

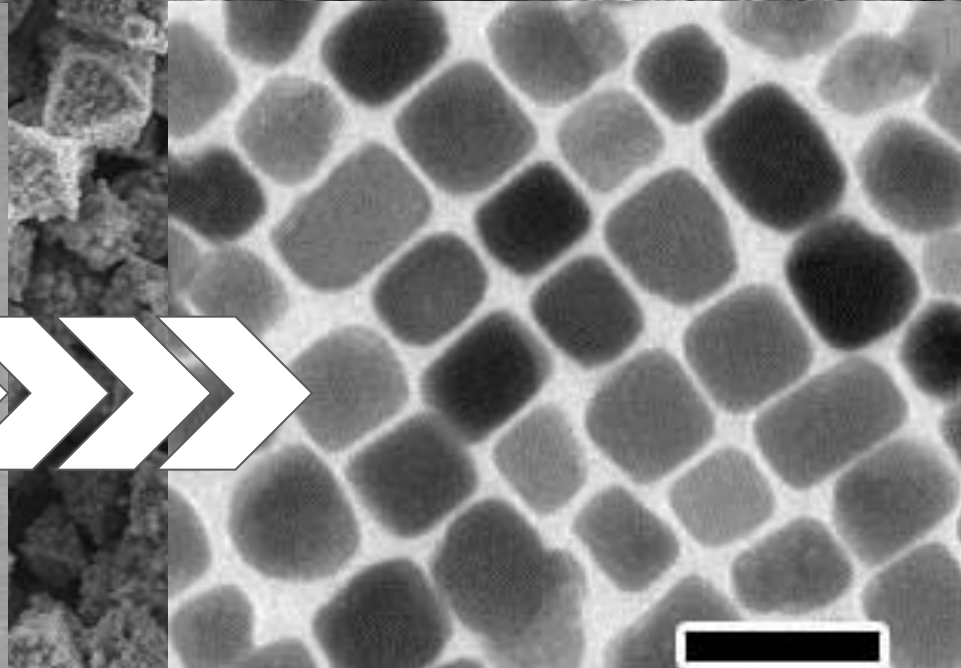
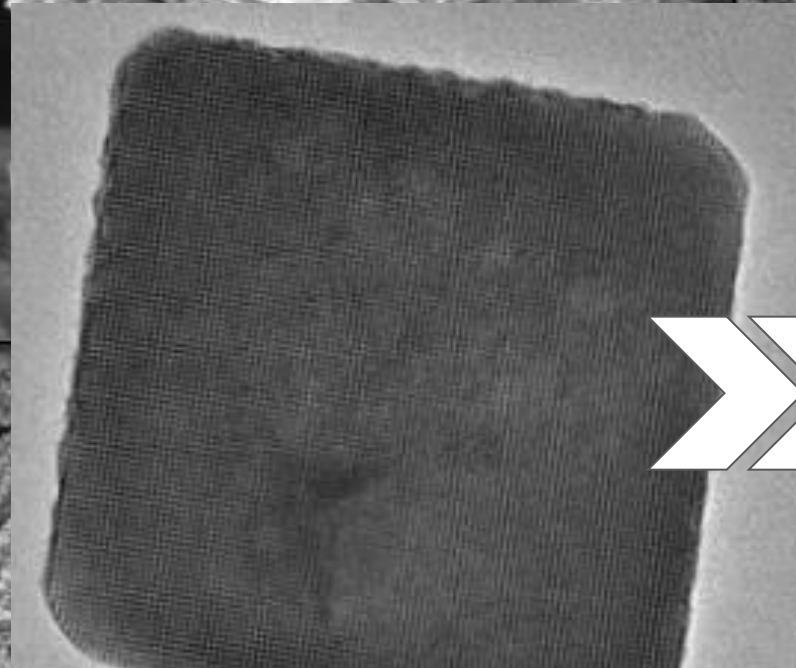
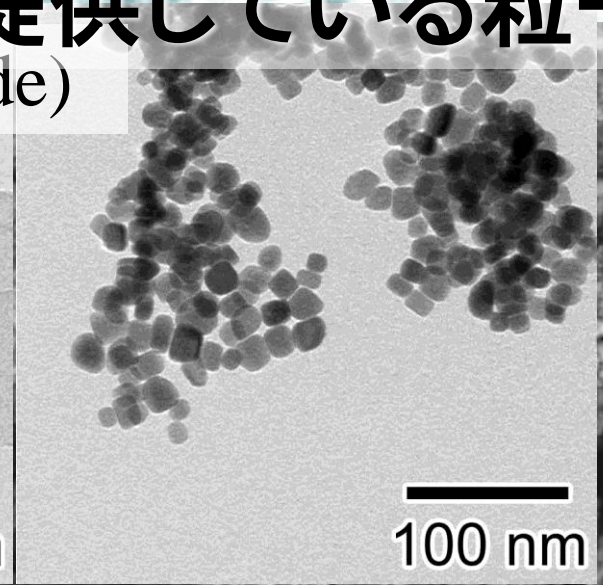
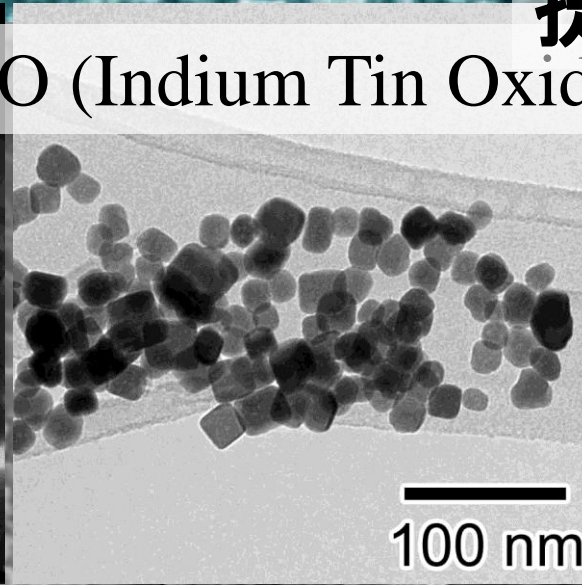
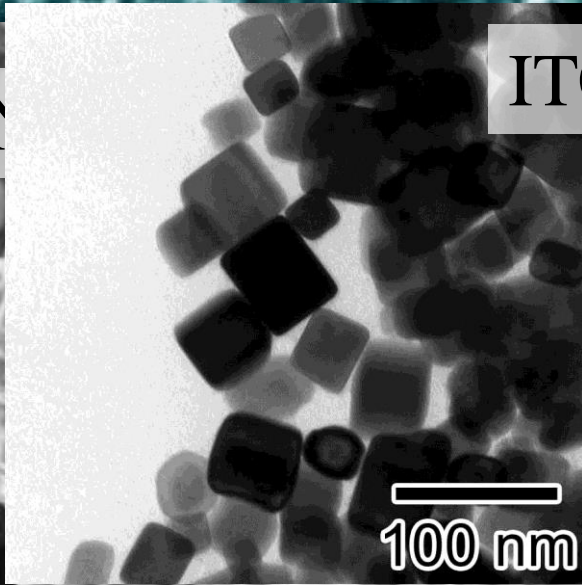
# 微粒子・ナノ粒子の液相合成 ～サイズ・形態精密制御と大量合成～

