

急速昇温用マイクロリアクターを用いたナノ粒子の水熱合成

日大総研大学院 ○中村 暁子

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】ナノ粒子の合成法として、超臨界水を含む高温高压水環境を利用した流通式水熱合成法が環境調和型の手法として注目され、近年、国内外を問わず盛んに研究が進められている¹⁾。現在、主に用いられている急速昇温型流通式水熱合成装置を図1に示す。この装置はマイクロチャネル部で原料溶液を別ラインから供給した超臨界水と混合することで急速昇温させ瞬時に核発生を起こしナノ粒子を合成し、その後冷却水の直接混合および間接冷却により反応を停止する手法である。この手法は原料の急速昇温は可能であるが、加熱冷却に多量の水を用いるため、膨大な熱エネルギーを要することや、原料の希釈および希釈された回収液の濃縮分離工程が必要などの課題が残っている。ここ数年は加熱水との混合を必要としない直接通電型マイクロチューブ型リアクター²⁾が提案されているが、装置自体が非常に高価かつ大型であり、汎用性に欠けるとともに、有機合成の報告は行われているものの無機化合物の微粒子合成に用いた報告例はないのが現状である。

我々は、既に外部加熱式急速昇温用マイクロリアクターを備えた流通式水熱合成装置を試作し、純水を用いた試験により送液流量 1 g/min の条件で、昇温時間 1.6 s で 370 °C まで昇温できることを確認した³⁾。本発表では作製した流通式装置を用いて実際にナノ粒子の合成実験を行い、従来の回分式反応器による生成物の生成粒子径の比較に加え、原料金属塩水溶液の種類、濃度および反応時間と生成粒子径の関係についても検討したので報告する。

【実験】急速昇温用マイクロリアクターを備えた流通式水熱合成装置を図2に示す。実験は酢酸銀、硫酸チタン、硝酸ジルコニル、硝酸鉄の水溶液(0.01 mol/kg)を原料とし、HPLCポンプを用いてマイクロリアクター部

(SUS316 製, 長さ 100 mm, 外径 1.59 mm, 内径 0.31 mm) に 5 g/min で送液した。反応はマイクロヒーターで直接急速昇温することで開始させ、間接冷却器を用いて反応を停止させた。反応は全てリアクター出口温度 250 °C, 圧力 30 MPa の条件で行った。この時、昇温時間は 0.074 s 以下である。その他の条件は表1に示す。硝酸鉄系では濃度やリアクター内径をそれぞれ 0.05 mol/kg, 0.21 mm と変化させた実験も行った。昇温時間を含む反応時間はマイクロリアクター部出口温度および圧力における流体密度と反応管体積より算出した。また昇温時間の違いが生成粒子径に及ぼす影響を検討するために Ti 合金製回分式反応器(昇温時間: 約 5 分, 内容積 154 cm³)を用いた実験も行った。回分式実験では、原料水溶液 127 g を反応器に仕込み、反応器内の空気を Ar で置

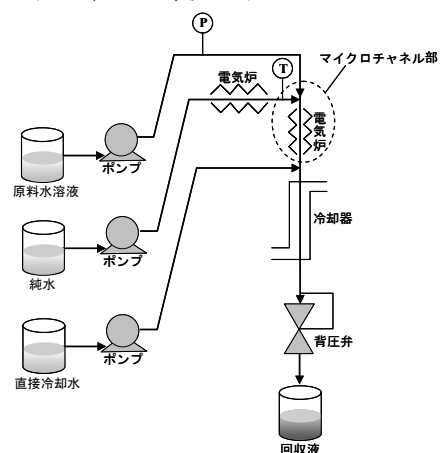


図1 マイクロチャネル型流通式装置

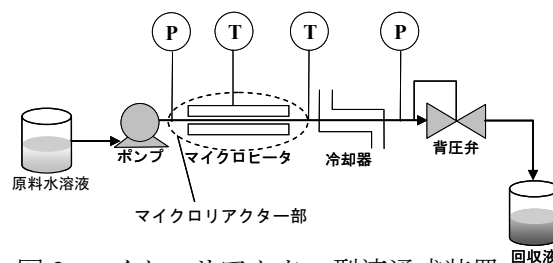


図2 マイクロリアクター型流通式装置

Hydrothermal Synthesis of Nanoparticles with a Microtube-Reactor for Rapid Heat-Up of Starting Solutions

Akiko KAWAI-NAKAMURA, Toshiyuki SATO, Kiwamu SUE,
Satoshi TANAKA and Toshihiko HIAKI

表 1 実験条件および結果

手法	Run	原料金属塩	濃度 [mol/kg]	反応管 内径 [mm]	反応 時間	生成 粒子	転化 率 [%]	平均 粒子径 [nm]	変動 係数
マイクロ リアクター	1	酢酸銀	0.01	0.31	0.074 s	Ag	52	5.4	0.21
	2	硫酸チタン(IV)	0.01	0.31	0.074 s	TiO ₂	-	4.5	0.13
	3	硝酸ジルコニル	0.01	0.31	0.074 s	ZrO ₂	42	2.8	0.16
	4	硝酸鉄(III)	0.01	0.31	0.074 s	Fe ₂ O ₃	99	3.4	0.16
	5	硝酸鉄(III)	0.05	0.31	0.074 s	Fe ₂ O ₃	97	4.9	0.15
	6	硝酸鉄(III)	0.05	0.21	0.034 s	-	-	3.8	0.12
回分式	7	酢酸銀	0.01	-	30 min	Ag	94	10.0	0.40
	8	硫酸チタン(IV)	0.01	-	30 min	TiO ₂	-	6.4	0.15
	9	硝酸ジルコニル	0.01	-	30 min	ZrO ₂	76	4.3	0.14
	10	硝酸鉄(III)	0.01	-	30 min	Fe ₂ O ₃	100	25.7	0.23

