

粒径選別された気相生成 Ag ナノ粒子の液相捕獲

(中央大院・理工) ○橋本奈緒美、前田太志、村山美乃、田中秀樹

【緒言】

金属ナノ粒子は物理的・化学的性質が粒径に顕著に依存することから、粒径制御が非常に重要である。粒径制御された金属ナノ粒子の生成方法は、大きく分けると液相中における化学的還元法と、気相中における物理的手法の2種類がある。化学的還元法を用いて生成した場合、粒子の大きさは還元剤や保護剤の組み合わせや濃度など、様々なパラメーターのバランスから成り立っており、粒径を制御するのは一般には難しい。一方、気相中における物理的手法を用いた場合、粒子の大きさは質量分析法や静電捕集法などを用いることで比較的容易に選別することが出来る。そこで本研究では、気相中において粒径選別したナノ粒子を液相中に導入し、気相中で生成し粒径制御されたナノ粒子を溶液中に捕獲することを目指した。粒径選別には微分型電気移動度分級器 (DMA)を用いた。液相捕獲にあたっては、水溶性高分子であるポリビニルピロリドン (PVP、平均分子量 40000)を用いた。また、気相中にて選別された金属ナノ粒子を直接コロジオン膜付き Cu グリットに静電捕獲し、溶液中への捕獲前後で粒径の比較を行った。なお捕獲されたナノ粒子については、走査透過電子顕微鏡 (FESEM)、紫外可視吸収スペクトル、および X 線光電子分光法 (XPS)を用いて評価を行った。

【実験方法】

N₂気体流中、大気圧下において、粒状Agを 1100 °Cで蒸気化させ、自然放冷させることによってナノ粒子を生成した。生成したナノ粒子を²⁴¹Amに通してイオン化した後、DMAにてナノ粒子を選別した。その後、選別されたナノ粒子を含むN₂気体流を、PVP水溶液に通過させた。なお、このときのPVP濃度は1.25g/Lとした。ナノ粒子流を通じた溶液中に、コロジオン膜付Cuグリットを浸した後、純水で洗浄後、室温にて乾燥させFESEM観察を行った。また、ナノ粒子流を通じた溶液を紫外可視吸光度計にて分析した。さらに、ナノ粒子流を通じた溶液をSi基板上に滴下させ、乾燥させた試料を用いてXPSスペクトルを測定した。

【結果・考察】

気相中にて 11 nmに選別されたAgナノ粒子を直接コロジオン膜付きCuグリットに静電捕獲した試料と、ナノ粒子を含むN₂ガス流をPVP水溶液中に通過させた試料の粒子のFESEM像を図1に示す。気相中にて直接捕獲したナノ粒子の粒径はおよそ 8 nmとなった。また、PVP水溶液中のナノ粒子の粒径はおよそ 11 nmとなった。どちらの粒径も選別した粒径とほぼ一致している。したがって、気相中で生成した粒径を凝集せずに溶液中に捕獲できたと言える。

次に、DMAにて 11 nm と 15 nm の2種類の粒子をそれぞれ選別し PVP 水溶液中に捕獲を行い、捕獲後の Ag ナノ粒子の粒径の比較を行った。11 nm に選別した場合を図1 (a) に、15 nm に選別した場合を図2に示す。11 nm に選別したナノ粒子を通じた PVP 水溶液の場合、粒径はおよそ 11

nm となり、選別粒径とほぼ一致した。一方、15 nm に選別した場合、捕獲されたナノ粒子の典型的な粒径は 15 nm となった。しかし、8 nm ほどの非常に小さい粒子や 20 nm ほどの大きな粒子も存在した。選別粒径が 10 nm のときと比較すると、選別粒径が大きい方が捕獲後の粒径がばらつく結果となった。DMA によって選別した粒径より大きくなった粒子については、選別する粒径が大きくなることで粒子同士の接触が生じやすくなったため、ナノ粒子同士の凝集が生じ、このような粒径の大きな粒子が出来てしまったと考えられる。また、選別した粒径よりも小さくなった粒子については、PVP 水溶液中にナノ粒子が導入された際に発熱が生じ、ナノ粒子の分解が起こり、選別した粒径よりも小さい粒子が存在した可能性がある。

