水溶液中での高電圧放電による チタンおよびシリコン電極からの微粒子生成

安住 和久*, 金田 彩子*, 川口 稔*, 瀬尾 眞浩*

*北海道大学 大学院工学研究科(〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 目)

Formation of Microparticles from Titanium and Silicon Electrodes Using High-Voltage Discharge in Electrolyte Solution

Kazuhisa AZUMI*, Ayako KANADA*, Minoru KAWAGUCHI*, Masahiro SEO*

*Graduate School of Engineering, Hokkaido University(N13 W8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

Small particles of Ti and Si were produced using a high-voltage discharge technique in aqueous solution. A Ti or Si electrode was cathodically polarized at a cell voltage higher than 180 V in an electrolyte solution to trigger spark discharge between the electrode surface and the electrolyte solution. The spark discharge generated intense heat at the spark point and emitted melted materials into the solution. This process produced small particles of electrode materials in the solution. The particle size was in the range of ten nm to sub- μm for Ti and to $10\mu\text{m}$ for Si. XRD spectra indicated that the surfaces of the Ti particles were covered with oxide that had formed due to high-temperature oxidation in the aqueous solution. For the Si particles, XRD spectra showed only peaks attributed to Si crystals.

Key Words: Plasma-Electrode, Microparticle, Spark Discharge

1. 緒 言

水溶液中で金属あるいは半導体電極に高電圧を印加すると、電極／水溶液界面にプラズマ層が形成される。このような状態にある電極は、Hickerlingら^{1),2)}によりグロー放電電極(Glow Discharge Electrode, GDE)と名付けられ、その後関連する幾つかの研究が報告された^{3)~7)}。水溶液中の電極に高電圧を印加すると、分極の電力損失により電極温度が上昇し、電極／溶液界面に薄い水蒸気層が形成される。この水蒸気層に強電場が印加されることにより、水蒸気層内の原子／分子が電離してプラズマ層を形成する。筆者らはこのプラズマ電極からの発光スペクトルを解析し、電極および溶液中の化学種の分析および電極表面の深さ方向の元素解析測定法としての可能性を探索してきた^{8)~10)}。プラズマ層の状態は、電極の種類あるいは溶液の種類および濃度にもよるが、一般に低い放電電圧ではグローシースが電極表面を覆い、電圧が高くなるとスパーク放電が観察される。スパーク放電の際、スパーク点において多量の熱が発生し、局所的なガス(水蒸気)の噴出が観察され、またスパーク放電を続けると溶液中に沈殿物が生成した。この沈殿物をSEM観察したところ、多数の微粒子が認められた。すなわち、電極物質がスパーク放電により融解して水溶液中に放出され、急冷されて微粒子を形成したものと考えられる(図1)。ここでは、電極にTiおよびSiを用いてスパーク放電を起こし、得られた微粒子の形態および組成について調べた結果を報告する。

2. 実 験

実験装置については前報に記した^{8),9)}。電極はTi板(ニラコ社製、純度99.5%、厚さ0.5mm)あるいはp型Si板(Bドーブした単結晶ウェハ、 $10\Omega\text{cm}$)から幅1mm、長さ10~20mmの形状のものを切り出し、テフロンホルダーに固定した。電気化学セルは2電極系で、U字型のPyrexガラス管を用い、一方に試料電極、もう一方に白金対極を取り付けた。これは水の電気分解により発生する酸素と水素が同一空間内に蓄積するのを防ぐためである。電解質水溶液は、スペクトル測定時にはグロー放電状態を得やすい $0.1\text{mol dm}^{-3}\text{NaHCO}_3$ を、微粒子生成時にはスパーク放電が起こり

Fig. 1 Setup for experiments.

やすい $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ を用いた。分極には直流電源(菊水電子工業社製 PAN250-2.5 型, 263 V, 2.5 A)を用いた。プラズマ電極からの発光スペクトル測定には市販の分光器(リッテラ応用工学社製 MC-10N 型)を改造したマルチチャンネル同時測光型分光器を用いた。測光波長範囲は 260~720 nm であった。なお回折格子で発生する 2 倍高調波を分別するため、波長 400 nm にカットオフ波長をもつフィルタを入れた場合、入れない場合のスペクトルをそれぞれ測定し、比較した。放電後の試料表面観察および沈殿物の観察には FE-SEM(JEOL 社製 JSM-6300F 型)を、沈殿物の組成分析には XRD(日本フィリップス社製 X'pert-MPD 型, 線源 Cu-K α)を用いた。

3. 結果および考察

Ti 試料電極を NaHCO_3 水溶液に浸漬してセル電圧 180 V で電解し、グロー放電状態とした。図 2 にグロー放電状態の Ti 電極の発光スペクトルを、また表 1 に本系で生じると思われる化学種の発光線の波長を示す。スペクトル中には溶液由来の Na および OH^{(11), (12)}, 電極由来の Ti^{(13), (14)} の発光線が観察された。なお 590 nm 付近の Na の発光はかなり強いため飽和している。各発光線がかなりブロードなのは、微弱な光を取り込むために分光器の入射スリットを大きめに開口したためである。Ti の発光線が観察されたことから、電極表面が電位勾配の大きなプラズマシース内で加速された荷電粒子の衝撃によりスパッタされ、Ti 原子がプラズマ層中に放出されたことが示唆される^{(8), (9)}。

