

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23686113

研究課題名(和文) 高品質酸化ナノ粒子製造のための核発生と成長過程の厳密評価用マイクロデバイス開発

研究課題名(英文) Development of microdevices for exact evaluation of nucleation and growth processes to produce high-quality metal oxide nanoparticles

研究代表者

陶 究 (Sue, Kiwamu)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・主任研究員

研究者番号：60333845

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,100,000円

研究成果の概要(和文)：所望の特性(粒径、分布、構造、組成)を備えた高品質酸化ナノ粒子の連続製造には核発生と成長過程の厳密制御が不可欠である。そこで、不均質核発生の影響を最小限とし、核発生過程を高度に制御可能なマイクロデバイスを開発した。均一相系、固体を含む不均一相系の原料溶液からのナノ粒子製造を実施し生成機構を明らかにするとともに、原料の多段階供給による成長過程の制御法についても検討し、粒子の設計指針を整理した。

研究成果の概要(英文)：Exact control of nucleation and growth processes is important for producing high-quality metal oxide nanoparticles with desirable properties (particle size, distribution, structure, composition) in the continuous hydrothermal synthesis method. We developed high-temperature and high-pressure microdevices for reducing heterogeneous nucleation in the devices and altitude control of nucleation process. We carried out nanoparticles production from both homogeneous and heterogeneous mixtures of starting materials, clarified the formation mechanisms, and examined the two-stage system for supplying starting solutions to control growth process. On the basis of the results, the design method of desirable nanoparticles was studied.

研究分野：化学工学

キーワード：マイクロミキサ マイクロ流体デバイス 酸化物 ナノ粒子 核発生 成長 連続製造 高温高压水

1. 研究開始当初の背景

所望の特性(粒径、分布、構造、組成)を有する高品質酸化ナノ粒子の製造には、核発生と成長過程の制御が不可欠である。そのため、特性の制御性に優れつつ、低環境負荷のプロセス開発が期待されている。連続式水熱合成法は、低環境負荷で実用的な酸化ナノ粒子製造法として注目されている。本法では、原料金属塩水溶液(以下原料溶液)を別ラインで供給した加熱水と T 型マイクロミキサ(内径数 mm)内で混合することで、オートクレープを用いた従来法と比較して反応温度まで短時間で昇温できる。高温高圧場は酸化物の溶解度が低く水熱合成反応(詳細には水酸化物の脱水反応)の速度が速い。そのため、本法を用いることでより微細な粒子合成が可能であり、国内外を問わず様々な酸化物微粒子の合成が報告されてきた。しかし、粒径やその分布の制御、個々の微粒子の組成や構造の均一性において課題を残していた。研究代表者らは混合部内の流動状態が層流混合であることに着眼し、2004 年に世界に先駆けて、流路内径 0.3 mm の T 型マイクロミキサとマイクロリアクタを用いることで、強制乱流混合による超急速昇温と、滞在時間の厳密制御を可能とするシステムを開発し、極めて粒径分布の狭いナノ粒子合成に成功した()。また、同システムを用いて種々の単一金属からなる酸化ナノ粒子合成を実施し、独自に開発した溶解度推算法を駆使して反応場における過飽和度を予測することで、所望の粒径の酸化ナノ粒子を得るための条件を提示可能なことを見出した()。一方で、実用化を視野に入れた場合、従来よりも高濃度の原料溶液での合成が不可欠となる。しかし、T 型マイクロミキサでは原料溶液がミキサ内壁面と接触しながら加熱水との混合が進行するため、特に、高濃度条件において内壁面での不均質核発生や成長が顕著となり、粒径分布の拡大や多峰化、副生成物の生成、流路閉塞といった問題が生じていた。研究代表者らはこの点にも早くから着眼し、2010 年に世界に先駆けてミキサ内での不均質核発生を最小限に抑制可能な中心衝突型ミキサを開発した()。一方で、種々のナノ粒子合成を進めるうちに、「 Fe_2O_3 合成系のように高温高圧場で溶解度が極めて低く水熱合成反応の速度が極めて速い場合」はミキサ内の微小な空間で核発生が完結するため、中心衝突型マイクロミキサが極めて有効に機能するのに対して、「 ZnO 合成系など高温高圧場でも溶解度があまり低くない場合」はミキサ内だけでなくミキサに接続された反応管内でも核発生が進行するため反応管内壁面での不均質核発生や成長により粒径分布の拡大や多峰化、副生成物の生成が生じてしまうことが明らかとなった。そのため、研究開発当初では、連続式水熱法による酸化ナノ粒子合成の核発生と成長過程の正確なデータは存在せず、また、高品質酸化ナノ粒子の合成

