アークプラズマ強制蒸発法による Ag ナノパウダーの作製及び粉末特性評価

峯田 才 寛 齊藤 達 也^{*1} 吉原 崇 裕^{*2} 佐藤 裕 之

弘前大学大学院 理工学研究科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 83, No. 4 (2019), pp. 119–123
© 2018 The Japan Institute of Metals and Materials

Powder Properties of Ag Nanoparticles Prepared by Arc Plasma Method

Takahiro Mineta, Tatsuya Saito^{*1}, Takahiro Yoshihara^{*2} and Hiroyuki Sato

Department of Mechanical Science and Engineering, Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki 036–8561

Ag nanoparticles were prepared by the arc plasma method with various conditions. The powder properties such as the particle size, its distribution, particle shape, and purity of those were investigated. It is revealed that an average particle size of the Ag nanoparticles decreases with increasing the arc current during the arc plasma method. Moreover, it is confirmed that the crystallite size measured using X-ray diffraction (XRD) was smaller than the average particle size, regardless of the arc current. Thus, it is concluded that the Ag nanoparticles prepared by this method are polycrystalline particles. No Ag oxides in the nanoparticles were recognized both by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) observations and XRD analysis. Moreover, the solid solution of oxygen in Ag was not measured by XRD and wavelength dispersive X-ray spectrometry (WDS) analysis. [doi:10.2320/jinstmet.JBW201801]

(Received October 16, 2018; Accepted November 8, 2018; Published December 21, 2018)

Keywords: silver, arc plasma method, nanoparticles, crystallite, Halder–Wagner method, particle size distribution

1. 緒 言

Ag ナノパウダー (粒子径が 1 μm 以下である超微細粉末粒子) は、エレクトロニクス産業を中心としての応用が期待されている。近年は電子部品の小型化に伴い、粒子径、粒子径分布、粒子形状及び純度に代表される粉末特性を適切に制御した金属ナノパウダーの需要が高まっている。また Hall–Petch の関係で知られるとおり結晶粒径を小さくすることは強度の増加に寄与することから¹⁾、ナノパウダーを用いて作製された焼結体はその結晶粒径の微細さに起因する優れた強度特性を有している²⁾。また、Ag は生体親和性に優れ医用材料としての応用がなされているが、その強度が乏しく異種元素の添加による高強度化が行われている^{3,4)}。しかしながら、異種元素の添加は Ag の生体親和性及びリサイクル性の低下の要因となる。そのため医用材料としての応用を考えた際には合金化することなくその強度を高めることが望ましく、例えば Ag ナノパウダーを用いた焼結体はその解決策の 1 つとなり得る。焼結体の結晶粒径及び機械特性は用いる粉末の特性にも影響を受けることから、粉末特性の制御が高強度 Ag 焼結体の実用化に向けて必要不可欠となる。

これまでにミリング法⁵⁾、アトマイズ法^{6,7)}、化学還元法⁸⁾

等の種々の手法を用いた Ag 粉末の作製が試みられている。しかしそれらの手法は粒子径を小さくすることが難しいためにナノパウダーの作製が困難である、不純物が混入する、及びナノパウダー作製に非常に大きなエネルギーが必要である等の問題点がある。本研究では、Ag ナノパウダーの作製法としてアークプラズマ強制蒸発法を選択した。本手法は他の汎用的な粉末作製法に比べ不純物の混入が少なく、超微細且つ均一な粉末作製が比較的容易に可能であることが種々の金属材料において報告されている^{9–15)}。したがって、上述した工業的な応用を目的とした Ag ナノパウダーの作製にアークプラズマ強制蒸発法は適していると考えられる。しかし本手法による Ag ナノパウダー作製例の報告は少なく¹⁶⁾、本手法におけるナノパウダーの作製条件と粉末特性の関係性の理解は十分ではない。また一般的に金属ナノパウダーは単位体積当たりの表面積が大きいため、アークプラズマ強制蒸発法により作製した金属ナノパウダーを大気に曝した際に粒子表面から酸化が急激に進行しその成分が変化することが指摘されている^{17,18)}。その観点からも、アークプラズマ強制蒸発法により作製された Ag ナノパウダーにおける粒子表面での酸化の影響を明らかにすることには価値があると言える。

