

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04170

研究課題名(和文) 固体前駆体を導入したグライディングアーク噴流層による粒子の高速導電性コーティング

研究課題名(英文) Development of Rapid Conductive Coating Process for Particles Using a Combination of Gliding Arc Discharge and Spouted Bed with Solid Precursor

研究代表者

関口 秀俊 (Sekiguchi, Hidetoshi)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：50226643

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：この研究では、グライディングアークを導入した噴流層を用いて、粒子の高速導電性コーティングを行う新しい粉体プロセッシングの開発を行った。特にここでは、噴流層内に2種類の粒子を導入し、固体前駆体として機能する導電性粒子をグライディングアークで蒸発させて他方の粒子にコーティングさせ、導電性を付与することを試みた。実験の結果、導電性コーティングに成功すると共に、粒子や放電に関する実験条件を変えてコーティングへの影響を調べ、その機構を提案した。そして、本提案は革新的な粒子コーティング方法として十分に可能性があると結論された。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the research is to develop and investigate a novel particle coating process using a combination of gliding arc discharge and spouted bed condition with a solid precursor. In this process, two kinds of particles, one of which behaves as the solid precursor for conductive coating, were installed in the bed. The experimental results showed that conductive coating was successful. The effects of several process parameters related to the gliding arc discharge and spouted bed on coating behaviors were investigated and the coating mechanism was proposed. In conclusion, the proposed novel particle coating process showed a promising future for the particle coating application.

研究分野：化学工学

キーワード：粉体操作 表面処理 グライディングアーク 噴流層

### 1. 研究開始当初の背景

粒子へのコーティングは、表面にバルク材質と異なる特性を付与することができ、その付加価値を大きく高める。これまでプラズマを利用したコーティング技術は数多く見られるが、この研究で取り扱う大気圧下でのプラズマプロセスは、対象のほとんどがフィルム処理である。一方、粒子処理を目的として流動層にプラズマを導入した例も幾つかあるが、用いられるプラズマは比較的高温であることからコーティング対象の粒子やコーティング自体が耐熱性のあるセラミックスであった。

### 2. 研究の目的

ここでは、大気圧下でも高温とならないグライディングアーク放電を導入した噴流層を用いて、機能性として導電性に着目し、粒子の高速導電性コーティングが可能で新しい粉体プロセッシングについて研究を行った。特にここでは、導電性材料として固体前駆体を利用することを試み、そのため噴流層内に2種類の粒子を導入した。そして、導電性粒子をグライディングアークで蒸発させて、他方の非導電性粒子にコーティングさせる。放電に関する条件、流動に関する条件、粒子の条件などを変化させて、コーティングへの影響を調べると共にコーティング機構を提案することにより、グライディングアーク導入型噴流層の理解と新規な粒子プロセッシングの場としての基礎的知見を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

図1に実験装置図を示す。実験の操作条件は、流動に関してはガス流量とガス種、放電に関しては放電印加電圧と電極間角度、そして粒子に関しては、非コーティング粒子としてポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) の粒子とシリカ粒子、固体前駆体として亜鉛 (Zn) 粒子と銅 (Cu) 粒子、そしてそれぞれの粒径と導入量比である。これらのパラメータを適宜変更しながらコーティングを行い、成膜状況や粒子の導電性を評価した。

