水溶液中における金属微粉末の合成と形態制御*

市 野 良 一¹ 興 戸 正 純²

Preparation of Fine Metal Powders in Aqueous Process and Morphology Control

by Ryoichi ICHINO^a and Masazumi OKIDO^ba. Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Nagoya University
(Corresponding author E-mail: ichino@numse.nagoya-u.ac.jp)

b. Professor, Department of Materials Science and Engineering, Nagoya University

Metal powders were prepared by precursor-thermal decomposition method and chemical reduction method in aqueous solutions. In precursor-thermal decomposition method, the morphology and size of nickel powder were controlled via the thermal decomposition of nickel oxalate powder, that was prepared by mixing a solution containing oxalic acid ion with some kinds of nickel sources such as nickel ion, ammoniacal nickel complex ion, and nickel hydroxide. Needle-like nickel oxalate powder with high aspect ratio, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, was synthesized by using ammoniacal nickel complex ion, and rectangular parallelepiped shape of nickel oxalate powder, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, was by nickel hydroxide. As for the chemical reduction method in aqueous solution, ascorbic acid (vitamin C) at pH 3 reacts with copper ion as a reducing agent, and copper metal particle in size of 100 nm was obtained. Under the condition of pH > 3, reduction property is weakened, and precipitates consisted of copper powder with cuprous oxide. Ti^{3+} ion ($\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ solution) also has a reducing property for copper ion and acts as a new reducing agent in liquid phase reduction process.

KEY WORDS: Metal Powder, Precursor-Thermal Decomposition Method, Chemical Reduction Method in Aqueous Solution, Ammoniacal Nickel Oxalate, Ti(III) Ion

1. 緒 言

金属微粉末は、触媒材料、電子材料、磁性材料、光学材料、医療材料などにおいて注目されており、近年のサイズの安定化と量産化、粉末形態の制御等によりその応用はますます広がりつつある¹⁾。例えば、インクジェット法による微細回路パターンに用いる粉体はナノオーダーの球状粒子が扱いやすく、一方、導電フィラーなどでは粒子充填率が低くてもネットワークが形成しやすい繊維状や針状の形態が望ましい等、使用目的により適切なサイズや形態がある。

金、白金、パラジウム等の貴金属ナノ粒子の合成は、合成後の金属表面の安定化も図りやすく、比較的容易なプロセスであり、種々の手法が提案されている。とくに、溶液を利用した化合物の合成や直接金属を得る還元は、溶液内では均一に反応を進行させやすく、ナノ粉末のサイズも比較的均一になりやすいため、量産に適したプロセスと考えられる。実際、触媒等に利用される貴金

属ナノ粒子は、サイズが10 nm以下で安定化されている。一方、銅、ニッケル等の金属類は、貴金属と比較して、粒子径がナノオーダーになるほど表面活性が高くなり、表面が酸化されやすい。したがって、その利用に際し、酸化防止の安定性向上技術が貴金属以上に重要となる。しかし、これら金属は貴金属に比べて安価であり、分野によっては貴金属の代替材料としての応用が考えられ、今後とも開発が進められるものと予想される。

ナノ粒子の作製法は、ボトムアップ法とトップダウン法に分けられるが、10 nm ~ 100 nmサイズの粒子は両手法の狭間にあり、工業化に有効なプロセスの開発が切望されている。

そこで本研究においては、Ni、Cuなどの比較的卑な金属微粒子を得るための水溶液プロセスについて検討した。金属粉末への手法は、前駆体しゅう酸化合物を水溶液中で合成した後、不活性ガス中で熱分解して金属粉を得る前駆体-熱分解法²⁻⁵⁾と、溶液中から直接金属粉を得る液相化学還元法⁶⁻⁸⁾について、粒子のサイズや形態へ及ぼすプロセス因子について検討した。前駆体-熱分解法にはすでにカルボニル法があり、ニッケルカルボニル($\text{Ni}(\text{CO})_4$)蒸気を前駆体として熱分解するものである。しかし、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ は常温で揮発性の液体であり、さらに毒性もあるためその取り扱いが問題となる。そのため、本報では、ニッケルカルボニルより安全性の高いニッケルしゅう酸塩の熱分解によるNi粉の作製に着目し、Ni粉の性状に及ぼす可溶性塩、難溶性塩、錯体など金属元素の供給方法の効果について調べた。また、液相化

