

化学気相合成法による複合酸化物ナノ粒子の量産化と機能材料への応用

Mass Production Technology of Composite Oxide Nanoparticles and Its Application for Industrial Materials

渡辺 晃

Akira WATANABE, Dr.

(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 主任研究員
 Research Group Leader, Nanoparticle Technology Center,
 Hosokawa Powder Technology Research Institute (HPTRI)

1. はじめに

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。

当研究所では、ナノ粒子を対象にした新たな粉体技術の研究開発を加速させており、ナノ粒子合成の基盤技術を開発するとともに、ナノ粒子化による機能性向上の評価を行っている。その成果の一つとして、酸化物ナノ粒子の量産製造技術 (FCM: Flash Creation Method) とその合成装置 (ナノクリエータ: FCM-LAB) を開発し、商品化を開始している。

ここでは、ナノ粒子量産技術:FCM の原理と特徴及び合成装置の構造を紹介するとともに、蛍光体や非鉛強誘電体材料開発への応用についても紹介する。さらに、新たに商品化した研究開発用の小型ナノ粒子合成装置 (ナノクリエータ:FCM-MINI) の原理と特徴について紹介する。

2. ナノ粒子量産製造技術

2.1 FCMの原理と特徴

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、高品質で粒径が小さな粒子が合成できるとされている。気相法は、プラズマやレーザー等の熱源を適用する化学気相合成法とスパッタ法に代表される物理気相合成法に大別することができる。

当研究所では、代表的なビルドプロセスである化学気相合成法によるナノ粒子の合成技術開発を続け、独自の気相合成法:FCM を確立している。FCM による合成原理を図1に示す^{1~3)}。

FCM では、プラズマやバーナにより形成される高温反応場へ目的とする粒子の構成元素を含む原料溶液が反応ガスとともに噴霧される。噴霧された原料溶液の液滴は瞬時に熱気化して、高温ガス領域を形成し、その高温ガス領域を包みこむように供給される反応ガスとの境界面での瞬時冷却によりナノ粒子が生成される。FCM では、急速な冷却により粒子成長が抑制されることで、粒子のナノサイズ化が達成されるとともに、合

