



超臨界水熱合成法による連続大量ナノ粒子合成 — ナノ粒子合成・コンポジット材料合成・界面制御触媒 —

Continuous Production of Nanoparticles by Supercritical Hydrothermal Synthesis —Nanoparticles Synthesis, Nanohybrid Materials, and Surface Controlled Nanocatalysts—

阿尻 雅文

Tadafumi ADSCHIRI

東北大学原子分子材料科学高等研究機構 教授

Professor, WPI-AIMR, Tohoku University, JAPAN

抄 録

量子ドット，フラーレン，CNT，グラフェン，その他多くのナノ粒子といった素材については、すでに大量合成できる段階にまで至っている。ナノ粒子の粒子径，サイズの制御も少しずつ対応できてきている。それにもかかわらず，その応用展開は，必ずしも十分に進められていないのが現状である。ナノ粒子の応用には多くの場合，高分子や溶媒に高濃度で分散させ，成形加工に求められる流動性を確保しなければならないが，そのための技術，科学が未成熟で材料設計が十分にできないことが解決すべき課題の一つである。ここでは，その解決するための方法として超臨界水熱合成を用いたナノ粒子大量合成法および分散と流動性確保のための表面親和性制御について説明するとともに，ナノ粒子高分子ハイブリッド材料，ナノ触媒への応用についても紹介し，将来の展開について議論したい。

ABSTRACT

What are the reasons why applications of nano particles are not sufficiently developed, even though large scale production processes for nanoparticles quantum dots, flaren, CNT, graphene, and metal (oxide) nanoparticles have been commercialized already? In most of the cases for nanoparticles applications (nano fluids/nano composite materials), nanoparticles have to be well-dispersed in solvents/polymers at high concentration, with keeping fluidity high. Thus, affinity control between the particles and matrix is the critical issue. In this lecture, a new method for the affinity control with supercritical fluid will be introduced, and applications of nanoparticles based on this technology will be explained, including variety of nanohybrid materials, and nanocatalysts. Finally, the future scope of supercritical fluid nanotechnology will be discussed.

1 はじめに

ナノ粒子合成に関する技術開発は、ここ20年間で飛躍的に展開され、商用化されたプロセスも数々ある。筆者らが、提案・開発を進めてきた超臨界水熱合成法もその一つであり、ナノサイズの粒子を粒子径、形状、粒子径分布を制御しつつ連続大量合成できる技術である。ここでは、本手法が、なぜナノ粒子を合成する上で最適なのか、原理について説明した後、そのプロセスの設計に係る知見を整理する。その上で、合成されたナノ粒子の応用技術について紹介し、超臨界法の特徴を議論したい。

2 超臨界水中での核発生・成長とナノ粒子

ナノ粒子の合成の議論に入る前に、まず地球上で生成しやすい材料系について、考えてみたい。鉱物は、自然の営みの中で生み出された材料である。どのように鉱脈は形成されてきたのだろうか。それには、高温高压水が深く関わっている。地中深く、火山活動の近くにおいて地下水が高温高压状態となり、周囲の岩石を溶解する。以前、地球物理の先生から、マグマというのは、岩が溶融した状態ではなく、高温高压水溶液状態と考えた方が良くと教えて頂いたことがある。「だから、岩石の融点よりも低くても、マグマは流動する。」とのことである。このマグマが地表近くに上がってくると、温度も下がり、圧力も下がる。水の密度が下がると鉱物の溶解度は急激に低下するため、析出する。これが、鉱脈が生まれるメカニズムである。急速に地表に上がってくれば、減圧され、高温高压水溶液は水蒸気状態にまで急激に膨張する。これが火山爆発であり、溶解していた岩石は一気に析出することになる。こうして生成する火山灰（決して燃えカスではない）は、自然が作るナノ粒子である。地中で鉱脈がこのようなプロセスを介して生成したことを考えれば、同じことを地上で再現すれば、地球上で見出される物質は全て合成できることになる。

この原理を利用したナノ粒子合成が、「超臨界水熱合成法」である。急速に溶解度を低下させ溶質を析出させるには、低密度化（体積膨張）させればよいわけだが、この急速な膨張には、減圧よりも急速昇温の方が制御しやすい。そこで流通式急速昇温プ

ロセスを設計しナノ粒子連続合成を可能とした。詳細は後述する。

地中での鉱脈の生成が超臨界水中で生じていたということを考えれば、この手法がいかに幅広い材料系に適用できるかは容易に想像できる。複合金属系も含め、酸化物、硫化物、リン酸塩等、地上で見つかる鉱物は同様にナノ粒子として合成できる。

では、次に、超臨界場が、いかにナノ粒子合成場として適しているかを考えてみたい。高温高压水中での鉱物の溶解は、一般に、密度一定下では、温度を上げるほど増大し、また温度一定下では水密度が低いほど低下する。先に述べたように膨張（密度低下）による析出を、一定圧力下、昇温操作で行う場合、低い温度（高密度）で大量に溶解させておき、昇温（低密度化）して析出させるような、系が良い。硝酸、硫酸、リン酸といったアニオンが共存すれば、そのような温度による変化過程を実現できる。