東北大学多元物質科学研究所  
村松淳司

<http://res.tagen.tohoku.ac.jp/mura/>  
E-mail: [mura@tagen.tohoku.ac.jp](mailto:mura@tagen.tohoku.ac.jp)

# 提供している粒子

ITO (Indium Tin Oxide)



美しい粒子を大量に！ ~ 100g/L.

50 nm



“Beauty” is the ultimate goal.

---

We pursue “Well defined” materials.

**テイラーメイドで、ナノ粒子を提供していきます**

**インジウムスズ酸化物 = ITO**

**透明導電性酸化物**

**ナノインク**

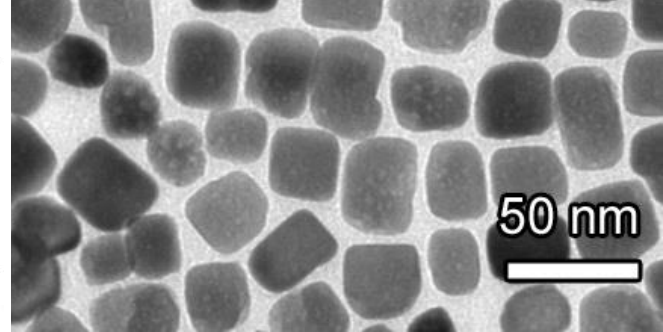
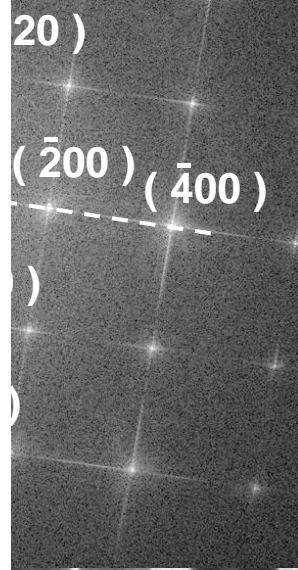
**プリンテッドエレクトロニクス**

**次世代 太陽電池用電極**

**次世代 スマートフォン**



# 研で開発したITO粒子



# スーパー用ITOナノインク

# 薄型テレビ画面の材料「ITO」 安定微粒子合成に成功

東北大  
希少金属節約可能に

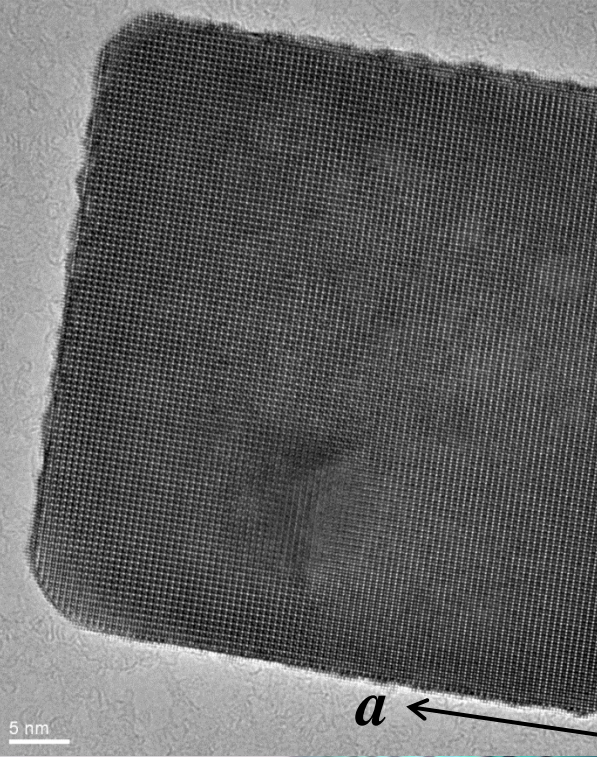
東北大多元物質科学研究所の村松淳司教授（工業物理化学）のグループはDOWAエレクトロニクス（東京）と共同で、液晶ディスプレイなどの透明導電膜に利用されるインジウム・スズ酸化物（ITO）の安定した微粒子合成に成功した。生成手法は希少金属のインジウム使用量も抑えられ、効率的な塗布成膜法への応用が期待される。

ITOは、液晶やプラズマなど電子ディスプレイの透明導電膜の材料として広く普及。透明導電膜のほとんどは、電子を

以下の粒子を使用することから分散剤が必要となり、塗料の質低下による塗りムラや導電性の維持が課題となっていた。グループは、多元研が開発した単分散粒子合成法「ゲルソール法」を用いて、五十〜百ナノメートル立方体ITO微粒子の合成を実現した。

粒子の表面電位を制御することで導電性も確保し、生成過程ではインジウム含有率を減らすことも可能だといっ。中国などからの輸入に依存しているインジウムは、薄型テレビの大型化に伴い需要が急増。将来的には供給不足も懸念されている。

