

粉体プロセスの具体的な事例

高周波熱プラズマ法による持続可能な社会を支えるナノ粒子の作製技術

Nakamura Keitaro
(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 微粒子プロセス研究室 室長
〒356-0045 埼玉県ふじみ野市鶴ヶ岡5-3-1
☎049-264-6211

はじめに

2017年に経団連が、Society5.0の実現を通じたSDGs(Sustainable Development Goals: 持続可能な開発目標)の達成を柱として企業行動憲章を改定し、各企業においてもSDGsの推進活動に関するさまざまな取組みが行われている。また、社会的な関心の高まりから、消費者は持続可能な世界に考慮している企業の商品を好んで購入するようになってきており、企業としてSDGsに真摯に取り組むことによりブランドイメージを高めて消費者の支持を得るだけでなく、魅力的なESG投資の対象となる考えも浸透してきている。

そのため、自然環境(水、空気、土壌、森林、など)を重要な生産材・経営資源にとらえ、これらを保護するための技術開発への取組みが進んできているが、SDGsでは自然環境だけでなく健康・衛生・働き方など非常に広い範囲に関する項目が含まれており、少子高齢化による人材不足や、コロナウイルスの蔓延の防止など、日本が直面している課題を克服するうえでも、SDGsに取り組むことは将来の社会のためであると同時に、中長期的なビジネスの持続、成長の加速など企業にとってもメリットがあることが認識されてきた。

粉体業界においても、SDGsの視点からさまざまな検討が行われており、中でもナノ領域におけるサイズや構造を制御することによって、環境保

全に貢献できる高機能材料の開発が検討されている。本稿では一部ではあるが、熱プラズマ法を利用して、上述した事柄に貢献できるナノ粒子を作製した例について紹介する。

RF熱プラズマの特徴とナノ粒子の作製方法

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、

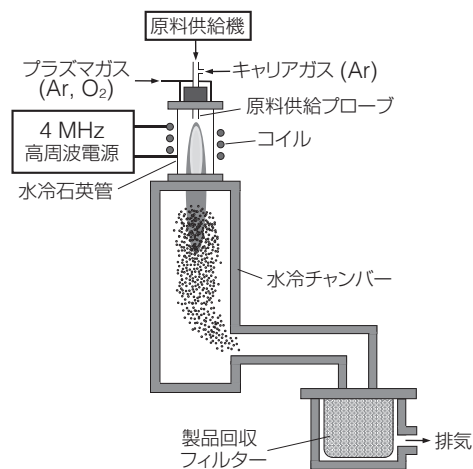


図1 高周波熱プラズマ装置の概略図

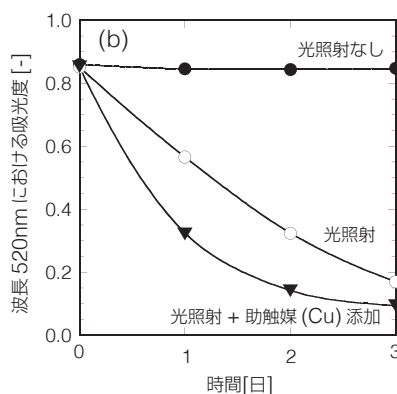
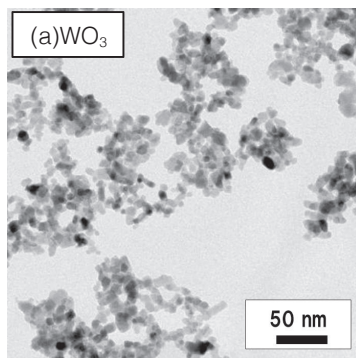


図2 WO₃ナノ粒子と可視光光触媒特性

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、③10⁵～10⁷K/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、熱プラズマ法ではさまざま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。

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、さまざま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^{1), 2)}。

