DC プラズマを用いた化学気相合成法による 酸化物ナノ粒子の作製と粒子径制御

Fabrication and Particle Size Control of Oxide Nanoparticles by Gas Phase Reaction Assisted with DC Plasma

渡辺 晃,^a 藤井 元治,^a 河原 正佳,^a 福井 武久,^a 野城 清^b

Akira Watanabe, Motoharu Fujii, Masayoshi Kawahara, Takehisa Fukui, Kiyoshi Nogi

Received 11 December 2006 ; Accepted 6 March 2007

Although several gas phase synthesis methods for nanoparticles have been developed, only few are adapted for mass-production of various types of nanoparticles. In this study, we developed a new method to synthesize oxide nanoparticles by gas phase reaction assisted with DC plasma. We chose ZrO_2 and CeO_2 as a model powder. TEM observation and specific surface area measurement showed that as-synthesized nanoparticles were in the size range of 5–100 nm and they were not hollow but solid particles. From XRD results, as-synthesized nanoparticles had a high crystallinity without sintering. The present experiments suggested that the particle size is controlled by the oxygen gas feed rate of a carrier gas through a two fluid nozzle, i.e., an increase in oxygen feed rate leads to smaller nanoparticles at a constant precursor feed rate.

Keywords : Nanoparticle, DC plasma, Gas phase synthesis, Aerosol

1. 緒 言

ナノ粒子はそのサイズの特徴から、同じ物質でありながらもバルク体材料とは大きく異なる機能、(1) 量子サイズ効果、(2) 比表面積の増加に伴う高活性化、高反応化、(3) 溶解度、拡散速度の向上、(4) 焼結温度の低下などが期待されており、ナノ粒子の合成に関する研究が数多くなされている。

ナノ粒子の製造方法には多くの方法が提案されており、製造手段によって固相法、液相法、気相法に大別される。固相法での小粒径化はサブミクロンオーダー(数百 nm) が限界であり、ナノサイズの機能性粒子を合成するには液相法、気相法が有効である。さらに、気相法は液相法に比べて、生成場の点から不純物が少

なく、高純度、高品質で微細な粒子が合成可能であるとされている。

気相法では、一般的に原料を気化し、物理冷却または化学反応を行うことにより、ナノ粒子が得られる。熱源には高温場の形成、高熱容量という観点から、RF プラズマ^{1~4)}、レーザー^{4, 5)}、バーナ^{4~10)}、ホットウォール^{4, 11, 12)}などが利用されており、ナノ粒子の合成例が数多く報告されている。しかし、多くの研究は実際に得られる粒子の生成速度が数 g/h から数十 g/h と低く、希薄な粒子系に関するものである。また、ナノ粒子は量産化が難しいとともに、合成できる粒子の種類が限られており、幅広い材料、プロセスにおいてナノ粒子が適用されているとは言い難いのが現状である。ナノ粒子の実用化、デバイスへの応用など、幅広い用途開発のためには、量産合成に関する技術、用途と製造プロセスに適した粒子径制御技術などの確立が望まれている。

また、これまでに熱源に DC プラズマを用いたナノ粒子合成の報告は見当たらない。DC プラズマの温度は 10000 K 以上の高温であり¹³⁾、高温場の形成という点ではバーナ、ホットウォール等に比べて有利であ

a (株) ホソカワ粉体技術研究所
(〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9) TEL 072-855-2260
Hosokawa Powder Technology Research Institute
(1-9, Tajika, Shoudai, Hirakata, Osaka 583-1132, Japan)

b 大阪大学接合科学研究所
(〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1) TEL 06-6879-8660
Joining and Welding Research Institute, Osaka University
(11-1, Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental equipment

る。RF プラズマと比較した場合、作り出せる高温空間は小さいものの、消費電力が小さいという利点がある。こういった背景をもとに、本報では気相中でのナノ粒子の量産合成の新たな試みとして、熱源に DC プラズマを用いた急速冷却による、 ZrO_2 粒子、 CeO_2 粒子の合成について検討した。さらに操作条件が粒子径に及ぼす影響を調べ、粒子径の制御方法についても検討した。

