

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420698

研究課題名(和文) 銀ナノ粒子/カーボンナノチューブ新規複合体とそれを用いる高透光性導電膜材料の開発

研究課題名(英文) Development of novel silver nanoparticle/carbon nanotube nanocomposite and highly transmittance conductive film

研究代表者

夏木 俊明 (NATSUKI, Toshiaki)

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授

研究者番号：10432171

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)： 銀ナノ粒子とカーボンナノチューブ(CTN)の両方の優れた特性を生かし、電子機器分野で使用するスクリーンパネル、薄膜トランジスタなど高透明性伝導膜の開発を行った。銀ナノ粒子の合成について、従来の方法では多量の有機溶媒が必要であり、高温で反応させることが求められていた。本研究では、低環境負荷、室温で焼成の可能な銀ナノ粒子の調製を成功した。また、銀ナノ粒子/CNT伝導膜を作成した。CNTの表面への銀ナノ粒子の接合は、柔軟なPETフィルム上において高透明・伝導膜が得られることが期待される。

研究成果の概要(英文)： A highly transparent conductive film used as a screen panel and a thin film transistor was developed in the field of electronic equipment by utilizing the excellent characteristics of silver nanoparticles and carbon nanotubes (CNT). The synthesis of silver nanoparticles was carried out generally using a large amount of organic solvent and high temperature process. In the present study, we successfully prepared silver nanoparticles at room temperature with low environmental load. A silver nanoparticle/CNT nanocomposites with was also prepared. The nanocomposite PET film using CNTs attached by silver nanoparticle can be expected to be highly transparent and conductive properties.

研究分野：ナノ複合材料、複合材料工学

キーワード：銀ナノ粒子 透明導電膜

1. 研究開始当初の背景

透明導電膜は、液晶、プラズマの各種フラットパネルディスプレイ、太陽電池、タッチパネルなどに広く使われている。これらの応用には、透明で導電性をもつITO(スズドープ酸化インジウム)がよく知られている。ITO薄膜を製造する方法として、スパッタリング、真空蒸着、ゾル・ゲル法、クラスタービーム蒸着、PLD(パルスレーザーデポジション)などの方法が挙げられるが、一般的なITOフィルムは機械強度が弱いため、可撓性ディスプレイ用途には制約がある。特に、高い温度の環境において、材料の脆性が顕著に現れる。また、フィルムの曲げが大きくなると、ITO薄膜の抵抗が著しく増加する。そのため、ITOに代わる新しい材料が必要となっている。銀ナノワイヤー薄膜、カーボンナノチューブ(CNT)薄膜はこのような脆性的な欠点を克服することができると考えられる。

銀ナノ粒子とカーボンナノチューブ(CTN)の両方の優れた特性を生かし、電子機器分野で使用するスクリーンパネル、薄膜トランジスタなど新規な高透明性伝導膜の開発が急務となっている。

2. 研究の目的

低コスト銀ナノ粒子の調製およびその銀ナノ粒子をカーボンナノチューブに接合させることによって、高機能な導電性複合材料を創成すること及びそれを用いて高強度や高透明性の導電膜を作成することを目的とする。銀ナノ粒子とカーボンナノチューブ(CTN)の両方の優れた特性を生かして得られた新規材料は、従来の透明導電膜(ITO膜)で困難なアプリケーションが期待できる。この材料を用いて作成する銀ナノ粒子/CNT複合体の薄膜は、高強度、高透明性、柔軟性、高導電性を持ち、スクリーンパネル、薄膜トランジスタ、電解放出デバイスへの応用が期待できる。

3. 研究の方法

(1) 銀ナノ粒子の調製には、比較的安価な銀の化合物を二種類の還元剤を用いて、常温かつ短時間で、簡単に分離できるプロセスにより、直径10nm以下の粒径分布の狭い銀粒子を得ることができる銀ナノ粒子の作製法を見出した。この方法は、特殊な溶媒を使用する必要がなく、主原料として硝酸銀を用いていることから低コスト、低環境負荷、操作簡便という特徴を持っている。

(2) 銀ナノ粒子/CNT電気伝導薄膜の準備プロセスについて、CNT表面に銀ナノ粒子を接合させるため、CNTを酸化処理することで、負に帯電したカルボキシル基(-COOH)を導入する。CNTの表面に改質を行う。縮合剤により、表面縮合反応が起こらせ、CNTの表面に銀ナノ粒子を接合させる。

