

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

松 延 剛 *1
服 部 悟 *1

【要 旨】

液中プラズマ法にバブル（気泡）を利用することにより、金属ナノ粒子の特性を従来法（バブル利用なし）以上に向上させることが可能であると確認することができた。バブルサイズを小さくし、流量を増やすことで、金属ナノ粒子の導電性や透過性等を従来法よりも高い水準まで向上させることも可能であり、また、プラズマの雰囲気ガスの種類を変えることで、同じ金属でも特性の異なった金属ナノ粒子を作製できる可能性があることがわかった。従来法では、酸化の進行を抑えることができなかった金属（Cu、Al、Fe、Ti）でもバブルを利用することにより、酸化の進行度合いの低い金属ナノ粒子を作製でき、導電性も Ag ナノ粒子に匹敵するほどに向上した。

1 はじめに

液中パルスプラズマ法（パルスグロー放電）¹⁾、²⁾、³⁾ は、ナノ粒子を作製できる簡便な技術であり、その技術を利用して、作製したナノ粒子の基礎特性の検討⁴⁾、ナノ粒子を活用した利用技術の検討⁵⁾ やナノ粒子含有導電性高分子膜の検討⁶⁾ などを行い、ナノ粒子の適用で高性能化が可能であることを確認することができた。しかし、製品化を実現するためには、作製されるナノ粒子の異なる特性向上が必要となる。

本研究では、粒子性能を向上させる方法として、バブル法を有力な方法の一つとして考え、バブル法でのナノ粒子の性能向上の検討として「バブルサイズを変化させた場合の金属ナノ粒子の導電性変化の検討」、「バブル法により酸化性の低い Cu、Al、Fe、Ti などの金属ナノ粒子が製造可能であるかについての検討」や「空気・窒素・アルゴンなどのガス種を変えたバブルを使用して作製した金属ナノ粒子の導電性変化の検討」について実施し、バブル法を使用した製造技術を

確立し、銀以外の金属でも導電性能の向上が可能であるかについて研究を行った。

2 実験方法

2. 1 バブル法でのナノ粒子作製について

従来（バブル利用なし）の液中プラズマ法では、電極付近でジュール熱により温められた水が気化し、発生した気泡中でプラズマを作り出すことでナノ粒子が製造される。バブル法（図1を参照）では、電極近辺に外部から直接バブルを発生させ、電極付近で発生するジュール熱による水の気化を少なくした状態でプラズマを作り出し、金属ナノ粒子を作製した。

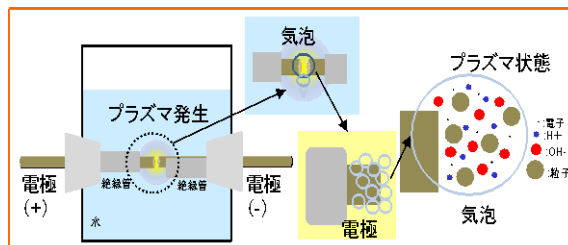


図1 バブル法による粒子作製

* 1 基盤技術課 主任研究員

2. 2 バブルの発生方法

2種類のバブル発生方法を検討した。1つは(ホース型)、ピペット用チップを使用して、電極間にバブルを噴射させて放電を行った(図2 Aを参照)。この方法では、流速は速いが、バブル径は数 mmφと大きいバブルであった。もう一つは(フィルター型)、ガラスフィルターを使用して、電極をバブルで包んで放電を行った(図2 Bを参照)。孔直径は、120、50、30、10 μmの4種類のフィルターを検討した。この方法では、ホース型と比べて流速は遅く、バブルの径としてはホース型よりは小さいが、実際のフィルター孔径よりも大きなバブルとなっていると考えられる。

