

シラン還元法による金属ナノ粒子の 量産合成技術の開発



企業支援部 環境技術グループ
グループリーダー 岩田在博

令和3年11月30日

新技術の特徴

金属イオンを還元して金属ナノ粒子を合成する工程において、還元剤としてトリエチルシランなどのヒドロシランを使うことを特徴とする。

還元反応による発熱が少ないため、
高濃度の条件でも比較的温和に金属ナノ粒子分散液を得ることができる。

従来の合成法



金属濃度 0.01% 程度

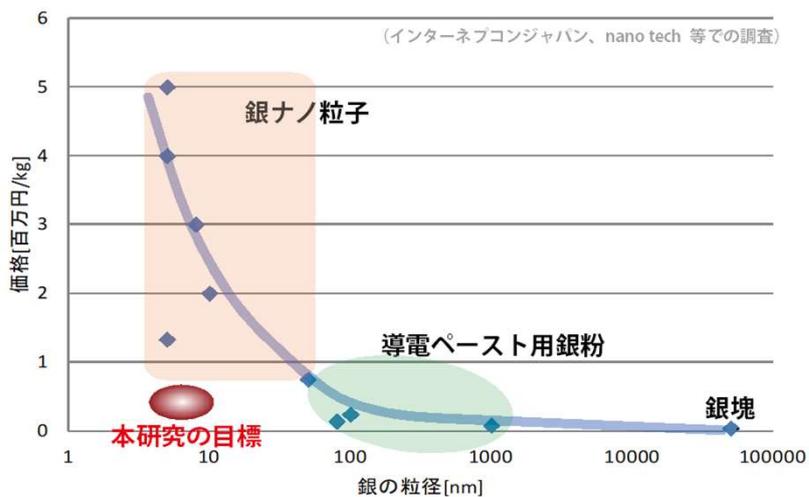
新規合成法



金属濃度 15% 以上

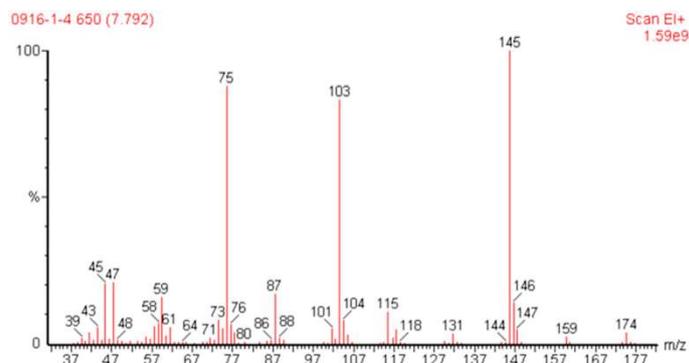
金属種 Pt, Pd, Ag, Cuなど

金属ナノ粒子の粒径と価格



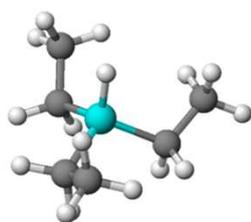
銀ナノ粒子を安価に製造する目的で研究

シラン還元法の反応式



酢酸トリエチルシリルを減圧蒸留により単離し、GC-MSにより構造を確認(収率71%)

トリエチルシランについて

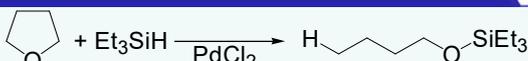
Et₃SiH

沸点108°C

ハロアルカンの脱ハロゲン化

A. Kunai, T. Sakurai, E. Toyoda, M. Ishikawa, Y. Yamamoto, *Organometallics*, **13**, 3233 (1994)
A. Iwata, Y. Toyoshima, T. Hayashida, T. Ochi, A. Kunai, J. Ohshita, *J. Organomet. Chem.*, **667**, 90 (2003)

THFの開環ヒドロシリル化

J. Ohshita, A. Iwata, F. Kanetani, A. Kunai, Y. Yamamoto, C. Matui, *J. Org. Chem.*, **64**, 8024 (1999)

実験室で良く用いられるヒドロシラン

金属ナノ粒子の合成法比較

	光還元	アルコール還元	シラン還元	NaBH ₄ 還元
還元剤		アルコール	ヒドロシラン	NaBH ₄
優位性	還元剤不要	還元剤が安い	高濃度で合成	高い反応性
劣る点	・希薄条件 ・光反応装置が必要	希薄条件	・還元剤が高価	・還元剤が高価 ・ナトリウムイオンの除去
還元反応の速さ	遅	←—————→		速

