湿式化学法による単分散球状単結晶銀粒子の合成

上山竜祐・原田将弘・上山 守・原田昭雄・山本 孝*・塩寄 忠**・栗林 清***

大研化学工業(株), 536-0011 大阪市城東区放出西 2-7-19

*防衛大学校, 239-0811 横須賀市走水 1-10-20

**奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科, 630-0101 奈良県生駒市高山町 8916-5

***帝京科学大学環境マテリアル学科, 409-0133 山梨県北都留郡上野原町ハツ沢 2525

Synthesis of Monodispersed Spherical Single Crystalline Silver Particles by Wet Chemical Process

Ryousuke UHEYAMA, Masahiro HARADA, Tamotsu UHEYAMA, Akio HARADA, Takashi YAMAMOTO*, Tadashi SHIOSAKI** and Kiyoshi KURIBAYASHI***

Daiken Chemistry Industry Corporation Limited, 2-7-19, Hanaten-nishi, Joto-ku Osaka-shi 536-0011

*Department of Electrical Engineering, National Defense Academy, 1-10-20, Hashirimizu, Yokosuka-shi, Kanagawa 239-0811

**Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, 8916-5, Takayama-cho, Ikoma-shi, Nara 630-0101

***Department of Materials, Teikyo University of Science and Technology, 2525, Yatusawa, Uenohara-machi, Yamanashi 409-0133

Ultrafine silver monodispersed particle were prepared by wet chemical process. To decrease the reduction speed, an important factor in generating monodispersed particles is to control the following three factors: synthesis temperature, concentration of aggregation-relaxing agent added, and concentration of silver nitrate solution. Synthesis of monodispersed spherical Ag particles, used as metal powders for electrode, became possible using the nucleus growth reaction method. This process also allowed the control of the diameter of the powder particles. The silver particles were distributed in a narrow particle diameter range with on average of 0.5 μm . Transmission electron microscopy (TEM) revealed that single-crystalline silver particles were prepared by the present method.

[Received July 16, 1998; Accepted November 6, 1998]

Key-words : Monodispersed, Spherical particles, Wet chemical process, Multilayer ceramic devices

1. 緒 言

粒子の粒径や形にほとんど分布がない粒子の一群を単分散粒子と呼ぶ。単分散粒子の合成法としては、一般的に Stober 型¹⁾と呼ばれる金属アルコキシドによる加水分解法による研究がある。単分散粒子は、酸化チタン (TiO_2)、酸化ジルコン (ZrO_2)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT)、などのセラミックス粒子の研究がほとんどであり電子セラミックスなどで使用する電極用金属粉についての研究は比較的少ない^{2)~8)}。電極用金属粉の合成については、主に化学的な還元反応を利用した湿式合成法⁹⁾や CVD 法^{10)~12)}、噴霧熱分解法¹³⁾による研究がある。この内 CVD 法や噴霧熱分解法などで代表される気相法による金属粉は比較的単分散性に優れているが製造コストが高いばかりでなく生産性が低く、かつ核生成と粒成長が同時に起ってしまい粒径制御ができておらず粒度分布が広くなりやすい欠点がある。

一方、湿式合成法では凝集力が非常に強いいため単分散粒子を合成することは非常に困難なのが現状であり、工業規模はもちろん実験レベルでも単分散粒子の合成に関する報告は少ない⁸⁾。

近年電子機器の小型・薄層化に伴い誘電体層や内部電極の薄層化が急務になってきた。その際、凝集粒子の存在は、誘電体層や内部電極の薄層化に伴う層間短絡や断線不良あるいは構造欠陥の発生の大きな要因になっている。したがって、これらの層間で起る短絡断線を回避するためには誘電体層や内部電極に使用する粉末原料としては凝集粒子がなく独立単分散な球状粒子が必要である。

本研究は、電子セラミックス分野で多用されている電極材料として製造コストが安価で大量生産が可能な銀 (Ag) 金属微粒子の湿式合成法に着目し凝集のない、独立単分散球状粒子を合成することを第1の目的とし、その生成機構について実験的に検討した。

