

平成21年6月26日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560693

研究課題名(和文) 反応性プラズマによるハイブリッド粒子創製に関する研究

研究課題名(英文) Creation of hybrid-nano powders by using reaction between reactive thermal plasmas and metals

研究代表者

奥山 秀男 (OKUYAMA HIDEO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・首席エンジニア

研究者番号:80354215

研究成果の概要：新奇なハイブリットナノ粒子創製を目的に「アークプラズマ - 金属」反応法を用いて、TiN-Si ハイブリットナノ粒子、TiN-Ag ハイブリットナノ粒子作製を行い、諸特性について検討を行った。TiN-Si ハイブリットナノ粒子はこれまで得られてきたハイブリットナノ粒子（例えば、TiN-Fe, TiN-Ni, TiN-Pd など）とは異なった形態を、また TiN-Ag は、従来型の形態であることなどが判明した。この結果は、材料が本法により強制的に蒸発し冷却過程で凝縮・成長固化する反応温度の差異によることが判明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，複合材料・物性

キーワード：ナノ粒子，アークプラズマ，ハイブリッド，強制蒸発，複合，TiN，Ag，Si

1. 研究開始当初の背景

申請者らは、金属材料技術研究所（NIMS の前身）において、金属を水素雰囲気中でアーク溶解すると金属が強制的に蒸発する現象、すなわち真空状態における金属の蒸発速度よりも蒸発速度が大きいという特異現象を発見した。後に、これはアークプラズマ中で解離し、活性化した原子状水素と金属との反応に起因するものであることが判明した。研究者らは、この強制蒸発現象を利用した各種材料のナノ粒子化プロセスを提案して、作製条件を検討してきた。その結果、金属や反応ガスの種類、反応条件の選択により、金属(合

金を含む)、セラミックス(窒化物、炭化物、ホウ化物、酸化物)、複合化物(金属とセラミックスが結合したハイブリッド型ナノ粒子)、カーボンナノチューブなど、極めて広範な材料のナノ粒子化が効率的に達成できることが判明した。中でも、金属とセラミックスが結合したハイブリッド型ナノ粒子は本製法でのみ作製されるもので、他の方法での報告例はないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究は、プラズマ反応を用いた新しいハイブリッド型ナノ粒子の創製を試み、その特

性評価を通じて、機能的用途の探索を目的とするものである。これを実現するために Ti-Si 及び Ti-Ag 合金を出発原料として、TiN-Si ハイブリッドナノ粒子、TiN-Ag ハイブリッドナノ粒子を作製し、諸特性を調査した。

3. 研究の方法

(1) 試料の作製方法

スポンジ Ti (純度 99.9%) と Ag (純度 99.9%), Si (純度 99.99%) の各 2 元素を 5% H_2 -Ar (0.1MPa 程度) 雰囲気中でアーク溶解を数回繰り返し半球状のボタンインゴットを作製した。ここで、各合金の Ti 濃度は 60-90at%とした。作製したボタンインゴットを水冷銅ハース上に設置し、7% N_2 -46% H_2 -Ar (全圧:0.1MPa) 雰囲気中でガス流量 ($5 \times 10^{-4} m^3/s$), アーク電流 (150 A), アーク電圧 (35-45 V), 反応時間 (360-600 s) の条件下でアークプラズマを発生させ試料を加熱・溶解し、強制蒸発現象を起こさせ、ハイブリッドナノ粒子を作製した。図.1 に作製装置の概略図を示す。生成されたナノ粒子はアークプラズマ発生室の上部から下部に向かう旋回流によって下部のナノ粒子捕集室に運ばれる。生成された複合ナノ粒子は、ナノ粒子捕集室から大気中に取り出す前に、急激な酸化による発火を防止するため、酸素 (1 vol% Air 程度) を僅かに含む Ar 雰囲気下で徐酸化処理を施した。