シラン還元による銀ナノ粒子合成



①保護剤の溶解



②銀塩の溶解

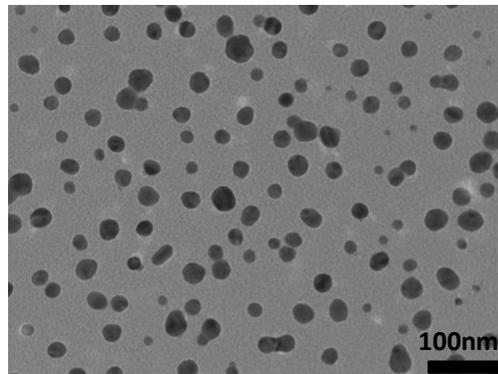
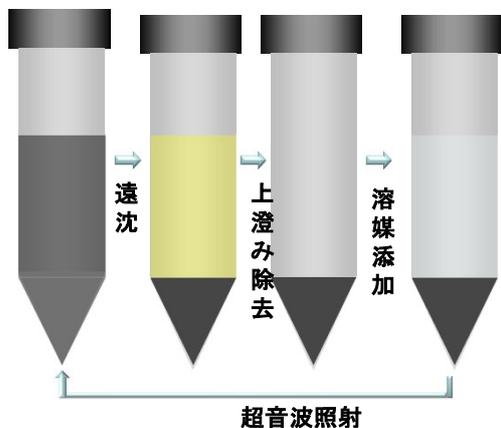
③トリエチルシラン
滴下開始（氷冷）④滴下後、室温に
戻した状態

シラン還元法による金属ナノ粒子合成

金属塩	シラン	保護剤	金属濃度	生成物	粒子径
AgClO_4	Et_3SiH	PVP	0.1wt%	Ag	2.8 nm
$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Et_3SiH	PVP	0.1wt%	Pd	2.9 nm
AgNO_3	Et_3SiH	PVP Octylamine	15wt%	Ag	4.3 nm
CH_3COOAg	Et_3SiH	PVP Octylamine	15wt%	Ag	10.0 nm

PVP: ポリ (N-メチルピロリドン)

