

Preparation of Ultrafine Metallic Particles by Hydrogen Reduction of Chloride Vapours



石川 博之
Hiroyuki Ishikawa
ハイテック研究所 新素
材研究センター薄膜グ
ループ



大塚 研一
Ken-ichi Otuka
ハイテック研究所 新素
材研究センター薄膜グ
ループ 主任研究員(部
長補)



新田 稔
Minoru Nitta
ハイテック研究所 新素
材研究センター金属粉
末グループ 主任研究
員(部長)



米花 康典
Yasunori Yonehana
技術研究本部 研究企
画部試験課

要旨

塩化物の気相水素還元法により、Ag, Cu, W の超微粉を作製した。気相反応法による Ag, Cu 超微粒子生成に関する報告はこれまでなされていない。電子顕微鏡により、球状の Ag, Cu 超微粉、多面体状の W 超微粉が観察された。反応条件によらず、得られた超微粉の粒度分布は対数正規分布を示し、その幾何標準偏差は1.2~1.4であった。平均粒径は金属の種類により異なるが、0.02~1 μm であり、金属塩化物蒸気の濃度と反応温度により制御可能であった。また、同一反応条件では、W, Cu, Ag の順に粒径は大きくなり、反応温度の融点に対する比の値が粒径を決定する重要なファクターであると考えられる。

Synopsis:

The ultrafine particles (UFP) of silver, copper and tungsten were prepared by hydrogen reduction of chlorides of those metals in the vapour phase. Silver and copper ultrafine particles have not been reported to be prepared by gas-phase reactions. Electron microscopy shows that spherical particles for silver and copper and polyhedral particles for tungsten are obtained. UFP obtained at various reaction conditions have log-normal distributions of the particle size with a very narrow range of geometric standard deviations, 1.2 to 1.4, while their median diameters extend from 20 to 1 000 nm. Mean diameter of UFP can be controlled by feed vapour concentration of metal chlorides and reaction temperature. Reaction conditions being equal, the particle size of silver is the largest, and that of tungsten is the smallest among the three. The ratio of the reaction temperature to the melting point is supposed to be an important factor in determining the size of UFP.

1 緒 言

近年、従来の粉末に比べ粒径の小さな「超微粉」が新しい素材として注目を浴びてきている。金属超微粒子の電子エネルギー単位の不連続による効果(久保効果)¹⁾の提唱以来、の活発な研究が行われ、そのバルクとは異なった物性を利用して、磁性材料、触媒などいろいろな分野への応用が期待されている。

超微粒子の大きさについての明確な定義はなく、物理の分野では100 nm 以下の粒子が超微粒子と言われているが、我々、粉体を工業的に扱う立場からみると凝集により流動性が低下し同時に付着力が相対的に大きくなる1 μm 以下が考えやすい。

超微粒子の製造法には、機械的粉碎法などの breaking-down process と、原子レベルから核生成により作り上げる building-up process があるが、後者は前者に比べ1 μm 以下の粒子を効率よく製造できる特徴がある。building-up process は気相法、液相法に分けら

れ、気相法では物理的手法によるガス中蒸発法²⁾、水素アークプラズマ法³⁾、化学的手法による熱分解法⁴⁾、気相反応法⁵⁾があり、液相法では沈澱法⁶⁾、加水分解法⁷⁾などが挙げられる。

本論文で報告する気相反応法は、気化しやすい金属化合物を蒸発させ、化学反応により微粉、超微粉を析出させる方法であるが、セラミック粉については加藤ら⁸⁾により研究され、チタニアやシリカの製法である火炎法のように工業化もなされており、大量生産に適した方法と考えられる。金属粉については、古くは Lamprey ら⁹⁾が金属塩化物を気相水素還元することにより W, Mo の超微粉を作製した例があり、最近では、Dugleux ら⁹⁾、吉沢ら¹⁰⁾が、Fe, Co, Ni およびそれらの合金の超微粉を作製し、磁気テープに応用している。また、諸岡ら¹¹⁾は Ni, Mo の超微粉において、粒径に及ぼす反応温度や塩化物蒸気濃度の影響について調べている。

