

# C<sub>60</sub> 含有 Ag ナノ粒子クラスターの構造とクラスターサイズ分析

## Investigation of C<sub>60</sub>-containing Ag nanoparticle clusters

応用化学専攻 前田 太志  
MAEDA Futoshi

### 1. 緒言

気相生成ナノ粒子は、安定化のために保護する必要がないため表面活性を保持しやすく、また質量分析法や電気移動度法などによって粒径選別しやすいなどの利点があり、ナノ材料への応用が期待されている。こうした気相生成ナノ粒子の特異的な活性は、一般には粒径が小さくなるほど有利になるが、同時に拡散・凝集しやすくなり扱いにくい不利な側面があることでも知られている。そこで本研究では、気相生成 Ag ナノ粒子を C<sub>60</sub> ナノ粒子に担持することにより、Ag ナノ粒子としての個性を保ちながら、全体としては拡散しにくい大きなナノ粒子として取り扱える、ナノ粒子クラスターの創製を試みた。具体的には、減圧下において電気炉加熱法にて Ag ナノ粒子を生成し、C<sub>60</sub> ナノ粒子中を通過させることによって、C<sub>60</sub> 含有 Ag ナノ粒子クラスターの創製を試みた。また、生成したナノ粒子の粒径分析には電気移動度測定器 (DMA) を、構造観察には走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いた。

### 2. 実験

N<sub>2</sub> 気体流下、電気炉にて Ag 金属を 1040 °C で加熱し蒸気化した後、420 °C で加熱した C<sub>60</sub> 蒸気中を通過させた。得られた混合気体流をイオン化源 (<sup>241</sup>Am) にてイオン化し、DMA にて粒径選別を行い、コロジオン膜付き Cu 基板上に静電的に捕集を行った。得られた生成物を STEM にて構造観察を行った。また、粒径選別ナノ粒子を、カーボンナノチューブ付き Mo 基板に静電捕集した試料も作成し、同様の構造観察を行った。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 STEM 観察

図 1 に 20 nm に粒径選別された生成物の STEM 像を

示す。ここでは図中の模式図に示したように、直径 3 nm 程度の粒子が、1~2 nm の間隔で複数集合しているのに加えて、これらの集合体の内部および周囲に淡い領域が広がっているのが見て取れる。用いた素材や Ag の電子密度の高さを考慮すると、観察された 3 nm 程度の粒子は Ag ナノ粒子と考えられる。また淡い領域は C<sub>60</sub> 分子で構成されていると考えられる。さらに、Ag ナノ粒子が比較的高密度で集合化しているにもかかわらず個々の Ag ナノ粒子が 1~2 nm 間隔で孤立化していることから、本実験では Ag ナノ粒子間に C<sub>60</sub> 分子が挟まることによって、Ag ナノ粒子同士の凝集が妨げられていると考えられる。以上より、生成されたナノ粒子は、C<sub>60</sub> 分子を含有した Ag ナノ粒子クラスターと考えられる。

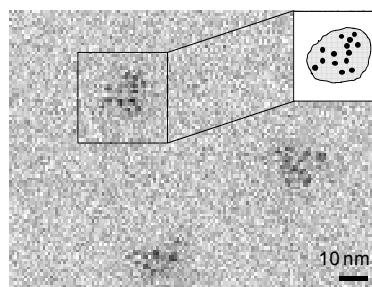


図 1. 20 nm に粒径選別されたナノ粒子の STEM 像。  
挿入図は粒子像の模式図。

#### 3.2 粒径およびクラスターサイズ解析

図 2 (a) に、STEM 像にて観察されたナノ粒子の粒径の DMA 選別径依存性を示す。ここでは、クラスターの全体径 (□) は、選別粒径とともに、単調に増大しているが、Ag ナノ粒子の粒径 (○) はほぼ 2.8 nm で一定であることが見て取れる。クラスターの全体径が、破線で示した DMA 選別径とほぼ同じであることから、生成されたクラスターは基板上にて凝集したのではなく、気相中にて生成した、と考えられる。また、クラスターを構成する Ag ナノ粒

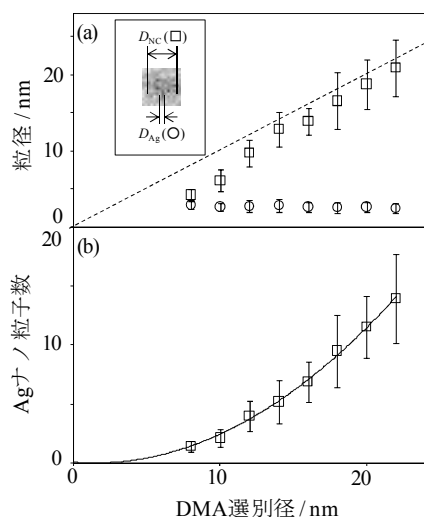


図2. (a) 観察された粒子径のDMA選別粒径依存性。クラスターの全体径 (□) および Ag ナノ粒子径 (○)。破線は比較のため DMA 選別粒径を示す。(b) クラスター中の Ag ナノ粒子数の DMA 選別粒径依存性。曲線は2次関数によるフィッティング曲線。

