

〔解説一分野別〕

高周波熱プラズマ法によるナノ粒子製造技術

日清エンジニアリング株式会社 秋山 聡*

はじめに

微粒子を製造する方法には、ブレイクダウン法とビルドアップ法があるが、機械的粉碎法などのブレイクダウン法では、ナノメートルオーダーの微粒子を効率的に製造することは難しく、一般にビルドアップ法が用いられる。ビルドアップ法では、分子レベルの核から粒子成長により微粒子を生成させる方法で、粒子を生成する場によって気相法と液相法に大別される。気相法では、何らかの熱源で気化し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生成するが、液相法と比べて圧力や反応雰囲気制御が容易であり、窒化物、炭化物の合成も可能である。

当社では気相法の一つである高周波熱プラズマを熱源に用いたナノ粒子の製造技術を開発し、ナノ粒子加工事業を展開している¹⁾。本稿では、高周波熱プラズマ法によるナノ粒子製造技術を概説するとともに、ナノオーダー複合化粒子の製造技術について紹介する。

高周波熱プラズマ法

高周波熱プラズマ法によるナノ粒子製造装置の

*あきやま さとし：エンジニアリング事業本部
プラント第二部 部長

〒103-8544 東京都中央区日本橋小網町14-1
住生日本橋小網町ビル5F

☎03-3660-3444

概略を図1に示す¹⁾。本装置は高周波電源、原料供給機、プラズマトーチ、チャンバーおよび製品回収フィルターで構成される。出発原料はキャリアガスで搬送され、プローブからプラズマ炎に導入される。プラズマ炎の広い範囲で数1,000K以上(最高約10,000K)の高温になっており¹⁾、原料は瞬時に蒸発する。そして、トーチの下方から導入される冷却ガスにより冷却・凝縮されナノ粒子となる。図示していないが、バグフィルターの前に分級機構が設けられており、強固な凝集体などの粗大粒子は除去される²⁾。

本手法の特徴としては、①原料物質の種類に制限がない、②気体、液体、粉体の原料が利用できる、③不活性、酸化および還元などの雰囲気によって、金属、酸化物、窒化物、炭化物などが生成できる、④外部コイルからの誘導加熱(無電極放電)であるため電極等に由来する不純物の混入がない、⑤装置内圧と冷却速度などのコントロールにより粒子径の調整ができる—などがあげられる。

ナノ粒子の製造例

アルゴンと酸素の混合ガスでプラズマを発生させナノ粒子を生成すると、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 を始めとして種々の単一成分の酸化物ナノ粒子が得られる³⁾。 Al_2O_3 と CeO_2 ナノ粒子のTEM写真を図2に示す。 Al_2O_3 では比表面積換算10~100nmの球状粒子を、 CeO_2 では比表面積換算5~30nmの角状粒子

