

遷移金属触媒を利用したシラン還元法による金属ナノ粒子の合成

岩田在博*, 金丸真士², 高橋 基², 白石幸英³, 戸嶋直樹³

Preparation of Metal Nanoparticles by Silane Process in the Presence of Transition Metal Catalysts

Arihiro Iwata, Masao Kanemaru, Motoi Takahashi, Yukihide Shiraishi, and Naoki Toshima

Metal nanoparticles possess unique properties, such as low temperature sintering that cannot be exhibited in their bulk states. A new method of preparation of transition metal nanoparticles using hydrosilanes as reductant was here investigated. The reaction of poly(methylhydrosiloxane) with acetate salt of transition metals such as silver, platinum, palladium and copper gave the corresponding metal nanoparticles. On the other hand, acetate salt of base metals such as iron and nickel did not react with poly(methylhydrosiloxane). When catalytic amount of palladium (II) acetate or hexachloroplatinic(IV) acid was added in the reaction mixture, the reactions of base metal acetates with poly(methylhydrosiloxane) were smoothly progressed leading to base metal nanoparticles. Presumably, Si-Pd-H or Si-Pt-H species were produced in the reaction mixture and promoted the reduction of base metal ions.

1. 緒 言

金属ナノ粒子は、プラズモン吸収や低温焼結現象などバルク金属と異なった性質を有することから高機能触媒、磁性材料、導電材料、光学素材等、ナノテクノロジー・サイエンスを支える基本素材として多くの研究者の研究対象となっている¹⁻³⁾。通常、金属ナノ粒子は凝集防止のために金属表面に保護剤と呼ばれる有機分子によって被覆されており、その合成法はガス中蒸発法⁴⁾、錯体熱分解法⁵⁾、湿式還元法⁶⁻⁷⁾等がありバルク金属と比較すると高価である。著者らは、これまでSi-H結合を有する有機ケイ素化合物であるトリエチルシランやポリ(メチルヒドロシロキサン) (以下PMHSと略称する)を還元剤とすると、銀ナノ粒子および銅ナノ粒子を高濃度で合成できることを見出した⁸⁻¹¹⁾。

Si-H結合を有する有機化合物はヒドロシランと呼ばれ、貴金属イオンの還元剤の他、遷移金属触媒存在下では炭素-炭素多重結合への付加反応やテトラヒドロフランの開環反応などのヒドロシリル化反応を起こすことが知られている。遷移金属触媒はSi-H結合に酸化的付加することでSi-H結合の反応性を高めている。

遷移金属触媒下でのPMHSと金属イオンの反応を検討したところ、無触媒では得られなかったニッケル、鉄、コバルト等の卑金属ナノ粒子を得ることができた¹²⁾。また、無触媒でも銅ナノ粒子を合成できていたが遷移金属触媒存在下では、短時間で反応が完結することを見いだした。

2. 実験方法

2・1 評価装置

X線回折測定(XRD)は、リガク製RINT-2500を用いて測定を行った。透過型電子顕微鏡(TEM)による金属ナノ粒子の観察は、日本電子製JEM-1230で行った。走査型プローブ顕微鏡(SPM)による金属ナノ粒子の観察は、島津製作所製SPM-9600で行った。

2・2 反応条件および使用した試薬

反応はアルゴン中で行い、試薬および溶媒は市販のものをそのまま用いた。

3. 実験結果

3・1 酢酸銅(II)とPMHSの反応

ポリ(N-ビニルピロリドン) (以下PVPと略称する)をエタノールに溶解し、オクチルアミン、酢酸銅(II)を加えて室温でしばらく攪拌した後、PMHSを滴下し、12時間還流すると溶液が青色から赤黒色に変化した。反応溶液をデカンテーションすることで銅ナノ粒子を得た。TEMで粒径を観察したところ、図1に示すように約7nmであることが分かった。

次に触媒存在下での反応を検討した。PVP存在下、エタノール中、酢酸銅(II)にPMHSを加えて還流し、触媒量(0.1%)の塩化白金酸六水和物を加えると溶液の色が緑色から赤黒色に変化し銅イオンの還元が起こっていることが示唆された(図2)。触媒を入れて赤黒色に変化するまでの時間は30分であり、触媒無しの12時間と比較して反応時間を1/24に短縮できることが分かった。また、塩化白金酸六水和物の代わりに酢酸パラジウムを利用しても同様に反応が進行することが分かった。

