酢酸塩の高周波プラズマ中スプレーによる 金属ニッケル超微粒子の作製

Preparation of Ultrafine Metal Nickel Particles by Means of Liquid Spraying of Acetate Solution into RF Plasma

斉藤 勝男

Katuo Saito

Received 6 May 2004 ; Accepted 14 July 2004

The present work studied the formation of ultra fine metal particles (UFPs) by feeding a solution of nickel acetate tetrahydrate into RF plasma using a two-liquid atomizing spray nozzle. X-ray diffraction and TEM observation revealed that the UFPs produced by this method were isolated spherical metal nickel particles with a narrow particle size distribution. It was shown that the nickel acetate tetrahydrate was a suitable raw material for the production of metal nickel UFPs using liquid spraying method.

Keywords : Liquid spraying, Nickel, Nickel acetate tetrahydrate, RF plasma, Ultrafine particle

1. 緒 言

超微粒子は、その比表面積が非常に大きいため新素材開発の材料として有望視されているが、金属超微粒子に関しては、その比表面積が大きいことによって酸化、凝集、保存、輸送などの問題がある。また、それらの問題に加え、工業的規模での使用に際して求められる条件、多量生産が可能なこと、均一粒子径であること、粒子径制御が可能なこと、を満たす製造方法は確立しているとは言い難い。これらのことによって、特に金属超微粒子の使用分野はいまだ狭いのが現状である。本研究では超微粒子の製造と使用とを切り離し、金属超微粒子の新しい製造方法の検討を目的としている。

金属超微粒子の製造方法は多岐にわたっているが^{1, 2)}、原理的には原子状態にまで蒸発させ、その後、析出させる方法が多く用いられている。蒸発させる熱源としては超高温を発生出来るプラズマが多用されており、金属は粉末(数10 μ mの大きさ)の形態で

供給器を介して行うことが多い。金属粉末はその多くがアトマイズ法で作られているため、ガス吸着などによる凝集があり、また、密度が比較的大きいため粉末供給器での安定供給に難しい点がある。これは生成された超微粒子の粒子径とその分布に変動をもたらす結果となり、均一粒子径を得るための障害である。また、供給する粉末自体に粒子径分布があることも障害の原因と考えることが出来る。

これらの問題を解決する方法の一つとして、原料となる液体をプラズマ中に供給する方法が挙げられる。プラズマ中に液体を吹き込む方法は、固体粉末を供給する方法と比較して次のような利点が挙げられる。

1. 原料濃度の調整が容易。
2. 原料の組み合わせによって化合物あるいは合金の作製が可能。
3. 粒子径及びその分布の制御の可能性。
4. 液体の供給は固体よりも安定供給が容易なため、装置の長時間運転が可能。

一方、吹き込まれた物質はプラズマにとって擾乱因子となり、物質が液体の場合には溶媒の蒸発潜熱が大きいため、多量の吹き込みはプラズマを不安定にし、最終的にはプラズマの消弧につながる。

プラズマ中に液体を供給する方法には、大別して2種類の方法がある。プラズマ頂部に液体を吹き込

群馬大学工学部機械システム工学科
(〒376-8515 桐生市天神町1-5-1) TEL 0277-30-1560
Department of Mechanical Engineering, Faculty of
Technology, Gunma University
(1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515)