本研究では、アークプラズマ強制蒸発法により Ag ナノパウダーの作製を行い、その粉末特性に及ぼす粉末作製条件の影響を調査した。アークプラズマ強制蒸発法による粉末作製においてアーク電流値が粉末特性に大きな影響を与えることが知られていることから^{19–21)}、本研究では種々のアーク電流値で Ag ナノパウダーの作製及びそれらの粉末特性評価を

^{*1} 弘前大学大学院生 (Graduate Student, Hirosaki University)

^{*2} 弘前大学大学院生、現在：パナソニック (株) (Graduate Student, Hirosaki University, Present address: Panasonic Corporation)

試みた。粉末特性として工業的な応用に重要となる粒子径、粒子径分布、粒子形状及び純度を選択し、それらを種々の手法により定量的に評価した。

2. 実験方法

2.1 アークプラズマ強制蒸発法による Ag ナノパウダー作製

本研究では、アーク溶解炉にガス循環系及びナノパウダー捕集フィルターを付属させた超微細粒子発生装置(ATTOTEC Co., Ltd., UFP-300)を用いた。Fig. 1 に超微細粒子発生装置の模式図を示す。高純度 Ag(>99.9%, 酸素濃度 70 ppm)母材を高純度カーボンハース上に設置しアーク炉内を真空引きした後、アーク炉内を純 Ar ガスで満たし再度真空引きを行った。その後炉内を Ar-50% H_2 混合ガス雰囲気とし、タングステンカソード電極を用いたアーク放電を高純度 Ag 母材に対して行い生成した Ag ナノパウダーを循環経路に取り付けたフィルターで捕集した。アーク放電はアーク電流値 40, 50 もしくは 80 A, 循環ガス流量 $50\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ の条件で行った。

2.2 Ag ナノパウダーの粉末特性評価

作製された Ag ナノパウダーにおける構成相の結晶構造同

Fig. 1 A schematic of the equipment for the arc plasma method to prepare Ag nanoparticles.

定、格子定数測定及び結晶子サイズ測定を XRD(X-ray diffraction: Rigaku, SmartLab 9kW)を用いて行った。結晶子サイズの測定手法には、TEM(Transmission Electron Microscopy)に比べて定量性が高く且つ多数の測定粒子全体における平均的な結晶子サイズを測定することが可能であることから XRD を選択した。XRD は、Cu-K α 線源(波長 $\lambda = 0.15406\text{ nm}$)を用いて回折角度範囲 $20\text{--}100^\circ$ (2θ), ステップサイズ 0.01° , 電圧 40 kV, 電流 200 mA, 常温の条件で行った。XRD 解析には粉末 X 線解析ソフトウェア(Rigaku, PDXL XRD analysis software version 2.7.3.0)を用い、得られた回折ピークのフィッティングには擬 Voigt 関数を用いた。FCC(face centered cubic)構造である Ag の (111), (200), (220), (311), (222) 及び (400) 回折ピークから Halder-Wagner の方法²²⁾ 及び Scherrer の式²³⁾ に基づき結晶子サイズ D を算出した。Ag ナノパウダー中における酸素濃度の定量分析には WDS(Wavelength dispersive X-ray spectrometry: JEOL, JXA-8230)を用いた。WDS による組成の定量分析は Ag ナノパウダーに対して 10 点実施した。

FE-SEM(field emission scanning electron microscopy: JEOL, JSM-7000F)を用いた観察及び画像解析ソフトウェア(ImageJ version 1.45)を用いた画像解析により作製された Ag ナノパウダーの粒子径を測定した。粒子径測定は 300 個以上の Ag ナノパウダーに対して行った。

3. 結果及び考察

3.1 構成相及び酸素濃度

Fig. 2(a) に作製された各 Ag ナノパウダーの XRD 解析結果を示す。Fig. 2(a) より、全ての Ag ナノパウダーにおいて FCC 構造である Ag の回折線のみが確認され、Ag 酸化物の存在は確認されなかった。XRD 解析により測定した Ag ナノパウダーの格子定数は 0.4086 nm であり、この測定値は Ag における格子定数の報告値(0.4086 nm)²⁴⁾ と良く一致する。ここで、固溶酸素原子は FCC 構造を有する Ag の八面体位置に存在し、結果として酸素の固溶により結晶格子にひずみが生じ Ag の格子定数が変化することが指摘されてい

Fig. 2 XRD patterns of each Ag nanoparticles.

