

平成 21 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

『超臨界水を用いたナノニッケル微粒子の研究開発』

研究開発成果等報告書

平成 22 年 3 月

委託者 近畿経済産業局

委託先 公立大学法人大阪府立大学

目 次

第1章 研究開発の概要

- 1 - 1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1 - 2 研究開発の実施内容
- 1 - 3 研究体制

第2章 ディスプレイ用光学フィルム・透明導電性フィルムの導電材の開発

- (1) 高導電性を引き出すための前処理条件を確立するための研究
- (2) ニッケルの金属特性に応じたナノ微粒子化の条件および形状均一化条件を確立するための研究開発

第3章 機能性材料製造のためのナノ粒子合成条件解明および超臨界水熱合成装置の開発

- (1) ナノ粒子の製造のための合成条件の解明
- (2) プロセスの構築および実証機の製作

第4章 種々の合成条件により作製された試料の透過電子顕微鏡観察

第5章 水熱法を用いたニッケル化合物の合成

第6章 全体総括

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

ディスプレイ用の光学フィルムの導電性を高めるため、有機系の代替として無機系の金属微粒子粉の粉末を研究開発、検討されてきたが、粒子粉の粒度分布バラツキや粒子粉の持つ均一な分散が難しい特性や、僅かに濁った有色のため本格的に市場採用されなかった。本研究開発は、超臨界水ナノ粒子合成という新方式で、ナノニッケル微粒子粉がフィルム材料になじむ有機修飾材、つまり透明性の向上、導電性の向上を目指し、このような透明性・導電性の高機能性を有するディスプレイ用のフィルムに使用される有機・無機のハイブリッドナノニッケル粒子の研究開発を行い、製造事業化するための実証機の開発とナノニッケル粒子化のための前処理を含む基礎実験とニッケル構造解析することを目指した。

情報家電製造業者の抱える課題及び要請として、ディスプレイの高機能化はそのひとつであり、ディスプレイ用光学フィルムの透明導電性フィルムは、現状、有機系導電性材料を使用しているが、その導電性を高めるため、有機系の代替として無機系の金属微粒子粉を検討する動向がある。しかし、従来主流の機械的に粉碎された微粒子は、その粉末粒度分布バラツキや大きさおよび均一な分散が難しいなどの特性や、比較的大きな粒径の粒子による僅かな有色が生じることより、本格的に市場に採用されていない。ちなみに、現在、ディスプレイ用光学フィルム(透明導電性フィルム)の市場は、年間約70億円といわれており、より薄膜化が可能、且つ透明性及び電導性の機能性向上により、市場参入が容易になると想定される。また、その応用製品として、プリント基板用の導電性接着剤が、50nmサイズの水酸化ニッケルまたは、コバルト粒子に接着剤として使用容易な有機修飾された材料として製品化されれば、従来主流の機械的に微粒子に粉碎されたAg金属粉末やCu金属粉末を用いての導電性接着剤が、その粉末粒度分布バラツキや粒子粒および均一な分散が難しいなどの特性による接着面の薄膜化に限度、結果、基盤積層の限界が解消され、10億円市場といわれる電子デバイス市場に大きな販路も可能となると予想する。

一般的にナノ粒子の作り方は粉碎(湿式、乾式)と分子レベルの大きさから合成・成長させる方法があり、水熱合成は分子レベルからの合成を水の高温高压の超臨界の状態で行う方法である。

ナノ粒子を合成する水熱合成手法は、バッチ式にて様々に開発されが、超臨界水熱合成法は、従来法にない国内発の独創的な新技術であり、常温にて金属塩が溶解している金属塩水溶液が超臨界水に混合され、超臨界状態になると、金属塩は、溶解状態から、酸化金属の状態で析出し、またこの状態で、油などの修飾剤溶液と混合されるとこのナノ粒子の周りに修飾剤が修飾され、修飾剤が持つ凝集防止や、熱伝導率や屈折率などの従来得にくい新性質が金属ナノ粒子に付加することが可能となる。また、熱履歴による影響を受けない連続式で、且つ新たな特性、すなわちナノ粒子合成、形状制御、酸化・還元反応制御、さらには、in situ 熱処理が可能といった特性が得られ、広い有機・無機ハイブリッド素材分野への展開が期待されている。国内で、数千億円の経済効果を持つと試算されている。

1 - 2 研究開発の実施内容

研究開発の高度化目標として、透明性の向上、導電性の向上を目指し、このような透明性・導電性の高機能性を有するディスプレイ用のフィルムに使用される有機・無機のハイブリッドナノニッケル粒子の研究開発を行い、50kg/日の生産量の製造事業化するための実証機の開発とナノニッケル粒子化のための前処理を含む基礎実験とニッケル構造解析することを目指し、目標を達成するため、下記2つのサブテーマにて実施した。

サブテーマ A: ディスプレイ用光学フィルム: 透明導電性フィルムの導電材の研究開発 (関西触媒化学株式会社)

ニッケルナノ粒子が、有機系と同等の透明性を有し、且つ高導電性を有するフィルムの薄膜化を図るための使用材料の選定、合成条件の検証を実施した。

透明導電性フィルムの導電材における具体的顧客ニーズの調査を行い、それに基づき高導電性を引き出すための前処理条件の確立や主材料の組み合わせ検証、ニッケル金属特性に応じたナノ微粒子化の条件および形状均一化条件の確立、表面修飾材の選定、透明導電性フィルムに利用し易くするための分離・濃縮技術の検討を行う。これらの実証にもとづき株式会社アイテックの実験機にて合成されたナノニッケル微粒子を、透明導電性フィルムの新規機能性導電材として機能性フィルムメーカーである旭化成ケミカルズ、富士フィルム、DNP等、また導電性フィルムコーティング材メーカーである出光ファインテクノでの採用のための試作提供を図る。

高導電性を引き出すための前処理条件を確立するための研究開発(関西触媒化学株式会社)

高い導電性を引き出すためには、ニッケル及び主材料中の導電性阻害物質の低減が重要となる。関西触媒化学株式会社にて導電材における顧客要望(主材料の組み合わせ、不純物許容値)を調査し、主材料の組み合わせ条件、特定された不純物を低減するための前処理条件(分離・精製・沈澱等)の基礎実験を自社のラボ実験装置にて行う。主材料の組成や不純物除去の評価は、自社の原子吸光度測定器等を用い当該開発実施者が検証する。また砒素等一部評価できない元素については外部評価機関を利用する。基礎実験の検証結果に基づき、夫々の処理条件の組み合わせによる条件最適化の実験を同ラボ実験装置にて行い、最適条件を解明した。

ニッケルの金属特性に応じたナノ微粒子化の条件および形状均一化条件を確立するための研究開発(関西触媒化学株式会社)

関西触媒化学株式会社での球状水酸化ニッケルのサブミクロン微粒子(ナノの約千倍)合成の実績に基づき、ニッケル金属特性を活かしたナノ微粒子化の条件、形状均一化の条件の確立を行う。このため、ニッケル微粒子化構造、結晶化のメカニズムの解析を行い、また反応温度、pH、反応速度、反応時間の最適化を調整しながら、自社のラボ実験装置にて条件検討を行い、条件を確立する。それらの評価は、自社のX線回折分析器、電子顕微鏡、粒度分布測定器を用いて当該開発実施者が行う。また、自社評

価設備の分析精度限界を超える評価が必要な場合は、外部評価機関を利用する。微粒子の大きさや形状等の個別客先要望の調査を行った。

サブテーマ B.: 機能性材料製造のためナノ粒子合成条件解明および超臨界水熱合成実証装置の開発。(株式会社アイテック)

超臨界水熱合成法を用いたナノ粒子合成装置は、実験用として、株式会社アイテックが開発し、販売を行っているが、ディスプレイ用フィルム材料としてなじむ、有機修飾されたナノサイズのニッケル微粒子粉の合成条件の解明を関西触媒化学株式会社よりの主材料組合せ案に基づき実験機にて行う。このため、温度、圧力、濃度、pH、合成・有機修飾後の熟成時間など、概略条件の解明を行い、その条件を満足するための、制御性、処理量を確保するための、製造事業化を想定した PFD (プロセスフローダイアグラム) を基にした実証機を開発した。

ナノ粒子の製造のための合成条件の解明(株式会社アイテック)

関西触媒化学株式会社よりの、想定するナノ粒子の主材料組合せ案に基づき、製造のための概略合成条件、温度、圧力、濃度、pH、合成・有機修飾後の熟成時間などの解明を、実験機を用いて実施した。解明のため、実験機に温度、圧力を自動記録し、濃度や pH および合成・有機修飾後の熟成時間をマトリックス図に沿って条件設定して実施する。関西触媒化学株式会社で想定した粒子が確認された場合、その生成有機修飾されたナノ粒子は、関西触媒化学株式会社にて、製品化のための純度などの評価を行う。

