



マイクロリアクターを利用した高機能微粒子材料の製造

Production of Fine Particle Materials with High Performance by Microreactor

前 一 廣

Kazuhiro MAE

京都大学工学研究科化学工学専攻 教授

Professor, Department of Chemical Engineering, Kyoto University, JAPAN

抄 録

マイクロ空間での混合は、急速混合と精密拡散制御という2つの概念に分類される。本論文では、ナノ粒子を設計するための方法論をこれらの混合概念に基づいてまとめた。まず、精緻混合の一例として二重管型マイクロリアクターによるTiO₂合成例を示し、核生成と粒子成長場を分離可能であることを示した。次に、核形成過程を厳密に制御することを目的に、我々が独自に開発したマイクロミキサー、K-Mミキサーを紹介し、これを用いた金属、有機物それぞれの単分散ナノ粒子の製造、コアシェル粒子合成、合金触媒粒子合成、MOFの高効率合成結果を例示し、マイクロミキサーがナノ粒子設計の強力なツールになることを示した。最後に、マイクロリアクターの生産技術としての利用方法、今後の生産技術での位置づけに関して議論した。

ABSTRACT

Mixing in micro space is categorized into two concepts: rapid mixing and precise diffusion control. In this paper, the methodology for designing nanoparticles was summarized based on these mixing concepts. First, the synthesis of TiO₂ nano-particles by double-tube microreactor developed was introduced. It was shown that a precise diffusion control by designing a micro space had a significant effect for individual strict control of nucleation and particle growth processes. Next, the micro mixer, so called K-M mixer, was introduced as a typical micro mixer for strict control of nucleation process. The performance of K-M mixer on the processing of nanoparticles was demonstrated by introducing several examples; production of monodisperse nanoparticles of metal and organic matter, core-shell particle synthesis, alloy catalyst particle synthesis, high efficiency synthesis of MOF, and so on. The results shown here clearly indicate that microreactor technology will be a powerful tool for nano-processing. Finally, I discussed how to use the microreactor as a production technology.

1 はじめに

微粒子は、様々な産業分野における化学工業製品の材料として幅広く用いられており、産業界において必要不可欠なものとなっている。特に、微粒子の小サイズ化や単分散化なども重要な課題となってい

る。このような高機能化を達成するためには、特に微粒子製造プロセスにおける粒子形成工程を強化する技術開発が望まれている。

粒子形成の主な方法の分類を表1に示す。微粒子を生成する方法は、大きく分けてブレイクダウン法とビルドアップ法の2つに分類される。この中で、

表1 微粒子製造の分類
Table 1 Classification of fine particle production method.

Concept	Phase	Method
Break down	Solid	Milling
	Liquid	Precipitation Desolvation
Build up	Gas	Evaporation Condensation
		Gas phase reaction

ビルドアップ法は、気相や液相の原料から過飽和度や中和反応などを介して微粒子を形成する方法である。その典型例が晶析である。ブレイクダウン法またはビルドアップ法のいずれを選択するかは、原料形態、目標とサイズに加えて、工程の煩雑さ、エネルギー消費量、量産化、純度などの生産性及び品質の観点から決められる。両者はそれぞれ長所欠点を併せ持つ。ブレイクダウン法では、高濃度な微粒子を一度に製造できるが、到達サイズの限界値が大きく多分散となってしまうという問題がある。到達サイズをナノメートルレベルまで小さくするためには、過剰な分散剤を添加したり、過大なエネルギーをかけながら長い処理時間を費やしたりして微細化を行う必要がある。また、これに対応する粉碎分散装置も数少ない。一方、ビルドアップ法は、気相や液相から形成するという原理から比較的小サイズの微粒子を生成することが可能である。特に液相法では、溶媒や分散剤の選定など適切な処方によって気相法より制御しやすいとされている。

このような背景から、近年、微粒子サイズや分布の精密制御を狙いとして、ビルドアップ法による液相粒子製造が盛んに行われている。しかしながら、今後は粒径制御に加えて表面電位の均一性や結晶多形制御、合金構造制御などのプラスαの特性付与を目指すことが求められる。このためには、瞬時に起こる核生成の非平衡速度過程を厳密に制御する

ことがポイントであり、バッチでは対応できない領域である。この核生成過程を厳密に設計する装置の一候補としてマイクロリアクターが考えられる。ここでは、筆者がこれまで実施してきたマイクロリアクターを利用した各種粒子製造に関する研究を紹介し、その可能性を示したい。