●●●熱プラズマ法で得られるナノ粒子の特性

1. 可視光光触媒

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、WO₃などの酸化物を得ることができる。現在、TiO₂がその高い光触媒性能を利用して、防汚や脱臭、抗菌などに応用されているが、400nm以下の紫外光しか吸収できないため、屋外でしか十分な効果が得られないという問題がある。そのため、屋内で利用する際には窒素などをドープするなどして可視光を吸収させることが検討されている。また、WO₃もTiO₂と同様に光触媒特性を有するが、蛍光灯の輝線よりも長波長である450nm程度の波長の光も吸収でき、高活性化可視光応答型光触媒として機能することが見出されている。

熱プラズマ法で得られたWO₃ナノ粒子の電子顕微鏡写真を図2(a)に示す。一次粒子の大きさは10nm以下であり、触媒として利用する際に重要な、非常に大きな表面積を有していることがわかる。このWO₃ナノ粒子の可視光光触媒特性を、光源に市販の蛍光灯、被分解物質に食紅を用いて評価した。食紅溶液にWO₃ナノ粒子を添加し、光照射の有無による食紅の波長：520nmの吸光度の変化から光触媒特性を調べた結果を図2(b)に示す。WO₃ナノ粒子を添加した場合、可視光照射により吸光度が減少しており食紅が光触媒作用

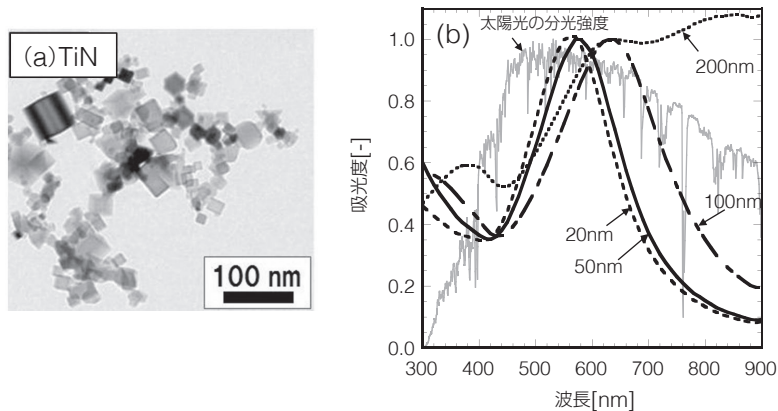


図 3 TiN ナノ粒子と粒子径による光学特性の変化

によって分解していることが確認できる。また、 WO_3 を光触媒として用いる際には白金や銅を助触媒として組み合わせると、より高い触媒活性が得られることが報告されている³⁾が、熱プラズマ法で得られた WO_3 ナノ粒子においても、Cuの添加による触媒作用の促進が確認できる。

2. 光熱変換特性

窒化物は一般的に非常に硬い物質であるため、粉碎などで微細化ができず、また湿式法でもナノ粒子を作製することができない。気相法で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。熱プラズマ法で得られたTiNナノ粒子の電子顕微鏡写真を図3(a)に示す。

金や銀などの貴金属ナノ粒子の光学特性は物質固有の屈折率(もしくは誘電率)に依存するだけでなく、粒子の大きさや凝集状態の違いによって大きく変化することが知られている^{4)~6)}が、TiNも同様にそのサイズによって光学特性が大きく変化する。文献で示されているTiNの屈折率⁷⁾を用いて、光電磁場解析計算から求めた異なる粒子径のTiNナノ粒子の吸光度[分散媒体: 水(屈折率=1.33)]を図3(b)に示すが、粒子径の増加に伴いTiNナノ粒子の最大吸収波長は長波長側にシフトすることがわかる。このように、TiNはサイズよ