プロセスの構築および実証機の製作(株式会社アイテック、関西触媒化学株式会社)

により、解明された概略合成条件、温度、圧力、濃度、pH、合成・有機修飾後の熟成時間などを基本仕様とした、量産製造事業化のための PFD (熱収支、物質収支) や、構成機器の技術検討を基にした、実証機の製作を実施する。また、この実証機の実稼動により、詳細に温度、圧力、濃度、pH、合成・有機修飾後の熟成時間などの精密な合成条件をさらに解明し、想定した生成有機修飾されたナノ粒子は、TEM (大阪府立総合技術研究所の設備使用) にて粒子状況を事前に測定、判定し、想定した粒子が確認された場合、製品化のための評価を関西触媒化学株式会社にて行い、より、事業化に即した細部の詳細仕様条件を解明し、実証機の改良・改善の検証を実施する。

サブテーマ C.: プロジェクト管理業務((公立大学法人大阪府立大学)

・所在地

管理法人

公立大学法人大阪府立大学

(最寄り駅: 南海電鉄高野線 中百舌鳥駅)

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1番1号

研究実施場所(主たる研究実施場所については下線表記)

株式会社アイテック

(最寄り駅:南海電鉄南海線 堺駅)

〒5590-0984 大阪府堺市堺区神南辺町4丁132番1

関西触媒化学株式会社

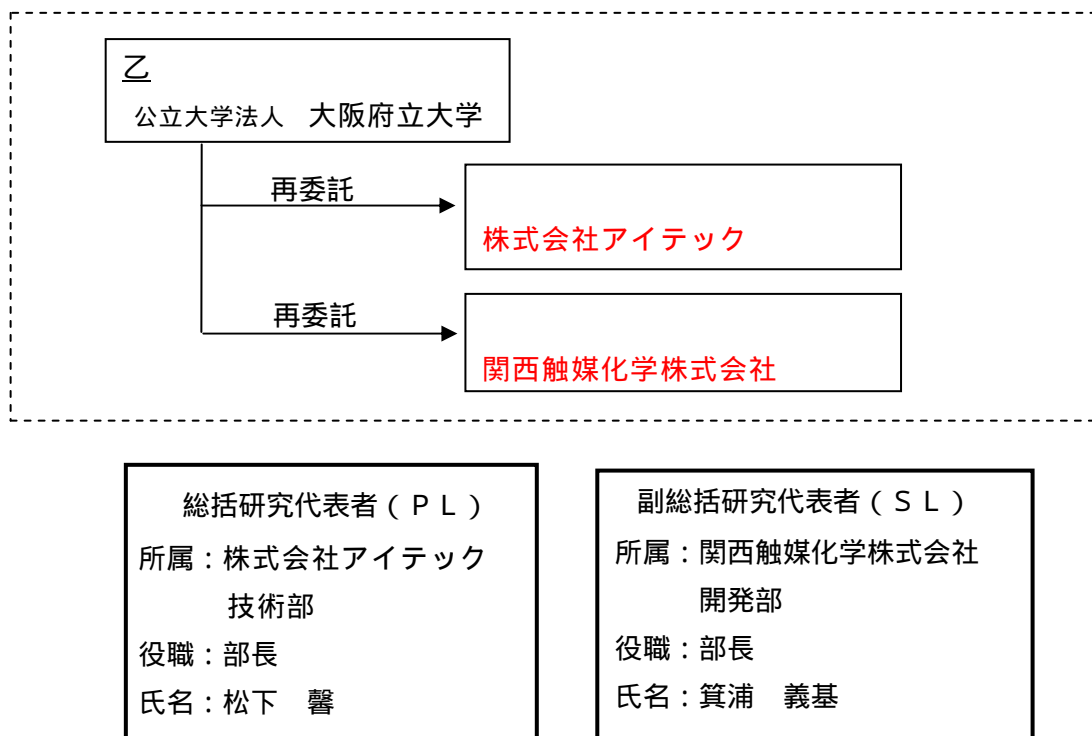
(最寄り駅:南海電鉄南海線 石津川駅)

〒590-0837 大阪府堺市堺区柏木町1-3-13

1 - 3 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

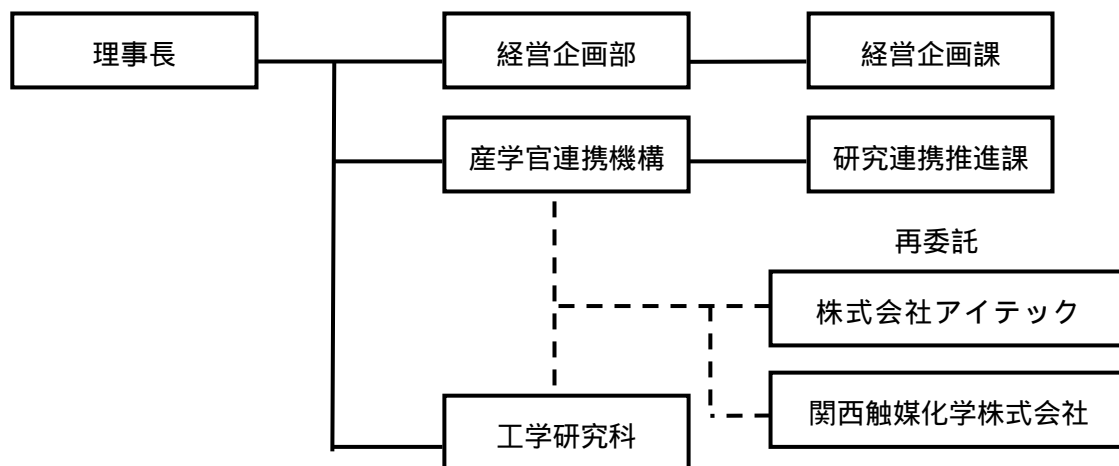
1) 研究組織(全体)



2) 管理体制

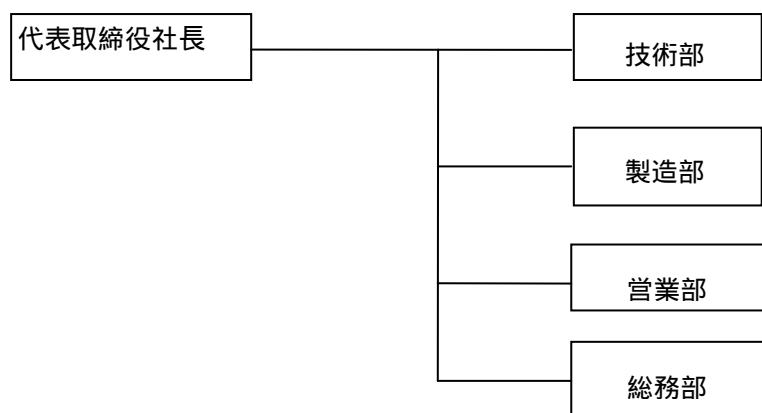
管理法人

公立大学法人大阪府立大学

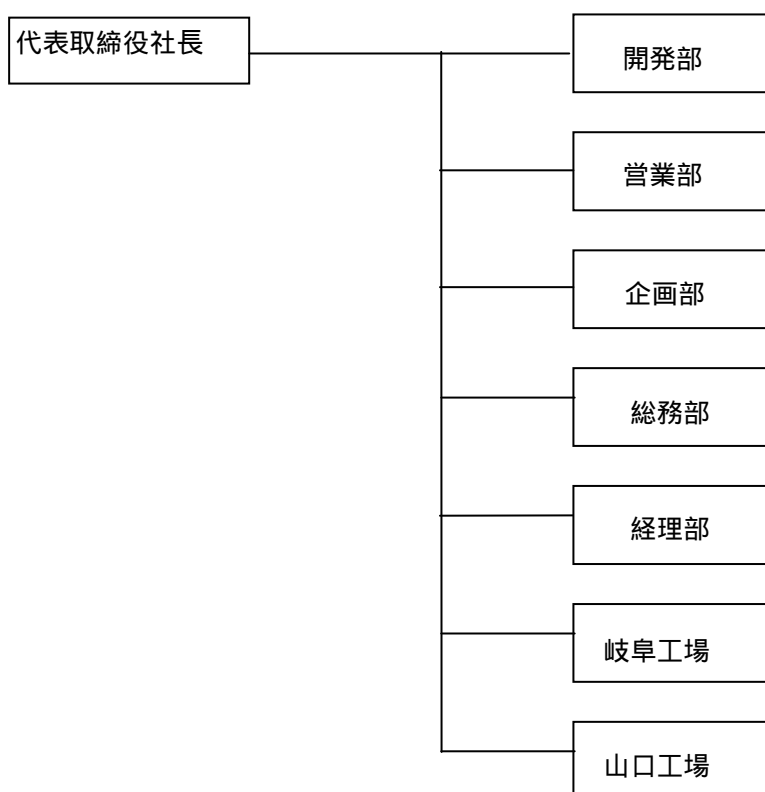


再委託先

株式会社アイテック



関西触媒化学株式会社



(2) 管理員及び研究員(氏名, 所属・役職, 実施内容)