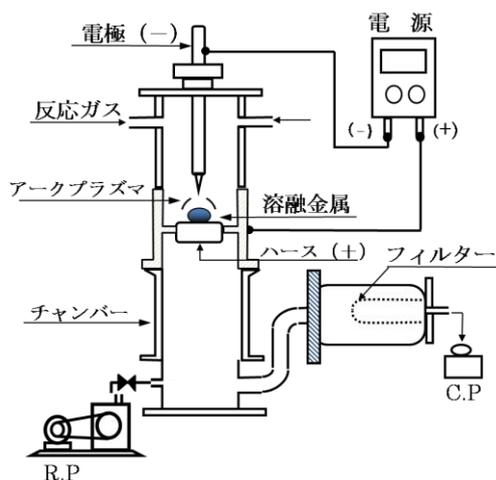


図.1 複合ナノ粒子作製装置の概略図

(2) ハイブリッドナノ粒子の特性

ハイブリッドナノ粒子の相の同定と格子定数を算出するため XRD 測定を行った (RINT2100, リガク製, 管電圧 40kV, 管電流 36mA)。また、ハイブリッドナノ粒子の形状

を解析するため SEM (HITACHI S-4300SE) 観察を行った。さらに、TEM 観察は、主に 3 次元電子分光電顕 (JEM-3200FSK : 加速電圧 300kV) と高分解能高電圧型電子顕微鏡 (JEM-4000EX : 加速電圧 400kV) を用い、ハイブリッドナノ粒子の形状及び構造解析を行った。

4. 研究成果

(1) TiN-Si 系ハイブリッドナノ粒子

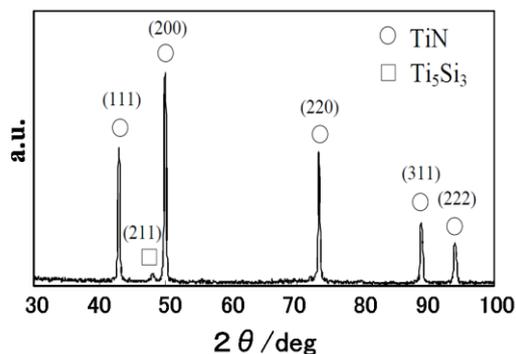


図.2 XRD測定結果 (出発材料:80at%Ti-Si)

図.2 に 80at%Ti-Si を原料としアークプラズマ法により作製したナノ粒子粉末の XRD 測定結果を表に示す。6 本の回折ピークが観察され、 48° 付近に存在する強度の弱いピークを除いて残りの 5 本のピークは全て TiN の回折パターンであった。 48° 付近に存在するピークは、 Ti_5Si_3 (JCPDS : 29-1362 $a=7.444 \text{ \AA}$, $c=5.143 \text{ \AA}$) の (211) 面からの回折であると考えられ、TiN と Ti_5Si_3 を生成していることが確認された。 Ti_5Si_3 の回折ピークが 1 本しか確認されず、さらにそのピーク強度が弱かったのは、TiN の (111), (200) 面からの回折ピークと重なったことや、 Ti_5Si_3 の粒径が小さかったためではないかと推察された。なお、Si の回折ピークが出現しなかった。XRD から求めた TiN の格子定数は、 4.228 \AA であり、JCPDS の値よりも若干小さな値であった。

図.3 は、TiN-Si 系ハイブリッドナノ粒子の TEM 像である。直方体状の粒子やファセットを持つ粒子などが観察された。粒径分布は、数 nm の粒子から、数百 nm の粒子まで観察された。図.4 は EDS から得られた直方体状の粒子と元素マッピング像である。これより、直方体の中心部に TiN が、隅に Si が存在することが判明した。

Ti と Si の金属間化合物には、5 種類 (Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , $TiSi$, $TiSi_2$) 存在することが知られている。その中でも Ti_5Si_3 が生成された

