

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420763

研究課題名(和文) 微粒子プロセスにマイクロ波加熱を適用した新規なナノ粒子材料合成反応場の構築と利用

研究課題名(英文) Construction of novel reaction field for nanoparticle synthesis using both microwave heating and powder handling process

研究代表者

福井 国博 (Fukui, Kunihiro)

広島大学・工学研究院・教授

研究者番号：60284163

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ波は物質を直接・内部加熱できるため、選択的加熱、ヒートスポットやスーパーヒートが可能であり、様々なプロセスで用いられてきている。マイクロ波加熱による反応速度や収率の向上、新規な反応経路の出現、選択性の向上などが報告されているが、その厳密な機構は十分には解明されていない。

本研究では、流動層、乾式・湿式粉碎、マイクロ流路輸送にマイクロ波加熱を利用することで、新規な連続式の反応場を構築した。新規に開発したMW-TG装置で、マイクロ波加熱による熱的・非熱的効果の機構解明を行い、機能性ナノ粒子の合成、粒子複合化や廃棄物からのレアメタル回収などの低コスト化を可能とした。

研究成果の概要(英文)：As a microwave can heat an object directly and internally, it can induce a selective heating, a heat spot and a superheat. Microwave heating method has been used in various chemical processes. It has been reported that the microwave heating provided the improvement of reaction rate and yield, the appearance of new reaction path, the improvement of selectivity, and so on. However, its precise mechanism has not been sufficiently clarified.

In this study, a new continuous reaction field was constructed by applying the microwave heating for fluidized bed, dry type, wet type pulverization, micro flow channel transportation, respectively. In the newly developed MW-TG device, we clarified the mechanism of thermal and nonthermal effect by microwave heating, and reduced the cost for synthesis of functional nanoparticles, particle complexation and rare metal recovery from waste.

研究分野：化学工学

キーワード：ナノ粒子 マイクロ波 流動層 水熱処理 電磁界シミュレーション

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

マイクロ波は双極子分子との相互作用や固体中の荷電粒子との相互作用によって物質を直接・内部加熱できるため、選択的加熱、局所加熱（ヒートスポット）や過加熱（スーパーヒート）が可能であるといった特徴を有しており、液相の有機反応、ナノ粒子合成や固相反応、セラミックの焼結など様々なプロセスで用いられてきている。また、マイクロ波加熱による反応速度や収率の向上、新規な反応経路の出現、選択性の向上などが報告されているが、その厳密な機構は十分には解明されていない。

マイクロ波加熱による気相・液相機能性粒子合成プロセスを実用化するためには、マイクロ波吸収効率の向上、連続処理（フロー処理）、大量処理、不均一な温度分布に起因する反応ムラの抑制を実現しなければならない。

本研究では、流動層、乾式・湿式粉碎、マイクロ流路輸送にマイクロ波加熱を利用することで、上記の条件を満たす新規な連続式の反応場を構築する。また、マイクロ波加熱による熱的・非熱的效果の機構解明を行い、構築した反応プロセスの特性を生かして、機能性ナノ粒子の合成、粒子複合化や廃棄物からのレアメタル回収などの低コスト化を実現するための基盤研究を行う。

2. 研究の目的

マイクロ波加熱はヒートスポットやスーパーヒートの形成などにより各種反応の進行を著しく促進する反面、不均一な温度分布に起因する反応ムラを生じるという問題がある。本研究では、この問題点を克服しつつ利点をより一層生かした高効率かつ迅速な機能性粒子合成プロセスを開発する。すなわち、流動層、乾式・湿式粉碎、マイクロ流路輸送などの微粒子プロセスにマイクロ波加熱を組合わせた新規な連続式の反応場を構築し、複合酸化ナノ粒子やバイオマス由来水分分解触媒の合成、廃棄物の放射性物質吸着剤への再資源化などに利用することを目的とした。

また、電磁界と伝熱の連成シミュレーションに基づいてマイクロ波加熱式熱重量分析装置を開発し、マイクロ波加熱が各種反応に与える熱的・非熱的效果の影響に関する機構解明を行うことを第2の目的とした。

3. 研究の方法

《マイクロ波加熱重量分析装置の開発》

試作したMW-TGの概略を Fig. 1 に示す。試料は導波管中央にある試料設置部に設置した。この試料設置部は電子天秤によって秤量される。マイクロ波発生源から照射されたマイクロ波は、導波管を経て、試料に一部吸収され、その後ダミーロードへ到達しすべて吸収される。このようにして進行波のみのマイクロ波を形成させた。試料設

