

# 材料開発と粒子複合化技術

Nakamura Keitarou  
(株)日清製粉グループ本社 中村 圭太郎

技術本部 生産技術研究所 粉体研究室 室長  
〒356-8511 埼玉県ふじみ野市鶴ヶ岡5-3-1  
☎049-264-6211

## ●はじめに

ナノ粒子は光学特性、電子特性、磁気特性、触媒特性、融点降下など、バルク金属とは異なる性質を発現するため、様々な分野での応用が検討されている<sup>1)</sup>。金などの貴金属ナノ粒子はサイズにより光吸収特性が変化するため、古くからステンドグラスなどに用いられてきたが、最近では光エレクトロニクス材料としての研究も進められている。またFeなどの磁性金属ナノ粒子には $Fe_3O_4$ な

どの磁性酸化物に比べて、飽和磁束密度が高いなどの特徴があるため、記録材料、センサー、MR流体、モーターやアンテナの材料、MRI造影剤やDDSによる温熱療法などに利用できると期待されている。その一方で、金属ナノ粒子をCVDやガス中蒸発法などの気相法で作製すると、酸化物に比べて融・沸点が低いことや展・延性を有するために粒子同士の融着・凝集を生じやすく、また遷移金属の場合には微細化によって表面積が大きくなり、酸化(発火・燃焼)を生じやすくなるため、なんらかの方法で表面を被覆して、これらの現象を防止する必要がある。

筆者らは高周波(Radio-Frequency:以下RFと略)熱プラズマを熱源に利用して、ナノ粒子の製造に関する検討を行なっている<sup>2)~4)</sup>。この方法は、様々な雰囲気の高温場が利用できるため、ほかの製法では得られない高融点材料や、準安定相、非平衡相などの様々なナノ粒子を得る方法として期待されている。本稿では、コアシェル構造型粒子、特に磁性ナノ粒子を熱プラズマ法で一段合成した例や得られた粒子の特徴およびそれらの後処理して特性を改善させた例について紹介する。

## ●RF熱プラズマの特徴<sup>2)~4)</sup>

RF熱プラズマ装置の概略図を図1に示す。装置は高周波電源、トーチ、チャンバーおよび製品回収フィルターから構成されている。また、トーチ

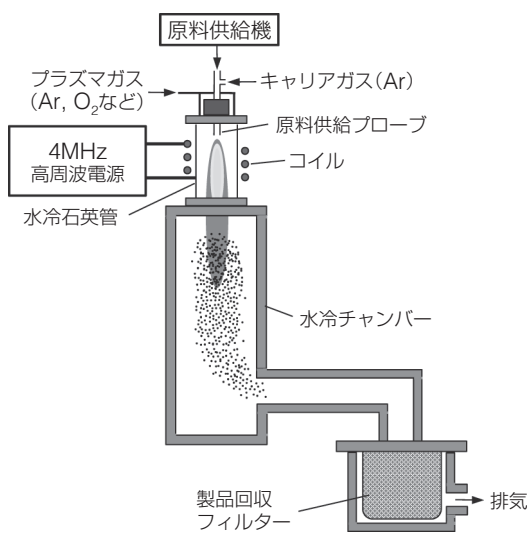


図1 RF熱プラズマ装置の概略図

チ部は主に、水冷構造の石英管、原料を供給するプローブおよび高周波電流が流れるコイルで構成されており、コイルに高周波電流を印加すると、電磁誘導により内部のArガスが放電・加熱され熱プラズマが発生する。この熱プラズマは、①内部に10,000℃以上の高温領域が存在する、②高温領域で数10ms程度の滞留時間が得られる、③ $10^5 \sim 10^7$  K/sの急冷現象を生じる、ことが明らかになっている。また、外部コイルからの誘導加熱(無電極放電)で発生させるため、④電極などに由来する不純物の混入がない、⑤不活性、酸化および還元などの雰囲気を選択できることも特徴として挙げられる。ナノ粒子は、原料をこの熱プラズマ内に供給し、それらが完全に蒸発した後に、下流の低温領域で蒸気を急冷・凝縮することで得られるが、熱プラズマ法では火炎法などと異なり、酸素を含まない還元性の超高温反応場を利用できるため、以降で紹介するようにほかの手法では作製が困難な、金属コア-酸化物シェル型構造のナノ粒子を一段合成することが可能である。

