

機関番号：15401
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20560703
 研究課題名（和文） マイクロ波援用メカノケミカル処理装置の開発と機能性ナノ粒子創製への利用
 研究課題名（英文） Development of Microwave Assisted Mechanochemical Treatment Equipment and its Application to Synthesis of Nano Functional Particles
 研究代表者
 福井 国博（FUKUI KUNIHICO）
 広島大学・大学院工学研究院・准教授
 研究者番号：60284163

研究成果の概要（和文）：

マイクロ波加熱流動層反応機を新規に開発し、これを用いて固相反応により ITO 粒子の合成を行った。その結果、反応時間を大幅に短縮し、均一に反応を進行させることに成功した。また、数値シミュレーションから算出した発熱量によって、ITO への転化率を予想できる可能性があることが示された。

マイクロ波加熱水熱処理とメカノケミカル処理を同時に行う新規装置を開発した。これを用いることで、結晶性が高いナノサイズのチタン酸バリウム粒子を合成することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

The microwave heated fluidized bed reactor was newly proposed. ITO particles were synthesized with the solid-phase method by the proposed reactor. As a result, this reactor could reduce the required treatment time remarkably, and make the reaction progress more uniform. The amount of the heat generation by the microwave irradiation calculated with the numerical simulation could evaluate the conversion to ITO.

Further, the novel system which could synthesize the functional particles with the hydrothermal treatment and mechanochemical treatment simultaneously was developed. With this system, we could synthesize successfully the barium titanate nano particles which has the high crystallinity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学工学

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：マイクロ波、流動層、メカノケミストリー、ナノ粒子、水熱処理、固相反応

1. 研究開始当初の背景

メカノケミカル法（MC法）は、遊星型ボールミルなどにより、微粒子に衝撃、せん断、

ずり応力、摩擦などの機械的エネルギーを与えることで、機械的エネルギーの一部を個体粒子内に蓄積させ、固体粒子の活性・反応性

を高め、周囲の物質と化学反応を起こす方法である。この現象を利用して、複合化粒子の創製や粒子の表面改質に利用されてきた。また、近年では、ナノ粒子の合成など多方面で応用されつつある。しかし、装置の改良は進んでおらず、エネルギー効率が低く、処理に長時間を要することが大きな問題となっているために、大規模化・工業化の妨げになっている。

一方、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、局所加熱や過加熱が可能であるといった特徴を有しており、有機合成反応や機能性微粒子材料の創製に用いられるようになっている。また、マイクロ波加熱を利用した結果、反応速度、収率の向上や新規な反応経路、選択性の向上などが報告されている。

そこで、本申請では、マイクロ波の効率的な照射下でメカノケミカル処理を行うための装置を開発し、メカノケミカル法の問題点を克服したマイクロ波援用メカノケミカル法 (Microwave Assisted Mechanochemical 法, MAMC 法) を構築し、複合化粒子や有害廃棄物からの有害物質の除去、原子力発電用 MOX 燃料の製造など幅広い分野で利用することを目的とする。

2. 研究の目的

マイクロ波加熱法は物質の電気双極子や電荷を直接振動させ加熱する方法であり、急速加熱や選択的な加熱が可能であり、ヒートスポットやスーパーヒートが発現することが知られている。このような特徴を有するマイクロ波加熱法は、古くは 1970 年頃から使用されており、原子力発電の使用済み核燃料から酸化ウランを再生する脱硝転換プロセスでも使用されている。

また、近年、液相中での粒子合成やセラミック粉体の焼結などにも利用されており、収率や選択率が向上することや反応時間を短縮できることなどが報告されている。しかし、マイクロ波加熱法には、エネルギー効率が必ずしも高くなく、不均一に加熱されるために反応ムラが生じやすいなどの問題点がある。

そこで、これらマイクロ波加熱法の短所は、既存の各種の粉体プロセスと組み合わせることで克服でき、効率的な粉体製造プロセスを構築できると考え、検討を行ってきた。ここでは、流動層とマイクロ波加熱、粉碎 (メカノケミストリー) とマイクロ波加熱を組合せた粉体製造プロセスについて検討した。

