

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22360325

研究課題名(和文)自己組織化過程における要素分子の拡散性とその定量化

研究課題名(英文)Diffusion coefficients of elemental compounds in various atmospheres

研究代表者

船造 俊孝 (Funazukuri, Toshitaka)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：60165454

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円、(間接経費) 4,050,000円

研究成果の概要(和文)：自己組織化過程において要素分子の拡散は、分子間の相互作用が重要であり、その影響は拡散係数の値に反映される。溶質の相互拡散係数値に及ぼす溶質・溶媒の分子サイズや極性、官能基の種類等の影響を明らかにするために、一般的な有機化合物、配位結合による金属錯体について、液体溶媒および超臨界流体中、また、二酸化炭素加圧ガス膨張液体中における拡散係数を測定した。また、塩基性と酸性の官能基間の距離の異なる直鎖アミノ酸について、水中における拡散係数を測定した。その結果、主として拡散係数値は溶質分子サイズに依存したが、相関式からの偏差は溶質-溶媒間相互作用の強さに依存した。

研究成果の概要(英文)：In self-assembly systems diffusion of elemental molecules is significantly affected by interactions between solute and solvent molecules. To study the interaction on solute diffusion coefficients, diffusion coefficients of various solutes such as ordinary organic compounds and organometallic complexes having coordination bondings in liquid organic solvent, liquid water, supercritical carbon dioxide and carbon dioxide expanded methanol, a mixture of carbon dioxide and methanol were measured by the transient response techniques, the Taylor dispersion and chromatographic impulse response method. As a result, the values of diffusion coefficients were mainly dominated by the molecular size, and secondarily affected by the interaction. The diffusion coefficients were roughly correlated by the solvent viscosities over the range from supercritical fluid, gas expanded liquid to liquid states.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性

キーワード：拡散係数 超臨界流体 金属錯体 過渡応答法

1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーの急速な発展に伴い、ナノテクノロジーを利用した新規材料の創製や生産プロセスの開発が国内外を問わず活発に行われている。このナノ材料をナノ粒子としてだけでなく、新規材料として製品化するには、粒子の均一な積層やコーティング化など、これまでにない微細な加工技術が求められている。なかでも、自己組織化は、ボトムアップによるナノ粒子化や形態制御などを実現するための有望な方法として、各種無機、有機、あるいは有機-無機ハイブリッド材料など盛んに研究されている。

自己組織化成長過程を定量的に扱うためには、要素分子の拡散係数がキーとなる物性値のひとつであり、要素分子の拡散性と拡散速度を把握し、定量化することは、反応制御だけでなく、自己組織化機構の理解、工業的なスケールアップや装置設計のために不可欠である。

要素分子の拡散については、拡散係数の値だけでなく、分子間の相互作用が重要であり、その影響は拡散係数の値に反映される。拡散係数の測定については、溶質、溶媒とも石油化学関連物質についての報告は多いが、水溶液中や超臨界流体や高圧混合溶媒中については少なく、特に一つの溶質について、種々の溶媒系について体系的に測定された例はわずかである。

種々の溶質-溶媒系について、溶質の相互拡散係数値に及ぼす溶質・溶媒の分子サイズや極性、官能基の種類等の影響を明らかにするために、いろいろな系についての拡散係数の測定が必要で、種々の系についての拡散係数の統一的な理解が必要である。

2. 研究の目的

種々の溶質-溶媒の系において、溶質-溶媒間相互作用が溶質分子の拡散性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。具体的には溶質として、種々の有機化合物、配位結合を有する金属錯体、アミノ酸類、溶媒として通常の有機溶媒の他に、水溶液、超臨界二酸化炭素、二酸化炭素加圧有機溶媒、二酸化炭素と有機溶媒からなる均一相の高圧混合流体中における各種溶質の拡散係数について調べた。

3. 研究の方法

種々ある拡散係数の測定法のなかで、溶質-溶媒系と広い圧力範囲で比較的高精度で測定できるTaylor法とCIR(Chromatographic Impulse Response)法を用いた。CIR法は筆者らが開発した方法で、超臨界流体など高圧で低粘性溶媒中の極性溶質の測定に適している。このCIR法による測定が適している系では、Taylor法で測定すると溶質の応答がテーリングしやすく、測定精度は低下する。そのため、Taylor法とCIR法を補間しあって高精度の測定を目指した。

