

破れない金箔！

金ナノ粒子とセルロースの複合化による新しい素材開発に成功！

大阪府立大学（学長：辻 洋）大学院工学研究科 博士前期課程2年富山智大、同1年齊藤真希と、椎木弘准教授らの研究グループは、金ナノ粒子(解説1)と植物由来セルロースナノファイバ(解説2)の自発結合を利用して、金の5倍の強度を持つ金箔の開発に成功しました。

この金箔は、有害物質を用いることなく、金ナノ粒子とセルロースナノファイバの分散液を混ぜてろ過、乾燥するだけで簡単に作製することができ、金含有量 13vol. %で金属的な導電性を示しました。また、水で湿らせた2枚の金箔を貼り合わせるだけで接合や修復が可能です。

本開発はフレキシブル配線や電極として、実装や電池、センサの形成において有用な材料となり、電子ペーパー、電子スキン、およびスマートテキスタイルなど次世代デバイスへの展開が期待できます。

■本研究のポイント（特徴と効果）

- 1) 金ナノ粒子とセルロースの混合分散液をろ過して乾燥するだけで誰でも簡単に作製できます。水素結合を利用するため特別な反応は不要、様々な形状に加工ができます。
- 2) 金箔中の金含有量を80%以上低減化。
- 3) 軽量、柔軟でありながら金の5倍の引張強度を示す。
- 4) 湿らせた金箔を貼り合わせるだけで接合、修復可能。
- 5) マイクロメートルサイズの基材に選択的に形成可能。

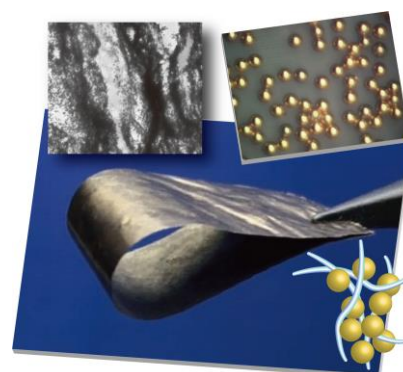


図 本研究で開発した金箔

金は環境安定性、導電性や電磁波の反射性が高いなど多くの優れた特徴をもつことから、古くから貨幣や装飾品として、近年では、めっきや薄膜として高密度実装や光学用途に広く用いられています。希少資源である金は延性や展性にも富んでおり、金1gから1m²以上の広い面積の箔（100nmの厚さ）が得られます。このような金箔の製造は伝統工芸技術として伝承され、工芸品や美術品に用いられてきました。金の使用量低減化の観点から金箔技術は有用ですが、その製造には熟練技術を要し、微量に含まれる銀や銅の溶出に伴う劣化や剥落が生じるなど、加工性や機械強度、化学安定性が低いといった問題があります。金箔を工業的に利用するには、適度な機械的強度と柔軟性を同時に達成することによってそれらの脆弱性を低減化することが必要です。私たちは、セルロースナノファイバ（CNF）と金ナノ粒子（AuNP）の自発結合を利用した簡単な金箔技術を開発しました。植物や微生物から取得されるCNFは軽量かつ高い機械強度を示すことから、近年、自動車の部品や化粧品、塗料、食品など様々な分野で使用されています。AuNPはバルク金属とは異なる性質を有しますが、水素結合を通じてCNFにAuNPを配列して形成した金箔は、金含有量（13vol.%）で金属的な導電性を発現することを見出しました。さらに、この金箔は軽量、柔軟でありながら金の5倍の引張強度を示しました。本成果はWiley-VCH社「ChemNanoMat」オンライン版で2019年1月16日（日本時間）に公開されました。なお、ChemistryViews.orgのChemViews Magazineで注目すべき論文としてハイライトされました。

【研究に関するお問い合わせ】 大阪府立大学 大学院工学研究科 准教授 椎木 弘

TEL 072-254-9875

Email shii [at] chem.osakafu-u.ac.jp

[at] の部分を@と差し替えてください。

1.背景

フレキシブルデバイスを構成する配線や電極として、金属、ナノカーボン、および導電性ポリマーなどの導電材料が利用されています。安定した電力供給と堅牢な計測を実現するためには、導電性のみならず、強度や柔軟性などの機械特性や化学安定性、生体適合性が重要です。それらの特性に優れた金は、私たちの生活のさまざまな分野で使用されていますが、高価であるため薄膜やめっき技術により使用量を低減化する工夫がなされています。通常、ニッケルなどの金属層の上に金めっき層が形成されますが、金属の積層化は基材の柔軟性を制限するものであり、酸化によるニッケルイオンの溶出は金属アレルギーの原因ともなります。本研究では、化学安定性や導電性に優れた金、特にナノメートルサイズ化した AuNP を導電因子として絶縁性 CNF に結合することで柔軟で機械強度に優れた金箔を形成することに成功しました。