2. 実験方法

本研究では、対象金属として銀 (Ag) を検討し、通常の湿式合成反応装置を用いて合成した。

出発原料は、室温で固体の工業用として一般に使用されている Ag 金属含有率63.5%の硝酸銀 (AgNO_3) を用いた。まず、出発原料である硝酸銀を精製水に溶かし硝酸銀水溶液を得た。このとき、粒子の凝集を緩和させる目的でアラビアゴムを添加した。得られた硝酸銀水溶液をヒドラジン (N_2H_4) で還元し銀粒子を得た。なお、銀粒子の粉末回収に当たっては乾燥過程での再凝集を抑制する目的であらかじめスラリー中に適量の有機自己組織膜形成剤を添加した。表1に本実験の合成条件を示す。

合成した銀粒子は、マイクロトラック粒度分布計(日機装製, HRA100型)で分散性を評価した。また、合成粒子表面の微細構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-6100型) を用いて観察した。結晶性は、透過型電子顕微鏡 (TEM; 日本電子製, JEM-2010) により粒子の内部構造を観察するとともに電子線回折で調べた。また、結晶子サイズは X 線回折 (XRD; 理学電機製, RINT-Ultima+ グラファイトモノクロメーター) で求めた。得られた銀粒子の粉体特性はタップ密度、BET 法による比表面積で評価した。

Table 1. Synthesis Condition of Ag Powders

	(a)	(b)	(c)
AgNO_3 concentration (g/l)	80	4~80	2
Synthesize temperature ($^{\circ}\text{C}$)	-10~30	5	5
Gum arabic concentration (g/l)	3.75	3.75~11.25	7.5
NaOH concentration (g/l)	24	—	—
N_2H_4 concentration (g/l)	—	27.2	27.2

3. 実験結果及び考察

3.1 単分散粒子の合成

3.1.1 Ag 生成粒子に及ぼす合成温度の影響

Ag 生成粒子に及ぼす合成温度の影響については、その前駆体である酸化銀 (Ag_2O) で検討した。その理由としては、本実験濃度での還元反応では、還元速度が急速であるため、凝集

が極めて激しく必ずしも還元された Ag 粒子の形態を観察しているとは考えられないこと。また、Hamada ら¹⁴⁾によれば酸化粒子とその還元粒子との間には粒形状や粒径に一定の関係があると報告があるためである。

図 1 に各温度で得られた Ag_2O 粒子の SEM 写真と粒度分布測定結果を示す。また、合成条件は表 1 (a) に示すとおりであ

Fig. 1. SEM photograph and a particle size distribution measured by Microtrac laser particle size analyzer with various synthesis temperature.

(a) 30°C, (b) 10°C, (c) 0°C, (d) -10°C.

る。合成温度が低温になるに従って Ag_2O 粒子が大きくなる傾向があり、合成温度が高温になるに従って合成粒子径は小さくなる傾向がある。これらは、以下のように考えると理解できる。前者は、合成温度が低温になると苛性ソーダによる硝酸銀を酸化する速度が遅くなるため Ag_2O 粒子核の生成数が減少する。その結果、引き続いて生成する Ag_2O が銀粒子核の積極的な析出成長に費やされるためであると考えられる。一方、後者は、合成温度が高温になり、酸化反応の速度が速くなると生成する Ag_2O 粒子核の数が増大する。したがって、 Ag_2O 粒子核への析出成長に費やされる Ag_2O の絶対量が減少する。その結果、合成される Ag_2O 粒子径が小さくなるものと考えられる。また、図1の粒度分布測定では低温になるに従って粒度分布が二つに分離した。この図中粗大粒子側の頻度ピーク（図中の記号（ α ））は、核粒子及び成長過程にある粒子が凝集したものである。これに対して微粒子側の頻度ピーク（図中の記号（ β ））は、残余の硝酸銀が新たな Ag_2O 核として生成し、それが粒成長しているためである。したがって、低温の 0°C 、 -10°C の場合の粒度分布には核発生と粒成長の二つの機構によって生成した Ag_2O 粒子が混在していると考えられる。

3.1.2 Ag 生成粒子に及ぼす凝集緩和剤の影響

表1(b)に示す条件において、還元する際の凝集を緩和させる目的で添加したアラビアゴムが Ag 生成粒子に及ぼす影響を検討した。

Fig. 2. A particle size distribution measured by Microtrac laser particle size analyzer with various gum arabic concentration. (a) 3.75 g/l, (b) 7.5 g/l, (c) 11.25 g/l.

