

平成 23 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

『超臨界水を用いたナノニッケル微粒子の研究開発』

研究開発成果等報告書

平成 24 年 3 月

委託者 近畿経済産業局

委託先 株式会社アイテック

目次

第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1-2 研究開発の実施内容と成果概要
- 1-3 研究体制
- 1-4 当該研究体制の連絡窓口

第2章 機能性材料製造のためのナノ粒子合成条件 及び超臨界水熱合成実証装置の開発

- 2-1 ナノ粒子の製造のための合成条件
 - 2-1-1 連続式合成手法
 - 2-1-2 水酸化ニッケルナノ粒子合成
 - 2-1-3 ニッケルナノ粒子合成
 - 2-1-4 原料の検討と大量合成
 - 2-1-5 サンプルの分離精製
 - 2-1-6 ニッケルナノ粒子サンプルのユーザー評価
- 2-2 プロセスの構築および実証機の製作改良
 - 2-2-1 実証機の製作
 - 2-2-2 実証機の改良
 - 2-2-3 実用機の仕様条件の確立

第3章 全体総括

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

ディスプレイ用透明導電性フィルムの導電材の機能性材料となるナノニッケル微粒子の前処理、ナノ微粒子合成条件、及び超臨界水ナノ粒子の合成条件の課題解決のため、研究開発を行い、各用途でのナノニッケル微粒子機能性材料の事業化を図ることを目標とする。また、Ni酸化物微粒子を、選択的に取り出す技術及び有機修飾する技術を研究し、有機修飾されたナノレベルのニッケル酸化物微粒子を、モバイル端末機器の主要構成部品であるプリント基板接着面に用いる導電性接着剤の導電性フィラーとして、事業化を図ることを目標とする。さらに、現状、正極活物質として水酸化ニッケルが用いられている水酸化ニッケルの粒径は 10 μ m前後と大きいが、これをナノ微粒子化すると粒子の比表面積が増え、水酸化ニッケル利用率の向上により高容量化を実現することが可能となるため、その事業化も併せて図ることを目標とする。

ディスプレイ用光学フィルムの高機能化、モバイル端末機器の高機能化、小型化、ニッケル水素電池の高容量化、小型化の実現を期待できる機能性材料としてナノニッケル微粒子が求められている。本研究開発は、超臨界水ナノ粒子合成という新方式で、樹脂、バインダーになじむ有機修飾材を有し、且つ薄膜化、高容量化を実現する高機能性をもつ機能性ナノニッケル微粒子を研究開発するものである。

1-2 研究開発の実施内容と成果概要

(1) 研究開発の実施内容

高機能化、小型化に対応したナノニッケル微粒子の合成技術の研究開発により、樹脂、バインダーになじむ表面修飾、また凝集なしに均一分散する性質を有する機能性材料の合成が可能となり、ディスプレイの透明性や導電性、モバイル端末の機能性、ニッケル水素電池の電池容量を飛躍的に向上させるための研究開発。

① ナノ微粒子の表面修飾材及び処理条件の研究開発

【①-1】ディスプレイ用透明導電性フィルムの導電性材料の研究開発

(関西触媒化学株式会社)

ナノ金属ニッケル微粒子が、有機系と同等の透明性を有し、且つ高い導電性を有するフィルムの薄膜化を図るための合成材料の選定、処理条件の検証、且つ実証。

【①-2】 プリント基板用導電性接着剤の導電性フィラーの研究開発

(関西触媒化学株式会社、公立大学法人大阪府立大学)

ナノ酸化ニッケル微粒子が、Agに匹敵する高い導電性を有し導電性接着剤の薄膜化を図るための合成材料の選定、処理条件の検証、且つ実証。

【①-3】 ニッケル水素電池用正極活物質の研究開発

(関西触媒化学株式会社、公立大学法人大阪府立大学)

ナノ水酸化ニッケル微粒子が、高い比表面積を有し、かつ電池の小型化を図るための合成材料の選定、処理条件の検証、且つ実証。

上記3つの研究開発により、薄膜化の向上、高容量化の向上を目指し、このような高機能を有するプリント基板用導電性接着剤の導電性フィラーに使用される有機・無機のハイブリッドナノ酸化ニッケル微粒子、及びニッケル水素電池用正極に使用されるナノ水酸化ニッケル微粒子の研究開発を行い、実証機としては1kg/日(10時間稼動とすると、100g/hr)のニッケルナノ粒子の生産量実現を目標とし、50kg/日の生産量の製造事業化することを目指す。

② 機能性材料製造のためのナノ粒子合成条件解明及び超臨界水熱合成実証装置の開発

【②-1】 ナノ粒子の製造のための合成条件の解明(株式会社アイテック)

想定するナノ粒子の主材料組合せ案に基づき、製造のための合成条件を解明し、その評価および高純度化条件検討。

【②-2】 プロセスの構築および実証機の改良(株式会社アイテック)

【②-1】にて解明された合成条件、温度、圧力、濃度、pH、合成・有機修飾後の熟成時間などを基本仕様として、量産製造事業化を見据えた実証機を製作し、この実証機の実稼働、及びその改良改善を図ることによりさらに精密な合成条件を解明し、最終プロセスの構築を実施する。

【②-3】 実用機の仕様条件の確立(株式会社アイテック)

改良した実証機のデータを基に、50kg/日の生産量の製造事業化することを技術的目標値とするため、【②-2】の開発を基にしたF/Sの再検討を実施し、実用機として、量産製造事業化のためのPFD(熱収支、物質収支)、基本仕様などに基づく構成機器の構築を再度検討し、事業化の基本プロセスの確立を行う。

量的目標としての50kg/日の生産量は、量産製造事業化の生産量を市場として、年間300トンと想定、15トン/年/基の生産量より算出した。従って、実証機としては1kg/日(10時間稼動とすると、100g/hr)のニッケルナノ粒子の生産量実現を目標とする。

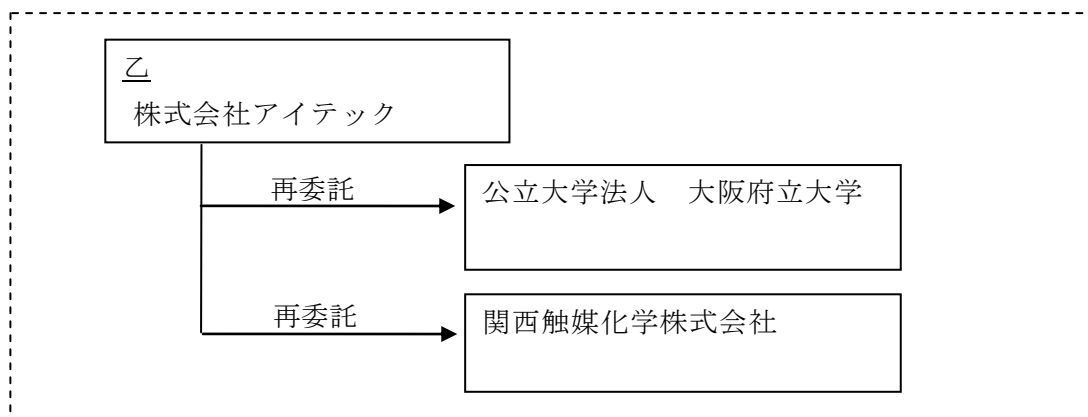
(2) 成果概要

研究開発において、実用化へ向けての成果が得られた。まず、合成対象となる金属ニッケルについてであるが、ニッケルの合成量として 1kg/日を超過し、かつ生成ニッケルは単相で、粒径は 50nm、分散性も良好という複数の目標を同時達成している。今後予定している 50kg/日の合成条件においても、スケールアップ可能である。この合成で今回ブレークスルーとなったのは、従来の原料である酢酸ニッケルに代えて、水酸化ニッケルスラリーの投入によって合成を行った点にある。これにより、配管が閉塞しやすいという問題も解決した。今回作成したニッケル粒子を分離濃縮し、ユーザーによる評価を行っていただいたところ、特に分散性が良好であるとのコメントをいただいた。また、もう一方の課題である、水酸化ニッケルの合成についてであるが、これをキャパシタ電極として用いた場合の性能試験を実際に行い、良好な性能を示すことがわかった。