Table 1 Plasma chemical reactions

Sprey - ICP				
Plasma	Raw materials	Products	Feeding rate	Ref.
RF	nitrates, chlorides, (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	oxide	0.3cm ³ /min	3
RF	NiCl ₂ + TiCl ₄	NiTiO ₃	0.3cm ³ /min	4, 6
RF	Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O	ZnO	5 - 50cm ³ /min	5*
RF	mixed nitrates	Y - Fe - O	0.12 - 0.39cm ³ /min	7, 8
RF	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	MgO		9
RF	Sm(acac) ₃ + Co(acac) ₃ organic solvents	Co + Sm ₂ O ₃ , intermetallics ?		10
RF	nitrates	Cr ₂ O ₃ , LaCrO ₃ MCr ₂ O ₄ (M = Co, Ni, Zn)	0.3cm ³ /min	11
SPS				
RF	colloidal HA	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ , HA		12, 13
	HA / ZrO ₂	HA / ZrO ₂ compsite		14
	HA	HA		15
	MnO ₂ + LaCl ₃ + La + Mn	perovskite powder		16
PSLP				
Plasma jet	alumina sol zirconium acetate	AlOOH zirconium hydroxide	26 - 51cm ³ /min	17
CF - LIPS				
Plasma jet	nitrates	MgAl ₂ O ₄ , NiAl ₂ O ₄ CoFe ₂ O ₄ , ZnFe ₂ O ₄		18, 19

RF : Radio Frequency, HA : Hydroxyapatite, acac : (CH₃CO)₂CH

* injection into plasma tail

む方法は spray - ICP^{3~11)}, SPS (suspension plasma spray)^{12~16)}, PSLP (plasma spraying of liquid precursors)¹⁷⁾ として、プラズマの尾炎部からプラズマに対向して吹き込む方法は CF - LIPS (counter flow liquid injection plasma synthesis)^{18, 19)} と呼ばれている。これらの研究でのプラズマは超高温の熱プラズマであるが、温度がそれよりも低いと考えられているマイクロ波プラズマ中に液体原料を吹き込む方法も報告されている^{20, 21)}。熱源と液体の吹き込み方法は異なるが、それらの多くは液体原料として金属塩(硝酸塩、塩化物)やゾルの水溶液あるいは有機溶媒液を用いている。**Table 1** に、これまでに報告されている、プラズマ中への液体吹き込みによって超微粒子を作成した例を示す。Table 1 に示した液体吹き込みの大きな特徴は、原料の多くが硝酸塩であり、生成

物が全て酸化物であることである。また、液体供給速度は PSLP を除くと 0.4cm³/min 以下の少ない供給量である。供給量の少なさはプラズマの安定性と関係しているが、この程度の供給量では多量生産を目的とする場合には要件を満たしていない。PSLP は有電極放電であるプラズマジェット中へ吹き込むため、供給量を大きく出来ると考えられる。また、生成物が酸化物であることも、金属単体を希望する場合には不適切である。プラズマ中での化学反応は複雑であるため酸化物形成の機構は判明していないが、使用した金属塩の種類と装置内圧力が酸化物形成に関係していると考えられる。

金属原子を含む無機、有機化合物は多数あるが、液体としてプラズマ中に供給するためには水あるいは有機溶媒に溶けることが必要である。しかし、有機溶媒

に溶かした場合には、有機溶媒のプラズマ中での分解によって生じた炭素が生成された超微粒子に混入、あるいは、金属炭化物の生成につながる事が予想される。プラズマジェット中への液体炭化水素（*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、 α -メチルナフタリン、テトラリン、デカリン）の供給では、プラズマノズル中に炭素の堆積することが知られている²²⁾。また、Kagawa ら⁹⁾の実験では、アセチルアセトナートをエチルアルコールあるいはキシレンに溶かした場合に、生成物中に炭素が存在していた。このようなことから、不純物あるいは化合物を含まない超微粒子を得るには、有機溶媒の使用は適切でないと考えられる。

溶媒として水を用いた場合には、水に対して溶解度を有する塩であることが必要である。従来の研究の多くは、塩として硝酸塩、塩化物を用いているが、この理由は水に対する溶解度の高さにあると考えられる。しかし、生成物は酸化物のため、金属超微粒子を得るにはそれらとは異なった塩を検討することが必要である。また、このことによって金属超微粒子が得られるのであれば、プラズマ中への液体吹き込みの利点を生かした金属超微粒子製造方法の実用可能性があら

る。以上のことを踏まえ、本研究では対象とする金属として取り扱いの容易であるニッケルを選び、その金属塩として水に対してある程度の溶解度を持つ酢酸ニッケル ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$) を選択した。この水溶液を減圧プラズマ中に吹き込むことによって、金属単体としてのニッケル超微粒子の生成可能性を実験的に調べた。