図2に、アラビアゴム添加量を変化させた場合の生成 Ag 粒子の粒度分布を示す。アラビアゴム添加量が増加すると粒度分布が狭くなり分散性が向上した。生成 Ag 粒子の1次粒径は平均 $30\ \mu\text{m}$ でありアラビアゴム添加量によって変化しなかった。また、過剰のアラビアゴムの添加は生成した Ag 粒子の水相からの沈殿分離を著しく遅くし、このため、乾燥粉末として取り出すことを非常に困難にした。したがって、本実験では凝集緩和剤のアラビアゴム添加量を沈殿分離限界の $7.5\ \text{g/l}$ とした。

3.1.3 Ag 生成粒子に及ぼす硝酸銀濃度の影響

湿式合成法で Ag 粒子を生成させるとき、最も重要な要素と考えられる合成時の硝酸銀溶液の濃度が Ag 生成粒子径、凝集に及ぼす影響について検討した。合成条件は、表1(b)に示すとおりである。

図3に、生成した Ag 粒子の SEM 写真と粒度分布を示す。硝酸銀の溶液濃度が $40\ \text{g/l}$ から $4\ \text{g/l}$ と希薄になるに従って、生成粒子径が小さくなるとともに凝集粒子が少なくなり単一粒度分布を示した。これより凝集粒子を生成する理由として硝酸銀濃度の影響が非常に大きいことが分かった。

3.2 Ag 粒子の核発生機構と粒成長機構

湿式合成法において単分散粒子を得る3要素として合成温度、凝集緩和剤、硝酸銀濃度の影響について検討した。その結果より、単分散粒子の合成には、還元速度が密接に関係しており低温の合成温度で、適量の凝集緩和剤を添加し、硝酸銀濃度を希薄にすることが重要であることが分かった。

以上より得られた実験結果を踏まえ、単分散粒子の生成法の基本である LaMer¹⁵⁾ の考え方に基づき、希薄な硝酸銀溶液中での Ag の核生成及び、生成核粒子の成長という“2段階成長法”による独立単分散球状 Ag 粒子の合成方法を考察する。

図4に、LaMer による粒子の生成と成長を模式的に示す。溶質を少量ずつ添加すると、一端は溶質濃度は増加するが添加と同時に還元反応が始まり、それに伴い溶液中の溶質の濃度は、短時間で極大値を経て次第に減少し、最終的に過飽和濃度に落ち着く。この過程は、以下のように三つの領域に分類できる。反応系に溶質を連続的に添加すると、溶質濃度は一端は増加するが、平衡溶解度 C_s を超えたところで溶質はこれ以上溶解しないので、反応系の濃度は過飽和状態になる (I 領域)。更に溶質濃度を増加させると $C_{\min}$ で核生成が始まり、核生成が始まると溶質が急激に消費されるので溶質濃度は増加が止まり供給と消費が均一になったところで最大溶質濃度 $C_{\max}$ をとる (II 領域)。核生成が始まったところで溶質の供給を停止すれば溶質濃度は直ちに低下し、過飽和度が低下するので新しい核の生成は止まる (III 領域)。成長できる臨界核の大きさは難溶性塩で数十分子程度の結合と言われており合成核は $1\ \text{nm}$ 程度と考えられる。

本実験では、上述の核発生・成長メカニズムを踏まえ合成条件は表1(c)によった。

図5(a), (b)に核発生粒子から段階的に成長させた場合の SEM 写真を示す。SEM 写真から明らかなように初期に成長した核粒子は成長のみさせることによって、平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ から $0.5\ \mu\text{m}$ まで変化している。また、 $0.5\ \mu\text{m}$ まで成長させた Ag 粒子は、凝集もなく独立単分散球状粒子として成長している。

以上の結果、生成核に対する添加 Ag の還元が Ag の成長に費やされた最終成長効率を求めた。まず、SEM 写真より核粒子の直径を求め、核の1個当たりの重量を(1)式で与える。

$$(\text{核の重量 } (A)) = (\text{球の体積 } (V)) \times (\text{比重 } (d)) \quad (1)$$

核の数 (C) は添加した Ag の重量 (B) から(2)式で求めら

Fig. 3. SEM photograph and a particle size distribution measured by Microtrac laser particle size analyzer with various AgNO_3 concentration.

(a) 40 g/l, (b) 20 g/l, (c) 4 g/l.

