

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360345

研究課題名(和文) 連続的プラズマ誘起電解による微粒子形成法の確立

研究課題名(英文) Development of Production Method of Fine Particle by
Continuous Plasma-Induced Cathodic Discharge Electrolysis

研究代表者

伊藤 靖彦 (ITO YASUHIKO)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：20026066

研究成果の概要(和文)：

本研究では、回転円盤陽極式電解装置を用いて、連続的プラズマ誘起電解を行い、10 nm 以下の Ni ナノ粒子の形成を確認した。円盤の回転速度や電解電流値などの電解条件と粒子サイズの関係について検討を行ったところ、円盤の回転速度の増大による形成粒子の微細化・均一化を確認した。また、形成直後のナノ粒子を速やかに回収する本方式では、粒子サイズの電解電流値(0.1-5.0 A)への依存は小さくなることがわかった。

研究成果の概要(英文)：

In this study, plasma-induced cathodic discharge electrolysis using a rotating disk anode was conducted in molten LiCl-KCl-CsCl electrolytes, and Ni nanoparticles with diameters of less than 10 nm were obtained. The obtained particles became smaller and more uniform when rotation speed of the disk anode increased until it reached 2,000 rpm; meanwhile, the size of the obtained particle hardly depended on the rotation speed when it exceeded 2,000 rpm. Regardless of rotation speeds, the electrolysis current (0.1-5.0 A) did not affect the size of the particle. The rotating disk anode-type electrolytic cell, therefore, controls the particle growth by the rotation speed of the disk anode.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2010年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
総計	11,300,000	3,390,000	1,4690,000

研究分野：金属生産工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：プラズマ誘起電解、大気圧プラズマ、放電電解、熔融塩、熔融塩電解、
連続製造システム、金属ナノ粒子、陰極放電

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノ粒子は新しい工業素材として、産業のあらゆる分野に応用されつつある。このナノ粒子の製造法は、従来では粉砕法、気相法、液相法等があるが、これらは粒子微細化の限界、製造装置の大型化や膨大な消費エ

ネルギー、有機溶媒の使用など生産性、環境負荷の観点から様々な課題を残している。特に純金属のナノ粒子に言及すると、酸化物などの化合物ナノ粒子と比較して、その製造方法は、バルク金属の単純な粉砕、もしくは金属の蒸発・凝縮を利用する以外には非常に困

難であり、高純度で微細なナノ粒子を低エネルギーで作製できる新規な製造方法の確立が切望されている。

このような背景に対して筆者らは、新たなナノ粒子形成法として「プラズマ誘起電解法」を提案し、研究を行ってきた。「プラズマ誘起電解法」では、形成粒子と同じ金属のイオンを溶かし込んだ溶融塩を電解浴に用いて陰極先端から発生させた放電により電解を行い、ナノ粒子を形成する(図1)。これまでに400°C以上のLiCl-KCl系電解浴において、Ag^[1]やNi^[2]、Ti^[3]、Ta^[4]などの金属ナノ粒子の形成が確認されている。また、LiCl-KCl-CsCl 共融組成塩を用いて300°C程度に低温化した電解浴では、ナノ粒子の成長領域が放電直下浴面に限定されることが見出されている。従って、より微細で均一なサイズの金属ナノ粒子を得るためには、この放電直下浴面から成長初期段階の粒子を速やかに回収する必要があると考え、これを可能にするための「回転円盤式プラズマ誘起電解装置」を設計・製作した(図2)。そして、この「回転円盤式電解装置」(円盤回転速度: 500 rpm)を用いてプラズマ誘起電解を行った結果、50 nm程度のNiナノ粒子が得られ(図3)、本方式による形成粒子の微細化・均一化の可能性を確認している。

