

マイクロ波加熱法による ZnO ナノ粒子の連続合成

日大生産工(院) ○服部隼人 日大生産工 会田桂子、田中智、陶究、日秋俊彦*
日大総研大学院(院) 佐藤敏幸 日大総研大学院 中村暁子

【緒言】近年、高温高压水の温度圧力操作による溶媒物性の高制御性が注目を集め、ナノ粒子の水熱合成場として、国内外を問わず積極的に研究が進められている。¹⁾ 水熱合成において、微粒子の核発生・成長過程の制御が、生成物の特性を決定するため、溶液の昇温手法が鍵となることは言うまでもない。ここ数年、マイクロリアクターを用いた急速昇温法が提案され、開発が進められている。²⁾ 一方で、マイクロ波加熱法は、溶媒自体の発熱による昇温法であり、均一加熱が可能であるため、新たな昇温方法として注目を集めている。しかし、連続合成に加えて、反応速度論的な検討を進める上でも有効な流通式装置の開発および実際の検討例は僅少である。

本研究では、まず、マイクロ波加熱法による流通式反応装置の作製と評価を行い、次に、実際に ZnO 粒子合成を行い、本手法の有用性を検証したので報告する。

【装置開発】作製したマイクロ波加熱法による流通式反応装置の概略図を図 1 に示す。マイクロ波照射部は市販の電子レンジ (SANYO,EMO-FZ1) を改良して作製した。反応管には電磁波透過性の PTFE 製チューブ (3.17 mm o.d., 1.59 mm i.d.) を用いた。なお、レンジ壁面には電磁波の漏洩を回避するため Swagelok 社製バルクヘッド継手を接続し、本継手に反応管や溶液の流入および流出管を接続した。実験は、ポンプにより所定流量で送液した純水を、反応管内に導入し、マイクロ波照射後に反応管出口にて流体温度を測定し、間接冷却、減圧後、回収した。系内の圧力は背圧弁により 2 MPa に制御した。流量、マイクロ波出力、反応間長さを操作変数として、出口温度およびその変動の経時変化を測定した結果、流量 20 g/min、出力 200 W、反応間長さ 10 m、滞在時間約 1 分の時に温度変動、出口温度から判断して、本装置が温度 120 °C で安定に運転可能であることを確認した。

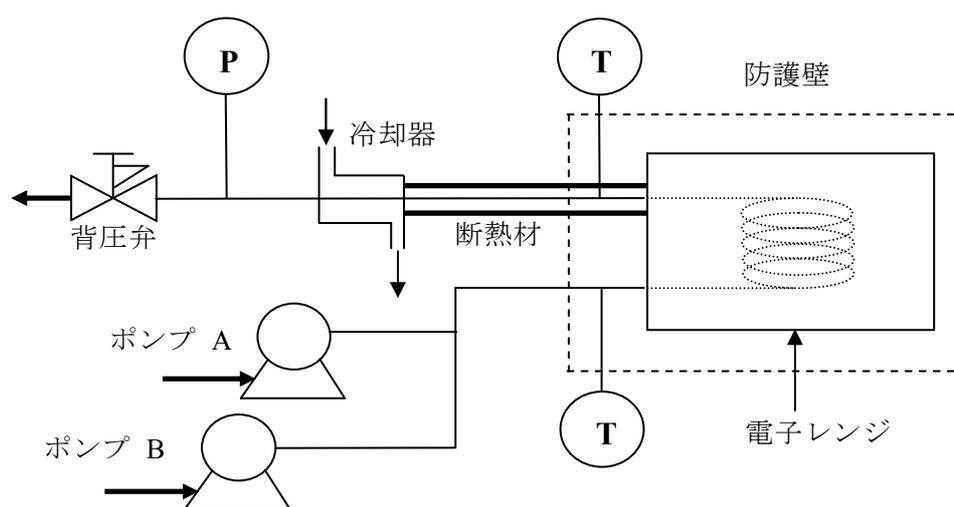


図 1. 流通式マイクロ波加熱反応装置の概略図

Continuous synthesis of ZnO nanocrystals under microwave –hydrothermal condition

Hayato HATTORI, Toshiyuki SATO, Keiko AIDA, Akiko KAWAI-NAKAMURA,
Satoshi TANAKA, Kiwamu SUE and Toshihiko HIAKI