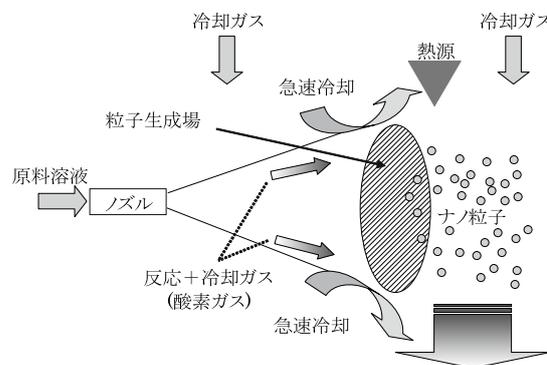


図1 FCM によるナノ粒子の合成原理

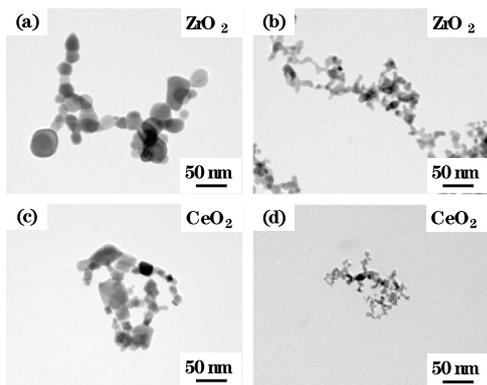


図2 FCMで合成されたジルコニア及びセリアナノ粒子

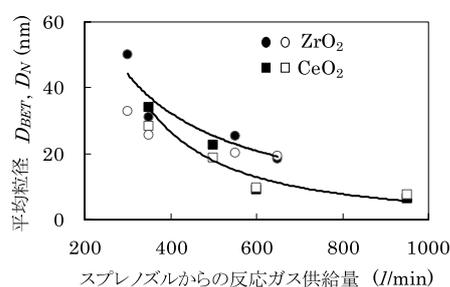


図3 反応ガス供給量と平均粒径の関係

成速度が速く連続処理が可能のため、量産製造が可能となる。本プロセスでは、原料溶液の調整により組成の制御が可能となり、単成分酸化物ナノ粒子だけではなく、多成分複合酸化物ナノ粒子の合成ができる。また、原料溶液濃度と冷却速度により粒径の制御ができる。ジルコニア (ZrO₂) とセリア (CeO₂) の合成例を図2に示す²⁾。冷却速度の制御により粒径を制御しており、図2のTEM写真から、異なる粒径のナノ粒子が合成できていることが分かる。冷却速度は、反応場の温度、原料溶液の種類や供給量、反応ガス供給量や冷却ガス供給量により制御することができる。原料溶液供給量などの条件を一定として反応ガス(酸素)供給量を変化させた時のZrO₂とCeO₂粒子の粒径の変化を図3に示す²⁾。粒径は比表面積から算出した球形粒子相当径 (D_{BET}) (図中の黒印) およびTEM観察から求めた平均径 (D_N) (図中の白印) の両方を示してある。図3から反応ガス供給量を増やすに従って、それぞれの粒径が減少しており、CeO₂では10nm以下のナノ粒子が合成されていることが分かる。また、直接観察から求めた D_N と球形粒子相当径 D_{BET} がほぼ一致していることから、粒子内部まで密に詰まった中実粒子が合成されていると考えられる。以上のようにFCMは粒径を制御したナノ粒子の合成が可能である。

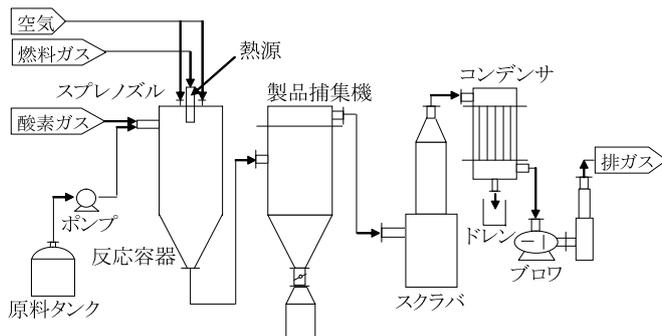


図4 ナノ粒子量産製造システム

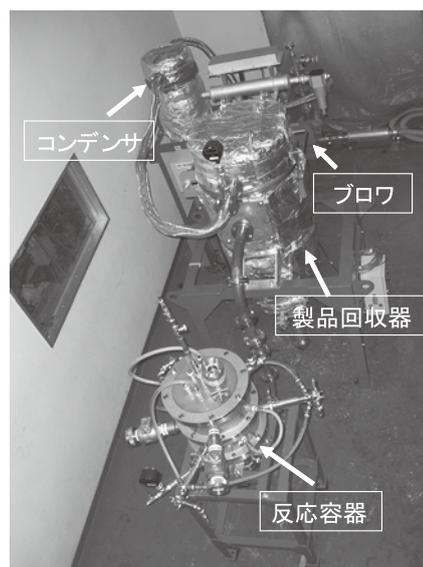


図5 FCM-LABの外観写真

2.2 ナノ粒子量産製造システム

商品化したナノ粒子量産製造システムのフローシートを図4に示す^{1, 2)}。本システムは、原料供給部(原料タンクと送液ポンプ)、反応容器(リアクタ)、粒子捕集機(バグフィルタ)及び排ガス処理部(スクラバ、コンデンサ、プロウ)から構成されている。リアクタには高温場を作り出すプラズマまたはバーナなどの熱源、原料を噴霧するスプレノズルが設置されており、このリアクタにおいてナノ粒子が連続的に合成される。合成されたナノ粒子は配管を介して製品捕集機で捕集される。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。シンプルな装置構成の連続生産プロセスであり、閉鎖系による製造のため、製造工程におけるコンタミの影響がない製造システムになっている。商品化されたFCM-LAB(図5⁴⁾)は設置面積：幅4.1m×奥行1.5m×高さ2.5mとコンパクトであり、標準製品製造能力100g/hr、最大では数百g/hrのナノ粒子が製造可能である。