*2008年9月22日受付 2009年3月2日受理 2007年資源・素材学会秋季大会(2007名古屋)にて一部発表。

1. 普通会员 名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻材料工学分野 准教授

2. 普通会员 名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻材料工学分野 教授

[著者連絡先] FAX: 052-789-3355

E-mail: ichino@numse.nagoya-u.ac.jp

キーワード: 金属微粒子, 前駆体-熱分解法, 液相化学還元法, ニッケルしゅう酸塩, Ti(III)イオン

学還元法においては、ヒドラジンなどの有害性の高い還元剤ではなく、アスコルビン酸（ビタミン C）の弱い還元剤による金属粉末の作製について検討し、さらに、新しい還元剤として Ti^{3+} アコイオンの効果についても検討した。

2. 実験方法

2・1 前駆体 - 熱分解法

しゅう酸ニッケルの溶解度積は $[\text{Ni}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 7.8 \times 10^{-10} (\text{M}^2)$ ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$) であるため⁹⁾、水溶液中に難溶性の $\text{Ni}_2\text{C}_2\text{O}_4$ が沈殿析出する。したがって、溶液中の Ni^{2+} アコイオン濃度と $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオン濃度は析出反応の過飽和度を左右する因子となる。また、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の解離は pH に依存し、pH が高いほど $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオンが安定となるため、pH が高いほどしゅう酸ニッケルの析出に対する過飽和度は高くなる。一方、pH が高くなると、 Ni^{2+} アコイオンは加水分解により不溶性の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ として沈殿するため、水溶液中の Ni^{2+} アコイオン濃度は低下し、しゅう酸ニッケルの析出に対する過飽和度が低下する。さらに、錯体形成により水酸化物の析出を抑制する場合、錯体の安定度定数が大きい場合には水溶液中の Ni^{2+} アコイオン濃度は著しく低下する。このように、水溶液プロセスにおける pH の効果は単純なものではなく、ニッケル元素の賦存状態とも深い関わりがある。

析出物を微細化しつつサイズを均一化するためには緩やかな反応を起こさせる必要がある。そこで、 Ni^{2+} アコイオン濃度を低く制御する手法として、(1) 希薄可溶性ニッケル塩水溶液の滴下、(2) ニッケルアンミン錯体の解離、(3) 不溶性ニッケル水酸化物からの解離、を用いて Ni を供給し、ニッケルしゅう酸塩の析出反応を比較した。

2・1・1 可溶性ニッケル塩の滴下、およびニッケルアンミン錯体の解離 NiCl_2 と NH_3 の濃度がそれぞれ 0.2 M、および 1.2 M となる混合溶液を調整し、この混合溶液 50 ml を溶液 A とする。濃度 0.2 M のしゅう酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 水溶液 50 ml を溶液 B とする。それぞれの溶液の pH は、 HCl または NaOH 水溶液を用いて調節した。また、蒸留水 25 ml を所定の pH に調整し、反応浴とした。

ニッケルしゅう酸塩の合成は、温度 293 ~ 353 K において反応浴を攪拌し、その中に溶液 A および B をビュレットを使用して同時に速度 2 ml min^{-1} で滴下した後、析出物を熟成させるために 4 時間攪拌を継続して行った。

得られた析出物は、濾過して母液から分離し、蒸留水で数回洗浄した後、室温、大気圧下で 24 時間乾燥させた。

しゅう酸塩の熱処理は、乾燥させた析出物を Ar ガス雰囲気下において温度 613 ~ 673 K で 30 分間加熱保持し、その後、炉冷して行った。

得られた析出物、および熱処理した試料の表面観察は走査型電子顕微鏡 (SEM; S-800, 日立製作所製) にて行い、それらの同定は $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いた X 線回折装置 (XRD; XRD-6000, 島津製作所製) にて行った。

