

第2部 セラミックスと粉体技術

熱プラズマ法による セラミックスナノ粒子の作製

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 e-mail nakamura.keitaro@nisshin.com

はじめに

セラミックスナノ粒子は、酸化チタンや酸化タングステンなどが光触媒として、酸化ジルコニウムなどは光学材料としてすでに多く利用されている。これらの材料は液相法で比較的容易に作製できるため、様々な製法に関する検討が行われている¹⁾が、酸化物以外のセラミックスナノ粒子(炭化物、窒化物など)に関しては、液相法で作製することは困難であり、固相法ではバルクサイズのものを作製できるものの、粉碎によってナノサイズの粒子を得ることは難しい。そのため、何らか

の熱源で気化させた原料蒸気を化学反応や物理的冷却によって凝縮させて粒子を得る手法(気相法)は、セラミックスナノ粒子の製法として非常に有効と考えられる²⁾。

気相法では、原料を蒸発させる熱源として火炎、レーザー、電気炉、プラズマなどが用いられるが、筆者らは高周波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。この方法は、装置コストおよびランニングコストが高いという問題があるが、他の熱源では得られない高温、高活性雰囲気および急冷プロセスを活用できるため、他の製法では得られない高融点材料や、準安定相、非平衡相など様々なナノ粒子の作製が期待できる。本稿では、一部ではあるが熱プラズマを利用して作製したナノ粒子について紹介する。

RF熱プラズマの特徴

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流すと、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10,000K以上の高

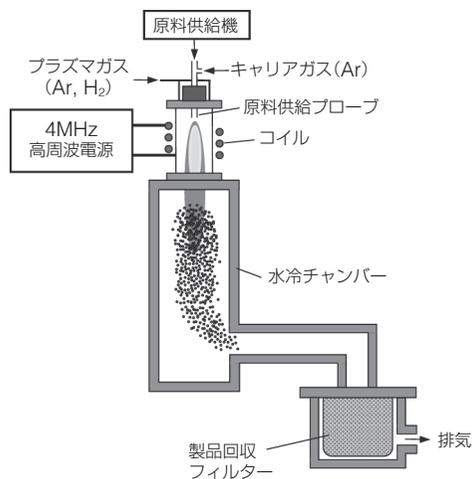


図1 RF熱プラズマ装置の概略図

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 $10^5\sim 10^7\text{K/s}$ 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、熱プラズマ法では様々な雰囲気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種々のナノ粒子を得ることが可能である。

ナノ粒子の作製方法

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⁷⁾。

ナノ粒子の作製例

1. 単相セラミックスナノ粒子^{3), 5)~10)}

金属や酸化物の原料を、酸素を添加したプラズマ(Ar-O₂)に供給することにより、Al₂O₃、TiO₂、SiO₂などの酸化物を得ることができる。また、各種金属の酸化物標準生成自由エネルギー変化(ΔG)が、水素の ΔG より小さい場合には、Ar-H₂プラズマを用いた場合でも還元されることはない。

図2には同じTiO₂原料粉末をAr(不活性)、Ar-O₂(酸化性)、Ar-H₂(還元性)プラズマに供給して得られたナノ粒子のX線回折(XRD)パターンを示す。一般的にTiO₂を気相合成する際に酸化雰囲気ではアナターゼ相が、還元雰囲気ではルチル相が生成することが知られているが、熱プラズマ法で作製したTiO₂ナノ粒子も同様にArプラズ

