

Accounts of Materials & Surface Research

Process Science Toward Design and Control of Nanomaterials

Akira Yoko^a, Gimyeong Seong^b, Takaaki Tomai^c, Tadafumi Adschiri^{*a,b,c}

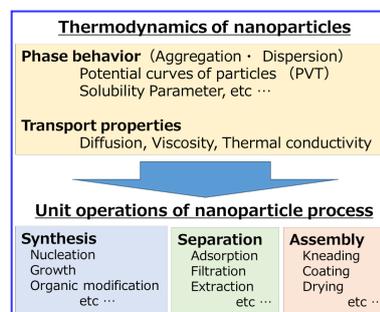
^a WPI - Advanced Institute for Materials Research (WPI-AIMR), Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

^b New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan

^c Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Sendai 980-8577, Japan

*Email: tadafumi.ajiri.b1@tohoku.ac.jp

To achieve fine control and design of nanomaterials, processing of nanomaterials are focused on. In this review, “Process Science” project toward the construction of platform for the nanomaterial engineering is introduced. Nanoparticles behave as monomers like molecules in various processes, and it is crucial to establish “thermodynamics for nanoparticles” including the phase behavior (dispersive and aggregative) and transport property (diffusion, viscosity, thermal conductivity). Unit operations of nanomaterials should be considered as conventional chemical processes for molecular system toward engineering of nanomaterials.



Keyword: Process Science, Nanomaterial process, Chemical engineering

*Tadafumi Adschiri received his Doctorate in Engineering from The University of Tokyo in 1986. In 1989, he moved to Tohoku University and began studying reactions in supercritical fluids for biomass conversion, chemical recycling of wastes, organic reactions, and materials synthesis. He became Professor of IMRAM in 2002, and since 2007, he is Professor of WPI – AIMR, Tohoku University. He has been awarded many prizes, including the Minister’s awards of MEXT, Japan, Medal with Purple Ribbon, and Docteur Honoris Causa from Université de Bordeaux, France. Currently, he is a member of the Science Council of Japan (23rd and 24th terms).



ナノ材料の設計・制御に向けたプロセスサイエンスの構築

横 哲^a, 成 基明^b, 筈居 高明^c, 阿尻 雅文^{*a,b,c}

^a 東北大学 材料科学高等研究所

^b 東北大学 未来科学技術共同研究センター

^c 東北大学 多元物質科学研究所

*Email: tadafumi.ajiri.bl@tohoku.ac.jp

1. ナノ材料プロセスの課題

近年、多様なナノ材料の研究開発が行われ、特異なナノサイズ効果が発現する有望な材料も発見されている。しかし、ナノ材料が実用に至る例は僅少である。これはナノ材料プロセスの設計が容易でないことが一因である。例えば、ラボスケールでは粒子サイズを精密制御して合成することに成功したとしても、装置を大型化すると、その制御性が失われることがある。あるいは合成におけるナノ材料制御に成功したとしても、その後の工程で、ナノ粒子の凝集が起こってしまい、結局、目的とした物性が失われるということも起こる。すなわち、ナノ材料プロセスの開発に必要な設計情報が不足していることが課題である。

化学プロセスの設計には、設計方程式と、その設計方程式の前提となる相平衡・輸送物性が必要である。従来の分子系の化学プロセスにおいては、設計方程式が集成されており、相平衡・物性推算法も整備されている。これにより、プロセス設計が可能である。一方で、ナノ材料については、相平衡(ナノ粒子の凝集・分散)や輸送物性(拡散、粘性、熱伝導)の推算法が未整備であることに加えて、分子系や粉体系において確立されている設計方程式の適用可能性も定かではない。このため、ナノ材料プロセスにおけるプロセス条件と生成物のナノ構造の相関は不明な点が多い。従来のナノサイエンスの研究は、主にマテリアルに視点を置いており、プロセスの視点が欠けていた。このようなナノ材料の、合理的な設計基盤の構築が求められている。

これに対して、現在進行中の”プロセスサイエンスプロジェクト”では、ナノ材料の設計情報(相

平衡・輸送物性、設計方程式)を取得・データベース化するとともに、ナノ材料の「合成」、「分離」、「成型」における単位操作体系の確立を進めている。本稿では、その概要と端緒を紹介する。

