研 究

アルゴン-水素アークによる Sn-Ag ナノ粒子の生成機構の検討

田中 学^{☆1}, 渡辺 隆行^{☆2}^{☆1} 東京工業大学大学院総合理工学研究科創造エネルギー専攻, 〒 226-8502 横浜市緑区長津田町 4259 G1-22.^{☆2} 東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境学専攻, 〒 226-8502 横浜市緑区長津田町 4259 G1-22.Growth Mechanism of Sn-Ag Nanoparticles Prepared by Ar-H₂ ArcManabu Tanaka^{☆1} and Takayuki Watanabe^{☆2}^{☆1} Tokyo Institute of Technology, Dept. Energy Sciences, 4259-G1-22 Nagatsuta-cho Midori-ku, Yokohama 226-8502, Japan.^{☆2} Tokyo Institute of Technology, Dept. Environmental Chemistry and Engineering,
4259-G1-22 Nagatsuta-cho Midori-ku, Yokohama 226-8502, Japan.

Received February 13, 2008

SYNOPSIS

The purpose of this paper was to investigate the growth mechanism of the Sn-Ag nanoparticles prepared by Ar-H₂ arc. The effects of the H₂ concentration in the arc, initial composition of raw materials, and gas flow rate of circulation gas on particle diameter was investigated. Numerical analysis was conducted for the growth process with nucleation and co-condensation. Tin vapor was consumed by nucleation and condensation, followed by the condensation of silver vapor. Tin and silver were well synthesized in a liquid state in the co-condensation process since the particles grow at higher temperature than the melting point of Sn-Ag alloy.

KEY WORDS

DC arc, nanoparticle, Sn-Ag alloy, growth mechanism

1 緒 言

熱プラズマが有する高温、高活性、さらに高速のクエンチングプロセスを利用することによって、従来にはない形態、結晶構造、化学組成の材料を合成することが可能である。特にナノ粒子合成プロセスは、急冷過程においてマイクロ秒オーダーで起こる核生成や凝縮、クラスター間の凝集が重要であり、これらは熱プラズマが得意とするプロセスである。

熱プラズマによるナノ粒子合成法の一つに、水素アークを用いたナノ粒子合成法がある。この方法は、陽極上にナノ粒子の原料となる金属塊を置き、プラズマ中で解離した水素が溶融金属中に溶け込むことにより、金属の蒸発が促進される作用を利用している。そのため、ナノ粒子生産量が多く、効率的なナノ粒子の製造が可能であることから、本手法を用いて金属¹⁾、酸化物^{2,3)}、窒化物⁴⁾、合金及び金属間化合物^{5,6)}、表面コーティングナノ粒子⁷⁾等、数多くの研究が行われている。しかし、水素アークを用いたナノ粒子合成法は、蒸発促進機構やナノ粒子の生成機構に関して未だ解明されていない点が多く、ナノ粒子の粒径制御に関する報告例は少ない。

そこで本研究では、DC アークを用いて合成したナノ粒子の粒径制御を目的とし、水素ガス濃度、初期組成、ガス流量

の粒径への影響を実験的に調べ、さらに均一核生成と不均一凝縮過程のモデリングによって、ナノ粒子の生成機構を検討した。

2 実験方法

2.1 実験装置

実験装置概略図をFig.1に示す。装置は大別して、プラズマトーチ部を含むチャンバー、循環ガスの冷却器、蒸発によって生成したナノ粒子を回収するコレクターから成る。アークによって発生した金属蒸気は、循環ポンプによる気流によって冷却器を経てコレクターへ輸送される。コレクターの内部には円筒状金属フィルターが取り付けられており、そのフィルターで金属ナノ粒子を捕集する。フィルターによって粒子を取り除かれた雰囲気ガスは、循環ガスとしてチャンバーへ、またアークのシールドガスとして陰極へ導入される。

2.2 実験条件及び分析方法

処理前試料であるSn-Ag合金約30gを水冷された銅の陽極上に置き、その試料とタングステン陰極の間でアークを発生させた。雰囲気ガスとしてアルゴン及びアルゴン-水素混合ガスを用い、アーク電流は200 A、アーク電圧は20-40 V、圧

Fig.1 Schematic illustration of experimental setup.