2. 実験装置及び実験方法

液体原料には酢酸ニッケル（Ⅱ）4水和物 ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業（株））を使用し、濃度は酢酸ニッケル4水和物20gを精製水100cm³に溶解した値とした。この場合での水溶液のニッケル濃度は0.0421g/cm³である。

プラズマ発生には、出力15kW、発振周波数4MHzの高周波発振機（日本電子（株）製）と、水冷二重管方式、コイル巻数3のプラズマトーチ（日本電子（株）製）を使用した。Fig. 1に超微粒子製造のシステム図を示す。液体供給はプラズマトーチのプロープ（内径2mm）に2流体スプレーノズル（外管φ1.81×1.45、内管φ0.88×0.58、ノズル全長208mm）を挿入し、Arガスをスプレーガス（流量8l/min）としてプラズマ中に吹き込んだ。スプレーノズルの先端は、プ

Fig. 1 Experimental setup for UFPs production

ローブ先端から内部へ0.3mm入った状態にした。本実験での超微粒子生成は減圧した装置内で行うため、供給された液体は減圧沸騰により気泡が発生し、この気泡がプラズマの発生を間欠的にし、プラズマの消弧につながる確率を高めることになる。これを防ぐため、液体原料タンクの圧力を真空ポンプで減圧後、装置内圧力よりも若干高い圧力にまでArガスを封入した。この方法により気泡の発生とプラズマの間欠性が大きく低減した。

プラズマガスはAr及びAr-2.6% H_2 ガスとし、プラズマガスの総流量は70l/min（スプレーガス流量8l/minは含まない）とした。装置内圧は0.021、0.061及び0.088MPaの3種類とした。また、プラズマの発生はプレート出力で13～14kWのほぼ一定条件で行った。Table 2に実験条件を示す。Ar- H_2 プラズマでの水素濃度は2.6%としたが、これは水素濃度を高くして液体供給を行うとプラズマの消弧が生じやすいため、比較的低い濃度に抑えたことによる。

生成された超微粒子は、金属単体である場合には直ちに系外へ取り出すと急激に酸化するため、Ar-0.5% O_2 ガス中で約45分以上の徐酸化処理を行った。

Table 2 Experimental conditions

plasma gas	Ar, Ar-2.6 % H_2
spray gas	Ar
plate power	13~14kW
plasma gas flow rate	Ar 70l/min (Ar plasma) Ar 68l/min + H_2 2l/min (Ar-2.6 % H_2 plasma)
spray gas flow rate	8l/min
liquid flow rate	0.4 ~ 9.9cm ³ /min
pressure in chamber	0.021, 0.061, 0.088MPa

Fig. 2 A pressure/liquid feeding rate map for stable operation of UFPs production
Closed marks indicate that water as a by-product was observed.
Open circles and triangles denote Ar plasma and Ar-2.6% H₂ plasma, respectively.
Solid and broken lines present the border between stable (Yes) and unstable/unable (No) operation with Ar plasma and Ar-2.6% H₂ plasma, respectively.

その後、装置を分解し、各部位ごとに超微粒子を回収した。

回収した超微粒子はX線回折装置によって結晶構造を調べた。測定には銅の管球を用い、35kV、15mAの条件でX線回折を行った。また、粒子の形態観察には透過電子顕微鏡を使用した。

3. 実験結果及び考察

3. 1 液体吹き込み可能領域

プラズマ中に吹き込まれた物質はプラズマの不安定要因として作用するため、プラズマ中ほどの程度の量の液体が吹き込み可能であるかを検討することが必要である。**Fig. 2**に、チャンバー内圧力(p)と液体供給量(J_L)とを変化させた時に、プラズマが安定持続したか否かの領域を示す。○及び●印はプラズマガスがArの場合を、△印はAr-2.6% H₂の場合を表している。また、黒塗りの記号は実験中及び実験後にチャンバー内部に液体が認められたことを意味している(液体はフランジ底には滴として、特に限界線に近い条件では冷却器の底に測定出来るほどの量が溜まっていた)。図中での直線はプラズマが安定持続するか否かの大体の境界を表しており、実線はArプラズマを、破線はAr-2.6% H₂での境界である。**Fig. 2**から分かることは、液体の多量吹き込みはプラズマの安定