事業化に向けての装置開発について、今年度は、充填排水の循環利用、混合器の改良、ダイヤフラムバルブの開発であった。これらは、実際に合成実験に対して使用することで、効果の確認およびそれに平行した改良を行った。充填排水の利用については、極めて良好に動作し、操作性も向上した。また、混合器については、様々な形状を検討しつつ、その効果が認められたが、今年度の途中から原料を水酸化ニッケルに変更したことによって、従来のような混合器の制約条件は緩和された。また、ダイヤフラムバルブについては、目標としていた耐久試験をパスし、実際の使用についても何ら問題なく動作することを確認できた。

1-3 研究体制

1) 研究組織及び管理体制



総括研究代表者（PL）
所属：株式会社アイテック
技術部
役職：部長
氏名：松下 馨

副総括研究代表者（SL）
所属：関西触媒化学株式会社
開発部
役職：部長
氏名：箕浦 義基

2) 管理員及び研究員(氏名, 所属・役職, 実施内容)

【事業管理機関】 株式会社アイテック

管理員

氏名	所属・役職	実施内容
香西 大輔	総務部 リーダー	③

研究員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
松下 馨	技術部 部長	②-1、②-2、②-3
宮本 典彦	取締役 品質保証部 部長	②-3
入江 牧夫	専務取締役・製造部 部長	②-3
鈴木 慎悟	材料創製グループ	②-1、②-2
澤谷 清一	材料創製グループ リーダー	②-1、②-2

【再委託先】

関西触媒化学株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
箕浦 義基	取締役・開発部 部長	①-1、①-2、①-3
橋本 浩一	開発部 係長	①-1、①-2、①-3
穴戸 豪	開発部	①-1、①-2、①-3
大谷 昌司	開発部	①-1、①-2、①-3

公立大学法人大阪府立大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
中平 敦	工学部研究科 教授	①-2、①-3
井上 博史	工学部研究科 教授	①-2、①-3
小野木 伯薫	工学部研究科 助教	①-2、①-3
樋口 栄次	工学部研究科 助教	①-2、①-3

(3) その他

研究推進会議

氏名	所属・役職	備考
飯田 勝康	株式会社アイテック 代表取締役	
松下 馨	株式会社アイテック 技術部 部長	
澤谷 清一	株式会社アイテック 材料創製グループ リーダー	
箕浦 義基	関西触媒化学株式会社 開発部 部長	
橋本 浩一	関西触媒化学株式会社 開発部 係長	
中平 敦	工学部研究科 教授	
井上 博史	工学部研究科 教授	
小野木 伯薫	工学部研究科 助教	
樋口 栄次	工学部研究科 助教	
阿尻 雅文	東北大学 教授	アドバイザー
日高 重助	同志社大学 教授	アドバイザー

事務局は、株式会社アイテック 三宅英雄とする。

アドバイザー

氏名	所属・役職	アドバイザー指導内容
阿尻 雅文	東北大学 教授	水熱合成法の全般
日高 重助	同志社大学 教授	粉体業界の技術、市場動向

1-4 当該研究開発の連絡窓口

① 事業管理機関

株式会社アイテック (最寄り駅: 南海電鉄南海線 堺駅)
〒590-0984 大阪府堺市堺区神南辺町4丁132番1
TEL.072-226-8853 FAX.072-226-6653

② 研究実施場所(主たる研究実施場所については下線表記)

株式会社アイテック (最寄り駅: 南海電鉄南海線 堺駅)
〒590-0984 大阪府堺市堺区神南辺町4丁132番1
TEL.072-226-8853 FAX.072-226-6653

関西触媒化学株式会社 (最寄り駅: 南海電鉄南海線 石津川駅)
〒590-0837 大阪府堺市堺区柏木町1-3-13
TEL.072-241-6200 FAX.072-245-1513

公立大学法人大阪府立大学 (最寄り駅: 南海電鉄高野線 中百舌鳥駅)
〒599-8531 大阪府堺市中央区学園町1番1号
TEL.072-252-1161

第2章 機能性材料製造のためのナノ粒子合成条件

及び超臨界水熱合成実証装置の開発

2-1 ナノ粒子の製造のための合成条件

2-1-1 連続式合成手法

水酸化ニッケルとニッケルの合成条件検討を行うため、本プロジェクトでは連続式の手法を用いている。この方法に基づいて実験を行うにあたり、初めにバッチ式実験を行い、その結果を参考に、連続式合成の条件を検討、最適化を行った。合成後、精製したサンプルは、分離濃縮の処理を行っている。

水酸化ニッケルについては、基本的にニッケル塩とアルカリの中和を水熱合成で行うものであるが、金属ニッケルの合成においては、ニッケル化合物を含む液に、還元剤を合流させる。

反応を、高温高压場で行うため、高温高压を保持したままの合成が可能である連続式水熱合成の装置を用いた。大量合成を行うケースについては、本プロジェクトにおける装置開発を随時反映させた「MOMI 超 mega」を用いた。それ以外の、合成条件を細かく変えた条件最適化試験を行う場合は、「MOMI 超 mini」を用いて行っている。その代表的なフロー図を以下に示す。

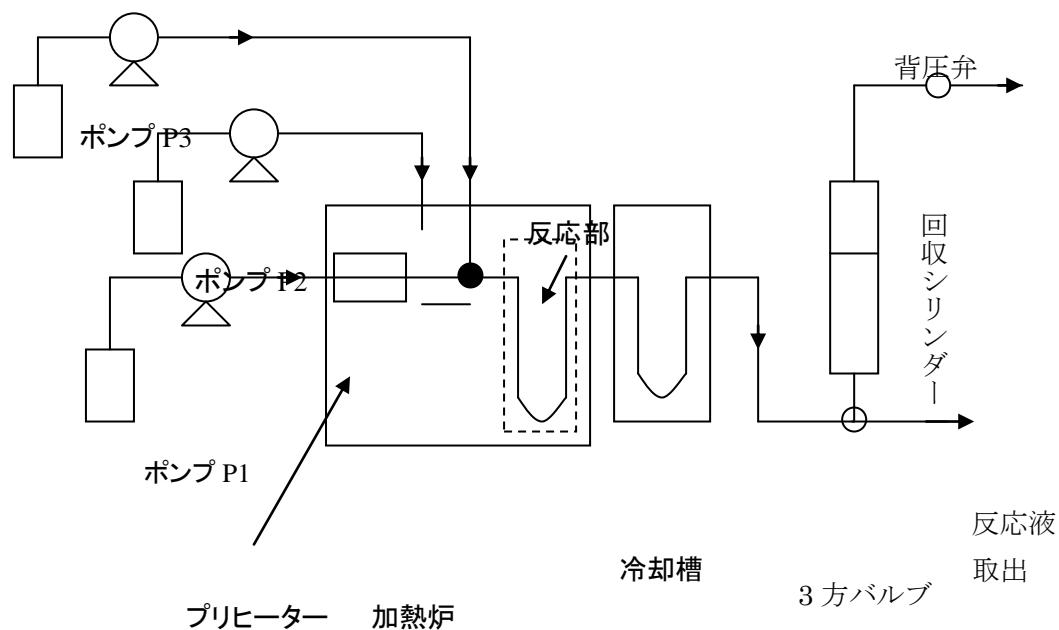


図1 MOMI 超 mini フロー図

ポンプ P1～P3 があり、予熱水はポンプ P1、原料溶液はポンプ P2、有機修飾剤は、ポンプ P3 を用いて送液するのが基本構成である。原料合流部の手前に還元剤合流部を新たに設定したりすることも可能である。配管内の圧力は水の臨界点である 22 MPa 以上の 30 MPa 付近に調節している。

