

# 二段反応器の利用が連続式水熱合成における 酸化亜鉛微粒子の形状・サイズに与える影響の解明

2022年9月修了 環境システム学専攻 47-206787 王咏旭  
指導教員 秋月信 講師

Key words: Supercritical water, subcritical water, Dual-stage reactor, Morphology & size control

## 1. 緒言

水は温度と圧力の臨界点 (374°C、22 MPa) を超えると、通常に見れない性質を示すようになる。この状態の水は超臨界水と呼ぶ。超臨界状態のやや低い領域では亜臨界水と呼ぶ。超臨界水および亜臨界水は、高結晶性を有する広範な金属酸化物ナノ粒子を合成することに適し、特に超臨界水熱合成法は金属酸化物を合成する方法の一つとして知られ、これは超臨界水中で金属イオンが加水分解することで水酸化物を形成し、脱水縮合することで金属酸化物を析出させる手法である。水の密度、イオン積、誘電率などの特性は、温度と圧力によって大きく異なる。また、これに応じて、金属酸化物の溶解度は亜臨界水で高くなり、超臨界水で低くなる。この性質を用いて、金属酸化物ナノ粒子のサイズや形態を制御できる可能性がある。金属酸化物ナノ粒子はサイズ・形状によって物理的及び化学的な特性を持ち、優れた光学的、電気的、磁気的材料の開発につながる。

微粒子合成では、核生成や結晶成長などの粒子の形成過程が反応条件に強く影響されるため、温度、圧力、原料濃度、pH などの反応条件が合成ナノ粒子のサイズや形態に大きく影響を与える。二段反応器を使用することにより、一段目と二段目で反応条件を別々に変えることができるため、サイズと形態の制御性の向上が期待される。

既往研究では二酸化セリウムの微粒子合成において二段階の原料供給を行うことで、サイズの分布の狭い粒子を合成できる可能性[1]について報告されている。

## 2. 研究目的

本研究の目的は、ZnO ナノ粒子をモデル物質として、水熱合成二段反応器を用いて、各段の温度、塩基濃度、滞留時間などが ZnO ナノ粒子の形状 (ロッド状または球状)・サイズに与える影響を解明することである。

ZnO は水熱合成場において、サイズ・形態・構造の自由度が非常に大きい金属種であり、様々な条件での合成例[2]が存在する系として知られている。また、ZnO の合成で球状とロッド状の粒子が得られたことが確認されている[3]。

## 3. 実験方法

図 1 に示す、流通式装置を用いて超臨界水熱合成の実験を行った。HPLC ポンプを用いて、硝酸亜鉛水溶液(10 g/min)と塩基水溶液(10 g/min)をそれぞれ供給し、T 字型ユニオン内で混合した。また、蒸留水をそれぞれ 40 g/min 供給したのち、管状電気炉を用いて昇温した。出発物質の金属塩水溶液や塩基溶液を、あらかじめ電気炉で熱した水と混合し、超臨界状態とした。二段目の反応器では、一段目の後に二重冷却管を設置することで前段と後段の反応温度を個別に制御した。反応後の粒子懸濁液はフィルターを用いて加圧ろ過した。乾燥後の粒子について、XRD にて結晶構造を、TEM にてサイズと形状を分析した。また、ろ過後の溶液について、ICP に残存する Zn イオン濃度を測定することにより、Zn 反応率を求めた。

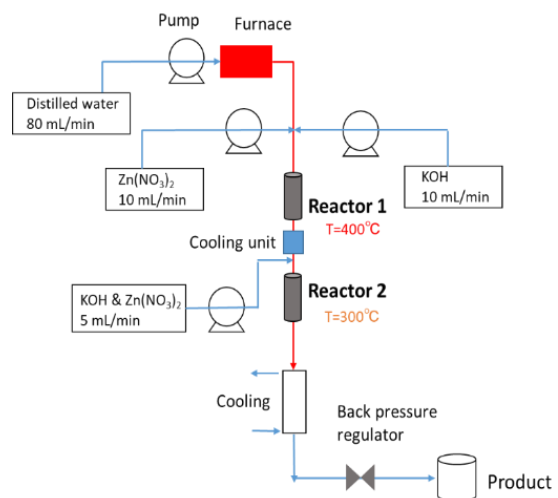


図 1 二段流通式水熱合成装置図

## 4.結果と考察

### 4.1 単段反応

まず、二段反応の各段階の粒子の挙動を知るために、単段反応における ZnO ナノ粒子の合成の検討を行った。

表 1 に示す実験条件を設定した。原料として Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と KOH を用いた。KOH 濃度については、量論的には 0.05 mol/L が酸性、0.2 mol/L が塩基性に相当する。

