新しい金属ナノ粒子合成方法の開発

宮崎県工業技術センター　材料開発部　○河野拓人　山本建次　清水正高

背景・目的

　金属ナノ粒子は、バルク状態では認められない特異的な性質（例えば、融点降下、表面プラズモン共鳴による着色、触媒活性等）を示すことが一般的に知られており、大学や企業等で研究開発が盛んに行われている。しかしながら、代表的な製造方法である湿式還元法においては、NiやSnなどの標準電極電位が比較的低い、すなわち、還元されにくい金属のナノ粒子の合成が困難であった。
　そこで本報では、上記の還元されにくい元素を含むさまざまな金属に適用可能な新しいナノ粒子の合成方法を開発したので、その結果を報告する。

開発した合成方法の特徴

○ 一般的な合成方法（湿式還元法）

Au、Ag、Cuなどは湿式還元法による作製方法が既に知られている。

標準電極電位の順

K Ca Na Mg Al Zn Fe In Co Ni Sn Pb H Cu Ag Pt Au

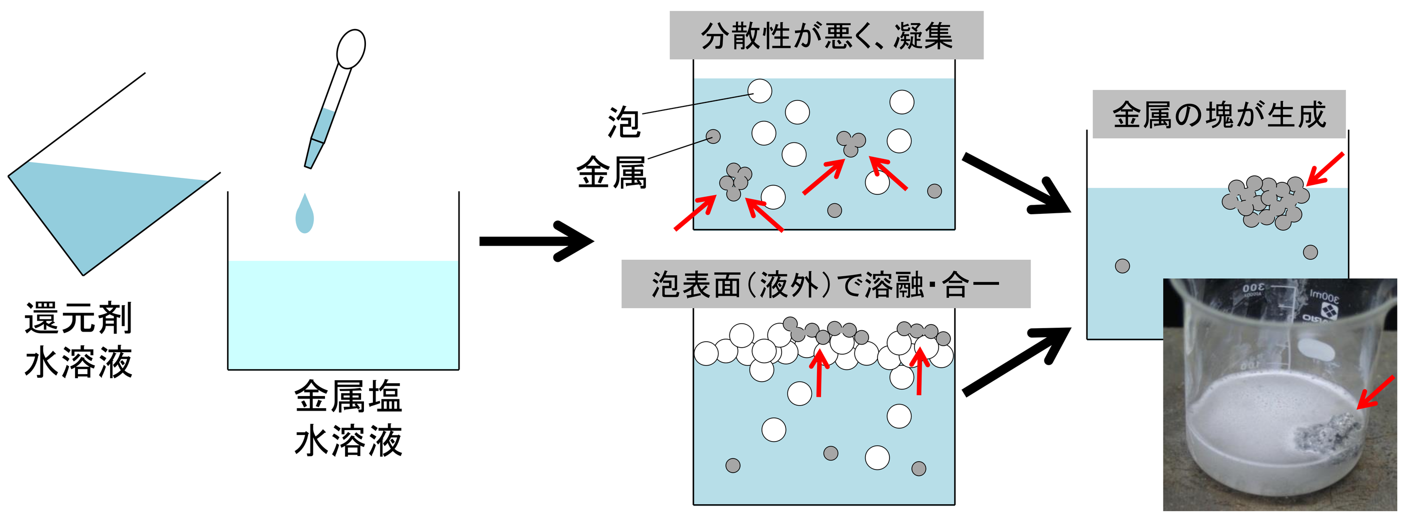
還元されにくい ⟷ 還元されやすい

（例）
- 金属塩水溶液：$SnCl_2$、水
- 還元剤水溶液：$NaBH_4$、水

Sn生成の反応式例　（還元反応）

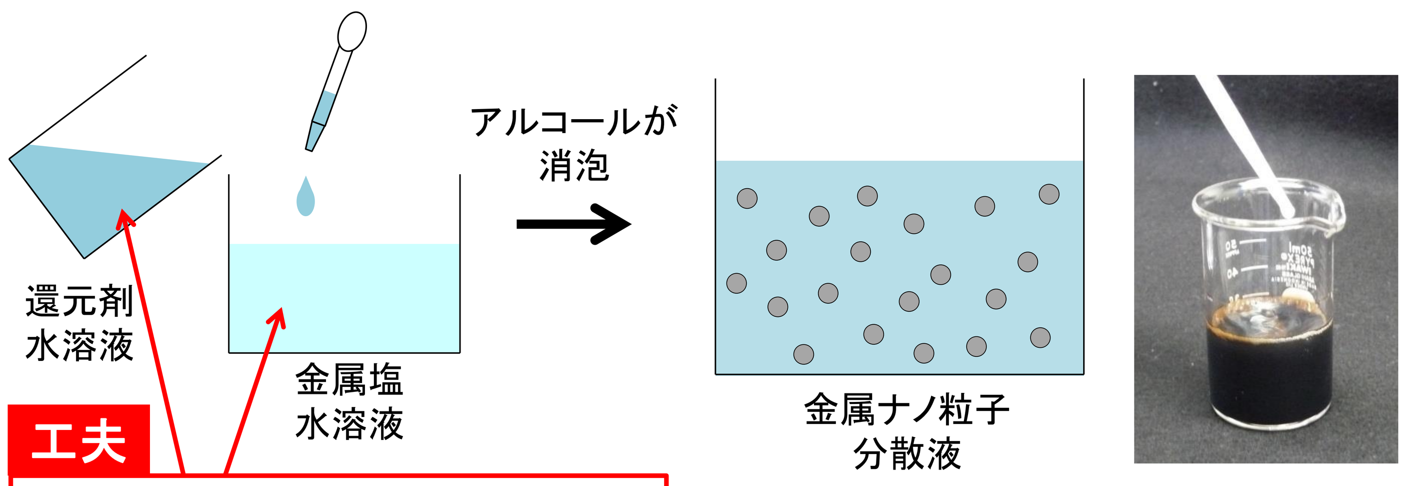
$$SnCl_2 + 2NaBH_4 + 6H_2O \rightarrow Sn + 2NaCl + 2H_3BO_3 + 7H_2\uparrow$$