2. 実験方法

2.1 原料溶液の調製

ZrO_2 粒子、 CeO_2 粒子作製の原料には、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム溶液 (Zr 純度 98% 以上, OMG 製)、2-エチルヘキサン酸セリウム溶液 (Ce 純度 96% 以上, OMG 製) をそれぞれ使用し、Zr 換算濃度 12.0wt%, Ce 換算濃度 6.6wt% になるように 2-エチルヘキサン酸溶液で希釈したものを原料溶液とした。

2.2 合成装置と操作条件

Fig. 1 に、粒子合成装置のフローシートを示す。本装置は、粒子の合成が行われる反応容器、生成した粒子を捕集するためのバグフィルタ、合成に使用したガスを洗浄、熱交換するためのスクラバとコンデンサ、およびガスを排出するためのブロワから構成され、連続式のプロセスで粒子が合成される。反応容器は内径 400mm、長さ 3500mm のステンレス容器で、装置上部に DC プラズマを設置し、装置側面に原料溶液と酸素ガスを供給するための二流体ノズルが DC プラズマに対して 90° の位置に設置されている。

DC プラズマにより生成する高温反応場に、二流体ノズルを用いて原料容器と酸素ガスを供給し、化学反応、急速冷却にて粒子が合成される。

装置の操作条件は、1) 二流体ノズルへの原料溶液の供給速度; 0.1l/min , 2) 粒子の生成速度; ZrO_2 粒子作製の場合は 0.97kg/h , CeO_2 粒子作製の場合は 0.49kg/h , 3) リアクタ上部からの冷却空気量; 250l/min , 4) DC プラズマの出力; 30V , 300A , Ar ガス供給量 50l/min , 5) 二流体ノズルへの酸素ガス供給量; ZrO_2 粒子作製の場合は、300 から 650l/min に調整し、 CeO_2 粒子作製の場合は、350 から 950l/min に調整した。

2.3 合成粒子の評価方法

合成粒子の形状は透過型電子顕微鏡 (TEM) にて観察し、粒子径の算出については TEM 写真をもとに直接観察法により個数平均粒子径を求めた。この時の粒子測定個数は 400 個である。粒子の結晶相の同定は X 線回折装置 (XRD) により行った。また、合成粒子の比表面積は窒素吸着による 1 点式 BET 法により求めた。BET 換算径は、XRD の結果をもとに、理論密度をそれぞれ $t\text{-ZrO}_2$ (正方晶ジルコニア) 密度 = 6.10g/cm^3 , $m\text{-ZrO}_2$ (単斜晶ジルコニア) 密度 = 5.82g/cm^3 , CeO_2 密度 = 7.21g/cm^3 として求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 粒子形状および粒子径分布

合成した ZrO_2 粒子、 CeO_2 粒子の TEM 写真の代表例を Fig. 2 に示す。(a), (b) は二流体ノズルの酸素ガス量 300 および 650l/min で合成した ZrO_2 粒子であり、(c), (d) は二流体ノズルの酸素ガス量 350 および 950l/min で合成した CeO_2 粒子である。Fig. 2 から、いずれの条件においてもナノ粒子が合成できていることが確認でき、また、二流体ノズルの酸素ガス量の増加に従い、粒子径が小さくなっていることが分かる。TEM 写真から中空状やポーラス状の粒子はな

Fig. 2 TEM images of the as-synthesized nanoparticles
Oxygen gas feed rate is (a) 300 l/min,
(b) 650 l/min, (c) 350 l/min, and
(d) 950 l/min

く、角を有する結晶性の高い粒子であることも分かる。得られたナノ粒子は、静電気力や van der Waals 力等の粒子間相互作用が強く、凝集した状態であり、また、粒子同士の一部は、粒子が生成・成長する過程で、衝突・凝集により溶融成長を起こしていることが見て取れる。TEM 写真から直接観察法により求めたこれらの粒子径分布を **Fig. 3** に示す。ZrO₂ 粒子では、二流体ノズルの酸素ガス量の増加に伴い、粒子径

