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

One-step Synthesis of Magnetic Metal-ceramic Core-shell Nanoparticles by RF Thermal Plasma

中村 圭太郎*, 木下 晶弘, 渡邊 周, 上村 直仁, 高橋 清

Keitaro Nakamura, Akihiro Kinoshita, Shu Watanabe, Naohito Uemura, Kiyoshi Takahashi

Received 5 April 2013; Accepted 28 May 2013

The one-step synthesis of ceramic coated magnetic metal nanoparticles is described using a radio-frequency (RF) thermal plasma. Phase compositions of the obtained nanoparticles were characterized by X-ray diffraction and shapes and size of the synthesized particles were analyzed by an electron microscope. Additionally, elements analysis of the coated particles was performed by energy dispersive spectroscopy. The phase composition of the prepared particles was mainly composed of amorphous ceramics and magnetic metal. It was confirmed that the magnetic metal particles was coated by ceramics. Furthermore, the mechanism of the formation of ceramic coated metal in the plasma was predicted. The obtained FeCo-Al₂O₃ core-shell nanoparticles have a magnetic value of $1.96 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ and a coercivity of 46.2 kA/m. This method based on RF thermal plasma is advantageous over previous methods in suitability for large-scale production and the synthesized ceramic coated magnetic metal nanoparticles have wide applications in many fields.

Keywords: Thermal plasma, One-step synthesis, Core-shell nanoparticles, Magnetic property, Standard free energy, Saturation vapor pressure, Contact angle

1. 緒 言

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^{1, 2)}。中でも磁性ナノ粒子は, 磁気粘性流体³⁾, 電子波吸収体やアンテナの材料⁴⁾, 記録材料⁵⁾, モーターや磁心材料⁶⁾, MRI 造影剤⁷⁾ や DDS による温熱療法など^{8, 9)} の応用が期待されている。また, 磁性の高機能化に関して, Fe や Fe 合金などの磁性金属ナノ粒子は Fe₃O₄ な

どの酸化物よりも, 飽和磁束密度が高いなどの特徴があるため, 近年特に注目されている。そのため, 様々な手法を用いて金属ナノ粒子の作製が検討・実施されているが, 微細化に伴う表面活性の向上による酸化(発火・燃焼)や粒子同士の融着・凝集を防止するために, 作製段階で界面活性剤や炭素などの保護剤を表面に被覆する処理が施されている^{10~15)}。筆者らもこれまで, 高周波(Radio-Frequency: 以下 RF と略)熱プラズマ法を用いて表面を炭素化合物で被覆処理した金属ナノ粒子の作製を行ってきた¹⁶⁾。この金属ナノ粒子は常温で安定であり, 比較的低温の加熱で金属ナノ粒子同士が融着するため, 導電性の発現を期待する導電ペーストへの利用には有益である反面, 磁性金属ナノ粒子の場合には, 導電性が発現すると渦電流による磁気低下を招くため, 用途展開が制限されている。この渦電流の発生を防止するために, 種々の方法を用

粉体工学会2012年度秋期研究発表会技術賞受賞研究
(株)日清製粉グループ本社 技術本部 生産技術研究所
(〒356-8511 埼玉県ふじみ野市鶴ヶ岡5-3-1)
Research Center for Production & Technology, Nisshin Seifun Group Inc.
(5-3-1 Tsurugaoka, Fujimino, Saitama 356-8511, Japan)
* 責任著者連絡先 nakamura.keitaro@nisshin.com

いて絶縁性の酸化物で磁性金属ナノ粒子の表面を被覆することが検討されている。杉村ら¹⁷⁾ はあらかじめ作製した Ni 粒子と BaTiO₃ 粒子の混合分散液を噴霧乾燥により、Ni コア-BaTiO₃ シェルナノ粒子を作製している。また米持ら¹⁸⁾ は、あらかじめ作製した Fe₂O₃ ナノ粒子の表面を、ゾルゲル法を用いて SiO₂ で被覆した後に乾燥し、その粒子を水素雰囲気で還元熱処理することにより、Fe コア-SiO₂ シェルナノ粒子を作製している。しかしながら、これらの方法はいずれもコアとなる粒子を一度作製した後に、噴霧乾燥法やゾルゲル法で表面被覆する手順や還元熱処理が必要であるなど、二段以上の手順が必要な製法となっている。