* 企業支援部材料技術グループ

* 2 日本アトマイズ加工株式会社

* 3 山口東京理科大学

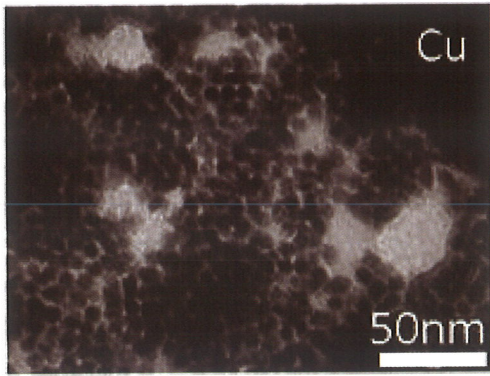


図1 銅ナノ粒子のTEM像

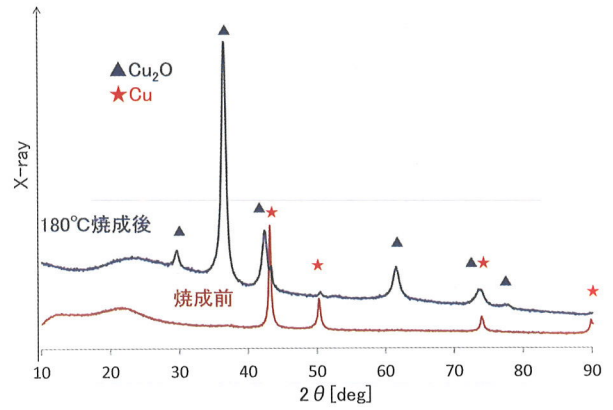


図4 銅ナノ粒子のX線回折測定

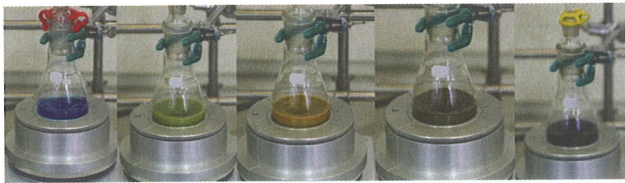


図2 酢酸銅(II)とPMHSの反応の外観

得られた銅ナノ粒子分散液をスピコートしてSPMで観察したところ、10 nm以下の粒子が生成していることが分かった(図3)。触媒添加により反応時間が短縮しても、粒子の粗大化は起こっていないことを確認した。

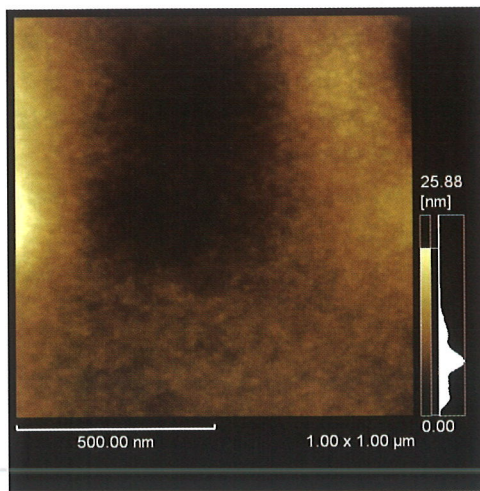


図3 銅ナノ粒子のSPM像

得られた銅ナノ粒子のX線回折を測定した。焼成前のは酸化物のピークが観測されず、銅であることを確認した。また、大気中180℃で焼成を行ったところ、X線回折を測定すると酸化銅(I)によるピークが検出された(図4)。

3・2 酢酸ニッケル(II)とPMHSの反応

PVP, 酢酸ニッケル(II)・四水和物をエタノールに溶解しPMHSを加え12時間還流しても溶液の色に変化が無く、還元反応が進行していないことが示唆された。PMHSの代わ

りにトリエチルシランを用いても反応しなかった。触媒量(0.1%)の塩化白金酸六水和物に加え、還流したが反応しなかった。そこで、溶媒として高沸点であるジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート(沸点245℃)を検討した。保護剤としてポリメタクリル酸メチルを加え、酢酸ニッケル(II)・四水和物を溶解しPMHSを加えて200℃に昇温し、触媒量(0.1%)の塩化白金酸六水和物を加えた。触媒添加から1分で溶液の色が変化しはじめ発泡が見られた。10分で溶液が黒色となり、40分で反応が完了した(図5)。

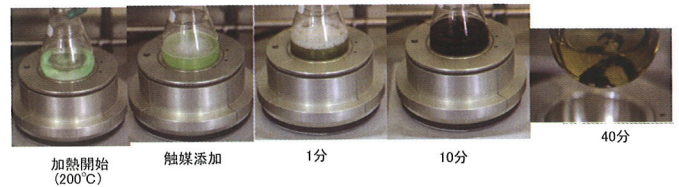


図5 酢酸ニッケル(II)とPMHSの反応の外観

反応終了後、磁気攪拌子にニッケルナノ粒子が引き寄せられたため、容易に回収できた。得られたニッケルナノ粒子のTEMおよびSPMにより観察した(図6,7)。

TEMおよびSPM観察から20-30 nmの粒子が生成していることが分かった。また、SPM像では、粒子が楕円形で一様の方向を向いているように見られた。これはニッケルナノ粒子の残留磁化の影響によるものと考えられる。



