

酸化物ナノ粒子製造技術

Production Technology for Metal Oxide NanoParticles

渡辺 晃^{a)}, 河原 正佳^{b)}

Akira WATANABE, Masayoshi KAWAHARA

(株)ホソカワ粉体技術研究所 ナノパーティクルテクノロジーセンター
Nanoparticle Technology Center,

Hosokawa Powder Technology Research Institute

a) 研究グループリーダー Research group leader, b) 所長 Center manager

1. はじめに

近年、ナノ粒子やナノ材料に対する関心は高まる一方であり、新聞や雑誌等の一般メディアでも「ナノ」の文字を目にする機会が多くなってきた。

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ことなる機能①量子サイズ効果②デバイスの軽薄短小化③比表面積の増加に伴う高活性化④溶解度、拡散速度の向上⑤メモリー機能の向上などが期待されている。

しかしながら、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の適用が検討されているとは言い難い。

当社では、こういった背景、市場ニーズから、多くの種類の酸化物ナノ粒子を連続合成できる技術を開発するとともに、合成粒子のサンプル供給を行っている。本報では、本技術を用いたナノ粒子の合成方法、合成粒子の特徴、またこれらの応用として非鉛強誘電体への応用について紹介する。

2. 酸化物ナノ粒子量産製造技術¹⁾

2.1 ナノ粒子の合成方法

ナノ粒子の合成方法は、合成手法によって固相法、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、小粒径化による機能性粒子を合成するには液相法、気相法が有効である。気相法は生成場の観点から、液相法に比べて、不純物が少なく、高純度、高品質で粒子径

が小さな粒子が合成できるとされている。ただ、2成分以上の元素を含有したナノ粒子を合成する場合、原料の組み合わせや、選択性に乏しく、合成できる粒子の種類に限りがあった。また、合成された粒子の組成、結晶構造が不均一になりやすいという欠点があった。

弊社では、気相法の特長を活かし、かつ多品種、多成分ナノ粒子が量産合成可能な手法：Flash Creation Method（以下 FCM）¹⁾を開発した。

2.2 Flash Creation Method (FCM)¹⁾

FCM は弊社が独自に開発した気相法の一つであり、その原理を図 1²⁾に示す。プラズマにより高温となった反応場に、液体原料を反応ガスとともに噴霧する。アトマイズされた液体原料は瞬間的に蒸発気化し、さらに冷却ガスにより急速冷却されることで小さな粒子（ナノ粒子）となる。製造プロセスに液体原料を適用することで、多成分粒子を合成した場合でも組成がコントロールされた粒子が合成可能となる。粒子の大きさは反応場の温度、冷却ガス温度、冷却ガス量によりコントロールされる。つまり反応場が高温時には粒子径が大きくなり、反応場が低温時には粒子径が小さくなる。

次に本プロセスのフローシートを図 2 に示す。高温場を作りだすプラズマ、原料を噴霧するスプレが反応容器に設置されており、この容器内においてナノ粒子が連続的に合成される（図 3）。合成されたナノ粒子は配管を經由してバグフィルタで捕集される。一方、排ガスはスクラバ、コンデンサを介してクリーンなガスとして大気に放出される。極めてシンプルな装置構

成，連続生産プロセスであり，製造工程におけるコンタミの影響もない。

本装置を用いて，合成可能な酸化物ナノ粒子を図4

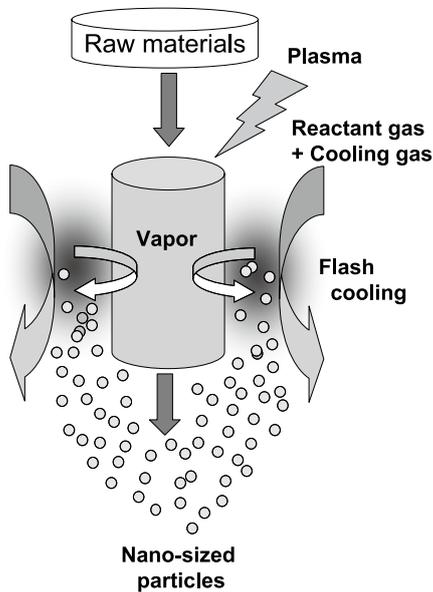


図1 Flash Creation Method (FCM) の概念図²⁾

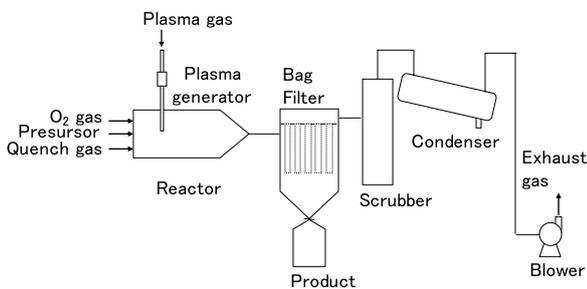


図2 FCM のフローシート



図3 ナノ粒子製造設備 (FCM)

