液中バブルプラズマ法による高機能金属ナノ粒子の開発II 〜金属ナノ粒子の産業応用の促進に向けて〜

基盤技術課 松延 剛

ナノ粒子とは、ナノメートル(100万分の1mm)オーダーのきわめて小さな粒子であり、バルク構造体と比べて、融点、電磁気的性 質、光学的性質、機械的性質、触媒能、結晶構造等の特性が大きく異なり、様々な機能を発現する特徴を持っています。これらの特徴 は、構造体が小さくなることによるサイズ効果と呼ばれる電子状態の変化や、表面効果と呼ばれる表面・界面に露出する原子の割合 の増加による効果などによると考えられています。

ナノ粒子は、これら多くの機能を発現する特徴を有しているため、発電・エネルギー、医療、環境、エレクトロニクス等、幅広い産業分 野への応用が期待され、すでに多くの製品に利用されています。今後もナノ粒子の産業利用が進むと考えられ、簡便に産業利用に活 用できる技術の構築が必要となります。そこで、当センターでは多くの企業が利用可能な低コストで簡便にナノ粒子の特性を利用で きる技術の構築とナノ粒子特性の把握や技術蓄積に取り組んでいます。今回は平成28年度に行った研究について紹介します。

1 はじめに

液中パルスプラズマ法(パルスグロー放電)で作製したナノ粒 子の特性向上の方法として、前研究では、数mm径のバブル(泡) を利用した作製法を検討し、導電性、透明性が向上することがわか りました。本研究では、バブル径を数十μmから数百nmと小さくし たマイクロバブルを利用して、ナノ粒子の更なる特性向上を目指 しました。

2 実験方法

マイクロバブル発 生ノズルからマイクロ バブルを含んだ水を 毎分500mlの水量で 電極間に噴射させな がらプラズマ放電を 行い、金属ナノ粒子の 作製を行いました(図 1・2)。なお、生成した マイクロバブルのサ イズは、数十μm~数 百nm径と大きさの異 なるものが混在して いる状態です。

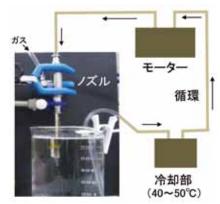
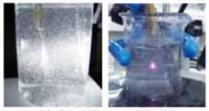


図1 マイクロバブル発生装置の概略図



マイクロバブル発生の様子 放電の様子 図2 マイクロバブル発生と放電の様子

3 作製したAg及びAuナノ粒子含有液

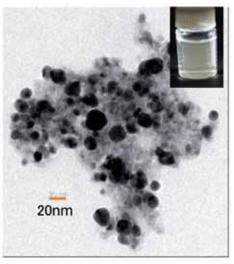
Ag及びAuナノ粒子共に、マイクロバブル法で作製された液は、 バブル法(旧)よりも一段と透明性が高い状態でした。また、光を照 射すると、散乱現象によりプラズモン色が観測され、ナノ粒子が存 在していることがわかります。作製されたナノ粒子のサイズは、こ のような光学現象から考えると、非常に小さいと推測されます。電 極の重量変化を調べると、バブル径が小さくなるに従い、重量が重 くなっていることがわかり、透明性の向上は、ナノ粒子自身の特性 による変化と考えることができます(表1)。

表1 作製したAg及びAuナノ粒子含有液

ナノ粒子	従来法(パブルなし)	「パブル法」		
		バブル法(旧) (数mm径)	マイクロバブル法 (数+ µ m径~数百nm径)	
Ag	2.3mg 黄色	3.4mg 透明	放電前後 の重量差: 4.2mg 透明性が高い	
Au	赤色	透明	透明性が高い	

