

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289295

研究課題名(和文) 微小液滴の衝突を利用した新規マイクロ反応プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of Noble Micro Reaction Process using Impinging Droplets

研究代表者

牧 泰輔 (Taisuke, Maki)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10293987

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,000,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ流路あるいはインクジェット装置を用いて液滴を作製し、これを連続的に衝突させる新規反応プロセスの構築を試みた。液液2相系における操作においては、マイクロ流路を用いて安定に均一なサイズの水滴を製造し、これを衝突させる操作を連続的に行うことに成功した。気液2相系については2台のインクジェット装置により液滴を空中に射出し連続的かつ安定に衝突させることに成功した。両手法とも通常の均一系での混合に比べて、液滴衝突による合一時の混合速度が非常に大きいことを明らかにした。本手法を迅速かつ均一な混合を必要とするナノ粒子合成に適用し、1.4nmのPtナノ粒子、2.7nmのRhPdナノ粒子の作成に成功した。

研究成果の概要(英文)：For a liquid-liquid phase process, uniformly sized water droplets were stably produced by a micro channel, and two produced small droplets were continuously merged in the channel. For a gas-liquid phase process, water droplets injected by two inkjet apparatus were impinged and merged continuously and stably in air. It was confirmed that the mixing rate of components in a merged droplets was much more rapid comparing to conventional homogeneous liquid mixing. The developed method was applied to nano-particle synthesis which requires rapid and uniform mixing. As the results, uniformly sized particles of Pt (1.4 nm) and RhPd (2.7 nm) were successfully produced.

研究分野：化学工学

キーワード：マイクロ化学プロセス ナノ粒子 マイクロミキサー マイクロリアクター 迅速混合 インクジェット 微小液滴 新規反応場

1. 研究開始当初の背景

近年、これまでの化学プロセスと比べて格段にサイズが小さく、化学反応の効率を飛躍的に増大させる可能性を有するマイクロリアクターを用いた化学プロセスが注目されている。マイクロリアクターとは数 μm ~数百 μm のマイクロ空間を利用して化学反応・物質生産を行うデバイスであるが、その利点は「装置容量が小さい」ことによる設置面積の減少に限定されるものではなく、拡散長さが短いことにより「高速物質移動」が、比表面積が大きいことにより「高速熱交換」が実現できるという利点も有する。また、反応を高速なフロー系にて行うため、数十ミリ秒単位の「短滞留時間(反応時間)制御」が容易であり、先述の「高速熱交換」、「高速物質移動」という特徴と併せることで、精密な温度制御を必要とする反応や、急激な加熱または冷却を必要とする反応でも、マイクロリアクターを用いれば比較的容易に行うことができる。しかし、通常においてマイクロリアクター内の流動状態は層流であるため、速度分布が形成されて滞留時間に分布が残るという欠点がある。微小かつ精密にサイズを制御した液滴を反応場に用いると、液滴内では循環流が発生して濃度を均一にできるため、マイクロ流路による反応条件制御と微小な液滴を反応場とすることで、層流速度分布による滞留時間分布の形成を低減させることが可能である。また、微小液滴という拘束された空間を反応場とすることで反応器の閉塞の抑制や、粒子の成長や凝集を制御することも可能となる。以上の点を踏まえると、マイクロ流路内において容積を厳密に制御した複数の液滴を高速に衝突させて反応することにより、従来とは異なる反応プロセスの構築が可能となると考えられる。しかし、液滴径の安定な生成し、それらを連続的かつ安定に衝突させる技術はいまだ確立していない。

2. 研究の目的

本研究では高度に制御した微小液滴を衝突させる全く新しい反応プロセス構築の端緒として、(1)微小液滴を高速に供給する微小液滴生成デバイス設計法の開発、(2)生成させた微小液滴の衝突とその後の混合挙動、(3)液滴衝突による化学反応の実施と優位性の検証、の3つを実施する。