(3) 銀ナノ粒子の同定には、UV-可視吸収分光法、粒度分布計、走査型電子顕微鏡(SEM)、

透過型電子顕微鏡(TEM)、エネルギー分散型X線分光分析(EDS)、フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)などを用いて構造を同定し、銀ナノ粒子の生成メカニズムを解明する。

4. 研究成果

本研究では、低コスト銀ナノ粒子の調製およびその銀ナノ粒子をカーボンナノチューブに接合させることによって、高機能な導電性複合材料を創成すること及びそれを用いて高強度や高透明性の導電膜を作成することを目的とする。得られた主な結果は以下にまとめる。

(1) 銀ナノ粒子/CNTナノ複合材料を創生するため、まず、銀ナノ粒子を調製した。作製した銀ナノ粒子におけるX線光電子分光法(XPS)の分析結果をFig.1に示す。Ag3dおよびAg3pのピークの存在は銀ナノ粒子の形成を証明する。また、銀のコアスペクトル(Fig.2)より、Ag3d_{5/2}およびAg3d_{3/2}のピーク間の差が6eVを示した。この6eVの差は結晶銀の性質によるものである。

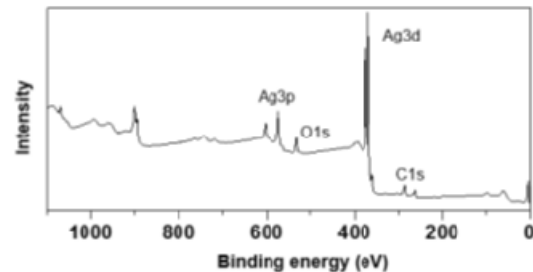


Fig.1 XPS survey spectrum of silver nanoparticles

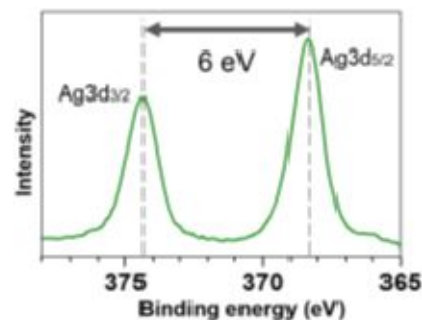


Fig.2 XPS survey spectrum of Ag 3d core level of silver nanoparticles

本研究の銀ナノ粒子の調製では、ポリビニルアルコール(polyvinyl alcohol, PVA)樹脂の水溶液、或いは没食子酸(gallic acid)を利用する二つ方法で硝酸銀の還元し銀ナノ粒子の調製に成功した。主な特徴は、有機溶剤を使わないので、銀粒子が溶剤から分離しやすくなった。主原料として硝酸銀を用いていることから低コスト、環境負荷が少ない低温あるいは室温で焼成することが可能である。銀ナノ粒子の調製において、ア

ミン酸と還元剤は銀ナノ粒子の粒子径および電気伝導に影響を与える。Table. 1 に示すように、得た銀ナノ粒子は 15nm 以下に、極めて小さくてできる。また銀ナノ膜は高い伝導率であることを示した。

Table 1 Comparison of different amines and reducing agent

Sample (No.)	Amine	Reducing agent	Average particle size (nm)	Volume resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)
1	Et ₃ N	Gallic acid	10	5.6×10^4
2'	Et ₃ N	Gallic acid	15	1.7×10^4
3	DMAE	Gallic acid	3	1.1×10^4
4	Et ₃ N	Dodecyl gallate	15	1.7×10^3
5	Et ₃ N	Dihydroxybenzoic acid	8	4.8×10^4