3. 研究の方法

【マイクロ波加熱流動化反応器による ITO 粒子の合成】

In_2O_3 粉末 3.0 g (中位径 $4.5 \mu\text{m}$) と SnO_2

粉末 0.3 g (中位径 $0.5 \mu\text{m}$) を混合したものを使用した。いずれもマイクロ波を吸収しやすく、容易にマイクロ波で昇温可能である。実験装置の概略と反応部の詳細を Fig. 1 に示す。石英ガラス管製の反応器に原料粉体を充填し、粉体層下部より空気を供給、あるいは上部から圧密することで充填率を変化させ、マイクロ波照射を行った。なお、マイクロ波の出力は 750 W で一定とした。

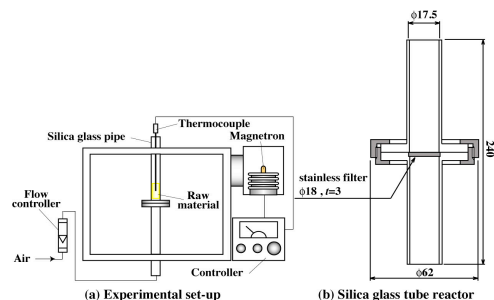


Fig.1 Experimental set-up and tube reactor

ITO は高い電気伝導性を示すことから、ITO の生成を電気伝導率によって評価した。即ち、得られた生成粉体を圧密することでペレット化し、この電導率を低抵抗計で測定した。なお、ペレットの充填率は 0.50 でほぼ一定とした。

また、Maxwell 方程式を用いて、装置内の電界・磁界強度分布を求めた。なお、円筒座標系の 2 次元で計算は行った。さらに、得られた電界・磁界強度分布から時間平均電力密度を算出し、熱伝導方程式から反応器内の温度分布を算出した。

【粉碎を併用したマイクロ波加熱水熱法による BaTiO_3 粒子の合成】

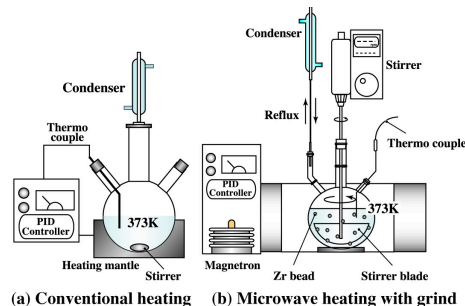


Fig.2 Experimental set-up

pH を 14 に調整した NaOH 水溶液 30 ml 中に 0.75 g の TiO_2 粉末 (中位径 $1.46 \mu\text{m}$) と 4.5 g の $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を混合 (Ba/Ti モル比 1.5) し、分散させたものを原料とした。Fig. 2 に示すような 3 種類の加熱方法、即ち、従来加熱法、マイクロ波加熱法、粉碎を併用したマイクロ波加熱法で水熱処理を行った。パイレックスガラス製三口フラスコ上部にはリービッヒ冷却管が取り付けられており、大気圧

雰囲気下で還流しながら処理を行った。反応温度を 373 K とし、加熱時間は 1~8 h とした。また、粉碎を行う場合、フラスコ内に粒径 2.0 mm のジルコニアビーズを充填し、攪拌翼を用いて回転数 500 rpm で粉碎を行った。粉碎を行わない場合は、攪拌子による攪拌のみを行った。なお、マイクロ波の最大出力は 300 W とした。

得られた生成粉体を結晶構造、粒度分布、形状から評価した。

4. 研究成果

【マイクロ波加熱流動化反応器による ITO 粒子の合成】

マイクロ波照射時間を 5 分間で一定とし、充填率を変化させてマイクロ波照射を行った。充填率と生成粉体の電気伝導率の関係を Fig. 3 に示す。空気を供給せず、圧密によって充填率を増加させた場合、充填率の増加とともに電気伝導率は低下している。一方、空気を供給した場合、電気伝導率は充填率に対して極大値を持つことがわかる。