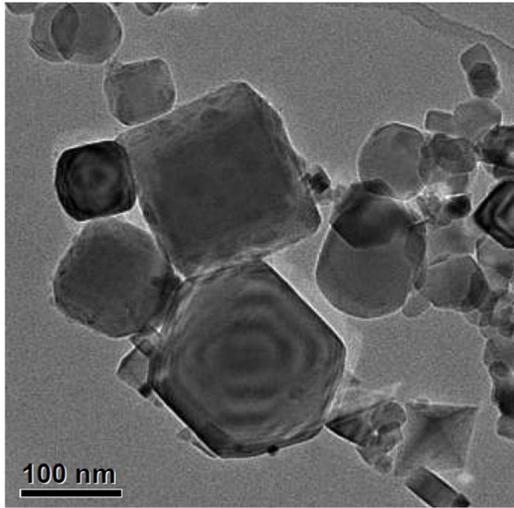


図3 TiN-Si系ハイブリッドナノ粒子のTEM像

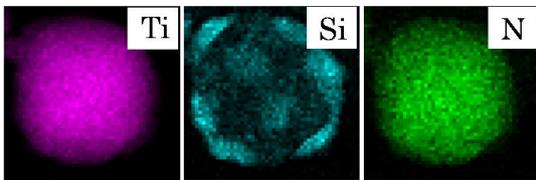
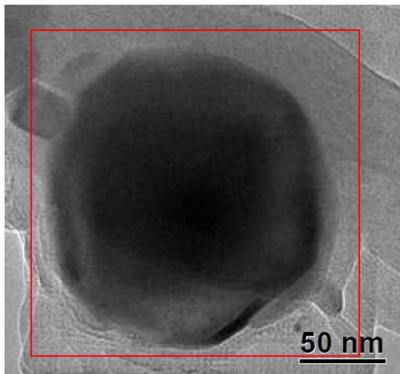


図4 TiN-Si系ハイブリッドナノ粒子のTEM像と元素マッピング象

理由は、標準生成エンタルピーが最小値 (-579 kJmol^{-1}) を示し最も熱力学的に安定な化合物であること。また、 Ti_5Si_3 以外の化合物は化学量論組成が存在するのに対し、 Ti_5Si_3 は非化学量論組成 (Si を 3.3wt% 固溶) を持つことから、 Ti_5Si_3 が生成されたと考えられる。TEM 観察の結果、 Ti_5Si_3 は、立方体状 TiN 粒子の外周部に付着していた。

以上の結果から、TiN-Si ハイブリッドナノ粒子の生成過程は、次のように考えられる。

- ① 強制蒸発現象による Ti 及び Si の蒸気が Ti-Si 合金より発生。
- ② 温度の低下により、 Ti_5Si_3 より融点が高い TiN の核生成ならびに成長。
- ③ TiN 粒子の一部が立方体状に成長。
- ④ 更なる温度の低下により、Si より融点が

高い Ti_5Si_3 の核生成ならびに成長。

- ⑤ Ti_5Si_3 粒子が TiN 粒子の {111} や {200} 面などに付着。この時、 Ti_5Si_3 粒子の生成による何らかの影響を受け、TiN 粒子の一部が斜方切頂立方八面体や切頂八面体といった形状のまま成長が停止。

- ⑥ 更なる温度の低下により Si の生成が始まり、TiN ナノ粒子などに付着。

TiN は立方体の形状が安定な形であるが、80at%Ti-Si では切頂八面体、斜方切頂立方八面体が観察されたことから、TiN ナノ粒子が立方体に成長するまでの過程は次のようになると思われる。まず、不定形の核から {111} 面の割合が多い切頂八面体となり、徐々に {111} 面の割合が少なくなり斜方切頂立方八面体となり、最終的に全て {200} 面で囲まれた立方体に成長すると考えられる。後に示す 80at%Ti-Ag ハイブリッドナノ粒子の TiN の形状は、立方体が大多数であったが、80at%Ti-Si では、斜方切頂立方八面体や切頂八面体などの形状の粒子が生成していた。これは、 Ti_5Si_3 の生成が影響した、つまり、 Ti_5Si_3 粒子が最も密な面で成長が遅い {111} 面に付着することで、TiN 粒子の成長が抑制され、斜方切頂立方八面体になったと考えられる。