置部の前後に設置したパワーメーターでマイクロ波電力量を測定し、その差から MW 吸収量を算出した。なお、MW 吸収効率 η_{exp} を MW 出力に対する MW 吸収量の比と定義した。また、装置上部に設置した放射温度計で試料温度を測定した。試料には、酸化銅粉末を圧縮成形した酸化銅ペレットを用いた。その性状を Table 1 に示す。

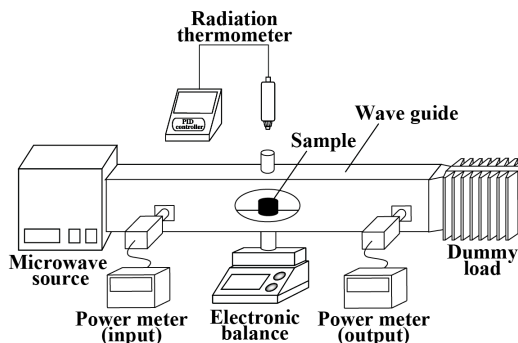


Fig. 1 Experimental apparatus

Table 1 CuO pellet characteristics

Mass	7.90 g	Density	2.86 g/cm ³
Diameter	2.00 cm	Porosity	0.55
Height	0.88 cm		

数値計算で用いた導波管内の配置モデルを Fig. 3 に示す。次式で与えられる Maxwell 方程式によって装置内の電界・磁界強度分布を算出した。酸化銅の比誘電率 ϵ_r 、比誘電損失 ϵ_i の温度依存性は文献から引用した。

$$\nabla \times E = -\frac{\partial(\mu H)}{\partial t}, \quad \nabla \times H = J + \frac{\partial(\epsilon E)}{\partial t}$$

なお、数値計算は 3 次元直行座標系で行った。得られた電界・磁界強度分布を基に MW 吸収効率 η_{calc} を次式で定義した。ただし、 Q_1 、 Q_2 はそれぞれ試料の MW 吸収量、ダミーロードの MW 吸収量を示す。

$$\eta_{calc} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2}$$

また、電界・磁界強度分布から算出した時間平均電力密度が、発熱量に等しいと仮定して熱伝導方程式によって反応器内の温度分布を算出した。

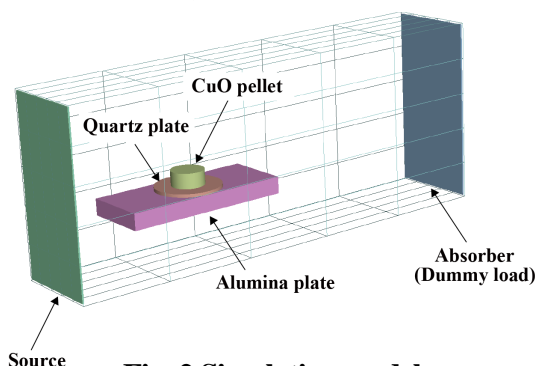


Fig. 2 Simulation model

《金属硝酸塩混合水溶液のマイクロ波脱硝による金属酸化物粒子の合成》

各混合質量割合に調整した金属硝酸塩混合物である、硝酸銅と硝酸ニッケル、硝酸ジルコニウムと硝酸セリウムの混合物 20.0 g を、イオン交換水 15.0 mL に溶解させたものを試料溶液とした。マイクロ波加熱装置（四国計測）内部に設置した反応器内の試料溶液を、一定のマイクロ波出力 720 W、目的温度 500°C または 600°C の条件で加熱を行った。なお、K 型熱電対で測定した試料中心部の温度を反応温度とした。

4. 研究成果

《マイクロ波加熱重量分析装置の開発》

Fig. 3 にマイクロ波加熱を行った際の定常時における酸化銅ペレットの熱画像（装置上部から観測）および図中白線における温度分布を、数値計算結果と共に示す。温度の絶対値に多少の差異は見られるが、マイクロ波発生源側に近い方で最高温度を得るという傾向は、実験と数値計算で一致している。このことから、MW-TG 装置内の温度分布を数値計算で予想できると言える。

