

平成 20 年度 博士論文

超臨界水を利用した 微粒子担持技術とその応用

東京大学大学院工学系研究科
化学システム工学専攻

澤井 理

謝辞

本論文は、筆者が東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻博士課程在籍中の2006年4月から2009年2月までに大島義人教授の御指導のもとに行った研究成果をまとめたものである。

指導教官である大島義人教授には、論文主査としての的確な御指導、御助言を賜り、謹んで深甚の謝意をここに記す。堂免一成教授、山口由岐夫教授、大久保達也教授、総合研究機構の杉山正和准教授には本論文審査に当り、副査としての的確な御指摘を頂き、感謝の意を表す。特に大久保達也教授には本研究に関心を持って頂け、解析や研究の方向性など多くの御助言を頂いた。大友順一郎准教授にも研究方針や技術的についての的確な御指摘を頂き、感謝の意を表す。

生産技術研究所の迫田章義教授ならびに藤田洋崇助教、鶴達郎技官にはBETを使用するに当り御配慮、御協力頂き、感謝の意を表す。環境安全研究センターの布浦鉄兵准教授には、ICPを使用するに当り御配慮、御協力頂き、感謝の意を表す。物性研究所電子顕微鏡室の市原正樹技術専門員ならびに同研究所化学分析室の木内陽子技術専門員には電子顕微鏡やICPを使用するに当り、御協力頂き、厚い感謝の意を表す。

環境安全本部の富田賢吾助教、本研究室所属の林瑠美子研究員、寺川史一さん、秋月信君には、本論文を完成させるに当って大変な御助力を頂き、心より感謝の意を表す。また、本研究室所属の松本和樹君には第6章、荒川健吾君には第7章、今井紘平君には第8章において御協力頂いた。改めて、ここに感謝の意を表す。

学外の多くの方々にも御援助頂き、ここに感謝の意を表す。独立行政法人産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門ナノ流体プロセスグループの陶究研究員には溶解度曲線の描画や研究の技術的な部分について多くの御助言を頂いた。Nottingham大学のEd Lester associate professorには装置設計に当り、理論的・技術的な御指摘を頂いた。工学院大学工学部環境化学工学科の五十嵐哲教授ならびに飯田肇講師には、分析機器を使用するに当り、御配慮、御協力頂いた。

筆者が在籍した大島・大友研究室の方々には懇意にして頂き、有意義な研究生活を過ごすことができた。本研究は多くの人に支えられており、関わった全ての方々に改めて厚く御礼申し上げる。

2009年2月

目次

第1章 緒言	1
1-1. 超臨界流体とその特性	2
1-2. 超臨界流体の溶媒特性	3
1-3. 無機化学反応場としての超臨界水	3
1-3-1. 反応平衡	3
1-3-2. 反応速度の評価	4
1-3-3. 金属酸化物の溶解度	5
1-3-4. 超臨界流体を用いた無機材料合成	6
1-4. 超臨界水熱合成法	7
1-4-1. 水熱合成法	7
1-4-2. 超臨界水熱合成法の特性	8
1-4-3. 反応速度の評価	9
1-4-4. 粒子の形状制御	10
1-5. 固体触媒調製と超臨界流体	10
1-5-1. 固体触媒の構成	10
1-5-2. 液相での固体触媒調製法	11
1-5-3. 活性成分の分布と分散度の制御	13
1-5-4. 超臨界流体を用いた担持固体触媒調製法	14
1-6. まとめ及び本研究の方針	15
1-7. 本論文の構成	15
第2章 実験方法	33
2-1. 対象とした材料	33
2-2. 実験装置と手順	34
2-3. 実験条件	35
2-3-1. 出発物質及び触媒	35
2-3-2. 反応条件	36
2-4. 分析	36
2-4-1. 固体試料の分析	36
2-4-2. 液体試料の分析	40

第3章	操作パラメータが担持粒子に及ぼす影響	45
3-1.	試料の調製及び分析	45
3-1-1.	推測される銀の生成機構	46
3-1-2.	バルク中の微粒子	47
3-1-3.	担体添加の効果	47
3-2.	反応及び実験条件が担持粒子に及ぼす影響	48
3-2-1.	反応温度	48
3-2-2.	反応圧力	49
3-2-3.	反応時間	49
3-2-4.	金属塩水溶液濃度	50
3-2-5.	昇温速度	51
3-2-6.	反応器容積	52
3-3.	超臨界領域外における調製	53
3-3-1.	気液相	53
3-3-2.	気相	53
3-4.	まとめ	54
第4章	担体表面における 粒子生成メカニズムの解明	76
4-1.	メカニズム解明に向けての研究方針	76
4-2.	粒子の担持スキームの仮定とその検証	76
4-2-1.	2つの担持スキーム	76
4-2-2.	スキーム(a)の妥当性	77
4-3.	銀の生成メカニズムの検討	77
4-3-1.	酸化銀を用いた試料の調製	77
4-3-2.	低温における試料の調製	78
4-4.	担持銀粒子の溶解性	78
4-5.	まとめ	79
第5章	対イオン種や金属種による担持性の違い	86
5-1.	対イオン種による担持性の違い	86
5-2.	金属イオン種による担持性の違い	87
5-3.	塩化物塩からの試料調製及びその分析	88

5-4. 超臨界水中の生成金属及び金属酸化物の溶解度	89
5-4-1. 平衡計算による溶解度の算出	89
5-4-2. 溶解度曲線の描画	94
5-5. まとめ	96
第6章 多孔質材料への微粒子担持	109
6-1. 活性炭の特徴と物性	109
6-1-1. 活性炭の構造	109
6-1-2. 活性炭の物性	110
6-2. 試料の調製及びその分析	110
6-2-1. 活性炭 NORIT [®] SX II の仕様	110
6-2-2. 調製試料の分析	111
6-2-3. 超臨界水中における活性炭の挙動	111
6-2-4. 活性炭内部の担持粒子	112
6-3. 細孔内拡散過程の評価	113
6-3-1. 粒子内拡散とその理論	113
6-3-2. 細孔内拡散係数の算出とその評価	117
6-4. 反応時間が担持粒子に及ぼす影響	118
6-4-1. 反応時間の効果	118
6-4-2. グラファイト担体への微粒子担持	119
6-5. 担体種による担持性の違い	120
6-5-1. 担持量の比較	120
6-5-2. 漬け置き操作の有効性	121
6-6. 活性炭の付加価値	122
6-6-1. 腐食の抑制効果	122
6-6-2. 硝酸銀からの粒子生成	122
6-7. まとめ	123
第7章 調製試料の触媒試験	148
7-1. 反応モデル	148
7-1-1. 触媒や担体としての活性炭	148
7-1-2. HDC 反応	148

7-2. パラジウム触媒	149
7-2-1. 超臨界水含浸法による触媒調製	149
7-2-2. 市販触媒の仕様	150
7-3. クロロベンゼンの HDC 反応	150
7-3-1. 実験方法	150
7-3-2. 触媒活性	150
7-4. パラジウム触媒の評価	151
7-4-1. 分散度	151
7-4-2. 結晶性	151
7-5. まとめ	151
第8章 連続式反応器への展開	159
8-1. 連続式反応装置の特性	159
8-1-1. 期待される効果	159
8-1-2. 連続運転の課題	159
8-2. 原料供給と試料回収	160
8-2-1. 原料供給の安定化	160
8-2-2. 試料回収部の最適化	161
8-3. 混合部の最適化	162
8-3-1. 混合部の重要性	162
8-3-2. T字型混合部による混合形式の検討	162
8-3-3. 混合部の設計	163
8-4. 連続式反応装置の運転	164
8-4-1. 連続式反応装置の製作	164
8-4-2. 調製試料の評価	164
8-5. まとめ	165
第9章 総括と今後の展望	178
9-1. 総括	178
9-2. 今後の展望	180
参考文献	181
実績	198

第 1 章 緒言

1-1. 超臨界流体とその特性

温度や圧力あるいは体積などの環境条件の変化により、化学物質は気体・液体・固体の 3 つの状態間を移り変わる。これは分子間力と運動エネルギーとのバランスで決定される。Fig.1-1¹ に示す状態図(相図)は横軸に温度、縦軸に圧力を取り、その気液固 3 態の移り変わりを表す。3 重点は気体、液体、固体の 3 相が共存する状態である。3 重点温度より低温では固体と気体が平衡を保ち、その時の蒸気の圧力は昇華曲線により与えられる。昇華曲線より低圧では固体が昇華して気体となり、高圧側では気体は凝固して固体となる。3 重点温度より高温であれば液体とその蒸気が平衡となる。この時の圧力は飽和蒸気圧であり、蒸気圧曲線(蒸発曲線)で表される。蒸気圧曲線より低圧では液体は気化し、高圧側では蒸気は液化する。

蒸気圧曲線には、高温、高圧側に臨界点 critical point と呼ばれる終点が存在する。臨界点は液体と蒸気の区別がつかなくなる状態で、気液の境界面も消失する。この臨界点より高温の状態では、気液共存状態を生じることなく液体と気体の間を移り変わることができる。分子論的には、高い運動エネルギーに起因して密度(分子間力)をいくら増大させたところで、凝縮(液化)がもはや起こらないと言い換えられる。臨界点の温度(臨界温度; T_c)および圧力(臨界圧力; P_c)を超えた領域の物質であると定義される超臨界流体 supercritical fluid は、高い運動エネルギーを有する高密度流体と理解でき、溶質を溶解する点では液体的な挙動を、密度の可変性という点では気体的な挙動を示す。Fig.1-2² に物質の模式的な P - V - T 線図を示す。臨界温度を超えた状態では前述のように気液相転移がないため、その密度を極めて希薄な状態から液体に匹敵する高密度な状態まで連続的に変化させることが可能である。特に臨界点近傍では温度一定下での圧力の僅かな変化で密度が急激かつ大幅に変化する。すなわち、超臨界流体は、温度あるいは圧力を操作変数として密度を制御することができる。溶媒に求められる種々の物性についても、その多くは密度の関数として表すことができることから、超臨界流体は温度あるいは圧力を操作変数として溶媒特性を目的に応じて制御することが可能となる。

超臨界水の場合では、超臨界流体の一般的な性質(Table 1-1)に加え、誘電率やイオン積が温度あるいは圧力により大幅に変化する。一定圧力下(25 MPa)における水の密度、イオン積、誘電率の温度依存性を Fig.1-3 に示す。室温での誘電率は

約 80 と非常に大きく、そのため電解質等の無機物はよく溶解するが、有機物はほとんど溶解しない³。しかし、温度上昇とともに誘電率は徐々に低下し、臨界点近傍ではクロロホルムやジエチルエーテルなどの無極性溶媒と同程度になる⁴。その結果、有機物はよく溶解するが無機物はほとんど溶解しないという通常の水とは逆の現象が起こる。また、イオン積も常温時の $10^{-14}[\text{mol}^2 \text{kg}^{-2}]$ から 573 K 付近までは徐々に増加する。その後、臨界点近傍で急激に減少し、673 K 付近では $10^{-20}[\text{mol}^2 \text{kg}^{-2}]$ 程度の値を示す。

超臨界状態の水は、一般的な物性に留まらず特異的な溶媒和を持つことやクラスター形成など通常の溶媒構造とは異なる分子構造を持つことも知られている。詳細な記載については専門書^{1,2,5,6}を参考にされたい。

1-2. 超臨界流体の溶媒特性

近年、超臨界流体を反応場として利用する研究が多く進められている。その最大の特徴は、物性制御性に起因する反応場の相平衡及び反応平衡・速度の制御が可能な点にある。Table 1-1 に整理した物性から考えられる溶媒としての特徴をまとめると以下ようになる。

- 1) 温度ならび圧力を操作変数として密度が制御できるため、密度の関数で表される多くの溶媒特性の細かい制御が可能である。
- 2) 熱に対して不安定な物質に対しても、臨界温度の低い超臨界流体を用いれば低温処理(操作)が可能であり、熱変性が避けられる。
- 3) 低粘性かつ高拡散性から固体材料(多孔性物質)への浸透性に優れており、高い物質移動速度が期待される。
- 4) 臨界点近傍では熱伝導率が極大を示すため高い熱移動速度が得られ、反応熱などの除去が効率的に行える。
- 5) 気液に比べて動粘度が小さく、自然対流が極めて起こり易く、物質及び熱移動に関して液体溶媒よりかなり有利である。
- 6) 溶媒和の構造及びダイナミクス、さらには誘電率やイオン積も温度・圧力の操作により調整されるため、反応速度及び経路の制御が期待できる。超臨界水では、誘電率が有機溶媒程度、イオン積は常温時の 10 倍となり、高温域でラジカル反応場からイオン反応の制御が可能である。

1-3. 無機化学反応場としての超臨界水

前節までに解説したように超臨界流体は幾つもの興味深い特性を示し、それらを活用した応用技術が存在する。特に近年、温度・圧力変化により得られる大きな溶解度差を利用した新たな材料合成法としての期待が寄せられている。

1-3-1. 反応平衡

超臨界流体は種々の固体溶質を溶解し、その溶解度は超臨界流体の密度の関数であることが幾つかの相関式で示されている^{7,8,9}。超臨界条件では圧力や温度の操作により密度を大きくかつ連続的に変化させることが可能であり、超臨界流体を晶析場として用いる最大の利点であると言える。また、密度の大きな変化に伴い、その他の流体物性も大きく変化する。特に誘電率は、反応の平衡や速度の支配因子の一つであり、臨界点近傍での誘電率の大きな変化は溶解反応の平衡や速度の大きな変化を示唆している。

水中でのイオン解離反応の平衡定数 K の評価法としては、1981年に Marshall and Frank¹⁰により温度と水の密度の関数で記述した簡潔な経験的モデルが初めて発表された。Anderson *et al.*¹¹は Marshall and Frank のモデルをより単純化し、3つの物理的意味を持つパラメータを導入したモデルを発表した。しかしながら、モデル中の密度に依存する項は原則として経験的で、臨界点近傍を含む広い温度・圧力領域での信頼性は乏しい。現在では、超臨界域を含む高温高压水中でのイオン解離反応の平衡定数 K の評価法としては、1981年に発表された HKF (Helgeson-Kirkham-Flowers)モデル¹²の改良型¹³⁻¹⁵が広く使われている。本モデルは、室温の水を基準状態として、室温の誘電率 ϵ_0 から高温場の誘電率 ϵ へと場が変化した場合のイオンのケミカルポテンシャル変化(静電項)を Born 式¹⁶(もしくは Amis and Hinton 理論¹⁷)、それ以外の非静電項を半理論式で記述、地球物理分野におけるデータベースとの相関により式中のパラメータをイオン解離反応ごとに決定したものである。必要なパラメータは、“室温における反応のギブスエネルギー変化; $\Delta G^0_{Tr,pr}$ (あるいは平衡定数; K_0)”, “反応のエントロピー変化; $S^0_{Tr,pr}$ ”, “熱容量変化 $C_P^0_{Tr,pr}$ ”, “反応に伴う部分モル体積変化 $V^0_{Tr,pr}$ ”, “イオン半径の温度圧力依存性を記述するパラメータ; $\omega_{Tr,pr}$ ”であり、Shock *et al.*, Haas *et al.*, Sverjensky *et al.*はこれらのパラメータのデータベースを整理している¹⁸⁻²⁴。これらのパラメータを入手できる場

合には、超臨界域も含め高温水中での高い精度で反応平衡定数を予測できる。しかし、部分モル体積 $V_{Tr,\rho}^0$ に関するデータベースは必ずしも十分ではなく、反応の相関は行っても予測は行えない。

Sue *et al.*^{25,26,27} は、イオン反応については静電項に対し非静電項の寄与が小さく、さらに部分モル体積の反応平衡定数に与える影響が小さいことに着目し、非静電項について部分モル体積 $V_{Tr,\rho}^0$ を用いない以下の経験式を提案した。

$$\begin{aligned} \ln K_{T,\rho} = & \ln K_{Tr,\rho} - \frac{\Delta H_{Tr,\rho}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \\ & + \frac{\beta(1.0 - \rho^*)^{2/3} + \alpha \Delta \omega_{Tr,\rho} T_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \\ & - \frac{\Delta \omega_{T,\rho}}{RT} \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) + \frac{\Delta \omega_{Tr,\rho}}{RT} \left(\frac{1}{\varepsilon_{Tr,\rho}} - 1 \right) \end{aligned} \quad (1-1)$$

ここで、 $K_{Tr,\rho}$ 、 $\Delta H_{Tr,\rho}^0$ 、 $\omega_{Tr,\rho}$ はそれぞれ基準状態 ($T_r=298$ K, $P_r=0.1$ MPa, $\rho_r=0.997$ g cm⁻³) における平衡定数、反応のエンタルピー変化及び Born 係数である。 ρ^* は室温での密度により規格化した比密度、 α は定数 6.385×10^{-5} K⁻¹、 β は次式で与えられる。

$$\beta = \lambda_1 (\Delta C_p^0_{Tr,\rho} + \lambda_2 \Delta \omega_{Tr,\rho}) + \lambda_3 \quad (1-2)$$

ここで λ_1 、 λ_2 、 λ_3 はそれぞれ 9.766×10^1 K、 2.0×10^{-4} K⁻¹、 -3.317×10^2 J mol⁻¹ であり、 $\Delta C_p^0_{Tr,\rho}$ は熱容量変化である。水の密度は Haar *et al.* の式²⁹、誘電率も Johnson and Norton の式³⁰ を用いて計算できる。Fig.1-4 に NaCl の解離平衡での上式による推算値と改良 HKF モデルによる推算結果を比較した²⁸。(1-1)式が HKF モデルよりも良好な推算結果を出していることが確認でき、臨界点近傍での解離平衡を十分記述できていることがわかる。

1-3-2. 反応速度の評価

超臨界水中での反応速度も、原理的には、遷移状態のイオン半径、熱容量、エンタルピーが得られれば、(1-1)式を用いて遷移状態と反応原系との間の平衡定数を算出し、絶対反応速度論と組み合わせることで導出できる。

イオン反応の場合には比静電項の寄与が大きいことを考慮すると反応温度の温度圧力依存性は以下の Born 式により簡略化して記述できる³¹.

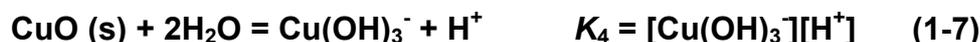
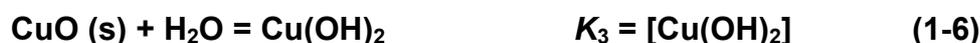
$$\ln k = \ln k_0 + \omega^\ddagger \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \quad (1-3)$$

ここで、 k_0 は誘電率 ε_0 における反応速度である。 ω^\ddagger は遷移状態と反応原系のイオン半径の変化に関係するパラメータである。反応に伴い電荷量が低下するような反応の場合、 ω^\ddagger は正の値をとり、誘電率の低下とともに反応速度は増大する。

1-3-3. 金属酸化物の溶解度

超臨界水中での無機化学反応の理解には欠かすことのできない溶解度の評価について酸化銅を例に説明する。

酸化銅の溶解平衡に関与する平衡反応式及び水の解離平衡を以下に示す。



これらの平衡についての平衡定数 K_1 から K_4 , K_w を始め、電荷収支式、質量収支式を連立させる。特に高濃度の場合は、平衡定数に対する塩(電解質)の効果を定量的に記述する必要があり、イオンの有効濃度である活量 a を導入し、活量係数式を付加する。平衡定数の評価は(1-1)式を用いて行い、活量係数 γ は溶液の全電解質濃度の関数であり、その尺度であるイオン強度 I を Debye-Hückel 式³² や Pitzer³³ 式などの理論式により評価する。イオン強度は各溶存化学種イオン濃度の関数で表され、求められたそれらの溶存化学種濃度から溶解度を評価する。金属酸化物の溶解度は、溶存化学種濃度の総和として評価できる。

$$[\text{Cu}]_{\text{total}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuOH}^+] + [\text{CuO}_{\text{aq}}] + [\text{HCuO}_2] \quad (1-9)$$

酸化銅における実測値と上記の方法による推算値を比較した Fig.1-5^{26,34,35} から上記手法による推算が実測値を十分に予測できていることを示している。同様にして金属酸化物の溶解度の初期 pH 依存性を評価した研究^{36,37} において、高 pH 及び低 pH 領域では金属酸化物の溶解度が高く、中性領域では溶解度が低下することが報告されている。Fig.1-6³⁷ に示す溶解度曲線より、温度の増大とともに大きく変化し、極小値はより低 pH 側にシフトすることが確認できる。すなわち、初期 pH が低い場合には金属酸化物の溶解度は温度の上昇とともに低下するが、中程度あるいは高い場合には一度増大した後に減少する。また、臨界温度以上では、いずれの場合にも急激に溶解度は低下する傾向を示した。

1-3-4. 超臨界流体を用いた無機材料合成

本節では超臨界流体を用いた機能性無機材料の合成法とその具体例について紹介する。超臨界流体を晶析溶媒として用いた無機材料の合成手法には大別して以下の a) から e) に分類される。

a) 急速膨張 (RESS; Rapid Expansion of Supercritical Solution) 法

溶質を高密度の超臨界流体に溶解させ、ノズルを通して大気圧近くまで膨張・低密度化させることにより溶質の過飽和度は非常に大きくなり、膨張時の温度が溶質の融点より低い場合は固体となって析出する。この時の過飽和状態は 10^{-5} 秒以下の短時間に起こり、膨張による温度や圧力などの物理的ゆらぎは音速で伝達するため、生成物の物性は大きく変化する。この方法を Matson *et al.*³⁸ は RESS 法と名づけた。流体としては水³⁸⁻⁴⁰ や二酸化炭素⁴¹⁻⁴⁴ を始めアンモニア^{45,46}、エタノール^{47,48}、アセトン⁴⁶、ペンタン⁴⁹ など様々であり、対象としては医薬品から高分子まで多岐に渡る。ノズル温度や晶析温度、抽出温度を変化させることで平均粒子径を制御できることが知られており、RESS 法における過飽和度と粒子径の関係は通常の結晶成長論に従うことが実験的かつ理論的に検討されてきた⁵¹⁻⁵²。現在もなお、多くの研究が行われている。主な研究報告を Table 1-2^{39,40,43,44,48,50,52-67} に示す。

b) 超臨界流体貧溶媒化 (SAS; Supercritical fluid Anti-Solvent) 法

均一に溶解した溶液に貧溶媒 (溶質に不溶な第 2 の溶媒) として超臨界流体を加えて膨張させる再結晶化法で、超臨界流体に溶質を溶かす RESS 法とは逆の方法と言える。超臨界流体は良溶媒と相互に溶解し、混合溶媒を形成する。その結果、混合溶媒中の溶質の溶解度は減少し、溶質は過飽和となり析出する。SAS 法は

Krukonis によって火薬など機械的粉碎が困難な物質の微粒子化法として最初に発表⁶⁸されて以後、ポリマー⁶⁹や医薬品⁷⁰⁻⁷²などに広く応用されている。GAS 法は RESS 法に比べて溶質濃度を大きくすることが可能なため、貧溶媒として二酸化炭素を用いた場合でも多種類の有機溶媒が選択できることから広い応用範囲に繋がっている。

c) 逆ミセル (Micro-emulsion) 法

超臨界流体中に逆ミセルを形成させ、微粒子を合成する方法である。まず、互いに反応する物質を各々個別の逆ミセルに可溶させる。それらを混合させる際にミセル同士が衝突を繰り返しながら粒子を形成する。液相に比べて粘度は低く、拡散速度の大きい超臨界流体をミセル反応溶媒として用いることにより衝突や交換過程が活発に行われることが期待できる。これまでに流体として二酸化炭素やエタンを用いて銀^{73,74}や銅⁷⁵の金属微粒子の合成が報告されている。

d) 超臨界流体ゾル-ゲル (Sol-gel with/in supercritical fluids) 法

ゾル-ゲル法は、金属アルコキシドを加水分解させた後に水酸化物を析出させ、溶媒除去、乾燥、焼結工程を経て結晶性の金属酸化物を合成する手法である。超臨界流体ゾル-ゲル法は、従来の手法において組成の変化や粒子の凝集などを引き起こす結晶化工程を超臨界流体中で行うことでより低温での焼成が可能となり、結晶性が高く、凝集の少ない粒子を調製することができる。流体としてはアルコールが一般的で、イソプロパノール^{76,77}やエタノール⁷⁸を用いた結晶性微粒子の合成例が報告されている。

e) 超臨界水熱合成法 (Supercritical hydrothermal synthesis)

従来から金属酸化物の晶析法として知られている水熱合成法を超臨界場で行うことで微粒子を合成する手法。次節にて詳しく記す。

1-4. 超臨界水熱合成法

1-4-1. 水熱合成法

金属塩水溶液を加熱すると加水分解によって金属水酸化物が生成する。さらに高温下では脱水縮合反応によって金属酸化物を生成する。この手法は金属酸化物の晶析法として広く知られており、水熱合成法(もしくは水熱法)と呼ばれる。



水熱合成法は、一般的にオートクレーブを用いて行う。オートクレーブはステンレス容器の中にテフロンの内筒があり、その中に原料である金属塩、金属酸化物、水酸化物を入れ、温度を上げて反応させる。

1-4-2. 超臨界水熱合成法の特徴

水の臨界温度は 647 K、臨界圧力は 22 MPa であり、その他の物質と比較して極めて高い。超臨界状態では、前述のように物理的物性に加えて化学的物性も大きく変化し、特異な分離場や反応場を与える。Adschiri *et al.*^{79,80} は初めて超臨界水を水熱合成の反応場とした超臨界水熱合成法について発表し、金属酸化物の超微粒子が得られること、さらに温度・圧力操作により粒子形状が大きく変化することを報告した。Fig.1-7 に用いられた実験装置の概略図を示す。原料である金属塩水溶液は、別のラインから予熱した水と接触させることで、急速に昇温させる。混合が起こる反応器中では、瞬時に水熱合成反応が起こる。反応器出口部にて外部もしくは直接冷却により急冷、反応を停止させる。系内の圧力は、出口の背圧弁で制御し、生成粒子はインラインフィルターで捕集する。この急速昇温法により、超臨界場を用いた水熱合成の新たな特性が明らかにされるとともに、新規な技術の開発が展開される契機となった。Table 1-3^{37,79-96,97} に超臨界水熱合成法の主な研究報告を整理した。これまでに種々の金属塩が用いられ、実験的に明らかにされてきた超臨界水熱合成法の特徴を以下に記す。

1) ナノサイズ粒子の合成

超臨界場での反応速度は極めて速く、また溶解度は低いため、亜臨界水中と比較して混合部において、より大きな過飽和度が得られる。そのため、よりナノサイズ粒子を合成しやすい環境にある。

2) 酸化・還元場の制御性

Fig.1-8 に水の臨界点近傍での水-ガス 2 成分系の相挙動を示す。図中の曲線は、気液の臨界軌跡であり、より高温の領域では 2 成分が任意の組成で均一に混合することを示している。すなわち、酸素や水素を導入することで酸化・還

元場の制御が可能となる.

3) 粒子の形状制御

臨界点近傍ではイオン反応平衡の変化に伴い粒子の形状が大きく変化する.

4) *in situ* 結晶化

in situ の熱処理効果が発現し, 結晶性の高い粒子を得ることができる.

1-4-3. 反応速度の評価

水熱合成反応を対象として, 臨界点近傍でのイオン反応速度の測定が最近の研究において報告されている³⁷. 金属塩水溶液は, (1-10), (1-11)式にあるように金属水酸化物/酸化物生成側に平衡がシフトする. この反応の速度は, 直接冷却により急冷, 反応停止させる流通式反応器を用いて評価している. 反応管内の溶液の滞在時間 τ [s]を反応管体積 V [cm³]と流速 F [cm³ s⁻¹], 室温及び反応条件における流体密度 ρ_0, ρ から算出した.

$$\tau = \frac{V}{F \frac{\rho}{\rho_0}} \quad (1-12)$$

反応管出口での金属塩水溶液濃度 C と入り口での濃度 C_0 から金属塩の反応率 X を求めた. 硝酸アルミニウムの水熱合成反応における反応率 X と滞在時間 τ との関係を示す Fig.1-9(a)³⁷から $-\ln(1-X)$ と τ が原点を通る直線で記述できることから反応は濃度に対して一次であることがわかる. 図中の傾きから一次反応速度定数 k [s⁻¹]を絶対温度の逆数 $1/T$ に対してプロットした結果を Fig.1-9(b)³⁷に示す. 亜臨界条件では通常のアレニウスプロットと同様, 反応速度は直線で記述される. これは誘電率 ϵ が 20-78 程度と十分大きいため(3)式の右辺第二項の寄与が小さいためである. 逆に, 臨界点以上ではいずれの場合にも飛躍的に反応速度の増大が見られ, 誘電率が 2-10 程度に急激に低下し, 右辺第二項の寄与が大きくなったためといえる. 573 K 付近では反応速度が遅く, 溶解度が高いため, 粒子が成長し易い環境にある. 反応速度が速く, 溶解度が低い超臨界領域(673 K 付近)では, 粒子が瞬時に生成し, さらにそれ以上成長しないため, ナノサイズ粒子の合成に適していると考えられている³⁷. また, 粒子径や金属イオン種に依らず, 粒子の成長が 1 s 以内の短時間で完結すること(Fig.1-10)と, 金属イオン種の価数が大きくなるほど生成物の粒子径が大きくな

る傾向が見られたことも同時に報告されている。

1-4-4. 粒子の形状制御

超臨界流体を用いた通常の合成では、温度や圧力の操作により平衡が可変であるため、一般的に添加剤は必要がない。つまり、原料はそのままで形状を変化させることができる。ベーマイトの場合、[650 K, 35 MPa]の条件下では針状、[370-573 K, 30 MPa]ではフットボール状、他にもひし形状や六角板状など臨界点近傍の温度・圧力変化で粒子形状が大きく変化することが報告されている⁸⁰。ひし形状と針状を生成する条件では、溶解するイオンの分布に大きな差があることが粒子生成条件と溶存化学種の分布の算出からわかっている。条件によってはイオンがプラスに荷電して溶けており、負に電荷した粒子への表面へ吸着し結晶成長が起こる。つまり、正に荷電した溶解イオンと負に荷電した表面との相互作用によって結晶成長が促進される⁸¹。

他にも、酸化亜鉛は pH により針状から球状へと変化し、二酸化マンガンワイヤーの合成では圧力により形状のみならず結晶構造まで変わってしまうと報告されている。これらも同様に化学平衡がシフトした結果であると考えられている⁹⁸。

1-5. 固体触媒調製と超臨界流体

超臨界流体が有する優れた特性を利用した新規な担持固体触媒の調製への期待も近年では大きくなってきている。本節では、まず固体触媒について形態から従来の液相での調製法まで簡潔に記した(詳細な記載については専門書⁹⁹⁻¹⁰¹を参考された)後に、超臨界流体を利用した触媒調製手法に関する報告例について概説する。

1-5-1. 固体触媒の構成

工業的に使用されている触媒は、均一系と不均一系触媒に分類される。触媒相と反応相が同じ相で境界面がない均一系触媒反応では、触媒と未反応物・生成物との分離が困難である点や装置の腐食が起こり易い等の問題がある。そのため、触媒の使用は安価で使い捨てが可能な場合や非常に高活性で触媒の消費量が少ない、も

しくは触媒の損失を十分補い得る高付加価値製品の製造の場合に限られている。一方、触媒相と反応相が異なる不均一系触媒は、反応器内に保持して定常的な原料供給と生成物の回収を行えるため、触媒の損失を伴わず使用できることから工業的にはより適した形態と言える。

固体触媒は便宜的に主触媒成分、各種添加物(助触媒)、担体に区分される。主触媒成分は主に触媒作用に寄与している成分であり、代表的なものに金属、金属酸化物、金属硫化物、固体酸などがある。助触媒は添加することでその性能を向上させる成分で、促進剤、添加剤、第2成分、第3成分ともいう。触媒の表面積や細孔構造の制御が触媒成分のみでは限界がある場合には担体を使用する。これまで担体は貴金属などの高価な触媒活性物質を広げてのせる土台、または触媒の機械的強度を向上させる物質として認識されてきた。現在では成型性や比表面積の拡大に留まらず、金属微粒子の固定・隔離によるシンタリング防止効果、活性サイトの密度調節によって選択性を増加させる希釈効果や金属と担体の相互作用など多面的な役割を持つことが分かっている。最適な担体を選択するには各担体の特性を知る必要がある。Table1-4⁹⁹に代表的な担体種の特性をまとめた。

1-5-2. 液相での固体触媒調製法

固体触媒では、その表面だけで触媒作用を示すため活性点をなるべく多く表面に形成し、なおかつ、それらを安定に維持できるような触媒調製法が研究されてきた。一般に同一成分からなる触媒でも調製法が異なれば触媒活性や安定性は大きく違ってくる。調製法の科学はまだ十分理解されておらず、通常経験に基づいて幾つかの調製法を選択した上で最終的に実験により最適な調製法を決定する。従って、各調製法における単位工程に特有な制御因子の化学的、物理的意味を理解することが大切である。

触媒調製の一般的な手順は、まず化合物として触媒先駆体(水酸化物、炭酸塩など)を調製し、それを成型後に必要に応じて活性化処理(前処理;焼成(熱分解)・還元・硫化など)を行って触媒活性相に転換する。以下に代表的な調製法を紹介する。

a) 沈殿法, ゲル化法

非担持触媒は、触媒活性成分の水溶液を沈殿剤溶液と接触させて水酸化物や炭酸塩などの沈殿を生成させ、洗浄、乾燥など活性化処理を行う。この沈殿法は多成分系触媒や高担持率触媒(20-40 wt.%)の調製に適した方法である。さ

らに、触媒活性成分が 2 種類以上の場合には同時に沈殿させる共沈法やゾルを同時にゲル化させるゾルーゲル法を用いると均質な触媒が得易い。複数の活性成分スラリーを練り合わせる混練法も用いられる。担持触媒には、担体成分を同時に沈殿させる共沈法や触媒活性成分の沈殿を担体と練り合わせる混練法、担体を触媒成分溶液に浸した後に沈殿剤溶液を加えて担体上に活性成分を沈殿させる沈着法で調製を行う。沈殿剤を溶液中で加水分解など化学反応によって発生させる均一沈殿法 *Precipitation From Homogeneous Solution*; PFHS は大きくかつ緻密で均一な粒子を調製する方法として知られている。結晶性沈殿より粒子径が均一なゲル状沈殿を作り易い物質の場合には、ゲル化させるゲル化法がよい。

b) 含浸法

担体を触媒活性成分(単一または複数)溶液に浸し、洗浄、乾燥、焼成の工程を経て、活性成分を担体表面に分散固定する方法である。金属化合物が担体に固定される反応としては、担体の塩基点への金属カチオンの吸着や酸性 OH の H^+ と金属カチオンとのイオン交換などがある。通常、吸着による固定が主である調製法を含浸法と呼び、イオン交換による調製をイオン交換法と呼ぶ。含浸法は、触媒の細孔構造が決まっている場合、1 wt.%程度の貴金属を担持したい場合などに適した方法である。溶液の濃度、液量、乾燥速度、塩の種類、共存成分が分散状態に著しい影響を与える。一般的に含浸液濃度が低く、含浸温度が高く、含浸時間が長いほど活性成分は均一に担持される。担持量を多くする場合や複数種の活性成分を担持する場合は含浸と乾燥操作を繰り返す手法が用いられる。また、触媒成分が担体に強く固定される場合には高分散に担持されるが、弱く固定される場合には乾燥時に担体の外表面に凝集するため低分散に担持され、金属塩と組み合わせに依存する。担体と溶液の量関係によって調製法は以下のように区分される。

a) 吸着法; 担体に対して飽和吸着量以下の活性成分溶液を含浸させる方法。

b) 平衡吸着(*Equilibrium adsorption*)法; 担体に対して飽和吸着量以上の活性成分を含む化合物溶液を含浸させ、過剰分はろ別する。担体を加えるにつれて溶液の組成が変化するなどの問題がある。

c) *Pore-filling* 法; 担体の細孔容積分の溶液を加えて全量吸い取らせることで含浸させる方法。

d) *Incipient wetness, Dry impregnation* 法; 細孔容積分の溶液を少しずつ加え

て担体表面が均一に濡れた状態にする方法。担持量は溶液濃度で調節する。平衡吸着法よりも精密な制御が可能である。

d) 蒸発乾固(*Evaporation to dryness*)法; 担体を溶液に浸漬後に溶媒を蒸発させて活性成分を固定化する方法。担体との親和力が弱い金属成分の場合には乾燥時に濃縮されて還元処理後に大きな金属粒子になり易い。

e) 噴霧乾燥(*Spray*)法; 担体を絶えず乾燥状態に保ちながら触媒成分液を噴霧する方法。

c) イオン交換法

触媒成分カチオンをイオン交換によって活性成分を担体表面に固定化する方法。触媒成分がアニオンの場合は吸着によって担持する。カチオン交換能を持つ担体として各種ゼオライト、シリカ、シリカアルミナ、イオン交換樹脂、酸化処理活性炭などがある。金属カチオンと担体との結合が強いため均一で高分散な担持が可能で再現性も良好である。担持量はイオン交換容量の制約を受ける。

d) その他の方法

a) 溶融法; 代表例はアンモニア合成用鉄触媒。Fe₃O₄ に少量の Al₂O₃, MgO, SiO₂ とカリウム塩を添加し、溶融後に成型し約 773 K で水素還元して活性化する。酸素の抜けた部分が細孔となる。

b) 展開法; 代表例はラネー型触媒である。触媒金属と Al 比が 1:1 の合金から Al を NaOH 溶液で溶出させ、残った Ni 骨格を触媒として用いる。その際 Al は一部残るようにすると、水和アルミナが生成して金属粒子の凝集を防ぐ効果がある。

d) 水熱合成法; (「1-4-1. 粒子の形態制御」参照)

1-5-3. 活性成分の分布と分散度の制御

触媒粒子中の活性成分の分布には、Table1-5 に示す様式がある。分布状態により触媒の反応特性も異なり、用途も変わってくる。例えば重油の水素化脱硫や自動車の排ガス処理では、被毒が起こり易いため内層担持型、拡散律速となる反応には外層担持型の触媒が適している。外層担持させるには、担体に強く吸着する触媒成分溶液に担体を短時間漬け、浸漬時間を変化させることで担持量を制御する。内層担持させるには競争吸着剤を使用し、その濃度、添加量、浸漬時間を変化させることで触媒成分の分布位置を制御する。

担体上に分散した金属原子のうち、表面に露出した原子の割合を分散度あるいは表面露出度 D といい、一般的に次式(1-13)で表される。

$$\text{分散度 } D[\%] = \frac{\text{表面にある原子数}}{\text{全金属原子数}} \times 100 \quad (1-13)$$

分散度は金属粒子の大きさや形状で決まる量である。特に金属粒子径は、金属の電子的な性質や表面原子の配位数が異なるため、分散度が活性、選択性に及ぼす影響は大きい。金属粒子径が選択性に影響を及ぼす例としては、Pt 触媒上での n -ヘキサンの骨格異性化反応(粒子径 >2 nm)、脱水素化反応(粒子径 <2 nm)が知られている。分散度は担持法、触媒金属成分と担体との結合の強さ、乾燥条件、活性化条件によって制御できる。

1-5-4. 超臨界流体を用いた担持固体触媒調製法

液相での担持固体触媒の調製は、操作が簡易で安価な含浸法や沈殿法が一般的である。しかし、調製の単位操作である乾燥や熱処理(焼成)工程は、溶媒の蒸発に伴う含浸液の移動や濃縮による触媒成分の不均一化を起こすことが知られている。

超臨界流体を溶媒として用いることで、その優れた輸送特性(高拡散性)により従来の調製法では困難であった細孔内部への触媒成分の均一分布が期待できる。近年、電子工学や光学分野また触媒調製法への応用の期待を受けて金属粒子を担持させる多くの研究が報告されている。その大半は超臨界二酸化炭素中における合成であり、担体としてはポリマー¹⁰²⁻¹⁰⁵、カーボンナノチューブ¹⁰⁶⁻¹¹⁰を始めとした炭素化合物^{108,111}やエアロゲル^{103,111-116}、ゼオライト^{117,118}、アルミナ¹¹¹など多岐に渡る^{119,120}。特に Dhepe *et al.* はブタンの水素化用触媒 Rh/FSM-16 に超臨界二酸化炭素中で含浸処理を施すことで触媒成分の分散度を向上させ、同時に凝集を抑制する効果があったことを報告しており^{117,118}、また Chang *et al.* は超臨界二酸化炭素中で銀微粒子をカーボンナノチューブの細孔内へと輸送したことを報告している^{109,110}。

超臨界流水を用いた技術では、Otsu and Oshima が新しい微粒子の担持手法として超臨界水含浸法 *Supercritical Water Impregnation* を報告している¹²¹。超臨界水は反応場の制御性に優れており、超臨界水熱合成に代表されるように微粒子の合成に適している。さらに超臨界水の高拡散性を利用することで、様々な形状の材料へ粒子を均一に分散させられることが期待できる。触媒調製法への応用が考えた場合

には、凝集の原因の一つである熱処理工程が簡略化できることも本手法の利点として挙げられる。

1.6 まとめ及び本研究の方針

本章では、超臨界水(流体)の特性から無機材料合成、そしてその既往の報告例について概説した。超臨界流体を用いた無機材料合成の中でも超臨界水含浸法は、流体中の反応を利用した微粒子の担持手法であり、新規性と可能性に富んでいる。超臨界水の高拡散性と晶析を組み合わせることで均一な微粒子担持が実現可能な点は勿論のこと、触媒調製法としての応用を考えた場合に、従来の調製において均一分散担持の弊害となっていた熱処理工程の簡略化など工業的な利点も無視できない。しかしながら、現状ではメカニズムを始めとした詳細な検討は十分にされておらず、また関連する報告例も極めて少ない。

そこで本研究では、超臨界水を利用した担持技術の統一的な方法論の確立を目的とする。粒子の担持メカニズムの解明や操作パラメータやキャラクターの違いが与える影響などについて整理し、超臨界水含浸法における基礎的な特性を明らかにする。それらの知見を生かし、種技術として超臨界水含浸法の工学的応用を目指す。本手法の触媒調製法としての適用可能性や流通式反応器の最適化についても検討を行う。

1.7. 本論文の構成

Fig.1-11 に本研究の流れを図示した。

第 2 章では、実験法と題して実験装置、分析方法ならびにそれらの基礎理論について概説する。

第 3 章では、酢酸銀水溶液と非多孔性材料である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体を用いた試料調製とその分析について記す。その後、超臨界水含浸法を方法論として確立する上で重要となる操作パラメータが担持粒子に及ぼす影響について重点的に整理した。

第 4 章では、細孔を有していない $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体の特徴を利用して、担体表面における粒子生成メカニズムについて詳細に検討する。

第5章では、異なる金属塩種を用い、材料表面における粒子生成の違いを溶解度計算により予測と評価を試みる。

第6章では、多孔質材料である活性炭を用いた試料調製とその分析について記す。材料の内部表面に担持された粒子の有無を確認するとともに、超臨界水の高拡散性が細孔領域において十分に発揮されているか化学工学的に評価する。

第7章では、超臨界水含浸法の触媒調製法としての適用可能性を検討する。反応活性や結晶性について市販の触媒と比較する。

第8章では、超臨界水含浸法の連続式反応装置への展開を検討する。既往の研究を活かした装置設計(最適化)を行い、超臨界水熱合成へも通ずる装置工学的な知見を得る。

第9章では、本研究の総括と今後の展開について記す。

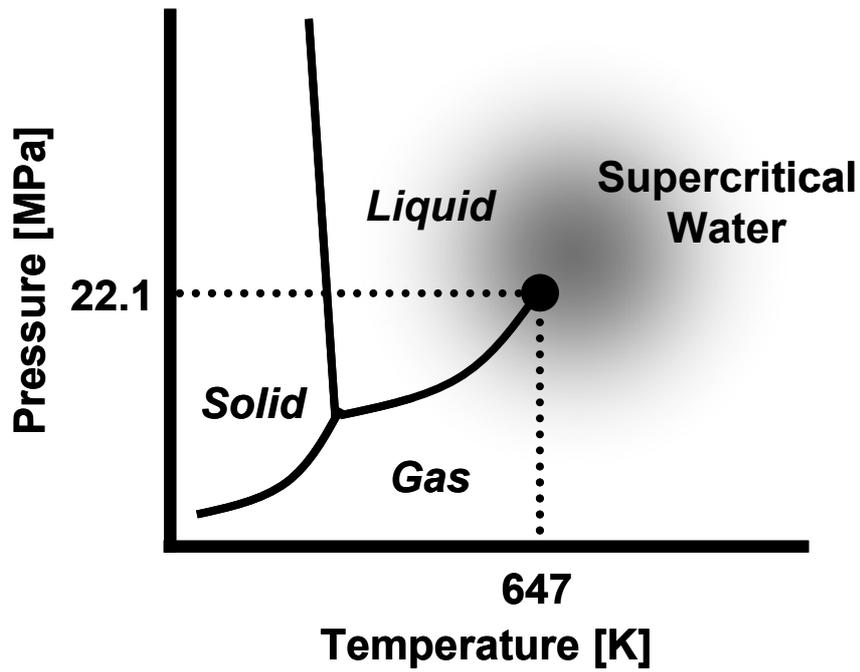


Fig.1-1. Phase diagram of water.

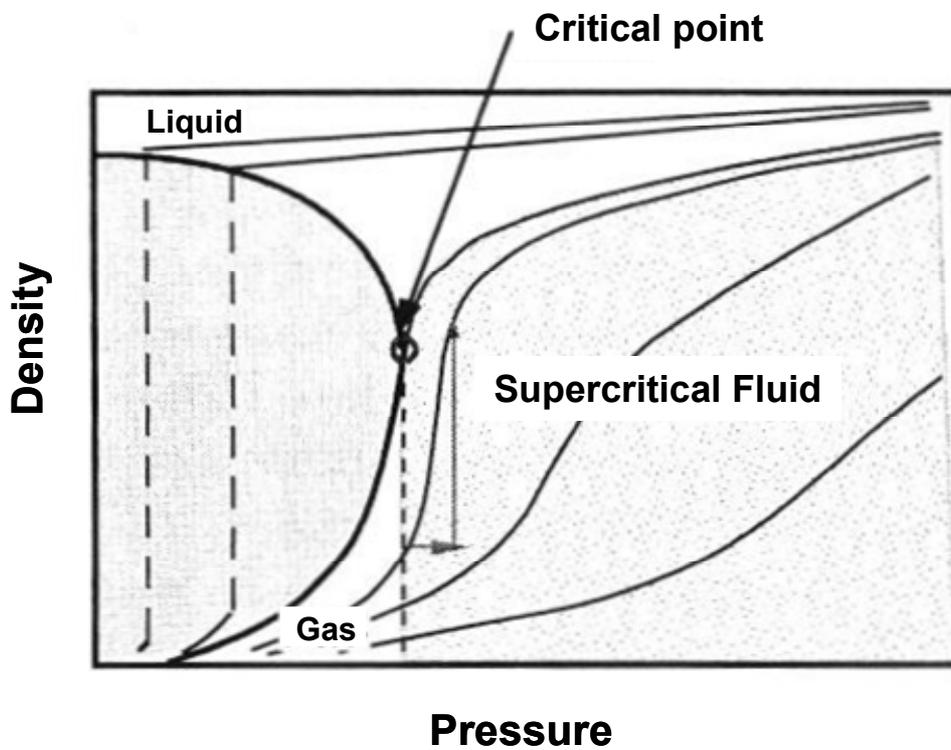


Fig.1-2. Typical PVT curve diagram.

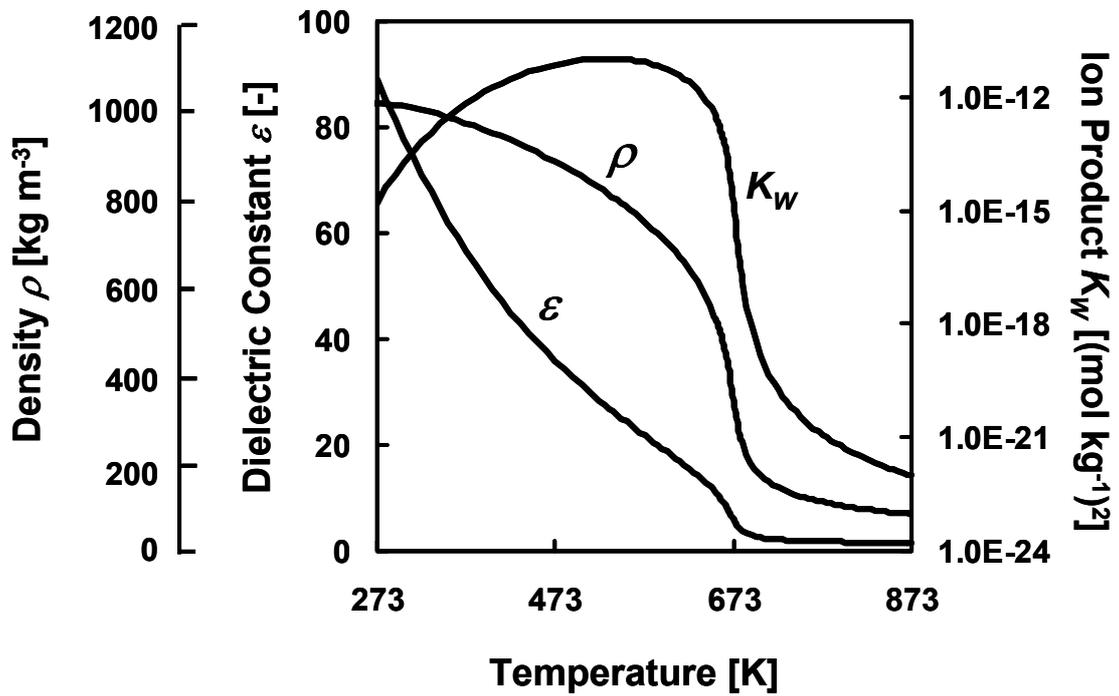


Fig.1-3. Effect of temperature on properties of water; density ρ , ion product K_w , dielectric constant ϵ at 30 MPa.

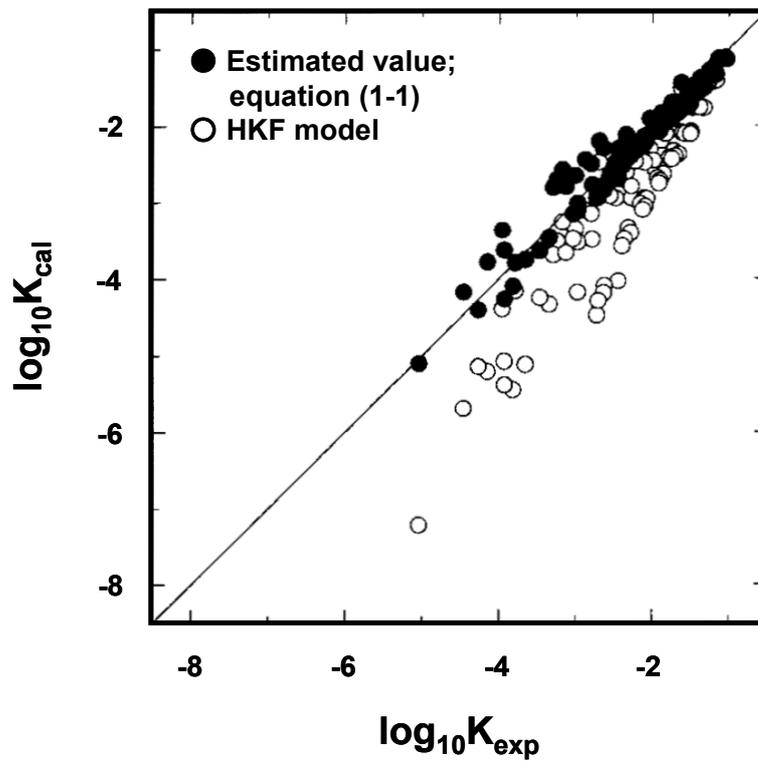
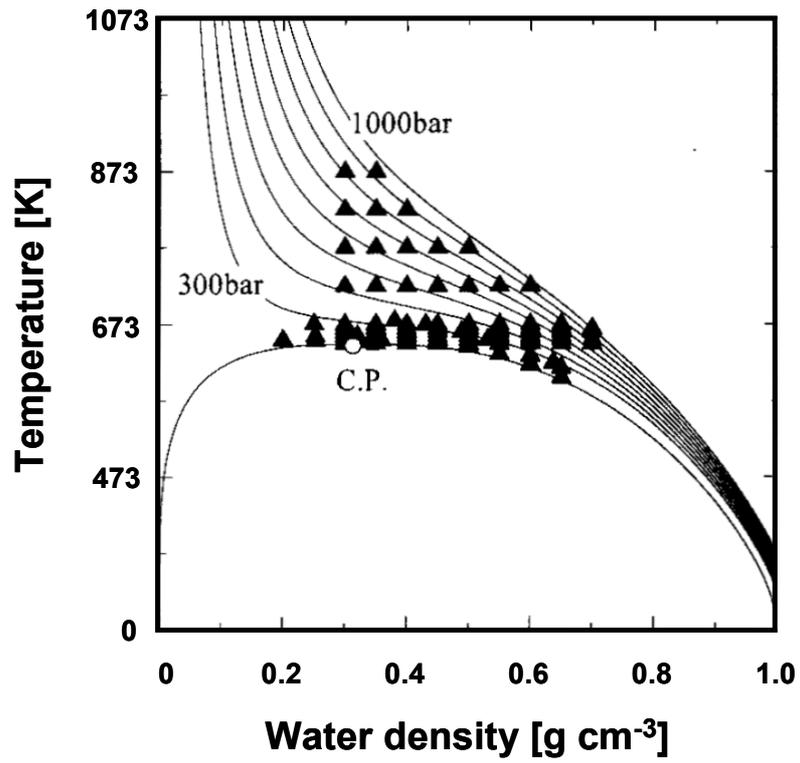


Fig.1-4. Comparison of dissociation constant between literature data and calculated result with the conditions of data; NaCl.

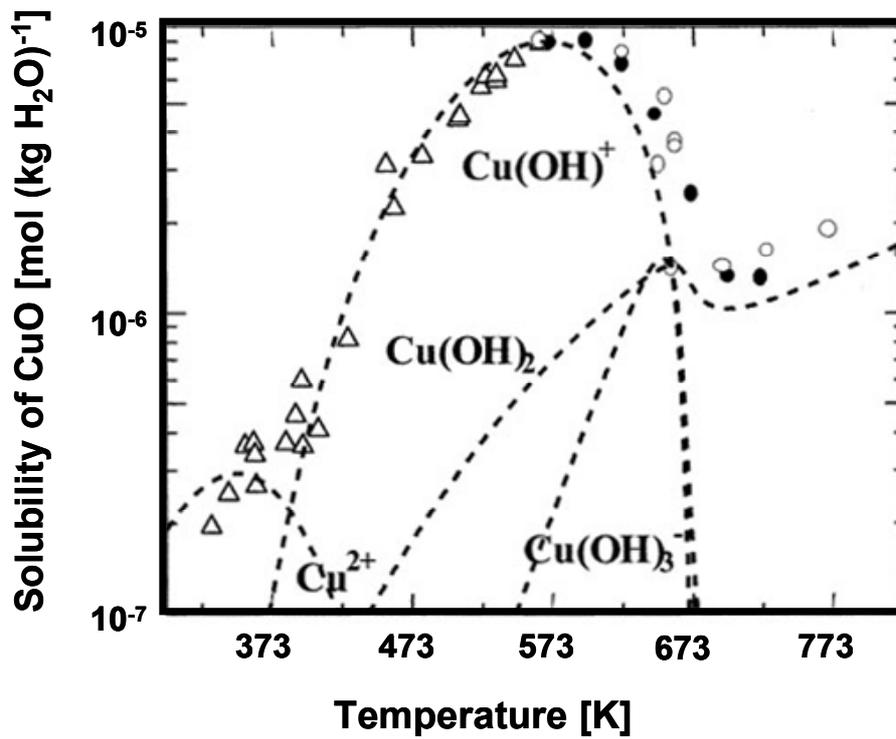


Fig.1-5. Solubility of CuO; Plots represent experimental values.

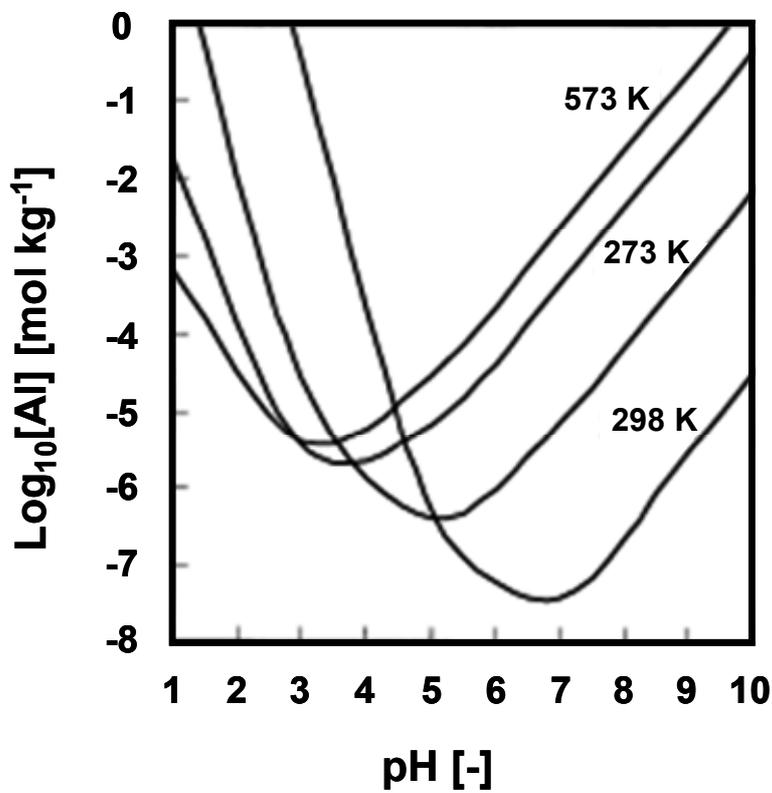


Fig.1-6. Calculation result of AlO(OH) solubility.

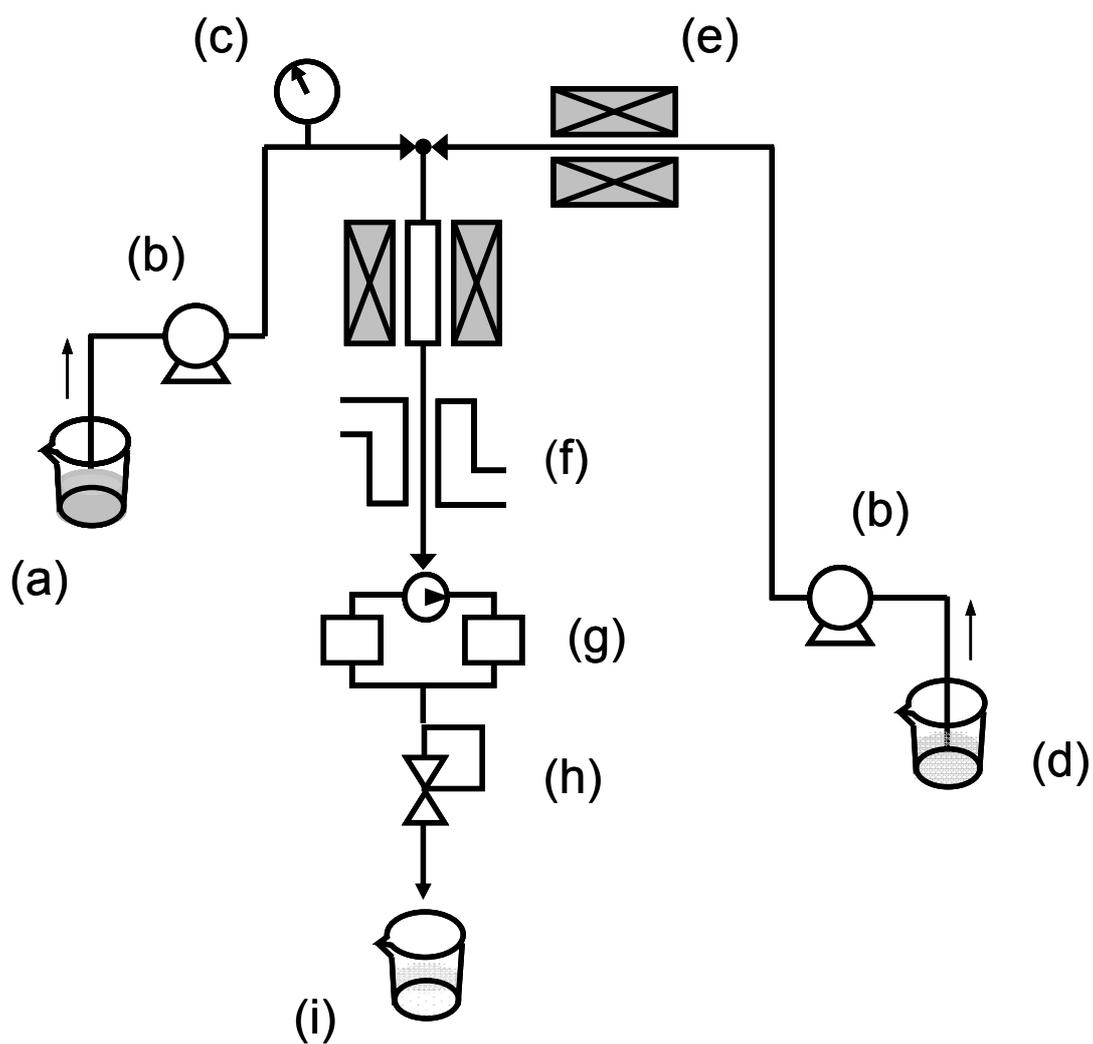


Fig.1-7. Schematic diagram of experimental apparatus used in the works of Adschiri *et al.*; (a) Metal salt aq., (b) pump, (c) pressure gauge, (d) water, (e) heater, (f) cooler, (g) inline filter, (h) back pressure regulator, (i) samples.

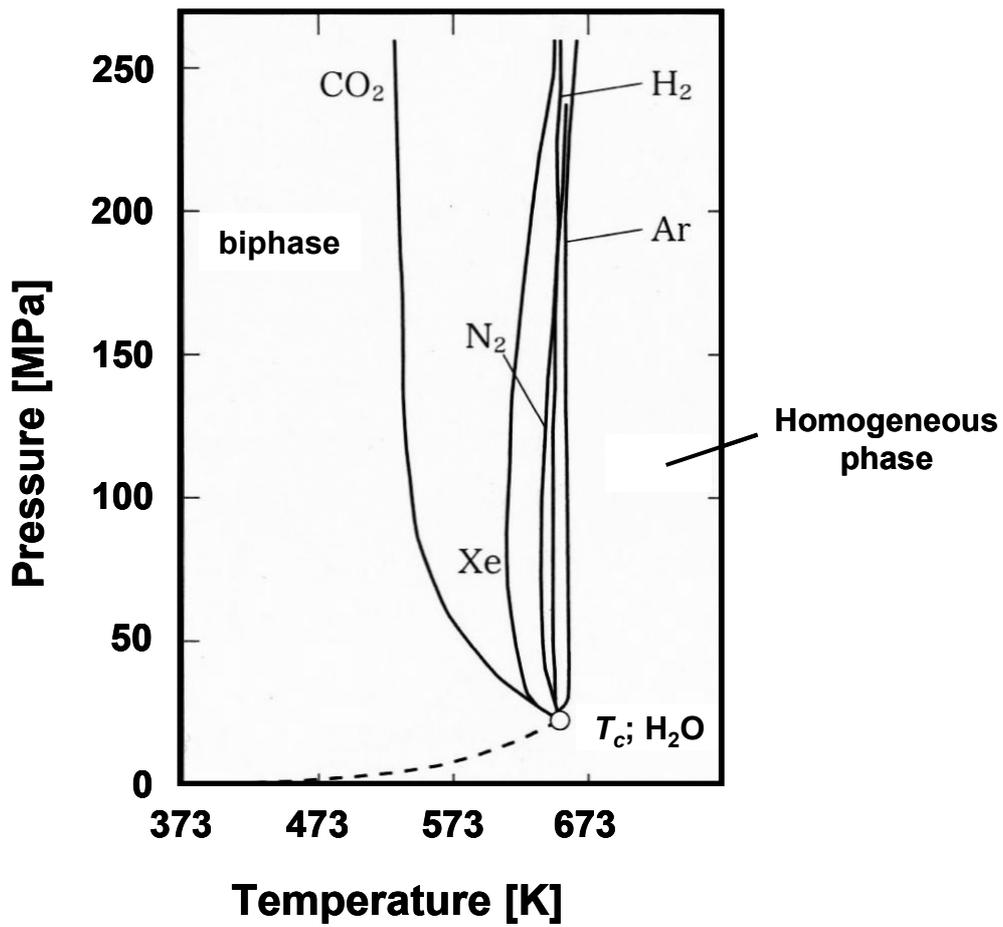


Fig.1-8. Binary phase diagram of water-inorganic gas.