管理法人 公立大学法人大阪府立大学

管理員(プロジェクト管理員):

氏名	所属・役職	実施内容
川口 幸男	産学官連携機構 研究連携推進課 課長補佐	C
寺口 博文	産学官連携機構 研究連携推進課 主事	C

【再委託先】 研究員のみ

株式会社アイテック

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
松下 馨	技術部 部長	B- 、 B-
宮本 典彦	取締役・製造部 品質保証部 部長	B- 、 B-
入江 牧夫	専務取締役・製造部 部長	B- 、 B-
北脇 正治	技術部 グループリーダー	B-
大島 英紀	技術部	B- 、 B-
澤谷 清一	技術部	B- 、 B-

関西触媒化学株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
箕浦 義基	取締役・開発部 部長	A- 、 A-
橋本 浩一	開発部 主任	A-
戸田 徳	開発部 主任	A-
吉川利恵子	開発部	A- 、 A-
求 辰子	開発部	A- 、 A-

(3) 経理担当者および業務管理者の所属、氏名

【管理法人】

公立大学法人大阪府立大学

(経理担当者) 産学官連携機構 研究連携推進課 主事 寺口 博文

(業務管理者) 産学官連携機構 研究連携推進課 課長補佐 川口 幸男

【再委託先】

株式会社アイテック

(経理担当者) 総務部 香西 大輔

(業務管理者) 技術部 部長 松下 馨

関西触媒化学株式会社

(経理担当者) 経理部 部長代行 河村 邦昭

(業務管理者) 開発部 部長 箕浦 義基

第2章 ディスプレイ用光学フィルム：透明導電性フィルムの導電材の開発

(1) 高導電性を引き出すための前処理条件を確立するための研究開発

1. 不純物の許容値

導電材メーカーより、導電材として要求される組成や性状、不純物許容値を確認し、以下内容の回答を得た。

(組成)

・ベストはニッケルメタル微粒子か水酸化ニッケル／コバルト微粒子。

(不純物許容値)

表1) ニッケルメタル微粒子、水酸化ニッケル／コバルト微粒子の不純物許容値
(代表元素)

項目	許容値
鉄(Fe)	50 Ppm 以下
クロム(Cr)	10 ppm 以下
鉛(Pb)	10 ppm 以下
カドミウム(Cd)	10 ppm 以下
硫酸根(SO4)	3000 ppm 以下

(形状)

・50nm 以下がターゲット。形状は球状の均一粒子がベスト。

上記見解に基づき、以下の目標で検討を進めることとした。

- 1) ナノニッケルメタル微粒子の合成に適した原料(低不純物、低コスト)の調査、選定を行い、不純物許容値内に入る前処理条件を確立すること。
- 2) 水酸化ニッケル／コバルト微粒子を、コバルトが少ない組成で合成し、不純物許容値内に入る前処理条件を確立すること。

2. 不純物許容値を満足するための原料の前処理条件の検討

1) ニッケルメタル微粒子の合成に適した原料(低不純物、低コスト)の調査と選定

ニッケルメタル微粒子を合成するためのニッケル原料化合物として、酢酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、水酸化ニッケルの不純物、価格、溶解性を調査し、総合的に評価を行い、以下化合物を原料として、夫々の必要な前処理を検討することにした。

- ・酢酸ニッケル: Fe を目標値内に低減させる前処理が必要。
- ・炭酸ニッケル: 溶解性を改善するための前処理が必要。

2) 酢酸ニッケルの Fe 低減の前処理検討

酢酸ニッケルの Fe を下げるため、原料であるニッケルメタルまで遡り Fe の少ない原料を調査し、低 Fe かつ溶解性のよいにニッケルメタル原料を選定、さらなる Fe 低減のための前処理条件の検討を行った。

(結果)

ろ過方法の改善により Fe を 22ppm まで低減させる前処理条件を確立した。

3) 炭酸ニッケルの溶解性改善前処理検討

炭酸ニッケルの溶解性を改善するため、炭酸ニッケルの性質を分析し、炭酸ニッケルの溶解性改善製法の確立を検討した。

(結果)

溶解性のよい一次結晶の小さい炭酸ニッケルの合成条件、組成、乾燥条件を確立した。組成を見直すことで更に溶解性向上が図れる余地があり、継続して検討する。

4) 水酸化ニッケル / コバルト微粒子を、コバルトが少ない組成で合成し、不純物許容値内に入る前処理条件検討

顧客要望に基づき、コバルト含有組成の優位性を持つ水酸化ニッケルを獲得するため、ニッケル / コバルト混合比を検討し、同時に SO₄ 低減のための前処理条件の検討を行った。

(結果)

洗浄方法の改善により SO₄ を 7500ppm から 2600ppm に低減する前処理を確立した。

(2) ナノ微粒子化条件及び形状均一化の実験

1. 要求される特性(粒子サイズと形状)

導電材メーカーより、微粒子サイズ及び形状の要望を確認し、確認結果に基づき、以下目標を設定した。

- ・(株)アイテックの超臨界水熱合成実証装置での目標微粒子サイズを 50nm 以下とする。
- ・関西触媒化学(株)でのニッケル微粒子化構造、結晶化構造解析を通じ粒子球状化の検証を行い、検証結果、諸条件を(株)アイテックの合成条件にフィードバックする。

2. サブミクロンニッケル微粒子の合成、構造解析

関西触媒化学(株)でのニッケル微粒子合成実績をベースに、500nm のサブミクロンニッケル微粒子を目標として微粒子を合成し、微粒子化構造、結晶化構造の解析を行った。

(結果)

反応条件の適正化により真球度の高いニッケル微粒子生成の条件を確立した。

本合成条件を(株)アイテックの超臨界水熱合成実証装置に反映できる方法を協議し、超臨界水熱合成実証装置での再現検証を行っていく。

第3章 機能性材料製造のためのナノ粒子合成条件解明および超臨界水熱合成実証装置の開発

(1) ナノ粒子の製造のための合成条件の解明

<合成原理>

ニッケルイオンを含む水溶液に、還元剤として高温・高圧で分解して水素を発生する物質を入れておく。このようなニッケルイオンと還元剤を含む水溶液を高温・高圧に加熱して、還元剤が分解して発生した水素により溶液中に含まれるニッケルイオンを還元して金属ニッケル粒子を析出させる。



<実験方法>

高温・高圧下で還元剤が分解して発生した H_2 が Ni^{2+} を還元することによって金属 Ni 粒子が生成する。Ni 合成用原料溶液を、(株)アイテックが開発した連続式超臨界水熱合成装置, MOMI 超 mini で高温・高圧状態で処理し、金属 Ni 微粒子が合成できるか検討を行った。

Fig.3-2 には、MOMI 超 mini のフロー図を示す

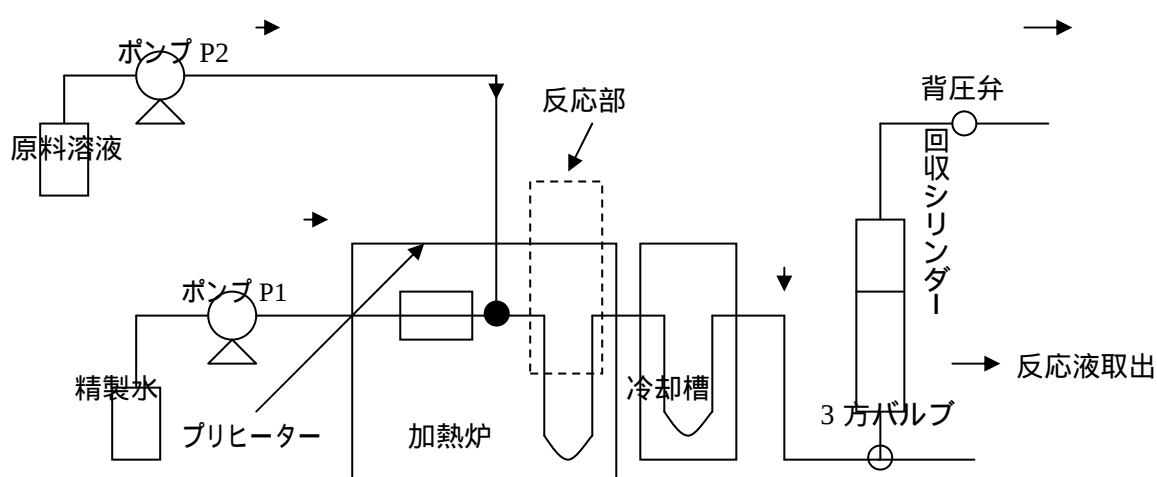


Fig.3-2 MOMI 超 mini フロー図



Fig.3-3 MOMI 超 mini 外観写真

< 実験結果と考察 >

・反応溶液の観察

酢酸ニッケル + 還元剤水溶液は淡緑色透明であるが、MOMI 超 mini を通して高温・高圧で処理して得られた反応溶液はやや黄色を帯びている。原料溶液が緑色を帯びるのは、 Ni^{2+} の水和イオンによるものである。反応溶液の色が、原料溶液とは異なっていることから何らかの反応が起こっていることが分かる。また、反応溶液にレーザーポインタで強い光を当てると、光の通り道に沿って光の筋が観察される。これは、チンダル現象と呼ばれる現象であり、溶液中に存在する微粒子が光を散乱するために起こる現象である。チンダル現象がおこることから反応溶液中には微粒子が生成していることが分かる。原料溶液ではチンダル現象は観察されない。反応液のチンダル現象を観察した写真を、Fig.3-4 に示す。