2・1・2 不溶性ニッケル水酸化物からの解離 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ スラリーを作製するために、濃度 0.2 M の NiCl_2 水溶液 100 ml に 1 M の NaOH 水溶液 30 ml を添加し、298 K の温度で 10 分間攪拌した。 Ni^{2+} の物質質量に対し 2 倍量の OH^- を添加することにより $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を安定化させた。作製した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ スラリー中に、 HCl によって pH 1 ~ 7 に調節した濃度 0.2 M のしゅう酸水溶液 50 ml ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 0.01 \text{ mol}$) を、ビュレットを用いて速度 1 ml min^{-1} で滴下し、60 分間攪拌して析出物を得た。得られた析出物は 2・1・1 項と同様に分析に供した。

2・2 液相化学還元法による銅微粒子の作製に及ぼす還元剤の効果

濃度 0.2 M の硫酸銅水溶液 50 ml を溶液 A、還元剤水溶液 50 ml を溶液 B とする。還元剤には、0.4 M のアスコルビン酸、0.4 M の次亜リン酸、0.4 M の $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液を用い、それぞれの溶液の pH を、 H_2SO_4 または NaOH 水溶液を用いて調節した。溶液 A には、分散剤としてポリビニルピロリドン (PVP, 分子量 25000) を 15 mM 添加した。温度 333 K の溶液 A に溶液 B を速度 2 ml min^{-1} 、あるいは 50 ml s^{-1} で滴下・混合した後、2 時間あるいは 30 分攪拌を継続して、沈殿物を作製した。その後、前項と同様な分析に供した。

3. 結果および考察

3・1 しゅう酸ニッケルの形態に及ぼすニッケル源の供給方法の効果

3・1・1 可溶性ニッケル塩の滴下、およびニッケルアンミン錯体の解離 0.2 M NiCl_2 、0.2 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液を 298 K にて反応浴に滴下すると凝集した析出物が得られた。XRD 分析の結果 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であった。析出粒子の形態の例を Fig. 1(a) に示す。温度、イオン濃度、pH によらずほとんどが数 μm 以上の不定形であった。これは、析出に対する過飽和度が高すぎるため、0.5 μm 程度の一次粒子が凝集する他に、不均一核生成により析出物の表面からも新たな核発生が生じたためである。温度を 353 K で行った場合は Fig. 1(b) に示すように、粒子同士がさらに凝集して凝集体を形成し、その大きさは約 10 μm であり、一次粒子の大きさも約 3 μm と、293 K で得られた Fig. 1(a) のものよりも大きいものであった。これは、溶液の温度が高くなると析出に対する過飽和度が小さくなり、結晶核の生成が遅くなるが、その一方で、結晶核の生成よりも粒子成長速度が速くなるためであると考えられる。

また、先にも述べたように、pH が高くなると $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオン濃度が高くなりしゅう酸ニッケルの析出に対する過飽和度が上がるが、 Ni^{2+} アコイオンが加水分解し水酸化物を生成する。本条件においては、pH 1 ~ 7 において目的物である $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のみの析出物が得られたが、pH が 7 を超えると析出物に水酸化物が混合していた。水酸化物の混入は、その後に続く熱分解において金属酸化物の生成を伴うため好ましくない。したがって、可溶性ニッケル塩を用いて、より粒子サイズの小さい粒子を得るためには、酸性~弱酸性域で、低い温度で合成することが有効となる。

一方、ニッケルアンモニウム錯体を用いた場合の結果を Fig. 2 に示す。すべての析出物は凝集しているものの、 HCl あるいは NaOH 水溶液により pH を 4, 7, 9.5 に調節すると、一次粒子の形態は、それぞれ直方体状、棒状 (幅約 72 nm, 長さ約 300 nm)、針状 (幅約 50 nm, 長さ約 700 nm) を呈した。また、pH 4 から得られた析出物は、XRD 分析により $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であることがわかったが、pH 7, 9.5 から得られた析出物は同定できなかった。そこで、有機微量元素分析 (パーキンエルマー社製, 2400 II CHNS/O 型) により化合物組成を見積もったところ、それぞれ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であった。

