

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009 ~ 2012

課題番号：21246116

研究課題名（和文） 溶液中からのコモンメタル・ナノ微粒子の合成・形態デザインとその応用研究

研究課題名（英文） Synthesis and morphology control of common metal nano particles and its application

研究代表者 興戸 正純 (OKIDO MASAZUMI)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授

研究者番号：50126843

研究成果の概要（和文）：

銅，ニッケルなどのコモンメタルのナノサイズ粒子を液相還元法により合成した．反応パラメータの最適化を図り，反応機構を明らかにした．アスコルビン酸，次亜リン酸，硫酸チタン(III)，水素化ホウ素ナトリウムの4種類の還元剤において，還元力( $\Delta E$ )が大きいものは粒子サイズを小さくする駆動力があることを定量的に示した．水酸化銅を前駆体として硫酸銅と強い還元剤である水素化ホウ素ナトリウムを用い pH12, 30 分の反応において 30 nm 径の銅微粒子を得ることができた．弱い還元剤のアスコルビン酸と硫酸銅を用いテンプレートになる CTBA の濃度を増加させると，析出する金属は粒状，針状，平板状と変化した．反応過程を混成電位図より電気化学的に議論した．

研究成果の概要（英文）：

Common metal nanoparticles of Cu, Ni and so on were prepared with liquid phase reduction method. The reaction parameters were optimized through a series of contrast experiments. The reaction mechanism was also explored. Four types of reductants, such as  $C_6H_8O_6$ ,  $H_3PO_2$ ,  $Ti_2(SO_4)_3$  and  $NaBH_4$  indicate that there is an inversely linear relationship between the reaction driving force ( $\Delta E$ ) and the mean size of Cu particles. Cu particles of 30 nm in size can be obtained from  $Cu(OH)_2$  precursors using  $NaBH_4$  as strongest reductant in at 313 K, pH 12 for 30 min in copper sulfate solution. The morphology of deposited metal particles was changed to particle, wire, plate with the amount of additive cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as template in the solution of ascorbic acid as weak reductant and copper sulfate. The reaction process was discussed electrochemically using mixed potential diagram.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	14,300,000	4,290,000	18,590,000
2010年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2011年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2012年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
総計	29,500,000	8,850,000	38,350,000

研究分野：金属電気化学

科研費の分科・細目：材料工学，金属・資源生産工学

キーワード：金属ナノ粒子，化学還元法，水溶液合成，反応プロセス解析，銅，ニッケル

### 1. 研究開始当初の背景

貴金属ナノ粒子，特に 2 nm の臨界核微粒子～10nm のサイズのものにはボトムアップ法で，化学分野の研究者が多く合成に成功しており，触媒産業，電子産業などに応用されている．これら合成法の研究では我が国の水準は高いが，Cu, Ni, Co のような酸化されやすい金属ナノ粒子に関する研究は貴金属と比較すればほとんど無いといっても過言ではない．コモンメタルの研究が今後も伸びてくるものと考えられ，特に，化学分野以外に金属生産工学分野での発展が望まれている．

### 2. 研究の目的

単分散で酸化しにくい 10 nm～100 nm の銅，ニッケル，コバルト等の金属粒子を水溶液から化学還元法で合成することを目的とし，生産性の高いプロセスの構築を図る．さらに，反応の統一的ポテンシャル制御法の解析を行う．すなわち，温度，酸塩基反応に伴うイオンの附存状態，酸化還元電位差および過電圧，反応サイトおよびその他過飽和度を検討する．

### 3. 研究の方法

微粒子生成反応を制御するポテンシャル因子の検討およびナノ粒子合成のための最適な金属原料，還元剤，酸化防止スタビライザー等の検討を行う．また，水溶液中での化学還元メカニズムを電気化学的に検討する．

### 4. 研究成果

溶液中での「酸化・還元反応」や固液共存状態あるいは錯体形成を利用した「濃度制御手法」を取り入れた新規な「単一・液相プロセス」を提案し，数十ナノメートルレベルのコモンメタル・ナノ微粒子の合成を目的として研究を行った．