村松教授は「小さな晶用の透明導電膜に手法。実験室規模で合成できるので、無駄を減らし、生産の向上も図れる」としている。



2014/1/30

# ITOナノ粒子合成

## オートクレーブを用いた粒子合成





# 合成時の変化



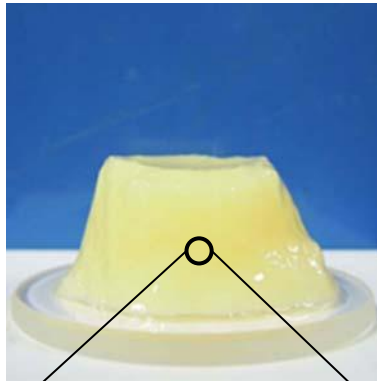
合成条件: TMAH ( 塩基試薬 ) 2.0 M, 250 °C

初期溶液



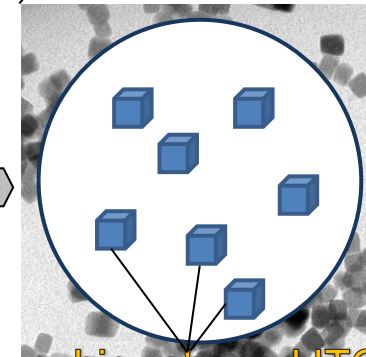
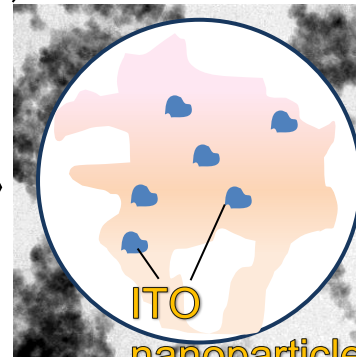
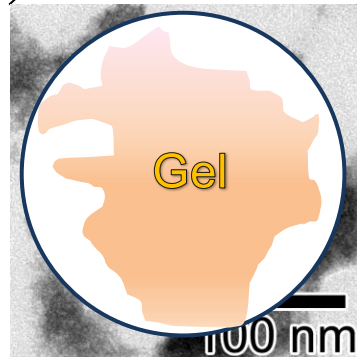
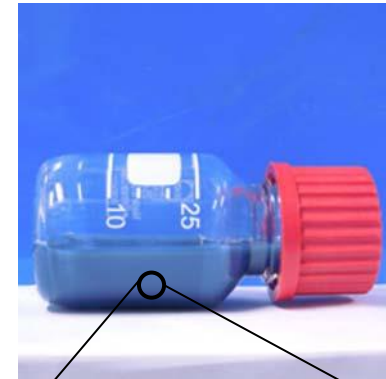
250 °C  
1 h