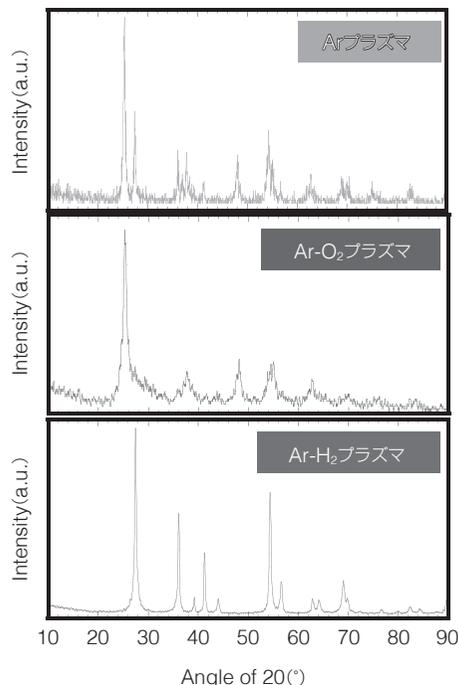


図2 プラズマ雰囲気によるTiO₂ナノ粒子の結晶相制御

マでは混相になっていたものが、酸化および還元雰囲気に変えることによりアナターゼ相およびルチル相を選択的に作製できることが分かる。

超硬材料である窒化物や炭化物は、粉碎などで微細化ができない上に、湿式法でもナノ粒子を作製することができない。しかしながら、熱プラズマ法では雰囲気を制御した超高温反応場が得られることから、これらのナノ粒子を作製することができる。窒化物を作製する場合、反応性の高い窒素ラジカルを発生させるには5,000K以上の高温場にする必要があるが、熱プラズマ法では容易に超高温場が得られるため、窒素をArに添加したプラズマにAlやTi金属原料を投入し、AlNやTiNナノ粒子を作製できる。

炭化物ナノ粒子を作製する場合には、炭化反応に必要な炭素源の存在が必要であるが、3,000K以上の熱プラズマ場では炭素は非常に強力な還元性を示すため、ほとんどの金属酸化物を金属に還元でき、さらに余剰の炭素が存在すると、還元された金属と炭化反応を生じて炭化物ナノ粒子を得ることができる。そのため、炭素源となるアルコー

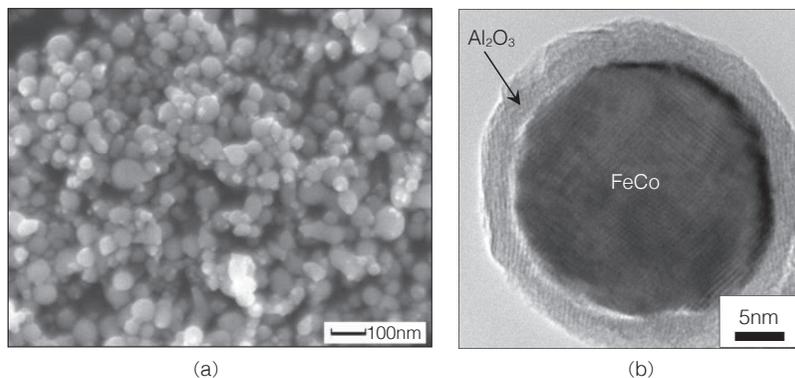


図3 熱プラズマ法による FeCo/Al₂O₃ ナノ粒子⁴⁾

(©2014 The Society of Powder Technology, Japan)

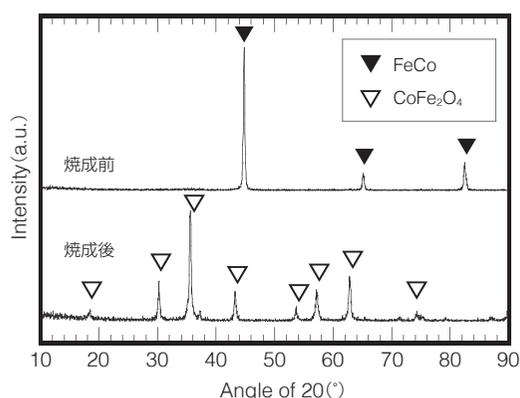


図4 コア-シェル構造ナノ粒子の熱処理による酸化

ルに種々の酸化物を混合したスラリー原料を Ar-H₂ プラズマに供給して ZrC などの様々な炭化物ナノ粒子の作製が検討されている。

フッ化物、硫化物およびホウ化物のナノ粒子は、Ar プラズマにこれらの粉末をそのまま原料として供給することにより ZrB₂、MgF₂、CaF₂、CaS などのナノ粒子を作製することが可能である。

2. 複合セラミックスナノ粒子^{4)~10)}

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、チタン酸バリウム同族ナノ粒子の作製において、添加物により結晶性が向上すること、さらに粒子レベルでこれらの酸化物が複合化されていることを報告してきたが、ここではコア-シェル構造型ナノ粒子について述べる。

アルゴンと水素の混合ガス (Ar-H₂) で発生させた熱プラズマに、金属 (Fe、Co) および酸化物

(Al₂O₃) の混合粉を導入して得られたナノ粒子の SEM 写真を図 3 (a)、TEM 写真を図 3 (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 以下のサイズであり、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 程度であることがわかる。また、得られたナノ粒子のコア部分は FeCo 合金、シェル部分は Al₂O₃ であることが、結晶相や組成分析から明らかになっている。コア-シェル構造型ナノ粒子の合成については、すでに報告⁴⁾しているのでそちらを参照されたい。