銅，ニッケルなどのコモンメタルのナノサイズ粒子を液相還元法により合成した．反応パラメータの最適化を図り，反応機構を明らかにした．アスコルビン酸，次亜リン酸，硫酸チタン(III)，水素化ホウ素ナトリウムの 4 種類の還元剤において，還元力( $\Delta E$ )が大きいものは粒子サイズを小さくする駆動力があることを定量的に示した．水酸化銅を前駆体として硫酸銅と強い還元剤である水素化ホウ素ナトリウムを用い pH12, 30 分の反応において 30 nm 径の銅微粒子を得ることができた．弱い還元剤のアスコルビン酸と硫酸銅を用いテンプレートになる CTBA の濃度を増加させると，析出する金属は粒状，針状，平板状と変化した．反応過程を混成電位図より電気化学的に議論した．

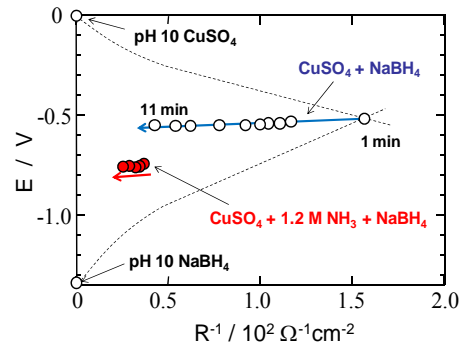


図 混成電位図

図は硫酸銅を水素化ホウ素ナトリウムで還元する反応過程の電位の変化とインピーダンス測定から求めた反応速度（反応抵抗の逆数）の関係を示したものである．pH 10 では銅イオンは水酸化銅固体となっているが，初期の反応は速いことがわかり，11 分程度で反応は終了する．アンモニアを添加した溶液では銅は錯体イオンを形成するが反応は遅いことがわかる．初期の反応速度が速いものは核発生が速やかにおき，得られる粒径も小さくなった．

また，硫酸銅水溶液にアンモニア水とゼラチンを加え，pH12 に調整することで水酸化銅を沈殿させ，水素化ホウ素ナトリウムを加え 313 K で 30 分間攪拌し銅ナノ粒子を合成した．その際の還元過程を観察・評価することにより銅ナノ粒子の生成過程の解明を行った．反応時間毎の生成物の X 線回折，電子顕微鏡観察，粒度分布解析，反応過程における酸化還元電位および電気化学インピーダンス測定から考察を加えた．反応は 5 分以内に終了し，前駆体の水酸化銅表面の多くの場所で銅の核生成が生じ，それが粒成長することで微細銅微粒子が形成することが明らかとなった．また，得られた粒子は粒径約 30 nm で分散性の高いものであることが確認された．

化学還元法で使用される代表的な還元剤には次亜リン酸，水素化ホウ素ナトリウムなどが挙げられるが，これらはリンやホウ素が金属微粒子に不純物として取り込まれる可能性がある．一方，ヒドラジンは，反応により水と窒素のみ生成し不純物混入がない．そこでヒドラジンを還元剤に用いてコバルトナノ粒子の合成を行った．硫酸コバルト水溶液とヒドラジンを混合し pH 14 で反応させると生成物は水酸化コバルトのみであったが，溶液にくえん酸を添加すると生成物は金属コバルト粒子になった．コバルトイオンの還元挙動を分極曲線から評価したところ，くえん酸には還元反応を促進する効果のある

ことがわかった。得られた粒子の形態はヒドラジン濃度により異なり、濃度の低下に伴い樹枝状に変化していくことが確認された。また、合成反応中の電位と pH の測定から反応過程のメカニズム解析に有用な指標が得られた。