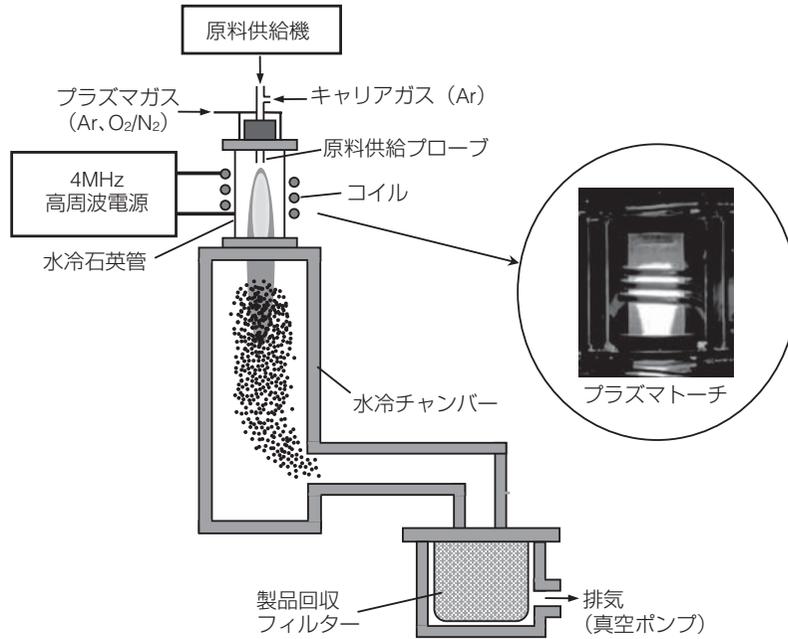


図1 高周波熱プラズマ装置の概要

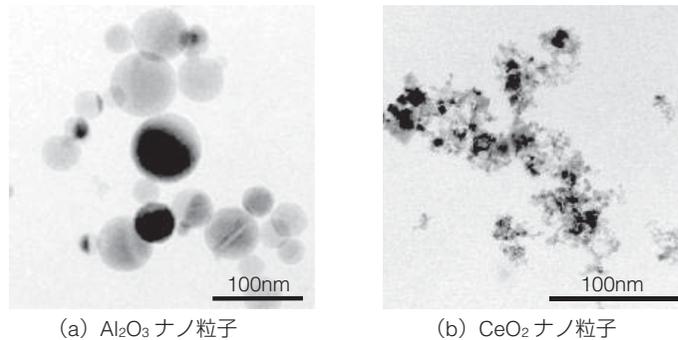


図2 酸化物ナノ粒子の例

を生成することができる。

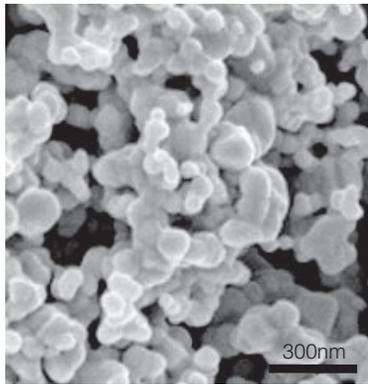
窒化物ナノ粒子は、アルゴンと窒素の混合ガスでプラズマを発生させ、金属粉末を導入して生成する。窒素化合物ナノ粒子の製造は、酸化物に比べ難しい。これは、窒化される温度領域が狭いため、製造条件によっては未反応な粒子が混入してしまう。現在工業レベルでの製造実績のある窒化物ナノ粒子は、TiNとAlNである³⁾。

プラズマにメタンを添加して金属粉末を導入すると、炭化物ナノ粒子が生成できる。SiC、TiC、

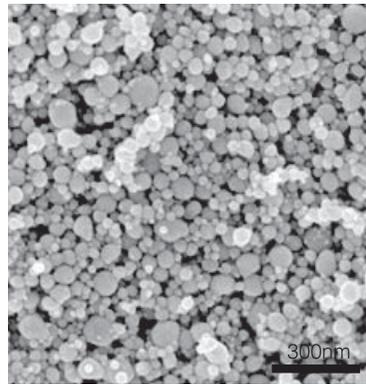
TaC、NbC、ZrC、VC、WC_{1-x}などの製造実績がある。融点が低いWO₃を原料に使い、還元、炭化することで効率的にWC_{1-x}ナノ粒子を合成する方法も開発されている⁴⁾。

金属ナノ粒子の表面修飾

金属ナノ粒子は不活性雰囲気、もしくは水素をプラズマに添加した還元性雰囲気で製造する。金属は酸化物などに比べて一般的に融点が低く、展性・延性を有するため、生成時に粒子同士が融着



(a) 従来法



(b) 表面修飾

図3 Agナノ粒子の表面修飾による易分散化

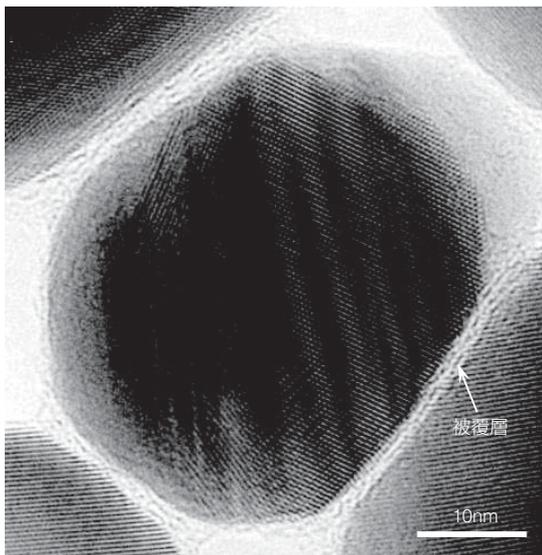


図4 表面修飾Agナノ粒子

しやすい。また、ナノ化により表面積が増大し活性が高まるため回収時に急激に酸化(発火)する恐れがある。これらの対策として、有機化合物での表面修飾による金属ナノ粒子の安定化技術が開発されている⁴⁾。

図3に従来の高周波熱プラズマ法により生成したAgナノ粒子と生成時に有機化合物で表面修飾を施した粒子のSEM写真を示す。従来法ではいくつもの粒子が融着、凝集しており、粒子同士を分散させることはできない。一方、表面修飾した場合には、粒子が融着せず一つずつ独立しており、そ

の形状も球形を保っている。表面修飾Ag粒子のTEM写真を図4に示す。Agナノ粒子の表面は1nm程度の有機化合物の層で被覆されている。Ag粒子が生成する際に表面を有機化合物で覆うことで、粒子成長および粒子同士の融着が抑制される。この被覆膜は150~200℃で一定時間保持すれば熱分解して除去可能である。