生産実績		生産可能		生産不可																															
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Xe	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Pt		
Fr	Ra	**	Rf	Rf	Rf	Rf	Rf	Rf	Rf	Rf	Rf	Rf	Rf	Rf	Rf	Rf	Ra	*	Rf																
		* La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																																	
		** Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No																																	

図4 FCMで作製可能な元素²⁾

2) に示す。周期律表における白色部分の元素はこれまでに生産実績がある元素である。灰色部分の元素は原理的には生産可能であるが，これまでに合成の経験がない元素である。×がついた元素は希ガス，放射性ガスに属する元素であり，また原料の観点から生産が不可能な元素を示している。粒子の種類にもよるが，生産量は最大1 ton/月まで合成可能である。

2.3 合成粒子の特徴

(a) 種類

これまでに合成した粒子の例を表1および表2に示す。表1は単成分酸化物の例であり，表2は2成分以上の金属元素を含む多成分酸化物の例である。図中のD_{BET}は粒子の比表面積をもとに算出した球形粒子相当径である。

M_xO_y (M: Metal) の化学式で表される単成分酸化物の合成はもちろん可能であり，表1の例で挙げている以外でも，図4に示す生産可能元素はすべて合成可能である。表2に示すような2成分以上の金属を含有した化合物，固溶体，混合物粒子の合成も可能である。合成した粒子が化合物，固溶体，混合物のいずれになるかは生成エネルギーにより決定される。

(b) 粒子径

合成粒子のTEM写真の例を図5に示す。いずれのTEM写真からも粒子径がある程度揃った，均一な粒子が合成できていることがわかる。またTEM写真から粒子200個をカウントし，求めた粒度分布の例を図6に示す。いずれの粒子においてもTEM写真から求めた平均粒子径D₅₀と比表面積から求めた粒子径D_{BET}はよく一致しており，合成された粒子が粒子内部まで密に詰まった粒子であることがわかる。例に挙げた以外の粒子においてもD₅₀とD_{BET}はよく一致することが分かっている。

粒子サイズは，操作条件によりコントロールが可能

表 1 単成分酸化物ナノ粒子の例

製品名	比表面積 [m ² /g]	D _{BET} [nm]
Al ₂ O ₃	33	58
Al ₂ O ₃	84	22
CaO	18	100
CeO ₂	22	38
CeO ₂	87	9
MgO	90	19
MgO	48	35
Mn ₃ O ₄	16	77
NiO	10	86
SiO ₂	40	65
SiO ₂	244	11
SnO ₂	14	62
SnO ₂	45	19
SnO ₂	9	94
TiO ₂	24	62
TiO ₂	43	34
TiO ₂	16	96
ZrO ₂	28	36
ZrO ₂	46	21
ZrO ₂	20	50

表 2 多成分酸化物ナノ粒子の例

製品名	比表面積 [m ² /g]	D _{BET} [nm]
BaTiO ₃	13	83
ITO(95wt%In ₂ O ₃ -5wt%SnO ₂)	43	20
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	16	64
La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.3} FeO ₃	16	62
YSZ	36	28
30.4wt%YSZ-69.6wt%NiO	23	40
38.9wt%(CeO ₂) _{0.92} (Sm ₂ O ₃) _{0.08} -61.1wt%NiO	16	58
42wt%ZrO ₂ -58wt%CeO ₂	76	12
50wt%Al ₂ O ₃ -50wt%SiO ₂	20	108
50wt%CaO-50wt%SiO ₂	22	96
67wt%TiO ₂ -33wt%SiO ₂	44	39
94wt%TiO ₂ -6wt%SiO ₂	28	56
Zn ₂ SiO ₄ :Mn	26	51
67wt%ZnO-33wt%SiO ₂	39	34
45wt%TiO ₂ -45wt%ZnO-10wt%SiO ₂	31	42
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	19	68
Y ₂ O ₃ :Eu	20	60
BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu	9	189
Bi _{0.5} K _{0.5} TiO ₃	4	288
Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃	6	171