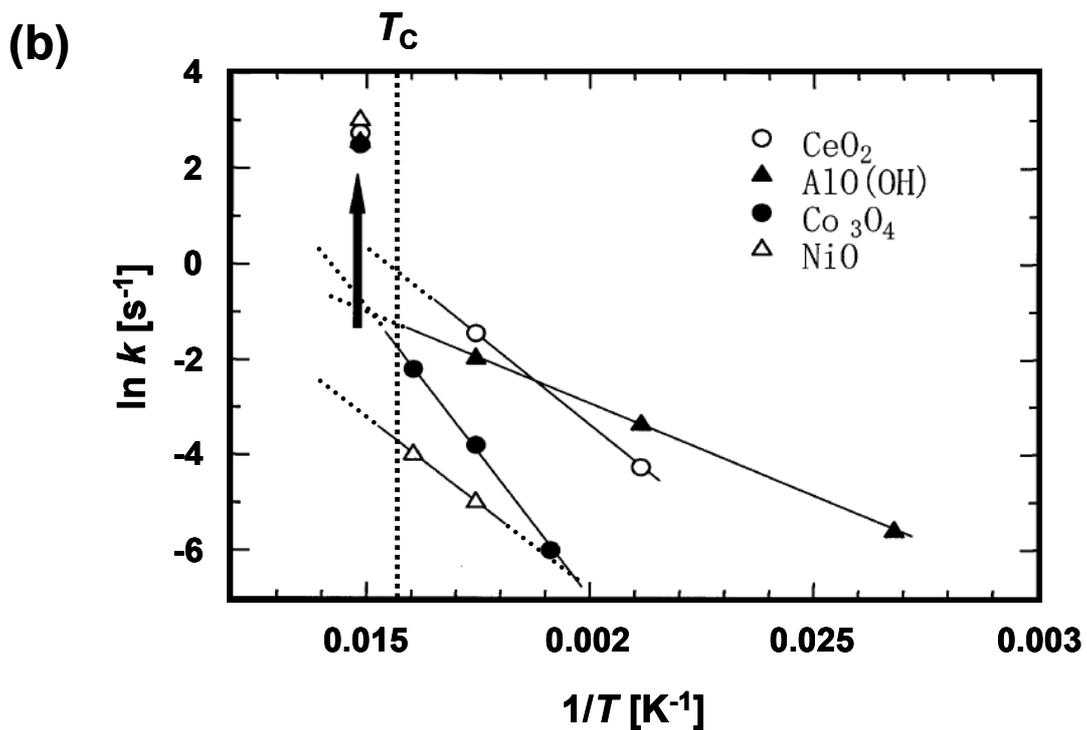
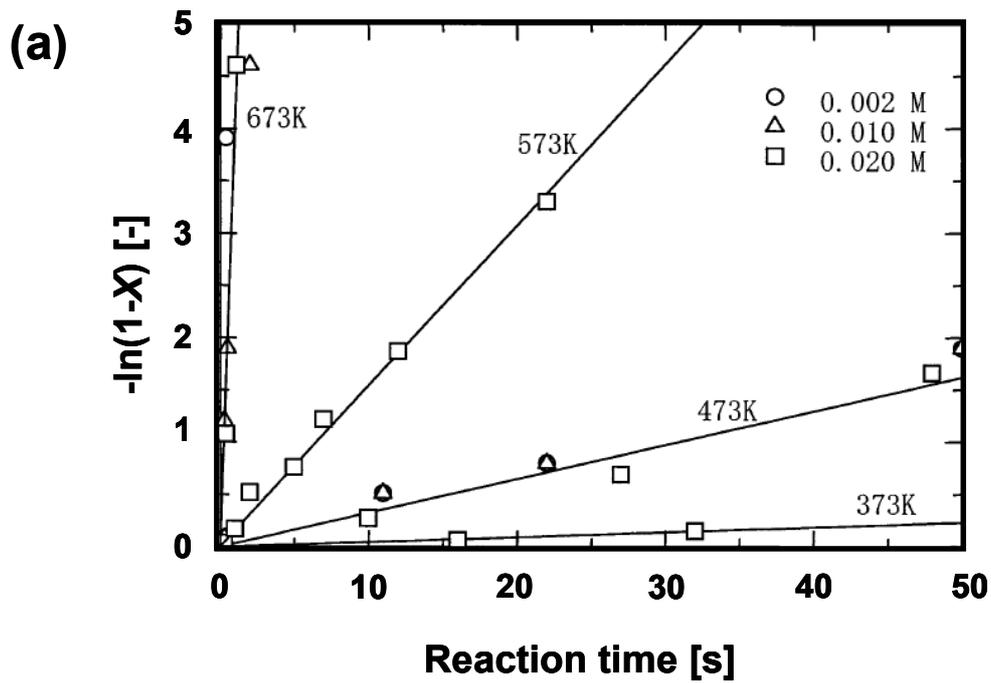


Fig.1-9. (a) Relation between $-\ln(1-X)$ and reaction time at 30 MPa for $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ system, (b) Arrhenius plot of first order rate constant.

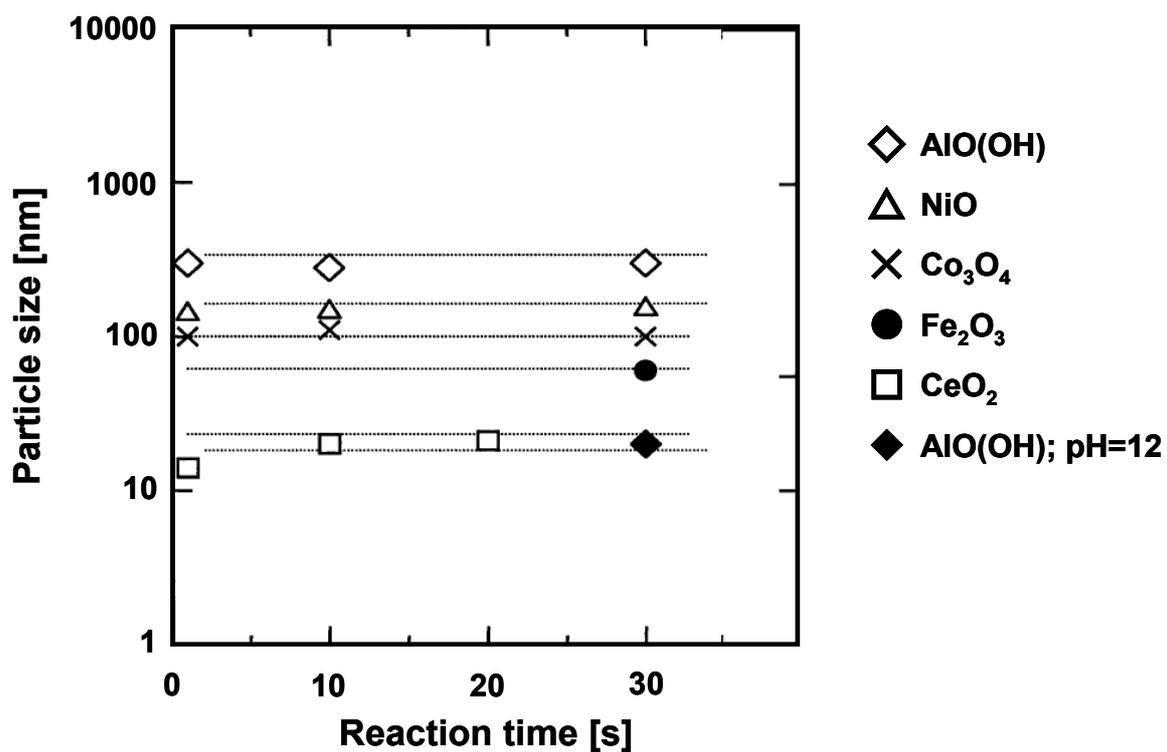


Fig.1-10. Particle size change with reaction time in supercritical water.

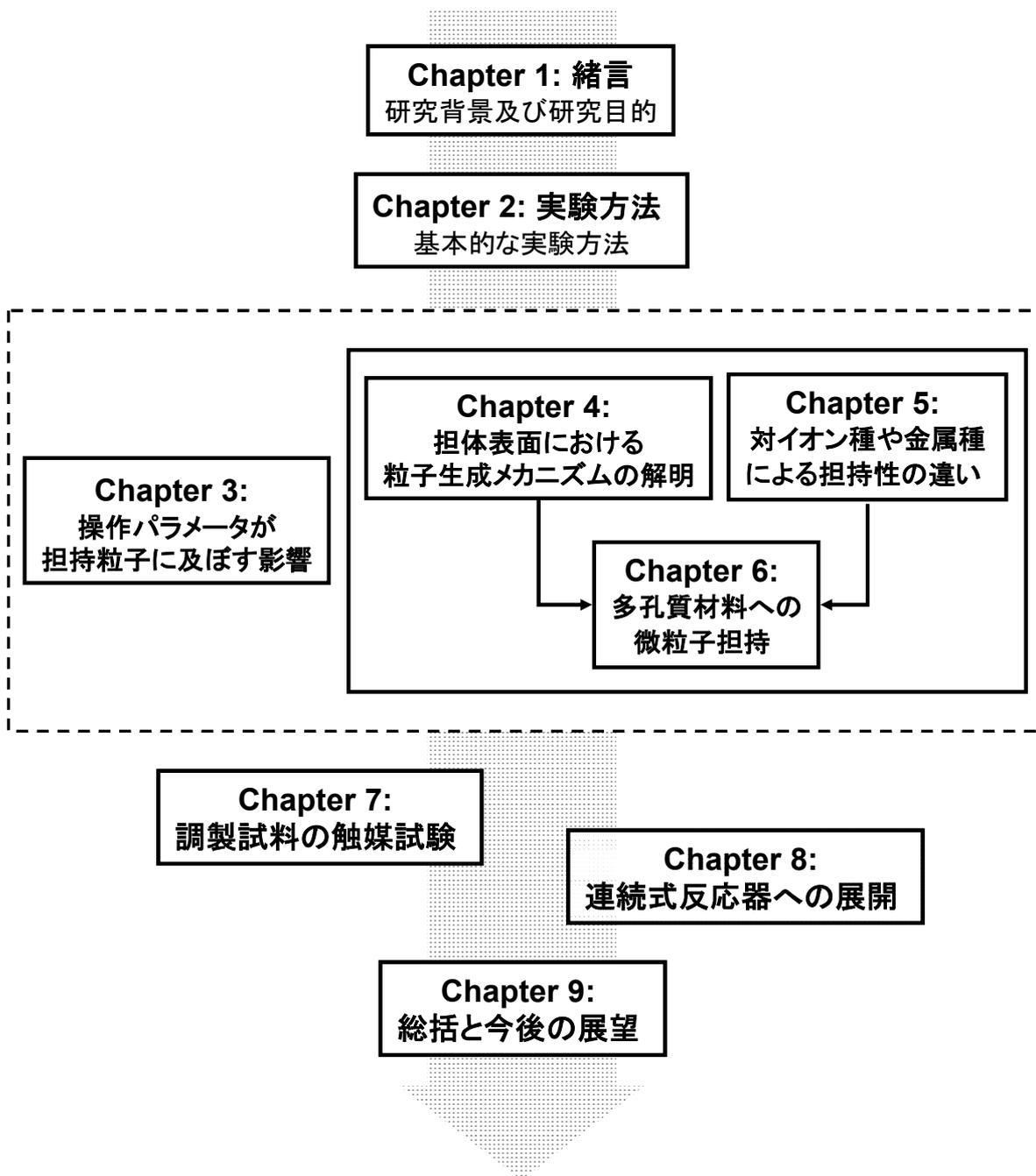


Fig.1-11. Structure of the doctoral thesis.

Table1-1. Comparison of density, viscosity, diffusion constant, thermal conductivity in the three phases of water; Gas, supercritical and liquid.

Phase	Gas*	Supercritical	Liquid*
Density ρ [kg m ⁻³]	0.6-2	200-900	600-1600
Viscosity $\eta \times 10^5$ [Pa s]	1-3	1-9	20-300
Diffusion Constant $D \times 10^8$ [m s ⁻¹]	1000-4000	1-40	0.02-0.2
Thermal Conductivity $\lambda \times 10^3$ [W m ⁻¹ K ⁻¹]	4-30	20-150	80-250

* Standard ambient temperature and pressure conditions; 298 K, 0.1 MPa.

Table1-2. Reported studies of RESS technique [1/2].

Product Material / Fluid	Reference
Naphthalene / CO ₂	52
Cholesterol / CO ₂	
Benzoic acid / CO ₂	
NiCl ₂ / Ethanol into DMF + NaBH ₄ + poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)	48
CoCl ₂ / THF into DMF + NaBH ₄ + poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)	
FeBr ₃ / THF into THF + LiB(C ₂ H ₅) ₃ H + poly(ethylene oxide)	
Anthracene + phenanthrene / CO ₂	54
Benzoic acid / CO ₂	55
Salicylic acid / CO ₂	
Aspirin / CO ₂	
Phenanthrene / CO ₂	
Naphthalene / CO ₂	44
Phenanthrene / CO ₂	
Caffeine / CO ₂	56
Poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) / CO ₂	57
Poly(TA-N) / CO ₂	
<i>n</i> -octacosane / CO ₂	43
Grisefulvin / CHF ₃	58
Polycaprolactone / CHClF ₂	59
Poly(methyl methacrylate) / CHClF ₂	
Poly(ethyl methacrylate) / CHClF ₂	
Poly(L-lactic acid) / CHClF ₂	
Styrene and methyl methacrylate block copolymer / CHClF ₂	
Poly(L-lactic acid) / CO ₂	60
Poly(L-lactic acid) / CO ₂ +CHClF ₂	
Poly(L-lactic acid) + pyrene / CO ₂	
Poly(L-lactic acid) + pyrene / CO ₂ + CHClF ₂	

Table1-2. Reported studies of RESS technique [2/2].

Product Material / Fluid	Reference
Benzoic acid / CO ₂	33
Phenanthrene / CO ₂	
Salicylic acid / CO ₂	34
Polycaprolactone / CHClF ₂	
Poly(methyl methacrylate) / CHClF ₂	
Styrene and methyl methacrylate block copolymer / CHClF ₂	35
Polyethylene succinate / CHClF ₂	
Poly(hydroxybutyrate valerate) / CHClF ₂	
SiO ₂ / H ₂ O	36
Poly(L-lactic acid) / CO ₂	
Poly(D,L-lactic acid) / CO ₂	
Poly(glycolic acid) / CO ₂	37
Poly(L-lactic acid) / CClF ₃	
Poly(L-lactic acid) / CO ₂ + acetone	
Naphthalene / CO ₂	38
Lovastatin / CO ₂	
Naphthalene / CO ₂	39
SiO ₂ / H ₂ O	22
GeO ₂ / H ₂ O	12
SiO ₂ / H ₂ O + KI	
ZrO(NO ₃) ₂ / ethanol	
Polystyrene / n-C ₅ H ₁₂	11
Polypropylene / n-C ₅ H ₁₂	
Poly(carbosilane) / n-C ₅ H ₁₂	
Poly(phenyl sulfone) / n-C ₃ H ₈	

Table1-3. Reported studies of supercritical hydrothermal synthesis [1/2].

Products	Starting Material	Reaction Condition				Reference
		Concentration [mol.l ⁻¹]	Additives	Reactor	Temp. [K]/Press. [MPa]	
AlOOH	Al(NO ₃) ₃	0.01, 0.05, 0.1	-	Flow	623,673/30	81
		0.0059-0.05	-	Flow	623-763/25-40	80
		0.05	-	Flow	673-763/35	79
		0.001-0.1	-	Flow	523-673/30	37
Fe ₂ O ₃ (α-Fe ₂ O ₃)	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.016	-	Flow	673/35	79
		0.017	-	Flow	673/35	79
		0.018	-	Flow	673/35	79
		0.01, 0.03, 0.06, 0.1, 0.2, 0.036, 0.048, 0.5	N ₂ bubbling	Flow	573, 623/25 (water temp.: 653-673)	82
Fe ₃ O ₄	Fe(NH ₄) ₂ (C ₈ H ₅ O ₇) ₂ Fe(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	0.0066	-	Flow	673/35	79
		0.1	N ₂ bubbling	Flow	473, 573, 673/25 (mixing temp. : 473, 573, 618)	83
CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0.05 0.001-0.1	-	Flow	623, 673, 613, 653, 673/30	84
ZrO ₂	ZrOCl ₂	0.038	-	Flow	523-673/30	37
Co ₃ O ₄	Co(NO ₃) ₂	0.0094	-	Flow	673/35	79
		0.01, 0.03, 0.06	NaOH	Flow	503-648/25 (water temp. : 573-663)	82
ZnO	Zn(CH ₃ COO) ₂ ZnSO ₄ Zn(NO ₃) ₂	0.05, 0.1	0.05, 0.1 mol l ⁻¹ LiOH and KOH (Effects of co-existing cations; Li ⁺ and K ⁺)	Batch (Ti alloy)	673/30	85
			H ₂ O ₂	Flow	658-663/30±0.1	85
			-	Flow	673/24.5	86
TiO ₂	Titanium Tetraisopropoxide (hydrolyzed withwater) TiSO ₄ TiCl ₄	No data	-	autoclave	373, 473, 573, 673 /0.2, 2.1, 6.1, 24	87
		0.038	-	Flow	673/35	79
		0.038	-	Flow	673-723/30	79
Cu	Cu(NO ₃) ₂	0.02	1-hexanethiol (C ₆ SH)	Flow	673, 698, 723/20, 22, 24	88
Cu, Cu ₂ O	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	0.02	none, 1-hexanethiol (C ₆ SH), C ₁₂ SH	Flow	673/20	88
			-	Flow	673/20	88

Table1-3. Reported studies of supercritical hydrothermal synthesis [2/2].

Products	Starting Material	Reaction Condition				Reference
		Concentration [mol l ⁻¹]	Additives	Reactor	Temp. [K]/Press. [MPa]	
NiO	Ni(NO ₃) ₂	0.0066	-	Flow	673/35	79
	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	0.1	-	Ti alloy	673/30	89
	NiO	0.02	0.1, 1.0 mol l ⁻¹ HCOOH	autoclave	673/30	89
Ni	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	0.02	-	flow	673/30	89
	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	0.02, 0.1	-	Ti alloy autoclave	673/30	89
BaO·6FeO ₃	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Fe(II): 0.02, 0.05, 0.1	KOH	Batch/Flow	Batch: 653/30 Flow: 723-773/30	90
	Ba(NO ₃) ₂	Ba:Fe molar ratio: 0.1- 2				
A ₁₅ (Y+Tb) ₃ O ₁₂	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Al: 0.05				
	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Y + Tb: 0.03-0.1	0.24 mol l ⁻¹ KOH	Flow	623, 658, 673, 693/30	91
	TbCl ₃ ·nH ₂ O [n: 6-8]	Tb: 5 mol% of Y				
LiCoO ₂	LiOH, Co(NO ₃) ₂	LiOH: 0.4 Co(NO ₃) ₂ : 0.02	-	Flow	673/30	92
		Batch; variation of mole ratio Flow: Li: 0.4, Co: 0.02	Batch: argon/oxygen Flow: -	Batch/Flow	Batch: 673/30 Flow: 573, 623, 673/30	93
MFe ₂ O ₄ (M=Co, Ni, Zn)	Fe(Ac) ₂					
Ni _x Co _{1-x} Fe ₂ O ₄	Ni(Ac) ₂ ·4H ₂ O	0.1	N ₂ bubbling	Flow	473, 573, 673/25	83
	Co(Ac) ₂ ·4H ₂ O					
	Zn(Ac) ₂ ·2H ₂ O					
Ce _{1-x} Zr _x O ₂ (x=0-1)	[NH ₄] ₂ [Ce(NO ₃) ₆] Zr(Ac) ₄	0.21	-	Flow	573/25	94
	ferric nitrate, cobalt nitrate	No data	N ₂ bubbling, NaOH	Flow	approx. 473-673/25	95
CoFeO ₄						96

Table1-4. Characteristics of commonly used support materials.

担体	比表面積 [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	細孔直径 [nm]	特徴, 主な用途など
MgO	50-200	<2	塩基性. 機械的強度が弱い. 水酸化物を排気加熱により比表面積が向上.
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.1-5	500-2000	放熱性が高く酸化触媒に用いられる.
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	130-350		触媒成分との親和性が強い汎用な担体. 酸性溶液には溶け易い.
TiO ₂ anatase	40-90		排煙脱硝触媒に用いられる.
SiO ₂ gel	200-750	2-5	弱酸性. 触媒成分との親和性が弱い. エチレン水和, 無水フタル酸製造用触媒に用いられる.
SiO ₂ ·Al ₂ O ₃	200-600	3.5	酸性.
ZrO ₂	150-300		高温で安定.
ゼオライト	400-900	0.4-1	酸性. 形状選択性.
活性炭	930-1200	<2, 10-20, >500	中性・酸性. 主に液相用貴金属触媒に用いられる. 分子篩作用を持つものあり.
ケイソウ土	20-40	>100	水素化用Ni, Co触媒, 固体リン酸触媒に用いられる.
コーゼライト	<1		モリス担体, 表面にシリカやアルミナをコーティング後に触媒成分を担持する.

Table1-5. Types of supported catalysts and its features.

担持様式	模式図	特徴
外層担持 (egg shell)		反応速度が大きく, 触媒有効係数が小さくなる 反応に適している.
内層担持 (egg white)		毒物質からの保護(毒物質が外側から沈積 する場合). 機械的損傷からの保護.
中心担持 (egg yolk)		反応速度が負の濃度依存性を持つときに 有利(拡散抵抗を賦与).
均一担持 (uniform)		局所的な担持率低く出来るため活性物質の 凝集を防ぐことができる.

第 2 章 実験方法

本章では、本研究で用いた実験装置の構成や操作並びに分析方法について説明する。ここでの説明は、共通する基本的な実験方法の概要に留め、詳細については実験の目的に応じて以降の各章・節にて記述する。

2-1. 対象とした材料

超臨界水含浸法による試料調製は、超臨界領域という過酷な条件下で行われるが故に制約が生じる。担体には、高温かつ高圧に耐え得る熱的・機械的な安定性が求められる。また、触媒調製法としての応用を見据え、汎用な触媒担体を対象とした。

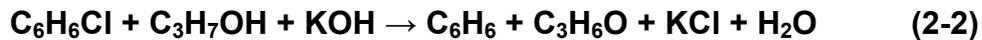
本研究では、性質の異なる 2 種類の担体を目的別に使い分けた。第一の担体として採用した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はマイクロ細孔^{注)}のない担体であり、多孔性担体として一般的な $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に比べて表面積は大きく、熱的・機械的な安定性も高い¹²²。第 4 章で扱う担体表面における担持メカニズムは、その特徴を利用して $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体を用いて検討を行う。一方、細孔内拡散過程の検討には、熱的・機械的安定性に加えて細孔構造を持つ担体が望ましい。カーボンナノチューブやメソポーラスシリカなどは機械的強度が不十分なために、また、前述の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は超臨界条件下においてベーマイト $\text{AlO}(\text{OH})$ に構造変化する¹²³ ことから本系には不適切である。上記の条件を踏まえ、細孔内拡散過程の検討に適切な担体として活性炭を採用した。活性炭は汎用な多孔性担体であり、超臨界水中でも安定に存在する(酸化反応は十分に無視できる程度に微量である)¹²⁴。その他にも条件に見合うグラファイトを担体として用いた。

担持する粒子は、銀を始め白金、金、銅、亜鉛、鉛、パラジウムを対象にした。担体との組み合わせによっては実用触媒となる。例えば、銀/アルミナはエチレンオキシド合成触媒として認知されている¹²⁵。1931 年に Lefort によって発見され¹²⁶、1937 年には現在の工業的製法の原型であるエチレン酸化法が UCC 社(現 DOW 社)によって初めて工業的に確立された。そして、現在もなお主成分は変わらず銀である。反応はオレフィンの部分酸化反応の一種で、エチレンが酸素によってエポキシ化される反応である。



この反応に有効な触媒は銀のみであり、その特異な触媒作用は未だ十分に解明されていない。さらに工業的に重要なプロピレンの部分酸化反応の触媒としては機能しないこと¹²⁷や、銀の粒子径が 300-500 Å を境に劇的に活性が上昇すること^{128,129}が報告されている。

また、パラジウム/カーボン（もしくはアルミナ）は、水素化脱塩素化（Hydrodechlorination; HDC）反応に用いられる触媒として知られている。



HDC 反応はオゾン層破壊、スモッグや温暖化などの自然環境、また人体健康に直接悪影響を及ぼすハロゲン化物を非破壊かつ安価に再利用可能な資源として回収する手段として最近注目を浴びている。

注) Fig.2-1 に表面及び細孔の分類を示す。まず、表面は外部表面と細孔の内壁からなる内部表面とに分類される。細孔については、IUPAC により細孔径のみを用いてマイクロ細孔 (<2 nm)、メソ細孔 (2-50 nm)、マクロ細孔 (>50 nm) に分類している¹³⁰。マイクロ細孔は、スーパーマイクロ細孔 (0.7-2 nm)、ウルトラマイクロ細孔 (<0.7 nm) にさらに分けられる^{131,132}。

2-2. 実験装置と手順

Fig.2-2 に用いた回分式反応器を示す。長さ 10 cm の SUS316 製 3/8" チューブ (内径 7.53 mm, 外径 9.53 mm) の両端に SUS316 製の Swagelok[®] 社製 3/8" キャップを取り付けたものを反応器とし、その内容積は 4.65 ml であった。金属塩水溶液と担体の懸濁溶液を反応器に充填し、所定の温度に設定されたサンドバス (マツキ科学; 流動層加熱バス TK-3K) もしくはオイルバス (NISSIN; OIL BATH NWB-180) に浸漬させることで反応を開始する。反応器が加熱されている間を反応時間とし、水浴で急冷することで反応を停止する。急冷後に反応器内の回収物を適量の蒸留水もしくはメタノールで洗い出し、洗浄液と共に調製試料とした。調製試料を乾燥させる場合には、デカンテーションと遠心分離 (KUBOTA 社製; 2420) を数回行った後に、過熱せずに

真空乾燥(yamato 社製; Vacuum Oven ADD-31)した。

2-3. 実験条件

2-3-1. 出発物質及び触媒

本実験で用いた出発物質並びに触媒を以下に示す。

(a) 金属塩水溶液; 使用した金属塩水溶液もしくは金属塩懸濁液は, 下記の金属塩と蒸留水(ADVANTEC 社製; Aquarius RFD240HA)から調製した。調製濃度については実験毎に記述する。

- ・ 酢酸銀 $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$; 和光純薬, 97%もしくは99.9%.
- ・ 硝酸銀(Ⅰ) $\text{Ag}(\text{NO}_3)$; 和光純薬, 99.8%.
- ・ 塩化白金(Ⅱ) PtCl_2 ; 和光純薬, -%.
- ・ 塩化金(Ⅰ) AuCl ; STREM CHEMICALS, 97%(99.99%-Au).
- ・ 酢酸銅(Ⅱ)一水和物 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 和光純薬, 99%.
- ・ 硝酸亜鉛二水和物 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 和光純薬, 99%.
- ・ 酢酸鉛(Ⅱ)三水和物 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 和光純薬, 99.5%.
- ・ 酢酸パラジウム(Ⅱ) $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; 和光純薬, -%.
- ・ 酸化銀(Ⅰ) Ag_2O ; 和光純薬, -%.
- ・ 銀粉末 Ag; 和光純薬, 99.9%, 1 μm .

(b) 担体; 金属塩水溶液(もしくは懸濁液)に懸濁させた後に反応器に充填する。

- ・ α -アルミナ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1 μm ; 添川理化学.
- ・ 活性炭 NORIT[®] SX II; 和光純薬(NORIT 社製).
- ・ グラファイト; Sigma-Aldrich Corp.

(c) 触媒; 調製試料と市販の触媒とを比較する。

- ・ パラジウム/アルミナ $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 和光純薬, Pd 5%.
- ・ パラジウム/カーボン Pd/C ; 和光純薬, Pd 5%.

2-3-2. 反応条件

673 K, 30 MPa, 1 min を基本的な反応条件として設定した。実験によって、温度は 573-723 K, 圧力は 8.59-30 MPa, 反応時間は 1-60 min の間で変化させた。原料の封入量は、反応時の溶液密度と反応器体積から決定した。溶液密度は、反応温度と圧力から Physical Properties for Water ver. 5.1 (R. L. Smith) を用い、金属塩水溶液を水と仮定して推算した。担体充填量は標準で金属塩水溶液の 1 から 2 wt.%とした。

2-4. 分析

以上の実験操作によって調製した固体試料及び液体試料の各々について定性・定量分析を行った。分析法について以下に示す。

2-4-1. 固体試料の分析

固体試料は、透過型電子顕微鏡及び付属のエネルギー分散型 X 線分析 (TEM-EDS), 走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) 及び付属の波長分散型 X 線マイクロアナライザー (WDS), 粉末 X 線回折 (XRD), 比表面積測定 (BET) 法, 水銀圧入法により定性・定量分析を行った。各々の分析機器における分析条件を以下に示す。

(a) 透過型電子顕微鏡及びエネルギー分散型 X 線分析 (TEM-EDS)

以下に示す東京大学 工学部 超高压電子顕微鏡室並びに同大学 物性研究所 物質設計評価施設・電子顕微鏡室所有の 3 つの機種を用いて試料の観察と同定を行った。

- ・ JEM-2000EX II; 日本電子社製
- ・ JEM-4000FX II; 日本電子社製
- ・ JEM-2000FX; 日本電子社製
- ・ JEM-2010F; 日本電子社製, Link ISIS; Oxford Instruments 社製

TEM 観察用の試料は、メタノールで洗い出した調製試料を分離・乾燥させず、メタノールを適量加えて希釈した後にカーボン蒸着した銅製のマイクログリッド膜 (日本電子データム社製もしくは日新 EM 社製) に滴下、自然乾燥させることで作

製した。活性炭試料の測定にはカーボンが蒸着されていないマイクログリッドを使用した。

担持粒子の粒度分布(以降, “担持粒子”は省略して標記する)は, 複数枚撮影した TEM 写真から数百個の粒子について粒子径を測定することで作成した。この時, 担持粒子は全て球形であると仮定し¹³³, 長径と短径を算術平均することで粒子径とした¹³⁴。この電顕法は, 分布が直接測定できる点が優れているが, 粒子が微小すぎた場合やコントラストが弱すぎた場合などに粒子が観測されない欠点がある。理想的には化学吸着法やX線法(後述)と比較して信頼性を確かめる必要がある¹⁰⁰。ちなみに Goncharova *et al.*は銀/アルミナ触媒を対象に化学吸着法と電顕法を比較し, ほぼ同値であることを報告している¹²⁸。また, 元素分析は付属の EDS により通常のスเปクトル分析以外にもライン(線)分析や多元素同時マッピング(面)分析も行った。

電子回折像からは物質同定を行った。面間隔 d_{hkl} の結晶に波長 λ の電子線が入射して回折斑点が現れる回折条件は Bragg の式で表される。

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (2-3)$$

この時, カメラ長 L , 回折像の入射点(中心)から各回折点までの距離 r を測定すれば, $r=2L\sin\theta$ という関係式(θ は約 10^{-3} rad と小さいことから $2\theta=r/L$ と近似できる)から, $n=1$ の1次斑点だけに注目すると, 式(2-3)は以下のように書き換えられる¹³⁵。

$$rd=L\lambda \quad (2-4)$$

測定で用いた JEM-2010F のカメラ長 L は 950 mm, 波長 λ は 0.0251 Å(文献 136 の Table A.4.1 から引用。加速電圧 200 kV より導出)であり, $L\lambda$ は 25.1 を用いた。実際には回折像の入射点は判別が難しいため直径または入射点を中心にした対称な 2 つの斑点の長さを計測する。試料の同定は測定試料データと既知物質のデータ集である JCPDS Powder Diffraction File(別称 ASTM カード)と比較することで行う¹³⁷。

(b) 走査型電子顕微鏡(SEM-EDS)

東京大学 物性研究所物質設計評価施設・化学分析室所有の走査型電子顕微

鏡 SEM-EDS (JSM-5600; 日本電子社製)及び付属の波長分散型 X 線マイクロアナライザーWDS (Microspec WDS 400; Oxford Instruments 社製)を用いて試料の観察と同定を行った。

TEM 観察時と同様に試料は、メタノールで洗い出した調製試料を分離・乾燥させず、メタノールを適量加えて希釈した後にカーボン製もしくは真鍮製の試料台に滴下、自然乾燥させた後に真空蒸着装置 (SC-710; SANYU ELECTRON 社製)で白金 Pt もしくは金 Au でコーティングすることで作製した。

(c) 粉末 X 線回折 (XRD)

東京大学 物性研究所物質設計評価施設・X線測定室所有の粉末 X 線回折装置 XRD (M03X HF22; MacScience 社製)を用いて試料の同定を行った。測定には乾燥させた粉末試料を用い、適量を XRD 測定用のガラス試料板上にのせて測定試料とした。以下に測定条件を示す。

線源	CuK α (波長: 1.54056 Å)
管電圧	35 kV
管電流	20 mA
サンプリング幅	0.02 degree
スキャン速度	2.0 degree/min
走査軸	2 θ / θ

試料の同定は測定試料データと既知物質のデータ集である JCPDS Powder Diffraction File (別称 ASTM カード)と比較することで行う¹³⁷。

また、回折 X 線ピークプロファイルから Scherrer の式を用いて粒子径 (結晶子径)の算出も行った。Scherrer は、結晶に歪みがなくて結晶子の大きさが均一で回折線の幅の広がり*の大きさだけに基づく*と仮定して、次式を導出した¹³⁸。

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-5)$$

D_{hkl} は (hkl)面に垂直方向の結晶子の大きさ[Å], λ は X 線波長[Å], β は回折線幅 [rad], θ は回折角[°]と表す。K はシェラ一定数と呼ばれ、 β に半値幅 $\beta_{1/2}$ を用いる場合には一般的に 0.9 を用いる。 β は、Cauchy 関数で近似できるとして、次式 (2-6)を用いて測定した回折線幅 B [rad]から算出する。

$$\beta = By \quad (20 \leq 90^\circ)$$

(2-6)

$$y = 0.991 - 0.01905b - 2.8205b^2 + 2.878b^3 - 2.8205b^4$$

ここで、装置由来のピーク幅を表す定数 b は $0.126[^\circ]$ を用いた。また、X線波長 λ は $1.5406[\text{\AA}]$ 、シェラー定数 K は 0.9 を用いた。

*結晶子 *crystallite* とは単結晶とみなせる最大の集まりと定義される。粉末や多結晶体の粒子は一般に複数の結晶子の集合体であるから、電子顕微鏡などで観察する粒子径に比べて小さい場合が多い¹³⁹。

(d) 比表面積測定 (BET; Brunauer-Emmett-Teller) 法

東京大学 生産技術研究所・迫田研究室所有の Bell sorp36 (日本ベル社製) を用いて、試料の比表面積、細孔容積、細孔分布を測定した。測定には乾燥させた粉末試料を用い、窒素吸着法により吸着等温線を描画し、MP 法¹⁴⁰により細孔径分布を求める。このときに得られる吸着等温線は、Fig.2-3 に示すような BDDT 分類¹⁴¹ と呼ばれる 5 つの典型的な型に分類整理される。この分類により測定試料のおおよその細孔構造を予測することができる。例えば、II 型の等温線は BET 型とも呼ばれ、非多孔性の金属酸化物粒子への窒素や水蒸気などの吸着のように固体表面で多分子吸着が起こる親液性表面相互作用の場合に多く見られる。また、IV 型の等温線は II 型のような相互作用を示し、メソやマクロ孔を有する。相対圧が 0.4 以上で吸着質の毛細管凝縮により等温線は急に立ち上がる挙動が特徴的である (小さな孔では毛細管凝縮が起こらなくなり、一般的には吸脱着等温線が一致する)。この部分では脱着曲線と吸着曲線とは一致せず、前者の平衡圧が常に上に位置するヒステリシス現象が見られる。このヒステリシスの現れ方 (ヒステリシスループ; hysteresis loop) が細孔の形と大きさに依存する。De Boer は Fig.2-4 に示すような 5 種類のヒステリシスループに分類している¹⁴²。各ヒステリシスループの形状と細孔の形状と関係については Linsen *et al.* の総説を参考にされたい¹⁴³。よって、吸脱着等温線を解析することにより細孔の大きさとその分布まで知ることができる。

比表面積は下記の BET 式より求める。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{1 - C}{V_{mc}} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2-7)$$

式中の P_0 は飽和蒸気圧、 V_m は単分子層吸着量、 C は定数を表す。BET 式を実

測した吸着等温線に適用する、言い換えれば P/P_0 に対して $P/[V(P_0-P)]$ をプロット(BETプロット)することで、その傾きと切片から単分子層吸着量 V_m が求められる。気体の標準状態での体積 22.4 l とアボガドロ数より 1 g 当りの活性炭表面に敷き詰められる窒素分子の個数に換算した後に、窒素分子 1 個当りの断面積 $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ より比表面積を算出する¹⁴⁴。本項では吸着の理論などは割愛する。BET 法を含め詳細な記述は専門書を参考¹⁴⁵にされたい。

(e) 水銀圧入法(Mercury porosimetry)

工学院大学 工学部 環境化学工学科 五十嵐研究室所有の水銀ポロシメータ一; オートポアⅢ 9420(SHIMADZU/Micromeritics 社製)を用いて試料の細孔分布を測定した。水銀圧入法は、マクロ孔径分布を求める手法として気体吸着以外に広く用いられている。通常の物質に対して濡れない水銀を細孔内に圧入せしめて、次式(2-8)に示す Washburn 式¹⁴⁶により、細孔径や細孔容積を求める。

$$r = \frac{2\gamma \cos \theta}{p} \quad (2-8)$$

式中の r は細孔半径, p は圧力, θ は固体と水銀との接触角, γ は水銀表面張力である。Washburn 式を含め詳細な記述は専門書を参考にされたい¹⁴⁵⁻¹⁴⁷。

2-4-2. 液体試料の分析

液体試料は、誘導結合プラズマ発行分析 ICP-AES 及び質量分析 ICP-MS により定性・定量分析を行った。以下に示す東京大学 環境安全研究センター並びに同大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム学専攻所有の 3 機種を用いて金属イオン濃度を測定した。

- ・ ICPS-1000 Ⅲ; 島津製作所社製
- ・ IRIS PLASMA SPECTROMETER; Thermo Jarrell Ash 社製
- ・ ICPM-8500, 島津製作所社製

ICP 試料は、調製試料中の固体成分を遠心分離機によって沈降させ、その上澄み液を蒸留水で希釈することで ICP 分析用試料とした。1 vol.%硝酸*をブランク試料とし、金属イオンの標準溶液としては ICP 汎用混合液**と銀標準液***を用いて試料中の金属イオンを定量した。定性には、相関係数が高く、検出限界が理論上と高い波長¹⁴⁸のシグナル強度を用いて行った。

* 69～70%もしくは 1 mol l^{-1} 硝酸水溶液(共に和光純薬)から調製.

** ICP 汎用混合液/XSTC-22; SPEX 社製.

含有金属種: Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni,
P, Pb, Sb, Ti, V, Zn

*** 銀 標準液/Ag1000; 関東化学, 1008 mg l^{-1} (293 K).

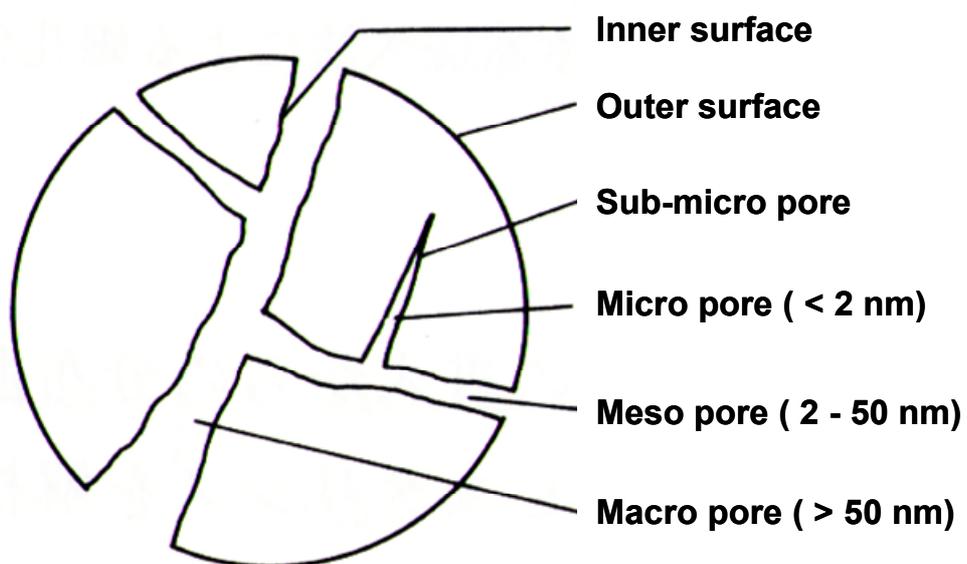


Fig.2-1. Surface and pore classification of solid absorbent.

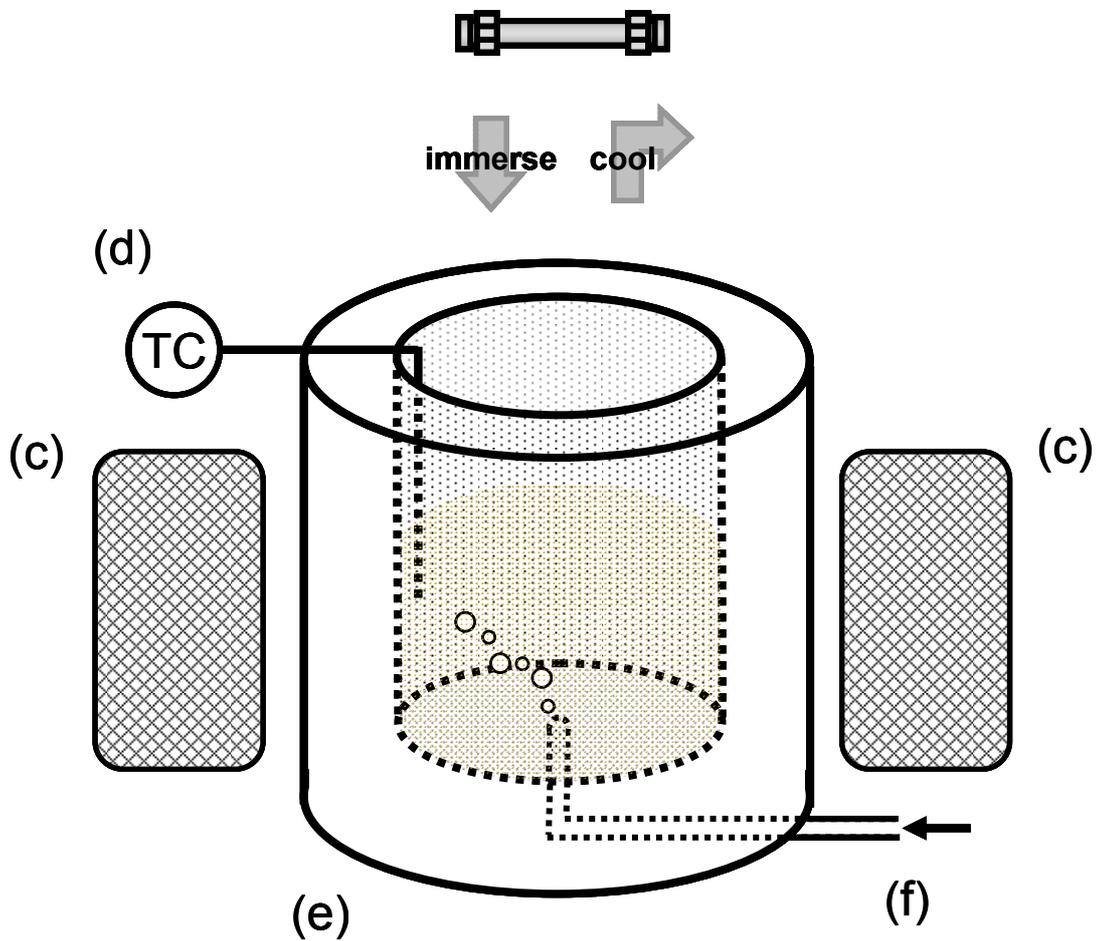
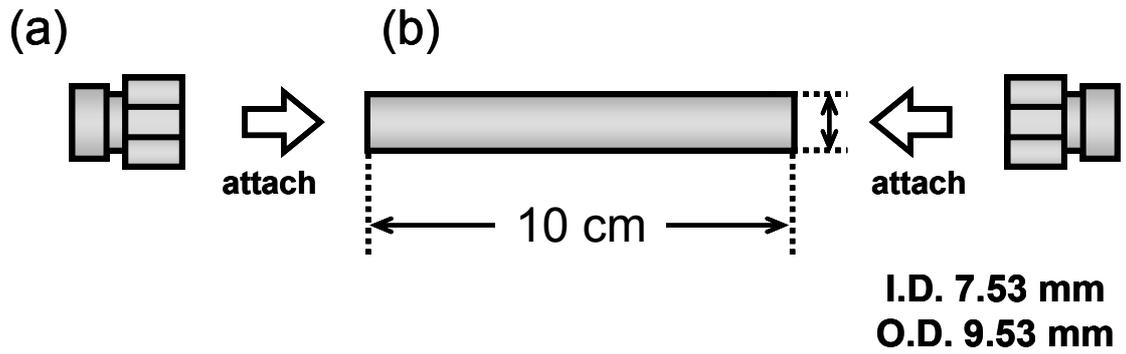


Fig.2-2. Schematic diagram of batch reactor used in this work;
(a) 3/8" Swagelok® Cap, (b) SUS316 3/8" tube, (c) electric heater,
(d) thermo couple, (e) electrically heated fluidized sand bath,
(f) nozzle from air compressor.

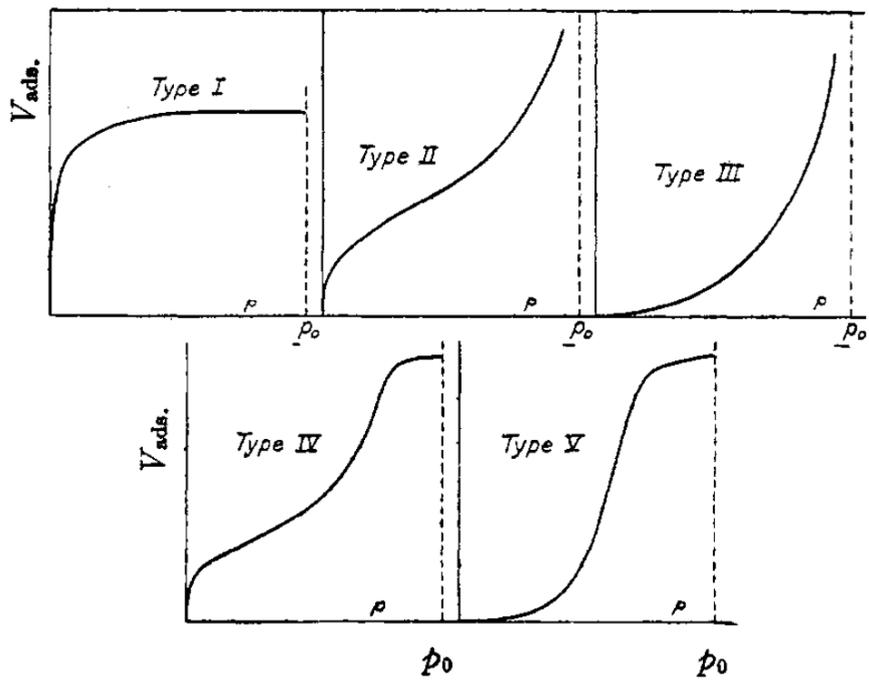


Fig.2-3. Five types of van der Waals adsorption.

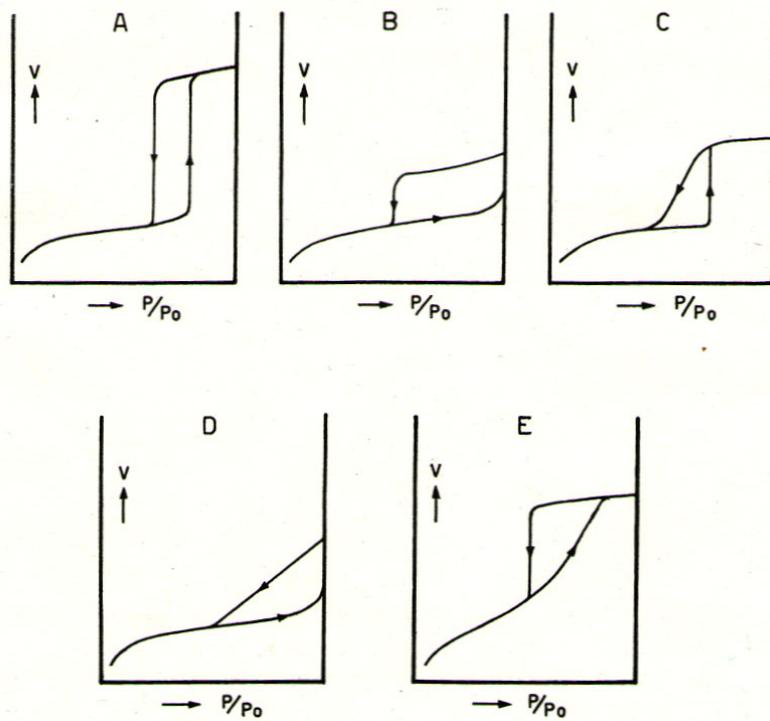


Fig.2-4. The five types of hysteresis loop with at least one step part.

第 3 章 操作パラメータが担持粒子に及ぼす影響

本章では、 α - Al_2O_3 担体を用いた超臨界水含浸法による試料調製とその分析について記す。また、超臨界水含浸法を方法論として確立する上で重要となる操作パラメータが担持粒子に及ぼす影響について重点的に整理した。

3-1. 試料の調製及び分析

酢酸銀(金属塩)水溶液と α - Al_2O_3 (担体)を出発物質として超臨界水含浸法により α - Al_2O_3 への銀化合物の微粒子担持を試みた。BET 測定により α - Al_2O_3 の比表面積は $1.274 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、細孔容積は 0.293 ml g^{-1} と求められた。著しく低い表面積のため安定した吸脱着等温線は得られず、今回は割愛する。以下に詳細な実験条件 (α - Al_2O_3 担体を用いた場合の標準実験条件と定める)を示す。

出発物質: 0.01 mol l^{-1} 酢酸銀水溶液及び α - Al_2O_3 (酢酸銀水溶液の 2 wt.% を添加)。
反応条件: 673 K, 30 MPa, 1 min.

Fig.3-1 に標準実験条件により調製した試料の(a)TEM 像, (b) SEM 像, (c)粒度分布を示す。TEM 像から反応時間 1 min で粒子が担体表面へ均一に担持できることが確認でき、粒度分布からそれらの粒子が 20 nm 前後であることが示された。また、同試料に対して EDS による元素分析を行った結果、担持粒子は銀酸化物 Ag_2O ではなく、金属の銀 Ag であることが推測された。そこで担持粒子の電子回折像から物質を同定した。Fig.3-2 に示す担持粒子の電子回折像から(111)面の面間隔 d_{111} は 2.373 \AA と計算され、酸化銀ではなく銀の ASTM カードの面間隔 $d_{ref,111}=2.359 \text{ \AA}$ と最も近いことが確認された。第 1 章にて前述のように超臨界水熱合成法による生成物は一般的に酸化物であり、修飾剤や還元剤の添加なしには金属粒子が得られたという報告はこれまでにない。

3-1-1. 推測される銀の生成機構

超臨界水熱合成法は、金属塩水溶液から酸化物微粒子を合成する手法として今日まで研究されてきた。近年では合金や金属などの微粒子合成も報告されているが、酸やチオール⁸⁸などの有機物を添加した系に限られている。さらに銀と同属(XI族)の銅⁸⁸や周辺のニッケル(X族)⁸⁹、亜鉛(XII族)^{85,86}、コバルト(IX族)^{79,82}は酸化物を生成することから、銀も同様な経路により合成されることが十分に推測される。そこで、酸化物を始めとした銀化合物の化学的・物理的性質を整理することで銀の生成機構について推測した。

銀化合物は、一般的に高温で容易に分解して銀もしくは銀酸化物を生成する。代表的な化合物では炭酸銀 Ag_2CO_3 が挙げられ、 Ag_2O を経由した後に 473 K 付近で熱分解により銀 Ag ^{149,150}、硝酸銀 AgNO_3 からは AgO ¹⁵¹ が生成することが実験的に知られている。これまでに酢酸銀の熱分解により銀が生成するという報告はされていないものの、炭酸銀と同様に銀酸化物を経由した後に熱分解することで銀が析出する機構は十分に考えられる。以下に水熱反応のアナロジーとして推測される銀の生成機構について記す。

まず、水熱反応により酸化銀(I) Ag_2O が生成する。

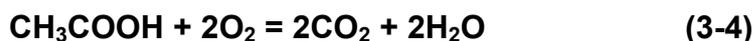


生成した酸化銀(I) Ag_2O が直ちに 473 K(以上)で熱分解することで金属の銀 Ag として析出する^{152,153}。



しかし、この生成機構は担体が存在しない均一系の場合であり、ここでは担体の効果が無視されていることに留意する必要がある。酸化銀 Ag_2O を用いた実験的検討は「4-3-1. 酸化銀を用いた試料の調製」にて併せて記述する。

一方、加水分解反応により生成する酢酸は、理想的には二酸化酸素と水素に超臨界水酸化される。



しかし、速やかな酢酸の完全分解には量論以上の酸素が必要^{154,155}であるため、実際には酢酸はほぼ未反応であると推測される。

3-1-2. バルク中の微粒子

酢酸銀水溶液と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いて超臨界水含浸法により標準実験条件の下で調製した試料中からは担持されていないバルク中の粒子も観察された。Fig.3-3(a)にバルク粒子の TEM 像を示す。担持粒子に比べてバルク粒子の大きさは疎らであり、100 nm を越すものも観察された。Fig.3-3(b)に示すように粒度分布はばらつきが大きく、また、絶対量が担持粒子に比べて極端に少なく定量性に乏しいことから、直接的な比較・検討は避けることとする。以上のことから、バルク粒子は担持粒子とは明らかに異なる形態にある。一方、その組成は担持粒子と同様、酸化物ではなく金属の銀であることが EDS 分析により示された。

酢酸銀水溶液を用いた実験では、全ての実験条件において調製試料中の担持粒子・バルク粒子が共に銀であることが確認された。また、本検討から担持粒子とバルク粒子では、その形態が大きく違い生成機構が全く異なることが示唆される。これ以降、担持粒子とバルク粒子(担体存在下)を明確に区別して考察を進める。

3-1-3. 担体添加の効果

本項では担体存在の有無が粒子に与える影響について検討する。具体的な指針としては、*担体が存在しない場合*(いわゆる超臨界水熱合成法)の粒子と*担体が存在する場合*(超臨界水含浸法)の担持粒子を比較する。超臨界水熱合成法の研究が数ある中、銀及びその酸化物の微粒子調製はこれまでに報告されていない。

標準実験条件(「3-1. 試料の調製及び分析」参照)の下、担体を入れずに試料を調製した。Fig.3-4 に調製した試料の(a)TEM 像と(b)粒度分布を示す。TEM 像からは、反応時間 1 min で 60 nm 前後の均質な球形粒子が調製できることが確認できる。粒度分布からは、同条件下で調製された担持粒子の粒度分布(Fig.3-1(c))に比べて平均粒子径が大きいことと分布がブロードであることが確認できる。このことは、超臨界水中においても核生成が自発的に起こる均質核生成よりも外部因子によって誘発さ

れて起こる不均質核生成により起こりやすい¹⁵⁶という古典的な結晶核生成理論に従うことを表している。つまり、担体表面ではバルク中よりも単位時間当たりにより多くの核が生成し、最終的により多くの小さい粒子(微粒子)を担体表面上に生成する。担体上の粒子の表面エネルギーはバルク中の粒子のそれに比べて小さいため、バルク中に漂う粒子は成長もしくは凝集することで表面エネルギーの減少を図り、担持粒子よりも肥大する。この時の核生成の速度は過飽和度の大きさに比例することが知られており、またその後の粒子成長速度も同様である。

一方、バルク粒子同士の比較は、前述のようにバルク粒子が定量性に欠けるため具体的な考察は避けることとする。ただし、担体が系内に存在する場合としない場合の平均粒子径を定性的に比較すると、前者がより小さいことが確認できる。ここで、担体の存在有無が粒子生成に及ぼす影響について、ICPにより残存銀イオン濃度を測定することで検討を行った。Fig.3-5 に示す残存銀イオン濃度(及び反応器の内部温度)の時間変化より、担体の存在有無に関わらず銀イオンは同程度消費されることが示された。このことから、表面エネルギーがより低くなる担体上での核生成が優先的に起こった結果、バルク中での核生成や粒子成長が抑制されたと推測した。

今回、反応時間 5 min 以上で調製した粒子は、凝集作用により大きく形状が異なる上に圧縮されていると考えられることから、粒度分布による比較など本考察の対象外とした。

3-2. 反応及び実験条件が担持粒子に及ぼす影響

反応温度及び圧力が担持粒子に及ぼす影響については既に報告されており、各々の項でその知見を紹介する。残る反応パラメータなどは本研究において検討している。

3-2-1. 反応温度

反応温度が担持粒子の形態や酸化状態、粒子径、結晶性に及ぼす影響については既に報告されており、本項ではその知見を紹介する。実験条件は本研究と同様に 0.01 mol l^{-1} 酢酸銀水溶液及び $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (酢酸銀水溶液の 2 wt.% を添加) を出発物質として用いている。反応条件は圧力 25 MPa, 反応時間 3 min にて温度を 623, 673,

723 Kと変化させて検討している。

まず、いずれの条件においても担持粒子は銀であることが確認されている。そして粒子の形態は全て球形であった。次に電顕法により作成した粒度分布を Fig.3-6 に示す。三者を比較した粒度分布から、より高温条件下における調製で担持粒子の平均粒子径は小さく、分布もシャープになる傾向が示された¹⁵⁷。一方、酢酸マンガンとアルミナボール担体を用いた検討からは、より高温条件下においてマンガン化合物の結晶性が向上したことが確認されている¹²¹。以上のことから、反応温度は担持粒子の大きさや結晶性に大きく影響を及ぼす反応パラメータであることが示唆される。

3-2-2. 反応圧力

反応圧力が担持粒子に及ぼす影響についても既往の研究を元に紹介する。実験条件は酢酸銀と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を出発物質として用い、反応温度 673 K、反応時間 3 min にて圧力を 19, 23.5, 30 MPa と変化させて検討している。

まず、圧力操作においても全ての条件下において担持粒子は銀であることが確認された。担持粒子の形状は全て球形であった。次に Fig.3-7 に示す粒度分布から、超臨界領域においては、圧力が高いほど担持粒子の平均粒子径が小さく、分布もシャープになっていることが確認できる。また、今回、673 K、19 MPa の反応条件下で調製された試料の担持粒子の平均粒子径が最も小さい結果となった。これは、より高い拡散性が発現されている気相で調製されたためと推測した。一方、酢酸マンガンとアルミナボール担体を用いた検討からは、より高圧条件下においてマンガン化合物の結晶性が向上したことが確認されている¹²¹。このことから圧力も担持粒子の大きさや結晶性に大きく影響を及ぼす反応パラメータであることが示唆される。

3-2-3. 反応時間

反応時間が担持粒子の形態や酸化状態、粒子径、分散性に及ぼす影響については、標準実験条件の下で反応時間をさらに 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 min と延長して検討を行った。本項では 1 min と 5 min を対象に反応時間の効果について検討を進める。

Fig.3-8(a)に反応時間 5 min で調製した試料の TEM 像を示す。反応時間 1 min の場合 (Fig.3-1(a))と同様に球形の粒子が担体表面へ均一に担持できることが確認

できる。分散性については反応時間が長くなるにつれて低下する傾向が見られた。また、EDSによる元素分析から、担持粒子が銀であることも確認された。Fig.3-8(b)に示す両者の粒度分布の比較から、反応時間が長くなるにつれて粒子径が増大しており、特にFig.3-9に示す反応時間10 minの調製試料のTEM像から、粒子径が反応時間の延長と共に増大している様子が確認できる。ここで、Fig.3-5に示した反応器の内部温度と残存する銀イオン濃度の時間変化から考察すると、反応器内部の温度の時間変化より、反応時間1 minと5 minでは全く反応過程が異なっていることが読み取れる。反応時間1 minでは主として昇温過程であるのに対して、5 minでは開始1 min後から終了までの4 min間に渡って恒温過程が続く。Hakuta *et al.*は連続式反応器を用いてCeO₂や γ -AlO(OH)の超臨界水熱合成における粒子生成メカニズムについて言及している^{84,158}が、その報告の中で反応は昇温・恒温・急冷の三過程に分類され、核生成は昇温過程において爆発的に起こり、その後の恒温過程では主として粒子成長により原料が消費すると説明している。本実験系では、回分式反応器を用いていることから原料供給は有限である。銀イオン量は、Fig.3-9に示す残存銀イオン濃度の時間変化より、昇温過程が終了する反応開始から1 min後に95%程度消費されることが読み取れる。このことから、恒温過程において粒子成長や核生成は活発に起こらず、凝集による粒子の肥大が反応時間の延長と共に粒子径が増大する主な原因として考えられる。以上のことから、反応時間は担持粒子の平均径に大きく影響を及ぼす反応パラメータであることが示唆される。

3-2-4. 金属塩水溶液濃度

金属塩水溶液の濃度が担持粒子の形態、酸化状態、粒子径、分散性に及ぼす影響について検討する。以下に詳細な実験条件を記す。

出発物質: 0.001 mol l⁻¹ 酢酸銀水溶液

α -Al₂O₃ (酢酸銀水溶液の2 wt.%を添加)。

反応条件: 673 K, 30 MPa, 1 min.

