

## 研究論文

液中プラズマ法による  $MgAl_2O_4$  スピネルナノ粒子の合成

行木啓記\*1、村井崇章\*1、杉本貴紀\*2

Preparation of Spinel  $MgAl_2O_4$  Nano-Particle  
by Solution Plasma Processing

Hirofumi NAMEKI\*1, Takaaki MURAI\*1 and Takanori SUGIMOTO\*2

Industrial Research Center\*1 Research Support Department\*2

各種磁性材料、電子材料等の製品用原料粒子として使用されている機能性セラミックスでは、焼結温度を下げるため 30nm~100nm 程度のナノ粒子が求められている。機能性セラミックスは複数の金属元素で構成される複酸化物が主であり、通常合成には高温が必要であることから、粒成長との兼ね合いで前述の粒径を有する原料ナノ粒子を得るのが困難である。液中プラズマ法は、高温結晶相のナノ粒子を簡易に得られる合成法であり、複酸化物ナノ粒子の合成法の一つとして期待される。液中プラズマではこれまで  $\gamma$ -アルミナ粒子が合成されており、今回はターゲットとしてそれに近い構造の複酸化物  $MgAl_2O_4$ (Mg-Alスピネル)を選択し合成を試みた。その結果、原料水溶液である Mg、Al 塩混合溶液をプラズマ処理することで、数十~百数十 nm の Mg-Al スピネルおよび  $\gamma$ -アルミナの球状ナノ粒子を得ることができた。

## 1. はじめに

機能性セラミックスは、磁氣的、電氣的あるいは熱的に特異な物性を有するため、各種工業材料へ広く応用されている。多くの機能性セラミックスは、2種類以上の金属元素を含む酸化物、いわゆる複酸化物である。複酸化物などのセラミックスナノ粒子については様々な合成法があるが、合成に 1000°C以上の高い温度を必要とする場合が多く<sup>1)</sup>、粒成長との兼ね合いでナノサイズの微結晶を得ることが難しい。液中プラズマ法は常温下溶液中で小さな空間の高密度エネルギー反応場を利用した合成法で、結晶度が高く微細なナノ粒子が得られる。本研究では、液中プラズマ法による機能性セラミックス粒子合成の第一段階として、複酸化物ナノ粒子の液中プラズマ法での合成を検討した。

これまで、著者らは水溶性アルミニウム塩のプラズマ処理にて  $\gamma$ -アルミナを合成した<sup>1)</sup>。 $\gamma$ -アルミナの結晶構造は欠陥型スピネル構造であるが、これに注目し、複酸化物の合成ターゲットとして類似の構造を有する Mg-Al スピネル ( $MgAl_2O_4$ ) を選択した。

## 2. 実験方法

今回用いたナノ粒子製造装置の構成を図1に示す。所定の方法<sup>2)</sup>で調整した原料水溶液中に 1mm  $\phi$  の金属電極を 0.5mm のギャップをはさんで対向させ、電源装置

により所定のパルス電圧を印加した。出力のパルス幅は 2  $\mu$ s、周波数は 20kHz とした。

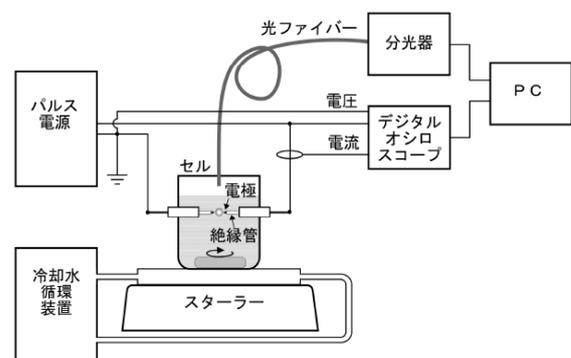


図1 ナノ粒子製造装置図

試料合成については、硝酸アルミニウム九水和物 ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) および硝酸マグネシウム六水和物 ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) をそれぞれ濃度  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  および  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  となるよう蒸留水に溶解、タングステン(W)電極あるいはアルミニウム(Al)電極にて液中プラズマ処理を行った。放電時間は 30 分とした。得られた粒子の評価について、結晶相同定は X 線回折 (XRD)、大きさ、形状および元素分布については走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いた。

