

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）

松 延 剛*

【要 旨】

昨年度研究では、液中プラズマ法に数 mm 径のバブル（気泡）を利用することで、金属ナノ粒子の導電性や透明性を向上させることがわかった。また、バブル径を小さくすることで、機能性が更に向上した金属ナノ粒子を作製できる可能性が示唆された。そこで、本研究では、バブルサイズをより小さくしたマイクロバブル（数十 μm 径）を使用して、金属ナノ粒子の作製及び粒子含有導電性膜の導電性について検討を行った。

マイクロバブルを利用することにより、作製した金属ナノ粒子は、より透明性が高くプラズモン吸収も紫外域にブルーシフトしていることが確認され、マイクロバブルの効果により金属ナノ粒子のサイズが一段と小さくなっていることを示す結果となった。また、雰囲気ガスの種類を変えることで、透明性が若干向上し、ブルーシフトも確認され、粒子サイズが更に小さくなっていると予想される結果が得られた。なお、導電性については、雰囲気ガスの種類（空気、アルゴン）を変化させても、著しい向上は見られず、導電性に寄与する最適な粒子サイズの存在が示唆される結果となった。

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してきた。昨年度研究⁷⁾ では、粒子性能を向上させる方法として、数mm径のバブルを利用し、金属ナノ粒子の作製を行った。作製された金属ナノ粒子は、導電性も高く透明性も向上し、従来（バブル利用なし）よりも機能性を向上させることができた。本研究では、バブルサイズを数mm径から数十 μm 径に小さくして、金属ナノ粒子の更なる機能性の向上を目指し、「マイクロバブル発生システムの構築」、「マイクロバブルを利用

して作製した金属ナノ粒子の導電性変化」等について検討を行った。

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暖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。バブル法では、電極近辺に外部からバブルを導入した状態でプラズマを作り出し、ナノ粒子を作製する⁷⁾。

2. 2 マイクロバブル発生システム

図1に、マイクロバブル発生システムの概略図を示した。マイクロバブル発生ノズル（OKE-MB500ml（有）OKエンジニアリング）からマイクロバブルを含んだ水を毎分 500 mL の水量で電極間に噴射させながらプラズマ放電を行い、

* 基盤技術課 主任研究員

金属ナノ粒子の作製を行った。なお、空気やアルゴンガスを自吸させて発生したマイクロバブルのバブルサイズは、数十 μm ～数百 nm 径と大きさの異なるバブルが混在している状態である。また、数時間の連続運転が行えるように、水温を 40～50℃に保つための冷却部を設け、循環方式で稼動させた。図2にマイクロバブルの発生状況と放電状態を示した。バブルに使用したガスは、空気、アルゴン (Ar) の2種類である。

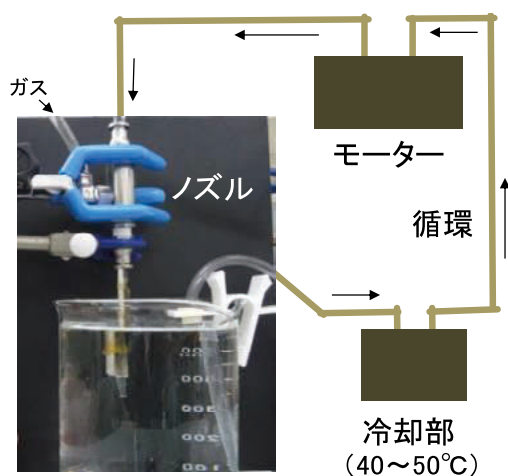


図1 マイクロバブル発生システムの概略図

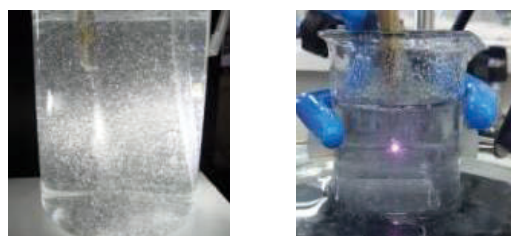


図2 マイクロバブル発生状況と放電状態

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、回路計で計測した。膜抵抗値については、金属ナノ粒子含有液 (30 μL)、エタノール (30 μL)、PEDOT/PSS (30 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℃で乾燥処理を行い、両端に Ag ペーストにて電極を形成し、回路計で計測を