は難しく達成できていなかった。

2. 研究の目的

連続式水熱合成により高濃度の原料溶液を用いても粒子特性(粒径、分布、構造、組成)を制御した高品質酸化ナノ粒子を合成するための共通基盤技術を確立する。具体的には、様々な系に対応可能なマイクロ流体デバイス(主にマイクロミキサ)を開発し、様々な条件で、単一金属酸化物および複数金属酸化物のナノ粒子合成を実施し、原料金属塩の残存濃度、粒径と分布、結晶構造の経時変化などに関するデータを蓄積し、粒子の核発生および成長機構を解析するとともに、所望の粒子特性を有するナノ粒子合成のための粒子設計指針を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

中心衝突型マイクロミキサを備えた流通式水熱合成装置を用いて水溶性原料からの NiFe_2O_4 などの酸化ナノ粒子の合成を行ない、原料濃度、アルカリ濃度、滞在時間などを操作変数としてデータを蓄積し、核発生および成長過程を解析し、粒子設計指針を整理する。また、不溶性原料(TiO_2)からの CaTiO_3 などの酸化ナノ粒子の合成を行ない、同様に、粒子設計指針を整理する。さらに、中心衝突型マイクロミキサが有効に機能しない「水熱合成反応の速度が遅い ZnO 系」などに機能する構造の新型マイクロミキサの設計と開発を実施し、核発生および成長機構を解析し、有用性を実証する。

4. 研究成果

(1) 水溶性原料からの酸化ナノ粒子合成

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ からの NiFe_2O_4 合成を行った。なお、Ni/Fe 物質質量比は 0.5、総濃度は 0.05、0.25 および 0.50 mol/kg、温度は 400、圧力は 30 MPa、滞在時間は 0.02 ~ 2.0 s の条件である。相同定の結果、生成物の XRD パターンは NiFe_2O_4 のものとほぼ一致した。 Fe^{3+} 転化率は 96% 以上であった。一方、 Ni^{2+} 転化率は滞在時間の増加とともに 20% から 65% まで増加した。これにともない生成物中の Ni/Fe 比は 0.1 から 0.3 まで増加したが量論比の 0.5 にはならなかった。このことは、 NiFe_2O_4 と $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の間の構造をもつ粒子が生成したことを示唆している。また、平均粒径は、反応初期ではいずれの濃度でも 5 ~ 6 nm と同程度であった。一方、滞在時間の増加にともない粒径は増加し、高濃度条件ほど粒径が増加する傾向を示した。粒径が結晶子径とほぼ一致したことから TEM 観察した個々の粒子は単結晶であることがわかった。比較のために、300、350 でも同様に合成したところ Fe^{3+} 転化率 94% 以上と高いものの Ni^{2+} 転化率は 2% 以下と極めて低くなり、目的とする生成物は得られなかった。また、400 で NaOH を添加した系で合成したところ、Ni/Fe 比が 0.5 となり、粒径も減少した。低 Ni^{2+} 転化率

