



解説

パルス細線放電による超微粒子作製法開発 ～足かけ3世紀の研究による実用化～

Development of Pulsed Wire Discharge for Production of Nanosized Powders

末松久幸, 床井良徳¹⁾, 鈴木常生, 中山忠親, 新原皓一

SUEMATSU Hisayuki, TOKOI Yoshinori¹⁾, SUZUKI Tsuneo NAKAYAMA Tadachika and NIIHARA Koichi

長岡技術科学大学極限エネルギー密度工学研究センター,

¹⁾長岡工業高等専門学校電気電子システム工学科

(原稿受付: 2014年12月8日)

パルス細線放電による超微粒子作製法の原理と、その特徴や作製可能な超微粒子について解説する。特に、近年明らかになった平均粒径を予測可能なパラメータについて説明する。最後にこの方法を用いた超微粒子量産について触れることにより、発見から足かけ3世紀かけてゆっくり実用化したプラズマ利用の新材料創成法について紹介する。

Keywords:

plasma, nanosized powder, passivation, mass production, average diameter

1. はじめに

粒径 100 nm 以下の粒子のことを超微粒子と呼び、様々な応用が期待され、また始まっている。たとえば、粒径が数 nm となると融点が下がり、低温での拡散、焼結や反応のための原料粉末として利用される。また、比表面積が大きく、雰囲気ガス・液体との接触を増やしたい触媒に適している。

このような超微粒子の製法は、固相法、液相法、気相法に分類される。固相法では、ボールミル、ビーズミルなど、硬質のボールで粒子を砕く方法で微粒化される。このため、靱性の高い金属よりも脆性の高い酸化物などに適した方法である。

液相法は、溶液を原料とした種々の化学反応により沈殿させたり、昇温により揮発成分を蒸発させて固体超微粒子を得る方法である。この方法では、室温などの低温で合成できるために粒成長しにくく、粒径が小さくその粒径分布が狭い粒子を作ることができる。一方、作製する超微粒子の組成は、利用する原料溶液と化学反応によって決まってしまう、組成を変えるためには開発をやり直す必要がある。特に、2成分以上の合金を同時に沈殿させるためには多くの開発が必要である。

気相法は、原料を蒸発させ、これを気体、液体中または固体上で凝結させて超微粒子を得る方法である。Uyeda と Kimoto による超微粒子に関する初期の研究[1]では、この方法で様々な超微粒子が作製され、観察、特性評価が行われた。この方法の利点としては、蒸発させることができれば超微粒子の組成をいかようにでも変えることが容易な

点が挙げられる。一方、蒸発のために容器やヒーターが必要で、この材質の融点以上で蒸発する高融点金属を用いることは難しく、また、蒸発時に多くのエネルギーが熱拡散により散逸するため、エネルギー変換効率が悪い。

パルス細線放電 (Pulsed Wire Discharge, PWD) 法およびその元となった細線爆発 (Electric Explosion of Wire, EEW) 法は、気相法の一つに分類される超微粒子作製法で、他の気相法に比べてエネルギー変換効率が高いことで知られている[2,3]。これらの方法の原理、開発の歴史について次に詳細を説明する。

2. パルス細線放電 (PWD) の原理とこれを用いた超微粒子作製方法

2.1 EEW と PWD 法の原理と開発の歴史

EEW 法は、電磁誘導の発見で知られるファラデーによって1857年に開発された超微粒子作製法である[4]。その模式図を図1に示す。金属細線を2つの電極を介して充電したコンデンサー (ファラデーの著書では金線とライデン瓶) などのパルス高電圧電源に接続する。金属細線はパルス大電流によってジュール加熱され、数 μ sでほぼ完全に蒸発する。これを雰囲気ガスにより急冷し、超微粒子を得ることができる。ファラデーの最初の実験は、1931年にルスカによって電子顕微鏡が発明される前である。ファラデーは得られた試料を観察し、最高倍率の光学顕微鏡でも視認できなかつたと記載したが、粒径の小さな金属粒子が得られていると確信して表面プラズモンなどの研究を行った。このEEWは長く忘れられていたが、高温高密度プラズ