2-1-2 水酸化ニッケルナノ粒子合成

・生成溶液の変化

酸化ニッケルおよび水酸化ニッケルを選択的に合成し、高純度の生成物を得るため、様々な試験を行った。一例として、各反応温度における生成溶液の写真を示す。

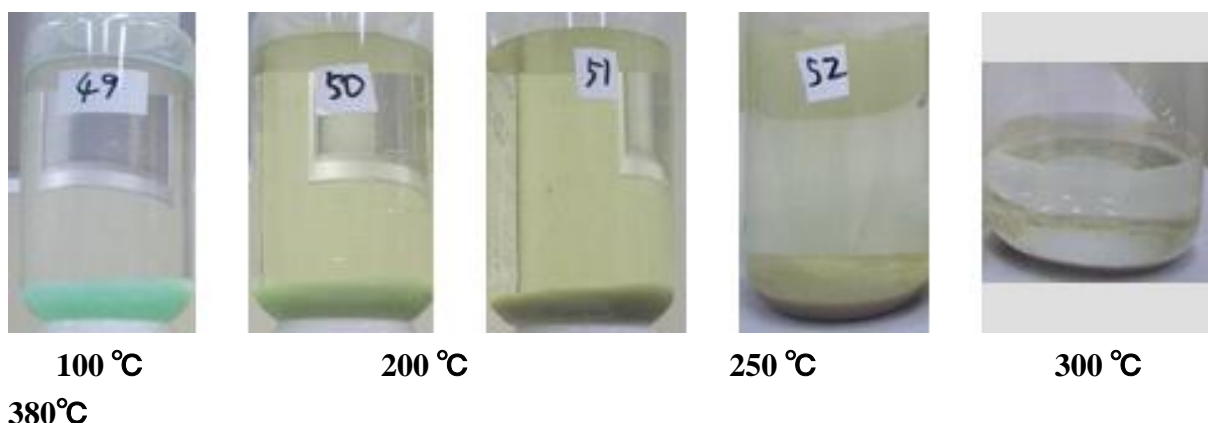


図 3 溶液の色。実験条件: NaOH/Ni モル比 16.5、反応温度 100～380°C。

生成液は、低温側ではニッケル特有の緑色を呈しているが、温度が高くなるにつれて、褐色を帯びるようになり、380°Cにおいては灰色に近い色となっていることがわかる。

続いて、水酸化ナトリウムの各濃度における溶液を示す。

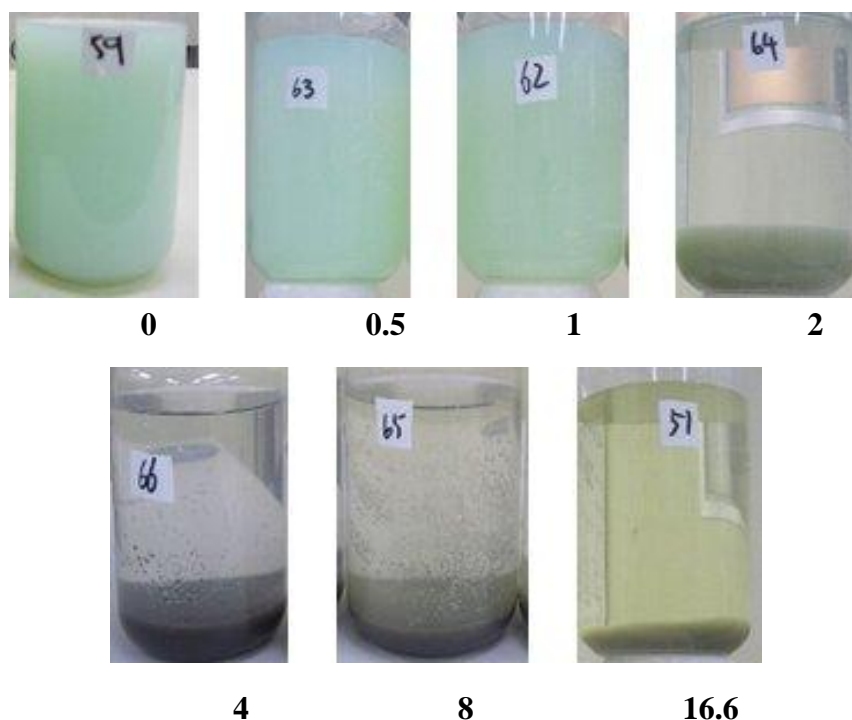


図4 溶液の色。実験条件: NaOH/Ni モル比 0~16.5、反応温度 250°C。

水酸化ナトリウムの濃度が低い領域では、生成物が溶液全体に分散していることがわかる。これは、粒径が小さいことが原因ではない。また NaOH/Ni のモル比が 2 から 8 付近で、生成物の色が濃くなっている。ここで得られた生成溶液から、ニッケル化合物を単離して XRD 解析を行った。まず、生成溶液を遠心分離し、沈殿物を取り出してからエタノール等に分散させて、再び遠心分離を行った。ここで得られた沈殿残渣の一部を取り出し、エタノールに懸濁させて TEM 撮影用のサンプルを作成した後、残りを真空乾燥機とアスピレーターを用いて減圧乾燥させて XRD 解析用のサンプルとした。

その結果よりわかることは、250°C よりも低温では、水酸化ナトリウムの有無に関わらず、生成物は水酸化ニッケルになることである。また、350°C 以上では、酸化ニッケルがよく生成されるが、水酸化ナトリウムなしの場合は、殆ど酸化ニッケルであることがわかる。これらの結果により、酸化ニッケルおよび水酸化ニッケルの選択的合成は達成されたと言える。

また、水酸化物のピークの形状を見ると、水酸化ナトリウムが低濃度では、半値幅は小さくなっており、結晶性が高いことがわかる。以上の結果より、

各実験条件における生成物を実験条件に対して網羅的にカバーし、水酸化物、酸化物の作り分けに必要な実験条件を得ることができた。

一方、各反応温度領域における、結晶の粒形やサイズを調べるため、得られたサンプルを TEM で撮影した。サンプルの作成には、遠心洗浄を行った後、エタノールに分散させたものを用いている。その結果、どの温度領域においても、粒子のサイズが、50nm と同程度かそれ以下のものが多いことがわかる。投入する水酸化ナトリウムの濃度変化による粒径変化は、TEM 画像からも、生成する粒子は、針状、板状の形状に関わらず、アルカリの濃度が高いほどサイズが小さくなることが確認できた。高濃度領域においては、50nm 以下のサイズが大半を占めており、ナノ粒子合成においては高いアルカリ濃度で行うのが有利であると考えられる。粒径が小さくなる原因としては、アルカリ濃度が高いために結晶核が多数生じ、混合後直ちに結晶成長が完了してしまうためと考えられる。これは、前述の XRD 解析において、低アルカリ濃度領域の結晶性が良いこととも関連する。すなわち、アルカリ濃度が低い場合は、結晶核の数が少なく、最終的に大きなサイズまで結晶成長するためである。

