

各種微粉末の合成とその形態評価

Preparation of nanosized metal particles by the vacuum vaporization method and its morphology

小林 秀彦^{1*}、佐藤 寛²、大西 康夫²、片岡 春樹²

Hidehiko Kobayashi^{1*}, Hiroshi Sato², Yasuo Ohnishi², Haruki Kataoka²

^{1*}埼玉大学 工学部応用化学科

Department of Applied Chemistry, Saitama University

²株式会社 新光化学工業所

Shinko Kagaku Kogyosho Co., Ltd

Abstract

Particle Characteristics of metallic nanosized colloids were analysed by the transmission electron microscopy on aspects of particle size, shape and crystallinity. Metallic nanosized clusters of silver, gold, platinum and metallic composite particles were observed in the range of single nano meter with shape of sphere like dots.

1. はじめに

最近のナノサイエンス分野の進展は革新的であるが、中でも材料科学と材料技術はナノスケールの研究に大きく貢献しており、新材料についての事業機会がナノテクノロジーによって生み出されるだけでなく、既存材料も新規な特性が付与されることで新材料化できる可能性が見出されつつある。しかしながら、ナノ粒子が工業的な役割を果たすためには、入手の容易さが決定的に重要となる。さらに、ナノ粒子が粒径の大きさによって異なる特性を発現するためには、高純度で球状であり、かつ粒径分布の狭い均一粒径のナノ粒子を製造する技術の開発が不可欠である。[1],[2],[3]

単分散のナノ粒子がもつ特有な特性を引き出すためには、サイズ、構造および組成が広い範囲で制御される形での単分散ナノ粒子の合成と単離が要求される。一般的なボトムアップ法による金属ナノ粒子の合成で

は、有機分子で構成される保護配位子シェル(殻)として、アミン類、ホスフィン類、チオール類などが用いられる。これらの配位分子は、単分散性ナノ粒子の合成において速度論的機能、サイズ制御機能および溶解性を付与する重要な役割をもち、粒子が凝集してバルク材料になるのを防ぎ、ナノ粒子の最終サイズを制御している。[4]

本研究では、金属コロイド粒子の合成手法である、ナノ粒子金属コロイドを分散媒中で安定化させる方法と凝集を阻止するための保護層を形成させる方法を用いて、真空蒸発法により白金、金、銀、ニッケル、銅および銀/銅、銀/ニッケル複合のシングルナノサイズのナノ粒子金属コロイドを合成し、それらのシングルナノサイズのナノ粒子金属コロイドの形態(粒子径、形状、結晶性、組成)を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察・分析した。

2. 実験方法

実験には、独立行政法人 物質・材料研究機構よりライセンスされた技術に基づいて作製した真空蒸発装置を用いた。また、図1には真空蒸発法によるシングルナノサイズのナノ粒子金属コロイド合成を概略化したものを示す。

ガラスドラムの中に真空オイルと界面活性剤を入れ、ドラムの中心部分に金属溶融用加熱ヒーターをセットし、ドラム内を 10^{-2} ~ 10^{-3} Pa程度の真空度に維持した。ガラスドラムを回転させて、ガラス内面に界面活性剤が溶解した一様な油膜を形成させた。その後、金属溶融加熱ヒーターを用いてドラムの中心部分で所定の金属を溶融・蒸発させた。

ガラスドラム内で蒸発した金属クラスターはガラス内面に形成された油膜に衝突し、そこで界面活性剤を吸着させることで、金属クラスターが凝集するのを抑制し、分散安定性の良いナノ粒子金属コロイドが得られる。図2にナノ粒子金属コロイドの生成とその分散形態の模式図を示す。

合成したナノ粒子金属コロイドの形態(粒子径、形状、結晶性、組成)を、透過型電子顕微鏡(日本電子製、JEM-2200FS型)により観察・分析した。

3. 実験結果

3.1. 単一ナノ粒子金属コロイドの合成と形態評価

図3には真空蒸発法により合成した銀ナノ粒子コロイドのTEM写真を示す。観察された銀ナノ粒子の形態は、球状で3nm~7nmの粒子径をもつ分散性の良い粒子であった。また、結晶格子像が明確に確認できたので結晶性の銀ナノ粒子であることも分かった。

