

液中プラズマ法によるアルミナナノ粒子の合成

行木啓記^{*1}、野本豊和^{*2}、中西裕紀^{*3}

Synthesis of Alumina Nanoparticles using the Solution Plasma Processing

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

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

産業上有用なアルミナナノ粒子について、液中プラズマ法を用いた合成を試みた。原料に対応した塩化合物の水溶液をプラズマ放電処理し、処理後溶液の遠心分離で得られた固形成分のX線回折測定（XRD）を行った。その結果、固形成分は原料塩に対応した γ -あるいは α -アルミナと同定され、液中プラズマ法によるこれらアルミナ相の生成が認められた。さらに得られた試料について、原子間力顕微鏡（AFM）、動的光散乱測定（DLS）および電子顕微鏡観察（TEM）を行ったところ、一次粒子径は数十 nm 程度であるが、水溶液中では凝集して 200nm 程度の粒子を形成していることがわかった。

1. はじめに

現在、産業界においてナノ粒子は様々な分野で応用が検討されている。しかし、現在のナノ粒子の製造法は、大掛かりな装置を必要とする、反応性が緩慢で生産性が低い、あるいは得られる粒子の大きさや形状のバラツキがあるなど課題も多く¹⁾、実用化の進まない大きな理由となっている。

液中プラズマ法によるナノ粒子合成法は、簡易な装置で効率良く合成できる方法として研究が進んでいる²⁾。本研究ではこの液中プラズマ法を用い、研磨剤、触媒等に使用可能なアルミナナノ粒子の合成について検討した。

2. 実験方法

2.1 液中プラズマ装置

今回処理を行った液中プラズマ法合成装置の構成を図 1 に示す。液中プラズマ用パルス電源装置からの高電圧パルス出力を、溶液中で対抗させた一対の W 電極に印加し電極間にプラズマを発生させた。パルス幅は 2 μ s、繰り返し周波数は 20 kHz に設定した。電極はタングステンを用い、径は 1 mm ϕ とした。電極間距離はシクネスゲージにより 0.5 mm に固定した。

2.2 液中プラズマ法による試料合成

これまでの液中プラズマ法による金ナノ粒子合成法

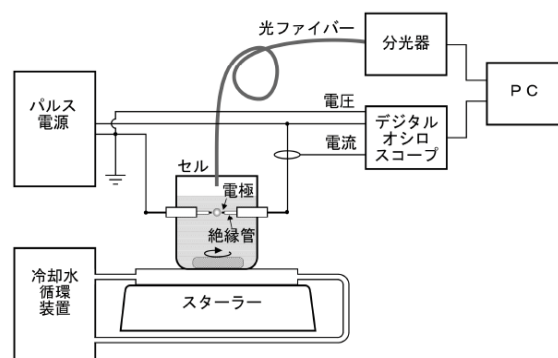


図 1 液中プラズマ法合成装置構成

では、水溶性塩である塩化金酸が原料として用いられている²⁾。そこで本研究でもターゲットとなる化合物に対応する水溶性アルミニウム塩を用いた。すなわち蒸留水 200 ml 中に原料（塩化アルミニウム六水和物 $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ）を濃度 1 mol/l となるように加えた。この溶液を反応セルに移し、放電を開始した。放電処理はパルス出力電圧（電源指示値）100 Vで行った。この溶液試料については、DLS 測定を行う場合はそのまま用いたが、XRD あるいは AFM 測定を行う際には遠心分離にて固形成分を分離して測定に供した。

*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）

3. 実験結果及び考察

3.1 液中プラズマ法合成、固形生成物 XRD 評価

放電処理を行った溶液試料中の固形生成物の XRD パターンを **図 2** に示す。主生成物として γ -アルミナ、および副生成物として α -アルミナが同定された。

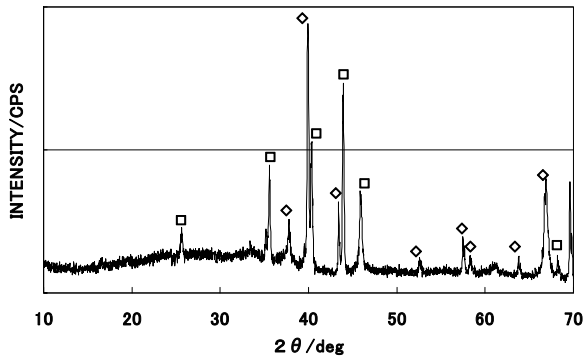


図 2 固形生成物、XRD パターン

◇ : γ -アルミナ □ : α -アルミナ

3.2 固形生成物の TEM 観察

図 3 (a) に得られた試料の TEM 像を示す。溶液を一部採取、マイクログリッド上で乾燥させ観察に供した。図に示すとおり、数十 nm の一次粒子が凝集し 200nm 程度の粒子が形成されている様子が観察された。**図 3 (b)** に示す試料の電子回折図形にはデバイリングが現れており、この一次粒子が主として結晶相で構成されて