2 マイクロリアクターとは

マイクロリアクターの特徴は、その流路の小ささに起因して、(1) 高速混合、(2) 高速熱交換、(3) 高速、精緻拡散、(4) フロー精密制御といった優れた機能を利用できる可能性を有している。これを半定量的に相対値で示したものを表2に纏めた。各物理量のスケーリング効果を見ると、空間が小さくなるにつれて、そのバランスが大きく異なり、単にサイズを小さくするだけでマクロ空間とは異なる状況を作りだせる。特に、拡散/対流、伝導伝熱/対流伝熱、界面張力/対流はけた違いに大きくなり拡散混合時間、伝熱時間が圧倒的に短くなることを示している。一方、比表面積が大きくなるということは壁面と流体の相互作用の影響が大きくなっていくことを意味している。このように、マイクロ単位操作は、以上の物理量のバランス変化を積極的に利用した操作に利点を見出すことがポイントであることを示している。

さて、マイクロのスケーリング効果が甚大であることは判ったが、この効果をどのように微粒子製造に具体化していけば良いかを考える必要がある。筆者は、マイクロ流路を用いた操作を論理的に遂行していくための基本的な考え方として、マイクロ流体セグメントという概念を提案し (Aoki N. et al., 2004), それに基づいて各種マイクロミキサー、リアクターを開発してきた。微粒子製造を考えた場合、上述のように、核生成の厳密制御が肝になるので、表3のような流体混合形式が考えられる。一つ

表2 輸送特性のスケール効果
Table 2 Scaling effect of transport properties.

Transport properties	nm	μm	mm	m
Specific surface area (L ⁻¹)	10 ⁹	10 ⁶	10 ³	1
Viscous force / Inertial force (∝L ⁻²)	10 ¹⁸	10 ¹²	10 ⁶	1
Interfacial tension / Inertial force (∝L ⁻³)	10 ²⁷	10 ¹⁸	10 ⁹	1

表3 マイクロ混合の分類

Table 3 Classification of micro mixing.

Mixing type	Purpose	Method
Forced contact of fluid segment	Rapid mixing	Sprit and recombination Convective vortex
Static contact via interface	Diffusion control	Continuous layer flow Micro slug flow

は、小さな流体セグメントに立脚した迅速混合による方式、もう一つは、マイクロ流路内では層流となることを利用して精緻に拡散混合し濃度分布をコントロールする方法である。次に、これに基づく基本操作を具体的なナノ粒子製造事例とともに示す。

3 マイクロ精緻混合操作による微粒子製造

上述のように、マイクロ空間の精緻な流れを利用して相互拡散速度から反応器内の濃度分布になるよう設計操作し、核生成、粒子成長を制御できる可能性を秘めている。ただ、マイクロ流路内での微粒子製造で解決すべき課題として、粒子の管内壁への付

着、閉塞回避、メンテナンスの簡便性が挙げられる。これらを実現する手段として、固体壁ではなく、流体でマイクロ空間の壁を形成するという発想で、二重管型のリアクターを提案してきた (Takagi M. et al., 2004)。これによって、1) 外側流体に反応物質を溶解させ拡散によって核生成速度を制御、2) 外側流体の温度分布を精密に制御し流体壁を通じて反応速度を厳密に制御、3) 生成した微粒子の管壁への付着を防止という機能を全て満足することができる。図1に示すような二重管からなる反応器を製作し、チタニアの微粒子の製造を試みた。外側はパイレックス管で内径3mm、内側はSUS304製のチューブで外径1.6mm、内径307μm、607μm、878μmの3種類を用意し、外管には水とイソプロパノールを1:2の割合で混合した溶液を、内管には1 vol%のチタニウムイソプロポキシド (TTIP) を含むオクタノール溶液を流して実験した結果、図2に示すように、キャピラリー内径の増加とともに粒子径を単分散状態を維持しつつ増加できることを示した。また、キャピラリー内径とチタニア微粒子平均径は直線関係にあることも判り、本反応器方式で核生成領域 (上流)

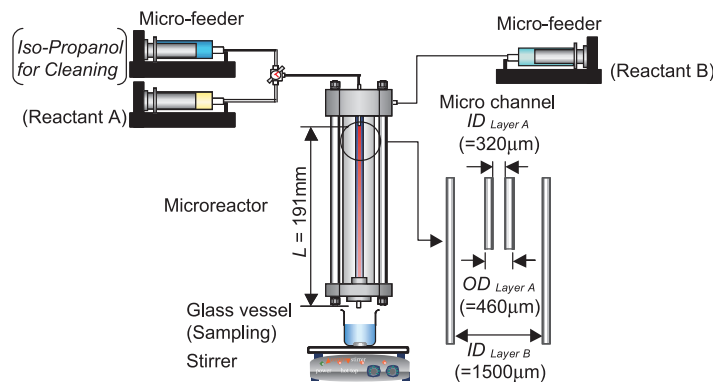


図1 二重管マイクロリアクター装置
Fig. 1 Equipment of dual pipe microreactor.

