

# 無機ナノ粒子を利用した高機能部材の調査・研究

松 延 剛\*<sup>1</sup>  
中 西 貞 博\*<sup>1</sup>  
中 村 知 彦\*<sup>1</sup>  
浅 田 聡\*<sup>1</sup>  
安 達 雅 浩\*<sup>2</sup>

## [要 旨]

ナノ粒子を利用した産業技術及びナノ粒子特性の把握や技術蓄積を目的として、作製した無機ナノ粒子の作製条件によるナノ粒子形状の違いや、吸着性及び光吸収性等の粒子特性を調査した。液中パルスプラズマ法により作製したナノ粒子は、電解液の種類や電極の金属種の違いにより、得られるナノ粒子の粒径サイズや形状が変化することを確認した。また、材料への吸着性は、素材により吸着の様子が変わり、光吸収性では金属種や粒子形状により吸収帯が変化することを確認し、ナノ粒子を利用した高機能部材へと繋がる活用技術への応用展開が可能であることが分かった。

## 1 はじめに

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融点、電磁氣的性質、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変わり、優れた機能を発現する特徴を持っている<sup>1)</sup>。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る。

ナノ粒子は、これら優れた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る。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

築が必要となる。活用技術の中には、高額投資の必要なものから、実験室レベルでできる技術とさまざまであり、多くの企業が利用可能な低コストで簡便に活用できる技術が求められている。

本研究では、実験室レベルで、安価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を目的として、作製した無機ナノ粒子について、作製条件によるナノ粒子形状の違いや、吸着性及び光吸収性等について調査し、ナノ粒子を利用した高機能部材への応用展開の可能性を検討した。

## 2 実験方法

### 2. 1 ナノ粒子の作製方法

#### 2. 1. 1 液中パルスプラズマ法によるナノ粒子の作製

ナノ粒子の作製法としては、分子レベルから成長させて粒子を合成する化学的な方法（化学還元法、CVD法、噴霧法等）や金属の塊りから粉碎し粒子を作製する物理的な方法（レーザーアブ

\* 1 応用技術課 主任研究員

\* 2 応用技術課 副主査

レーション法、プラズマ蒸着法、粉碎法等)の2つに大別することができる。その中でも、近年、注目されている液中パルスプラズマ法によるナノ粒子の作製<sup>2)、3)、4)</sup>を検討した。この方法は、水中でプラズマ(グロー放電)を発生させることでH<sub>2</sub>O分子をガス化分解し、生成した水素ラジカル(H・)によって金属を還元して微粒子を作製する。この作製法は、特殊な還元剤を必要としないため、プロセスが容易であり、また、高価な真空装置なども不要のため、低コストでナノ粒子を大量に作製できる方法として期待されている。

## 2. 1. 2 実験装置

液中パルスプラズマ発生装置の概略図を図1に示す。溶液中に2つのワイヤー状の金属電極を設置し、これらの電極に、液中プラズマ発生用電源(MPP-HV02: 株式会社栗田製作所)を用い、パルス電圧を印加し、放電させた。プラズマ発生条件は、パルス幅を1.16 $\mu$ s、パルス周波数を30 kHzで

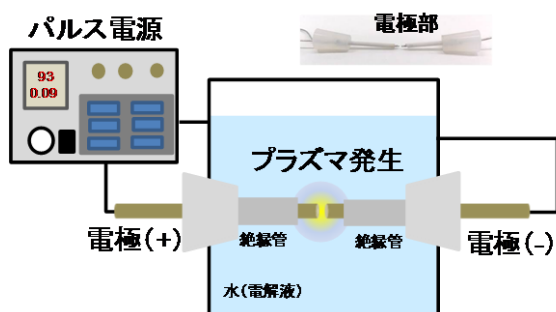


図1 液中パルスプラズマ発生装置の概略図

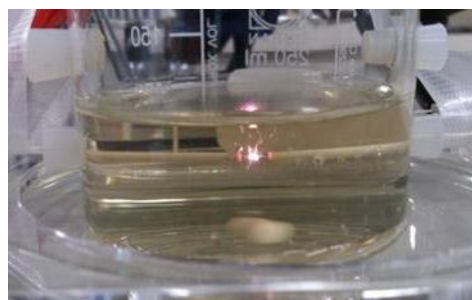


図2 液中パルスプラズマ発生状態

あった。液中パルスプラズマの発生状態の一例を図2に示す。電極の中央部で明るく輝いている部分がプラズマ発生部であり、金属ナノ粒子が生成され溶液が着色していることがわかる。

