

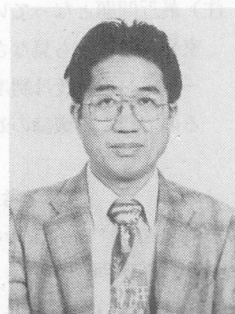
■ 解説 ■

金属超微粒子

Ultrafine Metal Particles

宇田 雅 廣*

Masahiro Uda



1. 超微粒子について

先進技術立国を目指すわが国にとって、新素材の開発は省エネルギー、省資源対策ともかかわりのある重要課題である。新素材の中で最近、“超微粒子”なるものが零次元材料として登場してきた。薄膜は二次元材料、ウイスキーは一次元材料ともいべきものであり、固体物質の取りうる一つの極限状態にある材料である。この超微粒子の大きさに対する明確な定義があるわけではないが、一般的には光学顕微鏡の分解能を超え、電子顕微鏡を用いなければ観察されないくらいの粒子、つまり粒径 $1\mu\text{m}$ （千分の1ミリ）以下の粒子を超微粒子と呼んでいる。一般に塊状物質（脆い材料、シリカなどの無機系物質）を機械的粉碎手段で微細化する場合、粉碎エネルギーの増大とともに微粉化されるが、その限度は約 $3\mu\text{m}$ とされている。また粉体のふるい分けで、標準ふるいの細目は400メッシュで $37\mu\text{m}$ が最小単位である。精度のよいマイクロシブで $5\mu\text{m}$ までふるい分けられると云われている。とにかく、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子は通常の粉体とは、その取扱方も異なるもので、このあたりからも超という概念が導入されてきたとしても不思議ではない。

われわれの周囲には超微粒子からなる現象や製品が数多くある。たとえば、煙、スモッグ、塗料、インキ、磁気テープ……など気体、液体、固体中に超微粒子が分散したものである。

超微粒子としての特性は磁性、導電性、光学的性質、化学的反応性、焼結特性など種々の物理的あるいは化学的性質に関して現われるものであり、それらの特性を利用した用途開発や応用が各方面で進められている。たとえば、われわれの日常生活に密着している磁気テープの記録材料は酸化鉄（ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）の超微粒子で

* 科学技術庁金属材料技術研究所機能材料研究部第5研究室 室長

あり、さらに高性能（記録密度を上げる）のものは純鉄または鉄合金の超微粒子が用いられている。磁性材料は超微粒子化によって磁気特性（抗磁力）が向上するためである。また各種の触媒なども超微粒子の化学反応性と密接な関係を有するものである。

このように、超微粒子は優れた機能性を発揮する材料として広く利用されており、その需要は今後さらに増大するものと思われる。科学技術庁では、革新的な新技術の創出を目的とした「創造科学推進制度」を昭和56年度から発足させ、新技術開発事業団を実際の推進母体として“超微粒子”をも重要研究テーマの一つに挙げ、産、学、官の協力体制のもとで超微粒子について、(1) 基礎物性、(2) 物理的应用、(3) 生物学的应用、(4) 超微粒子の生成、加工法の4つのサブテーマに分けて研究を行っている。

ここで取り上げる超微粒子は、超微粒子の集合した超微粉である。超微粉も金属、酸化物、窒化物、炭化物……と多種類あるが、その中でも金属超微粉を対象に、超微粒子の特性とその応用、製造法について概観する。

2. 金属超微粒子の特性と応用

金属超微粒子の集合した超微粉は黒くて光沢がなく、見た目には煙突の内側に付着したススのような感触のものである。このような超微粒子になると金属塊には見られない特性を示すようになる。

どのような物質も小さくすることによって単位質量当りの表面積が大きくなるが、特に超微粒子になると顕著となる。たとえば、粒径 $0.01\mu\text{m}$ （ 100\AA 、オングストローム）の鉄超微粒子の表面積は 1g 当り、約 76m^2 にも達し、一つの粒子内には約42,000個の鉄原子が含まれることになる。また粒径の減少とともに表面原子の割合が増大するため、金属内部の結合エネルギーに表面エネルギーがしだいに近づくようになる。