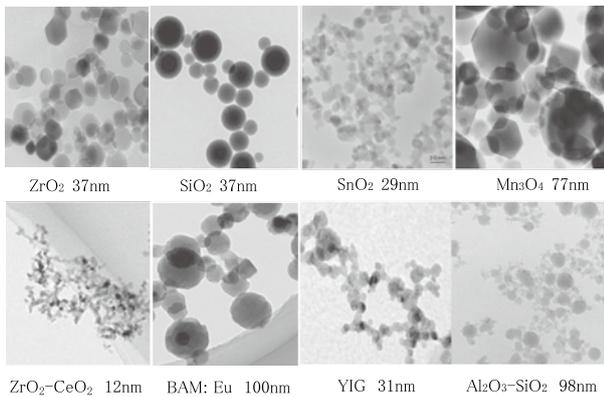


図 5 FCM で合成したナノ粒子の TEM 写真の例

表 3 ICP 測定による組成分析結果

Y _{2.97} Ce _{0.03} Al ₅ O ₁₂	元素	Al	Y	Ce
	測定値 (wt%)	22.4	44.7	0.5
	理論値 (wt%)	22.67	44.37	0.71
Bi _{0.51} K _{0.5} TiO ₃	元素	Bi	K	Ti
	測定値 (wt%)	47.3	8.5	22.0
	理論値 (wt%)	48.01	8.81	21.57
Tb ₃ Al ₅ O ₁₂	元素	Tb	Al	
	測定値 (wt%)	57.5	16.0	
	理論値 (wt%)	59.32	16.79	

であり、粒子の種類にもよるが、小さい粒子では 10nm 以下のシングルナノ粒子から大きい粒子では 300nm 程度の粒子まで合成可能である。

(c) 組成

ICP 測定による組成分析結果を表 3 に示す。多成分系酸化物粒子においても各元素の組成が良くコントロールされていることが分かる。

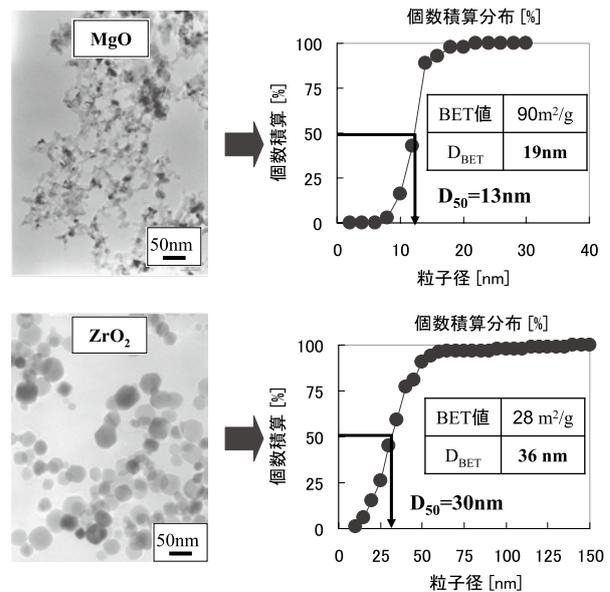


図 6 粒子径分布比較

3. FCM生成ナノ粒子の応用³⁾

FCM で作製したナノ粒子の応用として非鉛強誘電体への応用について紹介する。チタン酸ジルコン酸鉛 Pb (Zr,Ti) O₃ (PZT) は強誘電体材料として、センサ部品、アクチュエータ部品、電子部品などに幅広く使用されているが、PZT の主成分である鉛 (Pb) が、環境負荷物質であることから、規制の対象となつつある。このような観点から PZT に代わる鉛を含まない非鉛強誘電体の開発が盛んに行われている。し

かし、既存の手法、材料ではこれまでのPZTの性能を超えることは困難であり、新たな材料系の検索、新手法の開発が必要とされている。

新たな試みとして、ナノ粒子を出発原料に用いることで高い反応性による焼結性の向上や微細構造での組成均一性による誘電特性の向上が期待されている。層状ペロブスカイト型の強誘電体である $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) 粉体をFCMにより合成し、その誘電特性を評価した。合成したBLT粒子のSEMおよびTEM観察結果を図7に示す。約100nmの球状ナノ粒子が合成できていることがわかる。SEM観察から1 μm を超える粗大粒子の混入は認められず、比較的均一な粒度分布を持つナノ粒子が得られていることが確認できる。組成分析の結果Bi/La/Ti組成のずれは無く、また、X線構造解析の結果、FCM法で得られた粉体は仮焼等の熱処理を施さずに結晶性の高い粉体であることを確認している。図8はFCM合成粉体と従来の固相法で合成した粉体から試料(ペレット)を作製し、焼結性を評価したものである。従来の固相法で得られた粉体と比較して、FCM合成粉体は、300℃低

