

高温高圧水中での無機微粒子合成

日大生産工(院) 船津正司

日大総研大学院(院) 佐藤敏幸

日大生産工 陶究, 田中智, 日秋俊彦

【緒言】

高温高圧水, 特に超臨界水は水素や酸素と任意の組成で均一相を形成可能であることから, 効率的な酸化還元反応場として期待できる. また, 高温高圧水中では温度, 圧力を操作変数とすることで反応の速度や平衡を制御できる. このような特性を有する高温高圧水は微粒子合成における粒径, 形態, 酸化数, 組成の制御が可能な新規晶析反応場と考えることができる.¹⁾ これまで, 高温高圧水中での金属酸化物微粒子の水熱合成については多数報告があるのに対し, 金属微粒子についての報告は僅少である. これは原料金属イオンから金属酸化物への加水分解・脱水反応と, 金属イオンまたは金属(水)酸化物から金属への水素還元反応の制御において複雑な反応条件の設定が不可欠であることに起因する.

本研究では高温で熱分解により還元剤である水素を生成するギ酸の銅塩 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ 水溶液を原料として Cu 微粒子合成の可能性を検討するとともに, 反応平衡解析により生成機構の考察を行ったので報告する.

【実験】

実験には Ti 合金製回分式反応器(内容積 153cm^3)を用いた. 実験は, 反応器に 0.1mol/kg ギ酸銅水溶液を約 55g 仕込み, 反応器内の空気を窒素ガスで置換後, 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. 反応温度は 400°C , 圧力は純水換算で 30MPa , 反応時間は $5\sim 30$ 分とした. 生成粒子は反応後の液をろ過し, 回収をした. 乾燥後, 相同定は XRD を用いて, 形状観察は SEM を用いてそれぞれ行った.

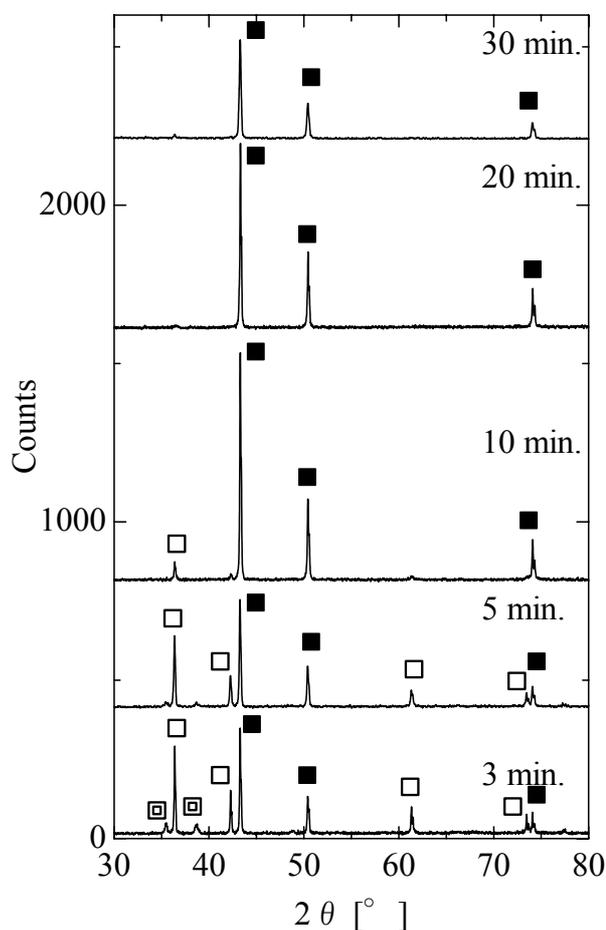


図1 生成物の XRD パターン
(■:Cu, □:Cu₂O, □:CuO)

Synthesis of Inorganic Particles in Hot-Compressed Water

Masashi FUNATSU, Toshiyuki SATO, Kiwamu SUE, Satoshi TANAKA and Toshihiko HIAKI

【結果と考察】

図 1 に生成物の XRD パターンを示す。ギ酸銅を原料として用いた場合の生成物は、反応時間初期において Cu, Cu₂O, CuO であり、時間の経過とともに Cu₂O および CuO に帰属するピークは消失し、Cu の単一相となった。これは、原料のギ酸の分解にともない生成した水素が銅を還元したことに起因すると考えている。