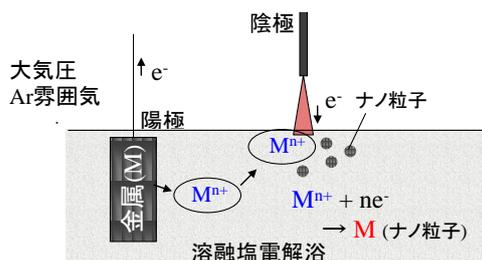


図1 プラズマ誘起電解の原理

2. 研究の目的

上述のように、「プラズマ誘起電解法」は従来のナノ粒子形成法が抱える課題を克服し得る革新的プロセスである。「プラズマ誘起電解法」をナノ粒子形成法として確立するためには、微細で均一なサイズのナノ粒子を連続的に形成する手法を構築する必要がある。そこで本研究では、より微細で均一なサイズのナノ粒子を得るために、「回転円盤式電解装置」における「電解条件」と「粒子サイズ」の関係についての知見を集積することを目的としている。また、「プラズマ誘起電解法」を実用化するための次のステップとしては、放電の停止を自動で検出し、放電を再点火する機能を持った新たな放電制御システムの開発が必要となる。そこで、この「自律型放電維持システム」の構築についても検討を加えた。

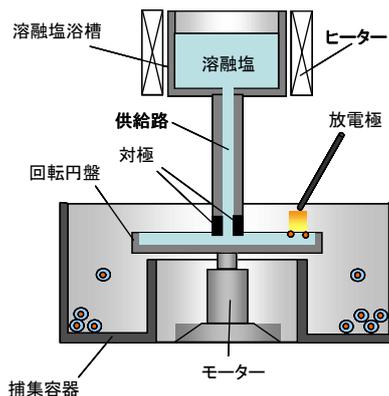


図2 回転円盤式電解装置概念図

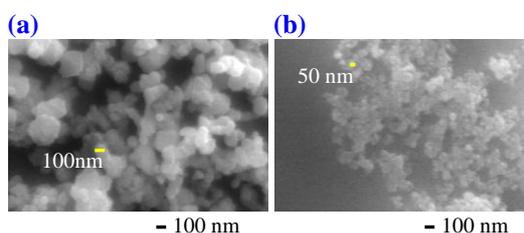


図3 プラズマ誘起電解により形成したNiナノ粒子 (a)従来の電解装置、(b)回転円盤式電解装置

3. 研究の方法

これまでの検討により、プラズマ誘起電解により微細粒子を得るためには、「回転円盤式電解装置」を用いて、放電直下浴面から成長初期段階にあるナノ粒子を速やかに回収する必要があることが確かめられている。放電直下浴面では、金属原子が生成し、核形成が進むため、粒子濃度が局所的に高くなっている。また、放電直下浴面からの電解浴塩の蒸発が報告されており、この領域は放電による加熱を受けて局所的に高温となっていると推定されている。

本研究では、「回転円盤式電解装置」における「電解条件」と「粒子サイズ」の関係について詳細に検討を行うために、図4に示すような「回転円盤陽極式電解装置」を新たに設計・製作した。この電解装置では、回転円盤陽極上に溶融塩を連続的に供給し、円盤上の溶融塩液膜を回転円盤の「遠心力」により円盤外周方向へと移動させ、さらに円盤周囲に設置した回収容器内壁に移動させて急冷・固化する。この円盤上の溶融塩液膜上でプラズマ誘起電解を行うことで、「形成直後の粒子」を溶融塩液膜とともに放電直下から可及的速やかに移動させ、固化・回収することができる。「回転円盤陽極式電解装置」では、円盤の回転速度が増すことで、「形成直後のナ

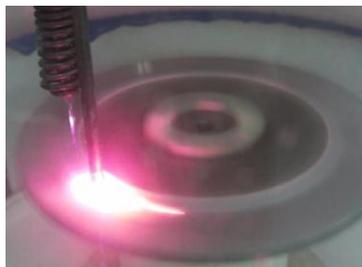
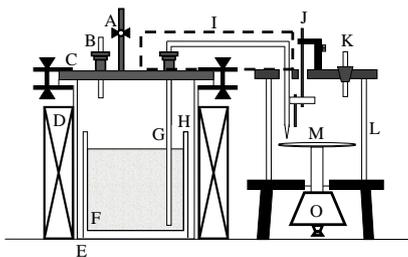