表 1 Al 単成分系及び Mg-Al 系、プラズマ処理による生成物

系列	電極	生成物
Al 単成分系	Al	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
Al 単成分系	W	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_x$ (OH) $\gamma$
Mg-Al 系	Al	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

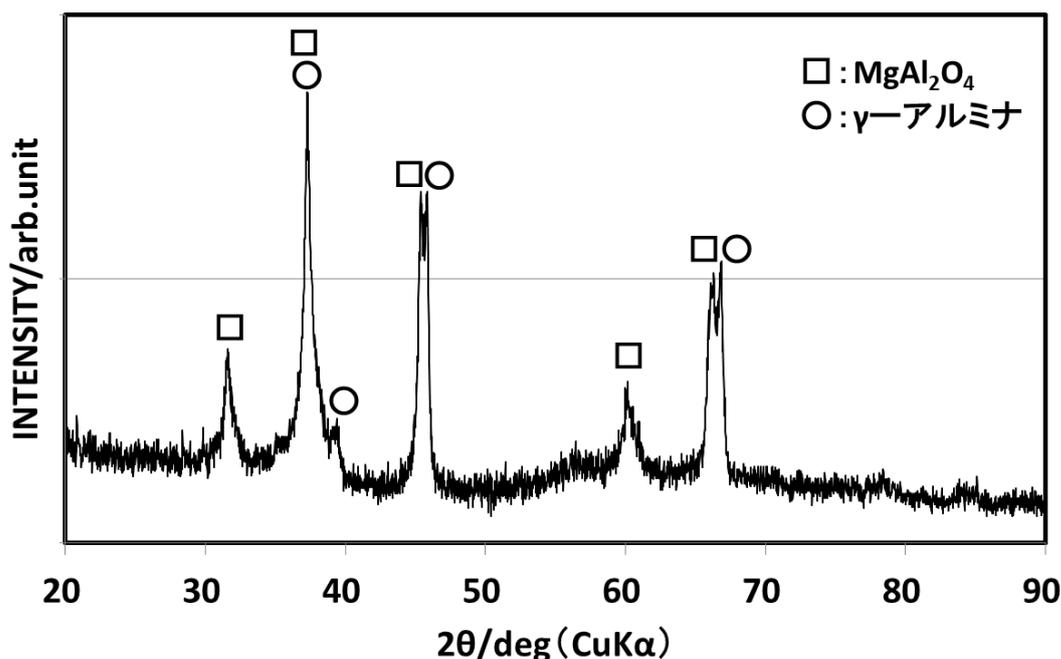


図 2 Mg-Al 系生成物の XRD パターン  
(Al 電極により放電処理)

### 3. 実験結果及び考察

所定の方法に従い合成した生成物の結晶相を、XRD を用いて同定を行った結果を表 1 に示す。なお、表には Al 単化合物 (Al 硝酸塩のみを水に溶解、Al 単成分系と記す) の結果も示す。

Al 単成分系では、Al 電極での放電により結晶相として  $\gamma$ -アルミナが得られ、W 電極の放電により、 $\gamma$ -アルミナに加え  $\alpha$ -アルミナも得られた。ただし W 電極の放電では、電極起因と思われる W 酸化物・水酸化物も生成した。一方、Mg-Al 系では、生成物の XRD パターン (図 2) に示すとおり、Al 電極での放電により  $\gamma$ -アルミナおよび Mg-Al スピネルが得られた。Mg-Al 系合成時の W 電極の使用については、Al 電極の放電処理で目的物の Mg-Al スピネルが得られているため、混入物の観点からも特に必要がないと判断した。