### ● ナノ粒子の作製方法<sup>2)~4)</sup>

熱プラズマ法では、まずアルゴンガス存在下でArプラズマを発生させた後に、種々の反応性ガスを添加して、様々な反応性熱プラズマを発生させる。

原料はプローブを通してプラズマに供給するが、粉末や溶液、スラリーなど様々な形態の原料を用いることができる。なお、ナノ粒子の詳しい製法や粒子径の制御方法については、すでに本誌においても報告しているので、そちらを参照されたい。

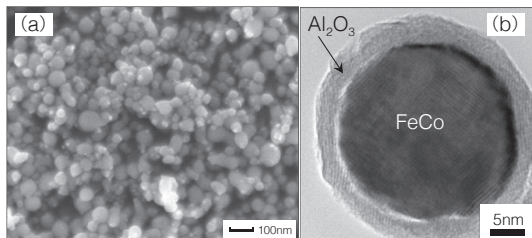


図2 RF熱プラズマ法によるFeCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子

### ● コアシェル構造ナノ粒子

#### 1. 作製方法<sup>2), 4)</sup>

筆者はこれまでも、イットリア安定化ジルコニアなどの複合酸化物を作製し、イットリア濃度により結晶相が制御できることや、ナノ粒子レベルで複合化されていることを確認してきたが、ここではコアシェル構造型ナノ粒子の作製を紹介する。

アルゴンと水素の混合ガス(Ar-H<sub>2</sub>)で発生させた熱プラズマに、コアとなる金属(Fe, Co)およびシェルとなる酸化物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の混合粉を導入して、得られたナノ粒子のSEM写真を図2(a)、TEM写真を図2(b)に示す。SEM写真から得られたナノ粒子は、融着せずに独立した球形ナノ粒子であり、おおむね50nm以下のサイズであることが分かる。またTEM写真による拡大像では、コアシェル構造が確認でき、表面被覆物質の膜厚は2~3nm程度であった。図3に作製直後および3か月間、大気中で放置した後のナノ粒子のXRDを示す。いずれの場合も、酸化物に起因するピークは見られず、FeCo合金であることが分かる。通常の表面被覆処理を施さないFeCoナノ粒子は、大気中で急激に酸化するが、本検討のナノ粒子は非常に安定であることから、ほぼすべての粒子はFeCoがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で完全に被覆されたコアシェル構造を形成していると考えられる。なお、コアシェル構造