の原因は Fe_2O_3 と NiO の溶解度の差に起因しており、その差が昇温とともに減少し、 NaOH 添加によりさらに減少したことが分かる。これらの結果から、以下のような粒子生成機構が考えられる。低濃度条件では、反応初期に $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ に近い構造を有する結晶性の低いナノ粒子が核生成し、滞在時間の経過とともに表面の溶解再析出と Ni^{2+} の取り込み、さらに結晶化が進行する。一方で高濃度条件では、反応初期に生成した結晶性の低いナノ粒子が、 HNO_3 濃度や粒子濃度が高く、高イオン強度場で粒子間距離が短いことに起因して凝集成長し、その過程で Ni^{2+} の取り込みが進行し、さらに結晶化が進行する。以上より、高濃度条件で均質核生成のみを優先的に進行させて(成長過程を最小限として)微細かつ目的組成(構造)のナノ粒子を得るには NaOH 添加による溶解度制御と、より高温条件の利用により反応初期の核生成後に速やかに結晶化を完結させることが重要であると分かった。

上述のとおり、マイクロミキサを有効に用いることで単一酸化物、複合酸化物よらず水溶性原料から核生成過程のみを優先的に進行させて 10nm 以下の微細なナノ粒子を合成できることが明らかとなった。

一方で、粒径や分布と原料や NaOH の濃度および滞在時間の関係を整理したところ、1段階の混合過程で核生成過程に加えて成長過程を厳密制御することは困難であることが明らかとなった。これをふまえて、当初は1段階の混合後の成長過程を電気化学的な手法を用いて in-situ で評価するためのマイクロ電極およびその測定システムの開発を進めていたが、本来の目的である核発生と成長の過程の厳密制御する手法の開発の達成を優先し、原料の多段供給による制御方法の検討をすることとした。実際に、2つのマイクロミキサをマイクロリアクタを介して直列に接続させて組込んだ装置を作製し ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 ZnO の合成を実施し、多段供給による成長過程の厳密制御法について検討し、指針を整理した。

(2)不溶性原料からの酸化物ナノ粒子合成

TiO_2 ゾル(約 5nm)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 KOH からの CaTiO_3 合成を行なった。なお、 TiO_2 濃度は 0.025 mol/kg 、金属原子の物質質量比 ($\text{Ti}:\text{Ca}$) は 1:1、 KOH 濃度は $0.00 \sim 0.32 \text{ mol/kg}$ (原料から生成する HNO_3 に対する KOH の物質質量比 (R) は $0.0 \sim 1.5$ に相当)、温度は 400°C 、圧力は 30 MPa 、滞在時間() は $0.02 \sim 5.0 \text{ s}$ の条件である。 KOH を加熱水と混合後に原料と混合することで反応を開始させた。生成物中の Ca/Ti 比は、 R および滞在時間の増加とともに増加した。 $t = 5 \text{ s}$ 、 $R = 1.0$ のときにほぼ量論比となった。なお、 $t = 5 \text{ s}$ の条件において、 $R = 0.0$ のときの生成物は TiO_2 の単一相であった。 R の増加とともに CaTiO_3 が主相となり、 $R = 1.0$ で CaTiO_3 の単一相となった。