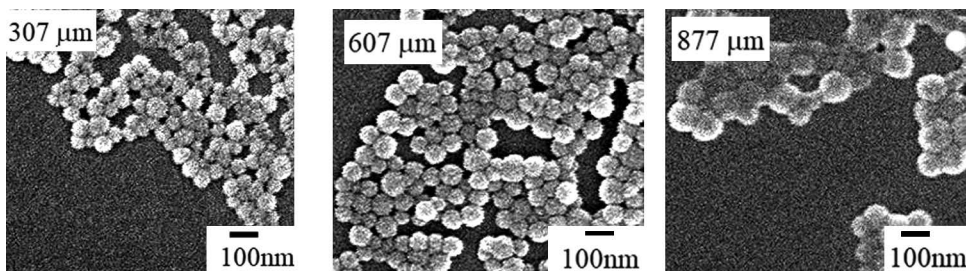


図2 内管径によるチタニア粒子径の制御
Fig. 2 Control of titanium oxides particle size by inner pipe diameter.

と粒子成長領域（下流）を界面への物質流束制御で分離できることが示されている（Nagasawa H. et al., 2007）。

このリアクターは例えば、バッチ反応器のフランジ部に多数本立てて、核生成チャンネルとして利用しセミバッチで均一なナノ粒子を供給してセミバッチ反応器内で熟成するというような利用法も考えられる。紙面の都合上割愛させて頂くが、上記の操作法では非平衡速度過程を厳密に制御しているため、これまで制御が困難であった準安定領域の結晶を製造することも容易であり、結晶多形の制御という今後重要になってくる粒子設計にも対応可能である。

4 迅速混合操作による微粒子製造

まず、迅速な核生成を制御したナノ粒子製造についての利用コンセプトを示す。ナノ粒子生成では、通常、核生成はある過飽和度になったときに一瞬にして起こり、そののち核生成と粒子成長が並行して

進行するため、単分散粒子を得ることは非常に難しい。しかし、マイクロ空間では、図3に示すように、数ミリ秒で一気に完全混合ができるため、均一な過飽和状態を短時間で形成させ、核生成を均一に進行させて、そののち一気に臨界核生成濃度以下にすることで、核生成のみで停止可能である。この際に適切な分散剤を混合しておくこと、均一なナノ粒子を製造できる。

このように、核生成を制御するには、混合速度が核生成速度レベルであることが大前提となる。我々は、数ミリ秒以内に完全混合できる図4に示すような中心衝突型マイクロミキサー（K-M ミキサー）を開発した（Nagasawa H. et al., 2005）。

このミキサーは3つのプレート（原料供給、混合、出口）の積層構造になっており、目的に応じて適切な混合プレートを使用するタイプに仕上がっている。混合部下部面には、放射線状に50-200 μmのマイクロ流路が8-14本配列し中心部に220-520 μmの混合ゾーンが配置されている。混合したい二つの流体を別々に隣どうしの流路に流し、中心部の混合ゾーンで流体セグメントが衝突・混合して直ちに出口プレートに流出していく構造になっている。以下、K-M ミキサーによるナノ粒子製造の一例として、ナノ顔料分散液の製造に関する試みを示す。

まず、無機ナノ粒子として白金ナノ粒子の作製例を示す（渡邊ら, 2009）。実験条件は、 $[H_2PtCl_6] = 1.9 \text{ mM}$, $PVP/Pt = 1.1$, $NaBH_4/Pt = 2.7$, $M_w = 10,000$ で、室温でK-M ミキサーに流速 10 mL/minで送液し急速に混合合成した。良好に分散した比較的球

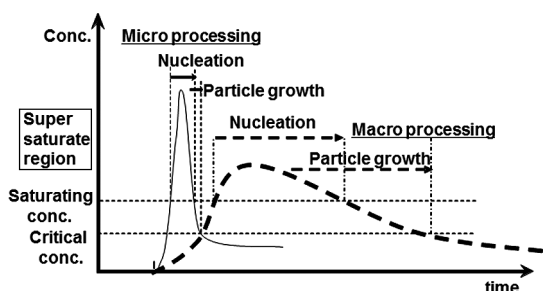


図3 瞬間マイクロ混合による核生成スキーム
Fig. 3 Scheme of nucleation by instant micro mixing.