(2) TiN-Ag ハイブリッドナノ粒子

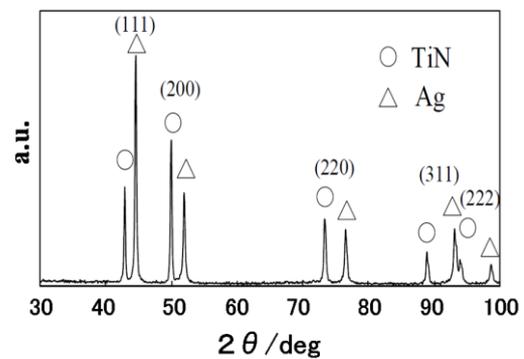


図5 XRD測定結果 (出発材料:80at%Ti-Ag)

図. 5 に 80at%Ti-Ag を原料としアークプラズマ法により作製したハイブリッドナノ粒子粉末の XRD 測定結果を示す。この図から fcc 構造の Ag (JCPDS :4-783 $a=4.086 \text{ \AA}$) と TiN の回折パターンが観察された。純 Ti や Ag の窒化物、Ti-Ag 合金の回折ピークは確認されなかった。格子定数は TiN が 4.234 \AA 、Ag が 4.083 \AA であり、TiN、Ag 共に JCPDS の値に近似した値であった。

図. 6 に TiN-Ag 系ハイブリッドナノ粒子の代表的な SEM 像を示す。図中の立方体は

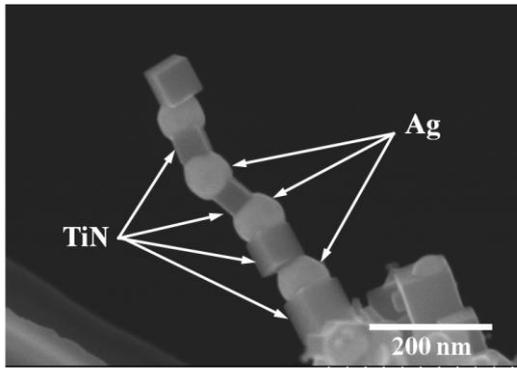


図.6 TiN-Ag複合ナノ粒子粉末のSEM像

TiN単結晶でその表面に半球状のAgナノ粒子が付着している。また、このAg付着ナノ粒子を介してTiN粒子が交互に付着した立体構造が形成されている。これは、TiN-Ag複合ナノ粒子全てこのような形態をとるとは限らない。30-200nmのTiN立方体同士の間比較的小さなAgナノ粒子がサンドされているものやTiN立方体表面に付着しているのも観察された。

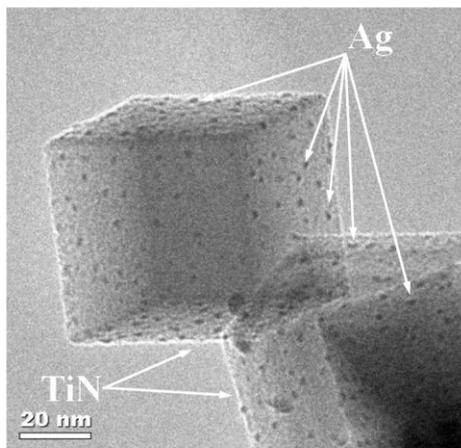


図.7 TiN-Agハイブリッドナノ粒子のTEM像

図.7にTiN-Ag系ハイブリッドナノ粒子のTEM像を示す。立方体状のTiN粒子の周りに数nmの粒子が付着している様子が観察された。高分解能像の観察から数nmの粒子は面間隔がそれぞれ2.3Å, 2.3Å, 2.0Åであり、EDS点分析の結果と照らし合わせるとAgナノ粒子であることが判明した。なお、TiN粒子の中にはAg粒子は存在していなかった。TiN粒子の形状は、立方体が大多数であったが、三角形のTiN粒子も稀に観察された。