高温高压水中での金属塩の溶解平衡は、温度を上げると水酸化物、そしてさらに酸化物生成側にシフトする。この（水）酸化物の濃度が飽和溶解度以上となれば、析出することになる。一般に、飽和溶解度を超えてもすぐには析出しない。過飽和の状態となり、ある程度過飽和度が大きくなったときはじめて析出する。これが核発生である。核発生が生じると、（水）酸化物濃度は急激に低下する。（図1）

過飽和度が高いほど、生成する臨界核径は小さくなる（生成する核の数は多くなる）。核発生後は、過飽和分はその微結晶の成長に使われることになるが、小さな核が多数生成した方が、最終的に生成する粒子径は小さくなる。

過飽和度は、酸化物生成速度と核発生速度の比で決まり、生成速度が大きいほど高くなる。この原理から、ナノ粒子を合成したければ、飽和溶解度が低

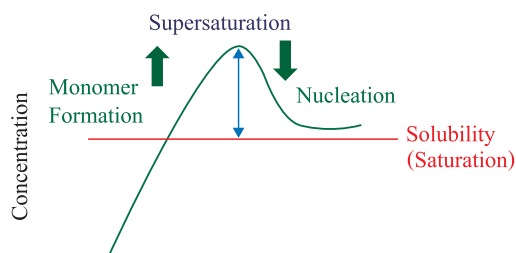


図1 反応にともなうモノマー濃度、過飽和度と核発生
Fig. 1 Relationship between supersaturation and nucleation

く、また反応速度が大きいほど良いことが理解できる。

金属（水）酸化物の高温高压水中での飽和溶解度については、地球物理の分野で膨大な研究が行われており、データベースも推算方法も確立している。反応平衡定数の評価法には、HKFモデルやそれを改良した陶らの式がある¹⁾。関係する主反応と電荷収支、物質収支を連立させれば、全ての溶存化学種の濃度を推算できる。金属種を含む溶存化学種の濃度の総和が、金属（水）酸化物の飽和溶解度である。図2は、CuOとPbOの溶解度について、実測値と陶らの方法で予測した結果とを比較したものである。圧力一定で温度をあげていくと、臨界点近くで密度と誘電率が低下するのにもない、溶解度は急激に低下する傾向が読み取れる。

一方、反応速度定数についても同様に、反応速度に与える溶媒効果をHKFモデルで記述できる。こ

の場合、反応原系と遷移状態の分子に対する反応平衡を考えることになる。一般には、より簡略化し、誘電率の寄与だけを用いた表現（式1）を用いて、温度圧力の影響を議論することも多い。

$$\ln k = \ln k_g + \frac{\left(\frac{\mu^{\ddagger 2}}{a^{\ddagger 3}} - \sum \frac{\mu_i^2}{a_i^3} \right)}{RT} \left(\frac{\epsilon - 1}{2 + \epsilon} \right) \quad (式1)$$

水の誘電率は室温では78と極めて高いが、温度の上昇とともに低下する。 $\left(\frac{\epsilon - 1}{2 + \epsilon} \right) \approx (1 - 1/\epsilon)$ の項は、

誘電率の低下とともに少しずつ小さくはなるが、臨界点近傍にまで近づくまでは1近傍の値であり変化は小さい。それに対し、臨界点近傍以上、誘電率が10以下程度となると、この項の値は急激に小さくなる。これが液相での反応速度をアレニウスプロットがほぼ直線関係であるのに対し、臨界点を超えると極めて大きな値になる（図3）²⁾理由である。

超臨界水を反応場とすると、金属酸化物の溶解度が低く、かつ反応速度が極めて大きいことが理解できた。すなわち、この2つの事象は超臨界水熱合成がナノサイズの粒子合成の場として、いかに適しているかを原理的に示している。

超臨界水熱合成は、室温の金属塩水溶液を原料とし、急速に昇温して溶質を析出させる方法である。金属塩の平衡関係が高温では金属酸化物側にシフトすることは述べたが、冷却すれば、当然平衡関係は原料と同様金属塩の状態に戻る。高温では、ナノ粒子合成が可能だが、回収段階で溶解してしまっは意味がない。しかし、高結晶性の酸化物が生成した

