

流通式超臨界水熱合成法による ナノサイズ NiFe₂O₄ 微粒子の連続合成

東北大 ○鈴木航, 鈴木宗之, 阮炯明, 野中利之, 新井邦夫
日大生産工 陶究, 日秋俊彦
産総研 伯田幸也, 林拓道

【緒言】

磁性体や触媒材料などの幅広い用途で利用される複合金属酸化物微粒子の合成では、粒径を制御しつつ目的物を単一相で得ることが重要となる。これまでに種々の合成法が提案されているが、環境調和型のグリーンケミストリープロセスを視野に入れた場合、有害な有機溶媒や高濃度のアルカリ溶液の使用、更には高温(>1000°C)の操作条件が必要であり、また多段工程を要すといった課題を多く残すため、新規手法の開発が必要となる。これに対して、我々は、密度や誘電率等の溶媒物性の高制御性を有する超臨界水の特性を最大限に引き出すことが可能な流通式超臨界水熱合成を提案し、粒径を制御した微粒子合成が可能な本手法と、溶解度計算に基づく単一相生成領域の解析手法を組み合わせた新規材料設計手法の確立を目的とし研究を進めている。

本研究では、磁性体材料である NiFe₂O₄ 微粒子の合成を対象とし、亜臨界条件において単一相で得るにはアルカリ添加が不可欠である本系において、溶解度計算による生成相の予測をするとともに超臨界条件における合成実験を行ったので結果を報告する。

【溶解度計算】

溶解度計算は Ni(NO₃)₂ および Fe(NO₃)₃ を原料とした NiFe₂O₄ 合成系で行なった。表 1 に示す本系に關与する反応の平衡定数式および活量系数式、物質収支式、電荷収支式を解くことで任意の温度、圧力および濃度条件における各化学種濃度を計算し、固体(Fe₂O₃、NiO、NiFe₂O₄)として析出する化学種の析出割合を計算した。平衡定数データは推算モデルにより算出した¹⁾。温度 400°C、圧力 30MPa において、Ni(NO₃)₂ および Fe(NO₃)₃ 濃度をそれぞれ

れ 0.0033mol/kg および 0.0066mol/kg とした際の生成物の析出割合の計算値を表 2 に示す。

表 1 Ni(NO₃)₂+Fe(NO₃)₃ 系の反応平衡

- [1] $H_2O = H^+ + OH^-$
- [2] $HNO_3 = H^+ + NO_3^-$
- [3] $KNO_3 = K^+ + NO_3^-$
- [4] $KOH = K^+ + OH^-$
- [5] $NiFe_2O_4(s) + 2H^+ = Ni^{2+} + 2Fe_2O_3(s) + H_2O$
- [6] $NiO(s) + H^+ = Ni(OH)^+$
- [7] $Ni(OH)^+ + H_2O = Ni(OH)_2^0$
- [8] $Ni(OH)_2^0(s) + H_2O = Ni(OH)_3^- + H^+$
- [9] $Ni^{2+} + NO_3^- = Ni(NO_3)^+$
- [10] $Fe_2O_3(s) + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2O$
- [11] $Fe^{3+} + H_2O = Fe(OH)^{2+} + H^+$
- [12] $Fe(OH)^{2+} + H_2O = Fe(OH)_2^+ + H^+$
- [13] $Fe(OH)_2^+ + H_2O = Fe(OH)_3^0 + H^+$
- [14] $Fe(OH)_3^0 + H_2O = Fe(OH)_4^- + H^+$
- [15] $Fe^{3+} + NO_3^- = Fe(NO_3)^{2+}$

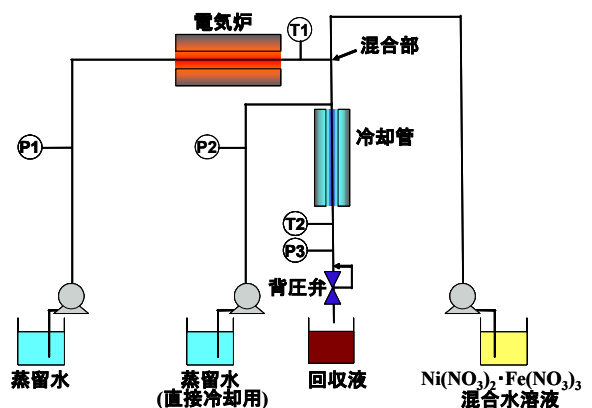


図1 流通式装置の概略図

Hydrothermal Synthesis of NiFe₂O₄ Nanoparticles by Flow-through Supercritical Water Method