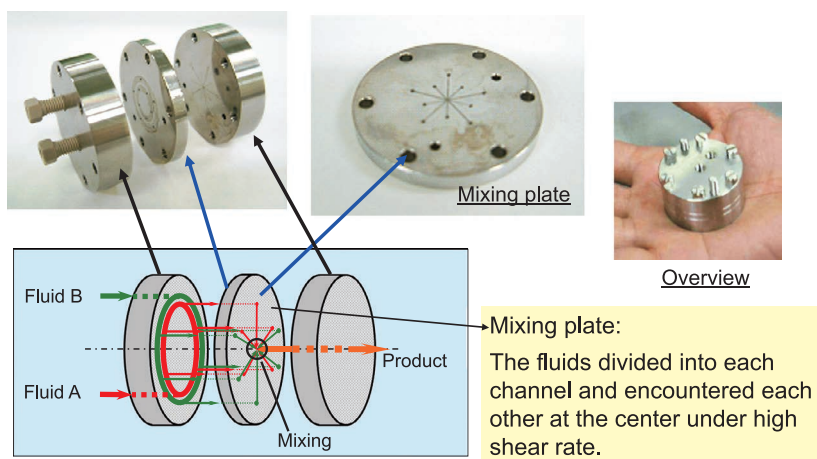


図4 マイクロミキサー（K-M ミキサー）の概観
Fig. 4 Overview of Micromixer developed (K-M mixer).

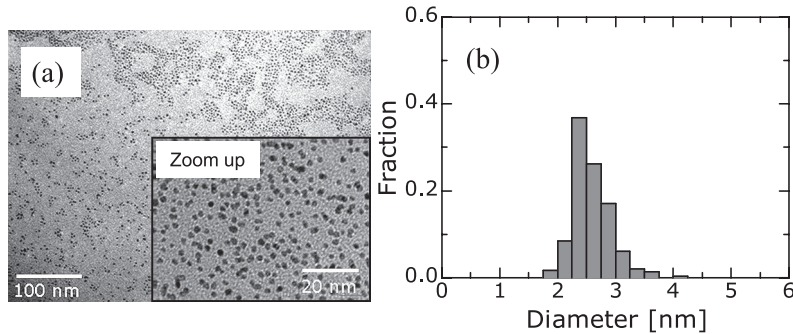


図5 (a) K-M ミキサーで作製した Pt ナノ粒子の TEM 写真, (b) 粒径分布
Fig. 5 (a) TEM photograph of Pt nanoparticles produced by K-M mixer, (b) Particle size distribution.

In micro reactor system

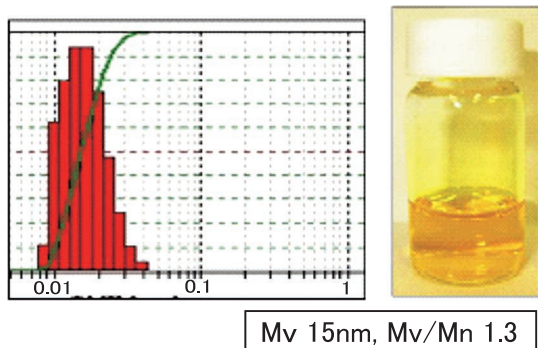


図6 K-M ミキサーで作製したナノ顔料分散液
Fig. 6 Nano Pigment solution produced by K-M mixer.

に近い形状の粒子が形成されていることが分かる (図 5a)。測定した粒子のサイズは図 5b に示すように、平均粒径 2.3 nm、標準偏差 0.3 nm とシャープな粒度分布を持つ白金ナノ粒子を形成できており、 NaBH_4 を還元剤として用いてバッチ式で行った過去の報告例 (van Rheenen P. R., 1987) と比較すると単分散度が大きく向上している。このように、本手法は金属ナノ粒子生成法として非常に有効であることがわかる。

次に有機系粒子に関する検討結果を示す。インクジェットで使用される顔料は濁って不透明であるが、これは含有される粒子径が 100 nm オーダー以上と大きいことに起因する。より繊細な印字には 50 nm 以下の粒子径が求められているものの、既往の製造法では困難な状況にある。そこで、アルカリを含有させた極性有機溶媒に有機顔料を溶解させた溶液と界面活性剤を溶解させた蒸留水を上記の K-M ミキサー内で迅速混合し、pH を瞬間的に変化させて有機顔料微粒子を析出させ保護剤で分散させる方