バブルに使用したガスは、空気、窒素(N₂)、アルゴン(Ar)の3種類である。

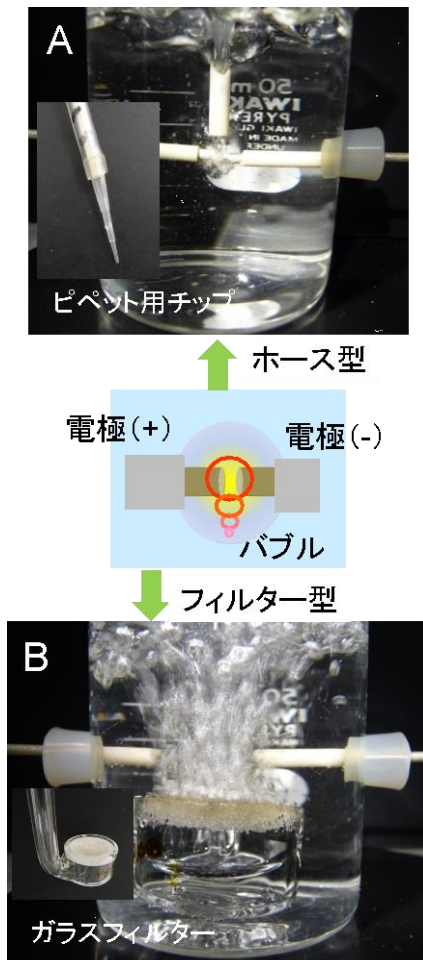


図2 バブルの発生方法

2. 3 液抵抗と膜抵抗について

金属ナノ粒子液の液抵抗値は、回路計にて計測した。膜抵抗値については、金属ナノ粒子含有液(50 μL)、エタノール(50 μL)、PEDOT/PSS(50 μL)を混合した液の30 μLをマスキングテープでパターン形成(5 mm×10 mm)したガラス板に塗布し、110°Cで乾燥処理を行い、端にAgペーストにて電極を形成し、回路計にて計測を行った。なお、ガラス板の表面は、大気圧プラズマ処理を行い、表面改質を行った。

2. 4 金属ナノ粒子液の光吸収測定

紫外線領域から可視光線領域の光吸収特性は、紫外・可視分光光度計(UV-2500 島津製作所)にて測定を行った。1cm角の石英セルに金属ナノ粒子液を2から3mlほど入れ、透過法にて光吸収スペクトルを測定した。

3 結果及び考察

3. 1 バブル(気泡)サイズを変化させた時の金属ナノ粒子の導電性変化

3. 1. 1 バブル法で作製されたAgナノ粒子

従来法では、黄色のプラズモン色がはっきりと観測されるが、バブル法で作製された液は、透明状態であった(図3を参照)。瓶の側面から、光を照射すると、散乱現象により、黄色のプラズモン色が観測され、Agナノ粒子が存在していることがわかる。

バブル法で、作製されたAgナノ粒子のサイズは、非常に小さいと考えられ、このような光学現象から、推定で数nm未満のクラスター粒子が作製されているのではないかと推測される⁷⁾。なお、SEM観測では、粒子像は観測されないが、Ag元素の存在は確認している。

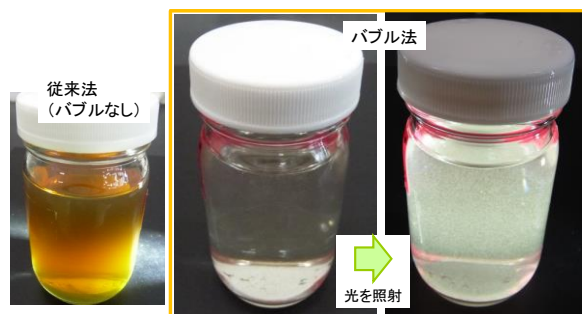


図3 バブル法で作製したAgナノ粒子含有液

3. 1. 2 従来法とバブル法の金属ナノ粒子生成量の比較

粒子製造前後でのAg電極の重量変化を調べてみると、従来法では、2.3mgに対して、バブル法（空気）では、5.5mgと倍以上の重量変化があることがわかった。つまり、バブル法で作製された液の透明性は、Agナノ粒子の存在量が少ないためではなく、Agナノ粒子自身の特性による変化と考えることができる。

