

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：51101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05132

研究課題名(和文) 高圧流体中での晶析・表面反応過程を模擬した実用シミュレータの開発と設計指針の確立

研究課題名(英文) Development of practical simulator to design crystallization and surface reaction process in supercritical fluids

研究代表者

本間 哲雄 (Honma, Tetsuo)

八戸工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：10369910

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：核生成過程の分子レベルでの理解のためにDFT計算とMD計算を行った。DFT計算からは結晶状態が理想状態に近いこと、活性化エネルギーの算出が困難であった。一方、MD法では、溶媒を含めた結晶化過程を模擬し、鎖状構造から分岐構造、環状構造へと変化する過程を模擬し、6員環が最も安定なことを明らかにした。また核生成過程の濃度・温度依存性は各生成速度を支配するが、メカニズムを変化させるほどではないことを明らかにした。続いて、管型流通式反応器を模擬したT字管で流体中の粒子運動の模擬を行い、実用的な粒子運動を模擬するシミュレータの開発にめどを立てることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

流体中における晶析・表面反応過程は新規材料創成に不可欠な技術であるが、その応用に際しては核生成モデルの構築が必須である。本研究の結果は、核生成過程においてミクロスケールからその解明に取り組み、得られた知見を実機に適用できる実用シミュレータへ応用することを志向しており、その社会的意義は大きいと考える。

研究成果の概要(英文)：Density functional theory calculations and molecular dynamics simulation have been performed to understand nucleation process in molecular level. Since model nucleus of ZnO for DFT calculation was ideal structure, the free energy change on nucleation process was negative. Therefore, the activation energy of nucleation was evaluated by means of MD simulation. According to MD simulation study, ZnO forms small-size chain-like structure as a precursor of nucleus, followed by large-size cluster consisting of hexagonal ring-like structure were formed. The large-size cluster may be transformed into zinc oxide crystal by stacking. Temperature and ZnO concentration influence on nucleation rate is significant, but they have no influence on the mechanism of nucleation. Computational fluid dynamics and discrete element method has been performed particle motion in a T-shaped tubular reactor. It has a good prospect to develop a simulator for particle motion in fluid.

研究分野：化学工学・超臨界流体工学

キーワード：核生成 晶析 超臨界流体 分子シミュレーション 離散要素法

1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究の学術的背景、研究課題の核心をなす学術的「問い」

超臨界流体を含む流体中における晶析・表面反応過程はナノ粒子生成や製膜、固体触媒など多くの産業への応用が期待されている。しかしながら、晶析・表面反応機構の解明は実験的手法が主流であり、実験条件を操作して生成物分布や粒径分布・形態観察結果を得ている。そして実験者は実験の時間的・空間的スケールによって平均化された情報を用いてミクロスケールの核生成・二次粒子・薄膜形成への過程、すなわち晶析・表面反応機構を推定している。この推定には理論的な裏付けに乏しく、仮説を基に網羅的な実験が求められる。そして、実用化を目指した大型試作装置でも理論の再構築が行われ、有効に活用されない実験が繰り返される深刻な課題が存在する。そのため分子論や反応動力学に立脚したボトムアップの晶析モデルが必要である。そして、プロセス設計の視点では、晶析モデルを実機サイズまで模倣可能な実用シミュレータの構築が必要である。この両者が実現できれば、薄膜堆積法での微細電極製造、固体表面の作用機構を推算し、学術的にも社会的にも大きな発展と革新をもたらすことが期待できる。

そこで本研究では、分子シミュレーションを使って核生成速度モデルに必要なミクロ物性値 (c^* , n^* , ΔG) を直接測定し定量的モデルの構築を目指す。ところで実機サイズでのシミュレーションの実現には、核生成モデルで予測した速度定数から微分方程式を使った速度論モデルも想定される。しかし、速度論モデルは系内の濃度分布が均一と仮定しており、実機との乖離は避けられない。また、分子シミュレーションをそのまま実機に適用することは計算サイズの観点から困難である。さらに、数値流体力学(CFD)も有用だが、粒子運動を直接的に取り扱うことは困難である。そこで本研究では、粒子は離散要素法 (DEM) で、流体は CFD として連成させた DEM-CFD 法を用い、さらに核生成モデルを組み込んだ実用的な晶析シミュレータを開発する