水熱合成にて作成した水酸化ニッケル粒子を、大阪府立大学井上教授に調査を依頼するため粉体化を行った。各工程での粒子形状の変化を調べるため、初期サンプル、エチレングリコール置換サンプル、加熱乾燥サンプルの3種類を TEM にて観察した。以下に TEM 画像を示す。

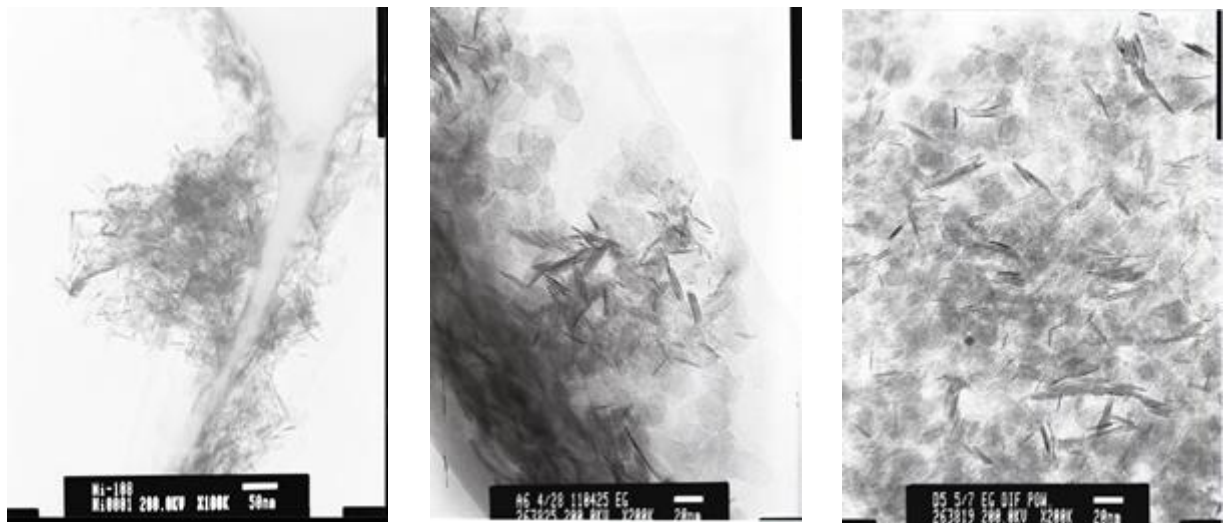


図5 水酸化ニッケルサンプル TEM 画像
(左：初期、中：置換後（置換時60℃に加熱）、右：110℃で乾燥後）

エチレングリコール溶媒に置換するとき、および乾燥させるときには加熱を行っている。この図より、工程を重ねるにつれて針状粒子が減少していていることが分かる。このことより熱をかけることで針状粒子が変形していると思われる。そのため井上教授に渡すサンプルに関しては真空乾燥を使用し熱をかけずに乾燥・粉体化した。

・水酸化ニッケルサンプルのキャパシタ電極としての評価

水酸化ニッケルサンプルは針状粒子であり特異な形をしていた。ユーザー対応が難しかったため、井上教授にキャパシタの電極としての評価をしていただいた。超臨界水熱合成で作製した水酸化ニッケルは市販の水酸化ニッケルと同等の性能を示した。今回は特異な性質を明らかにすることはできなかったが、市販のものとは比べて劣らないことがわかった。

2-1-3 ニッケルナノ粒子合成

a. バッチ実験検討

ニッケル合成においては、最適な条件を探るため、初めにバッチ合成試験を

行っている。ここではその中でも、表面修飾に関連するものを抜粋して掲載する。

試料は以下の方法により合成した。まず原料と還元剤を混合した。さらにニッケル粒子の微粒子化・分散安定化を目的として 7 種類の有機修飾剤を添加した。得られた原料分散液をテフロン製の容器を備えた密閉容器に封入し、250°C、6 時間の条件で水熱処理を行った。なお、室温から目的温度までの炉全体の昇温速度は 10°C/min で昇温した。合成完了後、各試料は 10000 rpm で 10 分間の遠心分離による沈降と上澄み溶液を除去する作業を二回繰り返し行うことで洗浄・回収し、50°Cの電気乾燥炉にて一晩乾燥した。

各試料の XRD パターンから、金属ニッケルの合成が有機修飾剤を添加した場合においても確認できた。また、この合成条件で合成した試料を FE-SEM により観察した。その結果、検討した修飾剤のうち、3 種類に対しては、ニッケル粒子の粒子径が小さくなった。これは、ニッケルの核生成・粒成長の過程において上記の添加剤がニッケル表面に修飾され、粒成長が抑制されたためであると考えられる。

続いて、FT-IR 測定の結果、合成したニッケル試料においては O-H 結合に起因する 3500cm^{-1} 付近の吸収ピーク及び HCOOH に起因すると考えられる $1700\text{cm}^{-1}\sim 500\text{cm}^{-1}$ の吸収ピークが全ての試料において確認できた。一方、2 種類の試料においては $-\text{CH}_2-$ に起因すると考えられる 2900cm^{-1} 付近のピークが確認でき、これら有機修飾剤がニッケル粒子表面に対して有効に修飾している可能性が示唆された。

さらにこれら試料の Ni、O、C の成分を分析した。(Ni: ICP 発光分光分析、O: 不活性ガス融解法、C: 燃焼-赤外吸収法)いずれの試料においてもニッケルの割合は 90 wt%程度であった。また全体的に、有機修飾剤を添加試料においてはややニッケルの割合が低下していた。その一方で、O 及び C の割合は増えていた。特にある一つの修飾剤を添加した場合には C の割合は 2 wt%であった。以上の成分分析結果から、有機修飾剤を添加して合成した試料は O 及び C の割合が増加する傾向にあり、金属ニッケル表面に修飾されていることが示唆された。なお合成後の洗浄回数を 4 回に増やした場合の測定結果が洗浄回数 2 回の試料とほぼ同様の数値が得られていることから、本実験における洗浄は十分に行われていると考えられる。

これとは別に、バルクのニッケル板表面への修飾処理を施した場合の濡れ性評価を行った。有機修飾ニッケル板試料については以下の方法により準備した。テフロン製容器にニッケル板(10×10×1mm)、還元剤及び 6 種類の修飾剤をそれぞれ加えた。テフロン容器を密閉容器に設置し 250°C、6 時間の条件にて熱処理を行った。処理後の試料はイオン交換水により洗浄を行った後、乾燥した。

十分に乾燥した後、水滴を試料表面に対して滴下し真横から写真撮影した。写真から水滴の接触角を測定した。なお、接触各の測定は一つの試料につき三点で測定を行った。

接触角の測定結果から、2種類の修飾剤に対しては、これらを添加しない場合と比較して接触角が大きくなる傾向が確認された。一方である一つの修飾剤を添加した場合には接触角が大幅に小さくなる傾向があった。これは、修飾剤の元々もっている疎水性、あるいは親水性の程度の違いであり、これらの修飾剤がニッケル表面をよく修飾した結果、接触角に大きな変化が生じたと考えられる。

以上の結果から、特にニッケル表面に対して十分に有機修飾することの可能な有機修飾剤を見出すことができたと考えることができ、ニッケル粒子を非極性有機溶媒に分散させる場合においては、効果的と言える。

b. 酢酸ニッケル原料による合成

金属ニッケルを合成するためには、原料のニッケル塩を還元する方法がある。このため、まず酢酸ニッケルによる合成の効率化を検討した。去年は、合流部において通常の 1/8 インチ T 字管を用いていたが、閉塞が生じやすい性質があるため、いくつかの形状を試行しながら検討を行った。この合成は、プロジェクトの前半では MOMI 超 mini にて試験を行っていたが、後半では、大量合成試験のために、MOMI 超 mega を用いた。この試験における、XRD 分析および TEM の撮像結果を以下に示す。

