

令和 6 年 4 月 22 日現在

機関番号：84314

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14448

研究課題名（和文）液相還元法における核生成-成長プロセス制御による金属ナノ粒子内在欠陥マネジメント

研究課題名（英文）Management of Defects in Metal Nanoparticles through Control of Nucleation and Growth Process in Liquid Phase Reduction Method

研究代表者

塩見 昌平 (Shiomi, Shohei)

地方独立行政法人京都市産業技術研究所・京都市産業技術研究所・主席研究員

研究者番号：10745194

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、液相還元法により生成する金属ナノ粒子、特にCuナノ粒子を対象に、ナノ粒子の新たな物性制御指針の構築を目的として、材料特性の支配因子である格子欠陥の制御に着手した。溶液中に不純物を添加することによりナノ粒子中に欠陥が導入される事象に着目し、溶液中でのナノ粒子の核生成、成長挙動が欠陥導入に及ぼす影響について電気化学的な観点から考察し、Cuナノ粒子中の欠陥および粒径を同時制御するためのプロセス設計指針を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、液相還元法により合成される金属ナノ粒子について、反応浴中に不純物を添加することによる簡便なナノ粒子中の欠陥制御手法を確立するとともに、不純物添加がナノ粒子析出プロセスに及ぼす影響について、電気化学に依拠して考察した。本成果により、たとえば同じ粒径を有していながら内部の欠陥状態が異なるようなナノ粒子を合成することが可能となり、ナノ材料の実用化に向けた新たな物性制御指針を提示できた。また、欠陥を含むナノ粒子の反応性や安定性を熱力学的に評価するための基礎検討にも着手しており、今後の金属ナノ材料研究のさらなる展開に寄与するものである。

研究成果の概要（英文）：This study aims to establish new guidelines for controlling the properties of metal nanoparticles, particularly Cu nanoparticles, synthesized via a liquid phase reduction method, by focusing on the control of lattice defects, which are dominant factors in material properties. We found that the impurity substance added to the reaction solution contributed to introduce the defects into the synthesized nanoparticles, and investigated the effects of defect introduction on the nucleation and growth behavior of nanoparticles in solution from an electrochemical perspective. We consequently developed the process design for the simultaneous control of defects and particle size in Cu nanoparticles.

研究分野：材料工学

キーワード：金属ナノ粒子 格子欠陥 液相還元法 電気化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属材料は一般的に製造や加工時に付与される粒界、内部ひずみ、空孔、不純物元素等の欠陥を積極的に利用し、物性を制御して実用されている。しかし、金属“ナノ粒子”についてはこれまで、形態やサイズのみが焦点が当てられ、このような欠陥を考慮した材料設計は行われていない。これはナノ粒子中の欠陥の種類や密度をコントロールする基盤技術が未確立なためである。以上のような背景から、ナノ粒子の物性制御は形態、サイズ制御のみに頼って行われ、結果としてその応用分野は比表面積増大による原子移動性向上や量子サイズ効果等に着目した領域にとどまり、産業上の利用が限定的であるという課題を抱えてきた。金属ナノ粒子の物性を精密制御し、素材としてのポテンシャルを最大限に活用するためには、これまでになく新たな材料設計指針の構築が求められる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、金属ナノ粒子中の欠陥に着目し、液相還元法で合成される金属ナノ粒子中の欠陥制御手法を確立することである。また、これにより、従来ナノ粒子に対して精力的に行われてきた形態やサイズのコントロールだけでなく、格子欠陥を積極的に利用した物性制御により、ナノ粒子の産業上の利用範囲の拡大に寄与する基盤技術を確立する。より詳細には、電気化学に依拠したナノ粒子析出過程の均一核生成、不均一核生成および成長挙動の評価、制御を行うことで、析出プロセスと欠陥導入メカニズムの相関を明らかにし、欠陥制御ナノ粒子の合成プロセス設計指針、およびこのようなナノ粒子の材料物性制御指針を構築する。

3. 研究の方法

本研究では、液相還元法による Cu ナノ粒子合成反応に着目し、反応浴に不純物を添加した際、ナノ粒子がどのような析出挙動を示すか、また析出したナノ粒子がどのような形態、結晶構造を有するかを詳細に評価し、ナノ粒子中への欠陥導入プロセス設計指針の構築と欠陥を含むナノ粒子の析出メカニズムの解明に取り組んだ。具体的には、下記に示す検討項目を相補的に実施した。