## 2. 1. 3 電極部

使用した金属ワイヤー電極は、Au、Ag、Cu、Al、Ni、Ti、Sn、Fe、Zn、Ta、Pdの11種類である。ワイヤー径は、1mm $\phi$ を使用した。ワイヤー電極は、シリコン栓、絶縁管を通し、液に触れる部分を最小限にした。金属電極を変えることにより、多種類のナノ粒子を作製した。

## 2. 1. 4 電解液

液中パルスプラズマ法では、水中でグロー放電を起こしてプラズマを発生させているため、溶媒の電気伝導度を制御する必要がある。そのため、水中に極微量の電解質を添加して電気伝導度をコントロールした。使用した電解液は、3種類(イオン交換水+電解質A (NaCl)、B (NH<sub>3</sub>)、C (CO<sub>2</sub>))である。電気抵抗率は、室温で安定的にプラズマが発生した20k $\Omega$ ・cm程度に設定した。

## 2. 2 ナノ粒子の形状評価

作製したナノ粒子の形状は、FE オージェ電子分光分析装置 (PHI700: アルバック・ファイ株式会社)を用いて評価を行った。液体状態のため、ナノ粒子含有液をSi板に滴下し、自然乾燥後に観察を行った。

## 2. 3 ナノ粒子の活用技術の検討

### 2. 3. 1 光の吸収特性

紫外線領域~可視光線領域の光吸収特性は、紫外・可視分光光度計 (UV-2550: 株式会社島津製作所)にて評価を行った。1cm角の石英セルに対象液を2~3mlほど入れ、透過法にて光透過率ス

ペクトルを測定した。比較試料として、市販品のナノ粒子含有液 (Au741957(径 10nm)、Au742007(径 50nm)、Ag730793(径 20nm)、Ag730777(径 100nm) : ALDRICH) を使用した。

### 2. 3. 2 素材への吸着特性

- ①Au、Ag のナノ粒子含有液に、粒子径 200nm の TiO<sub>2</sub> 粒子 (ST41 : 石原産業(株)) を混入させ、一定時間後に取出し、自然乾燥後に状態変化を観察した。
- ②Au 粒子を吸着させた TiO<sub>2</sub> 粒子をポリエステル系樹脂 (冷間埋込樹脂 No.105 : 丸本ストラス(株)) に混合させ、樹脂への混合性を観察した。
- ③Au 粒子含有液中に Cu 板を浸漬させ、Cu 板の表面変化を観察した。
- ④Au 粒子含有液中に、染料 (Rhodamine 6G、和光純薬工業(株)) を混合させ、Au 粒子への分子の吸着について FE オージェ電子分光分析装置にて元素分布評価を行った。

## 3 結果及び考察

### 3. 1 ナノ粒子の外観及び形状

#### 3. 1. 1 外観

液中パルスプラズマ法により作製したナノ粒子の外観写真を図3に示す。金属の種類、電解液の種類により、液色、凝集・沈殿の状態に違いが観測された。赤や黄色等の液色は、ナノ粒子化に