表1 単成分ナノ粒子の合成例

粒子組成	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 多成分ナノ粒子の合成例

粒子組成	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

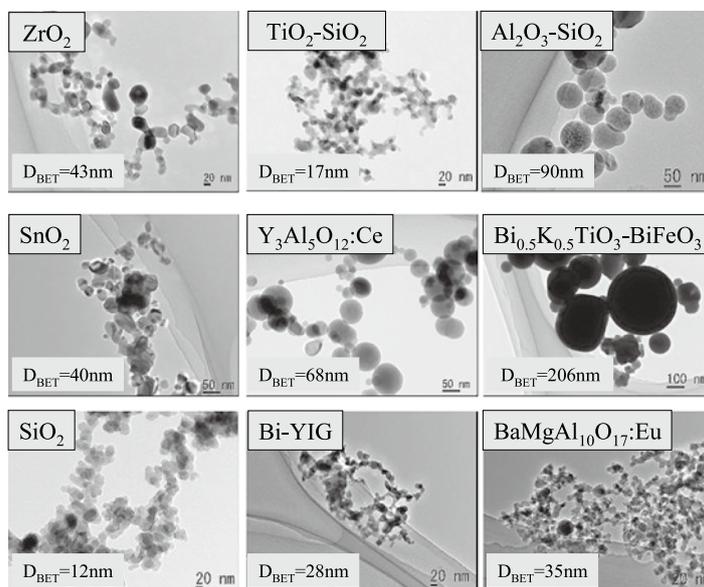


図6 合成ナノ粒子のTEM写真

2.3 ナノ粒子の合成例

ナノ粒子量産製造システムを用いてこれまでに合成したナノ粒子の代表例を表1と表2に示す⁵⁾。表1は単成分の、表2は多成分の酸化物ナノ粒子の合成例である。なお、表中のD_{BET}は球形粒子相当径である。表1に示すように多くの種類の単成分酸化物ナノ粒子の合成が可能であり、希ガス、放射性物質などの特別な元素以外のナノ粒子の合成が可能である。また、表2に示すような多成分酸化物ナノ粒子も容易に合成することができる。高温場にて溶液原料を気化後、即時に冷却する合成原理から多成分粒子の合成でも粒子内の組成の均一性が高く、自在な組成制御が可能である。組成の組み合わせにより、固溶体、混合体、化合

物粒子が合成できる。ナノ粒子のTEM観察例を図6に示す⁴⁾。本合成法の特徴として、図のようにきれいな球形かつ中実のナノ粒子が得られる。これも気相からの瞬時冷却によるものであり、粒子成長が抑制された合成が達成されていることが分かる。

3. FCM生成粒子の応用例

FCMは組成及び粒径が制御された多成分酸化物ナノ粒子を比較的容易に合成することができ、電子部材等複合酸化物材料の合成に最適な合成方法である。ここでは、プラズマディスプレイ(PDP)用蛍光体と非鉛強誘電体への応用例を紹介する。

3.1 蛍光体材料³⁾

蛍光体の合成には、原料粉末を混合し、焼成する固相合成法が一般的に用いられ、現在使用されている蛍光体のほとんどは粒子径が3~12 μm の粒子である。PDPやFED等FPDの分野では高画質化、高精細化、高輝度化などの観点から、ナノ粒子蛍光体を使用する試みがなされている。固相合成法で微粒子を得るには、粉碎を繰り返す必要があるが、粉碎により粒子表面結晶が低下し、蛍光特性が低下してしまう。また達成される粒径もサブミクロンが限界である。これらの問題を解決する目的で、ここではPDP用青色蛍光体であるBaMgAl₁₀O₁₇:Eu (BAM)をFCMにより合成し、その蛍光特性を評価した。合成されたBAM粒子のTEM観察結果を図7に示す³⁾。中空状やポーラス状の粒子はなく、球状で、粒径が約30nm程度の比較的揃ったナノ粒子が合成できている。

