研 究

マイクロ波照射下均一沈殿法による酸化銅粒子の生成

伊納 義孝^{☆1}, 小澤 正邦^{☆2}, 加藤 亮二^{☆2}, 籠橋 章^{☆1}^{☆1} 高砂工業株式会社, 〒509-5401 土岐市駄知町 2321.^{☆2} 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター, 〒507-0071 多治見市旭ヶ丘 10-6-29.

Synthesis of CuO Powder by Homogeneous Precipitation Process under Microwave Irradiation

Yoshitaka Ino^{☆1}, Masakuni Ozawa^{☆2}, Ryoji Katoh^{☆2} and Akira Kagohashi^{☆1}^{☆1} Takasago Industry, 2321 Dachi-cho, Toki 509-5401, Japan.^{☆2} Ceramic Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29 Asahigaoka, Tajimi 507-0071, Japan.

Received June 7, 2010

SYNOPSIS

We investigated the morphology of CuO powders synthesized by three processes: homogeneous precipitation, homogeneous precipitation under microwave irradiation, and heat treatment of precursor at 600°C. Homogeneous precipitation process was applied to a mixed aqueous solution of copper precursor complex, which was obtained from copper nitrate and hexamethylenetetramine. The 2.45 GHz microwave irradiation to a precursor solution induced the formation of CuO powders with special morphology at 95°C in aqueous solution. Also the rapid formation of CuO from precursor by microwave was revealed in comparison with the processes without microwave irradiation.

KEY WORDS

microwave, copper oxide, homogeneous precipitation, powder

1 緒 言

酸化銅(CuO)微粒子の合成では, 薄膜, セラミック原料粉や触媒原料などの用途によりさまざまな形態や粒度の材料が必要となっている。工業的に安価な溶液法により繊維状, 棒状, ナノ粒子などの形態制御の研究がなされている¹⁻⁹⁾。Yangら²⁾は様々な形態の粒子が生成する可能性を指摘し, Zhangら³⁾やChenら⁴⁾は界面活性剤存在下水系でシャトル状粒子や花卉状の形状の合成例を報告している。Leungら⁷⁾はヘキサメチレンテトラミンを用いた均一沈殿法で酸化銅を合成し, さらにLinagらやWangらはマイクロ波を照射した条件での酸化銅ナノ粒子合成を報告している^{8,9)}。本研究では, 酸化銅の形態の特異性を引き出すことをねらって, 常圧での水系合成のひとつとして有用な均一沈殿法において粒子生成へのマイクロ波照射する効果を調べる。マイクロ波照射すると特異な反応促進効果や反応条件の低温化などの効果があるとされ, 化学反応に応用することによりさまざまな材料の創成の可能性があると期待されている。また, 他の加熱方法として, 前駆体粉末を電気炉により大気中で加熱することでこれらの粉末の形状を比較し, マイクロ波加熱均一沈殿法の特徴を調べた。

2 実験方法

2.1 試料の作製

出発原料として硝酸銅三水和物(99.5% 米山薬品工業(株)製, 以下硝酸銅とする), 沈殿剤としてヘキサメチレンテトラミン(99% 和光純薬工業(株)製, 以下HMTとする)を用いた。蒸留水0.5 dm³に硝酸銅7.01 g (0.05 mol/l), HMTの72.3 g (0.3 mol/l)として, 両者のモル比1:6の割合でHMT及び硝酸銅をそれぞれ別に入れスターラーで30分攪拌した。硝酸銅水溶液を攪拌しながらHMT溶液をこれに加えてさらに1時間攪拌した。沈殿物をろ過し60°Cで24時間乾燥させ前駆体を得た。原料金属とHMTの混合比については, これまでの著者らの検討例を参考にした¹⁰⁾。

次に, 以下の異なる方法により酸化銅を合成した。上記の乾燥した前駆体を電気炉内大気中, 600°Cで1時間加熱し粉末試料を得た。均一沈殿法では, 前駆体を含む水溶液を還流器付き丸底フラスコ内に入れマントルヒータを用いて約5°C/分で昇温し95°Cに達した後3時間保持し沈殿を得た。この沈殿物をろ過, 水洗した後, 110°Cで24時間乾燥することで粉末試料を得た。マイクロ波照射均一沈殿法による合成実験は

以下のように行った。前駆体を含む水溶液を四国計測社製マイクロ波合成装置に置いた還流器付きの丸底フラスコに入れ、2.45 GHzのマイクロ波を照射した。照射により温度上昇があるのでその温度を入力電力制御方式により95℃に保持した。温度保持中におけるマイクロ波は、連続照射状態(ON/OFF制御でなく)で入力フィードバックされている。保持時平均消費電力は108 Wであった。沈殿物をろ過し、110℃で24時間乾燥させ、粉末試料を得た。

