

学術論文

マイクロ波照射中および照射後のナノ粒子生成挙動

～動的光散乱法によるその場観察～

Behaviour for Nanoparticle Synthesis During and After Microwave Irradiation -In-situ Observation by Dynamic Light Scattering Method-

高井貴宏¹、柴谷敦哉¹、朝熊裕介^{1*}、Agus Saptoro²
Takahiro Takai, Atsuya Shibatani, Yusuke Asakuma, Agus Saptoro

1. 兵庫県立大学大学院工学研究科化学工学専攻
2. Department of Chemical Engineering, Curtin University Malaysia
 1. 〒671-2280 兵庫県姫路市書写 2167
 2. CDT 250 Miri, Sarawak, Malaysia, 98009

1. 2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan
2. CDT 250 Miri, Sarawak, Malaysia, 98009

corresponding author*, e-mail address: asakuma@eng.u-hyogo.ac.jp

キーワード: ナノ粒子、貧溶媒効果、動的光散乱、凝集

Keywords: nano-particle, anti-solvent effect, dynamic light scattering, aggregation

Abstract

There are some problems like aggregation and bubble formation around nuclei in process of microwave-assisted nanoparticle synthesis. To solve them, anti-solvent addition was tried in this study, and the mechanism of fine particle was considered through the results of size profiles obtained from in-situ observation tool of dynamic light scattering equipped with microwave reactor. First, when iron (III) sulphate ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) solution is heated up by microwave, larger particle and larger bubble during the irradiation, and aggregation after the irradiation were observed. Secondly, by the addition of ethylene glycol as an anti-solvent, bubble and particle sizes became smaller. This is because microwave absorbance energy is distributed to more particles in the solution with higher suspension density, which are promoted by the quick thermal response and the anti-solvent effect, the energy per one particle became lower. At the same time, the anti-solvent addition could prevent aggregation of particle due to the decrease in ionic strength of aqueous solution with anti-solvent.

1. 緒言

近年、種々のマイクロ波加熱の特徴によって、ナノ粒子の合成プロセスに利用する試みがなされている[1-3]。特に、マイクロ波は従来の加熱方法より急速かつ均一

に加熱できることから、核生成の促進による微粒化に有望であると考えられる。一方で、マイクロ波照射炉内の観察が困難であったことから、照射中の粒子生成・成

長に関する知見が不足していた。そこで、我々のグループでは、動的光散乱法(DLS: Dynamic Light Scattering method)による粒子径および気泡径の測定ができるように、レーザー光等の光計測関連装置をマイクロ波アプリケーション外側に取り付け、非接触で粒子径および気泡径を測定することに成功している[4]。その結果、ナノ粒子が存在する懸濁液にマイクロ波を照射する場合、粒子の発熱による周囲の溶媒の蒸発によって、気泡が生成することを明らかにしている[5]。この時、その気泡径は、粒子の懸濁密度に大きく依存し[4]、ナノ粒子生成過程において、その懸濁密度が $1-4 \times 10^8$ particles/mL 程度であること明らかにするとともに、照射中の気泡径から粒子個数を逆算することで、作成後の溶液の後処理を必要としない新たな懸濁密度測定法を提案している[6]。

一方で、塩化鉄水溶液が加熱され水酸化鉄粒子が生成される系において、マイクロ波照射の効果を向上させるために、貧溶媒添加[7]や2段照射[8]、超音波の前処理との併用[9]などの多くのプロセスを提案している。このように、マイクロ波照射によるナノ粒子の生成挙動が徐々に明らかになっているものの、例えば、マイクロ波照射中での貧溶媒効果の濃度適用範囲などの情報が不足している。マイクロ波加熱以外の一般的な貧溶媒効果では[10-12]、懸濁密度が高くなり、微細粒子が得られる。そこで、本研究では、塩化鉄水溶液以外の他の陰イオンの溶液についてもマイクロ波照射による急速加熱との相乗効果を期待し、貧溶媒添加効果による微粒化の影響を検討することで、最適なナノ粒子の作成法やメカニズムを提案する。

2. 実験装置

Fig.1 に、動的光散乱法によるマイクロ波照射中の粒子径および気泡径の測定装置を示す[1,4]。アプリケーションの中心に溶液の入った石英光学セル(1 x 1 x 5 mm)を設置し、He-Ne レーザーを照射する。ナノ粒子が存在すれば、レーザー光は Fig.1 の図中のように散乱する。その散乱光を光電子増倍管で回収し、その時間変化の解析から拡散係数を算出し、最終的に粒子径を計測する[4]。今回、10-15 s 毎に照射中、照射後の粒径の測定を行い、その測定は温度や粒子径が安定する 1800 s ま