マを作製する手法として続けられ、特に1960年前後に多くの研究がなされた[5]。それとほぼ同時期の1962年に、オークリッジ国立研究所のKariorisとFishによって超微粒子作製法として再認識された[6]。この後のEEWおよびPWD法に関する論文数の推移を図2に示す。1970年代には研究が少なくなるが、日本タングステン[7]、九州大学[8]などで研究が継続されていく。1980年代後半から半導体、セラミックスなど、ナノメートルスケールの材料開発が始まったため、研究数が増えてくる。この中で、久留米高専の馬越ら[9]、ロシア科学アカデミーのKotovら[10]によって研究がなされた。

この中で、1998年に長岡技大のJiangらによって、EEWを基礎とするPWD法が開発された[11]。図1に示すように、EEWが細線にエネルギーを投入して爆発・微粒化をめざしたのに加え、PWDは蒸発後のプラズマにも通電加熱し、金属細線を完全に気化させてこれを凝結させて微粒化しようという考えである。

EEWやPWD法は、原料細線が通電加熱のヒーターとしても作用し、投入されたエネルギーは効率的に原料の蒸発に使われる。また、蒸発と同時にヒーターとしての原料細線が消失するため、電極への熱伝導によるエネルギーの散逸もほとんどない。理想的な実験条件下では、電流電圧波形から求められた投入エネルギーは、細線の気化に必要なエネルギーとほぼ一致することが知られている[12]。このため、他の気相法と比べて1-2桁高いエネルギー変換効率を有し[2]、量産化の際には低コストで超微粒子を生産可能な方法となり得る潜在能力をもっていることが知られて

いた。一方、高硬度材料を用いたり、細線を塑性変形させると、細線全体を完全に気化させるエネルギーが投入される前に部分蒸発が始まって[5,13]、超微粒子回収量が減少してしまうという問題がわかっていた[14]。

2.2 PWD法により作製できる超微粒子の種類

EEWとPWD法やPWD法では、金属と雰囲気ガスを自由に選んで組み合わせることができる。1966年にノーザンイリノイ大のJoncichら[15]によって、窒素ガス中でのTi, Zr等で窒化物、1966年にエアロスペースコーポレーションのCookとSiegel[16]によってアセチレンガス中でのTi, Zr等で炭化物、1970年に日本タングステンの加瀬ら[7]によって大気中のCu, W, ステンレス線で酸化物が得られた。また、異種金属細線を同時蒸発させると副酸化物が[17]、原料組成を変えると状態図で予想される合金が[18]得られることと分かった。このように、細線と雰囲気ガスの組み合わせにより、様々な金属のみならず、合金や化合物超微粒子を作製することができる。これまでに作製された主な超微粒子を表1に示す。

また、金属が超微粒子化すると、酸化速度が増大して金属状態を保持しにくくなることが知られている。このため、有機物液体中に保存する必要がある。大気中での保存を可能にするように、金属超微粒子を有機物被覆する製法が開発されている。一方、Tiなどのきわめて酸化しやすい有機物被覆金属超微粒子の作製例は、今まで報告されておらず、この製法の開発が求められていた。

2.3 PWD法の粒径制御

PWD法は、短時間の間に原料が蒸発、急速膨張した後急速冷却されるという、他の製法に比べて短い時間で相形成と粒成長が行われるという特徴を有している。また、その間、室温から沸点を超えた後、室温まで温度が急変する[19]ため、粒子の相や径を制御しにくいという問題点があった。このため、PWD法での粒径制御法、特に、高硬度金属を含む合金、化合物超微粒子作製の際に粒径制御を行う方法が求められていた。

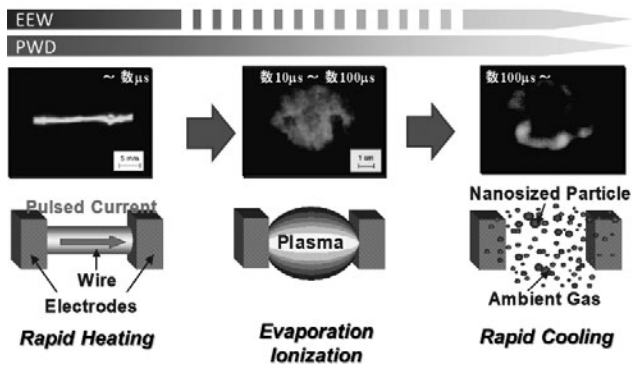


図1 EEW, PWDの模式図とその際の高速度写真.