力は 101 kPa, 放電時間は 1–30 min とした。また, シールドガス流量は 25 Nl/min 一定とし, 水素濃度を 0, 5, 20, 50 vol%, 試料合金中の Ag 初期組成を 3.5, 30, 70 wt.%, 循環ガス流量 120, 160, 200 Nl/min と変化させた。生成したナノ粒子はコレクター内の円筒状金属フィルターにより回収した。得られたナノ粒子の分析方法として, 誘導結合型プラズマ原子発光分光(ICP-AES, SHIMADAU, ICPS-8100)を用いて組成を求め, 透過型電子顕微鏡(TEM, Phillips, CM200, 200 kV)を用いて粒子の観察を行った。その際, ナノ粒子 2–3 mg, ポリエチレングリコール 50 μ l をエタノールに添加した溶液 50 ml を超音波分散処理することによって分散溶液を作製した後, コロジオン薄膜貼付銅メッシュに分散溶液数 mg を滴下することで TEM 観察用試料を作製した。作製した TEM 試料を観察した TEM 像中の粒子を 500 個程度側長することによりナノ粒子の粒径分布及び平均粒径を算出した。また, 試料合金の処理前と処理後の重量を秤量することによって, 試料金属からの蒸発量及び蒸発速度を算出した。

3 均一核生成及び不均一凝縮のモデリング

溶融合金から蒸発した各種金属蒸気は, プラズマから離れるにつれて温度が急激に低下するため, 飽和蒸気圧も急激に降下する。それによって金属蒸気は過飽和に達し, 均一核生成が起こる。均一核生成速度は, Girshick らによって補正された古典理論に基づく次式を用いた⁸⁾。

$$I = \frac{\beta_j n_s S}{2\pi} \sqrt{\frac{\Theta}{2\pi} \exp\left(\Theta - \frac{4\Theta^3}{27(\ln S)^2}\right)} \quad (1)$$

ここで, n_s は相平衡時の数密度, S は過飽和度である。また, Θ は無次元化された表面張力であり, 次式で定義される。

$$\Theta = \frac{\sigma s_l}{kT} \quad (2)$$

Fig.2 H₂ concentration dependence of vaporization rates.

σ は表面張力, s_l は金属原子の表面積, k はボルツマン定数である。式(1)における β は衝突頻度関数と呼ばれる。このとき, i 個の分子で構成される粒子と j 個の分子で構成される二つの粒子が衝突する頻度は以下の式で表される。

$$\beta_{ij} = \left(\frac{3v_i}{4\pi}\right)^{1/6} \sqrt{\frac{6kT}{\rho_p} \left(\frac{1}{i} + \frac{1}{j}\right)} \times (i^{1/3} + j^{1/3})^2 \quad (3)$$

v_i, ρ_p は, それぞれ金属原子の体積, 金属の重量密度であり, ここでは金属原子同士の衝突を考えているので $i=j=1$ である。

核が一旦発生すると, 依然過飽和状態にある蒸気はこの核に不均一凝縮する。不均一凝縮によるナノ粒子の成長速度は次式により示される⁹⁾。

$$\frac{d(v_p)}{dt} = \frac{\pi d_p^2 v_i (P_{\text{vapor}} - P_s)}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (4)$$

ここで, v_p は粒子の体積, P_{vapor}, P_s はそれぞれ金属蒸気の蒸気圧, 飽和蒸気圧である。金属蒸気濃度の変化は, 式(1), (4)を用いて

$$\frac{dn_m}{dt} = -I \frac{v_p^*}{v_i} - \frac{N_p}{v_i} \frac{d(v_p)}{dt} \quad (5)$$

と表すことができる。ここで, 右辺第1項は核生成, 第2項は不均一凝縮による金属蒸気の消費速度を表しており, n_m は金属蒸気の数密度, v_p^* は均一核生成が起こる時の核の体積, N_p は粒子数密度を示す。

これらの式を解くことにより, 均一核生成速度及び不均一凝縮速度を算出し, 実験結果と併せて考察した。また, 水素ガス濃度及び試料合金組成を変化させた際の金属蒸気の初期濃度は, 以下に示す実験値を用いた。

4 結果及び考察

アーク処理をすることによって, 試料合金は蒸発し, 重量は減少する。重量減少から算出した, 試料合金の蒸発速度と雰囲気中の水素濃度の関係を Fig.2 に示す。いずれの初期組成

においても、水素濃度の増加に伴い蒸発速度が増加していることが分かる。これらの結果は、水素濃度をパラメーターとし蒸発速度を変化させることができ、ナノ粒子生成過程における金属蒸気濃度を制御することが可能であることを示している。

試料合金の初期組成とナノ粒子中の組成の関係をFig.3に示す。このことより、初期組成を変化させることで、ナノ粒子生成過程における金属蒸気組成が変化することが分かる。これは、アーク中に水素を添加したことによる選択的蒸発促進が起こっていることを示している^{6,10)}。