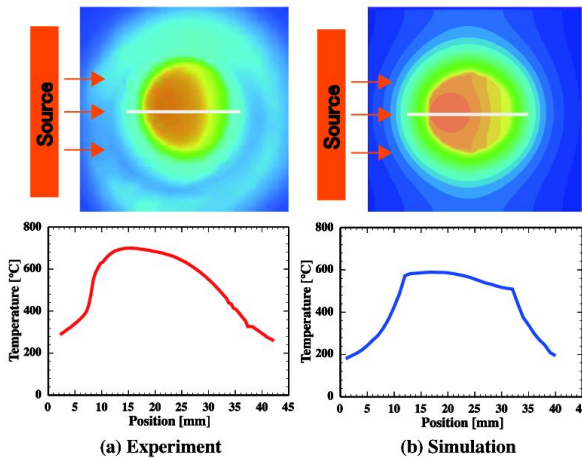


Fig. 3 Temperature distribution of pellet in experiment and simulation

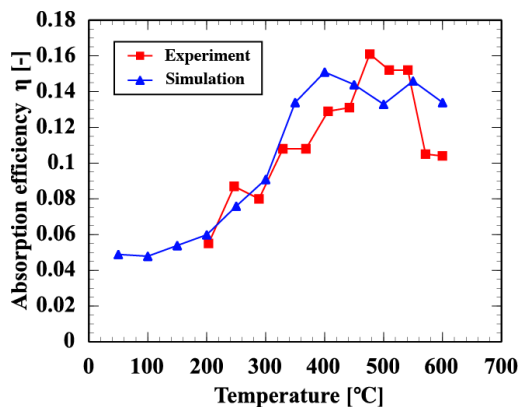


Fig. 4 Change in absorption efficiency with temperature

次に、実験および数値計算で求めた MW 吸収効率と温度の関係を Fig. 4 に示す。実験から求めた MW 吸収効率は温度の上昇に伴い増加し、約 500 で極大を迎えた後、減少している。多少の差異は見られるが、温度の上昇に伴い増加し、極大を迎えた後減少するという同様の傾向が数値計算においても確認できる。また、その値は定量的にもほぼ等しいことがわかる。この結果から、本装置によって精度よく MW 吸収効率を測定できることが示された。

ここで、 ϵ_r および ϵ_i と MW 吸収効率の関係を数値計算実験で算出した。その結果を Fig. 5 に示す。 ϵ_r の増加に対して MW 吸収効率は減少し、 ϵ_i の増加に対しては増加することが確認できる。また、 ϵ_r と比較し、 ϵ_i は MW 吸収効率に与える影響が比較的大きいことがわかる。

これらの結果から、本装置で測定した MW 吸収効率と、比較的計測結果が多い ϵ_r の値を文献から引用し、その物質の ϵ_i を簡易的に推算可能であることが示唆される。

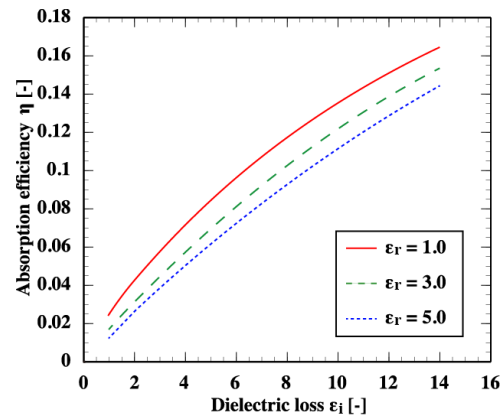


Fig. 5 Relationship dielectric loss and absorption efficiency

《金属硝酸塩混合水溶液のマイクロ波脱硝による金属酸化物粒子の合成》

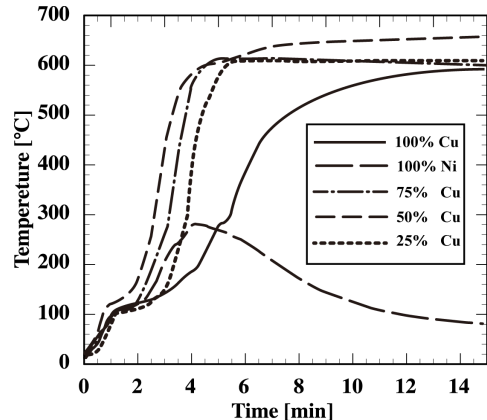


Fig. 6 Change in temperature with treatment time for microwave heating [Cu+Ni]