(1)に関しては連続相として液相(液液系)と気相(気液系)の双方の反応デバイスを検討する。液滴径に対する流体物性や流動条件の影響を検討する。(2)に関しては衝突条件が混合挙動に与える影響を検討する。マイクロミンにフィードバックしながらミリ秒オーダーで混合を実現する条件とデバイスを開発する。(3)に関しては反応速度が大きく混合挙動が重要となる金属ナノ粒子の生成反応を例に提案法の優位性を検証する。

3. 研究の方法

(1) 微小液滴生成デバイス設計法の開発

①液液二相系

購入備品である3Dプリンタを用いて作成した種々のマイクロ流路にシリ

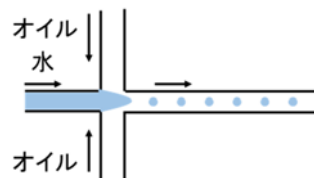


図1 液滴作成デバイス

ポンプを用いて水とシリコンオイルを供給し、微小な水滴を作成した。デバイスの一例を図1に示す。液滴の観察および滴径の測定はデジタル光学顕微鏡(KEYENCE VHX-1000)を用いて行った。生成した水滴の径に対する流路幅、粘度、流速の影響を検討した。

②気液二相系

図2のインクジェット装置(マイクロジェット, IJK-200W)を用いて微小液滴を吐出した。インクジェットノズルは、ノズル内部のピエゾ素子にパルス電圧を加え、一定周期で液滴を連続吐出することが可能である。ヘッド圧力やパルス幅、周波数を調整することで、種々の速度や径の液滴を射出することができる。本実験での液滴径は $50\text{--}75\ \mu\text{m}$ 程度、速度は $2\text{--}5\ \text{m s}^{-1}$ である。吐出の様子や液滴径をその様子をパルス駆動のLEDでストロボ写真として観測した。



図2 インクジェット液滴吐出装置

(2) 生成した微小液滴の衝突と混合評価

①液液二相系

(1)で検討した液滴作成用流路を2つ組み合わせた種々の形状のデバイスを作製し、デバイス内で衝突、合一させた。実験の概略図を図3に示す。その際の混合評価は

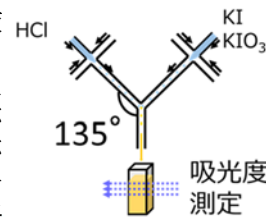
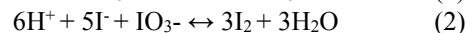
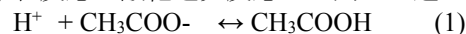


図3 液滴合一・混合実験概略

Dushman 反応を用いて行った。この反応系では、以下のように中和反応と酸化還元反応が並列して起こる。



ここで、式(1)の中和反応は瞬間反応とみなせる。式(2)の酸化還元反応は、式(1)の反応に比べれば遅いものの、十分速い反応である。混合速度が小さい場合は、局所的に H^+ が高濃度となり、過剰な H^+ によって反応(2)が進行して I_2 が生成する。 I_2 は式(3)の平衡反応によって

I_3 が生じるので、 I_3 濃度を紫外可視吸光度計（島津、UV-1240）により測定して混合性能を評価することができる。一方の液滴を塩酸、もう一方の液滴を酢酸ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ素酸カリウムの混合溶液として衝突・合一させ、混合性能に対する衝突速度、液滴径の影響を検討した。

②気液二相系

実験の概要を図4に示す。インクジェット装置2台を90°の角度で設置し、同周期で液滴を吐出し、連続的に空中で衝突・合一させた。合一した液は衝突箇所から5 cmほど下部に設置した小瓶に回収した。

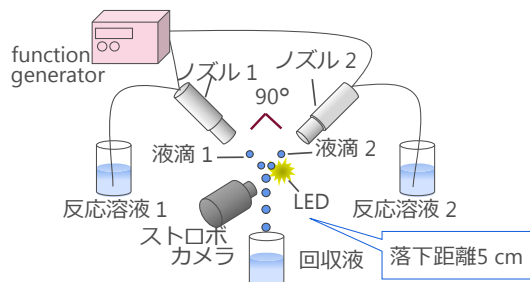
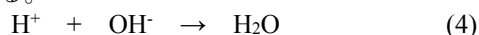