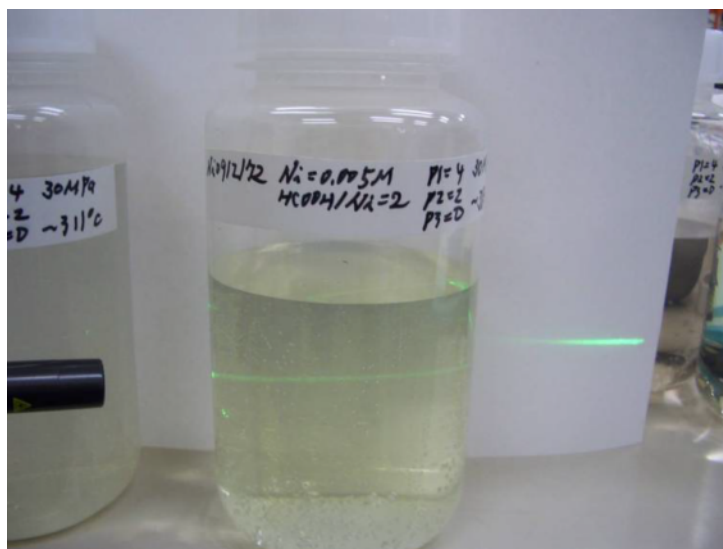


Fig.3-4 反応溶液はチンダル現象を示す。微粒子が生成している。

< 反応生成物の分析 >

・TEM 観察

合成した試料についての TEM 写真を Fig.3-10 ~ 3-21 に示す。

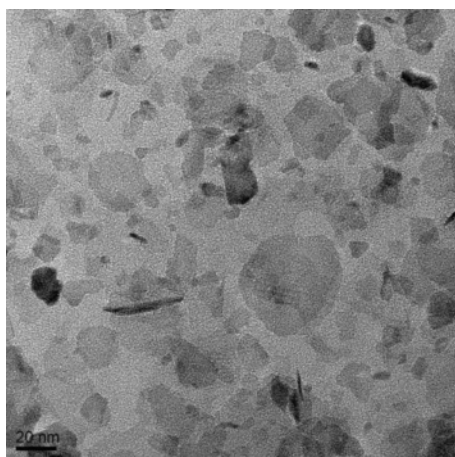


Fig.3-10 Ni01

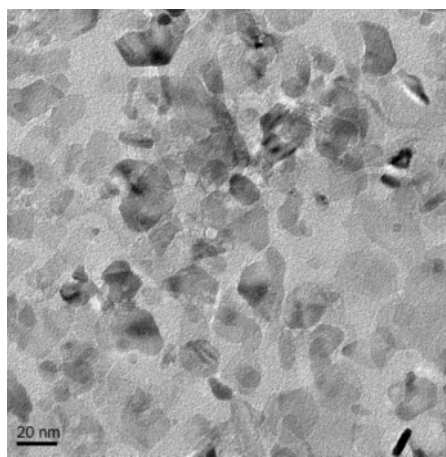


Fig.3-11 Ni02

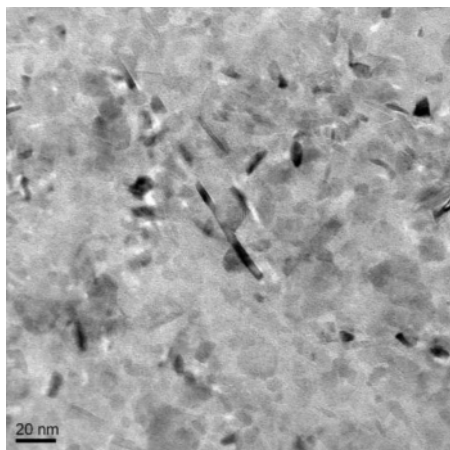


Fig.3-12 Ni03

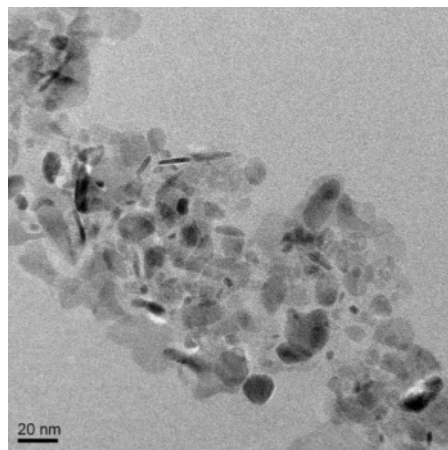


Fig.3-13 Ni04

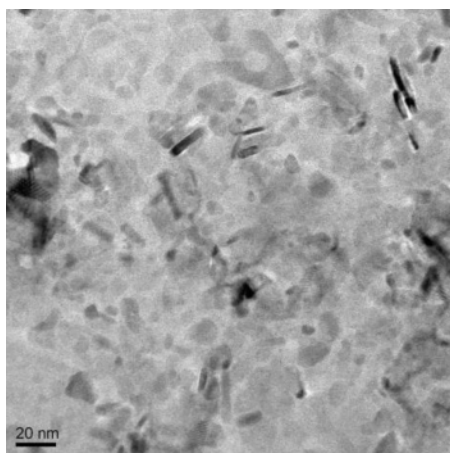


Fig.3-14 Ni05

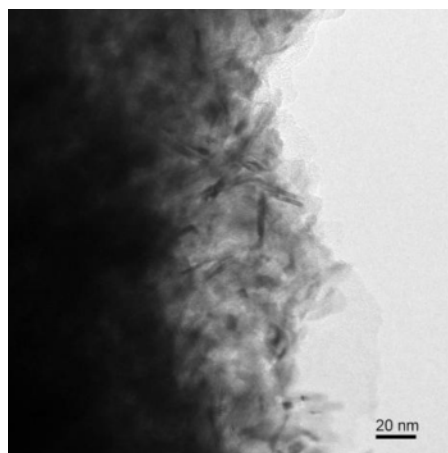


Fig.3-15 Ni06

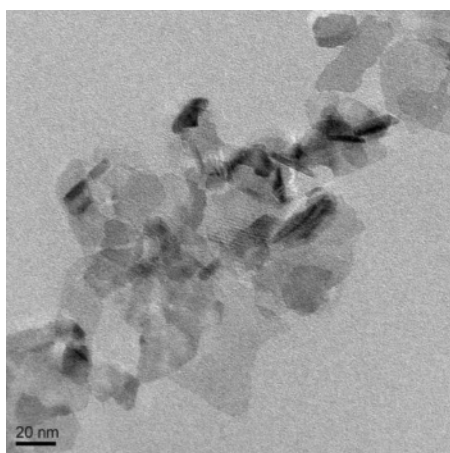


Fig.3-16 Ni07

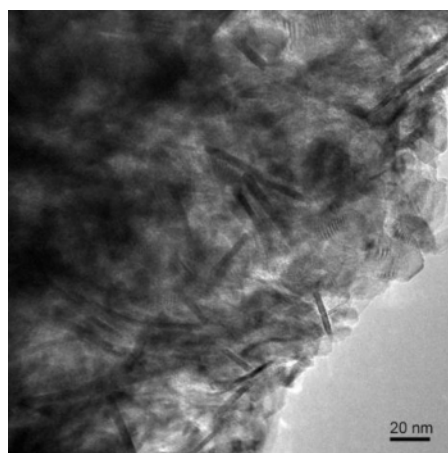


Fig.3-17 Ni08

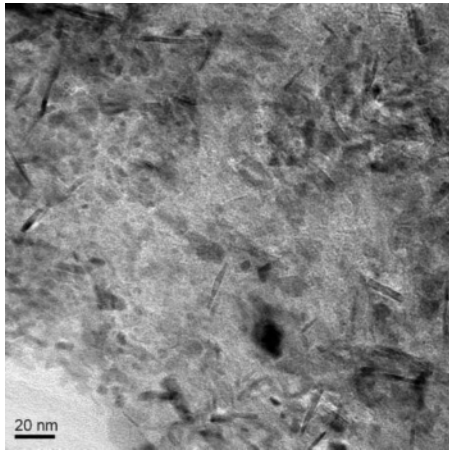


Fig.3-18 NiO9

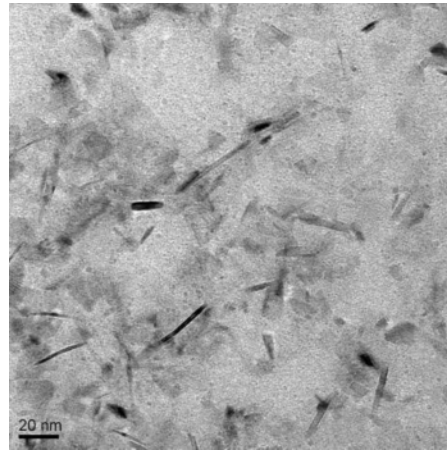


Fig.3-19 Ni10

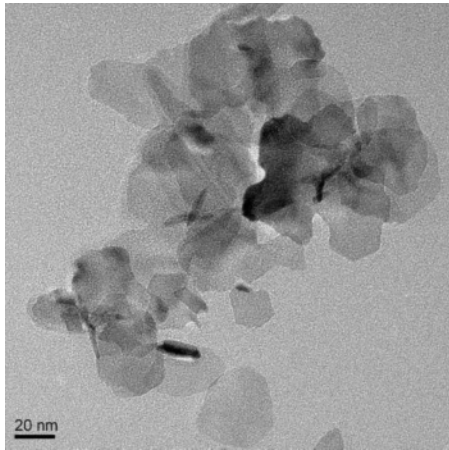


Fig.3-20 Ni11

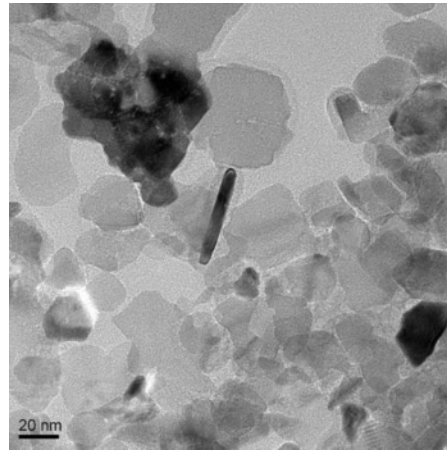


Fig.3-21 Ni12

生成粒子は、10～50nmの多角形粒子が多数観察される。
この多角形粒子は、扁平と思われる。
幅が数nmで長さが20nm程度の針状粒子も観察される。

・電子線回折測定

・X線回折測定より

Ni反応液から遠心分離で回収した黒色粒子からは酸化ニッケル(NiO)が検出されたが、 NiO は緑色であることから酸素が一部欠損した NiO_{1-x} が生成して黒色になっていると考えられる。

混合部ティー内部からの回収物、Ni反応溶液の沈降物からは金属ニッケルが検出されており、酢酸ニッケル+ギ酸水溶液を超臨界水熱処理することで金属ニッケルが合成できることが確認できた。

水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2$)も生成していることが分かった。

< 結 論 >

酢酸ニッケルに還元剤としてギ酸を添加した溶液を、高温・高圧で処理することにより金属ニッケルを生成することができる。今後は、金属ニッケル合成条件の最適化、Ni の高濃度化の検討が必要である。

(2) プロセスの構築および実証機の製作

実験機(MOMI 超 mini)で金属ニッケルが合成できることが確認できたので、量産性を検討するために実証機(MOMI 超 mega)の製作および実証機での金属ニッケル合成を検討した。

実証機の全体図は別添参照。

実証機でも酢酸ニッケル + ギ酸水溶液を原料溶液として、圧力 30MPa , 温度 385 で処理することで実験機と同様な反応液が得られ金属ニッケルが合成されていることが確認できた。



Fig.3-31 Ni 合成用実証機(MOMI 超 mega)

・実証機で合成したニッケル生成物の確認

実証機にもいても、下記の 3 条件でニッケル合成を行い得られた反応物を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し実験機と同様な粒子が出来ているか確認した