水溶液中でのニッケルアンミン錯体 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ ($n=1 \sim 6$) の賦存状態は pH により変化する (Fig. 3)¹⁰⁾。水溶液中の全ニッケル濃度 $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{T}} = 0.08 \text{ M}$ 、全アンモニア濃度 $[\text{NH}_3]_{\text{T}} = 0.48 \text{ M}$ の場合、Ni の賦存状態は pH 4 以下においては Ni^{2+} 、pH 7 では $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}$ 、 Ni^{2+} 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ の順に、pH 9.5 では $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}$ の順に支配的となる。析出物は、溶解度積の大小により決まるため、本実験条件では pH (4,

Fig.1 SEM photographs of the precipitate obtained from the mixed solution containing 0.2 M Ni^{2+} and 0.2 M $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. (a) 298K, (b) 353K.

Fig.2 SEM micrographs of the precipitates obtained from the solution containing 0.08 M Ni^{2+} , 0.48 M NH_3 and 0.08 M $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ at different pH. (a) pH 4, (b) pH 7 and (c) pH 9.5.

7, 9.5) において、それぞれ $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が析出したものと考えられる。さらに、pH を 9.5 として、全アンモニア濃度のみを 0.6M, 1.2M, 3M, 4M に変化させた場合、平衡定数より計算すると Ni に対する NH_3 の配位数は NH_3 添加量とともに増加するが、実際に 4M 以上添加した場合の溶液中では析出物は得られなかった。 NH_3 濃度 0.6M では棒状の $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1.2M, 3M では針状の $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が得られ、しゅう酸ニッケルアンミン錯体塩は配位数が 1 あるいは 2 の場合の溶解度積が小さいといえる。

$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は単斜晶系の結晶構造を有しており、析出物が直方体状を呈する。一方、アンミン錯体塩になると、棒状あるいは針状を呈するのは、アンモニア配位子が結晶中に組み込まれることにより、結晶面の成長速度が変化し、ある特定の方向の成長が抑制されることにより、直方体状から棒状、針状へと変化するものと推察される。

金属錯体の形成により水溶液中の金属アコイオン濃度は著しく低下し、金属アコイオンの低濃度化制御が可能となる。しゅう酸ニッケルの生成においては、しゅう酸ニッケルアンミン錯体（アンモニア配位数 1～2）の溶解度積が、しゅう酸ニッケルの溶解度を下回ることがあるため、水溶液中のニッケルアコイオン濃度を低く制御する手法としてのアンミン錯体の利用は、金属アコイオンの低濃度制御による微粉末生成という本来の目的を満たさなかった。しかし、配位子としてのアンモニアに形態制御の効果がみられ、微粉末の製造プロセスには有効な手法といえる。

また、反応温度を高くすること、あるいは滴下速度を遅くする

Fig.3 Effect of pH on the concentration of various Ni(II)- NH_3 complex at 303 K. Total nickel ion $[\text{Ni}^{2+}]_T = 0.08$ M and total ammonium $[\text{NH}_3]_T = 0.48$ M. Consecutive constants: $K_1 = 10^{2.67}$, $K_2 = 10^{2.12}$, $K_3 = 10^{1.61}$, $K_4 = 10^{1.07}$, $K_5 = 10^{0.63}$, $K_6 = 10^{-0.09}$.

Fig.4 pH change of the slurry by dropping oxalate solution at pH 1.

ことにより、長さ方向の成長が促進され、高アスペクト比を有する析出物が得られる。さらに、PVP（ポリビニルピロリドン）を溶液 B に適量添加することにより、凝集が抑制され、分散された微粒子を得ることができる。

