

学 位 論 文 題 名

その場加熱TEM観察による金属微粒子の
微細構造変化に関する研究(Studies on Microscopic Structural Changes of Metal Fine Particles by
In-situ Heating TEM Observations)

学位論文内容の要旨

近年ナノテクノロジーの発展に伴って、金属ナノ粒子・微粒子に関する多くの研究が報告されている。粒子サイズを微細化することによって、バルクとは異なる物性が生じ、融点降下を利用した導電性ペースト材料や、高活性な粒子表面を利用した高機能触媒、表面プラズモン吸収を利用した光デバイスなど様々な用途に利用されている。このような用途への利用を考えた際に、金属ナノ粒子の高温での形状変化、焼結、酸化、などの知見を得ることは金属ナノ粒子を用いたアプリケーションの発展にとって重要課題の1つである。本研究では、湿式合成法による種々の金属微粒子合成法の確立と、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたその場観察法による、高温でのナノメートルオーダーでの微細構造変化の解明に焦点を当て、次の5つの金属微粒子に関するテーマを取り上げた。

第一章は、本論文の序章であり、研究背景、これまでの研究、本論文の研究目的などをまとめた。

第二章では、ゼラチンを保護剤、ヒドラジンを還元剤とし、常温で硫酸銅をヒドラジンで還元することで、安定な銅微粒子を作製することを示した。その粒子径はゼラチンの量に大きく依存しており、微粒子の薄片の断面 TEM 観察から、この微粒子はゼラチン層の中に平均粒子径 6.9 nm の銅ナノ粒子が含まれた Particle-in-Particle 構造を持つ銅/ゼラチンコンポジットであることが分かった。反応途中での反応溶液の色、その溶液に含まれる粒子の SEM 像そして温度変化から、Cu₂O を経て Cu 微粒子が形成されると考えられる。この銅/ゼラチンコンポジットは、酸素ガスを導入しない高真空環境では、粒子の焼結が起らず、銅ナノ粒子の昇華が起り炭化したゼラチン残ることが分かった。一方、酸素ガスを導入した場合、ゼラチンが分解し、銅ナノ粒子の焼結が起こったことが加熱その場観察 TEM によって明らかになった。これらの知見は、導電性ペースト用銅微粒子の焼成過程において、酸素雰囲気による有機物の分解の必要性を示し、焼成条件の詳細検討への応用が期待できる。

第三章においては、酸化銅 (II) を原料に用いて粒子径 100-200 nm の金属銅微粒子を得た。本合成法では、銅微粒子回収をデカンテーションで行うことが可能になった。高分解 TEM 観察から、表面を薄くゼラチン層が覆っており、銅の酸化は抑制されている。TG-DTA から、その酸化は、130℃付近から始まり、290℃付近で終了した。酸素を導入しながらの加熱 TEM その場観察では、140℃付近で結晶の Cu₂O が表面に成長していることが見られたが、酸素を入れない場合には変化はない。これらの知見は、銅微粒子の大量生産化に適した合成法を提示し、銅微粒子の焼成時の表面酸化について非常に有用な情報となる。

第四章では、自作のマイクロ波プラズマ装置を用いて硫酸銅を還元して金属銅微粒子を作製した。プラズマ照射のみでは Cu²⁺ イオンを還元することができなかったが、還元助剤としてイソアスコルビン酸、またはヒドラジンを添加することで Cu²⁺ イオンを金属 Cu まで還元して銅微粒子を

作製することができた。得られた銅微粒子は、酸素を導入しながら加熱をすることで焼結することが加熱その場 TEM 観察によって明らかになった。これらの知見は銅微粒子の新規作製法の発展に期待できる。

第五章では、溶液中で PAcNa 存在下、Pt(IV) イオンを還元することで金平糖型白金微粒子を得た。この粒子のその場加熱 TEM 観察を行った結果、300 °C で粒子表面に保護剤の PAcNa 由来と思われる炭化被膜が確認でき、700 °C まで粒子の角の微細構造が保持されていた。800 °C まで加熱すると、粒子同士が焼結し、角の部分が丸くなる様子が見られた。これらの結果は、有機高分子由来の表面被覆膜によって白金微粒子のシングルナノメートルサイズの微細構造が高温まで保持されることを示し、微粒子の焼結、融合過程において、保護高分子の処理が非常に重要であることが示唆された。

第六章では、単結晶サファイアの表面処理法を行い、表面プラズモン吸収を持つ金ナノ粒子を固定化する方法を見つけた。本プロセスでは、 H_2O_2 処理によってサファイア基板上に水酸基を形成し、その後シランカップリング剤と反応させることによって均一な SAM を形成する。この化学的に安定な基板の修飾プロセスは非常に有効である。四級アンモニウム修飾表面は、洗浄にエタノールを使用するとアニオン性金ナノ粒子を効果的に固定化することができることが示された。

第七章において、本研究で得られた知見をまとめ、本論文を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 米 澤 徹

