

技術報告

酸素燃焼による複合ナノ粒子合成技術の開発

Manufacturing Process of BaTiO₃ Coated nano-sized Ni powder by Oxy-fuel Combustion.

藤本 隆之* 櫻本 裕二* 松村 孝之** 五十嵐 弘*
 FUJIMOTO Takayuki SAKURAMOTO Yuji MATSUMURA Takayuki IGARASHI Hiroshi

還元性の酸素燃焼火炎に酸化ニッケル、酢酸バリウム、金属チタンを混練した粉末を投下加熱することにより、ニッケルに厚さ数 nm のチタン酸バリウムが被覆された、平均粒径 95 nm のコア-シェル型の複合ナノ粒子を合成することに成功した。複合ナノ粒子の焼結開始温度は 800℃に達し、同粒径のニッケルナノ粒子と比較して 500℃以上向上した。また複合ナノ粒子の合成機構についても検討を行った。加熱により、酸化ニッケルは還元されニッケルの蒸気、酢酸バリウムは酸化バリウムおよび水酸化バリウムの蒸気、金属チタンは酸化チタンの蒸気となり、これらが冷却過程で、ニッケル、酸化バリウム、酸化チタンの熔融液滴となる。この熔融液滴の段階で、自己組織化的にコア-シェル構造が形成され、さらに冷却・固化することで、チタン酸バリウムで被覆されたニッケルナノ粒子が合成された。

We have developed a one-step manufacturing process of BaTiO₃ coated nano-sized Ni powder. The process is that mixed powder of NiO, Ba(CH₃COO)₂ and Ti passes through reducing oxy-fuel burner flame. The average particle size is 95 nm. In a circumstance of N₂+H₂ (3 vol%), The heat shrinkage temperature is shifted to 800 °C, approximately 500 °C higher than that of bare Ni nano powder. We have also investigated the synthesis mechanism of the nanoparticle. The mixed powder is reacted and vaporized in the flame. NiO forms Ni vapor, Ba(CH₃COO)₂ changes to BaO and Ba(OH) gas, and Ti becomes TiO₂ gas. The mixed vapor is cooled and transformed to Ni and BaO-TiO₂ liquid droplets. The droplets form self-organized core-shell structure and finally BaTiO₃ coated Ni powder is produced.

1. 緒言

当社では、電子材料向けに酸素燃焼技術を利用した金属ナノ粒子の技術開発を行っている¹⁻³⁾。本技術は、火炎気相合成法の一つである。酸素量を量論比より低い状態に調整した還元性の火炎に、金属化合物を含んだ粉体原料や液体原料を投下することで、金属蒸気を形成し、その蒸気の冷却、固化によって金属ナノ粒子を得ている。既に数 10nm から 100nm サイズの銀、銅、ニッケルのナノ粒子の製造とサンプル出荷を実施して

いる。このうち、粒径 100nm サイズのニッケルナノ粒子(以下 Ni ナノ粒子)は、積層セラミックコンデンサ

(Multi-Layer Ceramic Condenser, 以下 MLCC)の電極材料として需要がある。MLCCはNiナノ粒子を焼結した内部電極と、数10nmから100nmサイズのチタン酸バリウム(BaTiO₃, 以下BT)のナノ粒子を焼結した誘

電体層を多重に積み重ねた構造をとる。MLCCは、スマートフォンなどの電子機器において多量に用いられるが、市場からの期待に応じ、小型化・大容量化の開発が継続して行われている。そのため、電極材料となるNiナノ粒子もさらなる微細化が求められている。⁴⁻⁶⁾

しかしながら、Niナノ粒子のさらなる微細化に関しては、焼結温度を高温化させなければならないという課題がある。BTナノ粒子の焼結開始温度は1200℃程度にあるが、一方のNiナノ粒子は300℃程度である。この乖離がMLCC製造においてクラック発生等、歩留り悪化の要因となっている^{7,8)}。その上、小粒化するに連れ、Niナノ粒子の焼結温度はさらに低温化するため、焼結温度の高温化が、喫緊に解決すべき課題となっている。