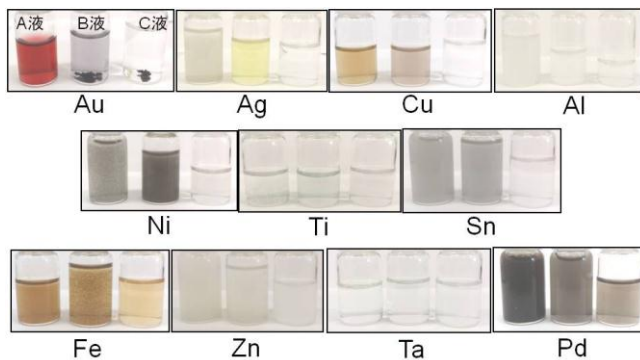


図3 液中プラズマ法により作製されたナノ粒子の外観

よる金属の自由電子のプラズモン吸収に基づく着色である。作製から数カ月以上が経過しても液の着色は消えず、色状態を保持していた。通常、粒子が小さくなるほど、凝集を起こしやすくなる<sup>5)、6)</sup> ため、分散剤や界面活性剤などを加えないと液色は、時間とともに消失してしまう。今回作製したナノ粒子含有液は、水、極微量の電解質とナノ粒子金属のみで構成され、粒子を分散させるための高分子分散剤や界面活性剤などは、加えていない。高井らの研究<sup>2)、3)</sup> によると、粒子表面に界面電気二重層が形成されることにより粒子同士が反発し、液中に分散されることが報告されている。液中の粒子濃度により、その効果は変化するが、今回作製されたナノ粒子含有液は、液雰囲気・濃度が、分散を維持できる雰囲気・濃度に相当していると考えられる。

#### 3. 1. 2 形状観察

ナノ粒子の SEM 観測結果を図4に示す。球状 (粒径 20nm~50nm 程度)、糸状 (横幅 10~20nm 程度)、金平糖状 (~500nm 程度) と電極金属種、電解液の違いで様々な粒子形状が作製されていることが確認された。なお、液体のままでの観察ではないため、凝集等が発生していると考

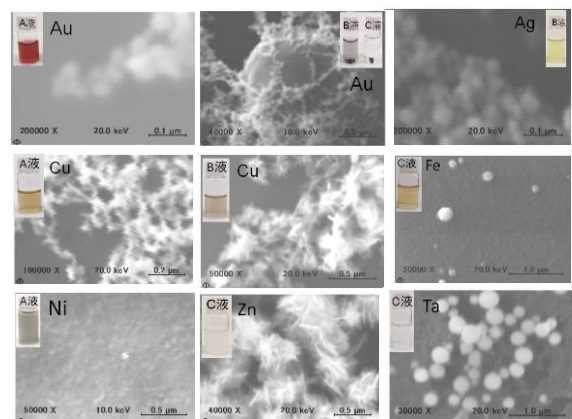


図4 ナノ粒子のSEM像

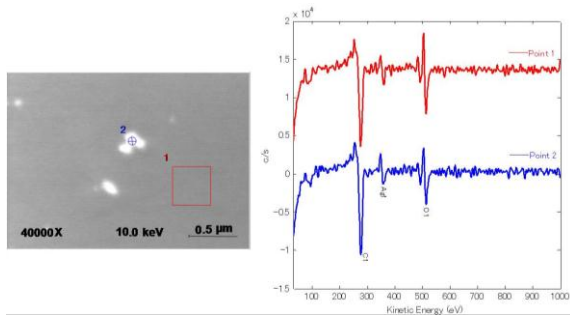


図5 Ag ナノ粒子のオージェスペクトル

えられ、実際には、もっと小さな粒子径となっている可能性がある。図 5 には、Ag ナノ粒子のオージェスペクトルを示した。Ag 粒子が目視で観察されない部分でも Ag 元素が検出され、目視観察できる 20nm 以下よりも小さな微粒子が存在していることがわかる。また、粒子径以外にも粒子径分布等の確認も必要と考えられるが、今後の検討課題とする。

Ag 電極では、電解液の条件を変化させることにより、図 6 のように花びら状、棒状、金平糖状、混合系状など、様々な特異形状の粒子を作製することができた。特異形状粒子の生成プロセスの解明は、今後の検討課題となるが、液の雰囲気（電気伝導性、pH など）が関わっていることは確かであると考えられる。今回作製された特異形状粒子は、通常の球状粒子よりも表面積が大きく、吸着性、導電性等の特性向上が見込まれると考えられ、活用技術についても今後検討していきたい。

