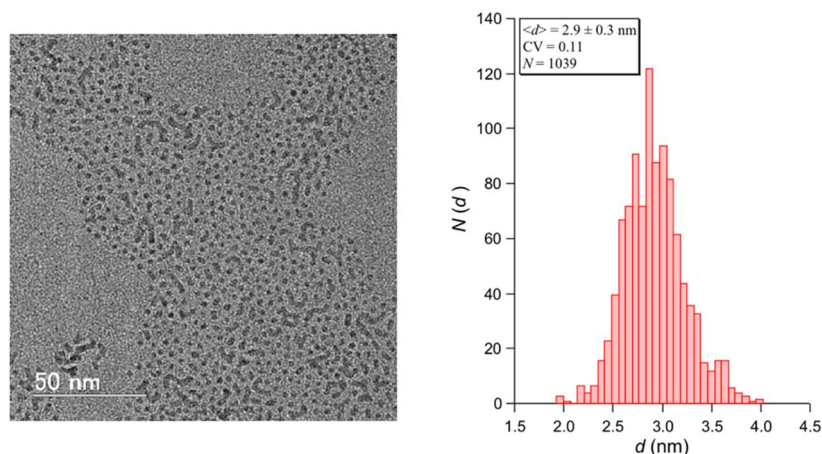


図1.(左)パラジウムナノ粒子のTEM像と(右)直径分布。

パラジウムナノ粒子を分散させた溶液に濾紙を浸し、濾紙にパラジウムナノ粒子を付着させた。その濾紙を、あらかじめ策定した溶媒に浸し、パラジウムナノ粒子を融解させた(パラジウムナノ粒子の融解は、広角X線回折の回折線幅の広がりやTEM観察の結果から確認した)。融解によって、パラジウムは強固に濾紙に担持され、濾紙に流体を通しても、有機溶媒や水など溶媒の種類に関係なく、パラジウムが濾紙から脱離することはなかった。

不均一触媒の活性度の目安として一般的によく解析されている4-Nitrophenolの還元反応に対する触媒活性を調べた。具体的に、反応溶液として、超純水に50 μ Mの濃度で4-Nitrophenolを溶解させ、窒素で15分間バブリングを行い、反応を阻害する溶存酸素を取り除いた後、還元剤のNaBH₄を5mMの濃度で溶解させた混合溶液を用いた(4-Nitrophenolに対して、過剰量

の還元剤 NaBH_4 を加えることによって、還元反応が 4-Nitrophenol について 1 次（擬一次反応）で進行するように濃度調整した。シリンジポンプを用いて、反応溶液を一定の流速で濾紙に通し、濾紙に担持されたパラジウムの触媒作用により、4-Nitrophenol を還元させた。

解析については、反応物の 4-Nitrophenol は波長 400nm 辺りに吸収極大を持つが、生成物の 4-Aminophenol は当該波長域に吸収を持たないので、図 2 に示すように、波長 400nm における 4-Nitrophenol の吸光度 (A) を計測し、反応収率 (A/A_0 ; A_0 は反応前の吸光度) と流速の関係を求め、下の擬一次反応モデルを用いて、反応速度定数 k を明らかにした。

$$\ln(A/A_0) = \ln(C/C_0) = -kV/Q \quad (C_0, C: \text{反応前後の 4-Nitrophenol の濃度}; V: \text{濾紙の空孔体積}; Q: \text{流速})$$