持続を不可能にすることである。また、この限界を直線で示したように、チャンバー内圧が低い程より多くの液体が吹き込み可能であることも示している。不安定因子としての液体は、プラズマに吹き込まれた時点で瞬時に蒸気になると考えられるが、チャンバー内圧が低い程プラズマガスの流速が大きいいため蒸気は下流へより速く流され、この結果として内圧が高い場合よりも安定性が増すものと考えられる。このように装置内を減圧することにより、従来の spray-ICP (Table 1) よりも最大で約30倍もの液体供給が可能となった。

Ar-H₂ プラズマでの限界線がArプラズマでのそれよりも図中で左側に位置しているが、これはプラズマを持続させるためのエネルギーが水素添加によって増加しなければならないが、実験はプラズマ発生電力を一定で行っていることに原因がある。また、液体供給がなされていることもプラズマの安定持続を困難にしている。従って、Ar-H₂の限界線はプラズマ発生電力を増加させれば図中で右側へ移動すると考えられる。

実験中に生成された液体の成分については同定していないが、徐酸化処理後に装置を分解した際に酢酸の臭いがしたことから、液体は酢酸を含む水溶液であろうと考えている。以下では便宜上、水と称する。

3. 2 TEM 観察及びX線回折測定

酢酸ニッケル水溶液をプラズマ中に吹き込んで得られた粉末の色は、全ての作製条件で黒色であった。この粉末の形態をTEMで観察し、その代表例を**Fig. 3**に示す。粒子の形状はほぼ球形であり、粒子径分布幅が比較的狭い超微粒子であった。なお、**Fig. 3**での

Fig. 3 TEM photomicrograph of nickel UFPs produced under condition of $J_L = 1.65$ cm³/min, $p = 0.061$ MPa
Collection site is chamber 3.

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of nickel powder of 10 μ m diameter

超微粒子の個数平均直径は 22nm であった。

Fig. 3 に示したように、酢酸ニッケル水溶液をプラズマ中に吹き込むことで数 10nm の超微粒子が得られたが、この超微粒子が金属単体であるか、あるいは酸化物であるかを、金属ニッケル粉末及び超微粒子の X 線回折測定結果の比較によって同定した。

まず、金属ニッケル粉末（平均粒径 10 μ m）の X 線回折測定の結果を Fig. 4 に示す。この回折図形の特徴は明瞭な 3 本の回折ピークである。次に、Ar プラズマの吹き込み限界線に近い条件で作製し、チャンバー 2 で回収した超微粒子の X 線回折図形を Fig. 5 に示す。限界線近傍で得た超微粒子の X 線回折の結果を示す理由は、前述したように限界線近傍では水が生成され、これが超微粒子と何らかの反応を起こしている可能性があることから、これを併せて検討するためである。なお、全ての作製条件（Ar 及び Ar-H₂ プラズマ、液体供給量、チャンバー内圧、回収位置）で得られた超微粒子の X 線回折図形は、Fig. 5 でのそれと全く同一であった。Fig. 4 と Fig. 5 を比較すると、この二つの回折図形でのピーク位置と強度はほとんど

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of UFPs produced by Ar plasma under condition of $J_L=9.10\text{cm}^3/\text{min}$, $p=0.021\text{MPa}$

同一であることが、さらに、Fig. 5 では 3 本の回折ピーク以外に別なピークが存在しないことも分かる。Fig. 5 での面間隔（図中で d 値）は Fig. 4 でのそれよりも若干大きい値であるが、超微粒子の粒子径が非常に小さいため、構造緩和によって結晶格子が広がったことによると考えられる。以上のことより、本実験で得られた超微粒子は金属単体のニッケルであると結論できる。