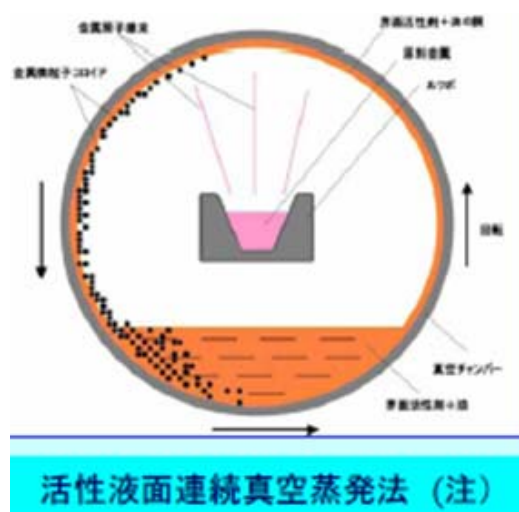


Fig. 1 Schematic diagram of key component on the vacuum evaporation

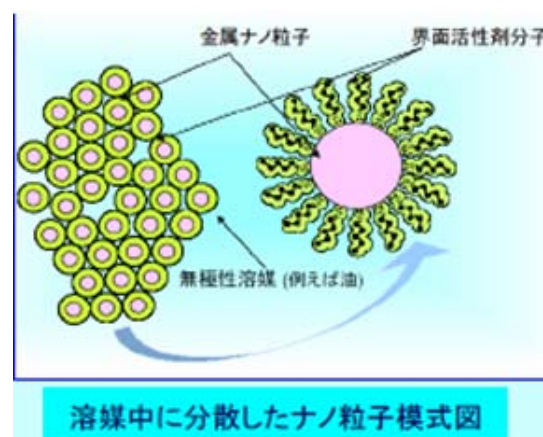


Fig. 2 Schematic illustration of metallic nanosized colloids

同様な手法で合成した白金ナノ粒子コロイドのTEM写真を図4に示す。白金ナノ粒子にも結晶格子像が確認されたので、結晶性の良い3nm~5nmの球状粒子であることが明らかになった。

図5には真空蒸発法により合成したニッケルナノ粒子コロイドのTEM写真を示す。ニッケルの質量は銀や白金に比べて小さいため、TEM写真の濃淡が弱く、ニッケルナノ粒子の形態は不鮮明であった。しかしながら、観察されたニッケルナノ粒子の粒子径は5nm以下で、形状も球形であると判断できた。