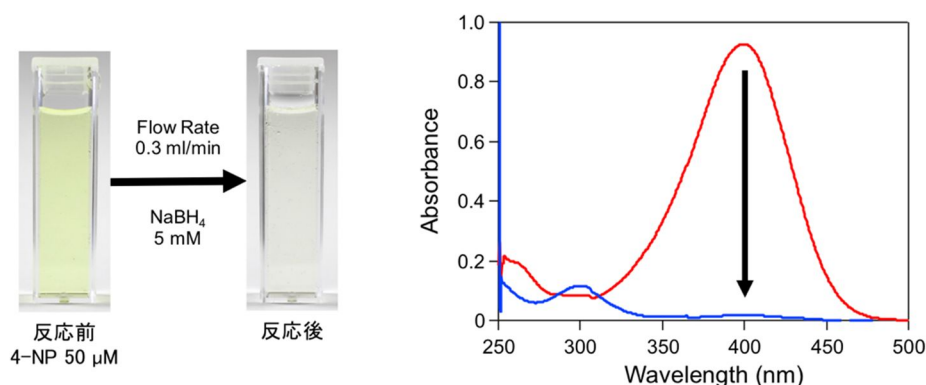


図 2 . 反応の進行に伴う吸収スペクトルの変化 (パラジウム触媒を担持した濾紙に、一定の流速で反応溶液を通す前と通した後の溶液の写真 (左) と吸収スペクトル (右))。

得られた結果を図 3 に示す。図の、左と右の縦軸は、それぞれ、パラジウム触媒の単位質量当たりと単位面積当たりの反応速度定数 k_M と k_S を表す。横軸は、濾紙に担持したパラジウムの担持量 (密度) を表しているが、担持量が低下するにつれて、 k_M と k_S は、両方とも増加した。走査型電子顕微鏡で濾紙に担持されたパラジウムを観察すると、担持量が高い場合、比較的、大きく粗大化したパラジウムの構造体が生成することが分かったが、担持量が低下するにつれて、数ナノメートルの大きさの孤立した微細なパラジウムの構造体が発達することが確認された。このことから、 k_M の上昇には、パラジウム触媒の比表面積の増加が寄与していることが窺えた。また、比表面積の増加効果 (化学反応が進行する固液界面の面積の拡大) に加えて、 k_S も担持量が低下するにつれて増加しており、高活性な表面原子構造が生成していることが窺われた。以上のように、担持量を低下させると、パラジウム触媒の表面積の増加と触媒活性の高い反応サイトの生成によって、反応効率が向上することが分かった。

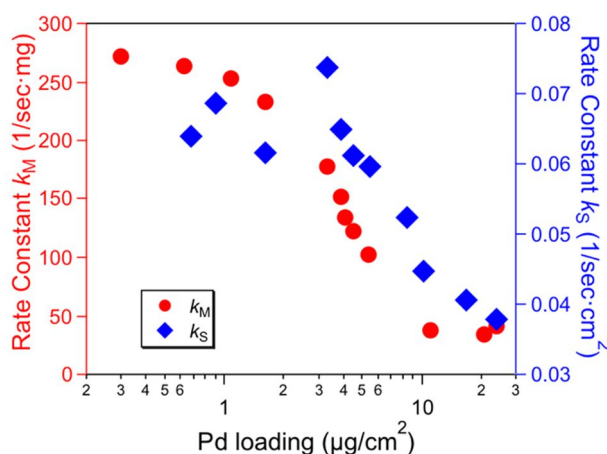


図 3 . パラジウム触媒の担持量 (横軸) とパラジウム触媒の質量と表面積で規格化した反応速度定数 k_M と k_S (縦軸) の関係。

また、反応温度を制御し、アレニウスプロットを行い、反応の活性化エネルギーを求めたところ、最も活性の高い触媒において、55.1 kJ/mol の値が得られた。これまでに、界面活性剤を用いて

形状を制御したパラジウムナノ結晶や白金ナノ結晶が数多く報告されており、それらを触媒に用いた時の反応の活性化エネルギーは、この研究で得られた値と同等か高い値であった。このことから、濾紙に担持したパラジウム触媒は良好な触媒活性を有することが分かった。