2. 研究の目的

本研究では、晶析・表面反応過程を分子レベルで解明し、核生成モデルを離散要素 (DEM-CFD) 法へ組み込み、時間的・空間的に実用的なシミュレータを開発する。そして、実機レベルでのナノ粒子生成や固体表面反応を模擬して、製造プロセスへの知見・設計指針の提供に資することを目的とする。具体的には以下の 3 点を目標に定めた。まず(A) 晶析・表面反応機構を分子レベルで解明して晶析モデルを構築。(B)晶析・表面反応機構を離散要素法(DEM-CFD 法)へ適用し、実用シミュレータを開発。(C)実機を対象としたシミュレーションを実施し、製造プロセスへの知見・設計指針を提供することとした。

3. 研究の方法

上記の目的を鑑みて、本研究では晶析過程を模擬する実用シミュレータに組み込む各生成モデルに資する知見を得るため、DFT 計算を用いて核生成のための自由エネルギーや臨界核サイズ、臨界核を構成する原子数を明らかにすることとした。なお、計算には量子化学計算パッケージ Gaussian 16(Rev. C.01)を使用し、計算結果の可視化には GaussView 6 を使用した。また、DFT 計算の計算負荷は原子数増加によって指数関数的に増加すると見込まれるため、MD シミュレーションを使った各生成挙動の模擬のために計算パッケージ LAMMPS を使用して検討した。対称系としては、高圧熱水中での実験的検討例が豊富な酸化亜鉛とし、この際の結晶を構成する MD 法の原子モデルに Buckingham ポテンシャルを使用する Hwang モデルと、Lennard-Jones 型ポテンシャルを持つ LJ モデルを用いて妥当性の評価を行った。さらに、LJ モデルについては構造再現性が不足すると見込まれたため、パラメータの調整が必要であり、ZnO の構造再現性を高めるためのパラメータ最適化を行った。

晶析過程を模擬するメソスケールシミュレータの構築については、まず粒子運動を模擬する DEM 法を計算パッケージ LIGGGHTS にて構築し、続いて、流体挙動を模擬する CFD 計算に OpenFOAM を使用することとして構築を行った。最後に、粒子運動と流体挙動を連成させて解析するための結合プログラムとして、CFDEMcoupling を構築して、シミュレーションパッケージとした。

4. 研究成果

核生成モデル構築と DEM 法への適用を目指して、晶析過程モデル化のために臨界核形成と溶媒和クラスターの活性化エネルギーから結晶核生成速度を推算する均一核生成モデルの構築を試みた。対称系には検討例が豊富な ZnO とし、DFT 計算で水中での幼核・臨界核のモデル化を試みた。(図 1)

DFT 計算でモデル化した結晶核生成過程の活性化エネルギーは負に大きく、本来、正の値を取る核生成のための活性化エネルギーの算出が困難であった。このことは、モデル化した結晶核の結晶化度が高く、理想状態に近いために活性化エネルギーの算出が困難になったと考える。このため、統計的な揺らぎを含む分子動力学法による解釈が必要なことを確認した。