って光学特性を制御できるため、光熱変換材料としての応用が検討されている^{8), 9)}。

太陽光は最も有望な自然エネルギーの一つであるが、その利用方法として太陽光を吸収して直接熱に変換し水などの液体を温める光熱エネルギーを省エネルギーに活用することができる。また液体に太陽光を効率よく吸収するナノ粒子を分散させると、ナノ粒子が直接水と接しているため伝熱ロスなくナノ粒子の熱が水に伝わるとともに、粒子周辺の領域だけが局所的に加熱されて、沸騰前から水蒸気が発生するなど、効率のよい水の加熱・蒸留が可能となる。

TiNはナノ粒子にすると、太陽光の強度分布とよく一致する強いプラズモン共鳴を示し、実際にTiNナノ粒子を0.0001vol%水に分散させると、純水より水蒸気発生量も温度上昇量も約2倍高い結果が得られたことが報告されている。TiNナノ粒子分散水を給湯や暖房に用いることで太陽エネルギーの有効利用が(低炭素社会への貢献)できるだけでなく、高い蒸発量を生かして汚水や海水の蒸留を行うことも可能であるため、災害時や社会インフラの整っていない国や地域などでの利用も期待される。

3. 磁気特性

熱プラズマ法では、鉄などの磁性金属ナノ粒子の表面を、アルミナなどの安定な金属酸化物で被覆することが可能である¹⁰⁾。FeとCoおよび Al_2O_3 の粉末をAr- H_2 プラズマ中に投入して得られたナ

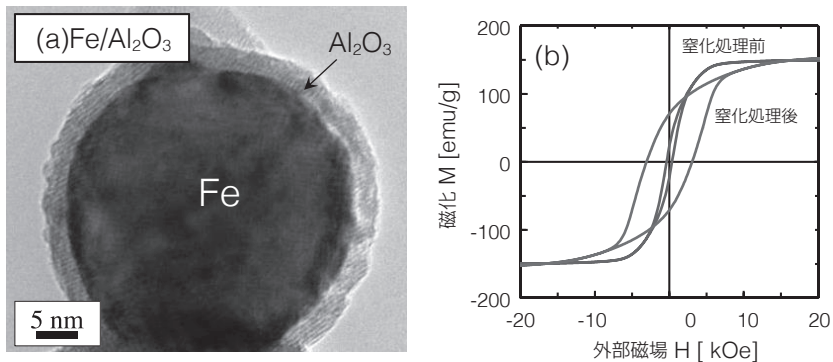


図4 Fe/Al₂O₃ナノ粒子と窒化処理による磁気特性変化

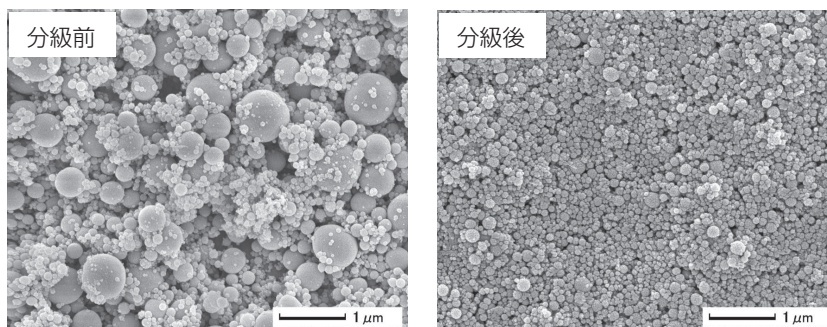


図5 乾式遠心分級によるSiナノ粒子中の粗粉除去

ノ粒子のTEM写真を図4(a)に示す。粒子の形状はほぼ球形であり、シェルが3～5nm程度のコアシェル構造になっていることがわかる。この金属-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¹¹⁾。

近年、窒素の侵入型化合物である窒化鉄(α -Fe₁₆N₂)は、巨大磁化を有する可能性が指摘されており、レアアースを用いない強磁性体材料として大変注目を集めている。 α -Fe₁₆N₂は電気自動車などに使用されるモータの材料として期待される物質であるが、合成工程において粒子同士の焼結・凝集が起こることや、化学的に不安定であるなどの問題があることが知られている。この問題点を克服するために、熱プラズマ法で得られたFe/Al₂O₃コアシェル構造ナノ粒子をアンモニア雰囲気下で窒化処理して、 α -Fe₁₆N₂ナノ粒子が合成さ