パラジウムナノ粒子以外にも、銀ナノ粒子などを用いて、担持量を大幅に増加させると、濾紙は、高い電気伝導性を示し、シート抵抗は $1\Omega/\text{sq}$ 以下の非常に低い値を示した。濾紙を構成するセルロース繊維の特徴的な表面の凸凹構造に沿うように銀が析出していることが走査型電子顕微鏡観察から確認された。そのため、繰り返し屈曲させても剥離によって断線することが無く、耐久性があり、柔らかく、電気伝導性に優れた流体を通す材料が得られた。測定の結果、比較的大きな電気化学的に活性な表面積を有しており、センサーなどへの応用展開が見込まれた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件／うち国際共著 10件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mori, H., Norisuye, T., Nakanishi, H., Tran-Cong-Miyata, Q.	4. 巻 93
2. 論文標題 Ultrasound attenuation and phase velocity of moderately concentrated silica suspensions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Ultrasonics	6. 最初と最後の頁 63-70
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ultras.2018.10.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ozaki, M., Norisuye, T., Nakanishi, H., Tran-Cong-Miyata, Q.	4. 巻 94
2. 論文標題 Structures and dynamics of carbon-black in suspension probed by static and dynamic ultrasound scattering techniques	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Ultrasonics	6. 最初と最後の頁 192-201
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ultras.2018.09.012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kobolák, J., Molnár, K., Varga, E., Bock, I., Jezso, B., Teglas, A., Zhou, S., Lo Giudice, M., Hoogeveen-Westerveld, M., Pijnappel, W.P., Phanthong, P., Varga, N., Kitiyanant, N., Freude, K., Nakanishi, H., Laszlo, L., Hyttel, P., Dinnyes, A.	4. 巻 380
2. 論文標題 Modelling the neuropathology of lysosomal storage disorders through disease-specific human induced pluripotent stem cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Experimental Cell Research	6. 最初と最後の頁 216-233
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.yexcr.2019.04.021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Pandey, R.K., Chen, L., Teraji, S., Nakanishi, H., Soh, S.	4. 巻 11
2. 論文標題 Eco-Friendly, Direct Deposition of Metal Nanoparticles on Graphite for Electrochemical Energy Conversion and Storage	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	6. 最初と最後の頁 36525-36534
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.9b09273	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tsuji, K., Norisuye, T., Nakanishi, H., Tran-Cong-Miyata, Q.	4. 巻 99
2. 論文標題 Simultaneous measurements of ultrasound attenuation, phase velocity, thickness, and density spectra of polymeric sheets	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Ultrasonics	6. 最初と最後の頁 105974
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultras.2019.105974	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Pandey, R.K., Totake, Y., Soh, S., Nakanishi, H.	4. 巻 4
2. 論文標題 Graphite-Aligned Ni/Ni(OH) ₂ Nanowire-Based Aqueous Asymmetric Supercapacitors Exhibiting Excellent Cycle Stability, High Rate Performance, and Wide Operation Voltage	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 13543-13550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201903707	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Toth-Szeles, E., Medveczky, Z., Hollo, G., Horvath, J., Szucs, R., Nakanishi, H. & Lagzi, I.	4. 巻 123
2. 論文標題 pH mediated kinetics of assembly and disassembly of molecular and nanoscopic building blocks	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 React. Kinet. Mech. Catal.	6. 最初と最後の頁 323-333
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.7b02763	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Pandey, R. K., Kakehashi, H., Nakanishi, H. & Soh, S.	4. 巻 122
2. 論文標題 Correlating material transfer and charge transfer in contact electrification	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 16154-16160
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b04357	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Peter, B., Lagzi, I., Teraji, S., Nakanishi, H., Cervenak, L., Zambo, D., Deak, A., Molnar, K., Truszkka, M., Szekacs, I. & Horvath, R.	4. 巻 10
2. 論文標題 Interaction of positively charged gold nanoparticles with cancer cells monitored by in situ label-free optical biosensor and transmission electron microscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 26841-26850
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.8b01546	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakanishi, H., Deak, A., Hollo, G. & Lagzi, I.	4. 巻 57