図4 回転円盤陽極式電解装置

A:ガスアウトレット、B:Ar ガスインレット、C:ステンレスフランジ、D:ヒーター、E:浴供給槽、F:熔融塩電解浴、G:石英輸送管、H:石英のつぼ、I:輸送管用ヒーター、J:陰極、K:Ar ガスインレット、L:回収容器、M:陽極円盤、O:回転機構

ノ粒子」が放電直下から、より速く移動するため、より微細なサイズのナノ粒子が得られると考えられる。また、単位時間当たりに析出する金属原子の数は電解電流値によって変化するため、電流値を小さくすることで、放電直下の熔融塩液膜中の金属原子の数密度が減り、微細なナノ粒子が得られると考えられる。そこでまず、円盤の回転速度と粒子サイズの関係について幅広い円盤回転速度領域において検討を行うために、円盤の回転機構に改良を加え、円盤の最高回転速度を3,300 rpm とした(これまで1,400 rpm)。回転に伴う円盤の縦方向の振幅は、 ± 0.1 mm 以下に抑えられていることを確認している。また、電解電流値と粒子サイズの関係について検討を行うために、回転円盤自体を陽極とし、形成粒子と同じ金属を用いることで、放電直下浴面への金属イオンの供給を促進した。

自律型放電維持システムの構築に関する検討では、放電の停止の際には、電極間に瞬間的に数 kV の高電圧を印加し、放電を再点火した後は数十 V の電圧で維持する形式を取ることにした。そこで、回転円盤陽極式電解装置において、「円盤の回転速度」と「放電点火電圧」の関係を調べることにした。

4. 研究成果

新規に開発した「回転円盤陽極式電解装置」を用いて、まず、「円盤回転速度」と「粒子サイズ」の関係について検討を行った結果、円盤の回転速度を増大させることで(500-3,000 rpm)、形成粒子が微細化・均一化することを確認した。図5に示すように、500 rpm(a)では10-50 nm程度の粒子が混在しており、これらが二次粒子を形成していたのに対して、2,000 rpm(b)以上の回転速度領域では、10 nm以下の微細で均一なサイズのNiナノ粒子が得られた。しかし、2,000-2,500 rpmの回転速度領域では一次・二次粒子のサイズはほとんど変化しなかった(図6)。この結果から、放電直下で金属原子が生成し析出した瞬間、あるいはその直後に10 nm程度の一次粒子を形成し(初期形成)、その後の浴中における滞留期間に粒子同士の衝突合体などによる二次粒子化(後続成長)を経て、50 nm程度の粒子に成長することがわかった。そして、初期形成粒子のサイズが浴中滞留時間に依存しないことから、主に粒子上への電析によって粒子が初期形成されると推定される。また、形成粒子のサイズは電流値(0.2-5.0 A)には、ほとんど依存していないことがわかった(図7)。この結果から、粒子の後続成長が主に粒子同士の衝突合体によって進行することが示唆された。