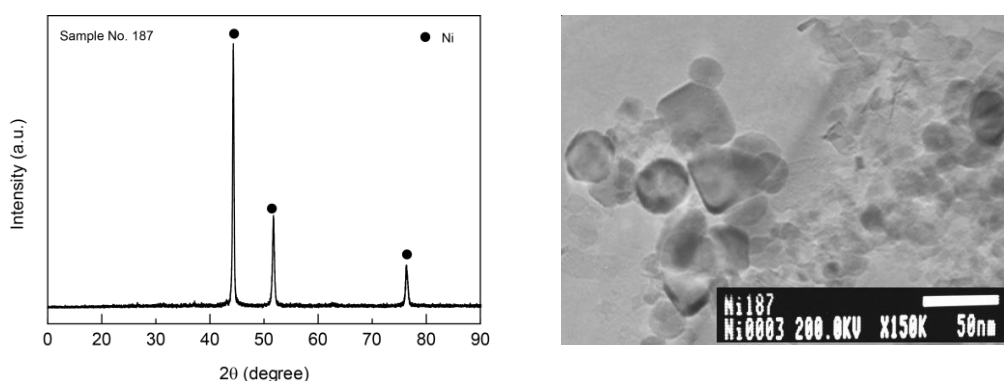


図 6 酢酸ニッケル原料における生成物の XRD(左)と TEM 像(右)

XRD の 3 本のピークは全て金属ニッケルによるものである。この図より、良好に金属ニッケルが生成し、粒径も 50nm 程度であることがわかった。

一方、実際のナノ粒子製造においては、以下のように還元剤として気体の水

素を用いる選択肢もある。

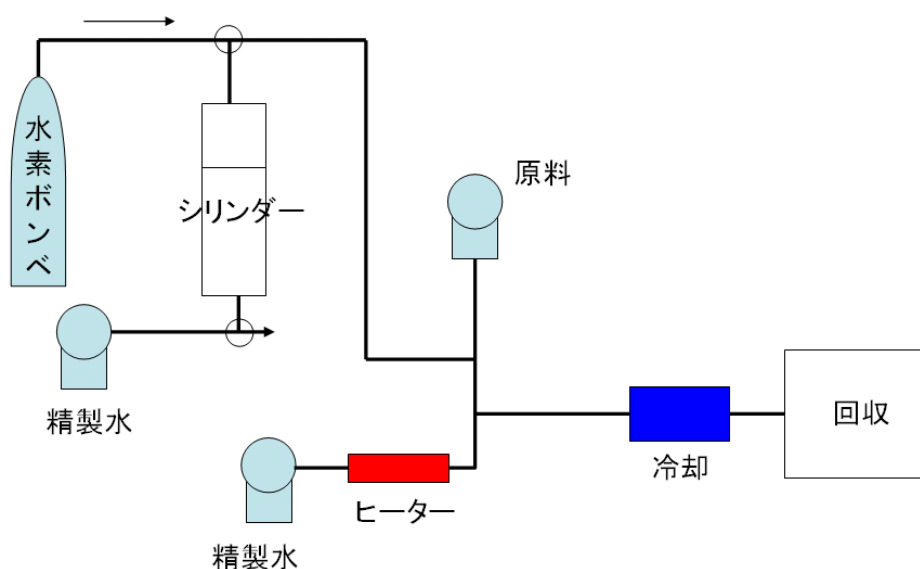


図7 水素ガス投入試験のフロー図

この実験にて得られた XRD の結果を以下に示す。水素ガスを用いても、ニッケル単相の生成物が得られることが、この図より確認できた。

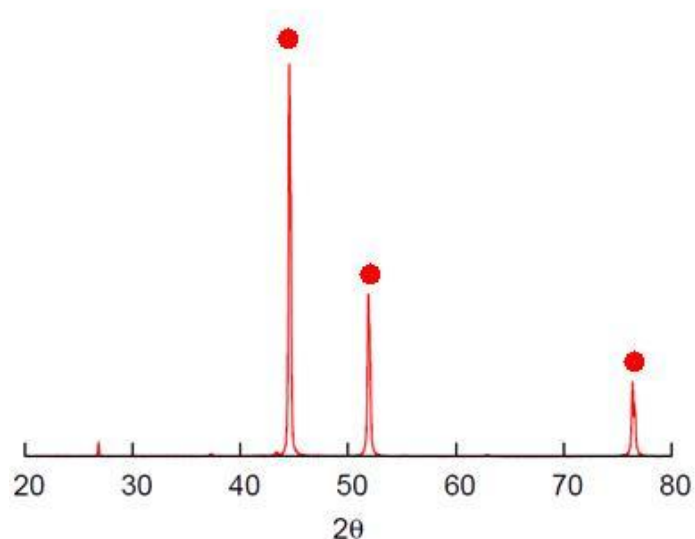


図8 水素ガス還元による生成物の XRD

2-1-4 原料の検討と大量合成

酢酸ニッケルを用いた場合は、大量合成の効率、および閉塞しやすいという課題があった。実用化にあたっては、別の原料を検討することも必要である。このため、初めの年度で検討したいくつかの原料のバッチ還元実験を参考にすることにより、合成効率の向上を狙う試験を行った。

大量合成の実験においては流量が多くなるため、生成ニッケルが管内に蓄積するのを防ぐ手段として、内部に親和性を低下させる処置を施してある。その結果、生成したニッケルは下流へと流れやすくなった。また、修飾剤もこの合成において投入している。このようにして得たサンプルの XRD と TEM による分析結果を以下に示す。これらの結果により、単相かつ 50nm 程度の粒径の修飾ニッケル粒子が合成できることが明らかになった。