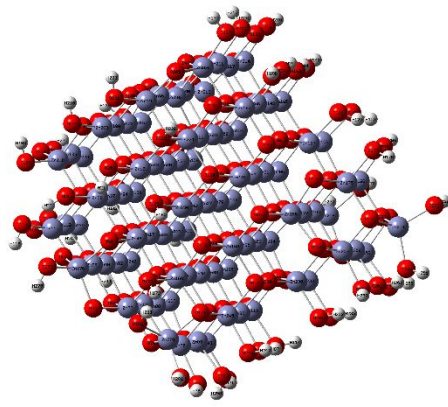
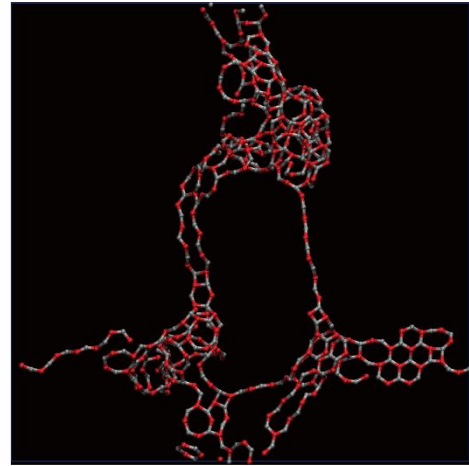
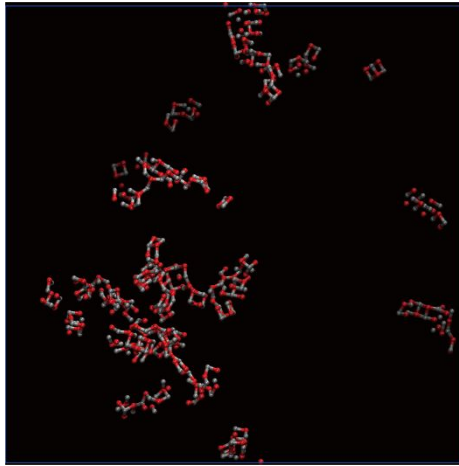


図 1 DFT 計算の結晶構造

DFT 計算による検討を踏まえ、MD シミュレーションから核生成過程の検討を行った。初めに ZnO を模擬するポテンシャルモデルの再構築を行い、妥当性の評価を行った。ZnO を模擬する分子モデルは僅少



であるが、固体を表現できる Hwang のモデルを参考に、分散

力に Lennard-Jones ポテンシャルを用いた LJ モデルを構築した。LJ モデルによる結晶化過程は、Zn および O イオンが会合し、ZnO クラスターを形成したのちに、速やかに FCC 構造を形成する機構で進行することを明らかにした。また、Hwang モデルについては一旦、鎖状構造を形成し、鎖状構造が相互に衝突して分岐鎖が生じ、環状構造や 4, 6, 8 員環構造が形成することを明らかにした。また、環状構造のうち、4 員環および 8 員環は結晶化初期から存在し、時間経過とともに 6 員環へ変化することが明らかとなった。このことは、4, 8 員環が一旦形成してから、安定な 6 員環構造へ転移するものと考えられる。計算時間範囲での結晶化過程の最終形態は 6 員環構造の集合体と鎖状構造が混在した状態となり、集合体のサイズが臨界核のサイズになりえると考える(図 2)。結晶化過程の温度・濃度依存性については、温度増加、濃度増加により結晶化過程が早まることを明らかになり、結晶化のメカニズム自体が変化することは見られなかった。

一方で、LJ モデルについては FCC 構造が形成されるため、パラメーターの最適化が必要と判断した。そこで、これまでの検討から Zn 原子を中心とした動径分布関数の第一ピーク位置が FCC 構造や 6 員環構造の状態を良好に表現することが明らかであったことから、LJ パラメーターと第一ピーク位置の関係を MD シミュレーションから求めて、最適なパラメーター範囲を決定した。(図 3)