で継続した。また、温度が重要な因子となるため、光ファイバーをアプリケーション上部よりセル内部に挿入し、散乱光近傍の温度を計測している。

次に、ナノ粒子生成実験では、異なる溶質を蒸留水および貧溶媒であるエチレングリコール水溶液(EG: 1-10 vol.%)で溶かした溶液(0.01 mol/L: 4 mL)を石英セルにいれ、100 W マイクロ波を 90 °C になるまで照射する。溶質として、硫酸鉄(III)($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、硝酸鉄(III)($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)を用い、比較のため、塩化鉄(III)(FeCl_3) [7]を併記する。これらの鉄イオンを含む水溶液は、温度上昇によって反応しナノ粒子($\text{Fe}(\text{OH})_3$)を含む懸濁液となる。そこで、照射中および照射後の気泡や粒子成長挙動を、懸濁液の散乱光強度変化から得られる粒子径および気泡径の経時変化から考察する。なお、今回の溶質、貧溶媒であるエチレングリコールの濃度条件を Table 1 に示す。なお、貧溶媒の条件として、主溶媒の水と完全相溶であること、溶質を溶解しないことがあげられる。また、マイクロ波の照射の場合は、比較的誘電率が高くマイクロ波を吸収することが必要となる。最終的に、本実験ではエチレングリコールを貧溶媒として用いた[7]。

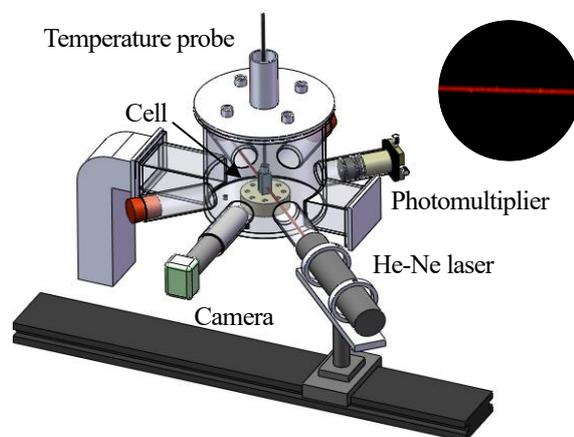


Fig. 1: Microwave reactor with DLS system

Table 1 Experimental conditions for different solute.

No.	Solute	Conc. [mol/L]	EG [vol. %]
1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0.01	0, 10
2	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0.01	0, 2, 5, 7, 10
3	FeCl_3 Ref [7]	0.01	0, 10

3. 結果と考察

Figs.2, 3 に、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液における粒子径および気泡径(左軸)と温度(右軸)の経時変化の一例を示す。それぞれ、貧溶媒の有無で比較した。まず、水溶液温度は照射とともに上昇していき、照射停止後ゆっくりと減少する。その際、照射停止近傍で、径は最大値を示し、その後、ゆっくりと減少し 500s から 1800s の間で安定する。このため、照射停止近傍の径の最大値は、生成した核生成粒子がマイクロ波を吸収するため、その発熱からの蒸気生成による気泡であると考えられる[5]。その後、この気泡は温度低下とともに凝縮し、消滅していく。その結果、最終的に粒子径が計測される。

まず、Fig.2 の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液では、エチレングリコール添加の有無に関わらず同じような粒子径および気泡径の経時変化を示した。つまり、貧溶媒を添加しなくてもマイクロ波照射の特徴によって微粒化が達成できる。

次に、Fig.3 の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液では、エチレングリコール無添加の場合、最高温度付近で大きな気泡が生じ、その後 500s 付近で粒子径が極小値を示し、緩やかに上昇していく。これは気泡の凝縮が進んだ後、粒子が凝集したことを示している。一方で、エチレングリコールを添加すると、最大値を示す気泡径が小さくなるとともに、極小値を示さず安定していき、凝集がなく微粒化を達成することができた。これは、貧溶媒の添加によってイオン強度が低くなり、粒子の表面電位が高くなることで、凝集が起きにくくなったことが原因と考えられる[13,14]。この貧溶媒の効果を検証するために、得られる最大気泡径と 1800s での最終粒子径をプロットする。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液では、極小値である凝集前の 1 次粒子径を*として追加した。マイクロ波照射中では、温度上昇によって生じた各粒子に、マイクロ波の吸収エネルギーが分散することになる。そのため、生成した粒子が多い程、粒子 1 個当たりのマイクロ波吸収エネルギーが小さくなり、気泡径が小さくなる[5]。また、粒子懸濁密度が高い場合は核生成が促進されたことを意味し、最終粒子径は小さくなる。この結果、図中点線で示すように、最大気泡径と粒子径は正の相関を示す。凝集する場合は、凝集径(●)より、凝集前の 1 次粒子径(*)で比較する必要がある。さらに、マイクロ波照射の注意点とし

