

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420775

研究課題名(和文) 迅速混合に着目した超臨界水熱ナノ粒子連続合成プロセスの設計基盤の確立

研究課題名(英文) Establishment of a design methodology for continuous process of supercritical hydrothermal nanoparticle synthesis based on rapid mixing

研究代表者

青木 宣明 (Aoki, Nobuaki)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：90437244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：金属酸化物ナノ粒子水熱合成では、迅速な反応を含むため、原料の混合過程が生成粒子の粒子径に影響を与える。したがって、有効なプロセス設計法を確立するには、反応速度の解析に加え、混合状態の定量的な分析が必要である。また、混合の影響を取り除くことで、サイズが小さく分布も狭い粒子を得ることができる。本研究では、流通装置を用いたセリアノ粒子の水熱合成について、原料混合過程が反応速度・平均粒径に及ぼす影響を検討した。この結果、反応速度と混合速度の比からなる無次元数で反応律速条件(生成粒子径が混合速度に依存しなくなる条件)を特定できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Continuous hydrothermal synthesis method has been used for synthesis of various metal oxide nanoparticles. By using flow-type reactor, rapid heating of the precursor and large scale production of nanoparticles can be achieved. Owing to extremely rapid reaction under a supercritical condition, the mixing of precursor and preheated water has a high impact to the particle size and its distribution. Therefore, to establish a rational design method, the investigation of mixing effect is needed as well as reaction kinetic analysis. In this work, hydrothermal synthesis of cerium oxide nanoparticle with flow-type reactor was carried out, and the effect of mixing rate and reaction rate on the average particle size was examined. The results show that when a dimensionless number (ratio of the reaction rate to the mixing rate) is less than a certain value, a reaction controlled condition where the produced particle size is independent of mixing rate.

研究分野：プロセス工学

キーワード：超臨界流体 流通系反応器 混合速度 反応律速 設計 ダムケラー数 反応速度解析 無次元数

1. 研究開始当初の背景

超臨界流体は気体に近い粘性・拡散性、液体に近い密度・溶解性、有機溶媒のような低い誘電率といった独特の性質をもつ。超臨界流体を用いた反応場はその独特の性質から新規材料の創成の場として注目されている。たとえば臨界点付近の急速な物性・溶解度変化を利用したナノ粒子合成や、常温では混じり合わない無機金属塩水溶液と有機化合物を均一相にできるため有機無機ハイブリッド材料の開発も期待できる。有機溶媒を用いないプロセス開発にもつながり環境負荷の軽減にも貢献する。2013年に開始された超臨界流体のコンソーシアムには70社近くが参加しており実用化への応用が期待される技術でもある。

新規材料の実用化には量産が必要であり、連続プロセスの開発が不可欠である。超臨界流体を反応場とした操作でも流通系での実験結果の報告は散見される(最近の例: J. Supercritical Fluids, 82, 83-95 (2013); J. Supercritical Fluids, 50, 283-291 (2009))。しかし、その反応機構が不明なものも多く、流通系連続プロセス設計の工学的基盤は確立しているとは言いがたい。現状では試行錯誤のプロセス開発が主体である。これだとプロセス開発にかかる時間もコストも読めないため、実用化に踏み切りにくい。設計手法が確立していれば実用化の検討も見通しが立ちやすくなり、より広く超臨界流体技術が活用されるようになる。

本申請の研究では設計基盤の確立の対象を展開する対象として、超臨界流体を反応場とするナノ粒子合成プロセスに着目する。マイクロリアクターはその微小な空間での操作になることから迅速な混合・反応・物質移動が特徴である。この特徴を最大限引き出すような設計手法の提案をこれまで申請者はしてきた。迅速な混合・反応・物質移動は超臨界水熱合成でも重要な要素であり、化学工学の基盤分野の一つである反応工学をさらに発展させるものになると考えている。

2. 研究の目的

本研究では超臨界水熱ナノ粒子合成の連続プロセス設計の工学的基盤を目的とする。流通系連続プロセスの混合、伝熱、反応速度論の粒子合成への影響を総合的に検討する。この中で反応律速となる条件の探索、操作条件と粒子径・粒子径分布の関係を総合的に整理できる指標の抽出を目的とする。このような指標が確立できれば目的とするナノ粒子の生産条件から連続プロセスを設計できるようになる。