気相化学反応法は、ガス中蒸発法、水素アークプラズマ法などに比べ研究例が少ないため、適用できる金属の種類が限られているが、

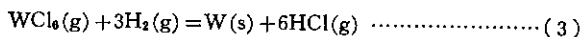
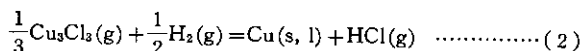
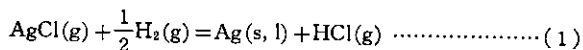
* 平成元年6月28日原稿受付

熱力学的に見れば、まだ作製可能な金属があると考えられる。また、生成する金属超微粉の粒径は金属の種類によって異なるが、それについての議論はなされていない。

本報告では、過去に報告例のない塩化物気相水素還元による Ag, Cu 超微粉の生成の可能性を熱力学的に検討し、試作実験を行ったので、その結果について述べる。さらに、W についても同様の実験を行い、それぞれ得られた結果にもとづいて、気相反応法で生成する超微粒子の粒径決定機構について考察する。

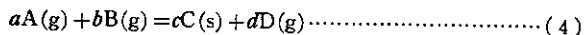
2 超微粒子生成条件の熱力学的検討

まず、気相化学反応法による Ag, Cu, W 粉の生成の可能性を平衡論的に検討した。利用する反応は次に示すとおりである。



それぞれ反応の平衡定数 (K_P) を熱力学データ集¹³⁾より計算し、Fig. 1 に塩化物の蒸気圧 (P) とともに示す。気相化学反応によって粉体を析出させるためには、加藤ら³⁾が述べているように次式で表される反応の過飽和比 SS を上昇させて均一核生成を容易にしなければならない。

反応式



において、 SS は

$$SS = K_P \cdot P_A^a \cdot P_B^b / P_D^d \quad (5)$$

K_P : 反応の平衡定数

P_A, P_B, P_D : 化学種 A, B, D の分圧

で与えられる。

SS を大きくするためには、 K_P がある程度大きいことが必要であり、 P_A, P_B を大きくし、 P_D を小さくすることも効果がある。粉体析出条件は、 $\log K_P > 2 \sim 3$ ³⁾とも $\log K_P \geq 3$ ¹³⁾とも言われているが、これらは主にセラミックス粉の場合であり、金属の場合は Fe に見られるように、 $\log K_P$ が 0 付近でも微粉体が得られている¹⁰⁾。

塩化銀に関しては、塩化銀蒸気の 1000 K ~ 1500 K における熱力

学データがないが、沸点 (1837 K) 以上の値の外挿値から推定すると、水素還元反応 (1) の平衡定数は 1300 K 付近では 10^4 程度であり、十分反応が進行し得ると考えられる。しかし塩化銀の蒸気圧は低く、十分な蒸発量を得るには、蒸発温度を 1300 K 以上にする必要があると考えられる。

塩化銅は蒸気ではほとんど Cu_3Cl_3 の形で存在すると考えられ、その蒸気圧は大きい。しかし、水素還元反応 (2) の平衡定数は 10 弱と小さいので、粉末が生成するかどうかは予測がつかない。

六塩化タングステンの沸点は 614 K と低く、非常に蒸発しやすい。また水素還元反応 (3) の平衡定数は極めて大きく、過去の報告例⁹⁾にもあるように粉末の生成は容易であろうと予想される。

粉末生成の可能性は以上に述べた平衡論的検討に加え、速度論的にも検討される必要がある。 K_P が小さくても、その反応速度が十分大きければ粉末生成の可能性があると考えられる。しかしながら、反応速度はよく知られていない場合が多く、粉末が生成するかどうかは実際に個々について実験してみないとわからない。

3 実験方法

3.1 実験装置

Fig. 2 に示すように、反応器は、発熱体が 2 箇所あり独立に温度制御できる横型の管状炉に石英反応管 (内径 33 mm 長さ 1000 mm) を設置したものであり、キャリア Ar ガス、還元用水素ガスを供給できる構造となっている。反応管は蒸発部 (300 mm)、反応部 (300 mm)、冷却部 (150 mm) からなり、蒸発部においてキャリア Ar ガス中に蒸発した塩化物を、反応部で還元ガスの水素と混合・反応させ、超微粉を生成させる。生成粉末は水冷部を通過し排ガスとともに冷却され、下流の捕集管に設置された円筒濾紙により排ガスと分離・回収する。排ガス中の生成 HCl を水に吸収させ、吸収水の電気伝導度を連続的に測定・記録することにより反応の進行状況を各時間ごとに知ることができる。