(1) 欠陥を含むナノ粒子上での電気化学反応解析

Cu ナノ粒子析出反応浴に意図的に不純物を添加することで、ナノ粒子への欠陥導入を試みた。このとき、還元剤の活性やナノ粒子の安定性を電気化学的に解析し、特に欠陥を含んだナノ粒子と純 Cu との還元挙動の相違について詳細に調べることにより、無歪の結晶に対して(平衡状態を前提として)論じられてきた従来の電極反応とは異なる、欠陥を含んだナノ粒子の析出反応メカニズムについて考察した。

(2) 速度論的評価

上記で実施する電気化学的な解析に加え、ナノ粒子析出反応や Cu 電極上の還元剤の酸化挙動について、水晶振動子マイクロバランス (Quartz Crystal Microbalance: QCM) 法を用い、析出物質の質量変化を可視化した。これにより、熱力学的な還元の駆動力や平衡状態での議論に加え、それに対応する反応速度や反応時間等の評価が可能となる。また、通常電気化学測定で取得される電流値は、電極上で生じる化学物質の酸化還元反応と同時に電極金属自体の酸化還元反応に伴う電流も含んだ値となるが、本研究では、作用極に QCM 電極を採用し、純粋な還元剤の触媒活性(酸化電流)のみの評価の可能性についても検討した。

(3) ナノ粒子の評価、欠陥制御指針の構築

XRD による結晶構造解析および SEM、TEM による直接観察により、作製したナノ粒子の結晶性や構造を評価した。特に、XRD では、Halder-Wagner 法等の解析手法により、効率的に結晶子サイズや格子歪の大きさを数値化した。ここで得られた定量的、定性的なデータを欠陥制御のための指標として上記(1)、(2)へフィードバックし、反応条件を最適化した。また、欠陥により変化する代表的な材料物性の一つとして固相拡散特性に着目し、高温 XRD により、ナノ粒子中の欠陥が固相拡散速度に及ぼす影響についても論じた。

4. 研究成果

予備検討として、いくつかの還元剤を用いて Cu ナノ粒子合成に取り組んだところ、析出挙動が還元剤の種類に応じて大きく変化することが分かり、その要因として、不純物のナノ粒子への取込み、および、還元力の変化に伴う析出速度の変化が複合的に作用していることが明らかになった。これらの複合的な効果を区別して議論するため、還元剤を固定し、浴に意図的に不純物を添加することによりナノ粒子析出反応にどのような変化が生じるかを調べた。添加する不純物物質として複数の候補を検討した結果、Cu ナノ粒子の結晶性を顕著にコントロールできる物質として B 化合物を見出した。B 不純物を添加した浴で Cu ナノ粒子を合成したところ、合成条件

に応じて、析出した Cu 中には B が原子数比でおよそ 0.05~2.1at%含まれていた。熱力学的に Cu と B は室温で合金化しない元素であることから、B は結晶粒界に偏析していると考えられる。すなわち、B が多量に検出されたものは、欠陥として結晶粒界を多く含んでいることが推察された。

不純物を添加した系での Cu ナノ粒子析出挙動を QCM により可視化したところ、図 1 のように、不純物添加量の増加に伴い析出速度が低下し、反応終了までの質量増加時間が長くなる傾向が見られた。また、析出したナノ粒子の粒径は析出速度の低下に伴い大きくなった。このような析出挙動変化の要因として、不純物による還元剤の還元力すなわち酸化反応の触媒活性の低下を想定し、Cu 電極上での分極曲線の取得により、還元剤の酸化反応の活性を評価した。ただし、上述のように、通常の測定で取得される電流値は、電極上での還元剤の酸化反応と同時に、電極金属自体の酸化反応に伴う電流も含んだ値となる。そこで、Cu スパッタした QCM 電極を作用極として用い、QCM により取得した質量変化から Cu の酸化（溶解）に対応する電流量を推定し、それを全体の電流量から差し引くことで、還元剤の触媒活性のみを抽出した。その結果、図 2 のように、不純物添加量の増加に伴い電流値が大きくなる、すなわち酸化反応が顕著になる（還元しやすくなる）ことが明らかとなった。これは、図 1 で示した析出速度の低下やそれに伴う粒径の増大と相反する。

