

利用課題番号 : F-18-WS-0066  
 利用形態 : 技術代行  
 利用課題名 (日本語) : 金属ナノ粒子形成メカニズムの解析、及び金属ナノ粒子の表面特性評価  
 Program Title (English) : Analysis of the Synthesis and Evaluation of the Properties for Metal Nanoparticles  
 利用者名 (日本語) : 藤原英道  
 Username (English) : Hidemichi Fujiwara  
 所属名 (日本語) : 古河電気工業株  
 Affiliation (English) : Furukawa Electric Co., LTD.  
 キーワード/Keyword : ナノ粒子、成膜・膜堆積、形状・形態観察、分析

### 1. 概要 (Summary) :

金属ナノ粒子はバルクには見られないさまざまな特性を有していることから多様な分野への応用が検討されている。従来から量産性に優れた金属ナノ粒子生成として電解還元法の研究を進めてきた。電解還元法では原料の再利用が可能であることや使用する試薬が安全であることからナノ粒子生成においては有効な方法であると考えられる。本電解還元法ではカソード電極上での粒子生成、その後の溶液中での脱離粒子の回収を行うことを特徴としている。従って拡散律速反応となる過電圧の大きい条件で電析を行っている。本検討ではナノ粒子の表面状態と物性の関係を調べることを目的とした。

### 2. 実験 (Experimental) :

**【利用した主な装置】** 顕微ラマン分光装置  
**【実験方法】** 20 mm 角のガラス基板に下地層として Ti 10 nm / Pt 100 nm (スパッタ) や Cr 10 nm / Au 100 nm (EB 蒸着) を形成した。Table 1 に電解浴組成を示す。析出挙動解析には電気化学測定装置 (HZ-7000)、形態観察は電界放射型走査電子顕微鏡 (S-4800)、粒子解析は顕微ラマン分光装置 (Nanofinder30, TOKYO INSTRUMENTS, INC.) やゼータ電位測定 (ELSZ-2000, Otsuka Electronics Corp. Ltd.) を用いた。Fig. 1 には顕微ラマン分光と表面増強ラマン測定に用いたナノ構造素子を示す。

Table 1 Bath composition.

| Chemicals                            | Composition | pH   |
|--------------------------------------|-------------|------|
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ | 0.1 M       |      |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ | 0.005 M     | 5.51 |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ | 0.005 M     | 5.50 |
| $\text{CH}_3\text{COONa}$            | 0.01 M      | 5.48 |
| $\text{CH}_3\text{COOH}$             | 0.01 M      | 5.27 |
| PVPM. W. 3500                        | 5 g/L       |      |

(PVP: Poly(vinyl-pyrrolidone))

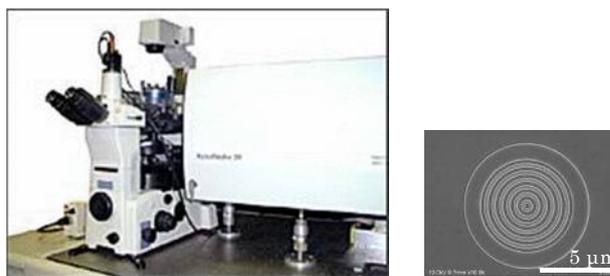


Fig. 1. Microscopy Raman evaluation.

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion) :

PVP のゼータ電位測定結果 (Fig. 2) から pH が 5 程度の電解溶液中では+に帯電していることが確認された。このことから PVP は電解浴中では金属イオンとは配位していない。一方、ラマン分光測定から  $1650\text{ cm}^{-1}$  付近の PVP のカルボニル基と  $1200\text{ cm}^{-1}$  付近の CN に帰属するピークが電解還元中や脱離粒子生成においては低波数側にシフトすることから PVP はカソード表面、ナノ粒子に配位していることが確認された。

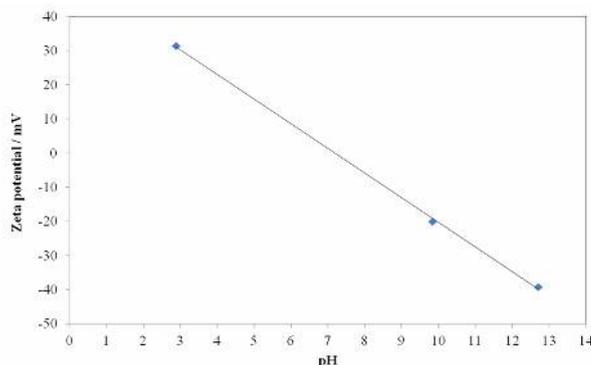


Fig. 2. Zeta-potential measurement of 0.01 M PVP.

### 4. その他・特記事項 (Others)

・参考文献

- (1) 石井智紘, 藤原英道, 齋藤美紀子, 本間敬之, Journal of Japan Institute of Copper, **55**, 101-107 (2016).
- (2) M. Saito, T. Ishii, H. Fujiwara, T. Homma, J.

Electrochem. Soc., **165(2)**, E50-E57 (2018).

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

なし

6. 関連特許 (Patent)

なし