2. ナノ粒子熱力学

—ナノ粒子の分散性・輸送物性—

ナノ粒子は、粉体の延長として捉えられることが多いが、そのサイズはむしろ分子に近い。すなわち、ナノ粒子は、粉体的特徴と分子的特徴を持つ。“プロセスサイエンスプロジェクト”では、ナノ粒子の分子的小および粉体的ふるまいを評価し、ナノ粒子の熱力学を構築することで、ナノ材料プロセスの設計を可能にする。

本節では、ナノ粒子の溶媒中での分散・凝集の相挙動としての取り扱い、ナノ粒子分散系の粘性—相挙動相関、ナノ粒子分散系でのナノ粒子の高次構造形成について、分子系とのアナロジーの観点から明らかにした研究について述べる。

2-1. ナノ粒子の分散・凝集

ナノ粒子の分子性という観点から考えると、ナノ粒子の溶媒中への分散・凝集は、分子系における溶解・析出のような相挙動と見なせる。実際に、ナノ粒子を完全分散させた溶液は、ミクロンオーダーの粉体工学的粒子の分散液とは異なり、Fig. 1 に示すように、高濃度であっても透明であり、分子系における溶解現象との類似性を想起させる。



Fig. 1 Dispersion of decanoic acid-modified CeO_2 nanoparticles in cyclohexane ^[2]

分子系では分子間ポテンシャルによって溶解・析出という相挙動を理解することができる。これと同様に、ナノ粒子を分子とみなしてナノ粒子間のポテンシャルカーブを得ることができれば、分散・凝集(溶解・析出)の推算が可能となる。そこで、有機修飾ナノ粒子の PVT 測定と状態方程式へのフィッティングにより、“ナノ粒子の臨界点”を取得し、混合則からナノ粒子—溶媒系での化学ポテンシャルを算出した^[1]。その結果、デカン酸修飾 CeO_2 ^[2]の、各種有機溶媒への溶解性(分散性)の差異を精度よく表現することが可能になった^[1]。このことは、分子系の熱力学で構築されてきた相平衡推算のアプローチが、ナノ粒子の分散性予測に有効であることを示している。

分子系では、分子間の親和性評価指標である溶解度パラメータを用いた整理もなされている。溶解度パラメータは、単位体積あたりの蒸発エネルギーの平方根として定義される熱力学パラメータであり、その値が近いものほど、混合エンタルピー変化が小さく、混合(溶解)しやすいという指標である。PVT 測定によって、ナノ粒子の臨界点が求められており、蒸発エンタルピーを用いて定義される溶解度パラメータを、ナノ粒子系において議論することも妥当である。そこで、溶解度パラメータをナノ粒子にも拡張し、有機修飾 CeO_2 ナノ粒子について、溶解度パラメータに基づく評価を行った^[3]。分散・凝集について

は動的光散乱法によって、一次粒子単分散を分散(溶解)と評価した。その結果、ナノ粒子においても分子系と同様に溶解度パラメータが求められた。このことも、ナノ粒子の分散・凝集と分子の溶解・析出との類似性を示している。一方で、溶解度パラメータだけで単純に表すことのできない要素があることも明らかになっている。溶媒種を変えた実験や、鎖の長さの異なる修飾分子を修飾したナノ粒子を用いた実験によって、修飾鎖層の伸縮や、溶媒分子の修飾鎖層への入り込みなどの立体構造に関する微視的描像も、ナノ粒子の分散・凝集挙動の理解に必要であることが示唆された^[3]。

分子系においては、グループ寄与法により分子構造から溶解度パラメータを推算し、相溶性を評価する手法が構築されている。今後、ナノ粒子の濃度、粒子サイズ、修飾鎖の種類、溶媒種を幅広く変えて、ナノ粒子の溶解・析出(分散・凝集)という相挙動をナノ粒子の構造情報から推算する手法の確立が必要である。

2-2. ナノ粒子分散系の輸送物性

先述のように、ナノ粒子分散系の拡散、粘性、熱伝導といった輸送物性の評価は、プロセス設計に不可欠である。ここでは、このうち粘性挙動の研究例について述べる。ナノ粒子分散液について、分散性と粘性を併せて評価し、その関係を議論した。分散性は、紫外可視分光法により評価し、粘性はコーンプレート型回転粘度計を用いて評価した。