黄色のゲル形成



250 °C, 95 h

ITO ナノ粒子



ゲル生成条件

TMAH conc. 2.0, 2.5 M ···○

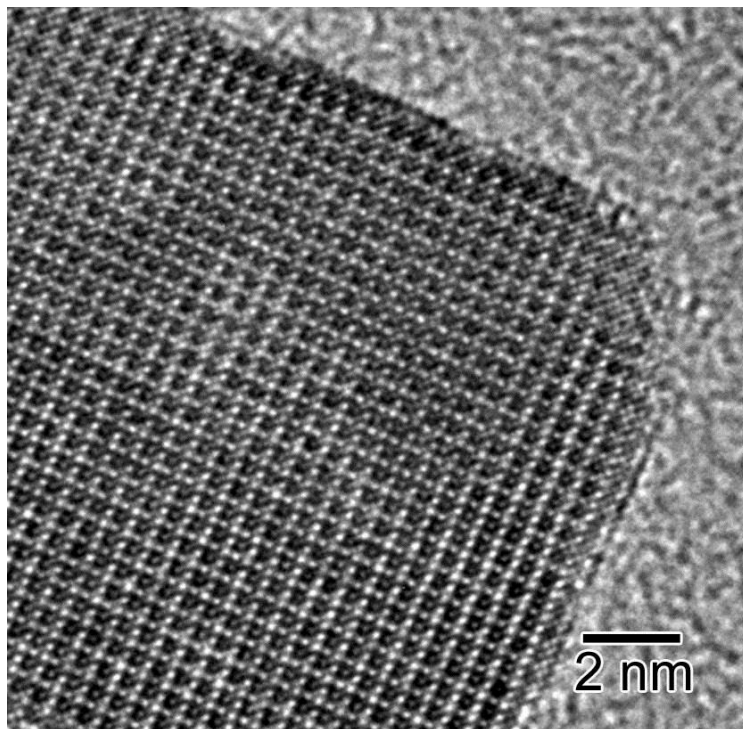
TMAH conc. 1.5 M ···× NaOH system ···×

最初のゲル生成が単分散粒子生成の必須条件

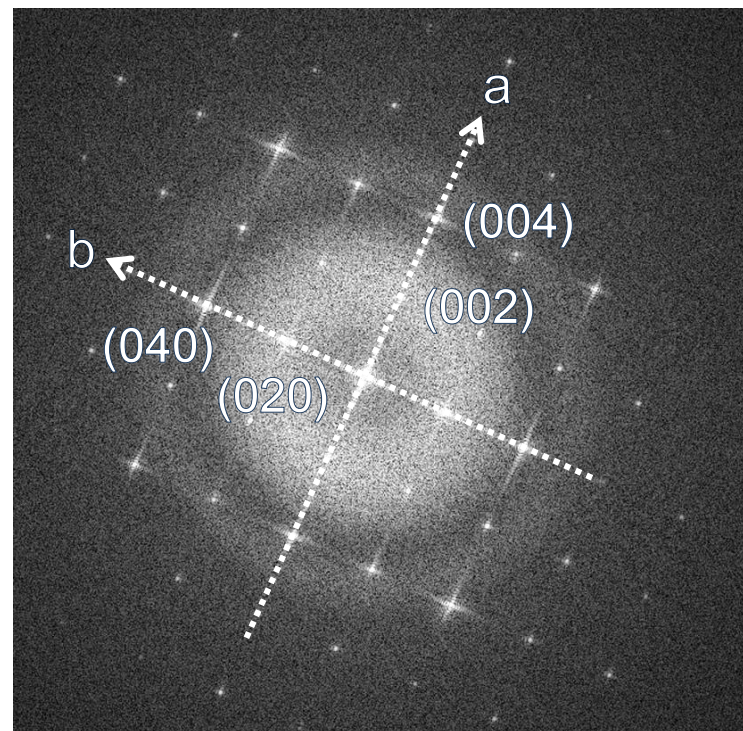
# 高分解能 透過電顕



HR-TEM image



FT image

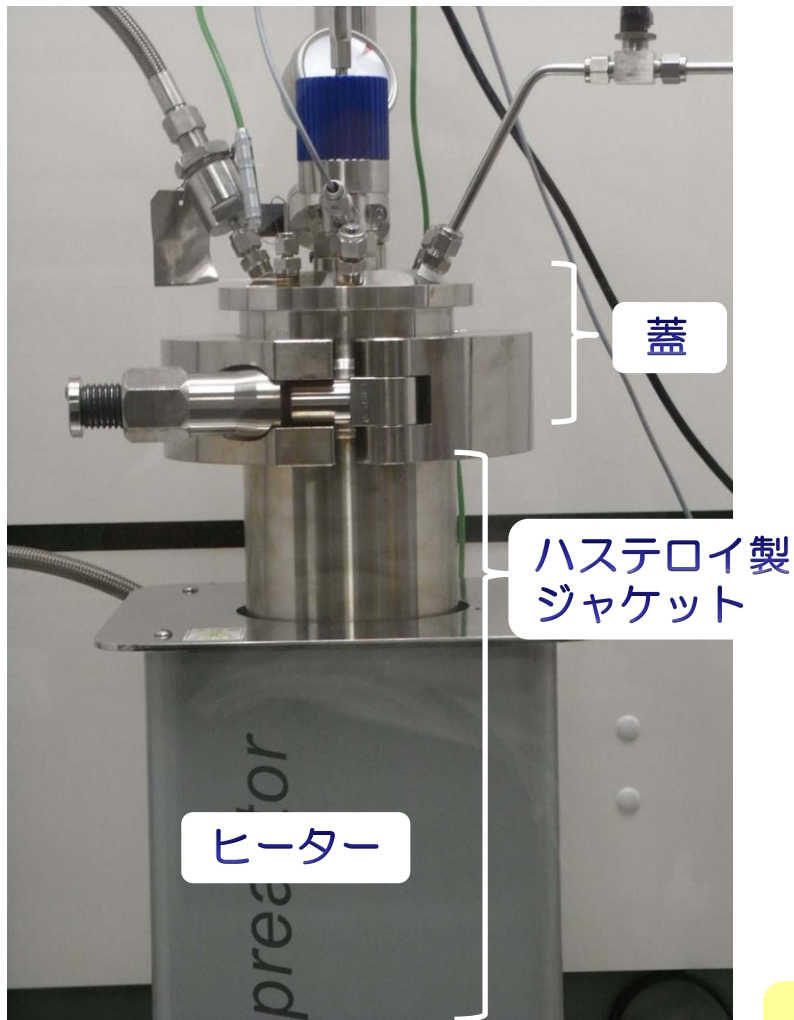


- HR-TEM image ⇨ 粒界が観察されない ⇨ 単結晶
  - FT image ⇨  $a, b, c$  軸方向に成長  
ストリーク ⇨ すずドーピングあるいは酸素欠陥
- {200} 面に囲まれた単結晶ITOナノ粒子**



# 大型リアクターを用いた透明導電性ナノ粒子大量合成

## 大量合成装置



テフロン内筒  
(2000 mL)

合成量: ~30 g

>>

通常リアクタ容量  
(23 mL)

合成量: ~0.3 g



温度: ~250 °C

耐圧: 100 bar

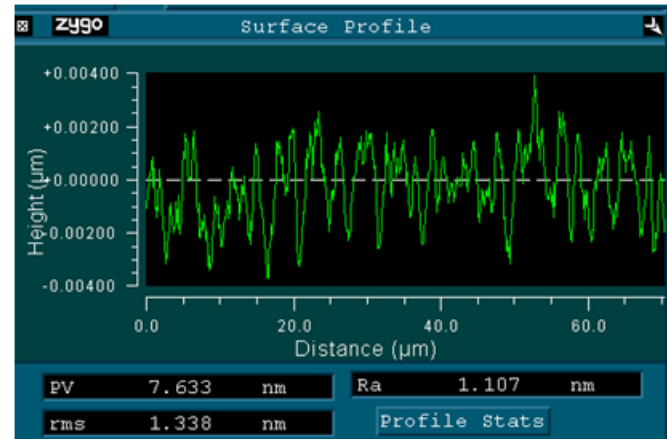
2014/1/30

● ラボの 100 倍スケール  
→ インク評価可能な ITO ナノ粒子合成

## ITO ナノ粒子インク化

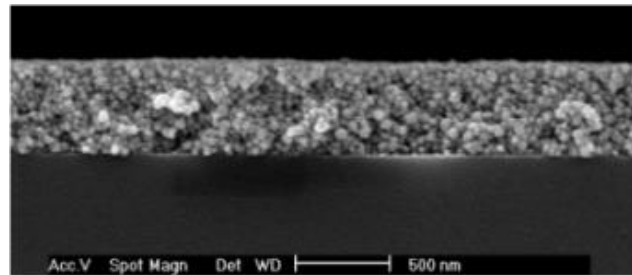


ITO ナノインク



**Ra: 1.1 nm**

レーザー干渉計による ITO 塗布膜の Ra 測定結果



ITO インク塗布膜断面写真



ITO インク IJ 吐出の様子

### インクジェット塗布用 ITO ナノインク

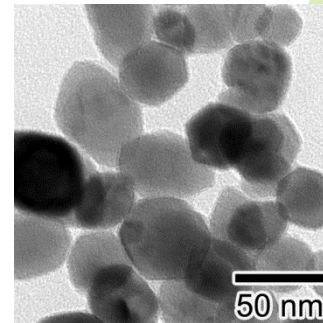
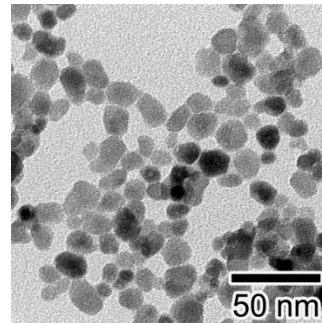
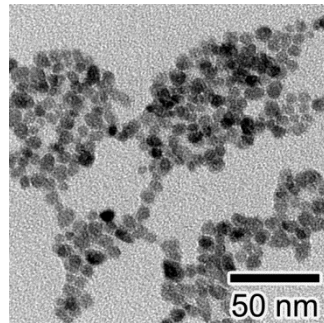
- 膜厚 100 nm 以下均一塗布
- 透過率 90% 以上
- ヘイズ 1% 以下
- 抵抗値  $10^{-2} \Omega \text{ cm}$  前半達成