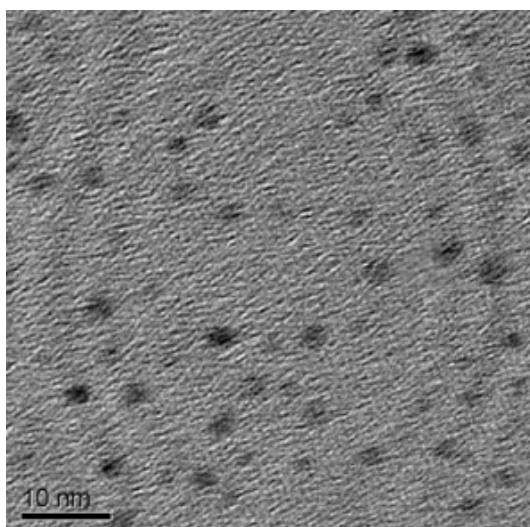


Fig. 3 Transmission electron microscopy (TEM) image of Ag nanosized particles

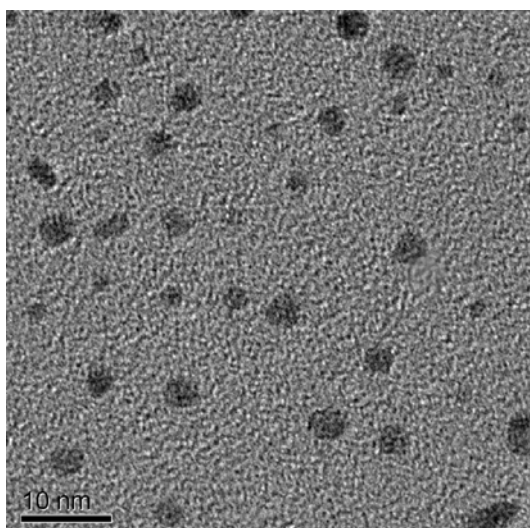


Fig. 4 Transmission electron microscopy (TEM) image of Pt nanosized particles

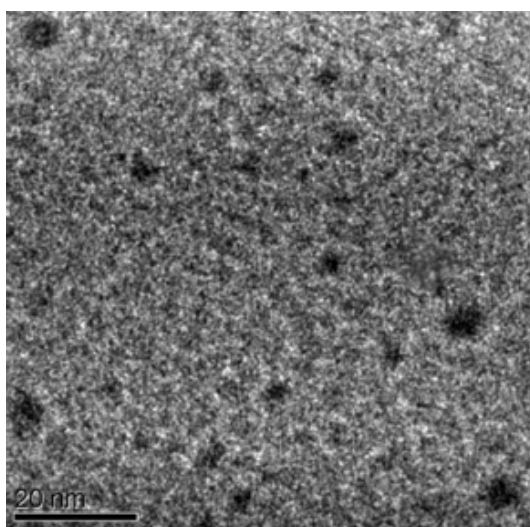


Fig. 5 Transmission electron microscopy (TEM) image of Ni nanosized particles

さらに、本研究の合成手法を金および銅ナノ粒子コロイドの合成に適用した。合成した各ナノ粒子金属コロイドを TEM 観察した結果、銀、白金およびニッケルナノ粒子コロイドと同様なシングルナノの粒子径をもつ結晶性の良い球形粒子が合成できていることが分かった。

以上のことから、本研究で用いたナノ粒子金属コロイドの合成手法は、粒子径および形状の制御された結晶性の良い単分散でシングルナノサイズのナノ粒子金属コロイドの合成に十分に使用できることが分かった。本合成手法は、生成したナノ粒子金属コロイドを分散媒中で安定化でき、同時に凝集を阻止するための保護層が容易に形成できるために、合成した各ナノ粒子金属コロイドのサイズ、構造および組成を制御できるものと、TEM 観察結果から推察した。

3.2. 複合ナノ粒子金属コロイドの合成と形態評価

図 6 には真空蒸発法により合成した銀/銅複合ナノ粒子金属コロイドの TEM 写真を示す。観察された銀/銅複合ナノ粒子の粒径分布は狭く、形状も球形であった。これらの金属ナノ粒子の複合状態を評価するために、エネルギー分散型 X 線分光分析(EDS)による銀元素のマッピング画像と銅元素のマッピング画像をそれぞれ図 7 と図 8 に示す。TEM で観察された粒子の元素マッピング画像から、同一場所に銀元素と銅元素が存在していることが分かった。

そこで、銀/銅複合ナノ粒子の構造を定性的に調べるために、個々の銀/銅複合ナノ粒子に対して EDS による表面元素分析を行った。その結果、銀/銅複合ナノ粒子表面には銀元素のみが存在しており、銅元素の存在は確認できなかった。これらの知見から、合成した銀/銅複合ナノ粒子は中心部分に銅が存在し、その表面