法を考案した (Maeta H. et al., 2006)。その結果、図 6 に示すように、バッチ法では粒子径が大きくなるために不透明な懸濁分散液になってしまうのに対し、K-M ミキサーを用いた場合には、平均粒子径 15 nm と非常に小さい透明な分散液を得ることに成功した。また、目詰まりなく連続安定運転を実証し、直径 5 cm のミキサー 1 台で年間 70 トン生産できることをパイロットプラント連続操業で確認できており、精緻に核生成を制御できる有力なツールであることを示した。

5 マイクロスラグ流によるナノ粒子製造法

次に、特別なマイクロミキサーなどの装置を用いずにマイクロ流路内での流動の特徴を利用してナノ粒子を製造する方法について述べる。マイクロ流路内の精緻な層流下では、ある気液比、液液比の範囲で 2 相が規則的に流れるスラグ流を形成できる。マイクロ流路内ではスケール効果で流体と壁面のせん断応力の影響が大きくなり、図 7 に示すように、壁面とのせん断応力に伴う循環流が発生する。今、流路径が μm オーダーであるため、スラグ内の流体が高速で循環する (Maeta H. et al., 2006)。また、均一混合された液滴が押し出し流れで流路内を進むため、層流の欠点であった放物線状の滞留時間分布は

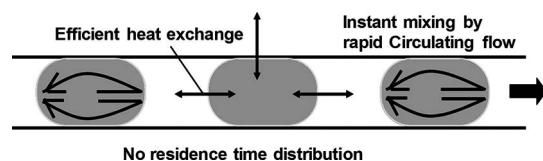


図7 マイクロスラグフローの特徴
Fig. 7 Characteristics of micro slug flow.

なく、均一かつ厳密な滞留時間が保障される。すなわち、瞬間完全混合、除熱できるマイクロバッチ反応器が配管内を移動しているシステムである。

これまでの研究で、マイクロスラグ流における液滴内の混合性能は、数百 μm の流路で数ミリ〜数十ミリ秒で完全混合することが検証されており、その初期混合速度を表現するパラメータとして修正 Pe 数 ($Pe^* = U_s d_s^2 / lD$, U_s = スラグ流速, d_s = スラグ径, l = スラグ長さ, D = 拡散係数) を提案している (Tanthapanichakoon W. et al., 2006, Matsuyama W. et al., 2007)。この迅速混合能をもつマイクロスラグ流を用いて金ナノ粒子の粒径制御を目指し、図 8 に示すようなマイクロ反応システムを作製した。流路幅は 250, 500, 750 μm の 3 種類で、A 液 (10 mmol / l HAuCl_4 を含むトルエン溶液) と B 液 (還元剤 sodium borohydride を含む水溶液) でスラグを形成させ粒子製造を実施した。A 液と B 液の流量比、流路幅を種々変更して金粒子を作製したときの平均粒子径とマイクロスラグ流液滴内の修正 Pe 数の関係を図 9 に示す。図より、修正ペクレ数で金ナノ粒子径を厳密に制御できることが示された。このスラグ流はマイクロ流路を並列多流路化することで大量生産可能である。さらに出口を T 継手で分岐し、それ

ぞれ親水性と疎水性の管材質の流路を接続することで、自発的に水と油が分離して各流路から排出され、分離操作面からの有用なシステムである。

6 さらなる高度微粒子設計へ

以上、マイクロミキサーあるいはマイクロスラグ流を用いた迅速混合操作に基づく製造例を示した。これより、マイクロリアクターは厳密に粒子径が制御されたナノ粒子の連続精密製造の有力なツールになると考えられるが、今後の微粒子設計には、粒径制御に加えてさらなる付加価値の付与が求められる。最後に、近年トライアルしているマイクロリアクターを利用した高度微粒子設計例を紹介する。

6.1 表面電荷特性制御

ナノ粒子への他金属種の被覆は高機能化手法として重要である。しかし、表面に均一かつナノオーダーで被覆するにはコア粒子の表面の均一性を発現させるために、コア粒子の核生成を瞬時かつ等方均一に進行するようにコントロールすることがポイントになると考えられる。ここではその一例として K-M ミキサーを利用した金粒子へのシリカの被覆 ($\text{Au}@\text{SiO}_2$) の作製例を以下に示す (Watanabe S. et al., 2012)。金粒子のシリカ被覆過程は 2 段階から成る。まず、K-M ミキサーにより金ナノコア粒子を作製した。比較のためにバッチ式でも金ナノコア粒子を作製した。次に、作製した金コア粒子に TEOS の加水分解・縮合反応を用いてシリカ膜を形成した。触媒にはアンモニアを、溶媒にはエタノールを用いた。

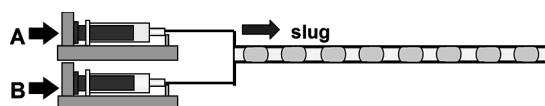


図 8 マイクロスラグ流を利用した Au 粒子製造実験
Fig. 8 Schematic of experimental apparatus of Au particle production using micro slug flow.