この課題解決として、異種材料を組合せた複合化に期待が寄せられる。特にBTによる被覆が有望である。BTはMLCCにおいて誘電材料として用いられるだけではなく、焼結抑制の共材として、Niナノ粒子に添加されている^{9,10)}。そのため、Niナノ粒子の複合化材料としてBTを用いても、MLCC製造において悪影響を

* 開発・エンジニアリング本部 超微粒子プロジェクト

** 開発・エンジニアリング本部 ガスアブセプター

及ばないと考えられる。

これまでも BT で被覆した Ni (以下 BT-Ni) の粒子開発は試みられており¹¹⁻¹⁷⁾、焼結温度の向上も報告されている。しかしこれら既報の BT-Ni 粒子の合成法は、低い生産性や、被覆のために別途大掛かりな工程を要したり、多量の電力を消費したりするなど問題があり、産業利用上実用性に乏しい。

そういった状況を鑑み、当社の酸素燃焼による金属ナノ粒子の製造技術を応用し、BT-Ni ナノ粒子の合成を、“一段階の工程”で行える、産業利用に適した製造法を検討した。当社の金属ナノ粒子合成法は、前述の通り、還元性の火炎に原料を投入することで金属蒸気を経てナノ粒子を製造する技術である。そこで、ニッケルの蒸気と共に、BT の元となる、チタンやバリウムの酸化物、あるいは水酸基の蒸気を伴った混合蒸気を火炎加熱により形成し、その冷却・固化から BT-Ni ナノ粒子を合成することを試みた。

2. 実験方法及び条件

2.1 実験装置

本検討の装置構成を Figure 1 に示す。原料として粉体を用い、原料供給から合成ナノ粒子回収まで、全体として気流により搬送を行っている。最上流の粉体供給用フィーダーから、炉体上部に設置した酸素燃焼バーナーを経て、火炎に原料粉体を投下し、蒸気を形成する。さらに蒸気の冷却、固化により、炉内でナノ粒子を合成し、分級用のサイクロンを経て、バグフィルターによってナノ粒子を回収する。

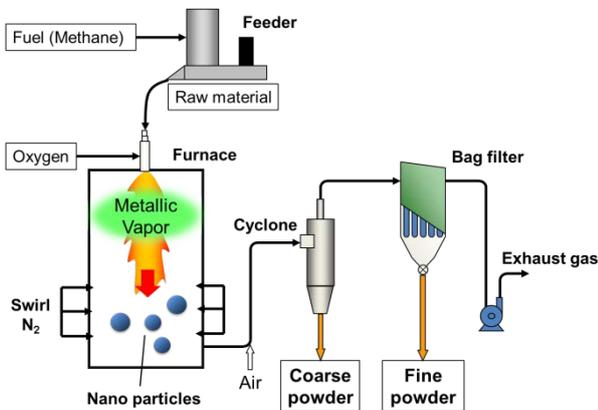


Figure 1. Schematic of manufacturing process

2.2 実験条件

本検討では、BT 被覆 Ni ナノ粒子合成用原料として、酸化ニッケル粉末、酢酸バリウム ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、表面を脱水素化した金属チタン粉末を混練した粉末を用いた。

酢酸バリウムは加熱により熱分解し、容易に酸化バリウム、あるいは水酸化バリウムの気体として蒸発する。また水に可溶で混練が容易であり、塩化物、フッ化物などを排出しないため、Ba 元素の原料として用いた。チタンは、Ni ナノ粒子が合成できる還元雰囲気中でも酸化する。また、より酸化反応を促進させるために、表面を脱水素化した金属チタン粉末を用いた。

原料において、酢酸バリウムの添加量は酸化ニッケ

ルに対して 10wt% と固定し、チタン粉の添加量は、Ti と Ba のモル比 (以下、Ti/Ba 比) にして 1~5 と変えた。原料の供給速度は混練比率によらず 360g/h とし、原料の搬送はメタンの気流によって行った。実験の各条件を Table 1 に示す。