3・1・2 不溶性ニッケル水酸化物からの解離 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の解離反応（298K の溶解度積、 $[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 7.9 \times 10^{-3} \text{ M}^3$ ）¹¹⁾ による Ni 源の供給を利用することにより、水溶液中の Ni^{2+} アコイオン濃度を低く制御でき、しゅう酸ニッケルの析出に対する過飽和度を低く抑えることができる。今回、298K の条件で作製した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ スラリーは pH 11.3 を示し、SEM 観察および XRD 分析により不定形で結晶性の悪い $\text{Ni}(\text{OH})_2$ であった。このスラリーを含む水溶液を攪拌しながら、HCl 水溶液により pH を 1, 3, 5, 7 に調節した 0.2 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液を 1 ml min^{-1} で滴下すると、スラリー溶液の pH は徐々に減少した。しかし、pH 3, 5, 7 の $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液を滴下した場合、最終的な pH は、それぞれ、9.6, 10.8, 10.8 であり、XRD 分析により析出物は水酸化物のままであった。

一方、pH 1 の $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を滴下した場合、Fig. 4 に示すように、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の添加量と共に pH は低下し、図中 (b)～(d) 点においては、pH は 8～7 を示し、さらに添加すると pH は急激に減少し 2.7 となった。

析出物を XRD 分析したところ、Fig. 5 に示すように、(a) 点においてはブロードなピークを示す $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のままであるが、(b) 点においては明瞭な $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のピークが現れた。化学量論から考えると、 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 比、 $R=0.4$ としゅう酸が不足しているが、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のピークはブロードであるため検出し難く、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶性は高いため、明瞭なピークとして現れたものと考えられる。さらに、(c)～(e) においては、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のみのピークが検出された。これら、(a)～(e) 点

Fig. 5 Precipitation Change of the slurry by dropping oxalate solution at pH 1.

Fig. 6 SEM micrographs of the precipitates obtained by adding oxalate solution with different volume, and schematic illustration of forming nickel oxalate salt. (a) 10 ml, (b) 20 ml, (c) 30 ml, (d) 40 ml, (e) 50 ml, and (f) illustration of forming nickel oxalate salt.

における析出物のSEM像をFig. 6に示す。表面形態は、(a)点の場合は数 μm の不定形な粒状粒子であったが、その表面には非常に小さな直方体状粒子が観察される。直方体状粒子は、(b)~(d)へと滴下量の増加と共に大きくなり、逆に不定形な粒状粒子は減少し、(e)点に達すると単分散した直方体状粒子のみとなった。これらのことから、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液の滴下量の増加によって $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が溶解するとともに $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が形成されると推察される。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ を出発物質とした場合、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の核は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の表面に生成し、その核成長は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子との界面でのみ行われることから不均一核生成と凝集が抑えられ、単分散の直方体状の粒子が得られたものと考えられる。

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液を全量滴下したときの溶液の容量は120 mlであるので、そのときの Ni^{2+} アコイオンおよび $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオンの濃度は0.083 Mとなる。 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオン濃度を0.08 Mとした場合のしゅう酸ニッケルの溶解度から見積もられる Ni^{2+} アコイオン濃度と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ から見積もられる Ni^{2+} アコイオン濃度をFig. 7に示す。この図より、pH 10付近を境にしてアルカリ性側では $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が安定となり、酸性側では $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が安定であることがわかる。すなわち、pH 1の $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液を滴下する場合、Fig. 4の(a)~(d)点における水溶液中の Ni^{2+} アコイオン濃度は、Fig. 7において①→②→③のように変化し、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の析出過程を模式的に示すとFig. 6(f)のように、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が溶解して Ni^{2+} アコイオンが放出されると同時に $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオンと反応して $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が析出するものといえる。

このように、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ スラリー溶液に $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液を滴下していくと $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 上で $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の核発生・成長が生じ、最終的には粒径がほぼ揃った結晶になる。

3・1・3 しゅう酸化合物前駆体の熱分解 3・1・1項および3・1・2項で得られたしゅう酸ニッケル前駆体をArガス雰囲気中にて613~673Kで30分加熱処理を施した析出物のSEM像をFig. 8に示す。予め熱分析により、600K以上の温度で分解反応が終了し、金属Niが得られることを確認した。熱分解により約350K、450K、600Kにおいて、それぞれ、 NH_3 、 H_2O 、 CO_2 が化合物から放出されて金属となるため、熱分解温度が低いとFig. 8(b)、(c)に示すように前駆体の形態を保持したまま金属Niが得られ、

Fig. 7 Solubility curves of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and NiC_2O_4 . Total nickel ion $[\text{Ni}^{2+}]_T = 0.08 \text{ M}$ and total concentration of $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_T = 0.08 \text{ M}$.