る^{25,26)}．本研究で測定された Ag ナノパウダーの格子定数と Ag におけるそれが良い一致を示すことから，酸素の固溶は無視できる程度に少ないと言える．また，WDS 分析の結果より Ag ナノパウダーにおける酸素濃度は検出限界(100 ppm)以下であり，加えて酸化物の存在は FE-SEM 観察からも確認されなかった．以上の結果より，本研究の条件におけるアークプラズマ強制蒸発法による Ag ナノパウダー作製において酸素濃度が検出できるほど大きく変化することは無く，本手法により酸素を含まない Ag ナノパウダーを作製可能であると結論される．

3.2 結晶子サイズ

Fig. 2 に示す XRD 解析結果を用い 2 つの手法により結晶子サイズの解析を行った．Halder-Wagner の方法では，結晶子サイズ D は以下の式で示される．

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 = \frac{1}{D} \frac{\beta^*}{(d^*)^2} + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2. \quad (1)$$

$$\beta^* = \beta \cos \theta / \lambda. \quad (2)$$

$$d^* = 2 \sin \theta / \lambda. \quad (3)$$

ここで β は積分幅， θ はブラッグ角， ε は格子ひずみを意味する．式(1)より，縦軸に $(\beta^*/d^*)^2$ ，横軸に $\beta^*/(d^*)^2$ をとった際に描かれる直線(Halder-Wagner プロット)の傾きの逆数が結晶子サイズ D となる．Fig. 3 に各条件で作製した Ag ナノパウダーにおける Halder-Wagner プロット及び最小二乗法により求めた近似直線を示す．Halder-Wagner の方法より，

Fig. 3 Halder-Wagner plots for each Ag nanoparticle.

アーク電流値 40, 50 及び 80 A において作製された Ag ナノパウダーの結晶子サイズ D はそれぞれ $D_{40A} = 30.3$ nm, $D_{50A} = 29.2$ nm, $D_{80A} = 27.1$ nm であり，アーク電流値の増加に伴いそれは減少するがその変化量はわずかであった．Fig. 2(b) に XRD 解析結果の拡大図を示す．一般的に結晶子サイズが小さいほど回折ピークの積分幅は大きくなるが，各条件下で作製した (400) の回折ピークにおける積分幅に明瞭な差は確認されなかった．Scherrer の式により (400) の回折ピークから求めた結晶子サイズ D' はそれぞれ $D'_{40A} = 23.8$ nm, $D'_{50A} = 24.8$ nm, $D'_{80A} = 22.5$ nm となり，Halder-Wagner プロットより求められた結晶子サイズ D と矛盾せず得られた結晶子サイズの値は妥当であると言える．アーク電流値の増加はアーク放電時に試料に付与されるエネルギー量の増加を意味することから，結晶子サイズ D は粉末作製時のアーク放電により付与されるエネルギー量に依存せずおよそ一定であると考えられる．

3.3 粒子径，粒子径分布及び粒子形状

Fig. 4 に示す種々の条件でのアークプラズマ強制蒸発法により作製された Ag ナノパウダーの FE-SEM 像より，アークプラズマ強制蒸発法により均一な球状 Ag ナノパウダーが得られることが明らかとなった．Ag ナノパウダーの一部が凝集しネットワークを形成している様子が確認され，これは粒子作製時の熱が原因であると考えられる．また，Fig. 5 に粒子径分布及び粒子径の標準偏差(SD)を，Fig. 6 に各粉末作製条件における Ag ナノパウダーの平均粒子径 $\bar{d}$ 及び結晶子サイズ D を示す．Ag ナノパウダーの粒子径は，ImageJ を用いて各粒子の投影面積を測定し，粒子形状が完全な球形であると仮定して計算した．また上述の一部が凝集した Ag ナノパウダーの粒子径は，ネットワークが形成されていない部分の粒子形状から凝集前の投影面積を推定することで算出した．アーク電流値の増加，つまりアーク放電により付与されるエネルギー量の増加に伴い作製された粉末の平均粒子径及び粒子径の標準偏差 SD は共に減少することが明らかとなった．本研究における粉末作製条件ではアーク電流値 80 A において作製された Ag ナノパウダーの平均粒子径($\bar{d} = 86.0$ nm)及び粒子径の中央値($d_{50} = 79.3$ nm)が最も小さく，且つ粒子径の標準偏差が最も小さいという結果を得た．Farbod らは種々の材料におけるアークプラズマ強制蒸発法により作製したナノパウダーの平均粒子径に与えるアーク電流値の影響を調査し，アーク電流値の増加に伴い平均粒子径が減少する条件を報告している¹⁹⁻²¹⁾．またその先行研究において，ナノ

Fig. 4 FE-SEM images of the Ag nanoparticles prepared by the arc plasma method with the arc current of (a) 40, (b) 50 and (c) 80 A.