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。1 cm 角の石英セルに金属ナノ粒子液を 2 ～ 3 mL ほど入れ、透過法にて光吸収 (光透過率) スペクトルを測定した。

3 結果及び考察

3. 1 バブル法で作製された Ag ナノ粒子

従来法 (バブルなし) では、黄色のプラズモン色が観測されるが、バブル法で作製された液は、透明状態であり、バブルが小さくなると、更に、透明性が高くなることがわかった。なお、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確認できる (図3を参照)。

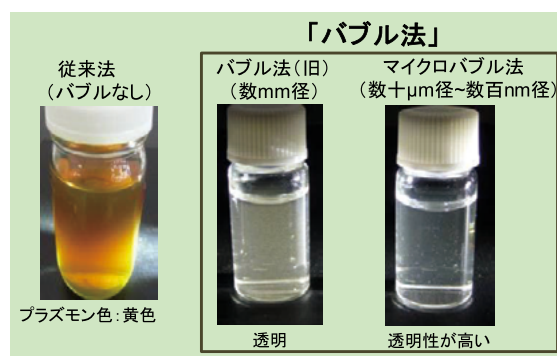


図3 バブル法で作製した Ag ナノ粒子含有液

マイクロバブル法で、作製されたAgナノ粒子のサイズは、このような光学現象から推定すると、非常に小さいと考えられ、数nm程度の粒子が作製されているのではないかと推測される⁸⁾。

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4 (a) に示した。粒径サイズが、数nmから20 nm程度の小

さな粒子の集合体であることがわかった。この集合体の中から3 nm径程度の粒子を選択し、EDX分析を行うと、Agの信号が計測され、Agが粒子として存在していることが確認できる（図4 (b)を参照）。なお、粒子径にバラツキがあるのは、プラズマ放電時の電流変化によると考えられる。

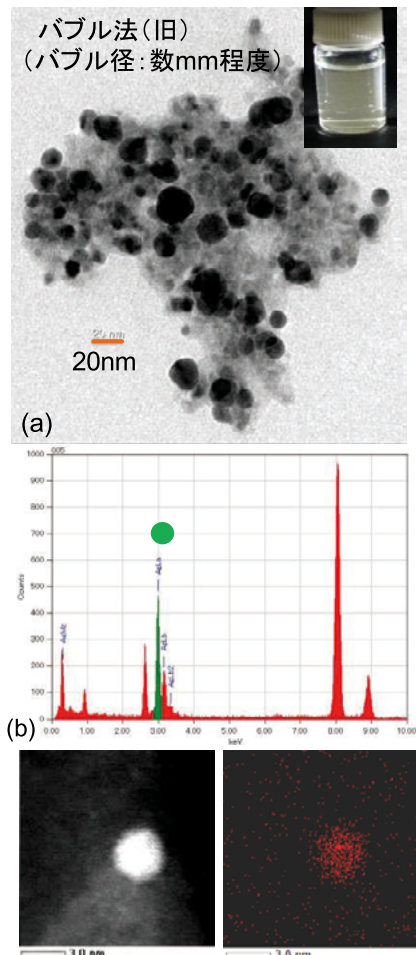


図4 バブル法（旧）で作製した Ag ナノ粒子の TEM 像(a)と EDX 像(b)

3. 2 従来法とバブル法のAgナノ粒子作製量の比較

粒子作製前後でのAg電極の重量変化を調べてみると、従来法では、2.3 mgに対して、バブル

表1 作製した Ag ナノ粒子の作製量比較

製造条件 (放電時間10分、電圧2.8kV)	バブル径	放電前後の重量差
従来法	無	2.3mg
バブル法(旧) (空気)	数mm	3.4mg
マイクロバブル法 (空気)	数十μm～ 数百nm	4.2mg

法（旧）では、3.4 mg、マイクロバブル法では4.2 mg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った（表1を参照）。つまり、バブル法で作製されたAgナノ粒子含有液の透明性は、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。

