

課題番号 : F-15-KT-0084  
利用形態 : 技術補助  
利用課題名(日本語) : ポーラスシリコン電極への金属めっき  
Program Title (English) : Metal electrodeposition in porous silicon electrodes  
利用者名(日本語) : 鈴木 湧也, 八十嶋 珠仁, 深見 一弘  
Username (English) : Y. Suzuki, J. Yasoshima, K. Fukami  
所属名(日本語) : 京都大学大学院工学研究科  
Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Kyoto University

## 1. 概要(Summary)

ナノポーラス電極は高い比表面積を有するものの細孔径が極めて小さく、濃度勾配による拡散が孔壁により阻害されやすい構造を有する。しかし我々は、孔径数 nm のナノ細孔を有するポーラス電極へ白金を電析する際に、孔壁・溶質・溶媒の相互作用を考慮することで孔内での白金析出が著しく促進されることを見出した[1]。この機構に基づき、ナノポーラス電極内での亜鉛析出の促進も確認している[2]。本研究ではナノポーラス電極への亜鉛電析において、亜鉛錯体の配位子を制御することで亜鉛析出の促進が可能であるか検討した。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

試料の断面および表面の観察、分析には超高分解能電界放出型走査型電子顕微鏡および分析走査電子顕微鏡を用いた。

### 【実験方法】

比抵抗 10–20 Ω cm の n-Si(100)を、22 wt.%フッ酸溶液 (48 wt.% HF : ethanol = 1 : 1.7) にて、2.0 mA cm<sup>-2</sup>の定電流で陽極酸化し、平均孔径 2 nm、厚さ約 2 μm の多孔質シリコンを作製した。多孔質シリコン作製後、平板基板上で測定された拡散限界電流密度より高い -12.8 mA cm<sup>-2</sup>の定電流で 120 秒間の亜鉛電析を行った。電解液は 0.1 M ZnSO<sub>4</sub> に亜鉛錯体の配位子としてマロン酸、リンゴ酸、クエン酸を加えたものをそれぞれ用いた。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

本実験で配位子として用いたマロン酸、リンゴ酸、クエン酸は多価カルボン酸であり、pHにより解離するカルボキシ基数が異なる。各カルボキシ基が解離した上記カルボン酸はそれぞれ亜鉛イオンと錯体を形成するため、pHにより水溶液中での亜鉛錯体種が異なると予測される。亜鉛マロン酸錯体を含む電解液について理論値から予測すると pH 2.0、pH 3.0、pH 4.0 では Zn<sup>2+</sup>、pH 5.0 では ZnL が多く存在する(L はマロン酸を表す)。Fig. 1 にマロン酸

錯体を含む電解液について、多孔質シリコン上に亜鉛電析した際の試料断面のSEM像を示す。pH 5.0で最も多孔質層内に亜鉛が密に析出していることが分かる。我々がこれまでに報告してきたマイクロポーラス電極での金属電析の促進効果は、溶質の電荷密度が小さいほど強い[1,3,4]。pH 5.0で価数ゼロの亜鉛錯体が最も多く存在し、亜鉛のマロン酸錯体を孔内へ侵入させる作用が最も強く働くと考えられる。リンゴ酸、クエン酸を配位子として用いた場合にも、ゼロ価の亜鉛錯体が最も多く存在するときに最も密に電析が進行する傾向が見られた。

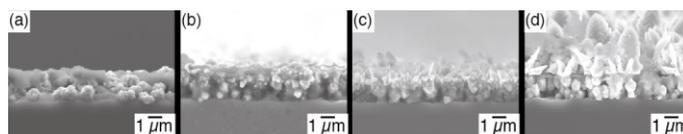


Figure 1. Cross-sectional views of porous silicon after electrodeposition of zinc. Pictures shown in (a), (b), (c) and (d) respectively show the samples deposited from zinc/malonate bath at pH 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0. Current density applied for electrodeposition was -12.8 mA cm<sup>-2</sup>, and the duration of electrodeposition was 120 s.

## 4. その他・特記事項(Others)

### 参考文献

- 1) K. Fukami et al., *Chem. Phys. Lett.* **542**, 99 (2012).
- 2) R. Koda et al., *ECS Electrochem. Lett.* **2**, D9 (2013).
- 3) K. Fukami et al., *J. Chem. Phys.* **138**, 094702 (2013).
- 4) R. Koda et al., *J. Chem. Phys.* **141**, 074701 (2014).

## 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) 228th Electrochemical Society Meeting, Phoenix, AZ, 2015年10月12日 (Invited).

## 6. 関連特許(Patent)

なし。