表 1 単段反応実験条件の設定

Reaction stage	Conditions	First stage	
		Temperature[°C]	300
Single stage	Residence time[s]	0.05 ~ 5	12
	Feed materials	0.05 mol/L Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.05 & 0.20 mol/L KOH	
	Common	Pressure[MPa]	30

図 2 に単段 400°C で合成した粒子の TEM 像の時間変化(0.05 s & 5 s)を示す。どちらの滞留時間においてもロッド状粒子と球状粒子が確認された。酸性条件下において、5 s の場合にロッド状粒子が 0.05 s より多く観察された。一方、C<sub>KOH</sub>=0.05 mol/L (塩基性) 条件下において、ロッド状粒子の増加は見られなかった。

図 3 に単段 400°C 酸性条件下で合成したロッド状粒子の高さ分布の時間依存性を示す。滞留時間の増大と共に、ロッド状粒子の高さ分布は右にシフトした。この現象はオストワルド成長(小さい粒子が溶解し、大きい粒子の上で再析出する)に起因すると考えられる。図 4 に単段 400°C 条件下で合成したロッド状粒子の割合の時間依存性を示す。酸性の場合、5 s の時点でロッド状粒子の体積割合は 99% になり、個数割合は 80% 前後であるため、球状粒子がロッド状粒子の成長に使われたことが分かる。塩基性の場合、ロッド状粒子の体積割合は時間と共にほとんど変化しなかった。これは粒子生成後に球状粒子とロッド状粒子間の変化が発生していないことを示している。酸性条件と比べて、塩基性条件下でロッド状粒子の体積割合と個数割合は低かった。

図 5 に単段 300°C で C<sub>KOH</sub>=0.05 mol/L (酸性)、0.2 mol/L (塩基性) で合成した粒子の TEM 像を示す。どちらの濃度においても球状粒子のみが生成する。

酸性条件下で合成した粒子のサイズが塩基性条件より小さいことが明らかになった。また、この結果は 400°C 条件下で合成した粒子と対照的になった。400°C 条件下で合成する場合、塩基性条件のほうが粒子サイズが小さかった。

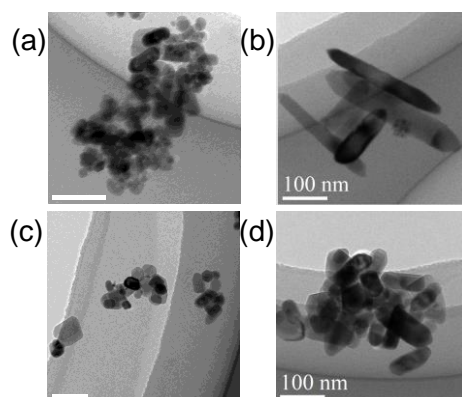


図 2 単段 400°C で合成した粒子の TEM 像

(a)酸性 0.05 s (b)酸性 5 s  
(c)塩基性 0.05 s (d)塩基性 5 s

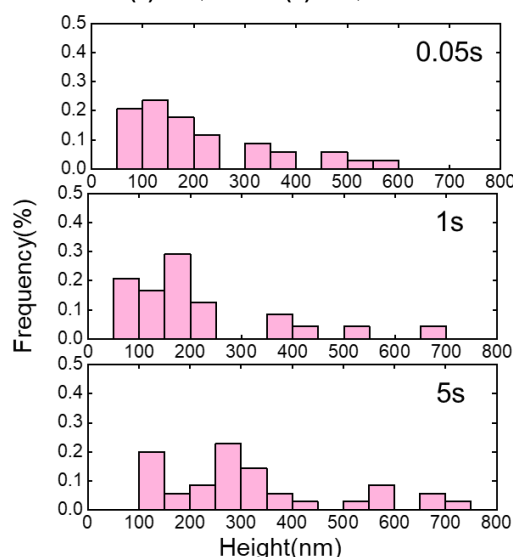


図 3 単段 400°C 酸性条件下で合成したロッド状粒子の高さ分布の時間依存性

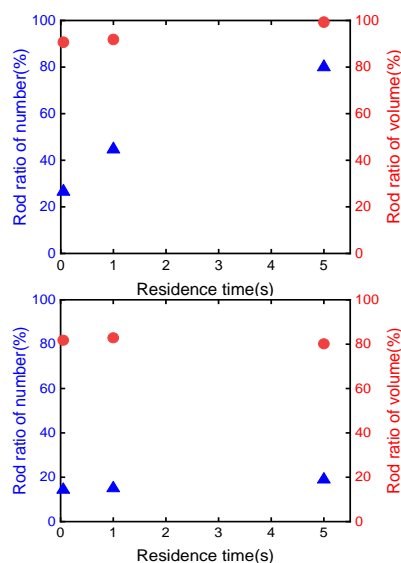


図 4 単段 400°C で合成したロッド状粒子の割合

## 4.2 二段反応

表 2 に示す実験条件を設定した。合成温度は一段目 400°C、二段目 300°Cを設定した。圧力は 30 MPa とした。一段目は酸性条件とし、二段目で Zn<sup>2+</sup>を添加しない場合と Zn<sup>2+</sup>を添加する場合に分ける条件とした。それぞれの状況に塩基濃度を変えることで二段目酸性、中性、塩基性の反応条件を設定した。