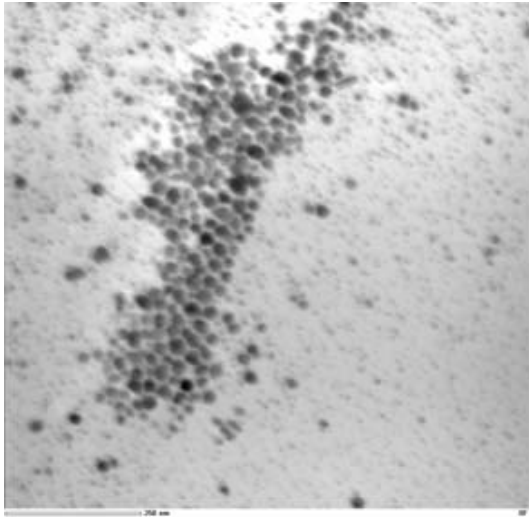


Fig. 6 Transmission electron microscopy (TEM) image of Ag/Cu nanosized particles

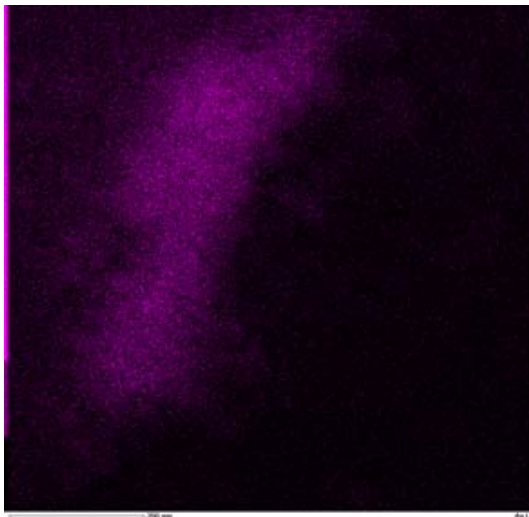


Fig. 7 Energy dispersive X-ray (EDX) image of the distribution of Ag on Ag/Cu nanosized particles

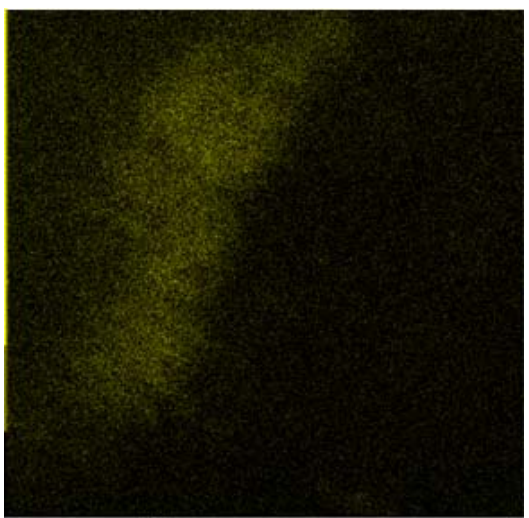


Fig. 8 Energy dispersive X-ray (EDX) image of the distribution of Cu on Ag/Cu nanosized particles

を銀が被覆している銅コアー銀シェル構造を形成していると推測された。また、このコアーシェル構造は酸化されやすい銅ナノ粒子の表面を比較的酸化されにくい銀ナノ粒子で被覆しているため、銀/銅複合ナノ粒子は安定性に優れると判断できた。しかしながら、上述したコアーシェル構造を明確にするためには今後の詳細な表面分析が必要である。

以上のことから、本研究で実施したナノ粒子金属コロイドの合成手法と真空蒸発法を組み合わせた操作を用いると、コアーシェル構造をもつ複合ナノ粒子金属コロイドを合成できることが見い出せた。

4. まとめ

本研究で実施したナノ粒子金属コロイドの合成手法と真空蒸発法を組み合わせた操作を用いて、白金、金、銀、ニッケル、銅および銀/銅、銀/ニッケル複合のシングルナノサイズをもつ形態の制御されたナノ粒子金属コロイドの合成に成功した。

しかしながら、以下のような課題を解決する必要があることが分かった。

- (1) 電子線回折を用いた合成した金属ナノ粒子の結晶性の評価と解析
- (2) 複合ナノ粒子の定量的な構造解析法の確立

参考文献

- 1) 産業技術総合研究所 ナノテクノロジー知識研究会、「ナノテクノロジー・ハンドブック」,(2003).
- 2) 河合知二 監修、「ナノテク活用技術のすべて」,(2002).
- 3) 河合知二 監修、「ナノテクノロジーのすべて」,(2001).
- 4) 岩村 秀 監訳、「ナノ粒子科学」,(2007).