X線回折測定の結果、FCMで生成したナノ粒子はBAMの単相になっておらず、還元雰囲気下で1400 $^{\circ}\text{C}$ -6h焼成することで、単相のBAMになることを確認している³⁾。FCM焼成試料(1400 $^{\circ}\text{C}$ -6h)と固相法試料(1500 $^{\circ}\text{C}$ -6h)のFE-SEM観察結果を図8に示す³⁾。固相法で得られた試料(b)は、一般的に固相合成法で得られるような粒子同士が焼結した巨大粒子であるのに対し、FCM焼成試料(a)はBAMの結晶構造である六方晶に由来する板状で六角状の粒子が生成しているおり、この板状粒子の大きさは、厚み約100nm程度、長さ150-600nmのナノ粒子である。図9³⁾に真空紫外線(VUV)領域での励起スペクトル測定結果を示す。PDPの励起波長である波長146nmと波長172nmで励起強度を比較すると、FCM焼成試料は固相法試料のそれぞれ159%、150%と優れた励起特性を示すことが確認できた。真空紫外線を励起源とした場

合、母体結晶中に真空紫外線が侵入できる距離は数十nm程度にすぎない。よって、真空紫外線での発光は粒子表面のごく一部しか利用されていないことになる。FE-SEM写真(図8)からも分かるように、FCM焼成試料は、ナノ粒子であり大きな比表面積を有しているため、粒子表面の割合が固相合成法試料に比べて多く、真空紫外線を効率よく吸収し、高い励起強度を示したと考えられる。

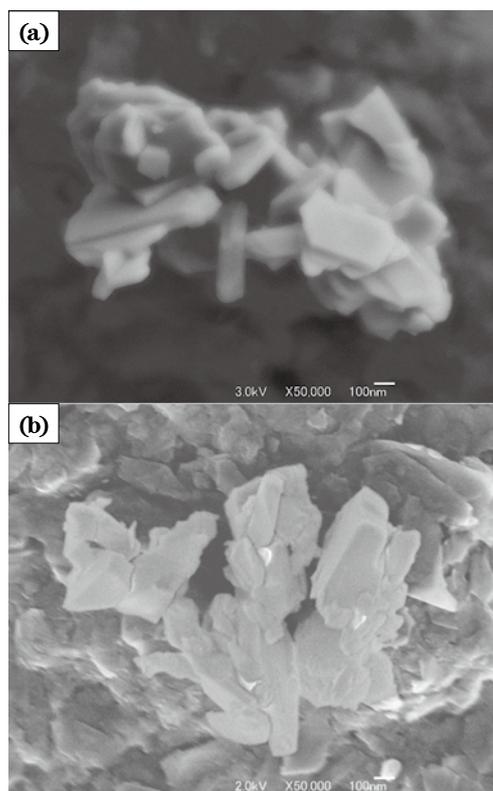


図8 BAM粒子のFE-SEM写真
FCM焼成試料(a)と固相合成法試料(b)