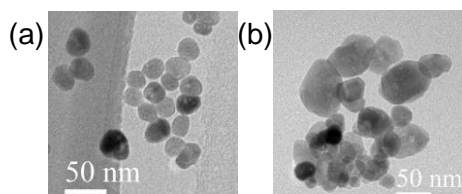


図 5 単段 300°Cで合成した粒子の TEM 像  
(a)酸性 (b)塩基性

表 2 二段反応実験条件の設定

一段目条件	酸性 滞留時間=0.05 s		
二段目条件	滞留時間=1 s ~ 5 s		
二段目 pH	酸性	中性	塩基性
Zn <sup>2+</sup> なし	0 mol/L Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0 mol/L KOH	0 mol/L Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.10 mol/L KOH	0 mol/L Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.20 mol/L KOH
Zn <sup>2+</sup> あり		0.05 mol/L Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.20 mol/L KOH	0.02 mol/L Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.20 mol/L KOH

### 4.2.1 二段目 Zn<sup>2+</sup>を添加しない場合

図 6 に二段反応で合成した粒子の個数割合と体積割合を示す。二段目酸性条件下でロッド状粒子の個数割合が滞留時間と共に減少した。これは一段目で消費されなかった Zn<sup>2+</sup>が 球状粒子になったためと考えられる。一方で、二段目塩基性条件下でロッド状粒子の個数割合が滞留時間と共に逆に増加し、体積割合は明確な変化がなかった。図 7 に二段反応で合成したロッド状粒子の平均高さ・直径を示す。二段目塩基性で合成したロッド状粒子の平均高さが滞留時間と共に減少した一方で、平均直径はあまり変わらなかったため、アスペクト比 (Height / Diameter) も減少した。図 6 の示すロッド状粒子個数割合の増加と合わせて見ると、ロッド状粒子が高さの方向で二つ以上に分かれた可能性があると考えられる。図 8 に二段目塩基性で合成したロッド状粒子の TEM 像(RT=9 s)を示す。左側のあるロッド状粒子の真ん中に白い直線が観察された。これはこのロッド状粒子が二つに分かれた可能性が考えられる。

加えて、図 7 により、二段目塩基性の条件下で合成したロッド粒子の平均高さ・直径両方は単段 400°Cで 0.05 s の時点でのロッド状粒子より小さいことが分か

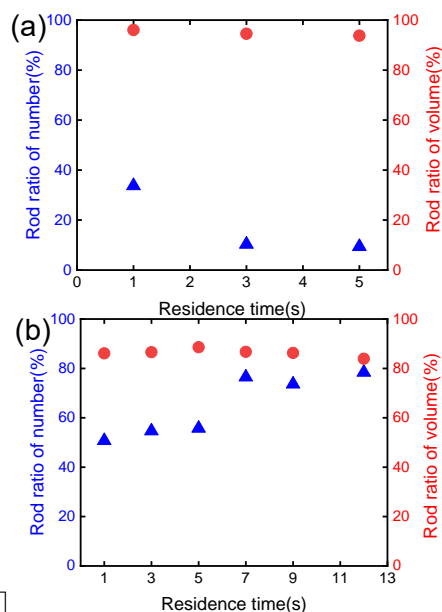


図 6 二段反応で合成したロッド状粒子の割合  
(a)二段目酸性 (b)二段目塩基性

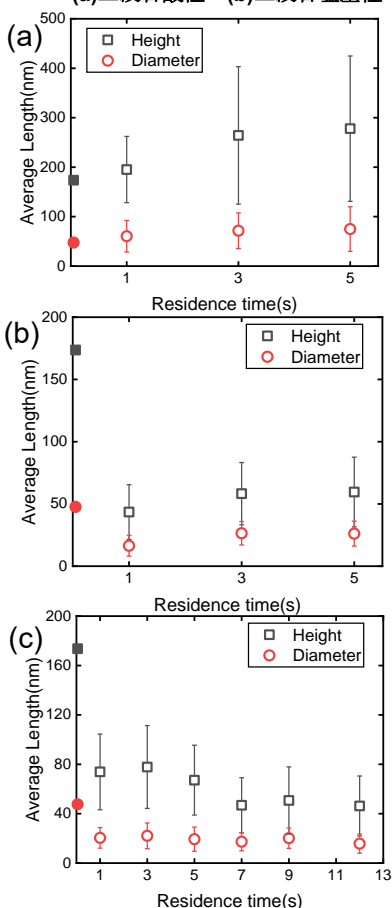


図 7 二段反応で合成したロッド状粒子の平均高さ・直径  
(a)二段目酸性 (b)二段目中性  
(c)二段目塩基性  
注：0.05 s は一段目のデータ 以下同