Fig. 6 に硝酸銅と硝酸ニッケル混合水溶液を加熱した場合の加熱時間と温度の関係を示す。硝酸銅単体は 600°C まで加熱可能であるのに対し、硝酸ニッケル単体では、280°C でマイクロ波吸収性の不良な中間生成物が生成するため、280°C 以上に昇温できない。しかし、両者を混合した場合いずれの混合割合においても 600°C まで加熱可能となる。さらに、硝酸銅単体の場合より、その昇温速度が向上することが確認できる。

Fig. 7 に各混合水溶液における温度と生成物の関係を示す。硝酸銅と硝酸ニッケルの混合水溶液では、280°C でマイクロ波吸収性の不良なニッケルの中間生成物が生成するものの、マイクロ波吸収性の良好な酸化銅が加熱媒体として作用し、さらに酸化ニッケルの生成によって、600°C まで加熱可能となったと考えられる。

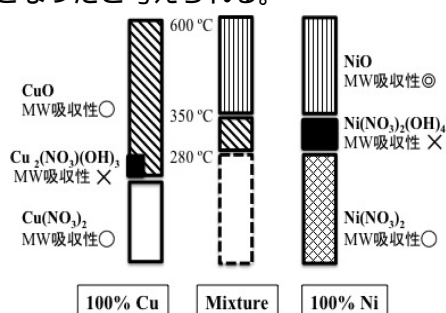


Fig. 7 Relationship between temperature and products for microwave heating

【結言】

- ✓ 酸化銅ペレットの温度分布を数値計算上で、再現することができた。
- ✓ 酸化銅ペレットの MW 吸収効率の測定値は数値計算結果とほぼ定量的に一致した。
- ✓ 本装置と数値計算を活用することで、物質の誘電損失を推算可能であることが示唆された。
- ✓ 単体でマイクロ波脱硝が不可能な金属硝酸塩に可能な金属硝酸塩を混合することで、マイクロ波脱硝が可能となることがある。
- ✓ 単体でマイクロ波脱硝が不可能な金属硝酸塩同士を混合することで、マイクロ波脱硝が可能となることがある。
- ✓ 単体でマイクロ波脱硝が可能な金属硝酸塩同士を混合することで、マイクロ波脱硝法の効率が悪化することがある。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 14 件)

- 1) Fukasawa, T., Karisma, AD., Shibata, D., Huang, AN., Fukui, K., Synthesis of zeolite from coal fly ash by microwave hydrothermal treatment with pulverization process, ADVANCED POWDER TECHNOLOGY, 28, 査読あり, 2017, 798-804, 10.1016/j.ap.2016.12.006
- 2) Huang, AN., Maeda, N., Shibata, D., Fukasawa, T., Yoshida, H., Kuo, HP., Fukui, K., Influence of a laminarizer at the inlet on the classification performance of a cyclone separator, SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY, 174, 査読あり, 2017, 408-416, 10.1016/j.seppur.2016.09.053
- 3) Karisma, AD., Hamaba, T., Fukasawa, T., Huang, AN., Segawa, T., Fukui, K., Validation of measured microwave absorption and temperature change for development of a single-mode-type microwave heating thermogravimetry apparatus, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, 88, 査読あり, 2017, 24101, 10.1063/1.4974813
- 4) Maeda, N., Katakura, T., Fukasawa, T., Huang, AN., Kawano, T., Fukui, K., Morphology of woody biomass combustion ash and enrichment of potassium components by particle size classification, FUEL PROCESSING TECHNOLOGY, 156, 査読あり, 2017, 1-8, 10.1016/j.fuproc.2016.09.026
- 5) Segawa, T., Fukasawa, T., Huang, AN., Yamada, Y., Suzuki, M., Fukui, K., Influence of the heating method on the particle characteristics of copper oxide powders synthesized from copper nitrate aqueous solutions, CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE, 153, 査読あり, 2016, 108-116, 10.1016/j.ces.2016.07.008
- 6) Segawa, T., Kawaguchi, K., Ishii, K., Suzuki, M., Arimitsu, N., Yoshida, H., Fukui, K., Nickel oxide powder synthesis from aqueous solution of nickel nitrate hexahydrate by a microwave denitration method, ADVANCED POWDER TECHNOLOGY, 26, 査読あり, 2015, 983-990, 10.1016/j.ap.2015.04.004
- 7) Wakizono, Y., Maeda, T., Fukui, K., Yoshida, H., Effect of ring shape attached on upper outlet pipe on fine particle classification of gas-cyclone, SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY, 141, 査読あり, 2015, 84-93, 10.1016/j.seppur.2014.11.028