このときの生成物は、TEM 観察の結果、平均粒径 15 nm 程度の比較的粒径分布の広い粒子であった。また、結晶子径について、滞在時間の増加とともに TiO_2 および CaTiO_3 とも増加した。また、 R の増加とともに TiO_2 の値は減少し、 CaTiO_3 の値は増加した。なお、TEM 観察より評価した平均粒径が結晶子径と同程度であったことから個々のナノ粒子が単結晶であることがわかった。これらの結果から、以下のような粒子生成機構が考えられる。低 KOH 濃度条件では、 CaO の溶解度が比較的高く、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ が溶解した状態で TiO_2 ゾルの結晶化が進行するため TiO_2 が得られる。一方で高 KOH 濃度条件では、 CaO の溶解度が低くなることに加えて、 TiO_2 ゾルの一部が高温 KOH 環境で一度溶解して Ca^{2+} 、 CaOH^+ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_x^{4-x}$ などを含む溶液から均質核発生が進行するとともに、時間の経過とともに残存 TiO_2 ゾルの溶解と核生成および成長が併発するため平均粒径が比較的大きく、粒径分布が広い CaTiO_3 ナノ粒子が生成する。以上より、核生成のみを優先的に進行させて(成長過程を最小限として)微細かつ目的組成(構造)のナノ粒子を得るには過剰の KOH 添加により瞬時に全ての TiO_2 ゾルを溶解させつつ、瞬時に CaTiO_3 の均質核生成を完結させることが重要であると分かった。そこで、確認のため、 TiO_2 ゾル(約 5nm)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 、 KOH からの $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 赤色蛍光体ナノ粒子の合成を行なった。高 KOH 環境での装置腐食を回避するため、 Ti を内張した構造のマイクロミキサやマイクロリアクタを利用した。その結果、平均粒径 10 nm 程度で粒径分布が狭く、高い発光強度を示すナノ粒子合成に成功した。

(3)新型マイクロミキサ開発と有用性実証

従来の中心衝突型マイクロミキサでは、混合(物質移動と熱移動)は 10^{-4} s と極めて短時間で完結する。そのため、この時間内に粒子生成反応が終了しない場合には適応できない。また、 ZnO などの溶解度の高い系では、 400°C といった高温低密度下であっても、 NaOH などのアルカリの添加無しに溶解度を低く制御することは不可能である。そこで、原料、アルカリ、加熱水の3液混合を前提に、混合部構造を検討した。その結果、まず、常温で供給した原料溶液とアルカリを旋回流を用いて混合させ、その混合流体が内部流体となるよう後段でさらに加熱水を外部流体として旋回流を用いて供給する構造の着想に至った。この低温高密度の内部流体と高温低密度の外部流体からなる二相旋回流構造により、流量や流量比の操作による物質移動と熱移動の過程の制御が期待できる。

実際に $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ と NaOH からの ZnO ナノ粒子の合成を行ない、T型および中心衝突型の従来型マイクロミキサとの比較を行なった。その結果、従来型の2つのマイクロミキサでは原料供給後 2 min 以内に流路が閉塞した。

一方で、開発したマイクロミキサでは粒径分布の狭い ZnO ナノ粒子が 30 min 以上連続製造できた。また、粒径分布が狭く平均粒径も小さいナノ粒子が原料転化率 100%で合成できた。さらに、原料濃度の上昇とともに、平均粒径が若干減少する傾向を示し、同様に連続運転できた。従来型では濃度上昇とともに流路閉塞が顕著となり、粒径分布が広がる傾向を示した。加えて、開発したマイクロミキサを用いた場合でも、流量比を固定して総流量を低下させた実験を行なったところ、同様に流路閉塞が顕著となり、粒径分布が広がる傾向を示した。これらの結果から、以下のような粒子生成機構が考えられる。二相旋回流構造を備えたマイクロミキサにおいて、高流量条件では、1 段目で強い旋回流のために原料とアルカリの混合が瞬時に完結し、濃度分布が少ない状態で 2 段目に供給され、さらに 2 段目で加熱水が外部旋回流として内部流を包む形で供給され、昇温とともに均質核発生が進行するため、粒子成長や物質移動による内壁面での付着を併発することなく、反応が進行する。

さらに、より理想的な急速昇温を達成するため、1 段目で原料溶液とアルカリを混合後、その混合液を 2 段目で加熱水の外部旋回流と混合する直前まで冷却する構造を備えたマイクロミキサの開発を実施した。原料-アルカリ混合液の供給流路を二重管構造として外部に冷却用常温水を供給可能な構造とした。なお、冷却用常温水は 2 段目で原料-アルカリ混合液、加熱水と混合される。実際に、原料-アルカリ混合液と冷却用常温水の総流量を固定し、流量比を変化させた条件で数値流体力学を用いたシミュレーションを実施した。その結果、流量比を最適化することで、内部の原料-アルカリ混合液の混合点到達前の予熱を最小限に抑えられることが分かった。