このように、結合エネルギーに対して表面エネルギー

の影響が無視できない大きさになると、金属の融点、蒸気圧、焼結性、化学反応性などが塊状金属とは異ってくる。

2.1 融点降下と蒸気圧の上昇

純金属の融点は金属の種類によってきちんと決っており、鉛は 327 °C、銀は 961 °C、金は 1,063 °C……と云うように、ところが超微粒子になると粒径が小さくなるほど融点が降下することが知られている。たとえば、粒径が 50 Å (0.005 μm) と 500 Å (0.05 μm) の鉛超微粒子の融点降下は 41 °C と 7 °C と¹⁾に、140 Å の金超微粒子の融点降下は 107 °C²⁾にもなることが、電子顕微鏡、電子線回折などによって確かめられている。

また、純金属の蒸気圧は温度の関数であり、温度が決まれば金属の蒸気圧も決まる。しかしながら、超微粒子になると、粒径の減少とともに蒸気圧が増大する性質がある。たとえば、Samblesら³⁾は電子顕微鏡の視野内における銀超微粒子 (粒径 800 Å 程度) を 757 °C に加熱したところ、時間の経過とともに蒸発が進行し、粒径を減じ、約 600 秒で銀超微粒子は消滅したことを電子顕微鏡写真によって示している。

2.2 焼結現象

焼結とは粉体を融点以下の温度に加熱した場合に、焼き締りてある程度の強度をもつ固体になる現象と云われている。この焼結の駆動力は表面の自由エネルギーであり、そのエネルギーを減少すべく物質移動が起り、表面積が減少する。このため焼結速度は粒径の小さいほど大きくなり、しかも低温で焼結が進行するようになる。したがって、金属超微粒子は極めて焼結し易い状態にある。上条ら⁴⁾は 200 Å のニッケル超微粒子を電子顕微鏡の視野内で昇温し、200 °C 程度の低温で、凝集粒子の一部が瞬時に大きな粒子に成長する様子を観察している。

図-1に、筆者らの開発による「水素プラズマ金属」反応法により作製した鉄超微粒子 (平均粒径、350 Å) の透過電子顕微鏡写真を示す。筆者らの実験 (自由焼結) によっても、この鉄超微粒子は約 200 °C 付近から焼結の進行が認められ、温度上昇とともに焼結の進行速度が増大した。一例として、焼結温度 200 °C (真空中) における焼結状況を図-2に示す。図-1および図-2の写真の比較から、焼結前の鉄超微粒子は球形で、数珠状に連っている (図-1) が、図-2では、少し大きい紐状および合体球状粒子となって焼結が行われたことがわかる。

金属の超微粉は黒くてふわふわしているので、みか

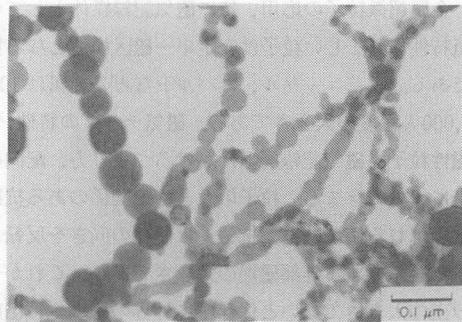


図-1 「水素プラズマ金属」反応によって作成した純鉄の超微粒子

製造条件：50%H₂ - 50Ar 雰囲気中 (1 気圧), アーク電流 180 A, 電圧 35 V, 生成速度: 50 g/時間. 平均粒径 350 Å.