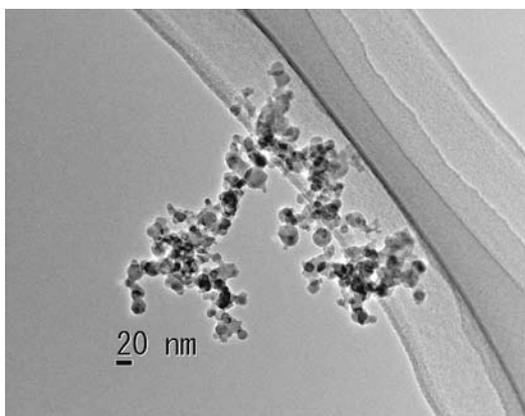


図7 BAMナノ粒子のTEM写真

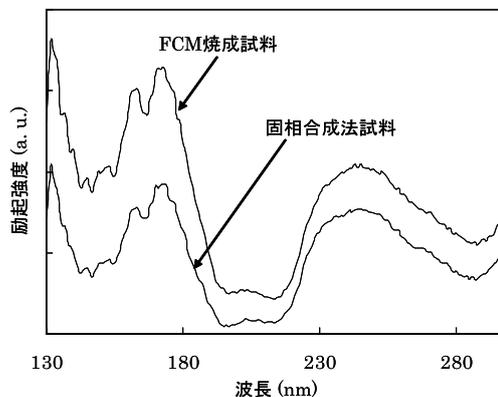


図9 真空紫外線領域での励起強度

3.2 非鉛強誘電体材料⁶⁾

チタン酸ジルコン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) は優れた誘電体材料として、センサ、アクチュエータ、トランスなど多くの電子部材として活用されている。しかし、近年、PZTの主成分である鉛(Pb)は環境汚染物質として世界的に深刻な問題となり、使用規制が開始される動きがある。このような観点から、非鉛強誘電体の開発が活発化しており、新たな材料系が見出されている。しかし、それらの材料では、誘電性能や焼結性等に課題を抱え、PZTを超える材料は得られていないのが現状である。ナノ粒子を原料とすることで、組織微細化による誘電特性向上や高い反応性による焼結性の向上が期待できる。新規材料である $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) をFCMにより合成し、その誘電特性を評価した。合成したBLT粉体のSEMおよびTEM観察結果を図10に示す⁶⁾。約100nmの球状ナノ粒子が合成できていることが分かる。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の組成ずれはなく、また、X線回折測定の結果、ナノ粒子の状態でも結晶性の高い優れた原料粉体が得られていることも確認している⁶⁾。FCM合成粉体と従来固相法合成粉体の焼結性を図11に示す⁶⁾。固相法と比較して、FCMで合成したナノ粒子は従来技術と比較して300℃低温での緻密化が達成されており、ナノサイズ化により、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)の誘電特性の評価結果を図12に示す⁶⁾。図12は分極ヒステリシスを示しており、x軸、y軸との交点がそれぞれ抗電界 E_c 、残留分極値 P_r である。誘電体ではより高い残留分極値と小さい抗電界が求められている。FCM試料は焼成温度が固相合成法と比べて300℃低いにも関わらず、固相合成法とほぼ同じ残留分極値、低い抗電界が得られている。低い抗電界値が得られたのは試料断面のSEM観察⁶⁾、リーク電流測定⁶⁾の結果から、焼成温度が低温のため、蒸気圧の高いBiの揮発が抑えられ、試料中の格子欠陥が少なくなったからだと考えられる。

今後はBLTを含む強誘電体(圧電体)材料とともに、蛍光体材料等の合成と性能検証等の検討を続け、ナノ粒子材料およびFCMの適用性拡大を目指す予定である。

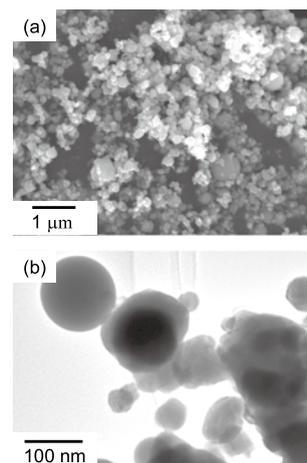


図10 BLT ナノ粒子のSEM写真 (a) とTEM写真 (b)

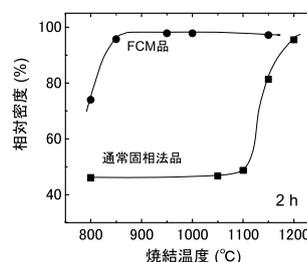


図11 BLT セラミックスの焼結性

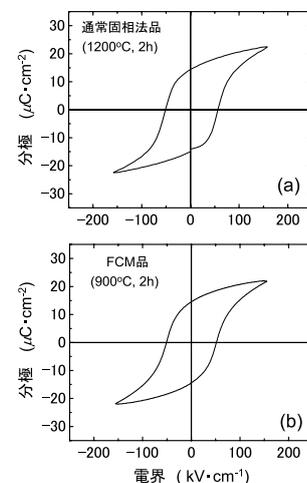


図12 BLT セラミックスの分極 (P) - 電界 (E) ヒステリシス

4. 研究開発用ナノ粒子合成装置FCM-MINI

4.1 FCM-MINIの原理と特徴

実験室や研究室で簡単にナノ粒子を合成する装置として小型装置FCM-MINIを新たに商品化している。本装置での粒子合成原理を図13に示す⁴⁾。酸素ガスとプロパンガスの燃焼により熱源となる火炎(高温反応場)が形成され、目的とする粒子の構成元素を含む原料溶