2.研究内容と成果

AuNP は水によく分散しますが、CNF も水に分散して得られるため、両者は水を媒体として容易に混合されます。我々は、これらの混合分散液において AuNP と CNF が自発的に結合することを見出しました(図 1a)。特定の pH 域において CNF の表面電荷は 0 となりますが、AuNP は負のゼータ電位を持つため互いに反発し、CNF に疎に結合します。したがって、両者の混合分散液において AuNP は凝集することなく、AuNP 特有の赤色を呈します。AuNP と CNF の結合が進行するにつれて、赤色の綿状構造体が形成され（～4 時間）、やがて赤黒色の沈殿が生じます。攪拌すると再び分散し、赤色の分散液が得られます（図 1b）。しばらくすると赤色の綿状構造体が形成され、最終的に沈殿します。上澄み液に赤色の着色が見られなかったことから、分散液中のすべての AuNP が水素結合を介して CNF に結合しているものと推察されました（図 1c）。

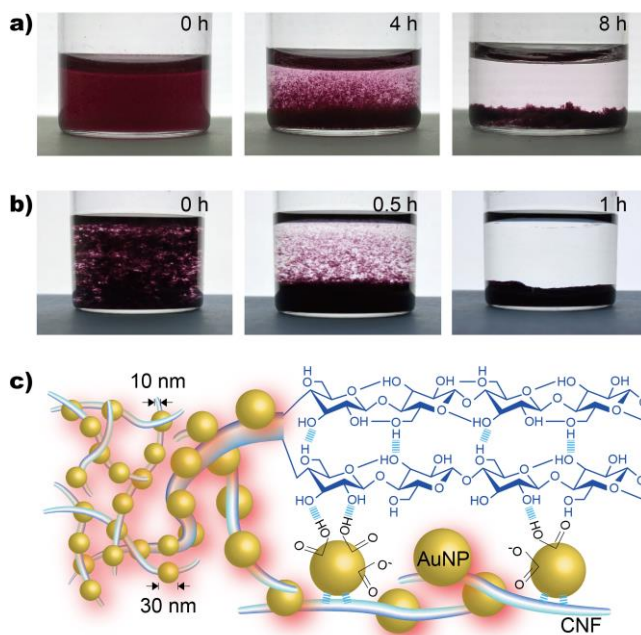


図 1 AuNP/CNF の分散液の色変化

a) 混合後静置、b) 攪拌後静置、c) 分散液中における AuNP と CNF の結合の概念図

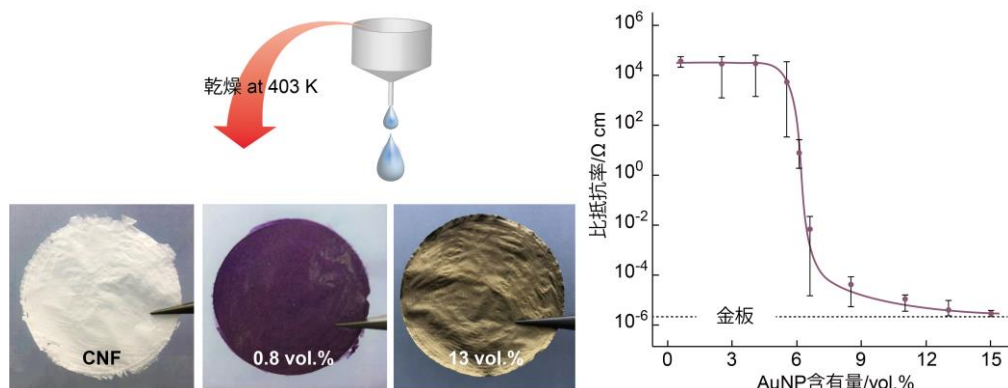


図2 AuNP/CNF膜の外観と比抵抗率のAuNP含有量 (vol. %) 依存性

綿状の構造物はろ過により簡単に溶媒と分離することができます。ろ過上を乾燥するとフィルターメンブレンから自立性のAuNP/CNF複合膜を剥離することができます(図2)。複合膜の色は、AuNPの分散状態に基づいた色を示しました。複合膜はAuNP含有量5vol. %では絶縁性でしたが、AuNPの増加と共に比抵抗率は大きく減少し、13 vol. %では金並み ($2.9 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$) の導電性を示しました。このような導電性の発現は一般にパーコレーション理論に基づいて説明することができます。さらに、電子顕微鏡によると、複合膜においてAuNPはCNFに沿って配列し、帯状に偏在していることが分かりました。このことから、少量のAuNPがCNFに効果的に配列され、複合膜中において導電経路が構築されたものと考えられます。

