

セルロースゲルネットワークを用いた金属ナノ粒子製造

内藤理恵*¹ 関根正裕*² 鈴木昌資*³

Synthesis Metal Nano-Particle in Cellulose Gel Network

NAITO Rie*¹, SEKINE Masahiro*², SUZUKI Masashi*³

抄録

低コストで粒径の揃った Ni 金属ナノ粒子を得るため、ナノセルロースゲルに Pd を付着させ、無電解 Ni めっきにより Ni 金属ナノ粒子の生成を試みた。Pd-Sn コロイドでゲルに Pd を付着させたときはゲル中心部で Ni 粒子が生成されないのに対し、硫酸 Pd を用いた場合はゲル中心部まで均一に粒子を生成させることができた。

キーワード：ナノ粒子創製，ナノ材料

1 はじめに

燃料電池や化学工業、医療や電子部品など様々な分野でナノ粒子が用いられているが、製造に特殊な機械を要し、高コストであるため用途に限られる^{1), 2)}。そこで従来よりも簡易に粒径の揃った金属ナノ粒子を得る方法として、ナノセルロースゲルを鋳型に用い、無電解めっきの方法により金属ナノ粒子を析出させる方法について検討した。

2 実験方法

2.1 ナノセルロースゲルの作成

水酸化リチウム 8.05g、尿素 15g、純水 78.95g により水酸化リチウム-尿素水溶液を作成した。上記の溶液 10g に対し 0.2g のセルロース繊維（ベンコトン：旭化成）を加え、-10℃で 30 分静置し溶解させセルローススラリーとした。これをガラス板上で 1mm の厚さに均一に伸ばし、大量のエタノールに 5 分浸した。その後水道水で洗いナノセルロースゲル（以下ゲルと略す）を得た（図 1）³⁾。

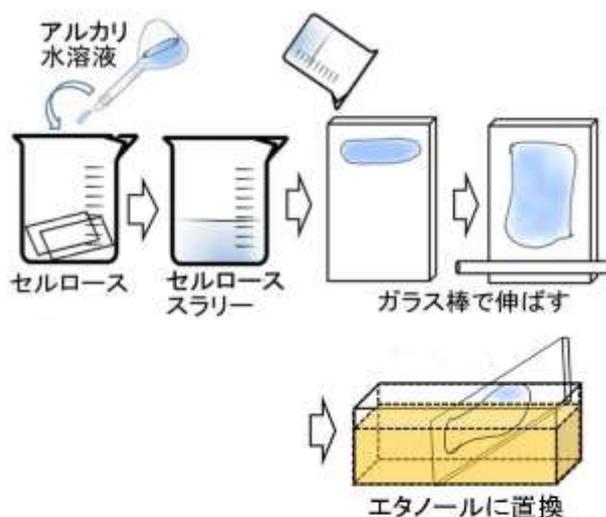


図1 ナノセルロースゲル作成法³⁾

2.2 ナノ粒子生成

無電解ニッケルめっきの一般的な方法であるカニゼン法を用いて⁴⁾、ゲル中の Ni 粒子の生成を試みた。触媒となる Pd を付着させる方法として、Pd-Sn コロイド分散液を用いた方法と、硫酸 Pd イオン溶液を用いた方法について検討した。

*¹ 技術支援室 機械技術担当

*² 事業化支援室（現 技術支援室）

*³ 技術支援室 化学技術担当

2.2.1 Pd-Sn コロイドを用いた Ni 粒子生成

Pd-Sn コロイドを用いて Ni 粒子を形成させる方法を図 2 に示した。①Pd-Sn コロイドを基材に付着させる、②Pd-Sn コロイド中の Sn を硫酸で洗い流す、③Pd を起点とし Ni を析出させることで Ni ナノ粒子を生成した。表 1 に示す組成の溶液と表 2 の浸漬時間と温度条件により Ni 粒子を生成した。

