

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760604

研究課題名(和文) 超臨界流体分散を利用したハイブリッドナノ粒子の

抽出・回収技術の開発

研究課題名(英文) Technological Development of Extraction/Collection for

Hybrid Nanoparticle by Supercritical Fluid

研究代表者

南 公隆(MINAMI KIMITAKA)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・助教

研究者番号：80415794

研究成果の概要(和文)：超臨界二酸化炭素を用いて、有機化合物が修飾した金属酸化物ナノ粒子を分散および洗浄した。高圧場観測セルを用いてレーザー光のチンダル現象による軌跡を観測した結果、40 °C、9.0 MPa 近傍の条件下で本粒子が分散し、12.5 MPa の条件下にすると分散性を失うことを見出した。その結果をもとに、本粒子の洗浄プロセスに二酸化炭素を導入することにより、本粒子から不純物である未反応修飾剤および有機溶媒を分離することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Organic modified metal oxide nano-particle was dispersed and washed by supercritical carbon dioxide. Laser light scattering by Tyndall phenomenon was monitored by using high-pressure view cell. This particle was dispersed at 40 °C and around 9.0 MPa, and was precipitated at 40 °C and 12.5 MPa. Carbon dioxide was introduced under precipitated conditions based on these results, and impurities which were organic modifier and organic solvent were successfully washed from this particle.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：抽出・超臨界流体技術

## 1. 研究開始当初の背景

ナノサイズ材料は、多くの分野で応用が期待されている。しかし、ナノサイズ材料の取り扱いには、ダストの混入や体内への侵入などの影響が危惧されており、多量の生産には、大きなコストや労力が必要になることが懸念される。そこで、合成から抽出・分離、洗浄・回収と、一連の密閉した装置内で行う技術の確立は理想的化学プロセスと考える。

## 2. 研究の目的

当研究室では、超臨界水熱法を利用して有機-無機ハイブリッドナノ粒子を合成している。得られた粒子は表面の有機物により、凝集が抑制され、さらに有機溶媒に均一・透明に分散(完全分散)する。本研究では、有機-無機ハイブリッドナノ粒子の抽出剤に有機溶媒ではなく、超臨界流体を用いることを目的にした。ナノ粒子を合成後、超臨界流体を導

入して温度・圧力を制御することで、ナノ粒子を分散・抽出し、ナノ粒子から未反応の有機化合物を分離(洗浄)する連続操作を目的とした研究を行った。

### 3. 研究の方法

(1) 粒子の超臨界流体中における分散状態を評価した。温度・圧力の操作で超臨界流体にハイブリッドナノ粒子が分散するかの確認を行った。具体的には、高圧下で観測可能な光学セルを作成し、ハイブリッドナノ粒子の超臨界流体への分散状態をレーザー光によるチンダル現象を用いて観測した。

(2) 次に(1)で使用したセルを用いて、同条件下で紫外可視分光測定を行った。その測定結果からナノ粒子の分散量を定量的に評価することを試みた。

(3) 最後に超臨界流体による洗浄プロセスの開発を行った。ハイブリッドナノ粒子を仕込んだ容器に超臨界流体を導入し、粒子表面に物理吸着した未反応の修飾剤および有機溶媒を抽出した。その後の粒子の分散性を確認することで、洗浄の有効性を示した。

### 4. 研究成果

(1) 研究に使用した有機-無機ハイブリッドナノ粒子は、当研究室で合成している表面がオクタン酸修飾された酸化セリウムのナノ粒子を使用した。本粒子は粒径約 10nm ほどで図 1. に示すように凝集していないものであった。得られた粒子は洗浄後、凍結乾燥により固体サンプルのみを用いた。

