ガス中蒸発法による Cu-C₆₀ ナノ複合粒子の作製

大野 武久

岐阜工業高等専門学校専門基礎, 〒501-04 岐阜県本巣郡真正町.

Preparation of Cu-C₆₀ Composite Nanoparticles by Gas-Evaporation Technique

Takehisa Ohno

Fundamental Sci., Gifu National College of Technology, Shinsei-cho Motosu-gun, Gifu 601-04.

Received June 23, 1997

SYNOPSIS

Cu-C₆₀ composite nanoparticles were prepared by the condensation of C₆₀ vapor onto flying Cu nanoparticles which were produced in advance by a gas-evaporation technique. The structural and morphological observation of these nanoparticles was carried out by means of a transmission electron microscope. It was found that the particle is composed of a Cu sphere with C₆₀ crystallites sticking to a part of the sphere. The morphology means that not C₆₀ vapor but C₆₀ clusters condense onto Cu nanoparticles and the wetting between the Cu nanoparticles and C₆₀ clusters is poor.

KEY WORDS

composite nanoparticles, gas-evaporation technique, Cu-C₆₀ system, crystal growth, electron microscopy

1 緒 言

ナノメートルサイズの超微粒子は比表面積がバルク材料と比べて格段に大きいために特異な物理化学的性質を示し、多方面で注目されている。これらを新しい工業材料として応用する上で常に問題となるのは、超微粒子同士の凝集と超微粒子表面の酸化である。そのため多くの表面改質方法¹⁾が検討されている。

本研究では上記問題を解決し、さらに積極的に超微粒子表面を修飾することにより超微粒子に新しい機能を付加することを目指して、ナノ複合粒子を作製することを目的としている。その応用例としては触媒、センサー、生体関連材料などを念頭においている。

今までに本研究において新規に設計・製作した作製装置を用いて Al-In 系²⁾ と Cu-Zn 系³⁾ についてナノ複合粒子を作製し、その結晶成長について報告した。本研究における作製法の第1の特長は、ガス中蒸発法に

より成長したナノ粒子Pが空間中を飛行中に別な材料Qで修飾することである。今回は、材料QとしてC₆₀ フラーレンをとりあげ、金属との相違点を調べることを主な目的とした。

2 実験方法

Fig.1はナノ複合粒子の作製装置の概略を示す。作製方法は次の通りである。蒸発室Aにおいて低圧のArガス中(圧力をP_{Ar}とする)でCu金属を加熱蒸発(蒸発源温度T_s)することにより、Cuナノ粒子から成る煙が生ずる。この微粒子作製方法はガス中蒸発法と呼ばれる。この煙をパイプを経由してノズル1からArガスと共に石英管内に噴出させる。石英管内は差動排気されていて、その周囲にある管状炉により加熱されている。石英管中央部の石英ポート内にC₆₀が置いてあり、加熱(炉の中心温度T_f)によりC₆₀蒸気が石英管内に存

Fig.1 A schematic illustration showing an experimental equipment used for the preparation of Cu-C₆₀ composite nanoparticles.

在している。この蒸気中を Cu ナノ粒子が通過することにより、複合粒子が成長することになる。最後に、複合粒子はノズル2を経て、試料捕集室B内に取り付けた電子顕微鏡用グリッド上に直接捕集される。シャッター使用によりナノ複合粒子は任意の時間 t_c だけ捕集した。

試料ナノ粒子作製に際しては、まず蒸発室Aを油拡散ポンプを用いて 7×10^{-4} Paまで排気して主バルブを閉じ、その後Arを導入した。石英管内は捕集室Bを通してメカニカルブースターポンプを用いて差動排気され、A内のAr圧力が1.3kPaのとき、B内の圧力は2Pa程度であった。

複合粒子の作製条件をTable 1に示す。この表に示された値の範囲内で、合計24回の蒸発実験を実施した。一度の蒸発に際して用いた材料はCuが50mg、C₆₀が40mgであったが、蒸発したC₆₀は多くても30mgまでであったので、石英管内には常にC₆₀蒸気が存在していたことになる。本研究後半では、石英管の両端部にC₆₀に由来する付着物が見られた。CuとArの純度は99.99%、C₆₀の純度は99.9%であった。

複合粒子の観察には透過型電子顕微鏡を用いた。その場合、電子顕微鏡像とともに電子回折像と暗視野像を撮影し、成長したナノ複合粒子を同定した。

Table 1 Preparation conditions of Cu-C₆₀ composite nanoparticles.

P_{Ar}	$= 1.3 \sim 2.6 \text{ kPa}$
T_s	$= 1450 \sim 1650 \text{ }^\circ\text{C}$
T_F	$= 380 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$
t_c	$= 5 \sim 120 \text{ s}$

3 実験結果および考察

Fig.2はC₆₀だけを高いAr圧力中で蒸発し、最も長く捕集した試料の電子顕微鏡観察結果を示す。顕微鏡写真(a)はC₆₀膜状物質の成長を示し、その結晶構造は電子回折像(b)から通常のfcc構造であることが分かった。管状炉中心温度は390℃であったが、その温度におけるC₆₀材料の平衡蒸気圧⁴⁾は約 2.5×10^{-3} Paであることが知られていて、この蒸気圧は粒子生成にとって十分高いとはいえない。また、石英管内のAr圧力は数Paであり粒子生成には低すぎる。それにもかかわらず膜状物質が捕集されたことから、C₆₀はいわゆる単分子状の蒸気としてではなく、数個以上の分子が集団となったクラスターとして石英管内に存在していて、それがArガスの流れにより運ばれることにより電子顕微鏡グリッド上で膜状物質として成長したものと考えられる。