ガスの種類を変えての試験については後述するが、窒素(N₂)やアルゴン(Ar)などのガスを使用したときの生成量は、電極の減り方から考えて、従来法（バブルなし） < バブル法（空気、N₂） < バブル法（Ar）のような生成量の間接関係になっていると考えられる。

3. 1. 3 バブル径の違いによる導電性変化

図4にバブル径を変化させた時の液抵抗と膜抵抗を示した。Agナノ粒子の製造条件は、放電時間が10分、電圧が2.8kVである。流速が速いホース型では、バブル径が大きくても導電性が高い事がわかり、また、フィルター孔径が小さくなりバブル径も小さくなるに従い液抵抗と膜抵抗が向上し、導電性が良くなっていくことがわかった。

この結果から、流速が速く、バブル径が小さくなっていくと、プラズマ反応場も活発化し、粒子特性も更に向上する可能性があると考えられる。

マイクロバブルやナノバブルを使用することによりナノ粒子の特性変化を加速させることができると考えられる。

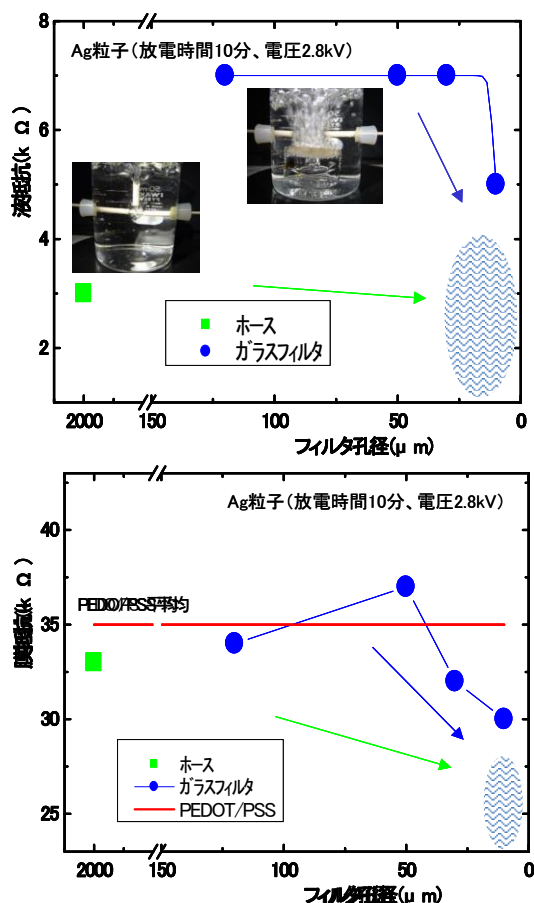


図4 バブル径の違いによる液抵抗と膜抵抗

3. 1. 4 放電時間と電圧変化によるAg粒子の導電性変化

ホース型、放電時間10分で作製したAgナノ粒子の電圧変化と放電時間による変化を図5に示した。液抵抗値の電圧変化をみると直線的な変化を示していたが、膜抵抗値は電圧が高くなると急激に導電性が向上していた。また、放電時間を増やすと液抵抗及び膜抵抗共に導電性が向上していたが、電圧が低いと放電時間の効果も低くなっていた。なお、ガラスフィルターは、10μmの孔径を使用した。