2. 論文標題 Existence of a precipitation threshold in the electrostatic precipitation of oppositely charged nanoparticles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 16062-16066
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.20180977	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakanishi, H., Kikuta, I., Teraji, S., Norisuye, T. & Tran-Cong-Miyata, Q.	4. 巻 34
2. 論文標題 Effects of nanowire length on charge transport in vertically aligned gold nanowire array electrodes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 15674-15680
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b03089	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Dong Ting, Norisuye Tomohisa, Nakanishi Hideyuki, Tran-Cong-Miyata Qui	4. 巻 108
2. 論文標題 Particle size distribution analysis of oil-in-water emulsions using static and dynamic ultrasound scattering techniques	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Ultrasonics	6. 最初と最後の頁 106117
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultras.2020.106117	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Pandey Rakesh K., Ao Chi Kit, Lim Weichun, Sun Yajuan, Di Xin, Nakanishi Hideyuki, Soh Siowling	4. 巻 6
2. 論文標題 The Relationship between Static Charge and Shape	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Central Science	6. 最初と最後の頁 704-714
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscentsci.9b01108	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Pandey Rakesh K., Teraji Satoshi, Soh Siowling, Nakanishi Hideyuki	4. 巻 5
2. 論文標題 Selective Reduction Sites on Commercial Graphite Foil for Building Multimetallic Nano Assemblies for Energy Conversion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 13269-13277
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202003185	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakanishi Hideyuki, Kawabata Yuto, Tsujiai Shogo, Tanaka Hayato, Teraji Satoshi, Hollo Gabor, Lagzi Istvan, Norisuye Tomohisa, Tran Cong Miyata Qui	4. 巻 59
2. 論文標題 Nanocrystals Assembled by the Chemical Reaction of the Dispersion Solvent	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 13086-13092
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202005827	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 中西英行
2. 発表標題 材料科学の最前線 流れる金属
3. 学会等名 京都工芸繊維大学 機器分析センター 市民講座・先端技術講座
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中西英行
2. 発表標題 室温で液体のように流動する金属原子
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中西英行
2. 発表標題 室温で液体のように溶ける金属
3. 学会等名 新技術説明会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺地智司、中西英行、則末智久、宮田貴章
2. 発表標題 ナノポーラスパラジウムの作製と電極触媒としての性質
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 辻和人、則末智久、中西英行、宮田貴章
2. 発表標題 超音波散乱法によるポリジメチルシロキサン (PDMS) 微粒子懸濁液および粒子含有PDMSシートの粘弾性解析
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白子貴浩、梶修蔵、則末智久、中西英行、宮田貴章
2. 発表標題 電気泳動的超音波散乱法による濃厚懸濁液中における微粒子の表面特性解析
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中敬人、辻合笙悟、川端友人、中西英行、宮田貴章
2. 発表標題 一直線上に組織化させた銀ナノワイヤーの集合構造
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 廣本眞結、金森千聡、中西英行、則末智久、宮田貴章
2. 発表標題 超音波散乱法によるPickeringエマルションおよびコロイドソームの構造解析
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺地智司・中西英行・則末智久・宮田貴章
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒木俊哉・中西英行・則末智久・宮田貴章
2. 発表標題 流体を通すパラジウム触媒膜
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 南洋樹・中西英行・則末智久・宮田貴章
2. 発表標題 ナノ粒子から成長したパラジウム電極触媒
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中西英行・則末智久・宮田貴章
2. 発表標題 室温で液体のように流動する金属ナノ粒子
3. 学会等名 第2回NEXT高分子（関西）交流会第3回企画会議（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寺地智司、中西英行、則末智久、宮田貴章
2. 発表標題 パラジウム多孔体の作製とその表面構造
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 中西英行	4. 発行年 2020年
2. 出版社 R&D Support Center	5. 総ページ数 11
3. 書名 金属ナノ粒子の開発とフレキシブルペーパー電池への応用（金属ナノ粒子の合成/構造制御とペースト化および最新応用展開）	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 金属ナノ粒子およびその製造方法	発明者 中西英行	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-204834	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 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
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-89380	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
シンガポール	National University of Singapore			
ハンガリー	Eotvos Lorand University	Szent Istvan University		