以上のことを踏まえ、筆者らは不活性あるいは還元性の超高温反応場が容易に得られる RF 熱プラズマ法^{16, 19, 20)} を用いて、磁性金属ナノ粒子を絶縁性酸化物で被覆したコアシェル構造の磁性ナノ粒子の一段合成を試みた。また得られたナノ粒子の構造や磁気特性を調べ、生成機構についても考察した。

2. 実験装置および実験方法

原料には、いずれも(株)高純度化学研究所社製の金属粉末および絶縁性酸化物粉末の混合粉末を使用した。また混合処理には精密粉体混合機 Hi-X (日清エンジニアリング製)を用い、プラズマに供給する前に3分間混合処理を行なった。

ナノ粒子作製用熱プラズマ装置の概要を Fig. 1 に示す。装置はプラズマを発生させるための高周波電源(実効出力 45kW, 発振周波数 4MHz)、プラズマトーチ(水冷二重管方式、コイル巻数 3)、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。粉末原料はプローブ(外径φ10mm, 内径φ5.0mm)を挿入し、Ar ガスをキャリアガス(流量 20 L/min)に用いて、プラズマに供給した。

Fig. 1 Schematic drawing of a radio frequency (RF) thermal plasma process system

プラズマガスは Ar-H₂ ガスとし、総流量は 160 L/min とした。また装置内圧は 50 kPa とした。Table 1 に実験条件を示す。

作製したナノ粒子の比表面積は、MOUNTECH 製 Macsorb HM model-1208 を用いて、ガス吸着法である BET 法(1点法)により測定した。また、ナノ粒子の結晶構造を X 線回折(XRD)により分析した。分析装置としてリガク製 RINT-Ultima III を使用し、Cu-Kα 線により、40 kV-40 mA の条件で測定を行なった。ナノ粒子の形状は電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM):JSM-6700(日本電子)を用いて観察した。またナノ粒子の微細構造や各部の元素分析は透過電子顕微鏡(TEM)により分析した。ここで、TEM 観察装置には日立製 H-9000 UHR および H-9500 を用いた。

磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)を用いて、室温条件下で磁気ヒステリシス曲線(B-H 曲線)を得た。

Table 1 Experimental operating conditions and raw powder condition for the synthesis of metal-oxide core-shell nanoparticles

Operating parameters in RF Thermal Plasma			
Plasma gas and flow rate	[L/min]	Ar-H ₂ (15:1)	160
Carrier gas and flow rate	[L/min]	Ar	20
Plasma power plate	[kW]		45
Reactor pressure	[Pa]		50000
Frequency	[Hz]		4 × 10 ⁶
Feed rates	[g/min]		5
Raw powder condition			
Oxide mass content in feeding powders	[mass%]		5.0~15.0

3. 実験結果および考察

3. 1 コアシェルナノ粒子の形状・構造および安定性

金属および酸化物の混合粉末をプラズマ中に投入して得られた粉末はいずれも黒色であり、回収時に大気開放しても発火せずに安定であった。代表例として原料供給速度を 5 g/min および 10 g/min で作製した FeCo-Al₂O₃ の FE-SEM 写真を Fig. 2 (a), (b) に示す。粒子形状はほぼ球形であり、粒子径分布幅は比較的小さいことが分かる。また本試料の比表面積換算径はそれぞれ 26 nm および 45 nm であり、原料供給速度の増加により粒子径は大きくなっていることから、既往の研究¹⁶⁾と同様に供給速度の制御により粒子径の制御が可能であることが分かる。

次に、本手法を用いて、原料に Fe, Co および Al₂O₃ の混合粉末から得られたナノ粒子の TEM 写真を Fig. 3 (a) に、原料に Ni, BaO および TiO₂ の混合粉末から得られたナノ粒子の TEM 写真を Fig. 3 (b) に示す。いずれの場合も、コアシェル構造になっており、シェルの厚みは 3~5 nm 程度であることが分かる。これ

Fig. 2 FE-SEM image of FeCo-core and Al₂O₃-Shell structured nanoparticle synthesized by RF thermal plasma
Precursor feed rate :
(a) 5 g/min (b) 10 g/min

Fig. 3 TEM images of core-shell structured nanoparticles synthesized by RF thermal plasma
(a) FeCo-Al₂O₃ (b) Ni-(BaO, TiO₂)

Table 2 Results of EDS analysis of Ni-core and (BaO, TiO₂)-shell structured nanoparticle synthesized by RF thermal plasma