Table 1: Experimental conditions

Powder feed rate	(g/h)	360
Methane flow rate	($\text{m}^3(\text{normal})/\text{h}$)	2.35
Oxygen flow rate	($\text{m}^3(\text{normal})/\text{h}$)	4.23
Swirl Nitrogen rate	($\text{m}^3(\text{normal})/\text{h}$)	25

3. 実験結果

ICP 質量分析の元素分析により、Ti/Ba 比が 0.5~2.8 の試料の合成を確認した。特に最適化した Ti/Ba 比 1.16 を示す試料の、各元素の含有率を Table 2 に記載する。

Table 2: Results of elemental analysis (ICP-MS)

		Ba	Ti
Content of amount	(wt %)	5.2	2.1
	(mole %)	2.4	2.8

このとき、Ba と Ti の酸化物の換算含有量は、合算で 9.3 wt% である。

次に、合成した試料の形状を透過型電子顕微鏡 (以下 TEM) により確認した。例として、Ti/Ba 比が 1.16 の試料の TEM 画像を Figure 2 に示す。合成した試料は数 nm から 10nm の厚さの被覆層を持つコア-シェル型に複合化した粒子であった。また画像から解析したところ、平均粒径は 95 nm であった。さらに走査透過電子顕微鏡 (以下 STEM) と付随する電子エネルギー損失分光 (以下 EELS) にてコア-シェル部の含有元素を確認した。その結果を Figure 3 に示す。コア部では Ni が、シェル部では Ba と Ti が検出された。

続いて、合成された試料の物質を同定するため、X

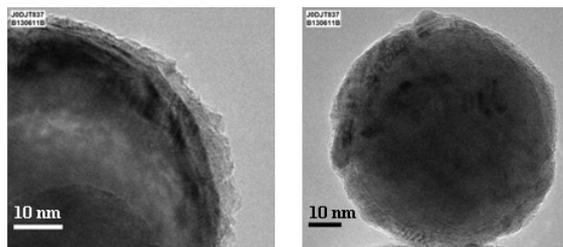


Figure 2. TEM image of BT-Ni

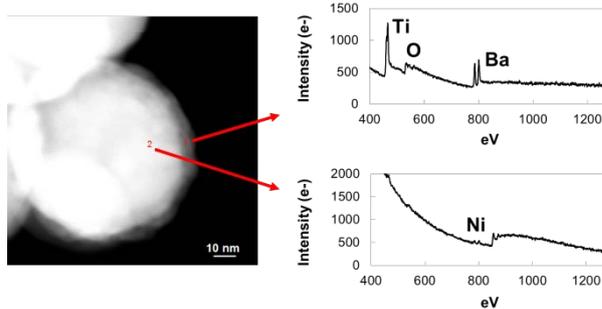


Figure 3. STEM image and EELS spectrum of BT-Ni

線回折で試料を分析した。全ての試料において、BTの存在を示す $2\theta = 31^\circ$ のピークを確認した。特に Ti/Ba 比が 1.16 の試料においてもっとも強度のあるピークを確認した。Figure 4 にその X 線回折スペクトルを示す。この結果は、Figure 3 で示された被覆部の物質が BT であると示唆する。その場合、平均粒径と Ba, Ti の含有量、各物質の密度から、被覆層の厚さは平均で 2.2 nm と算出される。

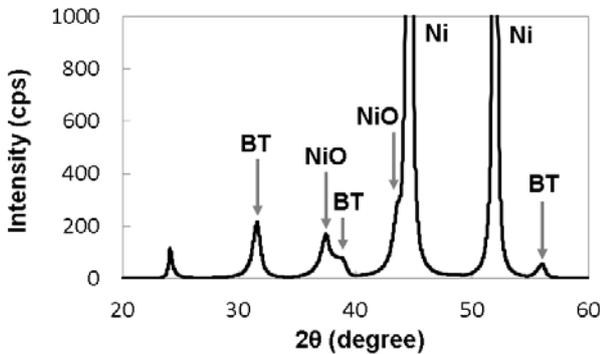


Figure 4. XRD smoothed spectrum of BT-Ni (Ti/Ba = 1.16)