強力な還元剤（$NaBH_4$）　スズ生成（Sn）　水素(泡)も発生（H_2）



○ 当センターが開発した合成方法

- 金属塩水溶液：$SnCl_2$、水、界面活性剤、アルコール
- 還元剤水溶液：$NaBH_4$、水、界面活性剤、アルコール



工夫
- 界面活性剤（HCO-60等）
- アルコール（エタノール等）

をあらかじめ添加

気泡が即座に消滅し、金属ナノ粒子の合一が発生しない

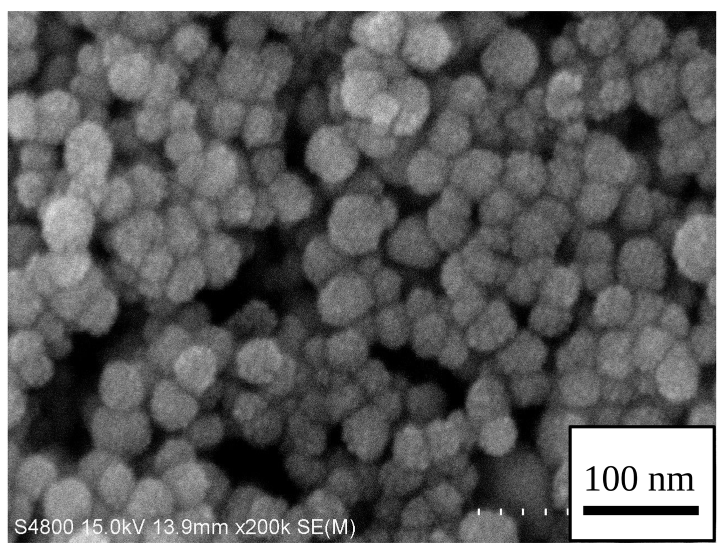
評価方法（粒子径測定）

金属ナノ粒子分散液 ⇒ 洗浄・遠心分離 ⇒ 電子顕微鏡観察（SEM）

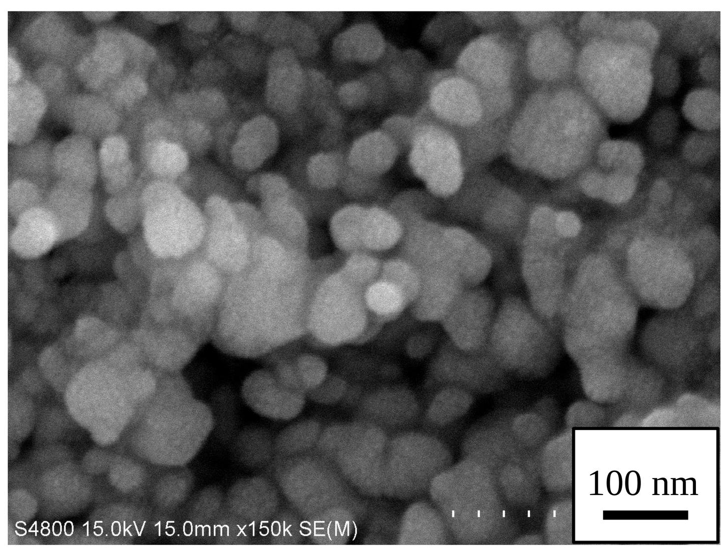
電子顕微鏡法により金属ナノ粒子を計測し、体積頻度分布を計算により求めた。

合成した金属ナノ粒子の例

○ 電子顕微鏡観察結果



サンプル1（Snナノ粒子）

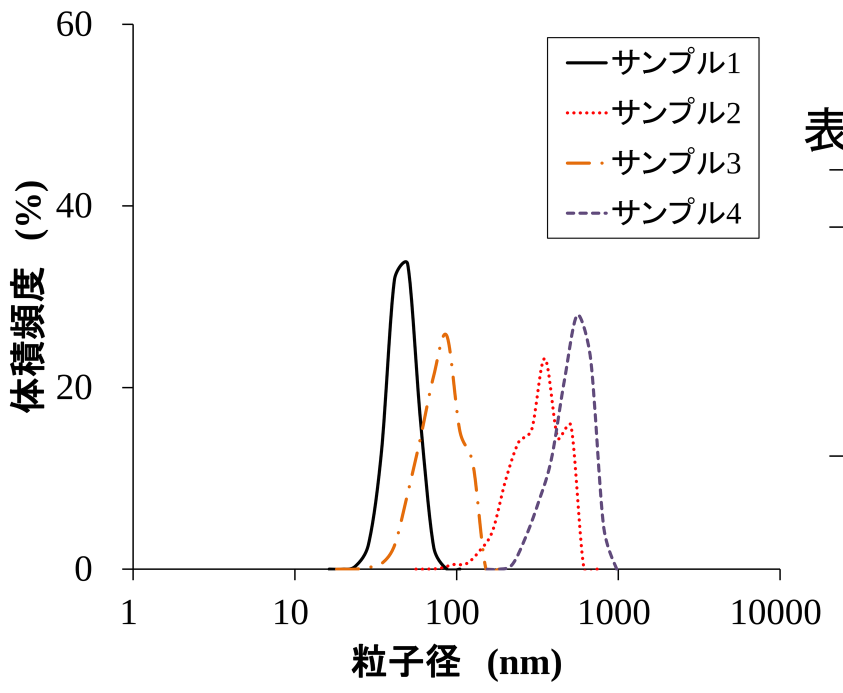


サンプル3（Agナノ粒子）

表　SEMに付属のEDXによる元素分析結果　単位：質量%

	Sn	Ag	C	O	Al	Mg
サンプル1 (Snナノ粒子)	93.4		2.5	4.1		
