

令和 4 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22095

研究課題名(和文)低温溶融・接合が可能な金属鉄ナノ粒子ペースト材料の合成

研究課題名(英文) Synthesis of metallic iron nanoparticle paste for low temperature melting

研究代表者

高橋 英志 (Takahashi, Hideyuki)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：90312652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,700,000円

研究成果の概要(和文)：水溶液中における鉄錯体の存在(酸化還元含む)状態のpH依存性を、錯生成定数を用いた計算と機器分析(ESI-TOF-MSなど)にて制御することで、還元反応速度を電位により制御することが可能であり、その結果として粒子径をナノレベルで制御可能であることを明らかとした。ここで、合成した粒子の表面が清浄であることが、その接合状態に大きく影響する。そこで、粒子の独立性と表面清浄性を制御する手法を開発した。水溶液中合成における表面を腐食する最も大きい原因である酸化を、水溶液中に電位を水素飽和を用いて制御する手法を開発した。その結果、表面が清浄な鉄ナノ粒子が合成可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々の生活の基盤である鉄のナノ材料が出来れば、融点より十分低い低温で構造材を接合可能となり、産業構造を大きく変えうる。しかしながら、広く知られているように、鉄のナノ材料化は達成されていない。これは鉄は酸化しやすくナノ材料化自体が難しいこと、鉄は安価な材料であり高価格となる様な高度な手法を用いた材料開発では実用化は困難、なためである。そこで、水溶液中での鉄錯体の状態制御を基礎とした金属鉄ナノ粒子の粒子径制御法を構築した。溶融時の鉄元素を構造材内部へと拡散させ接合させるための技術開発を行うことで、低温溶融・接合が可能な金属鉄ナノ粒子ペースト材料を世界に先駆けて開発するための要素技術を解明した。

研究成果の概要(英文)：The relationship between iron complex species and pH in the aqueous solution were evaluated by ESI-TOF-MS and calculations using critical stability constants. As a results, potential of the solution was successfully controlled, and particle size can be controlled. Purity of the particle surface were seriously affect to the joining between particles. Therefore, new method for cleaning the particles surface. As a results, iron nanoparticles with clean surface was successfully synthesized.

研究分野：材料科学

キーワード：鉄ナノ粒子 水溶液中合成 錯体構造制御 低温焼結材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノ化により物質は低融点化する。即ち、我々の生活の基盤である“鉄”のナノ材料が出来れば、融点より十分低い低温で構造材(ビルや橋、工場、車など)を接合可能となり、産業構造を大きく変えうる。しかしながら、広く知られているように、鉄のナノ材料化は達成されていない。これは、鉄は酸化しやすくナノ材料化自体が難しいこと、鉄は安価な材料であり高価格となる様な高度な手法を用いた材料開発では実用化は困難、なためである。

一方、申請者らは計算科学と機器分析を用いて原料溶液中の錯形成反応と還元析出反応速度を制御することで、50°C程度の水溶液中で金属鉄ナノ粒子を合成する事に成功している。本手法で合成した、金属鉄ナノ粒子の表面は耐酸化性を有し(空気中であっても1週間以上表面酸化は進行しない)、融点より十分低い450°Cで溶融する。

即ち、一般的に知られている鉄のナノ材料化の問題点(上述の 及び)は、既に解決できた。後は、低温溶融により生成した鉄原子を如何にバルク鉄材料(構造材)へ拡散させ、強固な接合を形成させるのか、という問題を解決すれば、低温溶接可能な鉄ナノ材料化を世界に先駆けて作り上げることができる。

ここで近年、電子産業界において、電子部品のマウントにははんだペースト(はんだ合金微粒子を活性剤含有有機物に分散させた材料)が用いられている。我々は、この技術は、金属表面に存在する酸化被膜を Br 等のハロゲンによる置換反応により、金属(はんだ粒子及び Cu 配線(バルク)表面)を清浄化することで接合可能としていることを明らかとしている。但し、金属鉄ナノ粒子の融点ははんだ合金の融点より 150-200°C高いため、単純に全く同様のペースト素材を用いることは出来ない。

