

K302

流通式装置を用いた高温高压水中の表面修飾金属微粒子の合成

(東大環安本) ○ (正) 林 瑠美子・(東大院新領域) (学) 生駒 健太郎・根津 友紀子・
(東レ・ダウコーニング) (正)小川 琢哉・(東大院新領域) (正) 大島 義人*

1. 緒言

超臨界水を利用した水熱合成は種々の金属酸化物微粒子の合成手法として数多く検討されており¹、近年では、高温高压水中で金属酸化物微粒子を有機化合物で表面修飾する手法も精力的に検討が行われている²。これを応用し、当研究室では超臨界水中で有機ケイ素化合物により表面修飾した金属銅微粒子を合成することが可能であることを示した³。しかしながら、回分式反応器を用いた One-Pot 合成では粒子の酸化状態や粒子径などの性状を制御することが難しい。本研究では流通式装置を用い、合成粒子に対する条件依存性をより明確に検討するとともに、表面修飾微粒子の合成を効率的に行う装置の開発を行うことを目的とする。

2. 実験方法

本研究では、水熱合成により微粒子を合成した後に表面修飾反応を行う2段の流通式装置を用いた。概略図を Fig.1 に示す。酢酸銅水溶液(濃度 0.05-0.1 mol/L)をポンプで送液し、電気炉で予熱した水と混合することで急速昇温した。その後別のポンプで送液した有機ケイ素化合物を混合して反応させ、水冷式の外部冷却部及び沈殿回収部を経た後、背圧弁を通して微粒子懸濁水溶液を得た。沈殿回収部に蓄積した一部の粒子は実験終了後に回収した。反応温度は予熱水との混合点で設定温度となるよう制御し、圧力は 30 MPa で一定とした。得られた微粒子懸濁水溶液は固液分離後、有機溶媒により洗浄し、真空乾燥した。得られた粒子は重量測定後、TEM 及び XRD により分析し、水/クロロホルム二相分散により表面特性を調べた。生成ガスは GC-TCD により分析した。

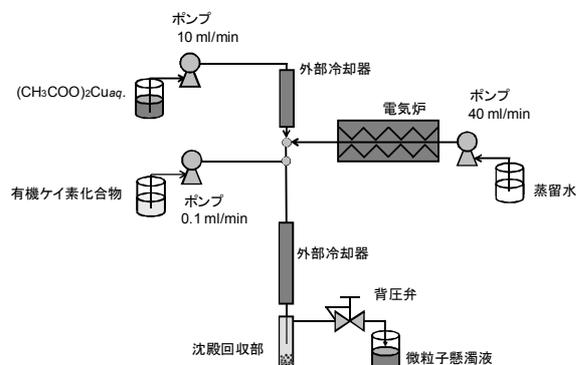


Fig.1 流通式装置の概略図

3. 結果及び考察

1,3-bis(2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl)-tetramethyldisiloxane (EDSO)を表面修飾剤として用い、滞留時間、初期

濃度、反応温度等の条件を操作し、合成粒子の性状への影響を調べた。合成粒子の TEM 像を Fig.2 に、XRD 測定の結果を Fig.3 に示す。400°C、修飾剤混合後の滞留時間 11 s の条件では、有機相に分散する粒子が得られるものの、粒径は数 100 nm~ μ m オーダーのものが多く生成した。また、EDSO を用いない場合は酸化銅(I)と(II)の混合物が得られるのに対し、EDSO を用いた場合は大部分が金属銅まで還元されていた。これは EDSO が一部分分解し、CO 等の還元性化合物が生成するためであると考えられる。一方 350°Cでは金属銅まで還元されず、粒子成長も抑えられた。これらの結果から、400°Cでは表面修飾反応が進行する前に粒子が還元され、粒子成長が起きていると考えられる。現在、350°Cにて表面修飾反応を行ったあとに還元反応を行う方法により、表面修飾金属ナノ粒子を合成することを検討中である。

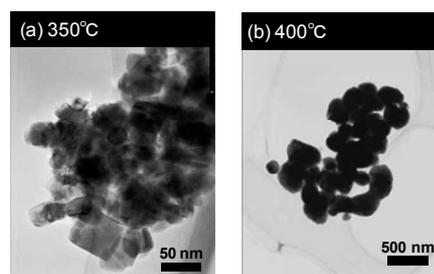


Fig.2 合成した表面修飾微粒子の TEM 像

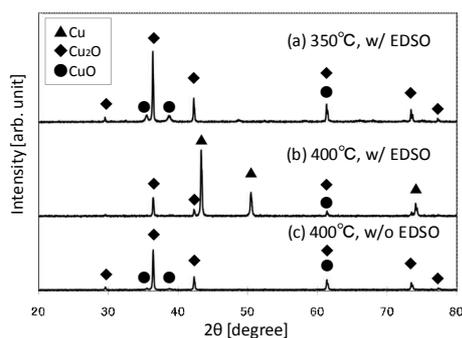


Fig.3 合成した微粒子の XRD スペクトル

謝辞: 本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) による委託技術開発の一環として行われた。

<参考文献>

1. T. Adschiri *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1019 (1992).
2. T. Adschiri, *Chem. Lett.*, **36**, 1188,(2007).
3. T. Ogawa *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 1619.

* E-mail: oshima@k.u-tokyo.ac.jp