図6 ニッケルナノ粒子のTEM像

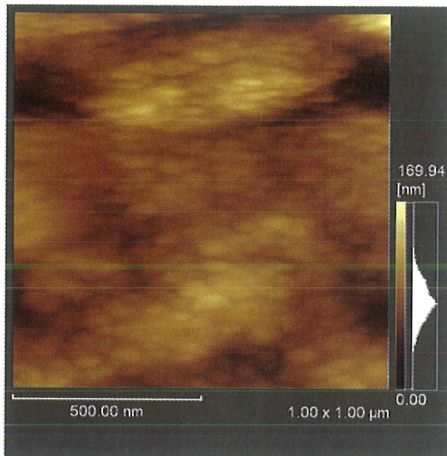


図7 ニッケルナノ粒子のSPM像

3・3 酢酸鉄(II)とPMHSの反応

ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートにポリメタクリル酸メチル、酢酸鉄(II)、PMHSを加えて200℃に加熱し、触媒量の塩化白金酸六水和物を加えて30分反応させると、黒色の粒子が磁気攪拌子に付着した。黒色粒子を取り出し、TEMを測定すると平均粒径が20-30nm程度であることを確認した(図8)。なお、生成した黒色粒子は酸化されて淡青色液体に変化するためSPM観察を行うことができなかった。

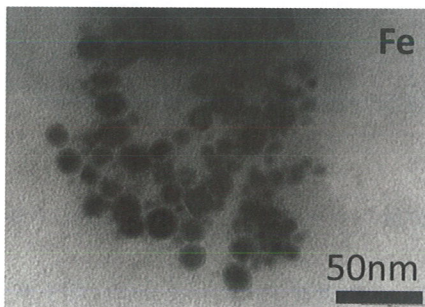


図8 鉄ナノ粒子のTEM像

4. 考察

酢酸銀とトリエチルシランを有機保護剤存在下反応させて銀ナノ粒子を合成し、そのまま減圧蒸留し、留出液を質量分析で確認すると酢酸トリエチルシリルであると同定された。このことから、下記のような反応式であることが分かった(図9)。

銅およびその他の金属においても同様の反応式であると推測される。また、トリエチルシランの代わりにPMHSを用いても同様にSi-O結合が形成されるものと推測される。

パラジウムや白金などの遷移金属はSi-H結合に酸化的付加し、反応性を高めることが知られている。反応系Si-Pd-H種やSi-Pt-H種が生成し、銅(II)イオンおよびその他の金属イオンを還元しているものと考えられる。

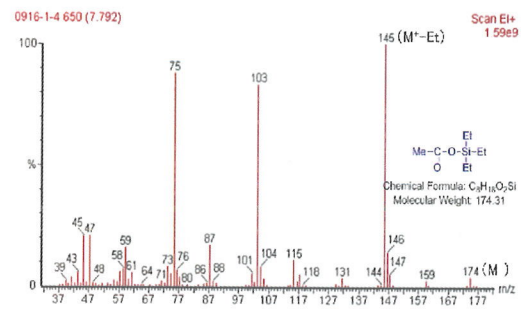


図9 シラン還元法の反応式と質量スペクトル

本研究は平成21年度文部科学省知的クラスター創成事業(グローバル拠点育成型)および平成21~25年度文部科学省地域イノベーション戦略支援プログラム(グローバル型)による成果である。

参考文献

- 1) N. Toshima, Y. Shiraishi, "Encyclopedia of Surface and Colloids Science", Marcel Dekker, New York, p. 879 (2002).
- 2) G. Schmid, "Clusters and Colloids. From Theory to Application", VCH, Weinheim (1994).
- 3) B. Corain, G. Schmid, N. Toshima, "Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control", Elsevier, Amsterdam (2008).
- 4) 小田正明, 林 茂雄, 大沢正人, 林 義明, 鄭 久紅, 「ガス中蒸発法による独立分散ナノ粒子インクを用いたインクジェット法による導電膜形成, 表面技術」, Vol. 59, p. 732 (2008).
- 5) M. Nakamoto, Y. Kashiwagi, M. Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta.*, **14**, pp. 4229-4236 (2005).
- 6) H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *J. Macromol. Soc. Chem.*, **913**, p. 1117 (1998).
- 7) A. Iwakoshi, *TECNO-COSMOS*, **21**, p. 32 (2008).
- 8) 岩田在博, 石田浩一, 木村信夫, 木練 透, 戸嶋直樹, 「金属ナノ粒子の製造方法」, 特許 5234389 号.
- 9) 岩田在博, 西田直人, 石田浩一, 木村信夫, 木練 透, 戸嶋直樹, 山口県産業技術センター研究報告, **21**, pp. 1-5 (2009).
- 10) 岩田在博, 金丸真士, 内田雅和, 木練 透, 白石幸英, 戸嶋直樹, 山口県産業技術センター研究報告, **23**, pp. 1-4 (2011).
- 11) 金丸真士, 岩田在博, 木練 透, 戸嶋直樹, 「金属ナノ粒子の製造方法および導電材料」, 特開 2012-162772 号.
- 12) 金丸真士, 岩田在博, 木練 透, 戸嶋直樹, 白石幸英「金属ナノ粒子の製造方法および導電材料」, 特開 2013-147713 号.