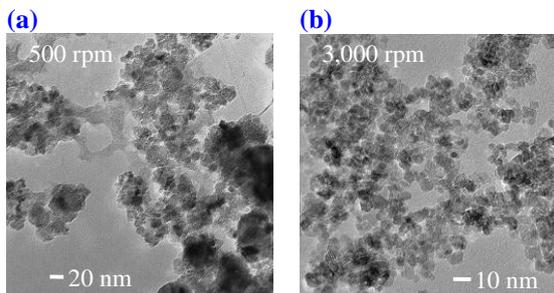


図5 回転円盤陽極式電解装置にて得られたNiナノ粒子のTEM像

(a) 500 rpm、(b) 3,000 rpm

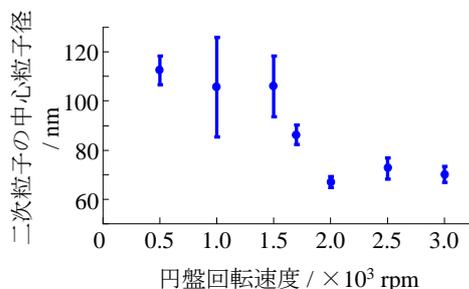


図6 円盤回転速度と二次粒子サイズの関係

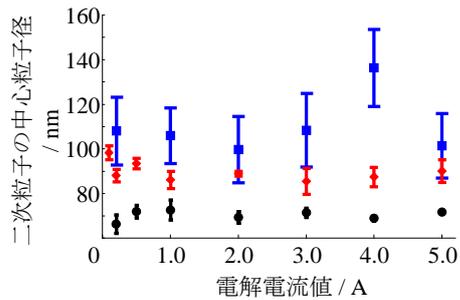


図 7 電解電流値と二次粒子サイズの関係
 (■) 1,500 rpm、(◆) 1,700 rpm、(●) 2,500 rpm

次に、自律型放電維持システムの構築について検討を行った。まず、「円盤回転速度」と「放電点火電圧」の関係を調べたところ、放電極(陰極)-陽極間距離が 1.0 mm 以下であれば、円盤の回転速度(〜3,000 rpm)によらず、3.0 kV 程度の電圧で放電を点火できることが明らかになった。また、従来の電解装置においては、20 V 程度の低い電圧で放電を維持できることがわかっており、回転円盤陽極式電解装置においても同程度の電圧で放電を維持できることを確認した。これらの結果から、電解開始時には、3.0 kV 程度の電圧を瞬間的に電極間に印加し、駆動した放電を 20 V 程度の電圧で維持しながら、電解を行い、ナノ粒子を形成する。そして、放電の停止時には、電極間に再び 3.0 kV 程度の電圧を印加して、放電を再駆動するといった新しい放電制御システムの電圧仕様が求めた。

一方、プラズマ誘起電解におけるナノ粒子の生成速度はファラデーの法則に従うため、電流値を増やすことで、生成速度を向上させることができる。しかし、電流値 1.0 A (b) と 3.0 A (c) で長時間電解を行った後の放電極(タングステン(W)陰極)の外観写真(図 8)から、3.0 A の電流では放電極が著しく消耗することが確認された。これは放電部の高温のためであると考えられる。そのため、これまで一本の陰極で行っていた放電を、複数電極からの並列的な放電とすることで、放電極 1 本当たりの電流値を下げる必要があると考えた。

多電極放電によるプラズマ誘起電解を試みたところ(図 9)、放電を維持できることがわかった。そこで、上記の自律型放電維持システムに、放電の多電極化機能を付与した新しい放電維持システムを開発した(図 10)。

本研究の結果から、回転円盤式電解装置におけるナノ粒子のサイズ制御の条件と、ナノ粒子の連続製造に必要な条件が明らかになった。

今後はこの回転円盤式電解装置をより実用化に適した構成へと改良を加えることで、新たなナノ粒子形成法として確立できると考えている。

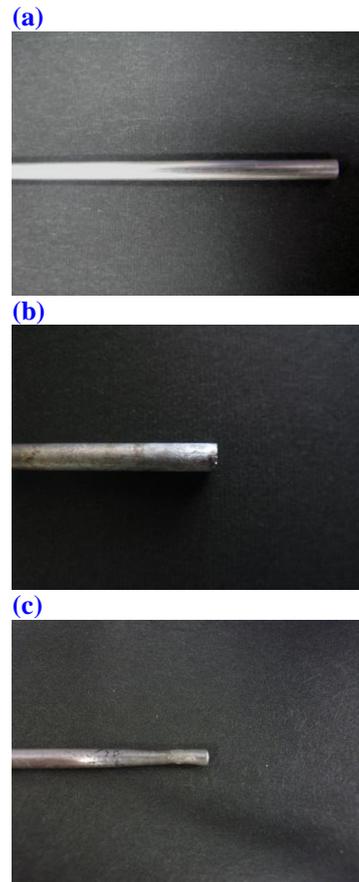


図 8 プラズマ誘起電解前後における放電極(W 陰極)の外観変化
 (a) 電解前、(b) 1.0 A、15,000 C、
 (c) 3.0 A、20,000 C