# ITO代替ナノインク

## ITO代替材料も研究対象

- ▶ AZO = Aluminum doped Zinc Oxide
- ▶ GZO = Gallium doped Zinc Oxide
- ▶ ATO = Antimony doped titanium oxide



# ニオブ酸ナトリウムカリウム $\text{NaNbO}_3$

非鉛圧電酸化物

圧電アクチュエーター

インクジェットヘッド

コンパクトカメラ用駆動装置

車の燃料噴射装置



# 「無鉛」実用化へ一歩

## 圧電セラミックス

### 高性能無鉛

川下

実用化技術

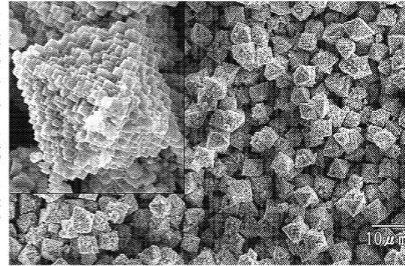
# 「無鉛」実用化へ一歩

東北大多元物質科学研究所の村松淳司教授（材料科学）と鹽江澄志准教授（同）らの研究グループは、鉛系材料を使わない圧電セラミックスの新しい製造法を開発した。従来の製法に比べて性能の制御が容易になる。現在は鉛系材料の製品が主流だが、村松教授は「原料に鉛を含まないため、実用化が進めば環境汚染の心配もなくなる」と話している。

## 東北大が新製法開発

村松教授は、単分散した後、二〇〇度で反応させた後、粒子のサイズを揃える「ゲルゾル法」を用いた。二酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）と鉛（Pb）の複酸化物の「ペロブスカイト」構造を持つ圧電セラミックスの製造法を開発した。従来の製法に比べて性能の制御が容易になる。現在は鉛系材料の製品が主流だが、村松教授は「原料に鉛を含まないため、実用化が進めば環境汚染の心配もなくなる」と話している。

新製法で合成された無鉛圧電セラミックス粒子。左上は粒子1個の拡大画像

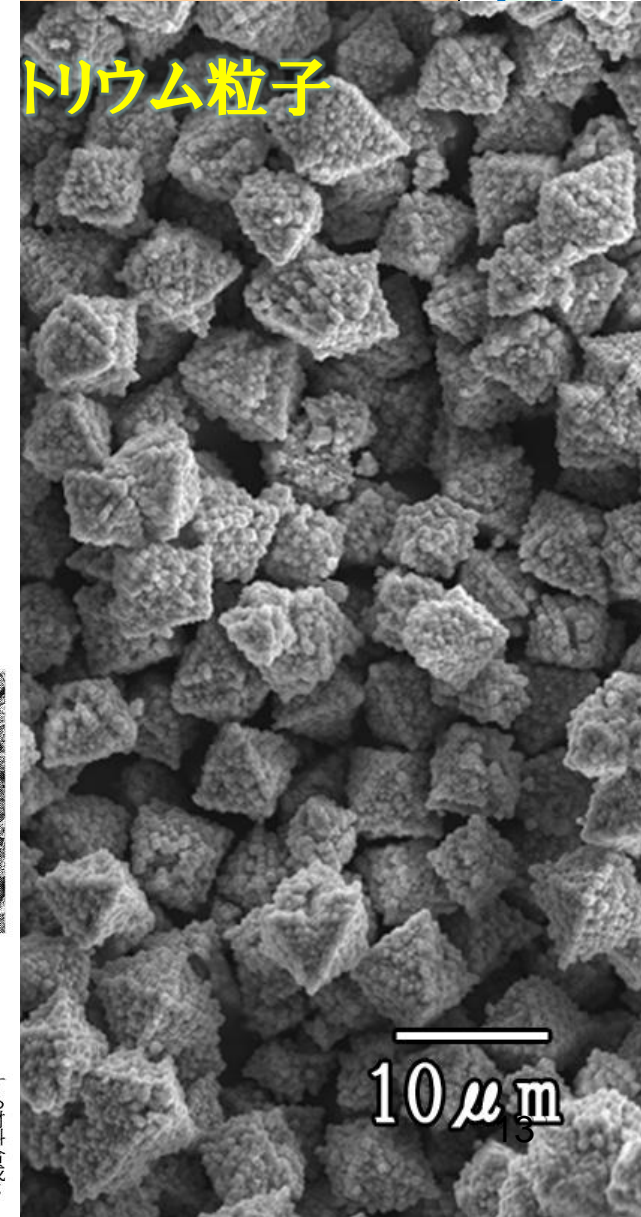


は、原料を混合して焼成材料を使った圧電セラミックスは、有害な酸化鉛を含んでいる。ただ、均一に混ぜることは難しい。新製法は、固相法の欠点を解消し、鉛系材料の問題点を一度に解消できる。早くから実用化されて

## 粒子均一 制御容易に

村松教授は「原料割合を変えることで用途別の圧電セラミックス製造も可能になる」と話している。圧電セラミックスに力を加えると、逆起電力効果や変換素子、液晶ディスプレイなどに広く使われる。現在主流の鉛ペロブスカイト構造の圧電セラミックスは、有害な酸化鉛を含んでいる。新製法は、固相法の欠点を解消し、鉛系材料の問題点を一度に解消できる。早くから実用化されて