*Sample has a different order of addition from Sample 1

(2) 銀ナノ粒子 (Ag) /カーボンナノチューブ (CNT) 複合体の合成に成功した。CNT は優れた電気伝導性を持つため、それを用いた Ag/CNT ナノ複合体を作成し、透明導電材料とする。調製した Ag ナノ粒子を CNT に化学的結合は、以下のようなステップを含めて成功した。a) CNT 表面に銀ナノ粒子を接合させるため、CNT を酸化処理することで、負に帯電したカルボキシル基 (-COOH) を導入する。b) CNT の表面に改質、および縮合剤により、表面縮合反応を起こさせ、CNT の表面に銀ナノ粒子を接合させる。この合成プロセスを Fig.3 に示した。また、作製した Ag/CNT ナノ複合体の TEM 画像を Fig. 4 に示した。10 nm 以下の Ag ナノ粒子が CNT に均一に付着していることが分かった。また、銀ナノ粒子に結晶格子が見られ、その結晶格子の間隔が 2.36 Å であった。これは銀の結晶構造である面心立方格子構造の (111) と一致することが分かった。

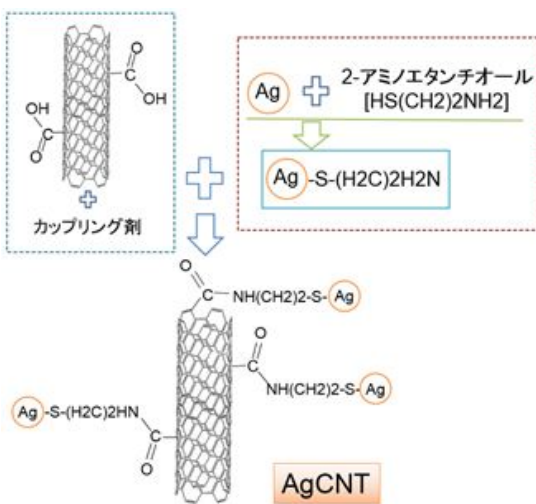


Fig.3 Illustration of preparation of Ag/CNT nanocomposites

(3) スプレー法により、ポリエチレンテレフ

タレート (PET) 膜の表面に CNT をコーティングすることで TCF_CNT (TCF: Transparent Conductive Film) を作製した。ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 除去を確認するため、未処理の TCF_CNT (TCF_CNT_Untreated)、水処理を行った TCF_CNT (TCF_CNT_Water) および酸処理を行った TCF_CNT (TCF_CNT_Acid) を作製した。また、CNT を用いたコーティング液の量を 0.75, 1.5, 3.0 mL にし、3 種類の TCF_CNT を作製した。それぞれ TCF_CNT_0.75 mL, TCF_CNT_1.5 mL, TCF_CNT_3.0 mL と表記する。Fig.5 は、TCF_CNT の透過率と波長の関係を示した。TCF_CNT を 0.75 mL 使用したものの透過率は 91 %、TCF_CNT を 1.5 mL 使用したものの透過率は 83 %、TCF_CNT を 3.0 mL 使用したものの透過率は 80 % となった。以上より 3 mL の塗布が最大量であることが分かる。結果として、未処理の TCF_CNT に酸処理を行うことで SDS を完全に取り除くことができ、TCF_CNT 0.75 mL の表面抵抗率は 9.3×10^4 /sq., TCF_CNT 1.5 mL の表面抵抗率は 2.6×10^4 /sq., TCF_CNT 3.0 mL の表面抵抗率は 9.6×10^3 /sq. となった。

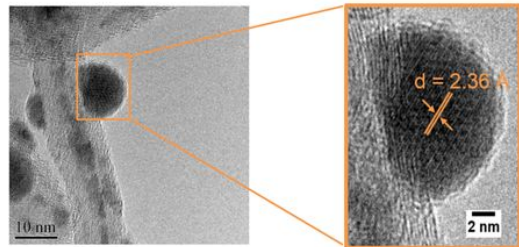


Fig.4 TEM micrographs of Ag/CNT nanocomposites

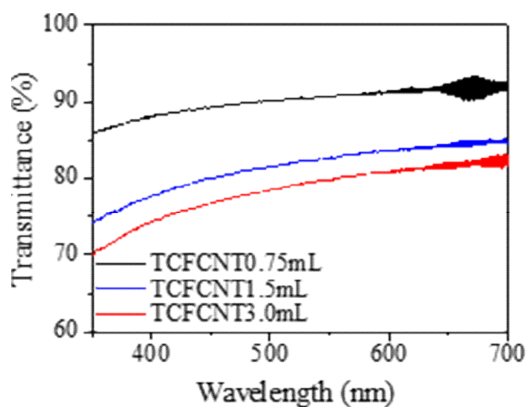


Fig.5 Optical transmittance of TCF_CNT 0.75mL, TCF_CNT 1.5mL and TCF_CNT 3mL

Ag/CNT をコーティング剤として使用した TCF_Ag/CNT では Ag/CNT の分散性により、作製した TCF_Ag/CNT の電気抵抗の測定が出来なかった。しかし、Ag/CNT 自体については今後ナノ複合材料として期待のできる材料である