Fig.3-10(a)に0.001 mol l⁻¹ 酢酸銀水溶液より調製した試料のTEM像を示す。0.01 mol l⁻¹ 酢酸銀水溶液を用いた場合(Fig.3-1(a))と同様に球形の粒子が担体表面へ均一に担持できることが確認できる。また、EDSによる元素分析から、担持粒子が銀

であることも確認された。Fig.3-10(b)に示す粒度分布の比較からは、原料の金属塩水溶液濃度が薄いほど平均粒子径が小さくなる傾向を示している。しかし、同時にその分散度(担体の単位面積当りの担持粒子数)は低下していることが TEM 像より確認できる。超臨界水熱合成法では原料濃度と粒子径の關係に言及した研究例は極めて少ない(連続式反応器において他のパラメータと比べて原料濃度はさほど影響しないという報告がなされている程度である⁸⁶⁾)。以上のことを踏まえると、金属塩水溶液濃度も担持粒子の平均径に大きく影響を及ぼす反応パラメータであると言える。

3-2-5. 昇温速度

連続式反応器を用いた超臨界水熱合成法では、昇温速度が急速なほど生成粒子が小さくなることが報告されている^{91,159)}。本研究においても昇温速度が担持粒子の形態、酸化状態、粒子径、分散性に及ぼす影響について検討する。

実験は標準実験条件の下で、サンドバスの設定温度を変え、反応開始後に反応器内部が反応温度に到達した時点で反応を停止させることで昇温速度を変化させた。反応温度までの到達時間は Fig.3-11 に示す実測した反応器内部の温度挙動から算出した。サンドバスの設定温度を反応温度と同じ 673 K にした場合の昇温速度は 6.3 K s^{-1} に対して、723 K では約 1.5 倍の 9.6 K s^{-1} 、773 K では約 2.3 倍の 14.7 K s^{-1} であった。

Fig.3-12 に昇温速度 9.6 K s^{-1} と 14.7 K s^{-1} にて調製した試料の TEM 像を示す。通常の昇温速度 6.3 K s^{-1} の場合 (Fig.3-1(a)) と同様に球形の粒子が担体表面へ均一に担持できることが確認できる。また、EDS による元素分析から、担持粒子が銀であることも確認された。その担持された銀粒子の平均径は、Fig.3-13 に示す粒度分布の比較から昇温速度が速いほど増大することが明らかとなった。この傾向は既往の超臨界水熱合成法において報告されている昇温速度と粒子径の關係性と相反する。そこで、まず ICP によって調製反応後の残存銀イオン量を測定して原料である銀イオンの消費速度を算出した結果、Table3-1 に示すように昇温速度が速いほど銀イオンの消費速度も速いことがわかった。「3-2-3. 反応時間」で前述したように昇温過程では核生成が起りやすいため、原料消費速度が速ければ核生成が積極的に起こり、平均粒子径は小さくなる。本系は、この古典的な核生成理論に矛盾する傾向を示しているが、その要因は特殊な実験方法にあると推察した。本実験は、速い昇温速度の実現のために 673, 723, 773 K に温度設定したサンドバスを使用し、673 K 到達時

に反応を停止する操作を行った。そのため、723 と 773 K については反応器の壁付近は反応器内部の温度 (673 K) より高い。そのため 器壁付近で多くの粒子が成長し、肥大することで粒度分布が相対的に押し上げられたと考察した。このことから、昇温速度も担持粒子の大きさに影響を及ぼす反応パラメータであると言える。

また、このときに生成したバルク粒子は銀であったが、その形状は球形ではなかった (Fig.3-14 に TEM 像を示す)。この結果から、担体表面上とバルク中では粒子の生成過程が異なることが十分に予想される。

3-2-6. 反応器容積

反応器容積が担持粒子の形態、酸化状態、粒子径、分散性に及ぼす影響について検討する。実験は標準実験条件の下、従来の約半分と約 1.5 倍の容積の反応器を用いた。反応器の全長を延ばすことで反応器容積の増減を実現した。従来の反応器の全長が 10 cm であるのに対して 5 cm と 15 cm の反応器を用いた。

Fig.3-15 に約半分と約 1.5 倍の体積の反応器により調製した試料の TEM 像を示した。従来の反応器で調製した試料 (Fig.3-1(a)) と同様に球形の粒子が担体表面へ均一に担持できることが確認できる。また、EDS による元素分析から、担持粒子が銀であることも確認された。その担持された銀粒子は、Fig.3-16 に示す粒度分布の比較から反応器容積が小さいほど平均粒子径も小さくなることが確認できる。要因としては、原料懸濁溶液の反応器との接触面積の増大に伴う急速昇温が一つ挙げられる。本実験では、Fig.2-2 に示すように反応器をサンドバス内へ水平に投入することで調製反応を開始させる。そのため、反応器内の原料溶液の反応器との接触面積は、反応器の全長が長くなるにつれて大きくなる。反応器との接触面積が広ければより均質かつ急速に昇温される。本反応系において、急速な昇温は担持された銀の粒子径を増大させる傾向にあり (前項の「3-2-5. 昇温速度」参照)、反応器容積を増加させた場合にも同効果により粒子径が増大したと考えられる。以上のことから、反応器容積も担持粒子の平均径に大きく影響を及ぼす反応パラメータであると言える。

また、今回、バルク中の粒子については、特異な点は観察されなかった。

3-3. 超臨界領域外における調製

本節では超臨界領域外において試料を調製し、本手法の優位性を実験的に明らかにする。気液相と気相反応を対象としたが、前者については、理論的には圧縮した水を充填する必要があるが、今回の回分式反応器による検討では困難であるため断念した。原料は引き続き 0.01 mol l^{-1} 酢酸銀水溶液及び $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (酢酸銀水溶液の 2 wt.% を添加) を用いた。

3-3-1. 気液相

反応条件 573 K, 8.59 MPa (蒸気圧曲線上に位置する条件) の下で試料調製を行った。反応時間 1 min で調製した試料の TEM 像を Fig.3-17 に示す。TEM 像から担体表面には粒子が担持されておらず、バルク中にのみ粒子が生成していることが確認できる。生成したバルク中の粒子も球形ではなく、一部の急速昇温実験で観察された多角形や針状粒子 (Fig.3-14) と同様であった。一方、反応時間 5 min で調製した試料では球形の粒子が担体表面とバルク中に生成していた (Fig.3-18 に TEM 像を示す)。また、気液相にて調製した試料中に観察された粒子は全て銀であった。

3-3-2. 気相

反応条件 673 K, 10 MPa の下で試料調製を行った。反応時間 1 min で調製した試料の TEM 像を Fig.3-19 に示す。気液相で調製した試料とは異なり、球形の粒子が担体表面とバルク相中に存在しており、超臨界領域下で調製した試料と比べて遜色ないことが確認できる。その一方、反応時間 5 min で調製した試料からはバルク相中にのみ粒子 (球形) の存在が確認された。Fig.3-20 に示すように担体表面上には粒子の存在は全く確認できない。また、気相においても調製したいずれの試料も、生成する粒子は銀であった。

以上の結果から、気液相や気相における調製は、各々の反応パラメータが超臨界領域下での調製に比べてより複雑な複合過程により反応が進行していることが推測される。また、改めて担体表面上とバルク中では粒子の生成過程が異なることを示唆する結果ともなった。

3-4. まとめ

本章では、超臨界水含浸法により α - Al_2O_3 担体表面へ微粒子の担持を試みた。金属塩(水溶液)として酢酸銀を用いた結果、反応時間 1 min で 20 nm 程度の銀の粒子が担体表面へ均一に担持できることが確認された。銀は、水熱反応により生成した酸化銀が熱分解することで生成したと考察した。一方、担持されていないバルク相の粒子も確認でき、金属銀であった。

また、本手法において各操作パラメータが与える担持粒子への影響についても $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ により検討した。各操作パラメータと担持粒子径の関係を Table3-2 に整理した。その結果、パラメータを操作することで担持粒子のサイズが制御できる可能性が示唆された。一方、粒子の組成はパラメータの操作に関わらず、銀であった。形態についても急速昇温時に観察された棒状粒子以外は全て球形であった。

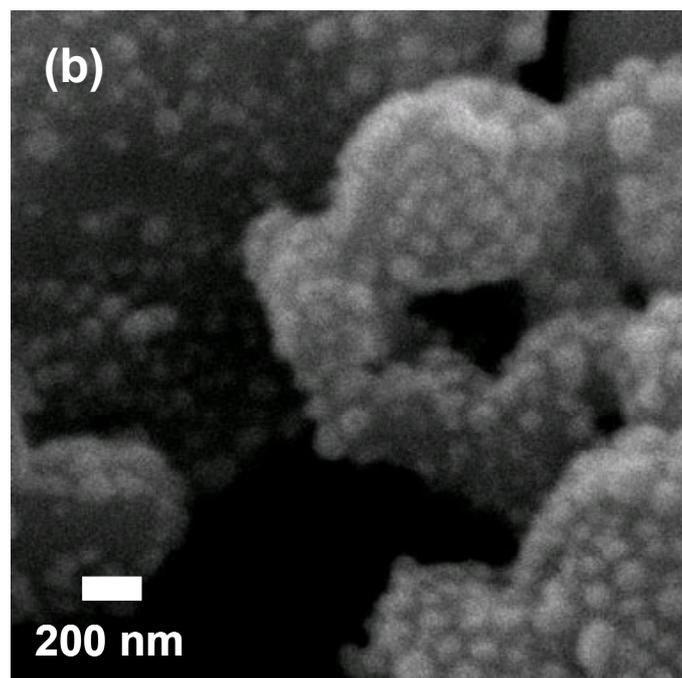
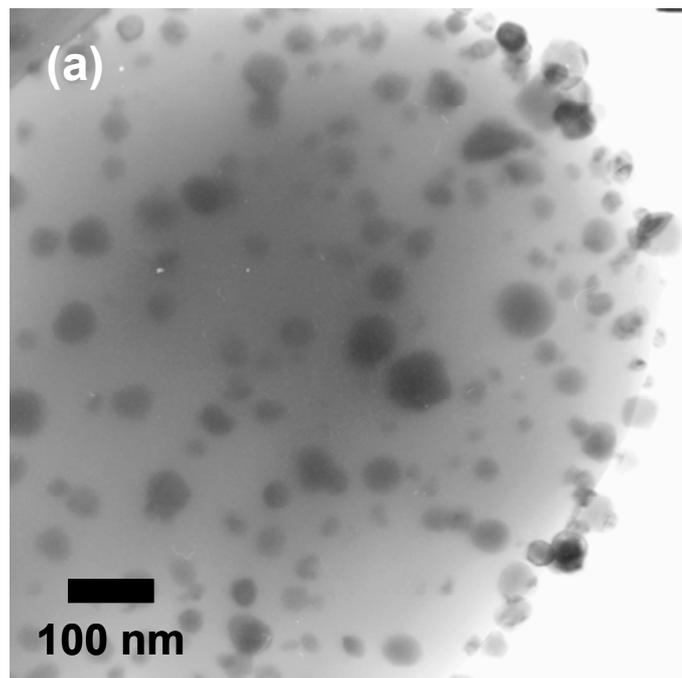


Fig.3-1. Deposited particles on α -Al₂O₃ prepared at 400 K, 30 MPa with reaction time of 1 min using 0.01 mol l⁻¹ CH₃COOAg aq; (a) TEM, (b) SEM.

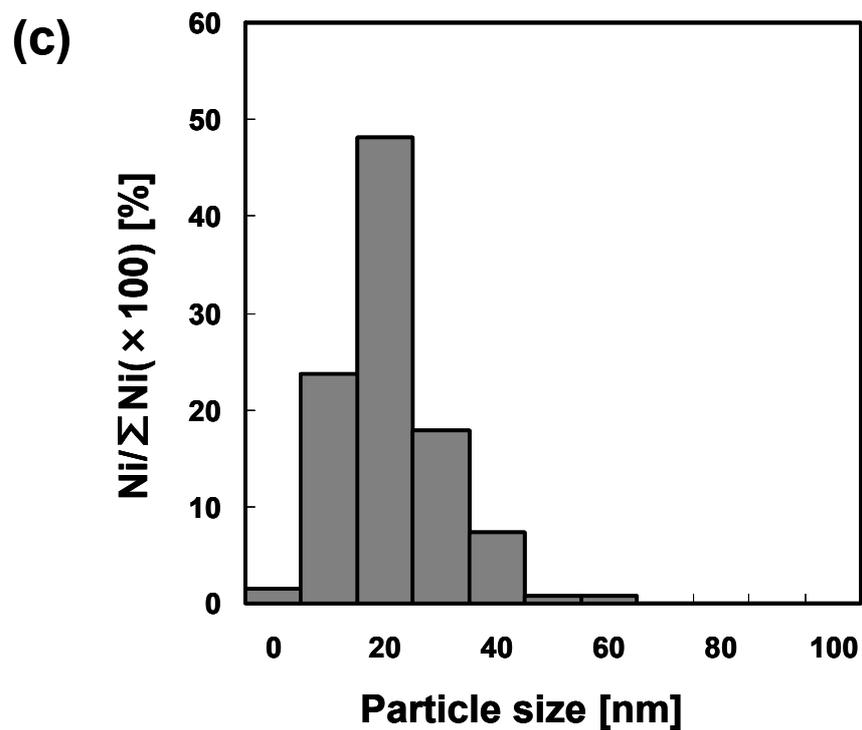


Fig.3-1. Deposited particles on α - Al_2O_3 prepared at 400 K, 30 MPa with reaction time of 1 min using $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOAg aq}$; (c) particle size distribution.



Fig.3-2. The electron diffraction pattern of deposited particles along the zone axes of [111].

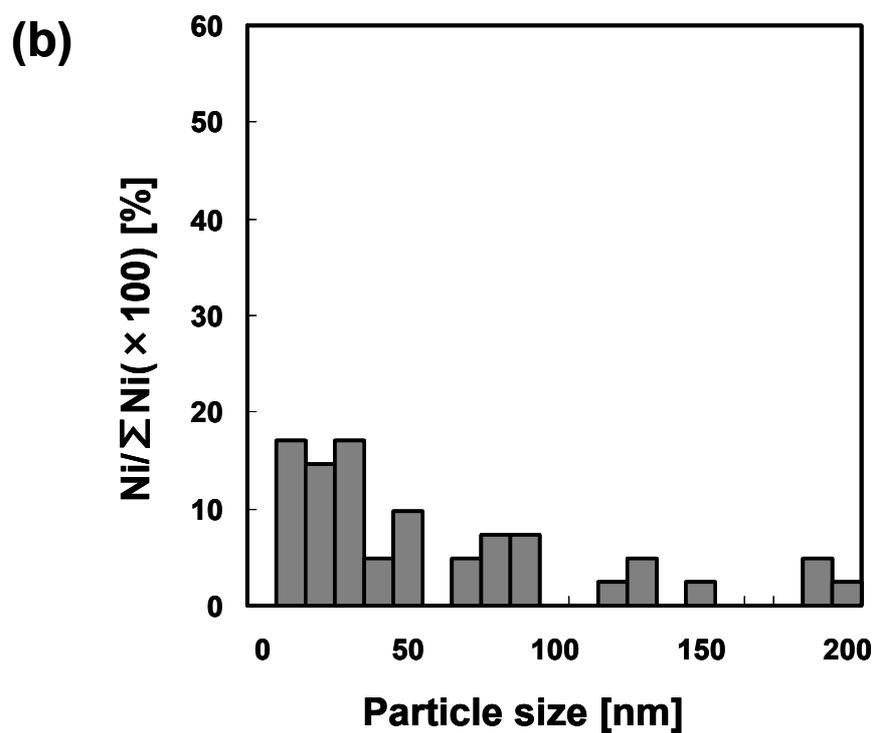
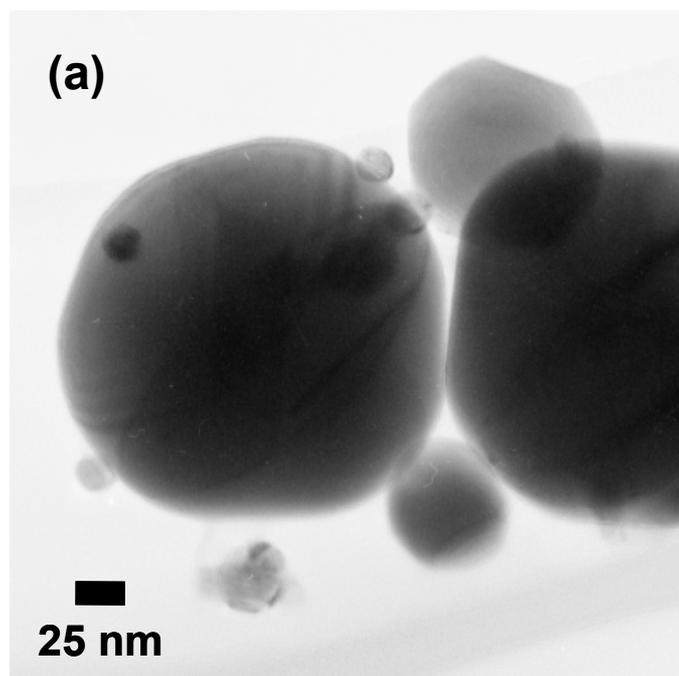


Fig.3-3. Bulk particles with α -Al₂O₃ existence, prepared at 400 K, 30 MPa with reaction time of 1 min using 0.01 mol l⁻¹ CH₃COOAg aq; (a) TEM image, (b) particle size distribution.

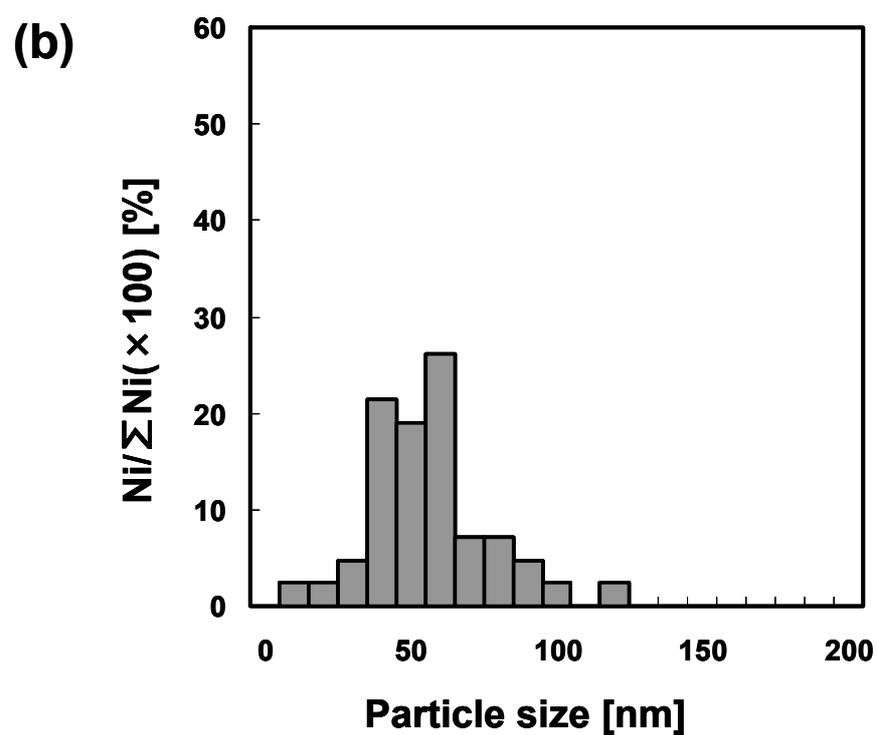
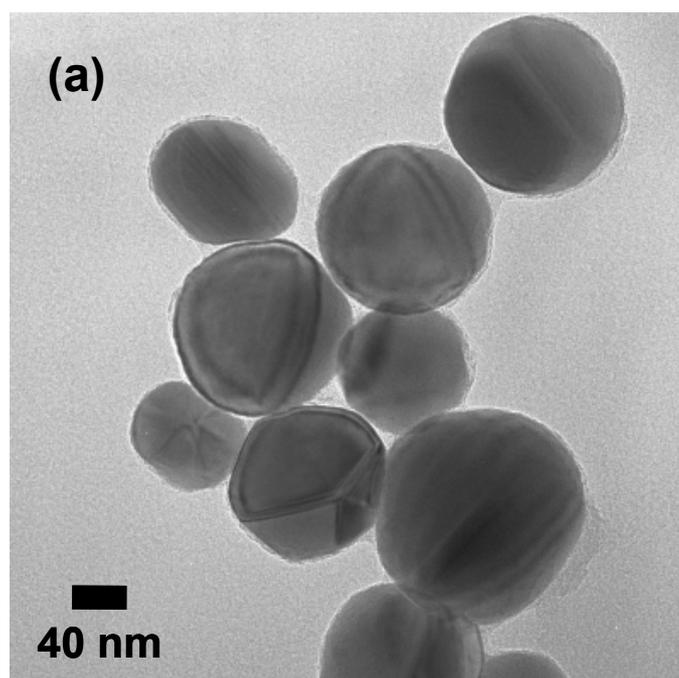


Fig.3-4. Bulk particles without α - Al_2O_3 , prepared at 400 K, 30 MPa with reaction time of 1 min using $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOAg aq}$; (a) TEM image, (b) particle size distribution.

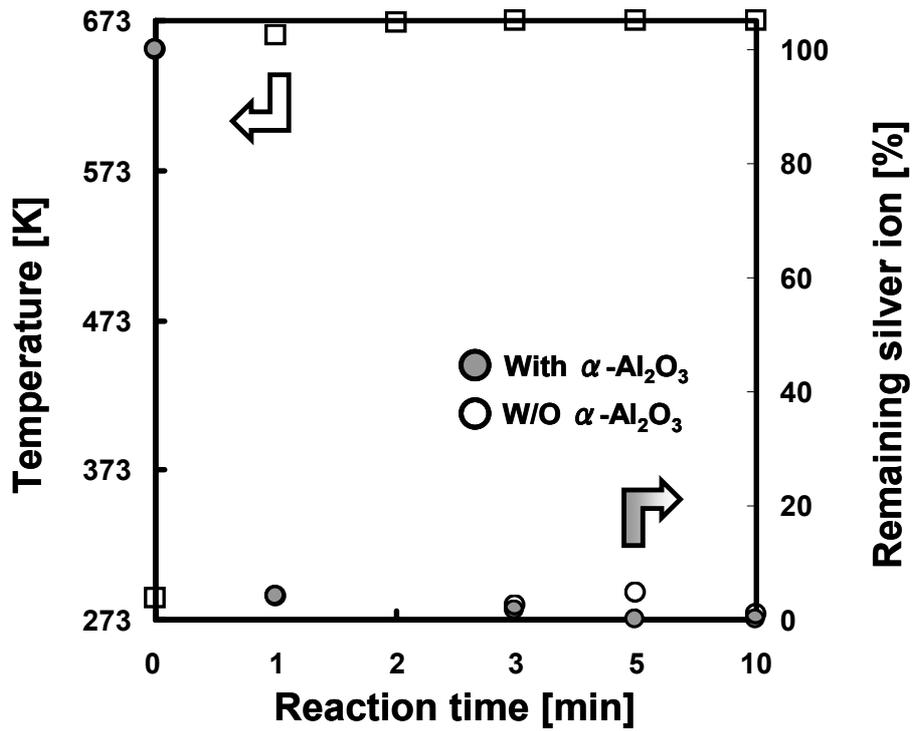


Fig.3-5. Time variation of temperature inside the reactor and percentage of remaining silver ions (with and w/o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

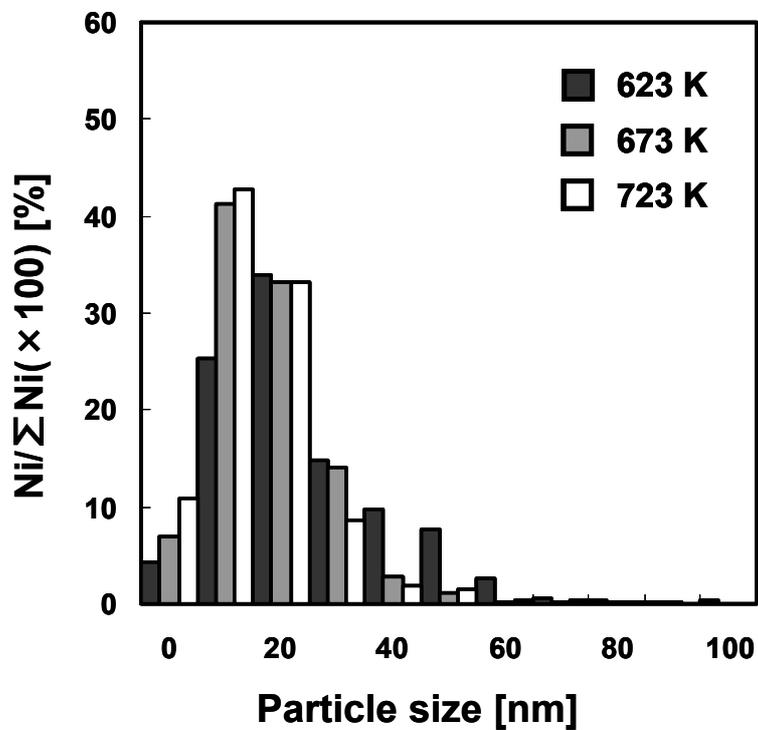


Fig.3-6. Comparison of particle size distribution on deposited silver; reaction temperature variation.

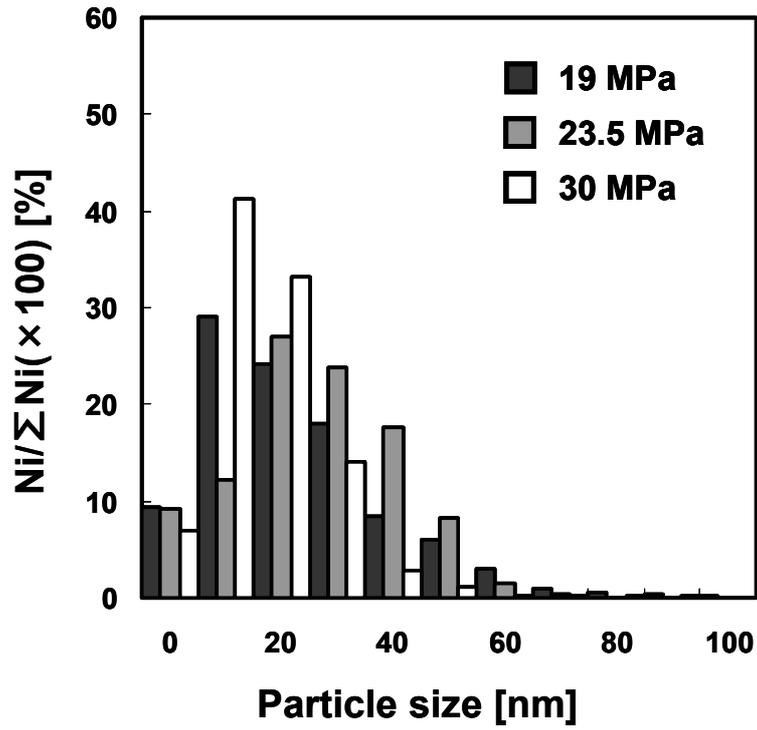


Fig.3-7. Comparison of particle size distribution on deposited silver; precursor concentration variation.

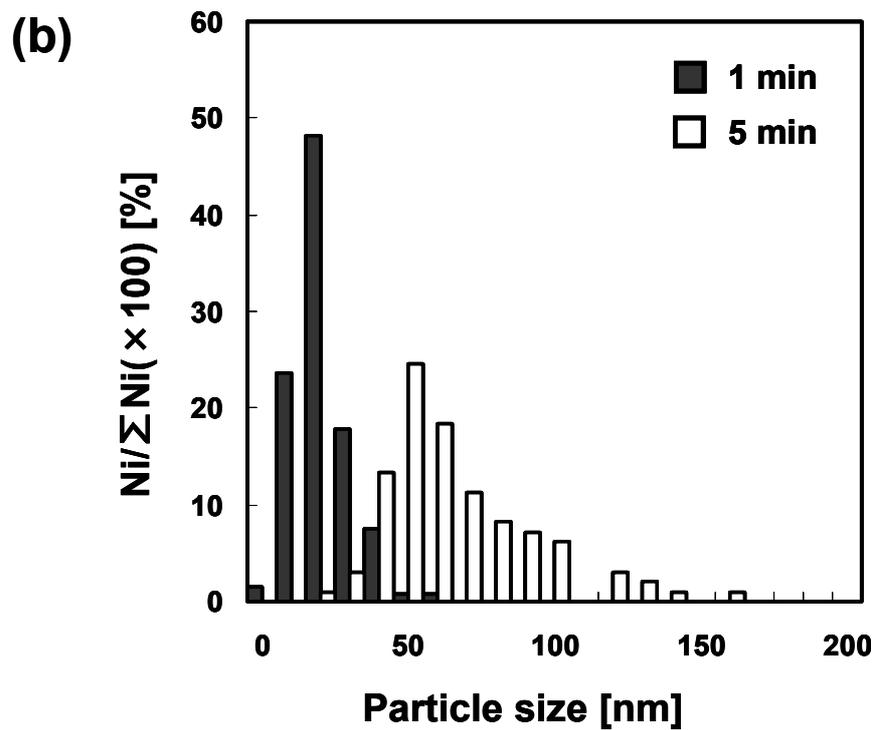
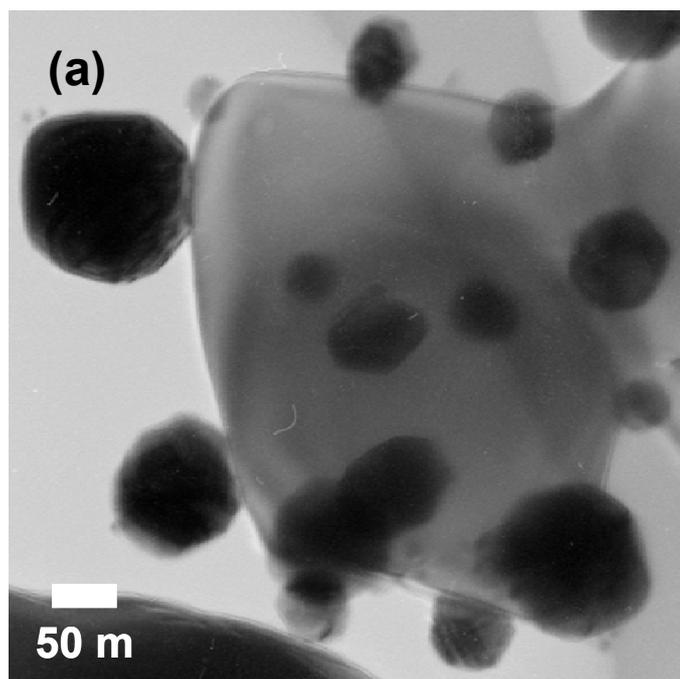


Fig.3-8. Deposited particles on α - Al_2O_3 , prepared at 400 K, 30 MPa with reaction time of 5 min using $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOAg aq}$; (a) TEM image, (b) particle size distribution.

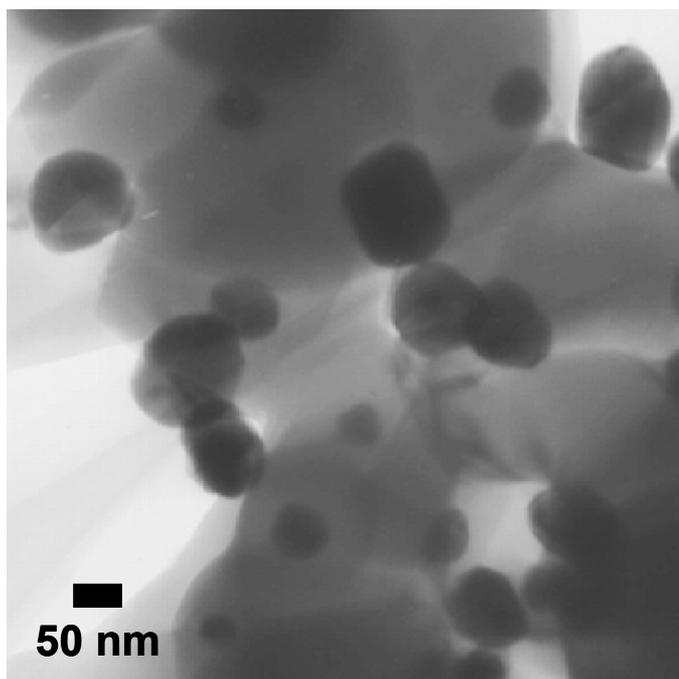


Fig.3-9. TEM image of deposited particles on α -Al₂O₃, prepared at 400 K, 30 MPa with reaction time of 10 min using 0.01 mol l⁻¹ CH₃COOAg aq.

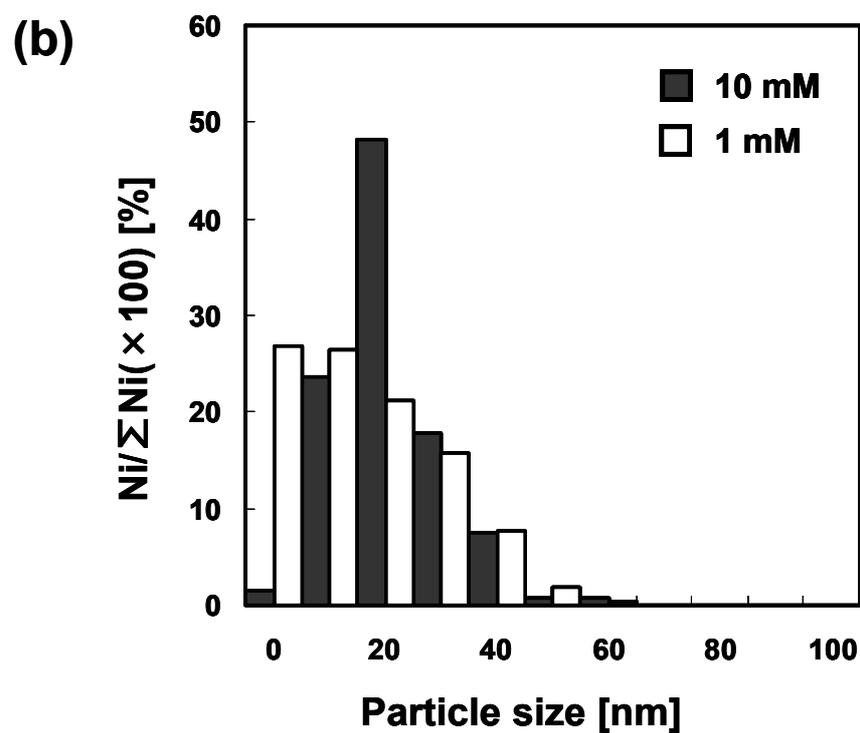
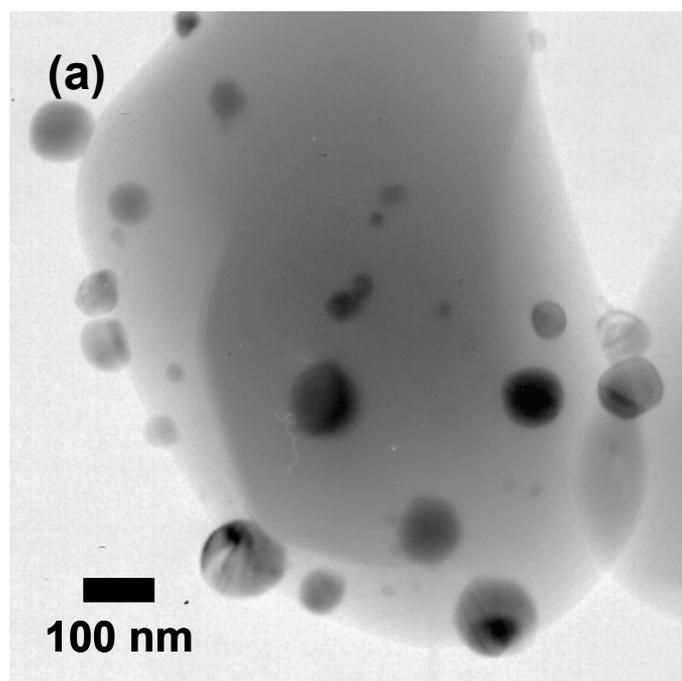


Fig.3-10. Deposited particles on α - Al_2O_3 , prepared at 400 K, 30 MPa with reaction time of 1 min using 10 mmol l^{-1} CH_3COOAg aq; (a) TEM image, (b) particle size distribution.

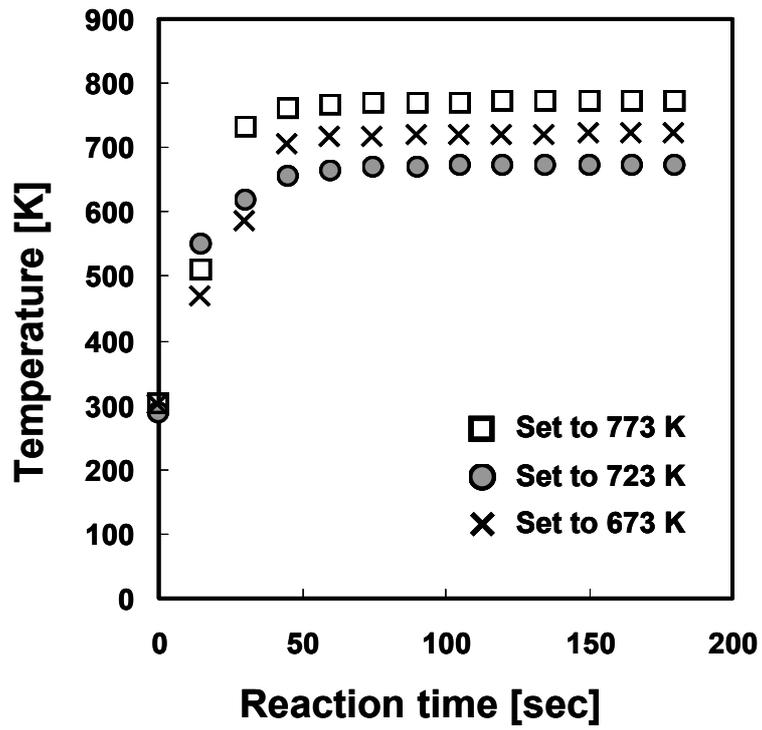


Fig.3-11. Time variation of temperature inside the reactor set to 773 K, 723 K and 673 K.

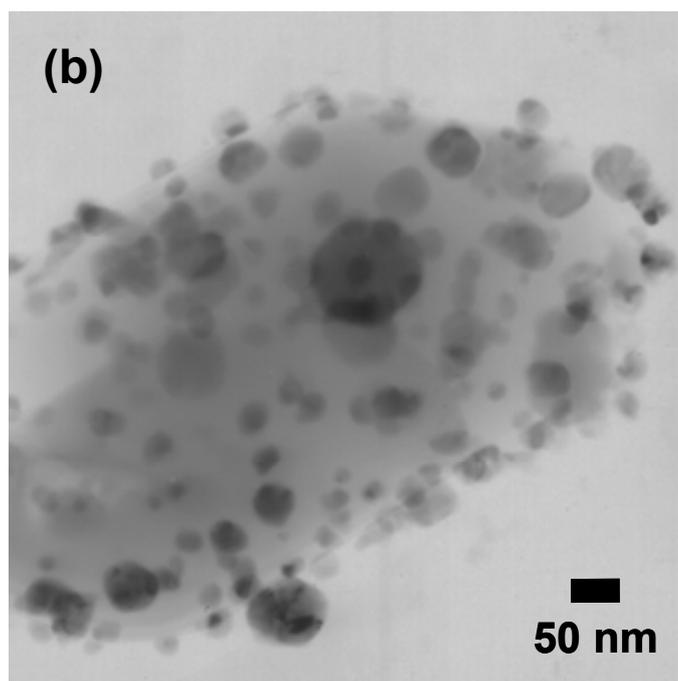
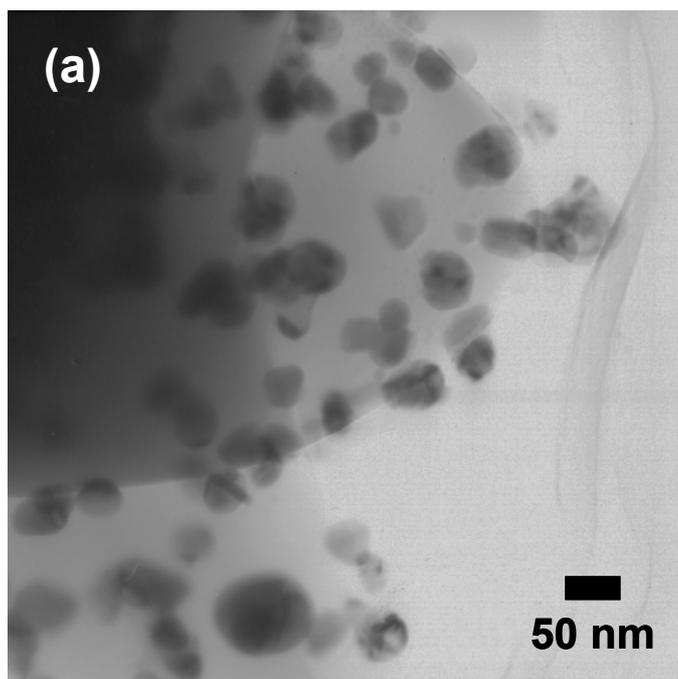


Fig.3-12. TEM images of deposited silver particles prepared in rapidly heated conditions (673 K, 30 MPa) using $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOAg}$ aq; (a) 9.6 K s^{-1} , (b) 14.7 K s^{-1} .

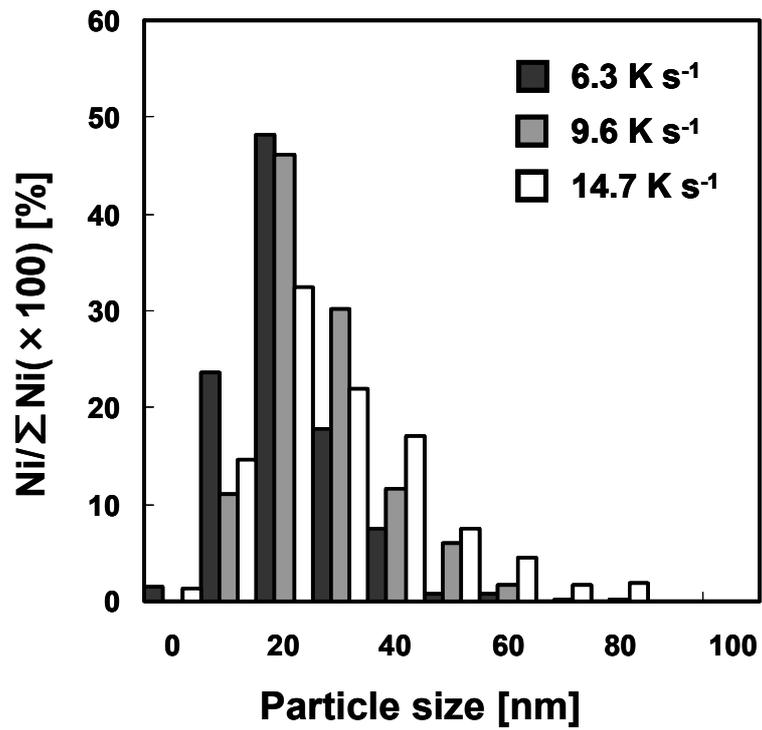


Fig.3-13. Comparison of particle size distribution on deposited silver; heating rate variation.

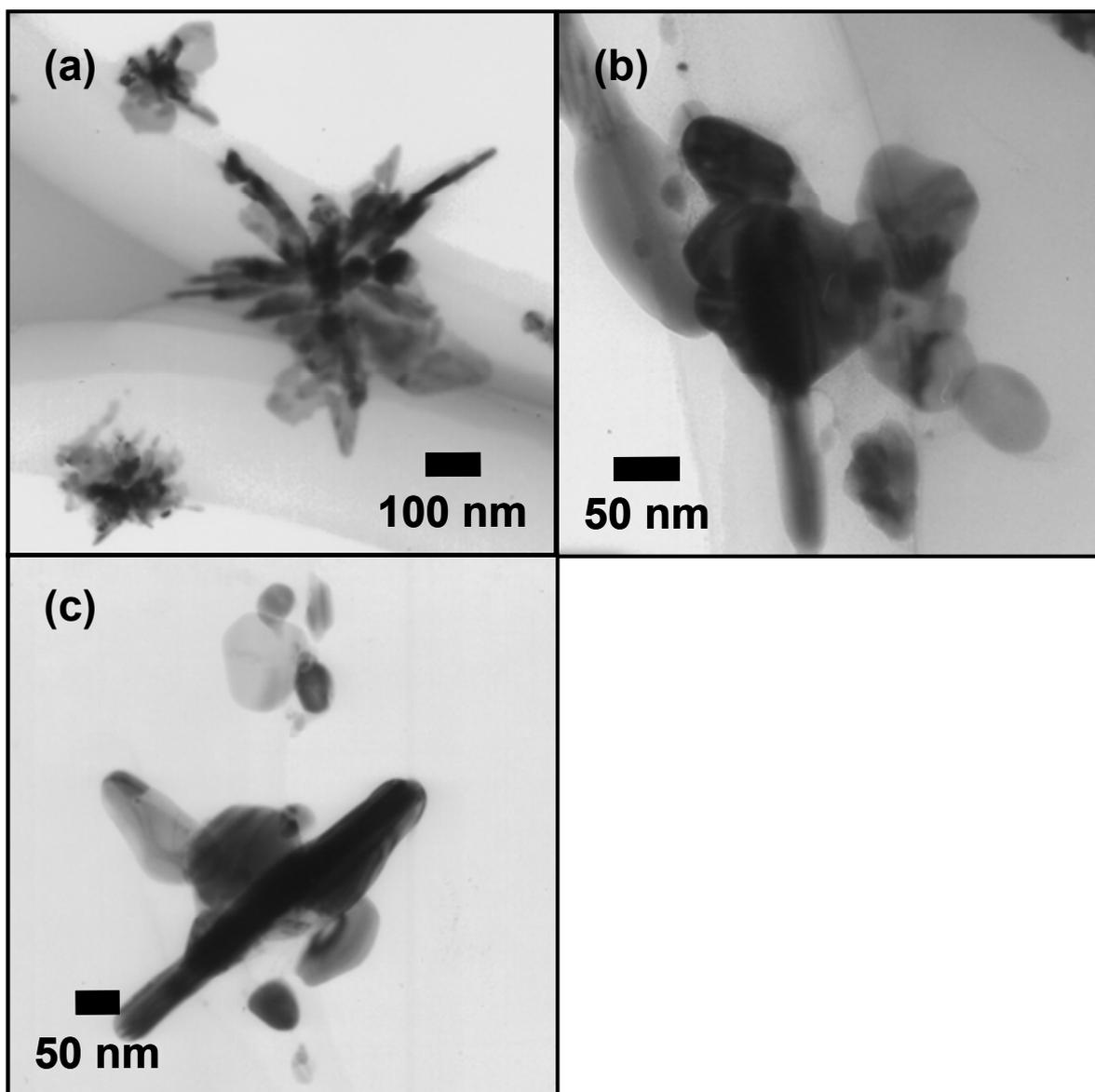


Fig.3-14. TEM images of bulk particles with α -Al₂O₃ existence, prepared in rapidly heated conditions (673 K, 30 MPa) using 0.01 mol l⁻¹ CH₃COOAg aq; (a) 9.6 K s⁻¹ (rod-like), (b) 9.6 K s⁻¹ (ameba-like), (c) 14.7 K s⁻¹.

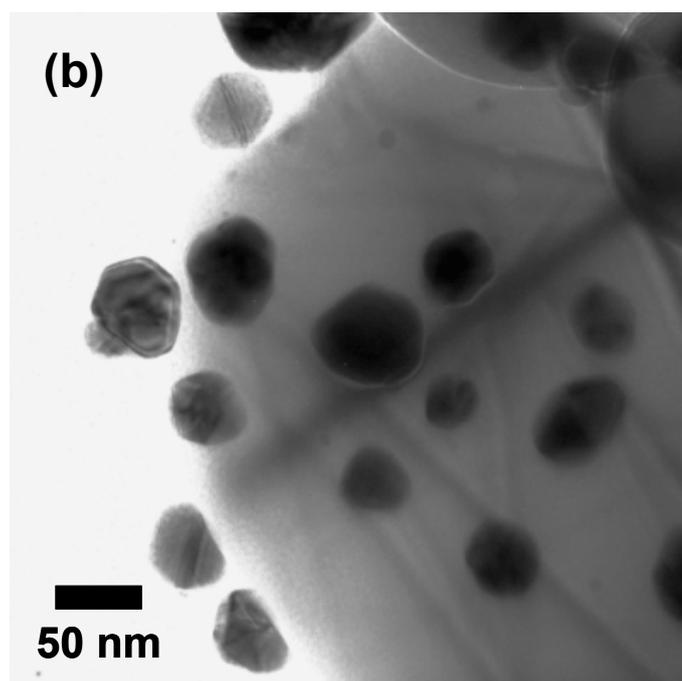
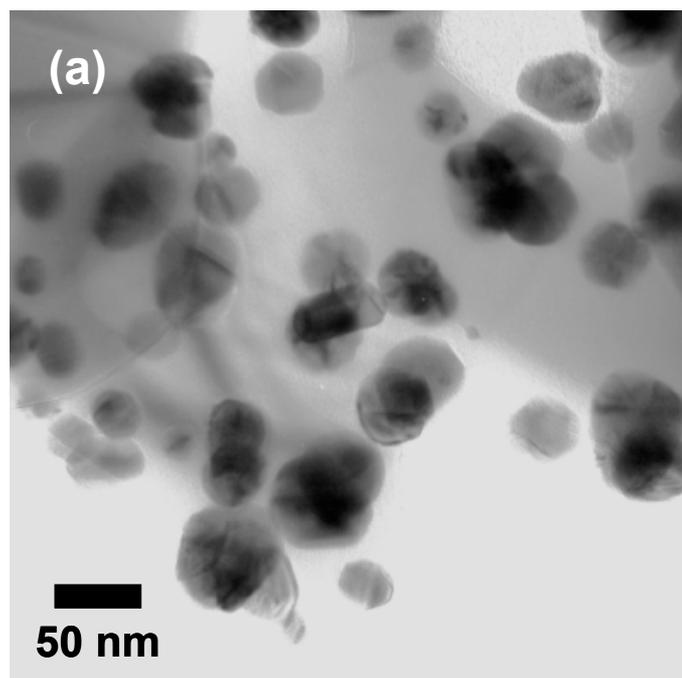


Fig.3-15. TEM images of deposited particles on α -Al₂O₃ prepared at 673 K, 30 MPa with reaction time of 1 min using 0.01 mol l⁻¹ CH₃COOAg aq; reactor size variation. (a) 1/2 volume, (b) 3/2 volume.

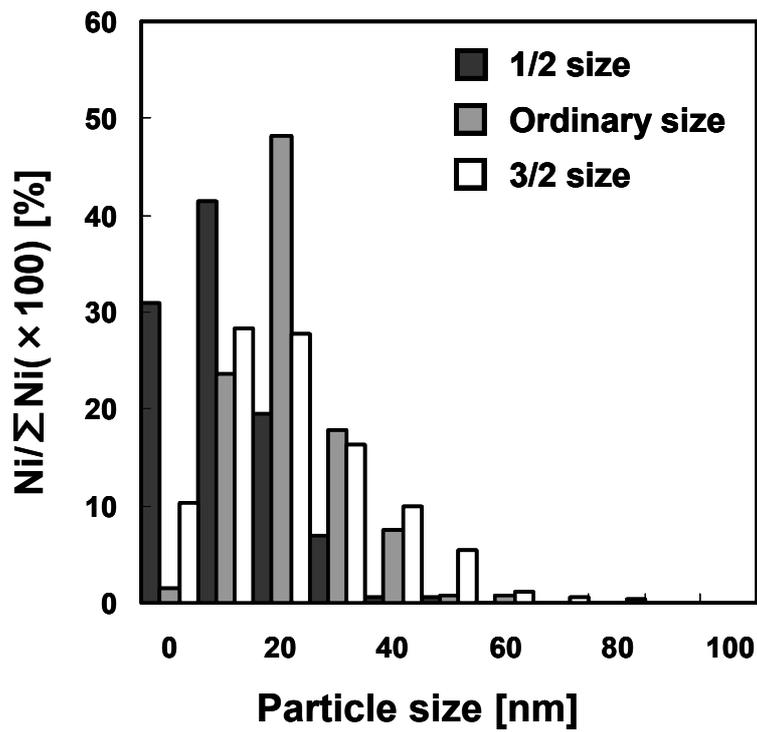


Fig.3-16. Comparison of particle size distribution on deposited silver; reactor size variation.

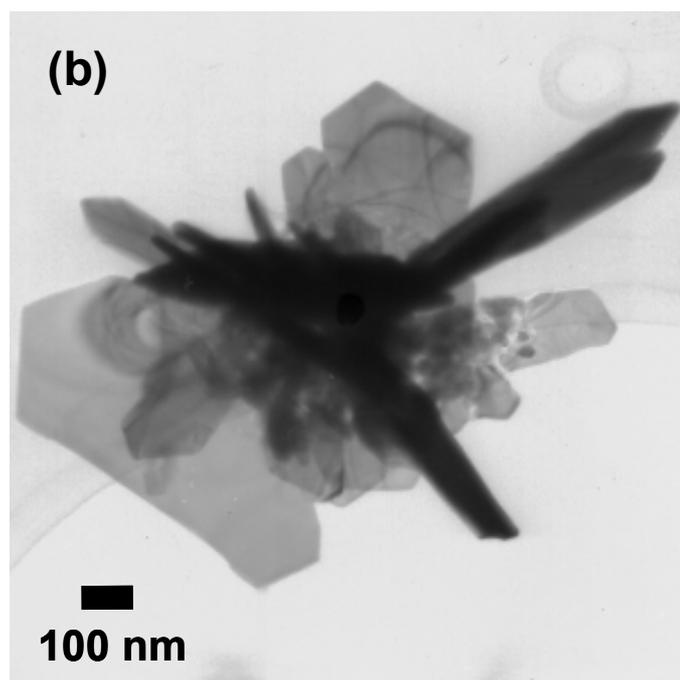
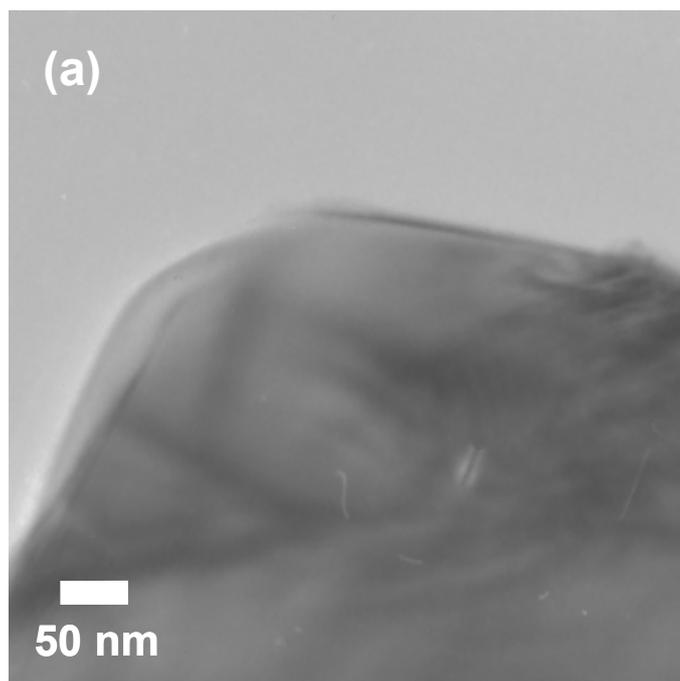


Fig.3-17. TEM images of products prepared in 573 K, 8.59 MPa (liquid phase) with reaction time of 1 min using $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOAg aq}$; (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface, (b) bulk phase.

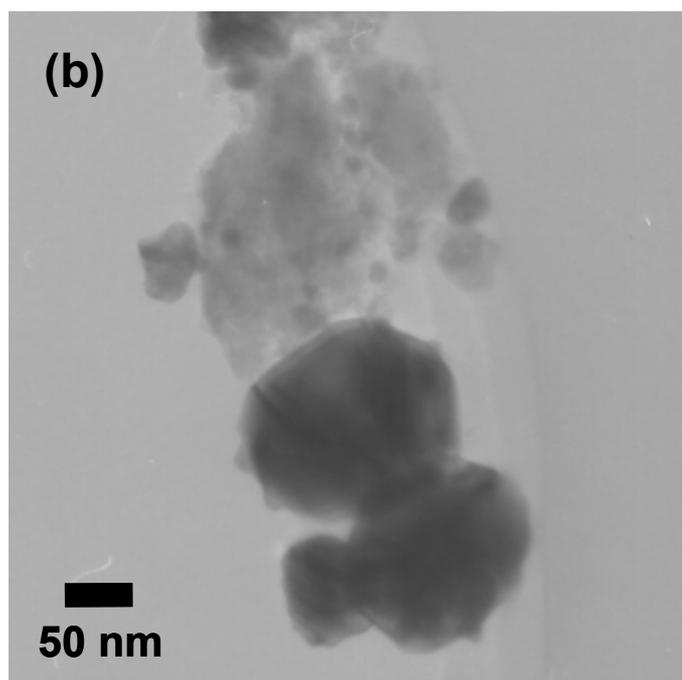
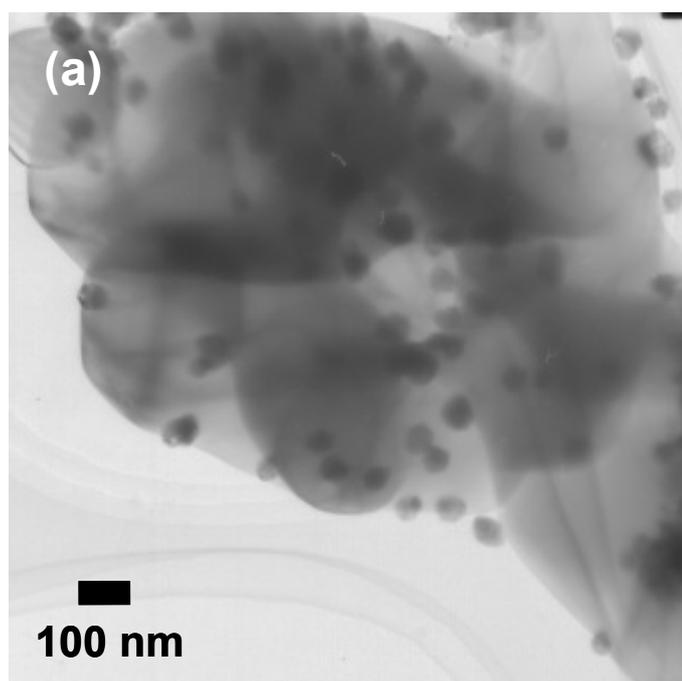


Fig.3-18. TEM images of products prepared in 573 K, 8.59 MPa (liquid phase) with reaction time of 5 min using $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOAg aq}$; (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface, (b) bulk phase.

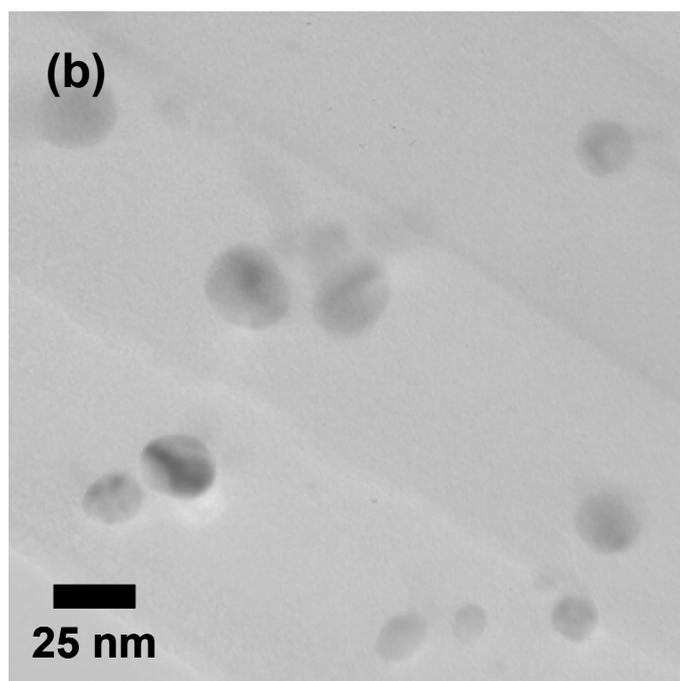
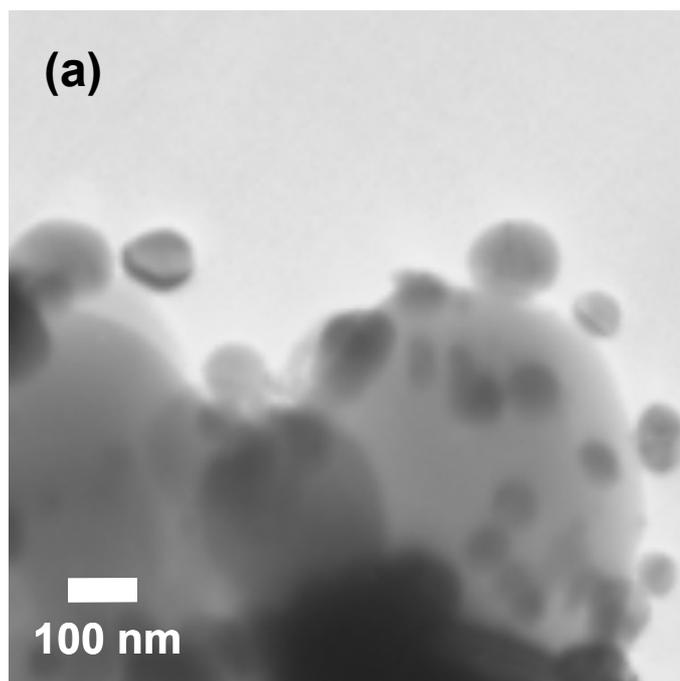


Fig.3-19. TEM images of products prepared in 673 K, 10 MPa (gas phase) with reaction time of 1 min using $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOAg aq}$; (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface, (b) bulk phase.

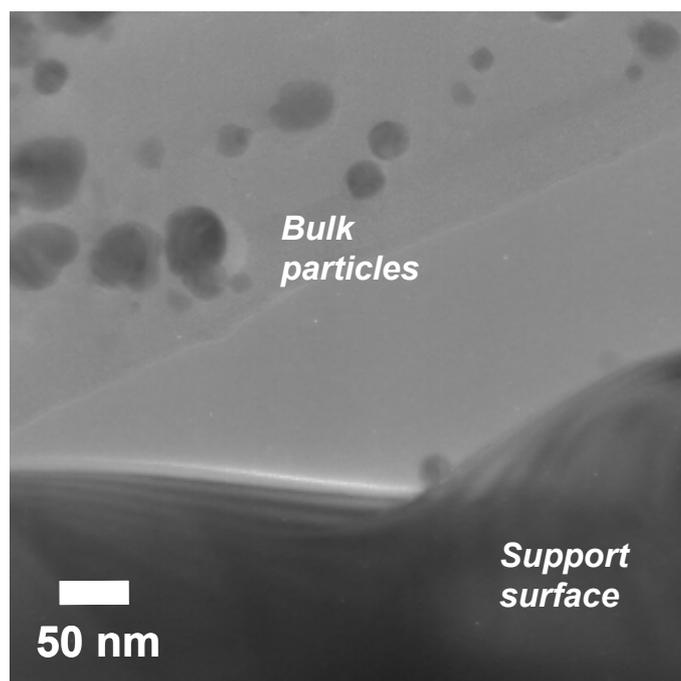


Fig.3-20. TEM images of products prepared in 673 K, 10 MPa (gas phase) with reaction time of 5 min using $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOAg aq.}$

Table3-1. Comparison of silver ion consumption speed in rapidly heated conditions.

Set temperature [K]	Time [s]	Heating rate* [K s ⁻¹]	Ag ion concentration [ppm]		Ag ion consumption speed [ppm s ⁻¹]
			Residue	Consumption*	
673	60	6.3	50.9	489.1	8.2
723	39.38	9.6	33	507	12.9
773	25.83	14.7	21.12	518.88	20.1

* Estimated from "Heating rate [K s⁻¹] = (673 [K] - room temperature; 293 [K]) / Time [s]"

**Derived from "Original Concentration; 540 [ppm] - Residue [ppm]"

Table3-2. Affect of operational parameters to deposited particles in size, composition and figuration.

Parameters	Particle size	
	small	LARGE
Temperature	High	Low
Pressure	High	Low
Reaction Time	Short	Long
Precursor Conc.	Low	High
Heating Rate	Slow	Fast
Reactor size	Small	Large

Composition: Silver irrelative to parameter variance.

Figuration: Mostly spherical particles.

Rod like figure in fast heating rates.