図 9 多電極放電によるプラズマ誘起電解

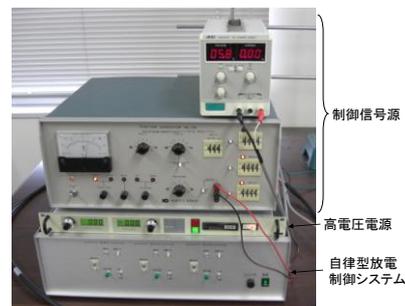


図 10 自律型放電制御システム

参考文献

1. H. Kawamura, K. Moritani, and Y. Ito, "Discharge electrolysis in molten chloride: formation of fine silver particles", *Plasmas and Ions*, **1**, 1, 29-36 (1998).
2. H. Kawamura, K. Moritani, and Y. Ito, "Formation of Fine Nickel Particles by Discharge Electrolysis in Molten Chloride System", *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallur. (Jpn)*, **45**, 12, 1142-1147 (1998).
3. T. Oishi, K. Kawamura, and Y. Ito, "Formation and size control of titanium particles by cathode discharge electrolysis of molten chloride", *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 7, 819-824 (2002).
4. Y. Ito, T. Nishikiori, and T. Goto, *Molten Salts and Ionic Liquids: Never the Twain*, John Wiley & Sons Inc, 169-180 (2010).

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6件)

1. M. Tokushige, A. Matsuura, T. Nishikiori, and Y. Ito, "Formation of Co-Pt Intermetallic Compound Nanoparticles by Plasma-Induced Cathodic Discharge Electrolysis in a Chloride Melt", *J. Electrochem. Soc.*, **158**, 2011, pp.E21-E26. (査読有)
2. M. Tokushige, T. Nishikiori, M. C. Lafouresse, C. Michioka, K. Yoshimura, Y. Fukunaka, and Y. Ito, "Formation of FePt Intermetallic Compound Nanoparticles by Plasma-Induced Cathodic Discharge Electrolysis", *Electrochimica Acta*, **55**, 2010, pp.8154-8159 (査読有)
3. M. Tokushige, T. Nishikiori, and Y. Ito, "Formation of Fine Ni Nanoparticle by Plasma-Induced Cathodic Discharge Electrolysis Using Rotating Disk Anode", *J. Electrochem. Soc.*, **157**, 2010, pp.E162-E166 (査読有)
4. M. Tokushige, T. Nishikiori, and Y. Ito, "Plasma-Induced Cathodic Discharge Electrolysis to Form Various Metal/ Alloy Nanoparticles", *Russ. J. Electrochem.*, **46**, 2010, pp.619-626 (査読有)
5. M. Tokushige, T. Nishikiori, and Y. Ito, "Synthesis of Ni Nanoparticles by Plasma-Induced Cathodic Discharge Electrolysis", *J. Appl. Electrochem.*, **39**, 2009, pp.1665-1670 (査読有)
6. M. Tokushige, T. Yamanaka, A. Matsuura, T. Nishikiori, and Y. Ito, "Synthesis of Magnetic Nanoparticles (Fe and FePt) by Plasma-Induced Cathodic Discharge Electrolysis", *IEEE Transactions on Plasma Sci.*, **37**, 2009, pp. 1156-1160 (査読有)

[学会発表] (計16件)