本研究では、流通装置を用いたセリアナノ粒子の水熱合成について、原料混合過程が反応速度・平均粒径に及ぼす影響を検討した。また、反応律速条件における、反応速度と平均粒径の関係を評価した。

3. 研究の方法

(1) 実験方法

以下の試薬を用いて CeO₂ ナノ粒子水熱合成を行った。

- ・硝酸セリウム(Ce(NO₃)₃・6H₂O, 和光純薬工業株式会社, 特級98%以上)
- ・精製水 (H₂O, 大和薬品株式会社)

図1に本実験に用いた流通式反応器の概略を示す。混合部には3種類のSUS 316製T字継ぎ手を用いた。使用したT字継ぎ手は、(a)内径2.3 mmの1/8インチ用ユニオンティー(Swagelok社製, SS-200-3)、(b)内径1.3 mmの1/16インチ用ユニオンティー(Swagelok社製, SS-100-3)、(c)内径0.3 mmの1/16インチ用ローデッドボリュウム型ユニオンティー(Swagelok社製, SS-1F0-3GC)である。混合部が1/16インチの場合、接続部分として内径0.8 mmの1/16インチチューブを用いた。接続部分の長さは0.02 mである。反応器には内径0.8 mmの1/16インチチューブ、または内径1.8 mmの1/8インチチューブを用いた。それ以外の配管には内径1.8 mmの1/8インチチューブを用いた。混合部を含むすべての配管はSUS316製である。高圧ポンプ(日本精密科学株式会社製, NP-KX-500-40)を用いて予熱炉へ精製水を送液し、高圧ポンプ(日本分光製, PU-2086 Plus)を用いて原料溶液を送液した。予熱炉と反応炉の昇温にはカートリッジヒーター(株式会社八光電機製, HLT3141)を使用し、温度コントローラー(OMRON製, G32A-E-VR)によりPID制御した。予熱炉と反応炉の配管には、断熱材(ニチアス株式会社, NM-8602)を巻きつけ保温した。反応系内の温度の測定は、1/8インチ用ユニオンティーの中心部にK-type熱電対(助川電気工業株式会社製, シース熱電対 T35-SK2-B-1.6-U-200-EXD)を挿入することにより測定した(T1-T4)。混合部直後の温度(T2)を反応温度とした。反応管出口に25 cmのシェル型熱交換器を接続し、反応溶液を冷却した。この熱交換器の外管には、小型冷却水循環装置(SIBATA社製, Cool Man C580)で17 °Cに設定した冷却水を循環させた。反応器内の圧力は出口に取り付けた背圧弁(TESCOM社製, 26-1762-24)を用いて調節した。

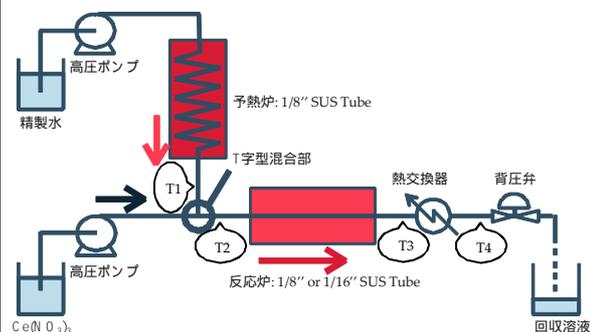


図1 実験装置概略

また、以下の装置を用いて生成物の評価を行った。

- ・ 走査型電子顕微鏡 (SEM, JEOL 製, JSM-7800F) : 形状の観察
- ・ 透過型電子顕微鏡 (TEM, HITACHI 製 H-7650) : 形状および平均粒径, 粒径分布の観察
- ・ X線回折装置 (XRD, RIGAKU 製, SmartLab 9MTP/RASCO 3M) : 結晶構造観察
- ・ 誘導結合プラズマイオン源発光分光分析装置 (ICP-AES, SPECTRO 製 SPECTRO ARCOS) : 水中の溶存金属イオンの定量