本実験で析出する Cu ナノ粒子は、結晶粒界に代表される種々の欠陥を多く含んだ粒子である。このような粒子は、一般的な熱力学計算で想定される純 Cu とは異なる標準生成自由エネルギーを有している可能性があると考えた。すなわち、欠陥を含有した Cu ナノ粒子は、純 Cu と比べて非常に不安定な状態であり、その電極電位も異なる。不純物添加により還元剤の触媒活性が向上するにもかかわらず析出速度が低下したのは、還元剤の触媒活性の向上を打ち消す方向に Cu/Cu イオンの酸化還元電位がシフトすることによって起因するのではないかと推測した（図 3）。実際に、欠陥を含んだいくつかの Cu ナノ粒子について、浸漬電位や分極曲線による安定性の評価を行ったところ、想定したとおり、欠陥量に応じて純 Cu からの差異が大きくなる傾向が見られた。ここで得られた成果は、電気化学的な解析に基づき、ナノ粒子の安定性を自由エネルギーを指標として定量的に表現するための基礎となるものである。以上のように、欠陥導入した金属ナノ粒子の安定性の議論について、電気化学的な測定手法も含め、引き続き取り組むべき学術的課題として提示した。

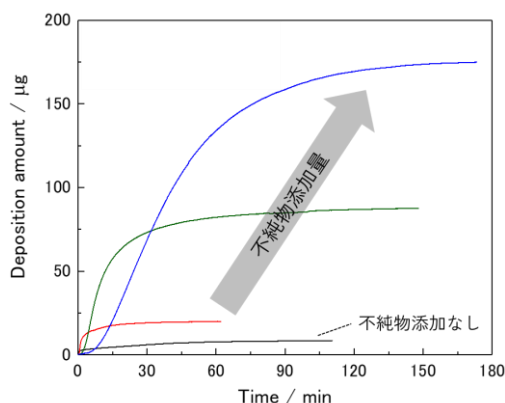


図 1：種々の不純物添加量で反応させた Cu ナノ粒子析出反応中の QCM 基板上の質量変化。

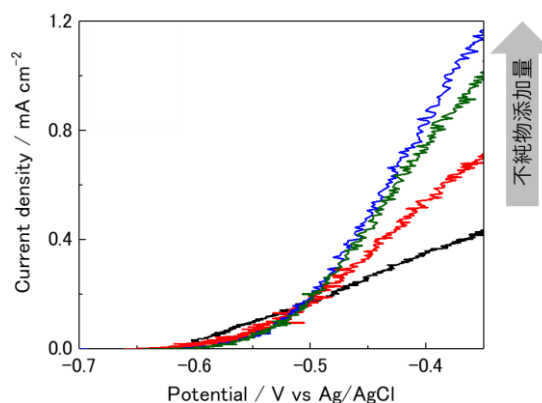


図 2：種々の不純物添加量で測定した還元剤酸化反応の分極曲線。

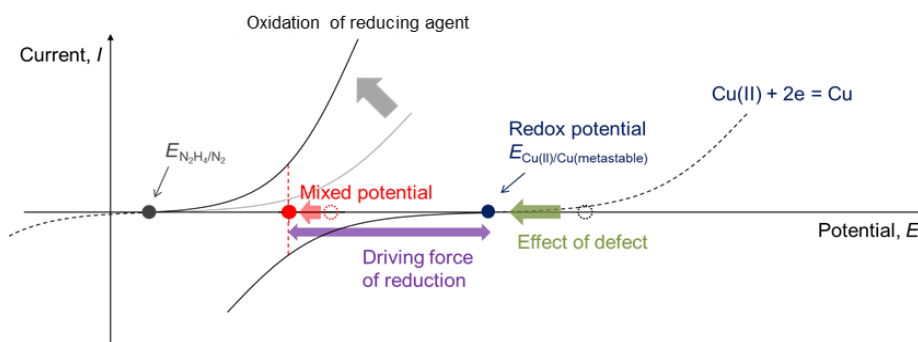


図 3：不純物添加による還元剤の酸化電流増加に伴う混成電位のシフトおよび欠陥導入による Cu の酸化還元電位のシフトにより生じる還元の駆動力変化のイメージ図。

以上のように、反応浴への不純物添加は、析出するナノ粒子の結晶性を低下させる一方、同時に析出速度の変化を誘起し、粒径の増加を招くことが明らかになった。他方、我々はこれまでの研究の中で、前駆体の形態を最適化することで、その他の反応条件を変化させずに粒径を制御する技術を確立してきた。この考え方を本研究にも適用し、不純物添加量の増加（結晶性の低下）に伴う粒径の増加を相殺するよう前駆体の形態を最適化し、同様の粒径を有しながら結晶性が異なるナノ粒子の合成に取り組んだ。XRDによる結晶性（結晶子サイズ）の評価およびTEM観察の結果、不純物を添加せず合成した結晶性の良好な粒子にはファセットが観察されるなど比較的大きな結晶粒からなる粒子が多く生成したのに対し、不純物の添加により結晶性を制御した粒子では結晶粒が微細化し欠陥を多く含有した粒子が生成した（図4）。