アークにより発生した金属蒸気は、プラズマから離れるにつれて温度が下降していくため、均一核生成及び不均一凝縮過程を経てナノ粒子へと成長する。すなわち、温度低下に伴い金属蒸気は均一核生成および不均一凝縮によって消費される。この温度と蒸気消費速度との関係の計算結果をFig.4(a)-(c)に示す。循環ガス流量160 Nl/min一定とし、Fig.4(a)プラズマガス中水素濃度50 vol%, Agの初期組成3.5 wt.%, (b)水素濃度0 vol%, Ag初期組成3.5 wt.%, (c)水素濃度50 vol%, Ag初期組成70 wt.%の条件で計算した結果である。図中横軸は温度であり、金属蒸気及び粒子は高温側から低温側へ向かって輸送されている。Fig.4(a)の条件では、Snの核生成温度は1836 Kであり、核が生成してすぐにSnの凝縮が始まり、その後にAgの凝縮が1376 Kで開始することが分かった。これらの温度は、各種金属の沸点(Sn: 2986 K, Ag: 2485 K)以下で、融点(Sn: 505 K, Ag: 1234 K)以上の温度であるため、核及び粒子は生成してから液相の状態で成長していることが分かる。Fig.4(a),(b)では、プラズマガス中の水素濃度が異なるため、金属蒸気濃度が数十倍異なっている。そのため、水素濃度が増加することで、Snの均一核生成開始温度が上昇している。これに対し、Agの不均一凝縮を開始する温度はあまり変わらないということが分かる。また、水素濃度が増加することによって、核生成による金属蒸気消費速度のピーク値が

Fig.3 Relationship between Ag fraction in prepared nanoparticles and initial Ag fraction in raw materials for the Ar and Ar-50% H_2 arc.

高くなっている。これは、50%水素アークを用いた条件のほうが、粒子密度が高いことを示している。Fig.4(a),(c)では、初期組成中のAg含有量が変わっているため、金属蒸気組成が異なっている。結果として、Snの均一核生成温度が低下し、

Fig.4 Temperature dependence of vapor consumption rate for (a) the raw material of 3.5 wt.% Ag with 50%- H_2 arc, (b) with 100%-Ar arc, and (c) the raw material of 70 wt.% Ag with 50%- H_2 arc.

Ag の不均一凝縮を開始する温度が上昇していることが分かる。しかし、いずれの条件においても、Sn が均一核生成を起こし、その後依然過飽和にある Sn 蒸気及び Ag 蒸気が、この Sn の核に不均一凝縮するという結果が得られた。また、Sn は融点より高い温度で核生成を起こしており、融点である 505 K との温度差が 1000 K 以上と大きいため、合金及び金属間化合物を非常に合成しやすく、またナノ粒子生成過程中で、粒子間の衝突による粒径成長をしやすい系であることが分かる。

プラズマガス中の水素濃度、試料合金中の初期組成及び循環ガス流量をそれぞれ変化させた条件で得られたナノ粒子の TEM 像を Fig.5 (a)-(d) に示す。これらの写真より、ナノ粒子は球状であることが分かる。TEM 像より算出した、各条件における粒径分布を Fig.6 に示す。Fig.6 (a), (b) を比較すると、プラズマガス中の水素濃度が増加すると、粒径が大きくなっていることが確認できる。このことは、Fig.2 に示したように、プラズマガス中の水素濃度が増加するにつれて、熔融合金からの金属の蒸発速度が飛躍的に増加するため、金属蒸気濃度が増加することに起因していると考えられる。また、Fig.6 (b), (c) の比較より、試料合金中の Ag 組成が増加すると小さい粒子の割合が増加し、平均粒径が小さくなっていることが分かる。これは、Ag 組成が増加するに従って Sn の核生成温度が

低下するためだと考えられる。Fig.6 (b), (d) の比較では、循環ガス流量を 160 NL/min から 120 NL/min と減少させることによって、10 nm 以下の粒子の割合が減少し、100 nm 以上の粒子数が増えていることがわかる。これは、滞留時間が増加することにより、粒子の成長が促進されているためだと考えられる。

TEM 像から得られた粒径分布より算出したナノ粒子の平均粒径とプラズマガス中の水素濃度の関係を Fig.7 に示す。水素濃度の増加に伴い、平均粒径が大きくなっていることが分かる。これは、水素濃度の増加に伴い金属蒸気濃度が増加し、その結果不均一凝縮速度が増加することによって凝縮による核成長が促進されたためと考えられる。

平均粒径と Ag の初期組成の関係を Fig.8 に示す。Ag 含有量が増加するに従って平均粒径が小さくなっていることが分かる。これは、Ag 含有量の増加に伴い、Sn の核生成温度が低下し、ナノ粒子生成過程における液相での温度範囲が狭くなることによってナノ粒子の成長が起りにくくなるというモデリングの結果と対応している。

循環ガス流量と平均粒径の関係を Fig.9 に示す。循環ガス流量が減少するに従って平均粒径が大きくなっていることが分かる。これは、循環ガス流量が減少することで、滞留時間が

Fig.5 TEM images of the prepared nanoaprticles.