これら得られた結果をもとに本法によるTi-Ag系複合ナノ粒子は、以下のような生成過程を経て形成されると推察した。

- ① Ti-Ag合金のアークプラズマ溶解により、熔融金属からAgおよびTiが強制蒸発

(10000-5000°C)。

- ② Ti蒸気の一部が雰囲気中の窒素と反応して微小なTiN核を形成(3300°C近傍)。
- ③ TiN核は雰囲気中のTi蒸気と窒素から大きく成長。この温度領域ではAgは蒸気で存在。
- ④ 温度低下とともにTiNナノ粒子サイズも成長すると同時にAg蒸気が凝集し、Ag液滴粒子がTiN結晶ナノ粒子の表面上に付着(点状のAgナノ粒子(5nm程度))。
- ⑤ さらに低温(3000-960°C)域をTiN結晶ナノ粒子が飛行する際に大きく成長したAg液滴ナノ粒子(10-200nm)と衝突すると、図.6に示したような大小のAgナノ粒子が共存付着した形態となる。

(まとめ)

本手法の特徴は、(1)多品種ナノ粒子の作製可能、(2)異種材料の均一混合ナノ粒子作製が可能、(3)省エネ、無公害な作製方法、(4)ナノ粒子化の出発材料形状の任意性、(5)粒子表面清浄、高純度化、である。この手法をハイブリッド型ナノ粒子作製に適用し、金属ナノ粒子とセラミックナノ粒子が結合・一体化したハイブリッド型ナノ粒子を提案した。

また、A元素としてTi(窒素との親和力が大)、B元素としてSi、Ag(Tiより窒素との親和力が小)からなる2元系合金組成を作製し、その合成モデルを示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1件)

- ① Kitawaki. Ko, Kaneko. K, OKUYAMA. Hideo, SAKKA .Yoshio, UDA Masahiro "Fabrication and characterization of TiN-Ag nano-dice", MICRON, 40 (2009) 308-312. 査読有

[学会発表] (計 2件)

- ① 北脇高太郎, 金子賢治, 奥山秀男, 目義雄, 宇田雅広, "アークプラズマ法により生成された複合ナノ粒子の3次元構造解析", 日本顕微鏡学会, 九州支部学術講演会, 2008年12月6日, 久留米大医学部筑水会館
- ② 北脇高太郎, 金子賢治, 奥山秀男, 目義雄, 宇田雅広, "アークプラズマ法により生成された複合ナノ粒子の構造解析", 日本顕微鏡学会第64回大会, 2008年5月26日, 国立京都国際会館

[産業財産権]

○出願状況 (計 2件)

①名称：TiN結晶体

発明者：奥山秀男, 目義雄, 宇田雅広,
金子賢治

権利者：(独)物質・材料研究機構

種類：特願

番号：2008-131419

出願年月日：2008年5月20日

国内外の別：国内

②名称：TiN結晶体とその結合体

発明者：奥山秀男, 目義雄, 宇田雅広,
金子賢治

権利者：(独)物質・材料研究機構

種類：特願

番号：2008-131424

出願年月日：2008年5月20日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥山 秀男 (OKUYAMA HIDEO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主席エンジニア

研究者番号：80354215

(2) 研究分担者

目 義雄 (SAKKA YOSHIO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・センター長

研究者番号：00354217

打越 哲郎 (UCHIKOSHI TETSUO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主席研究員

研究者番号：90354216

鈴木 達 (SUZUKI TOHRU)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主幹研究員

研究者番号：50267407

(3) 連携研究者

なし