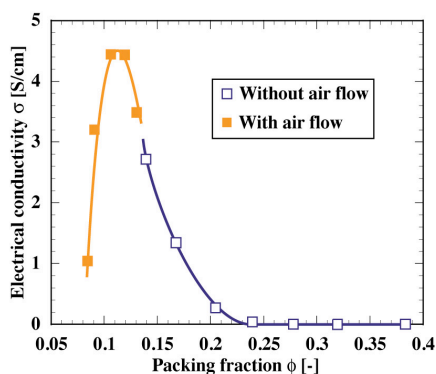


Fig.3 Conductivity of product as a function of the packing fraction

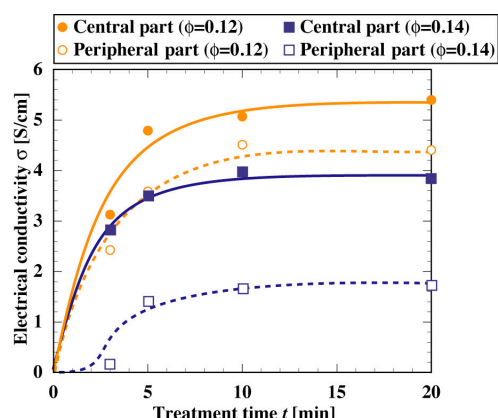


Fig.4 Change in the conductivity of central and peripheral parts with time

また、充填率 0.12, 0.14 で得られた粉体層を $r = 6.0$ mm で 2 分割し、中心部と外周部の電気伝導率の経時変化を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。

空気を供給した場合 ($\phi = 0.12$) の方が、中心部と外周部の電導率の差異が小さく、より均一に反応が進行していることが確認される。

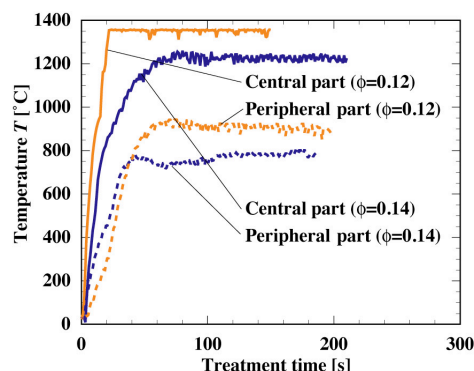


Fig.5 Change in the temperature of central and peripheral parts with time

そこで、各充填率での粉体層中心部と外周部の温度変化を測定した。その結果を Fig. 5 に示す。中心部、外周部共に、空気を供給した場合 ($\phi = 0.12$) の方が到達温度は高くなっており、変化しており、粉体層充填率が変化することで、到達温度が変化したために ITO 生成反応の進行に差異が生じたと言える。また、 $\phi = 0.12$ における外周部の温度は $\phi = 0.14$ における温度よりも低いにもかかわらず、電導率は $\phi = 0.12$ における外周部の方が高くなっている。このことから、空気を供給することで原料粉体が流動・攪拌混合され、反応の進行が均一化されたと考えられる。

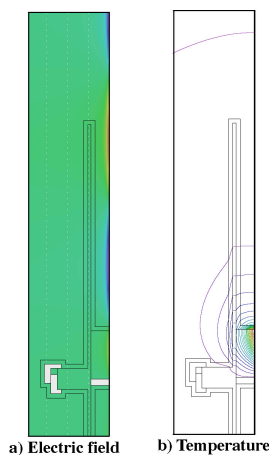


Fig.6 Simulated electric field and temperature distributions

Fig. 6 に装置内の電界強度分布及び温度分布のシミュレーション結果の一例を示す。電界強度の強い粉体層中心部上部の温度が最も高温となっており、中心部の温度が外周部の温度よりも高くなるという測定結果と定性的に一致している。

このように求めた温度分布から粒子単位

体積当たりの粉体層の発熱量を算出した。Fig. 7 に粉体層充填率と発熱量の関係を示す。充填率が増加するにつれて、発熱量は増加し最大値をとった後に減少している。この傾向は Fig. 1 に示した充填率と電気電導率の関係に類似している。よって、シミュレーションから算出した発熱量によって、生成粉体の電気電導率や IT0 への転化率を評価できることが示唆される。しかし、電気電導率が最大値となる充填率と発熱量が最大値となる充填率に違いが見られることから、今後さらなる検討が必要と考えられる。