Fig. 3 Particle size distribution of as-synthesized nanoparticles
Oxygen gas feed rate is (a) 300 l/min,
(b) 650 l/min, (c) 350 l/min, and
(d) 950 l/min

Fig. 4 Schematic diagram of nucleation and particle growth from the atomized precursor assisted with DC plasma

分布から求めた幾何標準偏差 σ_g が (a) 1.53 から (b) 1.43 と粒子径分布がシャープになっている。幾何平均径 d_g も (a) 30 nm から (b) 18 nm と小さくなっている。CeO₂ 粒子においても、 σ_g が (c) 1.72 から (d) 1.43 へと単分散に近づいており、 d_g も (c) 24 nm から (d) 7 nm と小さくなっている。以上より、ZrO₂ 粒子、CeO₂ 粒子いずれにおいても、二流体ノズルの酸素ガス量の増加に伴い、粒子径が小さくなり、粒子径分布がシャープになることが分かる。

3. 2 粒子の生成機構

本装置では、DC プラズマ炎により反応容器内に高温の反応場を作り出し、この高温場に二流体ノズルを用いて原料溶液と酸素ガスの混合気液を噴霧して粒子を合成する。この反応容器の構造と状態から推測される粒子生成、成長の模式図を **Fig. 4** に示す。噴霧された原料溶液は、噴霧直後は酸素ガスで覆われた液滴流の状態であり、プラズマ炎に近づくに従い、高温場のため蒸発気化し、原子状態まで達していると考えられる。その金属原子は酸素ガスと瞬時に反応し、核生成を起こす。さらに、二流体ノズルからの多量の酸素ガスにより、急激に冷却され、粒子成長が抑えられてナノ粒子になると考えられる。つまり、粒子の生成、成長はこの高温反応場で蒸発気化した金属原子と酸素ガスが反応し、冷却される過程で制御可能と考えられる。また、DC プラズマの温度は 10000 K 以上の高温であり¹³⁾、多量のガスで冷却操作を行った場合でも安定なため、失火しない。従って、本研究の二流体ノズルを用いた粒子生成のように、多量の酸素ガス供給による急激な冷却操作の場合でも、熱源であるプラズマ炎が安定しており、多量の原料溶液の連続供給と気化、急冷却操作によるナノ粒子の量産合成が可能とな

Fig. 5 Specific surface area as a function of G

る。

3. 3 二流体ノズルの酸素ガス量と粒子径の関係

Fig. 2 および Fig. 3 から、粒子径は二流体ノズルの酸素ガス量に依存することが確認された。冷却過程が粒子径に影響を及ぼし、冷却作用のパラメーターとして、二流体ノズルの酸素ガス量の値 G と比表面積の関係を Fig. 5 に示す。ZrO₂ 粒子、CeO₂ 粒子いずれにおいても、 G が大きくなるに従い、比表面積が大きくなり微細化していることが分かる。これらの粒子の比表面積から求めた BET 換算径 (d_{BET})、並びに TEM 写真から求めた個数平均粒子径 (d_{N}) と G の関係を Fig. 6 に示す。 G が大きいほど、小さな粒子が得られている。ポーラス状の粒子の場合は比表面積が大きくなることから、 d_{BET} が実際の粒子径よりも小さく見

Fig. 6 Relationship between mean particle diameter of the as-synthesized nanoparticles and G
Closed and open marks are d_{BET} and d_{N} , respectively

Fig. 7 XRD patterns of ZrO₂ (a) and CeO₂ (b)

積もられる。得られた粒子の d_{BET} と d_{N} はほぼ一致しており、いずれの G においても中空状やポーラス状の粒子ではないことが分かる。

また、 G が小さくなると d_{BET} が d_{N} よりも大きくなっている。これは Fig. 3 に示すように、 G が小さいほど、 σ_g が大きくなり、比表面積相当径である BET 換算径が大きく見積もられたためであると考えられる。

