

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05144

研究課題名(和文) 過熱水蒸気を用いたスプレーブレンド法による金属微粒子の合成

研究課題名(英文) Synthesis of fine metal particles by spray blending method using superheated steam

研究代表者

庄野 厚 (Shono, Atsushi)

東京理科大学・工学部工業化学科・教授

研究者番号：20235716

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：エアアシスト型スプレーノズルを用いた二液体混合装置を用いて、連続的な金属ナノ粒子の合成およびその形状制御を目標とした。本申請課題では、二つ化学反応の競争的に行わせることによる本装置の混合特性の評価、加熱源として過熱水蒸気を用いた金属前駆体溶液と還元剤溶液の反応による金属微粒子の合成について取り組み、目標実現に向けた様々な要素技術の基礎的研究を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、スプレーブレンド型二流液混合装置の混合特性について評価を行い、送液流量や供給圧に閾値があり、その閾値以上であればほぼ良好な混合状態が得られることを確認した。また、エアアシストタイプのノズルによる液滴の微粒化の際に空気等の気体では温度の低下が避けられない問題に対して過熱水蒸気を用いる方法について検討した。これらの技術を発展させることで、ナノ金属粒子を連続的かつ大量に合成するプロセスを実現できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The goal was to develop a continuous synthesis process for metal nanoparticles using a two-liquid mixer with an air-assisted spray nozzle. In this project, we first evaluated the mixing characteristics of this apparatus by allowing two chemical reactions to take place competitively. In addition, the size and morphology control of metal nanoparticles by the reaction of metal precursor solution and reducing agent solution using superheated steam as a heating source was tackled. We conducted basic research on various fundamental technologies to achieve our goals for the above items.

研究分野：化学工学

キーワード：スプレーノズル 金属微粒子 過熱水蒸気 Villermaux-Dushman反応

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ微粒子は様々な分野で利用が期待されているが、特に電気配線や燃料電池における触媒としての利用が広く検討されている。このため、粒形分布が狭く高品質な金属ナノ粒子を安価かつ大量合成する手法が求められている。

化学還元法において金属ナノ粒子を生成する場合は、通常、金属塩(もしくは金属錯体)などの前駆体を溶解した溶液中に還元剤を加え、加熱によって、合成を開始する。この場合、溶質(還元によって生成した金属原子)の濃度が増加し、飽和濃度を超え、さらに臨界過飽和濃度を超えると核が生成する。生成した核はさらに成長することでナノ粒子になることから、核の形成反応と粒子の成長反応は溶液内で競争的に進行すると考えられる。従って、粒形分布の狭い単分散なナノ粒子を液相法で合成するには、ナノ粒子の核形成反応と成長反応を制御する必要がある。この競争的反應を制御するために、逆ミセルを用いる方法や、金属酸化物を溶質(金属イオン)のリザーバーとして用い、溶液中の溶質濃度の急激な上昇を防ぎ一定の溶質を供給することでナノ粒子を合成する方法が提案されている。また、装置としてはフラスコやビーカーを用いた回分法に対して連続生産や温度や濃度の制御が容易であるマイクロリアクターを用いた方法が数多く提案されている。金属としては、金や銀などの貴金属に加えて、近年では銅やニッケルのナノ粒子の合成も検討されている。

これに対して当研究室では、スプレーブレンド法と称する図1に示すようなエアアシスト型スプレーノズルにより形成される微細液滴を反応場とした金属ナノ粒子の合成について検討を行ってきた。ノズルの液流路は同軸二重管構造であり、ここに予め所定温度まで加熱した金属塩溶液と還元剤を含む溶液を独立に供給し、ノズル先端で混合とともに反応が開始するようにしてある。本システムを用いて金属塩として硝酸銅、還元剤としてL-アスコルビン酸ナトリウム、分散安定剤としてポリビニルピロリドン(PVP)、溶媒としてエチレングリコールを用いて、銅ナノ粒子の合成について検討してきた。その結果、銅ナノ粒子が合成可能なこと、またガス噴霧圧や各種濃度を変化させることで数百nmのオーダーで粒子径を制御できることを明らかにしてきた。

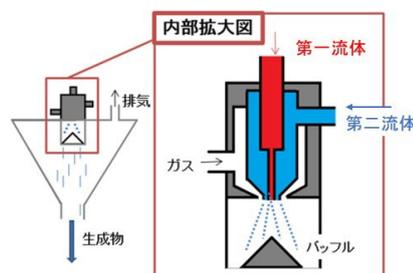


図1 スプレー式混合システム
(スプレーブレンド法)

