

令和 3 年 12 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15348

研究課題名（和文）Fundamental study on the synthesis of transition metal nanoparticles for the environmentally benign process using supercritical water

研究課題名（英文）Fundamental study on the synthesis of transition metal nanoparticles for the environmentally benign process using supercritical water

研究代表者

成 基明 (Seong, Gimyeong)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・助教

研究者番号：30747259

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、有機溶媒の使用を最小限に抑えるために、超臨界水と流通式反応器を用いて金属ナノ粒子を生成し、これに関する基盤技術を確立している。水素は、水に溶けにくいが高圧高温の水には溶けやすい。高温高圧水での水素の還元力を状態方程式を用いて推定し、ナノ粒子合成にフィードバックした。ここで、昇温区間や反応時間が短い流通式反応器を投入し、酸化物の生成とその大きさなどのパラメータ情報を得て全体の反応機構を理解し、プロセス設計に必要な要素技術を獲得した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、超臨界水での水素の還元ポテンシャルを求め、通常還元しにくい金属種を還元できるようにすることにある。プロセスの観点から見ると非平衡反応系は酸化物の初期生成を抑制し、金属の還元をより容易にすることができる。従って、これらの技術が産業化につながるのであれば、より環境に優しい方法で、金属ナノ粒子を大量に生産することができるので社会的意義は大きいと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, to minimize the use of organic solvents, metal nanoparticles are synthesized using supercritical water with a flow-type reactor. Hydrogen is difficult to dissolve in water, but it can dissolve in high temperature and high-pressure water. The reducing potential of hydrogen in high-temperature and high-pressure water was estimated using the equation of state and fed back to nanoparticle synthesis. Here, a flow-type reactor with a short heating process and reaction time is applied. The operation parameters such as oxide concentration and size were obtained. The entire reaction mechanism that is necessary for designing the metal nanoparticle synthesis process was understood.

研究分野：化学工学

キーワード：超臨界水 ナノ 触媒 金属 合成 非平衡 熱力学 反応速度

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ニッケルやコバルトなどの転移金属ナノ粒子は、触媒、光学および電磁気特性から貴金属を代替することができるので経済的競争力が高い[1]。しかし、これらは空気接触によって酸化され易いため、ナノスケールでの合成とハンドリングが難しい。スパッタリングのような真空システムを除く研究は稀である。産業製造工程の観点から見ると、まず気相法は、ナノ粒子の生成に非常に不利で、液相法では、有機溶媒と強い還元剤の大量使用が問題になる。したがって、グローバルな環境基準に適合し、低コスト・大量生産システムの構築が必要になる。また、マイクロサイズの微粒子とは異なり、ナノ粒子は、2次酸化によって酸化され易いので失活の問題が深刻になる。場合によっては、高密度表面コーティングが不可欠である。貴金属ナノ粒子系で一般的に使用されるチオールのような反応性の高い表面修飾材は、合成の過程で副産物を生成したり、金属表面を強く被毒させたりするので適切な表面改質とコーティング手法も開発する必要がある。このような問題を解決するため、本研究では、超臨界水を利用した金属ナノ粒子の合成方法を提供することになった。水は環境にやさしく、経済的である。特に超臨界付近では、通常溶けない水素ガスや有機修飾材などが溶解するので、均一な反応場を提供できる。従って、この研究は、金属ナノ粒子の合成のための新しいパラダイムをもたらすことが期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、溶媒である水と溶質の金属イオン、そして有機修飾材などからなる多成分系反応場に反応速度と熱力学的理解に基づいて、転移金属ナノ粒子の合成のための新しいパラダイムを提案できる反応プロセスの開発にある。特に、水の臨界点付近で変化する水素の還元力やその他の混合物性の予測は非常に重要な反応の環境因子であるため、挑戦的な研究でもある。これに関する基盤技術を蓄積することは、大きな意味がある。したがって、金属ナノ粒子の合成に関与する熱力学と反応速度論的要素を把握し、最終的には、金属ナノ粒子の合成における超臨界水熱合成プロセスの妥当性を検討する。

3. 研究の方法

- (1) 超臨界水での水素の還元力の予測： グループ寄与法を適応した状態方程式 (PSRK EOS) [2] を利用し、平衡物性について調査した。水に対する水素の濃度 (モル分率) を増加させながら得られる金属相の濃度 (モル%) を把握し、予測値と比較分析することでその妥当性を検証した。
- (2) 反応速度論的なアプローチ： バッチ反応器を用いて平衡反応を行うことに比べて、流通式反応器を用いて非平衡反応システムを構成し、中間体となる酸化物の初期状態 (粒子サイズ) と水素の濃度に応じた金属粒子の濃度とサイズを調べた。

