

高温高压水を利用した金属酸化物ナノ粒子の

結晶性制御とその機能

中央大学理工学部応用化学科

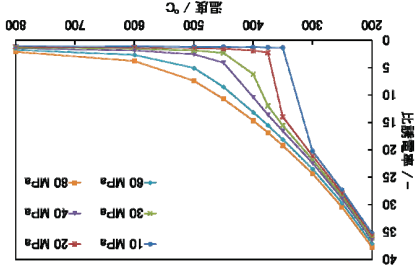
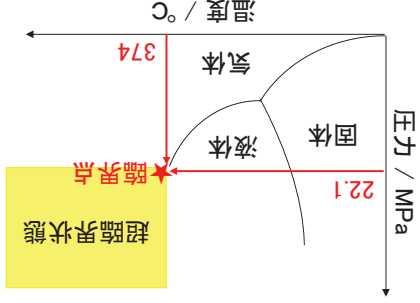
田口 美

1. 高温高压水を利用した有機表面修飾金属

酸化物ナノ粒子の合成と結晶性制御

- 表面修飾と結晶性について
- 表面修飾剤の種類
- 溶媒高分散性ナノ粒子の課題
- 物性について

高温高压水について



高温高压水は常温の水とは全く異なる物性を示す。

1. Y. Arai, T. Sako and Y. Takebayashi, *Supercritical Fluids*, Springer, Berlin, 2001.
 2. Y.-P. Sun, *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering*, Marcel Dekker, New York, 2002.

高温高压水の利用

分解、抽出分野

- 廃プラスチック(高分子)のケミカルリサイクル
- セルロースなど多糖類のバイオマス

汚泥・下水処理

脱ハロゲン化

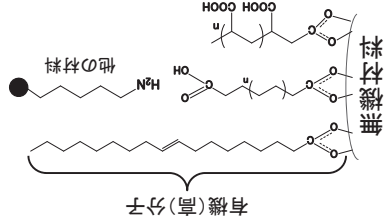
重油の精製

材料創製

- 無機ナノ粒子合成

表面修飾金属酸化物ナノ粒子 ～有機無機ハイブリッド材料～

- 溶媒への分散性の向上(有機分子)
- 柔軟性や加工性(有機分子)
- 化学結合による他の材料との複合化
- 結晶性の制御(無機材料)
- 磁気、伝導、光学、触媒といった機能性
- 界面における新機能



新規材料への創製が期待

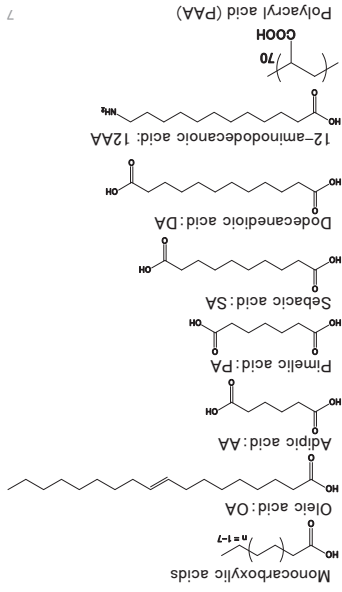
様々な手法が開発されているが、逐次的な試薬添加や複数段階プロセスが必要



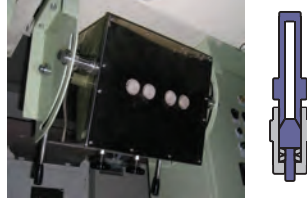
一段階(簡便)に作製できる手法の開発が望まれる。

5

これまでの実験について

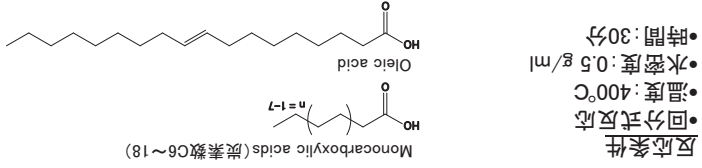


物質・材料研究機構、中央大学



東北大学阿尻研究室

表面修飾と結晶性について



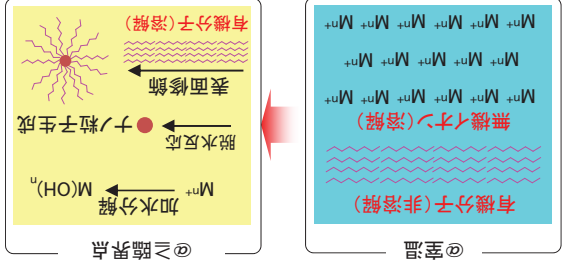
1. Cryst. Growth Des., 2009, 9, 5297.
2. CrystEngComm, 2011, 13, 2841.

CeO_2 (ナノ粒子)

- 自動車排気ガス浄化触媒
- 固体酸化物燃料電池における酸素イオンコンダクター
- 化学研磨剤
- 酸化物半導体におけるp-n酸化物
- 紫外線遮蔽材

8

超臨界水を利用したin-situ表面修飾法



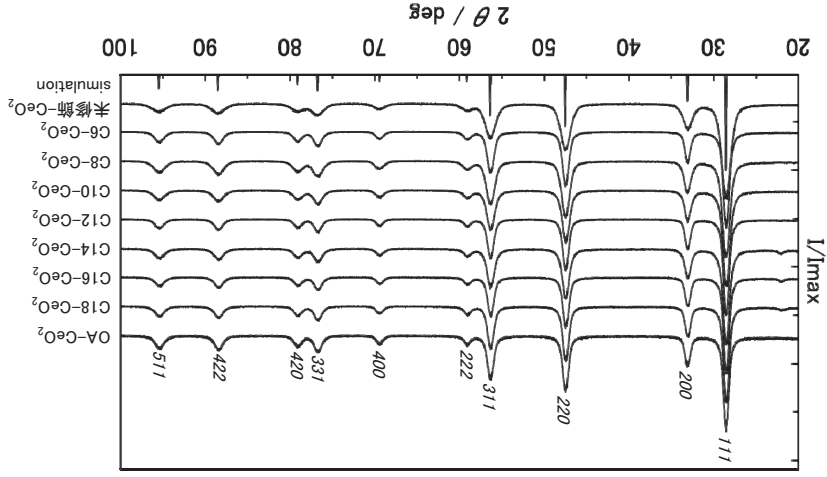
無機イオンは常温の水に溶解している金属イオンが昇温(昇圧)とともに過飽和となって、(水)酸化物として晶析する。
有機分子は常温の水には有機分子は溶けていないが昇温(昇圧)とともに比誘電率の低下によって、媒体中に溶解する。