図 3 に、Mg-Al 系について合成処理後の Al 電極の SEM 写真を示す。(a)は電圧印加側電極で、(b)は接地側電極である。通常、合成反応時は電極先端部を 2mm 程度露出しそれ以外は絶縁碍子で覆っている。観察に際してはこの碍子は取り除いた。まず、電圧印加側電極は、先から写真根元まで一部くびれがあるが太さに変化はなかった。途中のくびれは碍子の端部分に相当する。くびれより先端側では、表面に多少の荒れが観察された。一方、(b)の接地側電極は、先端部 (画面下部) は細いが、途中の堆積物を境に根元部 (画面上部) は太かった。堆積物は碍子の端部分に相当する。この端部より根元側 (画面上側) が元々の電極の太さであるから、先端部がそれより細いことは反応に伴い削れていったことを意味する。液中プラズマ法では、特に金あるいは白金等の貴金属系の場合 (水蒸気プラズマと反応しにくい)、グロー放電中の電極スパッタリングにより金属ナノ粒子が生成するとされていて<sup>3)</sup>、本結果のもスパッタリングによるもの

と考えられる。電圧印加電極表面への若干量の堆積物は生成物粒子(アルミナあるいはスピネル)と考えられる。この削れた部分については、表面が平滑であり熔融した形跡は観察されなかった。

Al の融点は  $660^{\circ}\text{C}$  であるのに対し、Mg-Al スピネルの生成温度は約  $1100^{\circ}\text{C}$  であるから、本合成法にて生成した Mg-Al スピネルは単純な熱的過程ではなく、プラズマのエネルギーにより生成したと考えられる。

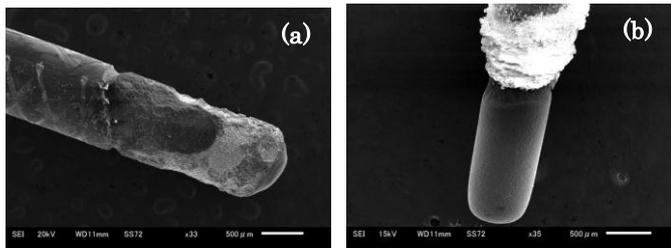


図3 Mg-Al 系合成後の電極の SEM 像  
(a)電圧印加極 (b)接地極

電極先端部と棒子の根本の堆積物を削り取って XRD で相を同定したところ、液中に分散している粒子と同じ Mg-Al スピネル、または $\gamma$ -アルミナであった。これらは接地側電極のみに粒子が堆積していることから、スパッターによるものと考えられる。

生成粒子の STEM による透過像 (TEM 像) を図 4 に示す。得られた粒子は球状であり、その径は数十~百数十 nm であった。図中矢印で示す粒子は内部のコントラストが薄い粒子であり、中空状態の可能性も考えられる。