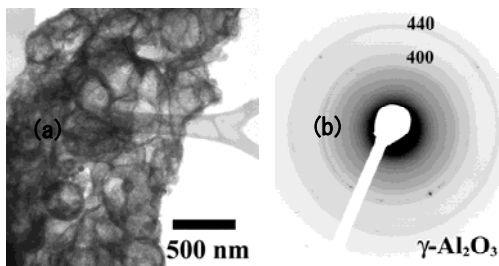


図 3 固形生成物 (a) TEM 像 (b) 電子回折図形

いることを示している。回折パターンリングの径より面間隔 d 値を求め解析することにより、粒子が主として γ -アルミナ相で構成されていると同定された。これは **図 2** の XRD の結果と一致する。

3.3 AFM および DLS 測定による試料評価

AFM 測定用試料を調製するに際しては、液を十分希釈し、それを基板にスピコートすることで粒子の凝集を防いだ。このように調製した試料の AFM 測定像、およびこれより求めた粒径分布を **図 4** に示す。得られた粒径分布では、50-60nm あたりをピークとして、200nm 程度まですそを引く形となっている。これは **図 3** の TEM で観察された像と矛盾しない。

図 5 に DLS 測定の結果を示す。得られた平均粒径は

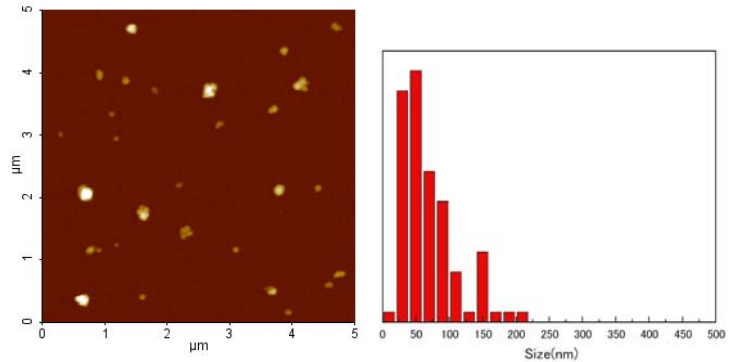


図 4 固形生成物、AFM 像および粒径分布

207.5nm と、AFM あるいは TEM 観察で得られた一次粒子径よりかなり大きい。これは、TEM で観察された凝集粒子のそれとほぼ同じである。これらの結果から、溶液中では 50-60nm 程度の一次粒子が凝集し、200nm 程度の粒子として存在していることが推定される。

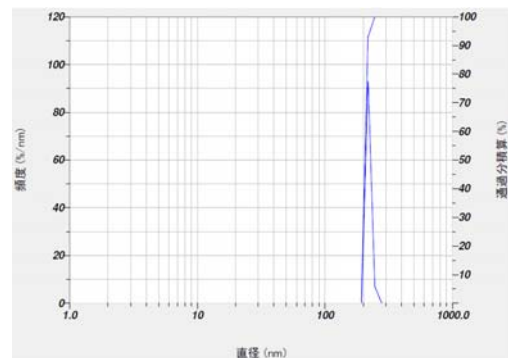


図 5 溶液試料、DLS 測定結果

4. 結び

水溶性アルミニウム塩水溶液を用い、液中プラズマ法によりアルミナナノ粒子の合成を試みた。XRD により、処理によって γ -あるいは α -アルミナの生成が確認された。また、TEM 観察、AFM あるいは DLS 測定により、このアルミナ相は数十 nm 程度の径を有する一次粒子であり、水溶液中では凝集して 200nm 程度の二次粒子を形成していることがわかった。

謝辞

TEM 観察に関しては、岐阜大学 大矢豊教授のご協力をいただきました。ここに感謝します。

文献

- 1) 国武豊喜監修 飯島澄男他編：
ナノマテリアルハンドブック，P325(2008)
- 2) 高井、齋藤、佐野、今坂、末廣：プラズマ・核融合
学会誌，14, 674(2008)