1. 伊藤 靖彦, 「溶融塩を活用した電解技術の創出と展開」、電気化学会第78回大会特別講演、2011年3月30日、横浜国立大学(横浜)(紙面開催)
2. 徳重 学、錦織 徳二郎、伊藤 靖彦, 「プラズマ誘起電解による金属酸化物粒子からの金属ナノ粒子の形成」、粉体粉末冶金協会平成22年度秋季大会、2010年11月11日、京都大学(京都)
3. 徳重 学、錦織 徳二郎、伊藤 靖彦, 「プラズマ誘起電解による FePt ナノ粒子の形成」、第42回溶融塩化学討論会、2010年9月10日、ロワジュールホテル函館(函館)
4. 本郷 裕丈、徳重 学、錦織 徳二郎、伊藤 靖彦, 「プラズマ誘起電解による Sm-Co 合金ナノ粒子の形成」、第42回溶融塩化学討論会、2010年9月10日、ロワジュールホテル函館(函館)
5. 伊藤 靖彦, 「新規な溶融塩電解プロセス～実用化への挑戦～」、第81回電気化学会電解科学技術委員会および第11回R&D研究懇談会、2010年5月26日、カネカ 研修センター芦屋荘(芦屋)
6. 徳重 学、錦織 徳二郎、伊藤 靖彦, 「プラズマ誘起電解による Zr ナノ粒子の作製」、第26回プラズマ・核融合学会年会、2009年12月4日、京都市国際交流会館(京都)
7. 本郷 裕丈、徳重 学、錦織 徳二郎、伊藤 靖彦, 「プラズマ誘起電解による Sm-Co 合金微粒子の作製」、第26回プラズマ・核融合学会年会、2009年12月4日、京都市国際交流会館(京都)
8. 藤井 直也、徳重 学、錦織 徳二郎、伊藤 靖彦, 「プラズマ誘起電解による Ta ナノ粒子の作製」、第26回プラズマ・核融合学会年会、2009年12月1日、京都市国際交流会館(京都)
9. 松浦 陽、徳重 学、錦織 徳二郎、伊藤 靖彦, 「プラズマ誘起電解による白金コバルト合金微粒子の作製」、第26回プラズマ・核融合学会年会、2009年12月1日、京都市国際交流会館(京都)
10. 徳重 学、錦織 徳二郎、伊藤 靖彦, 「連続的プラズマ誘起電解による金属ナノ粒子の形成」、第41回溶融塩化学討論会、2009年11月19日、京大会館(京都)
11. 徳重 学、錦織 徳二郎、福間 浩司、伊藤 靖彦, 「プラズマ誘起電解を用いた FePt 金属間化合物ナノ粒子の作製」、粉体粉末冶金協会平成21年度春季大会、2009年6月4日、京都工芸繊維大学(京都)
12. 藤井 直也、徳重 学、錦織 徳二郎、伊藤 靖彦, 「プラズマ誘起電解によるレアメタルナノ粒子の作製とそのリサイクルへの展開」、第25回プラズマ・核融合学会年会、2008年12月4日、栃木県総合文化センター

(宇都宮)

13. 松浦 陽、徳重 学、錦織 徳二郎、伊藤 靖彦、「プラズマ誘起電解を用いた Co-Pt 合金ナノ粒子の作製」、第 25 回プラズマ・核融合学会年会、2008 年 12 月 4 日、栃木県総合文化センター (宇都宮)

14. 徳重 学、錦織 徳二郎、伊藤 靖彦、「連続的プラズマ誘起電解による金属ナノ粒子の作製と作製粒子の微細化」、第 25 回プラズマ・核融合学会年会、2008 年 12 月 4 日、栃木県総合文化センター (宇都宮)

15. M. Tokushige, T. Nishikiori, and Y. Ito, "Production of Metal Nanoparticles by Plasma-Induced Cathodic Discharge Electrolysis and Novel Continuous Production System", 2008 Joint Symposium on Molten Salts, 23rd, October, 2008, Nichi-I Gakkan Port Island Center, Kobe

16. 徳重 学、錦織 徳二郎、伊藤 靖彦、「プラズマ誘起電解による金属ナノ粒子の作製」、第 50 回マテリアルズ・テラリング研究会、平成 20 年 7 月 24 日-25 日、加藤科学振興会軽井沢研修所 (軽井沢)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：プラズマ誘起電解による微粒子の製造方法およびその装置

発明者：伊藤 靖彦、錦織 徳二郎、徳重 学

権利者：学校法人 同志社

・アイ'エムセップ株式会社

種類：特許

番号：特開 2008-106309 号

公開年月日：平成 20 年 5 月 8 日

国内外の別：国内

名称：金属微粒子の製造方法

発明者：伊藤 靖彦、徳重 学、錦織 徳二郎、辻村 浩行

権利者：学校法人 同志社

・アイ'エムセップ株式会社

種類：特許

番号：特願 2010-246040 号

出願年月日：平成 22 年 11 月 2 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 靖彦 (ITO YASUHIKO)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：20026066

(2) 研究分担者

和田 元 (WADA MOTOI)

同志社大学・生命医科学部・教授

研究者番号：30201263

(3) 連携研究者

なし