その結果、ナノ粒子が溶解(分散)しているときには主にニュートニアン挙動を示し、約 23 vol%以上の高濃度条件に限りシアシックニング挙動を示した。一方で、相分離(凝集)しているときには、分散系では見られないシアシニング挙動を示した。また、シアシックニングについては、分散系と同様に、高濃度条件に限って観測された^[4]。

Fig. 2 に、ナノ粒子分散系の粘性挙動を整理した図を示す。シアシニングは凝集している場

合のみに見られたことから、凝集体の解砕によるものと示唆される。一方で、シアシックニングは、凝集・分散に関らず高濃度条件において見られた。このことから高濃度条件ではせん断をかけることにより、粘性上昇を引き起こすナノ粒子の構造形成が起きたと示唆される^[4]。ナノ粒子の輸送物性については、ナノ粒子の分散・凝集といった相挙動に加えて、ナノ粒子が形成する高次構造の生成・消滅も鍵となる。

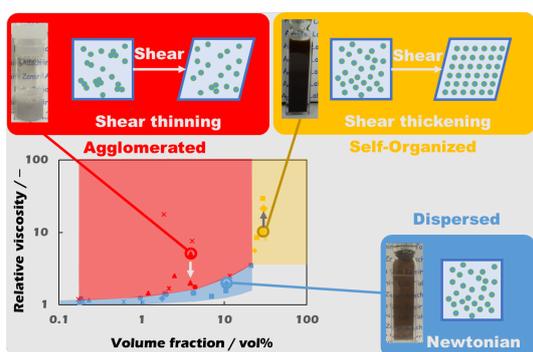


Fig. 2 Relation between dispersibility and rheological behavior^[4]

2-3. ナノ粒子の構造形成

ナノ粒子の分散・凝集を、分子系の熱力学における溶解・析出と見立てることで現象を整理できると、ナノ粒子が作る高次構造の形成も、分子系のアナロジーで理解することができる。すなわち、ナノ粒子が分散した均一相の状態から、ナノ粒子がモノマーとしてはたらき、相分離を起こすことで高次構造体を形成すると見なすことができる。

ナノ粒子によって構成される高次構造の、形成過程を捉える実験を、流通式水熱装置を用いて行った。CeO₂ に化学吸着するカルボキシル基を両端に持つグルタミン酸を有機修飾分子として用い、有機修飾 CeO₂ の流通式水熱合成を行った。反応管の体積を変化させることにより、滞留時間を秒オーダーで変化させた。Fig. 3 に、各滞留時間で得られた、ナノ粒子によって構成された高次構造(ナノ粒子クラスター)の SEM 像

を示す。それぞれ生成した高次構造体の粒径分布はそろっているが、時間の増加に伴って、そのサイズや形状に変化が見られた。このことから、本実験で見られた高次構造は、反応場中で形成していることが分かる。滞留時間 0.7 s の初期段階ではナノ粒子が作る高次構造は球状であった。その後、8.0 s まで時間を延ばすことで形状は立方体に変化した。この間、一次粒子の形やサイズには変化がなく、一次粒子が方位をそろえるように再配列すること高次構造クラスターが形を変えていることが明らかになった^[5]。

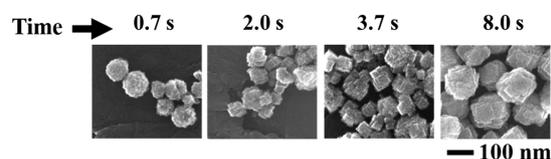


Fig. 3 Formation dynamics of cluster consisting of nanoparticles^[5]

生成した高次構造体のサイズ分布が均一であることから、反応場中に分散(溶解)したナノ粒子がモノマーとしてはたらき、高次構造の核生成を起こしていると解釈できる。エタノールを添加し、ナノ粒子の溶解度を低下させ、より高い過飽和度を付与して、同様の合成を行った場合に、より小さな高次構造体が形成された。この結果は、高次構造の形成は、ナノ粒子がモノマーとしてはたらく核発生であることを支持している。また、一次粒子の粒子濃度を増加させた場合には、生成した核同士の衝突成長によりサイズが増加した。衝突成長によるサイズ増加は反応場中での粒子の拡散速度により支配されていることがわかった。さらに、高次構造体はその形状を変化させることは、アモルファスの核が結晶化し結晶性を高める過程のアナロジーとして理解できる。