3. 4 二流体ノズルの酸素ガス量 G と結晶性の関係

各 G における ZrO₂ 粒子、CeO₂ 粒子の XRD 結果を Fig. 7 に示す。ZrO₂ 粒子は、いずれの G においても単斜晶と正方晶からなる多結晶の粒子である。一方、CeO₂ 粒子は、いずれの G においても立方晶の単一粒粒子である。ZrO₂ 粒子、CeO₂ 粒子ともに G が大きくなるに従い、粒子径が小さくなり、結晶子径も小さくなるために回折パターンがブロードになる。また、仮焼、焼結等の熱処理なしで、結晶性の高い粒子が得られていることが分かる。Table 1 に、各 G での ZrO₂ 粒子の BET 換算径、および正方晶と単斜晶の比率を

Table 1 Crystal phase ratio of ZrO₂ and d_{BET} dependence of G

G (l/min)	d_{BET} (nm)	tetragonal (wt %)	monoclinic (wt %)
300	50	33.2	66.8
350	31	36.0	64.0
550	25	39.4	60.6
650	18	55.0	45.0

Fig. 8 Schematic diagram of the formation mechanism of nanoparticles
(a) low G and (b) high G

示す。 G が大きくなるに従い、BET 換算径が小さくなり、正方晶率が増加している。この傾向は、RF プラズマを用いて ZrO_2 粒子を合成し、粒子径を小さくした場合と同じ結果である³⁾。これは粒子径が小さくなるに従い、正方晶のほうが、単斜晶よりも熱力学的に、より安定となるからだと考えられている¹⁴⁾。

3. 5 粒子の生成、成長への二流体ノズルの酸素ガス量 G の影響

冷却作用のパラメーターである G が粒子の生成、成長に及ぼす影響を Fig. 8 に模式的に示す。(a) は G が小さい場合であり、(b) は G が大きい場合である。粒子の生成、成長は高温のガス相で生成した粒子の核が冷却されることにより起こると考えられ、高温のガス相と冷却ガス相の界面がその反応場（図中の斜線部分）であると推測される。 G が小さい (a) の場合は、二流体ノズルの酸素ガスによる冷却効果が小さいため、噴霧された原料溶液は直ちに蒸発気化することになり、粒子が生成、成長する反応場が広い範囲で形成される。その結果、粒子の生成、成長時間が長くなり、粒子径が大きくなると考えられる。一方、 G が大きい (b) の場合は、酸素ガスによる冷却効果が大きく、液滴の蒸発気化が抑えられ、プラズマ炎のごく近傍でしか原料溶液が蒸発気化しないと考えられる。そ

の結果、粒子が生成、成長する反応場が小さくなり、ガス流速も早いいため、反応場での滞留時間も短くなり、粒子径が小さく、シャープな粒子径分布の粒子が得られたと考えられる。

反応容器上部からは冷却空気を供給しており、装置内の温度分布は極めて複雑であるが、二流体ノズルの酸素ガスが粒子の生成、成長場を直接冷却しており、冷却効果が最も高いため、粒子の生成、成長機構を支配していると考えられる。

実際に、反応容器内での金属元素が蒸発する際の発光の様子を目視により観察したところ、 G が小さい場合は、発光が二流体ノズル出口に近い位置からプラズマ炎近傍までの広範囲で起こっており、 G が大きい場合は、発光がプラズマ炎のごく近傍に限られることを確認した。この結果からも、粒子の生成、成長は、この反応場（図中の斜線部）で起こっていると考えられる。

また Wegner ら¹⁰⁾ は、バーナを用いて SiO_2 粒子、 TiO_2 粒子を合成し、供給する酸素ガスと燃料ガスとの速度差により、粒子径を制御している。つまり、酸素ガスと燃料ガスの速度差が大きい場合は、粒子径が小さくなり、過剰な酸素ガスが粒子生成場での冷却効果を高め、粒子径を小さくしたと考えている。この考え方は、粒子生成場での冷却効果を G により制御し、粒子径を制御する我々の合成法と良く一致したものである。彼らの報告は、粒子の生成速度が 2 から 200g/h の希薄な粒子系であるのに対し、本実験での ZrO_2 の生成速度は 970g/h と約 5 倍である。本研究結果から、DC プラズマを用いた本手法により、ナノ粒子の量産合成が可能であり、また、高い生成速度の場合においても、気液比により粒子径が制御できることが分かった。