2.2.2 硫酸 Pd を用いた Ni ナノ粒子生成

表 3 に示した硫酸 Pd 水溶液にゲルを浸漬し Pd を付着させた。その後 Ni めっき液に浸漬することにより、Pd を起点とし Ni を析出させ粒子を生成した。浸漬時間と液温は表 4 の条件とした。

2.3 SEM 画像観察

走査型電子顕微鏡 (SU3500 日立ハイテクノロジー) および集束イオンビーム加工観察 (JIB-4600F 日本電子) を用いてゲル断面と Pd-Sn コロイドの画像を撮影した。ゲルの断面は液体窒素中で凍結させて破断し Pt 蒸着をすることにより得た。

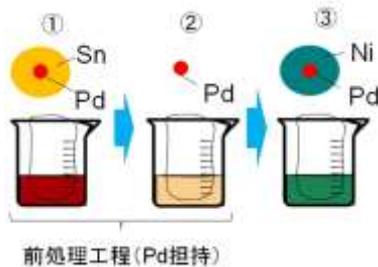


図2 Pd-Snコロイドを用いたNi粒子生成法

表 1 2.2.1における液組成
(※は奥野製薬株式会社製のものを使用)

液名	使用薬品名	重量%
①Pd-Snコロイド水溶液	A-30キャタリスト※	8
	HCL	15
	純水	77
②硫酸水溶液	OPC-500アクセレータ-MX-1※	10
	純水	90
③Niめっき液	硫酸Ni・6水和物	2.5
	クエン酸ナトリウム	5
	次亜リン酸ナトリウム	2.5
	純水	90

表 2 2.2.1における浸漬時間および温度

液名	時間(分)	液温(°C)
①Pd-Snコロイド水溶液	60	30
純水	30	30
純水	30	30
②硫酸水溶液	60	30
純水	30	30
純水	30	30
③Niめっき液	120	70
純水	30	30
純水	30	30

表 3 2.2.2における液組成

液名	使用薬品名	重量%
硫酸Pd水溶液	硫酸Pd	0.08
	硫酸	22.00
	純水	77.92
Niめっき液	表 1 と同様	

表 4 2.2.2における浸漬時間および液温

液名	時間(分)	液温(°C)
硫酸Pd水溶液	30	30
Niめっき液	120	70

3 結果及び考察

3.1 Pd-Sn コロイドによる Ni ナノ粒子生成

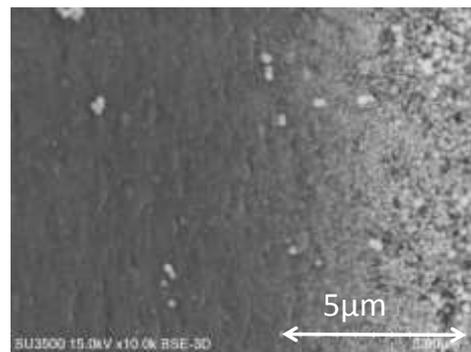
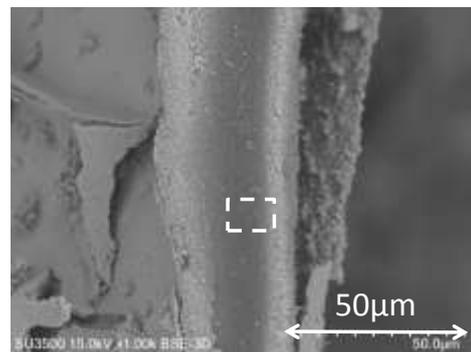


図3 Pd-SnコロイドによるNiナノ粒子析出ゲル
(下段は上段の白破線部を拡大)

Pd-Sn コロイドを用いて Ni 粒子を析出させたときのゲルの断面を図 3 に示した。ゲルの表面付近において直径 100~200nm の Ni 粒子が観察されたが、ゲルの中心部では粒子径が小さく、粒数も少なかった。