副 査 教 授 大 貫 惣 明

副 査 教 授 黒 川 一 哉

学位論文題名

その場加熱TEM観察による金属微粒子の 微細構造変化に関する研究

(Studies on Microscopic Structural Changes of Metal Fine Particles by
In-situ Heating TEM Observations)

近年ナノテクノロジーの発展に伴って、金属ナノ粒子・微粒子に関する多くの研究が報告されている。粒子サイズを微細化することによって、バルクとは異なる物性が生じ、融点降下を利用した導電性ペースト材料や、高活性な粒子表面を利用した高機能触媒、表面プラズモン吸収を利用した光デバイスなど様々な用途に利用されている。このような用途への利用を考えた際に、金属ナノ粒子の高温での形状変化、焼結、酸化、などの知見を得ることは金属ナノ粒子を用いたアプリケーションの発展にとって重要課題の1つである。本研究では、湿式合成法による種々の金属微粒子合成法の確立と、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたその場観察法による、高温でのナノメートルオーダーでの微細構造変化の解明に焦点を当てて、次の5つの金属微粒子に関するテーマを取り上げた。

(1) ゼラチンを保護剤、ヒドラジンを還元剤とし、常温で硫酸銅をヒドラジンで還元することで、安定な銅微粒子を作製することを示した。その粒子径はゼラチンの量に大きく依存しており、微粒子の薄片の断面 TEM 観察から、この微粒子はゼラチン層の中に平均粒子径 6.9 nm の銅ナノ粒子が含まれた Particle-in-Particle 構造を持つ銅/ゼラチンコンポジットであることが分かった。反応途中での反応溶液の色、その溶液に含まれる粒子の SEM 像そして温度変化から、 Cu_2O を経て Cu 微粒子が形成されると考えられる。この銅/ゼラチンコンポジットは、酸素ガスを導入しない高真空環境では、粒子の焼結が起こらず、銅ナノ粒子の昇華が起こり炭化したゼラチン残ることが分かった。一方、酸素ガスを導入した場合、ゼラチンが分解し、銅ナノ粒子の焼結が起こったことが加熱その場観察 TEM によって明らかになった。これらの知見は、導電性ペースト用銅微粒子の焼成過程において、酸素雰囲気による有機物の分解の必要性を示し、焼成条件の詳細検討への応用が期待できる。

(2) 酸化銅 (II) を原料に用いて粒子径 100-200 nm の金属銅微粒子を得た。本合成法では、銅微粒子回収をデカンテーションで行うことが可能になった。高分解 TEM 観察から、表面を薄くゼラチン層が覆っており、銅の酸化は抑制されている。TG-DTA から、その酸化は、130 °C 付近から始まり、290 °C 付近で終了した。酸素を導入しながらの加熱 TEM その場観察では、140 °C 付近で結晶の Cu_2O が表面に成長していることが見られたが、酸素を入れない場合には変化はない。これらの知見は、銅微粒子の大量生産化に適した合成法を提示し、銅微粒子の焼成時の表面酸化について非常に有用な情報となる。

(3) 自作のマイクロ波プラズマ装置を用いて硫酸銅を還元して金属銅微粒子を作製した。プラズマ照射のみでは Cu^{2+} イオンを還元することができなかったが、還元助剤としてイソアスコルビン酸、またはヒドラジンを添加することで Cu^{2+} イオンを金属 Cu まで還元して銅微粒子を作製することができた。得られた銅微粒子は、酸素を導入しながら加熱をすることで焼結することが加熱その場 TEM 観察によって明らかになった。これらの知見は銅微粒子の新規作製法の発展に期待できる。

(4) 溶液中で PAcNa 存在下、Pt(IV) イオンを還元することで金平糖型白金微粒子を得た。この粒子のその場加熱 TEM 観察を行った結果、300 °C で粒子表面に保護剤の PAcNa 由来と思われる炭化被膜が確認でき、700 °C まで粒子の角の微細構造が保持されていた。800 °C まで加熱すると、粒子同士が焼結し、角の部分が丸くなる様子が見られた。これらの結果は、有機高分子由来の表面被覆膜によって白金微粒子のシングルナノメートルサイズの微細構造が高温まで保持されることを示し、微粒子の焼結、融合過程において、保護高分子の処理が非常に重要であることが示唆された。

(5) 単結晶サファイアの表面処理法を行い、表面プラズモン吸収を持つ金ナノ粒子を固定化する方法を見つけた。本プロセスでは、 H_2O_2 処理によってサファイア基板上に水酸基を形成し、その後シランカップリング剤と反応させることによって均一な SAM を形成する。この化学的に安定な基板の修飾プロセスは非常に有効である。四級アンモニウム修飾表面は、洗浄にエタノールを使用するとアニオン性金ナノ粒子を効果的に固定化することができることが示された。

これを要するに、著者は金属ナノ粒子・微粒子の湿式合成法において、新規の製造技術や省資源、低環境負荷化に繋がる多くの知見やその展望について述べ、電子顕微鏡その場観察による、新規材料評価プロセスの提案およびナノ材料評価において新たな技術の提供に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。