

液中通電法によるナノ結晶の作成に対する電極と水溶液の依存性

Electrolytic Solution and Electrode Material Dependence of Nano-crystals Preparation by Electric Current Application in Liquid

岡本 庸一^{1,3}、山本 聖治¹、守本 純¹、中津川 博² (1. 防衛大材料、2. 横浜国大工、3. NIMS)
Yoichi Okamoto^{1,3}, Seiji Yamamoto¹, Jun Morimoto¹, Hiroshi Nakatsugawa²

(1. Natl. Def. Acad., 2. Yokohama Natl. Univ., 3. NIMS)

E-mail: rshow@nda.ac.jp

【はじめに】

近年、ナノテクノロジーが注目されるとともに、ナノ材料の開発が進んでいる。ナノ結晶の新しい作成方法として、ナノ結晶の原料を含まない強アルカリ性水溶液中に Au 電極を用いて、単純に直流通電させるだけで、Au ナノ結晶が作成されることを報告した。¹⁾本研究では、水溶液と電極依存性に関して報告する。

【実験方法】

実験方法は、水溶液と電極の材料を除いて、前回の報告と同じである。ガラスビーカーに水溶液を 1 L 入れて、その中に電極を長さ 25 mm、中心間隔 10 mm で配置してある。図 1 に模式図を示す。水溶液は、 Na_2SiO_3 水溶液 (約 pH13)、 Na_2CO_3 水溶液 (約 pH13)、 Na_2SO_4 水溶液 (約 pH5.6) を濃度 1 mol/L で使用した。電極は、Au (1.0 mm ϕ)、Cu (2.0 mm ϕ)、W (0.9 mm ϕ)、Si を使用した。Si (p-Si: B $\rho=1\sim5\times 10^5 \Omega\text{m}$) は、加工が困難なため、 $20\times 45\times 0.5 \text{ mm}$ の板状で使用した。間隔は同様に 10 mm である。駆動電流も同様に定電流駆動で、直流 2 A を通電した。約 2 分毎に電流の向きを反転させて、総計 40 分通電した。24 時間以上静置した後に、ビーカーの底に沈殿した物質を回収し、蒸留水で洗浄し、24 時間以上静置沈殿させた。この洗浄と静置沈殿を数回繰り返したのちに最終的に回収した沈殿物の、粉末 XRD 分析と TEM 写真の撮影を行った。

【結果と考察】

図 2 と図 3 に Au 電極を用いて水溶液を変化させた場合、 Na_2SiO_3 水溶液を使用して電極を変化させた場合に析出したナノ粒子の典型的な XRD パターンを、それぞれ示す。水溶液と電極の組み合わせを変えて、実験を行った結果から以下のことが言える。1; Au 電極は 3 種の水溶液全てでナノ結晶が生成した、2; W 電極は析出量が少なく、酸化物や水溶液の成分との反応物が混ざり込む場合がある、3; Cu 電極は Na_2SiO_3 水溶液と Na_2CO_3 水溶液では、Cu ナノ結晶が析出するが、 Na_2SO_4 水溶液では硫酸銅が生成した、4; Si 電極は 3 種の水溶液全てで何も析出しない、5; 析出した物質の平均的な結晶子サイズは、XRD の FWHM から 10~70 nm の範囲に計算される、6; TEM 写真でも 10~数 100 nm の粒子が観測される、7; 定電流駆動であるが、印加電圧は水溶液と電極の組み合わせによって、11~80 V と大きく変化する。以上のことから、電極表面での水溶液との化学反応が起きて、電極材料が水溶液中に溶け出し、それが析出してナノ結晶ができていると推論している。

【結論】

水溶液の酸性、アルカリ性に関わらず、半導体電極では、ナノ結晶の析出は起こらず、金属電極では、ナノ結晶が析出する。しかし、水溶液と反応して、別の物質ができる場合があり、電極材料と水溶液の反応性を考慮する必要がある。

1) 岡本 庸一、土志田 研治、山本 聖治、守本 純、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集 (2015) 15a-PB1-15.

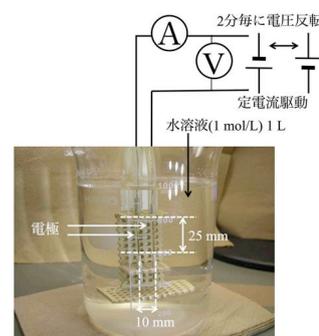


図 1 実験装置模式図

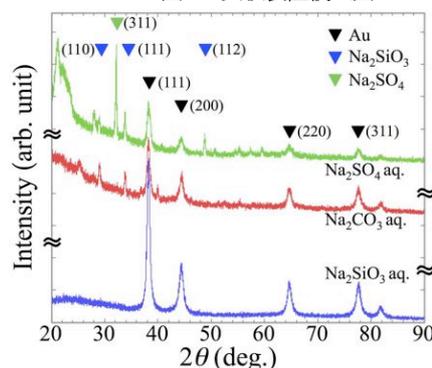


図 2 XRD; 水溶液を変えた場合

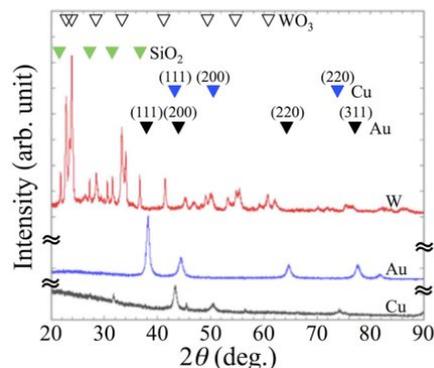


図 3 XRD; 電極を変えた場合