3. 3 バブル法での導電性について

3. 3. 1 重量変化による導電性の比較

図5にバブル水の噴出圧力を変化させた時の重量変化を示した。Agナノ粒子の製造条件は、放電時間が10分、電圧が2.8 kVである。バブル径が大きいバブル法（旧）では、圧力が高くなると作製されるAgナノ粒子量も直線的に増加するが、バブル径が小さいマイクロバブル法では、圧力が高くなると飽和傾向を示すことがわかった。次に、水压変化（粒子量変化）と膜抵抗の関係を図6に示した。作製したAgナノ粒子量の多い少ないに関わらず、また、Agナノ粒子サイズの大小に関わらず、

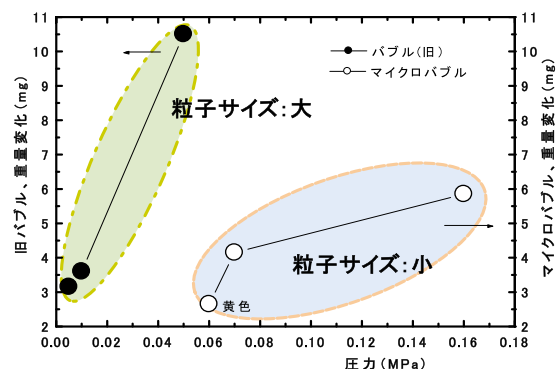


図5 水压の違いによる重量変化

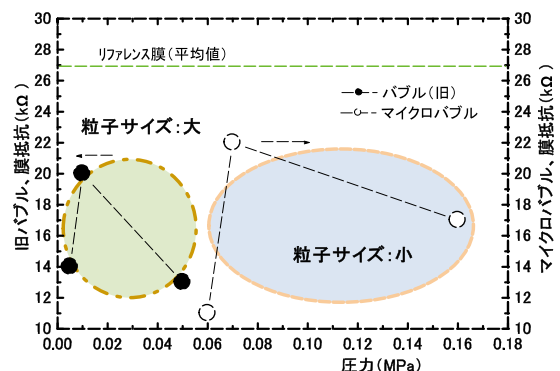


図6 水压変化（粒子量変化）と膜抵抗の関係

導電性に顕著な違いは観測されなかった。存在量が多い場合でも、粒子サイズが小さいと導電性に寄与する効果が減少することが確認された。また、粒子サイズがある程度まで小さくなると、粒子サイズが変化しても導電性向上の効果は期待できず、導電性を向上させる最適な粒子サイズが存在する可能性があることが示唆される。

3. 3. 2 Ag 以外の金属ナノ粒子の液導電性の変化

マイクロバブル発生時の雰囲気ガスを変えた時の各金属ナノ粒子の液導電性の変化を図7に示した。空気雰囲気では、金属種の違いで液導電性に大きな違いは観測されず、アルゴン雰囲気よりも液導電性が高い傾向を示していた。一方、アルゴン雰囲気では生成された金属ナノ粒子液では、金属の種類により、液導電性が異なる傾向を示した。Ag、Au、Feなどの金属は、空気雰囲気よりも一

桁程度、導電性が低下しており、雰囲気ガスと金属との何らかの相互作用により、金属ナノ粒子液の特性が変化していると考えられる。

3. 3. 3 Ag 以外の金属ナノ粒子の膜導電性の変化

図8に、雰囲気ガスを変えて作製した金属ナノ粒子を、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示した。雰囲気ガスを空気やアルゴンに変えても膜の導電性に大きな違いは観測されなかった。マイクロバブル法で作製された金属ナノ粒子自身の導電性は、雰囲気ガスを変化させても、向上が見られないと考えられる。この結果は、雰囲気ガス変化やバブルサイズ変化で膜導電性が向上していたバブル法（旧、数 mm 径のバブルを使用）で得られた結果⁷⁾と異なり、マイクロバブル法（数十 μm ～数百 nm 径のバブルを使用）で作製された金属ナ