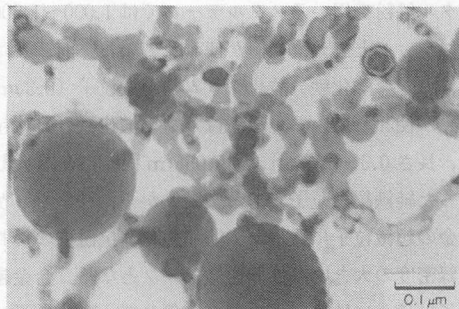


図-2 純鉄超微粒子 (図-1) を真空中 (10⁻⁵ torr) で 200 °C に保持したときの焼結状態。

けの密度はその物質の 1/10~1/100 程度である。超微粒子の単位質量当りの表面積が大きいと云う特性を失うことなく、低温で軽焼結することによって目の細かい軽石状のものを作ることができる。小沢⁵⁾の実験によると、鉄超微粒子 (表面積 37 m²/g) を 875 Kg/cm² の加圧力で、250 °C で処理して、1 グラム当り 34 m² の表面積を有する焼結体を得ている。この焼結体の比表面積は、通常のパルクの約 2 × 10⁷ 倍という大きなものである。この著しく大きな表面積および超微細孔を有する焼結体は、超微孔ガス分離用隔膜⁶⁾、電解電極⁶⁾、熱交換器、コンデンサー、ガスセンサー…などへの工学的応用が考えられている。

2.3 磁気特性

鉄、ニッケル……などの強磁性体は磁壁によって区切られた磁区構造となっている。磁氣的性質はこの磁区構造と磁壁の移動の仕方などにより変ってくる。したがって、粒子が小さくなり、磁区または磁壁の数が少くなったり、単一磁区構造になったりすると磁氣的性質が変化する。粒子の大きさの順に多軸構造粒子、安定単一磁区構造粒子、超常磁性粒子に分けられる。

金属超微粒子の応用,特に磁気記録媒体としての磁気特性に好ましい粒子は安定単一磁区構造となる粒径である。鉄,ニッケル,コバルトなどの金属は100~1,000 Å程度の大きさである。磁気テープの特性⁷⁾は磁性粒子と磁気記録層中におけるつまり方,配向の仕方によってきまる。粒子の大きさと関係のある抗磁力とよばれる値がある。抗磁力は磁化の向きを反転させるときに要する外部磁場の大きさであり,これが一定以上の大きさでないと保存中に外界の磁場や,温度の影響で記録が乱される恐れがある。鉄の釘や砂鉄は数エルステッド程度の抗磁力しかないのに対し,磁気テープで必要とされる抗磁力は少くとも200~400エルステッドで,ビデオテープでは500~700エルステッド,メタル鉄粉を用いるメタルテープでは1,000~1,500エルステッドと云う高い値が使われている。前二者は現在,ガンマ酸化鉄,酸化クロムの超微粒子(0.3 μm程度)が使われている。後者はガンマ酸化鉄(針状粒子で,長さ0.3~0.7 μm,幅0.05 μm程度)を還元して作った純鉄超微粒子である。純鉄から,鉄-ニッケル合金の超微粒子に代ると,飽和磁化,抗磁力の優れた記録密度の大きい高性能磁気テープとなる。合金超微粒子は確かに性能向上の面では優れているが,需要に対する供給体制と超微粒子の価格が今後の解決すべき課題である。

2.4 化学反応性

金属結晶中の原子は上下,左右,前後を金属原子で囲まれており,周囲の原子と結合しているのが最も安定な状態である。しかし結晶表面の原子には,表面側に結合するべき相手の原子が存在しないので,結合エネルギーが余った状態となる。これが表面エネルギー源である。余分なエネルギーを持っている状態は不安定であり,表面の原子はエネルギーを減少しようとする。余分な結合エネルギーを他の原子との結合に消費すればよい。このように表面は反応性に富んだ状態にあり,超微粒子になると表面積が大きくなるため反応性はさらに顕著となる。製造直後の金属超微粒子を大気に曝すと,大気中の酸素と反応し,発火燃焼する(貴金属超微粒子を除く)。したがって金属超微粒子を大気中に取り出す際には,あらかじめ超微粒子表面に薄い酸化被膜を形成させるなどの安定化処理が必要となる。この安定化処理は,通常,酸素をわずかに含んだ中性ガス雰囲気中に超微粒子を放置することによって行われている経験的要素の強い方法であった。筆者ら⁸⁾は最近,製造直後の鉄超微粒子(平均粒径1,000