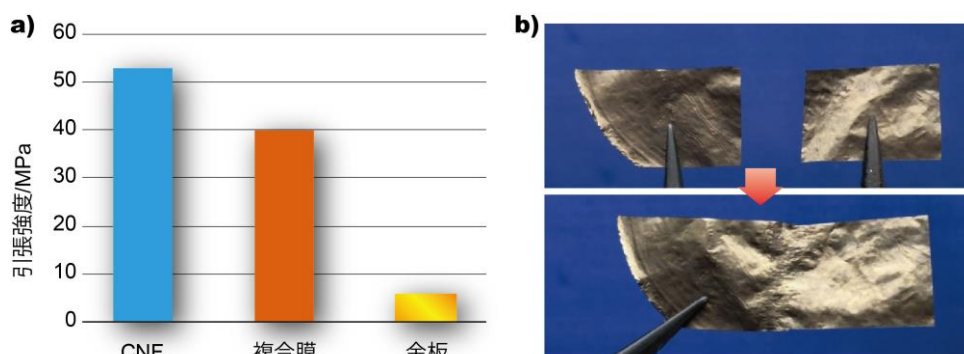


図3 AuNP/CNF膜の外観と比抵抗率のAuNP含有量 (vol. %) 依存性

このようにして得られた金箔は、金板の5倍の引張強度を示しました(図3a)。また、湿らせた2枚の金箔の端を貼り合わせ乾燥させても、金箔の比抵抗率、引張強度に遜色ありませんでした(図3b)。表面のAuNPとCNFが再び水素結合を形成することで金箔が修復されるためです。この金箔を酸やアルカリ、中性洗剤水溶液に浸漬して超音波処理(30分間)を行いました。金箔の崩壊やAuNPの溶出は見られませんでした。AuNPとCNF間に形成される水素結合が非常に強いことが推察されます。

マイクロメートルサイズのプラスチックビーズに膜厚約100 nmの金箔を形成しました(図4)。機械的圧縮によるビーズの変形や、温度変化によるビーズの膨潤収縮の間、市販の無電解めっきビーズは、めっき層(ニッケル/金)に割れや剥がれが生じ、電気抵抗は大きく増大しました。一方、金箔を貼りつけたビーズに割れや剥がれは認められず、その電気的特性に全く変化は見られませんでした。

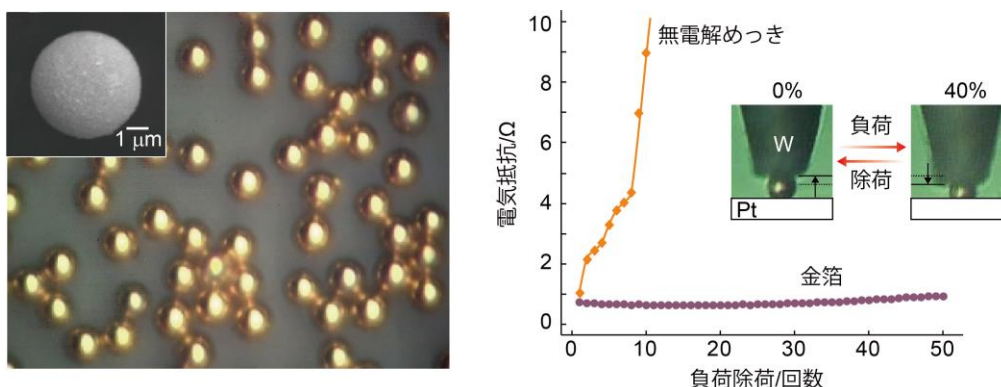


図4 金箔を張り付けたビーズの外観と圧縮試験の結果

本研究では、AuNP と CNF を混ぜるだけで簡単に作製できる新しい金箔技術を開発しました。CNF により機械的強度や柔軟性に優れた金箔を提供するもので、AuNP を繊維に沿って配置した内部構造は、金箔における金使用量を約 85% 低減し、かつ金属的な導電性の獲得を可能にしました。また、AuNP と CNF の間の水素結合は金箔の接合や修復を容易にしました。この技術は、他の金属ナノ粒子、量子ドット、およびカーボンナノ構造などの様々なナノ材料の薄膜化に適用可能で、持続可能社会の実現に貢献するものです。

3.研究助成等

本研究は、JSPS 科学研究費補助金(16H04137)の助成を受けて行いました。

4.用語解説

(解説 1)金ナノ粒子 (AuNP) : 金コロイドとも呼ばれ、1nm から 100nm 程度の粒径をもつ金の粒子のこと。分散状態では特徴的な光学特性に基づく赤色を呈することから、古くからステンドグラスや切子などの赤として、近年では、インフルエンザや妊娠検査用テストストリップの標識として利用されている。

(解説 2)セルロースナノファイバ (CNF) : 植物や微生物などのバイオマスから得られ、直径数 nm から 100 nm の天然高分子系セルロースの繊維状構造体である。軽量でありながら高強度、熱変形が小さいなど優れた特性を有する。

発表論文

論文名	: Smart Golden Leaves Fabricated by Integrating Au Nanoparticles and Cellulose Nanofibers
著者名	: Hiroshi Shiigi, Tomohiro Tomiyama, Maki Saito, Kengo Ishiki, Dung Q. Nguyen, Tatsuro Endo, Yojiro Yamamoto, Xueling Shan, Zhidong Chen, Tomoaki Nishino, Hidenobu Nakao, Tsutomu Nagaoka
公表雑誌	: ChemNanoMat (Wiley-VCH)
公表日	: 2019年1月16日(水)(日本時間)
URL (DOI)	: http://dx.doi.org/10.1002/cnma.201800643