バブル径、放電時間、電圧値により、Agナノ

粒子の導電性も大きく変化することがわかった。

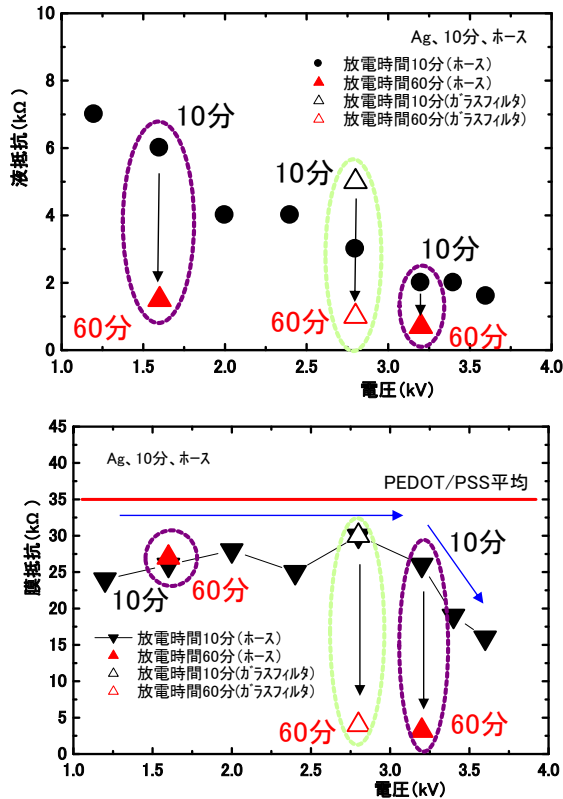


図5 電圧変化と放電時間による導電変化

3. 2 バブル法による酸化の進行度合いの低い金属ナノ粒子の製造について

3. 2. 1 Cu、Al ナノ粒子の電圧依存性

図6にホース型で作製したCu ナノ粒子、Al ナノ粒子の膜抵抗の電圧依存性を示した。Cu ナノ粒子では、電圧を高くしても膜抵抗値の向上は見られなかった。そして、放電時間が長くなると電圧により導電性が大きく低下してしまい Ag ナノ粒子と逆傾向を示していた。Al ナノ粒子では、電圧が変化しても膜抵抗の大きな変化は見られないが、放電時間を増やすと、膜抵抗は向上していた。放電時間の効果は、Cu ナノ粒子では、Ag ナノ粒子やAl ナノ粒子と比べ逆の傾向を示した。

金属の種類により、膜導電性の様相は変化しており、金属により、導電性向上の条件は異なっていた。

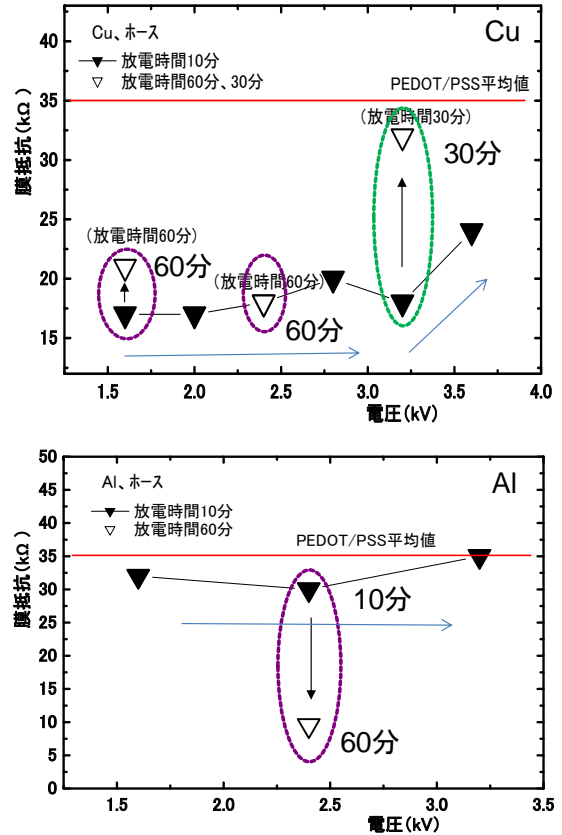


図6 Cu、Al ナノ粒子の電圧・時間変化

3. 2. 2 Ag、Cu、Al 以外の金属ナノ粒子の導電性

Ag、Cu、Al 以外の金属ナノ粒子の膜抵抗変化を図7に示した。一部の粒子を除き、PEDOT/PSS膜よりも膜抵抗値が良い粒子も存在することが確認された。従来法では、Cu、Al、Ti、Fe、Zn、Taなどは酸化により、導電性が低下し時間が経つほ