さらに、合成した試料の焼結開始温度を、水素を 3 vol% 添加した窒素雰囲気中で熱機械分析 (以下 TMA) にて確認した。例として Ti/Ba 比が 1.16 の試料の TMA と、比較として Ni ナノ粒子の TMA の分析結果を Figure 5 に示す。Ni ナノ粒子は 300°C 程度で急激に収縮した。これを焼結開始温度と判断すると、合成した試料の焼結開始温度は 800°C となり、500°C 以上の向上が見られた。BT の被覆により、Ni ナノ粒子の焼結開始温度が向上することは以前から報告されている^{11,12,14,15})。また、TEM, STEM-EELS, ならびに X 線回折における BT ピークの分析結果も考慮すると、特に Ti/Ba 比を最適化させた試料において、Ni に数 nm の BT が被覆された、コア-シェル型の複合ナノ粒子が合成されたと言える。

最後に、Ti/Ba 比と焼結開始温度の相関を Figure 6 に示す。Ti/Ba 比が 1 以上の他の試料においても、焼結開始温度が 800°C 以上を示した。ただし、Ti/Ba 比 1 未満においては、焼結開始温度の高温化に対する効果が小さいことが分かった。

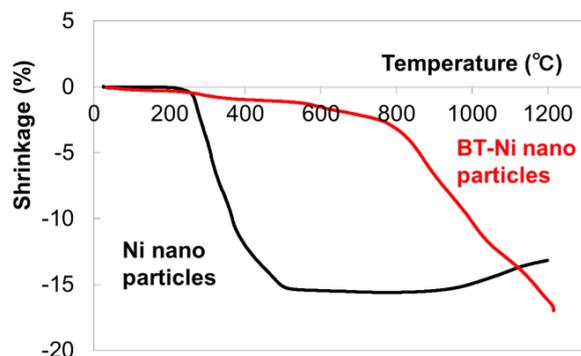


Figure 5. TMA dilatometric curves of BT-Ni nano particles (Ti/Ba = 1.16, red line) and bare Ni nano particles (black line) in N_2 gas with 3 vol% H_2 gas

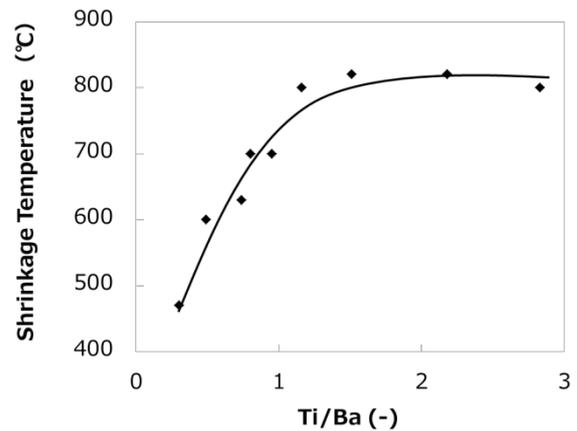


Figure 6. Diagram of Ti/Ba mole rate and heat shrinkage temperature by TMA

4. 考察

4.1 焼結開始温度の変化

Figure 6 に示した Ti/Ba 比と焼結開始温度の関係に関して考察する。

本合成技術では、2000°C 以上の加熱を経るため、化合物は比較的熱平衡状態に近い状態になると考える。そこで Ti/Ba 比の変化に従い、構成物質がいかに変化するかを、熱力学データベースと熱力学平衡計算ソフトウェアとして FactSage 6.4 を用い計算した。ただし、FactSage 6.4 には BaO-TiO₂ のデータ¹⁸⁾ を追加導入している。また各物質の初期条件として、Ba(CH₃COO)₂ の投入量を 1mole として規格化した上で、Table 1 に示す実験条件に合致するよう Table 3 の値を用いた。温度に関しては、Ti 元素の乏しい雰囲気では、Ba 元素は 1200°C 付近まで気体の Ba(OH)₂ として存在することを確認しており、固体の物質として有為な結果が得られるよう、1000°C を計算条件として設定している。縦軸に Ba, Ti を含有する化合物の含有量を示した結果を Figure 7 に示す。