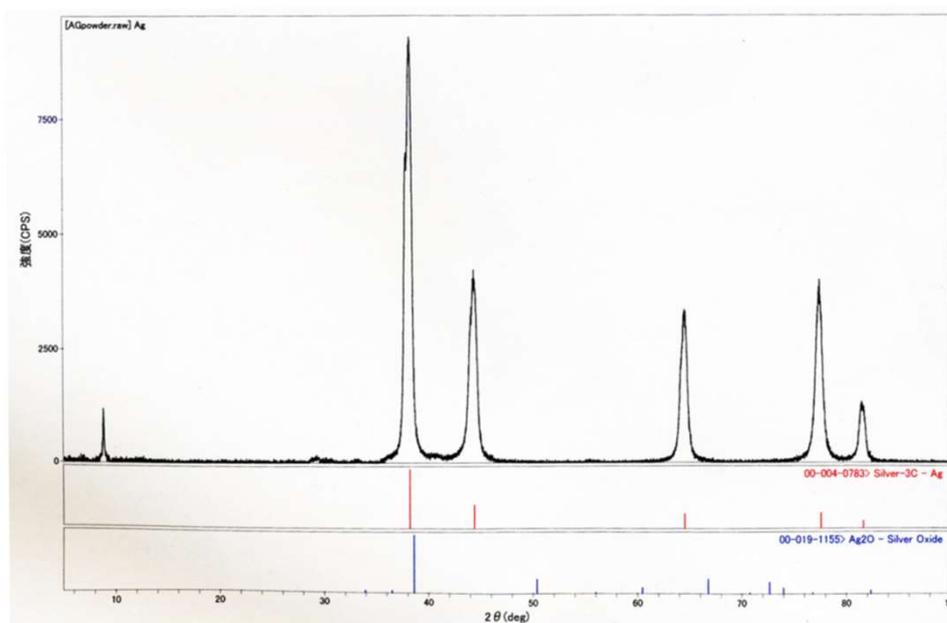
銀ナノ粒子の精製方法



精製後、再分散した銀ナノ粒子のTEM像

分散液を遠心分離(6000 rpm、10分)により溶媒とナノ粒子に分離後、デカンテーションして余剰の保護剤等を除去

銀ナノ粒子のXRD

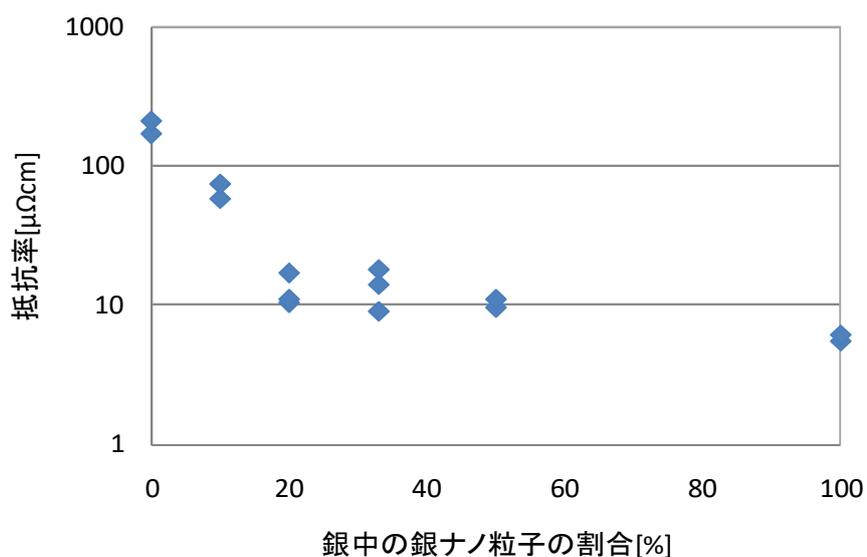


想定される用途

- 金属ナノ粒子分散液を利用した導電性ペースト → 導電性向上
- 反応触媒 → 反応特性改善
- 吸着剤 → 吸着力向上

企業の方々には、金属ナノ粒子の新たな用途開発を期待します。

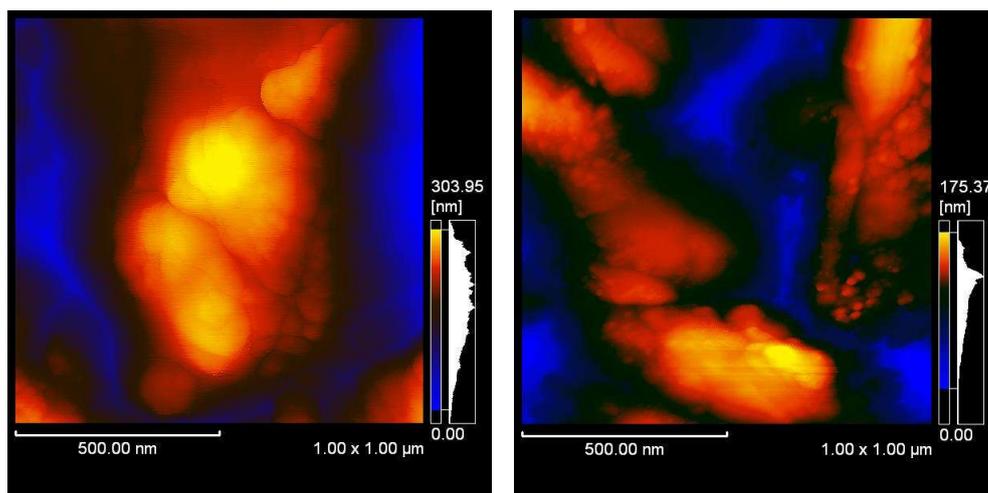
銀中のナノ粒子の割合と抵抗率



銀ペーストの試作と焼成後の抵抗率

外観		
	市販の銀ペースト	銀ナノ粒子添加銀ペースト (ナノ粒子30%)
焼成条件	180 °C, 0.5 h, 大気中	
抵抗率	174 $\mu\Omega\text{cm}$	8.8 $\mu\Omega\text{cm}$