従来多くの実験で得られている各種の超微粒子は酸化物であり、本実験では金属単体である相違については、溶媒及び溶質が分解し、それらが再結合する際の熱力学的、速度論的考察が必要である。しかし、現在それらを全て満たすデータが無いため、定性的に述べるに留める。Fig. 5 は水が生成される限界線近傍での結果であるため、酸化物相あるいは水酸化物相が存在しても良いと考えられるが、これらが存在しなかった理由としては、減圧プラズマであること及びニッケルの酸化物形成の自由エネルギーが比較的大きいことが、さらに、酢酸基が何らかの還元性雰囲気を形成するなどが挙げられる。

3.3 超微粒子生成比

装置内部から回収した超微粒子の総質量に対して、装置の各場所で捕集した超微粒子の質量割合を超微粒子の生成比 (G) として定義し、実験条件によって生成比がどのように変化するかを調べた。

3.3.1 Ar プラズマ

超微粒子を回収する場所によって生成比がどのように変化しているかを、装置内圧 0.021MPa の場合について Fig. 6 に示す。Fig. 6 より生成比は回収場所

Fig. 6 Relation between collection sites and UFPs generation ratio G

UFPs were produced by Ar plasma under pressure of 0.021MPa with rate of $J_L=0.44\text{cm}^3/\text{min}$ and $J_L=9.89\text{cm}^3/\text{min}$. F : flange, C1 : chamber 1, C2 : chamber 2, C3 : chamber 3, R : reducer, C : cooler

Fig. 7 Relation between liquid feeding rate and UFPs generation ratio when the chamber pressure was changed. UFPs were produced by Ar plasma.
(a) chamber 2, (b) chamber 3

によって大きく変化しており、生成比の大きい順に冷却器、チャンバー 2、チャンバー 3、チャンバー 1、フランジ、そしてレデュサーである。この傾向は、装置内圧、及び液体供給量を変化させてもほとんど変わらなかった。なお、冷却器での生成比は冷却器内壁、冷却フィン及びフィルターでの値の合計でもって示した。

生成比は回収場所によって変化するが、これについてはチャンバーと冷却器とで分けて考えることが必要である。超微粒子がプラズマフレームのどの箇所でもっとも多く生成されているかを考えた場合、チャンバー 2 と 3 の生成比を合計すると 43～48 % となり超微粒子の約半分はチャンバー 2 と 3 で捕集されていることから、超微粒子生成箇所はフレーム先端及びその近傍であると考えることが妥当である。実験では装置内圧、液体供給量を変化させてもプラズマフレーム先端はチャンバー 2 のほぼ中央の位置にあった。従って、生成

Fig. 8 Relation between collection sites and UFPs generation ratio
UFPs were produced by Ar-2.6 % H₂ plasma under pressure of 0.021 MPa with rate of $J_L = 0.47 \text{ cm}^3/\text{min}$ and $J_L = 1.45 \text{ cm}^3/\text{min}$.

された超微粒子は熱泳動によって直ちに拡散し、フレームから最も近い距離にあるチャンバー 2 の内壁に付着したと考えられる。一方、プラズマはガス流によって形成されているため、プラズマの半径方向に拡散しきれなかった超微粒子は必然的にガス流によって下流側へ搬送されることになる。実験ではガス流量が 78 l/min もの多量のガスを供給しているため、超微粒子は装置系の最終捕集箇所である冷却器で最も多く回収されることになる。

液体供給量と装置内圧を変化させても回収箇所と生成比との関係はほとんど変化しないことを前述したが、**Fig. 7** に、装置内圧を変化させたときの代表的な回収箇所での生成比と液体供給量との関係を示す。各回収箇所での生成比の値にはばらつきがあるが、傾向としては生成比は液体供給量と内圧にはそれ程依存しないことが分かる。これは液体吹き込みによって生じた原料蒸気を含むプラズマの構造が、圧力を変化させてもそれ程大きく変化しなかったためであろうと考えられる。