第4章 担体表面における粒子生成メカニズムの解明

本研究は、超臨界水含浸法における基礎的知見の取得を第一の目的としている。その中で、微粒子の担持メカニズムの理解は最も重要課題の一つに位置づけられる。本章では、細孔を有していない $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体を用いて担体表面における粒子生成メカニズムについて詳細に検討する。

4-1. メカニズム解明に向けての研究方針

超臨界水含浸法における微粒子担持メカニズムは、*粒子の生成・担持過程*と*細孔内拡散過程*に大別できる。反応は両過程の複雑な複合過程によって進行すると推測できる。本研究では、微粒子担持メカニズム解明への足がかりとして、まず初めに*粒子の生成・担持過程*にのみ焦点を絞り検討を行う。研究方針としては、担体表面における粒子生成メカニズムを解明した後に細孔内拡散過程の検討と併せ、最終的に超臨界水を用いた粒子生成メカニズムの全貌を明らかにする。実験で用いる担体材料には、細孔がなく細孔内拡散過程が無視でき、また超臨界水中でも化学的・物理的に安定な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を採用した。

4-2. 粒子の担持スキームの仮定とその検証

4-2-1. 2つの担持スキーム

微粒子の担体表面における粒子生成メカニズムには、以下の2つのスキームが考えられる。また、Fig.4-1にも図解する。

- (a) バルク中で生成した粒子が担体表面上に吸着する。
- (b) 担体表面上で核形成した後に粒子成長する。

スキーム(a)は、Chang *et al.*が超臨界水を用いてカーボンナノチューブ内に銀微粒子を輸送、担持できることを報告している^{109,110}ことから十分に想定される。一方、ス

キーム(b)は、従来の含浸法など多くの触媒調製法において認知されている微粒子担持スキームと言える。次項以降、スキーム(a)の妥当性を検証することでいずれのスキームがより支配的か検討する。

4-2-2. スキーム(a)の妥当性

バルク中で生成した粒子が担体表面上に吸着するスキーム(a)の妥当性について検証を行うため、銀微粒子と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を水もしくは 0.01 mol l^{-1} 酢酸水溶液中で673 K, 30 MPaの下、5 min 反応させた。銀微粒子は、予め標準実験条件下で調製した(Fig. 3-5. (a) TEM, (b) 粒度分布)試料と市販の銀粉末を用いた。銀微粒子の調製時には熱的乾燥は行わず、室温での乾燥で分離を行う。Fig.4-2 に示す TEM 像から、調製・市販の銀(微)粒子、また溶媒に関わらず、担持していない様子が確認できる。このことは、バルク中で生成した銀微粒子が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上には担持しないことを明らかにしており、スキーム(a)が妥当ではないことを示唆している。以上のことから、スキーム(b)の「担体表面上で核形成した後に粒子成長する」が超臨界水含浸法においては支配的であり、従来の含浸法に近いスキームで粒子の担持が行われることが示唆される。

4-3. 銀の生成メカニズムの検討

4-3-1. 酸化銀を用いた試料の調製

前述のように Chang *et al.*は、超臨界水を利用して銀の微粒子をカーボンナノチューブ内に高分散に担持している。この報告では、原料として酸化銀(I)が使用されており、銀の生成は熱分解によると主張している^{109,110}。そこで、本系でも酸化銀(I) Ag_2O と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を反応させる検討を試みた。Fig.4-3 に673 K, 30 MPa の条件の下で1 min 間反応させて調製した試料の(a) TEM 像および(b)-(d) EDS による面(マッピング)分析結果、さらに(e) 粒度分布を示す。面分析はAg 元素, O 元素, Al 元素について行った。TEM 像からは、酢酸銀水溶液を原料として用いた場合同様に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上への粒子の担持が確認できる。面分析の結果は、担持微粒子が金属の銀であることを示している。標準実験条件で調製した試料との粒度分布の比較から、両試

料に顕著な差は見られなかった。

4-3-2. 低温における試料の調製

本節では、熱分解反応を経由した粒子の生成と担持スキームの妥当性について検討する。具体的な方針としては、熱分解温度である 473 K 以下の温度で試料調製を行い、担持性と粒子の酸化状態を明らかにする。

試料は、これまでと同様の手順により 403 K に設定されたオイルバスを用いて回分式反応器にて調製する。まず、金属塩として酸化銀(酢酸懸濁液)を用い、反応時間 5 min のもとで試料調製を行った。Fig.4-4(a)に調製した試料の TEM 像を示す。TEM 像より、熱分解温度以下(403 K)では、酸化銀から担体表面に粒子が担持できないことが確認できる。このとき担持されなかった粒子は、Fig.4-4(b)に示す同調製試料の XRD スペクトルで酸化銀と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のピークのみ検出されたことから、酸化銀としてバルク中に存在していることが推測される。このことから、バルクで生成した酸化銀が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面には担持されないことが示された。この結果は、改めて粒子の担持が、スキーム(a)ではなく、スキーム(b)によって支配的に起こることを示している。

次に、反応温度 403 K において 0.01 mol l^{-1} 酢酸銀水溶液を用い、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体への微粒子担持を試みた。Fig.4-5(a)に調製した試料の TEM 像を示す。前述の酸化銀(I)を用いた場合には粒子が担持できない(Fig.4-4(a))が、酢酸銀を用いた場合には粒子が担持していることが確認できる。さらに、担持した粒子は銀であることが回折像から確認できた(Fig.4-5(b))。酸化銀の熱分解温度以下の 403 K にて銀微粒子の担持が直接可能であったことから、第 3 章の「3-1-1. 推測される銀の生成機構」にて水熱合成法のアナロジーとして推測した酸化銀(I)を経由した銀の生成機構が、本系においては妥当ではないことが示唆される。

4-4. 担持銀粒子の溶解性

超臨界水中における担持銀粒子の溶解性についても実験による検討を行った。標準実験条件下で反応させた後に再度、4 min 間反応させた試料("1 min+5 min"試料と標記する)と通常の反応時間 5 min により調製した試料(5 min 試料と標記)の粒度分布を比較した。仮に生成した担持粒子が溶解するならば、両者の粒度分布は同じ

傾向を示すと考えられる。1 min+5 min 試料と 5 min 試料の粒度分布を Fig.4-5 に比較した。前者が二峰性分布であるのに対して後者は一峰性分布を示しており、1 min+5 min 試料の後半の 5min において、前半の反応で生成した担持粒子が一度溶解し、再び粒子生成・担持したことは考えにくい。それよりは、5 min の反応を設けたことで、前半に生成した担持粒子が成長や凝集し、二峰性の粒度分布が現れたと考えるほうが理に適っている。以上のことから、担体表面上に一度担持した銀粒子は超臨界水中では再度溶解しないことが示された。

4-5. まとめ

本章では、細孔を有していない $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体を用いて担体表面における粒子生成メカニズムについて検討した。担体表面における粒子生成メカニズムには、(a)バルク中で生成した粒子が担体表面上に吸着する、(b)担体表面上で核生成した後に粒子成長する、という 2 つのスキームが考えられる。そこで、バルク中で生成した粒子が担体表面上に吸着されるか検討を行い、スキーム(A)の妥当性を検証した。担体は、細孔がなく担体表面における粒子生成メカニズムの検証が容易な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。予め調製しておいた銀微粒子と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を水もしくは 0.01 mol l^{-1} 酢酸水溶液存在下で反応させた。その結果、いずれの場合においても担体表面上に粒子が確認できなかった。このことから担体表面における粒子生成メカニズムは、担体表面上で核生成した後に粒子成長するスキーム(b)であることが示唆された。一方、銀の生成機構については、熱分解温度以下でも銀の担持粒子が確認できたことから、水熱合成法のアナロジーとして推測される酸化物の生成を経由したメカニズムではないことが示唆された。

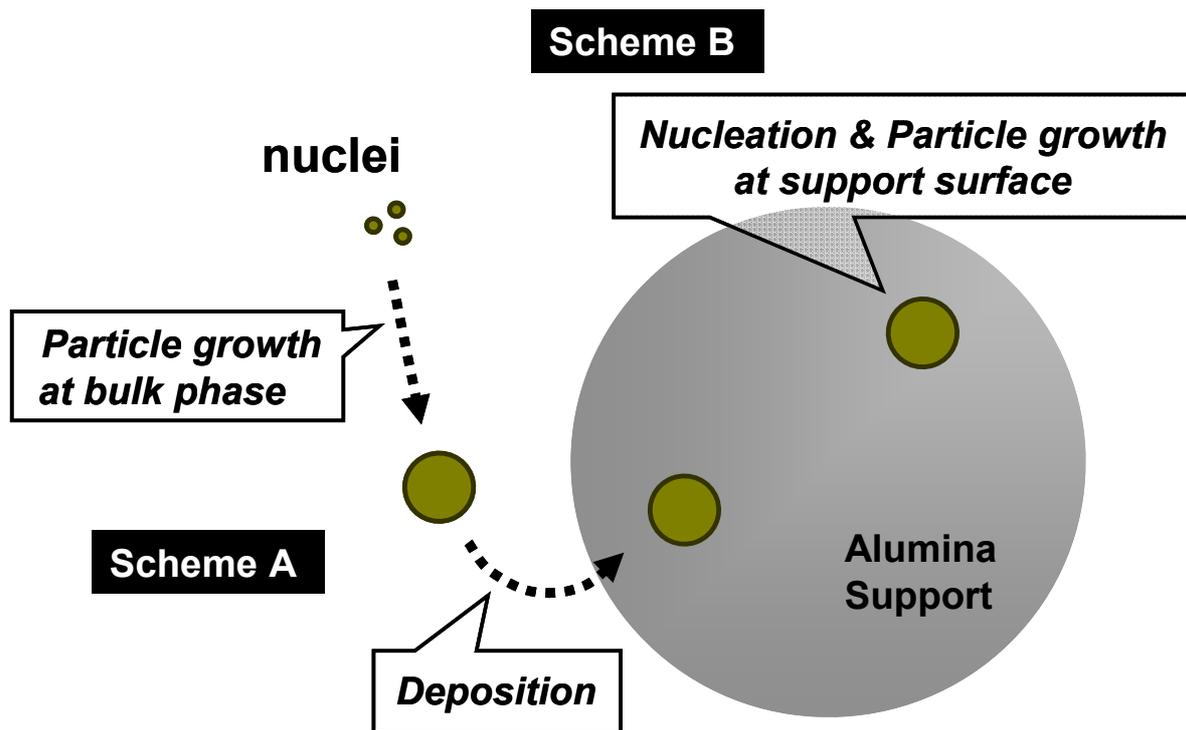


Fig.4-1. Two hypothesized schemes of particle deposition on support surface in supercritical water impregnation method.

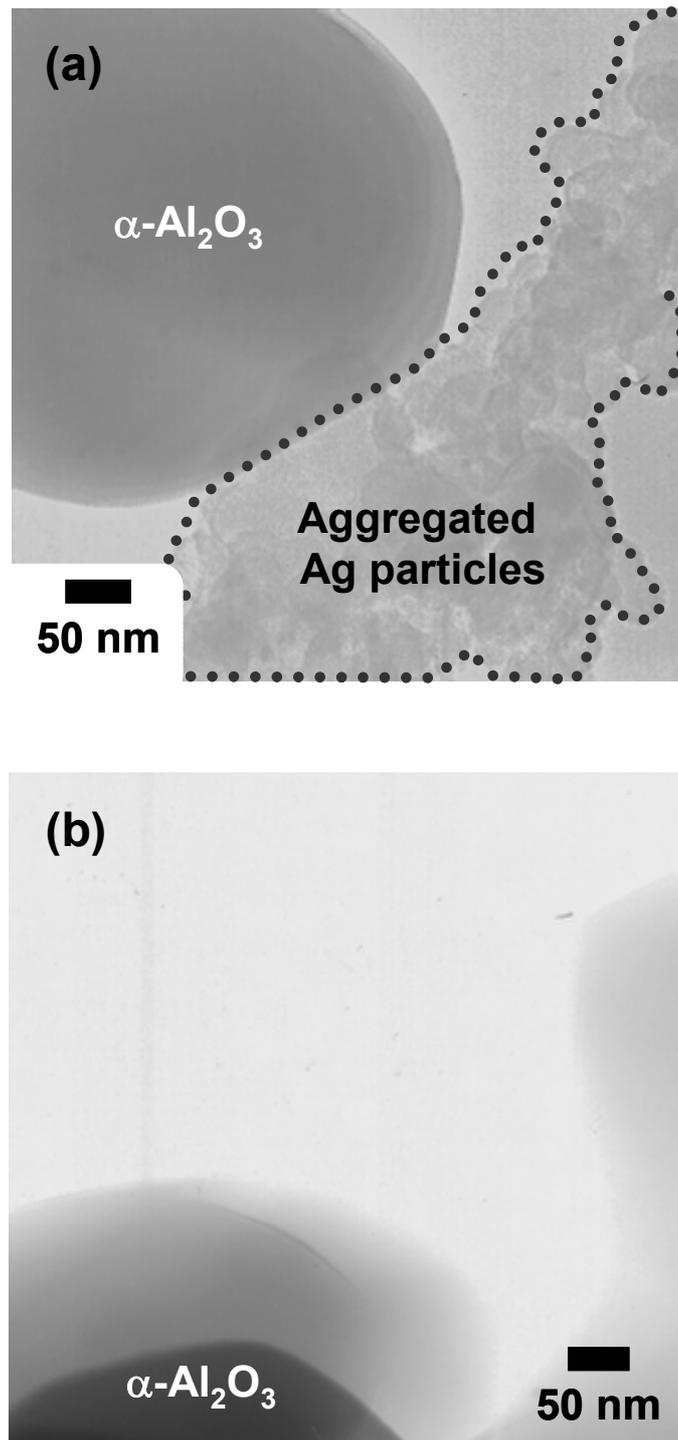


Fig.4-2. TEM images of samples prepared with preliminary synthesized particles under 673 K, 30 MPa and reaction time of 5 min; (a) hydrothermally synthesized silver particles dispersed in distilled water, (b) purchased silver particles dispersed in 0.01 mol l⁻¹ acetic acid.

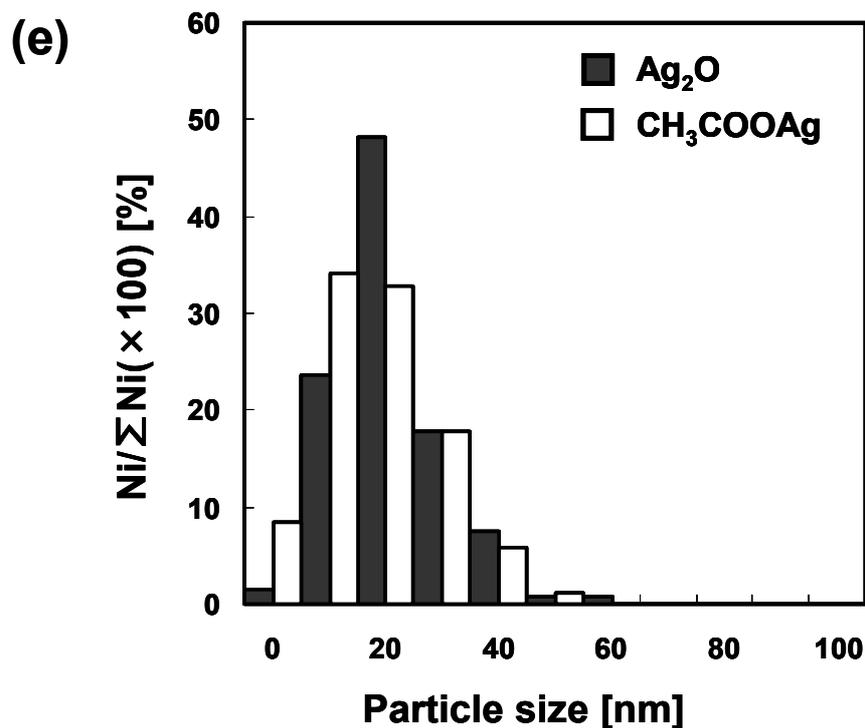
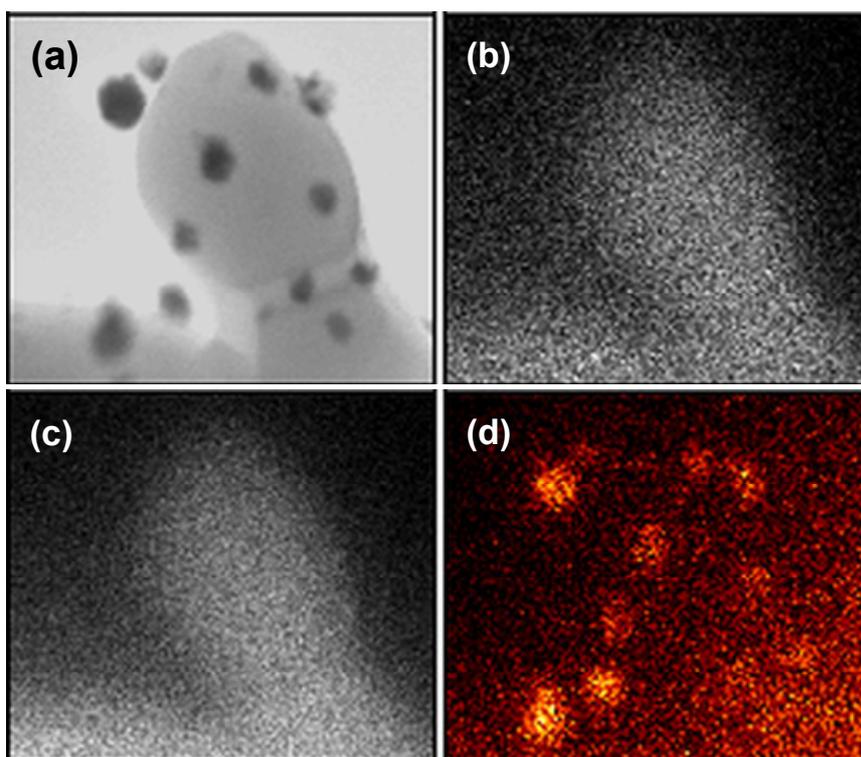


Fig.4-3. TEM images of samples prepared with silver oxide (I) particles under 673 K, 30 MPa and reaction time of 1 min. (a) TEM image, (b)-(d) EDS mapping analysis; (b) O element, (c) Al element and (d) Ag element, (e) Comparison of particle size distribution on deposited silver; variation of starting material [silver oxide(I) and silver acetate].

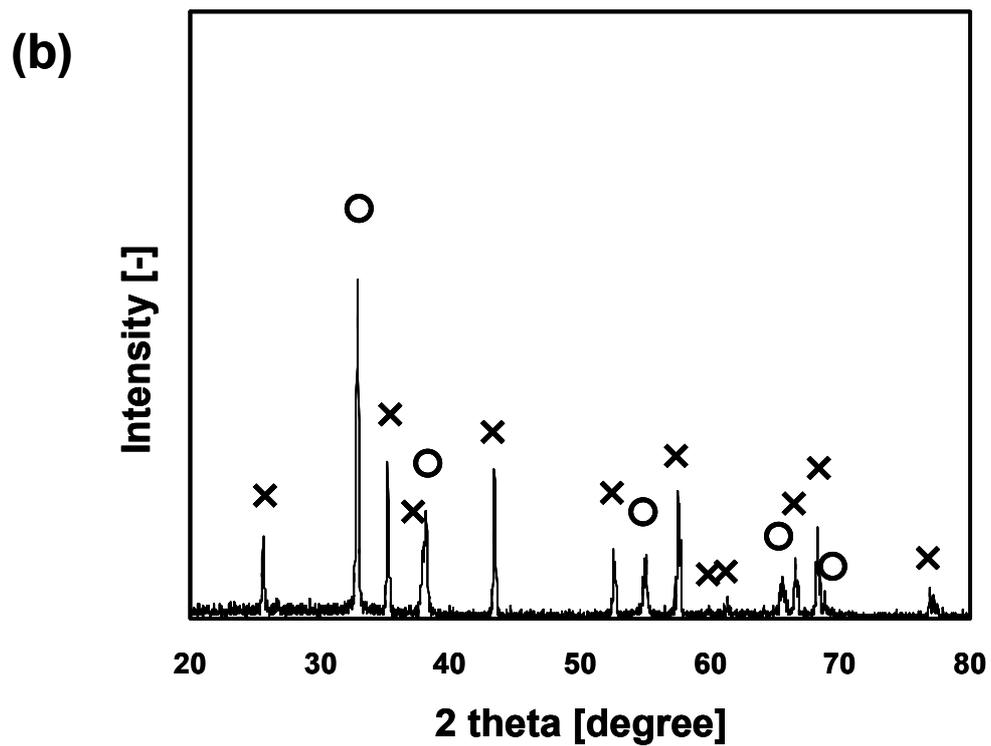
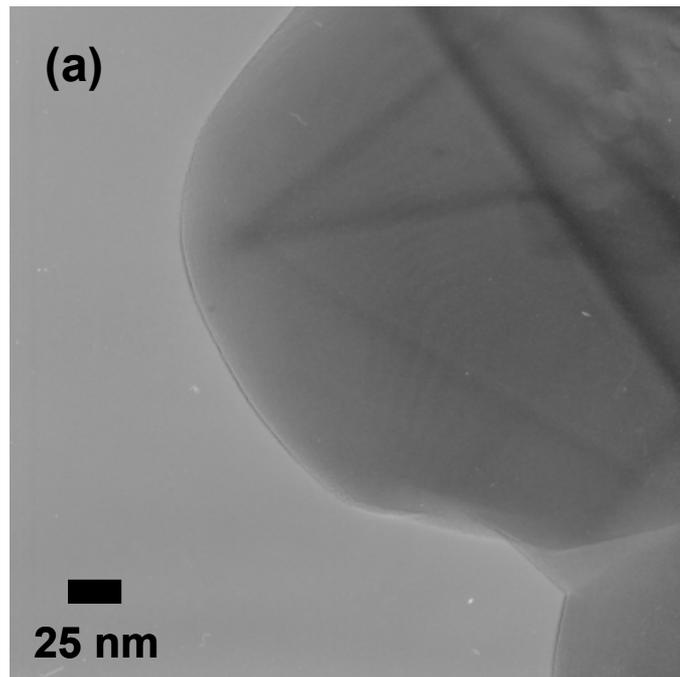


Fig.4-4. Sample prepared with commercially supplied silver oxide (I) particles and 4 wt.% α - Al_2O_3 under 403 K and reaction time of 5 min. (a) TEM image, (b) XRD spectrum O; Ag_2O peak, x; α - Al_2O_3 peak.

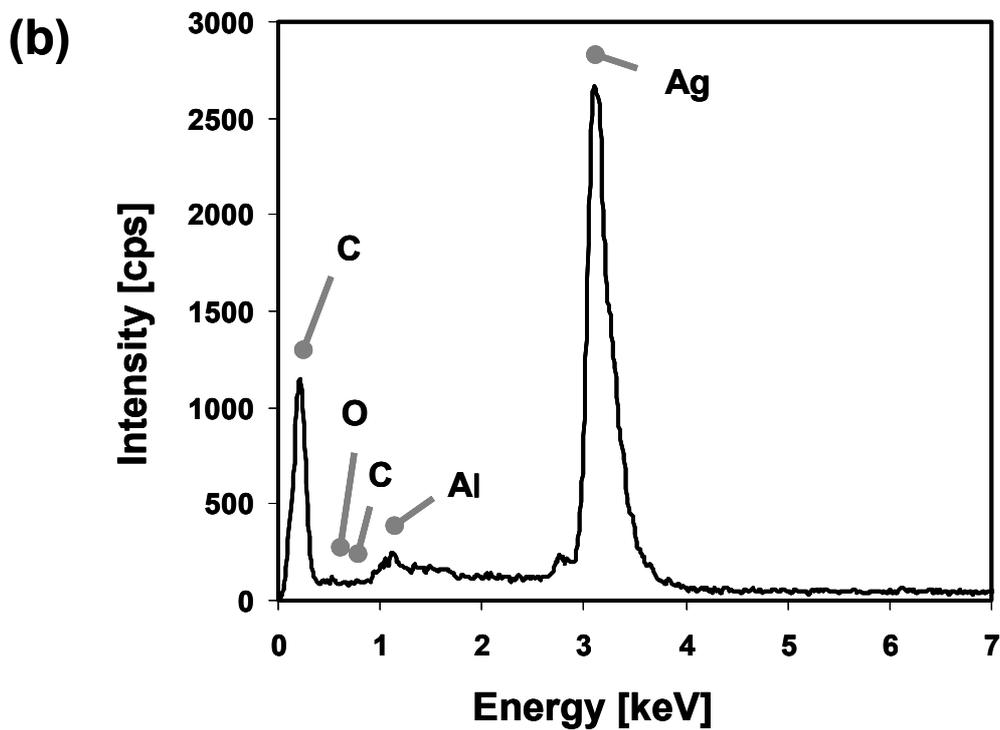
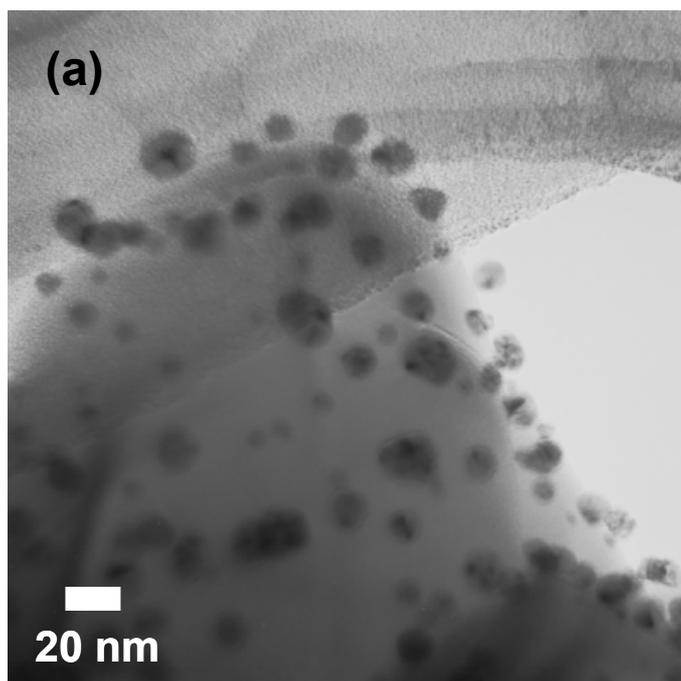


Fig.4-5. Sample prepared with $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOAg}$ aq and 2 wt.% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ under 403 K and reaction time of 5 min.

(a) TEM image, (b) EDS spectrum.

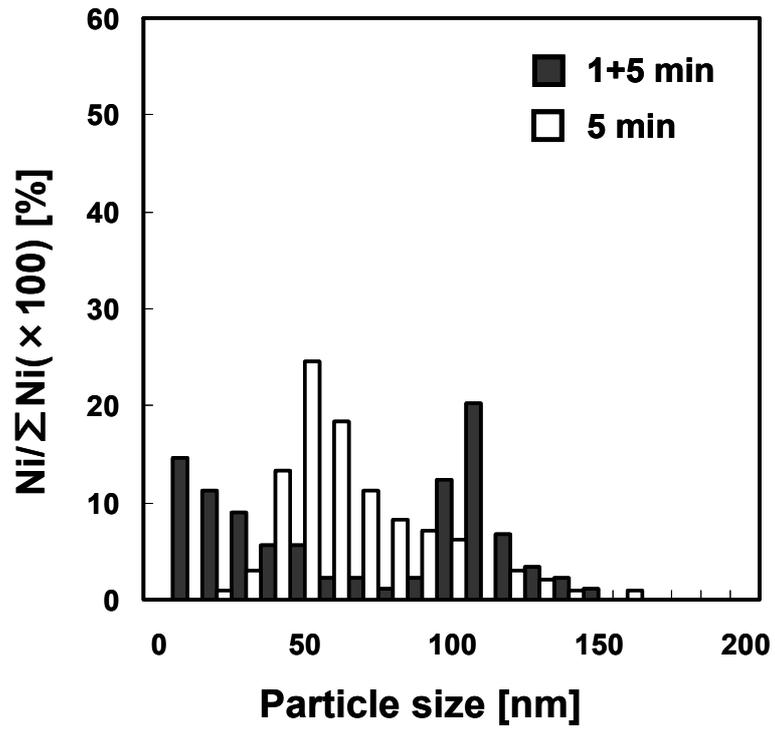


Fig.4-6. Comparison of particle size distribution on deposited silver; additional reaction time.

第5章 対イオン種や金属種による担持性の違い

本章では、金属塩の金属種もしくは対イオン種が及ぼす担持粒子への影響について実験的に検討を行う。また、超臨界水熱合成法で一般的に用いられる溶解度計算による評価手法が、本系においても粒子の生成や担持性を予測する手法として有用であるか検討を行う。

5-1. 対イオン種による担持性の違い

酢酸銀以外にも硝酸銀を出発物質として超臨界水含浸法による α - Al_2O_3 への微粒子担持を試みた。本節では、その担持性について酢酸銀水溶液を用いた場合と比較・検討を行う。

酢酸銀が水に難溶(0.72 g/100 ml 水, 293 K)¹⁶⁰であるのに対して、硝酸銀は、水に易溶(121 g/100 ml 水, 293 K)である¹⁶¹。そのため、原料濃度が担持性に及ぼす影響について検討を行うに当たって、硝酸銀は酢酸銀より適した金属塩種であると言える。

実験は、原料濃度の効果についての検討も念頭に入れ、0.1, 0.5, 0.01 mol l⁻¹硝酸銀水溶液を使用し、 α - Al_2O_3 は硝酸銀水溶液の2 wt.%を添加した。

酢酸銀水溶液を用いた場合には、担体表面(Fig.3-1)とバルク(Fig.3-3)のいずれにおいても銀の粒子が確認できた。それに対して、0.01 mol l⁻¹硝酸銀水溶液を用いた調製では、試料中(担体表面とバルク)に粒子の生成は一切確認できなかった。さらに、0.1, 0.5 mol l⁻¹硝酸銀水溶液を使用した場合でも同様に粒子の生成は確認できなかった。粒子が生成しない要因としては、硝酸銀の溶解度の高さが考察される。既往の超臨界水熱合成法研究(Table1-3 参照)では、硝酸塩を用いた場合には pH 調製や添加剤など前処理が施されている報告が多い。さらに、その多くの報告例が回分式反応器と比べてより急速な昇温・冷却が可能な連続式反応装置を用いた調製であることから、硝酸塩を用いた微粒子合成には高い過飽和度が求められることも推測される。

仮に粒子が生成しても、急冷過程において残存する NO_3^- と結合して再溶解することが十分に予想される。そこで、 NO_3^- の寄与を検討するため、調製した Ag/2 wt.% α - Al_2O_3 試料を硝酸に分散させ、再び同超臨界条件である 673 K, 30 MPa の下で 1

min 間反応させた。分散媒として $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ 以外にも酢酸銀と水を用いた。反応前後の溶液を比較した Fig.5-1 より、硝酸を分散媒として用いた場合に限り、調製試料が黄土色からアルミナ由来の白色へと変化している。さらに同試料の TEM 像と EDS(元素分析)を Fig.5-2 に示す。TEM 像から、担体表面に無数の粒子の存在が確認できるが、元素分析からは相対的に Ag ピークが減少している様子が観られた。新たに Mo, Cr, Fe のピークが検出されたことから、担体表面上の粒子は銀ではなく、SUS316 製の反応器から溶出した金属(Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni)由来の物質であると考えられる。これらのことから、担持された銀微粒子は HNO_3 により再溶解したことが実験によって明らかにされた。

以上のことから、硝酸銀を出発物質として銀粒子を回収することは、本系で用いたような回分式反応器では困難であると考察される。より急速な昇温による温度履歴の排除と残存する粒子生成阻害因子 NO_3^- を反応系で取り除くことが硝酸塩に代表されるような溶解度が高い物質を用いる場合には有効な手段となる。既往の超臨界水熱合成法による硝酸塩からの微粒子合成では、回分式反応器ではなく、流通式反応器を用いて行われている^{37,79-82,84,85,88}。

5-2. 金属イオン種による担持性の違い

酢酸銀以外にも異なる酢酸塩(金属種)を出発物質として超臨界水含浸法による $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への微粒子担持を試みた。本節では、各金属種の担持性について比較及び検討を行う。

銀以外の酢酸塩として酢酸亜鉛 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ と酢酸銅(II) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ を出発物質として用いた検討を行った。標準実験条件下で調製した両試料の TEM 像を Fig.5-3 に示す。原料として酢酸亜鉛を用いた場合には、バルク中にのみ粒子が生成した。粒子の形状は、球形ではなく、立方体もしくは八面体を有している。元素分析から、それらの粒子は亜鉛の酸化物であることが示唆された。酢酸亜鉛を用いた超臨界水熱合成法でも、生成物は酸化亜鉛 ZnO であったことが報告されている^{85,86}。粒子が担持されない要因としては酢酸亜鉛が水にやや溶けやすい¹⁶² ことが要因として考えられる。他方の酢酸銅(II)を原料として用いた場合にも、粒子はバルク中にのみ生成したことが確認できる。粒子の形状は、銀の場合と同じく球形を有している。酢酸銅もまた水にやや溶けやすい¹⁶³ ことから、粒子が担持されなかったと考えられ

る。元素分析から、粒子は銅もしくはその酸化物であることが示唆された。酢酸銅を用いた超臨界水熱合成法でも、銅もしくは酸化銅が析出することを報告している
88,164

5-3. 塩化物塩からの試料調製及びその分析

出発物質として塩化物塩を用いた場合の微粒子担持についても検討した。塩化物塩として、塩化白金(Ⅱ) PtCl_2 と塩化金 AuCl を用い、銀ではない金属種からの担持を試みた。標準実験条件下で調製した両試料の TEM 像を Fig.5-4 に示す。TEM 像より、塩化白金(Ⅱ)を原料とした場合でも、これまで同様に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体表面に粒子が担持できることが確認できる。EDS による元素分析から、それらの微粒子が金属の白金であることが確認された。一方、塩化金を原料とした系では、アモルファス状の物質中に微粒子が埋まっている様子が TEM 像から確認できる。EDS による元素分析から、アモルファスは鉄(もしくはその酸化物)、微粒子は金属の金であることが確認された。

アモルファス状の鉄は、SUS316 製反応器の腐食が原因と推測される。そこで、調製試料中の液体成分を ICP にて分析した。Fig.5-5 に反応器を構成する金属イオン Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni の溶出濃度を示す。測定結果より、塩化金を出発原料として用いた場合に、鉄イオンの溶出濃度が著しく高いことが確認できる。反応に伴い、副産される塩化物塩由来の塩化水素が腐食を誘発したためと考察した。

その一方で、原料濃度を 10 倍希釈した 0.001 mol l^{-1} 塩化金を用いた系(反応時間は 5 min に設定)では、担体表面へ粒子を担持できることが TEM 像(Fig.5-6)より確認された。この系では、塩化物イオンも低濃度であるため腐食も抑えられたと考えられ、先に示した塩化物塩由来の塩化水素が腐食を誘発するという仮説を支持する結果と言える。

原料の低濃度化は担持粒子の大きさ、さらには分散度を低下させるため、本手法の特徴である担持粒子の制御性を低減させる。より高濃度の塩化物塩を用いた試料調製を行うためには、副産する塩化物イオンもしくは塩化水素を反応過程において除去する必要がある。

5-4. 超臨界水中の生成金属及び金属酸化物の溶解度

前節までに、複数の金属塩を用いた試料調製を行い、粒子生成の有無や担持性が金属種や対イオン種に大きく影響されることを実験的に明らかにした。一般的に超臨界水熱合成における金属酸化物微粒子の物性は、超臨界水中での金属酸化物の溶解度により整理、議論される^{25,34,159}。そのため、超臨界水熱合成法を応用した本手法への応用も期待ができる。詳しくは後述するが、溶解度は平衡定数式、物質収支式、電荷収支式、活量係数式を連立して求める。このときに必要な平衡定数は反応平衡に与える圧力の影響を考慮したモデルにより計算される。

しかし、この溶解度計算を単純に超臨界水含浸法へ適用することには問題点がある。第一に、本計算手法は、水熱反応による生成スキームを対象に金属酸化物の溶解度を算出している。前章で議論したように、超臨界水熱合成法では水熱反応スキームを経由しない生成メカニズムが支配的であると示唆され、溶解度による議論がそもそも適当ではない可能性が高い。例えば、銀の場合には酸化銀(I)の溶解度を算出し、定性的に銀の生成・担持性について議論せざるを得ない。第二に、平衡計算による溶解度計算ならびに溶解度曲線は、あくまで均一系を対象としており、必ずしも不均一系に適応していない。そのため、金属酸化物が生成した他の金属種についても注意が必要となる。

そこで、本節では、水熱反応に基づいた溶解度の計算を行い、前章にて実験的に検証した超臨界水含浸法の粒子生成及び担持メカニズムの妥当性を理論的に検討すると共に、超臨界水含浸法への適用可能性を探る。

5-4-1. 平衡計算による溶解度の算出

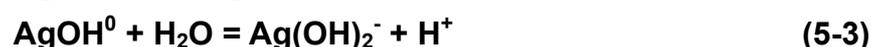
金属塩水溶液中における溶存化学種濃度や金属酸化物の溶解度は、関連する反応の平衡定数式・物質収支式・電荷収支式・活量係数式を連立して解くことで算出が可能である。Fig.5-7 に算出手順を図解した。金属酸化物の溶解度は、各々の金属種の溶存化学種濃度の和で表される。

本項では酢酸銀からの酸化銀の生成過程を例として平衡反応式の立式から溶解度曲線の描画まで示す。

(a) 平衡反応式

関与する未知濃度を決定すること及び未知濃度の数に等しい式を記述することが、

全ての平衡に関係する平衡濃度を計算するための系統的な方法論である¹⁶⁵。本系の対象である酢酸銀水溶液中における酸化銀(I)に関与する平衡の反応式を記す。



(b) 平衡定数式

弱溶解性物質の溶解は、平衡定数によって定量的に記述できる。先に示した平衡反応式(5-1)から(5-6)より平衡定数の式を記述する。

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}^+]^2 \cdot \gamma_1^2}{[\text{H}^+]^2 \cdot \gamma_1^2} \quad (5-7)$$

$$K_2 = \frac{[\text{AgOH}^0] \cdot [\text{H}^+] \cdot \gamma_2}{[\text{Ag}^+]} \quad (5-8)$$

$$K_3 = \frac{[\text{Ag}(\text{OH})_2^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot \gamma_3}{[\text{AgOH}^0]} \quad (5-9)$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot \gamma_w^2 \quad (5-10)$$

$$K_4 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot \gamma_4}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (5-11)$$

$$K_5 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOAg}]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot \gamma_5} \quad (5-12)$$

ここで、 γ_i はイオン*i*の活量を表す。溶解した電解質と平衡反応にあるイオンとの引力は、効果的にイオンを遮蔽するためにその有効濃度を減少させ、平衡を移動させる。活量は、電解質の存在下におけるイオンの有効濃度であり、平衡定数に対する塩の効果を実量的に記述するために用いられる。活量の求め方については後述する。平衡定数 K_2, K_4, K_5 は改良 HKF モデル¹⁶⁶を適用して SUPCRT92¹⁶⁷により圧力 30 MPa の下、298-673 K の温度領域で算出した。水のイオン積 K_w は Physical Properties for Water ver. 5.1 より算出した。平衡定数 K_1 は、固体の水和反応から記述されるため、上記の方法では算出ができない(正確には SUPCRT92 の対象外である)。そのため、標準反応ギブスエネルギー $\Delta_r G^\circ$ を求めた後に、平衡定数との関係式(5-13)から K_1 を算出することとした。

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad (5-13)$$

ここで、 R は気体定数 ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、 T は反応温度(標準温度; 298 K)である。標準反応ギブスエネルギー $\Delta_r G^\circ$ は、反応物と生成物の標準モルギブスエネルギー $\Delta_f G^\circ$ の差と定義される。

$$\Delta_r G^\circ = \sum_J \nu_J \Delta_f G^\circ(J) \quad (5-14)$$

ここで、 ν_J は化学反応式中の物質 J の量論数(生成物は正、反応物は負)である。本検討においては 30 MPa の下、298-673 K の温度領域で算出する必要がある。エンタルピー H とエントロピー S の T_1 から T_2 への温度変化を (5-15)、(5-16) 式のように積分形で表すことで $G=H-TS$ で定義されるギブスエネルギーは、(5-17) 式のように書き換えることができる。

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT \quad (5-15)$$

$$\int_{S(T_1)}^{S(T_2)} dS = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT \quad (5-16)$$

$$\int_{G(T_1)}^{G(T_2)} dG = \int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH - T \int_{S(T_1)}^{S(T_2)} dS = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT - T \left[S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT \right] \quad (5-17)$$

ここで、 $C_{p,m}$ はモル定圧熱容量 [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$] であり、次に示す近似的経験式が一般的に用いられる。式中の経験的パラメータ a, b, c は温度に依らない。

$$C_{p,m} = a + b \cdot T + \frac{c}{T^2} \quad (5-18)$$

Table5-1 に平衡定数 K_1 の算出に用いた Ag_2O の熱力学的データをまとめた¹⁶⁸。それ以外の反応式(5-1)中に現れる Ag^+ , H_2O , H^+ の熱力学的データについては、SUPCRT92により直接算出した。Table5-2 に圧力 30 MPa, 298-673 K 温度領域における平衡定数データ K_w, K_1, K_2, K_3, K_5 をまとめた。酢酸の解離定数である K_4 は温度 295-673 K, 圧力 23-32 MPa の範囲において温度及び水密度の関数として報告されている以下の経験式により推算した¹⁶⁹。

$$\log_{10} K_4 = q_1 + \frac{q_2}{T} + q_3 \log_{10} T + \left(q_4 + \frac{q_5}{T} + q_6 T \right) \log_{10} \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5-19)$$

ここで、 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ は水の密度 [g cm^{-3}] を表す。 $q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6$ は反応に依存するパラメータであり、各々 $-1.9193, -1.0367 \times 10^2, -1.0065, 1.3963 \times 10^2, -3.2319 \times 10^4, -1.2491 \times 10^{-1}$ の値を取る

(c) 物質収支式

質量保存の法則に基づいており、ある元素の原子数は化学反応において一定であると記述される。 Ag と CH_3COO の初期濃度を分析濃度 C_{Ag} と $C_{\text{CH}_3\text{COO}}$ として表す。

$$C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgOH}] + [\text{Ag}(\text{OH})_2] + [\text{CH}_3\text{COOAg}] + [\text{Ag}_2\text{O}] \quad (5-20)$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COOAg}] \quad (5-21)$$

本検討では、 $C_{\text{Ag}}=0.01, C_{\text{CH}_3\text{COO}}=0.01$ となる。

(d) 電荷収支式

全ての溶液は電氣的に中性である(電氣的中性の法則)。すなわち、平衡にある正イオン化学種の電荷濃度と負イオン化学種の電荷濃度は等しい。1組の平衡に対して1個の電荷収支の式を書くことができる。

$$[\text{H}^+] + [\text{Ag}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{Ag}(\text{OH})_2] \quad (5-22)$$

(e) 活量係数式

本項の(a)にて概説したように電解質存在下におけるイオンの有効濃度はイオンの活量と呼ばれ、イオン活量 α_i は次式で定義される。

$$\alpha_i = C_i \cdot \gamma_i \quad (5-23)$$

ここで、 C_i はイオン*i*の濃度、 γ_i は活量係数である。活量係数は溶液中のイオンの総数及びその電荷によって変化する。しかし、電離によって生じた陽イオンと陰イオンの活量や活量係数を別個に求めることはできない。そこで、両イオンに平等に割り当てた平均活量 α_{\pm} および平均活量係数 γ_{\pm} を用いる。電解質溶液の平均活量係数は、1923年にP. J. W. DebyeとE. A. A. Hückelによって導かれた理論式Debye-Hückel equationを用いることで算出する³²。

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + B \cdot \alpha \sqrt{I}} \quad (5-24)$$

ここで、 z_+ 、 z_- は各々陽イオン及び陰イオンの電荷である。 α はイオン半径パラメータであり、Å単位の水和イオンの有効半径となる。また、全電解質濃度の尺度に相当する I はイオン強度と呼ばれ、次式で定義される。

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (5-25)$$

本系では対象となるイオン*i*は Ag^+ 、 H^+ 、 $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ 、 OH^- 、 CH_3COO^- となるため、以下のように記述できる。

$$I = \frac{[\text{Ag}^+] + [\text{H}^+] + [\text{Ag}(\text{OH})_2^-] + [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{2} \quad (5-25')$$

また、(5-23)式中のA、Bは定数で(5-26)、(5-27)式のように表すことができる。

$$A = 1.824 \times 10^6 \times (\epsilon T)^{-3/2} \quad (5-26)$$

$$B = 50.29 \times 10^8 \times (\epsilon T)^{-1/2} \quad (5-27)$$

298 Kの水溶液では1:1電解質に対して $A=0.511$ 、 $B=0.329$ が用いられる(水の誘

電率より算出). また, 多くの 1 価イオンではイオン半径パラメータがおおよそ 3 Å であることから(5-24)式は次のように単純化できる.

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{0.51 \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (5-24')$$

本系に限っては全てのイオンが 1 価であることから次式まで単純化できる.

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{0.51 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (5-24'')$$

定数 A, B やイオン半径パラメータ α を厳密に規定し, 推算することが本来は望ましいが, 本検討では簡易的な算出に留め, 詳細な推算は避けることとした.

以上に挙げた平衡に関連する反応の平衡定数式・物質収支式・電荷収支式・活量係数式を連立して解くことで酢酸銀水溶液中における溶存化学種濃度の算出が可能である. 実際の計算は, 方程式解法ソフト EQUARTRAN-G (オメガシミュレーション) により行った. Table 5-3 に計算結果を示す. 酸化銀(I)の溶解度 S_{Ag_2O} は, 銀の溶存化学種濃度の和で表される.

$$S_{Ag_2O} = [Ag^+] + [AgOH] + [Ag(OH)_2] \quad (5-28)$$

ここまで記した平衡計算による溶解度の算出に当り, 幾つか専門書を参考にした. それら書籍は参考文献^{165,170-173}にて紹介する.

5-4-2. 溶解度曲線の描画

前項で算出した酢酸銀水溶液中の溶存化学種濃度及び酸化銀(I)の溶解度を元に描画した溶解度曲線を Fig. 5-8 に示す. 酢酸銀水溶液中の酸化銀(I)の溶解度曲線は, 373 K を超えた付近で極大を取り, 約 473 K 付近にて極小を取る. その後, 再び溶解度が上昇している様子が描かれている. 473 K 付近にて酸化銀(I)は熱分解反応により銀へと分解する(「第 3 章 3-1-1. 推測される銀の生成機構」)ことから, 473 K 以前の溶解度曲線は酸化銀を表し, 473 K 以後は銀を表していると考察される. 次に, 異なる対イオン種として硝酸銀, また異なる金属種として酢酸銅についても溶

解度を計算し、溶解度曲線を描画した。

硝酸銀水溶液中における酸化銀(Ⅰ)の溶存化学種濃度及び酸化銀(Ⅰ)の溶解度を算出した。計算結果を Table5-4 に、溶解度曲線を Fig.5-9 に示す。酢酸塩由来の酸化銀(Ⅰ)の溶解度曲線(Fig.5-8)と比べて、その挙動が大きく異なることが確認できる。溶解度の極大値は、酢酸銀由来の酸化銀(Ⅰ)の場合に比べて高温に位置し、大きいことから、低温では粒子生成が起こり難い環境にあることが予想される。臨界温度付近では溶解度は急降下するため、硝酸銀は超臨界水熱合成に適した金属塩であると考えられる。ただし、前述のように回分式反応器では残存する NO_3^- が粒子を再溶解させるため、その粒子を確認することは難しい。

続いて、酢酸銅(Ⅱ)水溶液中の溶存化学種濃度及び酸化銅(Ⅱ)の溶解度を算出した。その計算結果を Table5-5、溶解度曲線を Fig.5-10 に示す。酢酸銀水溶液中の酸化銀(Ⅰ)の溶解度曲線(Fig.5-8)との比較から、金属種によっても溶解度の挙動が大きく異なることが確認できる。溶解度の極大値は、酢酸銀由来の酸化銀(Ⅰ)の場合に比べて低温側に位置し、大きいことが示されている。これらのことから、臨界点温度以下でも粒子が生成することが推測され、必ずしも超臨界水熱合成に適した反応系であるとはいえない。本系においては、酢酸銅を用いた場合に、粒子の生成をバルク中にのみ確認できた。

以上の結果より、粒子の担持性と生成物の溶解度に明確な関連性は確認できず、溶解度計算が本手法においては適用が困難であることが示唆された。このことは、超臨界水含浸法における生成メカニズムが水熱反応スキームを経由していないことを傍証している。一方で、バルク中における粒子生成については、溶解度計算が有用である傾向が見られた。このことは、バルク中の粒子生成が水熱反応に由来する可能性を示している。原料供給が有限な回分式反応器を用いる場合に、バルク中における粒子生成の挙動の理解は、担体表面の担持性を判断するに当たって有用な情報となり得る。今回の検討では、バルク中の粒子について十分な検討が行われていないが、その粒子生成の挙動を明らかにすることで間接的に粒子の担持性について予測できる可能性がある。

5-5. まとめ

本章では、金属塩(水溶液)の金属種もしくは対イオン種が及ぼす粒子の担持性への影響について実験により検討を行った。対象とした金属塩の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に対する担持性を Table5-6 に整理した。塩化物塩を用いた白金と金では、酢酸銀を用いた場合と同様に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上へ金属粒子を担持できた。その一方で、出発物質として酢酸塩を用いた銅・亜鉛については $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面への担持は確認できず、バルク中でアモルファス状に析出していた。また、銀でも硝酸塩を出発物質とした場合では、担体表面とバルク中のいずれにも銀もしくは銀化合物の析出は確認できなかった。これらのことから、金属種やその対イオン種により生成する金属酸化物(微粒子)の溶解度は大きく異なることが考察される。そこで、均一系で汎用な手法により金属塩水溶液中における溶存化学種濃度や金属酸化物の溶解度を平衡計算により求め、各生成粒子の担持性の予測を試みた。計算結果をもとに描画した溶解度曲線から、担体表面における担持性について明確な関係性は得られなかったが、バルク中の粒子生成については溶解度計算により予測できる可能性が示された。回分式反応器を用いる場合に、バルク中における粒子生成の挙動の理解は、担体表面の担持性を判断するに当って有用な情報となり得るため、より詳細な検討が望まれる。

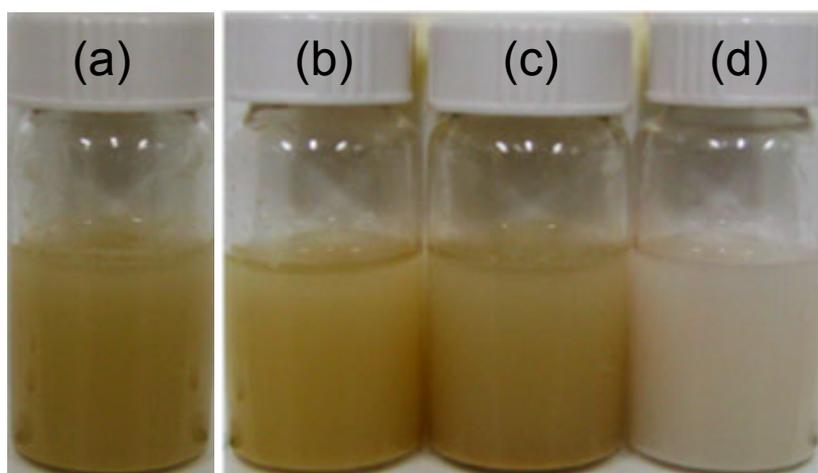


Fig.5-1. Solution color of redispersed Ag/ α -Al₂O₃ after synthetic reaction (condition: 673 K, 30 MPa, 1min); Dispersion media (a) water (before reaction), (b) water, (b) acetic acid, (c) nitric acid.

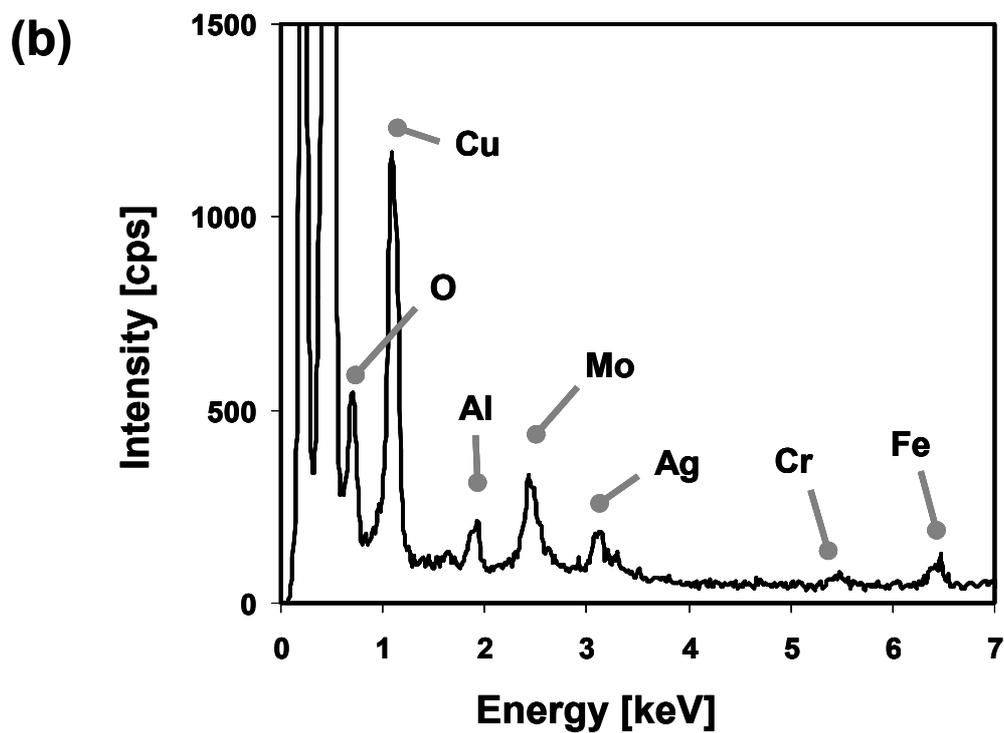
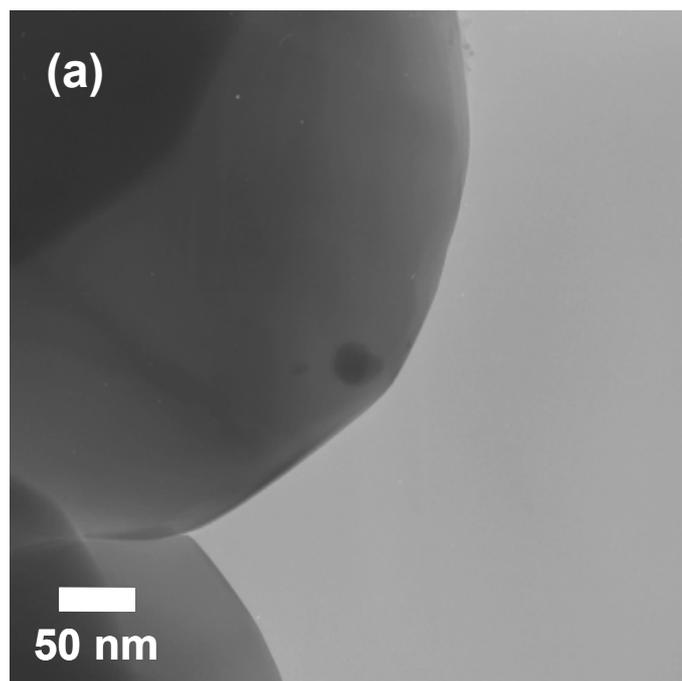


Fig.5-2. Redispersed Ag/ α -Al₂O₃ in nitric acid after synthetic reaction (condition: 673 K, 30 MPa, 1min); (a) TEM, (b) EDS spectrum.

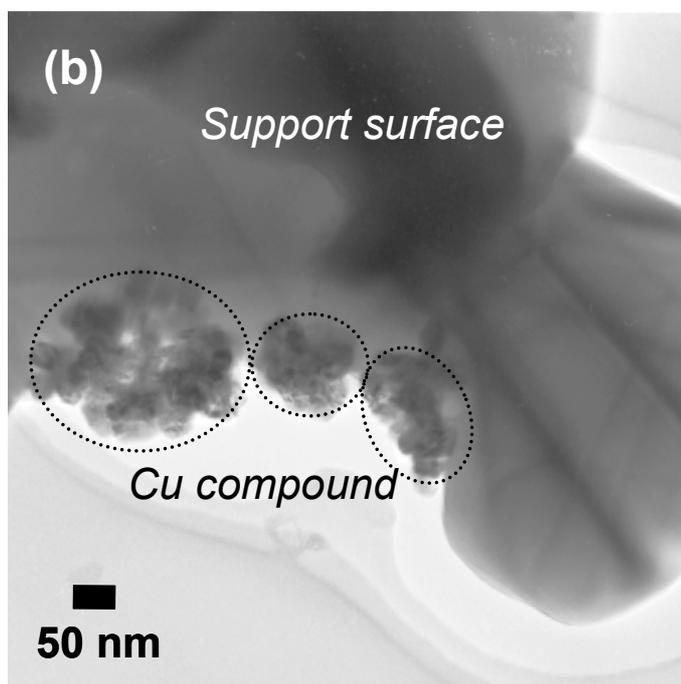
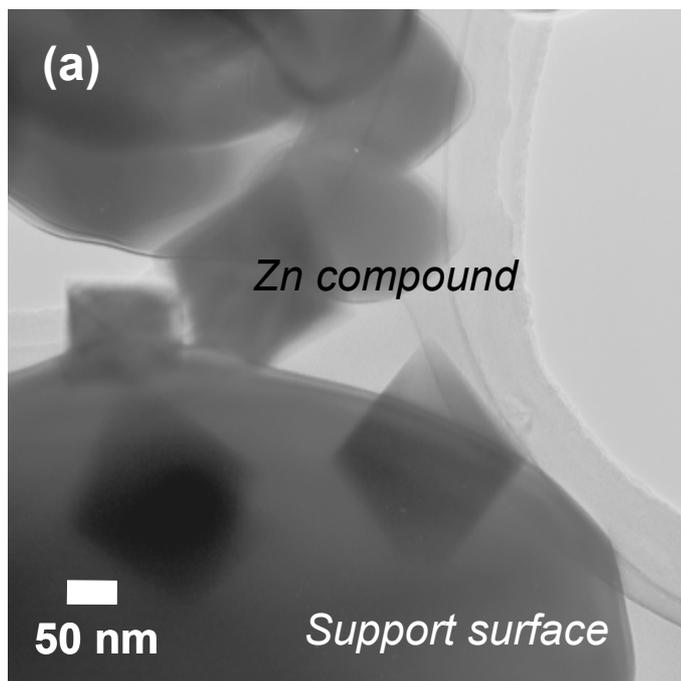


Fig.5-3. TEM images of products prepared in 673 K, 30 MPa with reaction time of 1 min; (a) zinc acetate and α -Al₂O₃, (b) copper acetate and α -Al₂O₃.

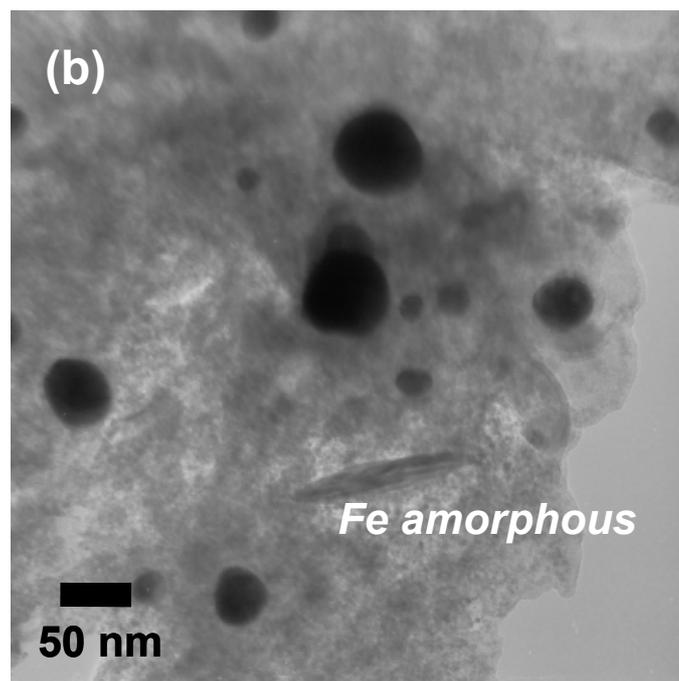
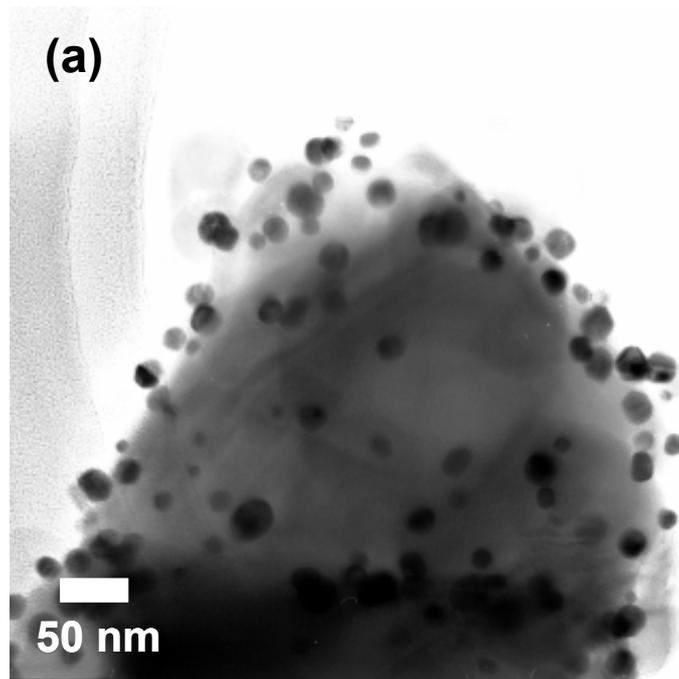


Fig.5-4. TEM images of deposited particles on α -Al₂O₃ prepared at 673 K, 30 MPa with reaction time of 1 min using metal chloride aq; (a) PtCl₂, (b)AuCl.

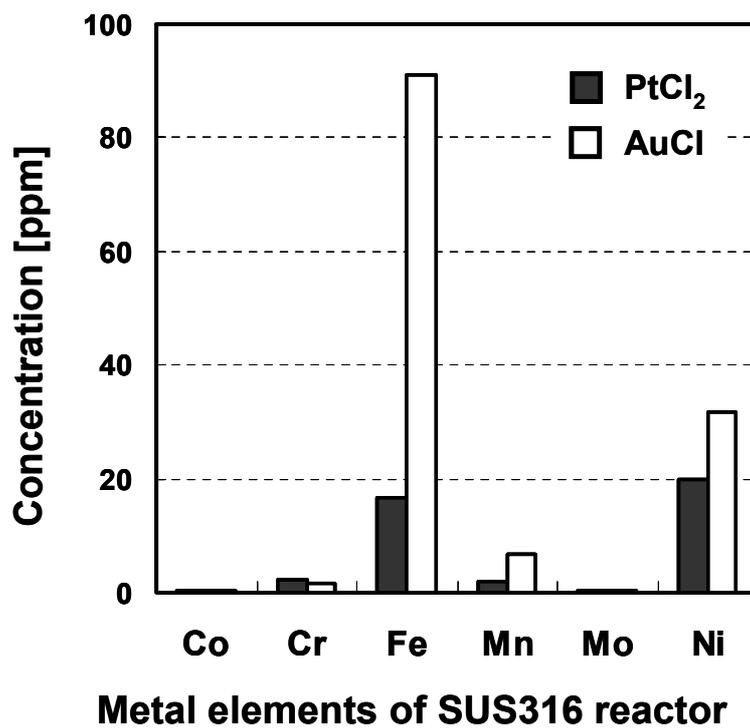


Fig.5-5. Concentration of eluted metal ions using metal chloride aq.

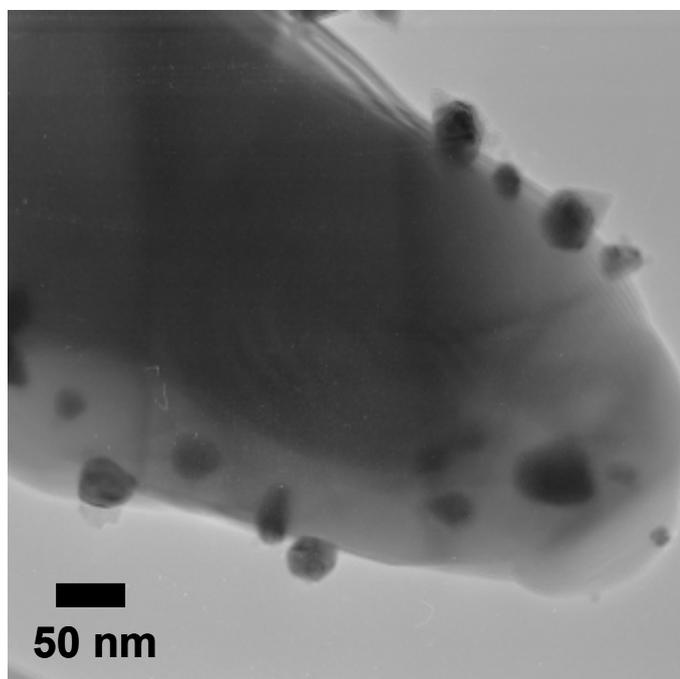


Fig.5-6. TEM images of deposited particles on α -Al₂O₃ prepared at 673 K, 30 MPa with reaction time of 1 min using diluted (10 mmol l⁻¹) AuCl aq.

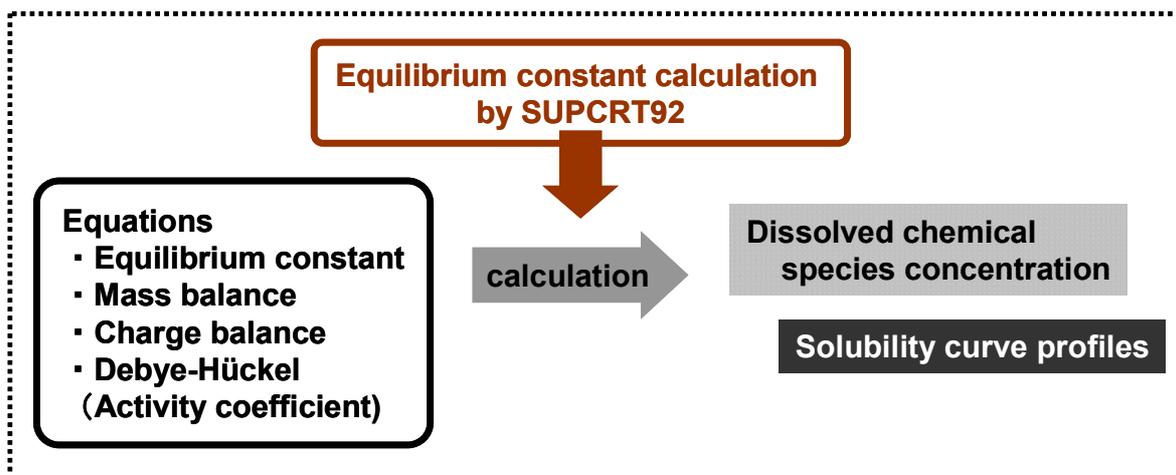


Fig.5-7. Procedure for drawing the solubility curve.