図4 気液系における液滴衝突実験概略

気液系における混合評価には2,2-dimethoxypropane(DMP)の加水分解反応を用いた。DMPを含む水酸化ナトリウム水溶液と、希塩酸を混合すると以下の2つの反応が並列に進行する。



反応(4)は中和反応であり、反応(5)は酸を触媒としたDMPの加水分解反応である。反応(5)は反応(4)に比べて反応速度が小さいため、混合性能が高い場合にはほとんど進行しない。一方、混合速度が低い場合は局所的に酸濃度が高い部分において反応(2)が進行するためDMP反応率が上昇する。本実験ではこのDMPの反応率を混合性能の指標とした。

(3)液滴衝突を用いたナノ粒子合成

H_2PtCl_6 と高分子保護剤 Polyvinylpyrrolidone (PVP) ($M_w = 1.3 \times 10^6$)を含む溶液と還元剤である $NaBH_4$ 水溶液をそれぞれ液滴として衝突・合一させ Pt ナノ粒子の合成を行った。濃度は $[Pt^{4+}] = 2 \text{ mM}$, $[NaBH_4] = 8 \text{ mM}$, $[PVP] = 20 \text{ mM}$ とした。生成した Pt 粒子液は乾燥後、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察し、得られた TEM 画像から粒度分布を求めた。また、PdRh 合金ナノ粒子についても合成を試みた。溶液濃度条件は、 $[PVP] = 100 \text{ mM}$, $[NaBH_4] = 10 \text{ mM}$, 各金属イオンは 4 mM とした。合金作成においては金属前駆体を同時に還元して析出させる必要があるため、非常に迅速な混合が必要となる。

4. 研究成果

(1) 微小液滴生成デバイス設計法の開発

①液液二相系

液相系における液滴の安定製造には図1のような分散相を両側から供給する十字チャネルが有効であった。これは剪断力が大きいため、生成した液滴が壁面に付着して粗大化することを防止しているためである。流路幅 $800 \mu\text{m}$ 、流路深さ $400 \mu\text{m}$ の十字チャネルを用いて種々の流量で液滴を作成した結果を図5に示す。オイル流量、オイル/水比の増加とともに液滴径は減少した。これはオイル流量の増加とともに剪断力が増加し、水相を微細化したためと考えられる。流量比が2以上あれば非常に径の揃った安定な液滴が生成するが、生成した液滴の径は最小でも $400 \mu\text{m}$ 程度とこれ以上の微細化は困難であった。他の因子について検討すると、流路幅の影響については等流量下では流路幅が小さいほど液滴径は減少した。また、オイル粘度が高いほどより微小な液滴が生成した。これらの結果は全て剪断力の増加によるものと説明できる。オイル流量をさらに増加して乱流領域にはいると液滴径は減少するが、滴径のばらつきは大きくなった。この結果は微小チャネルを用いて安定に液滴を生成する利点を喪失している。以上より、剪断力を制御することで $400 \mu\text{m}$ 以上の液滴を安定かつ連続的に想像することに成功したが、より微小な液滴を安定に製造することが今後の課題となる。

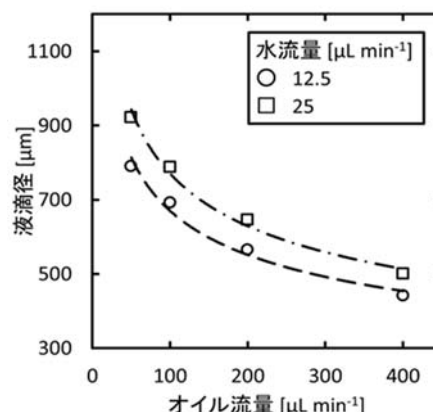


図5 液滴径に対する流量の影響

②気液二相系

インクジェット装置を用いることで数十 μm の液滴を安定かつ容易に生成することに成功した。ただし、液物性により複雑な操作パラメータを変更する必要があり、未だ経験則の域を出ていない。これらの操作法を確立することが今後の課題となる。