と言える。AgCNT の分散性を向上させ、TCF AgCNT を作製することで、柔軟性、高い電気特性、透明性を兼ね備えた TCF の作製が可能であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

1. J.Natsuki, T.Natsuki, and Y.Hashimoto, A simple approach to synthesize silver nanoparticles and their electrical conductive property, International Journal of Materials Engineering, Vol.5, pp.129-132 (2016). 査読有
2. G.J.H.Melvin, J.Natsuki, Q.-Q.Ni, T.Natsuki, Z.Wang, S.Morimoto, M.Fujishige, K.Takeuchi, Y.Hashimoto and M.Endo, Ag/CNT nanocomposites and their single- and double-layer electromagnetic wave absorption properties, Synthetic Metals, Vol.209, pp.383-388, 2015. (Corrigendum: Vol.215, pp.26, 2016.) 査読有
3. J.Natsuki, T.Natsuki and Y.Hashimoto, Synthesis of Ag/CNTs nanocomposites and their electrical property, International Journal of Engineering Sciences & Research Technology, Vol.5, pp.660-666 (2016) 査読有
4. T.Natsuki and J.Natsuki, One-step synthesis of silver nanoparticles using low molecular weight compounds at room temperature, International Journal of Materials Engineering and Technology, Vol.13, pp.109-119 (2015). 査読有
5. J.Natsuki, T.Natsuki, Y.Hashimoto, A review of silver nanoparticles: Synthesis methods, properties and applications, Inter. J Mater. Science and Applications, Vol.4, pp.325-332 (2015). 査読有

[学会発表](計7件)

1. J.Natsuki, T.Natsuki and Y.Hashimoto, An effective sintering method of silver nanoparticles with flash light, The 7th International Conference on Advanced Materials Research, January 20-22, 2017, Hong Kong, China
2. J.Natsuki, T.Natsuki and Y.Hashimoto, Synthesis of Ag/CNT nanocomposites and their electrical property, Beijing 17th International Conference on "Engineering & Technology, Computer, Basic & Applied Sciences", August 23-24, 2016, Beijing, China.
3. 木虎宏太 夏木潤 夏木俊明 倪慶清, 高導電性材料としての銀ナノ粒子の創成および特性評価, 第7回日本複合材料合同会議, 3月16-18日, 京都(2016)

京都府民総合交流プラザ

4. J.Natsuki, T.Natsuki and Y. Hashimoto, A simple approach to synthesize silver nanoparticles and their electrical conductive property, "International Symposium on Engineering and Natural Science" (ISEANS) August 12-14, 2015, Beijing, China.
5. 鈴木悠介, 夏木俊明, 倪慶清, 銀ナノ粒子/カーボンナノチューブ複合体における透明導電膜の作製と特性評価, 第6回日本複合材料合同会議, 2015年3月4-6日, 京都, 東京理科大学葛飾キャンパス
6. T.Natsuki and J.Natsuki, One-step synthesis of Silver nanoparticles using low molecular weight compounds at room temperature, The 3th International Conference on Energy and Environment-Related Nanotechnology (ICEEN2014), October 24-27, 2014, Beijing, China.
7. T.Natsuki, Y.Suzuki, J.G.H.Melvin and Q.-Q.Ni, Carbon nanotube decorated with silver nanoparticles and its electromagnetic wave absorption properties, (CJCC-11), October, 18-22, 2014, Chongqing, China.

6. 研究組織

(1)研究代表者

夏木 俊明 (NATSUKI, Toshiaki)
信州大学・学術研究院繊維学系・准教授
研究者番号: 10432171

(2)研究分担者

倪 慶清 (NI, Qing-Qing)
信州大学・学術研究院繊維学系・教授
研究者番号: 00252544

夏木 潤 (NATSUKI, Jun)
信州大学・先鋭領域融合研究群カーボン科学研究所・研究員
研究者番号: 00768319