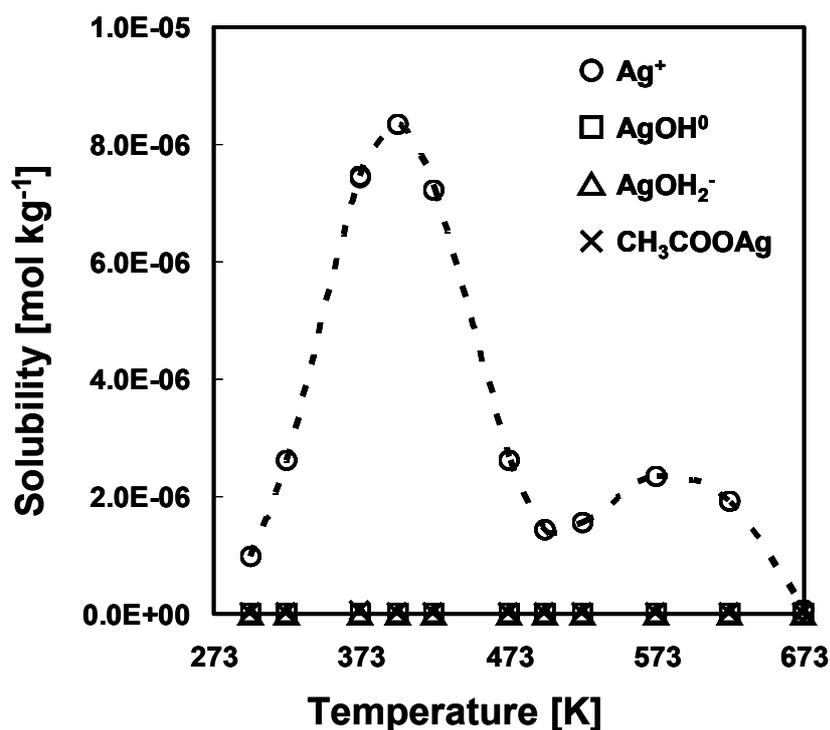


Fig.5-8. Solubility curve of Ag₂O originating in CH₃COOAg.

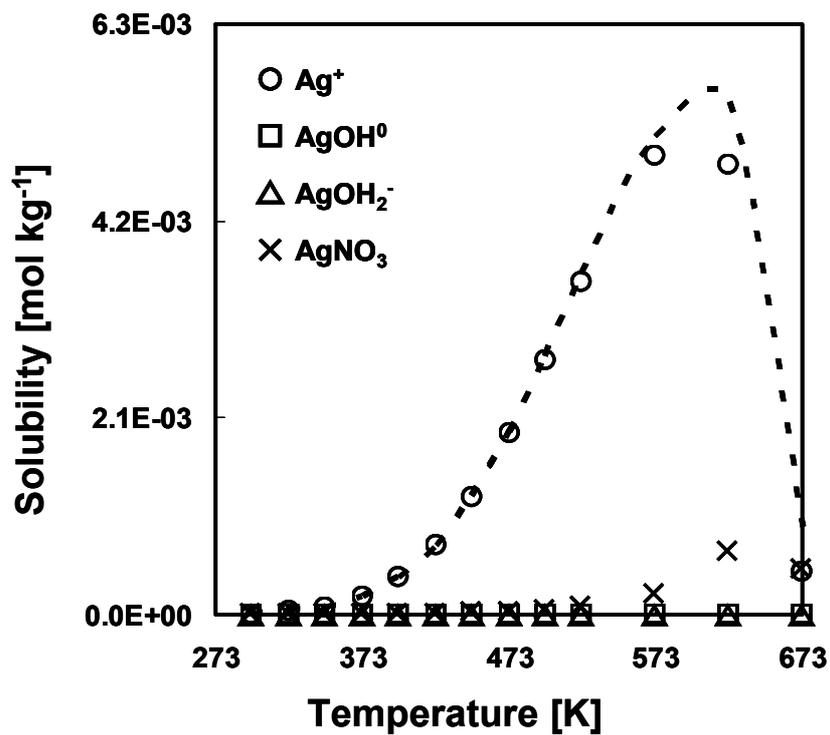


Fig.5-9. Solubility curve of Ag₂O originating in AgNO₃.

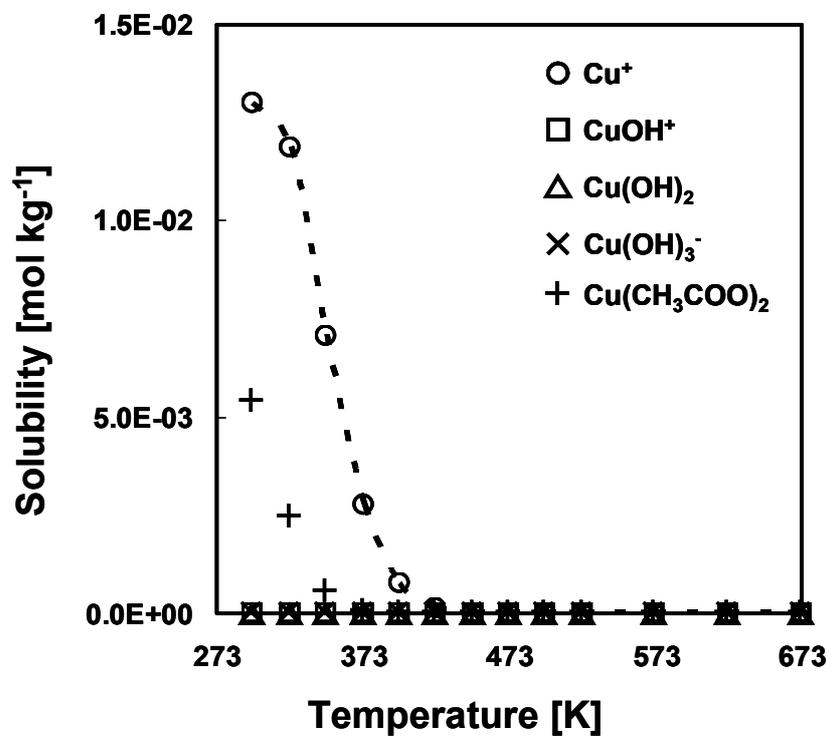


Fig.5-10. Solubility curve of CuO originating in Cu(CH₃COO)₂.

Table5-1. Thermodynamic data of silver oxide (I).

$\Delta_f G^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f H^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f S^\circ$ * J K ⁻¹ mol ⁻¹	$C_{p,m}$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹] $= a + b \times 10^{-3} \times T[K] + c \times 10^5 \times T[K]^{-2}$
			a b c
-11.2	-31.05	-66.61	55.48 29.46 0

*Standard entropy of formation $\Delta_f S^\circ$ derived from equation $\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T$

Table5-2. Calculated equilibrium constants under the condition of 298-673 K and 30 MPa.

Temperature T [K]	Pressure P [Pa]	Dielectric constant ϵ [-]	Ion products K_w	Equilibrium constant				
				K_1	K_2	K_3	K_4	K_5
298	3.0E+07	7.95E+01	1.30E-14	8.87E-07	1.19E-12	3.72E-54	1.14E-04	4.88E+00
323	3.0E+07	7.09E+01	6.69E-14	9.27E-06	4.86E-12	2.21E-50	7.69E-05	4.75E+00
348	3.0E+07	6.33E+01	2.44E-13	6.88E-05	1.48E-11	3.42E-47	3.90E-05	5.27E+00
373	3.0E+07	5.65E+01	6.87E-13	3.87E-04	3.59E-11	1.81E-44	1.48E-05	6.32E+00
398	3.0E+07	5.05E+01	1.57E-12	1.75E-03	7.31E-11	4.04E-42	4.15E-06	8.05E+00
423	3.0E+07	4.51E+01	3.02E-12	6.55E-03	1.30E-10	4.41E-40	8.56E-07	1.07E+01
448	3.0E+07	4.03E+01	5.01E-12	2.11E-02	2.07E-10	2.64E-38	1.28E-07	1.48E+01
473	3.0E+07	3.59E+01	7.27E-12	5.95E-02	3.01E-10	9.53E-37	1.33E-08	2.13E+01
498	3.0E+07	3.20E+01	9.26E-12	1.51E-01	4.08E-10	2.21E-35	9.30E-10	3.19E+01
523	3.0E+07	2.83E+01	1.04E-11	3.46E-01	5.22E-10	3.49E-34	4.03E-11	4.99E+01
573	3.0E+07	2.18E+01	8.32E-12	1.44E+00	7.50E-10	3.06E-32	1.02E-14	1.49E+02
623	3.0E+07	1.55E+01	2.53E-12	4.55E+00	9.84E-10	6.18E-31	1.40E-20	8.00E+02
673	3.0E+07	5.93E+00	1.59E-15	1.34E+01	1.03E-09	4.08E-31	1.62E-42	6.79E+04

Table5-3. Solubility of dissolving chemical species in silver acetate aq.

Dissolving chemical species	Temperature [K]					
	298	323	373	398	423	473
Ag ⁺	9.71E-07	2.59E-06	7.43E-06	8.32E-06	7.21E-06	2.60E-06
AgOH ^o	1.17E-15	1.53E-14	7.22E-13	3.11E-12	1.06E-11	7.38E-11
Ag(OH) ₂ ⁻	4.37E-66	4.11E-61	3.55E-53	6.40E-50	5.32E-47	6.64E-42
CH ₃ COO-	1.03E-03	8.54E-04	3.85E-04	2.07E-04	9.63E-05	1.26E-05
CH ₃ COOH	8.97E-03	9.15E-03	9.61E-03	9.79E-03	9.90E-03	9.99E-03
CH ₃ COOAg	4.71E-09	1.02E-08	1.77E-08	1.37E-08	7.35E-09	6.92E-10
H ⁺	1.03E-03	8.52E-04	3.78E-04	1.99E-04	8.91E-05	1.06E-05
OH ⁻	1.36E-11	8.40E-11	1.90E-09	8.15E-09	3.47E-08	6.88E-07
Ag ₂ O Solubility	9.76E-07	2.60E-06	7.45E-06	8.34E-06	7.22E-06	2.60E-06

Dissolving chemical species	Temperature [K]				
	498	523	573	623	673
Ag ⁺	1.42E-06	1.54E-06	2.34E-06	1.92E-06	6.77E-08
AgOH ^o	1.59E-10	3.08E-10	9.02E-10	2.10E-09	3.79E-09
Ag(OH) ₂ ⁻	9.62E-40	4.13E-38	1.42E-35	1.45E-33	8.37E-32
CH ₃ COO-	2.54E-06	1.55E-07	5.25E-11	1.56E-16	8.76E-37
CH ₃ COOH	1.00E-02	1.00E-02	1.00E-02	1.00E-02	1.00E-02
CH ₃ COOAg	1.15E-10	1.18E-11	1.82E-14	-1.56E-16	-8.76E-37
H ⁺	3.66E-06	2.61E-06	1.95E-06	9.01E-07	1.85E-08
OH ⁻	2.54E-06	3.99E-06	4.29E-06	2.82E-06	8.61E-08
Ag ₂ O Solubility	1.42E-06	1.54E-06	2.34E-06	1.92E-06	7.14E-08

Table5-4. Solubility of dissolving chemical species in silver nitrate aq.

Dissolving chemical species	Temperature [K]							
	298	323	348	373	398	423	448	
Ag ⁺	9.41E-06	3.03E-05	8.21E-05	1.93E-04	4.00E-04	7.44E-04	1.25E-03	
AgOH ⁰	1.25E-15	1.65E-14	1.36E-13	7.86E-13	3.40E-12	1.17E-11	3.34E-11	
Ag(OH) ₂ ⁻	5.19E-67	4.07E-62	5.23E-58	1.62E-54	1.60E-51	6.24E-49	1.14E-46	
NO ₃ ⁻	1.00E-02	9.99E-03	9.99E-03	9.98E-03	9.96E-03	9.93E-03	9.89E-03	
HNO ₃	3.91E-06	7.04E-06	1.25E-05	2.17E-05	3.69E-05	6.08E-05	9.76E-05	
AgNO ₃	4.31E-08	1.36E-07	3.89E-07	1.01E-06	2.45E-06	5.46E-06	1.14E-05	
H ⁺	9.99E-03	9.96E-03	9.90E-03	9.78E-03	9.56E-03	9.19E-03	8.64E-03	
OH ⁻	1.61E-12	8.32E-12	3.05E-11	8.69E-11	2.03E-10	4.07E-10	7.18E-10	
Ag ₂ O Solubility	9.45E-06	3.05E-05	8.25E-05	1.94E-04	4.02E-04	7.49E-04	1.26E-03	

Dissolving chemical species	Temperature [K]							
	473	498	523	573	623	673		
Ag ⁺	1.93E-03	2.72E-03	3.55E-03	4.89E-03	4.80E-03	4.52E-04		Ag ⁺
AgOH ⁰	8.17E-11	1.76E-10	3.41E-10	9.96E-10	2.30E-09	3.89E-09		AgOH ⁰
Ag(OH) ₂ ⁻	1.10E-44	6.18E-43	2.19E-41	8.28E-39	6.91E-37	1.32E-35		Ag(OH) ₂ ⁻
NO ₃ ⁻	9.83E-03	9.73E-03	9.58E-03	8.97E-03	7.05E-03	5.76E-04		NO ₃ ⁻
HNO ₃	1.52E-04	2.33E-04	3.51E-04	8.15E-04	2.29E-03	8.94E-03		HNO ₃
AgNO ₃	2.23E-05	4.13E-05	7.34E-05	2.17E-04	6.62E-04	4.83E-04		AgNO ₃
H ⁺	7.90E-03	7.01E-03	6.03E-03	4.08E-03	2.25E-03	1.23E-04		H ⁺
OH ⁻	1.14E-09	1.63E-09	2.12E-09	2.50E-09	1.35E-09	1.36E-11		OH ⁻
Ag ₂ O Solubility	1.95E-03	2.76E-03	3.62E-03	5.11E-03	5.46E-03	9.36E-04		Ag ₂ O Solubility

Table 5-5. Solubility of dissolving chemical species in copper acetate (II) aq.

Dissolving chemical species	Temperature [K]						
	298	323	348	373	398	423	448
Cu^{2+}	1.30E-02	1.19E-02	7.07E-03	2.75E-03	7.78E-04	1.59E-04	1.91E-05
CuOH^+	1.22E-05	1.75E-05	1.89E-05	1.56E-05	1.06E-05	5.95E-06	2.52E-06
Cu(OH)_2	-2.87E-51	-1.72E-48	3.74E-46	1.87E-43	1.96E-41	9.70E-40	2.81E-38
Cu(OH)_3	5.62E-57	1.92E-53	2.07E-50	9.49E-48	2.23E-45	3.16E-43	3.34E-41
CH_3COO^-	1.30E-02	1.19E-02	7.17E-03	2.86E-03	8.83E-04	2.38E-04	6.26E-05
CH_3COOH	1.58E-03	5.65E-03	1.23E-02	1.71E-02	1.91E-02	1.98E-02	1.99E-02
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	5.40E-03	2.43E-03	5.27E-04	4.63E-05	2.21E-06	6.70E-08	1.31E-09
CuO	-8.40E-03	-4.31E-03	2.38E-03	7.19E-03	9.21E-03	9.84E-03	9.98E-03
H^+	1.66E-05	4.33E-05	7.69E-05	9.67E-05	9.45E-05	7.30E-05	4.11E-05
OH^-	1.12E-09	2.18E-09	4.19E-09	8.52E-09	1.84E-08	4.35E-08	1.25E-07
CuO Solubility	1.30E-02	1.19E-02	7.09E-03	2.76E-03	7.89E-04	1.65E-04	2.16E-05

Temperature [K]						
473	498	523	573	623	673	
1.15E-06	5.60E-08	1.08E-08	2.01E-09	1.47E-10	1.67E-11	
7.38E-07	1.91E-07	9.66E-08	5.32E-08	1.75E-08	3.10E-09	
5.34E-37	7.14E-36	7.01E-35	2.96E-33	4.05E-32	4.61E-33	
3.11E-39	2.14E-37	5.18E-36	5.28E-34	2.51E-32	2.43E-30	
1.71E-05	3.61E-06	2.45E-07	7.14E-11	1.77E-16	8.44E-37	
2.00E-02	2.00E-02	2.00E-02	2.00E-02	2.00E-02	2.00E-02	
1.56E-11	1.01E-13	3.06E-16	1.31E-12	3.14E-33	3.27E-73	
1.00E-02	1.00E-02	1.00E-02	1.00E-02	1.00E-02	1.00E-02	
1.57E-05	5.17E-06	3.30E-06	2.86E-06	1.58E-06	3.83E-08	
4.69E-07	1.80E-06	3.16E-06	2.92E-06	1.60E-06	4.15E-08	
1.89E-06	2.47E-07	1.07E-07	5.52E-08	1.76E-08	3.12E-09	

Table5-6. Deposition state of metal species investigated in this work.

Metal species	Counter ion species	Deposition state Support: α-Al₂O₃
Ag⁺	CH₃COO⁻	Deposition of Ag particles
	NO₃⁻	No particle production
Pt²⁺	Cl⁻	Deposition of Pt particles
Au⁺	Cl⁻	Deposition of Au particles
Cu²⁺	CH₃COO⁻	Cu compound particles in bulk phase
	NO₃⁻	No particle production
Zn²⁺	CH₃COO⁻	Zn compound particles in bulk phase

第6章 多孔質材料への微粒子担持

本章では、超臨界水含浸法の触媒調製法への適用を見据えて多孔質材料である活性炭への微粒子担持を試みた。超臨界水含浸法による試料調製とその分析について記した後、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体との担持性の違いについて定量的に比較する。また、担体の内部表面に担持する粒子の評価手法についても検討を行う。

6-1. 活性炭の特徴と物性

6-1-1. 活性炭の構造

ダイヤモンドを除いて炭素は、基本的には多環芳香族分子の集合体である。その集合形式の違いにより炭素に多様性が生まれる。多環芳香族分子がある程度配向している場合には、高温処理によって巨大多環芳香族平面分子に成長、さらには高度に積層して黒鉛となる。反対に積層の程度が低く、配向していない場合はかなり乱れた構造を形成する。Franklinは、前者を易黒鉛化性炭素、後者を難黒鉛化性炭素に区分し、Fig.6-1に示すような結晶子の配向モデルを提案した¹⁷⁴。活性炭は、植物質や石炭などを炭化して生成する難黒鉛化性炭素を賦活*することで得られる。Lafdi *et al.*は、ヤシ殻活性炭のTEM観察から、活性炭が規則正しい構造を持つ黒鉛微結晶の集合体ではなく、かなり曲がりくねった複雑な構造をもつ積層多環芳香族分子より成り立っていることを示した。さらに酸化が進むと積層する編み目分子も少なくなり、その大きさや積層具合も低下する¹⁷⁵。このTEM像や既往の分析結果をもとに描かれた活性炭の分子レベル構造をFig.6-2¹⁷⁶に示した。図では、2,3 nm程度の大きさ¹⁷⁷の宿業多環芳香族網目分子が2-4層積層して複雑に曲がりくねっている。活性炭の細孔には、図中の面状に広がる多環芳香族分子の積層体同士の間隙やその積層体が曲がってできた空隙などがある。この中で2 nm以下の厚さのものがマイクロ細孔に相当する。一方、分子間の積層間隔は、約0.34 nmと小さい上に π 電子雲が存在するため、細孔とはなり得ない。よって、活性炭のマイクロ細孔は多環芳香族分子が壁となったスリット状のものであり、活性炭はFig.2-1に示すような一般的な細孔の形状を持っていない。

*賦活とは、炭素と水蒸気や二酸化炭素、また薬品を含浸させ熱処理することで炭素

の細孔構造を発達させ多孔性を付与する過程を言う。

6-1-2. 活性炭の物性

活性炭の最大の特徴はその大きな表面積にある。スリット状のマイクロ孔が無数存在することによるものである。また活性炭にはマイクロ孔だけではなく、メソ孔やマクロ孔に至る種々の細孔が存在することも特徴の一つである。このような多次元的な多孔性とともに疎水性であることや表面に酸性基あるいは塩基性基を持ち得ること、電子授受能があることなど他にも多くの特性を有している。疎水性は、多孔性に由来する特性であると言えるが、表面の酸・塩基性や電子授受能については構造から説明することはできない。実際の活性炭は 3-13%程度の酸素を含有している。これらの酸素は活性炭表面に含酸素官能基として存在しており、酸・塩基性や電子授受能に寄与している。これらの特異な表面化学構造に加え、耐薬品性に優れている点から吸着剤を中心とする幅広い用途を持つ。

活性炭への吸着は主にファンデルワールス力に基づく物理吸着であるが、表面に化学的処理を施すことで吸着選択性を向上させることも可能となる。そのため、多種の物質を活性炭の表面に安定に担持することができる担体としての用途も多い。高分散を実現するためには活性炭表面の化学特性を知る必要があり、また適切な表面処理も必要となる^{178,179}。本節まで扱った活性炭の知見の詳細については参考文献にて紹介した専門書を参考にされたい^{176,180}。

6-2. 試料の調製及びその分析

6-2-1. 活性炭 NORIT[®] SX II の仕様

活性炭は NORIT[®] SX II を用いた。Table6-1 に和光純薬より提供された NORIT[®] SX II のデータシートを添付する。NORIT[®] SX II (以降、活性炭と省略する)の平均細孔径及び細孔径分布は、BET 及び水銀圧入法により求めた。マイクロ孔径を対象とする BET により、平均細孔径は 0.50 nm と実測された。また、BET 式により比表面積は 747.6 m² g⁻¹、細孔容積は 171.7 ml g⁻¹と求められた。一方、メソからマクロサイズの平均細孔径はポロシメーター(水銀圧入法)により 33.4 nm と実測された。細孔

径分布(a)マイクロ孔, (b)マクロ孔は Fig.6-3 に示した. 次に BET 測定で得られた脱吸着等温線を Fig.6-4 に示す. 本資料は, BDDT 分類のIV型に分類され, メソやマクロ孔を有する多孔性材料であることが推測される. ヒステリシスループも確認でき, その形状から細孔形状は円筒もしくは円錐形であることが推測される. NORIT[®] SX II は水蒸気賦活によるピート炭(酸処理済み)であり, 同じ植物系のヤシ殻炭のように導入孔の孔壁にメソ孔, さらにそのメソ孔の内壁にマイクロ孔やサブマイクロ孔が開口している(Fig.6-5¹⁸¹)と考えられる.

6-2-2. 調製試料の分析

以下に詳細な実験条件を示す. 以降の活性炭担体を用いた場合の標準実験条件と定義する.

出発物質: 0.01 mol l⁻¹ 酢酸銀水溶液及び活性炭(酢酸銀水溶液の 1 wt.%を添加).
反応条件: 673 K, 30 MPa, 1 min.

Fig.6-6 に標準実験条件により調製した試料の(a)TEM 像と(b)粒度分布(α -Al₂O₃ 担体との比較)を示す. TEM 像から反応時間 1 min で粒子が担体表面へ均一に担持できることが確認でき, 粒度分布からそれらの粒子が 30 nm 前後であることが示された. Fig.6-7 に示す担持粒子の電子回折像から(111)面の面間隔 d_{111} は 2.373 Å と計算され, 酸化銀ではなく銀の ASTM カードの面間隔 $d_{ref,111}=2.359$ Å と最も近いことが確認され, 銀であると判断した.

また, 固体試料中には担持されていないバルク相の粒子も確認された. Fig.6-8 にバルク粒子の TEM 像を示す. 担持粒子に比べてバルク粒子は極めて大きく, 形状も完全な球形ではないことが確認された. 一方, その組成は担持粒子と同様, 酸化物ではなく金属の銀であることが EDS 分析により示された.

6-2-3. 超臨界水中における活性炭の挙動

超臨界水中における活性炭の挙動として, そのガス化反応や酸化反応についての報告がこれまでになされている. Matsumura *et al.* は, 反応によらず水素 64%, 二酸化炭素 33%, メタン 2%, 一酸化炭素 1%の内訳(モル比)で気体が生成するとしてい

る¹⁸²。超臨界水中において、活性炭は水と反応して一酸化炭素と水素を生成し、更に水性ガスシフト反応により一酸化炭素は、二酸化炭素と水素を生成する。Sugiyama *et al.*は超臨界水中において連続的に酸素を供給することで、活性炭粒子の大きさが、その形状を保ちながらほぼ直線的に 10^{-6} m s^{-1} 程度の速度で減少することを示した¹⁸³。Nunoura *et al.*はフェノールの超臨界水酸化反応において活性炭の燃焼速度が約 0.8 mg s^{-1} と報告している¹⁸⁴。他にも、活性炭が超臨界水中で有機物を水素化ガス化する反応における触媒として用いられた報告などがある¹⁸⁵。

本実験系においても反応前後における活性炭の構造変化について確認した。0.01 mol l⁻¹ 酢酸水溶液と活性炭(酢酸水溶液の 3 wt.%分)を反応条件 673 K, 30 MPa のもとで 1 min 反応させた。反応後の活性炭試料は BET 測定により比表面積と細孔容積を求めた。その結果、比表面積は $613.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (約 18%低下)、細孔容積は 141 ml g^{-1} (約 18%低下)と求められた。さらに、Fig.6-9 に反応前後の活性炭の脱吸着等温線を示す。反応後の等温線に僅かな低下は見られるが、ヒステリシスループの型には変化が見られない。これらのことから、細孔構造や分布に大きな変化は生じていないと考察した。

6-2-4. 活性炭内部の担持粒子

活性炭は前述のように多次元的に細孔が分布している多孔性の無機材料である。細孔を持たない $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体は外部表面にのみ微粒子が担持されるが、活性炭の場合には外部表面に加えて内部表面への担持も期待される。しかし、X 線が試料を透過することで得られる透過電子顕微鏡(TEM)像からは、粒子が内部表面それとも外部表面のいずれに担持されているかを判別することは難しい。実際の観察時には、その焦点の合わせづらさやフレネルフリッジが生じないことから内部表面に担持している粒子を特定することができる。しかしながら、それはあくまで現場的・経験的なものであり、データとして図示するなどして提供することは困難である。

そこで、本研究では電子線の強度(スポットサイズ)を変えることにより粒子の位置(深度)を特定する手法を考案した。Fig.6-10(a)に示すように、電子線が試料に照射されると様々な信号を発生する¹³⁷。透過電子線もその一つで顕微鏡像として得ることで物質の内部構造を観察ができる。また、電子線が照射されて電子が原子内から弾き飛ばされて空となった電子軌道に電子が遷移する際の遷移前後の差に相当するエネルギーが特性 X 線と呼ばれる X 線として放出される。軌道間のエネルギー差

は原子の種類(元素)に固有であるため、試料中に含まれる元素を知ることができる。一般的に電子顕微鏡に付随するX線分析装置であるEDSは、電子線の照射で発生した多種類の特性X線を検出素子で変換して、そのエネルギーと発生回数を測定することで試料表面に含まれる元素とその含有量を決定する。このEDS分析は表面分析であり、平均的に数 μm の深さまでのX線情報が得られる(Fig.6-10(b))¹³⁷。加速電圧が高いほど、また試料の平均原子番号が低いほど特性X線の発生領域が広がる¹³⁹。この特性を生かして電子線強度の大小により信号発生の深さを変化させ、粒子が外部表面あるいは内部表面に担持しているかを特定した。

反応時間 10 min で調製した担持粒子のTEM像をFig.6-11(a)に示す。TEM像中の粒子は、観察中に焦点が合わせ難いことやフレネルフリッジが生じないことから内部表面へ担持していることが推測された。EDS分析は線(ライン)分析を用い、図中に示した破線の矢印方向に沿うようにして分析する。銀元素について線分析を行った結果、Fig.6-11(b)に示すように照射スポットを広げた(スポットサイズ:L)場合でのみ銀のピークが、粒子の球形を表すようにして検出された。それに対して、電子線の照射スポットを絞った(スポットサイズ:S)の場合にはピークが検出されていない。このことから、粒子は活性炭の外部表面ではなく、内部表面にあることが推測される。同様にして、同手法により幾つかの粒子を測定した結果、内部表面へ担持している粒子は20 nmより小さい傾向にあることが示唆された。また、長い反応時間で調製した試料に多く観察された。反応時間が及ぼす粒子への影響については「6-4. 反応時間が担持粒子に及ぼす影響」にて記す。

6-3. 細孔内拡散過程の評価

本項では、超臨界水含浸法における超臨界水の優位性について検討する。具体的には、超臨界水の高拡散性や低粘性が、微粒子の担持に対して十分に発揮されているか化学工学的に検証を行う。

6-3-1. 粒子内拡散とその理論

本検討の対象とする活性炭のように細孔構造を有する場合、拡散物質が細孔内の表面に到達する過程は3つの過程に分けて考えられる¹⁸⁶。第一過程は、担体粒

子の表面における流体境膜内の物質移動である。第二過程は粒子内拡散が主体で、細孔拡散と表面拡散に分類される。細孔拡散は、マクロ孔内を満たす流体を通じて分子拡散により移動し、ミクロ孔内を拡散する直列型の拡散である。一方、後者の表面拡散は、物理吸着した分子が表面濃度を減少させる方向に細孔内表面上を移動する拡散である。第三過程は、細孔表面への担持・吸着である。通常、第三過程は速く、総括的な速度は第一と第二過程によって決定される。ここで対象を本系に移したときに第一過程の流体境膜内の物質移動速度は、粘度や密度の関数であることから、超臨界水の優位性が十分に見込まれる。続く第二過程の粒子内拡散については、より慎重な議論が必要となる。

活性炭などの多孔性材料の粒子内拡散の評価は、その複雑な細孔構造が故に表式化が容易ではない。一般的には、理想的なモデルである毛細管内の拡散を補正することで粒内有効拡散を推算する方法が取られている。その推算に用いられる代表的なモデルに平行孔モデルがある。実際に細孔構造を模したランダム孔モデルも知られているが、活性炭など市販の吸着剤に対しては平行孔モデルの有用性が認められている¹⁴⁵。

平行孔モデルは、均一な孔径を持つ毛細管を想定し、拡散経路の屈曲を考慮する。直線距離 L よりも長い距離 L_e を拡散距離とすると拡散物質の成分 A の見かけの拡散速度 N_{As} 及び粒子内有効拡散係数 D_{eA} は流体中の拡散係数 D_N を用いて次式で記述される。

$$N_{As} = -D_{eA} \frac{dC_A}{dx} \quad (6-1)$$

$$D_{eA} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_N \quad (6-2)$$

式中の ε は空隙率[-]、 $\tau=(L_e/L)^2$ は屈曲係数[-]を表す。空隙率 ε [-]は、細孔が占める体積 $V_g=1/\rho_p-1/\rho_b=\varepsilon/\rho_p$ から求められる。

流体中の拡散係数 D_N は分子の熱運動の平均自由行程 λ_A [m]と細孔半径 r_e [m]との関係で拡散の支配的形式が異なってくる。平均自由行程 λ_A [m]は次式で得られる。

$$\lambda_A = 3.11 \times 10^{-24} \frac{T[K]}{P[MPa] \cdot \sigma[m]^2} \quad (6-3)$$

式中の T は温度[K]、 P は圧力[MPa]、 σ は分子の衝突直径[m]を表す。分子の衝突

直径 σ_i [Å]は以下の式より推算した. 式中の T_C は分子の臨界温度[K], P_C は臨界圧力[atm]を表す.

$$\sigma_i[\text{Å}] = 2.44 \left(\frac{T_C[\text{K}]}{P_C[\text{atm}]} \right)^{1/3} \quad (6-4)$$

$r_e \gg \lambda_A$ の場合は, 細孔内で通常の分子拡散(分子の熱運動に基づき, 分子の濃度の高いところから低いところへ分子が移動する現象)が生じていると考えられるので, Chapman-Enskog 式¹⁸⁷ から求められる分子拡散係数 D_{AB} [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]を D_N として用いる¹⁸⁸.

$$D_{AB}[\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] = \frac{0.001858 \cdot T[\text{K}]^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P[\text{atm}] \cdot \sigma_{AB}[\text{atm}]^2 \cdot \Omega} \quad (6-5)$$

上式中の, M_A 及び M_B は拡散分子及び媒体相分子の分子量 [kg mol^{-1}], $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$ は両分子の衝突直径[Å], $\Omega = k_B T / \varepsilon_{AB}$ の関数で求められる. ここで Boltzman 定数 k_B , 2 分子間の極大引力エネルギー ε_{AB} [J]である. σ_{AB} , ε_{AB} は A, B 成分の σ_i , ε_i の値より次式により計算する^{189,190}.

$$\sigma_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right) \quad (6-6)$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A + \varepsilon_B} \quad (6-7)$$

また, ε_i ($i=A, B$) の値は, 次の諸式から推算した.

$$\varepsilon_i = 0.777 T_C \cdot k_B \quad (6-8)$$

$r_e < \lambda_A$ の場合は, 拡散分子が細孔壁との衝突を主とする Knudsen 拡散の形式をとる. Knudsen 拡散領域における拡散係数 D_{KA} は Knudsen 拡散係数 [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]は次式で求められる.

$$D_{KA}[\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] = 9700 \cdot r_e[\text{cm}] \sqrt{\frac{T[\text{K}]}{M_A[\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]}} \quad (6-9)$$

$$\left(D_{KA} [m^2 \cdot s^{-1}] = 3.067 \cdot r_e [m] \sqrt{\frac{T [K]}{M_A [kg \cdot mol^{-1}]}} \right) \quad (6-10)$$

遷移領域における拡散係数 D_N は次の Bosanquit 式から計算できる。

$$\frac{1}{D_N} = \frac{1}{D_{KA}} + \frac{1}{D_{AB}} \quad (6-11)$$

本式は遷移域のみならず全領域の拡散係数の一般式として用いられる。

ここで対象となる担体を活性炭に戻す。活性炭は、先述のようにミクロ孔の間隙からなるマクロ孔の 2 次元的な細孔構造を有している。拡散物質の分子は担体表面からマクロ孔に入り、拡散していきマイクロ孔で担持・吸着する。一般にマイクロ孔における担持・吸着は非常に速く、マクロ孔拡散が拡散速度を支配する。従って、活性炭ではマイクロ孔の寄与を無視して、マクロ孔の平均細孔径と細孔率を用いて有効拡散係数を推算すればよい¹⁴⁵。今回対象としたマクロ細孔内拡散では細孔拡散が支配的となるため、表面拡散は無視した¹⁴⁷。

求めた有効拡散係数 D_N から、さらに Thiele 数 $\varphi[-]$ を求め、細孔内拡散過程における律速状態を判断する。無次元数 Thiele 数 φ は、触媒粒子内における反応速度と拡散速度の比を表す。反応速度が拡散速度に比べて小さいときには φ は小さくなり、反応成分の濃度分布は担体内部までほぼ一様になる(反応律速)。反対に反応速度が拡散速度に比べて大きいときには φ は大きくなり、反応成分の濃度は担体外部表面近傍で急激に低下する(拡散律速)。

$\varphi < 0.1 \dots \dots$ 反応律速

$\varphi \gg 5 \dots \dots$ 拡散律速

触媒が細孔を持つ球形の粒子で、尚且つ触媒反応が一次反応の場合に Thiele 数 φ は、次式で定義される¹⁹¹。

$$\varphi[-] = \frac{R [m]}{3} \sqrt{\frac{k_1 [m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}] \cdot \rho_p [kg \cdot m^{-3}]}{D_{eA} [m^2 \cdot s^{-1}]}} \quad (6-12)$$

ここで、 R は触媒半径[m]、 k_1 は反応速度定数[m³ kg⁻¹ s⁻¹]、 ρ_p は触媒密度[kg m⁻³]、 D_{eA} は有効拡散係数[m² s⁻¹]を表す。触媒半径 R 及び触媒密度 ρ_p は NORIT® SX II

に添付されたデータシート¹⁹²の数値を用いた。反応速度定数 k_1 は、既往の硝酸アルミニウムを原料としたベーマイトの超臨界水熱合成の研究¹⁵⁹に習い、本系でも酢酸銀の一次反応であると仮定して算出する。一次反応を仮定した場合、反応速度定数 k_1 と転化率 $X[-]$ 、反応時間 $t[s]$ には以下の関係が成り立つ。

$$\ln(1-X) = -k_1 \cdot t \quad (6-13)$$

さらに、触媒外表面の濃度 C_{As} を基準にした無次元濃度 C_A/C_{As} は、 φ を用いて次式(6-14)で表される。式中の ξ は $r_e/2R$ を表す。

$$\frac{C_A}{C_{As}} = \frac{\sinh(3\varphi\xi)}{\xi \sinh(3\varphi)} \quad (6-14)$$

6-3-2. 細孔内拡散係数の算出とその評価

ここまで述べた理論は、低圧における気相反応であり、必ずしも超臨界領域に適応していない。特にマクロやメソ孔内の分子拡散は超臨界水の効果を加味する必要が十分にある。そこで分子拡散係数については低圧気相における拡散係数に加え、超臨界水中での酢酸銀の相互拡散係数 D_{scAB} を求めた。超臨界水の自己拡散係数 D_{scm} を式(6-12)¹⁹³より求めた後に相互拡散係数 D_{scAB} を導く¹⁹⁴。式(6-15)中の $\rho[g \cdot m^{-3}]$ は水の密度を表す。

$$\rho[g \cdot m^{-3}] \cdot D_{scm}[m^2 \cdot s^{-1}] = 2.24 \times 10^{-6} T^{0.763} \quad (6-15)$$

ここで、相互拡散係数 D_m を導くためには一般的にStokes-Einstein式(6-16)が用いられるが、本式は必ずしも超臨界領域に対応していない。

$$D_m = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \sigma_A \cdot \eta} \quad (6-16)$$

そこで、Stokes-Einstein式の相互拡散係数 D_m が拡散分子の分子半径 σ_A にのみ影響を受ける(溶媒の粘度 η など、いずれも溶媒固有の定数)ことから、 $D_{scAB}/D_{scm} = \sigma_{H_2O}/\sigma_{CH_3COOAg}$ の関係性を導き相互拡散係数 D_{scAB} を求めた¹⁹⁴。

Table 6-2 に用いた物性値, 各定数ならびに推算値を示す. 酢酸銀の推算値は算出が困難であったため, 便宜的に酢酸で代用した. 続いて, 細孔径 r_e に対して求めた有効拡散係数 D_N , Thiele 数 ϕ を Table 6-3 に示す. 転化率 X は反応後の溶液中の銀イオン濃度を ICP にて分析することで算出した. 反応時間 t に対して $\ln(1-X)$ をプロット (Fig.6-12) し, 近似直線の傾きから反応速度定数 $k_1=0.0062[\text{s}^{-1}]$ と求めた. 酢酸銀 (酢酸) の平均自由行程は 0.25 nm と推算され, 実測された平均メソ孔径 33.4 nm より著しく小さいことが確認された. つまり, 粒子が担持されるメソ孔領域では, Knudsen 拡散の影響が十分に小さく, 分子拡散が支配的である. Thiele 数 ϕ は, 活性炭のメソ孔 (細孔径 2 nm) 以上において反応律速である値を示し, Fig.6-13 に示す活性炭粒子内の酢酸銀濃度の分布からも, 酢酸銀が担体内部にまで一様に行き届いていることが確認できる. このことから, 用いた活性炭のメソおよびマクロ孔領域では, 超臨界水の高拡散性が十分に発揮されていることが化学工学的に示された.

6-4. 反応時間が担持粒子に及ぼす影響

「6-2-4. 活性炭内部の担持粒子」では, 活性炭の内部表面へ担持している粒子は 20 nm より小さく, また, それらの粒子が長い反応時間で調製した試料に多く観察される傾向にあったことを述べた. 本節では反応時間が担持粒子に及ぼす影響について考察する.

6-4-1. 反応時間の効果

673 K, 30 MPa の超臨界条件の下で反応時間 10 min で調製した試料の TEM 像 (Fig.6-11(a)より低倍で撮影) と粒度分布を Fig.6-14(a),(b)に示す. 活性炭では, 反応時間の経過に伴い担持粒子の平均径が小さくなる傾向が確認され, アルミナ担体の場合の関係とは逆の傾向を示した. [反応時間をさらに細かく区切り, 比較した粒度分布 (Fig.6-15) からは, 反応時間の延長と共に粒子径が減少している様子が鮮明に現れている.] アルミナ担体を用いた場合に見られた反応時間の経過と共に担持粒子の平均径が増加する現象は, 粒子同士の凝集 (融合) 効果であると明らかにした (「3-2-3. 反応時間」参照). ここで, 反応器の内部温度と残存する銀イオン濃度の時間変化を Fig.6-16 に示す. 反応時間 1 min 以後も銀イオンが消費されていることが

確認でき、活性炭を担体として用いた場合には原料を消費しながらも担持粒子の平均径は小さくなる傾向にある。要因としては、炭素材料であることに由来する化学的要因と、多孔性であることに由来する物理的要因が考察される。次項では、新たに第三の担体として非多孔性の炭素材料を用いることで活性炭において担持粒子の凝集(融合)が抑制された要因を特定する。

6-4-2. グラファイト担体への微粒子担持

本項では、活性炭による担持粒子の凝集(融合)抑制効果の要因について検討する。多孔性の炭素材料である活性炭と非多孔性アルミナの直接的な比較を避け、新たに非多孔性の炭素材料であるグラファイトを担体として用いた。

(a) グラファイトの仕様

本研究で用いるグラファイトの比表面積は $5.52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、細孔容積は 1.27 ml g^{-1} と BET 測定により求められた。Fig.6-17 に示す脱吸着等温線は、BDDT 分類のⅢ型に分類される。Ⅲ型は、疎水性表面相互作用により多分子層吸着が起こる場合に得られ、グラファイト表面や表面を疎水化した非多孔性金属酸化物への水蒸気吸着に代表される。

(b) 反応時間がグラファイト表面上の担持粒子に及ぼす影響

試料は、 0.01 mol l^{-1} 酢酸銀水溶液及び活性炭(酢酸銀水溶液の 2 wt.%を添加)を用いて反応条件 673 K, 30 MPa のもとで 1 min もしくは 10 min 反応させることで調製した。Fig.6-18 に上記の条件で調製した試料の TEM 像(a) 1 min, (b) 10 min を示す。担持粒子は球形で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ や活性炭の場合と同様に金属の銀であることが確認された。続いて、Fig.6-19 にて両者の担持粒子の粒度分布を比較する。反応時間が長いほど粒子径が増大している様子が確認できる。グラファイト担体を用いた場合には、同じく非多孔性材料である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体を用いた場合と同傾向を示したことから、グラファイトも同様に凝集(融合)効果による粒子の肥大(「3-2-3. 反応時間」参照)が平均粒子径を増大させる要因であると考察した。よって、活性炭における反応時間と平均粒子径の関係性は、化学的要因(炭素材料であることに由来)ではなく、物理的要因(多孔性であることに由来)であると考察され、また、同時にアルミナと活性炭を比較することの妥当性が示された。

このとき、両担体で確認された反応時間と平均粒子径の関係性の違いについては細孔の有無が大きく関与していると考察した。本実験系において反応時間 1 min 以降は恒温過程であり、粒子の成長が生成より支配的となる。そのため、非多孔性材料表面の粒子の数は減少し、平均径は増大する。多孔性材料では、外表面よりも内表面(細孔内)の表面積が大きいことから、後者の粒子数及び平均径の増減がより寄与する。細孔内では、細孔によって粒子の大きさが制限されるため、粒子の生成が起こりやすい。そのため、粒子の数が増大して平均径は減少し、非多孔性材料と逆の傾向を示したと推察される。つまり、速度論的に言い換えれば、内表面と外表面では核生成速度と成長速度の大小が逆転しているため、反応時間と平均粒子径の関係性も多孔性材料と非多孔性材料で逆転したと説明される。

6-5. 担体種による担持性の違い

6-5-1. 担持量の比較

本研究では担体として α - Al_2O_3 、活性炭、グラファイトの3種類を用いた。本項では、それら3種類の担体の表面に担持された銀粒子を定量的に比較する。粒子当りの占有面積 $[\text{nm}^2]$ を算出することで比較・検討を行う。本検討では、標準実験条件下で調製した試料であるAg/1 wt.%活性炭(「6-2-2. 調製試料の分析」)、Ag/2 wt.% α - Al_2O_3 (「3-1. 試料の調製及び分析」)、Ag/2 wt.%グラファイトを対象とした。担持された銀は、前述の知見をもとに 0.01 mol l^{-1} 硝酸を用いて、673 K, 30 MPaの超臨界条件下で10 min間反応させることで銀を選択的に溶かした。

具体的に、溶出銀イオン量 $[\text{ppm}]$ から粒子当りの占有面積 $[\text{nm}^2]$ の算出に至るまで順を追って記述する。まず、溶出銀イオン量はICPにて測定する。溶出銀イオン量は酢酸銀の封入量 $[\text{g}]$ と銀の密度 $10490 [\text{kg m}^{-3}]$ から担持銀粒子の総体積 $[\text{m}^3]$ へと換算する。その担持銀粒子の総体積と粒子1個当りの体積 $[\text{m}^3]$ から担持銀粒子の総数 $[-]$ を算出する。粒子1個当りの体積は、粒子が半球形であると仮定して算出した¹⁹⁵。担持された銀の平均粒子径は、Fig.6-20に示す3担体種上の担持粒子を比較した粒度分布より各々求めた。粒子当りの占有面積は担持粒子数の総数と担体の表面積 $[\text{m}^2]$ から求めた。Table6-4に示す計算結果から、担持銀粒子の総数は多孔性材料である活性炭と、非多孔性材料である α - Al_2O_3 及びグラファイトとでは顕著な差が見ら

れなかった。このことは、本手法が、炭素に由来する活性炭やグラファイト表面の疎水性に対しても粒子担持が可能であることを示している。

その一方で、残存銀イオン濃度の時間変化は、細孔の存在有無により異なる挙動を示した。Fig.6-21 に示すように、細孔を有する活性炭は、細孔を持たない $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及びグラファイトに比べて銀の消費量が著しく少ないことが明らかにされた。

6-5-2. 漬け置き操作の有効性

活性炭表面の疎水性は、炭素材料であることと共に多孔性であることも大きく影響している¹⁹⁶。通常の含浸法による触媒調製にて Machek *et al.* は、カーボンペレットの外部表面にのみ担持が可能であったと述べている¹⁹⁷。Teja *et al.* は、本手法を用いた活性炭への酸化鉄 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 担持の検討の中で、事前の常温常圧下での漬け置き操作が担持性を向上することを報告している¹⁹⁸。双方共に炭素の本質的な特徴である表面の疎水性が、担持を抑制したと述べている。

本研究においても活性炭表面における疎水性が及ぼす影響について検討を行った。実験は、Teja *et al.* の報告に従い、前処理として1ヶ月間常温常圧の下で金属塩水溶液に活性炭を漬け置いた。試料は、673 K, 30 MPa の下、反応時間 1 min で調製した。本手順により調製した試料のTEM像をFig.6-22(a)に示す。前処理を行わない通常の調製試料(Fig.6-6(a))と比較して、単位面積当たりの粒子が著しく増加している様子が観察された。また、Fig.6-22(a)に示す両試料の担持銀粒子の粒度分布の比較から、事前に漬け置く前処理を行った試料の平均粒子径がより小さい傾向を示した。事前の漬け置き操作は担持性の向上する一つの手段であることが確認された。しかし、化学的特性である活性炭表面の疎水性が常温常圧における簡易的な漬け置きによって急激に変化したとは考え難い。それよりは、金属塩水溶液(流体は水)の高粘性と表面張力により、狭い細孔内へ金属イオンが浸み込むことを阻害されたために担持性が低下したと考察できる。本前処理は、時間をかけることで金属イオンがじっくりと細孔内へ浸み渡ることで活性炭の内部まで到達し、その後の調製反応にて活性炭の内部表面上に粒子生成したと考えられる。前項においても、担持銀粒子の総数は担体種に依らず大きく変わらないことは既に示した通りである。このことから、漬け置き操作は金属イオンの輸送過程に寄与しているに留まり、活性炭の化学的特性を変化させたとは結論付けられない。

6-6. 活性炭の付加価値

6-6-1. 腐食の抑制効果

塩化物塩(塩化白金(Ⅱ)ならびに塩化金)を原料とした場合でも、 α - Al_2O_3 担体表面に粒子が担持できることが示された(「5-4. 塩化物塩からの試料調製及びその分析」)。その反面、反応に伴い副産される塩化物塩由来の塩化水素により SUS316製の反応器が腐食され、鉄を始め、コバルトやクロムなどのイオンの溶出が確認された。さらに金属塩水溶液の濃度によってはアモルファス状の物質も観察された。

本項では、塩化塩水溶液と活性炭を出発物質として活性炭への微粒子担持を試みた。塩化物塩水溶液には、 0.01 mol l^{-1} の塩化物白金(Ⅱ)水溶液もしくは塩化金水溶液を用いた。試料は、673 K、30 MPaの実験条件の下で1 min間反応させて調製した。Fig.6-23に示す調製試料のTEM像から、活性炭を用いた場合でも塩化物塩から微粒子を担持できることが示された。また、Fig.6-24に示すEDSによる元素分析によって酸素元素のピークが検出されなかったことから、塩化物白金(Ⅱ)水溶液からは金属の白金、塩化金水溶液からは金の微粒子が生成することが推測される。両金属種共に、その酸化物は比較的不安定であることが知られている¹²²。一方、 α - Al_2O_3 担体を用いた場合に検出された複数種の金属イオンは、活性炭を用いた場合には全体的に減少していた。ICPにて測定した反応器を構成する金属イオンCo, Cr, Fe, Mn, Mo, Niの溶出濃度をFig.6-25に示す。特に、塩化白金(Ⅱ)を α - Al_2O_3 担体の存在下で用いた場合に高濃度で検出される鉄イオンの溶出濃度が、活性炭の存在下では半減している様子が確認できる。要因としては、腐食を誘発する塩化水素の生成が活性炭中に含まれる灰分によって中和されたため¹⁹⁹と考察できる。これらのことから、活性炭を用いることで、付加価値として反応器の腐食を抑制する効果も期待できる。

6-6-2. 硝酸銀からの粒子生成

α - Al_2O_3 担体存在下では、硝酸銀水溶液を用いた場合には、その濃度に関係なく粒子の生成が担体表面、バルクの両相共に確認できなかった。本項では、同様の検討を、活性炭を用いて試みた。実験は、 0.01 mol l^{-1} 硝酸銀を用いて、673 K、30 MPaの反応条件の下で1 min間反応させた。Fig.6-26に示す調製試料のTEM像から、 α - Al_2O_3 担体存在下では確認されなかった銀粒子が、活性炭担体表面上では析出し

ていることが確認できる。硝酸銀から粒子が生成しない要因として、 NO_3^- の存在が大きく影響することを「5-2. 対イオン種による担持性の違い」にて言及した。理論及び実験による検討の結果、 NO_3^- が生成物の溶解度を向上させることで粒子生成を阻害することが示唆された。また、前項の「腐食の抑制効果」では、活性炭が腐食の要因となる塩化水素の生成を抑制する効果が見られた。活性炭が Cl^- を捕捉することで塩化水素の生成を抑制したことも十分に考えられることから、本項の検討と併せ、活性炭には超臨界領域において対イオンを捕捉する特性があることを想起させる。

6-7. まとめ

本章では、超臨界水含浸法により多孔性材料である活性炭 NORIT[®] SX II を担体として用い、微粒子の担持を試みた。その結果、反応時間 1 min で酢酸銀水溶液から活性炭表面へ銀粒子が担持できることが確認された。活性炭担体の場合には外部表面に加えて内部表面への微粒子担持も期待される。粒子の担持場所は、EDS 分析を応用することで判別した。同手法により粒子を測定した結果、内部表面へ担持している粒子の多くは、20 nm より小さい傾向にあり、さらに、より長い反応時間で調製した試料中に多く観察された。

活性炭の細孔内拡散過程については化学工学的な評価を行った。本手法において、超臨界水の高拡散性や低粘性が微粒子担持に対して優位に働いているか検証した。便宜的にマクロ孔拡散が拡散速度を支配すると見積もり、有効拡散係数を推算した。有効拡散係数より求めた Thiele 数は、細孔径 0.5 nm 以上では反応律速であることを示した。このことから、活性炭 NORIT[®] SX II の平均メソ孔径 33.4 nm の領域では、酢酸銀が活性炭のマクロ孔内部まで一様に行き届いていることが化学工学的に示された。

反応時間が担持粒子径に及ぼす影響についても考察した。活性炭を用いた場合には、より反応時間が長いほど担持粒子の粒子径が小さい傾向にあり、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体でみられた反応時間と担持粒子径と逆の関係性を示した。そこで、非多孔性の炭素材料であるグラファイトを用い、活性炭表面の粒子の凝集が抑制された要因が、物理学的あるいは化学的要因のいずれに由来するか検討した。実験結果より、グラファイト表面でも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体と同様の凝集現象が確認された。このことから、活性炭表面で抑制された粒子の凝集は、より物理的要因に起因していることが示唆された。

本研究で用いた 3 つの担体種について、担持銀粒子の定量的な比較も検討した。その結果、担持粒子の総数は 3 つの担体で顕著な差は見られなかった。このことは、本手法が疎水性に対しても影響なく粒子担持が可能であることを示している。

また、塩化物塩から活性炭表面への粒子担持を検討した系では、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた場合と比べて、反応器からの溶出が著しく抑えられた。このことから、活性炭を用いることで、付加価値として反応器の腐食を抑制する効果も期待できる。

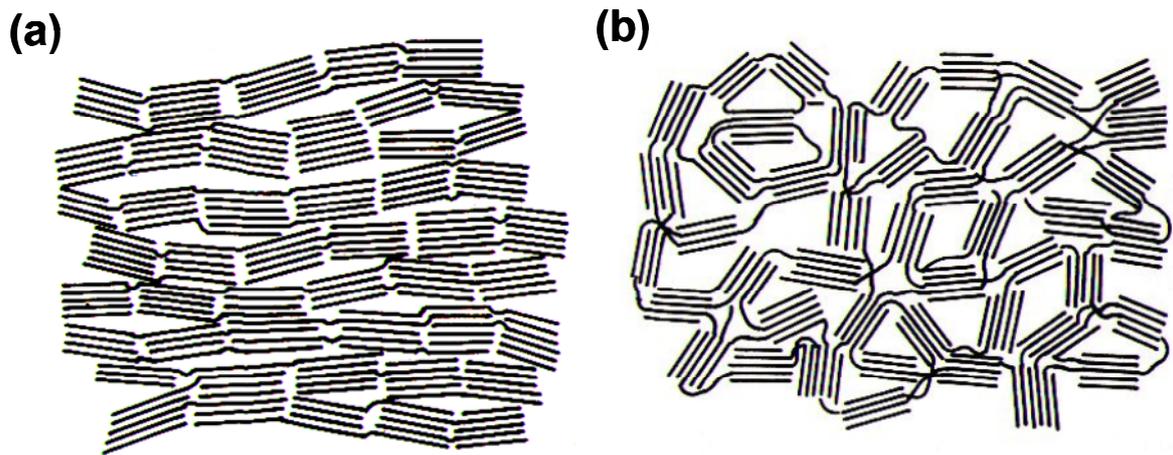


Fig.6-1. Franklin's microcrystalline carbon model;
(a) graphitizing carbon, (b) non-graphitizing carbon.

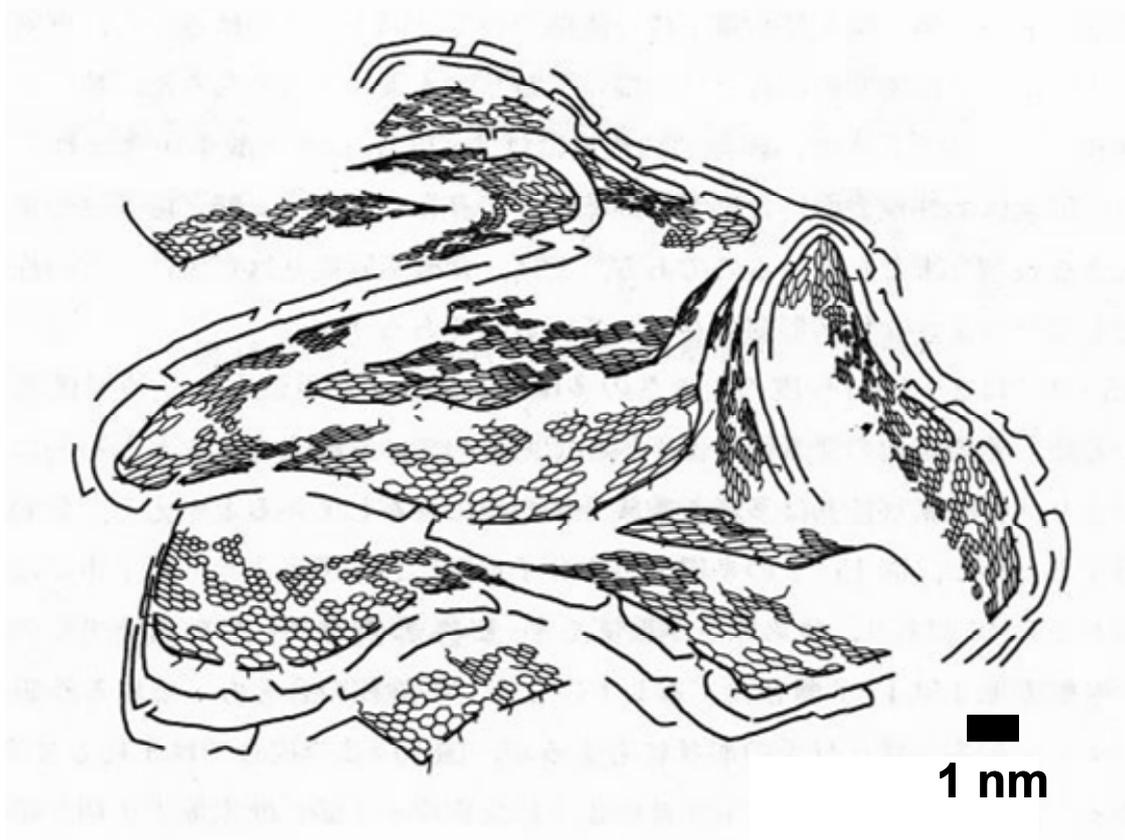


Fig.6-2. Structure of activated carbon.

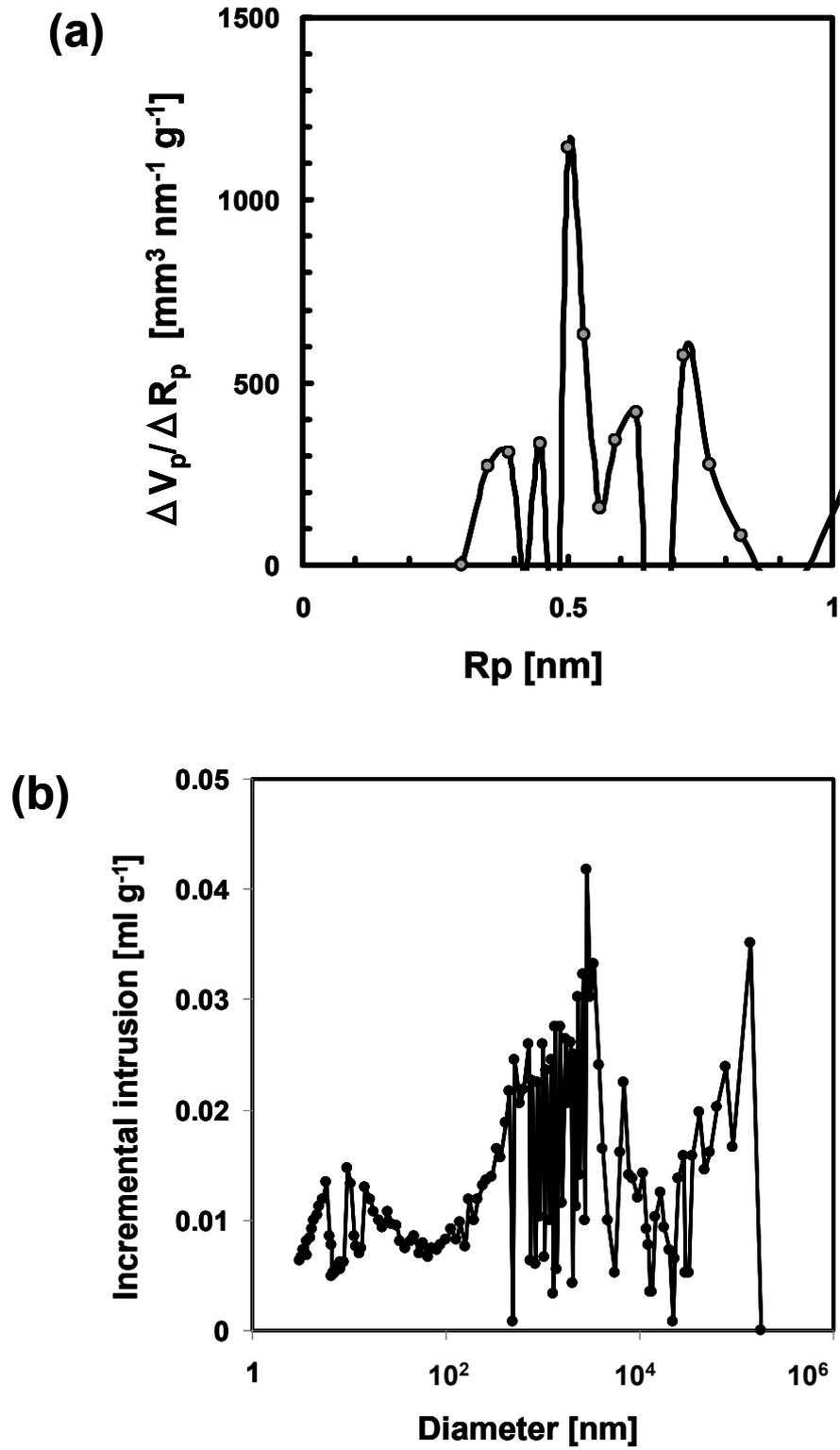


Fig.6-3. Pore size distribution; (a) BET, (b) Mercury porosimetry.

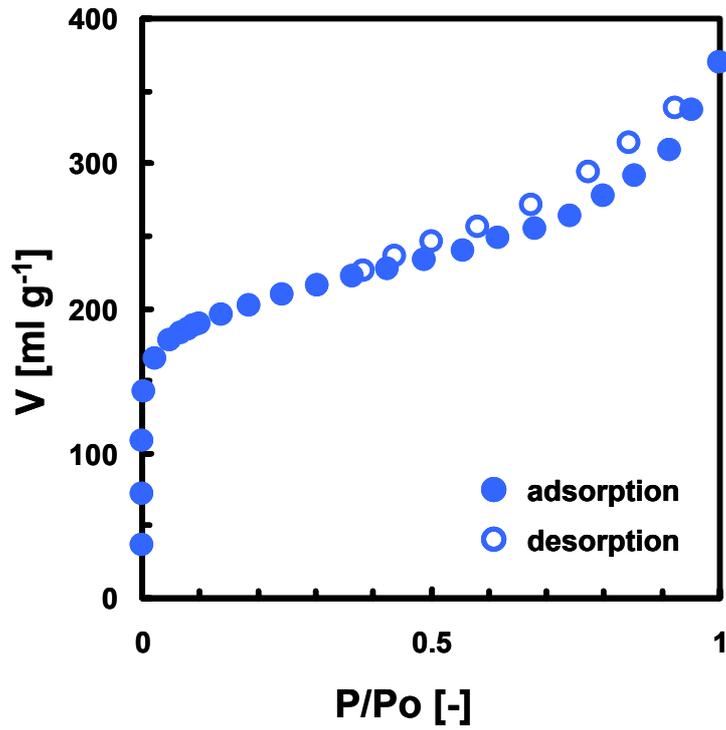


Fig.6-4. Adsorption/desorption isotherm of Norit® SX II .

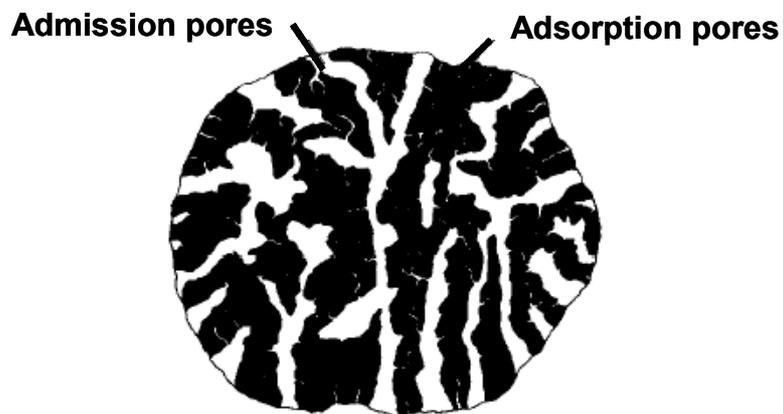


Fig.6-5. Pore structure of activated carbon.