表面修飾、形状・粒子径制御を実現できる。

1. T. Adschiri et al., J. Am. Ceram. Soc., 1992, 75, 1019-1022.
2. T. Adschiri, Chem. Lett., 2007, 36, 1188-1193.

6

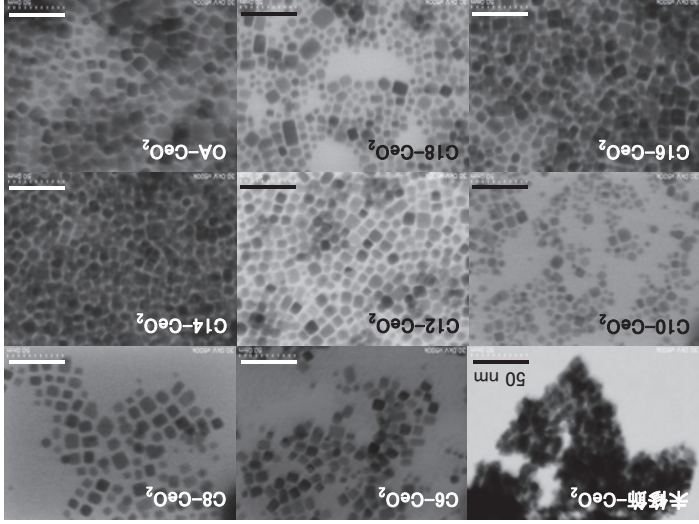
結晶構造評価



- CeO₂の確認。
- 線幅は結晶子径をし、結晶子径が小さいことを示唆する。

9

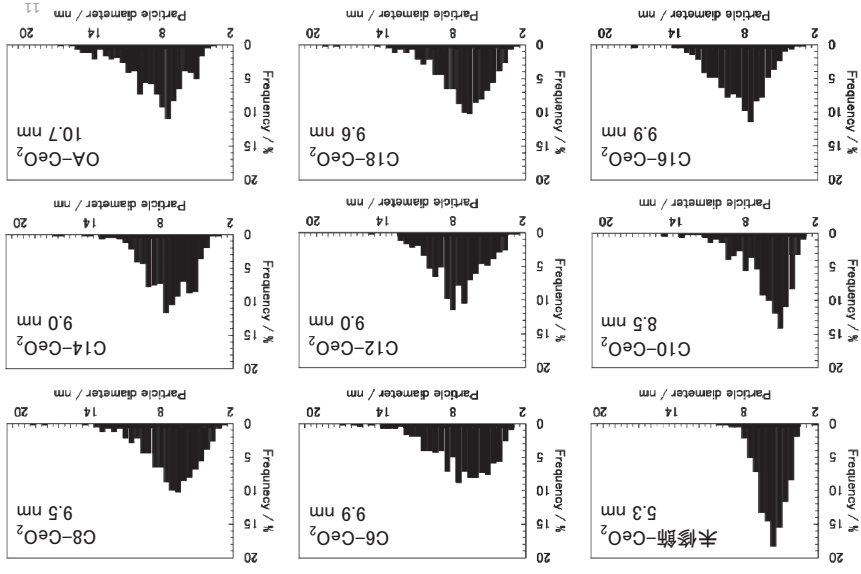
電子顕微鏡による形状の調査



表面修飾剤を添加した場合、四角形状になっているので、立方体であることが示唆される。

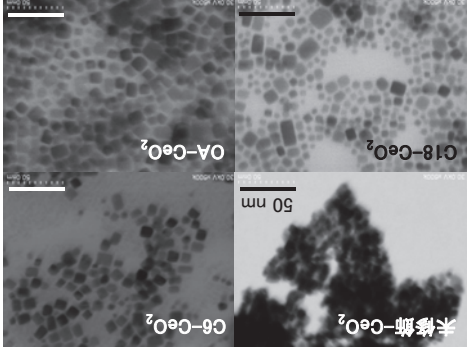
10

粒子径分布



構造解析

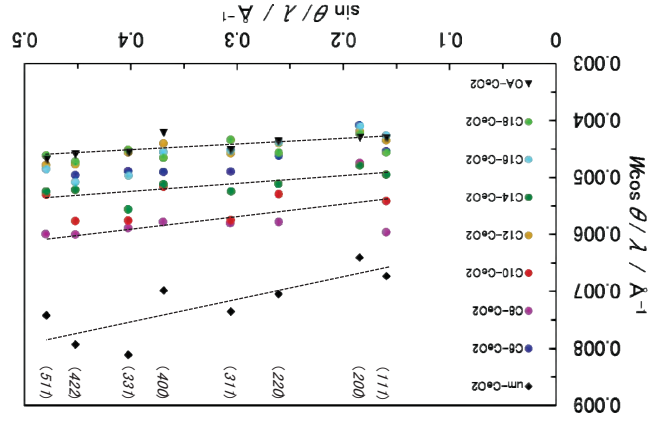
| Products | Lattice constant (a) / Å | |
|----------------------|--------------------------|------------------------|
| | D _{XRD} / nm | D _{STEM} / nm |
| 未修飾-CeO ₂ | 5.415 | 6.2 |
| C6-CeO ₂ | 5.416 | 9.6 |
| C8-CeO ₂ | 5.416 | 7.6 |
| C10-CeO ₂ | 5.417 | 8.4 |
| C12-CeO ₂ | 5.417 | 9.3 |
| C14-CeO ₂ | 5.417 | 8.7 |
| C16-CeO ₂ | 5.418 | 9.9 |
| C18-CeO ₂ | 5.419 | 9.9 |
| OA-CeO ₂ | 5.419 | 10.1 |
| Simulation | 5.412 | 100 |



- 単結晶のナノ粒子が形成している。
- 表面修飾剤の有無で粒子径や形状が変化している。
- 有機分子と無機結晶面が相互作用していることを示唆する。

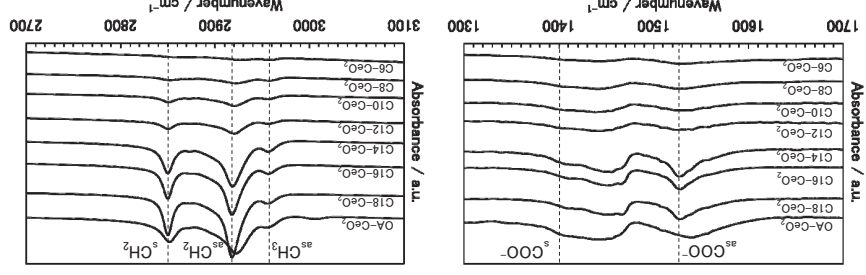
12

結晶の歪について (Williamson-Hallプロット)



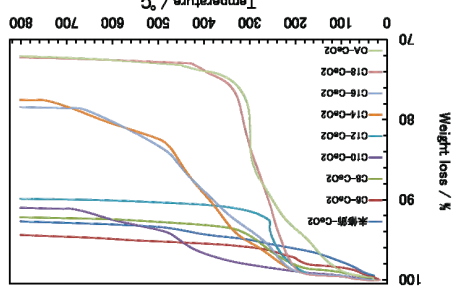
G. K. Williamson, W. H. Hall, Acta Metall., 1953, 1, 22.

吸着状態の確認



1. K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley, New York, 1997.
2. K. Nakamishi, Infrared absorption spectroscopy, practical, Holden-Day, San Francisco, 1962.
3. G. Kane Jennings, et al., Adv. Mater., 1999, 11, 1000.

表面被覆率



表面修飾率 = 表面分子数 / ナノ粒子表面積

- 粒子数: N
- 試料: m (g)
- 重量減: a (%)
- CeO_2 : $m \times a \div 100$ (g)
- 修飾剤: $m \times (100-a) \div 100$ (g)
- CeO_2 の体積: $m \times a \div 100 \div 7.172$
- 修飾分子数: $m \times (100-a) \div 100 \div M_w \times N_A$

球の場合の表面積

- CeO_2 : $m \times a \div 100 \div 7.172 = N \times (4\pi r^3 \div 3)$
- CeO_2 : $m \times a \div 100 \div 7.172 = N \times (4\pi r^2 \times (3 \div 4\pi r^2))$

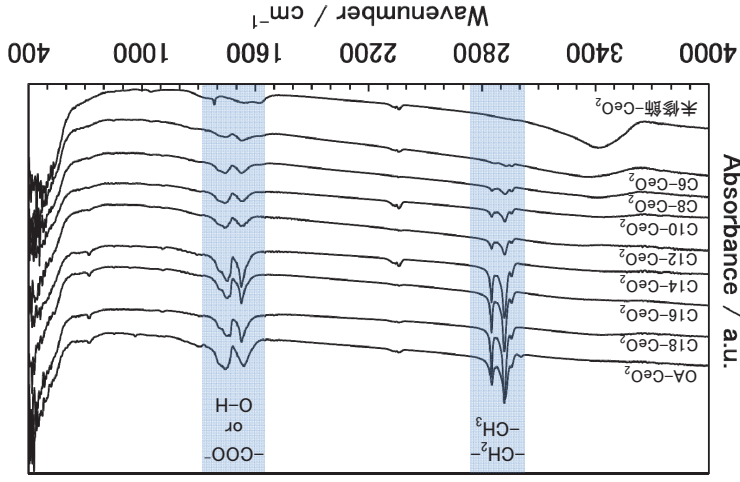
表面積: $N \times 4\pi r^2$

立方体の場合の表面積

- $N \times a \div 100 \div 7.172 = N \times (2r^2)$
- $N \times a \div 100 \div 7.172 = N \times (2r^2)$