測定装置はCIR法、高圧Taylor法と低圧Taylor法の各々の装置を自作し、測定を行った。低圧有機溶媒および水溶液中は拡散管に溶融シリカキャピラリーカラムを、検出器には示差屈折率計を用い、極力溶質のテーリングを抑制させ、水中のアミノ酸の拡散係数を精度よく測定した。金属錯体については、配位子が同じで中心金属を替えて測定した。また、溶媒の種類や圧力の影響を明らかにするために、vitamin K₃を溶質とし、超臨界二酸化炭素中、液体有機溶媒中、二酸化炭素加圧有機溶媒中、二酸化炭素と有機溶媒の混合溶媒中の各雰囲気下における拡散係数を測定し、溶媒の影響を明らかにした。

4. 研究成果

溶質を固定して、溶媒雰囲気を变化させた場合、溶媒の種類に係らず、拡散係数は温度と溶媒粘度でほぼ相関できた。超臨界二酸化炭素から高圧有機溶媒中まで、4桁以上の広い溶媒粘度範囲で単一の相関式で凡そ記述できた。溶質の拡散性は見かけ上、溶媒分子の種類によらず、溶媒の粘性に大きく依存した。この拡散係数と溶媒の粘性との関係はStokes-Einstein式として知られているが、液体域では粘性の傾きは1でSE式が成り立つが、二酸化炭素加圧液体や超臨界二酸化炭素中など溶媒粘度が液体よりも低下していく領域では傾きの絶対値が1より小さくなった。また、塩基性と酸性の官能基間の距離の異なる直鎖アミノ酸について、水中における拡散係数を測定した。種々の溶質については、拡散係数値は溶質の分子サイズに依存し、拡散係数値に及ぼす溶質-溶媒間相互作用の影響が認められるものの、支配的な影響ではなかった。よって、複雑な実際のプロセス設計においては、溶質の分子サイズによる相関から拡散係数を求めてもある程度の精度で推算できると予想される。

しかしながら、推算式からの偏差を詳細に検討していくと、その偏差は溶質-溶媒間相互作用に依存していることが明らかとなった。特に、混合溶媒系においては、等モル分率付近の組成において、相関からの拡散係数の偏差が最大となった。これは混合溶媒の粘性の過剰量が最大の領域と拡散係数の偏差が対応していることが明らかになった。今後、種々の系で実験的な検証が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計11件)

1) C. Y. Kong, T. Siratori, G. Wang, T. Sako, T. Funazukuri, "Binary diffusion coefficients of platinum(II) acetylacetonate in supercritical carbon dioxide," J. Chem. Eng. Data, 58(11), 2919-2924 (2013).

2) K. Yui, Y. Noda, M. Koido, M. Irie, I. Watanabe, T. Umecky, and T. Funazukuri, "Binary diffusion coefficients of aqueous straight-chain amino acids at infinitesimal concentration and temperatures from (298.2 to 333.2) K," J. Chem. Eng. Data, 58(10), 2848-2853 (2013).

3) T. Umecky, K. Ehara, S. Omori, T. Kuga, K. Yui, T. Funazukuri, "Binary diffusion coefficients of aqueous phenylalanine, tyrosine isomers, and aminobutyric acids at infinitesimal concentration and temperatures from (293.2 to 333.2) K," J. Chem. Eng. Data, 58(7), 1909-1917 (2013).

4) K. Yui, N. Yamazaki, T. Funazukuri, "Infinite dilution binary diffusion coefficients for compounds derived from biomass in water at 0.1 MPa and temperatures from (298.2 to 353.2) K," J. Chem. Eng. Data, 58(1), 183-186 (2013).

5) C. Y. Kong, K. Watanabe, T. Funazukuri, "Diffusion coefficients of phenylbutazone in supercritical CO₂ and in ethanol," J. Chromatogr, A, 1279, 92-97 (2013).

6) C. Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei, "Application of the chromatographic impulse response method in supercritical fluid chromatography," J. Chromatogr, A, 1250, 141-156 (2012).

7) C. Y. Kong, K. Sone, T. Sako, T. Funazukuri, S. Kagei, "Solubility determination of organometallic complexes in supercritical carbon dioxide by chromatographic impulse response method," Fluid Phase Equilibria, 302(1-2), 347-353 (2011).

8) K. Yui, M. Sakuma, T. Funazukuri "Molecular dynamics simulation on ion-pair association of NaCl from ambient to supercritical water," Fluid Phase Equilibria, 297(2), 227-235 (2010).

9) M. Toriumi, R. Katooka, K. Yui, T. Funazukuri, C. Y. Kong, S. Kagei, "Measurements of binary diffusion coefficients for metal complexes in organic solvents by the Taylor dispersion method," Fluid Phase Equilibria, 297(1), 62-66 (2010).