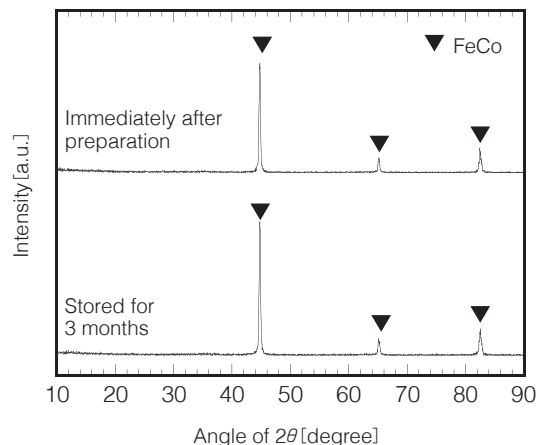


図3 FeCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子の安定性

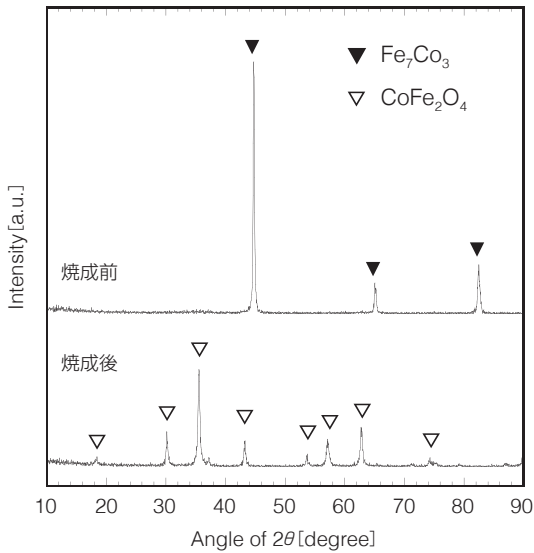


図4 熱処理によるコア金属の参加

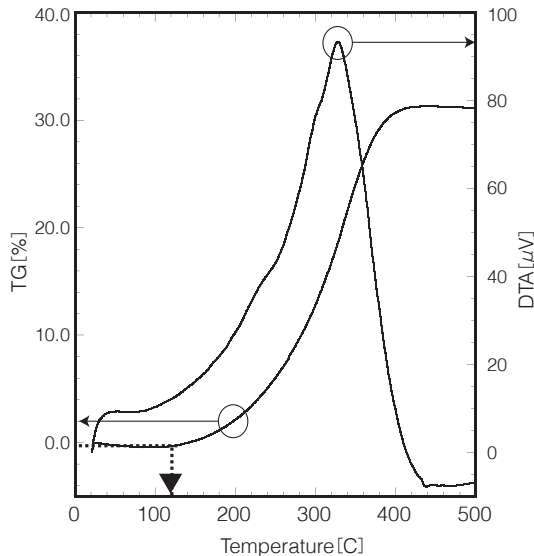


図5 FeCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子の熱分析

型ナノ粒子の生成機構については、文献<sup>5)</sup>に報告しているのので、そちらを参照されたい。

## 2. コアシェル構造ナノ粒子の反応性

上述のFeCoがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で被覆されたコアシェル構造ナノ粒子を300℃・2時間、大気中で焼成した場合のXRDを図4に示す。焼成後にはFeCo金属に由来するピークは全く見られず、全てCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に由

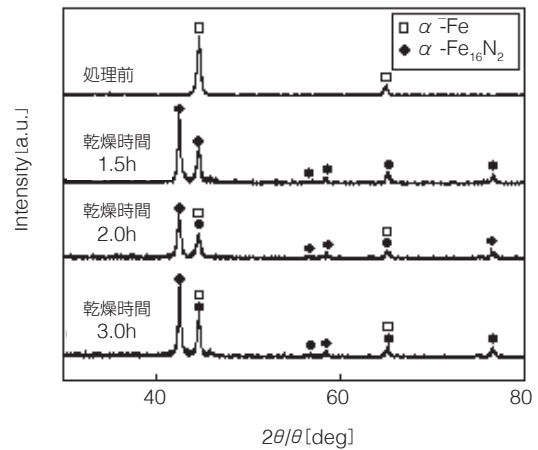


図6 乾燥時間と窒化処理の関係

来するものしか確認できないことから、コア部分の金属は上述の焼成条件で、完全に酸化することが分かる。FeCo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コアシェル構造ナノ粒子の大気雰囲気における熱分析結果を図5に示す。金属コアの酸化による緩やかな熱重量増加が120℃～400℃で生じていることが分かる。したがって、本手法で作製した金属-酸化物コアシェル構造ナノ粒子は、室温では酸化物シェルの存在により金属コアは安定であるが、120℃以上の温度領域では酸化物シェル中をガスが拡散し、金属コアを反応させることが可能である。

## 3. コアシェル構造ナノ粒子の応用例<sup>6)</sup>

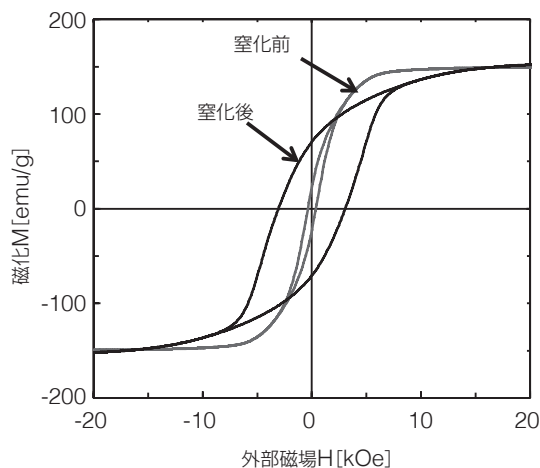
コアシェル構造型ナノ粒子の金属コア部分は、120℃以上の雰囲気において反応することが示唆されたため、得られたナノ粒子は用途に合わせた熱処理を施すことで、新たな特性を発現させることも可能である。ここでは原料にFeおよびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合粉末を用いて作製したナノ粒子(Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の窒化処理について紹介する。ナノ粒子を流動層型反応器に充填し、300℃の水素ガス気流中で乾燥し、その後145℃のアンモニアガス気流中で10時間窒化処理を行った。水素ガスによる乾燥時間の違いが、窒化へ及ぼす影響を図6に示す。乾燥時間が1.5時間の場合にはFeのピークは見られず、全てFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>に由来するピークしか現れていないため、コア部分のFeは完全に窒化していることが分かる。一方、乾燥時間が増加したものは、窒化