3.2 実験手順

気化用塩化物として、市販の AgCl, CuCl, WCl_6 を用いた。昇温中に加熱帯外に置かれていた塩化物入り石英ポートは、加熱炉が所定温度に達した後、蒸発部に押し出され、反応が開始される。金属

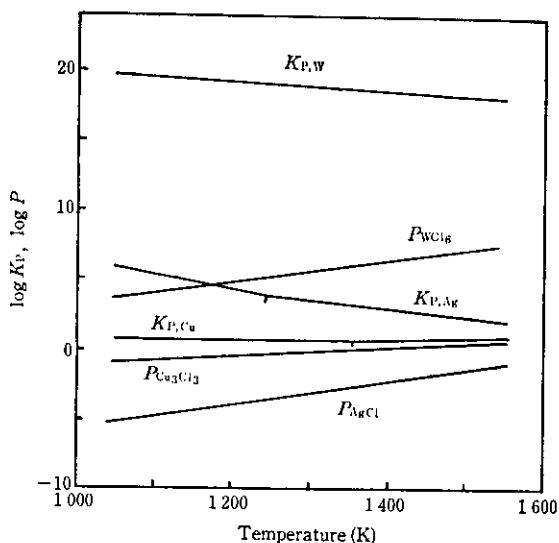


Fig. 1 Equilibrium constants of reactions and vapour pressures of chlorides

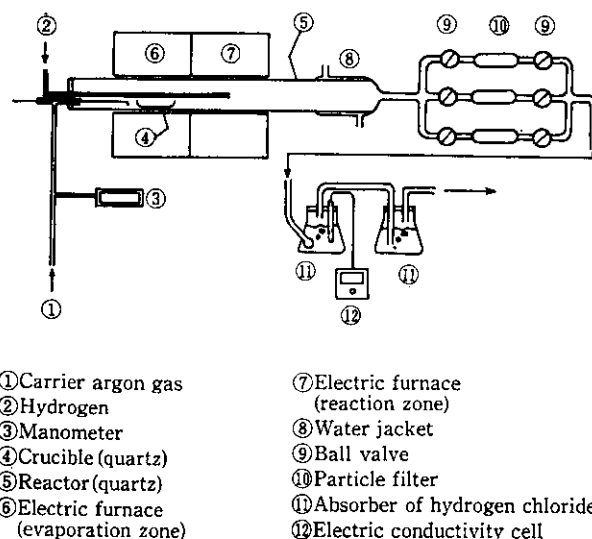


Fig. 2 Experimental apparatus

超微粉が煤状に発生するのが濾過捕集用ガラス管内に観察される。この時点から塩化物がすべて蒸発し反応が終了するまでの時間と、塩化物の蒸発量とから塩化物の蒸発速度を算出し、実験後、吸収水中の塩化水素量の分析値と塩化物の蒸発量から塩素の収支を計算し反応率を求める。実験は、蒸発温度 (600~1100°C)、ポート面積 (8~40 cm²)、キャリアガス流量 (1~8 l/min) により塩化物の蒸発条件を変え、また、反応温度 (700~1100°C)、水素ガス流量 (1~4 l/min) により反応条件を変化させて実施した。

回収した粉末は顕微鏡観察、X線回折、比表面積測定、化学分析等に供し、その粉末特性を調査した。

4 実験結果および考察

試作実験によって得られた結果を、粉子の性状に関しては粉子形状、X線回折、粒度分布、平均粒径について述べ、反応条件に関しては反応率と平均粒径の制御について報告する。

4.1 粒子形状

本実験により、Photo 1 に示したような W, Ag, Cu 超微粉が得られた。この TEM 像に見られるように、Ag, Cu はほぼ球状の粒子であり、W は晶癖のある多面体粒子となっている。また、SEM 像を Photo 2 に示す。

なお、Ag, Cu 超微粉については気相反応法による生成を初めて確認し、Cu のように、反応の平衡定数がセラミックスの場合に比

べて小さくても生成することがわかった。このことは、反応速度と関連していると考えられ、セラミックス粉の生成反応 (塩化物と酸素、窒素、アンモニア、メタンとの反応等) に比べ、金属粉の生成反応 (塩化物と水素の反応) の反応速度が速いことによるものと推測される。Fe 超微粉の場合¹⁰⁾ も含めて考えると、金属超微粉については $\log K_p$ が 0~1 でも粉末生成が確認されたので、今後気相反応法の適用の検討に新しい指針が得られたと考える。