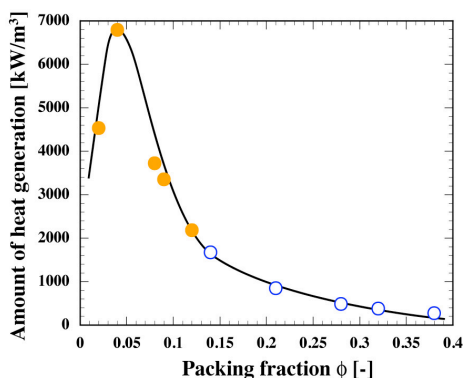


Fig.7 Simulated relationship between amount of heat generation and packing fraction

【粉碎を併用したマイクロ波加熱水熱法による BaTiO₃ 粒子の合成】

従来加熱法、マイクロ波加熱法で 8 時間水熱処理を行い、得られた生成粉体の XRD ピークチャートを Fig. 8 に示す。従来加熱法では BaTiO₃ のピークはほとんど見られない。それに対し、マイクロ波加熱では、BaTiO₃ が生成していることが認められる。このように、従来加熱法では生成が困難な条件下においても、マイクロ波加熱を利用することで BaTiO₃ 粒子を合成できると言える。

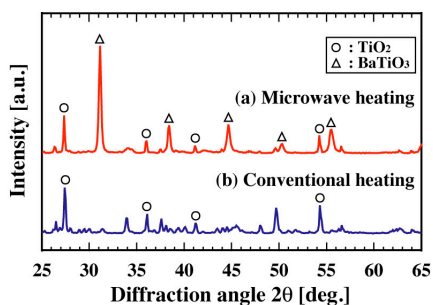


Fig.8 XRD peak chart of product acquired with conventional heating and microwave heating methods

次に、得られた生成粉体における BaTiO₃ の [110] 面ピーク強度と処理時間の関係を Fig. 9 に示す。いずれの加熱法の場合も、処

理時間の増加に伴って、ピーク強度は増加し、その後、ほぼ一定となっていることがわかる。しかし、マイクロ波加熱法で生成した方が、粉碎を併用したマイクロ波加熱法で生成した場合よりも、BaTiO₃ のピーク強度が強いことがわかる。

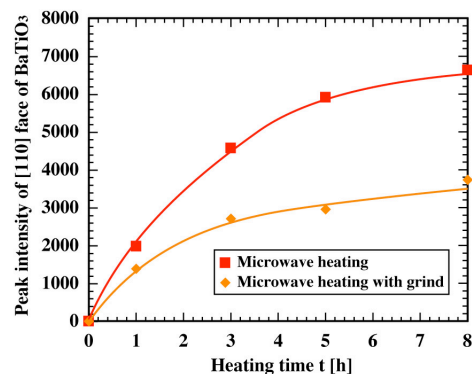


Fig.9 Change in the peak intensity of BaTiO₃ with heating time

一方、Fig. 10 に示す生成粉体の中位径と処理時間の関係からわかるように、マイクロ波加熱法では、生成粉体の粒子径が増加してしまい、微細な BaTiO₃ 粒子を得ることは不可能である。しかし、粉碎を併用したマイクロ波加熱法の場合、処理時間が増加するにつれて、中位径が単調に減少しており、微細な BaTiO₃ 粒子を合成できると言える。

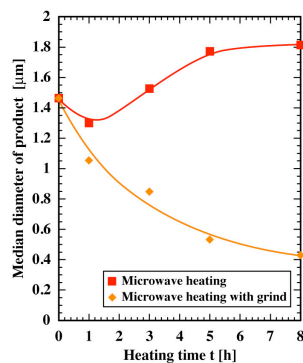


Fig.10 Change in the median diameter of product powder with heating time

そこで、マイクロ波加熱法で 8 時間水熱処理を行った後に 8 時間粉碎処理を行って得られた生成粉体と粉碎を併用したマイクロ波加熱法で 8 時間水熱処理して得られた生成粉体の性状を比較した。その結果、前者の中位径は 502 nm、後者の中位径は 395 nm であった。しかし、Fig. 11 に示すように、粉碎を併用したマイクロ波加熱法で処理した場合の方が BaTiO₃ の結晶性が高い粉体得られていることがわかる。