このように、分子やイオンがモノマーとしてふるまう従来の核発生・成長に対して、ナノ粒子がモノマーとしてはたらくことで高次構造が形成される。高次構造の形成自体はこれまでも報告さ

れているが、秒オーダーの時間分解実験によりその構造形成のモードが、核生成であることがはじめて明らかとなった。

このような高次構造体の形成手法は、メタマテリアル創成という意味での「合成」だけでなく、2-2 節でも述べたように「分離」「成型」などの多様なナノ材料プロセスにおいて、ハンドリングを向上させる可能性があり、プロセス設計の鍵となる。

3. 流通式水熱合成装置の設計

物質の構造形成は、非平衡度(過飽和度、過冷却度)によって支配される。ナノ粒子を得るためには、非平衡度の高い核生成モードが用いられる。これは、気相・液相・固相など、プロセスの相状態を問わず共通の原理である。本節では、そのようなナノ材料の合成プロセスのひとつである流通式超臨界水熱法^[6]に焦点を絞り、その設計を考えることで、求められる設計情報を示し、その解決に向けたプロセスサイエンスの一例を示す。

超臨界場では、密度および誘電率の低下にともない、金属イオンから酸化物が生成する水熱反応が、極めて高速に進行する。また、生成物である金属酸化物や金属水酸化物の溶解度は、超臨界域において極めて低いため、金属塩水溶液を超臨界状態にすると、高い過飽和度が得られ、核生成が起こりナノ粒子が生成する。

温度・圧力条件によって平衡状態(ここではイオンの溶解度)が決まっているため、反応条件を定めれば、原理的には各材料の粒径は定まるはずである。しかし、実際にはプロセス条件が、生成物に影響する。

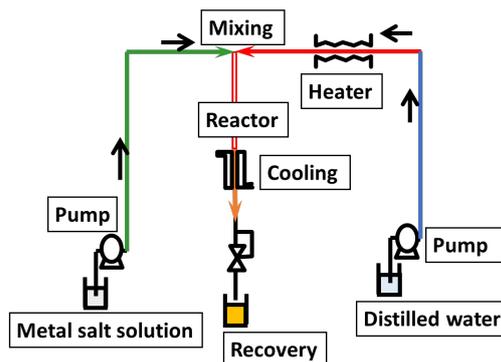


Fig. 4 Continuous flow reactor setup for supercritical hydrothermal method ^[6]

Fig. 4 に示す流通式装置を用いて、プロセス条件を変えた実験を行った^[7]。ここで、原料である金属塩水溶液は、高圧ポンプで反応場に供給され、予め加熱された超臨界水と混合される。装置定数として混合部管径、運転条件として流速を変化させた。その結果、同じ反応温度・反応圧力であっても、プロセス条件によって、異なる反応速度・生成物粒径が得られた。解析により、無次元数である Re 数を用いて反応速度および生成する粒子径を整理できることが分かった^[7]。すなわち Fig. 5 に示すように、 Re 数を増加させることで、粒子径を小さく均一に制御できる。低 Re 数領域では、熱水と原料溶液の混合速度が、粒径およびその分布に影響した。つまり、超臨界場での水熱合成を実現するためには、昇温場での反応速度よりも速く、超臨界状態まで昇温しなければならない。反応速度に対して混合速度が遅いと、昇温過程で水熱反応が生じ、最終的に得られる粒子径の分布が広がる。

このように、ナノ材料のプロセスを設計する上で、物質と反応条件によって決まる反応速度だけでなく、昇温速度(混合速度)のようなプロセス条件がナノ材料に与える影響の評価が、ナノ材料プロセスの設計に欠かせない。