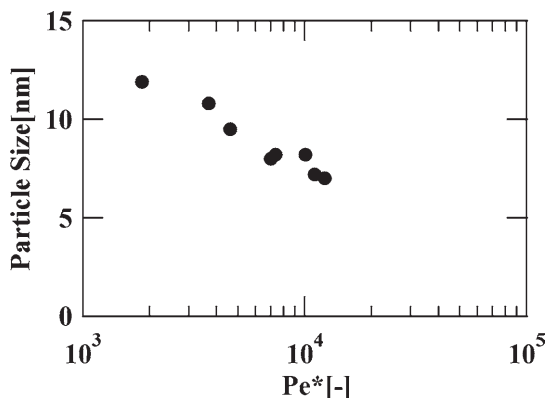


図 9 Au ナノ粒子の平均粒径と Pe^* の関係
Fig. 9 Relationship between Au particle size and Pe^* number.

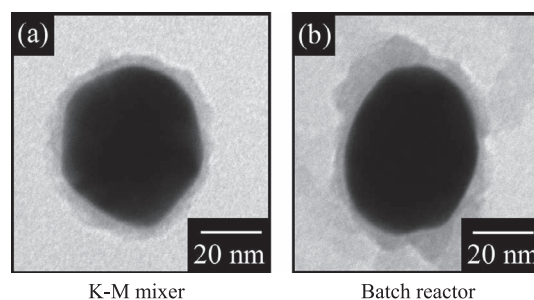


図 10 K-M ミキサーとバッチ反応器で作製した金コア粒子へ析出させたシリカシェル厚みの比較
Fig. 10 Comparison of SiO_2 shell thickness on Au core particles produced by K-M mixer and batch reactor.

図 10 に示すように、バッチ式とマイクロミキサー式から形成される Au@SiO₂ のシェル形状を比較すると、シェル厚さが 15 nm 以上になると両者の差はほとんど見られなかったが、5 nm 程度と薄い時には、バッチ式ではシェルが歪な形状になるのに対し、マイクロミキサーでは滑らかな球に近い形状のシェルが得られた。マイクロミキサーを用いた合成では、加水分解・縮合という 2 段階の逐次反応の 1 段階目のみがマイクロ空間での混合時にまず生じることで活性種が均一に生成され、その後、縮合反応がゆっくりと進行したことが、滑らかなシェル被覆の要因と考えられる。すなわち、シリカ粒子形成と同様に、トータルの反応時間が非常に遅い反応であっても、活性種の生成さえ均一に起こすことができれば均一なシェル形成につながるということであり、それを可能としたのは何よりもマイクロミキサーの高い混合特性によることが示された。

6.2 合金触媒製造

Pt と Pd の合金をナノ粒子化することで触媒活性が向上することが知られているが、従来の Pt-Pd 合金ナノ粒子合成には Pt、Pd イオン水溶液を数時間加熱還流するアルコール還元法が用いられており、比較的遅い反応を用いて粒子の生成・成長過程の制御を試みている。この従来法では、Pt の核生成速度が圧倒的に速いため、Pt コア/Pd シェルの構造しか作製できず、合金触媒効果が期待薄の状況である。ここでは、K-M ミキサーの瞬間混合特性、均一混合を最大限利用して、強い還元剤で Pt、Pd の核生成速度を両方とも圧倒的に速くして同一時間・同一場所内に両金属を一気に核生成させて合金を作製する戦略で実験を実施した。具体的には、H₂PtCl₆・6H₂O、K₂PdCl₄ に PVP 混合した液と NaBH₄ をそれ

ぞれ K-M ミキサーに 10 mL/min の流量で連続供給して Pt-Pd 粒子を合成した。K-M ミキサーおよびバッチ操作により合成した粒子の比較を図 11 に示す。

これらの結果より、K-M ミキサーで合成した粒子は粒子径が小さく、粒度分布がシャープであることがわかる。これは、K-M ミキサーを用いることで達成される迅速かつ精密な混合により、均一な反応場が提供されたためと考えられる。また、放射光 EXAFS 分析から、バッチでは従来どおりコアシェル構造であるが、K-M ミキサーで作製した粒子は FCC 構造を有していることを確認し、マイクロミキサーによる瞬間混合によって、両金属種の核生成を同一時間内に均等に進行できることを明らかにした。