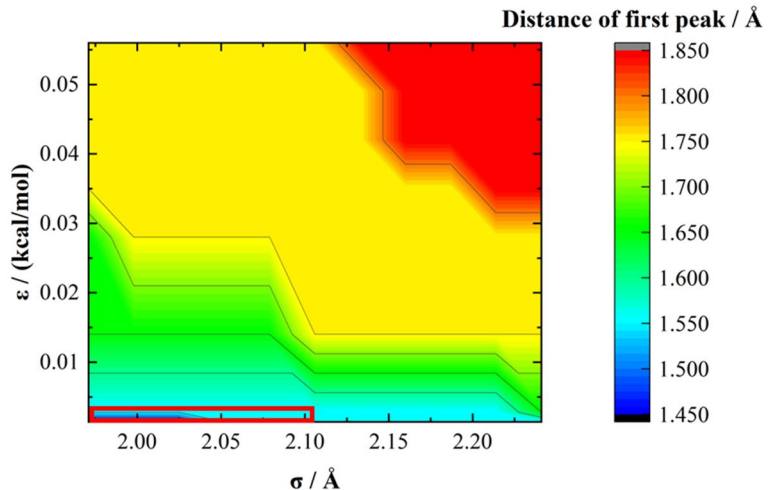


図 3 LJ パラメーターと動径分布関数の第一ピーク位置の関係

続いて、MD 法で得られた各生成過程の知見を活かした、CFD-DEM 法による結晶化過程のシミュレーションを行うためのソフトウェアの評価を進めた。

流体中における核生成の模擬には粒子・流体の挙動及び両者の相互作用を同時に検討できる DEM-CFD 法が必要である。本研究では、流体挙動の模擬には OpenFOAM を、また粒子挙動の模擬には LIGGGHTS を使用し、粒子・流体間の結合には CFDEMcoupling を使用した。

続いて、管型流通反応器を模擬した T 字管を使用して、粒子及び流体挙動の再現を行った。この際の装置形状は実在の反応器よりも数十倍大きく、粒子径もまだまだ大きい。また、粒子間の凝集挙動は考慮されておらず、流体温度は 293 K の水である。(図 3) 図 3 より側管に配置した粒子が流体の影響を受けて移動し、合流して流下する様子が再現された。今後は流体を超臨界水に変更しシミュレーションを行う。また、実際の実験の際には、主流である超臨界水に対して、側管から常温の金属酸化物水溶液を注入し、超臨界水と混合させることにより溶解度を低下させて晶析させる。この微視的な現象を、MD での結果をもとに組み込み、産業用装置への応用が可能なシミュレータの構築を目指す。

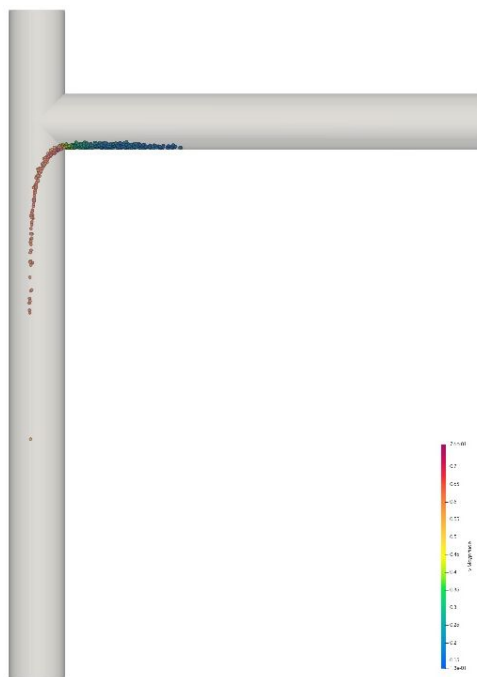


図 4 流通式反応器内の粒子 - 流体の模擬

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Tetsuo Honma, Koichiro Kurosawa, Tasuku Murata, Takafumi Sato
2. 発表標題 Molecular dynamics study on nucleation process for supersaturated ZnO solutions in hydrothermal conditions
3. 学会等名 Proceedings of 9th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 黒沢陽一朗, 本間哲雄
2. 発表標題 MD法によるZnO晶析過程における核生成・凝集挙動の検討
3. 学会等名 第87回化学工学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本 樹理, 佐藤 剛史, 伊藤 直次, 本間 哲雄
2. 発表標題 高温水中における酸化亜鉛微粒子成長速度の評価
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 黒沢陽一朗, 本間哲雄
2. 発表標題 水熱法におけるZnO核生成・凝集挙動に対するポテンシャルの影響
3. 学会等名 第53回化学工学会秋季大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	百瀬 健 (Momose Takeshi) (10611163)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・講師 (12601)	
研究 分担者	秋月 信 (Akizuki Makoto) (30707188)	東京大学・大学院新領域創成科学研究科・講師 (12601)	
研究 分担者	佐藤 剛史 (Sato Takafumi) (60375524)	宇都宮大学・工学部・教授 (12201)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------