表面積: $N \times 6 \times (2r^2)$

有機分子(表面修飾剤)が吸着していることが示唆される。



表面状態の評価

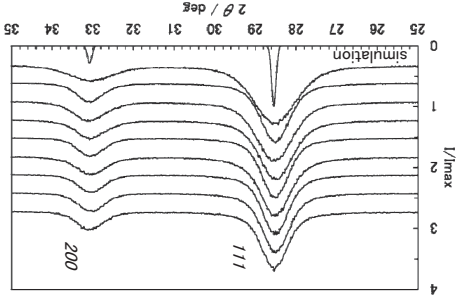
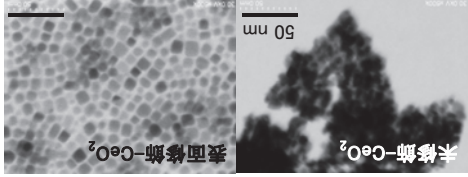
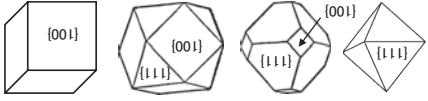


| 生成物 | 重量減 (%) | 表面分子数 (molecule/nm ²) | 表面修飾率 (%) |
|----------------------|---------|-----------------------------------|-----------|
| C6-CeO ₂ | 5.2 | 2.4 | 35 |
| C8-CeO ₂ | 7.8 | 2.9 | 43 |
| C10-CeO ₂ | 9.0 | 2.5 | 37 |
| C12-CeO ₂ | 10.1 | 3.0 | 44 |
| C14-CeO ₂ | 22.5 | 10.1 | 96 |
| C16-CeO ₂ | 21.6 | 6.4 | 93 |
| C18-CeO ₂ | 27.8 | 6.7 | 98 |
| OA-CeO ₂ | 27.9 | 8.3 | 122 |

CeO_2 の密度: 7.2 g/cm^3 , 格子定数: 0.54112 nm
 [100]面に修飾されていると仮定すると, Ce イオン:
 6.84 個/nm^2 , O イオン: 13.7 個/nm^2

C14~C18のモノカルボン酸はほぼ100%被覆されている。その時, CeO_2 表面には, 均一かつ規則的に分子が配列している。オレイン酸の場合は, 表面に不均一に配列(化学結合など)しているため, 過剰であることが示唆される。

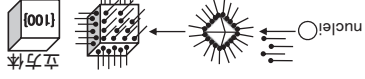
形状と結晶面について



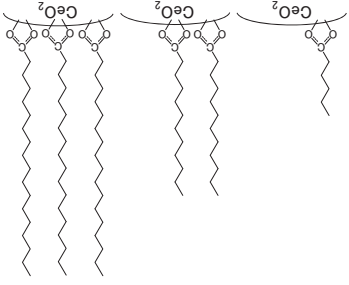
| 生成物 | (111) / (200) 強度比 | 形状 |
|----------------------|-------------------|-----|
| 未修飾-CeO ₂ | 3.81 | 不明 |
| C6-CeO ₂ | 3.21 | |
| C8-CeO ₂ | 3.08 | |
| C10-CeO ₂ | 3.20 | |
| C12-CeO ₂ | 3.16 | 立方体 |
| C14-CeO ₂ | 3.39 | |
| C16-CeO ₂ | 3.36 | |
| C18-CeO ₂ | 3.27 | |
| OA-CeO ₂ | 3.28 | |
| Simulation | 3.70 | |

表面修飾剤によって[100]面の成長が抑制されている。

修飾剤と形状の関係



- モノカルボニ酸(表面修飾剤)の炭素鎖長に依らず、形状は立方体であった。
- 表面修飾量は、炭素鎖長が長いほど増大した。

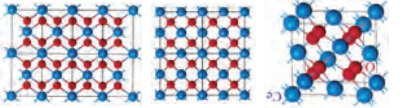


異なる表面修飾ではどのように変化するか？

CeO₂の結晶面について

Wang et al., J. Phys. Chem. B 2003, 107, 13563.
Tasker, J. Phys. C: Solid State Phys., 1979, 12, 4977.

表面原子密度と結晶面エネルギー



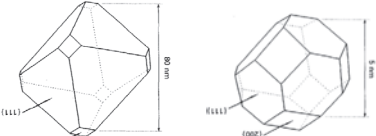
表面原子密度
 $M_{[111]} > M_{[100]} > M_{[110]}$
 表面エネルギー
 $\gamma_{[111]} < \gamma_{[100]} < \gamma_{[110]}$

- (100)面のほうが[111]面よりも成長速度が速い、
- 八面体の形成は[111]面の表面エネルギーの安定性に起因

- [100]面の成長速度が、その形状を制御している。
- カルボキシル基は[100]面におけるCe⁴⁺と配位結合をしていることを示唆する。

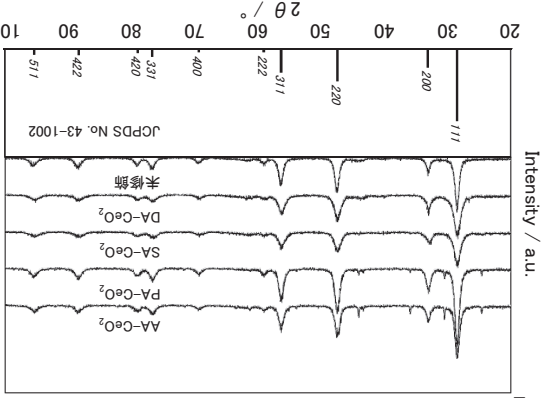
結晶成長と温度の関係

Kirk et al., J. Mater. Sci. 1995, 30, 2171.



【111】/【100】面の比は温度が高くなるに従って大きくなるので、【100】面の成長速度が速い。
 【111】面と【100】面の成長速度が熱処理によって変わるので、結晶成長は非等方性になる。