DMAにて 11 nmに選別したナノ粒子を含むN₂ガス流をPVP水溶液中に通じた後の溶液の紫外可視吸収スペクトルを図3に示す。410 nmに吸収がみられた。この吸収波長はAgナノ粒子の表面プラズモン共鳴に由来する波長とほぼ一致している。このことから、溶液中には数10 nmのAgナノ粒子が含まれていることが確認できる。

ナノ粒子流を通じた溶液をSi基板上に滴下させ、乾燥させた試料を用いてXPSスペクトルを測定したところ、Ag 3dに由来するピークが得られた。また、PVPに含まれるC、O、およびNに由来するピークも得られた。そのときのO 1sスペクトルを図4に示す。O 1sスペクトルのピーク値は533.2 eVであり、PVP分子中の酸素に帰属された。また、酸化銀が存在した場合、ピーク値は529.6 eVとなる。したがって、捕獲されたナノ粒子に含まれるAgは酸化していないAgであることが確認できた。

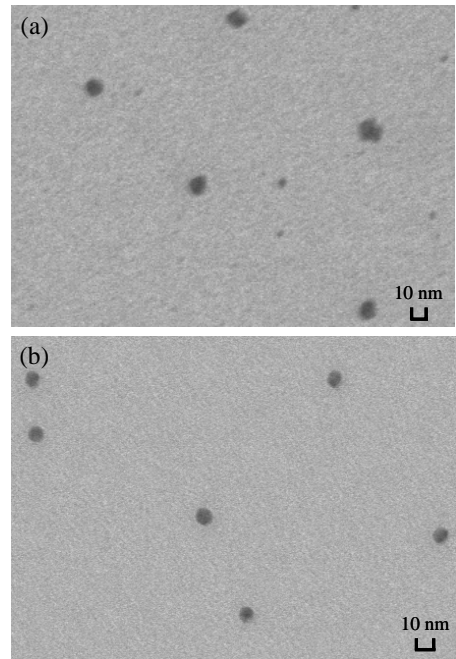


図1. 11 nmに選別したAgナノ粒子のFESEM (明視野)像; (a) PVP水溶液中に捕獲した場合と(b) 気相中にて直接捕獲した場合

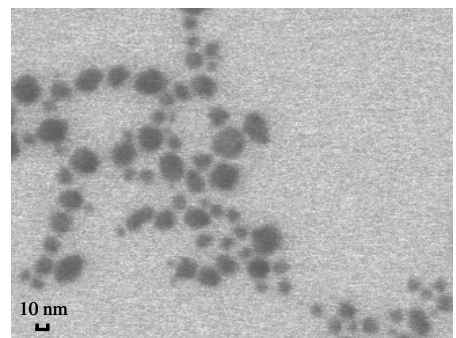


図2. 15 nmに選別したAgナノ粒子を含むN₂ガス流を通過させた溶液のFESEM (明視野)像

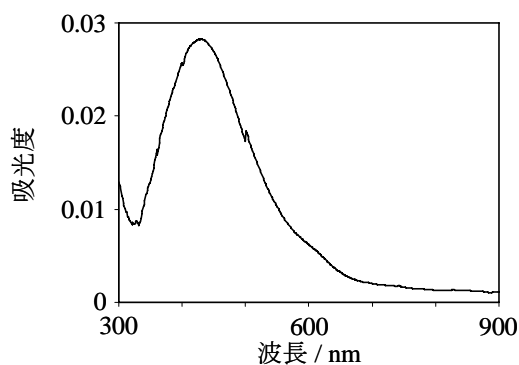


図3. 11 nmに選別したナノ粒子を含むN₂ガス流を通過させたPVP水溶液の紫外可視吸収スペクトル

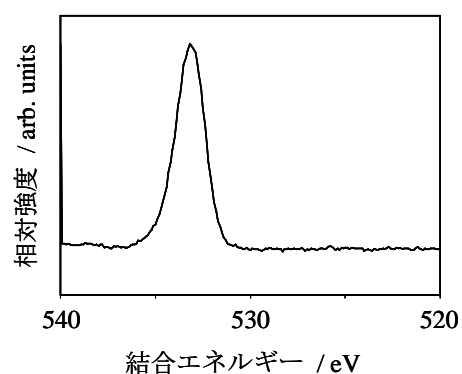


図4. ナノ粒子を含むN₂ガスを通過させたPVP水溶液のXPS O 1sスペクトル