(c)で示すようなポーラス状の金属になりやすい。さらに高温で熱分解するとポーラスを構成している微粒子間で焼結が生じるため、Fig. 8(f)のように鎖状となる。

他の金属しゅう酸塩の場合、Cu、Co、Mn、Znは NH_3 による錯体を形成させると前駆体の形状はすべてロッド状になり、熱分解後も前駆体形状はほぼ維持された。また、熱分解によりCu、Ni、Coは金属となったが、MnやZnは、それぞれ Mn_3O_4 、 ZnO となり、金属を得ることができなかった。これは、熱分解雰囲気中の CO/CO_2 および $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ の標準生成自由エネルギーと、金属酸化物との標準生成自由エネルギーの熱力学的な大小関係¹²⁾により、安定化学種が酸化物となるものと考えられる。

3・2 液相化学還元法による銅微粒子の合成

3・2・1 銅-アスコルビン酸の酸化還元反応のpH依存性

アスコルビン酸(ascorbic acid)は、(1)式によりデヒドロアスコルビン酸(dehydroascorbic acid)に酸化され、酸化電位はpHに依存する。

そこで、1 Mのアスコルビン酸を含む298Kの水溶液(pH 1~10)においてPtを電極としてアノード分極を測定し、アノード電流の立ち上がり電位を求めた。(1)式から予想されるように、pHが高くなるとアノード電流の立ち上がり電位は低くなった。この酸化反応の生じる電位をCuの電位-pH図上へプロットしたものをFig. 9(a)¹³⁾に示す。アスコルビン酸の酸化還元電位は、298K

Fig.8 SEM micrographs of the particle after heat decomposition the nickel precursor. (a) precursor as precipitate in needle shape, (b) after heat decomposition of precursor (a) at 613K, (c) enlargement of the area in (b), (d) precursor as precipitate in cubic shape, (e) after heat decomposition of precipitate (d) at 613K, (f) after heat decomposition of precipitate (a) at 673K.

Fig.9 Oxidation potential of reducing agent in potential-pH diagram of Cu. $a_{\text{Cu}^{2+}}=0.1$, 298K. (a) 1M Ascorbic acid, (b) 0.2M Phosphinic acid, and (c) 0.2M Ti^{n+} ($n=2,3,4$, 0.1M $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$).

Fig.10 SEM micrographs of the precipitates obtained from the mixed solution containing 0.2 M Cu^{2+} , 0.4M ascorbic acid at different pH. (a) pH 3, (b) pH 5, (c) pH 7, (d) pH 9, (e) pH 11.

では $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ とほぼ同じであり、333K では $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ よりも低くなった。また、333K では pH 3 を下回ると、アスコルビン酸の酸化還元電位が Cu^{2+}/Cu の酸化還元電位よりも高くなるので、 Cu^{2+}

アコイオンはアスコルビン酸では還元されることがわかる。 Cu 電極を用いた場合も酸化還元電位の挙動は Pt 電極の場合と同様であった。

Fig.11 SEM micrographs of the precipitates obtained from the mixed solution containing 0.2 M Cu^{2+} , Ag^+ , and (a) 0.4M phosphinic acid, (b) 0.4M ascorbic acid.

333K の 0.2 M CuSO_4 水溶液 50ml を pH 1 ~ 11 に NaOH で調整し、そこに 0.4 M アスコルビン酸水溶液を 2ml min^{-1} の速さで 50ml 滴下した。pH 7 以上の溶液においては、溶液調整時にすでに $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の析出がみられる。反応後の液 pH はいずれも (1) の反応と Cu^{2+} アコイオンの還元が生じることにより低くなった。XRD 分析より、析出物は pH 3 では金属 Cu のみ、pH 11 では Cu_2O のみであり、その間の pH では両者が混合した状態となった。また、pH 2 以下では Fig.9(a) から予想されるように金属 Cu への還元は生じなかった。