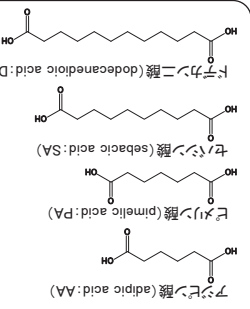
超臨界水熱法によるジカルボン酸修飾 CeO₂ナノ粒子の作製



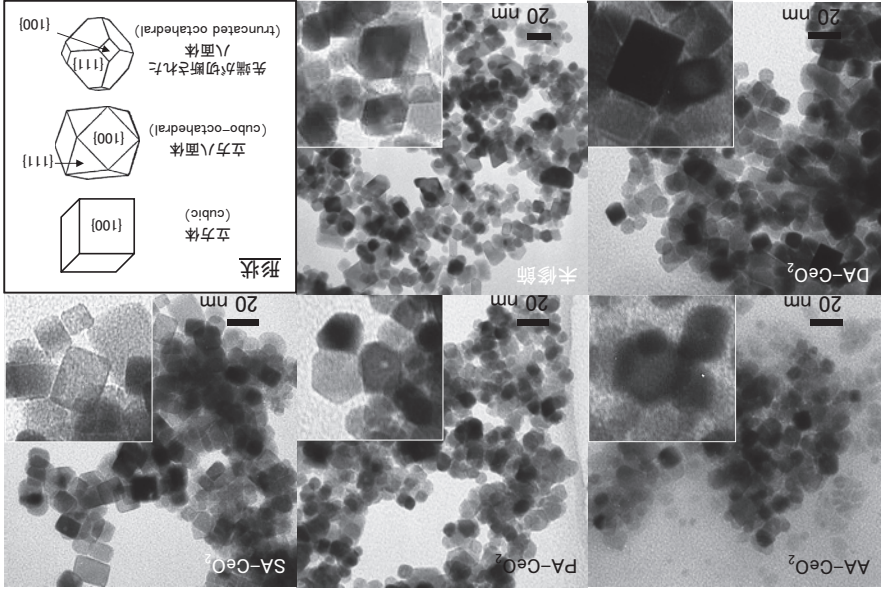
CeO₂ナノ粒子 格子定数: a / nm 粒子径 / nm

| | | |
|--------------------|--------|-------------|
| 未修飾 | 0.5414 | 17.8 ± 1.54 |
| adipic acid | 0.5414 | 18.2 ± 1.54 |
| pimelic acid | 0.5421 | 18.5 ± 1.23 |
| sebacic acid | 0.5436 | 13.6 ± 0.66 |
| dodecanedioic acid | 0.5436 | 15.1 ± 1.66 |

- 反応条件
- 回分式反応
- 温度: 400 °C
- 水密度: 0.5 g/ml
- 時間: 10 min
- 原料
- 水酸化セリウム (Ce(OH)₄ (0.25 mmol))
- ジカルボン酸 (0.25 mmol)