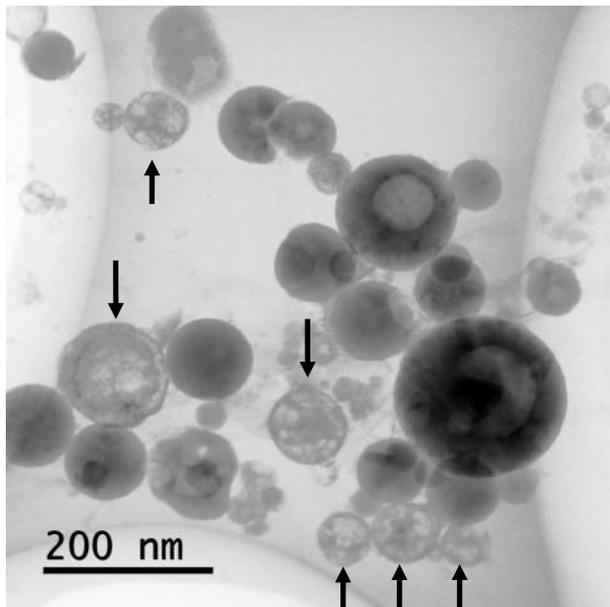


図4 Mg-Al 系生成物の TEM 像  
矢印はコントラストの薄い粒子を示す。

図 5 に、図 4 と同一視野における STEM 像 (暗視野像) および元素マッピングの結果を示す。

STEM 像では前述のとおり球状粒子が観察されているが、Al 元素はこれらのすべての粒子から検出された。一方、Mg 元素は一部の粒子で検出され、検出されない粒子もあった。このことは、Mg および Al が両方とも含まれている粒子か、Al のみ含まれている粒子が存在していることを示す (Mg のみ、あるいはどちらも含まれていない粒子は存在していない)。この結果は、XRD から示された  $\gamma$ -アルミナと Mg-Al スピネルが検出されたことと一致する。

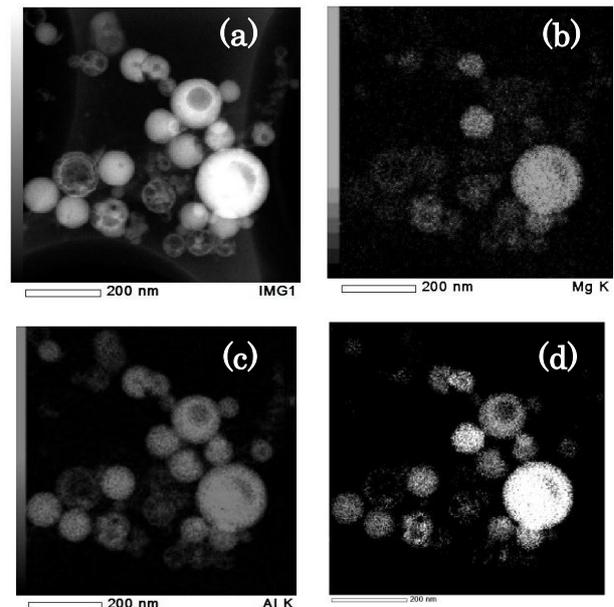


図5 Mg-Al 系生成物の STEM 像および元素マッピング  
(a)STEM 像 (b)Mg (c)Al (d)Mg、Al 重ね合わせ  
(d)では、より白く明るい粒子が Mg,Al を含有している

これら球状粒子について、1つの粒子を拡大した写真を図 6 および図 7 に示す。図 6 に示すように、球状粒子の表面は平滑でなく、細かな鱗状になっている。さらに高分解能の観察像では (図 7)、規則的な原子の格子模様も観察された (図中黄色四角拡大)。これらのことから、この粒子は非晶質ではなく、さらに細かな一次粒子の結晶相から構成されていると考えられる。図 2 の XRD パターンでは非晶質に起因するハローは観察されておらず、ほぼ結晶相のピークのみで構成されており、この結果と一致する。なお、一次粒子の大きさは数 nm 程度であり、これも図 2 の XRD のピークから算出される値と矛盾しない。

なお、 $\gamma$ -アルミナ粒子についても同様の鱗状組織が観察され、スピネル粒子と同様微結晶の集合により形成されていると考えられる。

この粒子生成機構については、以上の結果より次のように考えられる。まず、水溶液中でのグロー放電により水蒸気プラズマが発生<sup>4)</sup>、Al 電極からスパッターされた、

あるいは溶液中から取り込まれた化学種がそのプラズマ中（水蒸気プラズマ）で反応し、そこで一次粒子を形成する。一部の粒子は接地側の電極に堆積する。プラズマは印加されたパルス状の周期的電圧変化により、発生、膨張、収縮、消滅を繰り返すが<sup>5)</sup>、プラズマ中で生成した一次ナノ粒子は消滅過程で溶液に放り出され凝集、球状の二次粒子を形成する。なお、別の機構として、プラズマ中では各構成原子が単独状態にあって（中性あるいはイオン化）、プラズマ消滅過程でナノ粒子が形成されることも考えられるが、電極を変えたときに生成物が異なること、前述の堆積物が一方のみの電極に付着していることから、その可能性は低いと考えられる。