3. 3. 2 Ar-2.6% H₂ プラズマ

Ar-2.6% H₂ プラズマでの回収箇所と生成比との関係を **Fig. 8** に示す。Fig. 6 の Ar プラズマの場合と比較すると、傾向としては全く同一であるが、次の点で異なっている。(1) 冷却器での生成比が Ar-H₂ プラズマの場合の方が少ない。(2) Ar-H₂ プラズマでは液体供給量の増加につれてチャンバー 2 での生成比が増す傾向にある。(1) については、チャンバー 2 と 3 での生成比を合計すると約 50 % 以上となり、Ar プラズマでのそれは約 50 % 以下であることから、チャンバー 2 及び 3 での生成量が水素添加によって増加し

たことにより、冷却器での生成比が低下したためである。(2)については、水素を添加するとプラズマフレームが長く伸びる傾向にあるため、液体供給量が少ない場合にはチャンバー3での生成比が増すが、液体供給量が増加すると液体を蒸発させるための熱量がより多く必要となる結果、プラズマフレームが短くなり、結果としてチャンバー2での生成比が増すものと考えられる。

4. 結 論

Ar 及び Ar-H₂ 熱プラズマ中へ酢酸ニッケル水溶液を2流体スプレーノズルによって吹き込み、超微粒子の製造実験を行った結果をまとめると以下ようになる。

- 1) プラズマ中への液体吹き込み可能な量は装置内圧が低下するほど増加し、本研究の実験条件では圧力 0.021MPa で約 10cm³/min であった。これは、従来のそれよりも約 30 倍高い値である。
- 2) 酢酸ニッケル水溶液を原料として作製した超微粒子は金属ニッケルであり、液体原料の多量吹き込みによって装置内に水が生成した場合でも金属ニッケルであった。したがって、酢酸ニッケルは金属ニッケル超微粒子を作製する原料に適している。
- 3) 各回収場所での超微粒子生成比は、液体供給量及び内圧にはそれほど依存しなかった。
- 4) 生成した超微粒子の約半分の量が、プラズマフレームの先端位置に対応するチャンバー内壁で捕集された。

〔謝辞〕本研究は平成12年度地域研究開発促進拠点支援事業の一環として行われたものであり、これを推進された群馬県工業試験場の関係各位に厚く御礼申し上げます。また、本研究は本学院生 高橋和寛（現、太陽誘電（株））、学生 関根 亮（現、秩父市役所）の両君の助力によって遂行された。よってここに記して謝意とします。

Nomenclature

G : generation ratio of ultrafine particles (%) J_L : liquid feeding rate (cm³/min)
 p : pressure in chamber (MPa)