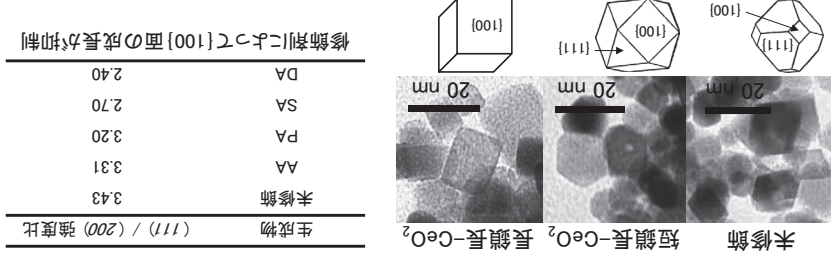


ジカルボン酸修飾の場合



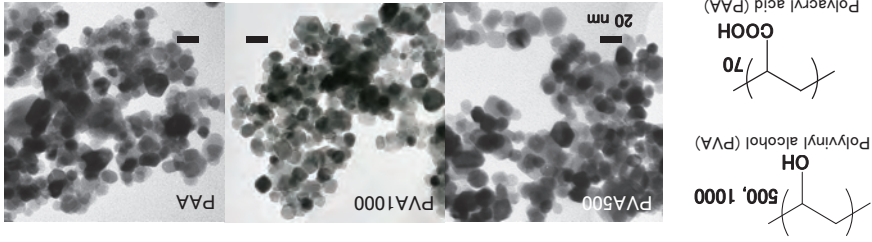
21

形状と結晶面について



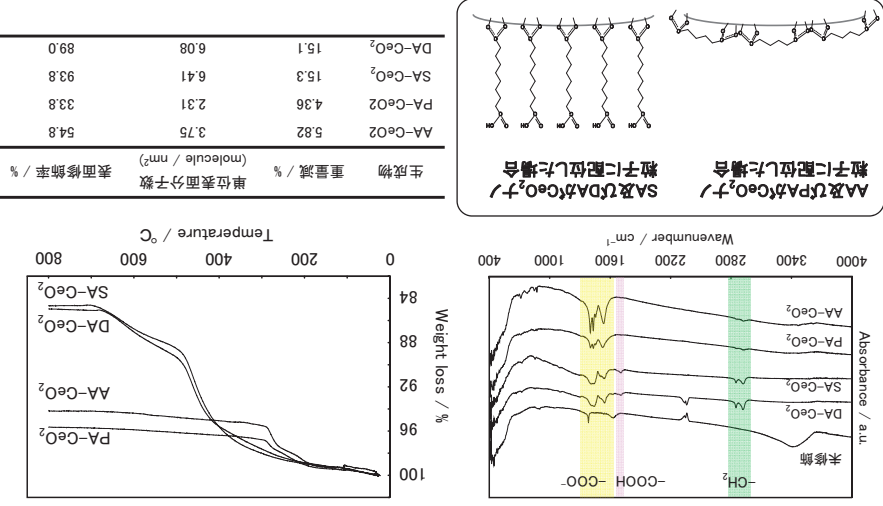
23

高分子修飾CeO₂ナノ粒子の合成



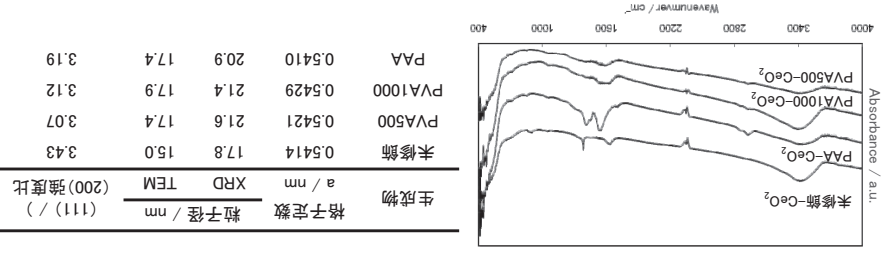
24

表面修飾状況

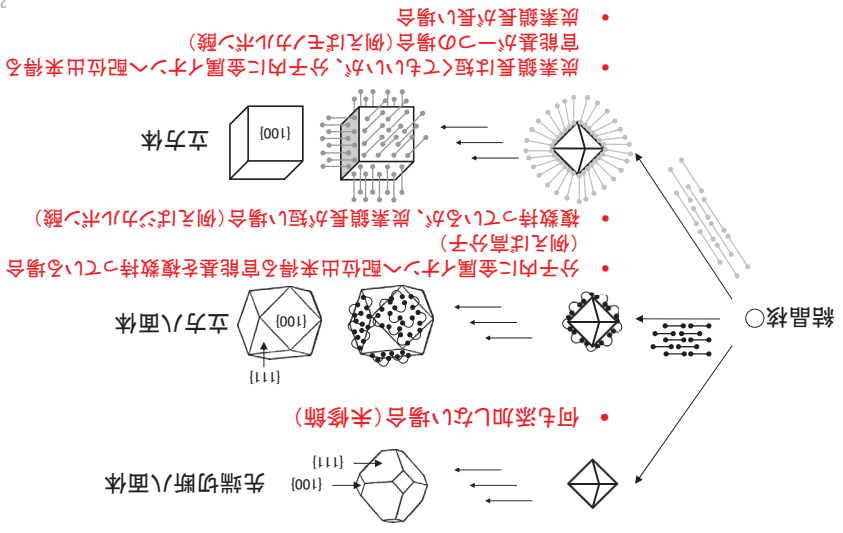


22

官能基が複数ある場合は、立方八面体になりやすい。

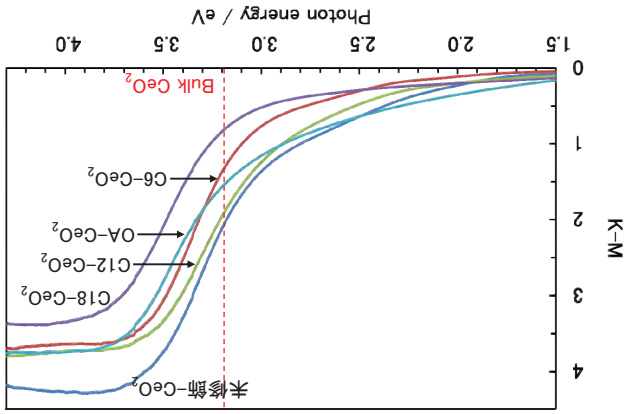


カルボキシル基を有する表面修飾剤とCeO₂の結晶化



25

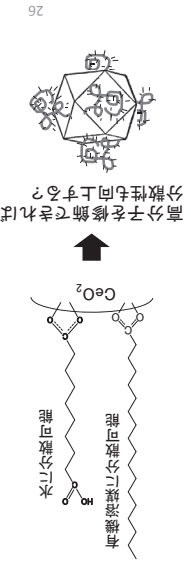
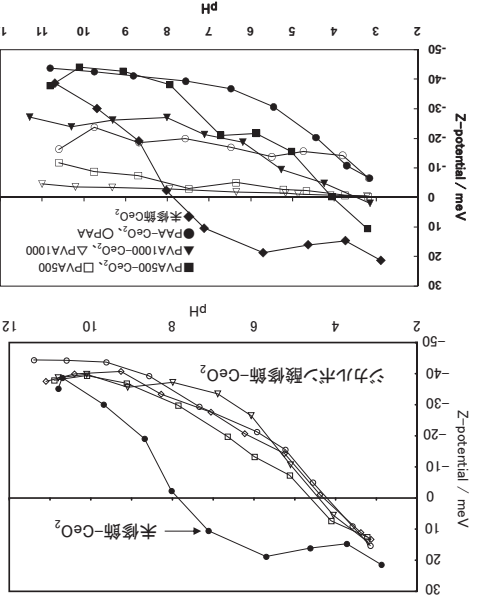
光学特性の評価



- 粒子径を小さくすることによって、バンドギャップ(O-Ceイオン)は変化する。
 - 表面修飾の有無によってもバンドギャップは変化する。
- 結晶性と電子状態を反映する物性については現在調査中です。

27

溶媒(水)への分散性



26

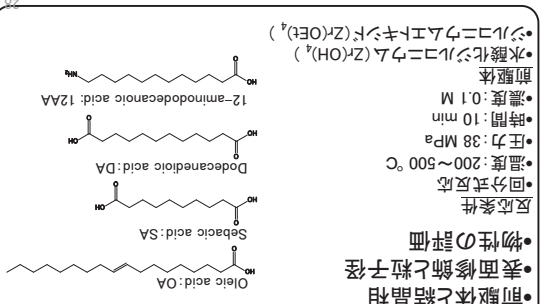
ZrO₂について

バルクZrO₂の結晶相転移

| 温度 / °C | 存在形式 | 物相 | 非単結晶 | 標準晶系 | 単斜晶系 | 正方晶系 | 立方晶系 | 融点 |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 250 | 水結晶 | 非単結晶 | 非単結晶 | 非単結晶 | 非単結晶 | 非単結晶 | 非単結晶 | 2715 |
| 430 | 正準晶系 | 正準晶系 | 正準晶系 | 正準晶系 | 正準晶系 | 正準晶系 | 正準晶系 | 1900 |
| 650 | 単斜晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 | 2715 |
| 1000 | 正方晶系 | 正方晶系 | 正方晶系 | 正方晶系 | 正方晶系 | 正方晶系 | 正方晶系 | 2715 |
| 1900 | 立方晶系 | 立方晶系 | 立方晶系 | 立方晶系 | 立方晶系 | 立方晶系 | 立方晶系 | 2715 |
| 2715 | 融点 | 融点 | 融点 | 融点 | 融点 | 融点 | 融点 | 2715 |

田部浩三 他、金属酸化物と複合酸化物、講談社サイエンスライヴ、1978年

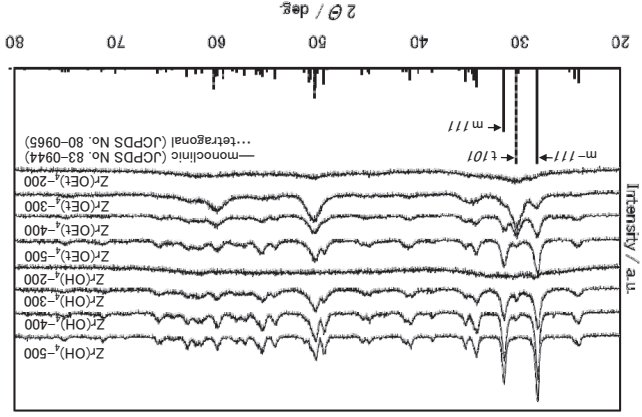
表面修飾ZrO₂ナノ粒子の合成



ZrO₂
●燃料電池用電解質
●エシミアリノキサミン酸
●触媒、触媒担持材
●ゾルゲル電体
●酸素ゼンサー
●結晶相や粒子径によって機能が異なる。
↑
自在に制御できる手法の開発が必要

28

Zr(OEt)₄及びZr(OH)₄の結晶相変化



- 前駆体によって結晶化温度が異なる。
- Zr(OEt)₄は(準安定)正方晶から反応温度の上昇で単斜晶へ相転移する。
- Zr(OH)₄は主に単斜晶ZrO₂が形成し500°Cで完全に単相になる。
- 正方晶と単斜晶の体積割合が異なる。

CrytEngComm, 2011, 13, 2117.

解析結果

- $X_m = (L_m(-111) + L_m(111))/(L_m(-111) + L_m(111) + L(101))$ A unit cell parameter refinement program (Cell Calc)
- $V_m = (1.311X_m^3)/(1 + 0.311X_m^3)$
- $V_c = 1 - V_m$

m: monoclinic / 単斜晶

t: tetragonal / 正方晶

L: 単斜晶ZrO₂の(101)及び(111)のc-軸強度値

L: 正方晶ZrO₂の(101)のc-軸強度値

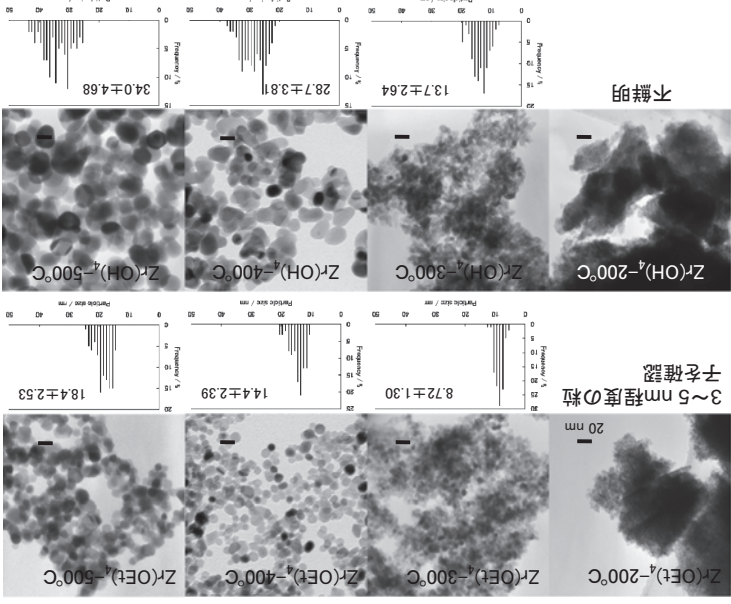
H. Toraya et al., J. Am. Ceram. Soc., 1984, 67, c119.