2. 研究の目的

このスプレーノズルにより得られる液滴のサイズは数10μm程度であり、混合時間は十分に短いと考えられる。また、単位体積当たりの伝熱面積もかなり大きく、ノズルの下流側に高温の温度帯を設け加熱を行えば、混合後に反応が開始されると予想される。また、さらにその下流側の温度を制御することで、核生成反応を押さえ、粒子の成長反応のみを促進させることも可能と考えられる。また、エアアシスト型スプレーノズルでは、液体の微粒化に空気流を利用しているが、ノズル先端から噴出した空気は断熱膨張により温度低下が引き起こされ、結果として微粒化合成においては収率の低下などにつながると考えられた。そこで本研究では噴霧気体として過熱水蒸気に着目した。過熱水蒸気とは、飽和水蒸気をさらに加熱して得られる水蒸気ガスのことであり、その特徴として、(1)被加熱物の水分を乾燥させる熱媒体としての利用、(2)過熱水蒸気中では極低酸素雰囲気となるため、酸化の少ない加熱が可能、(3)初期凝縮による潜熱の伝達と水蒸気自体の熱容量により迅速な表面加熱が可能等の点が挙げられる。本研究は、過熱水蒸気を用いたスプレー式混合システムによる金属微粒子の合成について、様々な調製条件、操作条件が生成する金属ナノ粒子のサイズや形体について検討を行うとともに、ノズルによる二液の混合状態についても解明を試みた。

3. 研究の方法

(1) 混合特性の評価

混合特性の評価には、二流体の混合状態評価に利用可能な反応であり、以下の式からなるVillermoux-Dushman反応を使用した。



(1)式は水酸化ナトリウム-ホウ酸系の緩衝溶液中でH⁺が消費される緩衝反応であり、(2)式の反応と比べて十分に反応速度が大きい。対して(2)式はH⁺が消費されヨウ素(I₂)が生成する反応である。ここで生成したI₂は、共存するヨウ化物イオン(I⁻)は直ちに(3)式の反応により、三ヨウ化物イオン(I₃⁻)を生じ平衡状態となる。(1)、(2)式はいずれもプロトン(H⁺)を消費する反応で、競合しており、(1)、(2)式の反応系を含む溶液に対して、限定物質であるH⁺を含んだ溶液が供給された場合、分子レベルの混合が瞬時に完了する状態(完全混合状態)であれば、H⁺は(1)式の反応によってのみ消費され、(2)式の反応は進行しないため、(3)式のI₃⁻の生成は進行しない。一方、2液が流体塊レベルで混合された場合、すなわち良好な混合状態ではない場合、(1)、(2)式は同時並行的に進行し、(3)式でI₃⁻が生成する。そのため、

Villiermaux-Dushman 反応を用いることで、 I_3^- の生成量を測定することで、系内の混合状態評価が可能となる。具体的には完全混合状態に近いほど(3)式にて生じる I_3^- の生成量が減少する。紫外可視分光法を利用し、352 nm において混合溶液中の I_3^- 濃度を測定することで、混合性能が評価可能となる。また、混合状態の定量的評価の指標として次式で定義する分離指数 X_s を用いた

$$X_s = Y/Y_{st} \quad (4)$$

ここで Y は供給 H^+ のうち(2)式で消費された H^+ の割合、 Y_{st} は混合状態が劣悪で(1)、(2)式の反応が共に H^+ の拡散律速となった際の値である。分離指数は、 $X_s = 0 \sim 1$ の範囲で変化し、小さいほど系内の混合状態が良好であることを示している。

実際には、図1に示す装置を用いた。第一流体としては塩酸を、第二流体としては水酸化ナトリウム-ホウ酸系緩衝液にヨウ化カリウム、ヨウ素酸カリウムを添加した混合液を用いた。ノズルとしては、エアアシストアトマイザーAM25((株)アトマックス)を用いた。このノズルは単一流体微粒化用ノズルであるため、減径管を挿入できるようにアダプターを自作し、同軸二重管として二流体を個別にノズル先端に送液出来るようにして使用した。バップルのノズルに対する位置、圧縮空気の噴霧圧、送液流量が混合状態に及ぼす影響について検証した。

(2) スプレー混合装置を用いた金属ナノ粒子の合成

実験系としては、Ni ナノ粒子のヒドラジン還元法による合成を対象に検討した。

実験装置を Fig.1 に示す。用いたノズルは AM25 である。エチレングリコールを溶媒とし、0.10 M 塩化ニッケル溶液と 2.25 M ヒドラジノー水和物 + 0.5 M KOH 混合溶液の二種類を調製した。オイルバスを事前に加熱し、二種類の溶液の温度と噴霧時の温度(反応場の温度)をデータロガーで記録しながら実験を行った。また、噴霧用の気体としては過熱水蒸気を用いた。生成物懸濁液はエタノールによって希釈し、遠心分離と洗浄を行った。生成物はエタノール中に保存し、動的光散乱法(DLS)、粉末 X 線回折(XRD)法による分析および走査型電子顕微鏡(SEM)による形態観察を行った。