4.2 X線回折

Fig. 3 にそれぞれの粉末の X線回折結果の一例を示す。W, Ag, Cu が同定されそれぞれの超微粉が得られたことを証明している。ピークはシャープであり、得られた粉末はアモルファスではなく結晶質であることがわかる。また、それぞれ未反応の塩化物のピークが観察された。なお、W 超微粉には WCl_6 の他に WCl_5 のピークが現れることもあった。

銅の場合について、塩化銅の存在形態を EPMA, EDX を用いて調べてみた。Fig. 4 中の SEM 像に見られる巨大粉子を EDX で調べてみると塩素が認められ、ピークの強度から塩化物の粒子であると推定できる。このような塩化物の独立粒子は、水素との反応・金属超微粉の生成後、冷却過程で未反応の塩化物蒸気が凝集・成長したものと考えられる。塩化物の存在形態として、他に、金属超微粉の表面に析出する場合、金属超微粉中に取り込まれる場合などもあり得るが、それらはまだ確認していない。

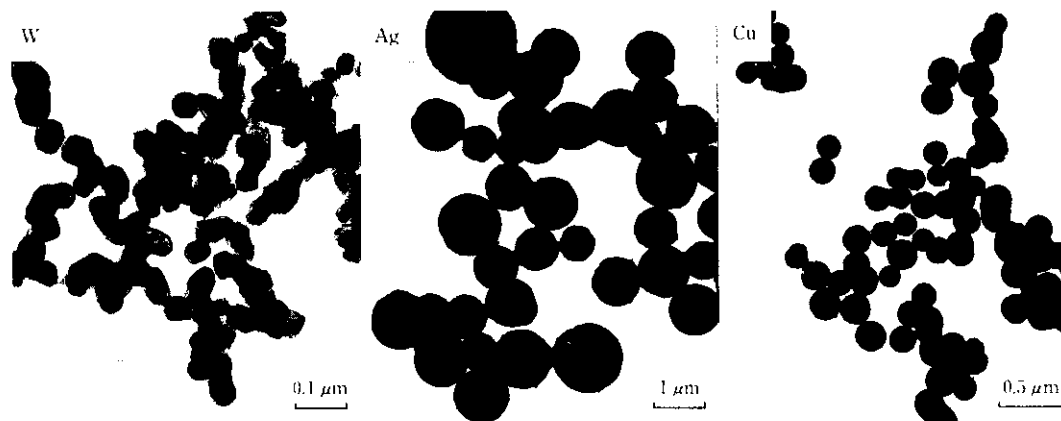


Photo 1 TEM photographs of W-, Ag-, and Cu-particles

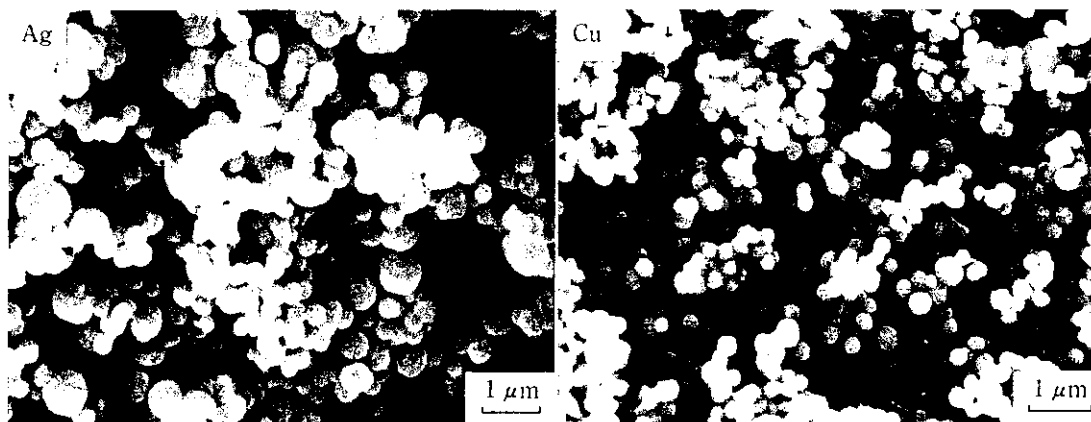


