

液中プラズマ法ナノ粒子合成における粒径・形状制御技術の確立

行木啓記*¹、野本豊和*²、中西裕紀*³

Control Technologies of Size or Shape of Nanoparticles in the Solution Plasma Processing

Hirofumi NAMEKI*¹, Toyokazu NOMOTO*² and Yuuki NAKANISHI*³

Industrial Technologies Division, AITEC*^{1*2*3}

液中プラズマ法によるアルミナナノ粒子の合成において、得られる粒子の粒径や形状の制御方法について検討した。まず処理時の各種条件が生成物の状態に与える影響を調べた。出発原料化合物を変えたところ、得られる粒径や形状が大きく変わった。またエチレングリコールを添加することにより、生成する γ -アルミナと α -アルミナの比率が大きく変わり、得られる粒子径も変わった。このように各種条件を変えることにより生成するナノ粒子の粒径や形状、さらには構成する結晶相も大きく変化し、適切な条件を設定することで得られるアルミナナノ粒子の粒径・形状および結晶相を制御できる可能性が示された。

1. はじめに

我々は、これまでに液中プラズマ法によるアルミナナノ粒子の合成法の開発について報告した¹⁾。ナノ粒子を産業分野へ応用するためには、液中プラズマ法といった合理的な生産方法の開発と同時に、要求される特性に合致した性能を有するナノ粒子の製造技術が必要となる。

この報告では、液中プラズマ法を用いた合成方法において、アルミナナノ粒子をターゲットとし、要求される特性を支配する重要な要因としての粒子の粒径や形状の制御方法について検討した。

2. 実験方法

液中プラズマ法合成装置の構成、処理法については、既報の合成法の開発¹⁾に準ずる。なお、原料としては4種類の塩、塩化アルミニウム ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)、およびアンモニウムミョウバン ($\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) を用いた。試料評価は、プラズマ処理後溶液を遠心分離機にて処理、分離した固形成分について、結晶相の同定を X 線回折 (XRD) 測定、粒子の粒径、形状については走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 原料塩による生成物の差異

処理後の生成固形分の結晶相の同定を XRD で行ったところ、どの原料塩を用いた場合でも主生成物は γ -アルミナ、副生成物は α -アルミナと、生成物に大きな相違は見られなかった。

この固形成物の SEM 像を **図 1** に示す。得られたアルミナ粒子は微粒子状であり、その粒径は小さいもので数十 nm、大きいもので数百 nm であることが確認された。特徴的なのは、用いた原料によって得られた粒子の形状や粒径が異なることである。例えば原料として塩化アルミニウムを用いると粒子は一次粒子の凝集により角ばった形状となるが¹⁾、硝酸アルミニウムの場合では球状粒子が若干混合し、硫酸アルミニウムやアンモニウムミョウバンでは真球に近く粒径も小さいものが多く生成した。

液中プラズマ法による、合成時におけるナノ粒子の粒径や形状の変化については、金ナノ粒子の場合について報告がある。そこでは、粒径は添加する界面活性剤の量²⁾、形状は成長した粒子の特定の結晶面への共存陰イオンの吸着により変化するとしている³⁾。

本研究での形状の相違は、原料の陰イオンの違いを反映しており、結果自体はこのことと一致する。しかし、金ナノ粒子の液中プラズマ法での生成機構は、溶液中の金イオンの還元によるものであり、本研究では液中プラズマ処理前後においてもアルミニウムの原子価には変化がないことから ($\text{Al}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$)、共存陰イオンが主たる原因ではない可能性もある。

*1 基盤技術部 (現工業技術部 環境材料室) *2 基盤技術部 (現科学技術交流財団)

*3 基盤技術部 (現工業技術部 自動車・機械技術室)