Table3-3 実証機での合成条件

	圧力 (MPa)	温度 ()
条件 1	30	300
条件 2	30	360
条件 3	30	385

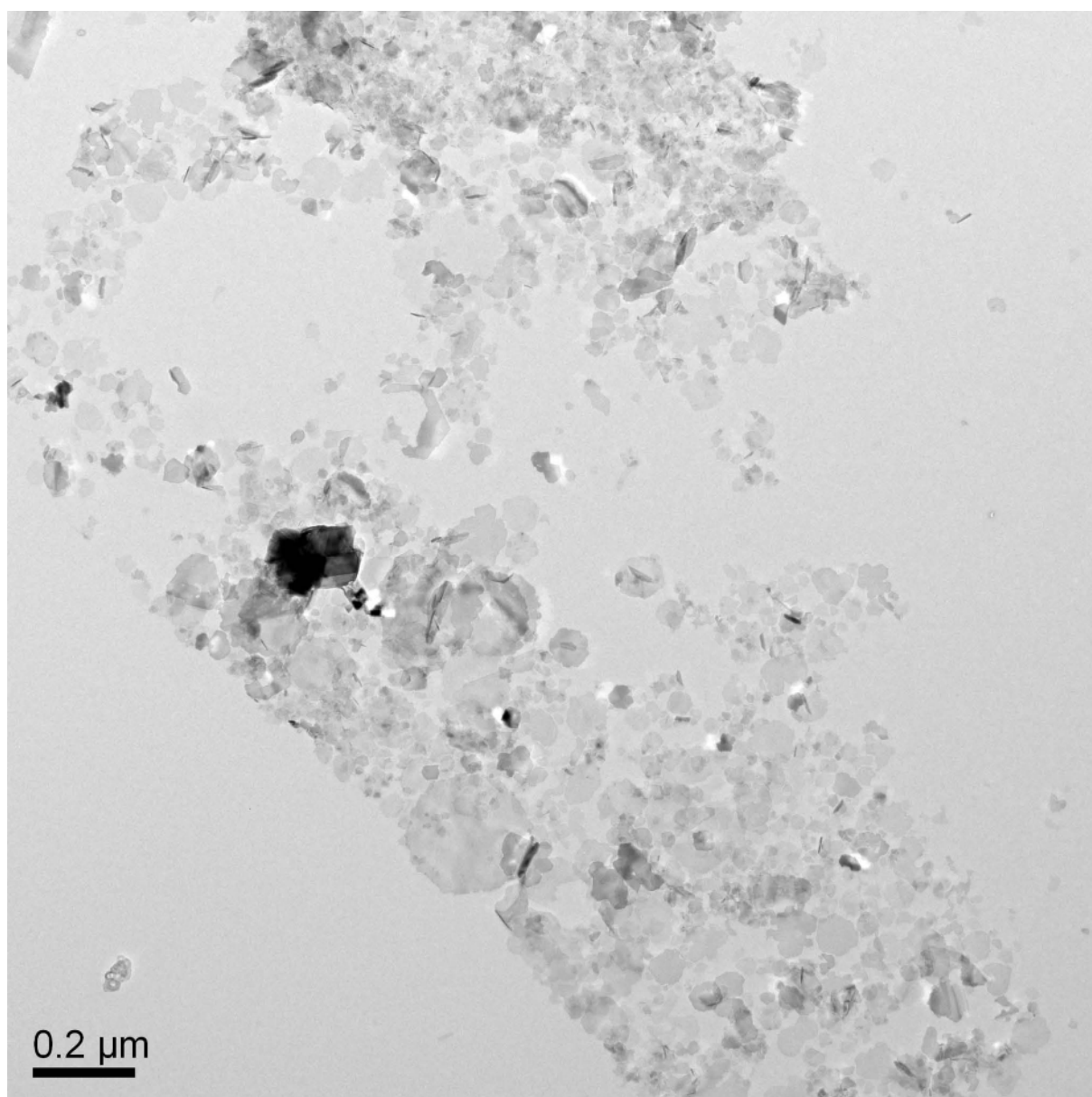


Fig.3-32 実証機で合成したニッケル反応物
合成条件; 圧力 30MPa , 温度 300

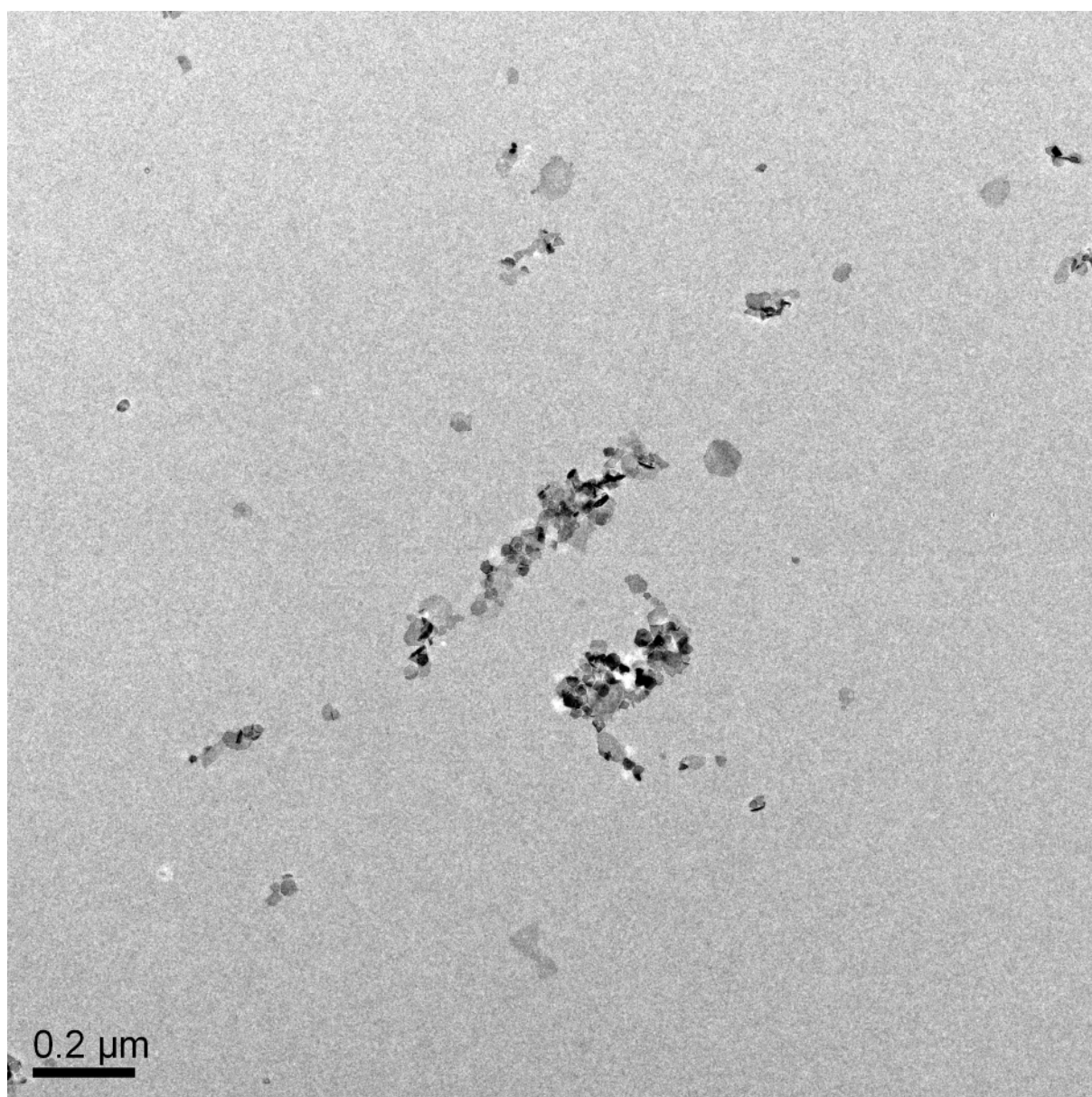


Fig.3-33 実証機で合成したニッケル反応物
合成条件; 圧力 30MPa , 温度 360

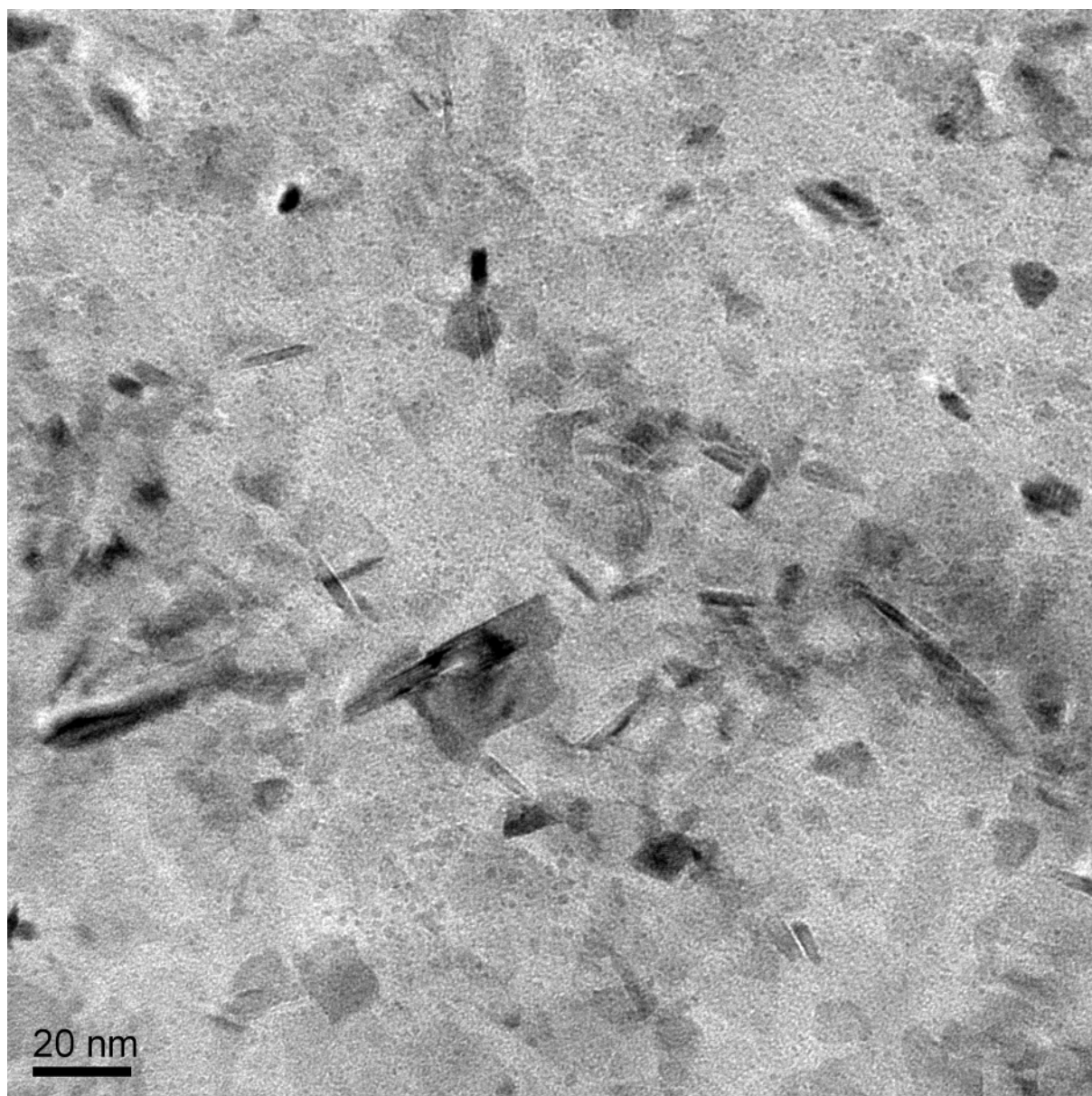


Fig.3-34 実証機で合成したニッケル反応物
合成条件; 圧力 30MPa , 温度 385

実証機で合成したニッケル反応物のTEM写真から、実証機においても実験機で合成したのと同様な形状の粒子が観察されており、同じ化合物が生成していると判断される。

第4章 種々の合成条件により作製された試料の透過電子顕微鏡観察

Ni-A