Photo 2 SEM photographs of Ag- and Cu-particles

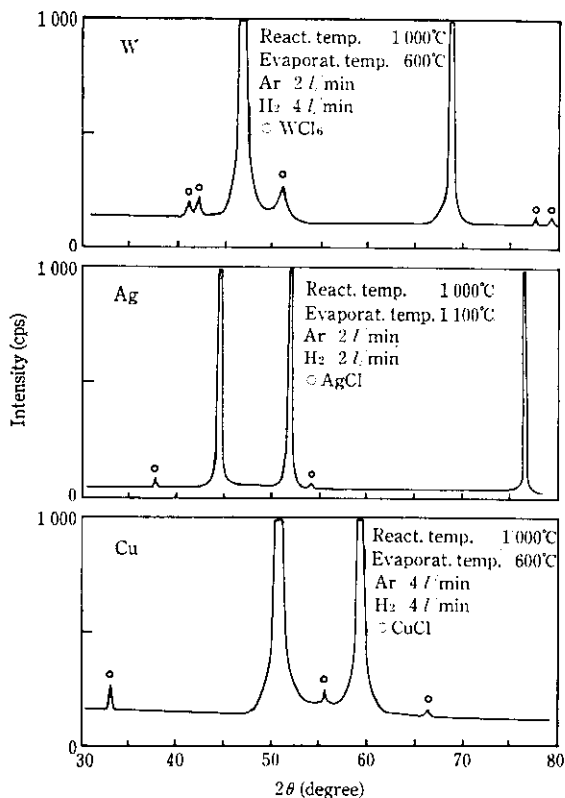


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of W-, Ag-, and Cu-particles

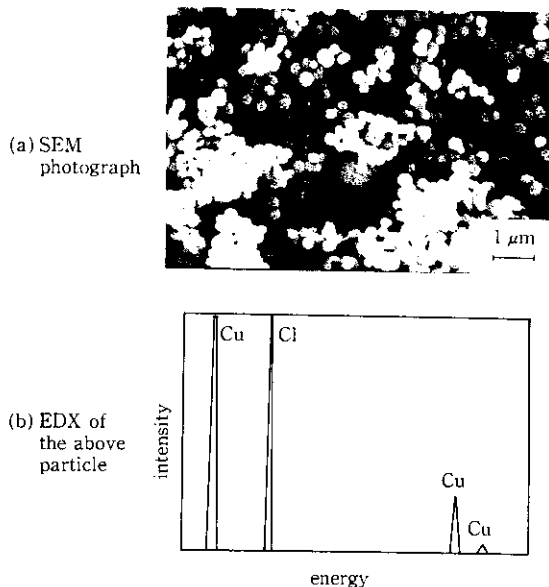


Fig. 4 Analysis of CuCl contained in Cu particles

4.3 粒度分布

Fig. 5 に、TEM 像から求めた粒度分布の一例を平均粒径(d_p)と幾何標準偏差(σ)とともに示す。対数正規確率紙にプロットしたところ直線性があり(対数正規分布)、これより幾何標準偏差を求めると1.2~1.4 となり、ガス中蒸発法で作製された超微粉⁽⁴⁾と同程度の狭い粒度分布であった。

生成条件を変えても、また、生成金属の種類が異なっても、全体的な大きさは変化するが、グラフの傾き(標準偏差に対応)はほぼ同じであることがわかる。これは、気相反応法における粒子の生成機構と関連していると考えられるが、大塚ら⁽⁵⁾が既に議論している。