References

- 1) Hayashi, C., R. Uyeda and R. Tasaki, ed., "Ultra-Fine Particles", Noyes Publications (1997)
- 2) Mater. Sci. Soc. Japan, ed., "Ultrafine Particles as Materials", Shoukabou (1993)
- 3) Suzuki, M., M. Kagawa, Y. Syono and T. Hirai: "Synthesis of Ultrafine Single-Component Oxide Particles by the Spray-ICP Technique", *J. Mat. Sci.*, **27**, 679-684 (1992)
- 4) Hasegawa, M.: "Ultrafine NiTiO₃ Powders Synthesized by the Spray-Inductively Coupled Plasma Technique", *J. Mat. Sci. Letters*, **12**, 545-547 (1993)
- 5) Xiaming, D., S. Yi and L. Qinfong: "Preparation of Ultrafine ZnO Powders by Spray-ICP", *Ceramic Trans.*, **22**, 153-156 (1991)
- 6) Suzuki, M., M. Kagawa, Y. Syono and T. Hirai: "Powder Processing of Ultrafine Particles by the Spray-ICP Technique", *Ceramic Trans.*, **22**, 147-152 (1991)
- 7) Sugawara, M., N. Kikukawa, N. Ishikawa, N. Kayano and T. Kimura: "Synthesis of Y-Fe-O Ultrafine Particles Using Inductively Coupled Plasma", *Shigen to Kankyô*, **6**, 231-240 (1997)
- 8) Sugawara, M., N. Kikukawa, N. Ishikawa, N. Kayano and T. Kimura: "Synthesis of Y-Fe-O Ultrafine Particles Using Inductively Coupled Plasma", *J. Aerosol Sci.*, **29**, 675-686 (1998)
- 9) Kagawa, M., M. Kikuchi, R. Ohno and T. Nagase: "Preparation of Ultrafine MgO by the Spray-ICP Technique", *J. Ame. Ceram. Soc.*, **64**, C7-C8 (1981)
- 10) Kikukawa, N., M. Sugawara, M. Kobayashi, M. Nakamura and H. Sakamoto: "Study on the Formation of Ultrafine Particles of Sm-Co Intermetallic Compounds Using RF Thermal Plasma", *Shigen to Kankyô*, **2**, 229-244 (1993)
- 11) Suzuki, M., M. Kagawa, T. Syono and T. Hirai: "Thin Film of Chromium Oxide Compounds Formed by the Spray-ICP Technique", *J. Cryst. Growth*, **99**, 611-615 (1990)
- 12) Bouyer, E., F. Gitzhofer and M. I. Boulos: "Suspension Plasma Spraying for Hydroxyapatite Powder Preparation by RF Plasma", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **25**, 1066-1072 (1997)
- 13) Bouyer, E., F. Gitzhofer and M. I. Boulos: "Suspension Plasma Spraying of Bioceramics by Induction Plasma", *JOM*, **49**, 58-62 (1997)
- 14) Kumar, R., P. Cheang and K. A. Khor: "Radio Frequency (RF) Suspension Plasmas Sprayed Ultrafine Hydroxyapatite (HA) / Zirconia Composite Powders", *Biomaterials*, **24**, 2611-2621 (2003)
- 15) Kumar, R., P. Cheang and K. A. Khor: "RF Plasma Processing of Ultra-fine Hydroxyapatite Powders", *J. Mater. Process. Tech.*, **113**, 456-462 (2001)
- 16) Schiller, G., M. Muller and F. Gitzhofe: "Preparation

- of Perovskite Powder and Coatings by Radio Frequency Suspension Plasma Spraying", *J. Thermal Plasma Spraying*, **8**, 389-392 (1999)
- 17) Karthikeyan, J., C. C. Berndt, S. Reddy, J. - Y. Wang, A. H. King and H. Herman : "Nanomaterial Deposits Formed by DC Plasma Spraying of Liquid Feedstocks", *J. Ame. Ceram. Soc.*, **81**, 121-128 (1998)
 - 18) Or, T. W., P. C. Kong and E. Pfender : "Counter-Flow Liquid Injection Plasma Synthesis of Spinel Powders", *Plasma Chem. Plasma Process*, **12**, 189-201 (1992)
 - 19) Paik, S., X. Chen, P. Kong and E. Pfender : "Modeling of a Counter Flow Plasma Reactor", *Plasma Chem. Plasma Process*, **11**, 229-249 (1991)
 - 20) Brenner, J. R., J. B. L. Harkness, M. B. Knickelbein, G. K. Krumdick and C. L. Marshall : "Microwave Plasma Synthesis of Carbon-Supported Ultrafine Metal Particles", *Nano Structured Mater.*, **8**, 1-17 (1997)
 - 21) Chou, C. -H. and J. Phillips : "Plasma Production of Metallic Nanoparticles", *J. Mat. Res.*, **7**, 2107-2113 (1992)
 - 22) Makino, M. and Y. Kawana : Formation of Acetylene from Several Liquid Hydrocarbons Using Hydrogen Plasma Jet", *Kogyo Kagaku Zasshi*, **73**, 306-310 (1970)