4. 研究成果

還元ポテンシャルが比較的大きいながらも、空気中でもある程度の安定性を有する金属コバルトの合成を行った。ここで得られた結果を分析し、超臨界水熱合成プロセスでの金属ナノ粒子の生成機構について調べた。まず、バッチ式反応器を用いて、還元剤 (水素、ギ酸分解から) の濃度別の還元度の変化を見た。673 K (400 度) に設定された電気炉に 5 cc のバッチ式反応器を投入すると図 1 のように徐々に加熱できる。

反応器の内部温度は徐々に加熱されて約 5 分後には 653K に到達し、平衡になる。このとき、内部の圧力は、水による圧力 (22.1 MPa 近傍) に発生した気体の分圧で超臨界条件を見たしている。しかし、内部の温度 (赤三角) が初期には非常に低く、還元剤として使用されたギ酸の分解温度に到達するまで、水素が発生しないまま反応が進行するので、必然的に、酸化コバルトが先に生成される。水素の濃度に応じて、反応速度論的に異なる挙動が見えるが、ギ酸を高濃度で投入すると、比較的速い速度で分解されて、高濃度の水素を発生、酸化コバルトをコバルトにより早くシフトさせる。したがって、数分程度の短い時間でも完全な金属相を得ることができた (反応 2 分後から、図 1 の実線参照)。

一方、熱力学的平衡論 (PSRK EOS) で計算した水素の最低濃度を投入した場合には、反応が比較的遅いが、時間に応じて少しずつ還元されていくことが確認できた。反応 10 分後には、高濃度の条件に比べると、ほぼ反応が起こらない程度であるが、20 分から徐々に反応が進行し、約 2 時間にわたってすべての酸化コバルトが金属に変わってきた。これは反応の初期に生成された酸化コバルトの粒子サイズにも非常に関連があるように見える。すでに生成された酸化コバルトを再還元させることは、金属イオンから還元させることよりも、より多くの還元力が必要とな

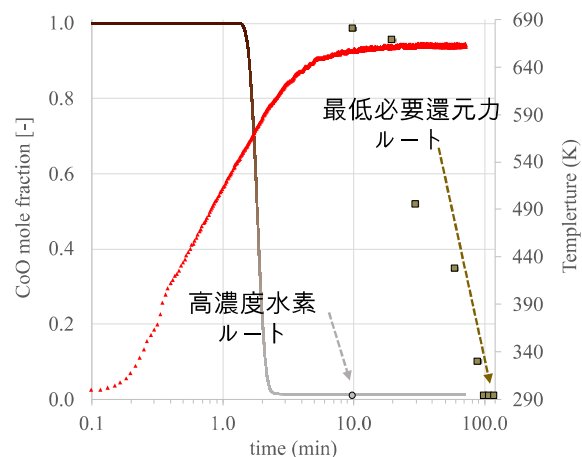


図 1 バッチ式反応器を用いた平衡反応系での金属コバルトの生成.

る。水素が酸化コバルト粒子の表面から反応して内部に浸透するか、もしくは表面で反応しながら溶解した後、金属として再析出することなので酸化コバルト粒子の大きさが小さいほど反応は速く進行すると思われる。

したがって、必要な還元剤の濃度を削減しながら、不要な反応を避けるために、反応系を非平衡状態にシフトする必要がある。すでに他の研究を通して、非平衡反応プロセスに関する研究が進んでおり、ナノ粒子化、高濃度の金属置換などの成果を得ているため [3]、本研究でもこれを適用し、初期に発生する酸化コバルトの生成を抑制や、酸化コバルトの粒子サイズを小さくすることで、金属コバルトの合成に有利な条件を与えることにした。

図2は、このような非平衡反応プロセスの特徴を示した結果である。温度による反応に必要な最小の水素濃度を、熱力学的解析を介して求めればオレンジ実線で示すようになる。特に必要な水素濃度が超臨界近傍で急激に変化することがわかる。温度が上がるほど、水の酸化力が急増するため、反応系が均一であれば、温度が低いほど有利である。亜臨界条件では、完璧な均一相を達成しにくいので超臨界近傍の条件が適切となる。したがって、バッチ式反応器で必要としていた水素の濃度は、流通式反応器で急激に減少する結果が得られる。

300度の亜臨界条件と380度の超臨界条件での反応を同じ流通式反応器を用いて得られた結果を図3で示す。圧力は両方とも30 MPaに固定した。まず、300度の結果を見ると、平衡計算上得られた水素の濃度 (1.0×10^{-5}) では、金属相が形成されなかった。これは高圧の条件であっても、この温度範囲では水素が完全に水に溶けなかったからである。以後、水素濃度を徐々に増加した場合 (3.7×10^{-4})、金属相 (0.7 mol%) が形成されたことを確認した。しかし、還元力が十分に発揮できていないと思われる。一方、超臨界状態では、水素が完全に溶け込むので、計算上得られた水素濃度 (4.4×10^{-4}) では高い金属相 (37.9 mol%, 54倍増加) を得ることができた。