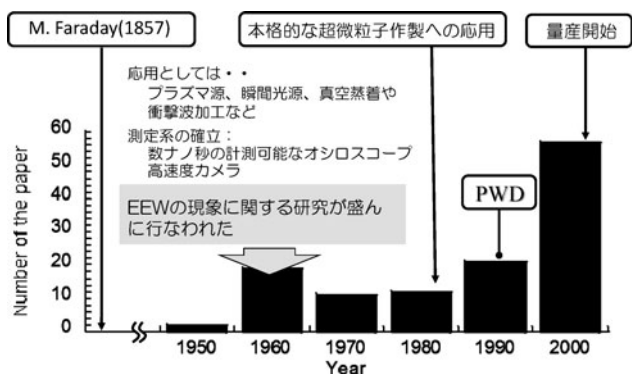


図2 EEW, PWDに関する論文数の推移.

表1 PWD法で使用する細線とガス、およびこれで作製可能な超微粒子.

ガス 細線	Ar	O ₂	N ₂ , NH ₃	CH ₄
Al	Al	Al ₂ O ₃	AlN	Al+Al ₄ C ₃
Cu	Cu	CuO + Cu ₂ O	Cu	—
Fe	Fe	Fe ₂ O ₃	Fe+Fe ₄ N	—
Mo	—	MoO ₂ + MoO ₃	Mo	—
Ni	Ni	NiO	Ni	—
Pb	—	PbO	—	—
Sn	—	SnO ₂	—	—
Ta	—	Ta ₂ O ₅	Ta ₂ N	—
Ti	Ti	TiO ₂	TiN	TiC
Zr	—	ZrO ₂	ZrN	—
Ti+Fe	TiFe	—	—	—
Ti+Al	TiAl	—	—	—
Fe+Ni	—	NiFe ₂ O ₄	—	—
C	—	—	Fullerene, CNTs	—
Au	Au	—	Au	—

3. PWD 法による様々な超微粒子作製例とその特性評価

3.1 有機物被覆 Ti 超微粒子

酸化しやすい金属は有機物液中に浸して保存するのが一般的で、金属超微粒子の酸化防止には粒子表面の有機物被覆が検討されてきた。金属超微粒子を作製可能な PWD を、不活性ガスに有機物蒸気/霧を混合した雰囲気中で行うと、Cu 超微粒子が有機物被覆されることを我々は見出した[20]。液体窒素トラップを使用して残存有機物を回収した実験により、有機物被覆が Cu 超微粒子作製直後のチャンパー中で行われることが明らかとなった[20]。これを利用すれば、Ti のような酸化しやすい金属の有機物被覆超微粒子が作製可能と推察されたため、実験を行った。

超微粒子の作製装置を図 3 に示す。チャンパー中の電極間に金属 Ti 細線を張り、これらをギャップスイッチを介してコンデンサーに接続した。チャンパーは、真空排気後、1 気圧の Ar+オレイン酸蒸気/霧で充填した。コンデンサーを高圧電源で充電した後、ギャップスイッチを閉じることにより金属 Ti 細線を蒸発・プラズマ化した。超微粒子作製後、Ar+オレイン酸蒸気/霧は、メンブレンフィルターを通して排気し、超微粒子を回収した。耐酸化試験のため、この試料を室温大気中 2 ヶ月放置した。

図 4 に耐酸化試験後の超微粒子の透過型電子顕微鏡像と電子回折図形を示す。50 nm 前後の粒子が生成され、これが金属 Ti であることが判明した。図 5 に X 線回折図形を示す。2 ヶ月後も全てのピークは金属 Ti によるもので、酸化物のピークは見られなかった。このことから、結晶質の酸化物がない金属 Ti からなる超微粒子が、大気中 2 ヶ月間保存可能であることが判明した。筆者らの知る限り、これはいかなる方法でも作製されたことがなく、PWD 法により初めて得られた大気中保管可能な Ti 超微粒子である[21]。

3.2 粒径決定式

他の気相法と同じく、PWD 法では粒子間の衝突により、粒径が対数正規分布を取ることが知られていた。また、雰囲気ガス圧が下がると平均粒径が小さくなるのが初期の実験からわかっていた[11]。高速度カメラによるプラズ