10) C. Y. Kong, Y. Y. Gu, M. Nakamura, T. Funazukuri, S. Kagei, "Diffusion coefficients of metal acetylacetonates in supercritical carbon dioxide," Fluid Phase Equilibria, 297

(2), 162-167 (2010).

11) C. Y. Kong, M. Nakamura, K. Sone, T. Funazukuri, S. Kagei, "Measurements of binary diffusion coefficients for ferrocene and 1,1'-dimethylferrocene in supercritical carbon dioxide," J. Chem. Eng. Data, 55(9), 3095-3100 (2010).

〔学会発表〕(計 28 件)

1) 船造俊孝, 孔昌一, 田口 実, "超臨界二酸化炭素中における各種金属錯体の拡散係数の推算," 化学工学会第 79 年会, 2014 年 3 月 19 日, 岐阜。

2) 白鳥祐基, 孔昌一, 船造俊孝, "液体及び超臨界状態中における金属錯体の拡散係数の測定," 化学工学会第 79 年会, 2014 年 3 月 19 日, 岐阜。

3) 杉原智人, 田口 実, 船造俊孝, "CO₂-メタノール混合流体中における有機化合物の無限希釈拡散係数," 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 16 日, 岡山。

4) 孔昌一, 渡辺昂, 船造俊孝, 梅木辰也, "超臨界及び液体状態中におけるトリス(アセチルアセトナト)アルミニウムの拡散係数の測定と相関," 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 16 日, 岡山。

5) T. Funazukuri, C. Y. Kong, "Excess diffusion coefficients in mixtures of carbon dioxide and organic solvent under pressures," 13th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design, 2013 年 5 月 28 日, Iguazu Falls, Argentina.

6) 杉原智人, 石井智大, 由井和子, 船造俊孝, "CO₂ 膨張メタノール中におけるビタミン K₃ の拡散係数の測定," 化学工学会第 78 年会, 2013 年 3 月 19 日, 大阪。

7) 栃木勝己, 岡村智彦, 松田 弘幸, 栗原清文, 船造俊孝, "過剰自由エネルギー型混合則+NRTL モデルによる超臨界二酸化炭素+溶剤系の高圧動粘度の推算," 化学工学会第 78 年会, 2013 年 3 月 17 日, 大阪。

8) 孔昌一, 渡辺昂, 船造俊孝, "超臨界流体クロマトグラフィーを用いた部分モル体積や拡散係数の測定," 化学工学会第 78 年会, 2013 年 3 月 17 日, 大阪。

9) 船造俊孝, (基調講演 1) 超臨界流体クロマトグラフィーの基礎理論-混合溶媒系の問題点, 第 8 回 SFC 研究会, 2013 年 2 月 1 日, 東京。

10) 船造俊孝, “超臨界二酸化炭素および液体溶媒中における金属錯体の拡散係数の測定と相関,” 第 24 回中央大学学術シンポジウム「ナノスケール・ミクロスケールから見たビッグな世界」, 2012 年 12 月 8 日, 東京。

11) T. Funazukuri, R. Katouoka, K. Yui, C. Y. Kong, “Measurement and correlation of binary diffusion coefficients of metal complexes in supercritical carbon dioxide and liquid organic solvents,” MTMS2012 (6th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation), 2012 年 9 月 27 日, 広島。

12) C. Y. Kong, K. Watanabe, K. Suzuki, T. Funazukuri, “Binary diffusion coefficients and partial molar volumes of phenylbutazone in supercritical CO₂,” MTMS2012 (6th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation), 2012 年 9 月 27 日, 広島。

13) T. Funazukuri, “Measurement and correlation of infinite dilution diffusion coefficients in CO₂ expanded liquids,” The second Chuo University, Chemistry Workshop between National Central University and Chuo University, 2012 年 8 月 6 日, 東京。

14) 石井智大, 山田浩史, 由井和子, 船造俊孝, 孔昌一, 影井清一郎, CO₂-メタノール混合流体中におけるビタミン K₃ の拡散係数, 分離技術会 2012 年会, 2012 年 6 月 1 日, 吹田。

15) 加藤岡亮平, 藤田崇弘, 由井和子, 船造俊孝, 孔昌一, 超臨界二酸化炭素中における acac 錯体の相互拡散係数の測定と溶解度の相関, 分離技術会 2012 年会, 2012 年 6 月 1 日, 吹田。

16) T. Funazukuri, “Measurement and correlation of infinite dilution coefficients in CO₂ expanded liquids,” ISSF2012 (International Symposium on Supercritical Fluids 2012), 2012 年 5 月 14 日, San Francisco.