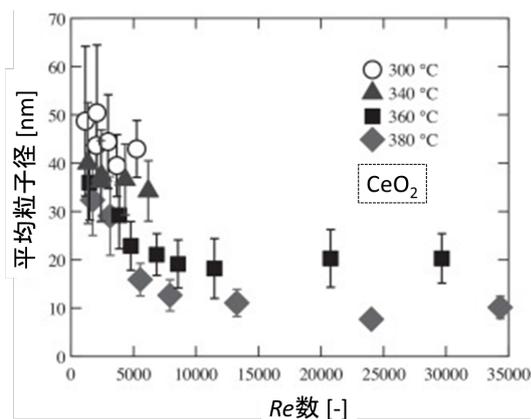


Fig. 5 Relation between particle size and Re number^[7]

上記の流通式装置を用いて得られた反応速度データの解析により、乱流場での混合速度を定式化し、 Re 数と温度の関数として下記のようにあらわされることを示した^[8]。

$$k_{\text{mix}} = 2.2 \times 10^5 \exp\left(-\frac{1.5 \times 10^4}{T}\right) \times Re^{1.5} \quad (\text{Eq. 1})$$

これにより、目的の反応物の反応速度を調べれば、それに比して十分速い混合が達成される条件 (e.g. $Da = k_{\text{reaction}}/k_{\text{mix}} \sim 0.1$) を算出することができる。すなわち、反応律速条件を満足し、プロセス条件に影響されない理想的な生成物が得られる混合部の設計が可能になった。このような設計方程式の確立が、ナノ材料のプロセス設計において必要である。

反応律速条件を満たす混合条件を用いることで、混合に影響されない真の反応速度評価が可能となる。真の反応速度が評価されれば、装置を大型化した場合でも、目標の転化率を得る反応器体積を決定することが可能となる。ここで水熱反応の速度については、特に臨界点近傍においてアレニウス型のモデルに従わないことがわかっており、その評価の重要性が高い。これまでの研究で酸化ニッケルをモデルとして、水の溶媒としての効果、反応物としての効果、溶媒和分子としての効果を含めた、反応速度式

が示されている^[8]。

また、ナノ粒子生成速度については、加水分解・脱水縮合といったモノマーの化学反応の速度に加えて、均一核生成、不均一核生成、結晶成長、有機修飾といった構造形成の速度も重要になる場合がある。水熱反応場では過飽和度を大きく変えることができ、それらの反応速度の制御が可能である。例えば、均一核生成と不均一核生成については、種粒子や原料濃度の制御によって、その速度比を調整できる。種粒子の表面性状によって不均一核生成の速度が大きく変わることも示されており^[9]、ナノ材料の物性とプロセスのかかわりとして重要である。

超臨界水熱プロセスの例において、混合部および反応器に加えて、プロセスサイエンスの考え方に基づく設計が必要な要素が熱交換器である。回分式反応器を用いた場合は、熱回収することが難しい一方で、流通式装置を用いた場合には、熱回収が容易になる。すなわち、Fig. 6 に示すように、炉で加熱する前の水と反応後の高温ナノ粒子分散流体の間で、熱交換を行うことができる。熱回収をすることで、外部加熱によって与えなければならないエネルギーは、常温の水を超臨界状態まで加熱するエネルギーと比較してはるかに小さなものとなる。水の加熱および冷却に関しては、超臨界域も含めて、熱伝導度などの物性や、熱伝達係数の定式化が行われているが、ナノ粒子高濃度分散系については、物性測定や熱伝達係数の定式化が行われておらず、設計に向けた研究が不足している。ナノ粒子分散溶媒については、希薄系ではナノ粒子の分散・凝集によって熱伝達率が向上もしくは悪化することが知られているが、高濃度分散系で、かつ水熱反応場のような高温領域まで含めた知見はほとんどなく、2-1、2-2 節で説明したナノ粒子の相平衡と輸送物性の観点から、今後明らかにしていく必要がある。

本節では、合成プロセスの一例を示したが、ナノ材料の熱力学に基づき、設計情報を整理する必要があることが分かる。これは、分離や成

型等のプロセスにも共通である。

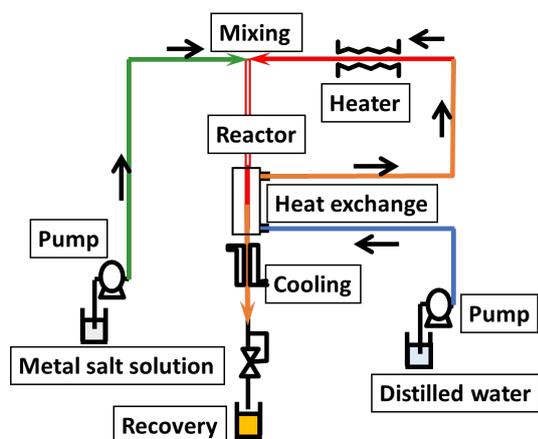


Fig. 6 Thermal recovery from nanoparticle dispersion using continuous flow reactor