4 バブル法で作製したAgナノ粒子の粒径

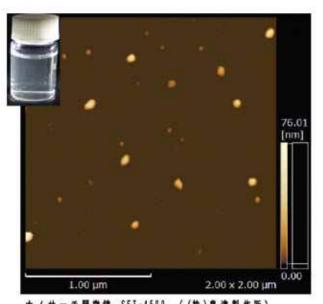
バブル法(旧)で作製されたAgナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM)の観察像を図3に示しました。粒径サイズが、数nmから 20nm程度の小さな粒子の集合体であることがわかりました。



北陸先端科学技術大学院大学 (日立ハイテクノロジーズ社製 H-7650)

図3 バブル法(旧)で作製した Agナノ粒子のTEM写真

マイクロバブル法で作製されたAgナノ粒子の走査型プローブ 顕微鏡 (SPM) 像を図4に、解析した粒度分布を図5に示しました。 粒度分布から、マイクロバブル法で作製すると、2nm以下の小さ なAgナノ粒子が作製できることがわかりました。



ナノサーチ顕微鏡 SFT-4500 ((株)島津製作所)

図4 マイクロバブル法で作製したAgナノ粒子のSPM像

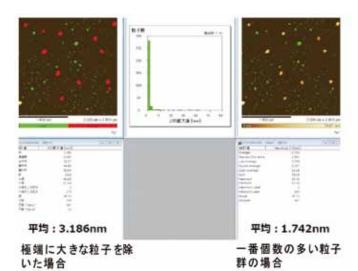


図5 SPM像から解析した 2μ m× 2μ mの粒度分布結果

5 マイクロバブル法で作製した金属ナノ粒子の 膜導電性の変化

金属ナノ粒子を、導電性高分子であるPEDOT/PSSに含有させて成膜した薄膜の膜導電性変化を図6に示しました。バブル法(旧)で作製した粒子と、マイクロバブル法で作製した粒子の導電性に大きな違いは観測されませんでした。マイクロバブル法で作製された金属ナノ粒子は、導電性に寄与する適正な粒子サイズよりも小さいために、膜導電性の向上が観測されなかったと考えられます。

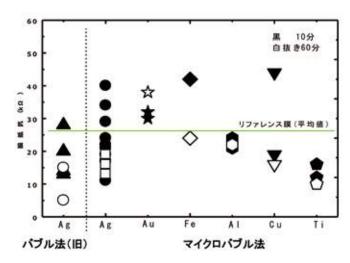


図6 バブル法で作製した金属ナノ粒子の膜抵抗

6 マイクロバブル法で作製したAgナノ粒子の 特徴について

マイクロバブル法で作製したAgナノ粒子の特徴について表2にまとめました。バブル法を利用すると数nm程度の小さなナノ粒子を簡便に作製できることがわかりました。今後、粒子径が小さくなることで現れる量子サイズ効果、比表面積効果等を利用した製品作りに展開していきたいと考えています。

表2 作製したAgナノ粒子の特徴

PO ANYONSSAAY	NAME OF THE STREET	パブル法		
Agナノ粒子	従来法	パブル法(旧)	マイクロ パブル法	
パブルサイズ	無	数mm径程度	数十μm~ 数百nm径	
液の色	黄色	透明(薄黄色)	透明	
粒子状態	~30~100nm 径程度と大きい ナノ粒子が集合	数nm~20nm径 程度のナノ粒 子が集合	数nm径程度 の小さなナノ 粒子が集合	
導電性	低	高(飽和傾向)		

※詳細は、当技術センター発行「技報No.45 2017」をご参照ください。 https://www.kptc.jp/gihou/no_45/

松延 剛(まつのべ たけし)

基盤技術課 材料・機能評価担当 主任研究員

【一言】本研究の金属ナノ粒子は、液中プラズマ法という 簡便な方法を用い、水のみの環境下で作製しています。 ご関心ある方はお気軽にご相談ください。



【横顔】研究が好き。こつこつと積み重ねて成果を出す実行派です。

お問い合わせ先

京都府中小企業技術センター 基盤技術課 材料・機能評価担当 TEL:075-315-8633 FAX:075-315-9497 E-mail:kiban@kptc.jp