図1に Ni-A の明視野像および電子線回折像を示す。Ni-A の合成条件では、10 ~ 40 nm 程度の粒子サイズを持つ微粒子が観察された。また、針状と思われる粒子も同時に観察されていることから、この条件で合成された微粒子は、板状である可能性が示唆される。

電子線回折像からは、明瞭な回折リングが得られていることから、結晶性の良い微粒子であることが確認されている。さらに、上述の式より求めた面間隔 d は、中心から近いものから順に 4.11、2.8 および 1.88 であった。

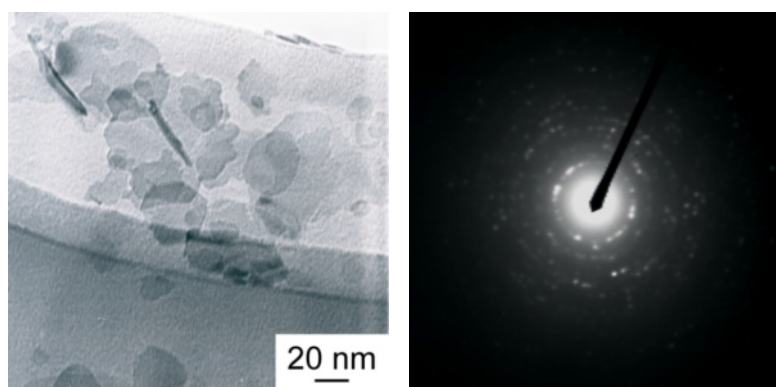


図 1 Ni-A 試料の明視野像および電子線回折像

図2に高分解能電子顕微鏡 JEM 2010 を用いて観察した微細組織および電子線回折像の結果を示す。高分解能電子顕微鏡による観察においても、10 ~ 50 nm の微粒子が観察された。また、明視野像中の回折条件が合っている微粒子(明視野像中の丸印)に対し、ナノ電子線回折像解析から、これらの微粒子は第一近接距離を基に計算したところ、いずれも面心立方晶系である酸化ニッケルであることが確認された。