Table 3: Calculating conditions

Data base & Software		FactSage 6.4 installed
		BaO-TiO ₂ data ¹⁸⁾
Ba(CH ₃ COO) ₂	(mole)	1.0 (normalize)
Ti	(mole)	0~4.0 (variable)
NiO	(mole)	40
CH ₄	(mole)	953
O ₂	(mole)	1716
Temperature	(°C)	1,000
Pressure	(atm)	1.0

またここで、炭素分析から算出した BaCO₃ 換算量と、X 線回折での BT のピーク強度 ($2\theta = 31^\circ$) を重ねた Figure 8 を併記し、比較する。Ti/Ba 比に対する、熱平衡計算上の BaCO₃ および BT の存在量の変化と、分析からの BaCO₃ 換算量ならびに BT のピーク強度の変遷が、高い一致を示す。これは、Ti/Ba 比 1 未満においては、Ti

元素と同モル量の BT が合成されるが、過分となる Ba 元素が 1200°C まで Ba(OH)₂ として残存し、1200°C 以下で(1)式に示す反応により BaCO₃ が合成されたとすると、説明がつく。

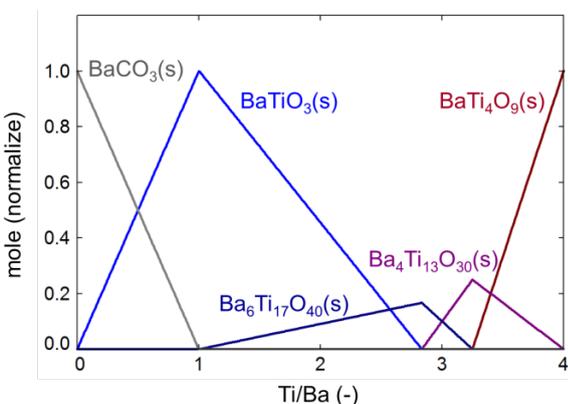


Figure 7. Thermodynamic calculation of the relation between Ti/Ba mole rate and the compounds of Ba and Ti at 1000 °C

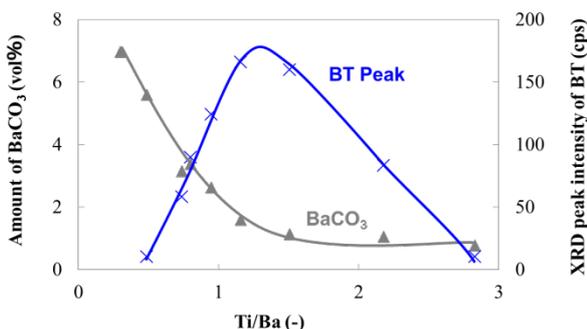


Figure 8. Calculated amount of BaCO₃ from Carbon analysis and XRD peak intensity of BT (2θ=31°)

また Ti/Ba 比 1 以上においては、Ba 元素に比して過分となる Ti 元素の分量に応じて、Ti の含有率がより高い Ba₆Ti₁₇O₄₀ などの BT 類似複合酸化物が増加し、それに伴って BT が減少したと解釈できる。

以上の検討を Figure 6 で示す TMA の結果と照らし合わせる。Ti/Ba 比 1 以下において、Ti/Ba 比の増加と共に焼結開始温度が向上したのは、前述の通り BT が増加したためだと考えられる。また Ti/Ba 比 1 以上においては、BT が減少するも、Ba₆Ti₁₇O₄₀ などの BT 類似複合酸化物の被覆により、焼結特性が維持されたと考えられる。

4.2 コア-シェル粒子の合成過程

原料粉体から、還元性の酸素燃焼火炎の加熱を経て、冷却する過程で、如何に BT-Ni が合成されるか、その機構を考察する。

まず BaO-TiO₂ の熱力学データを導入した FactSage 6.4 を用い、Ti/Ba 比 1 における熱力学平衡時の、温度に対する各物質の存在量を算出した。条件は Table 3 を参考に Table 4 に記載の条件を用いた。横軸に温度、縦軸に Ni, Ba, Ti を含有する物質の含有量を対数表示で示した結果を Figure 9 に示す。