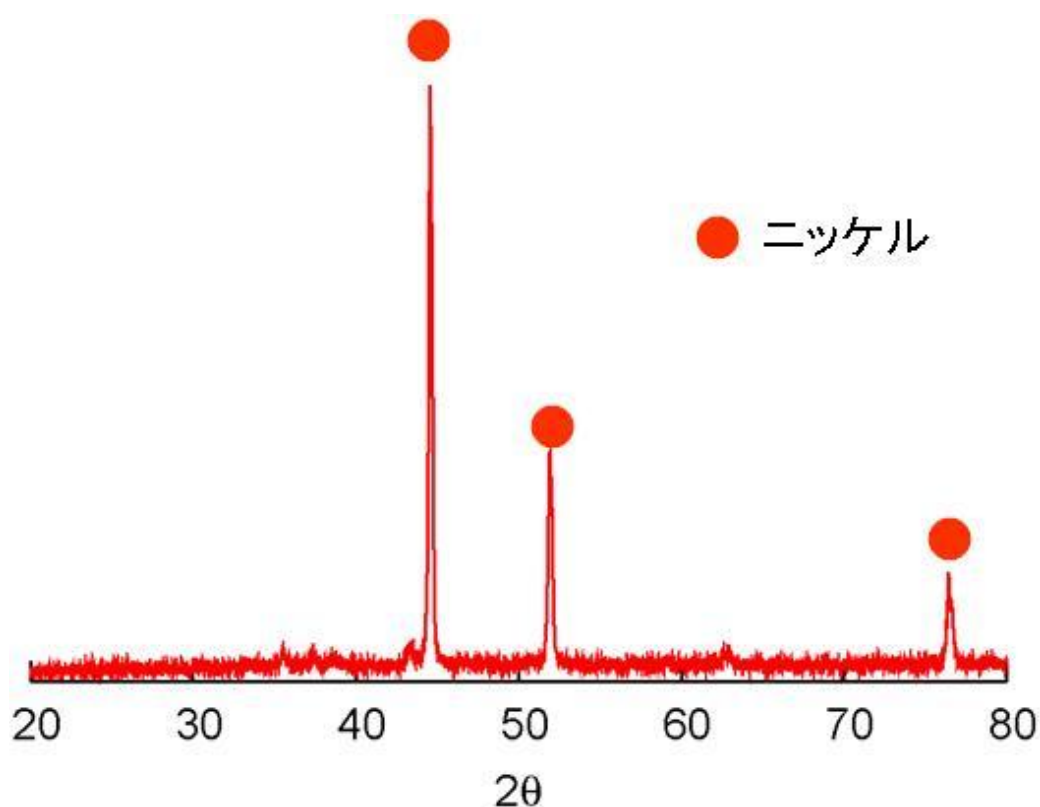


図9 ニッケル粒子の XRD

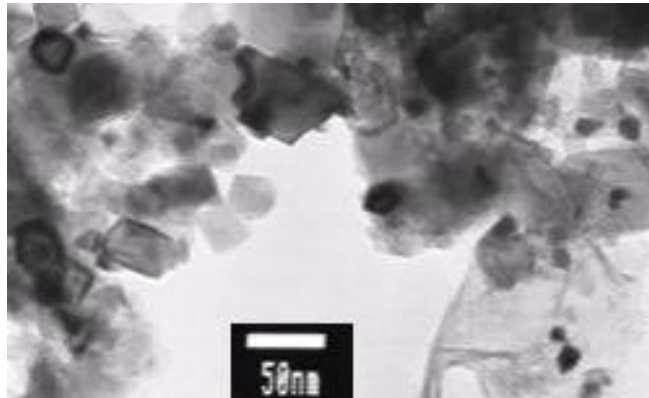


図 10 ニッケル粒子の TEM 像

これまで蓄積してきた実験条件を元に、還元剤のモル分率と、合流部における温度に対して、2次元マップを作成し、合成が良好な領域を示した図を作製することができた。ここでは省略するが、明らかなのは、合成に有利な実験条件として、還元剤/水比がある程度以上必要ということである。また、温度が低い条件では、反応速度の観点より、還元反応が十分に進まない一方で、温度が高い場合は、酸化物生成が起りやすくなる。このため、最適な温度領域の上下限が存在することになる。バッチ実験においては、より低温でもニッケルが単相で生成する結果が得られている。これは、バッチ実験は数時間といった長時間かけて合成しているためである。

今回、ユーザー評価用のニッケル粒子は、エチレングリコールに分散させて試験を行うため、有機修飾を施して合成を行った。ここで得られた TEM の写真と XRD を以下に示す。この条件でも、50nm 程度の単相ニッケルであることが確認された。

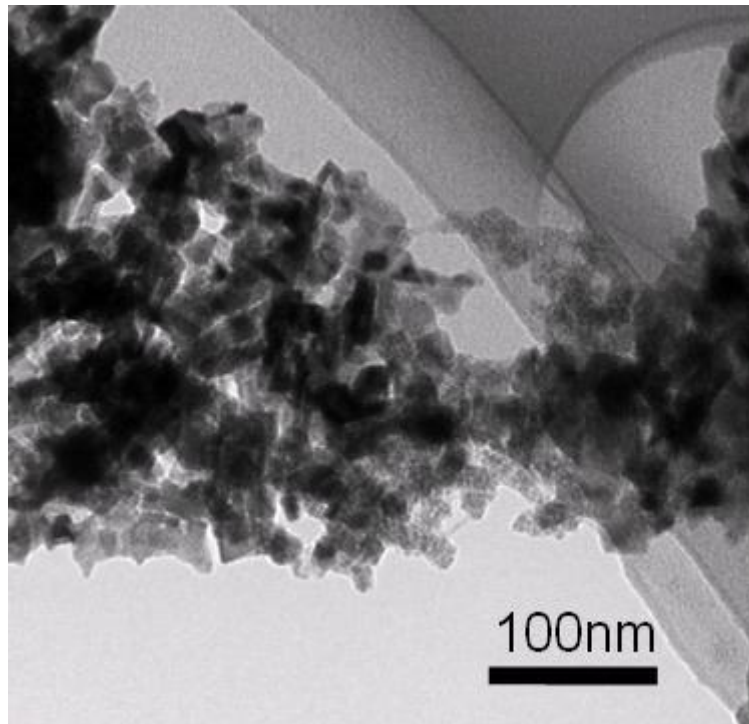


図 11 修飾ニッケル粒子の TEM 像

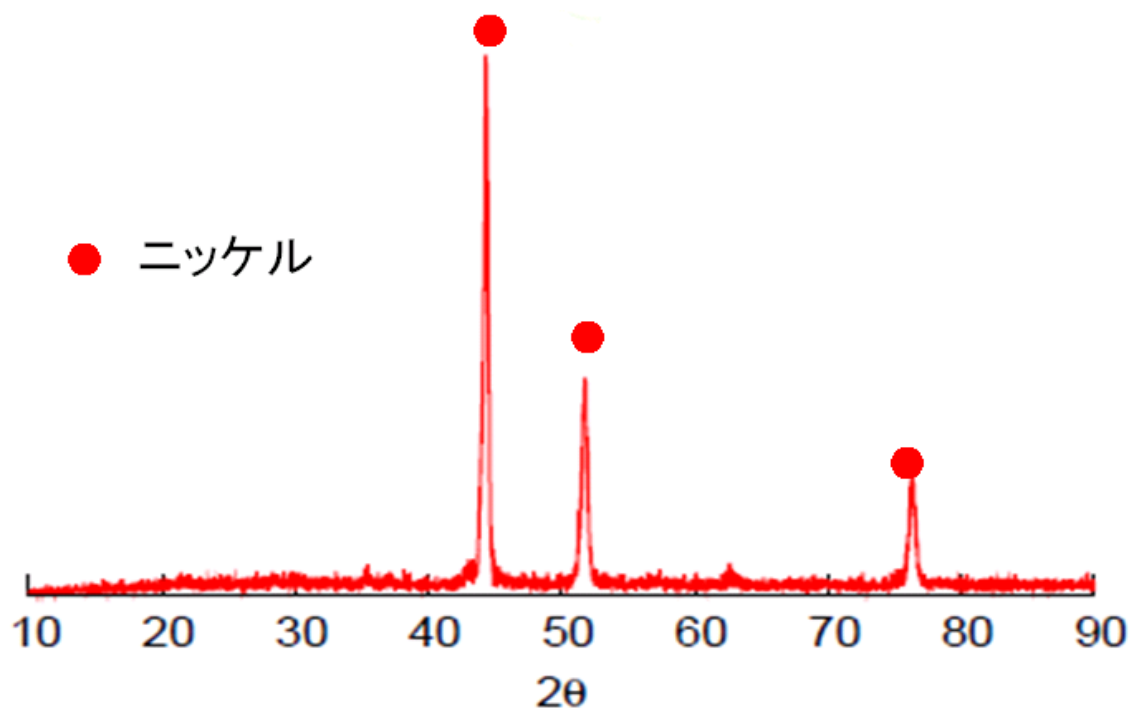


図 12 修飾金属ニッケル粒子の XRD

今回の合成においては、目標であった 1kg/日を超過する条件で定常的に行うことができた。実用化段階においては、50kg/日であり、ここに至るまでの大きな障壁は存在しないと考えられる。