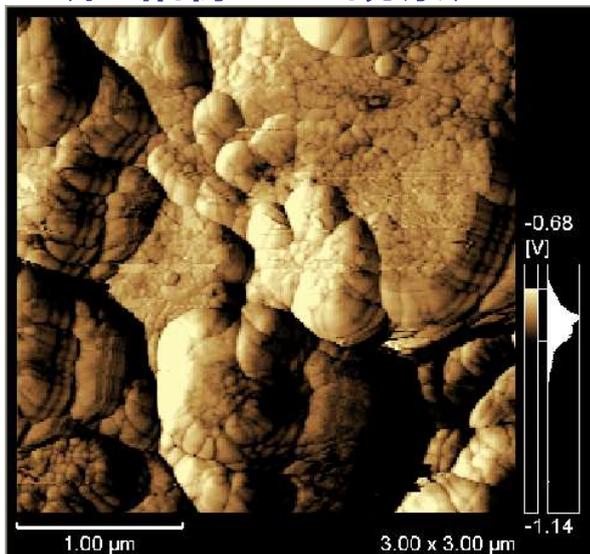
銀ナノ粒子を添加したペーストのSPM像



市販銀ペースト

銀ナノ粒子添加ペースト
(30%添加)

導電ペーストのSPM (位相像での観察)



銀粉 0.1μm 銀ナノ粒子 10nm

180°C焼成後のSPM像

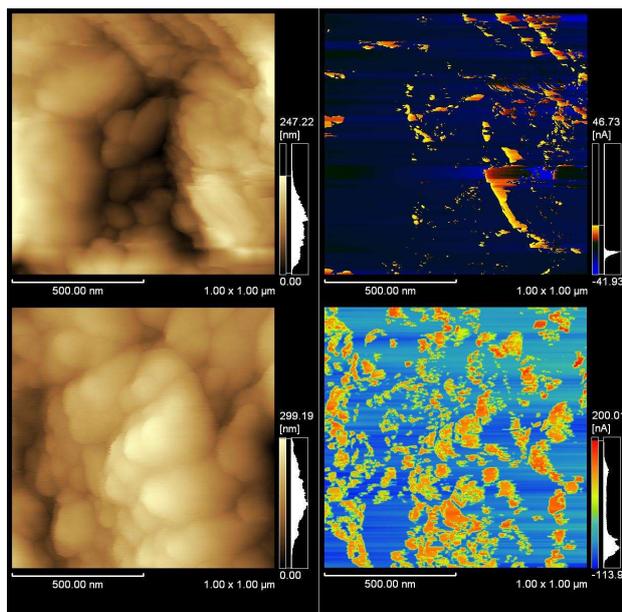
市販銀ペースト
174μΩcm



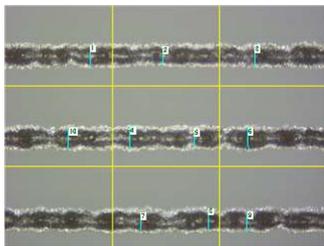
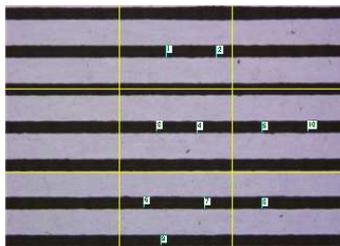
銀ナノ粒子
添加ペースト
11μΩcm



(30%添加)