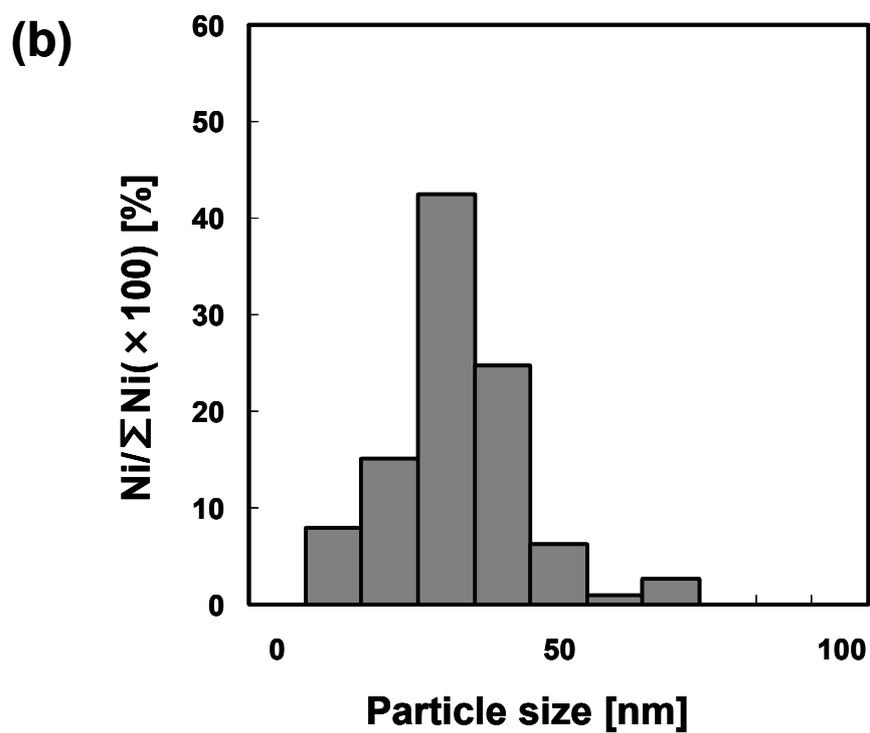
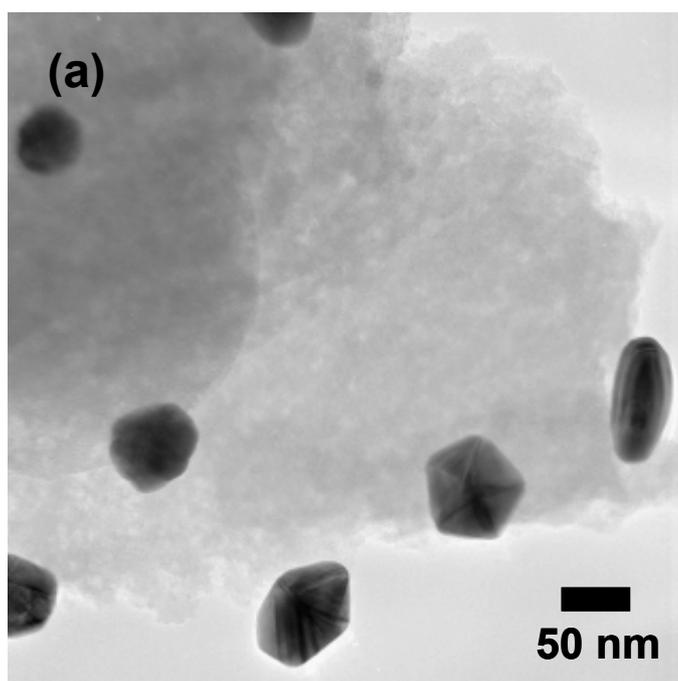


Fig.6-6. Deposited particles on activated carbon prepared at 400 K, 30 MPa with reaction time of 1 min using $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOAg aq}$; (a) TEM, (b) particle size distribution.

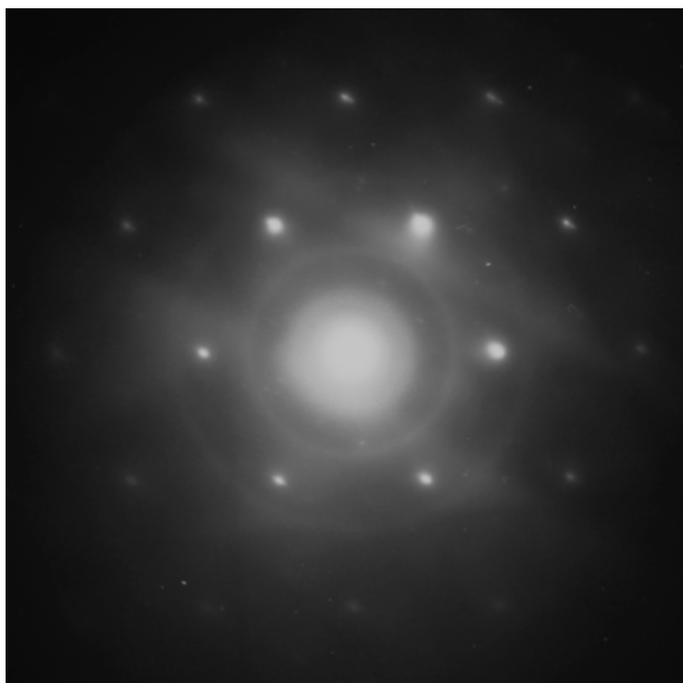


Fig.6-7. The electron diffraction pattern of deposited particles along the zone axes of [111].

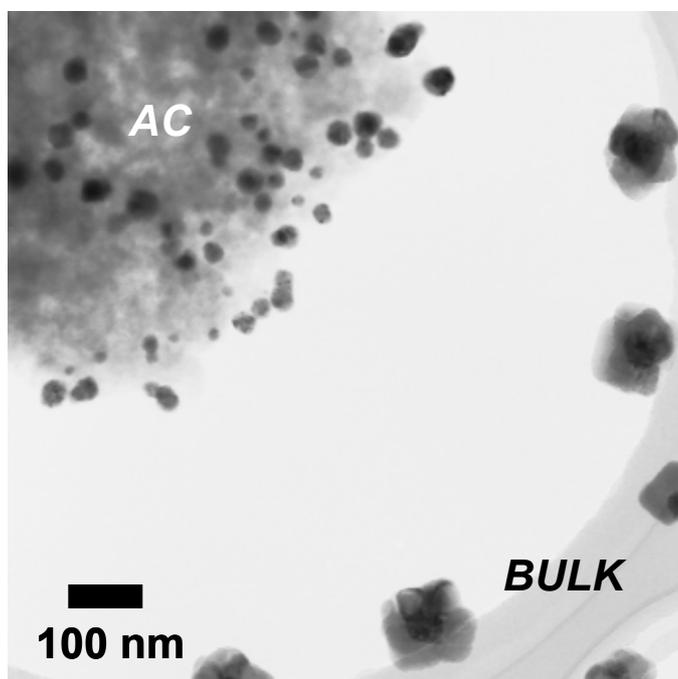


Fig.6-8. TEM image of bulk particles with activated carbon existence, prepared at 400 K, 30 MPa with reaction time of 1 min using 0.01 mol l^{-1} CH_3COOAg aq.

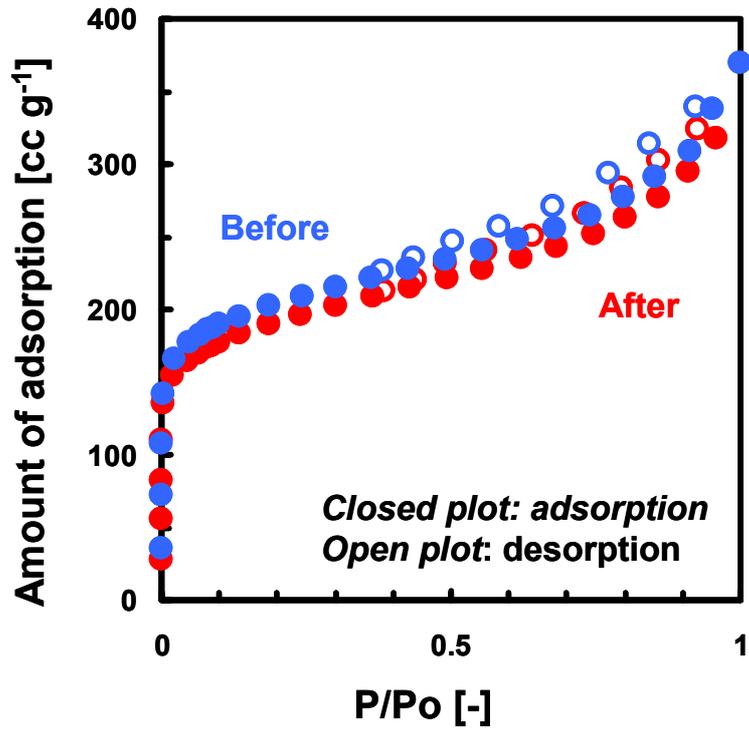
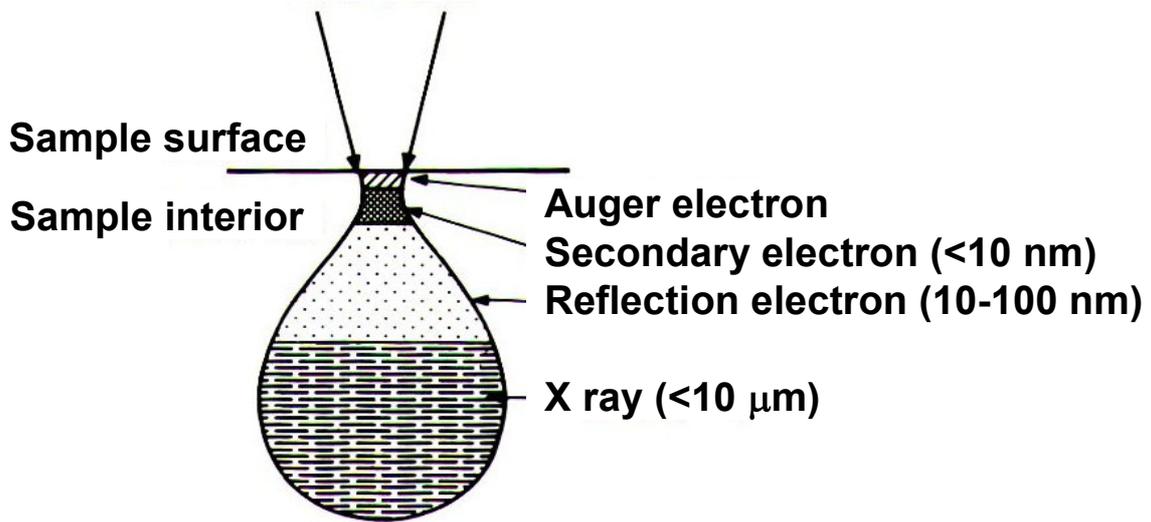


Fig.6-9. Adsorption/desorption isotherm of Norit® SXII before/after the synthesis reaction.

(a) Incident electron beam



(b)

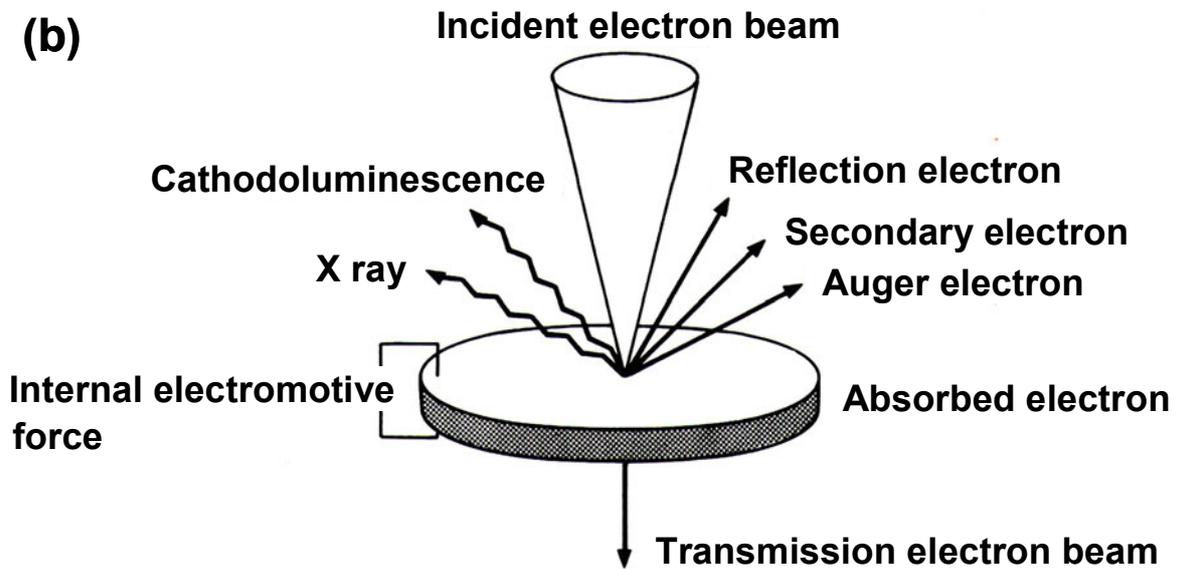


Fig.6-10. Diagram of electron beam irradiation; (a) depth and width of signal generation, (b) generating signal species.

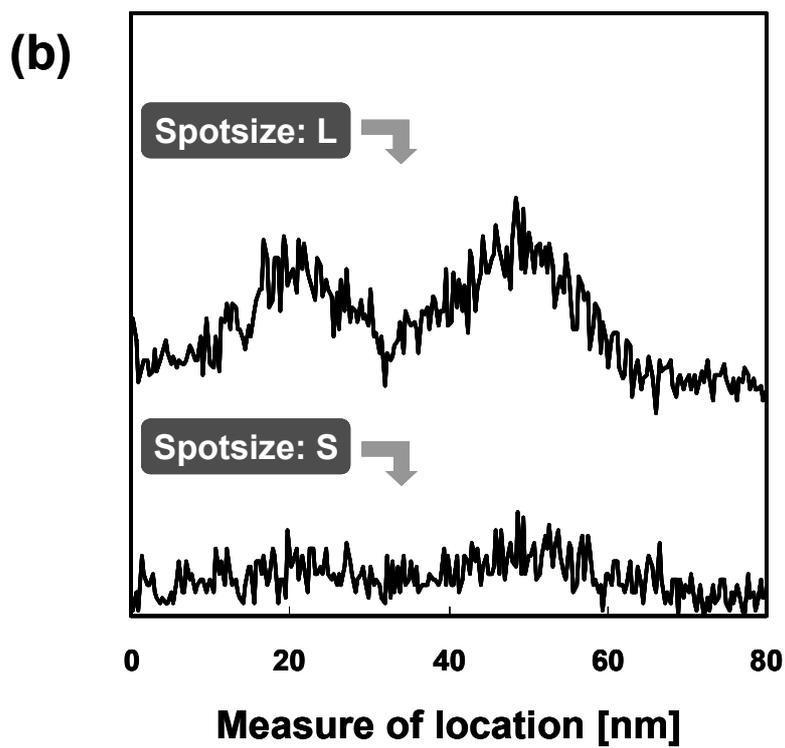
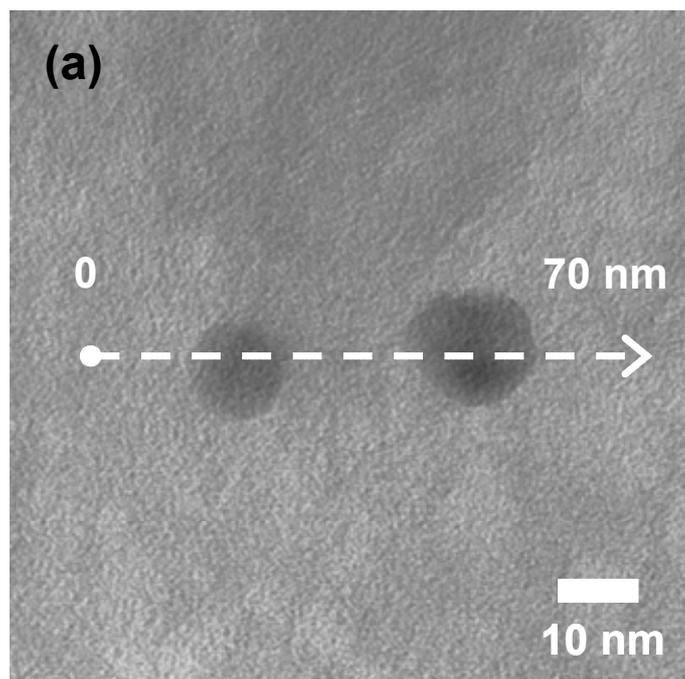


Fig.6-11. Detection of particles deposited on the interior of activated carbon; (a) TEM image, (b) EDS (Ag element).

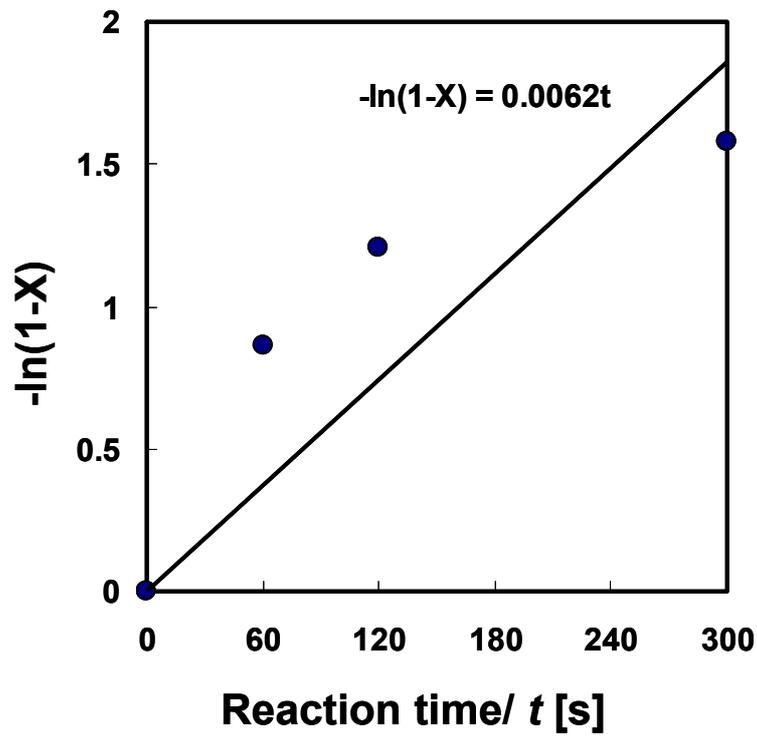


Fig.6-12. $-\ln(1-X)$ vs reaction time curve.

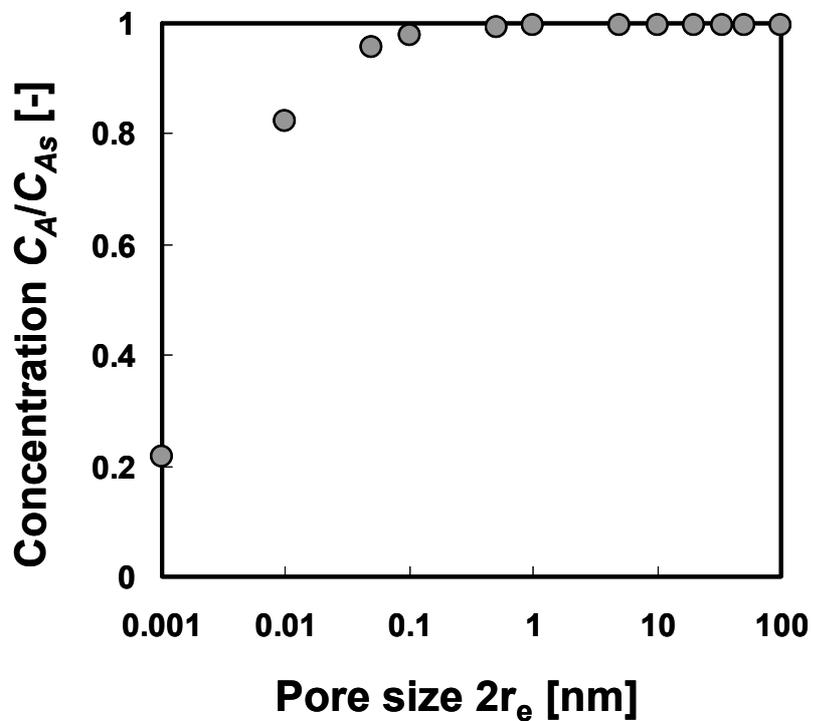


Fig.6-13. Concentration distribution of silver acetate inside an activated carbon particle.

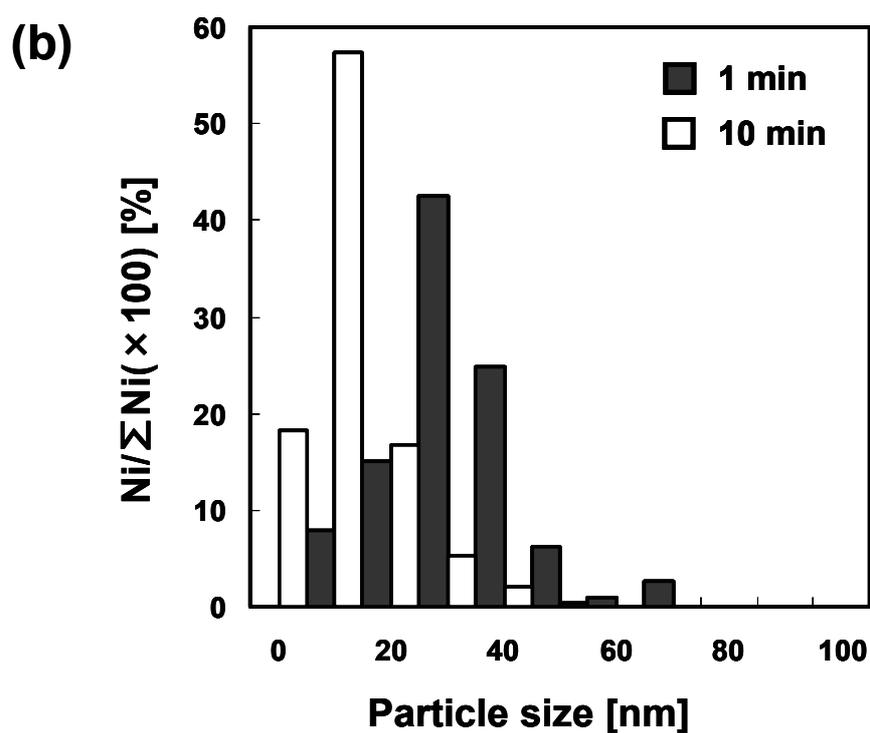
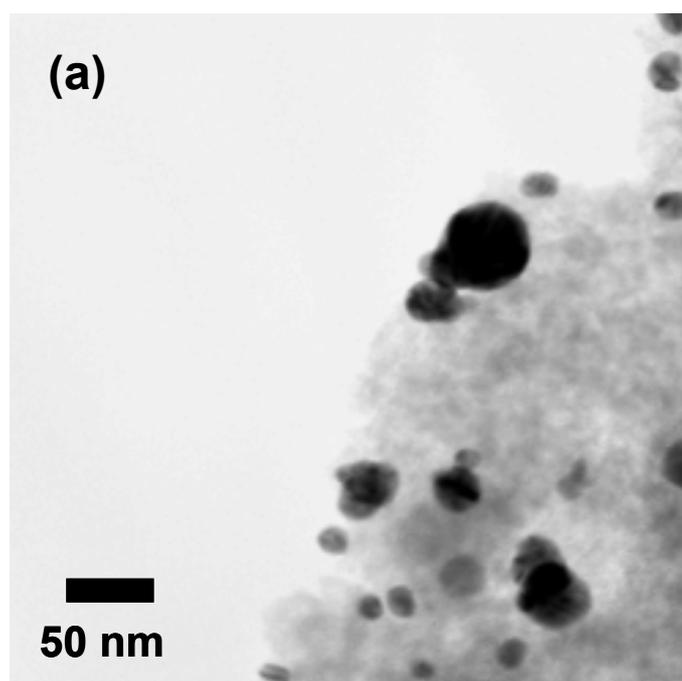


Fig.6-14. Deposited particles on activated carbon, prepared at 673 K, 30 MPa with reaction time of 10 min using $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOAg aq}$; (a) TEM image, (b) particle size distribution.

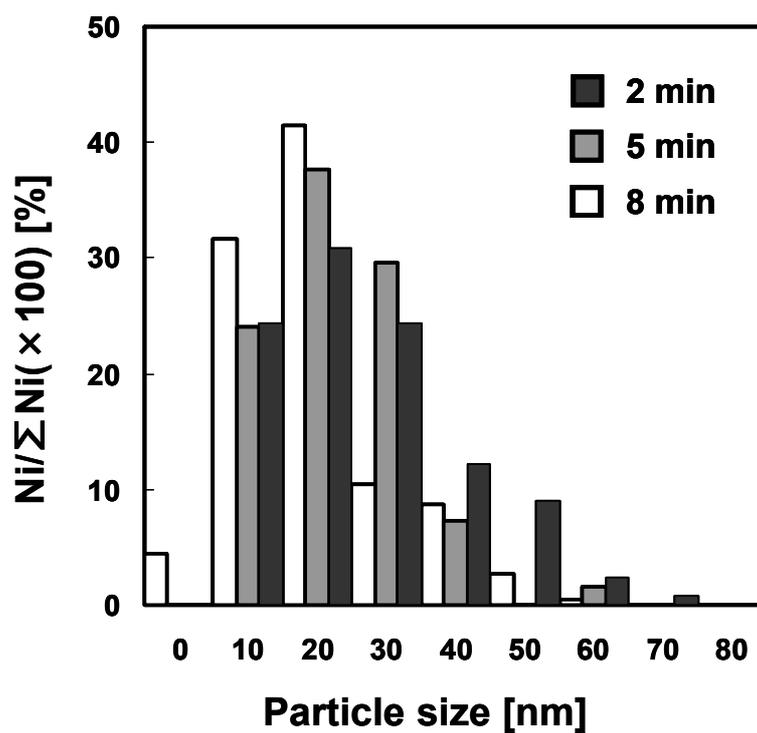


Fig.6-15. Particle size distribution of deposited particles on activated carbon, prepared at 400 K, 30 MPa using $0.01\ mol\ l^{-1}\ CH_3COOAg\ aq$; reaction time variation: 2, 5, 8 min.

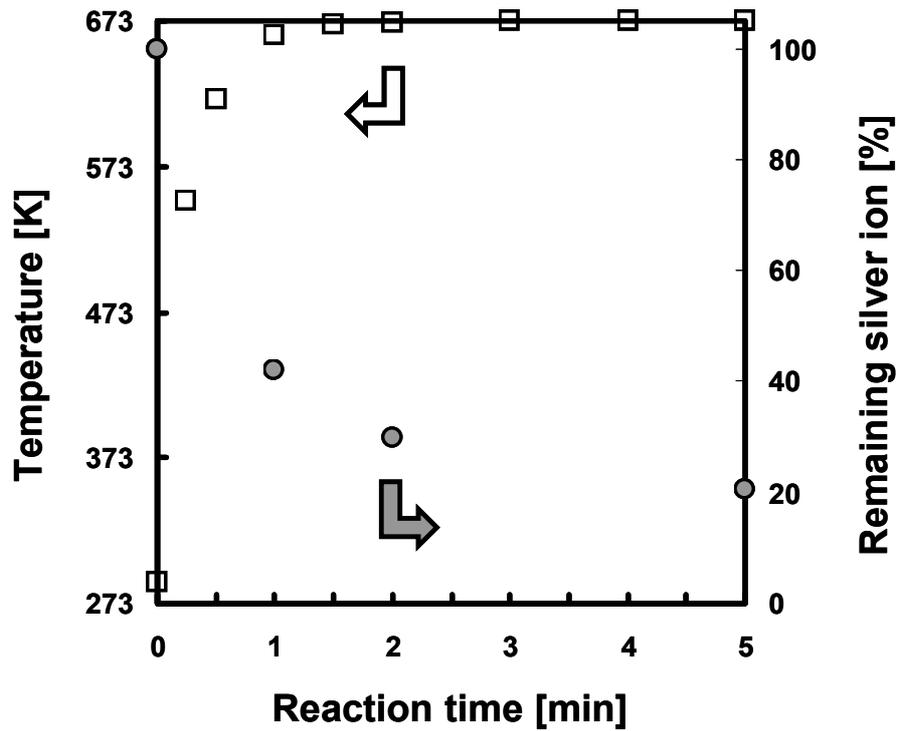


Fig.6-16. Time variation of temperature inside the reactor and percentage of remaining silver ions (with activated carbon).

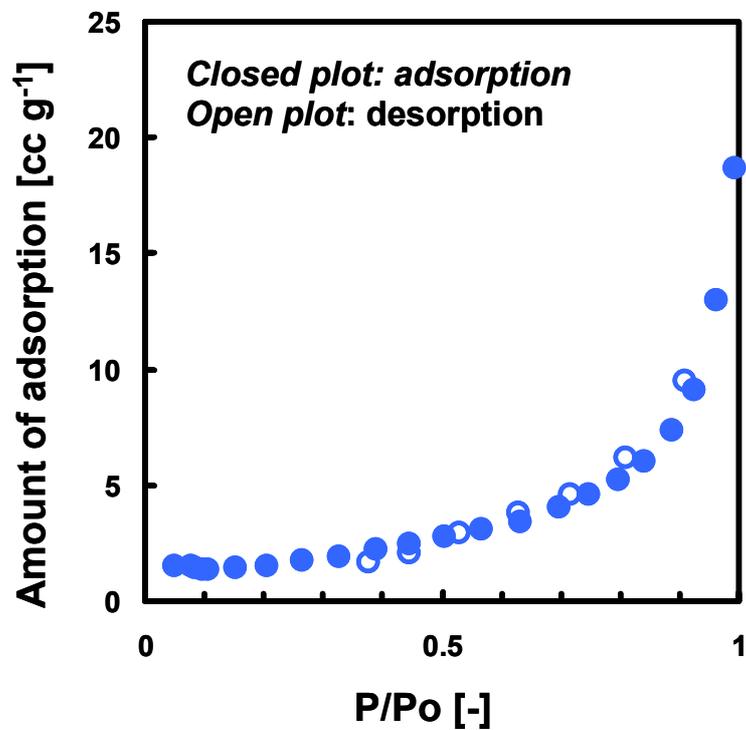


Fig.6-17. Adsorption/desorption isotherm of graphite.

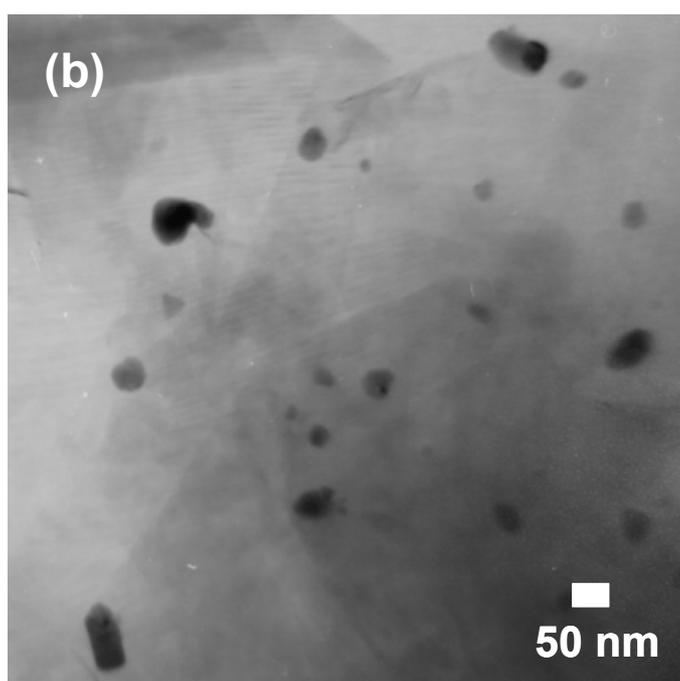
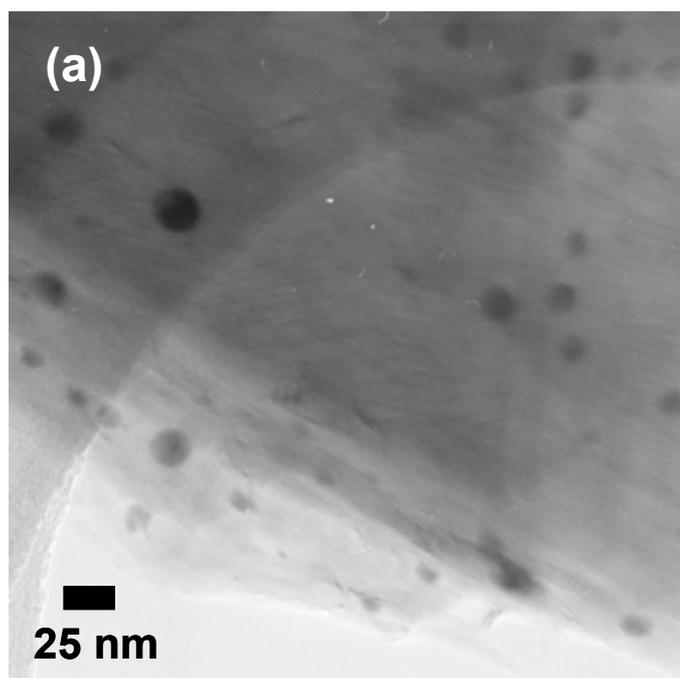


Fig.6-18. TEM images of deposited particles on activated carbon, prepared at 673 K, 30 MPa using $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOAg}$ aq; reaction time of (a) 1 min, (b) 10 min.

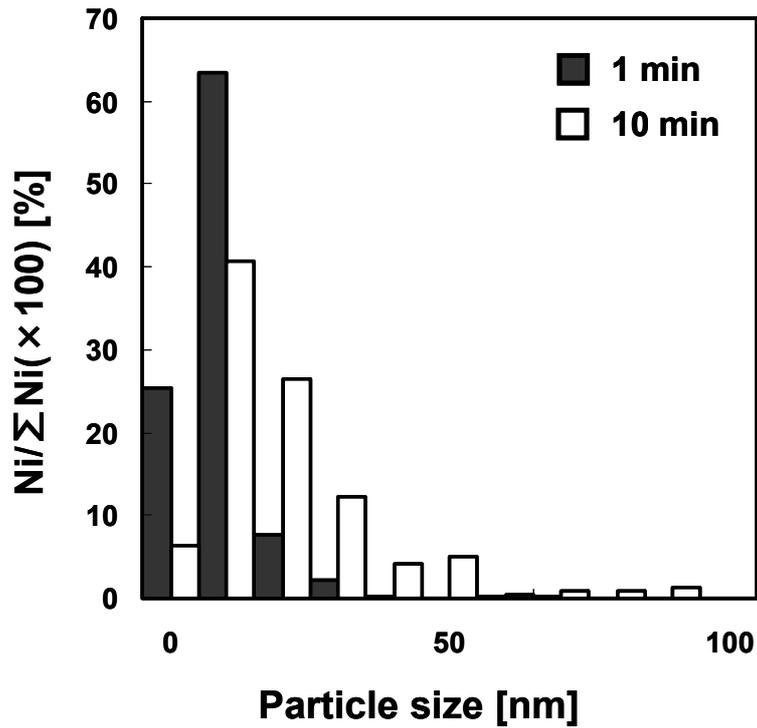


Fig.6-19. Particle size distribution of deposited silver particles on graphite; reaction time variation: 1 and 10 min.

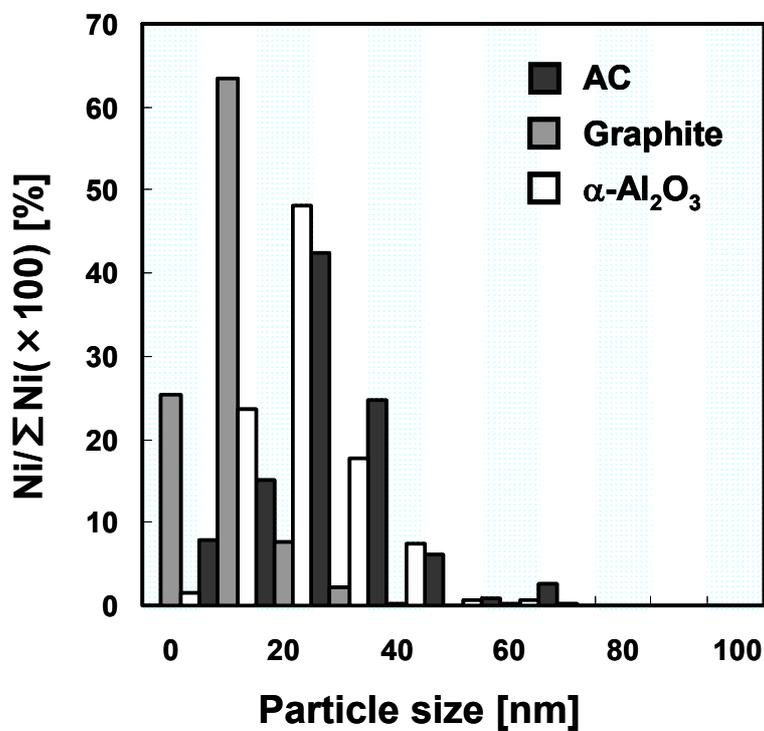


Fig.6-20. Comparison of particle size distribution on deposited silver; support variation.

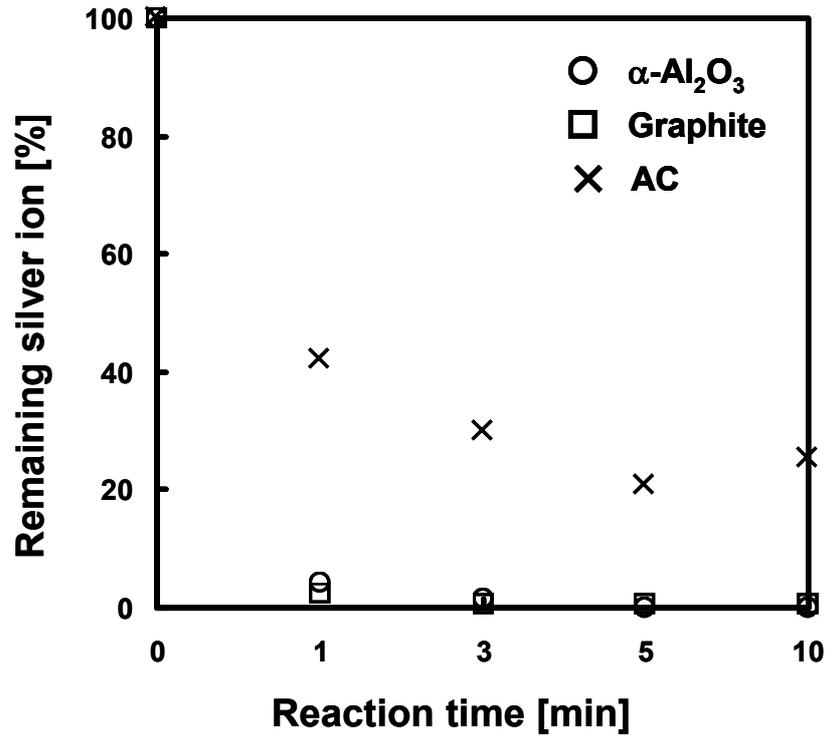


Fig.6-21. Time variation of remaining silver ions in the reactor; support variation.

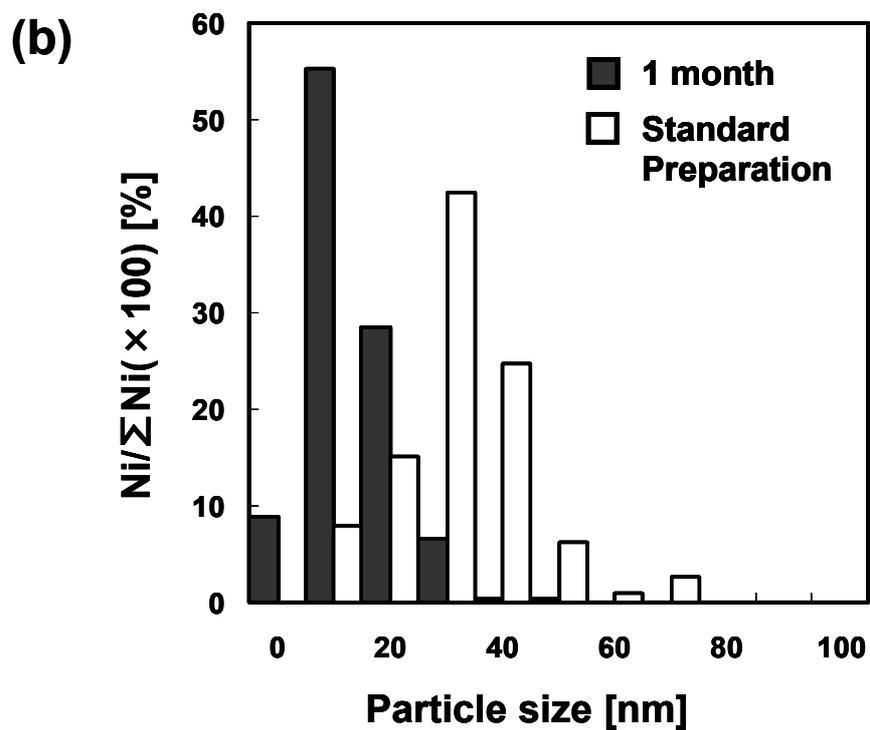
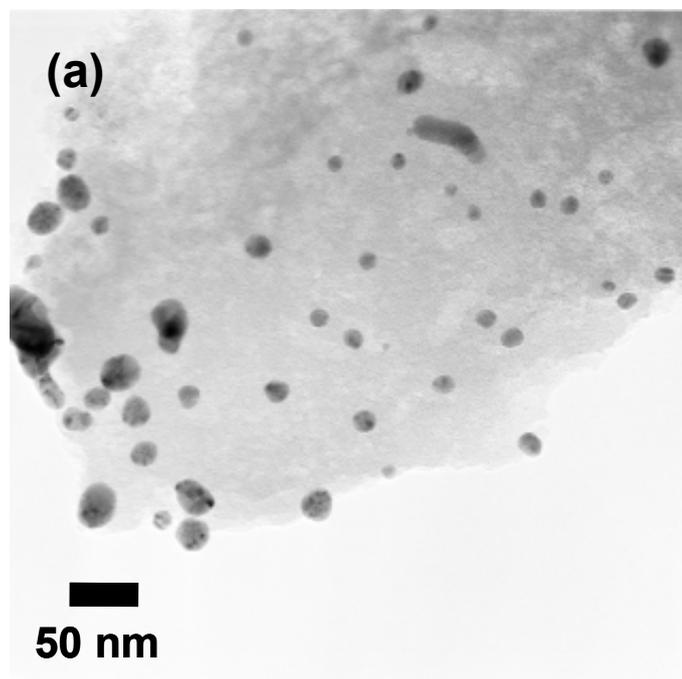


Fig.6-22. Sample prepared by preliminary 1-month immersion followed by 1 min supercritical synthesis;
(a) TEM image, (b) particle size distribution.

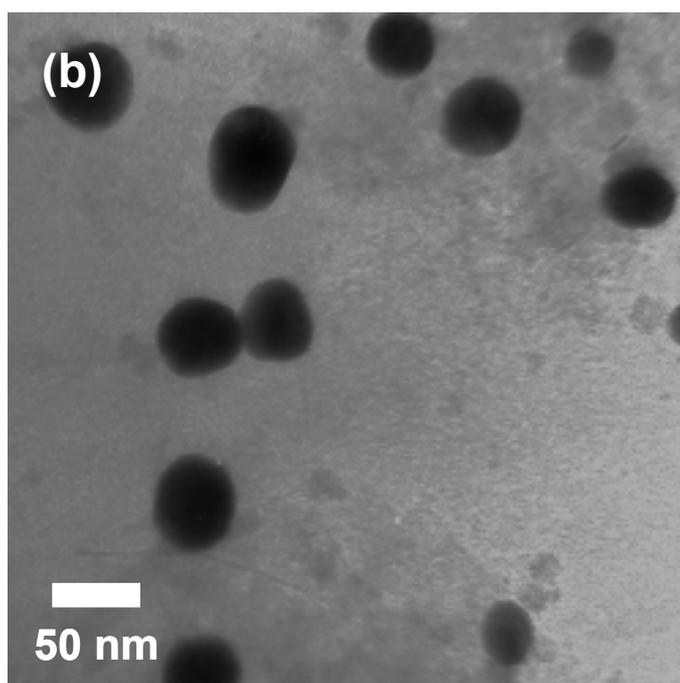
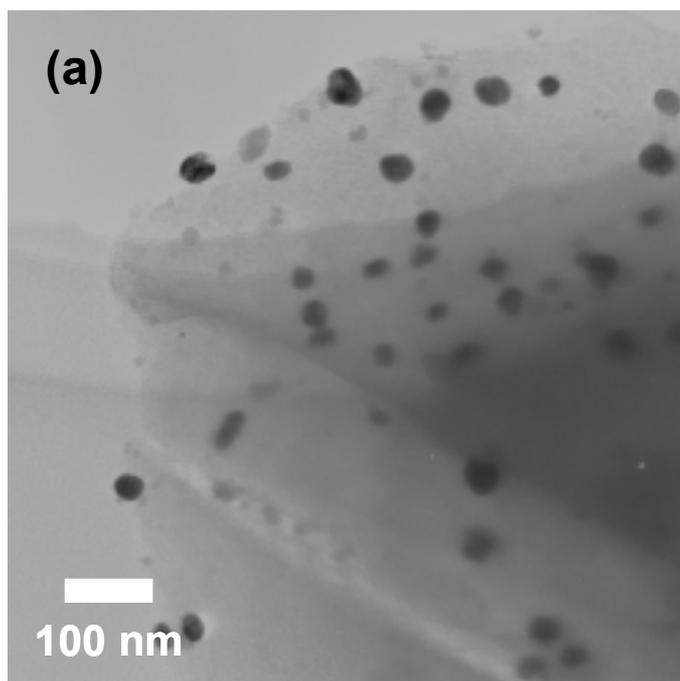


Fig.6-23. TEM images of deposited particles on activated carbon prepared at 673 K, 30 MPa with reaction time of 1 min using 0.01 mol l⁻¹ metal chloride aq; (a) PtCl₂, (b)AuCl.

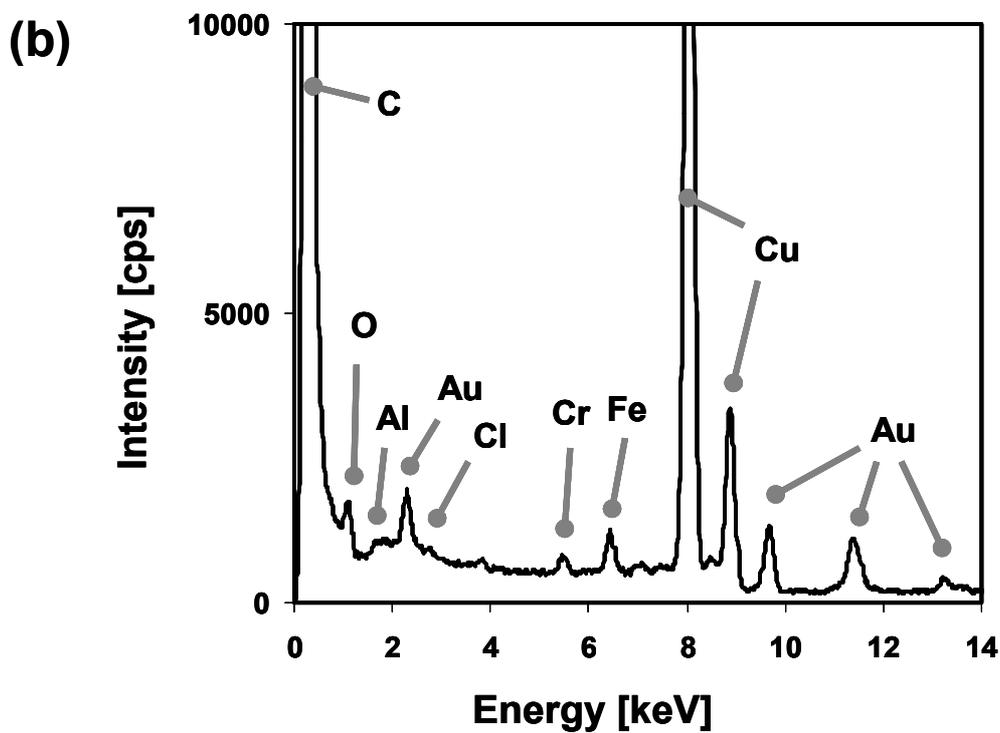
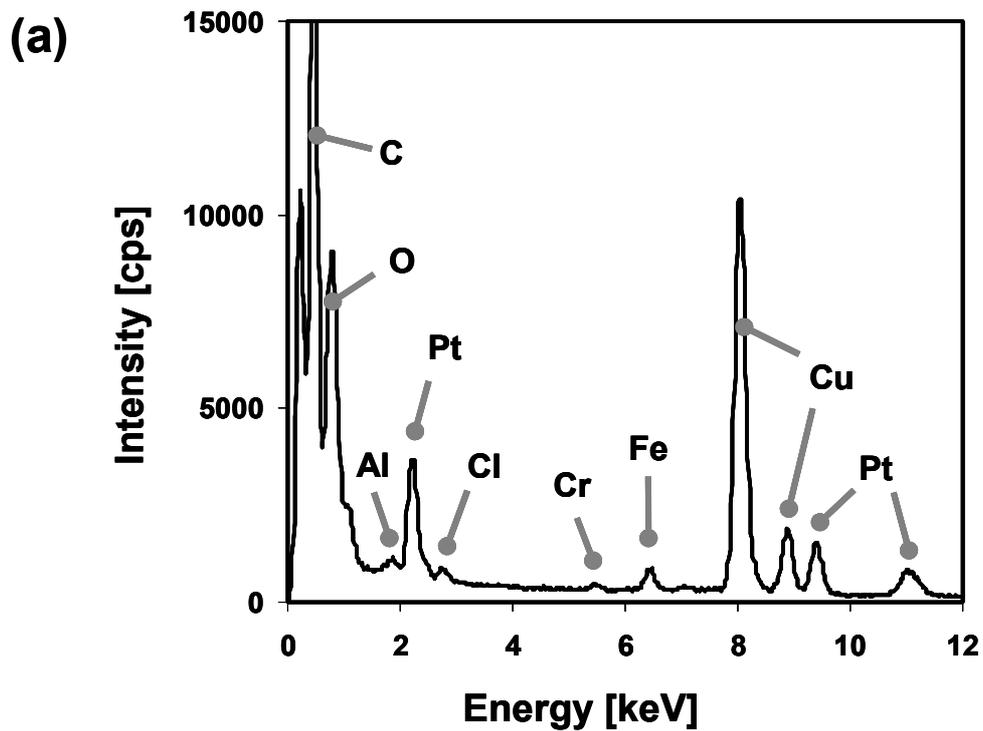


Fig.6-24. EDS spectrum of deposited particles on activated carbon prepared at 673 K, 30 MPa with reaction time of 1 min using 0.01 mol l⁻¹ metal chloride aq; (a) PtCl₂, (b) AuCl.

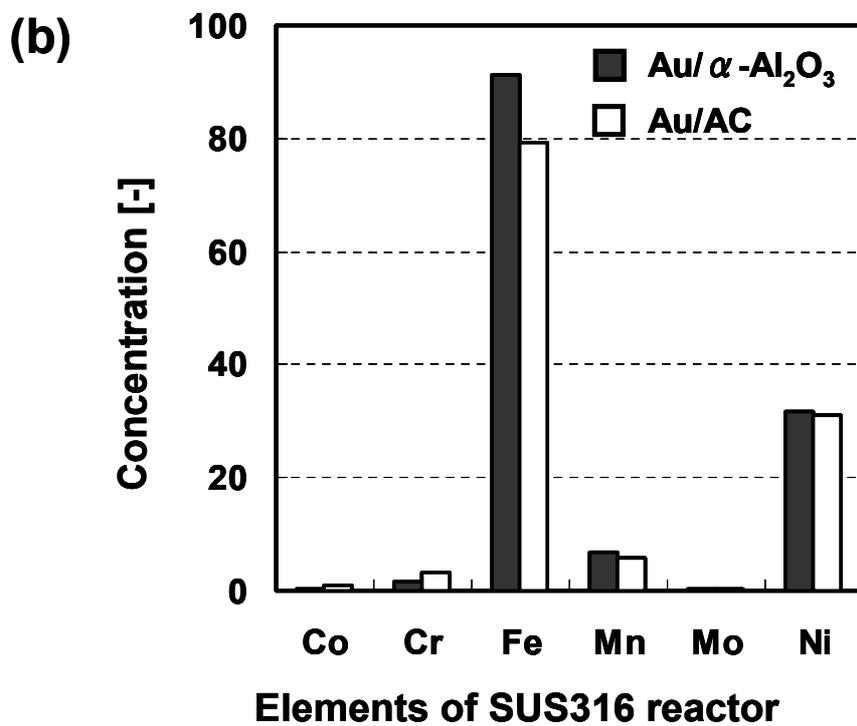
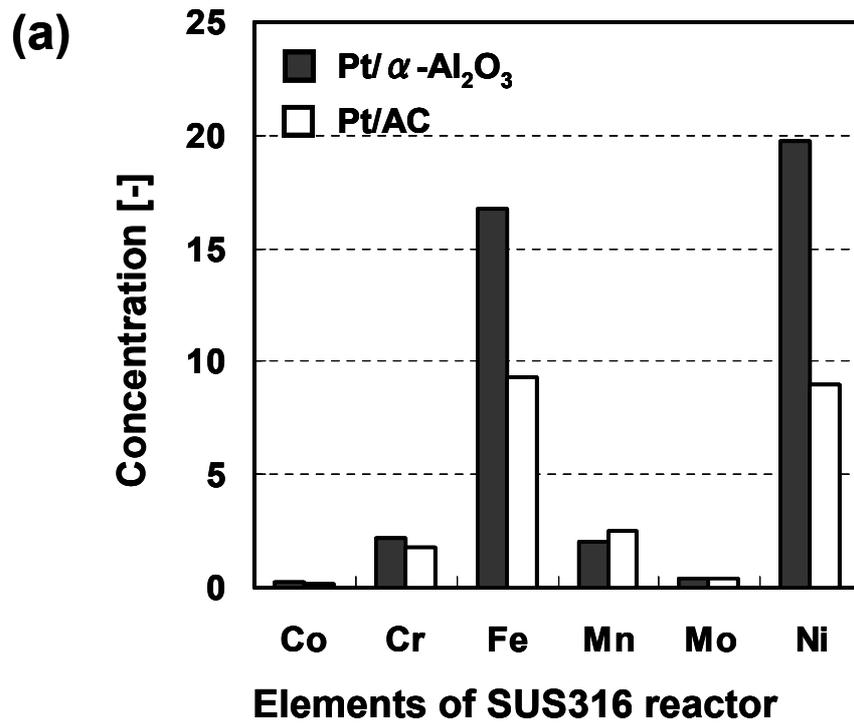


Fig.6-25. Concentration of eluted metal ions using metal chloride aq with activated carbon existence; (a)PtCl₂, (b)AuCl.

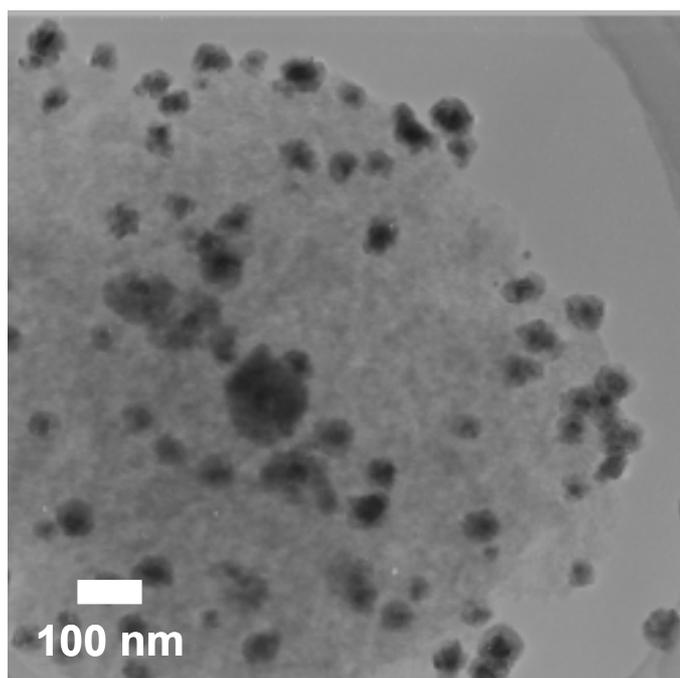


Fig.6-26. TEM images of deposited particles on activated carbon prepared at 673 K, 30 MPa with reaction time of 1 min using silver nitrate aq.

Table6-1. General characteristics of Norit® SX II .

Iodine number	[-]	800
Molasses number (EUR)	[-]	340
Methylene blue adsorption	[g 100g⁻¹]	13
Total surface area (B.E.T.)	[m² g⁻¹]	900
Apparent density (tamped)	[kg m⁻³]	470
Particle size		
	D₁₀	[μm] 3
	D₅₀	[μm] 20
	D₉₀	[μm] 110
Ash content	[mass-%]	4
Chloride (acid extr.)	[mass-%]	0.13
pH	[-]	neutral
Filtration time	[min]	30

Table6-2. Properties, constants, and estimated values used in this work.

Reaction condition	Temperature T	Pressure P				
	673 [K]	30 [MPa]				
Boltzman constant k_B : 1.38×10^{-23} [J K ⁻¹]						
Species	Critical temperature	Critical pressure	Collision diameter	Mean free path	Molecular weight	Lennard-Jones force constant
i	T_c [K]	P_c [MPa / atm]	σ [Å]	λ [nm]	M [kg mol ⁻¹]	ϵ [-]
H ₂ O (=A)	647.3	22.04 / 217.5	3.51	0.57	1.80×10^{-2}	6.88×10^{-21}
CH ₃ COOH (=B)	594.4	5.78 / 57.0	5.33	0.25	1.67×10^{-1}	6.32×10^{-21}
reference no.	144	144	-	-	-	-
Collision diameter σ_{AB} :			4.20 [Å]			
Lennard-Jones force constant ϵ_{AB} :			1.41 [-]			
Function of $(\epsilon/k_B T)$ Ω_{AB} :			1.23 [-]	ref. no. 189		
Activated carbon	Real density ρ_b :	Catalyst density ρ_P	Porosity ϵ :	Tortuosity factor τ :	Pore radius r_e :	Catalyst radius R :
	1950 [kg m ⁻³]	470 [kg m ⁻³]	0.74 [-]	4 [-]	33.4 [nm]	2×10^{-6} [m]
	ref no. 144	ref no. 192		ref no. 145		ref no. 192
Water	Density ρ_{H_2O} :	Viscosity η :				
	0.357 [g cm ⁻³]	4.38×10^{-23} [Pa s]				

**Table6-3. Effective diffusivity and Thiele modulus;
pore size distribution.**

Pore size $2r_e$ [nm]	Knudsen diffusivity D_{KA} [m s⁻¹]	Effective diffusivity D_N [m² s⁻¹]	Thiele modulus φ [-]
0.001	9.73E-11	9.72E-11	1.15
0.01	9.73E-10	9.58E-10	0.368
0.05	4.87E-09	4.50E-09	0.170
0.1	9.73E-09	8.36E-09	0.124
0.5	4.87E-08	2.67E-08	0.0696
1	9.73E-08	3.69E-08	0.0593
5	4.87E-07	5.29E-08	0.0495
10	9.73E-07	5.59E-08	0.0481
20	1.95E-06	5.76E-08	0.0474
33.4	3.25E-06	5.83E-08	0.0471
50	4.87E-06	5.86E-08	0.0470
100	9.73E-06	5.90E-08	0.0469
200	1.95E-05	5.92E-08	0.0468

Table6-4. Quantitative estimation of silver particle deposition on the three supports used in this work.

	Support species		
	α -Al ₂ O ₃	Graphite	AC
Eluted silver ion concentration [ppm]	93.1	23.2	261
Mean silver particle size [nm] ¹	25.1	14.2	36.9
Total number of silver particles on the support surface [-] ²	3.50×10^{15}	4.80×10^{15}	3.11×10^{15}
Surface area [m ² g ⁻¹]	1.274	5.52	747.6
Occupied surface area per silver particle [nm ²] ³	12.1	38.3	3996

¹Derived from particle size distribution.

²Claculated from ideal particle volume and total silver amount derived from eluted silver ion concentration.

³Calculated from total number of silver particles on the support surface and surface area of the support.

第 7 章 調製試料の触媒試験

本章では超臨界水含浸法により調製した試料を触媒として反応に用いる。触媒の反応活性ならびに評価を通して本手法の触媒調製手法としての有効性を検討する。

7-1. 反応モデル

7-1-1. 触媒や担体としての活性炭

活性炭は、その表面構造に由来する表面特性から、以下に挙げるような触媒能に関連する特性が期待される¹⁴⁷。

- a) 有機化合物に対する強い吸着能
- b) 活性炭自身の電気伝導性と電子授受機能
- c) 表面不対電子対とそれによる水素原子の授受機能
- d) 酸素の活性化吸着能
- e) 高表面積による物質の高分散担持

これらの特性は、各々が単独で機能、あるいは複合的に作用することによって触媒活性の発現に寄与すると考えられる。同時に、それだけでは説明のつかない触媒作用の例も多い。触媒としての活性炭は大別して 3 つ存在する。活性炭自体が触媒として機能する場合、担持させて得られる活性錯合が触媒活性を示す場合、そして担持触媒である。活性炭は、巨大な内部表面とその特異な吸着能のために、多種の物質をその表面に担持することができる。そして、担持されることにより、はじめて触媒活性が発現する例は少なくない。活性炭の作用については不明な点が多い。

7-1-2. HDC 反応

水素化脱塩素化 (Hydrodechlorination; HDC) 反応はオゾン層破壊、スモッグや温暖化などの自然環境、また人体健康に直接悪影響を及ぼすハロゲン化物を非破壊かつ安価に再利用可能な資源として回収する手段として最近注目を浴びている。パラジウム/カーボン(もしくはアルミナ)はその HDC 反応に用いられる触媒として知られている。触媒水素化脱塩素化反応は液相・気相のいずれでも行われており、これ

まで担持金属として白金²⁰⁰⁻²⁰²、ロジウム^{203,204}、ニッケル-モリブデン²⁰⁵、カルシウム²⁰⁶などが主流とされてきた。最近では周期表 8 属の貴金属が HDC 反応に有効⁹⁹であり、中でもパラジウムを用いた場合に活性が高い^{200,207}報告がなされている。担体にはカーボンやアルミナなどが用いられ、その種類により活性が異なることが報告されているが、研究グループによってその序列には多少の相違がある^{200,201,208}。担体の効果は認めつつも、金属粒子径や比表面積など諸物性値が試料ごとに異なるため一概に活性の序列を決めることは困難である。水素源としては水素ガスが用いられることが多いが、最近ではイソプロピルアルコール IPA を用いた研究も報告されている²⁰⁹⁻²¹¹。遊離する塩化物イオンから生成される塩酸は NaOH や KOH などのアルカリによって中和する。Fig.7-1 にクロロベンゼンを例にその反応機構を図示する。

7-2. パラジウム触媒

本研究では、超臨界水含浸法により HDC 反応に用いる触媒を調製する。触媒には、活性炭表面にパラジウムを担持した Pd/AC(活性炭)を採用した。

7-2-1. 超臨界水含浸法による調製

超臨界水含浸法により活性炭へのパラジウムの微粒子担持を試みた。出発物質として 0.01 mol l^{-1} 酢酸パラジウム(II) $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液と活性炭 NORIT[®] SX II (酢酸パラジウムの 1 wt.%を添加)を用いた。Fig.7-2(a)に、実験条件 673 K, 30 MPa の下、反応時間 1 min で調製した試料の TEM 像を示す。TEM 像より酢酸パラジウムを用いても粒子が担体表面へ均一に担持できることが確認できる。同試料に対して EDS による元素分析を行った結果、担持粒子は金属のパラジウム Pd であることが推測され、回折像からパラジウムであることが確認された(Fig.7-2(b), (c))。その平均粒子径は、Fig.7-2(d)に示す粒度分布から 38.6 nm と求められた。市販触媒の担持パラジウム粒子に比べて分布はブロードであり、大きいものでは 200 nm を超える粒子も観察された。

7-2-2. 市販触媒の仕様

比較対象として市販の触媒であるパラジウム/アルミナ Pd/Al₂O₃ 及びパラジウム/カーボン Pd/C(いずれも和光純薬, Pd 5%)を反応に用いた. 担持パラジウムの平均粒子径は電顕法により, 各々4.9±1.5 nmと4.7±1.2 nmと求められた. 本調製法により担持したパラジウムに比べて粒子は小さく, 分布も狭い(Fig.7-2(a)).