(2) 数値流体力学シミュレーションの方法

T字型混合器内の流動状態の把握, および混合状態を表す指標 k_{mix} の算出のため, Fluent 16.2 (Ansys Inc.)を用いて数値流体力学 (Computational Fluid Dynamics, CFD) シミュレーションを行った。流路の総メッシュ数は 2.0×10^5 とした。乱流モデルには, Fluent に用意されている標準 $k-\epsilon$ モデルを使用した。圧力と速度のカップリングには SIMPLE 法を, 離散化スキームには 2 次精度中心差分を用いた。流体の物性は, 30 MPa における水の値と仮定した。壁面からの伝熱は考慮せず, 流路の外側は断熱条件とした。原料溶液の温度は 25 とし, 混合溶液が所定の反応温度になるよう予熱水の温度を決定した。

4. 研究成果

(1) 粒子合成による反応速度の決定

図 2 に 340 におけるレイノルズ数 Re と反応速度定数の関係を示す。反応速度定数は, Ce^{3+} イオンの減少が 1 次反応であると仮定し, ICP から求めた反応率を用いて計算した。低 Re 領域では, 混合の影響を含むため, 反応速度定数が減少している (見かけの反応速度定数 k_{app})。高 Re 領域では反応律速になるため, k_{app} は最大値を示した。これを真の反応速度定数 k_{real} とした。

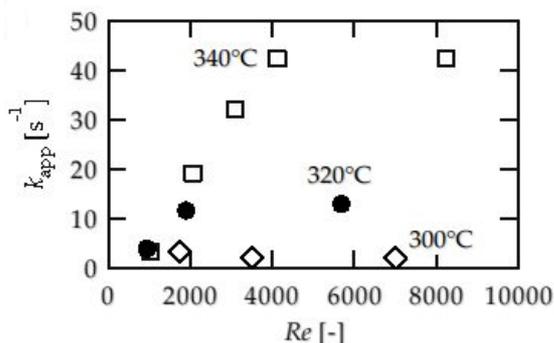


図 2 Re と見かけの反応速度定数 k_{app}

図 3 に各反応温度における k_{real} を示す。誘電率の低下による溶媒効果を考慮するため, 実験結果と反応速度式 (1) を用い, 近似曲線を求めた (参考文献)。

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} + \frac{\Psi}{RT} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (1)$$

この式で R は気体定数, T は反応温度である。ここで, k_0 を 200 における誘電率とした結果, 頻度因子 $k_0 = 4.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 活性化エネルギー $E = 82 \text{ kJ/mol}$, $\Psi = 3.1 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$ となった。これより, 超臨界場における k_{real} を外挿した。

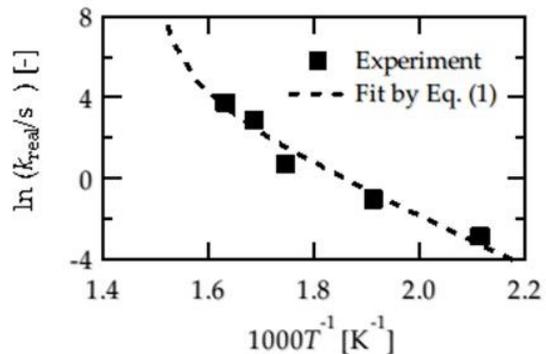


図 3 各反応温度における真の速度定数 k_{real}

(2) CFD シミュレーションによる混合速度の定量

結果の一例として, 図 4 に混合部内径 2.3 mm の T 字型混合器における予熱水の質量分率分布図を示す。混合器の $y-z$ 断面では, 混合器の中心 ($x = 0$) から離れるにしたがって混合溶液が均一になっていることが確認できる。計算結果をテキストファイルに出力することで, $y-z$ 断面における質量分率分布の変化を詳細に評価した。

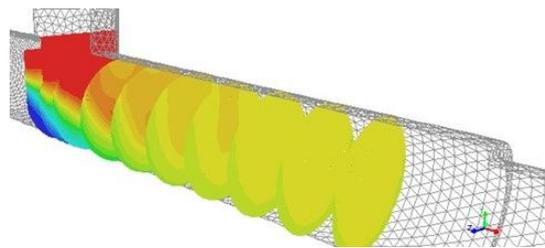


図 4 混合部内の予熱水質量分率分布図 (380 °C, 原料: 予熱水=8:22)