Position	Spectrum [at %]*		
	Ni	Ba	Ti
①	43.0	24.6	32.4
②	98.4	0.50	1.10

* atomic composition percentage

Fig. 4 XRD profiles of FeCo-Al₂O₃ and Ni-(BaO, TiO₂) core-shell nanoparticles

らのナノ粒子において、Ba や Ti からは Al に比べて強い特性 X 線強度が得られるため、Fig. 3 (b) に示した Ni-(BaO, TiO₂) ナノ粒子のシェル部 (図中①点) とコア部 (図中②点) において元素分析を行なった (Table 2)。コア部分の②点では、ほぼ Ni しか検出されず、また①点ではシェルの厚みが薄いため、コア部分の Ni も検出されているが、②点に比べて Ba および Ti が多く検出されていることから、ナノ粒子は中心が金属 Ni、表面が酸化物 (BaO および TiO₂) で構成されるコアシェル構造となっていることが分かる。次に Fig. 4 に Fig. 3 (a), (b) で示したナノ粒子の X 線回折測定結果を示す。いずれも Fe や Ni の酸化物のピークは見られず、金属の Fe および Ni のピークが現れていることから、コア部分は金属で構成されていることが分かる。一方、シェル部分を構成している Al₂O₃, BaO や TiO₂ のピークは現れていない。この理由として、表面を被覆している酸化物の厚みが 3~5 nm 程度と非常に薄く、金属表面で結晶状態ではなくアモルファス状態になっていると考えられる。また、通常、プラズマ法で Al₂O₃, BaO や TiO₂ ナノ粒子のみを作製した場合、得られたナノ粒子は結晶構造を持ち、X 線回折測定でピークが確認できることから、今回得られた試料では、酸化物はコアとなる金属の表面

Fig. 5 The stability of FeCo-Al₂O₃ core-shell nanoparticles toward oxidation in air

にのみ存在し、酸化物ナノ粒子として単離していないことが示唆される。

さらに得られた FeCo-Al₂O₃ ナノ粒子の長期間に渡る安定性を評価するために、3ヶ月間大気中で放置した。作製直後と3ヶ月間放置後にX線回折で測定した結果を Fig. 5 に示す。3ヶ月放置した後でも、製造直後と変わらず FeCo のピークしか検出されず、酸化物のピークは確認できないことから、FeCo が安定な Al₂O₃ で被覆されているために、耐酸化性が大幅に向上していることが分かる。また、通常コアシェル構造となっていない FeCo ナノ粒子をプラズマ法で作製した場合、製造直後に大気中に開放しただけで急激に酸化するが、今回作製した FeCo-Al₂O₃ ナノ粒子は全く酸化していないため、全てのナノ粒子がコアシェル構造化していることが分かる。

3. 2 コアシェルナノ粒子の生成機構の考察

不活性雰囲気プラズマ中で、原料の金属：Aおよび酸化物：BO_xが蒸発し、それぞれ原子状態にまで解離した後に、凝縮して A-BO_x のコアシェル構造ナノ粒子が形成するには、①冷却段階で解離した金属Bだけが優先的に酸素と再結合し BO_x になる ②Aと BO_x が互いに混ざらないことが必要条件になる。

まず、プラズマ中で解離した金属と酸素の再結合に影響する純金属が酸化物を生成する際の酸化物標準生成自由エネルギー変化²¹⁾を Fig. 6 に示す。酸素に対する親和性が高い金属ほど、酸化物標準生成自由エネルギー変化 (ΔG) は大きな負の値をとる。したがって、熱プラズマ中で原料が蒸発し、金属原子A、Bおよび酸素に解離した際に、金属Aに比べてより金属BのΔGが小さければ、優先的に酸素と金属Bが反応して酸化物：BO_xを形成すると考えられ、またΔGの差

Fig. 6 Ellingham diagram of various metals

が大きいほど、金属Aは酸化しないことが予想される。Fig. 6のFeとAlの純粋状態における酸化物の標準生成自由エネルギー変化から分かるように、いずれの温度においても Al₂O₃ が還元されて Fe₂O₃ が生成する反応が生じることはない。したがって、プラズマ中でFeおよび Al₂O₃ の粉末原料が蒸発し、それぞれ原子状態にまで解離しても、酸素は優先的にAlと反応して Al₂O₃ になり、Feは酸化しないことが分かる。

