

# 博士学位論文審査要旨

2011年2月13日

論文題目：Formation of Various Metallic/ Intermetallic Nanoparticles by Plasma-Induced Cathodic Discharge Electrolysis and Their Characterization (プラズマ誘起電解による様々な金属/ 金属間化合物ナノ粒子の形成とそのキャラクタリゼーション)

学位申請者： 徳重 学

審査委員：

主 査： 工学研究科 教授 伊藤 靖彦

副 査： 工学研究科 教授 田坂 明政

副 査： 工学研究科 教授 廣田 健

要 旨：

本論文は、ナノ粒子の新たな形成法として注目される熔融塩系での「プラズマ誘起電解法」の「陰極放電」に焦点を合わせて検討を加え、種々の金属ナノ粒子や金属間化合物ナノ粒子を得るとともに、より微細で均一なナノ粒子を形成するための電解条件について検討した結果をまとめたもので、第1章から第6章まで、全6章で構成されている。

第1章では、ナノ粒子の先端材料としての重要性について述べるとともに、従来のナノ粒子形成法の課題を抽出・整理し、新たな方法としての「プラズマ誘起電解法」を提唱している。また、本論文の目的と意義、および成果の概要について述べている。

第2章では、「プラズマ誘起電解法」において、Ni、Si、Al、Zrを対象に選んで、より微細で均一なサイズのナノ粒子を形成するための電解条件を探求している。一例として、LiCl-KCl-CsCl 共融組成塩を用いて300°Cに低温化した電解浴においてNiナノ粒子の形成を行い、100 nm以下の微細で均一なサイズのNiナノ粒子を得ている。同時に、300°C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を見出し、その理由について考察している。また、より微細で均一なサイズの金属ナノ粒子を得るために、放電直下浴面から形成直後の粒子を速やかに回収することのできる「回転円盤陽極式プラズマ誘起電解装置」を新たに考案し、設計・製作している。さらに、この回転円盤陽極式電解装置(円盤回転速度: 500 rpm)を用いて、50 nm程度の微細で均一なサイズのNiナノ粒子が得られることを実証している。

第3章では、第2章で開発した回転円盤陽極式電解装置に、最高回転速が3,300 rpmになるまで改良を加え、この新たに開発した装置を用いて、形成粒子の微細化・均一化を達成するための円盤回転速度、電解電流値などの電解条件について、流体力学的なアプローチも加えて半定量的に考察すると

もに、実験データでその結果を裏付けている。また、粒子サイズの回転速度依存性を解析し、放電直下で金属原子が核として析出した瞬間、あるいはその直後の短時間内に極めて微細な一次粒子を形成し(初期形成)、その後の浴中における滞留期間内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との結論を導き出している。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、初期形成は主に電析によって進行すると推定している。さらに、粒子の後続成長は主に粒子同士の衝突合体によって進行するとしている。

第4章では、「プラズマ誘起電解」による金属間化合物ナノ粒子の形成について述べている。金属間化合物の形成プロセスとして、置換、共析、および電気化学インプラネーションの三つの異なる反応の応用を試みている。まず、置換反応と共析反応のそれぞれによる FePt 金属間化合物ナノ粒子の形成に成功し、また、Co-Pt 金属間化合物ナノ粒子の形成について、置換反応と共析反応で得られる金属間化合物の組成の制御にも成功している。さらに、ここで得られた種々の金属間化合物ナノ粒子の磁気特性について、それらの組成や構造と関連づけながら評価している。また、450°C の熔融 LiCl-KCl 系電解浴においてプラズマ誘起電解により形成した Co ナノ粒子への Sm の電気化学インプラネーションによる SmCo<sub>2</sub> ナノ粒子と SmCo<sub>3</sub> ナノ粒子の形成にも成功している。

第5章では、金属酸化物粒子を懸濁させた電解浴において「プラズマ誘起電解」を行い、金属酸化物粒子の直接還元による金属ナノ粒子の形成に成功している。具体的には、SiO<sub>2</sub> 粒子を懸濁させた 450°C の熔融 LiCl-KCl 系電解浴においてプラズマ誘起電解を行い、10 nm 以下の Si ナノ粒子が形成されることを実証している。

第6章では、得られた結果を総括している。

以上、本論文は、様々な金属/金属間化合物ナノ粒子の新たな製造法としての「プラズマ誘起電解法」の有用性を多くの具体例に基づいて立証するとともに、ナノ粒子形成過程を明らかにし、連続・大量生産システム確立に向けての指針を与えたものであり、学術的、工学的価値が極めて高い。よって本論文は、博士(工学)(同志社大学)の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

## 総合試験結果の要旨

2011年2月13日

論文題目: Formation of Various Metallic/Intermetallic Nanoparticles by Plasma-Induced Cathodic Discharge Electrolysis and Their Characterization