<引用文献>

- Sue et al., Mater. Lett., 58, 3229(2004).
Sue et al., Green Chem., 8, 634(2006).
Sue et al., Ind. Eng. Chem. Res., 49, 8841(2010).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

- 陶 究、他 11 名、Ultrafast hydrothermal synthesis of Pr-doped $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ red phosphor nanoparticles using corrosion resistant microfluidic devices with Ti-lined structure under high-temperature and high-pressure condition、査読有、Vol.239、2014、pp.360-363、DOI:10.1016/j.cej.2013.11.035
陶 究、高品質酸化ナノ粒子の連続製

造を目指したマイクロ流体デバイスの開発、化学工学、査読無、Vol.77、No.4、2013、pp.275-277、

<http://www.scej.org/publication/journal/backnumber/vol-77-04.html>

陶 究、川崎 慎一郎、マイクロミキサと高温高压水を利用した金属酸化物ナノ粒子の連続製造法の開発、高圧力の科学と技術、査読有、Vol.22、No.2、2012、pp.113-120、

https://www.jstage.jst.go.jp/article/jshpreview/22/2/22_113/_pdf

陶 究、他 10 名、Continuous Hydrothermal Synthesis of Nickel Ferrite Nanoparticles Using a Central Collision-Type Micromixer: Effects of Temperature, Residence Time, Metal Salt Molality, and NaOH Addition on Conversion, Particle Size, and Crystal Phase、査読有、Vol.50、2011、pp.9625-9631、DOI:10.1021/ie200036m

陶 究、下山 裕介、水の高度利用を前提とした高温高压水の物性、分離技術、査読無、Vol.41、No.6、2011、pp.41-46、<http://www.sspej.gr.jp/assets/files/Publishing/Bunrigizyutsu/mokuji224.pdf>

陶 究、伯田 幸也、古屋 武、ナノ材料の製造技術、砥粒加工学会誌、査読無、Vol.55、No.6、2011、pp.326-327、<http://www.jsat.or.jp/file/journal/2011102117422.pdf>

[学会発表](計 17 件)

A. 招待・依頼講演

陶 究、マイクロリアクタを用いた機能性酸化物ナノ粒子の連続製造、NBCI 第 1 回「R&D マッチング」、東京、2014/05/20
陶 究、Nano Particle Precipitation in Micro Mixers、IMVT seminar 2013、ドイツ(カールスルーエ)、2013/05/23

陶 究、マイクロ流体デバイスを用いた高品質酸化物ナノ粒子のオンデマンド製造技術開発、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、名古屋、2012/09/19

陶 究、高品質酸化物ナノ粒子のオンデマンド製造を目指したマイクロ流体デバイス開発、化学工学会超臨界流体部会サマースクール、船橋、2012/08/02

陶 究、高温高压水とマイクロ空間を利用したナノ粒子製造プロセスの開発、化学工学会ダイナミックプロセス応用分科会平成 23 年度研究討論会、熱海、2011/11/12

B. 一般講演

陶 究、他 4 名、二相旋回流構造を備えたマイクロミキサによる酸化亜鉛ナノ粒子の連続水熱合成、化学工学会第 47 回秋季大会、札幌、2015/09/10

小野 剛、陶 究、他 7 名、流通式水熱法による Y00H ナノ粒子の連続合成、日本セラミックス協会 2013 年年会、東京、2013/03/17

伯田 幸也、陶 究(4 番目)、他 6 名、Preparation and PL/EL Property of Rare-Earth Doped Perovskite Metal Oxide Nano Crystals Using Supercritical Water Method、The 19th International Display Workshops in conjunction with Asia Display 2012、京都、2012/12/07