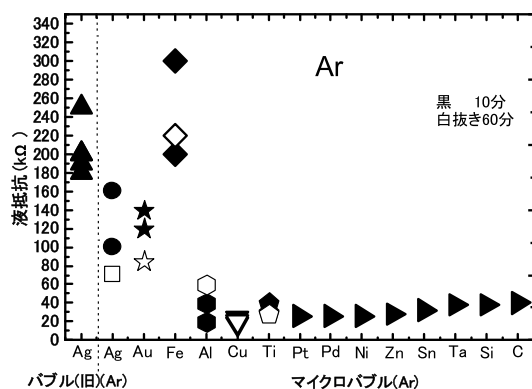
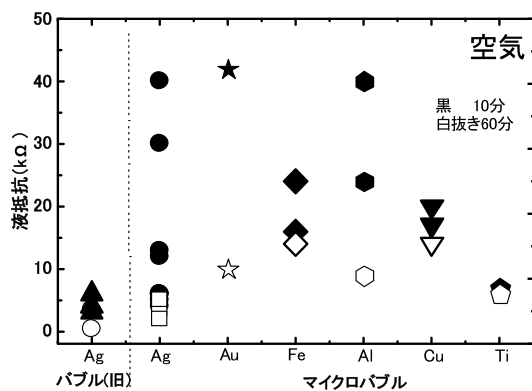


図7 各金属ナノ粒子の液導電性の変化

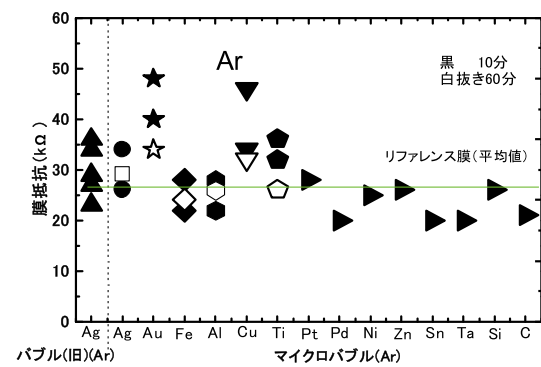
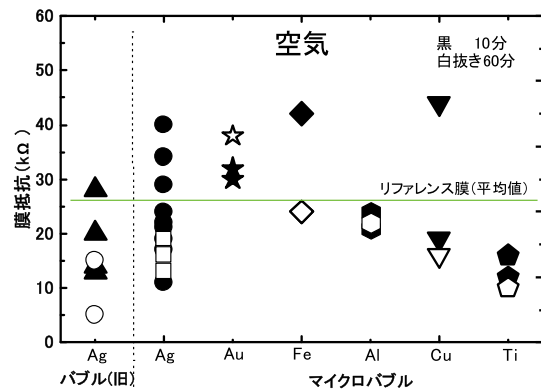


図8 各金属ナノ粒子の膜導電性の変化

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、金属ナノ粒子として導電性に寄与する粒子サイズは、現在作製中の粒子サイズよりも大きいと考えることができる。

マイクロバブル法で作製した金属ナノ粒子の導電性が向上しなかった要因としては、作製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9にナノ粒子の電子状態の概念図を示した。通常、絶縁体、半導体、金属などは、図9のような価電子帯（電子に占有された最も高いエネルギーバンド）、伝導帯（最も低い空のエネルギーバンド）、禁制帯（バンドギャップ E_g ：電子が存在できない領域）からなる連続的な電子エネルギー状態で記述することができる。絶縁体や半導体では、伝導帯に電子がない状態であり、電子を流すためには禁制帯幅を飛び越えるエネルギーが与えられる必要があるため、電子が流れにくい状態となっている。一方、金属は、伝導帯の一部に電子が存在している状態であり、電子を流すために、大きなエネルギーを必要とせず、電子が流れやすい状態となっている。

金属粒子が小さくなりナノ粒子状態になると、粒子を構成する原子核や電子の数が有限となるため、エネルギー準位が離散的となり、半導体に似た電子状態へと移行する。そのため、電子の流れやすさがバルクの金属と異なり、電子が流れにくい