マ膨張体積の測定結果から、雰囲気ガス圧力(P)を下げると膨張体積が増えること、雰囲気ガス圧とコンデンサーへの充電エネルギー(E_c)が一定なら減少細線重量(m)が変わってもプラズマ膨張体積が一定となることが判明した[22]。よって、プラズマ膨張による急冷で粒子が成長する際、成長速度が核の周りのプラズマ/蒸気の密度(D_{th})に依存していると考えた。理想気体の状態方程式とブラウン運動を仮定し、平均粒径との関係を導いたところ、これが実験結果とよく合うことが判明した[22]。最近高硬度金属細線を使用した際、電圧電流波形から判読した部分蒸発量の補正を加味すると、より広い実験結果と合うことがわかり、この際 D_{th} は以下のように表される[23]。

$$D_{th} = \frac{mPK_p}{E_c} \tag{1}$$

ここで、 K_p は、原料細線のうちどれだけが蒸発したかを表すパラメータで、電圧電流波形から以下のように読み取れる。たとえば、Pd 細線を放電させた際の電圧波形を図 6 (a) に示す。N₂ガスを雰囲気中使用した際(緑色)、数 μs に電圧ピークが現れる。これは、細線の蒸発に伴う抵抗増加・電流減少に起因する回路寄生インダクタンスによる誘

