

高温高圧水中での 水素還元法による Ni 微粒子合成

東北大
日大生産工
産総研

○鈴木顕, 阮炯明, 野中利之, 新井邦夫
陶究, 日秋俊彦
伯田幸也, 林拓道

【緒言】

超臨界水は水素や酸素と任意の組成で均一相を形成できることから、効率的な酸化還元反応場として注目されている。また、超臨界水は温度、圧力の関数である誘電率を操作変数とすることで反応速度や溶解度が制御できる。これらの特徴を微粒子の晶析反応場としてみると、微粒子の粒径、形態、酸化数、組成の制御が期待できる。

本研究では、積層セラミックコンデンサーの内部電極用材料として使用され、電子機器の小型化、大容量化にともない、更なる微細化、単分散化が求められている Ni 微粒子を対象とした。通常液相法による Ni 微粒子合成では、Ni 核発生のための十分な過飽和度を付与することが難しい為、 Fe_3O_4 等の核発生誘引物質が必要とされている。これに対して上述した超臨界水の特性を最大限引き出すことで、Ni 塩水溶液から Ni 微粒子を直接合成することを目的とし、Ni 合成実験を行ったので報告する。

【回分式実験】

・ 実験

実験には Ti 合金製回分式反応器(容量 153cm^3)を用いた。実験は、反応器に試料水溶液を所定量仕込み、所定温度に設定した熔融塩に投入し反応を開始させた。所定時間経過後、引き上げ、冷水浴に浸すことで反応を停止させた。試料は原料として $0.1\text{mol/kg Ni}(\text{HCOO})_2$ 水溶液または 0.08g NiO を、還元剤として 0.1 または 1.0mol/kg HCOOH (高温下で熱分解により H_2 を生成) 水溶液を使用した。反応温度は 400°C 、圧力は純水換算で 30MPa 、反応時間は $5, 20, 30, 540$ 分とした。生成粒子は反応後の回収液をろ過し、回収した。分析は生成物の同定は XRD 測定により、転化

率は ICP 発光分析により反応後の液中 Ni イオン濃度を測定することで、以下の式により定義し算出した。

転化率(%)

$$= \frac{\text{原料Ni濃度 (mol/kg)} - \text{回収液Ni濃度 (mol/kg)}}{\text{原料Ni濃度 (mol/kg)}} \times 100$$

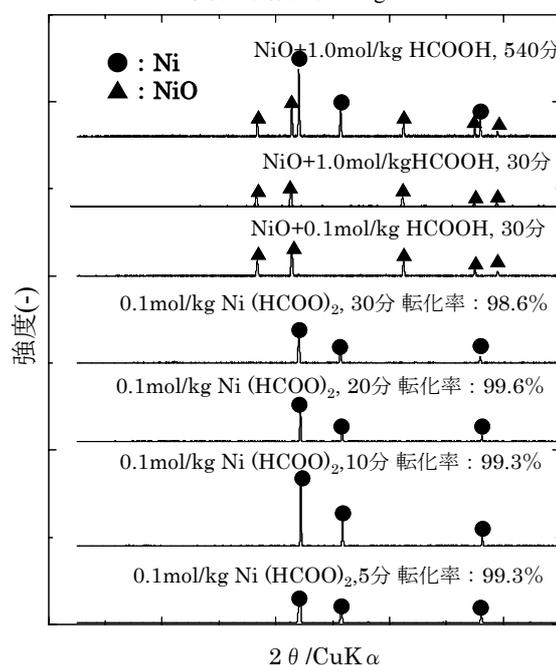


図 1 生成物の XRD パターン

・ 結果と考察

生成粒子の XRD パターンを図 1 に示す。なお同図中には転化率も示した。試料として NiO を用いた場合、30 分で NiO 相のみであったのに対し、540 分では、NiO に加え Ni 相も生成していることがわかる。一方、試料として $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ 水溶液を用いた場合、生成物は 5~30 分のいずれの反応時間でも生成物は Ni の単一相であった。また転化率はいずれの

Synthesis of Nickel Particles by Hydrogen Reduction
in Supercritical Water

Akira SUZUKI, Kiwamu SUE, Jiongming RUAN, Toshiyuki NONAKA, Kunio ARAI,
Yukiya HAKUTA, Hiromichi HAYASHI and Toshihiko HIAKI

場合もほぼ 100%であった。以上より、まず、 Fe_3O_4 を核発生誘引物質として用いることなく、Ni 微粒子を直接合成することに成功した。また、Ni 微粒子の合成には、Ni 塩からの水熱反応により NiO が生成し、その後還元反応により Ni へ相転移するパスと Ni 塩から直接還元反応により Ni が生成するパスの二つの反応パスの存在が示唆された。