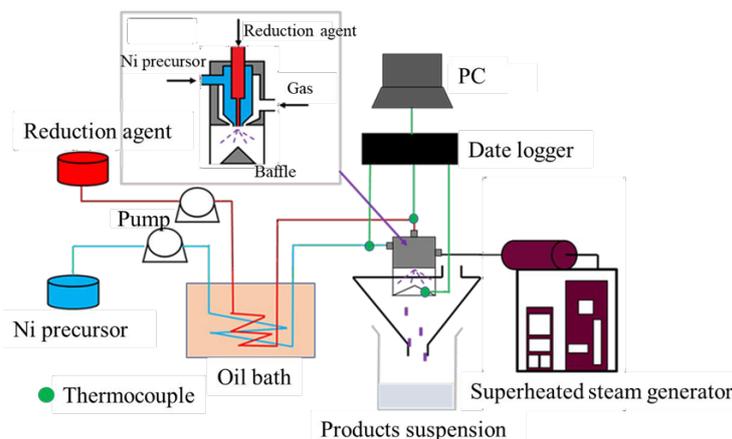


図2 金属ナノ粒子合成装置の概要

4. 研究成果

(1) 混合特性の評価

本研究においてはスプレーノズル直下位置に設置した、ステンレス製で円錐型のバップルを使用することで、噴霧後の液滴が衝突し捕集される。このバップル取り付け位置が混合状態に与える影響を検討した。図1のノズル先端からバップル先端までの距離を 0.50~1.50 cmの範囲で変化させ、噴霧圧が分離指数 X_s へ及ぼす影響を調べた結果を図3に示す。圧縮空気の噴霧圧が 0.05 MPa から 0.20 MPa にかけて、いずれのノズル-バップル間距離においても、 X_s は噴霧圧の上昇に伴い低下しており、噴霧圧 0.20 MPa 以降の噴霧条件では混合状態はノズル-バップル間距離による影響をほとんどないことが分かった。0.10 MPa 以上の噴霧圧で操作するのであればノズル-バップル間距離を 1.0 cm 以下にすれば混合状態はほぼ変わらないことがわかった。これより混合状態の観点においてバップル-ノズル距離 1.00 cm の中間位置の場合が、本スプレー式混合システムにおいて最適であると確認された。同時に、高噴霧圧条件においては 0.50 cm と比較して、1.50 cm にて混合状態が良好であることも確認された。

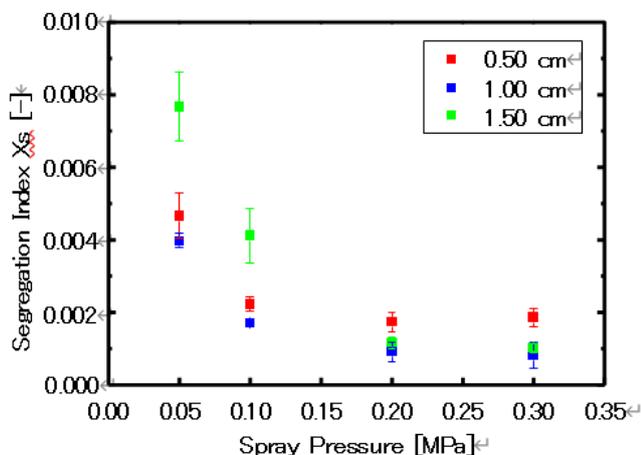


図3 ノズル-バップル間距離が混合紙業に及ぼす影響

次に送液流量が混合状態に及ぼす影響について検討した。二液を等流量で、総送液流量が 6 ~

60 ml min⁻¹となるよう設定し、噴霧圧条件は 0.20 MPa にて混合性能を評価した。図 4 に結果を示すように流量が低い場合に混合不良が起こることがわかった。これは、エアアシスト型アトマイザーの特性として、ノズル先端が負圧になっているため、低流量では二液が同じ流量で供給するのが難しいことによる。実用的な高い流量になると分離指数 X_s は急激に低下し、混合は迅速に進行することがわかった。