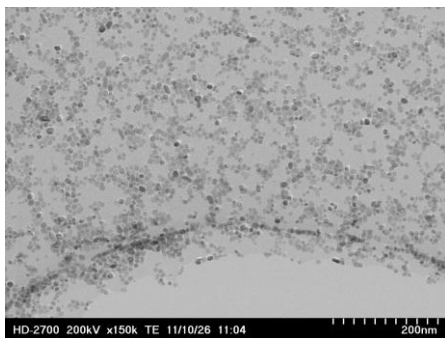


図 1. 本研究で用いた粒子の TEM 像

本粒子を高圧下で観測可能なセルに仕込み、40 °C において二酸化炭素を常圧から 12 MPa になるまで導入した。そして緑色レーザーを側面から照射し、レーザーの軌跡を確認した。その時の様子を図 2 に示す。図に示すように、常圧から 7.5 MPa まで緑色レーザーの軌跡はほとんど確認できなかったが、9.0 MPa 近傍ではっきりとした緑色レーザーの軌跡が確認できた。これは本粒子が二酸化炭素の密度が 0.15 g/cm<sup>3</sup> (6 MPa) から 0.5 g/cm<sup>3</sup> (9 MPa)

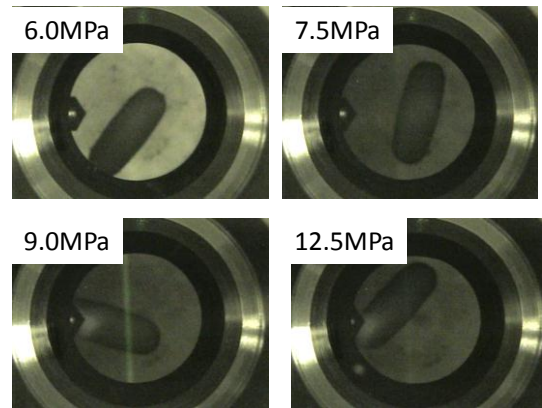


図 2. 常圧から昇圧したときの超臨界二酸化炭素中のナノ粒子の分散挙動

まで上昇するにつれて粒子と二酸化炭素との親和性が高くなり、粒子が分散したため、そのチンダル現象が確認できたと考える。

一方で、12.5 MPa まで昇圧した場合、緑色レーザーの軌跡が薄くなることを確認した。これは、さらに高圧にしたことで、二酸化炭素同士の相互作用が大きくなり、粒子の分散性が失われたと考える。

このことから本粒子は、ある一定の超臨界二酸化炭素条件下では分散するものの、その条件より低密度でも高密度でも分散しないことが確認できた。

12.5 MPa まで昇圧し、再び分散性を失った粒子が、再分散可能かを確認するため、降圧した場合の分散挙動を図 3. に示す。

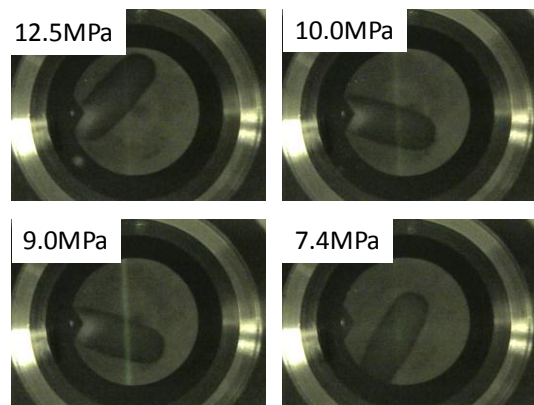


図 3. 12 MPa から降圧したときの超臨界二酸化炭素中のナノ粒子の分散挙動

図に示すように、圧力を下げるとやはり 9.0 MPa 近傍で再びレーザーの軌跡が濃くなることを確認した。このことから、本粒子は 12.5 MPa まで昇圧し、分散性を失っても、親和性の高い条件にした場合、再び分散することが可能であることを確認した。