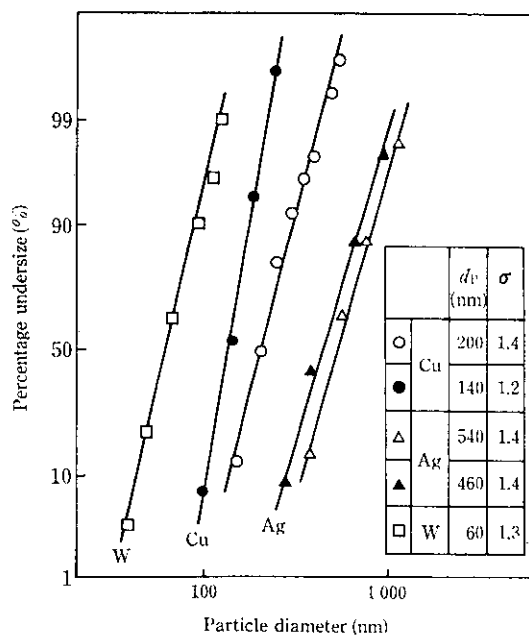


Fig. 5 Log-probability plots for W-, Cu- and Ag-particles

4.4 平均粒径

平均粒径(d_p , nm)は BET 比表面積測定値(S_v , m^2/g)と真密度(ρ , g/cm^3)から

$$d_p = 6/S_v \cdot \rho \times 1000 \quad (6)$$

により算出した。超微粉の場合、この値は電子顕微鏡により求めた平均粒径にかなり近い値であることがわかっている⁽⁵⁾。また、今回の試作結果でも確認している。

Fig. 6 に気相中の塩化物蒸気濃度(分圧)の粒子の平均粒径におよぼす影響を示す。塩化物蒸気濃度は蒸気温度、キャリア Ar ガス量を変化させて制御した。W, Ag, Cu とも塩化物蒸気濃度が高いほど粒径は大きくなった。また、同一条件では、W, Cu, Ag の順に粒径は大きくなっている。この図より、塩化物濃度と粒径の関係を求めると、W の粒径は塩化タングステン蒸気の分圧の0.33 乗、Ag は塩化銀蒸気分圧の0.25 乗、Cu は0.42 乗に比例している。なお、粒径成長が粒子のブラウン運動による衝突・融合によって行われる場合には、最終到達粒径は塩化物蒸気濃度の0.4 乗に比例する、という報告⁽⁶⁾がある。

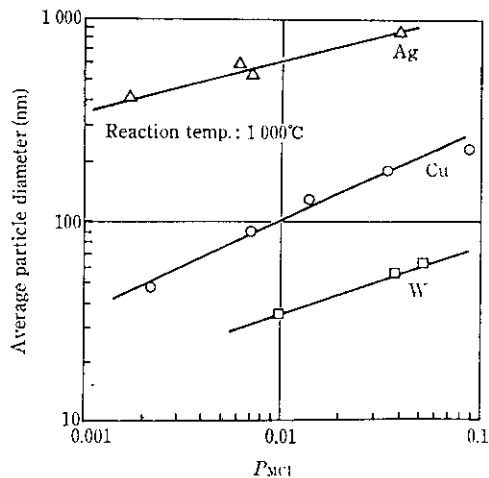


Fig. 6 Effect of partial pressure of metal chlorides on average diameter

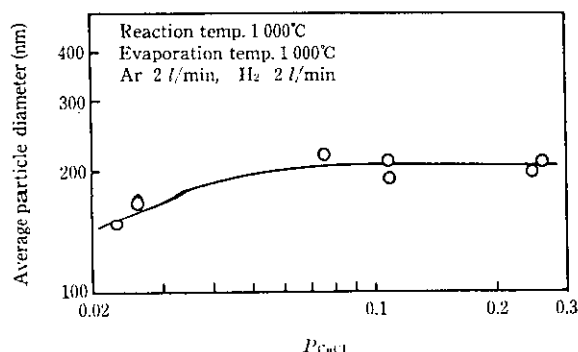


Fig. 7 Effect of partial pressure of copper chlorides on average diameter

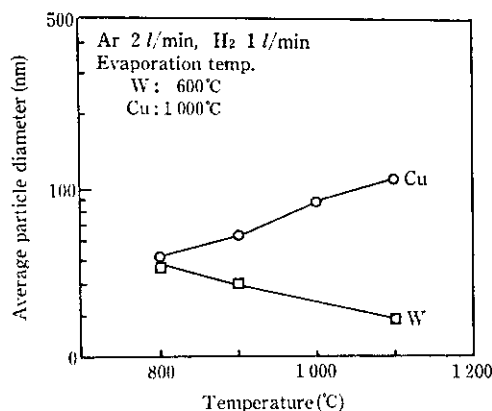


Fig. 8 Effect of reaction temperature on average diameter

銅については塩化銅蒸気をさらに高濃度にして粒径変化を調べた。この場合は、蒸発温度、キャリア Ar ガス流量一定とし、蒸発ポート面積により蒸気濃度を变化させた。Fig. 7 に示すように塩化物蒸気濃度を大きくしていても粒径に変化は見られず、200 nm が限界となっている。この理由として、粒子がある程度の大きさまで成長すると粒子同士の衝突確率が低下すること、衝突しても融合・合体しにくくなること等が考えられる。