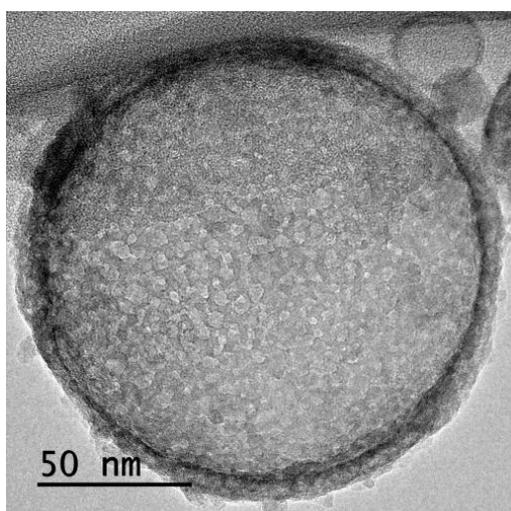


図6 Mg-Al系生成物由来粒子のTEM像

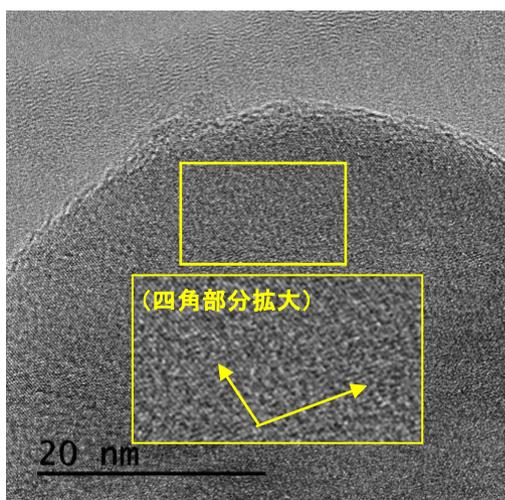


図7 Mg-Al系生成物由来粒子のTEM高分解能像

通常、スピネル生成には前述のとおり 1000℃以上の高

温を必要とするが、プラズマ中での反応によりナノレベルと微小かつ結晶化された相が得られることが本結果より示された。結晶相粒子の微小化は従来技術では解決困難であった課題であり、本成果はそのブレイクスルーになりうると期待される。プラズマ中でナノサイズの結晶が得られる現象も基礎科学的に極めて興味深いが、その理由については現状明らかでなく、解明にはより詳細な検討が必要である。また、得られた粒子の形状は球状と特徴的で、充填の高密度化に伴う特性発現の安定性向上や等方的な形状を活用した光学的用途等への活用も可能である。

さらに、携帯電話等日用品に広く用いられ、実用材料として極めて重要なフェライトもスピネル構造を有している。構造的類似性から本技術がフェライト等への合成に活用できれば、活用分野が大きく広がることも期待できる。

#### 4. 結び

通常合成には高温が必要である機能性セラミックナノ粒子について、常温下で高温結晶相ナノ粒子が得られる液中プラズマ法での合成を試みた。これまで液中プラズマでは $\gamma$ -アルミナ粒子が合成されており、それを考慮しMg、Al塩水溶液をプラズマ処理したところ、数十～百数十nmのMg-Alスピネル球状ナノ粒子が得られた。構造的類似性から、スピネル構造フェライトの合成へ本技術が応用できれば応用分野の大きな広がりが期待できる。

#### 付記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構平成25年度研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム（A-STEP）フィージビリティスタディ【FS】ステージ探索タイプで実施した成果の一部である。

#### 文献

- 1) 植松, 澤田, 水谷: セラミックス, **17**, 56(1982)
- 2) 行木, 野本, 中西: 愛知県産業技術研究所研究報告, **10**, 12(2011)
- 3) X. Hu, S.-P. Cho, O. Takai and N. Saito: *Cryst. Growth Des.*, **12**, 119(2012)
- 4) J. Hieda, N. Saito and O. Takai: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **26**, 854(2008)
- 5) Takai: *Pure Appl. Chem.*, **80**, 2003(2008)