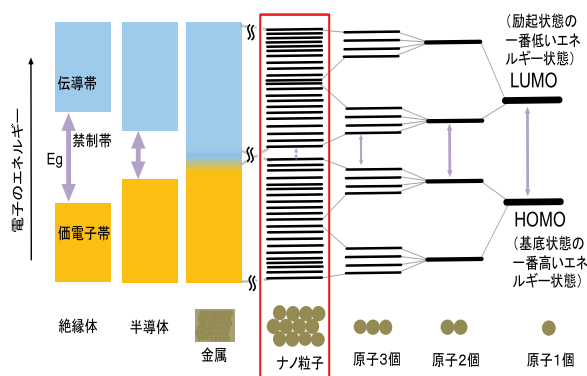


図9 ナノ粒子の電子状態の概念図

い状態となるため、導電性膜にナノ粒子を含有させても、導電性が向上しなかったと考えることができる。なお、ナノ粒子が更に小さくなってクラスターになると、禁制帯幅が一段と大きくなるだけでなく、エネルギー準位の間隔も大きくなり、分子の電子状態に近くなるため、導電性も更に低下する事となる⁸⁾。

3. 3. 4 濃縮効果による膜の導電性変化

マイクロバブル法で作製した金属ナノ粒子は、粒子径が小さいために、そのままの状態では導電性を向上させることができなかった。そこで、以前の研究⁶⁾でも効果のあった濃縮方法を利用した膜の導電性変化を調べた。図10に濃縮度合いに対する膜導電性の変化を示した。濃縮前を100%として、水を60%蒸発させた時を濃縮(40%)と表記した。なお、使用した金属ナノ粒子(Ag, Au)の製造条件は、放電時間60分、電圧が2.8 kV(Ag)、2.4 kV(Au)である。

濃縮により、Ag, Au 共に、膜の導電性は向上することが確認された。バブル(旧)法で作製されたAgナノ粒子よりもマイクロバブル法で作製された濃縮前の導電性が低いAgやAuのナノ粒子のほうが、濃縮による導電性向上の変化としては、大きい傾向を示していた。なお、濃縮による見た目の大きな変化（色、散乱状態等）は見られなかった。濃縮により、金属ナノ粒子濃度の増加

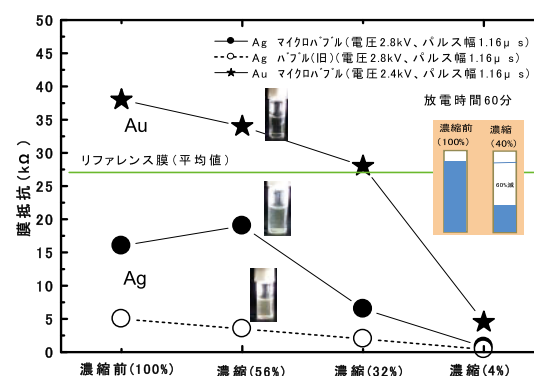


図10 濃縮度合いに対する膜導電性変化

や凝集による2次粒子径サイズの増大が起因して、導電性が向上した可能性が考えられる。

3. 4 マイクロバブル法で作製した金属ナノ粒子含有液の透過率

3. 4. 1 各種金属ナノ粒子含有液の透過率

図11にマイクロバブル法で、作製した金属ナノ粒子含有液（放電時間10分）の透過率スペクトルを示した。空気やアルゴンと異なった雰囲気ガスで作製すると、透過率スペクトルも若干の違い