次にプラズマ中で蒸発した原料成分は、反応だけでなく、冷却・凝縮というプロセスを経てナノ粒子を形成するため、生成物質の蒸気圧の違いがナノ粒子の形態に大きく影響する。既に合金ナノ粒子の作製において、平衡蒸気圧比が10程度の違いしかない Si-V 系の場合には単一相が得られ、10⁶ 程度も異なる Ni-Sb 系では単一相が得られない²²⁾ ことや、過去の我々の検討でも、平衡蒸気圧比が10程度の違いしかない Y₂O₃ と ZrO₂ を原料に用いた場合には、イットリア安定化ジルコニアナノ粒子が得られたが、平衡蒸気圧比が10³ 以上異なる Y₂O₃ と Al₂O₃ を原料に用いた場合には、Y₃Al₅O₁₂(YAG) は形成されず、Y₂O₃ と Al₂O₃ ナノ粒子がそれぞれ単離した状態で得られることが明らかになっている¹⁶⁾。したがって、平衡蒸気圧の違いが非常に大きい場合には、各物質が単離しコアシェルナノ粒子のような複合粒子を得ることはできないことが予想される。Fig. 7 (a), (b) に、Feと各酸化物、Niと各酸化物の平衡蒸気圧²³⁾を示す。原料蒸気からは、まず沸点が高い酸化物が核生成した後に、より沸点の低い金属が凝縮すると考えられる。この凝縮は概ね金属の

Fig. 7 Saturation vapor pressure difference between metals and oxides
(a) Fe, Co-Al₂O₃, ZrO₂ (b) Ni-SiO₂, MgO

Table 3 Contact angles of metal droplets on oxides surface

Oxides	Metals	Contact angle [degree]	Temperature [K]
Al ₂ O ₃	Fe	128	1823
	Co	128	1888
ZrO ₂	Fe	115	1873
	Co	123	1823
SiO ₂	Ni	125	1823
	Al	39	1848
MgO	Ni	152	1773

沸点付近で始まると考えられるが、本研究における金属と酸化物の組合せでは、いずれの場合においても金属の融点における酸化物との平衡蒸気圧比には 10^2 程度の違いしかないことから、互いに単離することなく凝縮すると考えられる。

また、凝縮・冷却段階で液体状態の金属と固体状態の酸化物が共存する温度範囲において、これらの親和性が高いと、金属中に酸化物が混在する共晶構造となり、コアシェル構造にはならない。この親和性を示す一つの指標として、Table 3 に各種酸化物に対する溶融 Fe、Co および Ni の接触角を示す²⁴⁾。前述の Fe-Al₂O₃ 系において、Al₂O₃ に対する溶融 Fe の接触角が約 130° と大きく、互いに混ざらずにはじき合い、コアシェル構造が形成したと予想される。FeCo-Al₂O₃ 以外に、Fig. 7 に示した金属 (Fe, Co, Ni) および酸化物 (ZrO₂, SiO₂, MgO) を原料に用いて作製した FeCo-ZrO₂, Ni-MgO および Ni-SiO₂ ナノ粒子の TEM 写真を Fig. 8 (a)~(c) に示す。いずれの組合せにおいても、FeCo-Al₂O₃ の場合と同様にコアシェル構造となっていることが確認できたが、これらの組合せは上述の酸化物の標準生成自由エネルギー (ΔG) の差が大きく、平衡蒸気圧比が 10^2 程度であり、また酸化物に対する溶融金属の接触角も 110° となっている。

Fig. 8 TEM images of core-shell structured nanoparticles
(a) FeCo-ZrO₂ (b) Ni-MgO
(c) Ni-SiO₂

一方、同一条件において原料に Al と SiO₂ の混合粉末を用いて作製したナノ粒子の X 線回折測定結果を Fig. 9 に示す。得られたナノ粒子には原料に含まれていない Si および Al₂O₃ のピークが確認できるが、これは Al の酸化物の標準生成自由エネルギーが Si よりも小さいため、蒸発した原料から優先的に Al が酸化したと考えられる。以上のことから、熱プラズマ法による金属コア-酸化物シェル構造ナノ粒子の一段合成は、酸化物の標準生成自由エネルギー、平衡蒸気圧比および溶融金属と酸化物の接触角が支配的なパラメータであることが分かる。すなわち、熱プラズマ中で蒸発した原料蒸気に含まれる金属元素は、①酸素との親和性が高いものは酸化物に、共存する金属元素よりも親和性が低いものは金属として沸点の高いものから核生成を生じ、②その核に沸点の低いものが凝縮し、酸化物と溶融金属からなる液滴を形成し、③その液滴内