Å)を種々の空気濃度を有するアルゴン雰囲気中に放置したときの酸化挙動について検討した。一例として,約3パーセントの空気を含むアルゴン中(全圧1気圧,室温)に製造直後の鉄超微粒子を放置しても酸化が進行し,約5時間後に酸化の進行は止む。この時点が試料の安定化処理が完了したと考えられる。この酸化率は2.5~3パーセントであり,鉄超微粒子の表面には,20 Å厚さの酸化被膜が形成されたと推定される。

以上鉄超微粒子の酸素に対する化学反応性を例に述べたが,一般的に金属超微粒子は種々の反応に関与する。金属が水素化反応の触媒として活性を有すること,すなわち,パラ水素・オルソ水素変換反応,水素・重水素交換反応,有機化合物の水素化,脱水素化反応,アンモニヤ合成・分解反応,一酸化炭素と水素の反応…など,基礎的にもまた工業的にも重要な反応が多数ある。例えば,最近,野田ら⁹⁾によりニッケン超微粒子触媒(200~300 Å)は,2-プロパノールおよびシクロヘキサノール液相脱水素反応に高い選択性と活性を示し,とくに前者に対して,従来の触媒をも上回る活性値となり,さらにこの反応を利用して,ケミカルヒートポンプが構成されることが示された。また,自動車排ガス浄化触媒として白金系と同等の性能をもつ鉄系触媒が開発され注目を集めている¹⁰⁾。

金属超微粒子の製造法とその調整法と相俟って触媒としての用途開発が今後ますます盛んになるものと考えられる。

2.5 その他の特性

金属超微粒子の物性に関して,1962年,久保¹¹⁾は,金属超微粒子中の電子の役割を理論的に解析した。すなわち粒径が小さくなると低温において,伝導電子の帯磁率,比熱などに異常を誘起することを予想した(久保効果)。また,電子顕微鏡の発達と相まって,金属超微粒子を直接映像として観察できるようになった1960年頃から,上田,紀本ら¹²⁾によって金属超微粒子の形態,結晶学的研究が開始され,超微粒子は単結晶であり,ある大きさ以上から晶癖を有すること,金属によっては超微粒子特有の結晶構造を示すことなどが見出された。最近の,高分解能電子顕微鏡技術の発達は目ざましく,電子顕微鏡の分解能は2 Åに近づいている。この分解能があれば孤立原子やクラスター(数原子~数10原子からなる原子集団)を検出できる。飯島¹³⁾はグラファイト膜上に微量真空蒸着したタングステン原子およびクラスターの存在を電子顕微鏡により確認,解析している。超微粒子の結晶構造や表面構

造を原子のレベルでとらえるところまでに至っており、表面現象に関する新しい研究方法が台頭し始めている。

表1に金属超微粒子の特性と、その特性をいかした応用の一例を示したが、今後の研究によってさらに新しい性質とその用途開発が行われると思われる。

3. 金属超微粒子の製造法とその問題点

現在のところ金属超微粒子は極めて高価なものである。例えば鉄系磁性材料の超微粒子は1キログラム当

表1 金属超微粒子の特性と用途

特性	用途
磁気特性	・磁気テープ・永久磁石・磁性流体
光学特性	・光吸収体・光フィルタ・写真材料
機械特性	・超硬合金・形状記憶合金
熱的特性	・焼結体・熱交換器、耐熱材料
電気特性	・超電導材料、導電材料、センサ材料
化学特性	・触媒・水素貯蔵材料