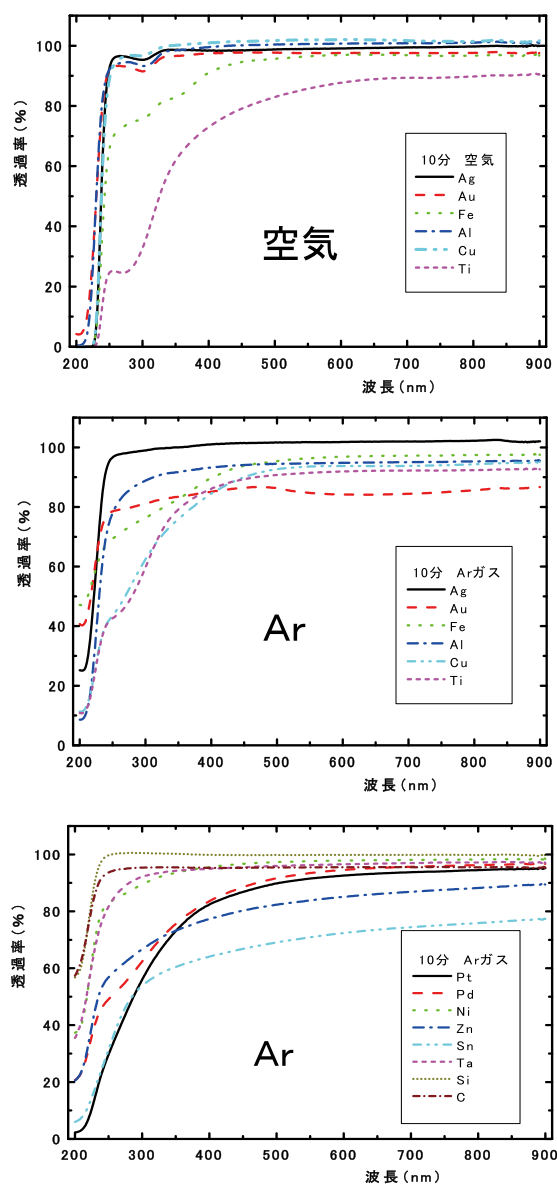


図11 マイクロバブル法で作製した金属ナノ粒子含有液の透過率スペクトル

いが見られた。空気雰囲気では、400 nm 付近より短波長側に幾つかの吸収ピークが観測されていたが、アルゴン雰囲気では、空気雰囲気の様な顕著な吸収ピークは見られなかった。なお、空気は、窒素が含まれているため、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吸収（紫外域）も若干含まれていることを考慮する必要がある。空気雰囲気、アルゴン雰囲気共に、230 nm より短波長側に大きな吸収帯が見られるが、可視域では、透明性の高い状態になっていることがわかる。

3. 4. 2 Ag、Au ナノ粒子含有液の透過率について

図12に、従来法、バブル法（旧）、マイクロバブル法（空気雰囲気、アルゴン雰囲気）で作製されたAg、Au ナノ粒子含有液（放電時間60分）の透過率スペクトルをまとめた図を示した。図中のバルクAg、Auのスペクトルは、バルク

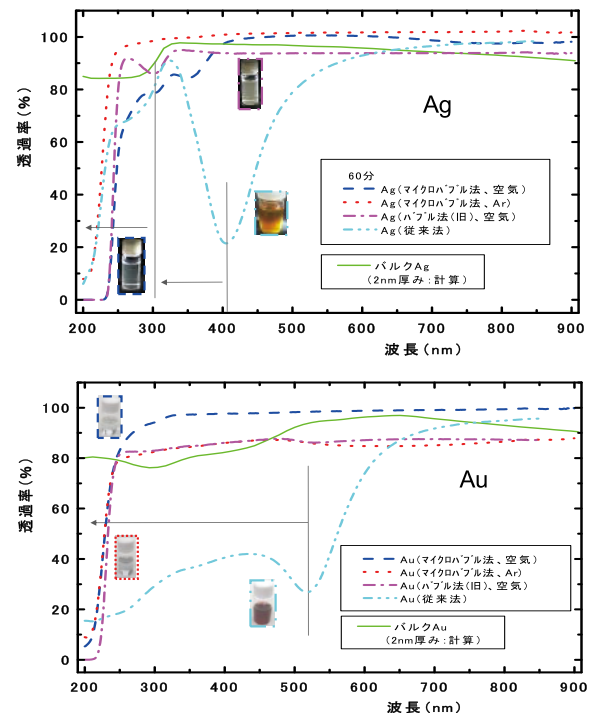


図12 各種方法で作製したAg、Au ナノ粒子含有液の透過率スペクトル

の光学定数を使用して膜厚 2 nm で計算した透過率を示した。従来法で観測された Ag、Au のプラズモン吸収 (400 nm、520 nm) は、バブル法では、明確に観測されなかった。紫外域に吸収帯がブルーシフトしているためと考えられる。なお、一部の Ag ナノ粒子に 350 nm、300 nm 付近で小さなピークが観測されていたが、作製条件が変動し、多数の Ag ナノ粒子のサイズが作製された可能性がある。

粒子径サイズと吸収波長との関係を表 2 に示した。一般的に、ナノ粒子径が大きくなると、吸収帯 (プラズモン吸収) は長波長側にシフトし、粒子径が小さくなると、吸収帯は短波長側にシフトすると言われており⁸⁾、今回作製した Ag、Au ナノ粒子も同様な現象が観測されていると考えられる。