Fig. 9 X-ray diffraction pattern of product nanoparticles from Al and SiO₂ powder as precursors

で、熔融金属との接触角の大きな酸化物が表面にはじき出され、④表面エネルギーが最小である球状のまま冷却・固化する、というメカニズムにより、金属コア-酸化物シェル構造ナノ粒子は生成すると考えられる (Fig. 10)。

3. 3 Fe (Co)-Al₂O₃ コアシェルナノ粒子の磁気特性

振動試料型磁力計を用いて測定した Fe-Al₂O₃ および FeCo-Al₂O₃ コアシェルナノ粒子の VSM 測定から得られた B-H 曲線を Fig. 11 に示す。飽和磁束密度は Fe-Al₂O₃ で $1.44 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, FeCo-Al₂O₃ で $1.96 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ となった。これらのナノ粒子の表面には酸化膜が存在するためバルク値 (Fe: $2.20 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, FeCo: $2.30 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$) に比べて若干低下しているが、これまでに検討されている²⁵⁾ 針状 FeCo ナノ粒子 ($1.31 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$) に比べて、非常に高い値が得られていることが分かる。一方、保磁力は Fe-Al₂O₃ で 46.2 kA/m であり、バルク値 (Fe: 4.0~80 kA/m) に比べて非常に高い値となっている。強磁性粒子はサイズの減少に伴ない、保磁力が増加し、特に粒子が単磁区粒子サイズ (数十 nm) になると、個々の粒子が単磁区粒となり保持力が最大になることが知られている²⁶⁾。本手法で得られたナノ粒子は、いずれも比表面積換算径で 15~50 nm 程度であり、単磁区粒となるサイズに近いため、非常に大きな保磁力が得られたと考えられる。

4. 結 言

金属と酸化物の混合粉末原料から、RF 熱プラズマ法を用いて金属-絶縁性酸化物のコアシェル構造ナノ粒子の一段合成を試みた。得られたナノ粒子は、TEM

Fig. 10 Formation mechanism of metal-oxide core-shell structured nanoparticles

Fig. 11 Hysteresis loops at room temperature of FeCo-Al₂O₃ and Fe-Al₂O₃ core-shell structured nanoparticles

観察により金属-酸化物のコア-シェル構造を形成しており、酸化物による表面被覆により非常に安定であることが確認できた。コアシェル構造ナノ粒子の一段合成メカニズムについても考察し、酸化物の標準生成自由エネルギー、平衡蒸気圧および熔融金属と酸化物の接触角が支配的なパラメータであることを示した。また得られたナノ粒子は、従来の磁性ナノ粒子に比べて飽和磁束密度を有し、また微細化により単磁区化するため、バルク値に比べて非常に高い保磁力が得られていることを確認した。RF 熱プラズマ法では容易に、コア部分金属の合金化やシェル部分酸化物の変更が可能であり、用途に応じてナノ粒子の磁気特性の制御も

