

粒径選別された銀ナノ粒子の気相加熱による融解過程の観測

(中大院理工*、中大理工**) ○河原 竜也*、橋本 奈緒美*、村山 美乃**、田中秀樹**

1. 緒言

金属ナノ粒子は固体の金属同様、高温加熱することにより融解すると考えられる。このような融解過程を観測することは金属ナノ粒子の熱的な物性を知る上で非常に重要であると考えられるが、実際には金属ナノ粒子がどのような過程で融解するのかよくわかっていない。そこで本研究では銀ナノ粒子を気相中で加熱した試料について走査透過型電子顕微鏡(STEM)で観察することによって、銀ナノ粒子の融解過程の観測を試みた。

2. 実験

気相凝集法により生成した銀ナノ粒子を微分型電気移動度測定装置(DMA)によって10 nmに粒径選別し、800~1000 °Cに加熱した電気炉に導入した後ファラデーカップによりイオン強度を電流値として検出した。また、800 °Cで検出されたイオン強度の値を1とした相対イオン強度を加熱温度の関数で表した。さらに10 nmに粒径選別された銀ナノ粒子についてこの相対イオン強度が変化しているときの銀ナノ粒子を静電捕集してSTEMにより観察した。また、選別粒径7~13 nmについても同様にイオン強度の測定を行い、粒径依存性を調べた。

3. 結果および考察

3.1 加熱された銀ナノ粒子の粒径分布

図1に800 °Cで加熱された銀ナノ粒子の粒径分布を示す。10 nmにピークが観測され、5~20 nmの間でイオン強度が検出される幅広い分布が観測されている。特に1 pA以上の強いイオン強度の銀ナノ粒子が7~14 nmの範囲で生成できることがわかった。

3.2 加熱された銀ナノ粒子のイオン電流観測

図2に10 nmに粒径選別された銀ナノ粒子の相対イオン強度の加熱温度依存性を示す。ここで、800 °C近傍ではほぼ一定のイオン強度を示しているが、830 °C付近で