表 2 粒子径サイズと吸収波長の関係

粒子径	粒子(大)	粒子(小)
バンドギャップ (Eg)	小	大
吸収波長	長波長側へ移動 (レッドシフト)	短波長側へ移動 (ブルーシフト)

3. 5 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 3 にまとめた。

従来法 (バブルなし) では、液の色は、黄色く、100 nm 程度の大きな粒子と数 nm~30 nm

表 3 作製した Ag ナノ粒子の特徴

Ag ナノ粒子	従来法	バブル法	
		バブル法(旧)	マイクロバブル法
バブルサイズ	無	数mm径程度	数十μm径 ~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 	20~30nmや数 nm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)	

程度の小さな粒子が集合している状態と考えられる。一方、バブル法で作製した Ag ナノ粒子は、使用するバブルサイズの大きさにより、作製される Ag ナノ粒子の特徴も変わってくる。バブル法 (旧、数 mm 径のバブルを使用) では、液の色は、透明であるが、強い光を照射することで薄黄色の散乱光が観測される。そして、20~30 nm の小さな粒子や数 nm 径程度の非常に小さな粒子が集合している状態と考えられる。マイクロバブル法 (数十 μm~数百 nm 径のバブルを使用) では、液の色は、更に透明性が増し、強い光を照射しても散乱光がはっきり観測されない (暗い部屋で照射すると薄黄色に観測できる)。数 nm 径程度の非常に小さなナノ粒子が多く集合している状態と考えられる。導電性については、従来法では、向上が見られないが、バブル法では、大きく向上していた。しかし、バブルサイズが数 mm 程度であっても数十 μm 程度であっても、導電性の向上は観測されなかった。粒子が小さくなった影響で、電子状態が変化し半導体に似た電子状態へと移行したため、電子が流れにくい状態となり、導電性が飽和状態となったと推測される。導電性については、最適な粒子サイズの存在が示唆され、プラズマ制御、ナノ粒子作製後の粒子径選別などを行うことで、より導電性が向上するナノ粒子径を探し出すことは可能であると考えられる。

4 まとめ

マイクロバブル法 (数十 μm~数百 nm 径のバブルを使用) を検討した結果、以下の知見が得られた。

① ビーカーサイズで実験可能なマイクロバブルを利用した製造システムを組み上げ、金属ナノ粒子の作製を行った。

①-1) マイクロバブル発生システム及び冷却システムを構築し、長時間の放電でも液の温度上昇

を抑えた状態で金属ナノ粒子を作製することが可能となった。

②空気・アルゴンなどのガス種を変えたマイクロバブルを使用して、金属ナノ粒子を作製した。

②—1) マイクロバブルを使用して作製した Ag ナノ粒子の液は、数 mm 径のバブルを使用したバブル法 (旧) よりも、更に透明性が向上した。粒子サイズが、一段と小さくなったと考えられる。

③作製した金属ナノ粒子を導電性高分子膜に含有させ、膜の導電性について比較検討した。

③—1) ガスの種類 (空気、アルゴンガス) を変化させても、バブル法 (旧) と同程度であり、飽和傾向を示した。

バブル径が小さくなると作製されるナノ粒子径が小さくなり、液の透明性も高くなった。

ナノ粒子径が小さくなると、導電性は飽和傾向を示した (ナノ粒子の量子サイズ効果により電子状態が変化したためと考えられる)。

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る。

(謝 辞)

本研究を行うにあたり、様々なご助言を頂いた

(株) 栗田製作所の杉原氏、ファイテン (株) の赤野氏、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, p. 30 (2008)
- 2) O. Takai et. al. , Plasma Fusion Res, Vol. 84, No. 10 , p. 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, p. 229 (2012)
- 4) 松延剛他, 京都府中小企業技術センター技報, No. 41, p. 32 (2013)
- 5) 松延剛他, 京都府中小企業技術センター技報, No. 42, p. 39 (2014)
- 6) 松延剛他, 京都府中小企業技術センター技報, No. 43, p. 32 (2015)
- 7) 松延剛他, 京都府中小企業技術センター技報, No. 44, p. 7 (2016)
- 8) 春田正毅: ナノ粒子, 共立出版株式会社 (2013)