【微粒子合成実験】作製した装置を用いて、上記の安定動作条件で、水熱法による ZnO 合成を行った。実験は、0.005 mol/kg $Zn(NO_3)_2$ 水溶液および 0.01 mol/kg NaOH 水溶液をそれぞれ 10 g/min で送液し、内径 0.3 mm の混合部で急速に混合し、その後、反応管に導入することで反応を開始させ、微粒子を含む反応液はスラリーとして回収した。生成物は回収液をろ過することで回収した。また、比較のためマイクロ波加熱の代わりにリボンヒーターを用いた流通式実験および通常のリボンヒーター反応実験も行った。なお、回分式実験はテフロン内筒型反応器に 0.5 mol/kg $Zn(NO_3)_2$ 水溶液と 1.0 mol/kg NaOH 水溶液を仕込んだ後昇温し、反応温度 104 °C、反応時間 24 時間(昇温時間約 1 時間を含む)として行った。生成物について走査型電子顕微鏡(SEM)により観察を行うとともに、蛍光スペクトル分析(励起波長 325 nm)も行った。なお、粉末 X 線回折(XRD)の結果、生成物はいずれも単一相の ZnO であった。また、Zn イオンの転化率を原子吸光光度計(AA)により算出した結果、転化率はすべて 99 %以上であることを確認した。

【結果と考察】図 2 に生成物の SEM 像を示す。マイクロ波加熱により合成した生成物はロッド状(幅：約 300 nm)粒子がテトラポッド型に配位した形状であったのに対し、リボンヒーターを用いて合成した生成物は楕円状(約 100 nm)の針状粒子が集合した少し大きなロッド状の凝集体を形成していた。また、回分法により得られた粒子は主に六

角板に近い板状粒子であった。回分式と比較して流通式の合成粒子はいずれもサイズや形態の分布が比較的狭く小さくなった。これは、流通式ではいずれも滞在時間 1 分以内の昇温であることから、均一かつ急速な昇温により均一な核発生および成長が進行したことに起因すると考えている。また、マイクロ波加熱時にのみロッド状の粒子が合成された。Wang ら³⁾は溶液中の亜鉛の水酸化物錯体種 $Zn(OH)n^{2-n}$ ($n=0\sim 4$)の存在割合が結晶成長面つまり粒子形態に大きな影響を及ぼすと報告している。流通式のマイクロ波加熱とリボンヒーター加熱では、温度、濃度、滞在時間等に大差はなく、加熱方法のみ異なることから、マイクロ波照射が溶液中の亜鉛錯体の構造になんらかの影響を与えたため、ロッド状の粒子が生成したと考えている。また、蛍光スペクトル測定の結果、いずれの微粒子も ZnO に特徴的なピークを検出した。なお、回分式と比較して流通式で合成した微粒子はいずれも 550 nm のピーク強度が大きく減少した。この理由については詳細に検討を進めている。

【謝辞】本研究は、文部科学省学術フロンティア推進事業の支援により遂行できました。ここに感謝いたします。

【文献】1)陶究,鈴木宗之,新井邦夫, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, 12, 429(2005). 2) 特開 2006-061903. 3)B. G. Wang, E. W. Shi, W. Z. Zhong, *Cryst. Res. Technol.*, 32, 659(1997).

*E-mail : t5hiaki@cit.nihon-u.ac.jp, Tel : 047-474-2560

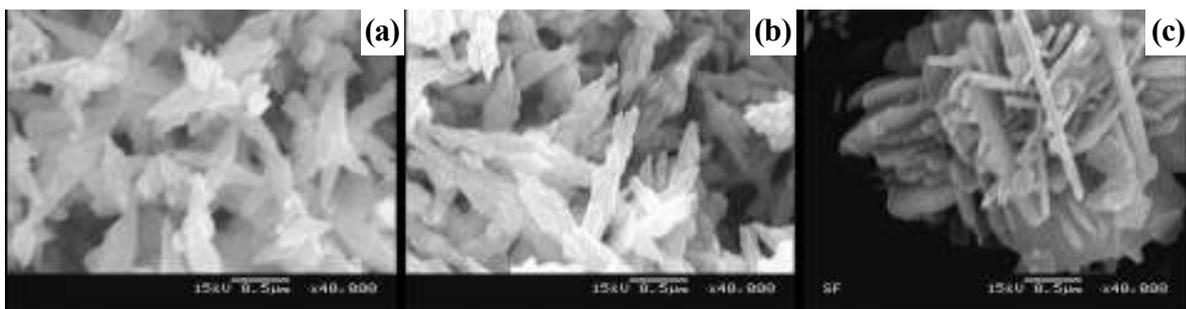


図 2. 生成物の SEM 像 (a)流通式マイクロ波加熱法, (b) 流通式リボンヒーター加熱法, (c) 回分式加熱法