4. ナノ材料のプロセスサイエンス

ナノ材料の合理的設計基盤構築のために必要なプロセスサイエンスの概略をまとめる。ナノ粒子は、分子的小よび粉体的特徴を併せ持っており、サイズに応じてどちらの特徴が支配的になるか把握する必要がある。ナノ粒子の熱力学を構築し、ナノ粒子の分子的小挙動を再考することで、ナノ材料を制御するために必要な設計情報(相平衡・輸送物性)の推算が可能になる。ナノ粒子プロセスの設計方程式については、ナノ材料系に適用可能な定式化を、合成・分離・成型等の各プロセスについて行う必要がある。

Fig. 7 にプロセスサイエンスプロジェクトのスキームを示す。ナノ粒子の熱力学に基づいて、合成や、分離、成型の各プロセスについて、ナノ材料プロセスの単位操作の確立とその体系化を行う。このなかで、プロセス条件とナノ材料の構造・機能の相関をデータベース化し、実際の設計に向けて運用することで、ナノ材料の実用化に向けたプロセス設計基盤が構築されると考える。

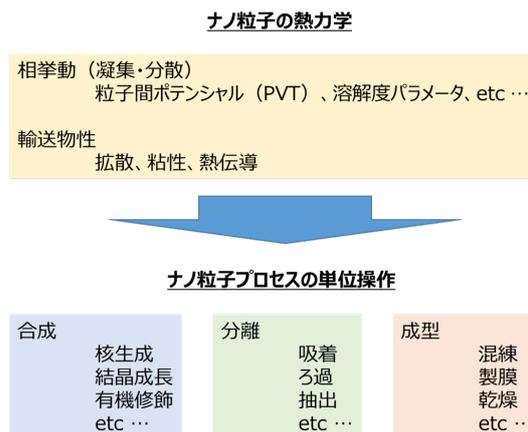


Fig. 7 Overview of “Process Science” project for nanomaterials.

謝辞

本研究は、本研究は文部科学省「材料の社会実装に向けたプロセスサイエンス構築事業 (Mater realize)」(JPMXP0219192801) および、科学研究費補助金(基盤 S, A, 萌芽), NEDO プロジェクト, JST-CREST, JST-MIRAI, WPI-AIMR 等の多くの支援を受けて行われてきました。ここに感謝致します。

References

- [1] 柳 正宇, Thermodynamic Approach for Phase Behavior of Nanoparticle-Solvent Systems, 東北大学博士論文 (2011)
- [2] M. Dejhosseini, T. Aida, M. Watanabe, S. Takami, D. Hojo, N. Aoki, T. Arita, A. Kishita, T. Adschiri, Energy Fuels **2013**, 27, 4624–4631.
- [3] Tomai et al., (SUBMITTED) 2020
- [4] M.Z. Hossain, D. Hojo, A. Yoko, G. Seong, N. Aoki, T. Tomai, S. Takami, T. Adschiri, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **2019**, 583, 123876.
- [5] A. Litwinowicz, S. Takami, S. Asahina, X. Hao, A. Yoko, G. Seong, T. Tomai, T. Adschiri, CrystEngComm **2019**, 21, 3836–3843.
- [6] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, J. Am. Ceram. Soc. **1992**, 75, 1019–1022.
- [7] N. Aoki, A. Sato, H. Sasaki, A. Litwinowicz,

- G. Seong, T. Aida, D. Hojo, S. Takami, T. Adschiri, *J. Supercrit. Fluid* **2016**, *110*, 161–166.
- [8] A. Yoko, Y. Tanaka, G. Seong, D. Hojo, T. Tomai, T. Adschiri, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 4772-4780.
- [9] A. Yoko, S. Okabe, G. Seong, T. Tomai, T. Adschiri, *J. Supercrit. Fluid* **2020**, *159*, 104749.