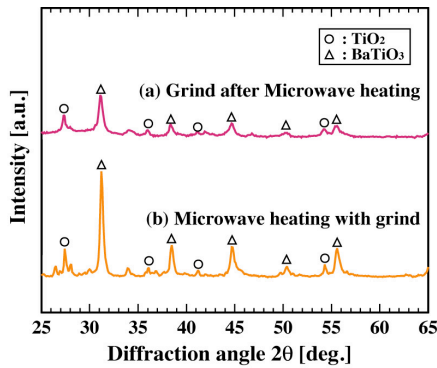


Fig.11 XRD peak chart of product acquired with various synthesis methods

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)

1. Fukui Kunihiro, Kanayama Kouji, Katoh Manabu, Yamamoto Tetsuya, Yoshida Hideto, Synthesis of indium tin oxide powder by solid-phase reaction with microwave heating, Advanced Powder Technology, 査読あり, 20(5), 2009, 488-492

[学会発表] (計11件)

1. 井川友介, 福井国博, 山本徹也, 吉田英人, マイクロ波脱硝法による酸化粒子の合成と粒子径制御, 第13回化学工学会学生発表会(神戸大会), 2011. 3. 5, 神戸
2. 福井国博, マイクロ波加熱の粉体プロセスへの利用, 粉体工学会 2010年度秋期研究発表会(招待講演), 2010. 12. 1, 東京
3. 福井国博, 佐伯祐太, 山本徹也, 吉田英人, 鈴木政浩, 藤井寛一, マイクロ波脱硝法による金属硝酸塩水溶液からの金属酸化粒子の合成, 粉体工学会 2010年度秋期研究発表会, 2010. 12. 1, 東京
4. 福井国博, 山本徹也, 吉田英人, 鈴木政浩, Mechanism of Microwave Heating Denitration Process for MOX Fuel Production, Core to Core 2010 World Network Seminar on Advanced Particle Science and Technology, 2010. 11. 26, 京都
5. 長尾厚志, 福井国博, 山本徹也, 吉田英人, マイクロ波加熱と粉砕を併用した水熱合成によるチタン酸バリウム粒子の合成, 第3回化学工学3支部合同徳島大会, 2010. 10. 23, 徳島
6. 福井国博, 長尾厚志, 加藤学, 山本徹也, 吉田英人, Synthesis of ITO Powder by Microwave Heated Fluidized Bed Reactor, The 13th Asia Pacific Confederation of

Chemical Engineering Congress, 2010. 10. 6, 台北 台湾

7. 福井国博, 長尾厚志, 佐伯祐太, 山本徹也, 吉田英人, マイクロ波加熱固相反応によるITO粒子の合成に与える充填率の影響, 化学工学会第75年会, 2010. 3. 20, 鹿児島
8. 福井国博, 加藤学, 長尾厚志, 山本徹也, 吉田英人, 粉体層充填率がマイクロ波加熱法によるITO粒子合成に与える影響, 第47回粉体に関する討論会, 2009. 12. 2, 八王子
9. 福井国博, 有満直樹, 山本徹也, 吉田英人, 山本琢磨, 石井克典, 鈴木政浩, MOX燃料製造のためのマイクロ波脱硝法に関する基礎的研究, 粉体工学会 2009年度秋期研究発表会, 2009. 10. 22, 大阪
10. 福井国博, 加藤学, 山本徹也, 吉田英人, マイクロ波加熱によるITO粒子の合成に与える粉体層充填率の影響, 化学工学会第74年会, 2009. 3. 18, 横浜
11. 福井国博, 金山啓司, 山本徹也, 吉田英人, マイクロ波照射を利用した固相反応によるITO粒子の合成, 粉体工学会第44回夏期シンポジウム, 2008. 8. 12, 京都

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 固相反応による粉体の製造方法
 発明者: 福井国博, 吉田英人, 山本徹也
 権利者: 広島大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2010-120401
 出願年月日: 2010. 5. 26
 国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福井 国博 (FUKUI KUNIHIRO)
 広島大学・大学院工学研究院・准教授
 研究者番号: 60284163

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

吉田 英人 (YOSHIDA HIDETO)
 広島大学・大学院工学研究院・教授
 研究者番号: 30116694

山本 徹也 (YAMAMOTO TETSUYA)
 広島大学・大学院工学研究院・助教
 研究者番号: 10432684