そこで、生成機構を詳細に検討すべく、次に原料溶液の急速昇温が可能な流通式装置を用いて実験を行った。

【流通式実験】

・ 実験

実験は図 2 に示す流通式装置を用いて行った。原料である 0.1mol/kg (混合後 0.02mol/kg) $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ 水溶液を HPLC ポンプにより流量 15g/min で送液し、別ラインから流量 60g/min で供給した予熱水と混合させ、急速昇温させることで反応を開始させ、その後、直接冷却及び間接冷却により急速冷却させ反応を停止させた。この際、予熱水には還元剤として 0.65mol/kg (混合後 0.5mol/kg) の HCOOH (高温下で熱分解により還元剤である H_2 を生成) 水溶液を用いた。反応温度は 360°C および 400°C、反応圧力は 30MPa、反応時間は 2 秒とした。また、各溶液中の溶存酸素は実験中 Ar ガスでバブリングすることにより除去した。生成物は、反応溶液をろ過することで回収した。TEM 観察により生成物の粒子形態を、ICP 発光分析により回収液中の Ni イオン濃度を定量し転化率を決定し、粉末 X 線回折測定により生成物の同定をした。

・ 結果と考察

生成粒子の XRD 結果を図 3 に、TEM 像を図 4 に示す。転化率はいずれも 90%以上であった。360°Cでの生成物は単一相の Ni であり、粒径 500nm 程度の粒子であった。これに対して 400°Cでの生成物は単一相の NiO であり、粒径 10~20nm 程度の板状粒子であった。高温水中において Ni イオンの水素還元による Ni 金属の生成反応は、水熱反応(Ni イオンの加水分解・脱水反応)との競争反応である。400°Cで NiO が生成した理由として、400°Cにおいて水熱反応の速度が著しく上昇し、還元反応が相対的に遅くなったために Ni 微粒子でなく NiO 微粒子が生成したと考えることもできる。しかし、400°Cでの生成粒子の磁化特性を測定した結果、Ni 特有のヒステリシス曲線を示したこと、更に、400°C、30MPa における回分式実験(30 分)の結果、生成相が Ni の単

一相 (この場合の粒径は 500nm 程度) であったことを考慮すると、400°Cでの流通式実験で粒径 10~20nm 程度の Ni が生成したものの、粒径が極めて小さいため、冷却時に水素と溶液が相分離した際、容易に表面が酸化され NiO が回収された可能性も考えている。現在、より詳細な解析を進めている。

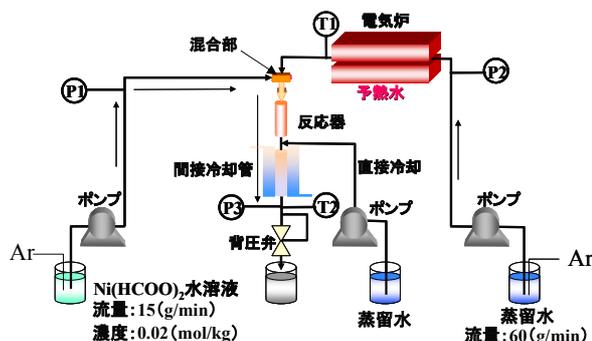


図 2 流通式装置の概略図

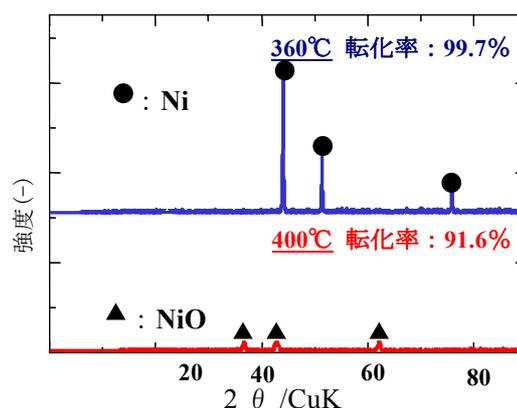


図 3 XRD 結果 (30MPa 2 秒)

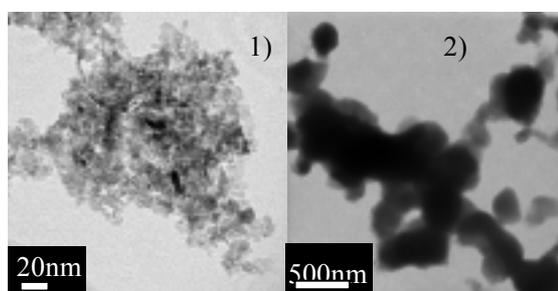


図 4 TEM 像:1)400°C 2)360°C