れる。

$$C = B/A \quad (2)$$

また、同様に SEM 写真より成長 Ag の直径を求め、その体積及び Ag の真密度から成長 Ag 粒子 1 個当たりの重量を求めた。成長した Ag 粒子の数は、添加した Ag の重量から逆算して推定した。成長に費やした Ag の重量 (E) は、(3) 式で求めた。

$$\begin{aligned} E &= \{(\text{成長した体積}) - (\text{核の体積})\} \times (\text{Ag の比重}) \\ &= (\text{成長体積}) \times (\text{Ag の比重}) \end{aligned} \quad (3)$$

以上より、最終的に成長した Ag 粒子を合成するのに費やした全 Ag の重量 (F) は、(4) 式で与えられる。

$$\begin{aligned} F &= \{\text{成長した Ag 1 個当たりの重量}(E)\} \\ &\quad \times (\text{成長 Ag の数}) \end{aligned} \quad (4)$$

生成核に対する添加 Ag の還元が Ag の成長に費やされた最終成長効率 (G) は、(5) 式で計算できる。

$$G = (\text{成長 Ag の重量}) / (\text{投入 Ag の重量}) \quad (5)$$

これより本研究の実験条件 (C) では、生成核に対する添加 Ag の還元が Ag の成長に費やされた最終成長効率は、87.4% であった。以上の考察より添加した Ag は、大部分核粒子の成長に費やされたと考えられる一方、残りの 12.6% はあらたな核生成に費やされたものと考えられる。これについては、今後詳細に検討することが必要である。

添加 Ag 量と粒径の関係 (粒成長) を SEM 観察より求めた結果を図 6 に示す。図より添加する Ag の量によって粒径制御が可能である。

一方、スラリー中から回収した粉末粒子は、多くの場合良く知られているように凝集粒子となる。この凝集粒子は、スラリー中ではたとえ独立単分散粒子であっても、粉末として水相から回収し乾燥する際に起こった再凝集であろう。したがって、スラリー状態から乾燥過程で凝集がどのように進むのか確認するためにスラリーから直接粒度分布を測定し、乾燥粉末のそれと比べるとともに、あらかじめスラリーに有機自己組織膜

Fig. 4. LaMer's model for the formation of a homodispersed system by controlled homogeneous nucleation and growth. I : Prenucleation period, II : Nucleation step, III : Growth step.

Fig. 6. Relationship between amount of added silver nitrate and particle diameter.

Fig. 5. SEM photograph of nuclear silver particle and grown up silver particle. (a) Nuclear silver particle, (b) grown up silver particle.

形成剤を添加し、これを乾燥して回収した粉末の粒度分布を測定し凝集の進行の有無を検討した。その結果、有機自己組織膜形成剤を添加してから乾燥し回収した粉末の粒度分布は、スラリーを用いて直接測定した粒度分布とはほぼ一致したが、スラリーを単純に直接乾燥して得た粉末の粒度分布は著しく粗大粒子を示した。以上の結果は、有機自己組織膜形成剤を用いることにより乾燥による再凝集を、抑制できることを示している。

核成長反応法によって合成した Ag 粒子を観察した TEM 写真と、電子線回折スポットを図 7 (a), (b) に示す。合成した Ag 粒子は高い結晶性を示す六角形をしており電子線回折ス

Fig. 7. TEM photograph and electron beam diffraction spot of silver particles. (a) TEM photograph, (b) electron beam diffraction spot.

ポットが明確なことから単結晶状であった。

単結晶状の粒子の生成機構としては、以下の二つの機構が考えられる。(1) Mizutani ら¹⁶⁾が提案する結晶の成長では、らせん転移のテラスやキンクのところに溶質分子が吸着し、表面拡散によって移動し結晶に組み込まれる生成機構と(2) Matijevic¹⁷⁾が提案している溶質分子が核の表面のいたるところに吸着しその結果、2次元の多核層成長が全表面で起こるという生成機構である。しかし、本実験で生成するような粒子核には(1)の生成機構である転移の存在は考えにくく、(2)の Matijevic¹⁷⁾による生成機構の方が妥当であろう。すなわち、本実験より得られた単結晶状粉末粒子も同様な付着反応様式で成長することで核を中心に緻密な成長が進み、気孔やボイドのない

Table 2. Densities of Ag powders
(a) Conventional Method, (b) New Method

Sample preparation method	Average particle size (μm)	Specific surface area (m^2g^{-1})	Tap density (gcm^{-3})
(a)	3.11	2.40	0.75
(b)	0.98	1.40	2.07