- Experimental synthesis and Thermodynamic analysis -

Wataru SUZUKI, Muneyuki SUZUKI, Kiwamu SUE, Jiongming RUAN, Toshiyuki NONAKA,

Kunio ARAI, Yukiya HAKUTA, Hiromichi HAYASHI and Toshihiko HIAKI

【実験】

実験には、図 1 に示す原料溶液の急速昇温および急速冷却が可能な流通式装置を用いた。実験は、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(0.0165\text{mol/kg})$ および $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(0.0330\text{mol/kg})$ の混合水溶液を HPLC ポンプを用いて 20g/min で送液し、別ラインから 80g/min で送液した超臨界水と混合することで急速昇温し、計算条件と同一の濃度で反応を行った。反応液は、直接冷却および間接冷却により急冷した。反応温度は混合前の予熱水および原料溶液の温度および流量をもとにエンタルピー収支から計算し 400°C とした。また、反応圧力は、冷却後に設置した背圧弁により 30MPa とするよう制御した。反応時間は 2sec とした。生成粒子は回収液をろ過することにより回収した。また生成粒子の一部は 400°C で 3 時間、か焼した。分析には XRD(生成物の同定)、TEM(粒子形態)および ICP(転化率の算出)を用いた。

【結果と考察】

生成物および生成物のか焼操作後の XRD パターンを図 2 に示す。か焼後に NiFe_2O_4 由来の特徴的なピーク ($2\theta = 18.3$) が検出されたことにより、生成物は NiFe_2O_4 の単一相と考えることができる。また、図 3 に示した TEM 像により平均粒径が 10nm 程度の比較的単分散な球状粒子が生成していることがわかる。このような実験結果は NiFe_2O_4 が主生成物であると予測した計算結果と一致している。なお、本条件における Ni および Fe の転化率は、それぞれ 61.7% および 98.6% であり、 NiFe_2O_4 が単一相で生成したと考えると、化学量論的に異なる。これは、Ni が欠陥した $\text{Ni}_{10.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ が生成していると考えている。なお、比較として温度を 300°C とした実験も行ったが、生成物は Fe_2O_3 のみであった。

400°C において亜臨界領域とは異なりアルカリを添加せずに NiFe_2O_4 が生成した理由としては、亜臨界領域ではアルカリ無添加の場合 Fe_2O_3 のみが生成することを考慮すると、 NiFe_2O_4 や NiO の溶解度が高く、 Fe_2O_3 の溶解度を上げるとともに NiFe_2O_4 の溶解度を低下させるためにアルカリの添加が必要となるのに対し、超臨界水中の本実験条件では、アルカリ無添加においても NiFe_2O_4 の溶解度が低い値となったため単一相で生成したと考えている。

現在、生成機構を解明すべく更なる詳細な検討を進めている。

表 2 生成物の析出割合(400°C, 30MPa)

生成物	Fe_2O_3	NiO	NiFe_2O_4
生成物の析出割合(%)	3.6	0	96.4

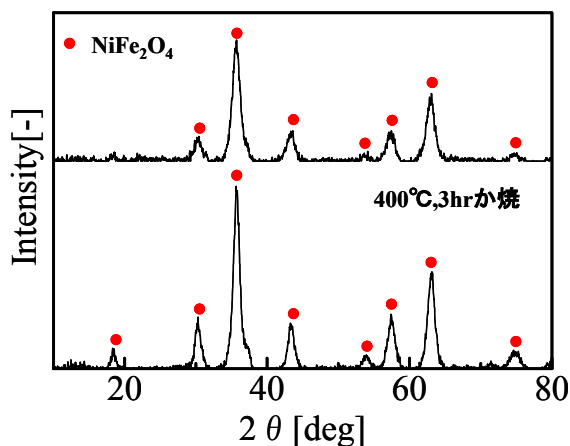


図 2 生成物の XRD パターン
(上：か焼前、下：か焼後)

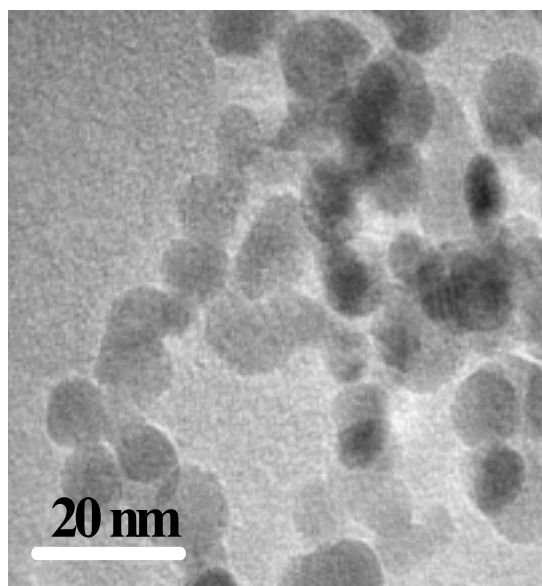


図 3 生成物の TEM 像

【文献】

- 1) D. A. Sverjensky, E. L. Shock, and H. C. Helgeson, Prediction of The Thermodynamic Properties of Aqueous Metal Complexes to 1000 oC and 5 kb, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61 [7], (1997), pp.1359-1412.