Fig. 8 に、反応温度と Cu, W の粒子の粒径の関係を示す。Cu は反応温度が高いほど粒径は大きくなる傾向を示した。一方、W は反応温度が高いほど小さくなり、Cu とは逆の傾向を示した。

4.5 反応率

Cu 粉の生成実験において反応温度と反応率の関係について調べた。Fig. 9 に示すように、900~1100°C で反応率 90% 以上が得られ、1000°C 付近で最も反応率が高くなった。

反応率は平衡定数と反応速度によって決まるが、温度が高いほど平衡定数は小さく、反応速度は大きくなるため、反応率はある温度において極大値を示すものと思われる。

5 平均粒径の決定機構

以上の結果にもとづき、平均粒径の決定機構について考察を加える。

諸岡らの Ni に関する結果¹¹⁾によれば、融点の 0.7 (無次元温度 = 反応温度/融点) 付近を境にして、それより高温側では反応温度が高いほど粒径は大きくなり、低温側では温度が低くなるほど粒径が大

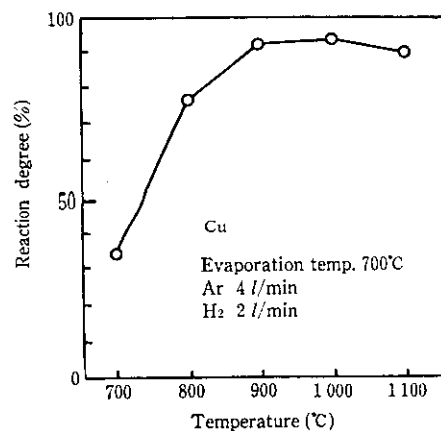


Fig. 9 Effect of reaction temperature on reaction degree

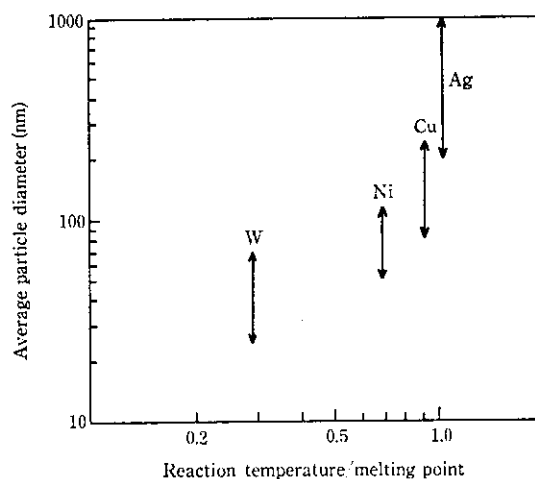


Fig. 10 Relation between average particle size and reaction temperature/melting point

きくなっている。低温側では水素還元反応が遅く粒子の成長が塩化物蒸気によって促進されるため、一方、高温側ではブラウン運動で衝突した粒子が容易に融合・合体できるようになるため、と説明している。Fig. 8 に示したように、今回実験を行った反応温度は、Cu については融点の 0.74~1.01 の融点に近い温度であり、一方、W については融点の 0.24~0.33 と融点に比べて低温であったことを考慮すれば、Cu, W についても諸岡らの研究結果と同様の傾向を示すことが推測される。

また、生成する超微粉の粒径は、金属の種類によって異なるが、このことを考察するため、反応温度を融点で割った無次元温度に対し、得られたそれぞれの粒子の粒径を Fig. 10 にまとめた。Ni については、本実験と同様の実験装置による著者らの一人の実測例¹⁰⁾から求めた。矢印の示す範囲は、反応温度以外の条件 (主として塩化物蒸気濃度) を変えた時の平均粒径変化を表す。この図は、同じ反応温度 (1000°C) であっても、その温度が融点に近いものほど粒径は大きくなっていることを示している。この現象は、高温における気相反応において粒子成長が粒子同士の合体が支配的である¹⁰⁾ことから、粒子同士が衝突した際に合体しやすい温度、すなわち、融点に近い温度であるほど、粒子の成長が著しいことを意味していると考えられる。