真密度に近い単結晶状の粉末を形成したと考えられる。

3.3 合成粒子の粉体物性

核成長反応法を用いて合成した Ag 粒子の粉体特性は、XRD により測定しそれぞれの半価幅から Holl plot を行い、結晶子サイズを求めた。以下にその計算式(6)～(8)を示す。

$$\gamma = \gamma_p + \gamma_s \quad (6)$$

$$\gamma_p = (K\lambda/D_p \cos \theta) \quad (7)$$

$$\gamma_s = \eta \tan \theta \quad (8)$$

γ : 半価幅, γ_p : 結晶子サイズ, γ_s : 応力による半価幅, K : 定数, λ : X 線の波長, θ : 回折角, D_p : 結晶子サイズ, η : 応力, 測定結果より, 合成した Ag 粒子の結晶子サイズは $0.012 \mu\text{m}$ であり通常の硝酸銀水溶液とヒドラジンを還元剤として用いた同時混合する一般的な湿式化学還元法で合成した Ag 粒子の結晶子サイズが $0.005 \mu\text{m}$ 前後であったことに比べてかなり大きいことが分かった。

表 2 に, 通常の湿式化学還元法で合成した凝集粒子が多数存在する従来法の粒子(a)と本実験による核成長反応法による粒子(b)の BET 法による比表面積とタップ密度を示す。表 2 より明らかなように核成長反応法を用いて合成した Ag 粒子は, 比表面積から真球と仮定して算出した粒径 $0.4 \mu\text{m}$ と図 5 (b)の SEM 写真から求めた粒子の平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ と近似していることから核成長反応法で合成した Ag 粒子は, 単分散性が極めて高いと言える。

4. 結 論

積層セラミックスコンデンサーや誘電体共振器などの精密電極として使用できる Ag 粉末を湿式還元法で合成することを目的に単分散粒子の生成機構を実験的に検討した。

また, それらの粉体物性を従来法で合成した Ag 粒子と比較検討した。得られた実験結果は, 以下のとおりである。

(1) 単分散粒子を生成させるのに重要な因子である還元速

度を低下させるためには合成温度, 凝集緩和剤の添加濃度, 硝酸銀溶液濃度の 3 要素の制御が重要であった。

(2) 核成長反応法を用いることで電極用金属粉としての Ag 単分散球状粒子の合成が可能になった。また, 粒径も任意に制御可能であった。

(3) 合成した単分散球状 Ag 粒子は, TEM 観察より結晶性の高い六角形をしており電子線回折スポットより単結晶体であった。

(4) 合成した独立単分散球状 Ag 粒子は, 従来の湿式化学還元法と比較して分散性, 結晶性に優れていた。

謝 辞 帝京科学大学の井上 嘉氏には, 試料の TEM 撮影をして頂きました。ここに感謝致します。

文 献

- 1) W. Stober, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid Interf. Sci.*, **26**, 62-68 (1968).
- 2) N. Mizutani, *J. Soc. Powder Tech. Japan*, **26**, 41-43 (1989) [in Japanese].
- 3) N. Mizutani, *Fine Ceram.*, **23**, 3-7 (1990) [in Japanese].
- 4) T. Ikemoto, K. Uematsu, N. Mizutani and M. Kato, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **93**, 261-66 (1985) [in Japanese].
- 5) T. Ogihara, T. Ikemoto, N. Mizutani and M. Kato, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2771-75 (1986).
- 6) T. Ogihara, N. Mizutani and M. Kato, *Ceram. Int.*, **13**, 35-39 (1987).
- 7) T. Ogihara, T. Ikemoto, N. Mizutani and M. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 421 (1989).
- 8) F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, **32/33**, 198-205 (1989).
- 9) C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, **63/65**, 25-30 (1993).
- 10) S. Tamir and S. Berger, *Thin Solid Films*, **276**, 108-11 (1996).
- 11) K. Otuka, *J. Soc. Powder Tech. Japan*, **27**, 754-60 (1990).
- 12) R. A. Crane, L. C. Chao and R. P. Andres, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 368 (1995) pp. 127-32.
- 13) S. Che, O. Sakurai, T. Yasuda, K. Shinozaki and N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 269-71 (1997).
- 14) S. Hamada, Y. Kudo and T. Tojo, *Colloid and Surface*, **67**, 45-51 (1992).
- 15) V. K. LaMer and R. H. Dinergar, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950).
- 16) N. Mizutani and K. Sinozaki, *Inorganic Mater.*, **4**, 180-86 (1997).
- 17) E. Matijevic, *Accounts Chem. Res.*, **14**, 22 (1981).