この結果は、粒子の抽出プロセスにおいて

非常に有益な情報であるとともに、洗浄プロセスとして用いた場合も、高压条件下で分散性を失っても、粒子が再分散性をもつことから非常に重要な点だと考える。

(2)次に本粒子が超臨界二酸化炭素中でどの程度分散しているのかを紫外可視分光法を用いて確認した。図4.に温度40℃における圧力6.5 MPa から12 MPaでの紫外可視吸収スペクトルを示す。

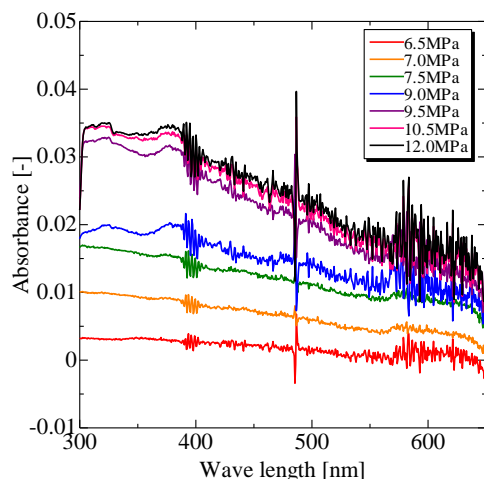


図4. 温度40℃における超臨界二酸化炭素中でのハイブリッドナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル

図に示すように、9.5 MPa から12 MPaにおいて酸化セリウム特有の300 nm から400 nmの吸収がわずかにあるものの、ほとんどの波長でスペクトルの上昇がみられた。これは、本粒子がレイリー散乱をしたためと考える。つまり、本研究では紫外可視吸収スペクトルの上昇は本粒子が分散し、レイリー散乱により光の透過性を失ったために起きると考えた。

このことから、先ほどのレーザーの軌跡と同様低圧下ではほとんど分散しないものの、9.0 MPa以上では分散することが確認できた。しかし、レーザーの結果と異なるのは12 MPaほどの高压下で紫外可視吸収スペクトルが9.5 MPaのスペクトルと同様の吸収を示した点がある。詳細な検討が必要だが、実験終了時高压セルの窓が粒子によって曇っていたことが原因と考える。つまり、9.0 MPa から9.5 MPaで本粒子は分散するものの、さらに高压では分散性を失うが、その粒子は高压セルの窓に付着し、その粒子が光の透過性を下げたためと考える。

さらに本条件下で一番スペクトルが大きくなった、つまり分散した9.5 MPa以上の条件下の400 nmでの吸光度は0.04と非常に小

さいことが確認できた。本粒子は1 wt%でも分散した場合、400 nm付近の吸光度はレイリー散乱により1を超えることを当研究室で確認している。このことから本粒子は超臨界二酸化炭素中で、0.05 wt%以下で分散していることが分かる。

以上の結果から、本粒子は超臨界二酸化炭素のある条件下では分散が可能で、それは粒子-粒子間、粒子-溶媒間、溶媒-溶媒間の相互作用が大きく影響していると考えられる。しかし分散はわずかで、粒子の抽出プロセスにはさらにエンレーナなどの添加材を導入する必要があると考える。しかし、粒子合成後のプロセスを考えると分散性を増すためのさらなる添加剤(不純物)の導入はプロセスを複雑化するため、本研究結果からは十分な分散による粒子抽出技術の確立は難しいと判断した。

(3)そこで、粒子を分散させて粒子のみを抽出するのではなく、粒子から不純物を抽出(洗浄)することを試みた。実験には図5に示すような装置を用いた。高压容器に本粒子を導入し、超臨界二酸化炭素による洗浄を行った。