6.3 MOF の高効率製造

MOF は次世代分離剤、触媒として有望視され、世界で多くの研究者が種々の MOF 作製に取り組んでいる。しかしながら、製造に多くの手間がかかる、ナノ～mm サイズの粒径の違いで処方も異なるなど、さらに高効率な製造法の開発が望まれている。ここでは K-M ミキサー、マイクロミキサーを用いて、MOF の代表でもある ZIF-8 (ZIF = Zeolitic imidazolate framework) 粒子を取り上げた。実験は、2-methylimidazole 水溶液と Zn(NO₃)₂ 水溶液を T 型マイクロミキサー (流路幅: 0.3 mm) あるいは K-M ミキサーに送液して連続的に一段で合成した (Yamamoto D. et al., 2013)。図 12 に、生成粒子の SEM 像を示す。

流量が 1 mL/min の場合には多角形型粒子が生成しているのに対し、30 mL/min の場合にはおよそ球形の小さな粒子が作製でき操作条件だけで晶癖や粒径を厳密に制御できることがわかった。また、これ

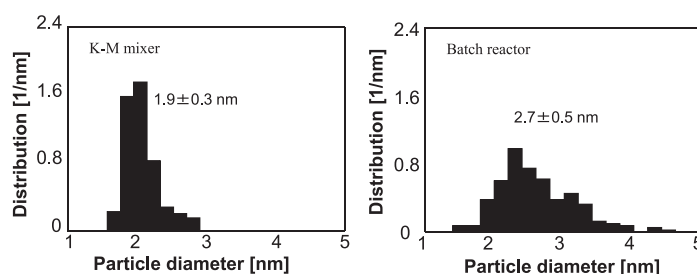


図 11 K-M ミキサーとバッチ反応器で作製した Pt-Pd 複合粒子粒径分布の比較
Fig. 11 Comparison of Pt-Pd hybrid particle size distribution produced by K-M mixer and batch reactor.

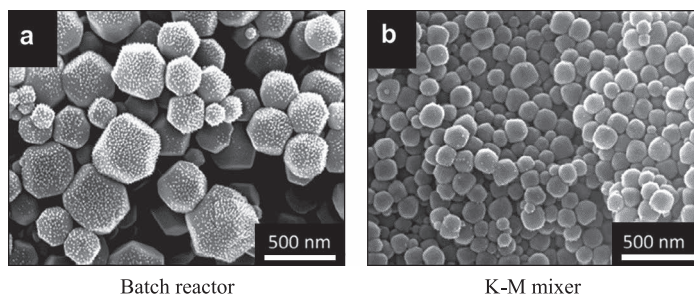


図 12 K-M ミキサーとバッチ反応器で作製した ZIF 粒子の比較
 Fig. 12 Comparison of ZIF particles produced by K-M mixer and batch reactor.

らの粒子は市販のものより液中での分散安定性が高いことがわかった。生成粒子の吸着特性を調べるために、 N_2 ガスの吸着等温線を測定した。市販のものと比較して吸着量が増加していることがわかった。詳細な理由は不明であるが、ナノ粒子化することで吸着性能を向上させることができた。現在では、この結果を発展させてナノ～mm までの粒径と晶癖の組合せを任意に製造できる K-M ミキサーを用いたマイクロリアクターシステムを構築している。

7 さいごに

以上、マイクロ空間利用の効果を示してきたが、実験室での結果を生産にもっていけるかが重要である。マイクロリアクター技術のプロセス化への最大の制約は処理量である。マイクロリアクターの場合、一般にはナンバリングアップを大量化手段としているが、ナンバリングアップによる種々のトラブルの可能性を考えると、1基あたりの処理量をできるだけ多くするマイクロデバイスを開発していくことが大前提となる。ここで示した K-M ミキサーの例でも、1基あたりの年処理量が百トンレベルは十分可能であり、ナノ粒子のように少量高付加価値製品が対象であればマイクロデバイス1基で十分対応可能であると考えている。実際に、10年以上、トラブルなく K-M ミキサーで化粧品生産が実施されている。