NaHCO_3 水溶液中では、放電電圧を図 1 の測定を行った 180 V からさらに高くすると電極が赤熱し、電極温度ならば

Fig. 2 Light emission spectra from a glow discharge Ti electrode at 180 V in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{NaHCO}_3$ solution. The dotted lines were measured with a UV (400 nm)-cut filter to eliminate overtone spectral bands lower than 400 nm.

Table 1 Wavelengths of light emission from possible excited chemical species.

Atom or radical	Wavelength λ / nm
H	656.28, 486.13, 434.05*, 410.17*
O	700.22*, 645.61*, 645.46*, 645.37*, 436.83*
OH	280-290, 305-330
Na	589.59, 589.0, 568.82, 568.27
Ti	500.70, 499.95, 499.11, 498.17, 365.35, 364.27, 363.55, 338.38, 337.28, 336.12, 334.90
Si	390.55, 288.16, 252.85*, 251.61*, 250.69*

*not observed

にプラズマ相の温度が上昇するため各元素に対応する発光線はさらにブロードになるとともに、スパッタリングによる電極の消耗が促進された。また電圧の上昇とともにスパーク放電も起こるようになるが、スパークの規模が大きいため電極自体の融解あるいはそれによる変形が観察された。以上の結果より、 NaHCO_3 水溶液は、グロー放電発光分析には適しているものの、微粒子生成に有利な微小スパーク放電条件を得るのには適さないことがわかった。さまざまな電解質水溶液について調べたところ、 H_2SO_4 水溶液中では安定なグローシースが形成されにくい反面、微小スパーク放電が起こりやすいことがわかった。このため、微粒子生成実験は H_2SO_4 水溶液中で行うこととした。なお、 H_2SO_4 水溶液中におけるスパーク放電状態では多量の気泡が発生したため、光強度が変動して安定な分光測定ができなかった。

図 3 a は、Ti 試料を H_2SO_4 水溶液に浸漬して 180 V で 600 s スパーク放電状態を続けた後の Ti 表面の SEM 像である。分極前には長方形だった試料がかなり変形していること

Fig. 3 FE-SEM image of Ti electrode surface (a), magnified image of a hole (b), and precipitated particles (c) found in the solution after spark discharge at 180 V of cell voltage for 600 s in $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution.

がわかる。特に底部の消耗が著しいが、これは位置的に対極に近い部分でスパーク放電が起こりやすいためである。また表面に多くの孔が観察された。図3 bは孔のひとつを拡大したSEM像である。孔径は数 $10\mu\text{m}$ で、スパーク放電により融解したTiが放出された跡であると考えられる。スパーク放電後セルの底部にわずかな沈殿物が生成した。この沈殿物をフィルタで濾しとったものをSEM観察した結果を図3 cに示す。沈殿物は直径数 10nm から数 μm の球状の物質からなっている。これらの結果から、スパーク点で融点(1998 K)以上に達したTiは溶融状態で電極から水溶液中に急激に放出され、密度の高い溶液に衝突し微細な破片に分解してから表面張力で球状となり、冷却・固化したと考えられる。図3 bでは溶融したTiの噴出跡と考えられる孔の周囲にこれらの断片が付着して固化した粒子状の突起が多数観察される。生成した微粒子は高温の水溶液環境(または水蒸気環境)に曝されるため、表面は酸化を受ける。図4に、沈殿物のXRDスペクトルを示す。リファレンス¹⁵⁾との比較より、これらの粒子はアナターゼ、ルチル、およびブルッカイト型 TiO_2 を含んでいることがわかった。粒子の断面構造を観察していないため酸化物層の厚さは不明だが、XRDスペクトルに金属Tiのピークが現れていないことから、微粒子の表面は比較的厚い酸化物によって覆われていると考えられる。したがって、サイズの小さな微粒子は内部まで完全に酸化されている可能性がある。さまざまな結晶形のTi酸化物が存在す

Fig. 4 XRD spectra of Ti particles.

Fig. 5 Light emission spectra from a glow discharge Si electrode at 263 V in $0.1\text{ mol dm}^{-3}\text{NaHCO}_3$ solution. The dotted lines were measured with a UV (400 nm)-cut filter to eliminate the overtone spectral bands lower than 400 nm.