pH 3 において生成した Cu 粒子は、Fig. 10(a) に示すように約 100 nm の粒子が凝集して大きな凝集体粒子を形成した。pH が高くなるとともに、一つの粒子は大きくなるが凝集体粒子は小さくなり、pH7 では 200~300nm の粒子が約 $2\mu\text{m}$ の凝集体粒子を形成した。さらに pH が高くなると、凝集体を形成しにくくなり、 Cu_2O のみが得られた pH 11 の溶液中では、約 300nm の分散した粒子が得られた。pH 7 以上の溶液においては、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の生成により過飽和度が低く抑えられたが、還元粒子としては Cu 粒子の他に Cu_2O 粒子が多く存在するようになり、微細化の効果はみられなかった。

3・2・2 銅一次亜リン酸の酸化還元反応の pH 依存性 次亜リン酸の酸化還元電位を Fig. 9(b) ¹⁴⁾ に示す。この図より、次亜リン酸は Cu^{2+} アコイオンの還元剤として作用すると思われるが、実際に pH 3, 5, 7 に調整して、333K に加温した浴中で混合しても金属 Cu 粒子は得られなかった。そこで、反応触媒として 2mM Ag_2SO_4 水溶液を 10ml さらに加えて反応させたところ、pH 3 に調整した溶液中からのみ析出物が得られ、XRD 分析の結果、金属 Cu であることがわかった。しかし、析出物は Fig. 11(a) に示すように、分散剤の PVP を 15mM 添加した場合においても約 300nm の粒子が凝集した形態を示し、単分散した微粒子とはならなかった。アスコルビン酸を還元剤として、2mM Ag_2SO_4 水溶液 10ml と PVP15mM を添加した場合も、Fig. 11(b) に示すように、300nm の粒子が凝集した形態を示した。これは、反応触媒として添加した Ag^+ が Ag 粒子となった後に核として働き、Ag 表面にて二次的に Cu が核生成、成長するためであると考えられる。

3・2・3 銅-Ti³⁺アコイオンの酸化還元反応の pH 依存性 Ti^{3+} アコイオンの Cu^{2+} アコイオン還元能を調べるために、298K で pH を 0 ~ 2 に調整した 0.1M の $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液中で Pt 電極を用いてサイクリックボルタモグラム (CV) を 200mVs^{-1} で測定した。0.1M の $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液はそのままでは pH 0.6 くらいであるため、NaOH を添加して pH を 2 に調整したところ、pH が 1.7 を超えると黒色の析出物が生じた。この析出物は、Fig. 9(c) の電位-pH 図 ¹⁵⁾ から $\text{Ti}(\text{OH})_3$ と推測されるが同定はできていない。これらの溶液中における CV では、pH 0, 1 の溶液中では 0.25V 付

Fig.12 SEM micrographs of the precipitates obtained from the mixed solution containing (a) 0.2M CuSO_4 , 0.4M $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, 15mM PVP, (b) 0.04M CuSO_4 , 0.08M $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, 15mM PVP.

近から酸化電流の立ち上がりが見られたが、pH 2 の溶液中からは酸化電流は確認できなかった。

また、 Ti^{3+} アコイオンを金属の還元剤として使用する場合、溶存酸素も還元できてしまうため、溶存酸素を予め除去する必要がある。すなわち、式 (2) により溶液中に TiO_2 の生成が考えられ、これが不純物として析出する可能性があるためである。

さらに、 Ti^{3+} アコイオンは先に述べたように加水分解により $\text{Ti}(\text{OH})_3$ の沈殿が生じる。このため、金属の析出物を得た後に行う水洗では、加水分解が生じないように、pH を 1 に調整した溶液にて一度水洗して微粒子表面に存在する Ti^{3+} アコイオンを洗い流し、その後蒸留水で水洗する必要がある。

pH 1 で 0.2 M の CuSO_4 と 15mM PVP からなる水溶液に pH 1 の 0.4M の $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液を 50ml s^{-1} にて混合して生成した析出物の SEM 像を Fig. 12(a) に示す。よく分散した約 200nm の析出物であり、XRD 分析の結果、金属 Cu であった。 CuSO_4 水溶液および $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液をそれぞれ 0.04M, 0.08M の希薄溶液として同様の実験を行ったところ、Fig. 12(b) に示すように約 140nm の金属 Cu が得られ、小さいものでは数十 nm の粒子も存在していた。また、Cu の他に Cu_2O が検出され、実験条件の最適化が必要であると思われる。このように Ti^{3+} アコイオンは Cu の還元剤として有効であることがわかる。