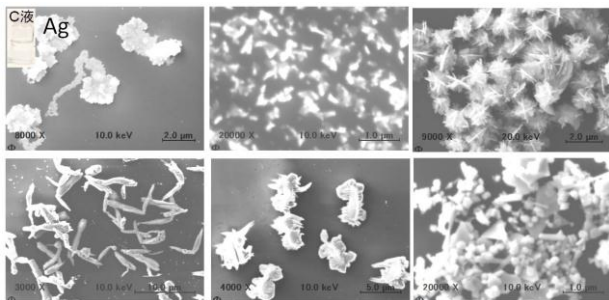


図6 電解液条件の異なる Ag ナノ粒子の SEM 像

### 3. 2 ナノ粒子の活用技術の検討

#### 3. 2. 1 光の吸収特性

Au、Ag ナノ粒子の光透過率スペクトルを図 7 に示す。比較として市販ナノ粒子 4 種類の光透過率スペクトルも併記した。作製した Au、Ag のナノ粒子は、市販品と同様に 400nm 付近、520nm 付近にナノ粒子に特有な吸収帯を示した。市販品の粒子では、粒子径の違いで吸収帯の波長位置が変化しており、吸収帯波長位置から、今回作製したナノ粒子のサイズ径は、Au が 10nm 以

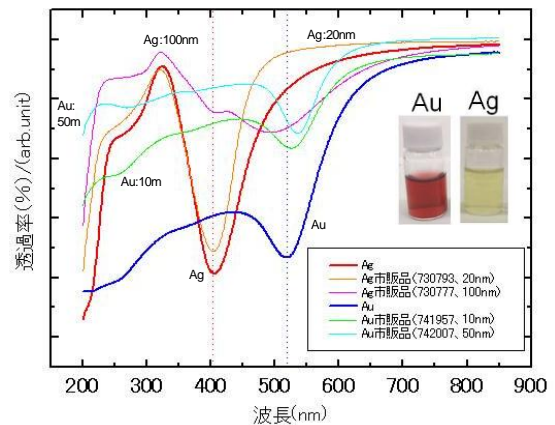


図7 Au、Ag ナノ粒子の光透過率スペクトル

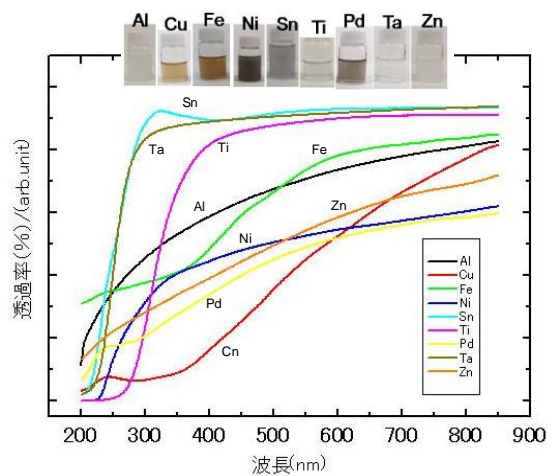


図8 他のナノ粒子の光透過率スペクトル

下、Ag が 20nm 程度と推測できる。

その他のナノ粒子の光透過率スペクトルを図 8 に示した。金属種の違いで、光吸収帯が変化しており、ナノ粒子種を組合せることにより、溶液の光吸収帯を変化させることが可能であることがわかる。赤外線領域でも光吸収帯は、材料により大きく異なっていると思われ、今後、検討する必要がある。

### 3. 2. 2 素材への吸着性

赤色の Au、黄色の Ag ナノ粒子含有液中に粒子径 200nm の TiO<sub>2</sub> 粒子を混入させた場合と、沈殿・凝集した黒色の Au ナノ粒子含有液中に Cu 板を浸漬させた場合の、ナノ粒子の吸着の様子を図 9 に示した。液の色を保持した状態で、TiO<sub>2</sub> 粒子や Cu 板にナノ粒子が吸着することを確認した。また、Au ナノ粒子吸着 TiO<sub>2</sub> 粒子を試料の包埋等に使用するポリエステル系樹脂に混合すると色を保持したまま混合することができた。しかし、Au ナノ粒子含有液を直接に混ぜた場合は、凝集により色が黒く変色した。ナノ粒子含有液を直接に混合させる場合は、分散剤や界面活性剤などの試薬が必要となるが、今回の場合では、素材に吸着させることにより、分散剤や界面活性剤などを必要とせずに混合させることが可能であることがわかった。