Table 4: Calculating conditions

Data base & Software		FactSage 6.4 installed
		BaO-TiO ₂ data ¹⁸⁾
Ba(CH ₃ COO) ₂	(mole)	1.0 (normalize)
Ti	(mole)	1.0
NiO	(mole)	40
CH ₄	(mole)	953
O ₂	(mole)	1718
Temperature	(°C)	1000~3000 (variable)
Pressure	(atm)	1.0

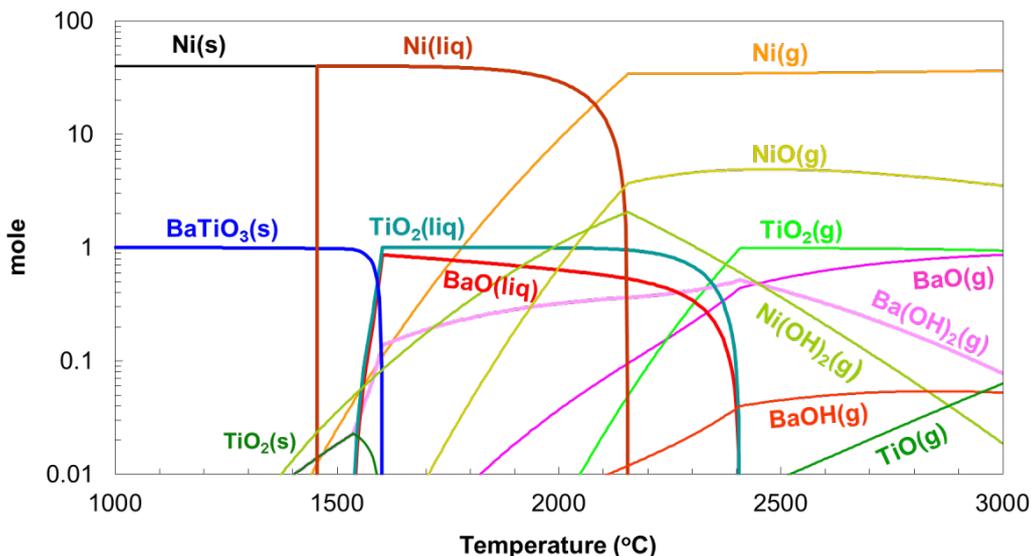


Figure 9. Thermodynamic calculation of the compounds included Ni, Ba and Ti for the BT-Ni manufacturing process

Figure 9 の 2000°C から 2500°C にかけての部分参照し、元素ごとの蒸発過程を考察する。Ni 元素は 2200°C 以上の熱平衡状態において、ほとんどが Ni 蒸気となる。これは原料の酸化ニッケルが還元すると考えられ、既報の Ni ナノ粒子合成と同じ機構である¹⁻³⁾。Ba 元素は、酢酸バリウムが加熱により熱分解し、酸化バリウム BaO と水酸化バリウム Ba(OH)₂ の蒸気へ気化することが確認できる。また前述の通り、Ti 元素を伴わない雰囲気では、Ba 元素は 1200°C と比較的低温で水酸化バリウムに気化することも併せて確認している。Ti 元素は、2400°C 以上で酸化チタン TiO₂ の蒸気に気化することが確認できる。

次に、蒸気から BT-Ni ナノ粒子が合成される過程を考察する。Figure 10 にそのイメージを示す。高温蒸気からの冷却を検討するに、Figure 9 を高温部 2500°C 付近から低温部に向かって、各物質の変遷を参照する。高温蒸気は、冷却に従い 2400°C 付近で TiO₂ が核生成を始め、BaO を取り込みながら、微小な BT の熔融液滴 BaO-TiO₂ として成長する。さらに、2200°C 以下において Ni の液化を伴い、1600°C まで Ni および BaO-TiO₂ の共液状態の熔融液滴が成長したと考えられる。