(2)生成させた微小液滴の衝突と混合評価

①液液二相系

図6に Dushman 反応による液滴合一における混合特性評価の結果を示す。吸光度(ABS)が小さいほど混合性能が良いことを示している。図6(左)より、オイル流量の増加に伴い液滴の混合性能は向上していることが分かる。また、液滴による合一を行わない単純混合の場合(オイル流量 = 0)と比較して、混合性能が大

大きく向上している。さらに、流路外で精緻に液滴を合一させた場合の吸光度は4以上を示した。この理由を考察するに当たり、混合特性には液滴径や液滴の衝突速度など種々の因子が影響を与えるため、拡散に対する対流の比を表すペクレ数 Pe を用いて検討した。

$$Pe = Ud/D$$

ここで、 d は液滴径、 D は拡散係数を表す。図6(右)より、吸光度の逆数すなわち混合の速度は Pe と直線関係にあることがわかる。図2より、 d は U の増加とともに減少することから、 U の増加による対流効果の混合速度に大きな影響を与えているといえる。したがって、液滴として衝突することにより液滴内に対流が生じ、これによって混合が促進されたといえる。

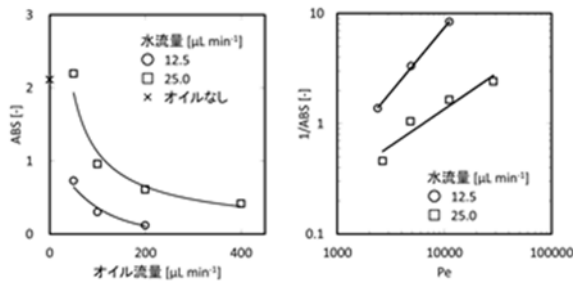


図6 液滴合一による混合に対する
(左)流量の影響、(右) Pe の影響

次にデバイスの形状について検討を行った。結果を図7に示す。形状による混合性能についてあまり大きな差は観測されなかったが、概ね衝突時の相対速度が大きいタイプが優れた混合性能を示した。

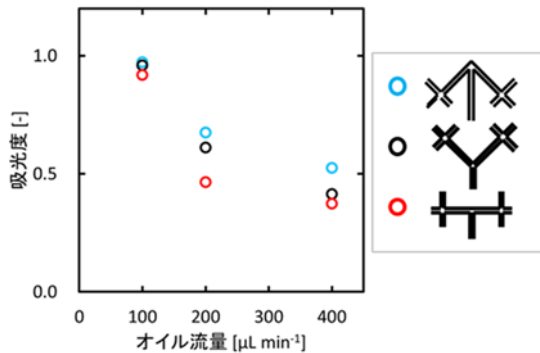


図7 液滴合一による混合に対する
衝突角度の影響

②気液二相系

液滴の衝突時の条件を表すパラメータを次のように定義する。

$$Re = \frac{\rho du}{\mu}, We = \frac{\rho du^2}{\sigma}, B = \frac{b}{d}$$

ここで、 ρ : 液滴の密度、 d : 液滴径、 μ : 液の粘度、 σ : 液の界面張力、 u : 重心系での相対速度、 b : 液滴の高さの差である(図8)。 B は衝突径数と呼ばれ、正面衝突の場合は $B=0$ であり、増加するほど重心がずれた衝突を表す。液滴は衝突直後、変形する様子が観察された。この液滴の状態から変形係数($k/l =$ 変形時の短辺 / 長辺)を測定した。本実験では同サイズ