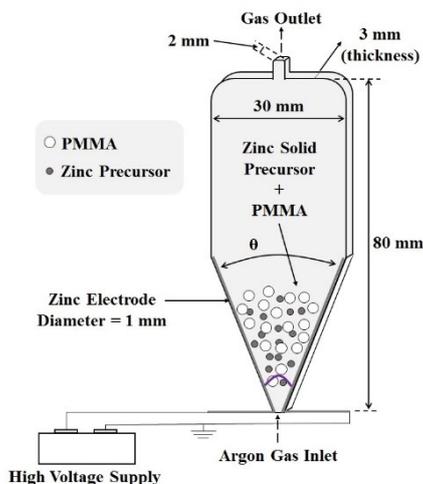


図1 実験装置図

### 4. 研究成果

高速度カメラで撮影したグライディングアークと粒子の挙動の写真を図2に示す。アークは電極下部で発生し、流れに乗って上部に移動してい

ることがわかる。

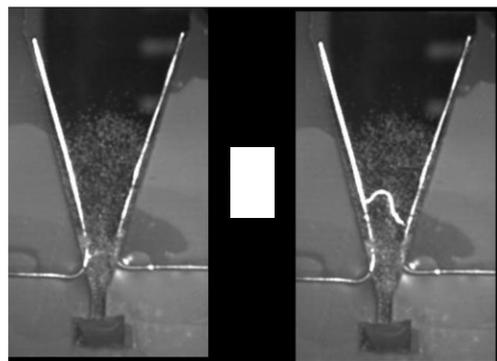


図2 グライディングアーク噴流層の様子 (右)放電初期、(左)放電終期

Zn 粒子を固体前駆体とし、PMMA 粒子表面上へのコーティングを行った結果を図3,4に示す。PMMA 粒子だけでは表面にほとんど変化が見られないが、Zn 粒子を導入すると、PMMA 粒子上に、完全に表面を覆ってはいないものの、Zn 膜が生成していることがわかる。また、膜には比較的平滑な薄い膜と粗く厚い膜の2つの異なる膜構造が存在することも観測された。さらに、放電により PMMA 粒子は融解しない一方で、Zn 膜が PMMA 粒子上に成膜することから、放電が Zn 粒子に影響を与えること、すなわち固体前駆体は導電性を有することが必要であると示唆された。また、自作した粒子の導電性測定器により、バルクの Zn よりは導電性が大きく劣るものの、PMMA 粒子に導電性が出現し、導電性を付与することに成功した。

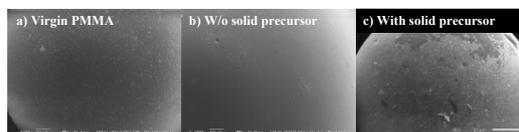


図3 PMMA 粒子上の Zn コーティング (左)コーティング前、(中央)Zn 無しでの結果、(右)コーティング後

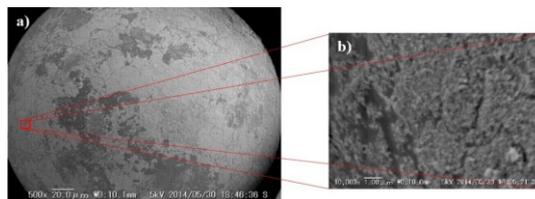


図4 PMMA 粒子上の Zn コーティングの一例

以下ではここで設定した各種の実験パラメータに対するコーティング膜への影響について述べる。

#### (1) コーティング時間

図4には、時間に対するコーティング量およびコーティング面積比率を示した。コーティング量は時間と共に増加するが、徐々に頭打ちになる傾向が見られた。その一方で、粒子の表面積に対するコーティング面積比率は、時間に対してほぼ変化せず、従ってコーティング膜の厚さが増加するという結果となった。図6は導電性の結果である。時間と共に導電性は増加しているが、コー

ティング量と同様に最終的には頭打ちの傾向が見られている。

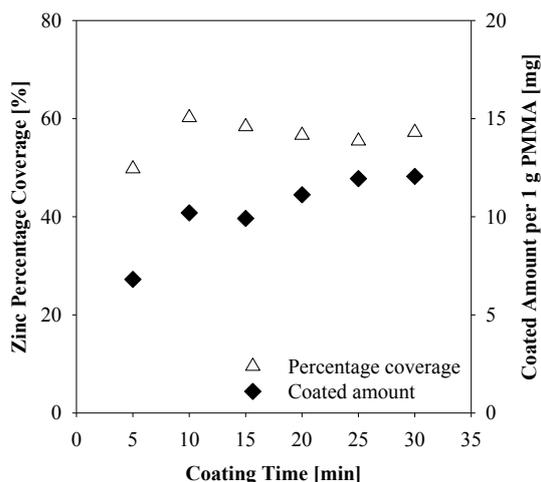


図5 時間に対するコーティング量およびコーティング面積比率

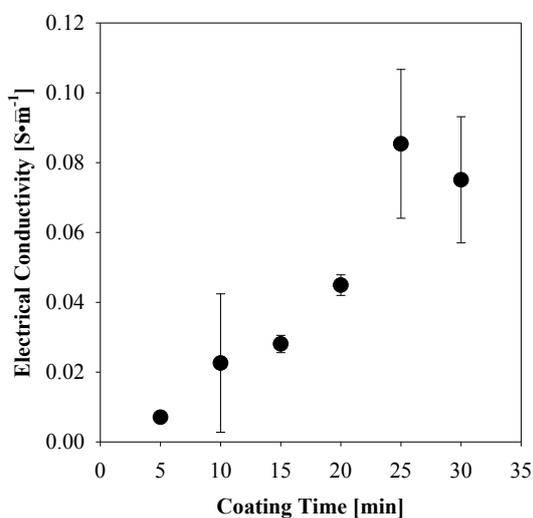


図6 時間に対する膜の導電性

(2) PMMA 粒子に対する Zn 粒子の導入比率

比率を増加させると、面積比率や膜厚は共に増加した。これは、アークと Zn 粒子の接触が増えるためと考えられた。なお、導入比率が大き過ぎると放電が下部に集中してしまい、その部分が高温となり PMMA 粒子が溶けた。したがって、導入比率には限界があることが示唆された。