て、突沸や気固界面の露出による粒子溶融の可能性が有るため、照射中の気泡成長は防ぐ必要がある。このように、貧溶媒添加による核生成促進・高懸濁密度化がプロセスの安定性に有利であることがわかる。

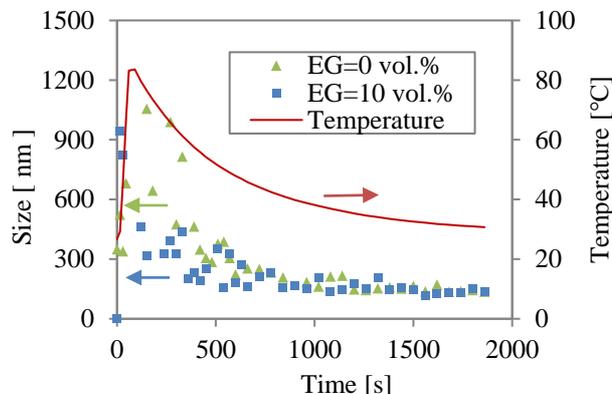


Fig. 2: Size and temperature profiles for $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

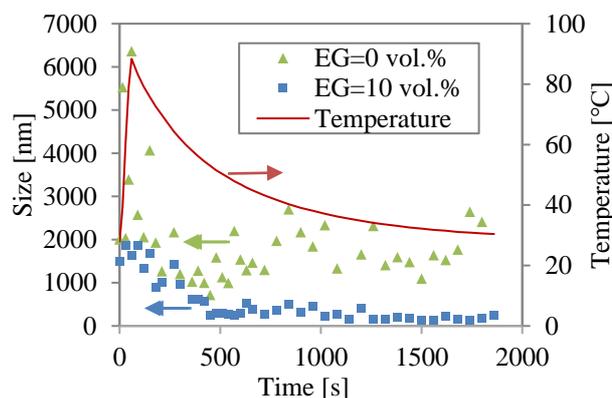


Fig. 3: Size and temperature profiles for $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

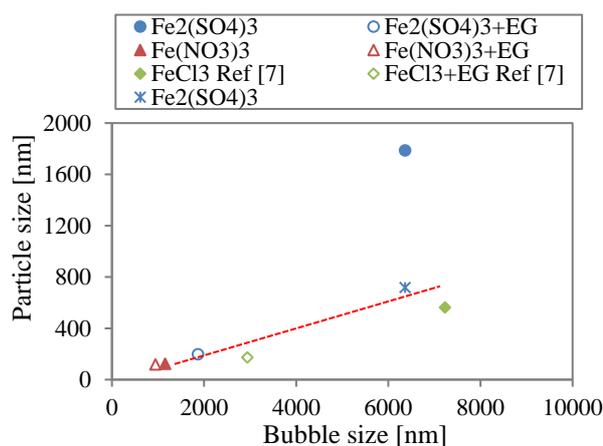


Fig. 4: Relation between bubble size and particle size for different solutes.

次に、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液において、照射後の凝集の可能性が指摘されたことから、添加するエチレングリコールの濃度を変えて、最大気泡径、1次粒子径および最終粒子径の算出を行った。Fig.5に、各エチレングリコール濃度に対して、粒子径(左軸)、気泡径(右軸)を示す。なお、エチレングリコール5%以下で、凝集挙動が観察され、照射停止後しばらくして最小粒子径である一次粒子径が測定された。エチレングリコールの濃度が高くなると、粒子径および気泡径が共に小さくなることからわかる。これらの結果を、Fig.6に気泡径と粒子径の関係としてプロットした。Fig.4と同様に両者に相関があり、エチレングリコール添加が微粒化や高懸濁密度化、これに伴う照射中の気泡径の減少によるプロセスの安定化に寄与した。

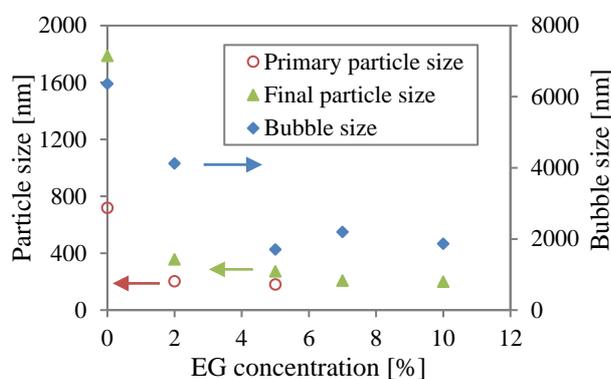


Fig. 5: Effect of EG concentration on particle size and bubble size.