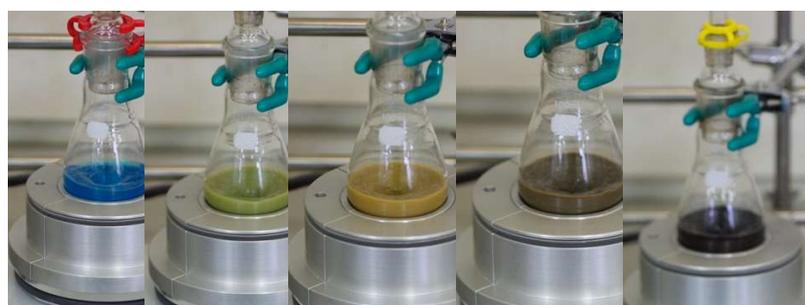
各種基板へのスクリーン印刷

印刷結果 (銀フィラーのうち30% 銀ナノ粒子入り)			
	溶剤	ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、イソホロン、γ-ブチロラクトン
粘度	220 Pa·s	210 Pa·s	
線幅/膜厚	88.2 μm/17.9 μm	90.9 μm/26.9 μm	
アスペクト比	0.20	0.30	
抵抗率	8.9 μΩcm (180 °C、0.5 h)	8.8 μΩcm (180 °C、0.5 h)	
基板	ガラス	PET	

銀ナノ粒子ペーストの活用手法が課題

少量のPtを加えて反応を加速

反応溶媒 エタノール
 保護剤 ポリ(N-メチルピロリドン)
 銅塩 酢酸銅(II)
 触媒 塩化白金酸六水和物 (Cu/Pt = 99/1)



還流開始

触媒添加

1分

2分

30分

新技術説明会
New Technology Presentation Meeting

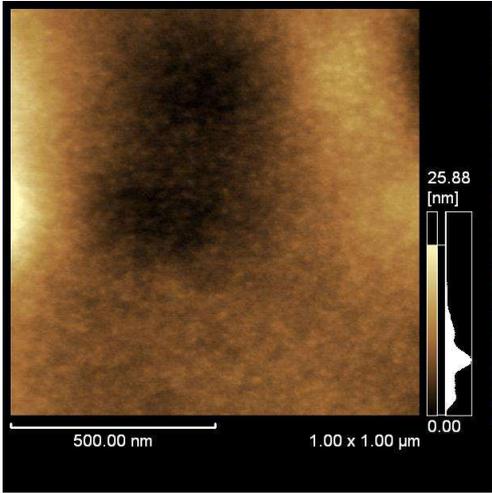
酸化防止剤を併用した銅ナノ粒子の合成

O=C(OC1=NC2=CC=CC=C2S1)C(=O)O

酸化防止剤



右が酸化防止剤添加



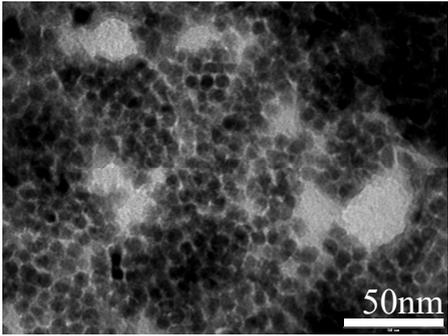
銅ナノ粒子の合成に利用
(平均粒径10nm以下)

山口県産業技術センター

19

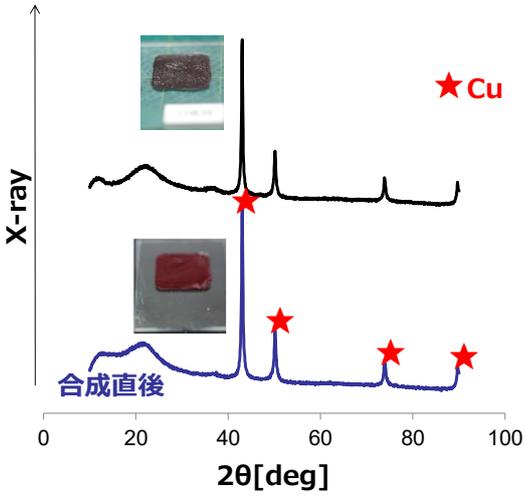
新技術説明会
New Technology Presentation Meeting