り、3～30万円にもなり、銀塊1キログラム当りの価格7万円と比較しても高価である。このことは金属超微粒子の製造コストが如何に高いかを物語っていると同時にその利用技術が限られたものとなっている。

したがって、各種の金属、合金の超微粒子を大量、高効率、安価に生産する技術を早急に確立することが要望されている現状である。

金属の超微粒子化技術は、古くて新しい問題と言える。すでに、1920年代には、金属触媒の調製法として、白金族の金属黒触媒が化学的処理で作られた。また、Beeckらは金属膜の触媒作用の研究中に、金属を低圧の不活性ガス中で蒸発させると金属超微粒子ができることを見出している。

金属超微粒子の製法を大別すると、化学的方法、物理的方法および物理化学的方法がある。

(1) 化学的方法には気相および液相における反応を利用する場合とがある。気相化学反応の場合には、金属よりも蒸気圧が大きく、融点の低い金属化合物が対象となる。最近、大塚ら¹⁴⁾はニッケル、コバルト、鉄の超微粒子を、それらの塩化物の気相水素還元反応より作製している。液相反応の場合には、金属塩の水溶液に沈澱剤を加え塩または金属水酸化物の沈澱を作り、これをばい焼して金属酸化物超微粒子とする。さらにこの酸化物超微粒子を水素中で還元して、はじめて金

属超微粒子が得られる。現在メタルテープなどに使用されている純鉄超微粒子は、出発物質ゲージサイト（水酸化鉄）超微粒子を還元して作ったものである。

一般的に化学的方法はその製造方法がはん雑であり、生成超微粒子の表面は水や副生成物の吸着による汚染を避けることができなく、製造可能な物質が限定されるなどの問題があるものの、工業的規模で大量生産ができる特徴がある。

(2) 物理的方法は、金属の蒸発現象を利用するもので、低圧の不活性ガス（アルゴンなど）中で金属を加熱熔融し蒸発させる「ガス中蒸発法」と、大気圧下で高温プラズマを発生させ、このプラズマ中に金属粉末（10～20 μ m大きさ）を投入し蒸発させる「プラズマ蒸発法」がある。現在、工業的規模での金属超微粒子の生産には、「ガス中蒸発法」が採用されており、また創造科学制度においてもこの方法が取り上げられている。この方法の特徴は粒径のそった、表面汚染の少ない高純度の金属超微粒子を得られることにあり、物性、触媒の研究に利用されている。しかし反面、生産性が低く、生産コストが化学的方法のものに比べて、現状では割高になっている。「プラズマ蒸発法」¹⁵⁾の場合は研究室的段階のものであるが、プラズマのもつ超高温を利用して、他の方法では作製困難な合金、金属間化合物の超微粒子の製造に焦点を絞っている。

(3) 物理化学的方法は、最近筆者ら^{16,17)}によって開発した、プラズマ水素の金属に対する反応性を利用する一種の強制蒸発現象によるものである。

この方法は、水素ガス中で金属をアーク溶解すると、アークの当たっている熔融金属の周辺部から激しく金属の煙が発生する。この黒い煙が金属超微粒子である。もちろん、超微粒子の発生量は金属の種類、雰囲気の水素濃度によって異なるが、同じ金属であれば雰囲気水素濃度の大きいものほど超微粒子の発生量が大きくなる。熔融金属に対して、水素の溶解と放出が同時生起し、熔融金属から水素が放出されるとき、強制蒸発が誘起され金属超微粒子になると考えている。

例えば、水素を50%含むアルゴン混合ガス（全圧は1気圧）中で純鉄とアーク溶解した場合、（電力5kW）純鉄超微粒子の発生速度は1時間当たり、約50グラムである。すなわち、1キログラムの鉄超微粒子製造に必要とされる電力は100キロワットである。本法は融点が2000℃以下の金属であれば、超微粒子化能力が極めて大きい。また水素雰囲気中で生成するため金属超微粒子は酸化などの表面汚染を受けていないので清浄