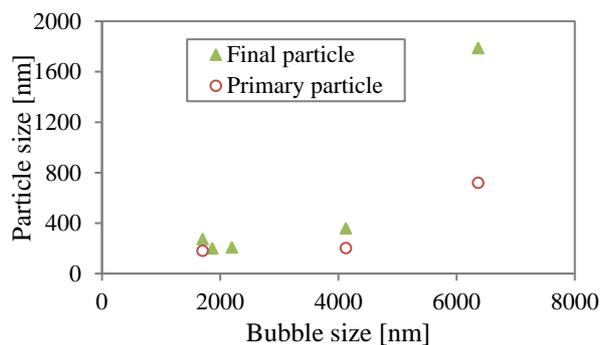


Fig. 6: Relation between bubble size and particle size for different EG concentration.

5. 結論

マイクロ波照射中のナノ粒子の生成挙動に関して、1

次粒子径、凝集径および気泡径から溶質の種類や貧溶媒であるエチレングリコールの添加やその濃度の影響を検討した。エチレングリコール添加の貧溶媒効果は、無添加ですでに十分な微粒化が得られている系($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液)では、添加の効果が小さいことがわかった。一方で、大きな1次粒子や凝集を引き起こす系($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液)では、貧溶媒の添加が、高懸濁密度化や微粒化を引き起こし、気泡成長の抑制によるプロセスの安定化に有効であることを示した。

引用文献

1. B.R.Gangapuram, R.Bandi, M. Alle, R. Dadigala, G.M.Kotu, V.Guttena, Microwave assisted rapid green synthesis of gold nanoparticles using Annona squamosa L peel extract for the efficient catalytic reduction of organic pollutants, *Journal of Molecular Structure*, **1167** (2018) 305-315.
2. T.Hemraj-Benny, N.Tobar, N.Carrero, R.Sumner, L.Pimentel, G.Emeran, *Materials Chemistry and Physics*, **216** (2018) 72-81.
3. M.Ognjanovic, B.Dojeinovic, M.Fabian, D.M.Stankovic, J.F.M.I.Mariano, B.Antic, Microwave assisted hydrothermal synthesis of $(\text{Fe},\text{Co})_3\text{O}_4$ nanoparticles in the presence of surfactants and effects of Co/Fe ratio on microstructure and magnetism, *Ceramics International*, **44** (2018) 13967-13972.
4. Y.Asakuma, T.Munenaga, R.Nakata, Observation of bubble formation behavior in water during microwave irradiation by DLS, *Heat and Mass transfer*, **52** (2016) 1833-1840.
5. Y.Asakuma, S.Matsumura, A.Saporo, In-situ observation of nano-particle formation under different power of microwave irradiation, *Crystal Research and Technology*, **52** (2017) 108-114.
6. A.Shibatani, H.Kan, Y.Asakuma, A.Saporo, Prediction of particle number density in suspension by measuring the sizes of bubbles generated during microwave irradiation, *Crystal Research and Technology*, **56** (2021) 2000160.
7. A.Shibatani, S.Matsumura, Y.Asakuma, A.Saporo, Synergistic effect of high irradiation power and anti-solvent addition for enhanced microwave assisted nanoparticle synthesis process, *Journal of Chemical Engineering of Japan*,

53 (2020) 397-401.

8. A.Shibatani, S.Matsumura, Y.Asakuma, A.Saporo, Promoting nucleation in microwave assisted nanoparticle synthesis using combined two-stage irradiation and anti-solvent addition, *Crystal Research and Technology*, **54** (2019) 1800205.

9. A.Shibatani, H.Kan, Y.Asakuma, A.Saporo, Intensified nanoparticle synthesis using hybrid micro-wave and ultrasound treatments: consecutive and concurrent modes, *Crystal Research and Technology*, **55** (2020) 1900199.

10. C.Ye, H.Chi, A review of recent progress in drug and protein encapsulation: Approaches, applications and challenges, *Materials Science & Engineering C*, **83** (2018) 233-246.

11. C.Zhang, H.Wang, Y.Wang, Internally generated seeding policy in anti-solvent crystallization of ceftriaxone sodium, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **49** (2010) 396-401.

12. M.Nishimaru, M.Nakasa, S.Kudo, H.Takiyama, Operation condition for continuous anti-solvent crystallization of CBZ-SAC cocrystal considering deposition risk of undesired crystals, *Journal of Crystal Growth*, **470** (2017) 89-93.

13. H.S.Bae, M.K.Lee, C.K.Rhee, Dispersion properties of TiO₂ nano-powder synthesized by homogeneous precipitation process at low temperatures, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **220** (2003) 169-177.

14. Y.Chen, R.Ye, J.Liu, Understanding of dispersion and aggregation of suspensions of zein nanoparticles in aqueous alcohol solutions after thermal treatment, *Industrial Crops and Products*, **50** (2013) 764-770.

Manuscript received: Jun. 25, 2021

Revised: Aug. 23, 2021

Accepted: Aug. 26, 2021