17) K. Yui, M. Toriumi, T. Funazukuri, “Tracer diffusion coefficients of solutes in CO₂ expanded methanol by molecular dynamics simulation,” ISSF2012 (International Symposium on Supercritical Fluids 2012), 2012 年 5 月 14 日, San Francisco.

18) T. Ishii, H. Yamada, K. Yui, T. Funazukuri, C. Y. Kong, “Measurements of infinite dilution diffusion coefficients of vitamin K₃ in mixtures of CO₂ and methanol,” ISSF2012 (International Symposium on Supercritical Fluids 2012), 2012 年 5 月 14 日, San Francisco.

19) 与那原悠太, 西村真奈美, 岩本晃, 白鳥智也, 孔昌一, 船造俊孝, “エタノール及び超臨界二酸化炭素中におけるフェニルブタゾンの拡散係数,” 化学工学会第 77 年会, 2012 年 3 月 15 日, 東京。

20) 石井智大, 米良篤史, 澤村勇介, 由井和子, 船造俊孝, “CO₂ 膨張メタノールにおけるビタミン K₃ の無限希釈拡散係数の測定,” 化学工学会第 43 回秋季大会, 2011 年 9 月 16 日, 名古屋。

21) 与那原悠太, 孔昌一, 船造俊孝, “超臨界 CO₂ に対する白金アセチルアセトナート錯体の拡散係数の測定と相関,” 化学工学会第 43 回秋季大会, 2011 年 9 月 16 日, 名古屋。

22) 野田雄一郎, 由井和子, 船造俊孝, “水中における直鎖状アミノ酸の拡散係数の測定と相関,” 分離技術会年会 2011, 2011 年 6 月 1 日, 川崎。

23) 松田遼佑, 孔昌一, 岡島いづみ, 佐古猛, 船造俊孝, “インパルス応答法による超臨界二酸化炭素中の部分モル体積測定,” 化学工学会第 76 年会, 2011 年 3 月 22 日, 東京。

24) 孔昌一, 曾根健司, 岡島いづみ, 佐古猛, 船造俊孝, “クロマトグラフィックインパルス応答法を用いる超臨界二酸化炭素中の溶解度測定法の開発,” 化学工学会第 42 回秋季大会, 2010 年 9 月 6 日, 京都。

25) 澤村勇介, 米良篤史, 由井和子, 船造俊孝, 孔昌一, 影井清一郎, “二酸化炭素有機溶媒混合系におけるビタミン類の無限希釈拡散係数の測定,” 化学工学会第 42 回秋季大会, 2010 年 9 月 6 日, 京都。

26) 加藤岡亮平, 石井智大, 由井和子, 船造俊孝, 孔昌一, 影井清一郎, “Taylor 法を用いた有機溶媒中におけるフェロセン類の相互拡散係数の測定と相関,” 化学工学会第 42 回秋季大会, 2010 年 9 月 6 日, 京都。

27) 中村雅人, 孔昌一, 船造俊孝, “超臨界 CO₂+有機金属化合物系の拡散係数の測定及び相関,” 化学工学会宇都宮大会 2010, 2010 年 8 月 19 日, 宇都宮。

28) 曾根健司, 孔昌一, 岡島いづみ, 佐古猛, 船造俊孝, 影井清一郎, “CIR 法を用いた超臨界二酸化炭素中の金属錯体の溶解度測定,” 化学工学会宇都宮大会 2010, 2010 年 8 月 19 日, 宇都宮。

〔図書〕(計 1 件)

船造俊孝, 8 章 超臨界二酸化炭素および液体溶媒中における金属錯体の拡散係数の測定と相関, ナノスケール・ミクロスケールから見えるビックな世界, 中央大学学術シンポジウム研究叢書 9, 新藤斎編著, 中央大学出版部 2013 年 3 月。

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

船造俊孝 (FUNAZUKURI Toshi taka)
中央大学・理工学部・教授
研究者番号：6 0 1 6 5 4 5 4

(2) 研究分担者

孔 昌一 (Chang Yi KONG)
静岡大学工学部・准教授
研究者番号：6 0 3 3 4 6 3 7

(3) 連携研究者

由井和子 (YUI Kazuko)
国立環境研究所・特別研究員
研究者番号：1 0 3 8 4 1 7 4