である。反面、活性で空気に触れると燃焼するので、除酸化などの活性鎮静処理が必要である。この方法による金属超微粒子の製造装置は普通のアーク溶解炉に、超微粒子の捕集部（フィルター）を余分につけただけのもので十分である。製造、装置とも省エネ的と思われる。

以上、述べたような方法で、筆者の研究室では各種金属、合金の超微粒子化の最適条件および生成機構などについて検討を進めている。最近金属超微粒子の製造法と同じような発想のもとで、酸化物、窒化物、炭物の超微粒子化を金属超微粒製造装置を用いて行っていることを付記¹⁸⁾する。

4. おわりに

最近、急速に超微粒子に対する関心が高っており、金属のみでなく、セラミックス、無機物質、生体物質……と研究対象が拡大しつつある。金属の場合には特に、化学的方法と物理化学的方法について従来とは異った観点から見直され経済性の優れた量産体制¹⁹⁾が確立されるのも間近と考えられる。

終りに本稿の資料準備に協力いただいた筆者との共同研究者、金属材料技術研究所主任研究官、大野悟氏に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) M. Takagi; J. Phys. Soc. Jpn. 9 (1954) 359
- 2) M. Blackman and J.R. Sambles; Nature 226 (1970) 938
- 3) J.R. Sambles, L.M. Skinner and N.D. Lisgarten; Proc. Roy. Soc. Lond. A. 318 (1970) 507.
- 4) 上条; 真空, 19 (1976) 212.
- 5) 小沢; 日本の科学と技術, 25 (1984) 52.
- 6) 上条; 超微粒子の実用化技術, CMC発行 (1984) 77.
- 7) 北本; 同上 (1984) 129.
- 8) 大野, 宇田; 日本化学会誌, No. 6 (1984) 924.
- 9) 野田, 篠田, 斉藤; 同上誌, No. 6 (1984) 1017.
- 10) 星山, 米島; 同上誌, No. 6 (1984) 1035.
- 11) R. Kubo; J. Phys. Soc. Jpn. 17 (1962) 975.
- 12) K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Monoyama and R. Uyeda; Jpn. J. Appl. Phys. 2 (1963) 702.
- 13) S. Iijima; Optik, 48 (1977) 193.
- 14) 大塚, 山本, 吉沢; 日本化学会誌, No. 6 (1984) 869.
- 15) 原田, 吉田, 小関, 明石; 日本金属学会誌, 45 (1981) 1138.
- 16) 宇田; 日本金属学会会報, 22 (1983) 412.
- 17) 宇田, 大野, 星; 日本国特許, 114617号
- 18) 宇田, 大野, 奥山; 粉体工学会, 「サブミクロン粒子の制御と応用」第20回夏期シンポジウム講演要旨集 (1984年7月18~20日). 13.
- 19) 藤井, 猪ノ木, 横山; 同上, 8.

洋雑誌紹介

バイオマス (季刊)

- 〈原 題〉 BIOMASS
 〈発行所〉 Elsevier Applied Science Publishers Ltd. (英国)
 〈購読料〉 1984年分 (Vol. 4 & 5, 8冊) £131.00 (約42,000円)
 〈体 裁〉 B5変形版 (16.5×24cm), 1巻当り約640ページ

この雑誌は、代替エネルギーとしてのバイオマスの利用技術に関する研究発表を目的としている。内容的には、バイオマスとエネルギーの現況、工業国ならびに発展途上国におけるバイオマスエネルギーの可能性、リサイクリングと環境に対する要因、バイオマスの原料などを主な対象としている。

記事の体裁は、原著論文のほか、展望、事例研究、短報、会議報告、書評、編集者への書信などから構成されている。