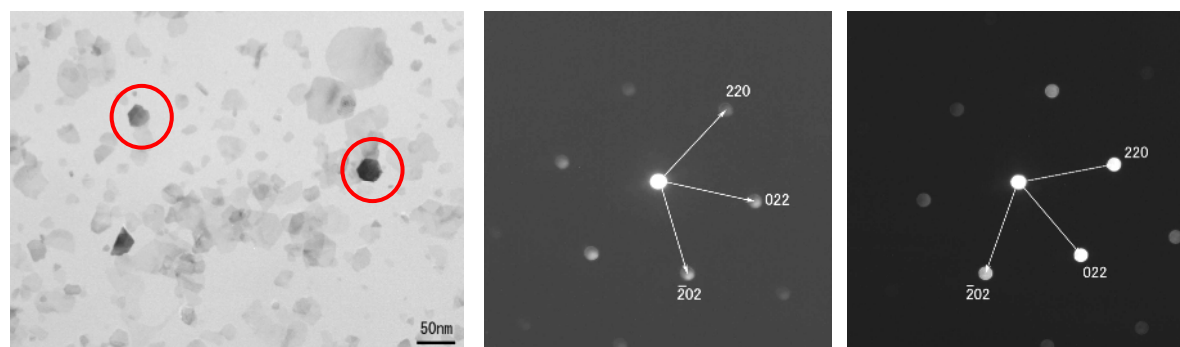


図 2 高分解能電子顕微鏡による Ni-A 試料の明視野像および電子線回折像

また、これらの微粒子に対して EDX 分析を行ったところ、図3に示すように、Ni および O が検出されていることから、得られた微粒子は NiO であると考えられる。

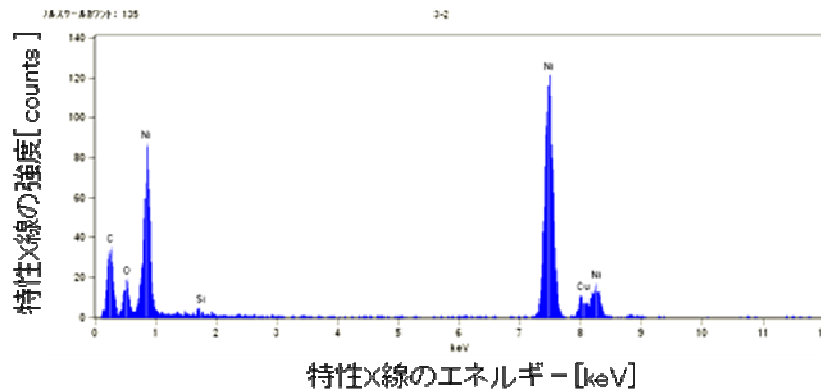


図 3 高分解能電子顕微鏡による EDX 分析

Ni-B

図 4 に Ni-B の明視野像および電子線回折像を示す。Ni-B の合成条件では、10 ~ 20 nm 程度の粒子サイズを持つ微粒子が観察された。

また、電子線回折像からは、結晶性の良い微粒子であることが確認され、さらに、算出された面間隔 d は、中心から近いものから順に 2.53、2.12 および 1.52 であった。これは、NiO のデータとよく一致しており、生成物は NiO であることが示唆される。

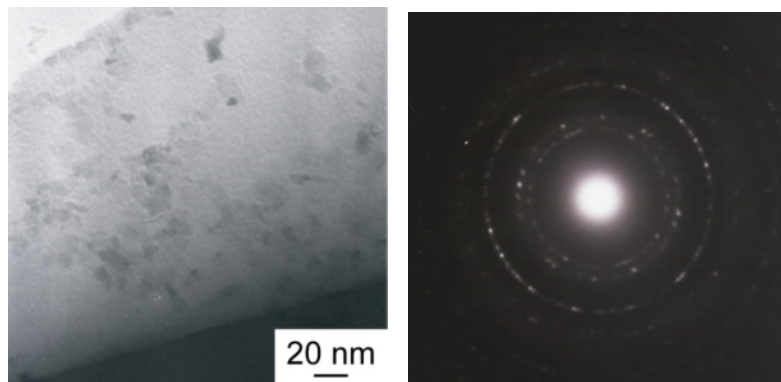


図 4 Ni-B 試料の明視野像および電子線回折像

Ni-C

図 5 に Ni-C の明視野像および電子線回折像を示す。Ni-C の合成条件では、Ni-B と同様に 10 ~ 20 nm 程度の粒子サイズを持つ微粒子が観察された。

また、電子線回折像から算出された面間隔 d は、中心から近いものから順に 2.46、2.14 および 1.52 であり、Ni-B とほぼ同等な値であった。これは、Ni-B と同様、NiO に近い値であることから、生成した微粒子は NiO であることが示唆される。

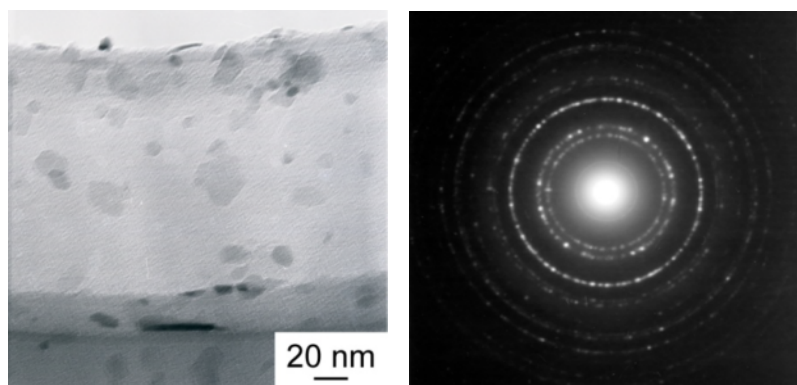


図 5 Ni-C 試料の明視野像および電子線回折像

Ni-D

図 6 に Ni-D の明視野像および電子線回折像を示す。Ni-D の合成条件では、これまでの合成条件とは異なり、100 ~ 200 nm 程度、厚さ 5 ~ 10 nm 程度の粒子サイズを持つ六角形の板状微粒子が観察された。

また、電子線回折像からは、明瞭な回折スポットが得られ、面間隔 d は、中心から近いものから順に 2.87、1.67 および 1.46 であった。

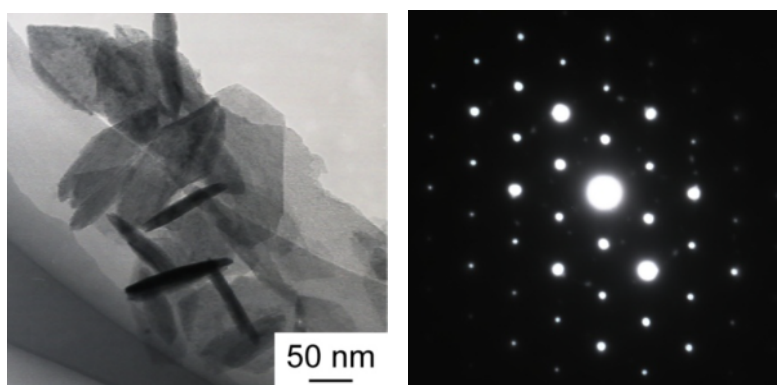


図 6 Ni-D 試料の明視野像および電子線回折像

Ni-E

図 7 に Ni-E の明視野像および電子線回折像を示す。Ni-E の合成条件では、50 nm 程度の立方体状および 20×50 nm 程度の角状の微粒子がそれぞれ観察された。