一方、形状制御では、数十から数百ナノメートルレベルのニッケル、銅、コバルト等について形状を球状や針状に制御して合成を行った。また、反応過程を電気化学的に調査した。銅ナノワイヤの合成では、臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTBA)を分散剤とし、弱い還元剤であるアスコルビン酸を利用することで、100 nm 径で 200  $\mu\text{m}$  長さ程度の針状析出物が得られた。CTBA が析出過程でテンプレートとして働くことで、CTBA 濃度の増加により析出銅の形態は、微細球状、棒状、平板状と変化した。反応過程の酸化・還元電位は反応の開始により上昇し、反応終了で低下することが判明した。反応過程を電位-pH 図と混成電位図により議論した。作製した銅の安定性に及ぼす各種添加剤の効果について検討を行った。

一方、コバルトとニッケルの合金について、ヒドラジンを還元剤として合成を行った。単体金属の合成では、コバルトはクエン酸を添加することで 1 $\mu\text{m}$  径の凝集体やデンドライト状の $\epsilon$ -Co が析出したが、それ以下のサイズダウンはできなかった。水溶液中にコバルトイオンとニッケルイオンを共存させ合金にすることで $\alpha$ -Co-Ni (Ni が 30mass%以上) が析出した。析出物は単分散に近い数百ナノメートルの分散した球状粒子となった。この結果を、Co-Ni 合金状態図と対応づけて議論し、hcp 構造は微細な粒子の形成が困難であること、合金化により bcc 構造に変えることでサイズダウンが図れることが判明した。また、合成反応中の電位と pH の測定から反応過程のメカニズム解析に有用な指標が得られた。

#### 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 Q. Liu, D. Zhou, K. Nishio, R. Ichino, M. Okido, Effect of Reaction Driving Force on Copper Nanoparticle Preparation by Aqueous Solution Reduction Method, Materials Transactions, 51, 1386-1389 (2010) 査読有
- ② Q. Liu, D. B. Zhou, Y. Yamamoto, R. Ichino, M. Okido, Preparation of Cu Nanoparticles with  $\text{NaBH}_4$  by Aqueous

Reduction Method, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 22, 117-123 (2012) 査読有

- ③ Q. Liu, T. Yasunami, K. Kuroda, M. Okido, Preparation of Cu Nanoparticles with Ascorbic Acid Using Aqueous Solution Reduction Method, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 22, 2198-2203 (2012) 査読有
- ④ Q. Liu, D. Zhou, Y. Yamamoto, K. Kuroda, M. Okido, Effects of Reaction Parameters on Preparation of Cu Nanoparticles via Aqueous Solution Reduction Method with  $\text{NaBH}_4$ , Trans. Nonferrous Metals Soc. China, 22, 2991-2996 (2012) 査読有
- ⑤ Q. Liu, K. Nishio, K. Kuroda, M. Okido, Effects of Reaction Parameters on the Preparation of Submicron Cu Particles by Liquid Phase Reduction Method and the Study of Reaction Mechanism, Powder Technology, 241, 98-104 (2013) 査読有

[学会発表] (計 15 件)

- ① R. Ichino, T. Yasunami, Y. Yamamoto, M. Okido, Preparation of Size-Controlled Copper Particles by Chemical Reduction Process in Aqueous Solutions, The 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Sep.26-Oct.1, Nice, France (2010)
- ② Q. Liu, K. Nishio, T. Yasunami, D. Zhou, R. Ichino, M. Okido, Preparation of Superfine Copper Particle by Liquid Phase Reduction, 2009 MRS Fall Meeting, Nov. 30-Dec. 4, Boston (2009)
- ③ L. Qingming, Y. Yamamoto, K. Kuroda, M. Okido, The Effect of Reaction Conditions on the Preparation of Cu Nanoparticles with  $\text{NaBH}_4$ , 62nd Annual meeting of the ISE,

Sep. 11-16, Niigata (2011)

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://f2.numse.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

興戸 正純 (OKIDO MASAZUMI)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授

研究者番号：50126843

(2)研究分担者

市野 良一 (ICHINO RYOICHI)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授

研究者番号：70223104

(3)研究分担者

黒田 健介 (KURODAKENSUKE)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：00283408