さて、マイクロプロセス化の基本的な考え方は、1) マイクロ in マクロ、2) オールマイクロに大別できる。個人的には、まず 1) のマイクロ in マクロか

ら進めるべきと考えている。ナノ粒子に代表される高機能製品は、既存のマクロプロセスの中で厳密に製品を生産するために、マイクロデバイスを機能アタッチメントとして部分的に組み込んで、混合機能や温度制御機能、分離機能などを強化するという考え方が合理的である。一方、2) はこれまでのマクロプロセスとは発想そのものを一新した考え方にパラダイムシフトする必要がある。すなわち、これまでのプロセスエンジニアリングから脱却して、パーツ組替えによるスクラップアンドビルド型のプロダクトエンジニアリングというパラダイムシフトの中の生産パーツの位置づけである。さらに、マイクロコンテナという新概念を導入し、ビジネスモデルオリエンティッドにモバイル生産していくという AI も援用した新しい生産技術、操作論（単位操作の一部はプロダクトエンジニアリングに適合しない）を展開するためのユニットとして考えていく余地がある。課題は色々あるが、基礎～工業化のいずれのレベルでも「このマイクロデバイスがあるからこそ、このナノ粒子が作れる、あの有機合成ができる」という装置オリエンティッドな化学合成技術が展開されることを期待している。現在、固体ナノ粒子を対象に、京都大学化学工学教室の教員全員参加で「ナノマテリアルのプロセスサイエンス」の新構築に取り組んでおり、17社の企業にコンソーシアム参加して頂いている。今後、京都から、産学共同出願で新しいナノ固体のハンドリング操作論、機器が生み出され、微粒子製造分野にニューワールドを提供できると考えている。

References

- [1] Aoki N., Hasebe S., Mae K., Mixing in microreactors: effectiveness of lamination segments as a form of feed on product distribution for multiple reactions, *Chemical Engineering Journal*, 101 (2004) 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.10.015>
- [2] Maeta H., Sato T., Nagasawa H., Mae K., New synthetic method of organic pigment nano particle by micro reactor system, Proc. AIChE Spring National Meeting (2006. 4, Orlando) Topical 1, 98a.
- [3] Matsuyama K., Tanthapanichakoon W., Aoki N., Mae K., Operation of microfluidic liquid slug formation and slug design for kinetics measurement, *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 5133–5136. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.02.004>
- [4] Nagasawa H., Aoki N., Mae K., Design of a new micro-mixer for instant mixing based on the collision of micro segments, *Chemical Engineering & Technology*, 28 (2005) 324–330. <https://doi.org/10.1002/ceat.200407118>
- [5] Nagasawa H., Tsujiuchi T., Maki T., Mae K., Controlling fine particle formation processes using a concentric microreactor, *AIChE Journal*, 53 (2007) 196–206. <https://doi.org/10.1002/aic.11049>
- [6] Takagi M., Maki T., Miyahara M., Mae K., Production of titania nanoparticles by using a new microreactor assembled with same axle dual pipe, *Chemical Engineering Journal*, 101 (2004) 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.11.011>
- [7] Tanthapanichakoon W., Matsuyama K., Aoki N., Mae K., Design of microfluidic slug mixing based on the correlation between a dimensionless mixing rate and a modified Peclet number, *Chemical Engineering Science*, 61 (2006) 7386–7392. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.08.049>
- [8] Van Rheenen P.R., McKelvy M.J., Glaunsinger W.S., Synthesis and characterization of small platinum particles formed by the chemical reduction of chloroplatinic acid, *Journal of Solid State Chemistry*, 67 (1987) 151–169. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90350-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90350-1)
- [9] Watanabe S., Nakamura K., Mae K., Miyahara M., Microreactor synthesis of Au@SiO₂ core-shell nanoparticles, Proc. IMRET12 (Lyon, 2012), T4-O-04, pp.129–130.
- [10] Yamamoto D., Maki T., Watanabe S., Tanaka H., Miyahara M.T., Mae K., Synthesis and adsorption properties of ZIF-8 nanoparticles using a micromixer, *Chemical Engineering Journal*, 227 (2013) 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.065>
- [11] 渡邊 哲, 前一廣, 宮原 稔, マイクロミキサーによる Pt ナノ粒子の合成, *ケミカルエンジニアリング*, 54 (2009) 909–913.

〈著者紹介〉



前一廣 Kazuhiro MAE

〔経歴〕 1982年京都大学大学院工学研究科化学工学専攻修士課程修了, 神戸製鋼研究員, 京都大学工学部助手, 助教授を経て, 2001年から現職。

〔専門〕 反応工学, 環境プロセス工学。

最近は, バイオマス, マイクロリアクターの研究に取り組んでいる。

〔連絡先〕 kaz@cheme.kyoto-u.ac.jp