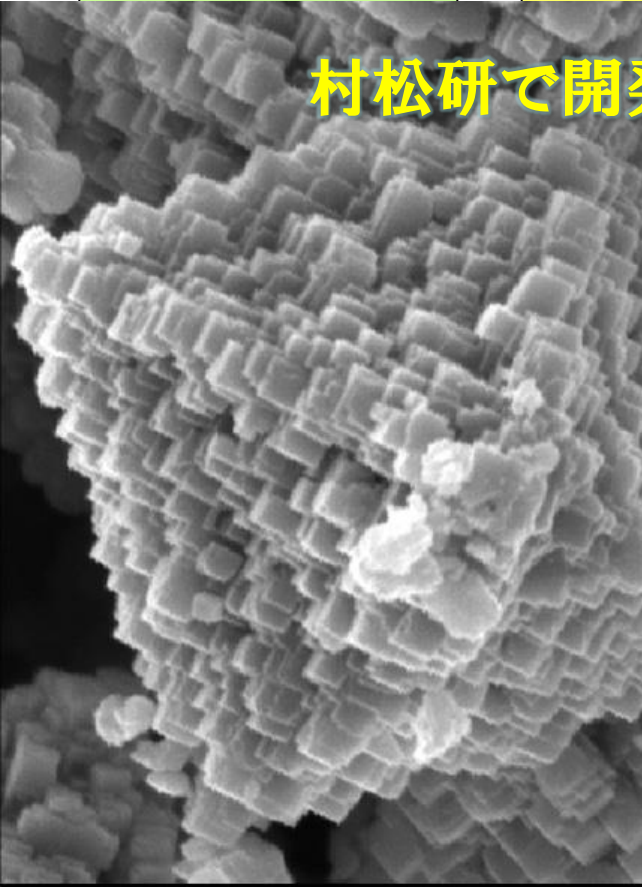
## トリウム粒子



ナノテクノロジー

アク

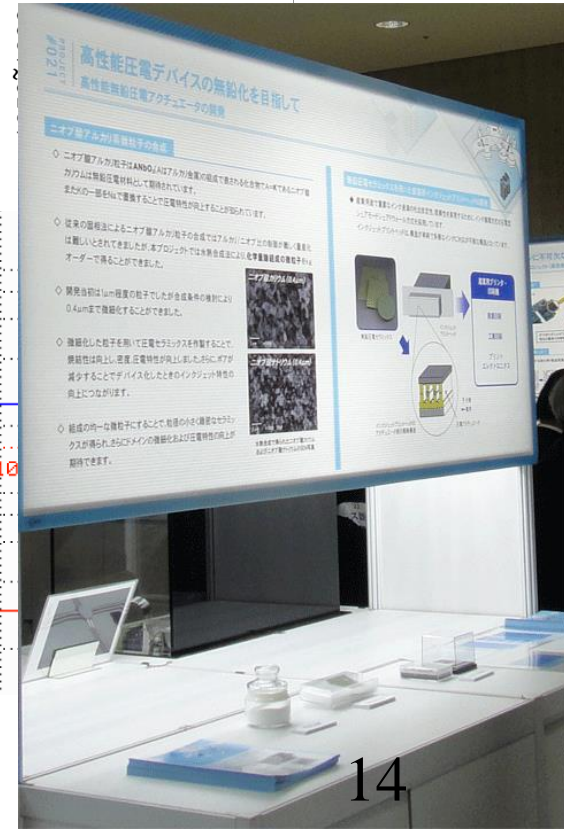
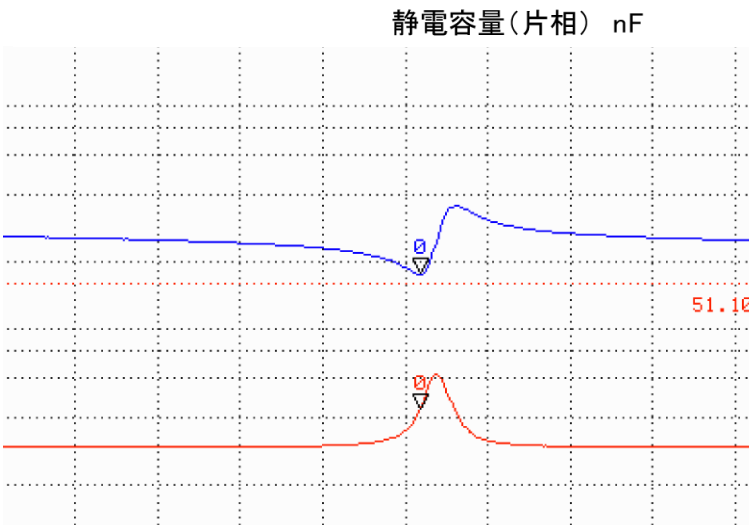
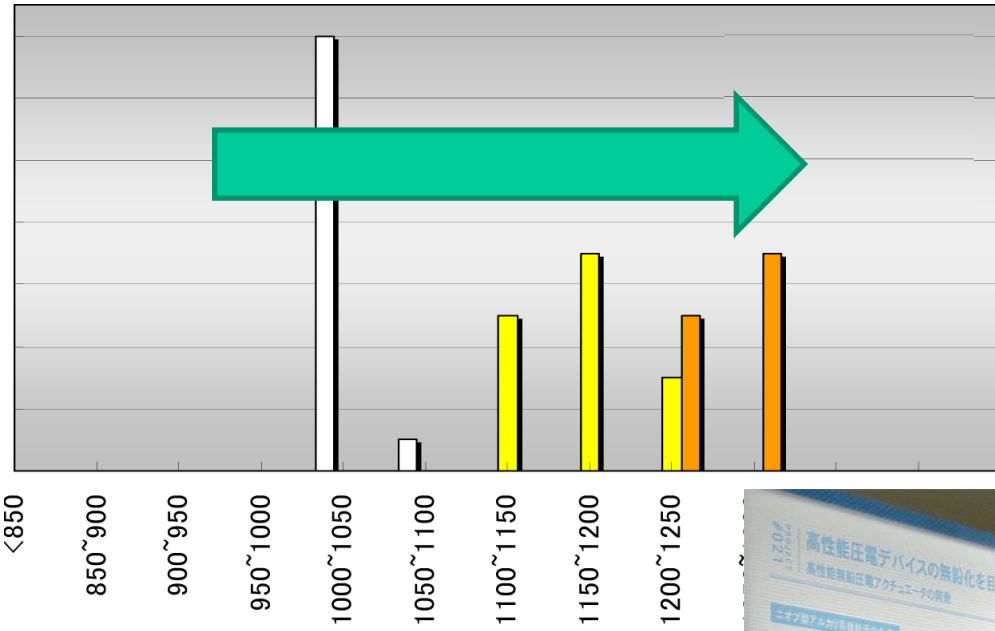
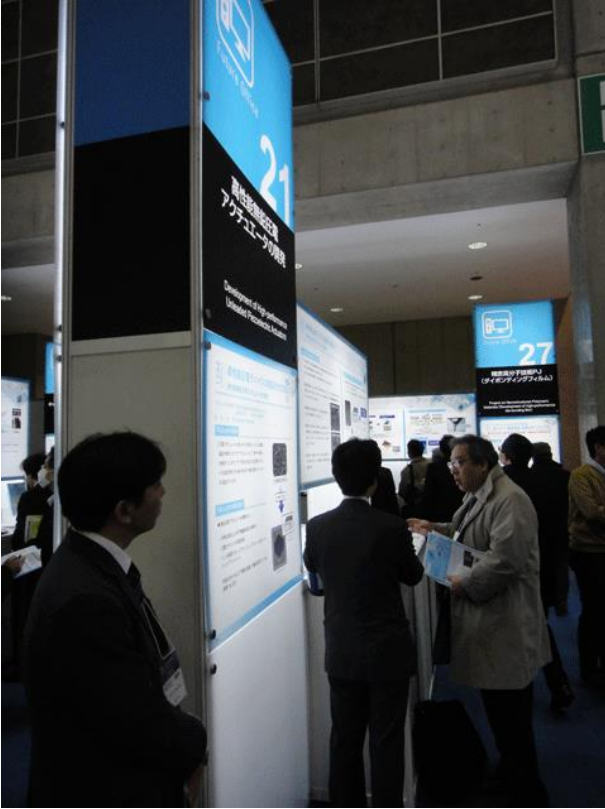
## 村松研で開発