Fig. 5 The powder particle size distribution and standard deviation (SD) of the Ag nanoparticles prepared by the arc plasma method with the arc current of (a) 40, (b) 50 and (c) 80 A.

Fig. 6 The average powder particle size $\bar{d}$ and the crystallite size D of each Ag nanoparticle.

パウダーの平均粒子径に与えるアーク電流値の影響は粉末作製時のガス雰囲気条件に依存することが示されている。本研究で明らかとした Ag ナノパウダーの平均粒子径がアーク電流値に明瞭に依存することの理由は未だ不明瞭であるが、アーク電流値及びガス雰囲気に代表されるアークプラズマ強制蒸発法における粉末作製条件を制御することにより Ag ナノパウダーの更なる微細化が可能であると示唆される。アーク電流値に因らず本研究で作製された粉末の平均粒子径は他の手法(高圧水アトマイズ法⁷⁾及び化学還元法⁸⁾)により作製された Ag 粉末の粒子径に比べ小さいものであった。したがって、アークプラズマ強制蒸発法を用いることでより微細且つ均一な球状 Ag ナノパウダーの作製が可能であると結論される。

Fig. 6 に示すとおり、全ての粉末作製条件において結晶子サイズ D は FE-SEM 観察により測定された平均粒子径より小さいことが明らかとなった。Fig. 7 に各粉末作製条件において作製された Ag ナノパウダーの結晶子サイズ D と平均粒子径 $\bar{d}$ の関係を示す。図中の破線は $D = \bar{d}$ を表し、プロットが破線を下回る場合 $D < \bar{d}$ 、つまり Ag ナノパウダーが多結晶粒子であることを意味する。本研究における条件で作製された Ag ナノパウダーは全て $D < \bar{d}$ であり、Ag ナノパウダーは複数の結晶粒から構成される多結晶粒子であると結論される。粒子径から求めた Ag ナノパウダーの平均体積を V と

Fig. 7 The relationship between the crystallite size D and the average powder particle size $\bar{d}$ of Ag nanoparticles prepared by the arc plasma method with various conditions.

した場合、各 Ag ナノパウダーの中に含まれる結晶粒の個数 N は以下の式で表される。

$$N = \frac{V}{4\pi(D/2)^3/3}. \quad (4)$$

ここでは簡単のため結晶粒の形状は球形であると仮定し、結晶子サイズは Halder-Wagner の方法より求めたものを用いた (Fig. 6)。Fig. 8(a) に各粉末作製条件における N を、Fig. 8(b) に平均粒子径と N の関係を示す。アーク電流値の増加及び平均粒子径の減少に伴い N は減少し、これは結晶子サイズのアーク電流値依存性が粒子径のそれに比べ小さいことに起因する。ナノパウダーが多結晶体であることはそれを用いた焼結体の結晶粒微細化強化に寄与すると言える。したがって、本研究において作製された Ag ナノパウダーは小型電子部品への応用及び微細な結晶粒を有する高強度 Ag 焼結体を得るための素材として適用が可能であると期待される。

4. 結 言

種々の条件でのアークプラズマ強制蒸発法により作製した Ag ナノパウダーの粉末特性を評価し、以下の結論を得た。

(1) XRD 解析より、作製された Ag ナノパウダーは Ag 単相であると結論された。また、Ag ナノパウダー中における酸素の固溶は WDS、XRD 解析から確認されなかった。し

Fig. 8 The number of grains in each Ag nanoparticle as a function of (a) the arc current and (b) the average powder particle size $\bar{d}$.