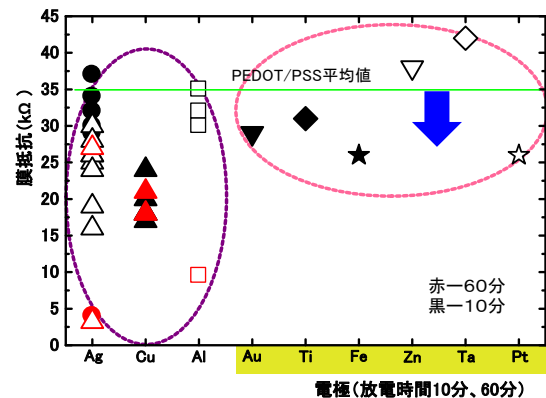


図7 バブル法で作製した金属ナノ粒子の膜抵抗

どに酸化物に変化していく。一方、バブル法では、酸化しやすい金属でも導電粒子として使用可能であり、酸化物の生成も少ないことが確認された。

バブル法で酸化の進行速度が遅くなる要因としては、生成される金属ナノ粒子の大きさに関係していると考えられる。図8に示すように通常法では、生成されるナノ粒子含有液は、プラズモン効果により着色し、粒子サイズは、数十 nm 以上になっている。そのような大きさの粒子の表面電荷密度は小さく、表面反発力も弱いと考えられ、時間と共に凝集が進行していくと考えられる。凝集が進むと、粒子の表面反発力は更に、小さくなるため、液中の酸素と反応しやすくなり、酸化が進行していくと推測される。一方、バブル法では、生成液は透明で、粒子サイズも数 nm 未満と小さく、表面電荷密度も大きいため、反発力も強いと考えられる。小さい粒子では、反発力が長時間保持されるため凝集もしにくく、液中の酸素との反応も少ないため、酸化の進行が遅くなるのではないかと推測される。

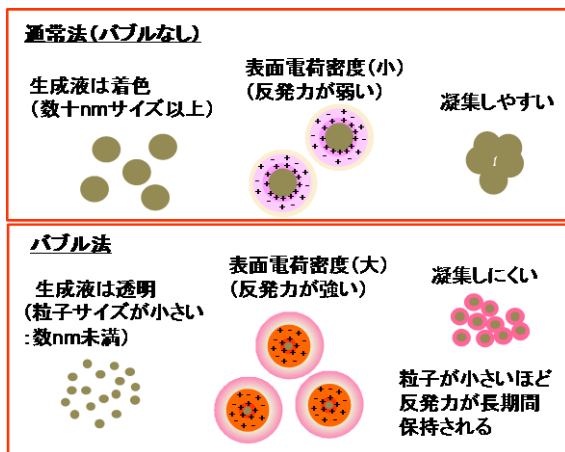


図8 金属ナノ粒子の表面電化密度について

3. 3 ガス種を変えたバブルを利用して作製した金属ナノ粒子の導電性変化

図9にバブルのガスの種類を変えて作製した液

抵抗と膜抵抗の変化を示した。アルゴンガス雰囲気では、液抵抗が空気の場合より2桁程度大きい値を示していたが、窒素ガスでは、空気と同様に小さい値を示していた。アルゴンガスと窒素ガスで液抵抗の違いが現れたのは、プラズマ中で生成した水素、窒素、酸素ラジカルが反応して硝酸、亜硝酸等のイオン化物が生成され、窒素が存在する雰囲気では、液抵抗を低くする作用に働いたと推測される¹⁾。

膜抵抗は、液抵抗が大きいアルゴンガスでも小さな値を示しており、金属によっては、アルゴンや窒素を使用した方が、導電性が良くなる場合もあることが確認された。雰囲気ガスによりガスがイオン化するときに必要なエネルギーは異なっており、その差がプラズマ反応場のエネルギーに関係してくると考えられる。水(従来法)は12.6 eVのエネルギーでイオン化するが、窒素ガス