南 公隆、伯田 幸也、陶 究(5 番目)、他 3 名、Preparation and Photoluminescence Property of Praseodymium doped Calcium Titanate Nanocrystals、PRiMe 2012、米国/ホノルル、2012/10/09

陶 究、川崎 慎一郎、伯田 幸也、耐食性マイクロ流体デバイスを用いた高品質酸化物ナノ粒子の連続水熱合成、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、名古屋、2012/09/20

小野 剛、陶 究、他 7 名、マイクロミキサを用いた連続式水熱法による $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ナノ粒子の合成、日本セラミックス協会 2012 年年会、京都、2012/03/19

青木 光子、陶 究、他 7 名、マイクロミキサを用いた連続水熱法による赤色蛍光体ナノ粒子 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ および $\text{Ca}_y\text{Ba}_{1-y}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ の合成、化学工学会第 77 年会、新宿、2012/03/17

伯田 幸也、陶 究、他 4 名、Preparation of rare-earth doped zirconia nanoparticles via supercritical hydrothermal method for luminescence properties、The Seventh International Conference on High-Performance Ceramics、中国/廈門市、2011/11/06

陶 究、他 9 名、マイクロミキサを用いた連続水熱法によるペロブスカイト型酸化物赤色蛍光体ナノ粒子の合成、化学工学会第 43 回秋季大会、名古屋、2011/09/15

青木 光子、陶 究、他 3 名、マイクロミキサを用いた Pr^{3+} ドープ $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 蛍光体ナノ粒子の連続水熱合成、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、札幌、2011/09/08

青木 光子、陶 究、他 7 名、マイクロミキサを用いたペロブスカイト型酸化物蛍光体ナノ粒子の連続水熱合成、化学工学会第 76 年会、東京、2011/03/22

青木 光子、陶 究、他 5 名、ペロブスカイト型酸化物蛍光体ナノ粒子の連続水熱合成と生成機構の検討、日本セラミックス協会 2011 年年会、浜松、2011/03/17

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 3 件)
名称:耐熱耐圧耐食性マイクロ電極の製造方法

発明者:陶究、畑田清隆、古屋武
権利者:同上
種類:特許
番号:特許第 5885193 号
取得年月日:平成 28 年 2 月 19 日
国内外の別:国内
名称:耐熱耐圧耐食性電気化学マイクロセル

発明者:陶究、畑田清隆、古屋武
権利者:同上
種類:特許
番号:特許第 5885194 号
取得年月日:平成 28 年 2 月 19 日
国内外の別:国内

名称:高温高压流体混合装置
発明者:陶究、伯田幸也、古屋武
権利者:同上
種類:特許
番号:特許第 5649066 号
取得年月日:平成 26 年 11 月 21 日
国内外の別:国内

〔その他〕

6. 研究組織

(1)研究代表者

陶 究 (SUE, Kiwamu)
産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・主任研究員
研究者番号:60333845

(2)研究協力者

青木 光子 (AOKI, Mitsuko)
小野 剛 (ONO Takeshi)
佐藤 剛史 (SATO, Takafumi)
浜根 大輔 (HAMANE, Daisuke)
川崎 慎一郎 (KAWASAKI, Shin-ichiro)
伯田 幸也 (HAKUTA, Yukiya)
高島 浩 (TAKASHIMA, Hiroshi)
大原 基広 (OHARA, Motohiro)
竹林 良浩 (TAKEBAYASHI, Yoshihiro)
依田 智 (YODA, Satoshi)
古屋 武 (FURUYA, Takeshi)
佐藤 敏幸 (SATO, Toshiyuki)
日秋 俊彦 (HIAKI, Toshihiko)
畑田 清隆 (HATAKEDA, Kiyotaka)
KÖLBL, Andreas
KRAUT, Manfred
DITTMAYER, Roland

〔図書〕(計 0 件)