

粒径選別された気相生成 Ag ナノ粒子のコロイド化に関する研究

(中央大院・理工*, 中央大・理工**) ○橋本奈緒美*, 村山美乃**, 田中秀樹**

1. 緒言

気相蒸発法で生成された金属ナノ粒子は、電気移動度法や質量分析法などを用いることで、粒径を高精度に選別することが出来る。しかし、生成された金属ナノ粒子の表面がむき出しになっているため凝集しやすく扱いづらい。一方、コロイド合成法等によって液相中において生成された金属ナノ粒子は、条件を整えることによって安定な分散状態を得ることは出来る。しかし一般的には粒径の高精度制御は難しい。こうした観点から、我々はこれまで、主として粒径選別されていない気相生成 Ag ナノ粒子をポリビニルピロリドン (PVP) 水溶液中に捕獲できるかどうかについて検討を行ってきた。そこで本研究では、これを発展させて粒径選別された Ag ナノ粒子を PVP 水溶液中に捕獲できるかどうかについて検討を行った。また、PVP 分子量依存性についての検討も行った。

2. 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 Ag ナノ粒子を ²⁴¹Am に通してイオン化した後、DMA にて粒径を選別した。その後、選別された Ag ナノ粒子を含む N₂ 気体流を、PVP 水溶液 (平均分子量 40,000) に通過させた。こうして得た溶液中に、コロジオン膜付 Cu グリッドを浸した後、純水で洗浄後、室温にて乾燥させ FESEM 観察を行った。また、Ag 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。さらに、Ag ナノ粒子流を通じた溶液の紫外可視吸光分析も行った。なお、本研究においては PVP の質量濃度は 1.25 gL⁻¹ とした。また、PVP の平均分子量が 10,000, 630,000 および単量体である 1-ビニル-2-ピロリドン (分子量 111) の 3 種類についても同様の分析を行った。

3. 結果・考察

3-1. 液相捕獲された Ag コロイド FESEM 観察

図 1 に、10 nm に粒径選別したときの FESEM 像を示す。球状の粒径のそろった粒子が見てとれる。これらの粒径の平均粒径を求めたところ、8.0 nm であった。金属ナノ粒子によく見られる球状の形態をしていること、および粒径が DMA の選別粒径とおおよそ一致していることから、気相中で生成された Ag ナノ粒子が液相中に捕獲されたと考えられる。一方、6 nm に粒径選別したものについても、同様に球状で 6.2 nm 程度の粒径のそろった粒子が見られた。10 nm の粒子に比べてやや大きく観察された。一般的にナノ粒子の粒径が小さくな

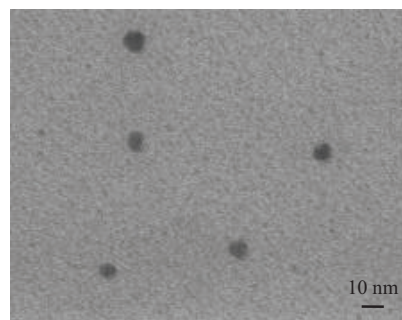


図 1. 粒径選別された Ag ナノ粒子 (10nm) を通過させた溶液の FESEM 像

るにつれ比表面積が増大することから、PVPの被覆量が相対的に増大すると考えられる。その結果、10 nmの粒子に比べて6 nmの粒子はやや大きく観察されたと考えられる。

3-2. 液相捕獲されたAgナノ粒子のXPSによる化学組成分析

図2に、粒径選別されたAgナノ粒子(10 nm)を通じた溶液のO 1sスペクトルを示す。530.8 eVにピークがあり、高エネルギー側の裾が膨らんだ分布が観測されている。このピークの結合エネルギーは、PVP分子中のO原子に由来するものとよく一致している。そこで、全体の分布を図中に示した細線のピークでガウスフィッティングを行ったところ、532.6 eVの結合エネルギーを示すピークが含まれていることがわかった。この結合エネルギーは、PVP分子中のO原子がAgナノ粒子に配位した際に現れるものとよく一致している。一方、Ag 3dスペクトルにおいては、367.9 eVの結合エネルギーをもつピークが観測された。これは、Agナノ粒子がPVP分子によって保護された場合のものと同様である。これらの結果から、気相生成Agナノ粒子は液相中にてPVPに保護された状態であると考えられる。また、これらのピーク面積から組成比を求めたところ、Ag原子に対してPVPが2配位しているという結果が得られた。一般的に、Agイオンは溶液中においてPVPによって2配位の安定構造をとることが知られているが、本研究で得たナノ粒子も類似した配位構造をとっているのではないかと考えられる。

3-3. 気相生成Agナノ粒子の液相捕獲におけるPVP分子量依存性

図3に、PVPの分子量を変化させたときの吸光度(420 nm)を示す。PVPの分子量が増大するにつれて、吸光度も増大する傾向が観測されている。粒径選別されたAgナノ粒子を用いていることを考慮すると、吸光度の増大は粒子の数が増大したことを示している。本研究では、溶液中のPVP質量濃度を一定としているため、構成単位数は分子量に関わらず全て等しい。すなわち、高分子鎖が長いほど、効率よく捕獲されていることを示している。この吸光度の増大は、高分子鎖の長さが影響していると考えられる。つまり、Agナノ粒子がPVPに保護される際、PVP分子鎖のうち、どこか1箇所がAgナノ粒子に配位すると、それを引き金として高分子鎖がAgナノ粒子に巻きつくように保護するために、高分子鎖が長いほど効率よく捕獲されたと考えられる。

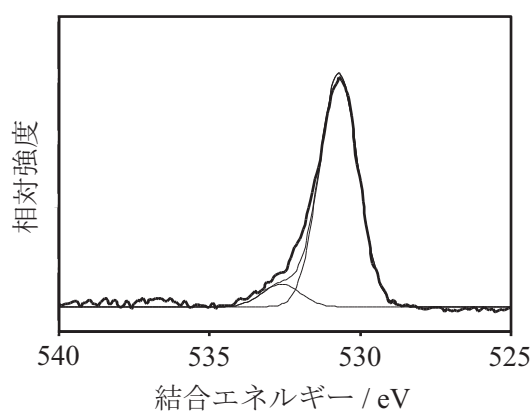


図2. 粒径選別されたAgナノ粒子(10 nm)のXPSスペクトル

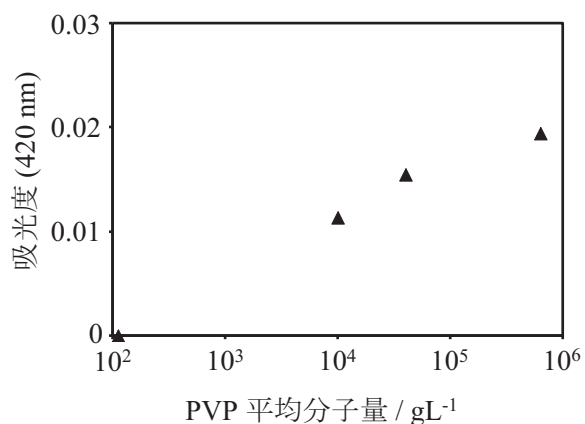


図3. 粒径選別されたAgナノ粒子(10 nm)を通じた溶液の吸光度(420 nm)のPVP分子量依存性