また、気中において高温加熱した微小な熔融液滴は、表面特性、界面特性、濡れ特性などの影響により、エネルギー的に安定な形状をとる。特に(2)式が成立するとき、熔融金属が剥き出しの状態よりも、酸化物が被覆した方がエネルギー的に安定であり、両物質が接するとき、コア-シェル型構造をとる。¹⁹⁾

$$\gamma_M > \gamma_S + \gamma_{M-S} \quad (2)$$

ただし、 γ_M : 熔融金属の表面張力

γ_S : 熔融酸化物の表面張力

γ_{M-S} : 熔融金属-酸化物間の界面張力

ここでの γ_M は、熔融 Ni の表面張力を示し、その値は 1600°C 付近で 1.7-1.8 N/m^{20,21)} である。一方 γ_S を示す熔融 BT の表面張力は、1600°C 付近で 0.4 N/m²²⁾ であり、 γ_M と比較して非常に低い値をとる。 γ_{M-S} の具体的な値は不詳であるが、 γ_M と比してこれも十分に低いと考えれば、Ni と BaO-TiO₂ の微小熔融液滴において(2)式が成立し、熔融 Ni を核としたコア-シェル型の構造が、自己組織化されると推定できる。さらに、その構造のまま冷却、固化することで BT-Ni ナノ粒子が合成されたと考える。

5. 結言

複合酸化物 BT で被覆した Ni ナノ粒子を、一段階の工程で合成する、実用的な技術を開発した。

1. 酸化ニッケル、酢酸バリウム、脱水素化した金属チタンを、混練して粉末状にした原料を、還元性の燃焼火炎中に投下することにより、平均粒径 95nm、厚さ数 nm の物質で被覆された Ni ナノ粒子を合成することに成功した。
2. Ti/Ba 比を最適化した試料において、被覆物質が BT である BT-Ni ナノ粒子であることを、X 線回折、STEM-EELS により確認した。
3. TMA により BT-Ni ナノ粒子の焼結開始温度を確認すると、800°C に達した。同径の Ni ナノ粒子と比較して 500°C 以上の向上である。
4. 還元性の燃焼火炎により、酸化ニッケルは還元されニッケル蒸気、酢酸バリウムは酸化バリウムと水酸化バリウムの蒸気、金属チタンは酸化チタンの蒸気に気化し、冷却により Ni、BaO-TiO₂ の熔融液滴を経て BT-Ni ナノ粒子が合成される。
5. BT-Ni ナノ粒子のコア-シェル型構造は、Ni、BaO-TiO₂ の熔融液滴の段階で、自己組織化により形成される。

また本技術による複合ナノ粒子の合成は、BT-Ni に限らず様々な複合ナノ粒子に展開が可能である。例えば、Si 元素を含んだ化合物と酸化ニッケルを原料とすると、SiO₂ で被覆した Ni ナノ粒子の合成も実現できている。今後、他の用途に向けても複合ナノ粒子の技術開発を行っていく。

さらに火炎気相合成法は、安価で、工業的に取り扱いきやすい技術を基本としているため、大量生産に向いている。ナノ材料のさらなる工業化が予想される将来に置いて、火炎気相合成法は、非常に実用的で、競争力の高い製造方法であると期待できる。