また、電子線回折像から算出された面間隔 d は、中心から近いものから順に 2.83、2.44 および 1.71 であった。

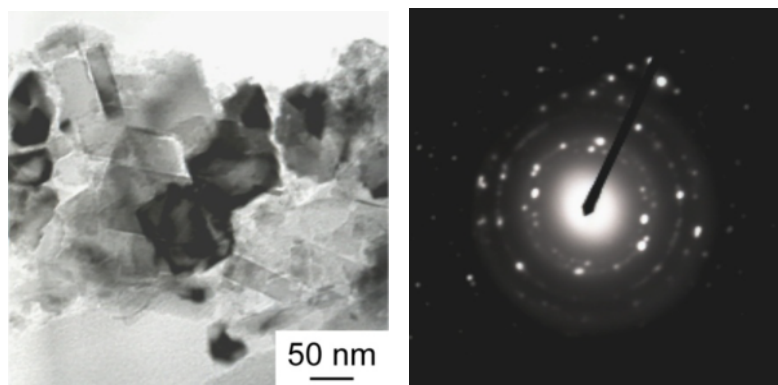


図 7 Ni-E 試料の明視野像および電子線回折像

Ni-F

図 8 に Ni-F の明視野像および電子線回折像を示す。Ni-F の合成条件では、Ni-E と同様な立方体状および角状の微粒子が観察されたが、粒子サイズは小さくなり、それぞれ 20 nm および 10×30 nm 程度であった。

また、電子線回折像から算出された面間隔 d は、中心から近いものから順に 2.89、2.57 および 1.7 であった。

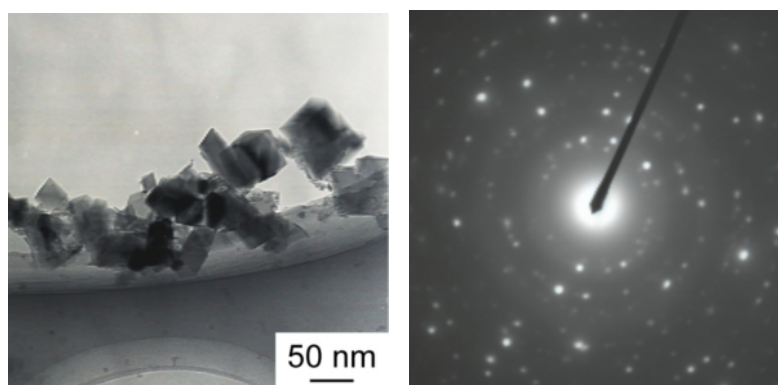


図 8 Ni-F 試料の明視野像および電子線回折像

Ni-G

図 9 に Ni-G の明視野像および電子線回折像を示す。Ni-G の合成条件では、10 ~ 20 nm 程度の粒子サイズを持つ微粒子が観察された。

また、電子線回折像から算出された面間隔 d は、中心から近いものから順に 2.37、2.05 および 1.43 であった。

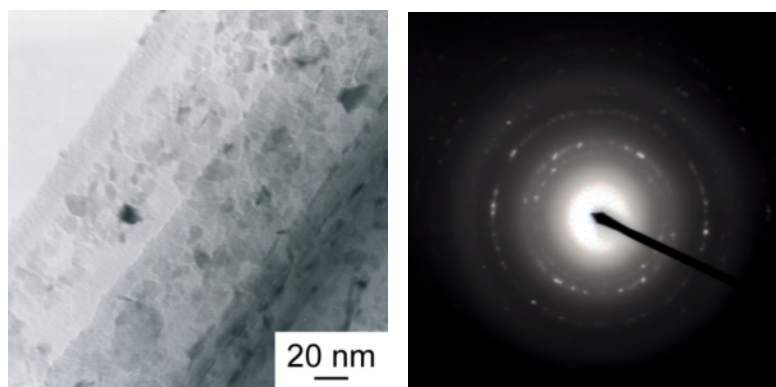


図 9 Ni-G 試料の明視野像および電子線回折像

Ni-H

図 10 に Ni-H の明視野像および電子線回折像を示す。Ni-H の合成条件では、10 ~ 20 nm 程度の粒状および長さ 50 nm 程度の針状の微粒子がそれぞれ観察された。

また、電子線回折像から算出された面間隔 d は、中心から近いものから順に 2.91、2.52 および 1.78 であった。

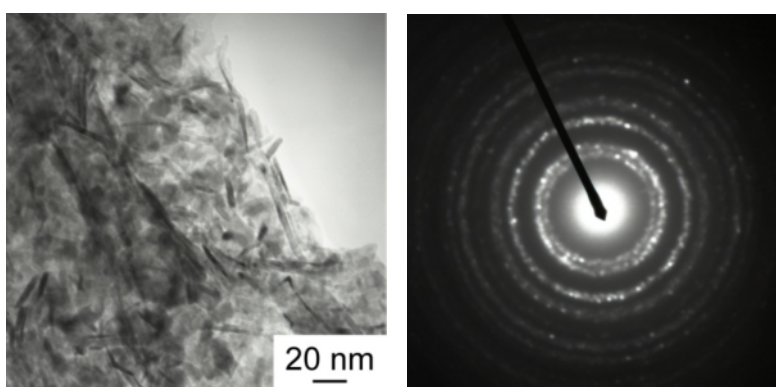


図 9 Ni-G 試料の明視野像および電子線回折像

今回の実験結果から、合成条件を変化させることにより、粒状や板状、針状など様々な形状および粒子サイズを持つ Ni 化合物が合成可能であることが明らかとなった。電子線回折像から、本実験で得られた試料中にはいくつかの相が混合していることが示唆される。そのため、今後、高分解能電子顕微鏡を用い、より絞られた視野で詳細な観察を行うことが必要であると考えられる。また、いくつかの合成条件で NiO の生成が確認されている。金属 Ni は容易に酸化被膜を生成することから、超臨界状態で生成した物質が、その後の環境下の影響を強く受けていることが示唆される。つまり、本実験において得られた NiO は超臨界状態では金属 Ni が生成し、その後の環境下で NiO になったと考えられる。そのため、超臨界状態よりもマイルドな条件下で同様な合成実験を行い、そこから得られる実験結果と合わせて生成相の同定をはじめ、超臨界における生成メカニズムの解明を進めていくことが、重要であると考えられる。

第5章 水熱法を用いたニッケル化合物の合成

1 はじめに

第3章で述べた超臨界水熱合成によるニッケル合成では、反応が急速に進むため反応の中間生成物を取り出して反応機構を調べることは難しい。そこで、反応機構を調べるためによりマイルドな水熱合成条件でニッケル合成を行い反応生成物を調べた。

2 結果

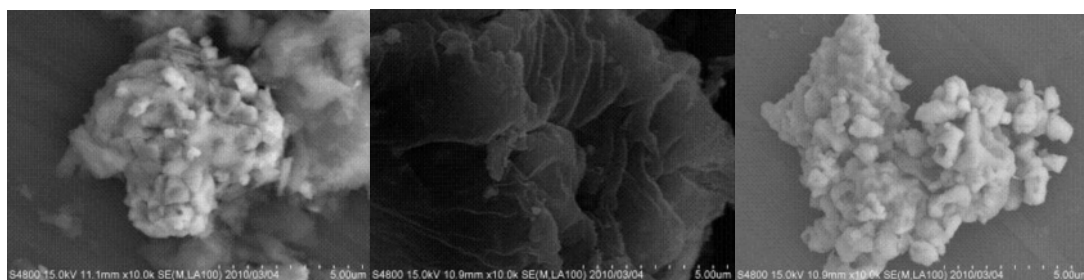


図1 水熱処理を行った試料の SEM 写真 (a)、(b)、(c)

図1に水熱還元処理した試料のSEM写真を示す。全ての写真において無定形な粒子が集合して2次粒子を形成していることが観察できた。

SEM観察及びXRDによる相同定結果から、水酸化ニッケルの蟻酸による200℃の水熱処理では、中間生成物を経て球状のニッケル粒子が生成している可能性が示唆された。

SEM画像及びXRDによる相同定結果から、蟻酸を用いた水酸化ニッケル粉末の240℃における水熱処理では200℃の水熱処理と比較して、短時間で中間生成物を含まない高純度のNi粉末を得ることが可能であることが分かった。

第6章 全体総括

本研究開発では、ディスプレイ用の透明導電性フィルムに用いるナノニッケル粒子を合成することを目的とし、種々の事項を検討した。その結果、以下に述べる知見を得ることができ本研究開発の目標を達成することができた。

適切な前処理を行うことにより、金属ニッケル合成に用いる原料(酢酸ニッケル)中の不純物を許容範囲に低減できる。

酢酸ニッケルとギ酸の混合水溶液を原料とし、合成用実験機によって種々の条件で合成を行い、金属ニッケルナノ粒子を合成できることが確認できた。また、金属ニッケル以外の副生成物として、酸化ニッケル(NiO)、水酸化ニッケル(Ni(OH)_2)も生成することが確認された。

金属ニッケルナノ粒子を大量合成するための実証機を作製して合成を行い、大量合成をする際の課題、装置の改良すべき点を明らかにすることができた。

本研究後の課題として、次の事項が挙げられる。

副生成物ができず、金属ニッケルのみが生成する合成条件の検討

高濃度の金属ニッケル分散液を作製する方法の検討

実証機による金属ニッケル粒子合成の継続試験

本合成方法のニッケル以外の金属への適用

本研究開発で得られた知見を基に、開発検討を継続して行いさらなる高機能・高付加価値製品の開発につなげたい。

以 上