2. 研究の目的

そこで本研究では、水溶液中での鉄錯体の状態制御を基礎とした金属鉄ナノ粒子の粒子径制御(=融点制御)法を構築し、溶融時の鉄元素を構造材内部へと拡散させ接合させるための技術開発を行うことで、低温溶融・接合が可能な金属鉄ナノ粒子ペースト材料を世界に先駆けて開発することを試みる。

3. 研究の方法

研究は、以下の要素技術 ~ のステップで進展させた。

粒子径制御：水溶液中における鉄錯体の存在(酸化還元含む)状態の pH 依存性を、錯生成定数を用いた計算と機器分析(ESI-TOF-MS など)にて制御し、還元反応速度を電位により制御することで、粒子径(融点)制御を試みた。

ハロゲン化活性剤による表面清浄化・接合過程の確立：ハロゲン活性剤を用いて、金属鉄ナノ粒子とバルク鉄の表面における酸化物除去過程を XPS 等を用いて解明する。

研究の過程で表面清浄化を妨げている要因が還元剤由来のホウ素であることが明らかとなった。ここで、水素化ホウ素ナトリウムやその他の還元剤は塩類等であるため、反応系に添加すると必ず反応場に残留することになる。これを避けるためには、水素ガス等の還元性ガスを反応場(即ち水溶液中)に供給しつつ、全ての反応を進行させることを試み、表面清浄化を試みた。

金属鉄ナノ粒子ペーストの構築に必要な熱特性の解明を試みた。

4. 研究成果

錯化剤としてグリシン、アスパラギン、IDA を用いた場合の計算結果と錯体を形成しない無制御の場合の計算結果から次の Fig1 を示す。錯体を形成しない無制御の場合、 $1 < \text{pH} < 5$ までは鉄イオンの存在量が 100% であるが $5 < \text{pH}$ では水酸化鉄の存在量が増加していることが明らかになった。一方、錯体の存在状態を制御することで、どの錯体も水酸化鉄の抑制可能であることが分かった。しかし IDA の L_2Fe の生成定数が $\beta_{\text{L}_2\text{Fe}} = 10.1$ と比較して、グリシンの生成定数は $\beta_{\text{L}_2\text{Fe}} = 7.65$ 、アスパラギンの生成定数は $\beta_{\text{L}_2\text{Fe}} = 7.57$ と小さいため鉄イオンとの濃度を増加しても微小の水酸化鉄が生成される。錯体濃度計算から pH 9 で錯体を制御し還元反応を行うことが理想と考えた。

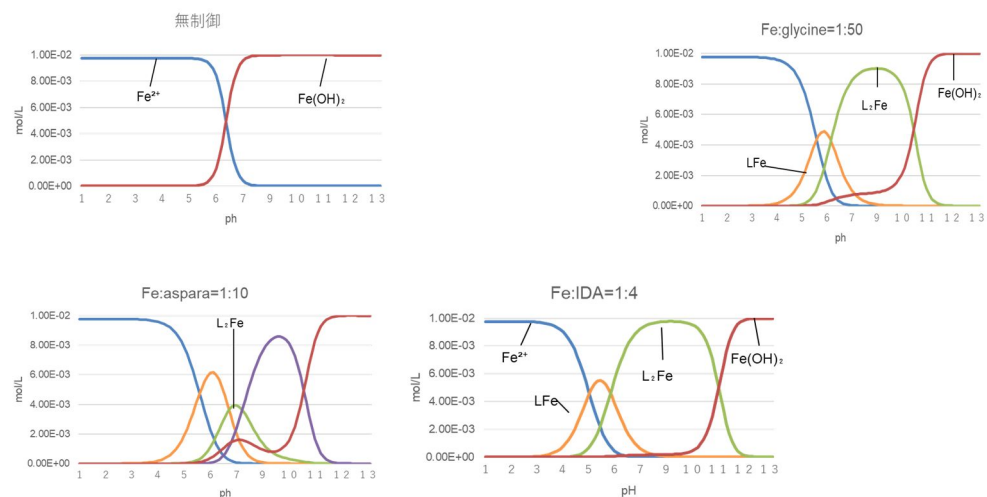


Fig.1 summed results of concentration of metal complexes

錯化剤を用いてアルカリ領域における水溶液中での鉄錯体を形成させた場合の鉄と錯化剤の濃度比と錯形成の可否を示す。pH9 で錯形成を試みた結果を Table1 に示す。