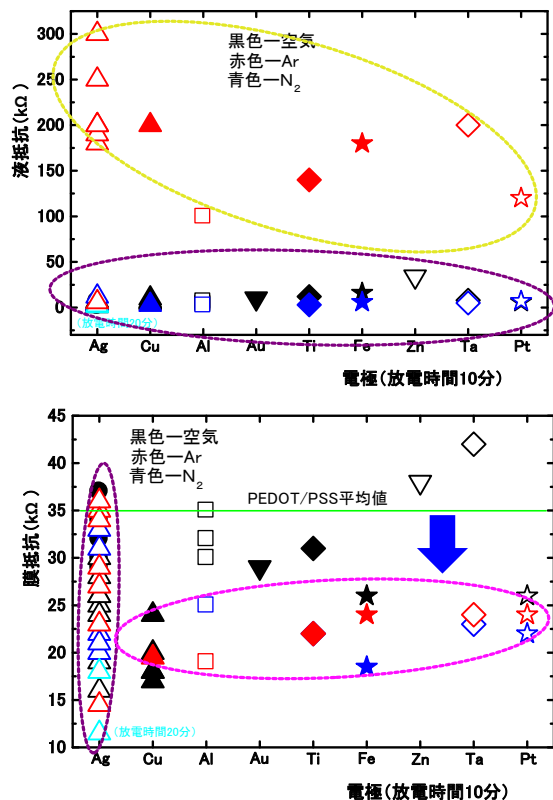


図9 ガス種の違いによる金属ナノ粒子の導電性変化

やアルゴンガスでは、15.6、15.8eV と高いエネルギーが必要となるため、反応場も高いエネルギーを有する状態となり、生成される金属ナノ粒子の特性も変化しているのではないかと推測される。

3.4 バブル法で作製した金属ナノ粒子含有液の透過率

図10にホース型、放電時間10分で作製した金属ナノ粒子含有液の透過率スペクトルを示した。

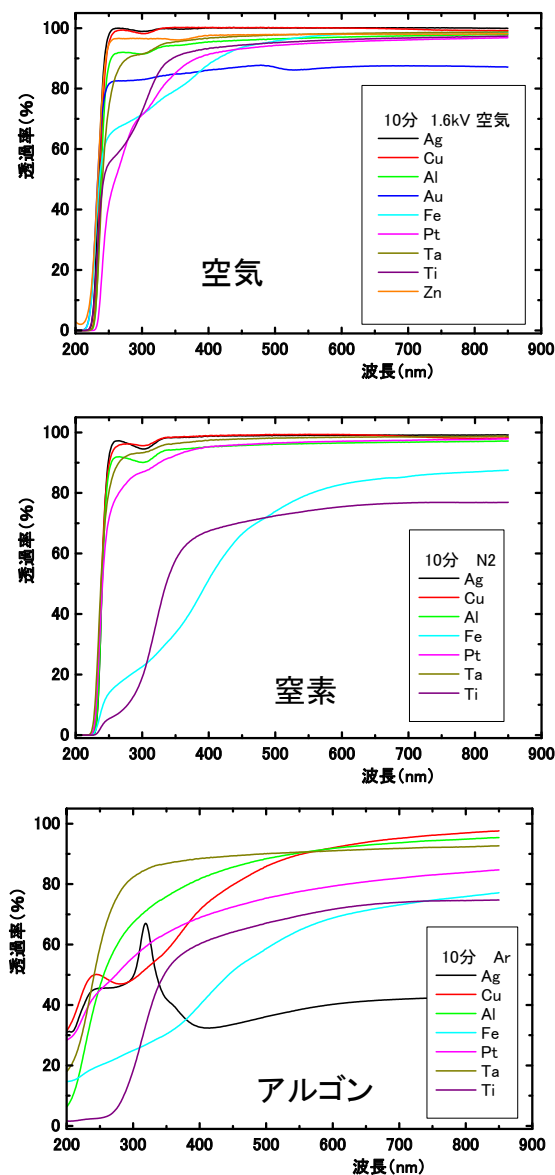


図10 バブル法で作製した金属ナノ粒子含有液の透過率スペクトル

空気や窒素ガスでは、Ag やCuなどは、吸収色が現れにくかったが、他の金属では吸収も観測されていた。なお、220nm 付近の大きな吸収は、プラズマ中で生成した水素、窒素、酸素ラジカルが反応して生成された硝酸、亜硝酸等のイオン化物によるものと考えられる。アルゴンガスでは、全ての金属で明確に吸収が確認されていた。