図 2 に反応時間 30min における生成物の SEM 像を示す。図より 1~3 μm ほどの粒径の粒子が生成していることがわかる。

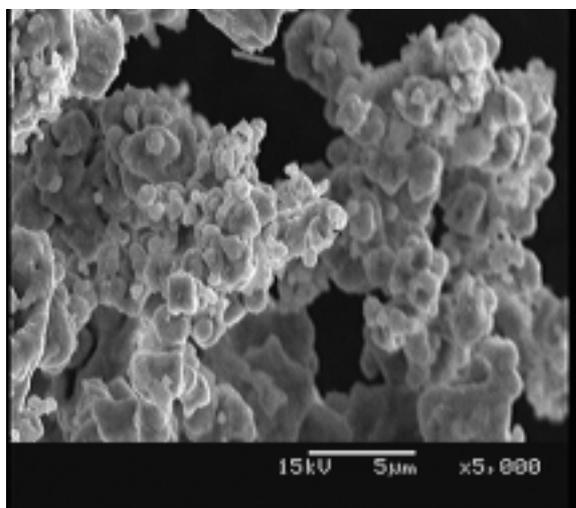


図 2 生成物の SEM 像(30min)

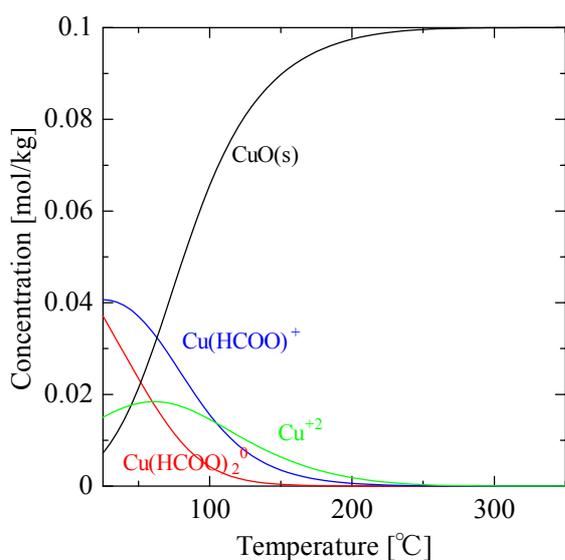


図 3 主化学種濃度の温度依存性

今回用いた回分式手法では上述したように昇温時間を 5 分程度要するため、機構解析にはこの過程での反応を把握する必要があると考え、25°C~300°C、飽和蒸気圧下における Cu(HCOO)₂ 水溶液系での反応平衡計算を行った。²⁾ なおこのような低温場ではギ酸の分解速度が極めて遅いため、ギ酸の分解は計算に考慮していない。主化学種濃度の温度依存性を図 3 に示す。図からわかるように、低温での主溶存化学種はギ酸イオンの銅錯体であり、急速に昇温した場合、銅イオン(Cu⁺²)周囲で錯体を形成しているギ酸イオンが分解し水素を生成したことにより直接銅イオンから銅微粒子が生成した可能性も考え得る。しかし、100°C以上の領域においては、酸化銅(CuO(s))が主化学種となることを考慮すると、昇温過程で原料の一部が酸化銅となりギ酸の分解により水素が生成されるにともない銅イオンの還元反応が促進され先に生成した酸化銅表面に析出し、最終的に銅微粒子が生成したと考えている。

今後、より詳細な反応機構の解析を進めるには、昇温過程の影響を極力抑制することが可能な、原料の急速昇温が可能な装置開発が必要となる。また、粒子のサイズや分布を制御するためには、核発生および成長過程の厳密な制御が不可欠となる。

現在、これらを可能とすべく、原料の急速昇温や急速冷却、原料の多段階供給さらには高温高压水中で溶質を溶解させる電磁攪拌器を有する高温高压セルを含む、流通式反応装置を組み立てており、当日は本装置の開発状況も合わせて説明する予定である。

【文献】

- 1) K. Sue, M. Suzuki, K. Arai, J. Soc. Inorg. Mater., Japan, in press
- 2) OLI software V-2.2 (OLI engine + CPS module), OLI systems, Inc., Morris Plains, NJ, 2001