欠陥を多く含有し結晶性の悪い粒子と欠陥をあまり含有せず結晶性の良好な粒子について、高温 XRD により結晶子サイズの変化を解析したところ、図5に示すように欠陥を含有した粒子は加熱に伴う結晶子サイズの増加が顕著であること、すなわち、固相拡散によるドメインサイズの増加がより速く進行することが明らかとなり、ナノ粒子中の欠陥量が固相拡散速度にたしかに影響を及ぼすことが実証された。

本研究で取り組んだナノ粒子中の欠陥制御や種々のアプローチによるナノ材料評価は、金属ナノ材料の新たな物性制御指針の開拓、および物性を制御したナノ材料合成のためのプロセス設計に関する研究の進展に大きく貢献し得る。

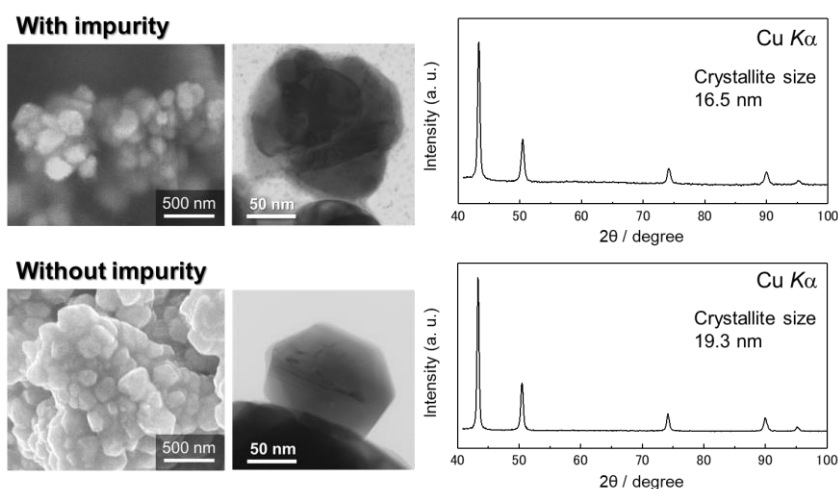


図4：不純物および前駆体の最適化により合成した、同等の粒径を有し結晶性の異なるCuナノ粒子のSEM像およびTEM像（左）と、XRDプロファイル（右）。

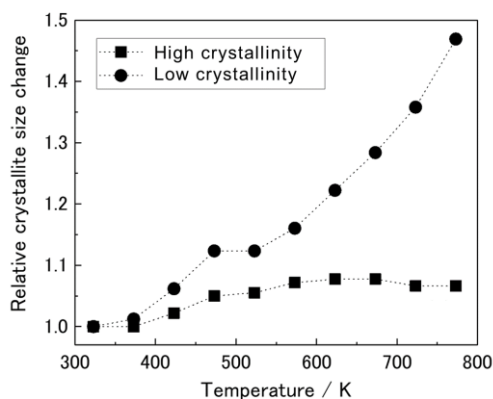


図5：高結晶性Cuナノ粒子と低結晶性Cuナノ粒子の高温XRDプロファイルから算出した結晶子サイズ変化率。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Shiomi Shohei | 4. 巻 34 |
| 2. 論文標題 Impurity-driven simultaneous size and crystallinity control of metal nanoparticles | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Nanotechnology | 6. 最初と最後の頁 465604 ~ 465604 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6528/acf04c | 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 - |

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 塩見昌平 |
| 2. 発表標題 欠陥を導入したCuナノ粒子の熱力学的安定性について |
| 3. 学会等名 ナノ学会第22回大会 |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Shohei Shiomi |
| 2. 発表標題 Effect of Impurity in Synthesis Solution on Crystallinity and Size of Cu Nanoparticles |
| 3. 学会等名 Materials Research Meeting 2023 (MRM2023) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 塩見昌平 |
| 2. 発表標題 液相還元法による不純物含有Cuナノ粒子の合成および評価 |
| 3. 学会等名 応用物理学会関西支部2023年度第1回支部講演会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 塩見昌平 |
| 2. 発表標題 液相還元法によるナノ材料の合成と評価技術 |
| 3. 学会等名 京都先端技術研究会 定例技術会議 ナノマテリアルジョイントミーティング2022 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 塩見昌平 |
| 2. 発表標題 Cuナノ粒子液相合成プロセスに不純物が及ぼす影響について |
| 3. 学会等名 第83回 応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 塩見昌平 |
| 2. 発表標題 液相法によるナノ材料の創製と材料設計 |
| 3. 学会等名 京都先端技術研究会 定例技術会議 ナノマテリアルジョイントミーティング |
| 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 |
|---------|---------|
|---------|---------|