このように雰囲気ガスの種類により吸収スペクトルが異なるのは、雰囲気ガスにより、生成されるナノ粒子の特性が変化しているためと推測される。

3.5 バブル法で生成した金属ナノ粒子の特徴について

バブル法で作製した金属ナノ粒子の特徴について表1、表2にまとめた。

Ag ナノ粒子では、従来法と比べ、見た目、粒径サイズ、生成量、導電性で違いが見られる。バブル法では、見た目透明で、粒径が小さく、生成量も多く、導電性の高い粒子が生成される。そして、バブル径が小さくなると、更に特性が向上する可能性があることもわかった。

次に酸化性の強いCu、Al、Ti、Zn、Fe、Taな

表1 作製したAg ナノ粒子の特徴

Ag	従来法 (バブルなし)	バブル法(ホース型) (バブル径mmオーダー)			バブル法 (ガラスフィルター) (空気(孔径:120,50,30,10μm) バブル径(数十~数百μm))
		空気	N ₂	Ar	
見た目	黄色(濃い)	透明(薄い黄色)			
粒径	数nm~数十nm	数nm以下			
生成量	少ない	中量		多い	中量
導電性	低い	高い			

表2 酸化性の強い金属ナノ粒子の特徴

酸化性の強い金属 :Cu,Al,Ti,Zn,Fe,Ta	従来法 (バブルなし)	バブル法 (空気、N ₂ 、Ar)
見た目	・凝集しやすい ・着色 ・時間と共に酸化物が増える	・凝集が少ない ・透明(Cu、Ta、Zn) ・酸化物の生成は少ない
導電性	低い	高い

どの金属では、従来法では、凝集が激しく、時間と共に酸化物が増えてきて、導電性も低くなる。一方、バブル法では、凝集も少なく、酸化物の生成も少なく、導電性は高い状態を維持していた。バブル法は、酸化が著しい金属(Cu、Fe、Al、Ti、Zn)の酸化の進行度合いの低い金属ナノ粒子を作製できる方法であると考えられる。

4 まとめ

バブル法を検討した結果、以下の知見が得られた。

①バブル(気泡)サイズを変化させた場合の金属ナノ粒子の導電性変化について

1) バブルサイズが小さくなるほど、導電性の向上が見られ、バブル流速も速いほうが導電性向上に寄与することが確認された。

2) バブルを利用すると、短時間である程度の導電性が得られることが確認された。

②バブル法により酸化の進行度合いの低い Cu、Al、Fe、Ti などの金属ナノ粒子が製造可能であるかについて

1) 従来法よりも、導電性が飛躍的に向上した酸化の進行度合いの低い金属ナノ粒子が製造されることがわかり、これらの粒子でも導電性膜に利用可能であることが確認された。

③空気・窒素・アルゴンなどのガス種を変えたバブルを使用して作製した金属ナノ粒子の導電性変化について

1) 雰囲気ガス種を変えると金属によっては、粒子特性(導電性、吸着状態、触媒性など)の向上が見られることを確認できた。

(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(株)栗田製作所の杉原氏、PEDOT/PSS を提供頂いたユアサ化成(株)の後藤氏に深く感謝いたします。

(参考文献)

1) 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 砕, No. 51, P30

(2008)

2) O.Takai et.al. ,Plasma Fusion Res, Vol.84, No.10 ,674(2008)

3) 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)

4) 松延剛他, 京都府中小企業技術センター技報, No. 41, 32-37 (2013)

5) 松延剛他, 京都府中小企業技術センター技報, No. 42, 39-43 (2014)

6) 松延剛他, 京都府中小企業技術センター技報, No. 43, 32-37 (2015)

7) 春田正毅: ナノ粒子, 共立出版株式会社(2013)