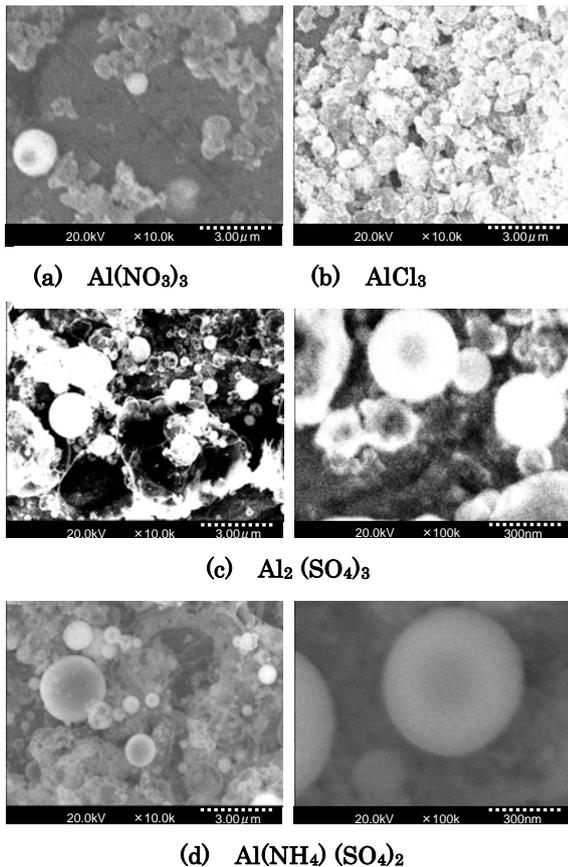


図1 各種原料塩から得られたアルミナ粒子のSEM像

アルミニウム塩の分解によるアルミナ生成に関しては、硝酸塩、硫酸塩（ミョウバン）が1200℃程度で起こるのに対し、塩化アルミニウムは1000℃水蒸気に曝すことで分解する。このような分解の反応性の差異が生成物の相違に関係している可能性もある。さらに、このことが言えるのであれば、逆に液中プラズマ法による酸化物生成は熱過程が大きく影響しているとも推定できる。これを調べるには、さらに詳細な検討が必要である。

以上の結果から、アルミナナノ粒子の形状を制御するには、水溶性アルミニウム塩において適切な陰イオン種を選べばよいという指針が得られた。

3.2 エチレングリコール添加による影響

硝酸アルミニウム水溶液の液中プラズマ法による合成に際し、添加剤の効果を調べるためエチレングリコール（EG）を加えてから放電を行った。放電処理後分離した固形物のXRDパターンを図2に示す。EG無添加の場合、既報のとおり γ -アルミナが主生成物で α -アルミナが副生成物であった。一方EGを添加した場合、無添加の場合とは逆に α -アルミナが主生成物で γ -アルミナは副生成物となり、量的関係が逆転した。

図3には、EG添加試料のTEM観察像を示す。無添加の場合（図1）と同様な球状粒子が観察されるが、そ

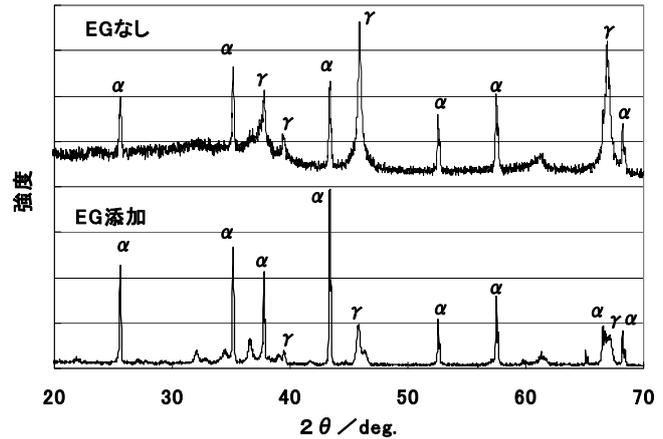


図2 硝酸アルミニウム、液中プラズマ処理後固形成分XRDパターン（EG添加または無添加）

の大きさは30nm程度とかなり小さい。

これらのことは、液中プラズマ法においてEG添加により生成相や粒径が大幅に変わることを示す。現段階では、それらを制御するまでには至っていないが、今後さらなる検討を重ね条件を見出すことで、任意の状態に制御されたナノ粒子の合成が可能と考えられる。

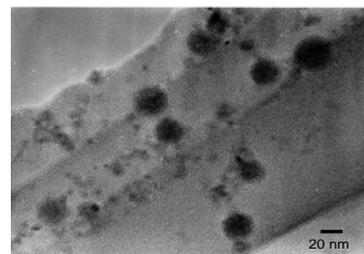


図3 EG添加試料、TEM観察像

4. 結び

液中プラズマ法を用いた合成方法において、粒子の粒径や形状の制御方法について検討した。出発塩、添加剤を変えることにより、生成相、粒径、形状が大きく変わることを見出した。このことを利用し、適切な条件を選択することで、任意の性状を有するナノ粒子の合成が可能であると考えられる。

文献

- 1) 行木, 野本, 中西: 愛知県産業技術研究所報告, 10, ? (2010)
- 2) J. Hieda, N. Saito and O. Takai: Surface & Coatings Technology, 202, 5343 (2008)
- 3) J. Hieda, N. Saito and O. Takai: J. Vac. Sci. Technol. A 26(4), 854(2008)