2-1-5 サンプルの分離精製

今回分離精製を行った水酸化ニッケル及び金属ニッケルの分離精製について概要を述べる

水酸化ニッケルサンプルの後処理には固液分離、洗浄、濃縮、溶媒置換の工程がある。サンプルには修飾剤の投入方法に違いのある複数のサンプルが含まれる。このうち、有機相を含む複数の相に分かれるサンプルは、精製に注意が必要となる。それ以外のサンプルは水相と沈殿相に分かれている。固液分離工程では、相分離においていくつかのプロセスを経た後、濾過を行う。濾過に5cのろ紙を用いて吸引濾過をした。次に洗浄を行う。洗浄後、ロータリーエバポレータに入れて濃縮と行い、エチレングリコールを加えて置換することで最終サンプルとした。

一方、ニッケルのサンプルであるが、作製したサンプルを固液分離し、洗浄後、ロータリーエバポレータにてエチレングリコール溶媒に置換した。置換の際に、一部壁面に付着し乾固してしまった粗大物を除去するため、350メッシュ・45 μm 径のふるいにて除去した。除去後2日間静置し分散具合を観察した。2日間静置後の写真を下図に示す。



図 13 二日間静置後のサンプル外観

ニッケル粒子は一部沈殿しているが、2日間経っても分散状態を維持していることが分かった。沈殿した粒子と浮遊粒子の違いを調べるため走査型電子顕微

鏡 (SEM) 画像を撮影した。下図にサンプル沈殿部と浮遊部の SEM 画像を示す。浮遊物は 50 nm 程度の粒子であることが分かる。

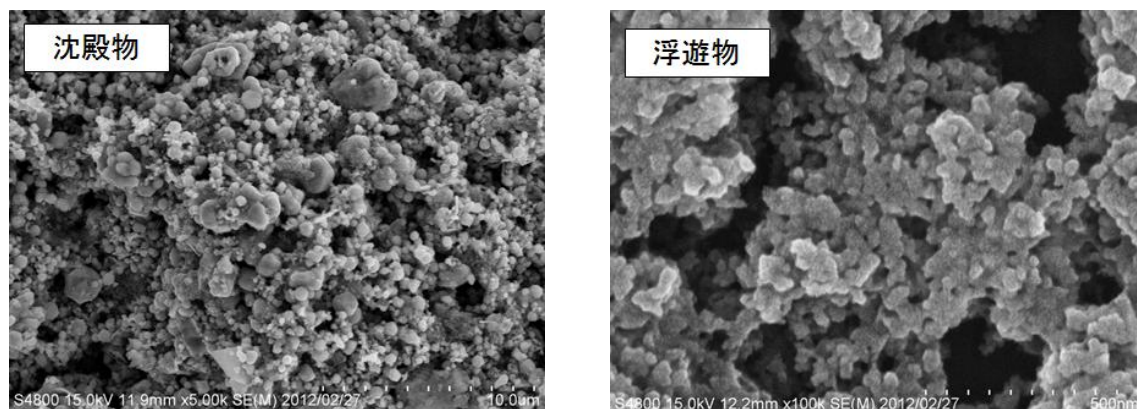


図 14 ニッケルサンプル SEM 画像 (左：沈殿物、右：浮遊物)

作製したエチレングリコール分散液のニッケル濃度を測定するため EDTA にて滴定した。全体のニッケル濃度は 8.02 wt%であった。

2-1-6 ニッケルナノ粒子サンプルのユーザー評価

今回合成した、ニッケル分散液をユーザー2社に評価していただいた。

A社

- ・導電性ペーストとして使用する際、銀ペースト等との性能比較（コストだけではなく導電性などの性能）
- ・ナノ粒子になることでの熱伝導、光学特性、磁気特性などの知見
- ・カタログに載っている程度の情報は必要
- ・超臨界水を用いることの優位性を明確に
- ・どのようなプロセスで配線を形成するのか？
- ・配線の膜厚、抵抗率の値が必要

サンプルに対して定量的なデータが欲しいという点であるが、多くの特性については測定するのが容易であり、今後サンプルの優位性を示すときに、常に提示する予定である。

B社

- ・乾燥品を希望
- ・ペースト状態だと製品製造における投入 Ni 量がわかりにくい。(乾燥品だと酸化具合などを把握しやすいとのことです。)
- ・他の超臨界装置と比べての利点
- ・製造コスト的にはどうか？
- ・製造コストが高くても、超臨界水を使うことで後工程を含めた全体としてのコストは低くならないか？(洗浄工程を省けるなどによりコスト低下の可能性)
- ・管内での液速度に違いはないか？(管壁付近の液は遅く、中央部分が早いため反応時間に違いがでないか)
- ・他の還元剤は？(ヒドラジンとか)
- ・溶媒の種類はペーストで制御しやすいものが望ましい。(薄膜にした時の欠陥がおきにくい溶媒)
- ・分散性は非常に良い

分散性が良好とのこと、付加価値が高いことを再確認できた。形態についても、乾燥品を作成するのは容易であるので、ペースト品と共にサンプルを作成したいと考えている。また、コストについても、前述のように現在の 1kg/日をさらにスケールアップすることは十分可能であるので、コストダウンは十分対応できると考えられる。

2-2 プロセスの構築および実証機の改良

。

2-2-1 実証機の製作

実験機 (MOMI 超 mini) で金属ニッケルが合成できることが確認できたので、量産性を検討するために実証機 (MOMI 超 mega) の製作および実証機での金属ニッケル合成を検討した。

実証機の基本設計仕様 30MP a 450°Cとした。



Ni 合成用実証機 (MOMI 超 mega)

2-2-2 実証機の改良

2-2-1 項の実証機に下記のような設備の追加または改良のための開発を実施

①マグネット式カハル機付きシリンダーの製作

スラリー状態の原料液を攪拌及び高圧送液が可能であることが確認ができた。

実用プロセスとしては、これを2連とし、順次交代使用することで連続供給を可能とする構造が必要である

②再加熱ヒーター及びその制御の改良

当初の水熱合成用の加熱水温度仕様は450℃であったが、MAX加熱600℃を達成した。

③自然循環式交換器

実証機に増設の結果、直接強制熱交換よりは効率やや落ちるも、粒子による閉塞回避等が構造上可能となるため、大型機商用機を視野に入れた場合には必要となってくるものと考えられる。

④充填排水の循環利用装置

実証機回収ユニットのシリンダーに充填する加圧用の精製水は、使い捨てで行ってきた。コスト削減の上で、再利用を考慮し、これを増設改造。この改造によって、実際の合成における操作性は大きく向上した。

⑤混合器の改良

原料と還元剤を含む予熱水を、高い反応固効率で、かつ生成物の閉塞を回避しつつ混合するための混合器の形状について、様々な改良を行った。この改良検討は一定の効果が得られたものの、途中から原料を水酸化ニッケルに変更したことから、混合器形状の制約は従来に比べて大きく減少し、解決へと結びついた。