上述の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。コア-シェル構造型 FeCo-Al₂O₃ ナノ粒子の大気中における 300℃・2 時間での焼成前後の 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 CoFe₂O₄ に由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し、コア-シェル構造型 CoFe₂O₄-Al₂O₃ ナノ粒子が得られることが分かる。

● 後処理による機能の発現

前章では、熱プラズマ法を用いた様々なセラミックスナノ粒子の作製について述べたが、これらナノ粒子材料を実用化するには、粒子サイズの均一化や表面修飾処理による分散・塗布特性の制御などの粉体ハンドリング技術を駆使する必要がある。

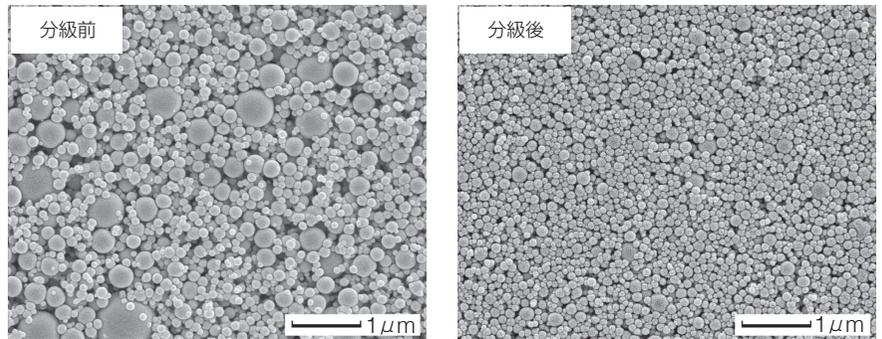


図5 乾式遠心分級による Al_2O_3 粒子中の粗粉除去

ある。ここでは、サイズの均一化(分級)について紹介する。

粒子径の揃ったナノ粒子を熱プラズマ法で作製することは技術的に大きな課題の一つであるが、制御の複雑化や生産性低下を招くことが多いため、量産までを考慮すると得られた幅広い粒子径分布を有するナノ粒子群から所望のサイズの粒子を分級することも有効であると考えられる。表面活性が高いナノ粒子は非常に凝集しやすいため、これまでは様々な分散・安定化手法を駆使できる湿式での分級が行われてきたが、最近では、乾式の遠心分級法を用いたサブミクロンサイズ領域での高精度分級も可能になってきている¹¹⁾。

図5に、アルミナ(Al_2O_3)粒子の分級前後のSEM写真を示す。分級処理粉には、200nm以上の粒子は見られず除去できていることから、塗布などの操作を行う際に、均一な薄層膜が得られることなどが期待できるしたがって、積層セラミックコンデンサや全固体電池などの粒子積層プロセスにおいて、プラズマ法による粒子作製と分級処理の組合せはハンドリング性の向上や特性の改善に有効であると考えられる。

● おわりに

熱プラズマ法による様々なセラミックスナノ粒子の作製について紹介した。これらのナノ粒子は、光触媒、光学材料や磁性材料などへの応用が検討されている。熱プラズマ法は他の手法に比べて加工コストが高いが、通常の方法では合成が困難なナノ粒子も作製でき、また焼成や分級などの後処理を施すことによって特性やハンドリング性を改善することも可能である。

参考文献

- 1) 柳田博明監修：微粒子工学体系第1巻～基本技術～、(フジ・テクノシステム)、637～764(2001)
- 2) 粉体工学会編、粉体工学叢書第2巻～粒子の生成～、(日刊工業新聞社)、p.16-136(2005)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 中村圭太郎：プラズマプロセスによるナノ粒子合成と応用、エアゾル研究、29、pp.98～103(2014)
- 6) 中村圭太郎：熱プラズマ法によるナノ粒子合成、化学工学、78、pp.326～329(2014)
- 7) 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)
- 8) 中村圭太郎：熱プラズマ法による複合ナノ粒子の製造技術、工業材料、63、11、pp.71～74(2015)
- 9) 中村圭太郎：材料開発と粒子複合化技術、工業材料、65、11、pp.52～55(2017)
- 10) 中村圭太郎：熱プラズマ法によるナノ粒子の合成とその応用、自動車技術、72、6、pp.112～119(2018)
- 11) 小澤和三：サブミクロン粉体における高精度乾式分級技術、粉体技術、9、pp.855～858(2017)