換後、温度 250 °C に設定した金属溶融塩浴に浸し、反応を開始させた。250 °C における圧力は純水換算で約 4 MPa である。反応時間 30 分(昇温時間約 5 分を含む)経過後、反応器を冷水浴に入れ冷却することで反応を停止させた。実験後、けん濁液として回収した生成粒子は、メンブレンフィルターを用いてろ過し 60 °C で一昼夜乾燥した後回収した。得られた生成物について XRD 測定より相同定、TEM 観察より粒径・分布・形態観察を行い、ろ液を原子吸光分析することで原料金属イオンの転化率を求めた。

【結果と考察】表 1 に転化率、生成した粒子の平均粒子径およびその変動係数を示す。また、図 3 にマイクロリアクターで合成した粒子の XRD パターンを示す。なお、Run 2 および Run 8 は原子吸光分析の定量下限値以下であったため、また Run 6 は回収液および生成粒子を原子吸光分析、XRD 測定を行うほど回収できなかったため転化率算出と相同定に至っていない。また、Run 2～5 については XRD 測定により顕著なピークが確認できなかったため、生成粒子を 400 °C、3 h 焼成した後、再測定した結果を示している。図 3 より酢酸銀、硫酸チタン、硝酸ジルコニル、硝酸鉄を用いた場合の流通式の生成物はそれぞれ Ag, TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃ であり、いずれの生成粒子も平均粒子径が 10 nm 以下であった。また回分式の場合も同じ生成物相であることを確認した。表 1 に示したように硝酸鉄系では原料濃度の増加にともない平均粒子径は増加した。これは原料金属塩濃度が高いため結晶成長が進んだためと考えている。一方、リアクター内径が小さいほど、昇温時間つまり核発生速度が速くなり、結果としてより微細な粒子が生成したと考えている。

図 4 および図 5 に硝酸鉄水溶液(0.01 mol/kg)を原料としてマイクロリアクターと回分式反応器によって合成した Run 4 と Run 10 の TEM 像および粒径分布を示す。マイクロリアクタ

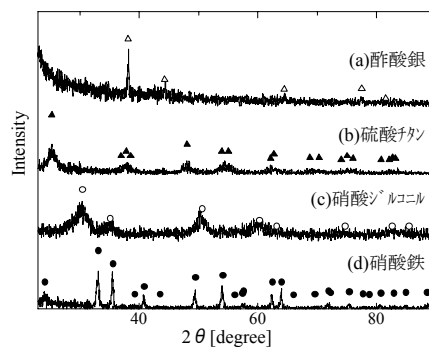


図 3 マイクロリアクターで合成した生成粒子の XRD パターン

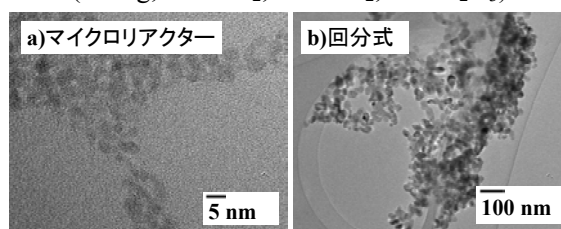
(Δ:Ag, ▲:TiO₂, ○:ZrO₂, ●:Fe₂O₃)

図 4 硝酸鉄水溶液(0.01 mol/kg)を用いて合成した粒子の TEM 像

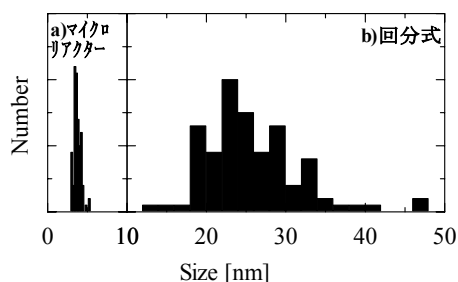


図 5 硝酸鉄水溶液(0.01mol/kg)を用いて合成した粒子の粒径分布

ーによって合成した粒子は回分式で合成した粒子と比較して、転化率がいずれも 99 % 以上であるものの、平均粒子径は 1/10 程度であり、変動係数も小さくなることから、マイクロリアクターは均一に急速昇温が可能で、単分散ナノ粒子合成に適した手法であることを確認した。今後はさらに短い昇温時間でかつ 400 °C まで加熱可能なマイクロリアクターの開発を進める予定である。

【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。また、TEM の使用は本学先端材料科学センターに協力していただきました。ここに感謝いたします。

【引用文献】1)陶究, 鈴木宗之, 新井邦夫, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, 12, 429(2005). 2)若嶋勇一郎, 畑田清隆, 鈴木明, 化学工学会第 71 年会講演要旨集 I202. 3)佐藤敏幸, 陶究, 日秋俊彦, 第 38 回日本大学生産工学部学術講演会要旨集 5-59