図13 FCM-MINI の原理図

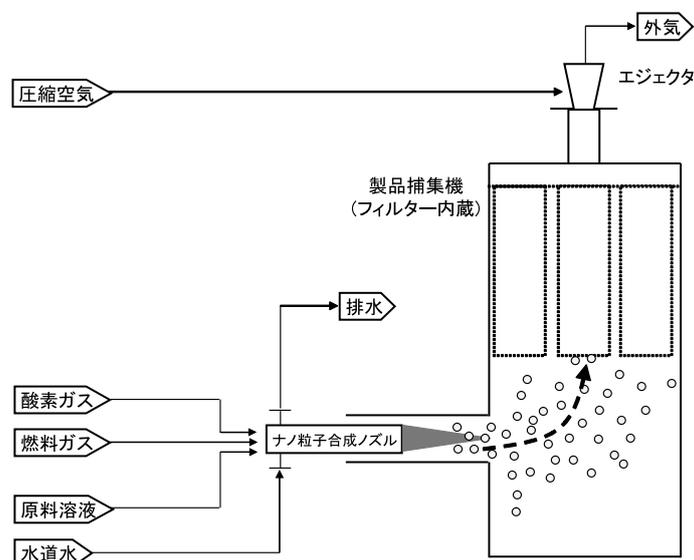


図14 FCM-MINI のフローシート

液は酸素ガスとともに火炎の中心部から噴霧される。噴霧された原料溶液の液滴は火炎により瞬時に熱気化、酸素ガスと反応し、高温反応場から離れることで冷却されて酸化物ナノ粒子が生成される。FCM-LABとは異なり熱源と原料溶液の噴霧口を一体化することで、粒子生成部分の小型化、簡素化を図っている。

FCM-MINI のフローシートを図14に示す⁴⁾。本装置は、ナノ粒子合成ノズル、製品捕集機及び排ガス処理部（エジェクタ）から構成される極めてシンプルな装置である。ナノ粒子は、ナノ粒子合成ノズルに酸素ガス、プロパンガス及び原料溶液が所定量供給されることで生成する。生成したナノ粒子は、エジェクタにより吸引され、製品捕集機内に設置されたフィルタで捕集される。捕集されたナノ粒子によるフィルタでの圧力損失が大きくなったところで運転は停止される。FCM-MINI の設置面積は幅1.3m × 奥行0.9m × 高さ1.8m とコンパクトであり、ユニット化されたバッチ式の装置である。1 バッチあたり30分程度の運転で1～10 g の酸化物ナノ粒子が回収可能である。

4.2 ナノ粒子の合成例

FCM-MINI を用いて合成したナノ粒子の例を表3に示す⁴⁾。表中の D_{BET} は球形粒子相当径である。い

表3 FCM-MINI でのナノ粒子の合成例

粒子組成	BET値 (m^2/g)	D_{BET} (nm)
SnO ₂	104	8
CeO ₂	226	4
SiO ₂	273	9
TiO ₂	117	13
Dy ₂ O ₃	93	8
TiO ₂ -SiO ₂	204	11

ずれの粒子も比表面積の値が極めて大きく、比表面積の値から求められる D_{BET} は SnO₂, CeO₂, SiO₂, Dy₂O₃ などではシングルナノ化を達成しており、TiO₂, TiO₂-SiO₂ などでも10nm を少し超える程度の大きさである。作製したナノ粒子の TEM 観察を図15に示す⁴⁾。TEM 観察からも10nm 前後の小さな粒子が合成されているが確認できる。

表1及び表2と表3を比べると分かるように、FCM-MINI ではこれまでのFCMの原理で作製される粒子よりも小さな粒子が合成される。これは粒子生成部分の構造を熱源と原料溶液の噴出口を一体化することにより、これまでより急冷操作が行えるようにしたこと及び原料溶液の供給量を減らすことにより粒子生成個数濃度（単位時間・単位空間当たりの粒子生成個数）が増加したことによると考えられる。原理的には、希ガス、放射性物質以外のほとんどすべての元素