7-3. クロロベンゼンの HDC 反応

7-3-1. 実験方法

実験の装置及び手順を Fig.7-3 に図示する. 実験は Ukisu and Miyadera が示した手順に従い, イソプロピルアルコール(IPA)を水素源として用いる²¹¹. 遊離する塩化物イオンから生成される塩酸は水酸化カリウムにより中和した. クロロベンゼン, IPA, 粉末の水酸化カリウムを三口フラスコに導入し, 温浴が反応温度である 333 K に到達した後に触媒を投入した. 反応中の全ての工程において窒素による脱気, 攪拌, 還流操作を行った. 一定の時間経過毎に反応溶液を採取し, クロロベンゼン濃度を GC-FID(GC-14B; SHIMADZU Corp.)にて測定した. 触媒活性はクロロベンゼンの減少量から求めた.

7-3-2. 触媒活性

パラジウム触媒の反応活性を Fig.7-4 に示す. 市販の触媒に比べて, 超臨界水含浸法により調製した本試料が最も高い活性を示している. 次節では, 触媒の評価を行い, 本触媒の活性の高さについて究明する.

7-4. パラジウム触媒の評価

7-4-1. 分散度

調製ならびに市販の触媒のパラジウムの分散性について TEM 像から定性的に比較する。市販触媒の TEM 像を Fig.7-5 に示す。超臨界水含浸法により調製した触媒 (Fig.7-2(a)) と比較して、分散度は明らかに低いことが確認できる。特に Pd/C は、粒子同士のネッキングが顕著である。Amorim *et al.* は HDC 反応において、担持パラジウムの分散性の悪さが反応活性を低下させることを報告している²¹²。このことから、本試料の担持パラジウムの分散性は、触媒として十分に機能する高さにあると言える。この高い分散性は、超臨界水の高拡散性が十分に発現され、粒子が活性炭の内部表面にまで担持された結果、粒子同士の凝集や成長が抑制されることで実現されたと考察される。

7-4-2. 結晶性

調製及び市販の触媒の結晶性を XRD により分析した。Fig.7-6 に示す各々の XRD スペクトルから、調製触媒の結晶性の高さが確認できる。これまでに、結晶性の良し悪しが HDC 反応の活性与える影響について明確な記述は報告されていないが、一般論として活性成分の高い結晶性が反応活性を向上させることは容易に想像できる。

7-5. まとめ

本章では、クロロベンゼンの水素化脱塩素化 (HDC) 反応を対象として触媒試験を行った。本手法により調製した Pd/AC と市販の Pd/C と Pd/Al₂O₃ を触媒として試験し、本手法の触媒調製手法としての有効性を検討した。その結果、市販の触媒に比べて超臨界水含浸法により調製した Pd/AC が高い活性を示した。超臨界水含浸法により調製した触媒は市販の触媒と比較して、担持パラジウムの平均粒子径は大きかったものの、反応に有効とされる分散性や結晶性は良好であったことが要因として考察される。以上のことから、超臨界水含浸法は触媒調製手法としても十分に有用であることが示された。

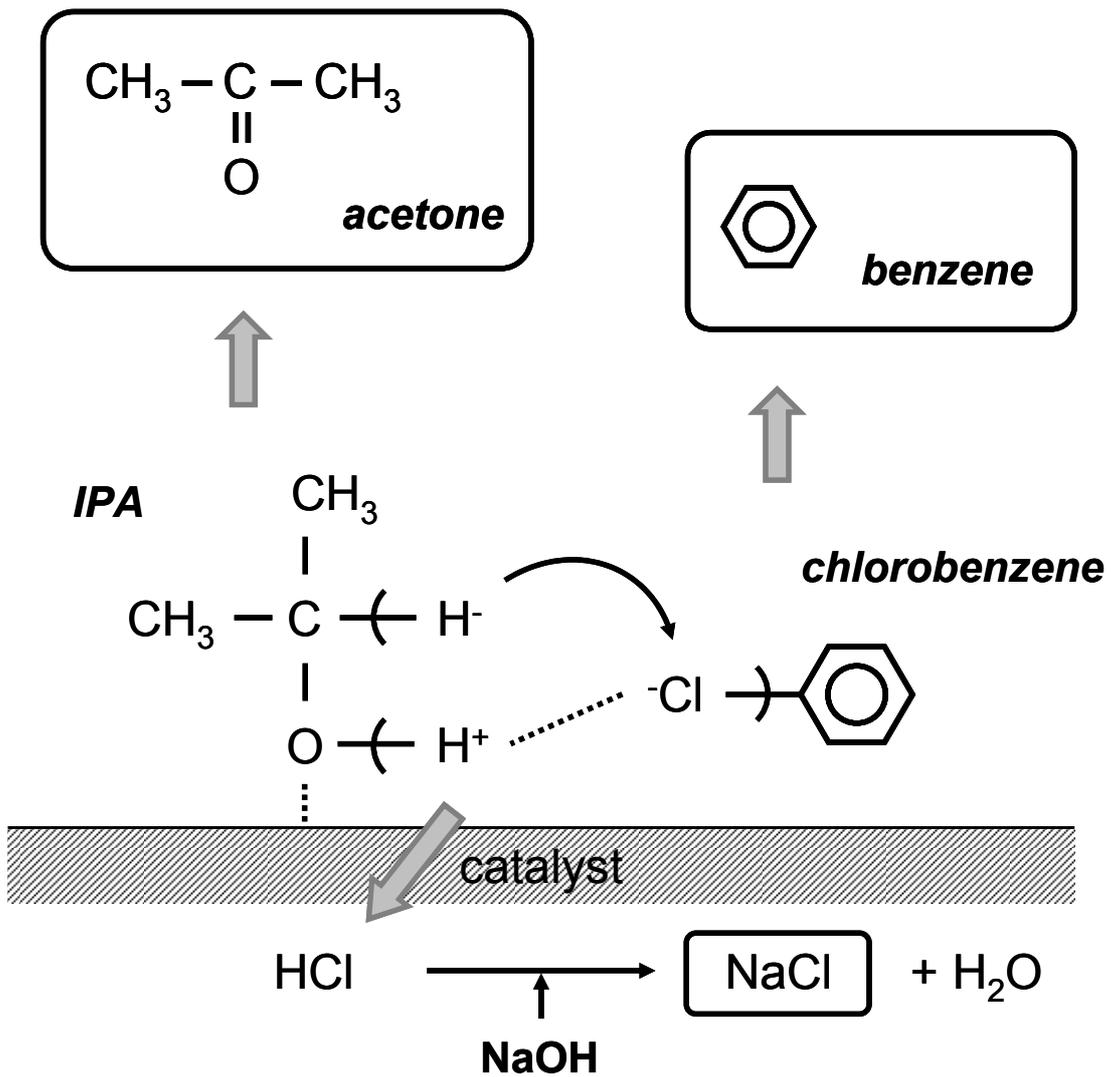


Fig.7-1. Schematic diagram of catalytic chlorobenzene hydrodechlorination.

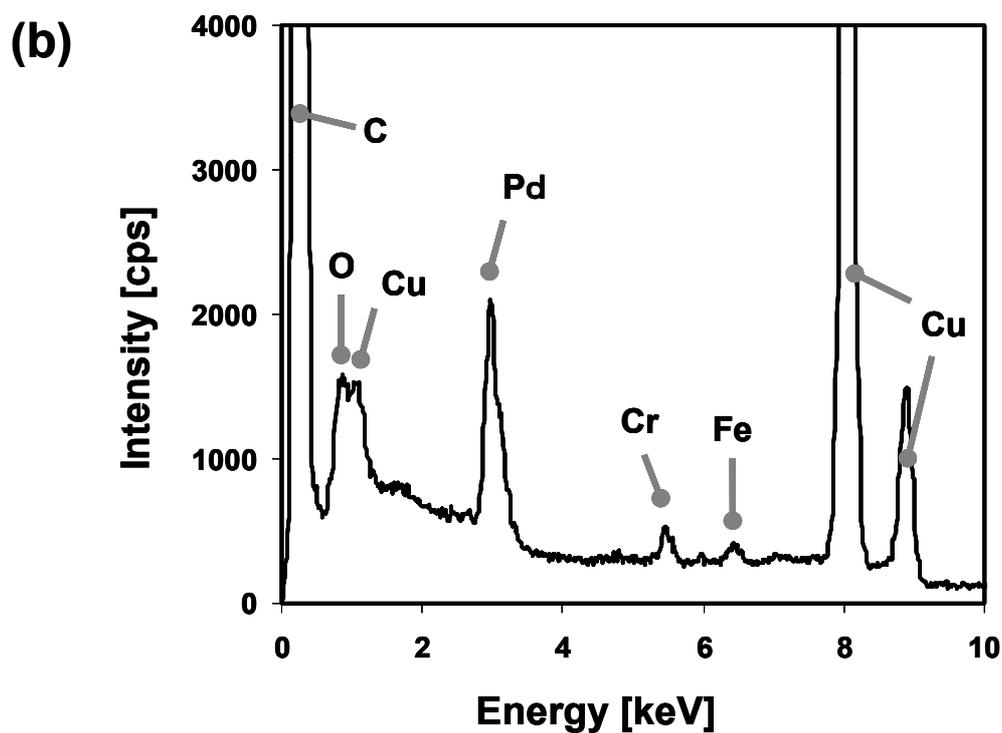
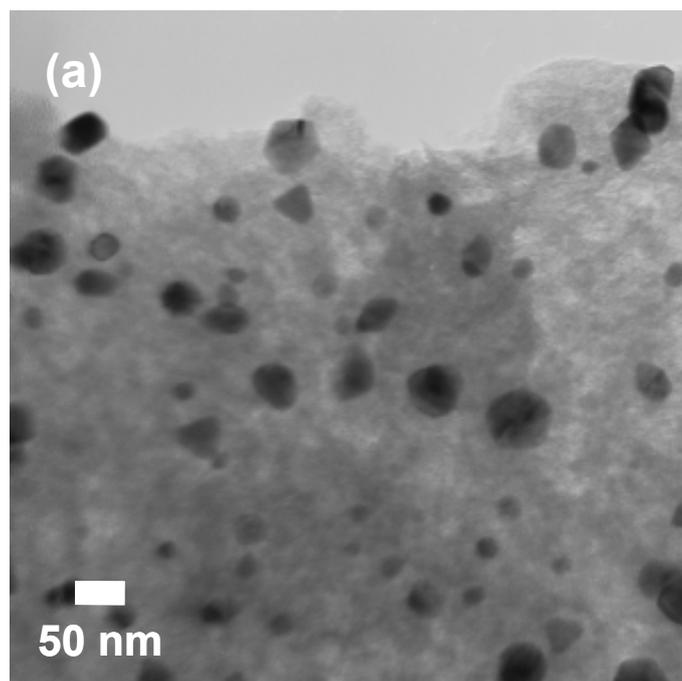


Fig.7-2. Deposited particles on activated carbon prepared at 400 K, 30 MPa with reaction time of 1 min using 0.01 mol l^{-1} palladium acetate; (a) TEM, (b) EDS spectrum.

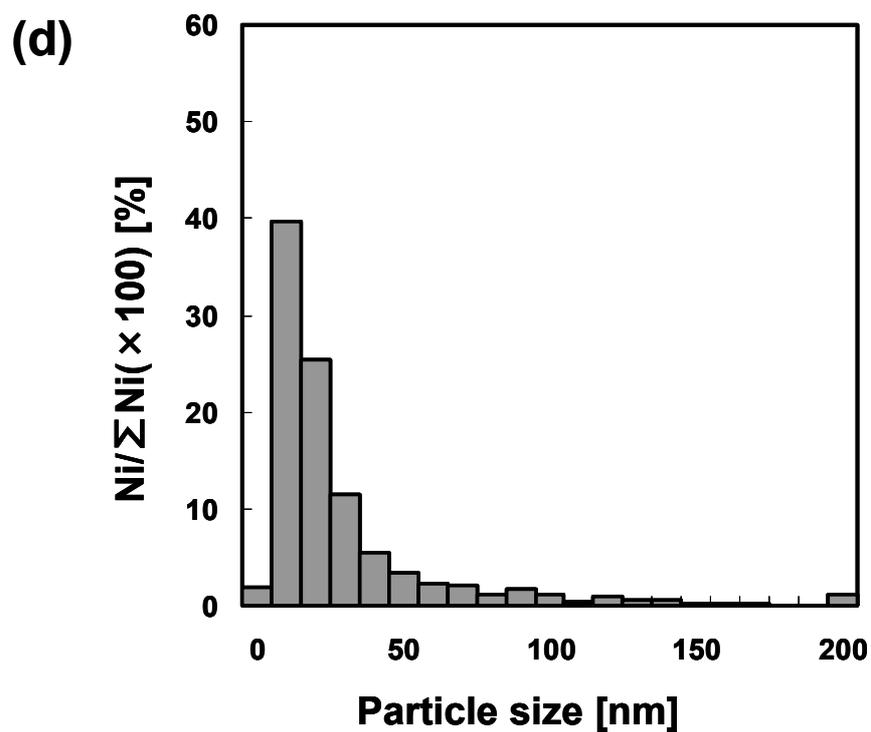
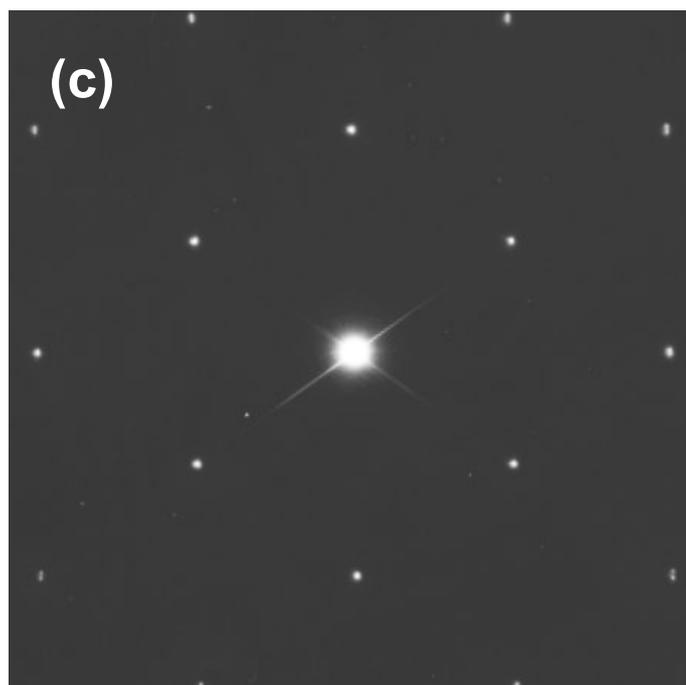


Fig.7-2. Deposited particles on activated carbon prepared at 400 K, 30 MPa with reaction time of 1 min using 0.01 mol l^{-1} palladium acetate; (c) electron diffraction pattern along the zone axes of [111], (d) particle size distribution.

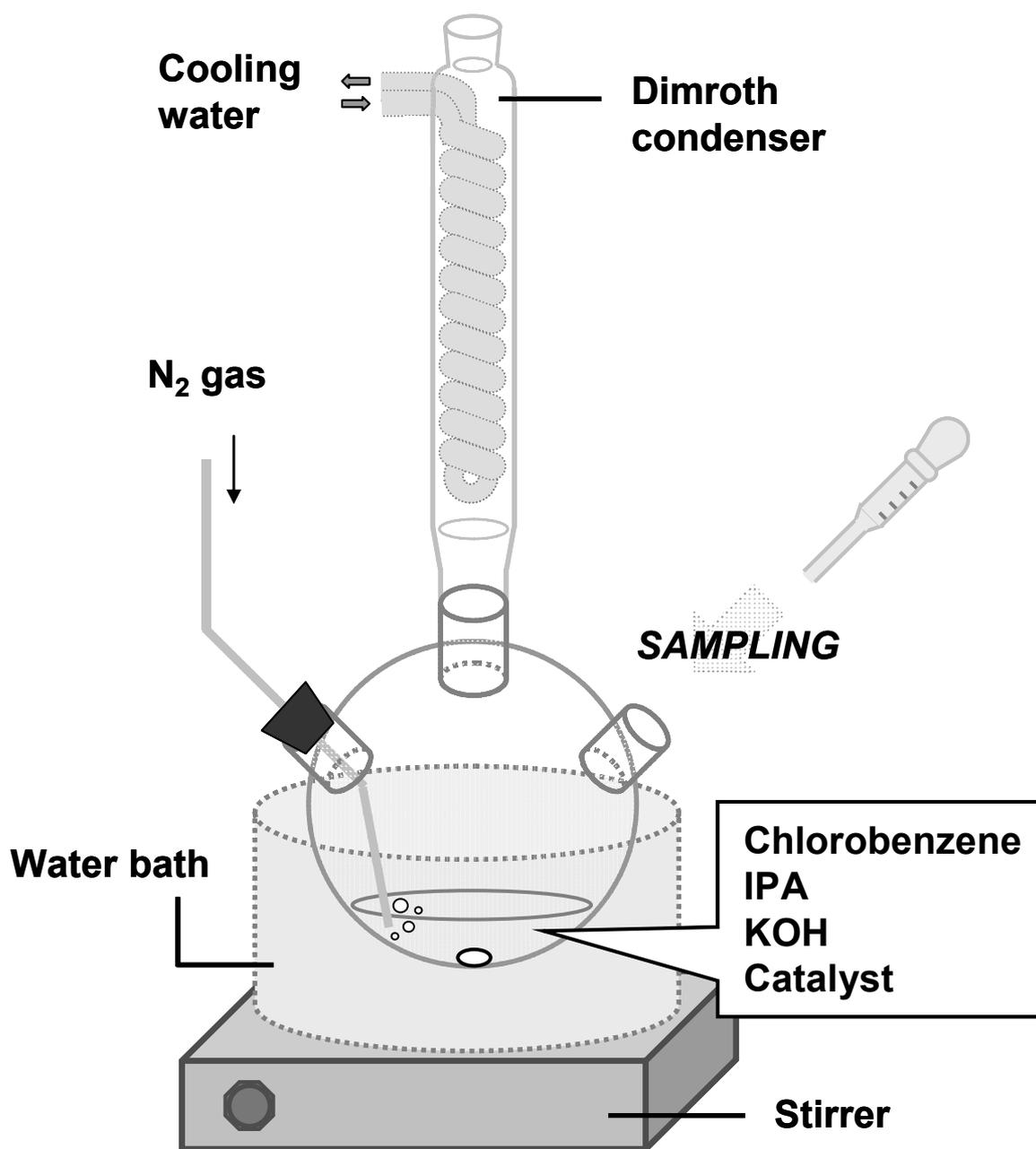


Fig.7-3. Schematic diagram of HDC reaction experiment.

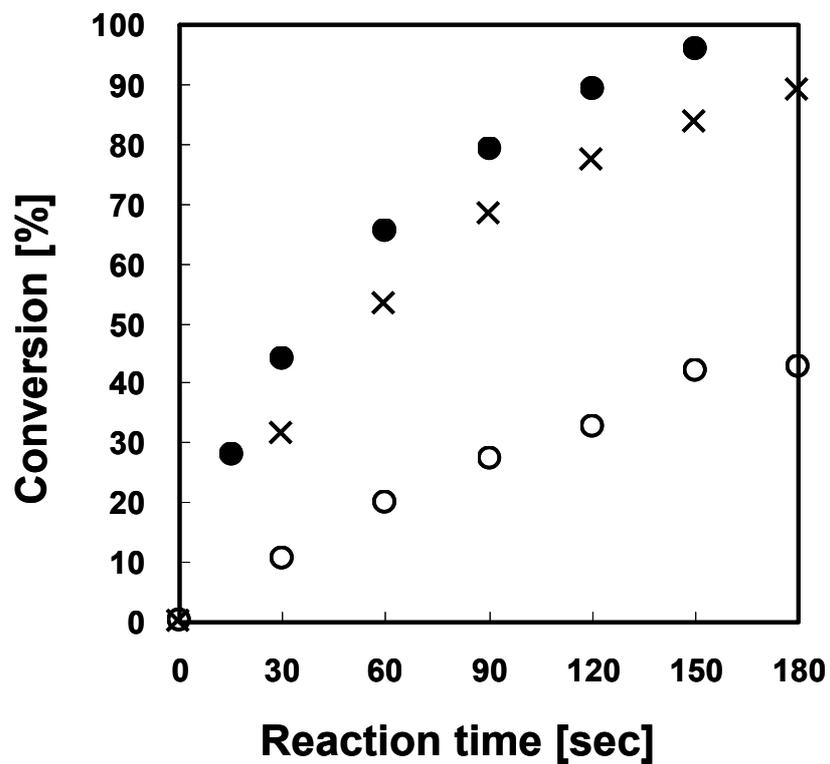


Fig.7-4. Activities of Pd supported catalyst in chlorobenzene HDC reaction.

●; Pd/AC (This work), X; Pd/Alumina (Commercial) and O; Pd/C (Commercial).

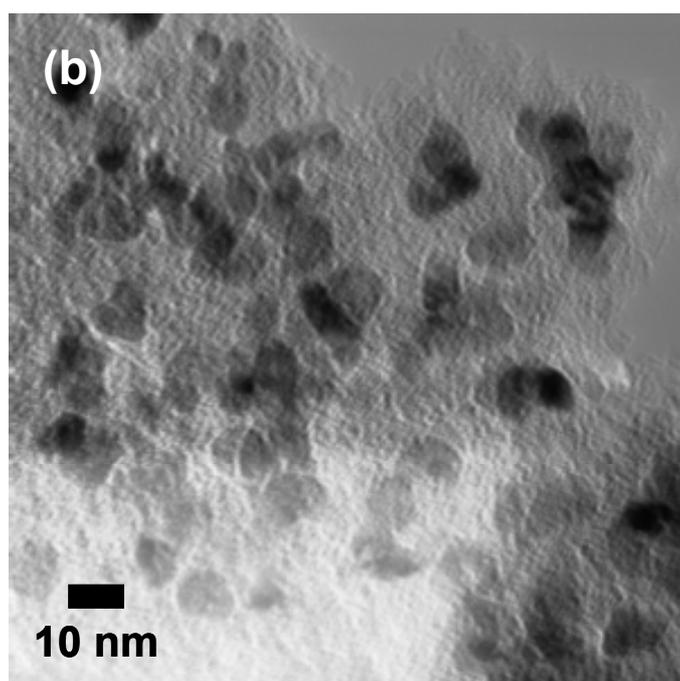
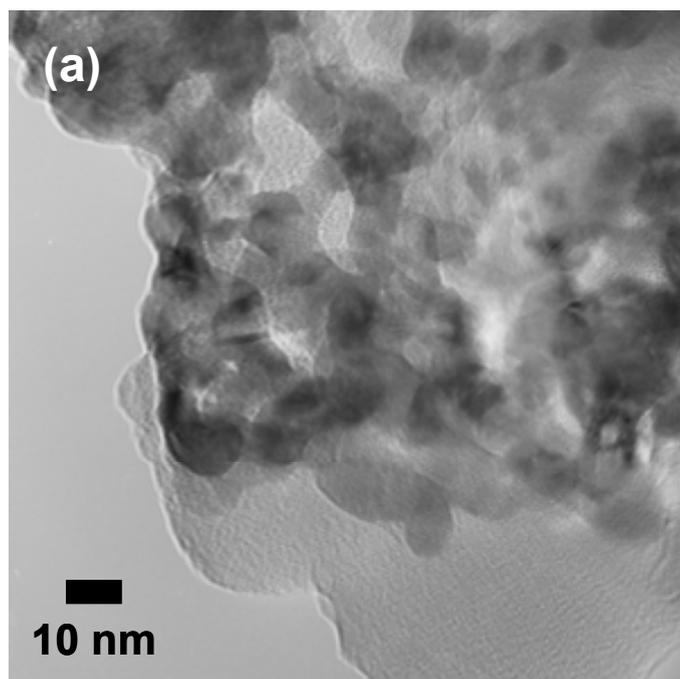


Fig.7-5. TEM image of commercially supplied catalysts, (a) Pd/Alumina, (b) Pd/C.

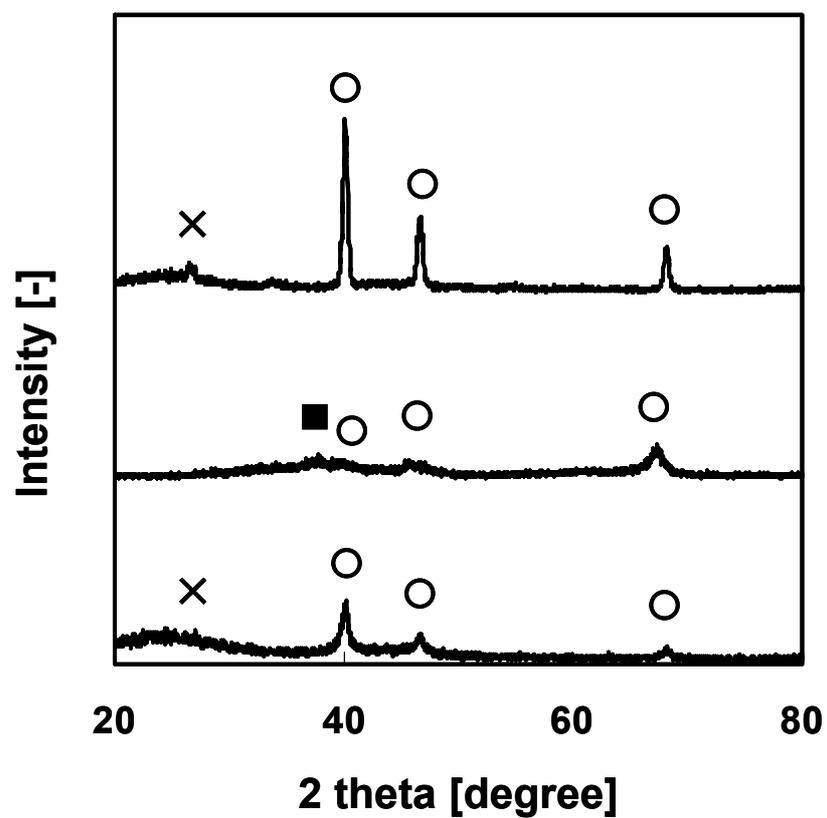


Fig.7-6. XRD spectrum of Pd supported catalyst.
 Top row; Pd/AC (This work), middle row; Pd/Alumina (Commercial),
 bottom row; Pd/C (Commercial).
 O; Pd peak, X; carbon peak and ■; alumina (either α or γ type) peak.

第 8 章 連続式反応装置への展開

本章では、超臨界水含浸法の応用の一つとして連続式反応装置への展開を図る。連続式反応装置は、工業的な優位性以上に本手法の基礎的な現象の解明への貢献が大きい。本研究では、既往の研究を活かした装置設計(最適化)を行うことで、超臨界水を利用した無機合成系へ通ずる装置工学的な知見を得る。

8-1. 連続式反応装置の特性

8-1-1. 期待される効果

連続式反応装置は、回分式反応器にはない特性を有している。一般的な特性は、その生産性にある。つまり、連続運転により十分な試料の確保が可能となる。その工業的な優位性もさることながら、試料が相当量必要な XRD や BET などの機器による分析が可能になる点は大きい。特にガス成分の分析は、回分式反応器では回収が極めて困難である。また、超臨界水含浸法では、より均一に担持された試料の調製も期待される。過飽和度の大小により担持粒子及びその分散性が変化する本手法において、急速昇温は重要なパラメータであることは既に述べた。急速な昇温は、温度履歴を排除する点においても貢献が大きく、易溶な金属塩水溶液を原料として用いることができる。酸化剤の導入が容易である点も特徴として挙げられる。酸化剤は、担持粒子の酸化状態の制御を可能にし、さらに粒子生成を抑制(阻害)する因子である対イオン種を酸化・分解して系外へ運び出す役割が期待できる。

以上のことから、連続式反応装置への展開は、工業的な優位性以上に本手法の基礎的な現象の解明への貢献が大きいことが分かる。本研究では、回分式反応器から連続式反応装置への展開を、工学的応用を見据えた可能性の検討と位置づける。装置の製作(創作)を主題とすることは避け、既往の研究を活かした装置設計(最適化)を行うことで、超臨界水を利用した無機合成系へ通ずる装置工学的な知見を得る。

8-1-2. 連続運転の課題

連続式反応装置の導入によって研究は大きく展開することが期待される。しかしながら、その実現には克服すべき課題がある。最大の課題とされる装置の閉塞は、安定した原料供給や混合部ならびに試料捕集部の最適化が有効な対策であると考えられている²¹³。これまで超臨界水熱合成法において、閉塞など装置工学に特化した研究は数少なく、現状では研究者の Know and How に委ねられているところが大きい。

8-2. 原料供給と試料回収

8-2-1. 原料供給の安定化

安定した原料の供給なくして、混合状態の把握、さらには装置の最適化の実現は困難である。本検討では、二種類の原料供給方法について考察し、安定した原料供給を目指した。Fig.8-1 にそれらの模式図を示す。いずれの手法も金属塩水溶液と担体(粉体)を懸濁させて混合部へ供給する。一つ目は、担体充填部を設け、そこへ HPLC ポンプにより金属塩水溶液を流入させることで送液する方式である。ポンプへの負担を軽減できる半面、懸濁液の濃度が一定しない欠点がある。送液中は絶えず充填部を振動させることで安定した供給を図る。もう一方は、担体充填部を設けずに直接大流量ポンプにより懸濁液を送液する方式である。前者より安定した供給が期待できる半面、ポンプの性能に大きく左右される。

実機に担体充填部を設置する方式を試用した結果、ポンプ内での閉塞こそ抑止できたが、混合部までのラインにて閉塞が確認された。また、懸念された不安定な供給濃度も改善が困難であった。使用した HPLC ポンプ(日本分光; インテリジェント HPLC ポンプ PU-980)の最大流速は 10 ml min^{-1} (安定流速領域は $0.2\text{-}5 \text{ ml min}^{-1}$)²¹⁴ と低流速であったことも要因として挙げられる。

他方の大流量ポンプによる供給方式では安定な供給が可能であった。不安視されたポンプ内の閉塞など、原料供給において目立った弊害は確認されなかった。しかしながら、使用した大流量ポンプ(日本精密科学; パーソナルポンプ NP-KX-500)でも HPLC ポンプ同様に安定流速領域が存在することが確認された。Fig.8-2(a)に実測した大流量ポンプの安定流速分布を示す。その結果、 $30\text{-}50 \text{ ml min}^{-1}$ の中流量領域に

において最も流量が精確であることが確認された。また、Fig.8-2(b)に示す出口回収率（混合部接続前）より、流速に依らず、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が 50%程度しか回収率されていないことが明らかになった。実測したポンプ性能の結果より、本系において最適な原料供給領域の存在が示された。本研究においては 10 ml min^{-1} を標準的な流量として検討を進める。

8-2-2. 試料回収部の最適化

試料回収部は、その目的が調製試料の回収ゆえに潜在的に閉塞の要因となる。本実験には、Fig.8-3²¹⁵に示す汎用の高圧耐性インラインフィルター（Swagelok®；テー型フィルター TF シリーズ）を設置することで試料の回収を試みた。フィルターには、ポア・サイズ（孔径）が $0.5\ \mu\text{m}$ の焼結金属製エレメントを使用した。超臨界水熱合成法では、汎用のインライン型のフィルターを複数個設置している場合が多く（Fig.1-7 参照）、一般的な試料の回収方法として位置づけられる。しかしながら、本系ではインラインフィルターによる試料回収は機能せず、瞬時に閉塞を起こした。超臨界水熱合成法と異なり、ミクロンサイズの担体がフィルターが目詰まりを引き起こしたと考察される。そこで、回収部の容積を増加させる改善措置を検討した。より大容量の回収部を設けることで、フィルターが目詰まりを引き起こす要因となる回収部入り口における線流速と圧力の上昇を緩和させる効果を狙った。また、調製試料とフィルターの接触面積を増やすことで物理的に目詰まりを起こさせ難くする効果も期待できる。これらの検討をもとに作製した試料回収部を Fig.8-4 に示す。回収部は $1/2\text{ inch}$ 管と $1/4\text{ inch}$ 管の二重管構造になっている。 $1/4\text{ inch}$ 管に溶接したフィルターは、インラインフィルター用の $0.5\ \mu\text{m}$ の焼結金属製エレメントを使用した。この大容量型回収部を実機に設置した結果、回収部における閉塞はなくなり、安定した試料回収が可能となった。

8-3. 混合部の最適化

8-3-1. 混合部の重要性

少ない研究報告の中にあつて、混合部の設計及び最適化を対象とした研究例は比較的多い。超臨界水と金属塩水溶液の混合状態は、核形成に起因する粒子の形態や大きさに影響する²¹⁶⁻²¹⁸。混合状態により生成物のキャラクターは大きく変化するため、生成物や原料が堆積して閉塞を誘発する。Blood *et al.*は、疑似超臨界水(メタノール)と疑似金属塩水溶液(40 wt.%スクロース水溶液)を用いて、超臨界条件下での汎用 T 字型混合部における混合状態を、常温常圧下で模倣した可視化実験を報告している²¹⁹。T 字型混合において、両原料の衝突させる角度により混合状態が著しく異なることが示されている(Fig.8-5)。それらの研究をもとに、近年では汎用な混合部による最適化に代わって、混合部自体の設計に注力した研究が寄せられている。Lester *et al.*は Nozzle reactor と称する二重管構造の混合部を設計している(Fig.8-6)²²⁰。Nozzle reactor は、上方から超臨界水、下方から金属塩水溶液を当て、超臨界水の浮力による良好な混合状態と混合部での閉塞の解消を実現している。Wakashima *et al.*は Swirling micro mixer と称する混合部を設計した(Fig.8-7)²²¹。数値流体力学 CFD により求めた熱的にも効率が良い理想的な混合状態を実機として再現している。

8-3-2. 十字型混合部による混合形式の検討

前述のように、超臨界水熱合成法において金属塩水溶液と超臨界水との混合形式は生成物の物性に大きな影響を及ぼす。T 字型混合を用いた場合には、両流体を衝突させる角度により混合状態が著しく異なる(Fig.8-5)²¹⁹。本系では、原料に担体が加わるために密度差はさらに大きくなり、混合形式により一層生成物の物性に顕著な差が生じることが推測される。混合状態によっては、混合部において閉塞も十分に予想される。

そこで、本研究においても汎用の十字型混合部(原料入口、超臨界水入口、試料出口、熱電対挿入口)を用いて、生成物の収量と担持粒子の粒度分布から混合形式の評価を行った。Fig.8-8 に検討した三種類の混合形式(a)-(c)を示す。いずれの混合形式も回収率は著しく悪く、形式によっては回収が不能であることが分かった。い

れの混合形式も、混合部の前後において調製試料もしくは未反応のまま原料として残留していた。試料回収が可能であった混合形式(a)と(b)の調製試料について担持粒子の粒度分布を作成した。Fig.8-9に示すその粒度分布から、混合形式によって担持粒子の分布が異なることが確認できる。次に、回分式反応器を用いて標準実験条件の下で調製した試料における担持粒子と比較した。粒度分布を比較した Fig.8-10から、連続式反応装置を用いてもパラメータを制御することで十分に回分式反応器と同等の試料調製が可能であることが示された。連続式反応装置における操作パラメータとしては、温度や圧力などに加えて流速や混合比などが超臨界水熱合成法で報告されている。

8-3-3. 混合部の設計

Lester *et al.*の混合モデリング²²⁰を応用し、汎用な継手部品を組み合わせることで、独自の混合部を製作した。Fig.8-11に製作した混合部の模式図を示す。本混合部の特徴は、流体間の密度差を利用して、超臨界水の浮力により生成物を混合部出口へと一気に流し出せる点にある。

混合部の設計に当り、良好な混合状態に加えて急激な昇温が可能となるように留意した。超臨界水熱合成法に共通して昇温過程は、粒子の形状や大きさの制御に大きく影響する。急激な昇温は、粒子を微粒子化するだけではなく、より均一化させるためにも重要な要素である⁹¹。緩やかな昇温は、不均一な粒子に留まらず、アモルファスを生成させる。また、本系は超臨界水熱合成法と異なり、担体が存在する。混合において担体の存在は大きく、超臨界水と原料懸濁液に大きな密度差を生む。そのため、超臨界水の浮力と原料懸濁液の送液方向について創意工夫が必要となった。今回設計した混合部において重い原料懸濁液を重力方向に流す(出口も重力方向)ことも提案できる。しかし、混合前に原料懸濁液の予熱が避けられないため、本系においては不適當であると判断した。その他の供給方向の組み合わせも同様の理由から不採用とした。

8-4. 連続式反応装置の運転

8-4-1. 連続式反応装置の製作

Fig.8-12 に示す連続式反応装置を用いて試料調製を行った。原料は大流量ポンプを用いて金属塩水溶液と担体の懸濁液として送液する。金属塩として酢酸銀、担体として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。酢酸銀水溶液にその 2 wt.%分に相当する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を添加して原料懸濁液を作成した。本試料調製では、懸濁液の流量を安定流量領域下にある 10 ml min^{-1} とした。一方、水も同量の 10 ml min^{-1} にて送液した。水は予熱部にて 673 K まで昇温され、超臨界水として混合部へ供給される。反応温度は、混合部直前の超臨界水の温度として、熱電対にてモニターした。混合部は、前項にて製作した Nozzle 型を採用した。調製試料の回収は、本系に最適であると判断した二重管型を採用した。圧力は、試料回収部の直後に設置した背圧弁 (BP-66 High pressure back pressure regulator; GO REGULATOR, Inc.) により 30 MPa に制御した。また、混合部直前までの原料懸濁液と混合部直後の試料は外部冷却により急冷した。反応部は設けず、混合後に直ちに冷却する。よって、反応時間(滞留時間)はないものと定義する。

原料供給と試料回収部の最適化ならびに Nozzle 型混合部の設置を行った結果、装置の閉塞は解消され、30 min 程度の連続運転が可能になった。調製試料の評価は次項にて行う。

8-4-2. 調製試料の評価

酢酸銀水溶液にその 2 wt.%分に相当する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を添加して作成した原料懸濁液を用いて連続式反応装置にて試料を調製する。反応は温度・圧力 673 K, 30 MPa の下で行った。原料懸濁液は 10 ml min^{-1} で送液し、混合比 1:1 で超臨界水と混合させて $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面へ銀微粒子の担持を試みた。

Fig.8-13 に本実験条件により調製した試料の(a)TEM 像, (b)担持粒子の粒度分布を示す。TEM 像から、連続式反応装置においては極めて短い反応時間で球形の粒子が担体表面へ均一に担持できることが示された。元素分析の結果、担持粒子は金属の銀であることが確認された。また、粒度分布から担持粒子が 20 nm 前後であることが示され、回分式反応器により調製した試料(反応時間 1 min; TEM 像は

Fig.3-1)と同等の試料が連続式反応装置によっても調製できることが示された。

同試料の結晶性についても XRD にて分析した。連続式反応装置と回分式反応器により調製した試料の XRD スペクトルを Fig.8-14 に示す。回分式反応器を用いて調製した試料(反応時間 1 min)と同様に、連続式反応装置により調製した試料からも鋭い Ag ピークが検出されている。両試料の結晶性の高さが示され、製作した連続式反応装置を用いても回分式反応器と同等の試料調製が可能であることが示された。

8-5. まとめ

本章では、超臨界水含浸法の応用の一つとして連続式反応装置への展開を検討した。連続式反応装置が抱える装置工学的な課題の解消に務めた。原料の安定供給や試料回収部の最適化を実現した。特に、粒子制御に大きく関わる混合部は、Lester *et al.*の混合モデリングを応用し、独自の混合部を製作した。製作した混合部を設置した結果、試料による閉塞は解消され、30 min 程度の連続運転が可能になった。また、調製試料の担持粒子の物性も回分式反応器によって調製した試料と同等の粒度分布や結晶性を有していた。以上のことから、連続式反応装置を用いても回分式反応器と同等の試料調製が十分に可能であることが示された。

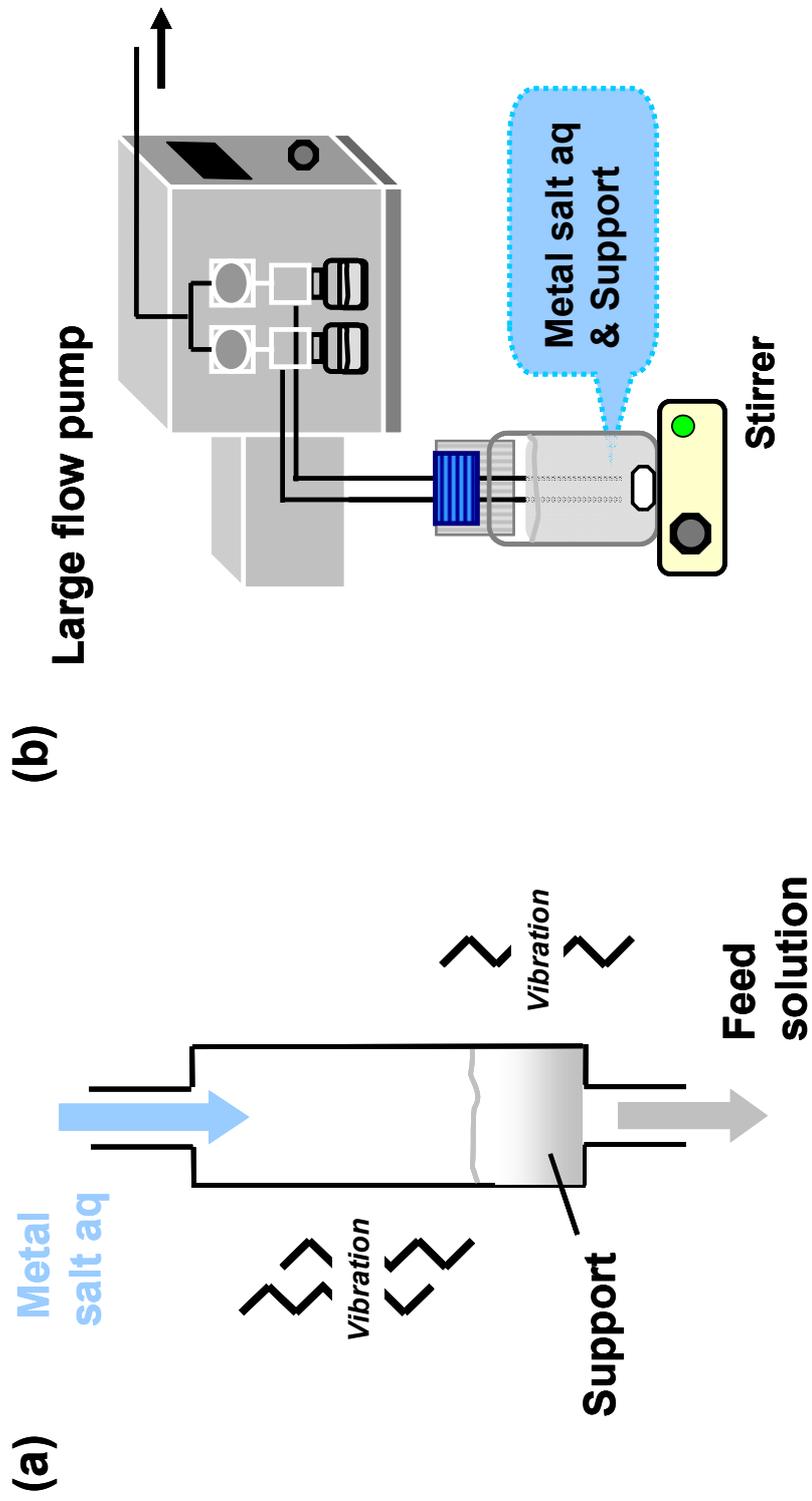


Fig.8-1. Techniques for feeding raw material; (a) HPLC pump and support loading compartment, (b) large flow pump.

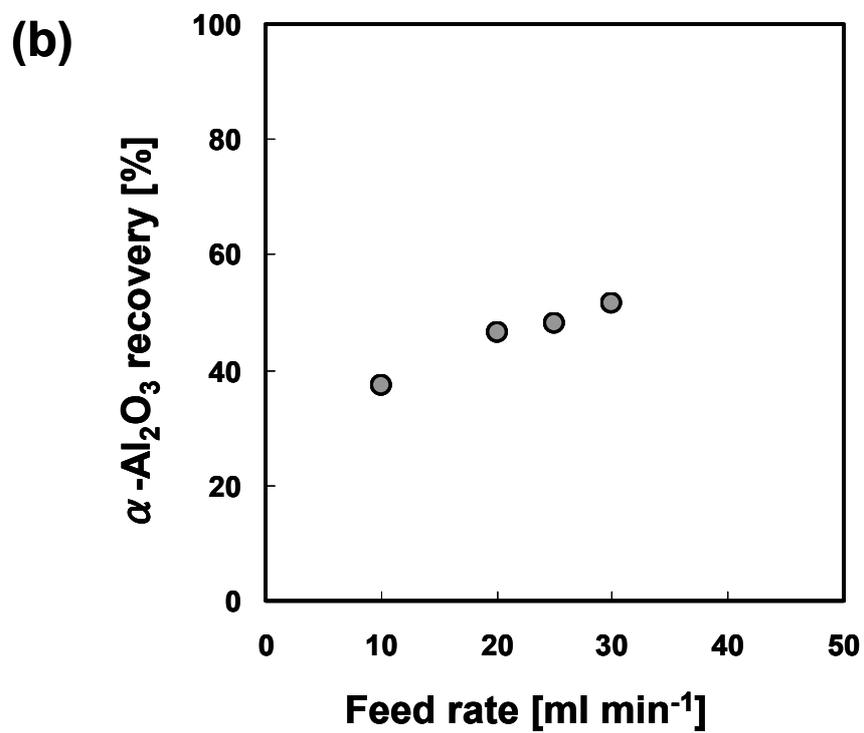
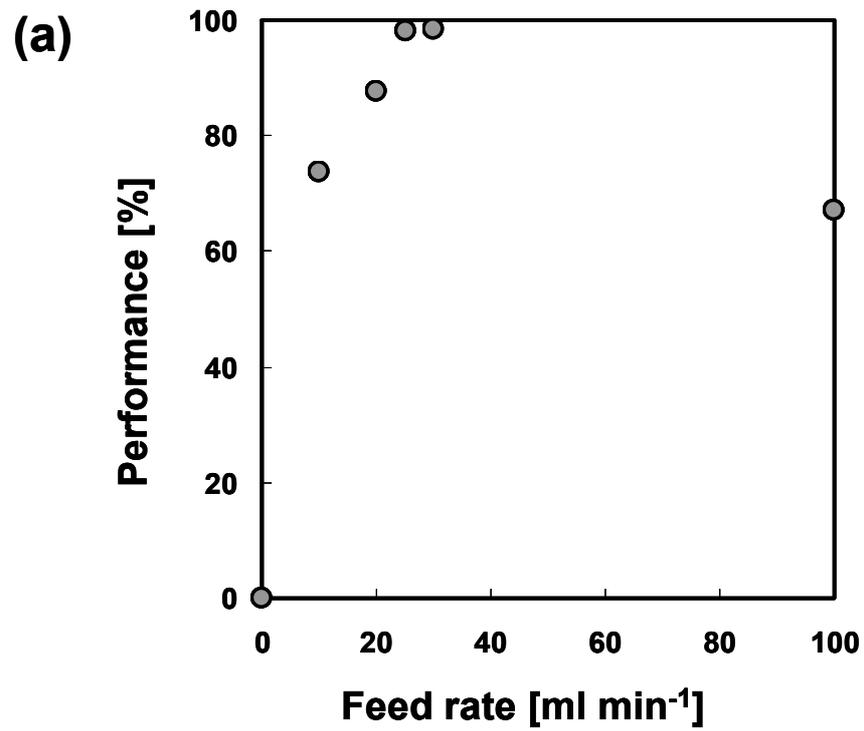


Fig.8-2. Performance of large flow pump used in this work; (a) flow rate capability, (b) α -Al₂O₃ recovery.

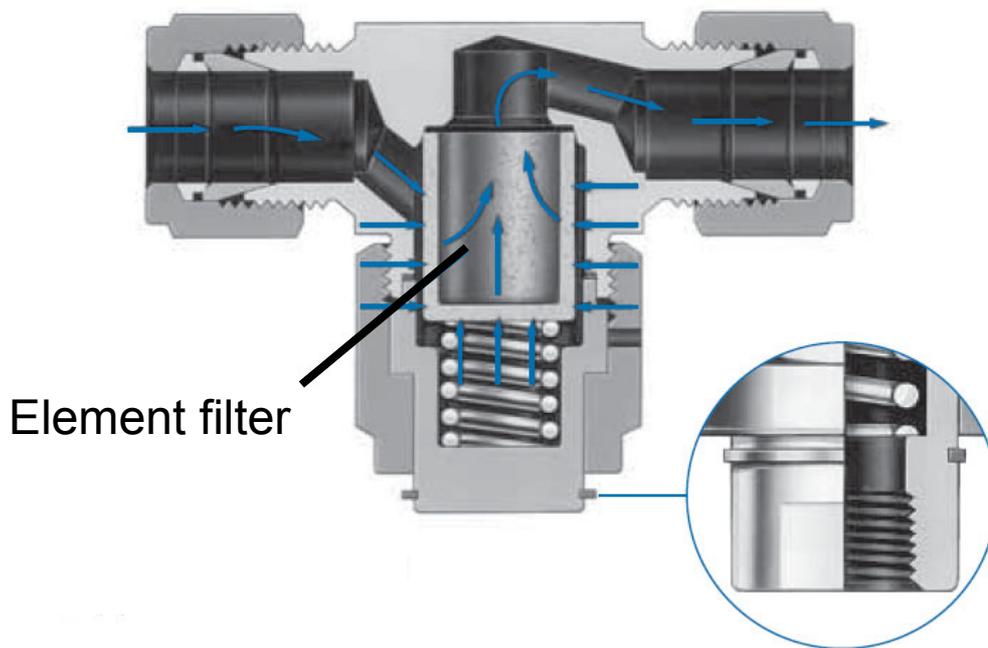


Fig.8-3. Versatile inline type filter.

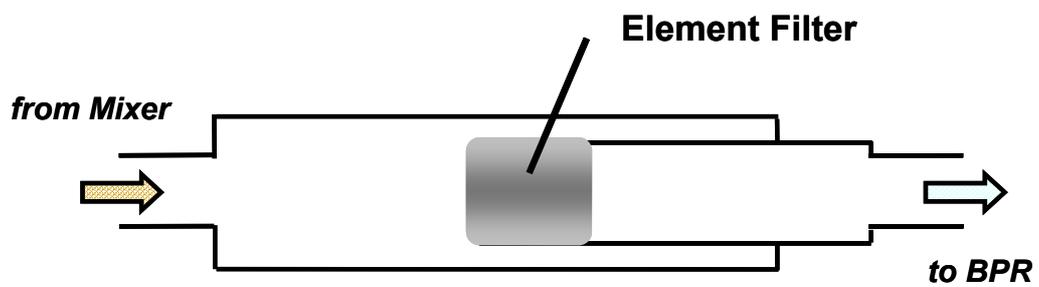


Fig.8-4. Schematic diagram of sample trapper proposed in this work.

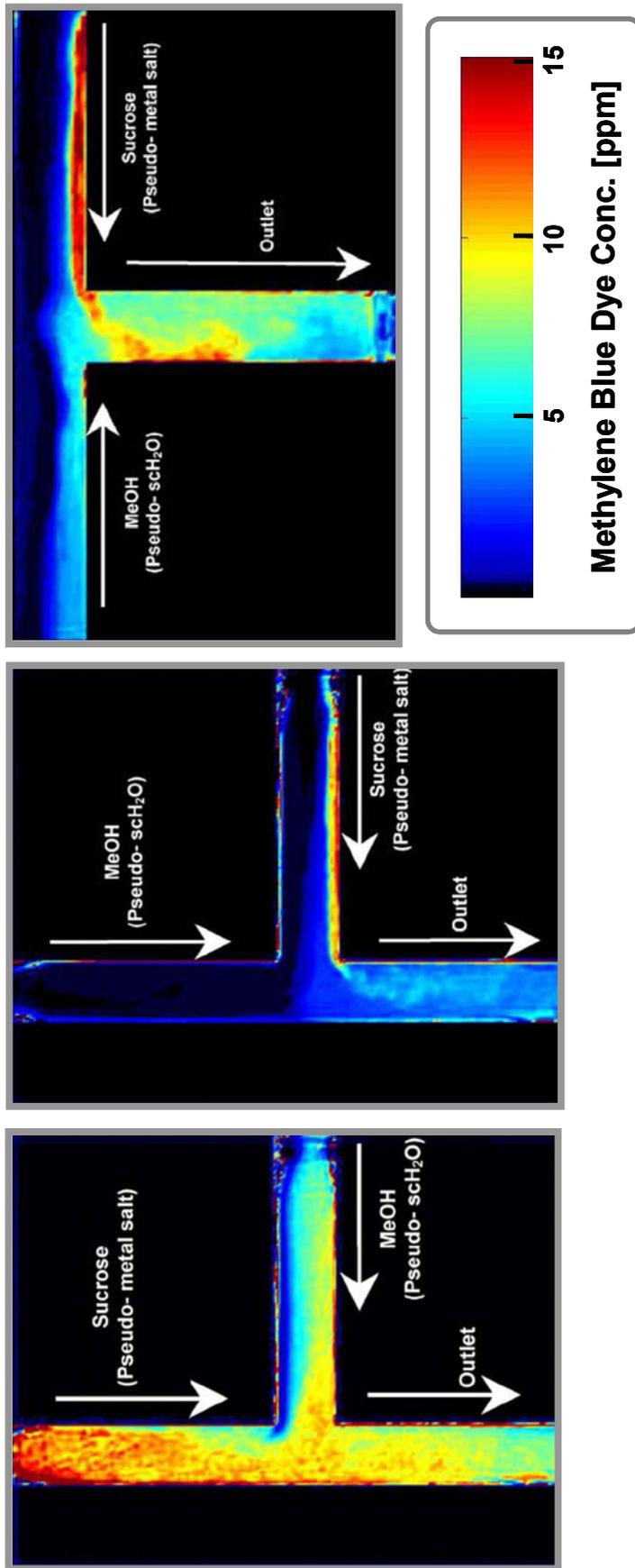


Fig.8-5. Steady-state concentration map of T-piece reactor.

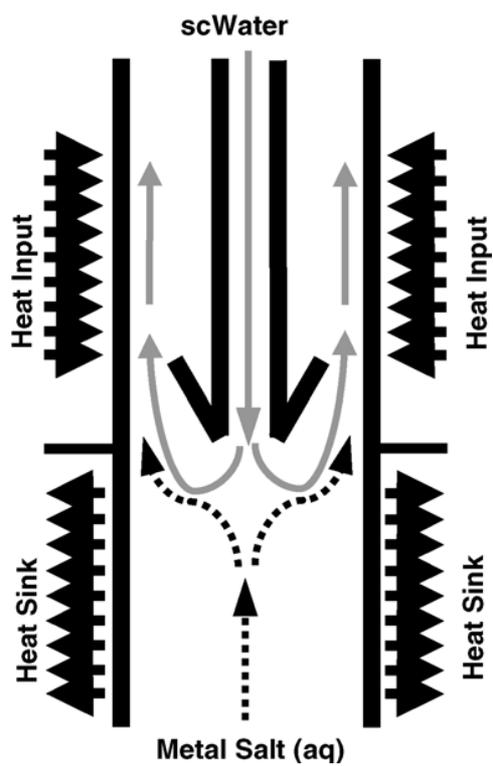


Fig.8-6. Schematic diagram of the Nozzle Reactor designed with ideal heating/cooling profile.

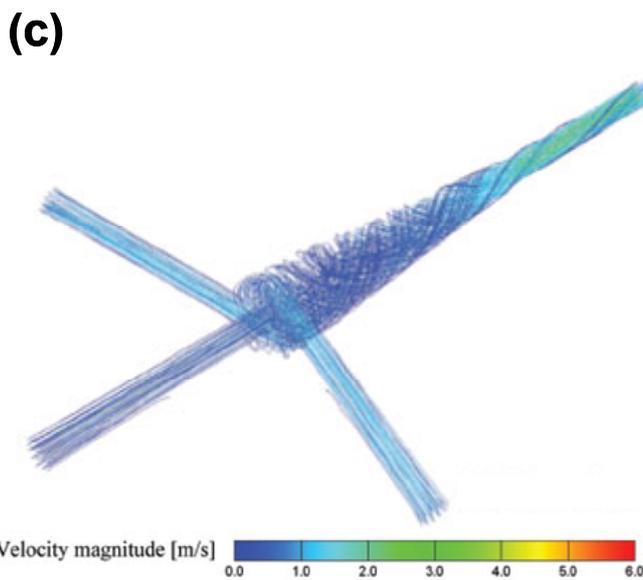
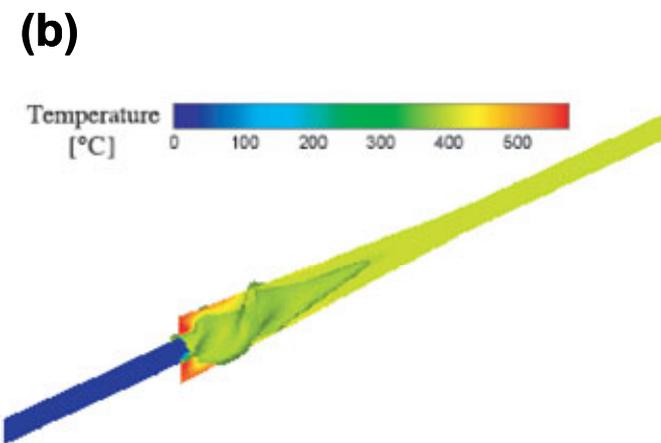
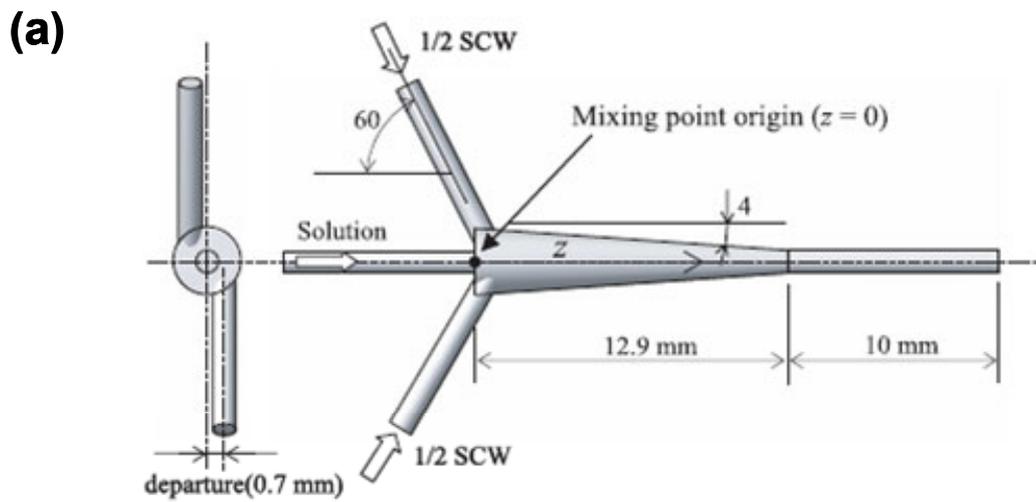


Fig.8-7. Swirling micro mixer; (a) schematic design, (b) iso-surface of fluid temperature at 648 K and center sliced contours, (c) computed streamlines.

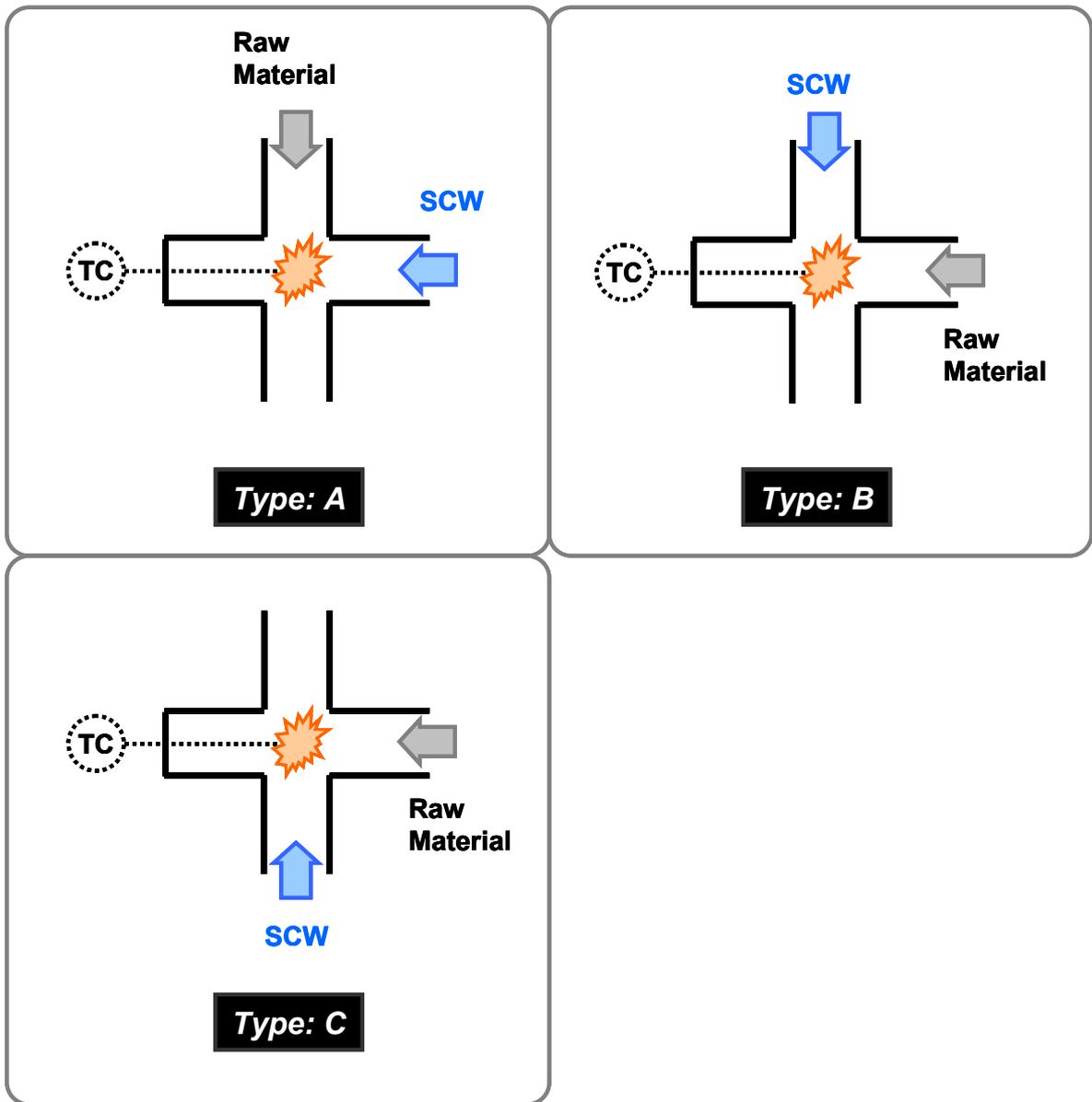


Fig.8-8. Schematic diagram of T-piece mixing investigated.

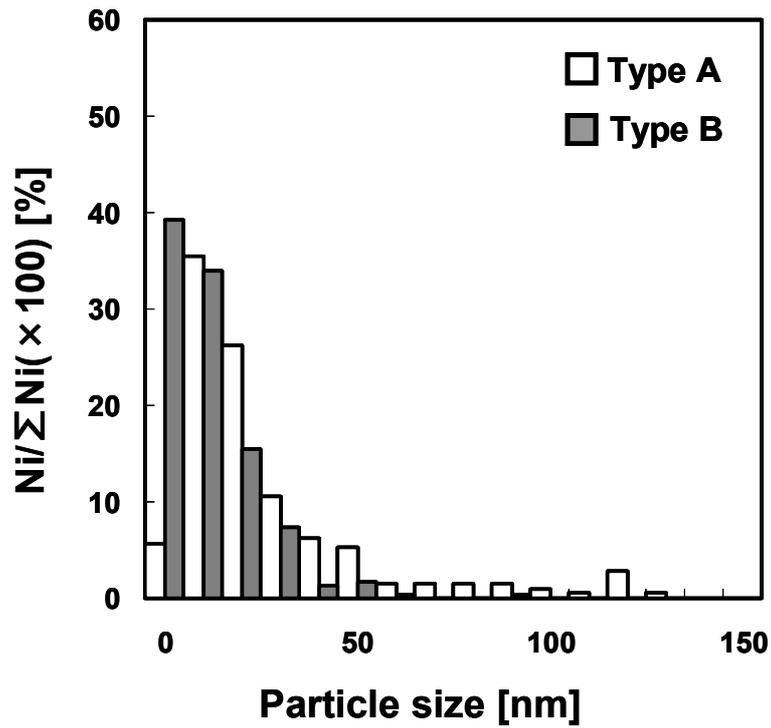


Fig.8-9. Comparison of particle size distribution on deposited silver; type of mixing.