の二液滴を同速度で吐出し、飛翔速度、衝突径数を操作変数として実験を行った。

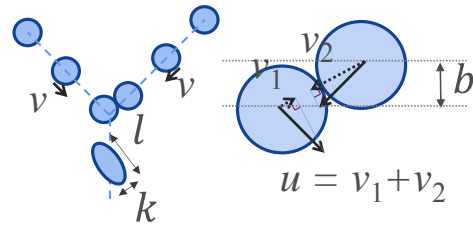


図8 液滴衝突に関するパラメータ

液滴を正面衝突 ($B=0$) させて DMP 加水分解を行った結果を図9に示す。比較としてマイクロミキサーを用いた実験も行った。DMP の反応率(X_{DMP})が小さいほど混合性能に優れることを示している。インクジェット装置を用いて液滴を衝突させた場合、マイクロミキサーに比べて低 Re 数においても反応率を低く抑えることができた。最も低い反応率は0.03 ($Re=307$)となり、KM ミキサー(内径100 μm)の高流量条件と同程度の良好な混合性能を示した。KM ミキサーでは流量が大きくなると対流により流体セグメントサイズが小さくなるが、インクジェット装置では混合当初から流体セグメントサイズが液滴サイズとなっており、低 Re 数領域においても良好な混合性能が得られたと考えられる。

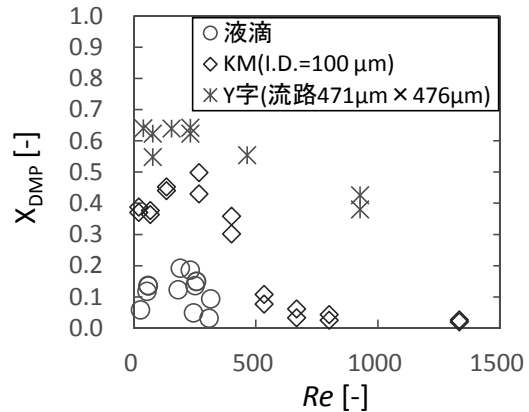


図9 混合性能に対する Re 数の影響($B=0$)

混合性能評価実験の結果の横軸を We 数に変換し、変形挙動を観察した結果を図10に示す。図11に示す二種の挙動が観察され、低 We 数では(A)、高 We 数では(B)となる傾向が見られた。(A)では垂直・水平方向の伸縮を繰り返した。初めの垂直方向への伸びは個々の液滴の慣性力によって引き起こされる。この引き伸ばされた状態は横から見る中央が窪んでおりこの窪み部分の圧力差により液が内側に引き戻され、水平方向に伸びる。(B)では垂直・水平に伸縮後、水平方向に伸びた形で回転した。これは慣性力の増加によって水平方向に加わる力の影響が大きくなったためと考えられる。(A)の領域では We 数の増加に伴い、変形が増加しており、この拡散距離の増加が混合を妨げていると考えられる。一方、(B)の領域では慣性力によって生まれる回転により内部の循環が促進され、混合性能を向

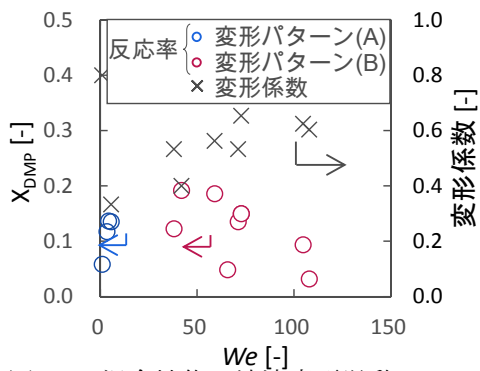


図 10 混合性能、液滴変形挙動に対する We 数の影響

上させる可能性が示唆された。次に B の影響について検討した結果を図 12 に示す。 B の増加とともに混合性能は低下するが、 B が 0.2 を超えると混合性能は向上した。また、 B の増加により図 13 に示す別の変形挙動も観察された。液滴挙動を観察すると、 B の増加に伴い、伸縮の挙動に加えて回転が見られたことから、回転の効果によって混合が促進されたと考えられる。