Gjostein ら¹⁷⁾によれば、半径 R_0 の粒子同士が衝突して完全融合

するまでの時間 (τ_{cc}) は

$$\tau_{cc} = 0.890 \frac{R_0^4}{B} (\text{sec}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

で表される。ここで、

$$B = D_s \gamma_0 N_0 \Omega^2 / \kappa T \quad \dots\dots\dots (8)$$

D_s : 表面拡散係数 (cm^2/s)

γ_0 : 表面エネルギー (erg/cm^2)

N_0 : 付着点の数 (atom/cm^2)

Ω : 原子の体積 (cm^3/atom)

κ : ボルツマン定数

T : 温度 (K)

である。

また (8) 式中の表面拡散係数 (D_s) は経験的に

$$D_s = 0.014 \exp\left(-\frac{13T_m}{\kappa T}\right) (\text{cm}^2/\text{s}) \quad \dots\dots\dots (9)$$

T_m : 融点 (K)

で示され¹⁷⁾、また、表面エネルギー (γ_0) が温度により大きく変化しないことを考慮すれば、融点に近いほど B の値は大きく、融合時間 (τ_{cc}) は短くなり、したがって粒子の融合は容易になる、すなわち、

反応温度が融点に近いほど粒子径が大きくなると考えることができる。

6 結 言

塩化物の気相水素還元を Ag, Cu, W について試み、次の結果を得た。

- (1) 本法により、Cu, Ag の超微粉の生成が可能であることを初めて実証した。また、金属超微粉は、セラミックス粉に比べて反応の平衡定数が小さい場合でも生成する。
- (2) 球状の Cu, Ag 超微粉、晶癖を有する W 超微粉が得られ、粒度分布の幾何標準差は 1.2~1.4 であった。また、粒子の粒径は、金属塩化物蒸気の濃度と反応温度により制御が可能であった。これは、従来の気相反応法による金属超微粉の生成に関する知見と一致する。
- (3) ほぼ同一の反応条件において、生成した超微粉の粒子径は W, Cu, Ag の順に大きくなった。これは、生成温度が融点に近いほど粒子の融合・合体が容易であることによるものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) R. Kubo: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17** (1962) 6, 975
- 2) 八谷繁樹, 上田良二: *応用物理*, **42** (1973) 11, 1067
- 3) 宇田雅廣: *日本金属学会報*, **22** (1983) 5, 412
- 4) V. A. Tracey: *Powder metallurgy*, **9** (1966) 17, 54
- 5) 加藤昭夫: *粉体工学会誌*, **18** (1981), 36
- 6) 尾崎義治: 「ニューセラミック粉体ハンドブック」, (1983) 79, [サイエンスフォーラム]
- 7) 尾崎義治: *工業材料*, **29** (1981) 5, 85
- 8) H. Lamprey and R. L. Ripley: *J. Electrochem. Soc.*, **109** (1962) 8, 713
- 9) P. Dugleux and S. A. Marque: *Powder Techn.*, **27** (1980), 45
- 10) 吉沢昭宣, 大塚研一: *粉体工学会誌*, **21** (1984) 12, 759
- 11) 諸岡成治, 小畑敦生, 安武 剛: *化学工学論文集*, **13** (1987) 4, 481
- 12) I. Barin and O. Knacke: "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", (1973), [Springer-Verlag]
- 13) 三田村 孝: *セラミックス*, **17** (1982) 5, 388
- 14) C. G. Granqvist and R. A. Buhrman: *J. Appl. Phys.*, **47** (1976) 5, 2200
- 15) 大塚研一, 山本裕正, 吉沢昭宣: *日本化学会誌*, **1984** (1984) 6, 869
- 16) F. S. Lai, S. K. Friedlander, J. Pich, and G. M. Hidy: *J. Colloid Interface Sci.*, **39** (1972) 2, 395
- 17) A. D. Brailsford and N. A. Gjostein: *J. Appl. Phys.*, **46** (1975) 6, 2390