る。これはロッド状粒子が分かれる現象だけで解釈できないため、新しいロッド状粒子が生成したと考えられる。**300°C**において、もともとロッド状粒子が生成しないが、仮説としてロッドが最初から存在する且つ塩基性条件下であれば、**300°C**においても新しいロッド状粒子が生成すると推測する。

また、図 7 により、二段目塩基性条件下で合成したロッド状粒子の平均サイズは二段目酸性条件下で合成したロッド状粒子の平均サイズよりはるかに小さいことが分かる。これは塩基性条件は粒子の成長速度を抑制することを示している。高い塩基濃度に起因する高過飽和度は粒子の急速な核生成を促進するだけでなく、粒子のサイズを一定の範囲に収まることことができることが示されている。

#### 4.2.1 二段目 $Zn^{2+}$ を添加する場合

図 9 に二段目中性 ( $Zn^{2+}$  を添加する) で合成したロッド状粒子の平均高さ・直径を示す。二段目  $Zn^{2+}$  無添加条件と比べて、 $Zn^{2+}$  添加条件下で合成したロッド粒子の平均高さ・直径が大きいことが分かった。また、アスペクト比 (Height / Diameter) も  $Zn^{2+}$  添加の方が大きいことが示された。 $Zn^{2+}$  添加条件下ではロッドの高さは滞留時間と共に減少した一方、 $Zn^{2+}$  無添加条件下では増加した。

図 10 に  $Zn^{2+}$  を添加した場合、二段目塩基性で合成したロッド状粒子の割合を示す。ロッド状粒子の個数割合は増加したり減少したりしている。これは二段目で新たな  $Zn^{2+}$  の供給に起因する核生成と成長の併発が発生するため、ロッド状粒子と球状粒子の個数変化に複雑な現象が示されたと考えられる。

図 6 の (b) と図 10 を比較すると、塩基性条件下でいずれの温度 (**400°C**、**300°C**) においても、ロッド状粒子の体積割合は明確な変化がないことが分かった。これは塩基性条件下で、球状粒子とロッド状粒子間の変化はほとんど起こらず、生成する粒子の核は成長異方性を持つ粒子であるか否かは既に決まっている可能性が考えられる。

## 5 結言

本研究で、二段反応器の二段目の異なる塩基濃度が合成された  $ZnO$  粒子の形状・サイズに与える影響の一部を明らかにした。一方で、制御という観点から考えると、温度、圧力、pH など制御に用いることができるパラメータがどのように影響を与えるのかを更に幅広い条件で検討する必要がある。例えば、ロッド状粒子の割合を更に増加させることで、ロッド状粒子 100% の  $ZnO$  ナノ粒子を合成することが期待される。また、本研究で合成した粒子のサイズはばらつきが大きいため、核生成と成長の段階を分けることで均等に成長した粒子の合成が期待される。

### 参考文献

[1] Yasuhiko Orita *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**(2020)3035-3043. [2] M. Søndergaard *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **11**(2011) 4027–4033. [3] A. Leybros *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **70** (2012) 17–26.

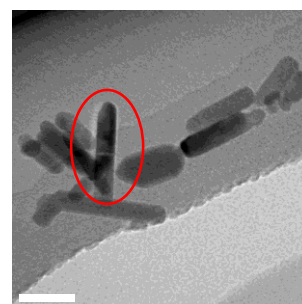


図 8 二段目塩基性条件下で合成した粒子の TEM 像

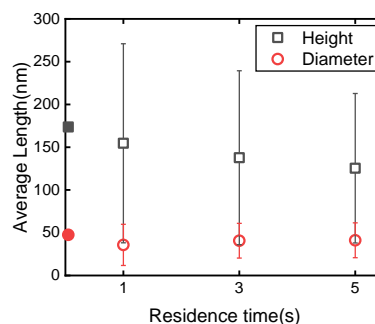


図 9 二段目中性、 $Zn^{2+}$  あり条件下で合成したロッド状粒子の平均高さ・直径

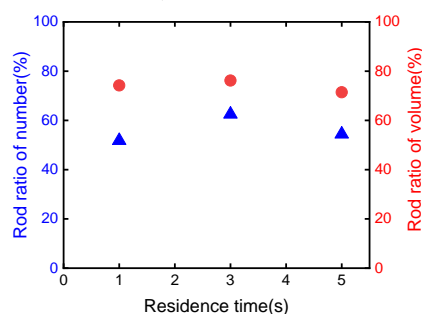


図 10 二段目塩基性で合成したロッド状粒子の割合