が完全には進行していない。これは乾燥処理により粒子同士が焼結し、アンモニアガスが拡散する酸化物シェルが減少したことや、加熱によってシェル部分の密度が増加し、ガスが拡散しにくくなることなどが原因と考えられる。

振動試料型磁力計を用いて測定した窒化処理前の $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ および窒化処理後の $\text{Fe}_{16}\text{N}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の磁気特性評価を図7に示す。窒化前に比べて、窒化処理によって得られた $\text{Fe}_{16}\text{N}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の保磁力は約8.5倍であり、コアシェル構造ではない現行の窒化鉄粒子の保磁力と比べても約1.5倍という高い値を示している。この高い保磁力は $\text{Al}_2\text{O}_3$ シェル層の存在が $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の磁気異方性に影響したものと考えられる。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ シェルの割合が10wt%程度であるにもかかわらず、飽和磁化の値は現行の窒化鉄粒子の値に比べて、20%程度も低い値を示している。図4のXRD測定では、いずれの場合にも酸化鉄のピークは確認できなかったが、コア部分のFe原子L殻についてのXAFS分析では、窒化処理前後のいずれについても、コア部分の表面では酸化鉄に起因するピークが確認できたため、この酸化鉄の存在により、飽和磁化の値が低下したと考えられる。

●**おわりに**

熱プラズマ法を利用し、コアシェル構造型ナノ粒子の作製が可能であること、さらに後処理によって新たな特性を発現できる例を示した。また今回は示さなかったが、酸化物による表面被覆は、分散や塗布などのハンドリング特性にも影響を及ぼす知見も得られている。ナノ粒子を製品に用いる際に、合成段階から最終製品の性能に合わせた粒子設計をすることによって、短期間での開発や性能の大幅な向上、プロセスの簡略化によるコストダウンなども可能になると考えられる。熱プラズマ法は他の手法に比べて加工コストが高いが、火炎法などと異なり、高周波電源部分をパルス変調することによって、反応場をミリ秒オーダーで時間的に制御することもできるため、より組成や粒子径を均一にすることや、新機能を発現するナノ粒子の合成が期待される。



	飽和磁化 $M_s$ [emu/g]	保磁力 $H_c$ [Oe]
窒化前	152	360
窒化後	158	3070
既存 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$	200~240	2000~2400

図7  $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の窒化処理による磁気特性変化

参考文献

- 1) 柳田博明監：微粒子工学体系第1巻～基本技術～、(フジ・テクノシステム)、PP.637～764(2001)。
- 2) 中村圭太郎、湯蓋一博：熱プラズマ法による粉体加工技術、粉体工学会誌、40、PP.30～38(2008)。
- 3) 中村圭太郎：ナノ粒子製造技術(高周波プラズマ法)による様々な製造例、工業材料、62[12]、PP.33～36(2014)。
- 4) M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito and T. Yokoyama, ed : Nanoparticle Technology Handbook 2nd ed., PP.612～618, Elsevier (2012)
- 5) 中村圭太郎、木下晶弘、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、50、PP.495～501(2013)。
- 6) T. Ogi, A. B. D. Nandiyant, Y. Kisakibaru, T. Iwaki, K. Nakamura and K. Okuyama, Facile synthesis of single-phase spherical  $\alpha$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  core-shell nanoparticles via a gas-phase method, J. Appl. Phys., 113, 164301(2013)