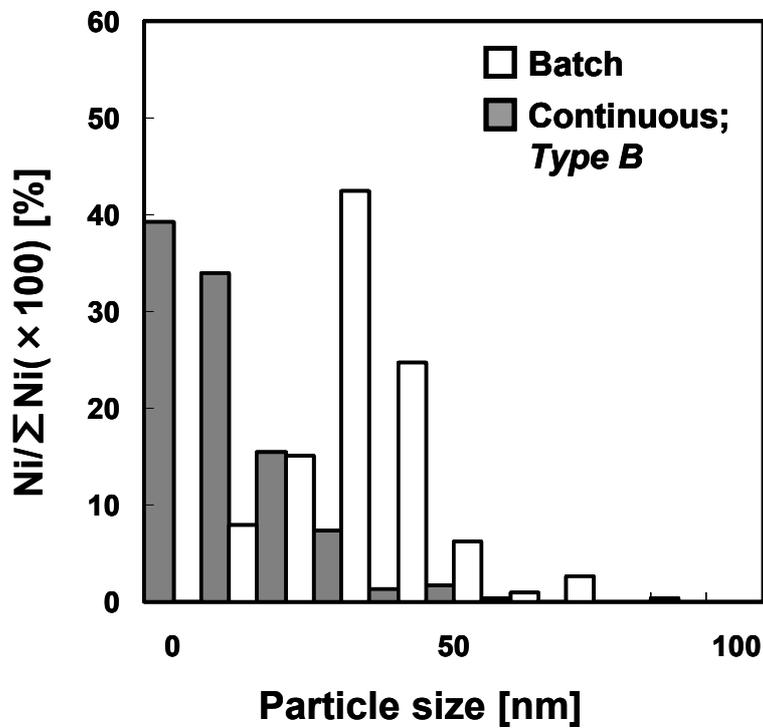


Fig.8-10. Comparison of particle size distribution on deposited silver; batch and continuous reactor (type B).

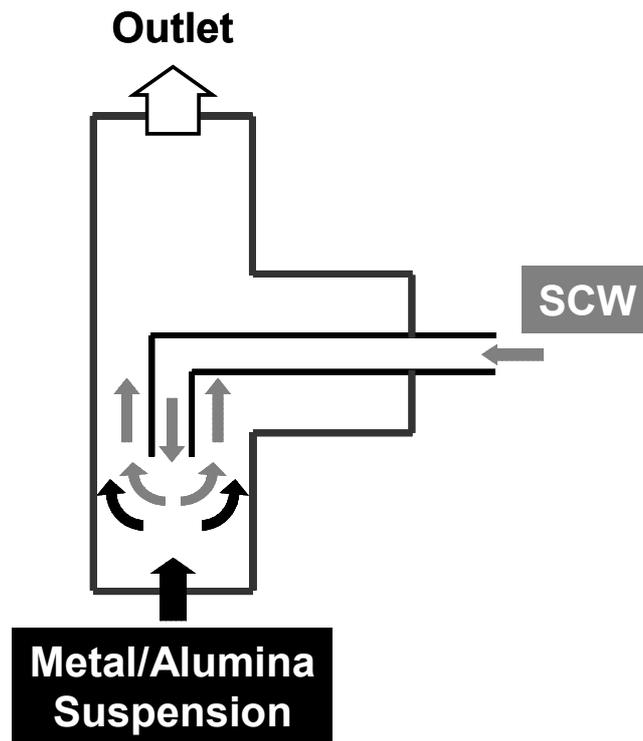


Fig.8-11. Schematic diagram of nozzle type reactor proposed in this work.

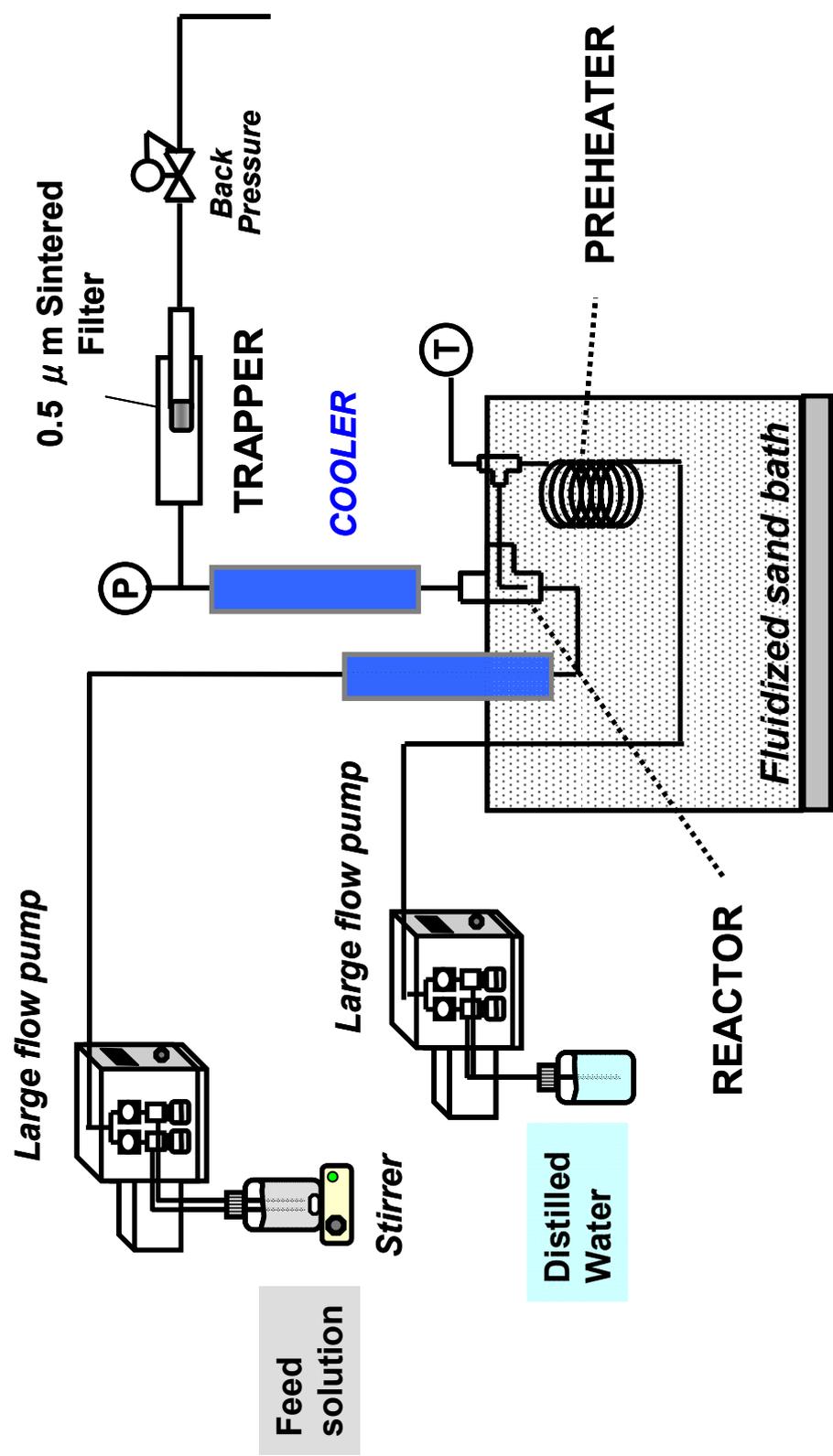


Fig.8-12. Schematic design of the continuous rig.

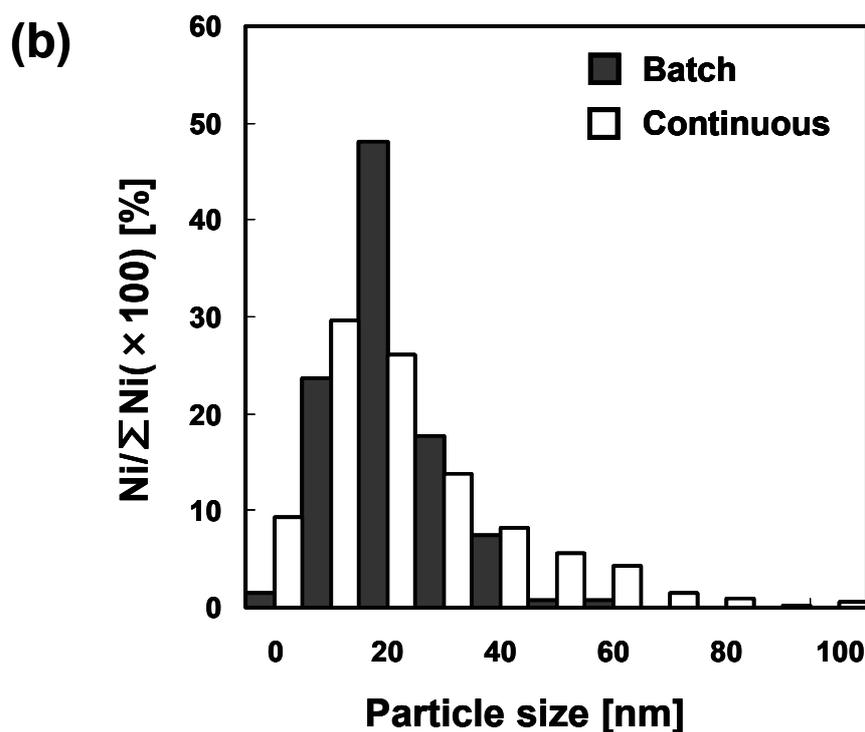
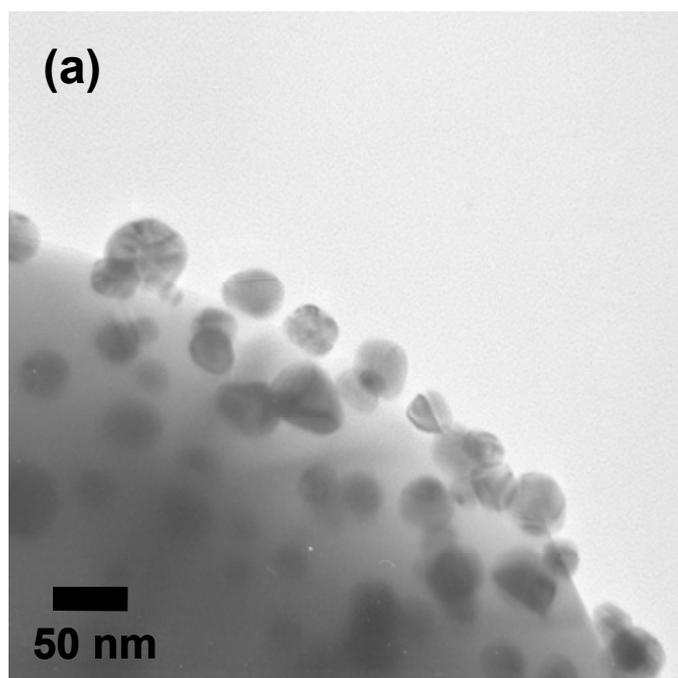


Fig.8-13. Deposited particles on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ using continuous reactor, prepared at 400 K, 30 MPa with flow rate of 10 ml min^{-1} using 0.01 mol l^{-1} $\text{CH}_3\text{COOAg aq (1:1)}$; (a) TEM, (b) particle size distribution.

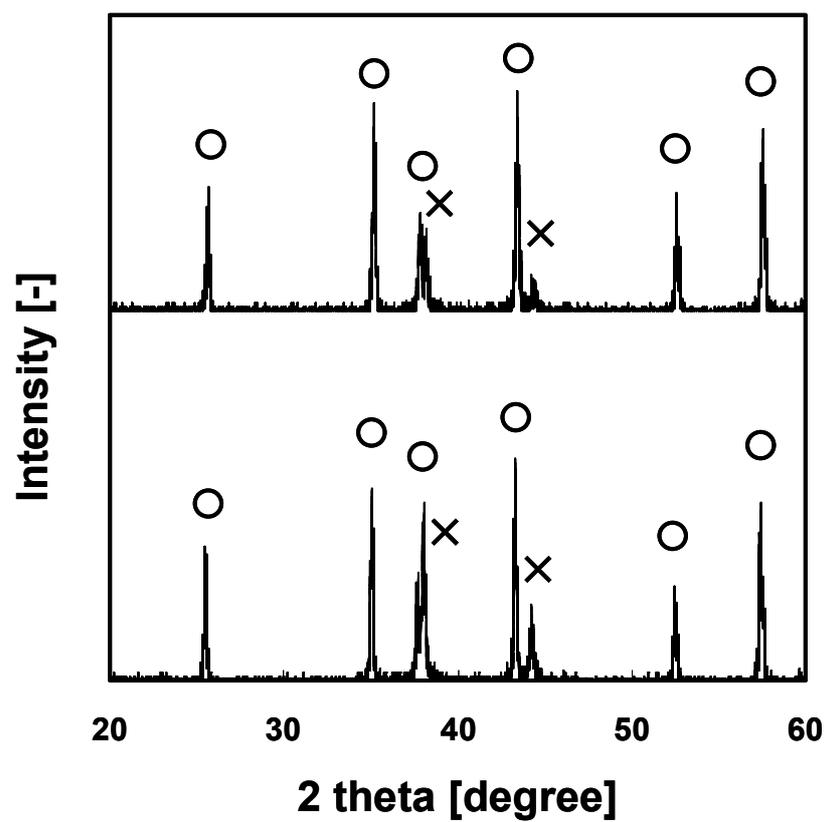


Fig.8-14. XRD spectrum of Ag deposited on α -Al₂O₃.
 Top row; batch reactor, bottom row; continuous reactor.
 O; Ag peak, x; α -Al₂O₃ peak.

第9章 総括と今後の展望

9-1. 総括

本研究では、超臨界水を利用した担持技術の統一的な方法論の確立を目的とした。粒子の担持メカニズムの解明や操作パラメータやキャラクターの違いが粒子に与える影響などについて整理し、超臨界水含浸法における基礎的な特性を明らかにした。それらの知見を生かし、種技術として超臨界水含浸法の工学的応用を目指した。

第3章では、酢酸銀水溶液と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体を用いて超臨界水含浸法による試料調製とその分析について記した。金属塩(水溶液)として酢酸銀を用いた結果、反応時間1 minで平均粒子径20 nm程度の銀の粒子が担体表面へ均一に担持できることが確認された。その後、超臨界水含浸法を方法論として確立する上で重要となる操作パラメータが担持粒子に及ぼす影響について重点的に整理した。その結果、パラメータを操作することで担持粒子のサイズを制御できる可能性が示された。

第4章では、細孔を有していない $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体を用いて担体表面における粒子生成メカニズムについて詳細に検討した。(a)バルク中で生成した粒子が担体表面上に吸着する、(b)担体表面上で核生成した後に粒子成長するという2つのスキームを仮定し、バルク中で生成した粒子が担体表面上に吸着されるか検討を行うことで、スキーム(A)の妥当性を検証した。予め調製しておいた銀微粒子と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を反応させた結果、担体表面上に粒子が確認できなかった。このことから担体表面における粒子生成メカニズムは、担体表面上で核生成した後に粒子成長するスキーム(b)であることが示唆された。また、銀の生成機構については、水熱反応のアナロジーとして酸化物の生成を経由したメカニズムが推測されたが、熱分解温度以下でも銀粒子が担持できたことから、水熱合成反応ではないことが示唆された。

第5章では、金属塩種が及ぼす粒子の担持性への影響について実験により検討を行った。その結果、金属種やその対イオン種により生成する金属酸化物(微粒子)の溶解度が大きく異なることが考察された。そこで、超臨界水熱合成で一般化されている溶解度計算により粒子の生成や担持性の予測を試みた。計算結果をもとに描画した溶解度曲線から、担体表面における担持性について明確な関係性は得られなかったが、バルク中の粒子生成については溶解度計算により予測できる可能性が示された。このことから、超臨界水含浸法では、超臨界水熱合成の一般則によって必ずしも考察できないことが明らかになった。

第 6 章では、超臨界水含浸法により多孔質材料である活性炭 NORIT[®] SX II への微粒子担持を試みた。α-Al₂O₃ の場合と同様に反応時間 1 min で酢酸銀水溶液から活性炭表面へ銀粒子が担持できることが確認された。担体の内部表面に担持する粒子は、EDS 分析を応用してその担持場所を判別した。その結果、内部表面へ担持している粒子の多くは、より長い反応時間で調製した試料中に多く観察された。

活性炭の細孔内拡散過程については化学工学的な評価を行った。便宜的にマクロ孔拡散が拡散速度を支配すると見積もり、有効拡散係数を推算した。有効拡散係数より求めた Thiele 数は、細孔径 0.5 nm 以上では反応律速であることを示した。よって、活性炭 NORIT[®] SX II のメソ孔領域まで酢酸銀が一様に行き届いていることが化学工学的に示された。

反応時間が担持粒子径に及ぼす影響についても考察した。活性炭を用いた場合には、反応時間が長いほど担持粒子の平均粒子径が小さい傾向にあり、α-Al₂O₃ 担体でみられた反応時間と担持粒子径の関係とは逆の傾向を示した。そこで、非多孔性の同炭素材料であるグラファイトを用い、活性炭表面の粒子の凝集が抑制された要因を検討した。その結果、グラファイト表面でも α-Al₂O₃ 担体と同様の凝集現象が確認され、活性炭表面で抑制された粒子の凝集は炭素の疎水性ではなく、担体の多孔性に由来する物理的要因に依ることが示唆された。

また、本研究で用いた 3 つの担体種について、担持銀粒子の定量的な比較も検討した。その結果、担持粒子の総数は 3 つの担体で顕著な差は見られなかった。このことから、本手法が、表面が疎水性である材料に対しても粒子の担持が可能であることを明らかにした。

塩化物塩から活性炭表面への粒子担持を検討した系では、顕著な溶出イオン(反応器由来)の減少が見られた。このことから、活性炭を用いることで付加価値として反応器の腐食を抑制する効果も期待できる。

第 7 章では、超臨界水含浸法により調製した試料を触媒としてクロロベンゼンの水素化脱塩素化(HDC)反応に用い、触媒調製法としての適用可能性を検討した。本手法により調製した Pd/AC に加え、市販の Pd/C 及び Pd/Al₂O₃ を触媒として試験した。その結果、市販の触媒に比べて、超臨界水含浸法により調製した Pd/AC が高い活性を示した。本調製試料は市販の触媒と比べて、担持パラジウムの平均粒子径こそ大きかったものの、反応に有効とされる分散性や結晶性は良好であったことが高活性の要因として考察された。

第 8 章では、超臨界水含浸法の連続式反応装置への展開を検討した。連続式反

応装置が抱える装置工学的な課題の解消に努め、原料の安定供給や試料回収部の最適化を実現した。特に、粒子制御に大きく関わる混合部は、独自に製作した結果、試料による閉塞は解消され、30 min 程度の連続運転が可能になった。さらに、調製試料の担持粒子の物性は、回分式反応器によって調製した試料と同等の粒度分布や結晶性を有していた。以上のことから、連続式反応器を用いても回分式反応器と同等の試料調製が十分に可能であることが示された。

以上の検討から、超臨界水含浸法における粒子の担持メカニズムの解明や金属種の担持性の予測など、その特徴を明らかにすることで超臨界水含浸法についての基礎的な知見を得た。また、方法論としての確立を目指し、本手法について操作パラメータが及ぼす担持粒子への影響についても整理した。その操作により担持粒子の物性や分散性が可変であることに加え、細孔内部への微粒子担持も実現できることを示した。さらに触媒調製法としての有効性も実証し、工学的な応用が可能であることを示した。そして、連続式反応装置への展開についても言及し、回分式反応器での知見が有用であることを明示した。連続式反応装置の最適化は回分式反応器では困難であった検討を可能にし、両者を相補的に用いることで、現象の更なる理解へとつながる。本研究より得られた知見が、超臨界水を利用した担持技術の統一的な方法論を確立する上での指針となることを期待する。

9-2. 今後の展望

本研究では、超臨界水含浸法の基礎的な知見の取得に努め、超臨界水を利用した総合的な表面処理技術の方法論の確立を目指した。その中で、本手法の最大の特徴は、第一に簡便な担持粒子の物性の制御性、第二に超臨界水の高拡散性を最大限に利用した高分散な微粒子担持にあることが示された。特に後者については、超臨界水の拡散性が最大限に発揮されることで、高い分散性に加えて細孔内部まで微粒子担持が可能であることを実証した。簡易的な操作により、様々な形状の材料にも高分散な微粒子が担持できることから、メッキなど超臨界水を利用した表面処理技術や緻密かつ均質な製膜技術など多分野への応用が期待できる。また、本研究で対象とした触媒調製法も、より最適化された連続式反応装置を導入することで試験的段階から工業的段階への展開が多いに期待される。

参考文献

1. 佐古猛 編著, 超臨界流体 -環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開-, アグネ承風社, 東京, (2001).
2. 齋藤正三郎 監修, 超臨界流体の科学と技術, 三共ビジネス, 仙台, (1996).
3. T. B. Thomason and M. Modell, Supercritical water destruction of aqueous wastes, *Hazardous Waste.*, **1**, (1984), 453-467.
4. Takayuki Mizuno, Properties and Application of Supercritical Water, *Zairyo-to-Kankyo*, **47**, (1998), 298-305.
5. 碓屋隆雄 監修, 超臨界流体反応法の基礎と応用, シーエムシー出版, 東京, (1998).
6. 荒井康彦 監修, 超臨界流体のすべて, テクノシステム, 東京, (2002).
7. E. Stahl, W. Schilz, E. Shutz and E. Willing, A quick method for the microanalytical evaluation of the dissolving power of supercritical gases, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, (1978), 731-738.
8. J. J. Czubryt, M. N. Myers and J. C. Giddings, Solubility phenomena in dense carbon dioxide gas in the range 270-1900 atmospheres, *J. Phys. Chem.*, **74**, (1979), 4260-4266.
9. J. Chrastil, Solubility of solids and liquids in supercritical gases, *J. Phys. Chem.*, **86**, (1982), 3016-3021.
10. W. L. Marshall and R. U. Frank, Ion product of water substance, 0-1000°C, 1-10000 bar; New international formulation and its background, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10**, (1981), 295-304.
11. G. M. Anderson, S. Castet, J. Schott and R. E. Mesmer, The density model for estimation of thermodynamic parameters of reactions at high temperature and pressures, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, (1991), 1769-1779.
12. H. C. Helgeson, D. H. Kirkham and D. C. Flowers, Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb, *Am. J. Sci.*, **281**, (1981), 1249-1516.
13. E. L. Shock, D. C. Sassani, M. Willis and D. A. Sverjensky, Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, (1997), 907-950
14. J. C. Tanger IV and H. C. Helgeson, Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high temperatures: Revised equations of

- state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes, *Am. J. Sci.*, **288**, (1988), 19-98.
15. E. L. Shock, E. H. Oelkers, J. W. Johnson, D. A. Sverjensky, H. C. Helgeson, Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures: effective electrostatic radii, dissociation constants and standard partial molal properties to 1000°C and 5 kbar, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, (1992), 803-826.
 16. V. M. Born, Vumen und hydratationswärme der inen, *Z. Phys.*, **1**, (1920), 45-48.
 17. E. S. Amis and J. F. Hinton, Solvent effects on chemical phenomena, *Academic Press*, New York, (1973).
 18. E. L. Shock and H. C. Helgeson, Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, (1998), 2009-2036.
 19. E. L. Shock, H. C. Helgeson and D. A. Sverjensky, Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, (1989), 2157-2183.
 20. E. L. Shock and H. C. Helgeson, Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of organic species, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, (1990), 915-945.
 21. E. L. Shock and C. M. Koretsky, Metal-organic complexes in geochemical processes Calculation of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous acetate complexes at high pressures and temperatures, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, (1993), 4899-4922.
 22. E. L. Shock and C. M. Koretsky, Metal-organic complexes in geochemical processes Estimation of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes between metal cations and monovalent organic acid ligands at high pressures and temperatures, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, (1995), 1497-1532.
 23. J. R. Haas, E. L. Shock and D. C. Sassani, Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, (1995), 4329-4350.
 24. D. A. Sverjensky, E. L. Shock and H. C. Hegelson, Prediction of the thermodynamic

- properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5kb, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, (1997), 1359-1412.
25. K. Sue, M. T. Aida, Y. Hakuta, R. L. Smith Jr., T. Adschiri and K. Arai, Measurement and correlation of metal oxide solubility in sub- and supercritical water, in P. R. Tremaine, et al. (Eds.), *Physical and Chemistry: Meeting the Needs of Industry*, NRC Research Press, Ottawa, (2000), 782-789.
 26. K. Sue, Y. Hakuta, R. L. Smith Jr., T. Adschiri and K. Arai, Measurement and correlation of metal oxides solubility in sub- and supercritical water, *Proceedings of 13th International Conference on the Properties of Water and Steam*, Toronto, Canada, Sept. (1999), 145-145.
 27. K. Sue, K. Murata, Y. Matsuura, M. Tsukagoshi, T. Adschiri, and K. Arai, Flow-through electrochemical cell for pH measurement of organic acid aqueous solutions at subcritical and supercritical conditions, *Fluid Phase Equilib.*, **194-197**, (2002), 1097-1106.
 28. K. Sue, T. Adschiri and K. Arai, Predictive model for equilibrium constants of aqueous inorganic species at subcritical and supercritical conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, (2002), 3298-3306.
 29. L. Haar, J. S. Gallagher and G. S. Kell, NBC / NRC Steam Tables, *Hemisphere*, Washington DC, (1984).
 30. J. W. Johnson and D. Norton, Critical phenomena in hydrothermal systems: State, thermodynamic, electrostatic, and transport properties of H₂O in the critical region, *Am. J. Sci.*, **291**, (1991), 541-648.
 31. E. S. Amis, Solvent effects on reaction rates and mechanisms, *Academic Press*, New York, (1996).
 32. Debye-Hückel, (1923) *Phys. Z.* **24**, 185-206.
The English version; The Collected Papers of Peter J. W. Debye, *Interscience Publishers*, New York, (1954), 217-263.
 33. K. S. Pitzer, Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd ed., *CRC Press*, Boca Raton, Florida, (1991).
 34. K. Sue, Y. Hakuta, R. L. Smith Jr, T. Adschiri and K. Arai, Solubility of Lead(II) Oxide and Copper(II) Oxide in Subcritical and Supercritical Water, *J. Chem. Eng. Data*, **44**, (1999), 1422-1426.
 35. B. Hearn, M. Hunt, A. Hayward, Solubility of cupric oxide in pure subcritical and supercritical water, *J. Chem. Eng. Data*, **14**, (1969), 442-447.
 36. Y. Hakuta, K. Sue, T. Adschiri and K. Arai, Understanding of reaction equilibria in supercritical aqueous solutions and development of continuous supercritical

- hydrothermal synthesis process, *2nd International Meeting on High Pressure Chemical Engineering*, Hamburg, Germany, March, (2001), 64-71.
37. T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue and K. Arai, Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions, *J. Nanopart. Res.*, **3**, (2001), 227–235.
 38. D. W. Matson, R. C. Petersen, and R. D. Smith, Formation of silica powders from the rapid expansion of supercritical solutions, *Adv. Ceram. Mater.*, **1**, (1986), 242-246.
 39. R. C. Petersen, D. W. Matson, and R. D. Smith, Rapid precipitation of low vapor pressure solids from supercritical fluid solutions: the formation of thin films and powders, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, (1986), 2100-2102.
 40. D. W. Matson, R. C. Peterson, and R. D. Smith, Production of powders and films by the rapid expansion of supercritical solutions, *J. Mat. Sci.*, **22**, (1987), 1919-1928.
 41. P. Alessi, A. Cortesi, I. Kikic, N. R. Foster, S. J. Macnaughton, and I. Colombo, Particle production of steroid drugs using supercritical fluid processing, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, (1996), 4718-4726.
 42. C. Domingo, E. M. Berends, and G. M. van Rosmalen, Precipitation of ultrafine benzoic acid by expansion of a supercritical carbon dioxide solution through a porous plate nozzle, *J. Cryst. Growth*, **166**, (1996), 989-995.
 43. G. J. Griscik, R. W. Rousseau and A. S. Teja, Crystallization of n-octacosane by the rapid expansion of supercritical solutions, *J. Cryst. Growth*, **155**[1-2], (1995), 112-119.
 44. G. -T. Liu and K. Nagahama, Application of Rapid expansion of supercritical solutions in the crystallization separation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, (1996), 4626-4634.
 45. Y. -P. Sun and H. W. Rollins, Preparation of polymer-protected semiconductor nanoparticles through the rapid expansion of supercritical fluid solution, *Chem. Phys. Lett.*, **288**, (1998), 585–588.
 46. Y. -P. Sun, R. Guduru, F. Lin, and T. Whiteside, Preparation of nanoscale semiconductors through the rapid expansion of supercritical solution (RESS) into liquid solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, (2000), 4663-4669.
 47. C. Pommier, K. Chhor, and J. F. Bocquet, The use of supercritical fluids as reaction medium for ceramic powder synthesis, *Silicates Industriels*, **59**, (1994), 141-143.
 48. Y. -P. Sun, H. W. Rollins and R. Guduru, Preparations of nickel, cobalt, and iron nanoparticles through the rapid expansion of supercritical fluid solutions (RESS) and chemical reduction, *Chem. Mat.*, **11**, (1999), 7-9.
 49. D. W. Matson, R. C. Petersen, R. D. Smith, The preparation of polycarbosilane

- powders and fibers during rapid expansion of supercritical fluid solutions, *Mater. Lett.*, **40**, (1986), 429-432.
50. D. W. Matson, J. L. Fulton, R. C. Petersen, R. D. Smith, Rapid expansion of supercritical fluid solutions – Solute formation of powders, thin-films and fibers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, (1987), 2298-2306.
 51. P. G. Debenedetti, Homogeneous nucleation in supercritical fluids, *AIChE J.*, **36**, 1289-1298.
 52. Micheal Türk, Formation of small organic particle by RESS: experimental and theoretical investigation, *J. Supercrit. Fluids*, **15**, (1999), 79-89.
 53. 柳田博明 監修, 微粒子工学大系 第 I 卷 基本技術, フジ・テクノシステム, 東京, (2003).
 54. G. -T. Liu and K. Nagahama, Solubility and RESS experiments of solids solution in supercritical carbon dioxide, *J. Eng. Japan*, **30**, (1997), 293-301.
 55. C. Domingo, E. Berends and G. M. van Rosmalen, Precipitation of ultrafine organic crystals from the rapid expansion of supercritical solutions over a capillary and a frit nozzle, *J. Supercrit. Fluids*, **10**, (1997), 39-55.
 56. H. Ksibi, P. Subra and Y. Garrabos, Formation of fine powders of caffeine by RESS, *Adv. Pow. Tech.*, **6**, (1995), 25-33.
 57. S. Mawson, K. P. Johnston, J. R. Combes, J. M. Desimone, Formation of poly (1,1,2,2-Tetrahydroperfluorodecyl acrylate) submicron fibers and particle from supercritical carbon dioxide solutions, *Macromolecules*, **28**, (1995), 3182-3191.
 58. E. Reverchon, G. D. Porta, R. Taddeo, and P. Pallado, Solubility and micronization of griseofulvin in supercritical CHF₃, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, (1995), 4087-4091.
 59. A. K. Lele and A. D. Shine, Effect of RESS dynamics on polymer morphology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, (1994), 1476-1485.
 60. J. W. Tom, P. G. Debenedetti and R. Jerome, Precipitation of poly (L-lactic acid) and composite poly (L-lactic acid) – pyrene particles by rapid expansion of supercritical solutions, *J. Supercrit. Fluids*, **7**, (1994), 9-29.
 61. E. M. Berends, O. S. L. Bruinsma and G. M. van Rosmalen, Nucleation and growth of fine crystals from supercritical carbon dioxide, *J. Cryst. Growth*, **128**, (1993), 50-56.
 62. E. Reverchon, G. Donsi and D. Gorgogline, Salicylic acid solubilization in supercritical CO₂ and its micronization of RESS, *J. Supercrit. Fluids*, **6**, (1993), 241-248.
 63. A. K. Lele and A. D. Shine, Morphology of polymers precipitated from a supercritical solvent, *AIChE J.*, **38**, (1992), 742-752.

64. 船造俊孝, 佐藤将裕, 萩野幸男, 若尾法昭, 超臨界水急速噴射による二酸化珪素非晶質微粒子の製造, *化学工学論文集*, **18**, 375-379.
65. J. W. Tom and P. G. Debenedetti, Formation of bioerodible polymeric microspheres and microparticles by rapid expansion of supercritical solutions, *Biotech. Prog.*, **7**, (1991), 403-411.
66. R. S. Mohamed, D. S. Halverson, P. G. Debenedetti and R. L. Prud'homme, Solids formation after the expansion of supercritical mixtures, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **406**, (1989), 355-378.
67. R. S. Mohamed, P. G. Debenedetti and R. L. Prud'homme, Effects of process conditions on crystals obtained from supercritical mixtures, *AIChE J.*, **35**, (1989), 325-328.
68. V. J. Krukonis, Supercritical fluid nucleation of difficult to comminute solids, *AIChE Annual Meeting*, **140f**, San Francisco, USA, Nov., 1984.
69. E. Reverchon, G. Della Porta, I. De Rosa, P. Subra, and D. Letourneur, Supercritical antisolvent micronization of some biopolymers, *J. Supercrit. Fluids*, **18**, (2000), 239-245.
70. E. Reverchon, G. Della Porta, M.G. Falivene, Process parameters and morphology in amoxicillin micro and submicro particles generation by supercritical antisolvent precipitation, *J. Supercrit. Fluids*, **17**, (2000) 239-248.
71. E. Reverchon, G. Della Porta, P. Pallado, Supercritical antisolvent precipitation of salbutamol microparticles, *Pow. Technol.*, **114**, (2001) 17-22.
72. R. Thiering, F. Dehghani, A. Dillow, N. R. Foster, Solvent effects on the controlled dense gas precipitation of model proteins, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **75**, (2000), 42-53.
73. M. Ji, X. Chen, C. M. Wai and J. L. Fulton, Synthesizing and dispersing silver nanoparticles in a water-in-supercritical carbon dioxide microemulsion, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, (1999), 2631-2632.
74. J. P. Cason, K. Khambaswadkar and C. B. Roberts, Supercritical fluid and compressed solvent effects on metallic nanoparticle synthesis in reverse micelles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, (2000), 4749-4755.
75. J. P. Cason and C. B. Roberts, Metallic copper nanoparticle synthesis in AOT reverse micelles in compressed propane and supercritical ethane solutions, *J. Phys. Chem. B*, **104**, (2000), 1217-1221.
76. J. F. Bocquet, K. Chhor and C. Pommier, Barium titanate powders synthesis from solvothermal reaction and supercritical treatment, *Mater. Chem. Phys.*, **57**, (1999), 273-280.

77. V. G. Courtecuisse, K. Chhor, J. –F. Bocquet and C. Pommier, Kinetics of the titanium isopropoxide decomposition in supercritical isopropyl alcohol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, (1996), 2539-2545.
78. S. Yin and T. Sato, Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania prepared from protonic layered tetratitanate precursor in supercritical alcohols, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, (2000), 4526-4530.
79. T. Adschiri, K. Kanazawa, and K. Arai, Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metaloxide particles in supercritical water, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, (1992), 1019-1022.
80. T. Adschiri, K. Kanazawa, and K. Arai, Rapid and continuous hydrothermal synthesis of boehmite particles in subcritical and supercritical water, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, (1992), 2615-2618.
81. Y. Hakuta, T. Adschiri, H. Hirakoso and K. Arai, Chemical equilibria and particle morphology of boehmite (AlOOH) in sub and supercritical water, *Fluid Phase Equilibria*, **158-160**, (1999), 733-742.
82. Y. Hao and A. S. Teja, Continuous hydrothermal crystallization of α -Fe₂O₃ and Co₃O₄ nanoparticles, *J. Mater. Res.*, **18**, (2003), 415-422.
83. A. Cabañas and M. Poliakoff, The continuous hydrothermal synthesis of nano-particulate ferrites in near critical and supercritical water, *J. Mater. Chem.*, **11**, (2001), 1408 – 1416.
84. Y. Hakuta, S. Onai, H. Terayama, T. Adschiri and K. Arai, Production of ultra-fine ceria particles by hydrothermal synthesis under supercritical conditions, *J. Mat. Sci. Lett.*, **17**, (1998), 1211-1213.
85. K. Sue, K. Murata, K. Kimura and K. Arai, Continuous synthesis of zinc oxide nanoparticles in supercritical water, *Green Chemistry*, **5**, (2003), 659-662.
86. R. Viswanathan, R. B. Gupta, Formation of zinc oxide nanoparticles in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids*, **27**, (2003), 187-193.
87. H. Hayashi and K. Torii, Hydrothermal synthesis of titania photocatalyst under subcritical and supercritical water conditions, *J. Mater. Chem.*, **12**, (2002), 3671-3676.
88. K. J. Ziegler, R. C. Doty, K. P. Johnston and B. A. Korgel, Synthesis of organic monolayer-stabilized copper nanocrystals in supercritical water, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, (2001), 7797-7803.
89. K. Sue, A. Suzuki, M. Suzuki, K. Arai and Y. Hakuta, One-pot synthesis of nickel particles in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, (2006), 623-626.
90. Y. Hakuta, T. Adschiri, T. Suzuki, T. Chida, K. Seino and K. Arai, Flow method for

- rapidly producing barium hexaferrite particles in supercritical water, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, (1998), 2461-2464.
91. Y. Hakuta, K. Seino, H. Ura, T. Adschiri, H. Takizawa and K. Arai, Production of phosphor (YAG:Tb) fine particles by hydrothermal synthesis in supercritical water, *J. Mater. Chem.*, **9**, (1999), 2671-2674.
 92. K. Kanamura, A. Goto, R. Y. Ho, T. Umegaki, K. Toyoshima, K. Okada, Y. Hakuta, T. Adschiri and K. Arai, Preparation and electrochemical characterization of LiCoO₂ particles prepared by supercritical water synthesis, *Electrochem. Solid State Lett.*, **3**, (2000), 256-258.
 93. T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Kanamura and K. Arai, Continuous production of LiCoO₂ fine crystals for lithium batteries by hydrothermal synthesis under supercritical condition, *High Pressure Research*, **20**, (2001), 373 - 384.
 94. A. Cabañas, J. A. Darr, E. Lester and M. Poliakoff, Continuous hydrothermal synthesis of inorganic materials in a near-critical water flow reactor; the one-step synthesis of nano-particulate Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x=0-1) solid solutions, *J. Mater. Chem.*, **11**, (2001), 561-568.
 95. A. Cabañas, J. A. Darr, E. Lester and M. Poliakoff, A continuous and clean one-step synthesis of nano-particulate Ce_{1-x}Xr_xO₂ solid solutions in near-critical water, *Chem. Commun.*, (2000), 901-902.
 96. L. J. Cote, A. S. Teja, A. P. Wilkinson, Z. J. Zhang, Continuous hydrothermal synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles, *Fluid Phase Equilibria*, **210**, (2003), 307-317.
 97. 吉田隆 発行, グリーンケミストリーシリーズ 3 超臨界流体の最新応用 技術 環境保全・高分子加工・各種合成反応, エヌ・ティー・エス. 東京, (2004).
 98. Y. Hakuta, H. Hayashi and K. Arai, Preparation of metal oxide nanowires by hydrothermal synthesis in supercritical water, *MRS 2003 Fall Meeting symposium N*, Boston, USA, Dec. (2003).
 99. 菊池英一, 瀬川幸一, 多田旭男, 射水雄三, 服部英, 新しい触媒化学 [第 2 版], 三共出版, 東京, (2003).
 100. 御園生誠, 斎藤泰和, 触媒化学, 丸善, 東京, (2001).
 101. 尾崎萃ほか 編, 触媒調製化学, 講談社サイエンティフィック, 東京, (1980).
 102. J. J. Watkins and T. J. McCarthy, Polymer/metal nanocomposite synthesis in supercritical CO₂, *Chem. Mater.*, **7**, (1995), 1991-1994.
 103. K. S. Morely, P. C. Marr, P. B. Webb, A. R. Berry, F. J. Allison, G. Moldvan, P. D. Brown and S. M. Howdle, Clean preparation of nanoparticulate metals in porous supports: a supercritical route, *J. Mater. Chem.*, **12**, (2002), 1898-1905.
 104. R. K. Boggess, L. T. Taylor, D. M. Stoakley and A. K. St. Clair, Highly reflective

- polyimide films created by supercritical fluid infusion of a silver additive, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, (1997), 1309-1317.
105. S. Yoda, A. Hasegawa, H. Suda, Y. Uchimarui, K. Haraya, T. Tsuji and K. Otake, Preparation of a platinum and palladium/polyimide nanocomposite film as a precursor of metal-doped carbon molecular sieve membrane via supercritical impregnation, *Chem. Mater.*, **16**, (2004), 2363-2368.
 106. X. -R. Ye, Y. Lin, C. Wang, M. H. Engelhard, Y. Wang and C. M. Wai, Supercritical fluid synthesis and characterization of catalytic metal nanoparticles on carbon nanotubes, *J. Mater. Chem.*, **14**, (2004), 908-913.
 107. X. R. Ye, Y. Lin and C. M. Wai, Decorating catalytic palladium nanoparticles on carbon nanotubes in supercritical carbon dioxide, *Chem. Commun.*, **5**, (2003), 642-643.
 108. Z. Sun, Z. Liu, B. Han, Y. Wang, J. Du, Z. Xie and G. Han, Fabrication of ruthenium-carbon nanotube nanocomposites in supercritical water, *Adv. Mater.*, **17**, (2005), 928-932.
 109. J.-Y. Chang, F.-D. Mai, B. Lo, J.-J. Chang, S.-H. Tzing, A. Ghule, Y.-C. Ling, Transportation of silver nanoparticles in nanochannels of carbon nanotubes with supercritical water, *Chem. Commun.*, **18**, (2003), 2362-2363.
 110. J.-Y. Chang, J.-J. Chang, B. Lo, S.-H. Tzing, Y.-C. Ling, Silver nanoparticles spontaneously organize into nanowires and nanobanners in supercritical water, *Chem. Phys. Lett.*, **379**, (2003), 261-267.
 111. Y. Zhang, D. Kang, C. Saquing, M. Aindow and C. Erkey, Supported platinum nanoparticles by supercritical deposition, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, (2005), 4161-4164.
 112. C. D. Saquing, T.-T. Cheng, M. Aindow and C. Erkey, Preparation of platinum/carbon aerogel nanocomposites using a supercritical deposition method, *J. Phys. Chem. B*, **108**, (2004), 7716-7722.
 113. Y. Zhang, D. Kang, M. Aindow and C. Erkey, Preparation and characterization of ruthenium/carbon aerogel nanocomposites via a supercritical fluid route, *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005), 2617-2624.
 114. C. D. Saquing, D. Kang, M. Aindow and C. Erkey, Investigation of the supercritical deposition of platinum nanoparticles into carbon aerogels, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **80**, (2005), 11-23.
 115. K. S. Morley, P. Licence, P. C. Marr, J. R. Hyde, P. D. Brown, R. Mokaya, Y. Xia and S. M. Howdle, Supercritical fluids: A route to palladium-aerogel nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, **14**, (2004), 1212-1217.

116. Platinum–silica aerogels via supercritical drying and impregnation, S. Yoda, Y. Takebayashi, T. Sugeta and K. Otake, *J. Non-Cryst. Solids*, **350**, (2004), 320-325.
117. P. L. Dhepe, A. Fukuoka and M. Ichikawa, Preparation of highly dispersed RhPt alloy catalysts in mesoporous silica using supercritical carbon dioxide and selective synthesis of ethane in butane hydrogenolysis, *Chem. Commun.*, 2003, 590-591.
118. P. L. Dhepe, A. Fukuoka and M. Ichikawa, Catalyst preparation using supercritical carbon dioxide: preparation of Rh/FSM-16 catalysts and their catalytic performances in butane hydrogenolysis reaction, *Catal. Lett.*, **81**, (2002), 69-75.
119. Y. Zhang, C. Erkey, Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review, *J. Supercrit. Fluids*, **38**, (2006), 252–267.
120. A. Cooper, Porous Materials and Supercritical Fluids, *Adv. Mater.*, **15**, (2003), 1049-1059.
121. J. Otsu and Y. Oshima, New approaches to the preparation of metal or metal oxide particles on the surface of porous materials using supercritical water: Development of supercritical water impregnation method, *J. Supercrit. Fluids*, **33**, (2005), 61-67.
122. 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄 編, 金属酸化物と複合酸化物 調製・物性・構造・触媒作用・無機材質との関連, 講談社サイエンティフィック, 東京, (1978).
123. A. Martin, U. Armbruster, M. Schneider, J. Radnik and M. M. Pohl, Structural transformation of an alumina-supported MnO₂-CuO oxidation catalyst by hydrothermal impact of sub- and supercritical water, *J. Mater. Chem.*, **12**, (2002), 639-645.
124. T. Nunoura, G. Lee, Y. Matsumura and K. Yamamoto, Reaction engineering model for supercritical water oxidation of phenol catalyzed by activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, (2003), 3522-3531.
125. P. Harriott, The oxidation of ethylene using silver on different supports, *J. Catal.*, **21**, (1971), 56-65.
126. T. E. Lefort, Direct catalytic oxidation of ethylene to ethylene oxide French patent, 729952 & 739562, (1931) Société Francaise de Catalyse Generalisée.; U. S. patent, 1998878, (1935).
127. N. W. Cant and W. K. Hall, Catalytic oxidation VI. Oxidation of labeled olefins over silver, *J. Catal.*, **52**, (1978), 81-94.
128. S. N. Goncharova, E. A. Paukshtis, B. S. Bal'zhinimaev, Size effects in ethylene oxidations on silver catalysts, influence of support and Cs promoter, *Appl. Catal. A: General*, **126**, (1995), 67-84.
129. V. M. Mastikhin, S. N. Goncharova, V. M. Tapilin, V. V. Terskikh, B. S. Balzhinim,

- Effect of particle size upon catalytic and electronic properties of supported Ag catalysts: combined catalytic, 109Ag NMR and quantum chemistry studies, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **96**, (1995), 175-179.
130. IUPAC, Manual of Symbols and Terminology, (1972).
 131. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure & Appl. Chem.*, **57**, (1985), 603-619.
 132. K. Kaneko, Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts, *J. Mem. Sci.*, **96**, (1994), 59-89.
 133. H. Czichos, T. Saito, L. Smith, Handbook of Materials Measurement Methods, *Springer*, New York, (2006).
 134. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Handbook of heterogeneous catalysis vol.2, *Wiley-VCH*, Weinheim, (1997).
 135. 坂田茂雄, 電子顕微鏡の技術, *朝倉書店*, 東京, (1982).
 136. P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan, Electron Microscopy of Thin Crystals, *Butterworths*, London, (1965).
 137. 泉美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川二郎, 芝哲夫 監修, 第2版 機器分析のてびき(3), *化学同人*, 京都, (2001).
 138. P. Scherrer, Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of X-rays. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, (1918), 96-100.
 139. 加藤誠軌, セラミックス基礎講座 3 X線回折分析, *内田老鶴圃*, 東京, (2002).
 140. R. S. H Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, Investigations of a complete pore structure analysis: I. Analysis of micropores, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, (1968), 45-53.
 141. S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, (1940), 1723-1732.
 142. J. H. de Boer, The shapes of capillaries: The structure and properties of porous materials [ed. D. H. Everett, F. S. Stone], *Butterworths Scientific Publications*, London, (1958), 68-94.
 143. B. G. Linsen, A. van den Heuvel, The solid-gas interface [ed. E. A. Flood], *Marcel Dekker Inc.*, New York, (1967), 1025-1051.
 144. 化学工学会 編, 改訂六版 化学工学便覧, *丸善*, 東京, (2001).
 145. 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, 吸着の科学 第2版, *丸善*, 東京, (2005).
 146. E. W. Washburn, Note on the method of determining the distribution of pore size in a porous material, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **7**, (1921), 115-116.

147. 真田雄三, 鈴木基之, 藤元薫 編, 新版 活性炭 -基礎と応用-, 講談社サイエント
ィフィク, 東京, (1992).
148. 原口紘丞, ICP 発光分析の基礎と応用, 講談社, 東京, (2001).
149. P. Norby, R. Dinnebier and A. N. Fitch, Decomposition of silver carbonate; The
crystal structure of two high-temperature modifications of Ag_2CO_3 , *Inorg. Chem.*, **41**,
(2002), 3628-3637.
150. Y. Sawada, N. Kanou and N. Mizutani, Thermal decomposition of silver
carbonate Part4. High pressure differential thermal analysis under an atmosphere
of carbon dioxide, *Thermochimica Acta*, **183**, (1991), 279-287.
151. S. Yuvaraj, L. Fan-Yuan, C. Tsong-Huei, and Y. Chun-Tih, Thermal
decomposition of metal nitrates in air and hydrogen environments, *J. Phys. Chem.
B*, **107**, (2003), 1044-1047.
152. G. I.N. Waterhouse, G. A. Bowmaker and J. B. Metson, The thermal
decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman
spectroscopic study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, (2001), 3838-3845.
153. B. V. L'vov, Kinetics and mechanism of thermal decomposition of silver oxide,
Thermochimia Acta, **333**, (1999), 13-19.
154. D. S. Lee, Heterogeneous oxidation kinetics of acetic acid in supercritical water,
Environ. Sci. Technol., **30**, (1996), 3487-3492.
155. K.-C. Chang, L. Li and E. F. Gloyna, Supercritical water oxidation of acetic acid
by potassium permanganate, *J. Hazardous Mater.*, **33**, (1993), 51-62.
156. J. W. Mullin, Crystallization, *Butterworths*, London, (1961).
157. 大津順一, 超臨界水を用いた新規な触媒調製手法の開発, 東京大学大学院工学
系研究科化学システム工学専攻・修士論文, (2004).
158. Y. Hakuta, H. Ura, H. Hayashi and K. Arai, Effects of hydrothermal synthetic
conditions on the particle size of $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ in sub and supercritical water using a
flow reaction system, *Mater. Chem. Phys.*, **93** (2005), 466-472.
159. T. Adschiri, Y. Hakuta and K. Arai, Hydrothermal synthesis of metal oxide fine
particles at supercritical conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, (2000), 4901-4907.
160. 製品安全シート; MSDS, CAS No. 563-63-3
161. 製品安全シート; MSDS, CAS No. 7761-88-8
162. 製品安全シート; MSDS, CAS No. 557-34-6
163. 製品安全シート; MSDS, CAS No. 6046-93-1
164. 古館学, 高温高圧水によるポリシロキサン系ナノコンポジットの合成, 東京大学大
学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻・修士論文, (2008).
165. (a) Gary D. Christian, ANALYTICAL CHEMISTRY, 6th edition, *John Wiley &*

- Sons, Inc., Hoboken, (2004).; (b) 原口紘丞, 原書 6 版 クリスチャン分析化学 I 基礎編, 丸善, 東京, (2005).
166. H. C. Helgeson, D. H. Kirkham and G. C. FLOWERS, Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb, *Am. J. Sci.* **231**, (1981), 1249-1516.
167. J. W. Johnson, E. H. Oelkers, and H. C. Helgeson, SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reaction from 1 to 50000 bar and to 0 to 1000 °C, *Computers & Geosciences*, **18**, (1992), 899-947.
168. (a) 日本化学会編, 化学便覧 改定 4 版 “基礎編 II”, 丸善, 東京, (1993).; (b) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttal, The NBS tables of chemical thermodynamics properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, (1982), Suppl. 2.
169. K. Sue, T. Usami and K. Arai, Determination of acetic acid dissociation constants to 400 °C and 32 MPa by potentiometric pH measurements, *J. Chem. Eng. Data*, **48**, (2003), 1081-1084
170. 姫野貞之, 市村彰男, 溶液内イオン平衡に基づく 分析化学, 化学同人, 京都, (2002).
171. 大瀧仁志, 田中元治, 舟橋重信, 溶液反応の化学, 学会出版センター, 東京, (1994).
172. Allen J. Bard 著; 松田好晴, 小倉興太郎 共訳, 溶液内イオン平衡 -理論と計算-, 化学同人, 京都, (1975).
173. R. A. Robinson and R. H. Stokes, Electrolyte Solutions; Second Revised Edition, *Dover Publications, Inc.*, New York, (2002).
174. R. E. Franklin, Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons, *Proc. Roy. Soc.*, London, United Kingdom, (1951), **A209**, 196-218.
175. K. Lafdi, S. Bonnamy and A. Oberlin, TEM studies of coal tars: crude tar and its insoluble fractions, *Carbon*, **28**, (1990), 57-63.
176. 日本化学会編, コロイド科学 I. 基礎および分散・吸着, 東京化学同人, 東京, (1995).
177. T. Katagiri and T. Maekawa, Influence of solvents on the structure of SiO₂ gel from hydrolysis of tetramethylorthosilicate, *J. Non-Cryst. Solids*, **134**, (1991), 183-190.
178. J. M. Solar, C. A. Leony Leon, K. Osseo- Asare and L. R. Radovic, The

- importance of electrokinetic properties of carbons for their use as catalyst supports, *Carbon*, **28**, (1990), 369-375.
179. (a) A. Tomita and Y. Tamai, Effect of surface groups of carbon on the adsorption and catalytic base hydrolysis of a hexaamminecobalt(III) ion, *J. Phys. Chem.*, **75**, (1971), 649-654.; (b) A. Tomita, Y. Tamai, Catalytic effect of surface groups on carbon in the hydrolysis of a hexanitrocobaltate(III), *J. Colloid Interface Sci.*, **36**, (1971), 153-154.; (c) A. Tomita, The carbon-catalyzed oxidation of Co(II)-Ethylenediaminetetraacetate by molecular oxygen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, (1971), 1840-1843.
180. 立本英機, 安部郁夫 監修, 活性炭の応用技術 その維持管理と問題点, テクノシステム, 東京, (2000).
181. H. Jüntgen, New applications for carbonaceous adsorbents, *Carbon*, **15**, (1977), 273-283.
182. (a) Y. Matsumura, T. Adschiri, X. Xu, A. Garcia and M. J. Antal Jr., Reaction rate of activated carbon with supercritical water, *Proceedings of the 4th international Symposium on Supercritical Fluids*, Sendai, Japan, May, (1997), 555-558.; (b) Y. Matsumura, X. Xu and M. J. Antal Jr., Gasification characteristics of an activated carbon in supercritical water, *Carbon*, **35**, (1997), 819-824.
183. M. Sugiyama, H. Ohmura, M. Kataoka, T. Kobayashi and S. Koda, Shadowgraph observation of supercritical water oxidation progress of a carbon particle, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, (2002), 3044-3048.
184. T. Nunoura, G. Lee, Y. Matsumura and K. Yamamoto, Reaction engineering model for supercritical water oxidation of phenol catalyzed by activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, (2003), 3522-3531.
185. (a) M. J. Antal Jr, S. G. Allen, D. Schulman, X. Xu and R. J. Divilio, Biomass gasification in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, (2000), 4040-4053.; (b) X. Xu, Y. Matsumura, J. Stenberg and M. J. Antal Jr., Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, (1996), 2522-2530.
186. 化学工学会編, 基礎化学工学, 培風館, 東京, (1999).
187. S. Chapman and T. G. Cowling, Mathematical theory of non-uniform gases: an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction, and diffusion in gases; 2nd Ed., *Cambridge Univ. Press*, England, (1952).
188. D. M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons, *New York*, (1984).
189. 龜井三郎編, 化学機械の理論と計算 第2版, 産業図書, 東京, (1980).

190. 水科篤郎, 荻野文丸, 輸送現象, *産業図書*, 東京, (1981).
191. 橋本健治, 反応工学, 培風館, 東京, (1993).
192. NORIT® SX II データシート; 日本ノリット株式会社 提供.
193. W. J. Lamb, G. A. Hoffman, J. Jonas, Self-diffusion in compressed supercritical water, *J. Chem. Phys.*, **74**, (1981), 6875-6880.
194. 富田賢吾, 超臨界水酸化反応における触媒作用の反応工学的解析, *東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻・博士論文*, (2004).
195. G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, Handbook of heterogeneous catalysis vol.2, *Wiley-VCH*, Weinheim, (1997).
196. Francisco Rodríguez-Reinoso, The role of carbon materials in the heterogeneous catalysis, *Carbon*, **36**, (1998) 159-175.
197. V. Machek, J. Hanika, K. Sporka, V. Ruzicka and J. Kunz, Relation between the distribution of platinum, its dispersion, and activity of catalysts prepared by impregnation of activated carbon with chloroplatinic acid solutions, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **46**, (1981), 3270-3277.
198. C. Xu and A. S. Teja, Supercritical water synthesis and deposition of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles in activated carbon, *J. Supercrit. Fluids*, **39**, (2006), 135-141.
199. 松本和樹, 超臨界水酸化反応を用いた小型オンサイト実験有機廃液処理装置の有効性, *東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻・修士論文*, (2009).
200. J. L. Benitez and G. D. Angel, Effect of chlorine released during hydrodechlorination of chlorobenzene over Pd, Pt and Rh supported catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **70**, (2000), 67-72.
201. L. Prati and M. Rossi, Reductive catalytic dehalogenation of light chlorocarbons, *Appl. Catal. B: Environmental*, **23**, (1999), 135-142.
202. Y. Hashimoto and A. Ayame, Low-temperature hydrodechlorination of chlorobenzenes on platinum-supported alumina catalysts, *Appl. Catal. A: General*, **250**, (2000), 247-254.
203. B. Coq, G. Ferrat and F. Figueras, Gas phase conversion of chlorobenzene over supported rhodium catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **27**, (1985), 157-161.
204. B. Coq, G. Ferrat and F. Figueras, Conversion of chlorobenzene over palladium and rhodium catalysts of widely varying dispersion, *J. Catal.*, **101**, (1986), 434-445.
205. B. F. Hagh and D. T. Allen, Catalytic hydroprocessing of chlorinated benzenes, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, (1990), 2695-2701.
206. Y. Mitoma, S. Nagashima, C. Simion, A. M. Simion, T. Yamada, K. Mimura, K. Ishimoto, M. Tashiro, Dehalogenation of aromatic halides using metallic calcium in

- ethanol, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, (2001), 4145-4148.
207. F. J. Urbano and J. M. Marinas, Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **173**, (2001), 329-345.
208. S. B. Halligudi, B. M. Devassay, A. Ghosh and V. Ravikumar, Kinetic study of vapor phase hydrodechlorination of halons by Pd supported catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **184**, (2002), 175-181.
209. Y. Ukisu, S. Iimura and R. Uchida, Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls with carbon-supported noble metal catalysts under mild conditions, *Chemosphere*, **33**, (1996), 1523-1530.
210. Y. Ukisu and T. Miyadera, Dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins catalyzed by noble metal catalysts under mild conditions, *Chemosphere*, **46**, (2002), 507-510.
211. (a) Y. Ukisu and T. Miyadera, Hydrogen-transfer hydrodechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans catalyzed by supported palladium catalysts, *Appl. Catal. B: Environmental*, **40**, (2003), 141-149., (b) Y. Ukisu and T. Miyadera, Dechlorination of dioxins with supported palladium catalysts in 2-propanol solution, *Appl. Catal. A: General*, **271**, (2004), 165-170.
212. C. Amorim, G. Yuan, P. M. Patterson and M. A. Keane, Catalytic hydrodechlorination over Pd supported on amorphous and structured carbon, *J. Catal.*, **234**, (2005), 268-281.
213. 今井紘平, 高温高圧水を用いた新規な無機材料合成法の開発, *東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻・修士論文*, (2007).
214. 日本分光株式会社 作成, PU-980 型 インテリジェント HPLC ポンプ 取扱説明書 保守編, (1992).
215. Swagelok® 製品カタログ
216. T. Adschiri, S. Takami, M. Umetsu and T. Tsukada, Hydrothermal synthesis at supercritical conditions: experiments and simulation, *6th International Symposium on Supercritical Fluids*, Versailles, France, April, (2003).
217. P. J. Blood, J. P. Denyer, E. Lester, M. Poliakoff, P. A. Hamley and D. Giddings, The continuous production of particles in supercritical water: a new modelling technique, *The 4th Symposium on High Pressure Technology and Chemical Engineering*, Venice, Italy, Sept., (2002).
218. J. P. Denyer, E. Lester, P. A. Hamley, M. Poliakoff, D. Giddings, P. J. Blood and F. He, Continuous formation of particles in supercritical water: a challenging engineering problem, *8th Meeting on Supercritical Fluids*, Bordeaux, France, April, (2002).

219. P. J. Blood, J. P. Denyer, B. J. Azzopardi, M. Poliakoff and E. Lester, A versatile flow visualisation technique for quantifying mixing in a binary system application to continuous supercritical water hydrothermal synthesis (SWHS), *Chem. Eng. Sci.*, **59**, (2004), 2853-2861.
220. E. Lester, P. Blood, J. Denyer, D. Giddings, B. Azzopardi and Martyn Poliakoff, Reaction engineering: The supercritical water hydrothermal synthesis of nano-particles, *J. Supercrit. Fluids*, **37**, (2006), 209-214.
221. Y. Wakashima, A. Suzuki, S. Kawasaki, K. Matsui and Y. Hakuta, Development of a new swirling micro mixer for continuous hydrothermal synthesis of nano-size particles, *J. Chem. Eng. Japan*, **40**, (2007), 622-629.

実績

論文

- 0) Master Thesis, 超臨界水中の水熱微粒子合成とその触媒調製法としての応用, The University of Tokyo, (2006).
- 1) Osamu Sawai and Yoshito Oshima, Mechanism of silver nano-particles formation on α -alumina using supercritical water, *Journal of Materials Science*, **43**, (2008), 2293–2299.
- 2) Osamu Sawai and Yoshito Oshima, Deposition of silver nano-particles on activated carbon using supercritical water, *Journal of Supercritical Fluids*, **47**, (2008), 240–246.
- 3) Osamu Sawai and Yoshito Oshima, Preparation of Palladium/Activated Carbon Catalysts by Supercritical Water Impregnation, in preparation.

学会発表

国際学会

- ① Osamu SAWAI and Yoshito OSHIMA, Preparation of nano-particles on porous materials using supercritical water impregnation method, Pacifichem 2005, 0491, Honolulu, Hawaii, Dec. 15-21, 2005(ポスター, 査読有)
- ② Osamu SAWAI, Kohei IMAI, and Yoshito OSHIMA, Mechanism of silver nano-particles formation on the surface of porous materials using supercritical water, ISHR & ICSTR 2006, Sendai, Japan, Aug. 5-9, 2006(ポスター, 査読有)
- ③ Osamu SAWAI, Kohei IMAI and Yoshito OSHIMA, Mechanism of fine particle formation on support surface using supercritical water, 21st Century COE Program Symposium, Tokyo, Japan, Oct. 10-11, 2006, (ポスター)
- ④ Osamu SAWAI, Kohei IMAI, and Yoshito OSHIMA, Mechanism of Silver Nano-particles Deposition on Porous Materials Using Supercritical Water, ISSF2006, Kyoto, Japan, Nov. 5-8, 2006(口頭発表, 査読有)
- ⑤ Osamu SAWAI and Yoshito OSHIMA, Deposition of Fine Particles on Material Surface using Supercritical Water, GCOE symposium 2008, Yayoi, Japan, Feb. 15, 2008, (ポスター)

国内学会

- ① 澤井理, 大島義人, 超臨界水熱合成法を応用した多孔質材料への微粒子担持とその機構解析, 化学工学会第 37 回秋季大会, S307, 岡山, 2005, (口頭発表).
- ② 澤井理, 今井紘平, 大島義人, 超臨界水中の水熱微粒子合成を利用した新規担持触媒調製法の提案, 粉体工学会第 41 回技術討論会および製品展示会, アルカディア市

ヶ谷(私学会館), 東京, 6/20-21, 2006, (口頭発表).

- ③ 澤井理, 今井紘平, 大島義人, 超臨界水熱合成法を用いた多孔質材料への微粒子担持メカニズムの検討, 化学工学会第 38 回秋季大会, 福岡, 9/16-18, 2006, (口頭発表).
- ④ 今井紘平, 澤井理, 大島義人, 超臨界水熱法を応用した担持型触媒の合成と触媒性能の評価, 化学工学会第 38 回秋季大会, 福岡, 9/16-18, 2006, (口頭発表).
- ⑤ 澤井理, 大島義人, 超臨界水熱合成法を用いた微粒子担持技術とその応用, 化学工学会第 73 年会, 浜松, 3/17-19, 2008, (口頭発表).
- ⑥ 澤井理, 大島義人, 超臨界水を用いた微粒子担持技術と触媒調製法としての応用, 化学工学会第 40 回秋季大会, 仙台, 9/24-26, 2008, (口頭発表).

受賞歴

- ・ 化学工学会第 38 回秋季大会 超臨界流体部会主催シンポジウム; **学生賞.**
- ・ The Joint Meeting of 8th International Symposium on Hydrothermal Reactions and 7th International Conference on Solvothermal Reactions (ISHR & ICSR) ; **Young Poster Award.**
- ・ 化学工学会第 40 回秋季大会 「超臨界流体技術の新展開」; **優秀発表賞.**