2014/1/30

川上

# インクジェットヘッド、カメラモータ用圧電材料





# 非Pt系燃料電池電極 Ni(B)C

PEFC: 固体高分子形燃料電池  
正極触媒 Pt代替材料開発

# PEFC: 固体高分子形燃料電池

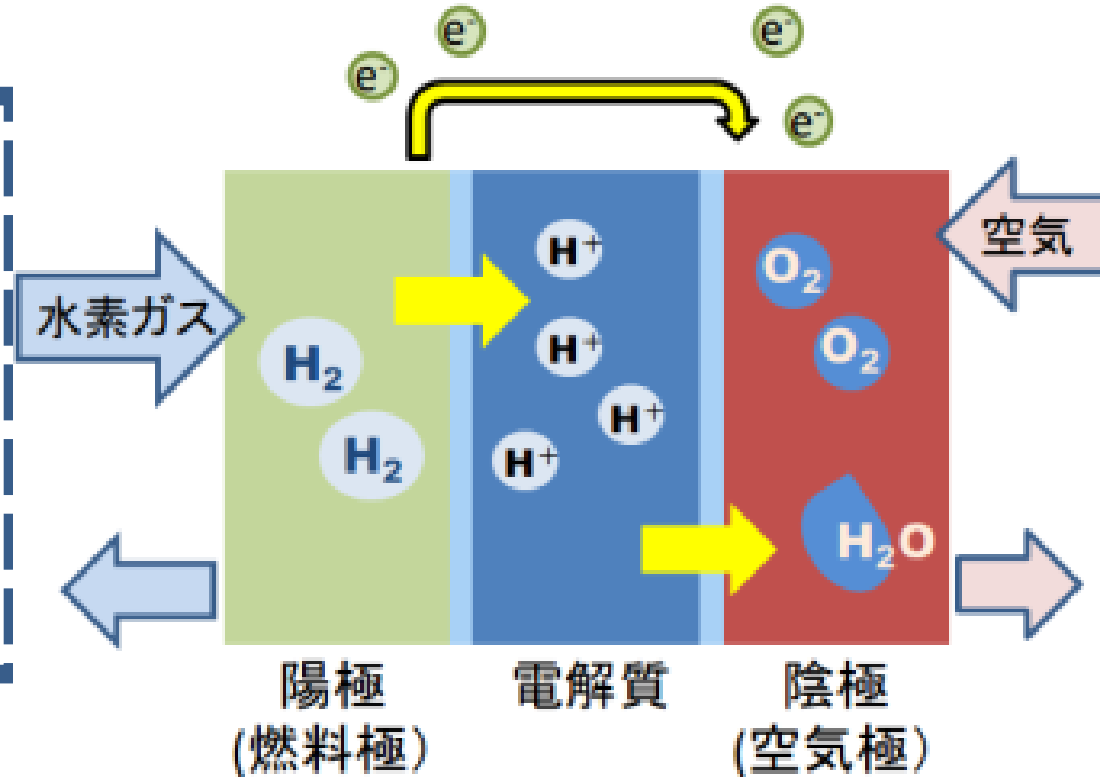
## 利点

電流密度が**高い**

作動温度が**低い**

応答速度が**速い**

→ 家庭用・携帯用(携帯電話、自動車など)電源として注目されている



## 欠点

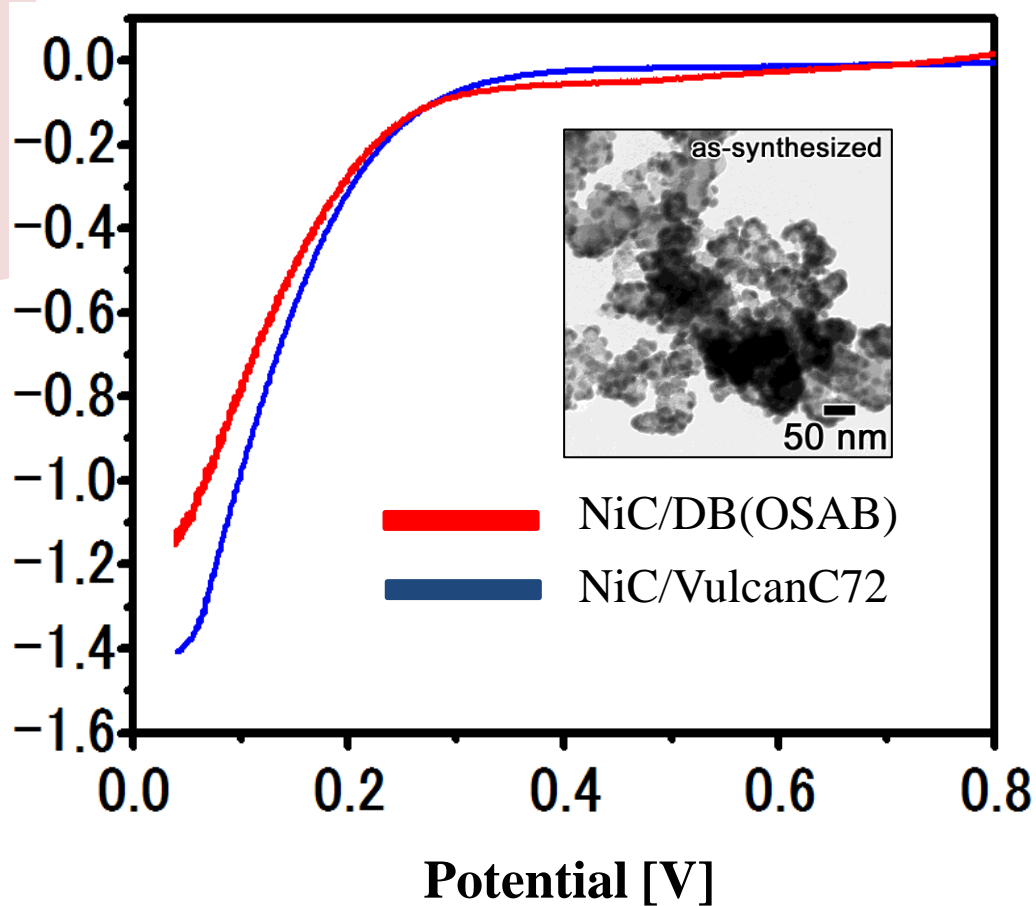
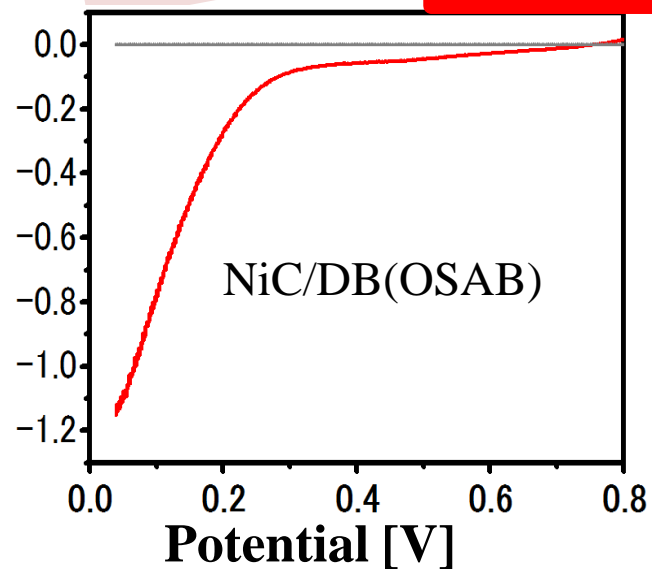
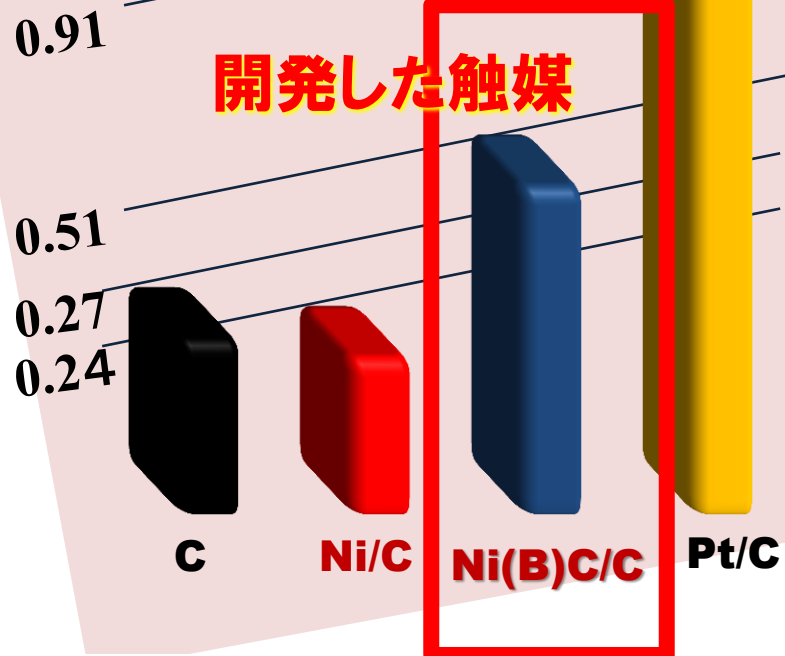
電極触媒に高価なPtが利用されている

→ 燃料電池普及の障害

→ Pt代替電極触媒の開発が強く望まれる  
特に効率の悪い正極触媒の開発が急務

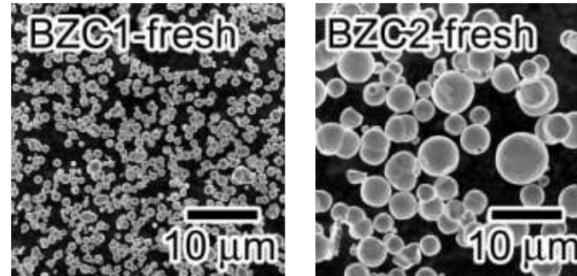