3.2 硫酸 Pd による Ni ナノ粒子生成

硫酸 Pd 水溶液を用いて Pd を付着させて Ni 粒子を生成したゲルの断面を図 4 に示した。ゲルの中心部まで高密度に多数の Ni 粒子が形成されていることが確認された。

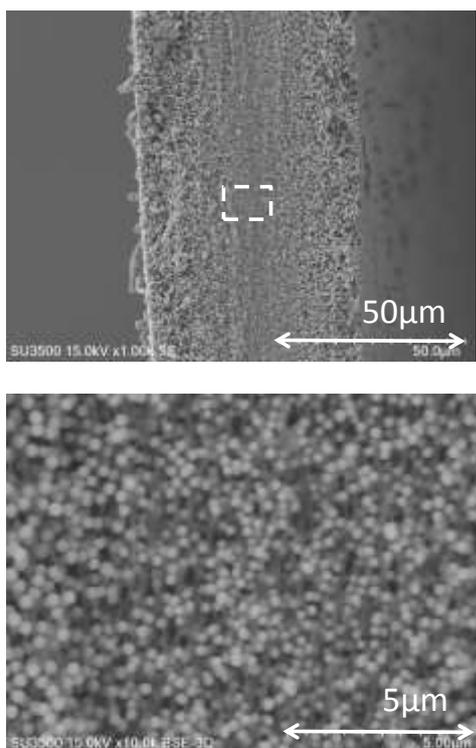


図4 硫酸PdによるNiナノ粒子析出ゲル
(下段は上段の白破線部を拡大)

3.3 Pd-Sn コロイドとナノセルロースゲル細孔の比較

Pd-Sn コロイドを SEM で撮影したところ、ゲルの孔径に比べ、Pd-Sn コロイドの大きさが大きいことが観察された(図 5)。このことによりゲル中心には Pd が付着せず、その結果として Ni 粒子形成が不十分となったと考えられた。硫酸 Pd 溶液における Pd は Pd-Sn コロイドよりも径が小さい状態で存在していると推察され、ゲル中心部まで均一に Pd が付着し、均一な粒子ができたと考えられた。

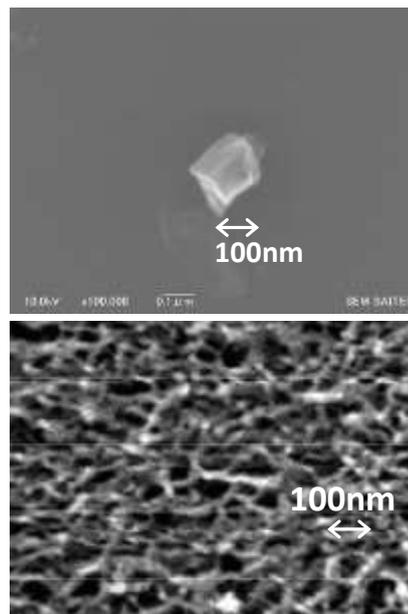


図5 Pd-Snコロイド(上段)とゲルの細孔(下段)

4 まとめ

- (1) ゲルに Pd を付着させて、Ni めっき液に浸漬することで Ni 粒子を析出させることができた。
- (2) Pd-Sn コロイドで Pd を付着させた場合はゲル中心部で粒子が生成されないのに対し、硫酸 Pd を用いた場合ではゲル中心部まで均一に粒子を作製することができた。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました空閑重則東京大学名誉教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 小田正明：金属ナノ粒子 エレクトロニクス実装学会誌 Vol.5 No.6(2002)
- 2) 奥山喜久夫：ナノ粒子材料の合成・分散・機能化技術と実用化への課題，特集/ナノパーティクルテクノロジー 新市場開拓と参入 粉砕，No.5，(2008)
- 3) 空閑重則：無機ナノ粒子-セルロースゲル複合体およびその製造法 特願 2007-179064
- 4) 日本カニゼン株式会社：<http://www.kanigen.co.jp/>、(2011).