Fig.6 Particle diameter distributions of prepared nanoparticles.

Fig.7 The relationship between the particle diameters and H₂ concentration.

Fig.8 The relationship between the particle diameter and initial mass fraction of Ag.

Fig.9 The relationship between the particle diameter and flow rate of circulation gas.

増加するため、ナノ粒子の成長が促進されているためだと考えられる。

均一核生成及び不均一凝縮を考慮したモデリングを行うことで、ナノ粒子の生成過程の検討をすることができた。粒径の評価を考えた場合、RFプラズマを用いたナノ粒子合成に関する研究では、均一核生成及び不均一凝縮のみのモデルによって求めた粒径分布が実験結果とよく一致するという報告¹¹⁾がされており、今回でも水素濃度が低い条件がこれに該当する。今回用いた低融点金属に関しては、核生成温度と融点間の温度差が大きいという点、また水素濃度の高い条件下では、RFプラズマによるナノ粒子合成^{11,12)}の条件に比べ金属蒸気濃度が高いという点から、衝突による粒径成長も、最終的な粒径に寄与している可能性がある。そこで、衝突による粒径成長を考慮したモデリングを行うことで、さらに詳細な検討が可能であり、今後の課題としている。

5 結 論

- (1) 均一核生成及び不均一凝縮を考慮した計算を行い、核生成温度及び不均一凝縮の開始温度を求めた。今回計算したいずれの条件においても、Snが均一核生成を起こし、その後SnとAgが不均一凝縮することが分かった。また、核生成温度と融点間の温度差が大きいことから、合金及び金属間化合物を生成しやすく、衝突による粒子成長も起こりやすいということが示された。
- (2) アルゴン-水素アークプラズマを用いて Sn-Ag ナノ粒子を合成することに成功した。得られたナノ粒子は球状で

あり、水素濃度、合金試料の初期組成、循環ガス流用を変化させることにより、平均粒径を 49.9 nm から 89.9 nm まで変化させることができた。

文 献

- 1) Z.Q.Wei, P.Yan, W.Feng, J.Dai, Q.Wang and T.Xia: "Microstructural characterization of Ni nanoparticles prepared by anodic arc plasma", *Mater. Charact.*, **57**(2006)176-181.
- 2) I.Banerjee, et al.: "Preparation of γ - Fe_2O_3 nanoparticles using DC thermal arc-plasma route, their characterization and magnetic properties", *Scripta Materialia*, **54**(2006)1235-1240.
- 3) C.Chazelas, J.F.Coudert, J.Jarrige and P.Fauchais: "Synthesis of nanometer alumina particles by plasma transferred arc alternative", *Journal of the European Ceramic Society*, **27**(2007)947-950.
- 4) C.Chazelas, J.F.Coudert, J.Jarrige and P.Fauchais: "Synthesis of ultra fine particles by plasma transferred arc: Influence of anode material on particle properties", *Journal of the European Ceramic Society*, **26**(2006)3499-3507.
- 5) J.P.Lei, et al.: "Formation and characterization of intermetallic Fe-Sn nanoparticles synthesized by an arc discharge method", *Intermetallics*, **15**(2007)1589-1594.
- 6) T.Watanabe, H.Itoh and Y.Ishii: "Preparation of ultrafine particles of silicon base intermetallic compound by arc plasma method", *Thin Solid Films*, **390**(2001)44-50.
- 7) X.F.Zhang, X.L.Dong, H.Huang, B.Lv, X.G.Zhu, J.P.Lei, S.Ma, W.Liu and Z.D.Zhang: "Synthesis, growth mechanism and magnetic properties of SiO_2 -coated Co nanoparticles", *Acta Materialia*, **55**(2007)3727-3733.
- 8) S.L.Girshick, C.-P.Chiu and P.H.McMurry: "Time-Dependent Aerosol Models and Homogeneous Nucleation Rates", *Aerosol Sci. Tech.*, **13**(1990)465-477.
- 9) S.K.Friedlander: *Smoke, Dust and Haze, Fundamentals of Aerosol Behavior*, New York, Wiley-Interscience, (1977).
- 10) M.Tanaka and T.Watanabe: "Vaporization mechanism from Sn-Ag mixture by Ar- H_2 Arc for nanoparticle preparation", *Thin Solid Films In Press*.
- 11) M.Shigeta and T.Watanabe: "Multi-component co-condensation model of Ti-based boride/silicide nanoparticle growth in induction thermal plasmas", *Thin Solid Films*, **515**(2007)4217-4227.
- 12) M.Shigeta and T.Watanabe: "Growth mechanism of silicon-based functional nanoparticles fabricated by inductively coupled plasmas", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**(2007)2407-2419.