銅ナノ粒子の分析



TEM写真

平均粒径7nmの
銅ナノ粒子であることを確認



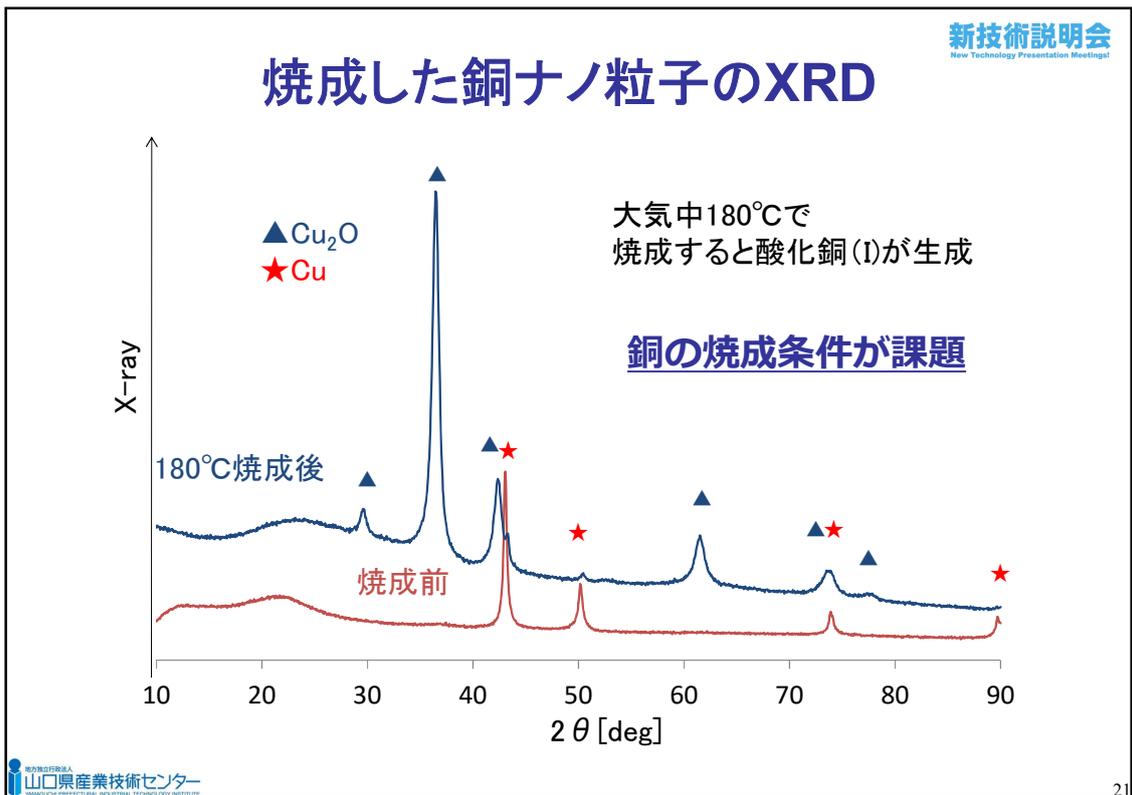
合成直後

★Cu

銅のピークのみが観測

山口県産業技術センター

20



新技術説明会
New Technology Presentation Meeting

反応触媒と吸着剤



- ・パラジウム担持活性白土
- ・ろ過性の向上



- ・銀ナノ粒子担持シリカ
- ・脱色等の精製

山口県産業技術センター

22

産学連携の経歴

外部資金等

年度	
平成17年度	経済産業省地域新生コンソーシアム
平成18年度～20年度	文部科学省都市エリア事業
平成20年度	JST地域ニーズ即応型に採択
平成21年度～25年度	文部科学省地域イノベーション戦略支援プログラム（グローバル型）
平成28年度	やまぎん地域企業助成基金
平成29年度～30年度	JST地域産学バリュープログラム
令和元年度～	日本鯨類研究所円滑化実証事業（沖合域）

その他 共同研究5件、 受託研究7件

本技術に関する知的財産権

発明の名称 金属ナノ粒子の製造方法

発明者 岩田在博、木村信夫、石田浩一、戸嶋直樹、木練 透

出願人 地方独立行政法人山口県産業技術センター
学校法人東京理科大学

出願番号 特願2007-201910

公開番号 特開2009-035781

登録番号 特許5234389号

お問い合わせ先

(地独) 山口県産業技術センター
経営管理部 経営企画室

TEL 0836-53-5050

FAX 0836-53-5071

e-mail info@iti-yamaguchi.or.jp