

6-2. 熱プラズマ法による複合ナノ粒子の製造技術

渡邊 周*

1. はじめに

粒子の表面を異なる物質で被覆するなどの複合化は、耐吸湿性や耐溶解性等を向上させてコア部分の変化を抑えることや、帯電や親水・疎水性等といった表面特性を付与することもでき、さらには安価な粒子表面にのみ高価な物質を付与することによって使用量を削減できるといった利点もあるため、食品、医薬、化粧品、トナー、電池材料等といった幅広い業界において利用されている技術である。

大きさがナノオーダーの粉体であるナノ粒子においてもこれらの技術は活用されており、湿式でナノ粒子を作製する際に保護材の側鎖部分の構造を溶媒に応じて変えることで分

散性を高めることなどが行われている¹⁾。

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っている^{2,3,4)}。この方法は、さまざまな雰囲気の高温場が利用できるため、他の製法では得られない高融点材料や、準安定相、非平衡相などのさまざまなナノ粒子を得る方法として期待されている。しかし CVD やガス中蒸発法などの気相法で金属などの反応性が高い物質のナノ粒子を作製すると、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、これらの現象を防止するために何らかの方法で粒子表面を異なる物質と複合化させ、耐酸化性を高める必要がある。そこで本稿では、コアが金属、シェルが酸化物のコアシェル構造型ナノ粒子、その中でも、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期待されている磁性ナノ粒子を RF 熱プラズマ法で一段合成した

例や得られた粒子の特徴、およびそれらを後処理して特性を改善させた例について紹介する。

2. RF 熱プラズマの特徴^{2,3,4)}

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 RF 熱プラズマが発生する。

この RF 熱プラズマは、①内部に 10,000 °C 以上の高温領域が存在する、②高温領域で数十 ms 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電極等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が選択できる、ことも特徴として挙げられる。

ナノ粒子は、原料をこの RF 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、RF 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他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。

3. ナノ粒子の作製方法^{2,3,4)}

RF 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

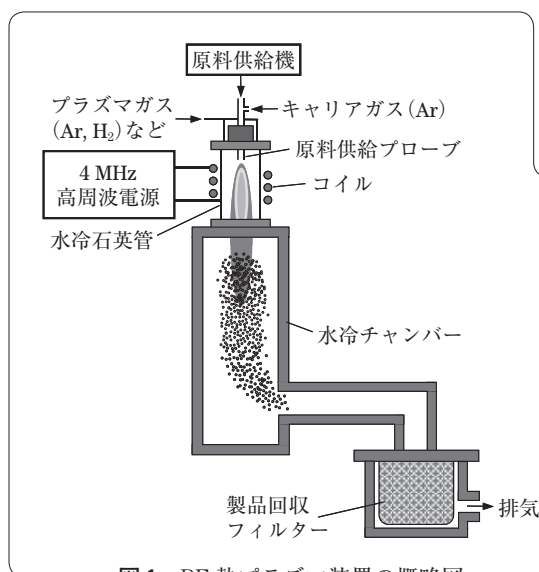
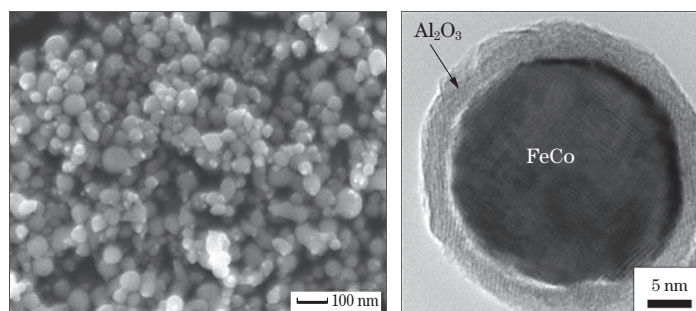


図 1 RF 熱プラズマ装置の概略図



(a) SEM 画像

(b) TEM 画像

図 2 RF 熱プラズマ法による FeCo/Al₂O₃ ナノ粒子

添加して、さまざまな反応性 RF 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、スラリーなどさまざま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、すでに報告しているので、そちらを参照されたい。

4. コアシェル構造ナノ粒子

4-1. 作製方法^{2,4)}

アルゴンと水素の混合ガス (Ar-H₂) で発生させた RF 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 (Al₂O₃) 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、概ね 50 nm 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 2~3 nm 程度であった。また、作製直後および3ヵ月間、大気中で放置した後の XRD 測定でも酸化物に起因するピークは得られず FeCo 合金であることを確認できている。なお、コアシェル構造型ナノ粒子の生成機構については、文献⁵⁾に報告しているので、そちらを参照されたい。

4-2. コアシェル構造ナノ粒子の応用例⁶⁾

コアシェル構造型ナノ粒子の金属コア部分を用途に合わせて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 Al₂O₃ の混合粉末を用いて作製したコアシェル構造ナノ粒子 (Fe-Al₂O₃) 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

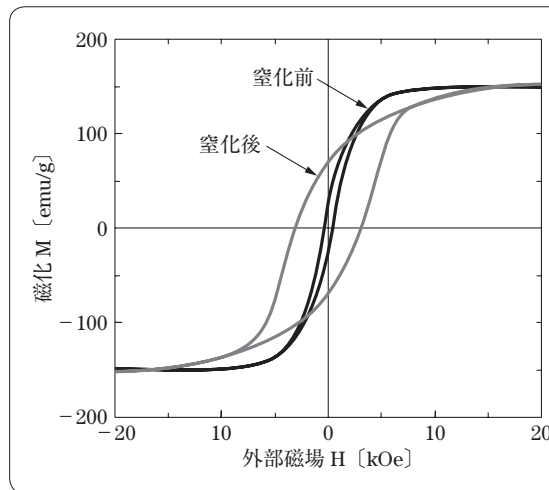


図 3 Fe/Al₂O₃ ナノ粒子の窒化処理による磁気特性変化

を行った。今回作製したナノ粒子を用いて水素ガスによる乾燥時間を最適化すると、コア部分の Fe を全て Fe₁₆N₂ へと完全に窒化できることが分かっている。

振動試料型磁力計を用いて測定した窒化処理前の Fe-Al₂O₃ および窒化処理後の Fe₁₆N₂-Al₂O₃ ナノ粒子の磁気特性評価を図 3 に示す。窒化前に比べて、窒化処理によって得られた Fe₁₆N₂-Al₂O₃ 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 Al₂O₃ シェル層の存在が Fe₁₆N₂ の磁気異方性に影響したものと考えられる。

一方、Al₂O₃ シェルの割合が 10 wt % 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。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。

5. まとめ

RF 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。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。RF 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。

(引用・参考文献)

- 1) 米澤徹監：金属ナノ粒子の合成・調整、コントロール技術と応用展開、(技術情報協会), 41-50 (2004)
- 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**, 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], 33-36 (2014)
- 4) M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito and T. Yokoyama, ed., *Nanoparticle Technology Handbook 2nd ed.*, 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**, 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 α' -Fe₁₆N₂/Al₂O₃ core-shell nanoparticles via a gas-phase method, *J. Appl. Phys.*, **113**, 164301 (2013)