錯形成を行わない無制御の場合、即座に水酸化鉄が生成された。一方、錯形成を行うことで錯化剤に IDA を用いた場合 $\text{Fe}^{2+}:\text{IDA}=1:4$ においては黄色の錯体を形成し、水酸化鉄の生成の抑制に成功した。アスパラギンを用いた場合 $\text{Fe}^{2+}:\text{asparagine}=1:10$ においては茶色の錯体を形成し、水酸化鉄の生成の抑制に成功した。またグリシンを用いた場合、 $\text{Fe}^{2+}:\text{glycine}=1:50$ においては橙色の錯体を形成し、IDA とアスパラギンと同様に水酸化鉄の生成の抑制に成功した。

以上より錯化剤に IDA、アスパラギン、グリシンを用いた場合に、錯体濃度計算を行い錯体を制御することでアルカリ水溶液中でも水酸化鉄の生成の抑制をし、鉄イオンを水溶液中に留めることが可能であることが明らかになった。

Table 1 Results of the complex formation

錯化剤	濃度比 (vsFe)	錯形成
グリシン	50	○
アスパラギン	10	○
IDA	4	○

先行研究より、アルカリ水溶液中でも錯体を制御し NaBH_4 を用いた還元反応を行うことで数

百 nm の鉄ナノ粒子の合成に成功していることが報告されている。しかしながら、Fig.2 に示すように Fe 以外のピークが検出されている。

XPS 分析結果から、表面にホウ素が残留していることが確認された。この表面物質は不純物として存在しており、結果として低温焼結の障害の要因となると考えられる。すなわち、表面清浄化が必須となる。

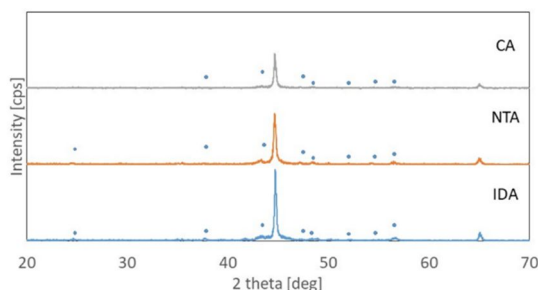


Fig.2 Comparison of XRD profiles of iron nanoparticles sintered at 500°C

ハロゲン化物による表面清浄化方法を検討した。その結果、表面に存在する鉄の一部が溶解し、表面は洗浄可能であるが、その過程で表面にハロゲン化物由来の不純物が残存する傾向にあることが示された。すなわち、新たな表面不純物を付加することとなった。そこで、これらの影響を取り除き、表面清浄化をするためには、合成した鉄粒子が溶解しない条件下で十分な洗浄を行うことが必要となった。特に、対象が鉄粒子であるため、洗浄時の水による酸化が問題となる。還元剤を添加した水溶液で洗浄すれば耐酸化性は確保可能であるが、還元剤由来の不純物の除去は出来ない。

そこで本研究では、これらの要素を満足できる表面清浄化技術として、水を十分脱気し、水素ガスをバブリングさせることで、還元雰囲気下を維持した洗浄水を用いて十分な洗浄を行った。なお、水素の水への溶解度は低いため、バブリング前に十分な脱気をしないと還元雰囲気は形成できない。このような環境で合成から洗浄までを系統的に試みた鉄粒子を合成し、結晶化向上のために 500°C で一時間焼成を行った。XRD 分析結果を Fig.3 に示す。