可能であるため、今後の応用が期待される。
[謝辞] 本稿で示した一部の TEM 撮影は、山梨大学

燃料電池ナノ材料研究センター 柿沼克良教授にご協力いただきました。ここに付して謝意を表します。

References

- 1) Rotello, V. M. ed.: "Nanoparticles: building blocks for nanotechnology.", Kluwer Academic/Prenum Publishers (2004)
- 2) Schmid, G. ed.: "Nanoparticles", Wiley-VCH (2004)
- 3) Abe, H., A. Kondo, S. Yamanaka and M. Naito: "Viscoelastic Designs of Nanoparticle Dispersion and Their Applications for Functional Fluids", *THE MICRO-MERITICS*, **54**, 41-46 (2011)
- 4) Fujieda, T., S. Ikeda, S. Suzuki, K. Hidaka and M. Hayashibara: "The effect of the microstructure on the microwave absorption properties of Fe-SiO₂ nanogramular powder", *J. Japan. Inst. Metal.*, **66**, 1345-1349 (2002)
- 5) Reiss, G. and A. Hutten: "Magnetic nanoparticles applications beyond data storage", *Nat. Mater.*, **4**, 725-726 (2005)
- 6) Shimada, Y., T. Nishioka and A. Ikegaya: "Development of High-Performance P/M Soft Magnetic Material", *J. Japan. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **47**, 686-695 (2006)
- 7) Riviere, C., C. Lecoer, C. Wilhelm, C. Pechoux, H. Combrisson, R. Yiou and F. Gazeau: "The MRI assessment of intraurethrally delivered muscle precursor cells using anionic magnetic nanoparticles", *Biomaterials*, **30**, 6920-6928 (2009)
- 8) Cheng, J., B. A. Teply, S. Y. Jeng, C. H. Yim, D. Ho, I. Sherifi, S. Jon, O. C. Farokhzad, A. Khademhosseini and R. S. Langer: "Magnetically responsive polymeric microparticles for oral delivery of protein drugs", *Pharm. Res.*, **23**, 557-564 (2006)
- 9) Qu, J., G. Liu, Y. Wang and Ruoyu Hong: "Preparation of Fe₃O₄-Chitosan nanoparticles used for hyperthermia", *Adv. Powder Technol.*, **21**, 661-667 (2010)
- 10) Wada, N. and M. Ichikawa: "A Method of Preparation of Finely Dispersed Ultrafine Particles", *Japan J. Appl. Phys.*, **15**, 755-756 (1976)
- 11) Kimura, K. and S. Bandow: "The Study of Metal Colloids Produced by Means of Gas Evaporation Technique. I. Preparation Method and Optical Properties in Ethanol", *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **56**, 3578-3584 (1983)
- 12) Zhang, L., M. B. Ranade and J. W. Gentry: "Formation of organic coating on ultrafine silver particles using a gas-phase process", *J. Aerosol Sci.*, **32**, 457-471 (2004)
- 13) Pystrzejewski, M., A. Huczko, H. Lange, P. Baranowski, G. Cota-Sanchez, G. Soucy, J. Szczytko and A. Twardowski: "Large scale continuous synthesis of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles", *Nanotechnology*, **18**, 145608 (2007)
- 14) El-Gendy, A. A., E. M. M. Ibrahim, V. O. Khavrus, Y. Krupskaya, S. Hampel, A. Leonhardt, B. Buchner and R. Klingeler: "The synthesis of carbon coated Fe, Co and Ni nanoparticles and an examination of their magnetic properties", *Carbon*, **47**, 2821-2828 (2009)
- 15) Bystrzejewski, M., Z. Karoly, J. Szepevolgyi, W. Kaszuwara, A. Huczko and H. Lange: "The synthesis of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles with a minimum production of amorphous", *Carbon*, **47**, 2040-2048 (2009)
- 16) Nakamura, K. and K. Yubuta: "The Powder Processing Technologies by Thermal Plasma Method", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **45**, 30-38 (2008)
- 17) Sugimura, K., N. T. M. Diep, F. Iskandar and K. Okuyama: "Preparation of Ni/BaTiO₃ Core-Shell Particle by Spray Drying Process", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **46**, 813-818 (2009)
- 18) Yonemochi, Y., M. Iijima, M. Tsukada, H. Jiang, E. I. Kauppenen, M. Kimata, M. Hasegawa and H. Kamiya: "Microstructure of iron particles reduced from silica-coated hematite in hydrogen", *Adv. Powder Technol.*, **16**, 621-637 (2005)
- 19) Watanabe, T.: "Synthesis of Functional Nanoparticles by Thermal Plasmas", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **42**, 564-572 (2005)
- 20) Ishigaki, T.: "RF thermal plasma, Submicron-size powder, Nano-size particle, Nonequilibrium chemical composition, Phase formation", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **45**, 220-228 (2008)
- 21) The Chem. Soc. Japan ed.: "Kagaku Binran, Kiso-Hen, 5th", vol. 2, p. 291-300, Maruzen (2004)
- 22) Anekawa, Y., T. Koseki, T. Yoshida and K. Akashi: "The Co-condensation Process of High Temperature Metallic Vapors", *J. Japan Inst. Metals*, **49**, 451-456 (1985)
- 23) Samsonov ed.: "Saishin Sankabutu Binran", vol. 2, pp. 151-165, Nichi-So tsushinsya (1979)
- 24) Nogi, K.: "Nure Gijutu Handbook", pp. 127-145, Tekunoshisutemu (2001)
- 25) Pozas, R., M. Ocana, M. P. Morales, P. Tartaj, N. O. Nunez and C. J. Serna: "Synthesis of acicular Fe-Co nanoparticles and the effect of Al addition on their magnetic properties", *Nanotechnology*, **15**, S190-S196 (2004)
- 26) Soc. Powder Technol. Japan ed.: "Funtai Kougaku Sou-sho", vol. 1, p. 187-188, Nikkan Kogyo (2005)