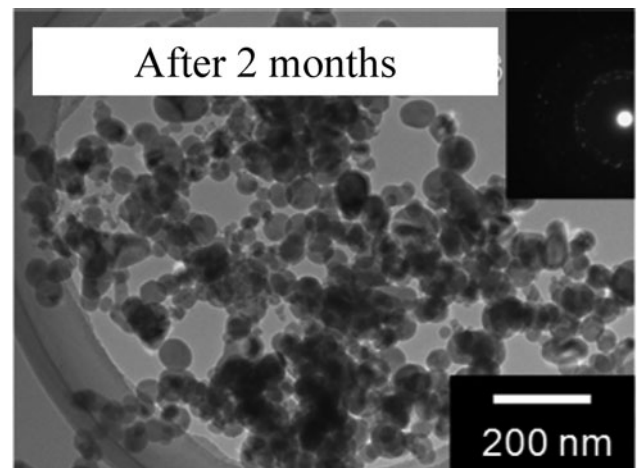


図 4 PWD 法により作製された有機物被覆 Ti 超微粒子の、作製 2 ヶ月後の透過型電子顕微鏡写真。

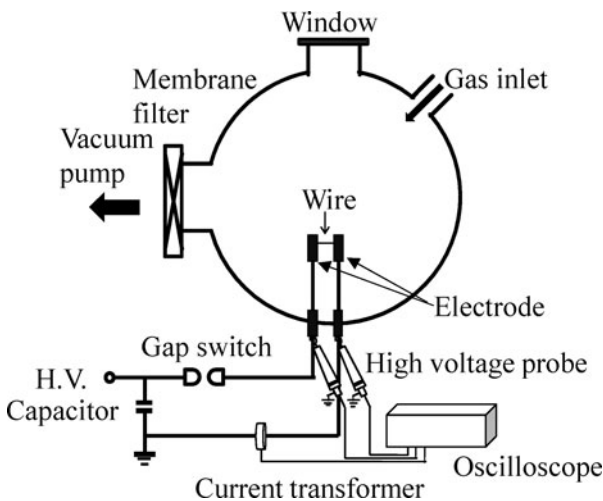


図 3 PWD 装置の模式図。

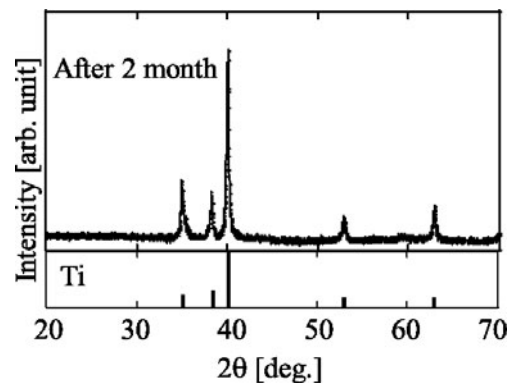


図 5 PWD 法により作製された有機物被覆 Ti 超微粒子の作製 2 ヶ月後の X 線回折図形。下段は金属 Ti のピーク位置と相対強度。

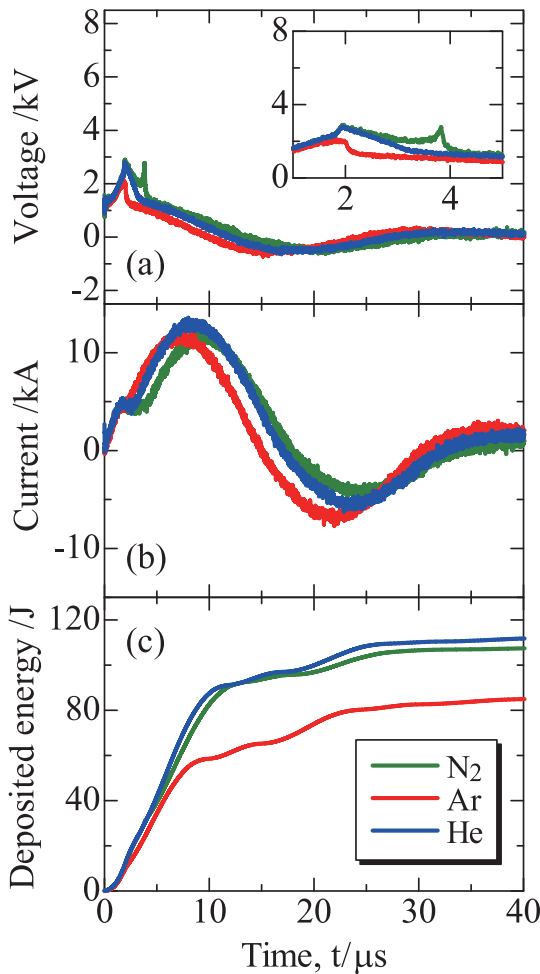


図6 Pd細線のPWD中の(a)電圧, (b)電流, (c)エネルギー波形。

導起電力による増加である。よって、ここが細線が蒸発した時である。一方、放電しやすいHe(青)やAr(赤)を使用すると、細線が蒸発する前に雰囲気ガスが絶縁破壊して分流し、細線に蒸発エネルギーが供給されずに部分蒸発する。このため、ピークがより早く現れたり、ステップとなる。電圧・電流(図6(b))波形から求めたエネルギーの波形(図6(c))を見ると、特にArガス中では、投入エネルギーがそれ以外より大幅に低くなっていることがわかる。細線の蒸発、すなわち電圧ピークまでに細線に供給されたエネルギー(E_p)を蒸発エネルギー(E_v)で割った値を部分蒸発のパラメータ K_p と考えることができるため、図6(c)における電圧ピーク時間までの投入エネルギーから E_p を読み取り K_p を算出する。これを用いると、平均粒径(D_1)は以下のように表される[22]。

$$D_1 = 24.5D_{th}^{0.24} \quad (2)$$

図7に実験結果と(1)式および(2)式による曲線を示す。雰囲気ガスが変わって、部分蒸発が起こっても、粒径を比較的良く予想できることが判明した。

注目すべき点は、(1)、(2)式が実験準備時に決めるパラメータと、実験中に得られる波形のみから得られる点である。このため、部分蒸発のない系では実験前に、ある系でも実験が完了する前に、平均粒径を予測することが可能

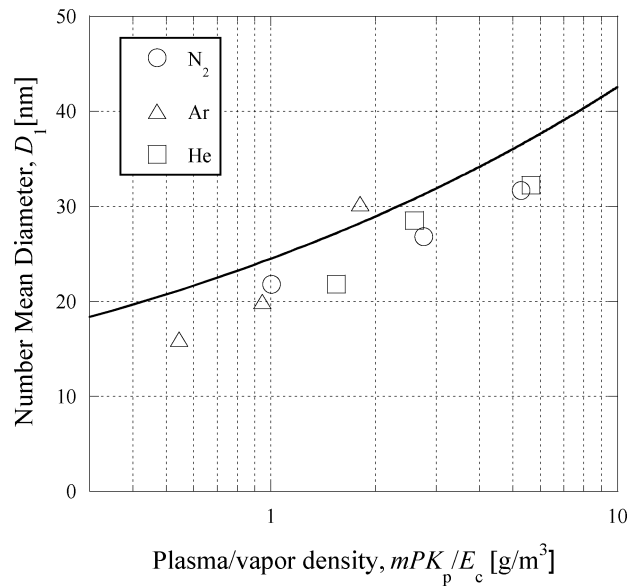


図7 PWD法により作製されたPd超微粒子における粒径のプラズマ/蒸気密度と、(1)、(2)式での予測曲線。

となった。このため、これらは実際の超微粒子量産時には大変有用な関係式である。

4. 超微粒子量産用 PWD 装置の開発

4.1 PWD 法による超微粒子量産装置開発

PWD法による超微粒子量産装置開発での問題の一つは、一回のパルス通電で金属細線がすべて蒸発してしまう点である。そのため、次の通電用の原料金属細線を電極間に新たに供給しなければならない。この後、次の通電回路を動作させてパルス通電行うよう同期させなければならない。