| 生成物 | 合 (V _m /V _c (%)) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (deg) | V/Z (Å ³) | D _{XRD} ^m | D _{TEM} |
|------------------------------|--|--------|--------|--------|---------|-----------------------|-------------------------------|------------------|
| 1: Zr(OEt) ₄ -200 | - | 3.5824 | - | - | 5.2157 | - | 33.47 | - |
| 2: Zr(OEt) ₄ -300 | t | 3.5915 | - | - | 5.1925 | - | 33.49 | 12.4 |
| 3: Zr(OEt) ₄ -400 | m | 5.1514 | 5.1891 | 5.3088 | 98.58 | 35.08 | 12.6 | 9.3 |
| 4: Zr(OEt) ₄ -500 | m | 5.1566 | 5.2146 | 5.3052 | 99.11 | 35.21 | 18.0 | 16.0 |
| 5: Zr(OH) ₄ -200 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 6: Zr(OH) ₄ -300 | m | 5.1582 | 5.2083 | 5.3195 | 99.24 | 35.26 | 24.8 | 15.1 |
| 7: Zr(OH) ₄ -400 | m | 5.1544 | 5.2107 | 5.3229 | 99.30 | 35.27 | 37.6 | 30.2 |
| 8: Zr(OH) ₄ -500 | m | 5.1515 | 5.2071 | 5.3141 | 99.28 | 35.17 | 39.7 | 35.8 |
| JCPDS83-0944 | m | 5.1423 | 5.2000 | 5.3110 | 99.205 | 35.05 | - | - |
| JCPDS80-0965 | t | 3.5920 | - | - | 5.1830 | 33.45 | - | - |

格子パラメータ

粒(結晶子)径 (nm)

TEM観測による形状と粒径観察

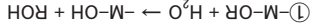


3〜5 nm程度の粒子を確認

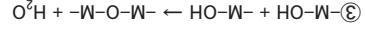
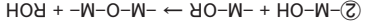
不鮮明

結晶相と粒子径の前駆体依存性

一般的な金属アルコキシドの水中における反応



加水分解



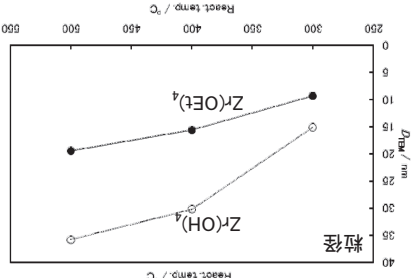
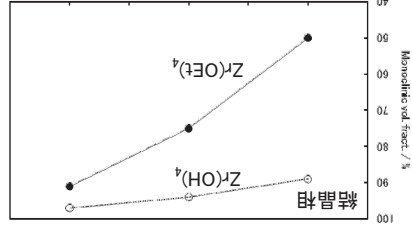
重合凝集化 (polymerization-condensation)

K. S. Mazdivasni et al., J. Am. Ceram. Soc., 1965, 48, 372-375.

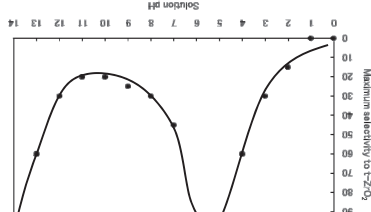
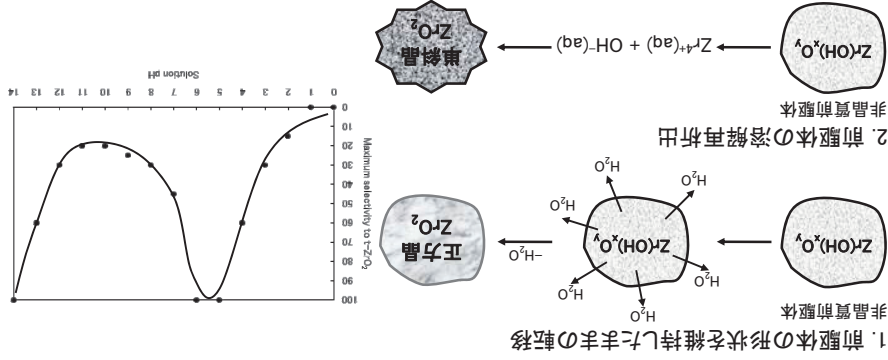
D. C. Bradeley et al., Metal Alkoxides, Academic Press, New York, 1978.

Zr(OH)₄は室温の水には分散しないが、Zr(OEt)₄はたちまちsol(懸濁溶液)になる。この前駆体の反応過程の違いがZrO₂の結晶性に影響を及ぼした。

前駆体によって結晶相、粒径が異なる。



水熱場におけるZrO₂の結晶化と結晶相

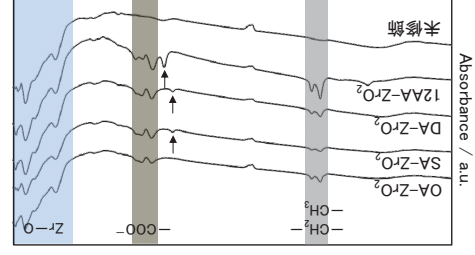


pHにより結晶化ルートが異なり、その結果結晶相が制御される。

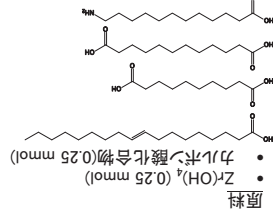
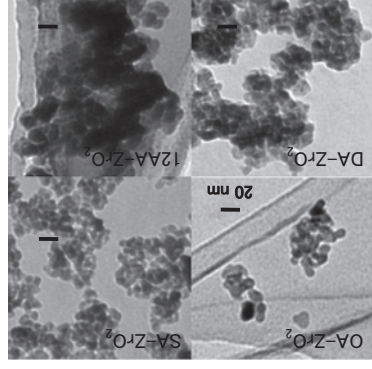
E. Tani et al., J. Am. Ceram. Soc., 1983, 66, 11.
R. P. Denkwicz et al., J. Mater. Res., 1990, 5, 2698.

表面修飾ZrO₂ナノ粒子

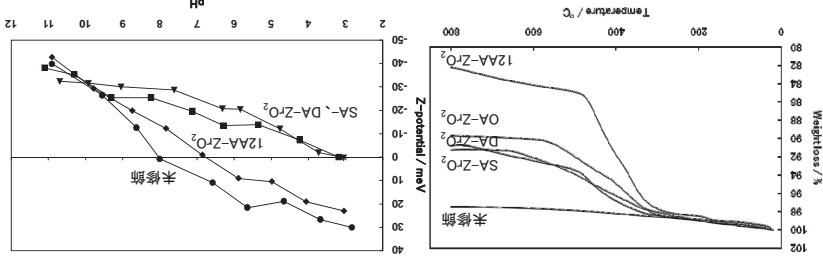
| 生成物 | $\eta_m / \%$ | $\nu_f / \%$ | D_{XRD} / nm | D_{TEM} / nm |
|-----------------------|---------------|--------------|----------------|----------------|
| 未修飾 | 94 | 6 | 20.4 ± 4.94 | |
| 12AA-ZrO ₂ | 94 | 6 | 12.9 ± 1.86 | |
| DA-ZrO ₂ | 92 | 8 | 11.2 ± 2.87 | |
| SA-ZrO ₂ | 91 | 9 | 11.1 ± 2.72 | |
| OA-ZrO ₂ | 95 | 5 | 12.8 ± 3.24 | |



- 表面修飾剤によって、粒子径の制御に成功した。
- CoO₂と同様に、表面修飾に成功し、官能基も表出させられた。



表面修飾状態



| 生成物 | Weight loss (%) from TGA | Coverage of modifier (molecule / nm ²) | Calculated number of modifiers that attached on one ZrO ₂ nanoparticle |
|-----------------------|--------------------------|--|---|
| OA-ZrO ₂ | 7.80 | 2.61 | 1961 |
| SA-ZrO ₂ | 6.26 | 2.21 | 1003 |
| DA-ZrO ₂ | 6.70 | 2.32 | 1313 |
| 12AA-ZrO ₂ | 15.2 | 8.34 | 8390 |