両方の条件で完全な金属相を得るために、還元剤の濃度を徐々に増加させてみた。300度の場合、ほぼすべての区間で直線的に金属相が増加した。一方、380度の場合、初期に急増加した後、緩やかな増加率を見せており、完全な金属相を得るまで300度の条件に比べて約2倍の水素濃度を必要とすることがわかった。このような現象は、初期に生成された酸化コバルトの大きさに影響を受けると予測できる。通常、超臨界条件では過飽和度が高く現れるが、このような場合には、全体的に反応速度が遅いため、形成された酸化コバルトが高温になるほど成長が早いので、還元を困難にする傾向になったと考えられる。それぞれ得られた酸化コバルト粒子の結晶サイズを解析した結果380度で得られた酸化コバルトの粒子のサイズ (平均 55 nm) が300度 (平均 45 nm) に比べて大きいことが確認できた。

また、2次酸化を適切に抑制させることができれば、本コンセプトを維持しながら、さらに最適化することができるので、今後さらに期待される。

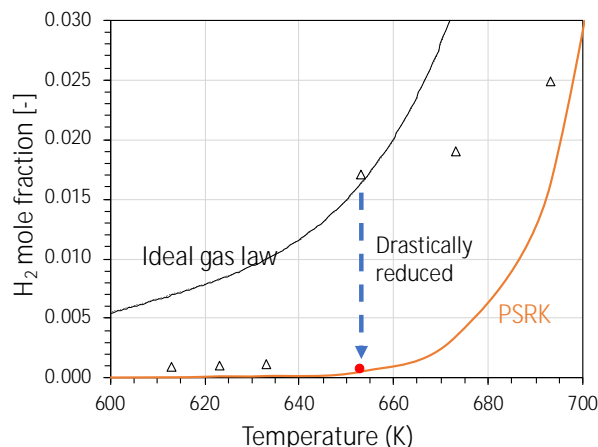


図2 超臨界近傍での水素の還元力の変化：△，バッチ反応器；▲，流通式反応器。

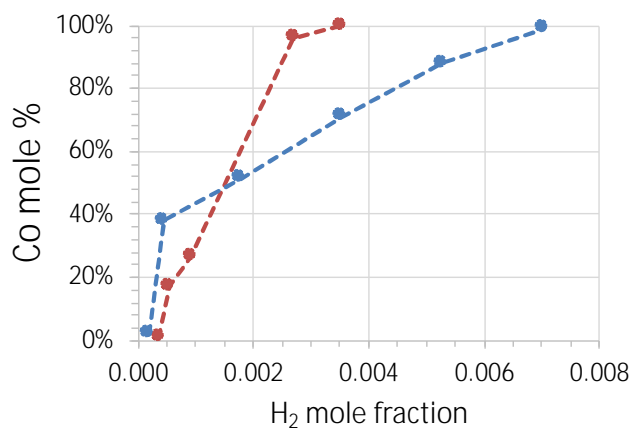


図3 流通式反応器を用いた金属コバルトの合成：(赤) 300度，(青) 380度。

<引用文献>

- [1] R. V. Jagadeesh et al., *Science*, 358 (2017) 326–332.
- [2] G., Seong, et al., *J. Supercrit. Fluids*, 60 (2011) 113–120.
- [3] Zhu et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, 3 (2020) 4305–4319.

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 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 SEONG Gimyeong
2. 発表標題 Synthesis of metallic cobalt nanoparticles using supercritical non-equilibrium process
3. 学会等名 第8回Asian Particle Technology Symposium(APT) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 SEONG Gimyeong
2. 発表標題 Innovative metal nanoparticles synthesis using reductive supercritical hydrothermal method
3. 学会等名 The 7th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 SEONG Gimyeong
2. 発表標題 Meeting of Supercritical Technology and Nanotechnology
3. 学会等名 Smart Digital Engineering Professional Training 2021 Summer Education (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 SEONG Gimyeong
2. 発表標題 Meeting of Supercritical Technology and Nanotechnology
3. 学会等名 2021 KOSEN Bridge Forum (招待講演)
4. 発表年 2021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
研究協力者	姜 好珠 (Kang Hoju)	東北大学・材料工学研究科・研究員 (11301)	
研究協力者	朱 遠征 (Zhu Yuanzheng)	中華人民共和国上海の大学・School of Materials and Chemistry・教師	

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			
中国	上海理工大学			