(3) 放電電圧

放電電圧を変化させたときのコーティング量の結果を、図 7 に反応器の表面温度と共に示す。電圧により温度が上昇しているが、コーティング量は温度と関係なく、電圧が高い場合にはコーティング量が少なく、低い電圧では多い。また、膜の観察の結果から、高い電圧では比較的均一な膜、低い電圧では粗く厚い膜が多く観察され、これがコーティング量の違いの要因と考えられた。

(4) Cu 粒子

図 8 に Cu 粒子を用いた際の粒子の写真を示す。図に示したように Cu 粒子を用いた実験では、コーティング膜がほとんど見られず、これは Cu が高融点、高沸点を持つためと考えられた。

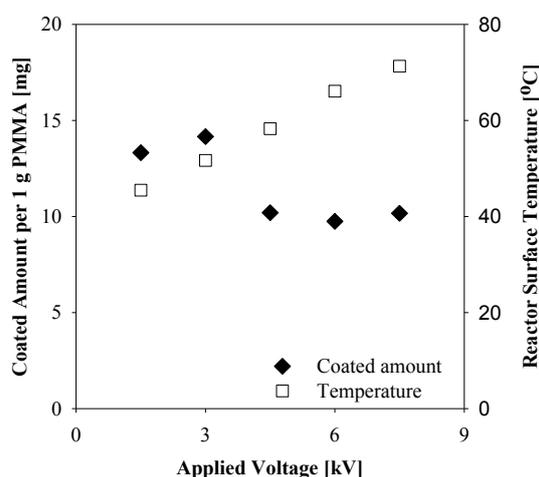


図7 放電電圧に対するコーティング量と温度

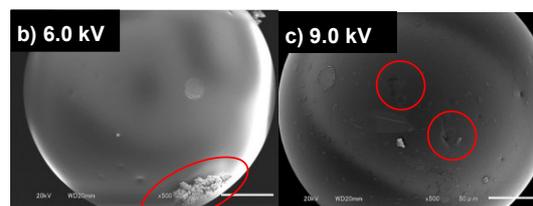


図8 PMMA 粒子上の Cu コーティング

(5) PMMA 粒子サイズ

粒子サイズを変えた実験では、高電圧下の放電条件においては、サイズを変えても膜生成挙動は大きく変化しない一方で、コーティング量が大きくなる低電圧放電条件では、サイズが大きいとコーティング量が低下した。これは PMMA 粒子が大きくなると Zn 粒子との終末速度比が小さくなり、粒子間の衝突が減ることが要因と考えられた。

(6) 電極の角度

電極の角度を変えた実験では、30°、40°ではあまり変化がなかったが、50°ではコーティング量の低下が見られた。高速度カメラによるアークの観察により、50°の場合には放電領域が狭まるためと推測された。アークの挙動を詳しく調べるため、PMMA 粒子のみで高速度カメラによる観察を行った。その結果、粒子の存在によりアーク形状が変化すると共にアークの通過面積が減ること、放電持続時間は粒子の存在に影響を受けないこと、そして図 9 に示すようにアークと粒子の接触個数は、電極角度 30°が最も多いことが明らかになった。特に、この角度でコーティング量が一番多いことから、電極角度 30°の形状が、コーティングに最適であることが裏付けられた。

(7) 窒素ガス

噴流ガスとしてアルゴンの代わりに窒素を用いて実験を行った結果、放電電力が増加し、そのため反応器温度が上昇することにより、PMMA 粒子や反応器壁が溶けてしまい、窒素でのコーティングは成功しなかった。

(8) シリカ粒子へのコーティング

固体前駆体に Zn 粒子を用い、PMMA 粒子の代わりにシリカ粒子へのコーティングを試みた。結果を図 10 に示す。シリカ粒子は球形ではなかったが、コーティングができたこと、さらに PMMA 粒子と同様に、比較的平滑な薄い膜と粗く厚い

膜の2つの異なる膜構造が得られた。ただ、球形でなかったことから、コーティング後も導電性は見られなかった。この結果から、本提案方法はセラミックなどの粒子にも適用できることが示唆された。