# Pt電極起電力に近づくNi(B)C系新電極 ナノ粒子合成開発手法で調製

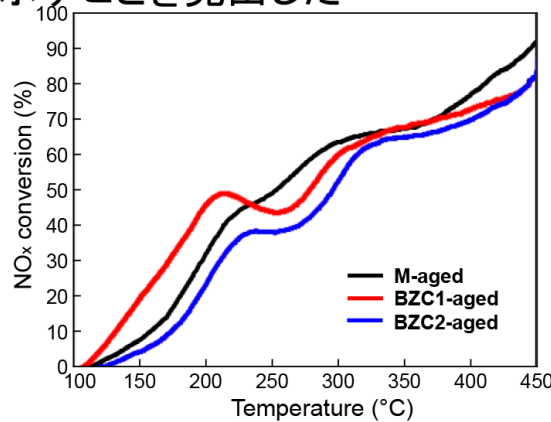


## BaZrO<sub>3</sub>:Ce の三元触媒担体としての性能を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と比較

- ・大型リアクターを用い、原料の異なる 2 種の BaZrO<sub>3</sub>:Ce 微粒子の大量合成に成功



- ・熱エージング後、BaZrO<sub>3</sub>:Ce 担体を用いた触媒が特徴的な低温 NO<sub>x</sub> 浄化性能を示すことを見出した



- ・特徴的な低温 NO<sub>x</sub> 浄化性能は、BaZrO<sub>3</sub>:Ce 由来であることを見出した
- ・BaZrO<sub>3</sub>:Ce 単体はより比表面積の高い方が浄化性能に優れることがわかった

H<sub>2</sub> U

Pt/ST1 ST3 ST2 ST4

○

ST1

ST3

ST2

ST4

### 独特の触媒活性を呈示