(プラズマ誘起電解による様々な金属/金属間化合物ナノ粒子の形成とそのキャラクタリゼーション)

学位申請者: 徳重 学

審査委員:

主査: 工学研究科 教授 伊藤 靖彦

副査: 工学研究科 教授 田坂 明政

副査: 工学研究科 教授 廣田 健

要 旨:

本論文の主たる内容は、*Journal of Electrochemical Society* に2編、*Electrochimica Acta* に1編、*Journal of Applied Electrochemistry* に1編、*IEEE Transactions on Plasma Science* に1編、*Russian Journal of Electrochemistry* に1編が掲載されており、学術的に十分な評価を得ている。また、残る部分は *Journal of Applied Electrochemistry* に2編投稿予定である。2011年2月1日午後4時より約1時間半にわたって提出論文に関する博士論文公聴会が開かれ、申請者の説明により十分な理解が得られた。引き続き、審査委員により論文に関連した諸問題につき口頭試問を実施した結果、いずれも十分な学力を有することが確認された。提出者は英語資格試験に合格し、また英語による論文発表、ならびに国際会議における研究発表も行っている。さらに、中国語についても十分な語学力を有しているものと認められる。よって、総合試験の結果は合格であると判定した。

# 博士學位論文要旨

論文題目： Formation of Various Metallic/ Intermetallic Nanoparticles by  
Plasma-Induced Cathodic Discharge Electrolysis and Their Characterization  
(プラズマ誘起電解による様々な金属/ 金属間化合物ナノ粒子の形成と  
そのキャラクタリゼーション)

氏名： 徳重 学

## 要旨：

本論文は、ナノ粒子の新たな形成法として注目される熔融塩系での「プラズマ誘起電解法」について「陰極放電」に焦点を合わせて検討を加え、種々の金属ナノ粒子や金属間化合物ナノ粒子を得るとともに、より微細で均一なナノ粒子を形成するための電解条件について検討し、それらの結果をまとめたものであり、第1章から第6章までの全6章からなっている。

以下に、各章の概略を述べる。

第1章の序論では、ナノ粒子の先端材料としての重要性について述べるとともに、従来のナノ粒子の形成法について、それぞれの特徴と課題を整理し、これらの課題を克服するための新たな方法として「プラズマ誘起電解法」の可能性を提示している。さらに、本論文の目的について述べている。

触媒や磁気記録媒体など、多岐にわたるナノ粒子の用途において高機能化・高性能化をめざすためには、粒子径および粒子径分布の制御が極めて重要である。熔融塩系での「プラズマ誘起電解法」では、これまでに種々の金属粒子の形成が確認されており、また得られる粒子の粒子径が浴温度や通電量、電流密度など電解条件に依存することが見出されている。

一方で、「プラズマ誘起電解法」をナノ粒子形成法として実用化するためには、微細で均一なサイズのナノ粒子を得るための条件を絞り込む必要があるが、これまで形成粒子の微細化・均一化についての詳細な検討はなされていなかった。

また、「プラズマ誘起電解法」では熔融塩中に金属ナノ粒子を直接形成し、保持することができるため、形成・保持したナノ粒子を、熔融塩電気化学プロセスを用いた金属間化合物形成の前駆体に用いることや、また異種金属を共析させることなどにより、様々な金属間化合物ナノ粒子が形成される可能性がある。

第2章では、「プラズマ誘起電解法」において、より微細で均一なサイズのナノ粒子を形成するための電解条件を探求した結果をまとめている。

まず、これまでに報告されている400°C以上のLiCl-KCl系電解浴でのプラズマ誘起電解による金属粒子(数 $\mu\text{m}$ )の形成に関する知見の中で、特に形成粒子の粒子径が浴温度に依存することに着目し、

LiCl-KCl-CsCl 共融組成塩を用いて 300°C に低温化した電解浴において Ni ナノ粒子の形成を行った結果、100 nm 以下の Ni ナノ粒子が得られ、形成粒子のサイズが微細化・均一化することを確認した。同時に、300°C 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た。

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。

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形成直後の粒子を速やかに回収する必要がある。そこで、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、回転円盤陽極上に熔融塩を連続的に供給し、円盤上の熔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。この円盤上の熔融塩液膜上でプラズマ誘起電解を行うことで、形成直後の粒子を熔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。

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、この方式による形成粒子の微細化・均一化の可能性を確認した。

第3章では、第2章で開発した回転円盤式電解装置に改良を加え(最高回転速度: 1,400 rpm→3,300 rpm)、円盤回転速度、電解電流値などの電解条件の制御による形成粒子の微細化・均一化についてより詳細に検討した結果についてまとめている。

回転円盤式電解装置では、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、微細で均一なサイズのナノ粒子が得られると考えられる。