図 5 に $y-z$ 断面における予熱水質量分率の最高値, 最低値, 平均値を示す。 x 方向が反応器の軸方向になる。内径 2.3 mm の T 字型混合器では, 流路の進行方向に進むにつれて, 原料と予熱水が徐々に混合していく。それに対して, 内径 0.3 mm の T 字型混合器では, ほとんど瞬間的に原料と予熱水が混合し, 均一になっている。したがって, 混合の促進のために, 流路を狭くすることは非常に有効であると考えられる。また, 内径 2.3 mm の場合, 混合器内部では溶液は均一にならず, 接続した反応管においても混合が続くことがわかる。以上から, 混合器の内径や流量などの条件によっては, 混合器内径だけでなく, 反応器内径の影響も考慮する必要があると考えられる。

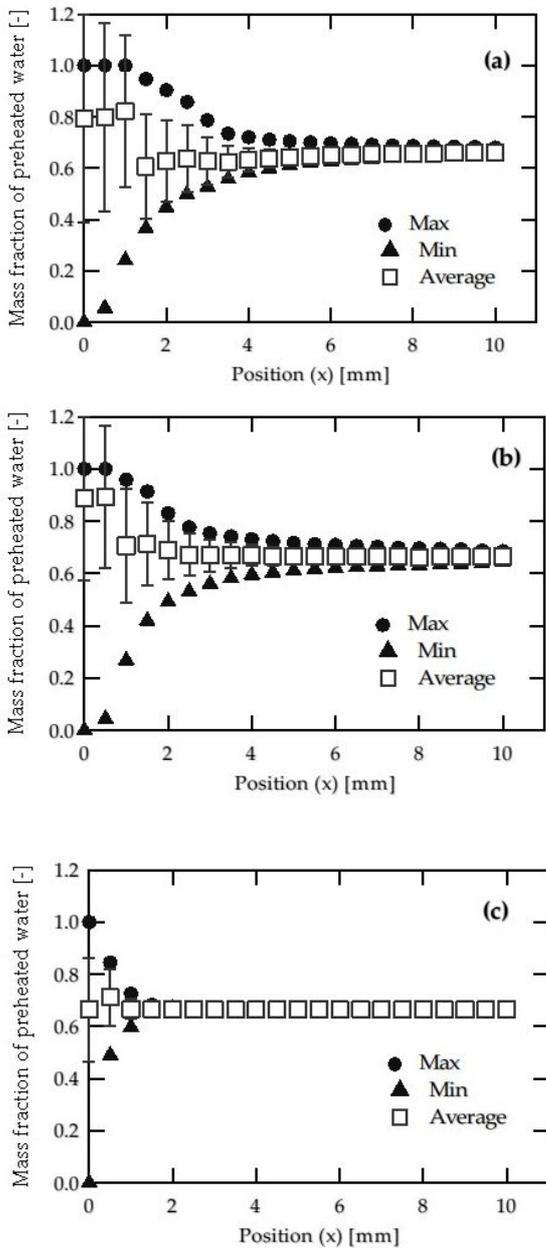


図5 y-z断面における予熱水質量分率の最高値, 最低値, 平均値(380 °C, 原料: 予熱水=8:22)

(a)混合部内径 2.3 mm (b)混合部内径 1.3 mm (c)混合部内径 0.3 mm

このような計算結果から, 混合溶液の進行方向を x , 混合器の中心を $x=0$ とし, 質量分率分布の変動係数が 10%以下になった地点 $x=l$ を混合に必要な反応器流路長さとした。混合状態を表す指標として $Re [-](= u d / \mu)$ と $k_{mix} [s^{-1}](= u / l)$ を計算した。ここで, 反応流体の密度を ρ , 混合部内の流速を u , 混合部内径を d , 流体の粘度を μ で表している。

(3) 反応律速条件を満たす混合速度を与える無次元数の値の特定

以上で求めた k_{mix} と k_{real} の比 $Da (= k_{real} / k_{mix})$, Damköhler number) を指標に用いることで, 反応律速条件の達成に必要な k_{mix} を特定することができる。図6に各 Da における平均

粒径の変化を示す。 $Da < 10^{-1}$ の範囲では, 高く反応温度において平均粒径は一定である。したがって, k_{mix} が大きく, $Da < 10^{-1}$ となる条件を設定することで反応律速条件, すなわち合成した粒子径が混合速度に依存しない状態を実現することが可能になる。