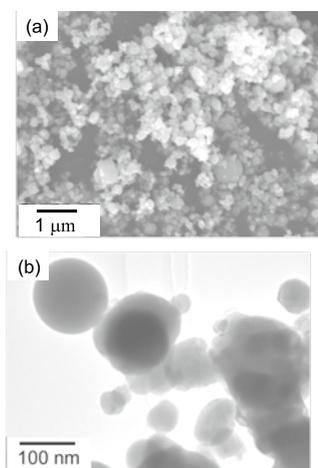


図7 BLT粒子のSEM (a) 及びTEM (b) 写真³⁾

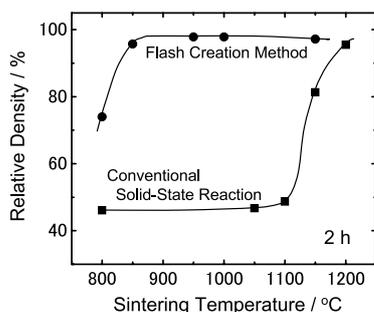


図8 BLTセラミックスの相対密度の焼結温度依存性³⁾

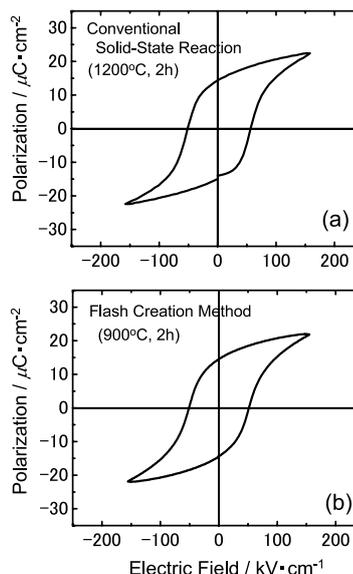


図9 BLTセラミックスの分極 (P) —電界 (E) ヒステリシス³⁾

温での緻密化が達成されており、ナノサイズ化に伴い焼結性が向上していることが分かる。これらBLT焼結体(FCM900℃焼成及び固相法1200℃焼成)の誘電特性評価結果を図9に示す。残留分極値 P_r と抗電界 E_c が強誘電特性の性能を示す指標として使用され、より高い残留分極値とより小さな抗電界が求められている。FCM合成粉体を用いた焼結体は、 $P_r=14.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c=50\text{kV}/\text{cm}$ を示し、固相法焼結体より優れた性能を示している。この強誘電体性能の向上は、出発原料にFCM合成ナノ粉末を用いることで、焼結温度の低下が可能となり、焼成時のBiの蒸発等が抑えられ、格子欠陥の生成が抑制されたためだと考えられる。

今後、BLTを含む強誘電体(圧電体)材料と共に、蛍光体材料等の電子材料へのナノ粒子の適用を検討し、実用化を目指す予定である。

4. まとめ

ナノ粒子の合成技術について述べ、多品種の酸化物ナノ粒子が容易に連続合成できることを示した。次に、本方法で作製したナノ粒子の特徴について述べた。最後に、ナノ粒子を適用した強誘電体の性能向上を例に、実用化への試みを紹介した。

今後は、さらに安価で大量に量産合成できる技術を

開発するとともに、ユーザ側の粒子設計、材料系に対する要望を聞き、ナノ粒子の実用化を目指す予定である。

参考文献

- 1) The 16th Symposium of The Materials Research Society of Japan, Program and Abstracts, (2005) p189.
- 2) (株)ホソカワ粉技術研究所ホームページ <http://www.hosokawalab.jp/research/nano/index3.html>.
- 3) A.Watanabe,T.Fukui,K.Nogi,Y.Kizaki,Y.Noguchi, M.Miyayama, *J. Ceram. Soc. of Japan*, 114 (2006) p97-101.

Caption

- Fig. 1 Concept of the Flash Creation Method (FCM)
 Fig. 2 Flow sheet of FCM
 Fig. 3 Photograph of FCM system
 Fig. 4 The elements able to be processed by FCM
 Fig. 5 TEM image of nanoparticles synthesized by FCM
 Fig. 6 TEM image and comparison of particle size D_{50} counted from TEM image and D_{BET} calculated from specific surface area.
 Fig. 7 SEM (a) and TEM (b) image of BLT powder
 Fig. 8 Sintering temperature dependence of the relative density of BLT ceramics
 Fig. 9 Polarization hysteresis loops measured at room temperature for the ceramics
 Table 1 Example of single-metal oxide
 Table 2 Example of compound, composite and solid solution metal oxide
 Table 3 Composition analysis by ICP-AES