〔学会発表〕 (計 23 件)

- 1) 福井 国博, 片倉 崇瑛, 深澤 智典, An-Ni Huang, 木質バイオマス発電燃焼

- 灰中のカリウム成分の存在形態とその濃縮法, 化学工学会第 82 年会, 東京, 2017 年 3 月 7 日
- 2) An-Ni Huang, 深澤 智典, 吉田 英人, 福井 国博, The effects of the entrance laminarizer assembly on cyclone performances, 化学工学会第 82 年会, 東京, 2017 年 3 月 7 日
 - 3) 堀籠 瑛, 深澤 智典, An-Ni Huang, 福井 国博, マイクロ波加熱によるバイオマス発電燃焼灰と石炭灰の K 型ゼオライトへの再資源化, 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島, 2016 年 9 月 7 日
 - 4) 福井 国博, 中村 陸, 深澤 智典, An-Ni Huang, 瀬川 智臣, 吉田 英人, 金属硝酸塩混合水溶液のマイクロ波脱硝による金属酸化物粒子の合成, 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島, 2016 年 9 月 7 日
 - 5) 深澤 智典, 渡田 寛之, Shih-Yang Huang, 平岩 莉歩, An-Ni Huang, Hsiu-Po Kuo, 吉田 英人, 福井 国博, 粒子の凝集特性の差異に着目した振動流動層による成分分離, 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島, 2016 年 9 月 7 日
 - 6) An-Ni Huang, 柴田 大貴, 深澤 智典, 吉田 英人, 福井 国博, The effect of slit secondary flow on the performance of cyclone, 第 54 回 粉体に関する討論会, 登別, 2016 年 9 月 12 日
 - 7) Achmad Dwitama Karisma, 濱場 大周, 深澤 智典, An-Ni Huang, 福井 国博, Development and validity evaluation of a single-mode-type microwave heating thermogravimetry apparatus, 第 54 回 粉体に関する討論会, 登別, 2016 年 9 月 12 日
 - 8) 福井 国博, 片倉 崇瑛, 深澤 智典, An-Ni Huang, 吉田 英人, 木質バイオマス発電燃焼灰のカリウム成分の濃縮と循環利用, 第 54 回 粉体に関する討論会, 登別, 2016 年 9 月 12 日
 - 9) 福井 国博, 中村 陸, An-Ni Huang, 深澤 智典, 吉田 英人, 金属硝酸塩混合溶液の脱硝反応へのマイクロ波加熱の利用, 化学工学会第 81 年会, 東京, 2016 年 3 月 13 日
 - 10) 深澤 智典, 野村 啓介, 川幅 康平, 福井 国博, 吉田 英人, 電気泳動を利用したサブミクロン粒子の湿式分級, 化学工学会第 81 年会, 東京, 2016 年 3 月 13 日
 - 11) 福井 国博, 津 孝之, 深澤 智典, 吉田 英人, 水熱処理による石炭灰とバイオマス燃焼灰のゼオライトへの再資源化, 化学工学会第 47 回秋季大会, 札幌, 2015 年 9 月 9 日
 - 12) 片倉 崇瑛, 深澤 智典, 吉田 英人, 福井 国博, 木質バイオマス燃焼灰の成分分離に関する研究, 化学工学会 47 回秋

- 季大会, 札幌, 2015 年 9 月 9 日
- 13) 福井 国博, 渡田 寛之, 吉田 英人, 凝集力差を利用した粒子状物質の成分分離法の開発, 化学工学会第 80 年会, 東京, 2015 年 03 月 21 日
 - 14) 柴田 大貴, 福井 国博, 吉田 英人, 粉碎を併用したマイクロ波加熱水熱処理によるフライアッシュのゼオライトへの再資源化, 化学工学会第 46 回秋季大会, 福岡, 2014 年 09 月 17 日
 - 15) Kunihiro Fukui, Application of microwave heating to powder synthesis process, Taiwan-Japan Joint Seminar on Particle Technology, 台北, 2014 年 9 月 22 日, 招待

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等 該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福井 国博 (KUNIHITO FUKUI)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 60284163

(2) 研究分担者

吉田 英人 (HIDETO YOSHIDA)

広島大学・大学院工学研究院・特任教授

研究者番号: 30116694