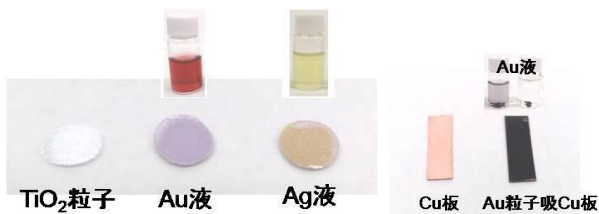


図9 粒子が吸着した素材の状態

### 3. 2. 3 有機物が混入した溶液中での吸着性

Au ナノ粒子含有液と分子 (R6G : ローダミン 6G) を混合させた液を Si 板に滴下し、自然乾燥

後にオージェ電子分光分析装置で Au、C の元素分布を計測した。その元素分布を図 10 に示す。Au 粒子の存在する部分のみで、C が検出された。R6G 分子が Au 粒子に吸着している可能性が考えられる。ナノ粒子への吸着は、双方の表面電位が大きく寄与するといわれており<sup>5)</sup>、pH などによって表面電位が変化すると吸着性が低下する可能性もでてくるが、表面電位の状態をある程度、制御することにより、液中の有機物管理や廃液中の微量有機物検出などに活用できる可能性があり、今後検討していきたい。

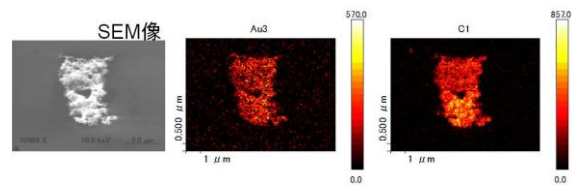


図10 Au、C元素のオージェ面内分布

## 4 まとめ

幾つものナノ粒子含有液を作製し、形状、光吸収性、吸着性などについて検討した結果、以下の知見が得られた。

- 1) ナノ粒子の調査を行い、産業利用に活用可能であることを確認した。
- 2) 全ての金属で、球状のナノ粒子が作製された。金属種、電解液種の組合せにより、粒子形状を大きく変化させることが可能であることを確認した。Ag では、球状、棒状、花びら状、金平糖状等、様々な特異形状粒子を作製することができた。
- 3) SEM 観察で観測された粒子サイズは、20nm から数  $\mu\text{m}$  程度であった。20nm 以下の粒子は、SEM 観察できなかったが、20nm 以下の粒子が存在することは、元素分析により確認できた。
- 4) プラズモン吸収を有する Au や Ag のナノ粒

子は、鮮やかな赤色や黄色に発色した。透過率を測定すると、緑や青色帯に大きな吸収を示した。他の金属粒子についても、各々、特徴ある光吸収を示していた。

5)  $\text{TiO}_2$  粒子や Cu 板へのナノ粒子の吸着を確認した。プラズモン吸収を持つ Au や Ag のナノ粒子が  $\text{TiO}_2$  粒子に吸着すると、プラズモンによる吸収色を保持できることがわかった。

6) 有機物が溶解した液中に Au ナノ粒子を混合させると、液中の有機物を Au ナノ粒子に吸着させることが可能であることがわかり、液中の有機物管理や廃液中の微量有機物検出などに活用できる可能性があることが確認できた。

## (謝 辞)

本研究を行うにあたり、ナノ粒子作製で多大なご協力を頂いた榎栗田製作所の杉原氏に深く感謝いたします。

## (参考文献)

- 1) 井上明久、島健太郎：ナノメタルの最新技術と応用開発、(株)シーエムシー出版 (2003)
- 2) 高井治、「ソリューションプラズマによるナノ微粒子合成と界面制御」：粉碎、No. 51、P30 (2008)
- 3) O.Takai et.al. ,Plasma Fusion Res, Vol.84, No.10 ,674(2008)
- 4) 成島隆、吉岡隆幸、宮崎英機、菅育正、佐藤進、米澤徹：「マイクロ波液中プラズマ法による銅微粒子の合成」、日本金属学会誌第 76 巻第 4 号、P229(2012)
- 5) 神谷秀博、飯島志行：「ナノ粒子の分散挙動制御とその応用」、粉碎、No.55、P12 (2012)
- 6) 北原文雄、中嶋但：分散・凝集の解明と応用技術、(株)テクノシステム (1992)