4. 結 言

DC プラズマを用いた気相中での新たなナノ粒子の量産合成方法を検討し、以下の結果を得た。

- (1) DC プラズマを用いた気相法で ZrO_2 粒子、 CeO_2 粒子の合成を行い、ナノ粒子が合成できることを明らかにした。
- (2) 二流体ノズルの酸素ガス量 G により粒子径の制御が可能で、 G が小さい場合は粒子径が大きくなり、 G が大きい場合は粒子径が小さくなることが分かった。
- (3) 本手法で得られるナノ粒子の結晶性は高く、粒子径が結晶構造に影響を及ぼすことが分かった。

Nomenclature

d_{BET} : specific surface area diameter	(nm)	G : oxygen gas feed rate as a carrier gas	(l/min)
d_g : geometrical average diameter	(nm)	σ_g : geometrical standard deviation	(-)
d_N : number mean diameter	(nm)		

References

- 1) Saitou, K. : "Effects of Production Conditions on Formation of Nickel Ultrafine Particles Using RF Plasma Method", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **41**, 714-721 (2004)
- 2) Saitou, K. and A. Suzuki : "Effects of Powder Feeding Rate on Formation of Nickel Ultrafine Particles Using RF Plasma Method", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **41**, 722-729 (2004)
- 3) Grabis, J., A. Kuzjukevics, D. Rasmane, M. Mogensen and S. Linderöth : "Preparation on Nanocrystalline YSZ Powders by the Plasma Technique", *J. Mater. Sci.*, **33**, 723-728 (1998)
- 4) Gutsch, A., M. Kramer, G. Michael, H. Muhlenweg, M. Pridohl and G. Zimmermann : "Gas-Phase Production of Nanoparticles", *KONA*, **20**, 24-35 (2002)
- 5) Choi, M. : "Gas Phase Synthesis of Nanoparticles and Their Growth Control", *Thermal Sci. & Eng.*, **13**, 7-11 (2005)
- 6) Tani, T., L. Madler and S. E. Pratsinis : "Synthesis of Zinc Oxide/Silica Composite Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis", *J. Mater. Sci.*, **37**, 4627-4632 (2002)
- 7) Tani, T., N. Watanabe and K. Takatori : "Emulsion Combustion and Flame Spray Synthesis of Zinc Oxide/Silica particles", *J. Nanoparticle Research*, **5**, 39-46 (2003)
- 8) Tani, T., N. Watanabe and K. Takatori : "Morphology of Oxide Particles Made by the Emulsion Combustion Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 898-904 (2003)
- 9) Altman, I. S., I. E. Agranovski and M. Choi : "Mechanism of Nanoparticle Agglomeration during the Combustion Synthesis", *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 053104 (2005)
- 10) Wegner, K. and S. E. Pratsinis : "Gas-phase Synthesis of Nanoparticles: Scale-up and Design of Flame Reactors", *Powder Technol.*, **150**, 117-122 (2005)
- 11) Kirchhof, M. J., H. J. Schmid and W. Peukert : "Reactor System for the Study of High-temperature Short-time Sintering of Nanoparticles", *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 4833-4840 (2004)
- 12) LEE, C. W. And J. S. Lee : "Formation of TiO₂ Hollow Nanoparticles via Gas Phase Synthesis using Titanium Oxide Acetylacetonate as a Precursor", *J. Ceram. Soc. Japan.*, **114**, 923-928 (2006)
- 13) Yousetugakukai ed. : "Youseu-Setugou-Binran", pp. 719-721, Maruzen (1990)
- 14) M. Hosokawa ed. : "NanoParticle Technology Handbook", pp. 24-26, Nikkan Kogyo Shimbun (2006)