2.2 試料の評価

生成物の結晶相の同定を粉末X線回折装置(XRD, Rigaku Rint2000)で行った。測定には管電圧40 kV、管電流40 mAの条件で発生したCuK α 線を用いた。生成粒子の形態は走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL JSM-7000F)を用いて観察した。生成粒子の平均粒径はSEM写真によるものである。

3 結果と考察

3.1 前駆体の生成

硝酸銅溶液からHMT添加による沈殿生成がみられたのでこの反応前駆体を単離した。そのXRD図形をFig.1に示す。生成した錯体のXRD図形はJCPDSデータからCu₄(NO₃)₂(OH)₆相(JCPDS74-1749)と判断される。この錯体のSEM像をFig.2に示す。結晶は板状でその微細な粒子が相互に絡み合った状

Fig.1 XRD pattern of the Cu complex precursor.

Fig.2 SEM image of a precursor powder.

態で沈殿となり、微結晶集合体の粒子となっていた。粒子内での板状結晶は厚さ50~100 nmの葉の絡み合った状態で存在し、粒子全体は平均粒径約2 μ mの粒子であった。沈殿は緑色を呈する粒子として水溶液中に分散して比較的安定なコロイド溶液状態で存在した。

3.2 熱処理により生成した酸化銅

上記の錯体を乾燥後、電気炉で600℃に加熱して得られた試料のSEM像をFig.3に示す。球状で粒径が100~200 nmの粒子が集めた約2 μ mの粉体に変化した。XRD図形においてはCuO相であり錯体の分解のため生じたCuO微粒子が凝集体となったものと考えられる。

3.3 均一沈殿法により生成した酸化銅

Fig.4(a)にマントルヒータ加熱下均一沈殿法で合成した粉末のXRD図形を示す。単相のCuOであるが、Fig.4(b)に示した電気炉加熱600℃で得られた試料よりもピークはブロードで結晶性が低かった。Fig.5にマントルヒータ加熱下均一沈殿法で生成した酸化銅のSEM像を示す。1~3 μ mの粒径で木の葉状の粒子が生成した。個々の粒子はいずれもやや平たい紡錘形状を示しているのが特徴である。この形態は、Zhangら³⁾が報告した界面活性剤存在下で水系合成で生成したシャトル

Fig.3 SEM image of CuO powder by heat-treatment of precursor at 600℃ for 1h in air.

Fig.4 XRD patterns of CuO powders (a) by homogeneous precipitation, and (b) by the heat-treatment of precursor at 600℃ for 1h in air.

Fig.5 SEM image of CuO powder by homogeneous precipitation.

Fig.6 Change of XRD patterns for precipitation heated at 95 °C for (a) 0 (Cu complex precursor), (b) 10, (c) 30, (d) 60 minutes under microwave irradiation.

形状や、Chen⁴⁾らによる共沈法での粒子の形状とよく似ている。しかし本研究の方が粒子は大きく厚い形状であった。本実験での酸化銅粒子の生成は、温度上昇にともなう前駆体の分解で溶液中に拡散した銅イオンが、HMTの分解にともなうアルカリ条件へのpH変化によって引き起こされる。95 °Cでおこる沈殿生成反応であり、通常の均一沈殿法による生成過程が推定される。

3.4 マイクロ波照射均一沈殿法により生成した酸化銅

Fig.6に、95 °Cで10～60分の各時間保持して合成した試料と前駆体のXRD図形を比較して示す。95 °C、10分保持ですでに若干のCuOのピークが見られたが、前駆体原料のピークも残っていることが確認される。Fig.7にCuO生成量と加熱保持時間の関係を示す。30分以上での保持では完全にCuOのピークのみが観測され短時間で完全なCuO相に転換することがわかる。マントルヒータでは昇温に40分程度要するので加熱される時間は長いのにに対し、マイクロ波加熱では5分以内

Fig.7 Fraction of CuO powders by homogeneous precipitation under microwave irradiation.

Fig.8 SEM image of CuO powder by homogeneous precipitation under microwave irradiation.