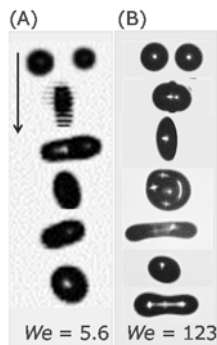


図 11 液滴合一時の変形挙動

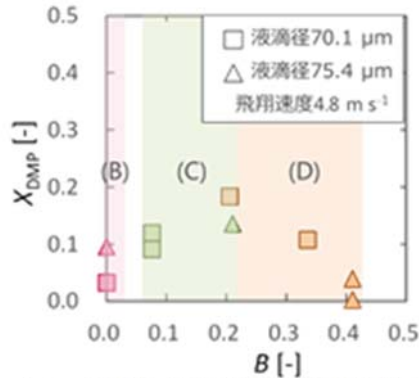


図 12 混合性能に対する衝突係数 B の影響

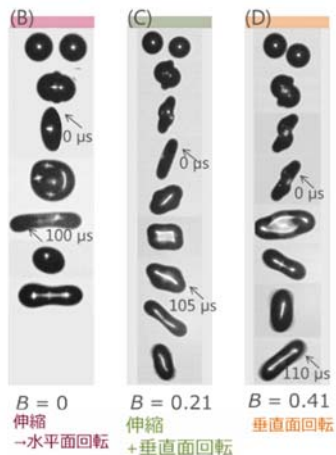


図 13 液滴合一時の変形挙動に対する衝突係数 B の影響

(3) 液滴衝突を用いたナノ粒子合成

シングルナノサイズかつ均一な Pt ナノ粒子の合成には迅速な混合が必要であり、マイクロミキサー (KM ミキサー) を用いた場合は 2 nm 程度のナノ粒子を生成に成功している^[2]。低 Re 数領域において混合性能が高い気相系での液滴衝突は十分に Pt ナノ粒子生成の場として利用できると考えた。

$B = 0$ の正面衝突で液滴の速度を変化させ、Pt ナノ粒子を合成した結果を図 14 に示す。液滴衝突により 1.4 ± 0.5 nm のナノ粒子が生成され、KM ミキサーを用いた場合よりも小サイズのナノ粒子の作製に成功した。粒子径は Re 数すなわち液滴の飛行速度の増加とともに減少する傾向を示した。また、KM ミキサーでは PVP 濃度を減少すると粒子径が増加する傾向が見られたが、液滴合一による作成では低 PVP 濃度でも 2 nm 以下のナノ粒子を作成することができた。これらの結果は、液滴衝突による混合が非常に迅速であり、ナノ粒子が粗大化する前に PVP により安定化したためと考えられる。

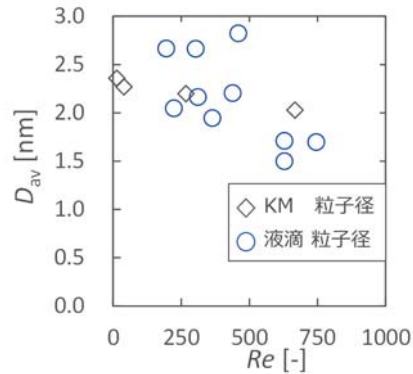


図 14 液滴衝突による Pt ナノ粒子の製造

図 15 に粒子径に対する衝突係数 B の影響を示す。 $B = 0$ では変形挙動 (B)、 B が大きくなるにつれて、(C)、(D) の変形挙動が見られた。飛行速度が大きい場合は B の増加によって粒子径が減少した。この時 $We = 204$ と高 We であり、 B の増加に伴い、挙動 (D) に変化した。このことから垂直面での回転による混合性能向上が、より小粒子の製造につながる可能性を示唆した。

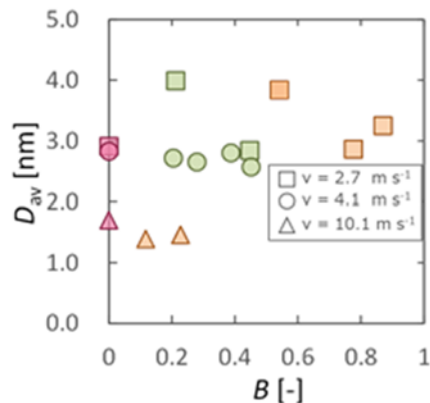


図 15 Pt ナノ粒子径に対する B の影響

最後により迅速な混合が要求される PdRh 合金のナノ粒子合成を行った。得られた粒子の元素マッピング結果を図 1 6 に示す。粒子内に Pd と Rh が均一に高分散しており、均一な組成の合金の合成が確認できた。その、粒子径は 2.69 ± 0.7 nm であり、同じ条件で KM ミキサーを用いて作製した粒子サイズは 3.21 ± 1.1 nm であった。液滴内の方がより小さな粒子を生成したことから、やはり KM ミキサーを用いた均一溶液系より、液滴衝突の方が迅速な混合が行われたこと示唆された。