2001年からPWD法による超微粒子量産装置開発が始まった[2,3]。PWD法は、基本的な原理は単純だが、実際の開発には大きな苦勞が伴った。まず、金属細線は一回目の放電でほぼ全て蒸発するため、次の放電の前に電極間に新しい金属細線を設置し直さなければならない。さらに、これは細くて曲がりやすい上、リール中で巻癖がついているため、直線に伸ばし直さなければならなかった。この金属細線再設置後に、コンデンサーの充電と通電を同期させるために、新たな回路を開発する必要があった。

これらの知見を基礎とし、装置メーカー、粒子利用メーカー、および自治体研究機関と共同での装置開発が進んだ。図8に開発した超微粒子量産装置の外観を示す。オフィス用ロッカー2つ分のフットプリントで、100 g/hのスループットで超微粒子を作製可能な装置が完成した。

4.2 PWD 法による超微粒子量産

本装置は、さらに改良され、超微粒子の量産・受注が始まった[24]。また、EEW法を用いた装置はロシアおよびこれを応用した韓国でも開発され、超微粒子量産が始まった[25]。

表1に示したように、PWD法は、金属細線の種類とガスを変えることにより、基本的には装置になにも変更なく多種の超微粒子を生産できる方法である。この模式図を図9に示す。ある日はTi細線とArガスで金属Ti超微粒子

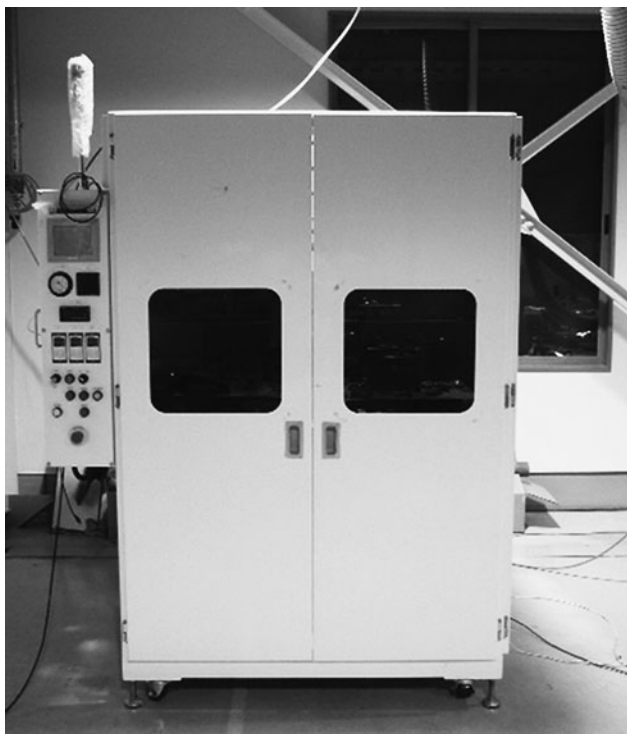


図8 超微粒子量産用 PWD 装置外観.

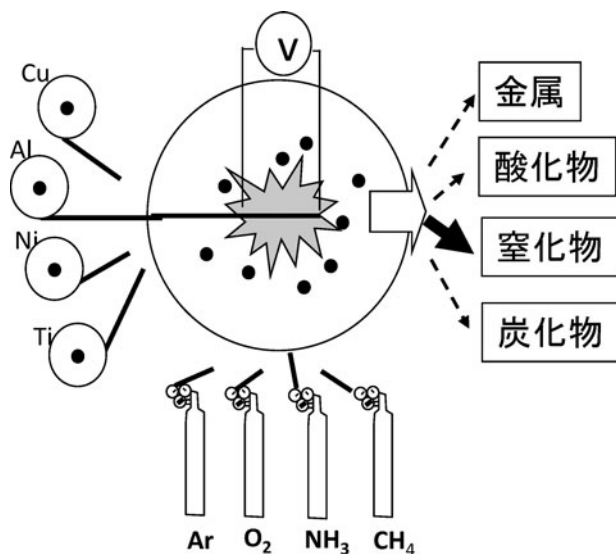


図9 PWD 装置による様々な超微粒子作製の模式図.