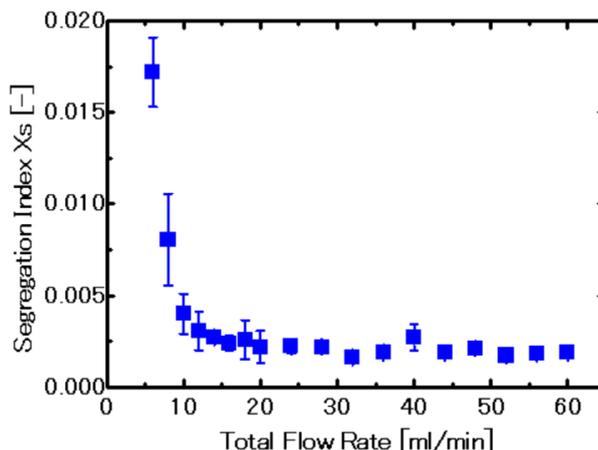


図 4 ノズルバッフル間距離が混合紙業に及ぼす影響

(2) 金属ナノ粒子の合成

本研究はスプレー式混合システムを用いて、ニッケル塩前駆体溶液と還元剤溶液を過熱水蒸気の噴霧によって混合する。そこで噴霧圧力 0.3 MPa、各流量を 18 mL/min として、過熱水蒸気の温度の影響を検討した。過熱水蒸気の温度を 150～300℃として生成実験を行い、得られた生成物はすべて金属 Ni 粒子であることが確認された。粒子サイズに過熱水蒸気が及ぼす影響を図 5 に示した。過熱水蒸気温度の上昇に伴い、平均粒子径の減少し、一方で個数濃度が上昇していることがわかる。反応温度が高くなることで反応速度が速くなり核生成プロセスが促進され多くの核が形成されているためだと考えられる。

次に金属前駆体溶液の流量を 12 mL/min とし、還元剤溶液の流量を 12～36 mL/min と変化させて実験を行った結果を図 6 に示す。過熱水蒸気の温度は 150℃、噴霧圧は 0.30 MPa とした。得られた生成物はいずれも金属 Ni であった。前駆体濃度に対する還元剤濃度の割合([N₂H₄]/[Ni])が増加するに伴って、平均粒子径の減少を確認できる。これは、個数濃度が上昇していることから、還元剤の割合が増加することで多くの核が生成されていることが確認できた。このことは、多くの Ni 塩前駆体が核生成プロセスで消費され、核成長するために必要な Ni 塩前駆体濃度が低下したため、平均粒子径が小さくなったと考えられる。

なお、図 2 の反応容器の下部から回収したサンプルは冷却しながら回収を行った。しかし、冷却回収中にも粒子が成長していることが確認できた。本装置では、冷却水中に浸した容器に反応溶液を受けてから冷却を行ったが、反応を厳密に制御するためには連続的に冷却を行うシステムを反応器の後段に入れる必要があることがわかった。

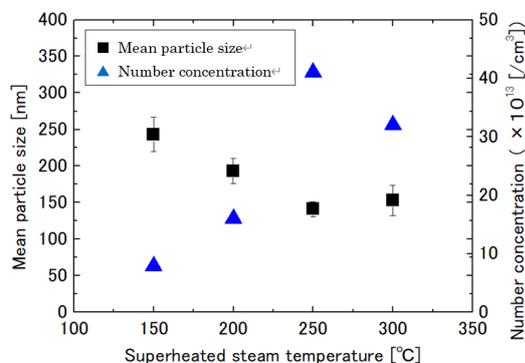


図 5 過熱水蒸気の温度が生成粒子のサイズに及ぼす影響

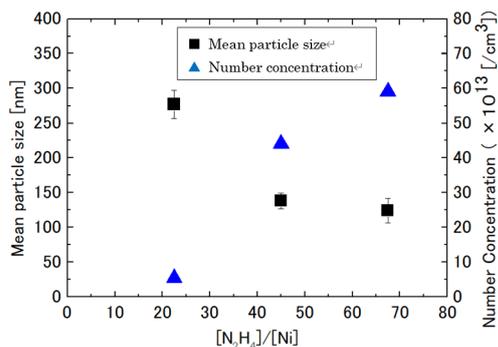


図 6 金属前駆体と還元剤のモル比が粒子サイズに及ぼす影響

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 雨宮夢希・村上裕哉・納谷昌和・松川博亮・大竹勝人・庄野厚
2. 発表標題 スプレー式混合システムを用いたNiナノ粒子の連続合成
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 手嶋 絃太・村上 裕哉・松川 博亮・大竹 勝人・庄野 厚
2. 発表標題 Villiermaux-Dushman反応を用いたスプレー式混合システム内混合状態評価
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂本 遼太郎・納谷 昌和・松川 博亮・大竹 勝人・庄野 厚
2. 発表標題 エアアシストアトマイザーを用いた液体噴霧特性評価
3. 学会等名 第22回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 庄野 厚
2. 発表標題 スプレーノズルを用いた混合システムの開発
3. 学会等名 化学工学会関東支部第11回ホットな話題の講習会「気液固分散のオペレーションとデザインの現在と未来」（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------