るのは、Ti微粒子が融解／放出される過程でさまざまな温度条件で酸化されたためと推定される。

図5は NaHCO_3 水溶液でセル電圧263 Vで測定されたSi電極のグロー放電発光スペクトルである。Si電極は金属電極と比較して電気伝導性が低いため、放電状態を達成するための電圧が相対的に高くなる。発光スペクトルには溶液に含まれる元素とSiに帰属される発光線が観察された。 H_2SO_4 水溶液でスパーク放電した後のSi電極のSEM像を図6 a, bに示す。Ti電極と比較して表面の孔のサイズが $100\mu\text{m}$ 程度と大きい。これはSiの融点(1687 K)がTiよりも低いこと、放電電圧が高いためスパークによる発熱が大きいことによると考えられる。孔の周辺および内部には、溶融したSiが放出される途中で固化したと考えられる球状の固まりが観察された。また孔が比較的等間隔に並んでいるが、これはスパーク放電点の周囲が酸化されて電気伝導性が低下したため、次のスパーク点は離れた箇所で行われるためと考えられる。長時間電解するとほとんどの表面が酸化されるため、ス

Fig. 6 FE-SEM image of Si electrode surface (a, b) and precipitated particles (c) found in the solution after spark discharge at 263 V of cell voltage for 600 s in $0.05\text{ mol dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ solution.

Fig. 7 XRD spectra of Si particles.

パーク放電が起こらなくなった。生成した Si 微粒子の SEM 像を図 6 c に示す。Ti と比較して粒子のサイズは大きく、10 nm～10 μm の範囲でばらついていた。また完全に球状ではなく、いびつな形状のものも多い。図 7 に示した XRD スペクトルでは、Si のピークは観察されたものの Si 酸化物のピークは観察されなかったことから、Si 微粒子表面の酸化物層は比較的薄いものと推定される。Si 微粒子表面があまり酸化されていないのに対して Si 基板表面がかなり酸化されたのは、放電中長時間にわたって高温の水蒸気環境に曝されたためであろう。

Si 微粒子に関して、粒子サイズの制御を目的として微粒子形態の放電電圧依存性を調べたところ、放電電圧とともに粒子径が大きくなる傾向が認められたが、依然として径の小さな粒子も生成しており、粒子径の分布に対する放電電圧の影響はあまりないようであった。また比較のために融点の低い Cu 電極(1084.5 K)を用いて微粒子生成を試みたが、電極表面が比較的融解しやすいため溶融状態の電極物質を噴出させてくく、沈殿物に占める微粒子以外の電極断片および不定形の固形物の割合が多くなる等の問題があった。

4. 結 論

水溶液中で Ti および Si を高電圧スパーク放電することにより、直径数 10 nm～数 10 μm 程度の微粒子を得ることができた。XRD の結果より、Ti 微粒子の表面は複数の結晶形

の酸化物で比較的厚く被覆されているが、Si 微粒子に関しては酸化物層の厚さは比較的薄いと推定された。本手法はスパーク放電という現象を利用しているが、放電電圧を変えることによる粒径分布の制御は困難であった。このため、生成した微粒子の粒径を揃えるためにはフィルタリングなどの後工程を必要とするなどの課題が残る。

(Received April 5, 2005 ; Accepted September 26, 2005)

文 献

- 1) A. Hickling and M. D. Ingram ; *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 783 (1964)
- 2) A. Hickling, in *Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 6*, J. O' M. Bockris and B. E. Conway, Editors, Butterworths, London, p. 329 (1971)
- 3) S. K. Sengupta and O. P. Singh ; *J. Electroanal. Chem.*, **301**, 189 (1991)
- 4) S. K. Sengupta, R. Singh, and A. K. Srivastava ; *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2209 (1998)
- 5) S. A. Campbell, V. J. Cunnane and D. J. Schiffrin ; *J. Electroanal. Chem.*, **325**, 257 (1992)
- 6) T. Mizuno, T. Ohmori and T. Akimoto ; *Proc. 7th Int. Conf. Cold Fusion*, ENCO, Salt Lake City, p. 253 (1998)
- 7) K. Kobayashi, Y. Tomita and M. Sanmyo ; *J. Physical Chemistry B*, **104**, 6318 (2000)
- 8) K. Azumi, T. Mizuno, T. Akimoto and T. Ohmori ; *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3374 (1999)
- 9) K. Azumi, M. Seo and T. Mizuno ; *Electrochemistry*, **67**, 349 (1999)
- 10) K. Azumi, M. Kawaguchi and M. Seo ; *Hyomen-Gijutsu*, **52**, 155 (2001)
- 11) T. I. Quickenden, A. Irvin and D. F. Sangster ; *J. Chem. Phys.*, **69**, 4395 (1978)
- 12) S. Hashimoto, Y. Matsumi and M. Kawasaki, *Chem. Phys. Lett.*, **200**, 624 (1992)
- 13) G. R. Harrison (dir.) ; *Wavelength Tables*, The M. I. T. Press, Cambridge (1969)
- 14) P. W. B. Pearse and A. G. Gaydon ; *The Identification of Molecular Spectra (Fourth Edition)*, Chapman and Hall, London (1984)
- 15) JCPDS File, 21-1272, 21-1276, 29-1360, 44-1294, 41-111, 27-1402, 39-1425, 45-112, 45-1374, 46-1045, 50-511, 50-1431, 50-1432