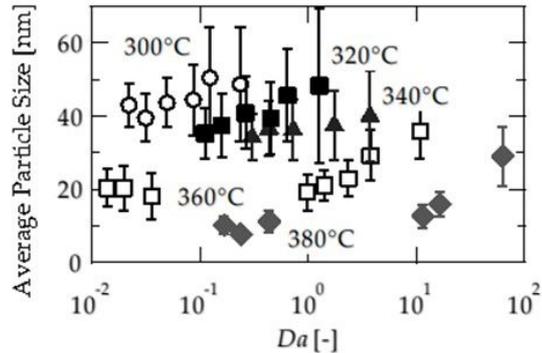


図6 各反応温度の平均粒径の Da 依存性

図7に反応律速下における平均粒径と k_{real} の関係を示す。ここで, 平均粒径は核発生量, すなわち最大過飽和度に依存する。また, 最大過飽和度は反応速度と核発生速度のバランスにより決まる。したがって, k_{real} が増加するに従い, 高い過飽和度が得られ, 平均粒径は減少したと考える。 k_{real} が小さい場合, 過飽和度も小さく, 原料イオンが成長に使われ, 比較的大きな粒子が生成したと考える。以上から, 反応律速下では反応温度の操作によって, 生成粒子の粒子径を変化させることができる。

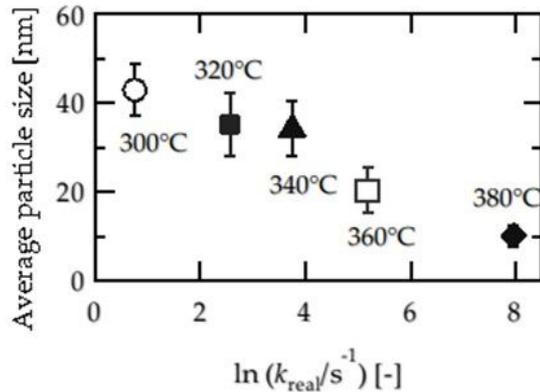


図7 平均粒径と真の反応速度定数の関係

以上の結果から, 流通装置を用いたナノ粒子水熱合成において, 混合状態と反応速度の把握が極めて重要であることを示した。 Da を指標として用いることで, 反応律速下での粒子合成に求められる混合条件を, 簡単に設定できると考える。また, 反応律速下では, 反応温度の操作により, 反応律速条件における生成粒子の粒径を制御することができる。これらの成果は, プロセス設計法の確立や本手法の応用展開に向けた, 重要な知見であると考えられる。

<引用文献>

T. Adschiri et al., *J. Nanopart. Res.*
Vol. 3, 2001, pp. 227-235.

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 1 件)

Nobuaki Aoki, Ayato Sato, Hikari Sasaki, Andrzej-Alexander Litwinowicz, Gimyeong Seong, Tsutomu Aida, Daisuke Hojo, Seiichi Takami, Tadafumi Adschiri, Kinetics Study to Identify Reaction-Controlled Conditions for Supercritical Hydrothermal Nanoparticle Synthesis with Flow-type Reactors, *The Journal of Supercritical Fluids*, 査読有, Vol. 110, 2016, pp. 161-166.
DOI: 10.1016/j.supflu.2015.11.015

[学会発表](計 3 件)

Nobuaki Aoki, Supercritical Hydrothermal Nanoparticle Synthesis and Particle Dispersion in Continuous Process, 4th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference (ISHA2014), 2014年10月28日, Bordeaux(France)
佐藤 綾人, 青木 宣明, 成 基明, 相田 努, 北條 大介, 高見 誠一, 阿尻 雅文, 流通装置を用いたナノ粒子水熱合成プロセスの設計法確立に向けた速度論的解析, 化学工学会第81年会, 2016年3月14日, 関西大学千里山キャンパス(大阪府・吹田市)
青木 宣明, 流通系反応器設計のチュートリアル, マイクロ化学プロセス分科会2016年度第7回討論交流会, 2016年7月2日, マリーナ河芸海の学舎(三重県・津市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

青木 宣明 (AOKI, Nobuaki)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教
研究者番号: 90437244