Figure 10. Diagram of BT-Ni formation in the process

参考文献

- 1) 五十嵐弘, 松村孝之, 三宅新一. 大陽日酸. 特許 4304221. 金属超微粒子の製造方法. 2007-07-23.
- 2) 大陽日酸. 酸素燃焼による画期的な金属ナノ粒子合成技術を開発. 大陽日酸ニュースリリース. 2014-01-14.
- 3) 櫻本裕二, 五十嵐弘, 藤本隆之, 松村孝之. 酸素燃焼法による金属ナノ粒子製造技術. JETI, 2014, **62**(7), 27-30.
- 4) Kishi, H.; Mizuno, Y.; Chaozono, H. Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors: past, present and future perspectives. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003, **42**, 1-15.
- 5) 川崎健一. スマートフォンを支えるエラセラとその周辺技術 超小型積層セラミックコンデンサの開発. マテリアルインテグレーション. 2013, **26**(3), 39-42.
- 6) 電子情報技術産業協会部品技術ロードマップ専門委員会. 2022年までの電子部品技術ロードマップ. 東京, 電子情報技術産業協会, 2013, 112-117.
- 7) Pepin J.; Borland; O'Callaghan, P.; Young, R. Y. S. W. Electrode-based causes of delaminations in multilayer ceramic capacitors. *J. Am. Ceram. Soc.* 1989, **72**, 2287-2291.
- 8) Jean, J. H.; Chang, C. R.; Chen, Z. C.; Effect of densification mismatch on camber development during cofiring of nickel-based multilayer ceramic capacitors. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997, **80**(9), 2401-2406.
- 9) 上山竜介. “積層セラミックコンデンサ用 Ni 電極ペーストの最新開発技術動向”. 積層セラミックデバイスの最新開発技術. 山本孝監修. 東京, シーエムシー出版, 2006, 49-55.
- 10) Sugimura, K.; Hirao, K.; Effect of a BaTiO₃ nanoparticle additive on the quality of thin-film Ni electrodes in MLCC. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2009, **117**(1369), 1039-1043.
- 11) Lee, J. Y.; Lee, J. H.; Hong, S. H.; Lee, Y. K.; Choi, J. Y. Coating BaTiO₃ Nanolayers on Spherical Ni Powders for Multilayer Ceramic Capacitors. *Adv. Mater.* 2003, **15**(19), 1655-1658.
- 12) Hatano, T.; Yamaguchia, T.; Sakamoto, W.; Yogo, T.; Kikuta, K.; Yoshida, T.; Tanaka, N.; Hirano, S. Synthesis and characterization of BaTiO₃-coated Ni particles. *J. Euro. Ceramic Soc.* 2004, **24**, 507-510.
- 13) 杉村健一, DIEP Nguyen Thi My, ISKANDAR Ferry, 奥山喜久夫. 噴霧乾燥法による Ni/BaTiO₃ コアシェル粒子の合成. 粉体工学会誌. 2009, **46**(11), 813-818.
- 14) Zhang, Y.; Wang, X.; Kim, J. Y.; Li, L. Uniform Coating of BaTiO₃ - Dy₂O₃ - SiO₂ Compound Nano Layer on Ni Particles for MLCC Electrode. *J. Am. Ceram. Soc.* 2013, **96**(7), 2163-2166.
- 15) Hao, Y.; Wang, X.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Li, L. A Novel Approach to the Preparation of a Highly Crystallized BaTiO₃ Layer on Ni Nanoparticles. *J. Am. Ceram. Soc.* 2013, **96**(9), 2696-2698.
- 16) 藤井隆司. 熱プラズマの産業応用における現状 4 熱プラズマによる複合微粒子の合成. プラズマ・核融合学会誌. 2000, **76**(8), 738-741.
- 17) 中山圭太郎, 木下昌弘, 渡邊周, 上村直仁, 高橋清. RF 熱プラズマ法によるコアシェル構造磁性ナノ粒子の一段合成. 粉体工学会誌, 2013, **50**(7), 27-33.
- 18) Lu Xiaogang; Jin Zhanpeng. Thermodynamic assessment of the BaO-TiO₂ quasibinary system. *Calphad*, 2000, **24**(3), 319-338
- 19) 野沢健太郎, 柴田耕一朗, 清水正賢, 稲葉晋一. 高温還元ガス気流中における粉鉱石の超高速還元技術. 神戸製鋼技報. 1996, **46**(1), 10-13.
- 20) Keene, B. J. Review of data for the surface tension of pure metals. *Int. Mater. Rev.* 1993, **38**(4), 157-192.
- 21) Mills, K. C.; SU, Y. C. Review of surface tension data for metallic elements and alloys: Part 1 - Pure metals. *Int. Mater. Rev.* 2006, **51**(6), 329-351.
- 22) 原茂太, 牧博文, 池宮範人, 萩野和己. 溶融チタン酸バリウムの表面張力と密度. *Thermophysical Properties*, 1990, **11**, 287-290.