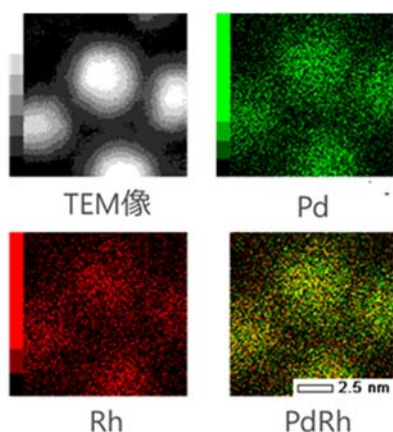


図 1 6 合成した PdRh 粒子の元素マッピング

このように液滴の衝突による混合性能がマイクロミキサーを用いた均一系よりも優れており、ナノ粒子合成ではより小サイズの粒子の作製が可能である。特に Pt 粒子では 1 nm に迫る粒子の合成にも成功しており、溶液合成系ではこれまで見られない成果である。他にも混合性能が反応結果に影響を及ぼす系においては優れた成果が得られると予想されるので、今後はその用途展開を広げていきたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- ① M. Furuta, K. Mukai, D. Cork, K. Mae, Continuous crystallization using a sonicated tubular system for controlling particle size in an API manufacturing process *Chemical Engineering and Processing, Chemical Engineering and Processing*, 査読有, 102, 2016, 210-218, 10.1016/j.cep.2016.02.002
- ② S. Watanabe, S. Ohsaki, T. Hanafusa, K. Takada, H. Tanaka, K. Mae, Minoru T. Miyahara, Synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 particles of controlled sizes, shapes, and gate adsorption characteristics using a central collision-type microreactor, *Chemical Engineering Journal*, 査読有, 33, 2016, 724-722, 10.1016/j.cej.2016.12.118
- ③ S. Asano, T. Maki and K. Mae, Evaluation of Mixing Profiles for a New Micromixer Design Strategy, *AIChE J.*, 査読有, 62, 2016, 1154-1161, 10.1002/aic.15082

〔学会発表〕(計 3 0 件)

① 牧 泰輔, マイクロデバイスの開発と応用, 岡山マイクロリアクターネット第 26 回例会(招待講演), 2016.12.02, 岡山国際交流センター(岡山市)

② S. Watanabe, S. Ohsaki, H. Tanaka, K. Mae, M. Miyahara, Flow Microreactor Synthesis of ZIF-8 Particles with Controlled Size, Shape, and Adsorption Properties, 2016 AIChE Annual Meeting, 2016.11.13-18, サンフランシスコ(米国)

③ 生田 佳奈子, 村中 陽介, 牧 泰輔, 前一廣, インクジェット吐出液滴の合一による新規反応操作法, 化学工学会第 48 回秋季大会, 2016.09.06, 徳島大学(徳島市)

④ 浅野 周作, 牧 泰輔, Sebastian Victor, Jensen Klavs, 前一廣, 迅速混合を活用した貴金属合金ナノ粒子の合成, 化学工学会第 48 回秋季大会, 2016.09.08, 徳島大学(徳島市)

⑤ S. Asano, T. Maki, K. Mae, Fabrication of Effective Microchannels using 3D-Printer Based on New Design Concept of Micromixers, Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress 2015, 2015.09.27, メルボルン(オーストラリア)

〔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

<http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/8koza/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

牧 泰輔 (MAKI, TAISUKE)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 1 0 2 9 3 9 8 7

(2) 研究分担者

前一廣 (MAE, Kazuhiro)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 7 0 1 9 2 3 2 5