Fig.3はCuとC₆₀とを同時に蒸発した場合に見られる典型的なナノ粒子の例を示す。電子顕微鏡像(a)から、平均粒径30nm程度の粒子が成長したことが分かる。暗視野像(b)および(c)はそれぞれCuの111反射とC₆₀の311反射を用いて撮影された。これらの像を見ると、C₆₀はほぼ球形のCuナノ粒子の表面の一部にのみ

Fig.2 C₆₀ film grown under the preparation conditions of $P_A=2.6 \text{ kPa}$, $T_F=390^\circ\text{C}$ and $t_c=120 \text{ s}$. Cu metal was not evaporated.

Fig.3 Cu-C₆₀ nanoparticles grown under the preparation conditions of $P_{Ar}=1.3$ kPa, $T_s=1500^\circ\text{C}$, $T_F=480^\circ\text{C}$ and $t_c=60$ s.

付着しているだけでCuナノ粒子の表面全体を覆ってはいないことが分かる。また、CuとC₆₀とは互いに固溶せず単にC₆₀がCu粒子に付着しているだけである。このような形態を示すナノ粒子が成長したことは、Fig.2の結果で述べた考察と一致する。つまり、Cuナノ粒子が石英管内を差動排気されるArガス流れにより通過するとき、その表面の一部にC₆₀クラスターが付着し、濡れ性が悪いことを反映する形態を示したと考えられる。

Fig.4 Cu-C₆₀ nanoparticles grown under the preparation conditions of $P_{Ar}=1.3$ kPa, $T_s=1500^\circ\text{C}$, $T_F=450^\circ\text{C}$ and $t_c=10$ s.

Fig.4はFig.3とほぼ同じ作製条件において成長したナノ複合粒子を示す。Fig.3の場合と異なって、粒径に大きなばらつきが見られる。この理由は、ガス中蒸発法において生ずる煙に内部構造があり⁹⁾、煙の中間部で粒径最大の粒子が成長するので、Fig.4の場合には大きな粒子と小さな粒子とが混じって捕集されたためである。粒子は、Fig.3の場合と同様に、Cuナノ粒子の表面の一部にC₆₀が付着した形態を示した。

Fig.5は24回の実験のうち後半から現れたナノ複合粒子を示す。電子顕微鏡像(a)は粒径の大きな粒子と

Fig.5 Cu-C₆₀ nanoparticles grown under the preparation conditions of $P_{Ar}=2.6$ kPa, $T_s=1500^\circ\text{C}$, $T_F=450^\circ\text{C}$ and $t_c=8$ s. The electron diffraction pattern (b) contains undetermined reflections marked with U1~U5 besides four reflections of copper phase. The dark field images (c) and (d) were taken with 311 reflection of Cu phase and the undetermined ones marked with both U1 and U2, respectively.

小さな粒子が混在していることを示す。その電子回折像 (b) には Cu 相による 4 つの反射の他に構造未定の反射が認められる。その面間隔は U1 から順に、0.332, 0.301, 0.239, 0.196 および 0.168 nm であった。このうちのいくつかは C₆₀ 相による反射としても説明できる。しかし、C₆₀ 相の場合に最も反射強度が強い 111 反射がまったく観察されないことと、炭素原子の結晶の 1 種である黒鉛 (六方構造) の最大強度を与える 00.2 反射の面間隔 (0.338 nm) とほぼ一致する面間隔 0.332 nm が見られたことを考慮すると、ここで観察された構造未知の反射は C₆₀ 相が分解して黒鉛へと変化したものによるものと考えられる。実験後半においてこの種のナノ粒子が現れた理由は、実験を繰り返す度に C₆₀ クラスタが温度の低い石英管の両端部分に付着し、それらが度重なる加熱により黒鉛へと変化したためであると判断した。

4 結 言

ガス中蒸発法により作製した Cu ナノ粒子表面の一部に、C₆₀ が付着する形態を示す複合粒子が成長した。この結果から、C₆₀ は蒸気としてではなくクラスタと

して Cu ナノ粒子表面上に凝縮し、しかも、両者の濡れ性の悪さを反映した形態を示したものと判断した。

特に実験後半において現れた構造未知の電子回折反射は、石英管内に付着した C₆₀ 堆積物が繰り返される加熱により分解したものに由来すると考えた。

謝 辞

本研究遂行にあたり、御協力いただいた佐藤裕哉氏と野口達成氏に感謝致します。また、本研究は文部省科学研究費補助金 (課題番号 08650027) の援助により行われたことを付記し、謝意を表します。

文 献

- 1) 小石真純, 本田宏隆: 微粒子設計, 工業調査会, (1990) p127.
- 2) 大野武久: 粉体および粉末冶金, **43** (1996) 364.
- 3) 大野武久: 粉体および粉末冶金, **44** (1997) 106.
- 4) J. Abrefah, D.R. Olander, M. Balooch, W.J. Siekhaus: Appl. Phys. Lett., **60** (1992) 1313.
- 5) S. Yatsuya, S. Kasukabe, R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys., **12** (1973) 1675.