子の粒径がほぼ一定であることから、Ag ナノ粒子クラスターの生成は、まず Ag ナノ粒子が生成した後、 $C_{60}$  蒸気中にて生成した  $C_{60}$  ナノ粒子の表面に付着しながらクラスターを形成した、と考えられる。

図2 (b) に、クラスターを構成する Ag ナノ粒子数の DMA 選別粒径依存性を示す。ここでは、Ag ナノ粒子数は選別粒径に対して、加速度的に増加している様子が見て取れる。この依存性の対数解析を行ったところ、Ag ナノ粒子数は DMA 選別粒径の約 2.3 次の依存性を持つことが示された。この値は 2 と非常に近いことから、原点を通る 2 次関数で再度フィッティングを行ったところ、図中の曲線で示したように、実験値と良く一致することがわかった。すなわち、粒子径の 2 次に比例するクラスターの表面積と強く相関していることがわかった。この結果は、前記した、Ag ナノ粒子が  $C_{60}$  ナノ粒子の表面に付着してクラスター成長するモデルを支持していることから、本方法によって生成した Ag ナノ粒子クラスターは、 $C_{60}$  ナノ粒子の周りに Ag ナノ粒子が付着した構造であると考えられる。

### 3.3 カーボンナノチューブ上への捕集

図3 に、ナノ粒子クラスターをカーボンナノチューブ上に捕集した試料の STEM 像を示す。ここでは、ナノ粒子クラスターがカーボンナノチューブ上に付着していることが観察される。クラスター中の  $C_{60}$  ナノ粒子層が、球形ではなくナノチューブに沿って

変形していることから、 $C_{60}$  分子は加熱によって熱分解していない、と考えられる。また、クラスターが変形しているにもかかわらず、Ag ナノ粒子が相変わらず 1~2 nm の間隔で互いに隔離されていることから、このような変形を伴う付着過程においても  $C_{60}$  分子による Ag ナノ粒子の孤立性が保持されている、と考えられる。

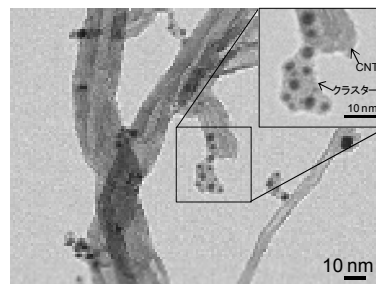


図3. カーボンナノチューブ上に捕集した Ag ナノ粒子クラスターの STEM 像。

## 4. 結論

Ag ナノ粒子と  $C_{60}$  ナノ粒子の混合により Ag ナノ粒子のクラスターを生成した。クラスターを構成する Ag ナノ粒子は、粒径が約 2.8 nm であり、互いに凝集することなく集合化していた。このクラスターは、変形を伴う捕集時でも、凝集することなく Ag ナノ粒子の個性が保たれることがわかった。一方 Ag ナノ粒子数は DMA 選別粒径に対して 2 次に比例することから、Ag ナノ粒子は  $C_{60}$  ナノ粒子の表面に付着する形でクラスターを形成している、と考えられる。また、選別粒径に対する Ag ナノ粒子数の変化が大きいことから、粒径選別によって Ag ナノ粒子クラスターの構成粒子数制御も可能である、と考えられる。

## 5. 業績一覧

1. H. Tanaka, F. Maeda: Chem. Phys. Lett. 484 (2009) 37-40.
2. F. Maeda, N. Hashimoto, H. Murayama, and H. Tanaka: European Aerosol Conference 2009, Karlsruhe, Germany, September, 2009.
3. F. Maeda, N. Hashimoto, H. Murayama, and H. Tanaka: International Symposium on small Particles and Inorganic Clusters, Valladolid, Spain, September, 2008.
4. 前田 太志, 橋本 奈緒美, 村山 美乃, 田中 秀樹: 日本化学会第 89 回春季年会, 千葉, 2009 年 3 月.
5. 前田 太志, 渡邊 哲央, 橋本 奈緒美, 村山 美乃, 田中 秀樹: 日本化学会第 88 回春季年会, 東京, 2008 年 3 月.