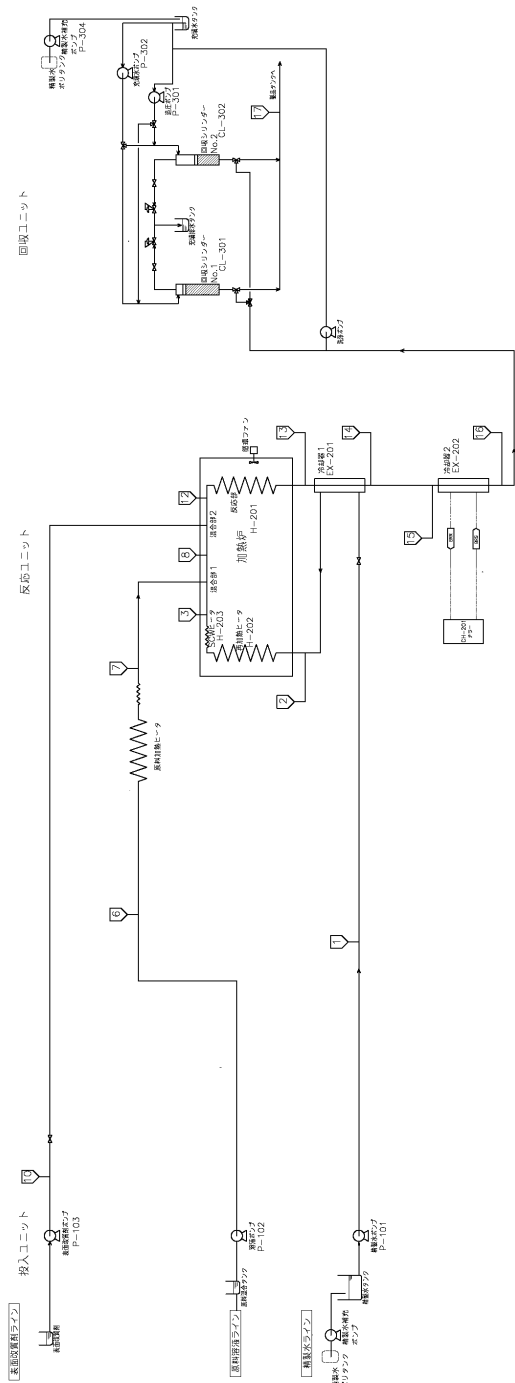
⑥ダイアフラムバルブの開発

ダイアフラムバルブは、エアーによりダイアフラムシートを駆動して開閉を行うバルブである。従来のボールバルブのメンテナンス性の問題を解決し、水熱合成実圧力対応用のダイアフラムバルブを開発した。

平成 23 年度終了時点での実証機装置全体の構成

今年度までに行った、全ての改良結果を比較したものを、以下の図に示す。

平成21年時点



平成23年度終了時点

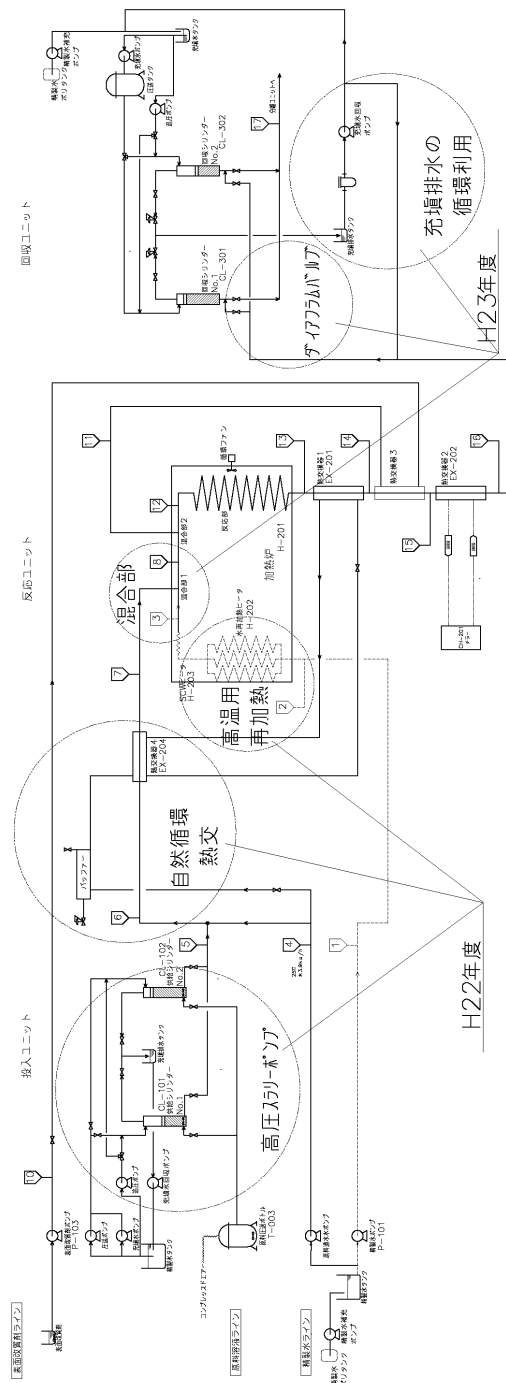


図 2-2-2-1 装置全体の構成

2-2-3 実用機の仕様条件の確立

前節で示したように、本年度において、基本的な問題は解決し、100g/hを超過する合成条件もうまく機能していることがわかった。商業ベースに乗せるために、さらに数十倍のスケールアップを目指す必要があるが、そのための物質循環、エネルギー循環等コストに反映する事項を考慮する必要がある。この点については、今まで行ってきたスケールアップ試験の結果を多角的に考察し、スケーリングファクターを検討した結果、現在の50倍のスケールアップにおいて、技術的に大きなハードルは見当たらないとすることができる。

もう一つコストに関与する点として、易メンテナンス性が挙げられる。これまで、配管の閉塞が最大の問題となっており、様々な検討を行ってきたが、この問題は今年度、原料をニッケル塩から水酸化物に変更することが、大きなブレークスルーとなり、実用化へと道を切り開くことができた。**2-1-6**節で示したように、ユーザーの評価も上々であったことから、今後は実用化のためのスケールアップに着手する予定である。

第3章 全体総括

(1) 合成サンプルについて

実用化に必要な目標を達成することができた。それを以下に列挙する。

- ・ 大量合成の達成。水酸化ニッケル原料を用いることによって、1kg/日を超える合成条件で、継続的に生成することができた。
- ・ 生成物の品質は、酢酸ニッケル原料の場合と同様に、水酸化ニッケル原料でも、XRD 分析において、単相のニッケルであることを確認することができた。
- ・ TEM の撮像により、生成物は 50nm 程度のナノ粒子が生成していることがわかった。
- ・ 生成したニッケル粒子を分離し、エチレングリコールに懸濁することにより、分散性の良好なナノ粒子のサンプルであることが確認できた。
- ・ 実験機である超臨界水熱ナノ粒子合成装置をもちいて合成条件を検討することにより、酸化ニッケル、水酸化ニッケルのナノ微粒子作成の作りわけをすることが可能であった。
- ・ 水酸化ニッケルナノ粒子については、合成したサンプルから実際にキャパシタ電極を作成することにより、良好な性能を発揮することがわかった。

(2) 装置開発について

大量合成のための改良を行い、テスト、および実際の合成実験に対して使用した。以下に列挙する。

- ・ マグネット式カハル機付きシリンダーの開発により、スラリー状原料でも、高圧送液が可能となった。
- ・ 水熱合成用の加熱水は MAX600°C まで可能とした。

- ・ 自然循環式交換器により、微粒子を含む流体からの熱回収を可能とした。
- ・ 充填排水の循環利用については、問題なく動作し、実験者にとっても以前に比して極めて扱いやすくなった。
- ・ 混合器の改良については効果を確認できたが、原料を水酸化ニッケルにすることで、従来のような混合器に対する制約が大幅に緩和された。
- ・ ダイアフラムバルブは、耐久試験をクリアし、合成に用いている実験装置へ適用しても、問題なく動作していることを確認した。

(3) 実用化に向けて

今回作成したニッケル粒子をユーザーに評価していただき、分散性の良好であるとの評価を得ることができた。サンプル自身については、後処理方法も規格化することで定常的にサンプルを作製することが可能である。

これらの成果により、実用化への見通しを立てることができた。今後は現在の手法を改良し、更なるスケールアップを通じたコストダウンを行うことで、事業化を行っていきたいと考えている。

この印刷物は、印刷用の紙へリサイクルできます。