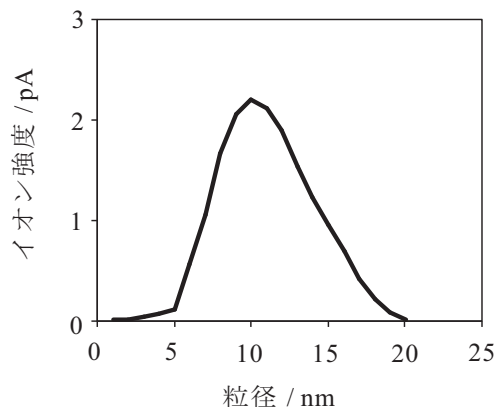


図1. 800 °Cで加熱された銀ナノ粒子の粒径分布

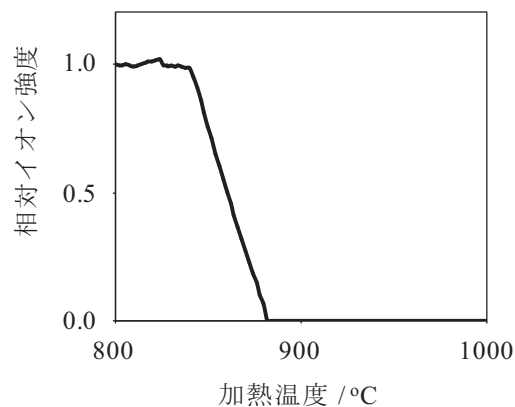


図2. 粒径選別された銀ナノ粒子の相対イオン強度の加熱温度依存性

急激に減少し始め、さらに 875 °C 付近で完全に消失する傾向が観測されている。銀金属の融点(960 °C)に近い 850 °C 近傍でこのような変化が起こっていること、およびイオン強度の急激な変化の様子が相転移的な挙動であることから、今回観測されたイオン強度の減少は銀ナノ粒子の融解によって引き起こされていると考えられる。なお、今回の観測では銀ナノ粒子負イオンを用いたが、これを銀ナノ粒子正イオンに変えて測定を行った場合でもほぼ同じ結果が得られた。このことからこのイオン強度の減少は銀ナノ粒子イオンの中性化によるものではなく、融解によるものであると考えられる。一方、選別粒径 7~13 nm についても同様の測定を行ったところ、やはり同様の傾向が観測され、選別粒径が大きくなる程高い温度でイオン強度が減少する傾向が観測された。この傾向も本イオン強度の減少が融解によって引き起こされていることを支持していると考えられる。

3.3 加熱された粒径選別銀ナノ粒子の STEM 像観察

図 3 に 800 °C で加熱された銀ナノ粒子の STEM 像を示す。ここでは粒径のそろった球状の粒子が存在していることが見てとれる。観察された粒子の平均粒径は約 10.2 nm であり、選別径である 10 nm とほぼ同じであることから、この球状の粒子は銀ナノ粒子であり、選別したものがそのまま観察されたと考えられる。ここで加熱温度を上げて同様に観察すると、粒径は変化せず、粒子数のみが減少する傾向が見られ、880 °C では銀ナノ粒子は全く観察されなかった。このことから銀ナノ粒子の融解過程は見かけの粒径変化を伴わないものであることがわかった。

3.4 粒径選別銀ナノ粒子の融解過程

図 4 に相対イオン強度に対して銀ナノ粒子の個数密度をプロットしたものを示す。ここで、個数密度は相対イオン強度に対して比例して減少する傾向が見られている。このことから図 2 において観測されたイオン強度の減少は、銀ナノ粒子の粒径変化によるものではなく、個数密度の減少により検出されたものであることがわかった。粒径変化を伴わない銀ナノ粒子の融解過程は以下のように説明できると考えられる。金属ナノ粒子のような粒径の小さい粒子では、最初に粒子表面での融解が起こると考えられているが、気相中においては表面上で液化した原子が熱運動によって蒸発(昇華)し、粒径減少をもたらすと考えられる。一般に粒径が小さいナノ粒子ほど融点が高いことを考慮すると、いったん粒径減少したナノ粒子はこのような融解による蒸発(昇華)がより促進されると考えられ、最終的には拡散されるほど小さくなると考えられる。よっていったん融解が始まった銀ナノ粒子については STEM 像およびイオン電流値として検出されなかったと考えられる。以上の結果より今回観測された銀ナノ粒子の消失は融解によって引き起こされていると考えられる。

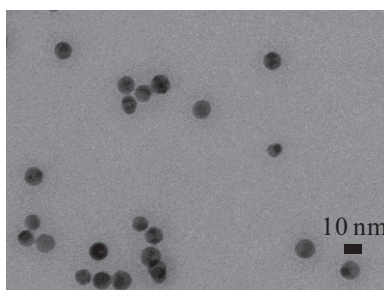


図 3. 800 °C で加熱された粒径選別銀ナノ粒子の STEM 像

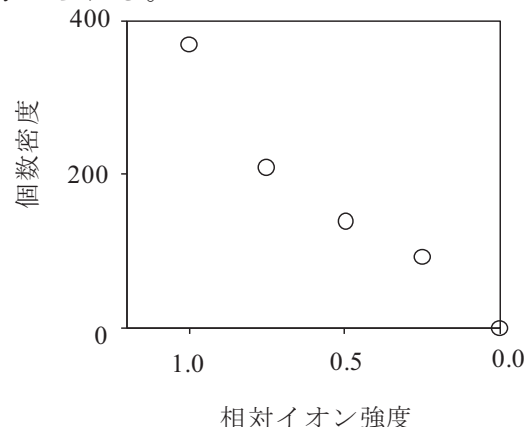


図 4. STEM 像で観察された銀ナノ粒子の個数密度の相対イオン強度依存性