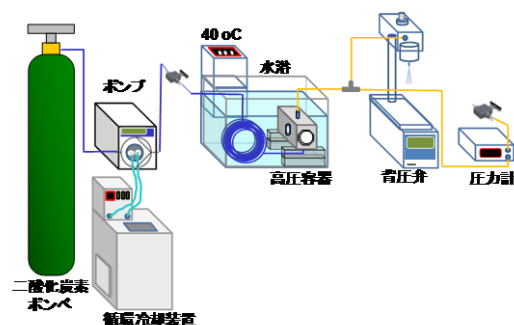


図5. 洗浄装置概略図

洗浄の条件は(1)および(2)の結果を参考に、未反応の修飾剤および有機溶媒は溶解可能で、粒子の分散性は失う40℃、15 MPaでの洗浄を採用した。粒子の状態を確認するため粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)による観察を行った。図6に観察結果を示す。図に示すように、本手法で洗浄した粒子は、凍結乾燥によって得られた粒子と同様に、ほとんどの粒子が凝集せず単分散の粒子のままである

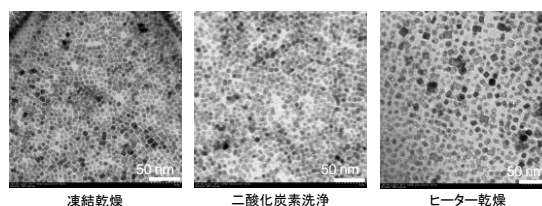


図6. 洗浄・乾燥後の粒子のTEM観察結果

ことがわかった。一方、ヒーターによって乾燥したものは凝集してしまうことが確認できる。このことから、本洗浄方法は凍結乾燥と同様に、粒子間に存在する溶媒の表面張力によって乾燥時に粒子が凝集することが無い洗浄方法であることがわかる。

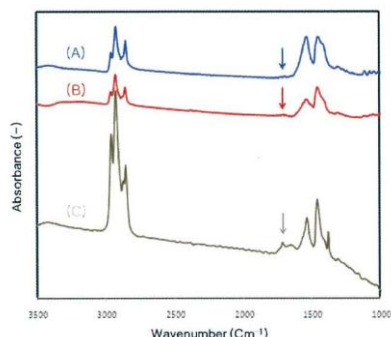


図 7. 洗浄で得られた粒子の FT-IR スペクトル

- (A) 超臨界二酸化炭素洗浄
- (B) 有機溶媒洗浄および凍結乾燥
- (C) 有機溶媒洗浄無しの凍結乾燥

さらに凍結乾燥の工程では有機溶媒による洗浄が必要であるが、超臨界二酸化炭素洗浄の場合、有機溶媒洗浄と同様の効果が得られる。図 7. に各洗浄工程で得られた粒子の FT-IR スペクトルを示す。本粒子は有機溶媒の洗浄をせずに凍結乾燥を行うと図中矢印の未反応の修飾剤のピークが確認できる。しかし、超臨界二酸化炭素洗浄を行った結果、有機溶媒洗浄を行った結果と同様に未反応の修飾剤のピークは消失する。

以上のことから超臨界二酸化炭素洗浄方法は、大量の有機溶媒とエネルギーを使用する凍結乾燥法による洗浄方法と同様の効果を有した、洗浄方法であると考えられる。これは、今後の有機-無機ハイブリッドナノ粒子から不純物を取り除く洗浄方法として汎用的で有効な技術と考える。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

1. Kimitaka Minami, Jungwoo Yoo, Yong-Suk Youn, Youn-Woo Lee, and Tadafumi Adschiri " Thermodynamic Behavior of Organic Modified Nanoparticles in Supercritical Carbon Dioxide" The 9<sup>th</sup> International Conference on. Separation Science and Technology (ICSST11), Jeju, 2011. 11. 4th

2. 南 公隆、有田 稔彦、北條 大介、高見 誠一、阿尻 雅文、「超臨界流体中におけるナノ粒子の分散挙動の観察」、化学工学会第 75 年会、鹿児島、2010. 3. 18

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年月日：  
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 取得年月日：  
 国内外の別：

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

南 公隆 (MINAMI KIMITAKA)  
 東北大学 未来科学技術共同研究センター・助教  
 研究者番号：80415794

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：