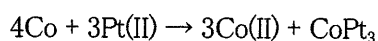
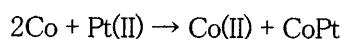
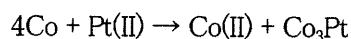
検討の結果、円盤の回転速度を増大させることで(500-2,500 rpm)、形成粒子が微細化・均一化することを確認した。500 rpm では 10-50 nm 程度の粒子が混在しており、これらが二次粒子を形成していたのに対して、2,000 rpm 以上の回転速度領域では、10 nm 以下の微細で均一なサイズの Ni ナノ粒子が得られた。しかし、2,000-2,500 rpm の回転速度領域では一次・二次粒子のサイズはほとんど変化しなかった。この結果から、放電直下で金属原子が生成し析出した瞬間、あるいはその直後に 10 nm 程度の一次粒子を形成し(初期形成)、その後の浴中における滞留期間に粒子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。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。

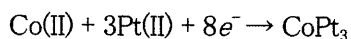
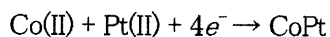
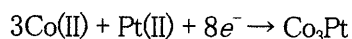
第4章は、「プラズマ誘起電解」による金属間化合物ナノ粒子の形成について検討を行った結果をまとめたものである。金属間化合物形成プロセスとしては、置換反応、共析、および電気化学インプラメンテーションの三つの異なるプロセスの適用を試みた。

まず、置換反応と共析による FePt 金属間化合物ナノ粒子の形成について、金属間化合物形成過程における粒子サイズの変化を観察した。置換反応では、プラズマ誘起電解により Fe ナノ粒子を形成した熔融塩中に、Pt(II)を供給することで、Fe ナノ粒子表面に Pt を置換析出させ、Fe-Pt ナノ粒子を形成する。400°C の熔融 LiCl-KCl-CsCl 系において検討を行った結果、Pt(II)の供給から 10 min 後に回収した粒子では、50 nm 以下の FePt ナノ粒子の形成が確認された。Fe-Pt 相の形成に伴う体積変化によって、Fe-Pt/ Fe 粒子が破壊され、置換反応によって得られる粒子のサイズが微細化することがわかった。次に、Fe(II)と Pt(II)を共存させた電解浴においてプラズマ誘起電解を行い、Fe と Pt の共析による FePt ナノ粒子の形成を試みた結果、電解(1,000 sec)終了直後には、すでに 50 nm 以下の FePt 粒子が形成されていることがわかった。

次に、Co-Pt 金属間化合物ナノ粒子の形成について、置換反応と共析による金属間化合物組成の制御を試みた。置換反応では、浴中に形成する Co ナノ粒子と、その後供給する Pt(II)のモル比を調整することで、下式により、得られる粒子の金属間化合物組成を制御できると考えられる。



また、共析では電解浴中に共存させる Co(II)と Pt(II)のモル濃度比を制御することで、下式により得られる粒子の金属間化合物組成を制御できると考えられる。



400-500°C の熔融 LiCl-KCl 系電解浴において、Co<sub>3</sub>Pt 粒子の形成について検討したところ、得られる粒子の組成は、浴中における Co-Pt 粒子の滞留時間によって変化することがわかった。これは、Co と Pt 間の相互固相拡散に時間を要することを示している。置換反応と共析ともに、Pt 高濃度相(CoPt<sub>3</sub>)がまず形成され、その後、滞留時間とともに Co 高濃度相(Co<sub>3</sub>Pt)へと変化していった。これらの結果から、

得られる粒子の金属間化合物の組成を、浴中滞留時間と、置換反応では Co ナノ粒子と Pt(II)のモル比、共析では Co(II)と Pt(II)のモル濃度比により制御できることが確かめられた。

そして、電気化学インプラネーションによる金属間化合物ナノ粒子の形成では、プラズマ誘起電解により形成した Co ナノ粒子への Sm の電気化学インプラネーションによる Sm-Co 金属間化合物ナノ粒子の形成を試みた。450°C の熔融 LiCl-KCl 系電解浴において検討を行った結果、SmCo<sub>2</sub> ナノ粒子と SmCo<sub>3</sub> ナノ粒子が得られ、電気化学インプラネーションによる Sm-Co ナノ粒子の形成が確かめられた。

第5章では、金属酸化物粒子を懸濁させた電解浴において「プラズマ誘起電解」を行い、金属酸化物粒子からの金属ナノ粒子形成を試みた結果についてまとめている。

SiO<sub>2</sub> 粒子を懸濁させた 450°C の熔融 LiCl-KCl 系電解浴においてプラズマ誘起電解を行った結果、SiO<sub>2</sub> 粒子が還元され、10 nm 以下の Si ナノ粒子が形成され、「プラズマ誘起電解法」では金属酸化物粒子をナノ粒子源として用いた金属ナノ粒子の形成が可能であることが示された。

第6章の総括では、上記の一連の成果を箇条書きでまとめて述べている。