に95 °Cに達するという昇温の敏速性には違いがあり反応に必要な時間短縮が可能になっている。Fig.8にマイクロ波加熱60分保持で合成されたCuO試料のSEM写真を示す。径(幅)約100 nmで長さ200 nm～1 μmのトゲ棒状の突起を複数もち、全体の粒径が1～2 μmの粒子が確認された。前駆体の板状微結晶に相当する大きさでとげ状微結晶が生成しその集合体となっており、凝集粒子全体の大きさは前駆体よりいくらか小さい。上述のマントルヒータにより合成された試料は木の葉状であるのとは違い特異な形状を示した。この形状は、Liangら⁸⁾やWangら⁹⁾が報告しているマイクロ波照射下合成の粒子とも異なり本研究ではじめて見られた形状である。

このようなマイクロ波照射により生成する粒子形状が異なる機構については、銅錯体塩が溶解あるいは分散している溶液にマイクロ波を照射するとき少なくとも反応場で錯体分子がマイクロ波を吸収して反応が励起される過程が重要と考えられる。錯体が直接エネルギーを吸収する場合では、外部から熱伝導によって比較的均一に温度がかけられている場合と

異なるため、結晶の核生成が錯体の分解した部分から速やかに起こり、またその成長においての物質移動が近傍でおこるのでその生成速度が速くなる可能性がある。硝酸銅水溶液とHMT水溶液の混合物では、まず前駆体錯体が生成するがこれを加熱すると前駆体が分解すると同時に沈殿剤が分解しpHが上昇することで溶液中の反応でCuOの生成条件に達する。この化学反応自体は、マイクロ波照射下でも同じであると考えられるが、マイクロ波の場合は錯体の微結晶の形態を維持したまま、マイクロ波加熱による局所反応場が生じていることが考えられる。その際、部分的に溶解した銅イオンと水酸物イオンの反応が、元の錯体粒子の形状が崩される前にその近傍で起こるとすると、錯体の凝集性を維持した酸化銅が生成する可能性がある。一方、マントルヒータ加熱均一沈殿過程では、錯体の溶解が起こった後、別の場所で核生成と成長が比較的ゆっくり起こるため、元の形骸を残すことなく木葉状粒子へ成長すると考えられる。形態制御におけるマイクロ波照射効果とその機構の詳細の解明については今後の課題である。

4 総 括

硝酸銅水溶液とHMT水溶液の混合物にマイクロ波照射による加熱ならびにマントルヒータによる外部加熱によって低温で酸化銅粒子の合成研究を行った。マイクロ波照射による加熱では、原料水溶液を加熱することにより複数のトゲ状の突起を持った酸化銅が合成された。マントルヒータによる外部加熱では木の葉状の酸化銅粒子が得られた。一方、前駆体粉末を電気炉により加熱することにより球状の粒子が集合した粉末が得られ、同じ出発原料から加熱方法を変えることで様々な形状制御が可能になることがわかった。とくにマイクロ波を用いた均一沈殿法での合成においては100℃以下の水溶液で特異形状粒子が30分以内で敏速に生成することを見出した。

謝 辞

本研究の内容は、平成21年度粉体粉末冶金協会秋季大会一

般セッションにて発表された。研究の一部は文部科学省都市エリア産学官連携促進事業「環境調和型セラミックス新産業の創出」の支援により実施した。

文 献

- 1) R. Rodriguez-Clemente, R. Serna, M. Ocana, and E. Matijevic: "The relationship of particle morphology and structure of basic copper (II) compounds obtained by homogeneous precipitation", *J. Cryst. Growth*, **143**(1994)277-286.
- 2) R. Yang and L. Gao: "Novel Way to Synthesize CuO Nanocrystals with Various Morphologies", *Chem. Lett.*, **33**(2004)1194-1195.
- 3) Y. Zhang, S. Wang, X. Li, L. Chen, Y. Qian, and Z. Zhang: "CuO shuttle-like nanocrystals synthesized by oriented attachment", *J. Cryst. Growth*, **291**(2006)196-201.
- 4) D. Chen, G. Shen, K. Tang, and Y. Qian: "Large-scale synthesis of CuO shuttle-like crystals via a convenient hydrothermal decomposition route", *J. Cryst. Growth*, **254**(2003)225-228.
- 5) Z. Hong, Y. Cao, and J. Deng: "A convenient alcohothermal approach for low temperature synthesis of CuO nanoparticles", *Mater. Lett.*, **52**(2002)34-38.
- 6) J. Zhu, D. Li, H. Chen, X. Yang, L. Lu, and X. Wang: "Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method", *Mater. Lett.*, **58**(2004)3324-3327.
- 7) D. Leung, A. Djurisic, Z. Liu, M. Xie, J. Gao, and W. Chan: "CuO nanostructures prepared by a chemical method", *J. Cryst. Growth*, **282**(2005)105-111.
- 8) Z. Linag and Y. Zhu: "Microwave-assisted Synthesis of Single-crystalline CuO Nanoleaves", *Chem. Lett.*, **33**(2004)1314-1315.
- 9) H. Wang, J. Xu, J. Zhu, and H. Chen: "Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation", *J. Cryst. Growth*, **244**(2002)88-94.
- 10) M. Ozawa, R. Onoe, and H. Kato, "Formation and decomposition of some rare earth (RE=La, Ce, Pr) hydroxides and oxides by homogeneous precipitation", *J. Alloy. Compods.*, **408**(2006)408-412.