Zr(OEt)₄とZr(OH)₄の結晶化

本実験ではpH制御はしていないので、前駆体の反応過程がそのまま結晶化に反映されることが考えられる。

Zr(OEt)₄は200°C以下で正方晶に結晶化

① M-OR + H₂O → M-OH + ROH

② M-OH + M-OR → M-O-M + ROH

③ M-OH + M-OH → M-O-M + H₂O

④ 結晶化

→ 1. in-situ加水分解、重合凝集により生成したsol(非晶質)が結晶化
TEM観測より形状の変化が小さい(topotacticな転移を示唆する。)

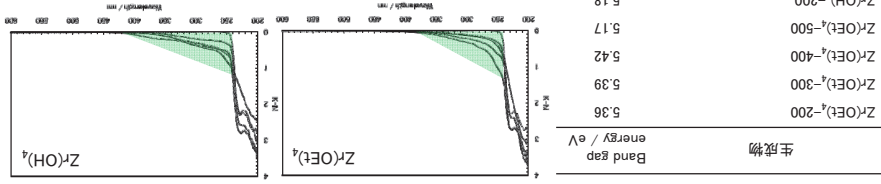
Zr(OH)₄は200~300°Cで主に単斜晶に結晶化

→ 2. 溶解再析出により結晶化

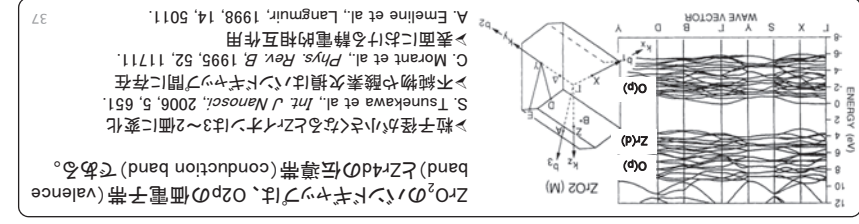
これまでに報告されている亜・超臨界水中における結晶化と想定される。

前駆体の一部は、溶けきらないで非晶質からそのまま正方晶になった可能性が有る。

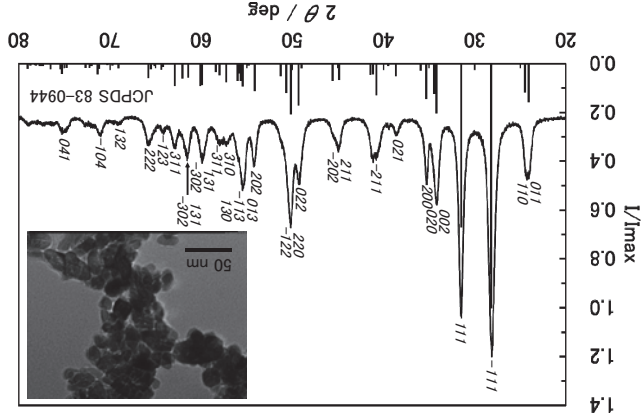
バンドギャップについて



- | 生成物 | Band gap energy / eV |
|---------------------------|----------------------|
| Zr(OEt) ₄ -200 | 5.36 |
| Zr(OEt) ₄ -300 | 5.39 |
| Zr(OEt) ₄ -400 | 5.42 |
| Zr(OEt) ₄ -500 | 5.17 |
| Zr(OH) ₄ -200 | 5.18 |
| Zr(OH) ₄ -300 | 5.13 |
| Zr(OH) ₄ -400 | 5.12 |
| Zr(OH) ₄ -500 | 5.16 |
- 正方晶と単斜晶双方に由来する複数のバンドギャップが観測された。
 • 格子欠陥（酸素欠損やZrサイトの面数変化）によるバンドギャップの変化が示唆される。
 • 250～400nmにおける吸収は、バルク結晶には見られない。
 → Zrサイトの面数変化(4d¹~2)に伴うd-d遷移の可能性がある。



単斜晶ZrO₂の生成



250 °C-24 hourで単斜晶ZrO₂ナノ粒子の作製に成功した。

ZrO₂合成に関して

- 前駆体に依存して結晶化ルートが異なる。
- 溶解度が結晶化に影響を与える。
- 溶解性が高いと単斜晶になり、溶解性が低いと正方晶になる傾向がある。

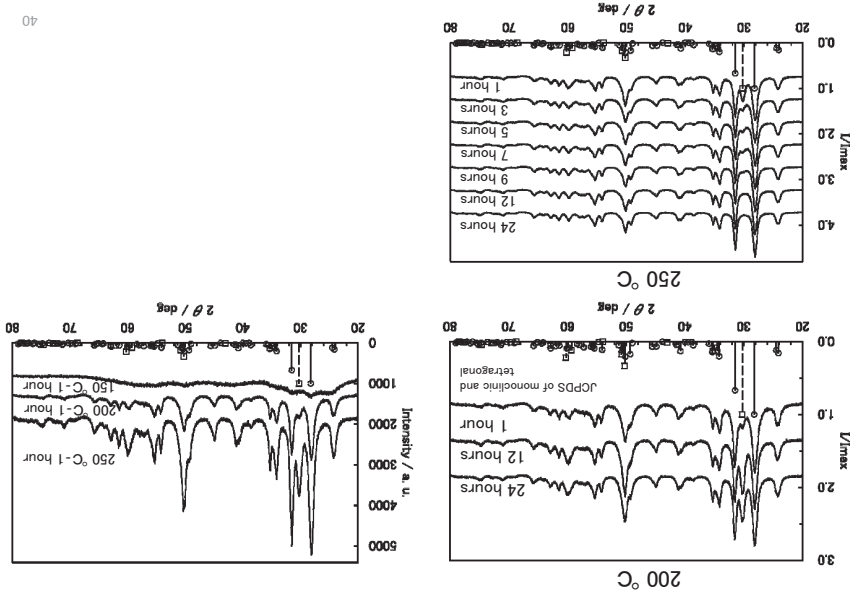
低温で且つ単相のZrO₂を得るために実験条件を制御した。また、不純物の混入を避けるためにチタロソ(融点<260 °C)容器の使用を考えた。



- 反応条件
- 回分式反応
 - 温度: 150～250 °C
 - 圧力: <数 MPa
 - 時間: 1～24 h
 - 濃度: 0.1 M
- 前駆体
- オキソ硝酸ジルコニウム (ZrO(NO₃)₂)

J. Supercrit. Fluids, 2014, 85, 57.

温度と時間制御



構造解析結果

| Products | Volume fraction (%) | monoclinic phase (%) | | | Lattice parameters | | | Crystal size (nm) |
|---------------|---------------------|----------------------|----------|----------|--------------------|---------------|-----------------------|-------------------|
| | | (temp.-hour) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (deg) | V/Z (Å ³) | |
| 200-1 | 88 | 5.148(3) | 5.215(3) | 5.323(3) | 99.44 | 35.25 | 17.0 | 21.9 |
| 200-12 | 76 | 5.155(4) | 5.211(6) | 5.318(5) | 99.36 | 35.25 | 17.0 | 21.0 |
| 200-24 | 79 | 5.145(2) | 5.205(3) | 5.321(2) | 99.40 | 35.16 | 17.8 | 23.2 |
| 250-1 | 83 | 5.150(2) | 5.206(3) | 5.322(2) | 99.44 | 35.20 | 18.3 | 23.4 |
| 250-3 | 90 | 5.150(2) | 5.209(3) | 5.318(2) | 99.39 | 35.19 | 17.0 | 21.9 |
| 250-5 | 91 | 5.149(1) | 5.209(2) | 5.316(2) | 99.34 | 35.19 | 17.9 | 22.7 |
| 250-7 | 93 | 5.149(1) | 5.210(2) | 5.318(2) | 99.37 | 35.21 | 18.8 | 23.4 |
| 250-9 | 95 | 5.150(2) | 5.207(2) | 5.316(3) | 99.35 | 35.17 | 20.0 | 23.4 |
| 250-12 | 100 | 5.148(1) | 5.208(2) | 5.315(2) | 99.33 | 35.16 | 18.8 | 23.4 |
| 250-24 | 100 | 5.150(1) | 5.207(2) | 5.313(2) | 99.33 | 35.16 | 20.5 | 24.2 |
| JCPDS 83-0944 | 100 | 5.1423 | 5.2000 | 5.3110 | 99.205 | 35.05 | - | - |