たがって、アークプラズマ強制蒸発法により酸素フリーである Ag ナノパウダーが作製可能であると結論される。

(2) アークプラズマ強制蒸発法を用いることで、平均粒子径 86.0 nm の Ag ナノパウダーを作製することが可能であった。作製された Ag ナノパウダーの粒子形状は球状かつ均一であった。

(3) 作製された Ag ナノパウダーの粒子径及び粒子径分布は粉末作製時のアーク電流値に依存し、アーク電流値の増加に伴いより微細且つ均一な粒子が作製されることが明らかとなった。結晶子サイズのアーク電流値依存性は粒子径のそれに比べ小さいものであった。また、アーク電流値に関わらず Ag ナノパウダーの粒子径に比べ結晶子サイズは小さく、Ag ナノパウダーは多結晶粒子であることが明らかとなった。

本研究の遂行にあたり、カミテック株式会社上手康弘氏、秋田県産業技術センター関根崇氏の御助言、御支援を頂きましたことをここに記して謝します。

文 献

- 1) T. Mineta and H. Sato: *Mater. Sci. Eng. A* **735**(2018) 418-422.
- 2) G. Gille, B. Szesny, K. Dreyer, H. van den Berg, J. Schmidt, T. Gestrich and G. Leitner: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **20**(2002) 3-22.
- 3) L. J. Kai, L. Y. Hung, L. W. Wu, M. Y. Chiang, D. S. Jiang, C. M. Huang and Y. P. Wang: *Electronic Components and Technology Conference*(2012) pp. 1163-1168.
- 4) G. C. Cho, L. M. Kaneko, T. E. Donovan and S. N. White: *The JPD* **82**(1999) 272-276.
- 5) G. R. Khayati and K. Janghorban: *Adv. Powder Technol.* **23**(2012) 393-397.
- 6) A. T. Ankus and R. D. Venter: *Powder Technol.* **73**(1992) 169-179.
- 7) T. Ogihara, T. Kubo, K. Minami, H. Yasuda, Y. Sato, N. Aoyagi, S. Arita, M. Harada and A. Harada: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* **63**(2016) 1027-1031.
- 8) Z. Zhang, B. Zhao and L. Hu: *J. Solid State Chem.* **121**(1996) 105-110.
- 9) S. Panda, J.-J. Fundenberger, Y. Zhao, J. Zou, L. S. Toth and T. Grosdidier: *Int. J. Hydrogen Energ.* **42**(2017) 22438-22448.
- 10) Z. Q. Wei, T. D. Xia, L. F. Bai, J. Wang, Z. Wu and P. Yan: *Mater. Lett.* **60**(2006) 766-770.
- 11) Z. Wei, H. Qiao, H. Yang, C. Zhang and X. Yan: *J. Alloy. Compd.* **479**(2009) 855-858.
- 12) K. S. Chou and C. Y. Ren: *Mater. Chem. Phys.* **64**(2000) 241-146.
- 13) A. T. Ankus and R. D. Venter: *Powder Technol.* **73**(1992) 169-179.
- 14) T. C. Pluym, Q. H. Powell, A. S. Gurav, T. L. Ward, T. T. Kodas, L. M. Wang and H. D. Glicksman: *J. Aerosol Sci.* **24**(1993) 383-392.
- 15) G. R. Khayati and K. Janghorban: *Adv. Powder Technol.* **23**(2012) 393-397.
- 16) M. Zhou, Z. Wei, H. Qiao, L. Zhu, H. Yang and T. Xia: *Journal of Nanomaterials* **2009**(2009) 1-5.
- 17) T. Uchikoshi, Y. Sakka and E. Ozawa: *J. Japan Inst. Metals* **53**(1989) 614-620.
- 18) Y. Sakka, T. Uchikoshi and E. Ozawa: *J. Japan Inst. Metals* **53**(1989) 422-428.
- 19) M. Farbod, A. Movahed and I. Kazeminezhad: *Mater. Lett.* **89**(2012) 140-142.
- 20) A. R. Mohammadian, S. Hajarpour, Kh. Gheisari and M. Farbod: *Mater. Lett.* **133**(2014) 91-93.
- 21) M. Farbod, V. Kargar dehbidi and M. Z. Shoushtari: *Ceramics International* **43**(2017) 13670-13676.
- 22) N. C. Halder and C. N. J. Wagner: *Advances in X-Ray Analysis* **9**(1966) 91-102.
- 23) P. Scherrer: *Mathematisch-Physikalische Klasse* **2**(1918) 98-100.
- 24) The Japan Institute of Metals and Materials: *Kinzoku data book*, 4th ed., (Maruzen, Tokyo, 2004).
- 25) Y. Yue, D. Yuchi, P. Guan, J. Xu, L. Guo and J. Liu: *Nature Communications* **7**(2016) 12251-12257.
- 26) J. K. Baird, T. R. King and C. Stein: *J. Phys. Chem. Solids* **60**(1999) 891-894.