サンプル2 (Snナノ粒子)	94.4		1.8	3.8		
サンプル3 (Agナノ粒子)		96.9	2.4	0.7		
サンプル4 (Agナノ粒子)		97.0	1.4	0.7	0.5	0.4

○ 粒子径測定結果



生成した粒子の粒度分布

表　各条件での平均粒子径

	平均粒子径*
サンプル1	42 nm
サンプル2	300 nm
サンプル3	74 nm
サンプル4	483 nm

* 体積頻度分布のD50値を採用

条件の変更により、粒子径を42～483 nmの範囲で制御することができた

- H_2による泡の発生はEtOHにより抑制された。
- nmオーダーの粒子径の粒子が単分散に生成した。
- エネルギー分散型X線分析装置（EDX）での元素分析の結果、金属のSn、Agが生成していると確認できた。
- 金属塩や界面活性剤の濃度等を変化させることで、粒子径が制御できることが確認できた。

今後の展開

Au、Co、Ni、Inなど、ほかの金属についても最適な合成条件を把握し、実用化研究に取り組む予定

まとめ

- 界面活性剤とエタノールを組み合わせた新しい配合条件による金属ナノ粒子の合成方法を確立した。
- 各種条件を変化させることにより幅広い範囲で粒子径が制御できることを確認した。