れており、窒化処理前のFe-Al₂O₃ナノ粒子の保磁力が約350 Oe程度であるのに対して、窒化処理後には3,000 Oe以上の保磁力が得られる[図4(b)]ことが報告されている¹²⁾。

●●● 後処理による特性の向上

前章では、熱プラズマ法で得られたさまざまなナノ粒子の特性について述べたが、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ことも必要である。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の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、これまではさまざまな分散・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¹³⁾。

図5にプラズマ法で作製したシリコン(Si)ナノ粒子の、分級前後のSEM写真を示す。Siはリチウムイオン電池(LiB)用負極材料として注目されているが、リチウムイオンの挿入・脱離による体積変化が大きく、充放電の繰返しにより分解・破壊が発生するという問題がある。この問題はSi粒子を150nm以下にナノサイズ化することによって解決できることが報告されているが、分級処理した粉には150nm以上の粒子は見られず除去できており、本粒子をLiBの負極材料として用いると、特性の向上が期待できる。また、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も、プラズマ法による粒子作製と分級処理の組合せによって得られる粗大粒子を含まないナノ粒子は、特性の改善に有効であると考えられる。

●●●まとめ

熱プラズマ法で作製した持続可能な社会を支えるナノ粒子の加工例として、可視光応答型光触媒や光熱変換材料を紹介した。また、得られたナノ粒子に窒化処理を施すことによって、これまで得ることが困難であった新たな磁性材料が得られることや、分級によって特性を改善できる可能性を示した。熱プラズマ法は、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、超高温反応場を活用できるため、他の製法では得られない新たな特性を有するナノ粒子が得られる可能性がある。また、さまざまな粉体ハンドリング技術との組み合わせにより、今後も環境保全に貢献できる高機能材料の開発が期待される。

参考文献

- 1) 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、Vol.62、No.12、pp.33~36(2014)
- 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、Vol.40、pp.30~38(2008)
- 3) 阿部竜：酸化タングステン系高性能化し光応答型光触媒、にお

- い・かおり環境学会誌、Vol.40、pp.93~100(2009)
- 4) R. B. Johnson, R. W. Christy : Optical Constants of the Noble Metals, Phys. Rev. B, 6, pp.4370~4379 (1972)
- 5) C. F. Bohren, D. R. Huffman : Absorption and scattering of light by small particles, Wiley(1983)
- 6) H. C. van de Hulst : Light Scattering by Small Particles, Dover(1957)
- 7) V. Schnabel, R. Spolenak, M. Döbeli, H. Galinski. Structural color sensors with thermal memory: Measuring functional properties of Ti-based nitrides by eye, *Adv. Opt. Mater.* 6, 1800656 (2018)
- 8) S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar and T. Nagao, Titanium Nitride Nanoparticles as Plasmonic Solar Heat Transducers, *J. Phys. Chem. C*, Vol.120, pp.2343~2348(2016)
- 9) 石井智、長尾忠昭：窒化チタンを用いた光励起ホットキャリアエンジニアリング、応用物理、Vol.86、pp.300~305(2017)
- 10) 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、Vol.50、pp.495~501(2013)
- 11) 中村圭太郎：材料開発と粒子複合化技術、工業材料、Vol.65、No.11、pp.52~55(2017)
- 12) T. Ogi, A. B. D. Nandiyant, Y. Kisakibaru, T. Iwaki, K. Nakamura and K. Okuyama : Facile synthesis of single-phase spherical γ -Fe₃O₄/Al₂O₃ core-shell nanoparticles via a gas-phase method, *J. Appl. Phys.* Vol.113, 164301(2013)
- 13) 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、Vol.9、pp.855~858(2017)