を生産し、翌日は同じ装置を用いて Al 細線と O₂ ガスで Al₂O₃ 超微粒子を生産することが容易である。このため、多品種少量生産に向いている装置であり、小回りのきく小規模ビジネスに適している。

このように、EEW と PWD 法による超微粒子作製は、ファラデーによる最初の実験から、足かけ 3 世紀で量産が始まった。他の多くの技術と同じく、シーズが生み出されてからナノテクノロジーの中でのニーズが生まれるまで時間がかかったため、PWD 法は今世紀にやっと日の目を見ることとなった。この間数世代の研究者が研究を継続し、これを公表していたために成就した。これらの先駆者と、

この先導的研究を息長く支援した世界各国の研究助成機関の先見の明に敬意を表する。

5. まとめ

PWD 法は、高エネルギー変換効率の超微粒子作製法として研究開発が行われ、今世紀に量産が始まった。これは、他の方法では得られない有機物被覆 Ti 超微粒子をはじめとするユニークな超微粒子を、一つの装置で低コスト・多品種少量生産することに適した製法である。これまで不明であった粒径制御技術が開発され、今後世界で使われる技術となることが予想される。

謝 辞

本研究のうち、Pd 細線の PWD 実験は、長岡技大大学院生佐藤保宜氏、原子力安全系菊池崇志准教授、電気系佐々木徹准教授との共同研究により得られたものである。また、PWD 超微粒子量産装置開発は、JST 産業化のための育成研究の支援の下に、JST 研究員石原知博士、(株)パルメソ松原亨氏、勝俣力氏により行われた。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] R. Uyeda and K. Kimoto, *Oyo Buturi* **18**, 28 (1948).
- [2] Y. Kinemuchi *et al.*, *Proc. 2nd Int'l Symp. Pulsed Power and Plasma Applications*, 143 (2001).
- [3] H. Suematsu *et al.*, *Rev. Sci. Instr.* **78**, 056105 (2007).
- [4] M. Faraday, *Experimental Researches in Chemistry and Physics* (Taylor and Francis, London, 1857).
- [5] *Second Conference of the Exploding Wire Phenomenon*, edited by W. G. Chace and H. K. Moore (Plenum Press, Boston, 1961).
- [6] F.G. Kariotis and B.R. Fish, *J. Colloid Sci.* **17**, 155 (1962).
- [7] 加瀬 薫他：粉末及び粉末冶金 **26**, 10 (1970).
- [8] 栖原寿郎, 福田重久：材料 **24**, 1 (1975).
- [9] 馬越幹男他：窯業協会誌 **95**, 124 (1987).
- [10] Y.A. Kotov *et al.*, *Key Engineering Materials* **132-136**, 173 (1997).
- [11] W. Jiang and K. Yatsui, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **26**, 1498 (1998).
- [12] C. Cho *et al.*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **32**, 2062 (2004).
- [13] T. Koishi *et al.*, *Func. Mater. Lett.* **2**, 1260014 (2012).
- [14] S. Nagasawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 02BD07 (2014).
- [15] M.J. Joncich *et al.*, *Canadian J. Chem.* **44**, 137 (1966).
- [16] E. Cook and B. Siegel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 1699 (1968).
- [17] Y. Kinemuchi *et al.*, *Thin Solid Films* **407**, 109 (2002).
- [18] Y. Tokoi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 01BJ06 (2011).
- [19] S. Ishihara *et al.*, *Scripta Materialia* **64**, 110 (2011).
- [20] K. Murai *et al.*, *J. Ceram. Processing Res.* **8**, 114 (2007).
- [21] Y. Tokoi *et al.*, *Scripta Materialia* **63**, 937 (2010).
- [22] Y. Tokoi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 055001 (2013).
- [23] Y. Sato *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 045002 (2015).
- [24] <http://www.palmeso.co.jp/index.html>
- [25] <http://www.ion-net.co.jp/products-nano.html>



すえ まつ ひさ ゆき
末松久幸

1963年生まれ。東京工業大学原子核工学専攻博士後期課程修了後，ロスアラモス国立研究所ポスドク，新技術事業団特別研究員，東京工業大学工業材料研究所助手，長岡技術科学大学極限エネルギー密度工学研究センター准教授を経て同大学大学院教授。極端条件を利用した新超伝導体，金属超微粒子開発を行っています。この合間に，スズキ釣り，サイクリング，スキー，スノーボードを楽しんでいます。