複合ナノ粒子

二種類以上の原料を同時に熱プラズマに供給すると、図5に示したように均一組成の化合物、固溶体、粒子を薄層で覆ったコアシェル構造の複合ナノ粒子や粒子中に各成分が点在する分散型複合ナノ粒子などが生成する。複合粒子の形態は、ナノ粒子製造における冷却条件である程度コントロールできるが、物質の種類に大きく依存する。特に各成分の蒸気圧の影響が大きい⁴⁾。

複合体ナノ粒子の生成例を図6(a)~(b)に示す。図6(a)は、1つの粒子の中に Y_2O_3 、BaO、MgOおよび SiO_2 の組成が混在している分散型ナノ粒子である。また図6(b)は、FeCoの金属核粒子を Al_2O_3 の薄膜で覆ったコアシェル構造のナノ粒子である。シェルの厚みは3~5nmである。本手法で製造したコアシェル構造の金属ナノ粒子は耐酸化性に優れ、3ヶ月間大気中で放置しても酸化することなく安定性が高い⁵⁾。FeCo- Al_2O_3 コアシェル型ナノ粒子は、飽和磁束密度と保磁力が高く、今後の応用が期待される。コアシェル型ナノ粒子は、本例の他

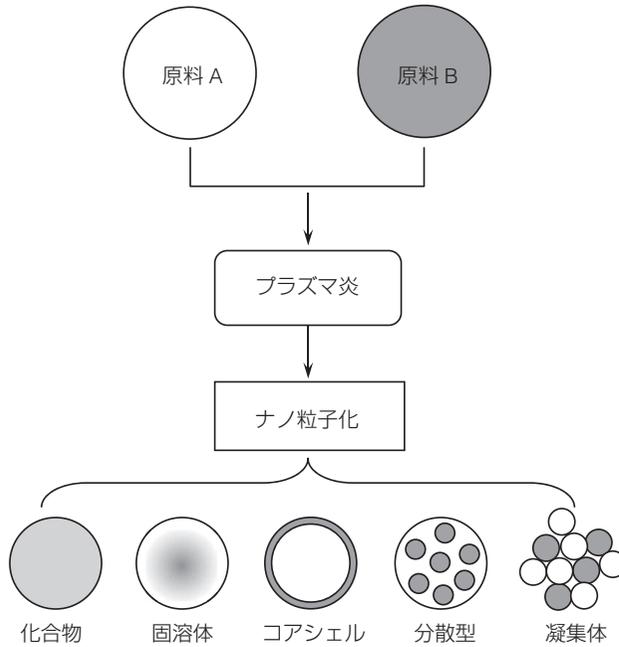


図5 複合ナノ粒子の形態

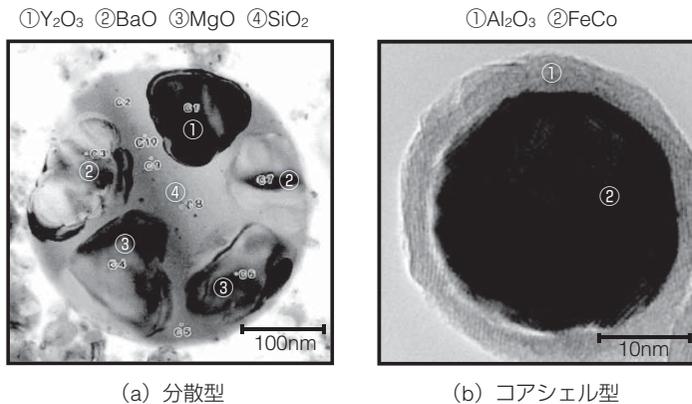


図6 複合ナノ粒子

にはFeCo-ZrO₂、Ni-SiO₂、Ni-MgOの製造実績があり、その生成メカニズムが検討されている⁵⁾。

おわりに

高周波熱プラズマ法では、高速急冷効果で非平衡相や準安定相のナノ粒子を生成することができ、従来の方法で生成が困難であった新しいナノ粒子の創製が期待される。一方、熱プラズマでは高エネルギーを必要とするため加工コスト低減が大き

な課題である。多くの分野でナノ粒子が実用化されるように、今後、低コスト製造技術の開発に努めていきたい。

参考文献

- 1) 藤井隆司：工業材料、Vol.57, No.11, pp.43-47(2009)
- 2) 冬木正：粉体工学会誌、Vol.46, pp.376-383(2009)
- 3) 中村圭太郎、湯蓋一博：粉体工学会誌、Vol.45, pp.30-38(2008)
- 4) 中村圭太郎：微粒化学会論文、Vol.17, pp.110-115(2008)
- 5) 中村圭太郎：粉体工学会誌、Vol.50, pp.495-501(2013)