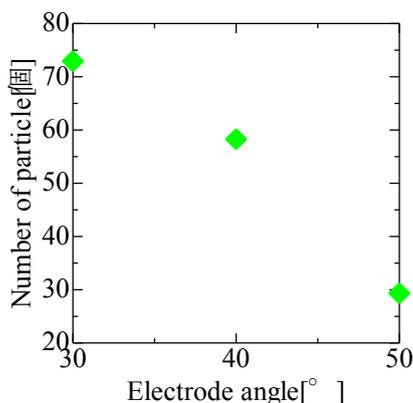


図9 電極間角度に対するアークと粒子の接触個数

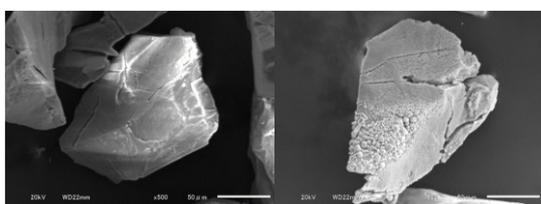


図10 シリカ粒子上の Zn コーティング (左)コーティング前、(右)コーティング後

得られた実験結果を基に、本方法のコーティング機構として図 11 に示す機構を提案した。この方法で生成される膜には、比較的平滑な膜と粗い膜があり、共にグライディングアークが Zn 粒子に作用してコーティングが行われる。左に示すように、平滑な膜はアークによって Zn が蒸発し、気相蒸着で成膜される。一方、右に示すように、粗い膜は Zn 粒子の一部が溶け、その粒子と PMMA 粒子が接触するときに付着することで膜ができる。電圧が高い方が蒸発させる効果が高いため、高電圧の方が平滑な膜ができやすく、その一方でコーティング量は少ない。低電圧では、溶けた部分が付着するためコーティング量が多くなる。さらに、PMMA 粒子同士の接触や導電性膜に対するグライディングアークのスパッタ効果が、膜の引き剥がしを起し、このため完全なコーティングができず、加えてコーティング量が時間に対して頭打ちとなる。

以上、得られた結果を総括し、本提案法は粒子の高速導電性コーティング法として十分に可能性があることを示すと共に、提案した機構はグライディングアーク導入型噴流層の場の理解と新規な粒子プロセッシングの場としての基礎的な知見となった。また、この成膜機構により、各実験条件を変えることで、成膜機構をコントロールすることも可能と思われ、これにより、さらにより良い膜を生成できると考えられる。

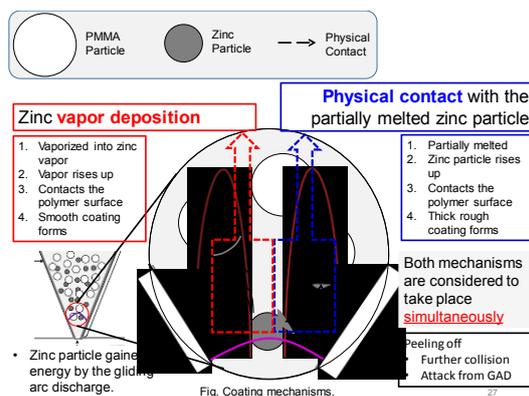


図11 成膜機構

## 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)

[学会発表] (計 5 件)

- ① W.Ua-amnueychai, S.Kodama, H. Sekiguchi, “Effect of applied voltage on coating process of zinc coated PMMA with combined gliding arc discharge and spouted bed condition using solid precursor”, 22nd International Symposium on Plasma Chemistry, 2015
- ② H.Sekiguchi, “Particle coating using the combination of plasma and spouted bed”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), 2015
- ③ W.Ua-amnueychai, S.Kodama, H.Sekiguchi, “Effect of PMMA Particle Size on Coating Behavior in Combined Gliding Arc Discharge and Spouted Bed with Solid Precursor”, AIChE Annual Meeting, 2016
- ④ W.Ua-amnueychai, S.Kodama, H.Sekiguchi, “Effect of Electrode Angle on Coating Behavior in Combined Gliding Arc Discharge and Spouted Bed with Solid Precursor”, The 5th International Education Forum on Environment and Energy Science, 2016
- ⑤ W.Ua-amnueychai, S.Kodama, H.Sekiguchi, “Effect of Reactor Configuration in a Combined Gliding Arc Discharge and Spouted Bed Particle Coating Process Using Solid Precursor”, 23rd International Symposium on Plasma Chemistry, 2017

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

関口 秀俊 (SEKIGUCHI, Hidetoshi)  
東京工業大学・物質理工学院・教授  
研究者番号: 50226643

### (2)研究分担者

小玉 聡 (KODAMA, Satoshi)  
東京工業大学・物質理工学院・助教  
研究者番号: 90589417