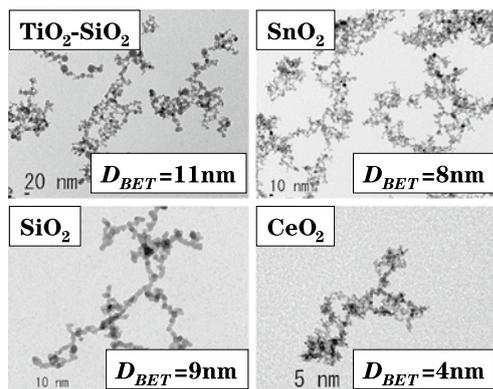


図15 FCM-MINI で作製したナノ粒子の TEM 写真

が使用可能であり，極めて小さなナノ粒子が合成できると考えられる。

5. おわりに

ナノ粒子合成技術 FCM (Flash Creation Method) とその製造システムについて紹介した。FCM は多くの酸化物ナノ粒子を組成，粒径をコントロールしつつ合成できる優れたナノ粒子合成技術である。

さらに蛍光体及び非鉛強誘電体材料に FCM 生成ナノ粒子を用いることで，蛍光体では高比表面積による，強誘電体では焼成温度の低下による特性の向上例を示した。

最後に各材料分野でのナノ粒子の基礎研究を加速させる装置として FCM-MINI を紹介した。FCM-MINI は，バッチ式の装置であり，生成する粒子の粒径も極めて小さく，多くの酸化物ナノ粒子が合成可能なため，各材料・分野での特性評価用ナノ粒子合成装置として期待される。

参考文献

- 1) 渡辺晃, 藤井元治, 辻本広行, *FRAGRANCE JOURNAL*, 35, 28 (2007).
- 2) 渡辺晃, 藤井元治, 河原正佳, 福井武久, 野城清, *粉体工学会誌*, 44, 31 (2007).
- 3) 渡辺晃, 福井武久, 野城清, 戸田健司, 川田哲, 白倉重樹, 細梅雅史, 上松和義, 佐藤峰夫, *高温学会誌*, 34, 130 (2008).
- 4) ホソカワ粉体技術研究所技術資料.
- 5) 渡辺晃, 河原正佳, *粉砕*, 50, 57 (2006).
- 6) A. Watanabe, T. Fukui, K. Nogi, Y. Kizaki, Y. Noguchi, and M. Miyayama, *J. Ceram. Soc. of Japan*, 114, 97 (2006).

Captions

- Fig. 1 Principle of the Flash Creation Method (FCM)
- Fig. 2 TEM images of the as-synthesized CeO₂ and ZrO₂
- Fig. 3 Relationship between mean particle diameter of the as-synthesized nanoparticles and reaction gas rate
- Fig. 4 Schematic diagram of the mass production system of nanoparticles
- Fig. 5 Photograph of the FCM-LAB
- Fig. 6 TEM images of as-synthesized nanoparticles by the FCM
- Fig. 7 TEM image of the BaMgAl₁₀O₁₇:Eu (BAM) synthesized by the FCM
- Fig. 8 FE-SEM images of the BAM particles; (a) annealed the FCM nanoparticles and (b) synthesized by a conventional solid-state reaction method
- Fig. 9 Excitation spectra of the BAM under VUV
- Fig. 10 SEM(a) and TEM(b) images of the as-synthesized FCM particles
- Fig. 11 Sintering temperature dependence of the relative density of BLT ceramics
- Fig. 12 Polarization hysteresis loops measured at room temperature
- Fig. 13 Principle of the FCM-MINI
- Fig. 14 Flowsheet of the FCM-MINI
- Fig. 15 TEM images of as-synthesized nanoparticles by the FCM-MINI
- Table 1 Example of single-metal oxide
- Table 2 Example of multi-metal oxide
- Table 3 Example of nanoparticles synthesized by the FCM-MINI