還元雰囲気下 30°C で一時間反応を行った鉄粒子の XRD 分析結果からはピーク強度は微小ながらも Fe 以外のピークが観測された。一方、還元雰囲気下 60°C で一時間反応を行った鉄ナノ粒子の XRD 結果では Fe 以外のピークは検出されないことが判る。すなわち、本手法により、不純物を含まない表面清浄な鉄ナノ粒子の合成に成功したと言える。本結果において、焼成温度と焼成時間は共に同一であることから不純物は焼成時に形成したのではなく、鉄ナノ粒子の合成過程で混入したことが示唆される。

不純物の可能性として、還元雰囲気下で合成から洗浄を行ったことから酸化物の可能性は低いと考えられ、最も不純物のピークとして近いものは Fe_2B であり、還元剤として NaBH_4 を用いていることから、 NaBH_4 由来による B が焼成時に Fe_2B となりピークとして現れたと考えられる。

以上より、酸化を抑制し、不純物を除去することで清浄な表面を持つ鉄ナノ粒の合成を行うには、還元雰囲気下を合成から洗浄まで維持し高温で反応を行う必要があることが明らかとなった。

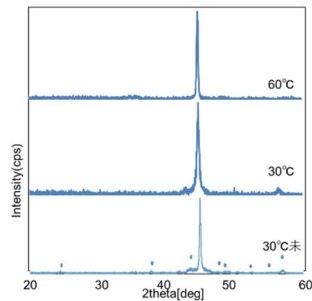


Fig.3 XRD profiles of iron nanoparticles sintered at 500°C for 1 hour

鉄粒子について熱特性の分析と粒子の状態を観察することで、粒子径と低温焼結特性の相関について検討を行った。

粒子は錯化剤にイミノ二酢酸を用いて合成した 200nm と 800nm の 2 種類とし、熱分析には示差熱天秤 TG-DTA (Thermo plus EVO2, Rigaku) を用い、状態観察には走査型電子顕微鏡 SEM (日立製作所、SU-8000、加速電圧 5kV) を用いた。熱分析における試料重量は約 10mg とし、試料容器には白金パン、標準試料にはアルミナを用いた。また、炉内は試料の酸化を抑制するため不活性ガスであるアルゴン雰囲気とし、流量は 500mL/min とした。測定試料の初期温度条件を一定に揃えるために 50°C で 30 分の保持を行い、その後 800°C まで昇温速度 3°C/min で測定を行った。800°C 到達後は 10 分間の保持を行い、その後アルゴン雰囲気下のまま常温となるまで冷却を行った。代表的な分析結果を Fig.4 及び Fig.5 に示す。

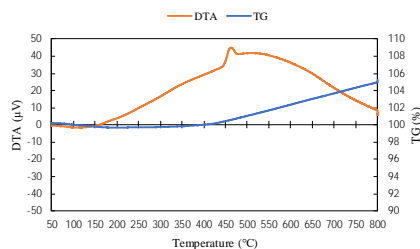


Fig.4 TG-DTA of iron nanoparticles (particle size = 800nm)

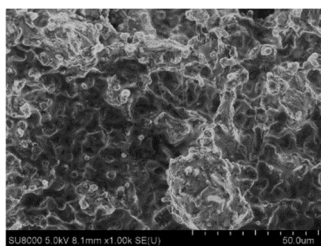


Fig.5 SEM image of iron nanoparticles (particle size = 800nm)

熱分析の結果より、低温域で表面保護膜であるイミノ二酢酸の分解反応が進行しており、粒子径が小さい場合にはそれに伴う重量減少量も大きいことが明らかとなった。つまり、表面保護膜の分解により表面エネルギーが上昇し、その上昇量は粒子径が小さい場合に大きいことが明らかとなった。一方で、結晶性が低い場合に生じる内部エネルギーを減少させるために再結晶化が進行したことが確認された。つまり、本研究で合成した鉄ナノ粒子は内部エネルギーも高い状態にあると推測された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 荒谷優馬、横山幸司、横山俊、高橋英志
2. 発表標題 錯体制御に基づく鉄粒子の塩基性水溶液中合成における粒径制御機構の解明
3. 学会等名 資源素材2021（札幌）－2021年度資源・素材関係学協会合同秋季大会－
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------