- 結晶子径が小さいほうが、格子が大きくなっている。
- ナノ粒子には格子欠陥が存在する。

41

プラスチック(高分子)

○汎用プラスチック

ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PSt)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリエチレンテレフタレート(PEN)、ポリエチレンテレフ

○エンジニアリングプラスチック

強度に優れている。そして、耐熱性、耐久性のような、特定の機能を強化してあるプラスチックを指す。

ポリアミド(PA)、ポリカーボネート(PC)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)等

○スーパーエンジニアリングプラスチック

耐熱温度が150℃以上で耐久性、耐溶剤性に優れているものを指す。

ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリイミド(PI)

○その他

ツヤ樹脂、ポリブタジエン、シリコーン樹脂、生分解性プラスチック(ポリ乳酸)、エポキシ樹脂等

様々な製品やその部材に活用されている。

菱嶋幹 他、大くわかる最新プラスチックの仕組みとばらつき、秀和システム、2011年

43

プラスチックのリサイクル方法

循環型社会の構築や石油資源枯渇が懸念されるため、材料のリサイクルが必要である。

ケミカルリサイクル

廃棄プラスチックを化学反応を利用して解重合(モノマー化)した後に再重合して再利用すること。

→材料の純度低下を引き起こさない利点がある。

マテリアルリサイクル

廃棄プラスチックを加工処理して、新しい製品の材料や原料として利用すること。

サーキュラーリサイクル

焼却時の熱エネルギーを回収して利用すること。

ケミカルリサイクルの進展

特集: 高分子のケミカルリサイクル、高分子、57巻、5号、2008年、高分子学会

- 簡便な処理システムを確立する。
- 有機溶媒ではなく水(水熱反応)を使用していく。
- 反応助剤薬を利用して生成物選択性(高いモノマー収率)を実現する。

44

II. 水熱条件下における金属酸化物ナノ粒子の

バイオマス及びケミカルリサイクルへの触媒

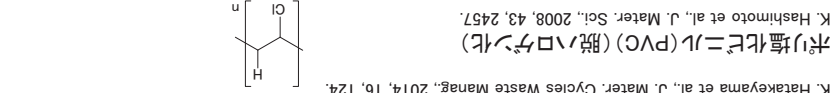
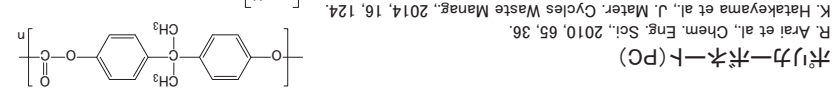
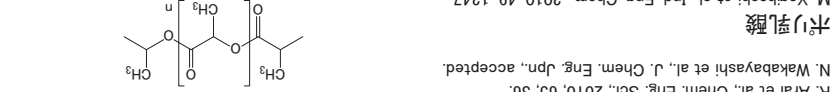
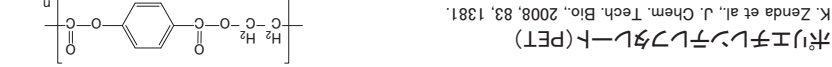
利用

- プラスチックのケミカルリサイクル
- 脱ハロゲン化
- セルロースのバイオマス

42

船造研究室での取り組み

水熱法を基本としてエステル系高分子のケミカルリサイクルや脱ハロゲン化を推進している。



- エステル部位が加水分解反応することで解重合が引き起こる。
- 反応助剤薬を添加すると解重合反応が促進される。

K. Hashimoto et al., J. Mater. Sci., 2008, 43, 2457.

K. Hatakeyama et al., J. Mater. Cycles Waste Manag., 2014, 16, 124.

R. Arai et al., Chem. Eng. Sci., 2010, 65, 36.

M. Yaghashi et al., Ind. Eng. Chem., 2010, 49, 1247.

N. Wakabayashi et al., J. Chem. Eng. Jpn., accepted.

R. Arai et al., Chem. Eng. Sci., 2010, 65, 36.

N. Wakabayashi et al., Ind. Eng. Chem., 2012, 51, 5699.

R. Arai et al., Chem. Eng. Sci., 2010, 65, 36.

K. Zenda et al., J. Chem. Tech. Bio., 2008, 83, 1381.

船造研究室での取り組み

流通 (半回分) 式水熱法を基礎としてセルロース等のバイオマスに取り組んでいる。

M. Nagamori et al., J. Chem. Tech. Biotech., 2004, 79, 229.

T. Miyazawa et al., J. Biotech. Prog., 2005, 21, 1782.

T. Miyazawa et al., J. Mater. Sci., 2006, 41, 1489.

T. Miyazawa et al., J. Mater. Sci., 2008, 43, 2447.

C. Kimura et al., J. Chem. Eng. Jpn., 2010, 43, 296.

Y. Asaoka et al., Res. Chem. Intermed., 2011, 37, 233.

T. Funazukuri, "Hydrothermal Conversion of Cellulose to Glucose and Oligomers in Dilute Aqueous Formic Acid Solution," in Cellulose-Biomass Conversion, ed: Theo van de Ven and John Kadla, ISBN 978-953-51-1172-6 (2013).

効率的にセルロースを分解し、資源化できる手法の開発を進めており、具体的に糖生成においてより温和な条件での分解により糖化を促進する手法に焦点を当てている。酸添加が有効であることが分かってきた。

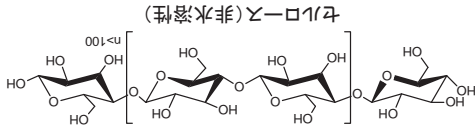
Y. Asaoka et al., Res. Chem. Intermed., 2011, 37, 233.

T. Funazukuri, "Hydrothermal Conversion of Cellulose to Glucose and Oligomers in Dilute Aqueous Formic Acid Solution," in Cellulose-Biomass Conversion, ed: Theo van de Ven and John Kadla, ISBN 978-953-51-1172-6 (2013).

バイオマス

バイオマスとは、化石燃料に代わる生物由来の再生可能な資源であり、最も豊富に存在するバイオマスとしてセルロースがある。セルロースを分解すると、化学原料、食品、医薬品等の有効成分を回収できる。

分子間、分子内の水素結合により結晶性が高く、分解が困難である。



環境負荷低減の観点 (有毒、有害な化学物質を使用しない) から、水熱法が有望である。

T. Adschiri et al., J. Chem. Eng. Jpn., 1983, 26, 676.

K. Arai et al., J. Supercrit. Fluids, 1998, 13, 261.

S. Saka et al., Cellulose, 2002, 9, 301.

B. Yang et al., Biotech. Bioeng., 2004, 86, 88.

C. Cara et al., Biores. Tech., 2008, 99, 1869.

謝辞

阿貝雅史 教授、高見誠一 准教授 (東北大学)
超臨界水熱法の開発

名瀬節 博士、中根茂行 博士 (物材機構)

物性物理

セラミックス合成

船造俊孝 教授 (中央大学)

ケミカルリサイクル

バイオマス

拡散係数計測