4. 結 論

本研究により次のことがわかった。

前駆体一熱分解法では、金属しゅう酸塩はアンモニアを配位子とすることでロッド状から針状の形態を呈する。また、Ni においては、Ni に対するアンモニアの配位数により形態が決まり、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ はロッド状、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は針状となった。

Ni の原料を水酸化物とすることで過飽和度を低く抑えることができ、直方体状の $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が得られる。

前駆体の熱分解では、Cu, Ni, Co は金属が得られたが、Mn や Zn は、 CO/CO_2 , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ と金属酸化物との標準生成自由エネルギーの大小関係により、金属を得ることができない。

液相化学還元法では、アスコルビン酸は Cu の還元剤として有効であるが、次亜リン酸は反応触媒として Ag^+ を添加しないと Cu の還元剤として利用できない。また、Ag を核に使用した場合、次亜リン酸のみならずアスコルビン酸の場合にも、PVP は分散剤としての効果が消失した。

Cu の還元剤としての $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液の有効性が明らかとなった。加水分解による不純物の混入の可能性はあるが、数十 nm の

粒子が得られ、作製条件を最適化することにより $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ はさらに有効な還元剤として利用できることがわかった。

謝辞 本研究の遂行にあたり、千葉工業大学 山下智司教授より硫酸チタン ($\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$) 水溶液をご提供いただきました。ここに感謝の意を表します。

References

- 1) T. Yonezawa: *Kinzoku Nano Ryuusi no Gousei, Tyousei, Kontoro ru Gijutu to Ouyoutenkai*, (Gijutu Jouhou Kyoukai, 2004) p. 84.
- 2) T. Okamoto, R. Ichino, M. Okido, Z. Liu, Y. L. Zhou: *Journal of MMIJ*, **121**(2005), 255-259.
- 3) T. Okamoto, R. Ichino, M. Okido: *Materials Transactions*, **46**(2005), 171-174.
- 4) T. Okamoto, Z. Liu, R. Ichino, M. Okido: *Transactions of the Materials Research society of Japan*, **30**(2005), 1199-1202.
- 5) T. Okamoto, J. G. Yang, K. Kuroda, R. Ichino, M. Okido: *Advanced Materials Research*, Vol. **15-17** (2006), 581-586.
- 6) J. G. Yang, T. Okamoto, R. Ichino, T. Bessho, S. Satake, M. Okido: *Chemistry Letters*, **35**(2006), 648-649.
- 7) K. Nishio, S. Nishio, R. Ichino, M. Okido: *Proc. MMIJ Annual Meeting* (2008), Vol. II, pp.121-122.
- 8) K. Nishio, S. Matsuura, R. Ichino, M. Okido: *Proc. of International congress, Interfinish 2008, Busan (Korea)*, June (2008), p.526.
- 9) H. Stephen and T. Stephen: *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds* (Oxford, New York 1963), pp.52-53.
- 10) L. G. Sillen and A. E. Martell: *Stability constants of metal-ion complex 2nd Ed.*, (Chemical Society, London, 1964), p.151.
- 11) The Chemical Society of Japan: *Kagaku Benran II 5th Ed.* (Maruzen, Tokyo 2004), p. 170.
- 12) The Japan Institute of Metals: *Physical Chemistry of Metals*, (Maruzen, Tokyo 1996), p. 81.
- 13) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, (Pergamon Press, Cebelcor, 1966), p. 384.
- 14) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, (Pergamon Press, Cebelcor, 1966), p. 504.
- 15) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, (Pergamon Press, Cebelcor, 1966), p.213.