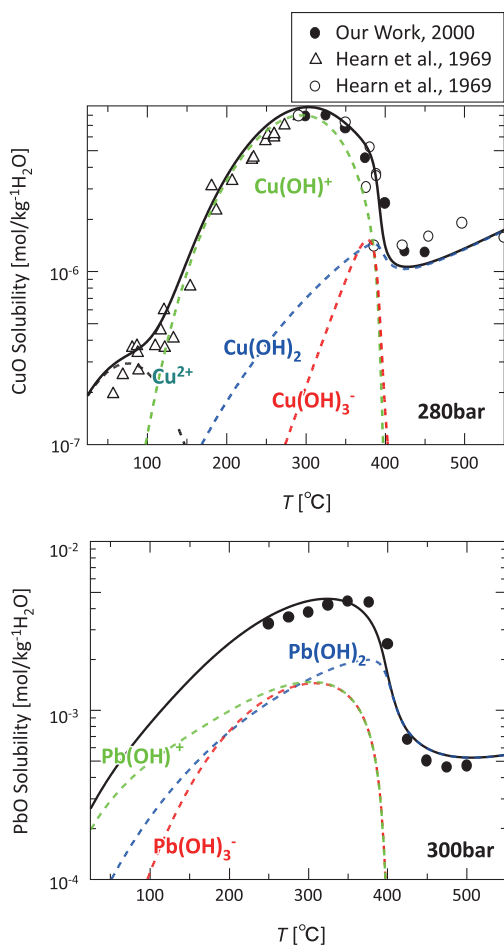


図2 高温高压水中でのCuO、PbOの溶解度
Fig.2 Solubility of CuO and PbO in high temperature and high-pressure water

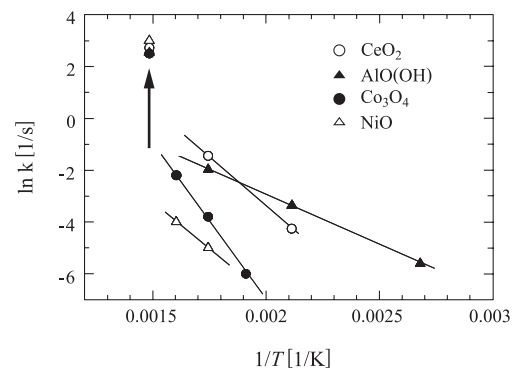


図3 高温高压水中での水熱合成反応速度
Fig.3 Reaction rate constant of hydrothermal reaction

場合、室温にまで急冷すれば、室温では容易には再溶解しない。すなわち、この方法でナノ粒子を合成回収できるのである。

3 流通式超臨界水熱合成装置

金属塩を急速昇温することで金属酸化物ナノ粒子を合成することを述べた。しかし、昇温速度が低くければ、昇温中の低い温度で反応が生じ、核発生も生じてしまう。このとき高い過飽和度は得られないから、核の生成も少なく昇温途中で大きな粒子へと成長が進んでしまう。

原理的には、反応速度よりも高い速度で超臨界場に昇温しなければならない。小型装置であっても伝熱が律速となるような装置ではそれは不可能である。そこで、図4に示すような流通式装置を提案した³⁾。原料である金属塩水溶液は、高圧ポンプで反応場に供給され、予め加熱された超臨界水と混合する。この混合部で、金属塩水溶液は、超臨界状態にまで昇温される。

混合速度を増大させることが重要であることは容易に想像できる。青木らは、管径、流速を大きく変えた実験を行い、 Re 数（混合速度）と反応速度、生成する粒子径について詳細な解析を行った。その結果、25000以上の高 Re 数領域で反応律速となり、均一な小さい粒子径が得られることを示している⁴⁾。川崎らは様々な形状の混合部を用いた実験を行い、急速昇温（=急速混合）により小粒子径が得られる

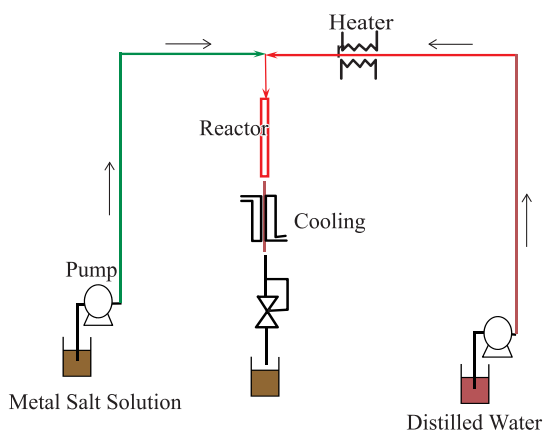


図4 流通式超臨界水熱合成装置
Fig. 4 Diagram of flow-type supercritical hydrothermal reactor

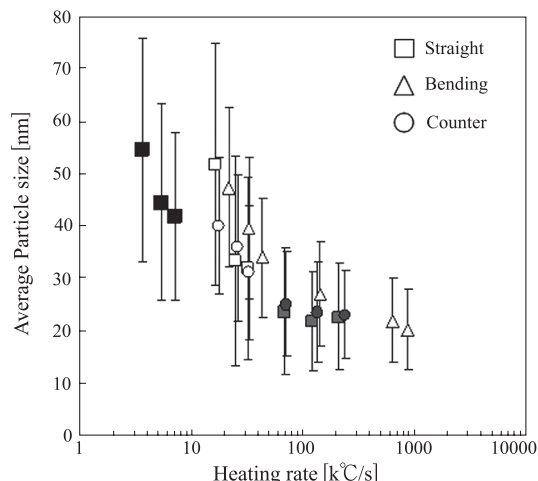


図5 ナノ粒子のサイズと Re 数（混合速度）との関係
Fig. 5 Relation between Reynolds number and the size of produced nanoparticles

と報告している。 Re 数に換算すると、50,000以上で反応律速となるようである（図5）^{4,5)}。

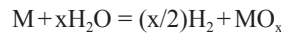
ここで、超臨界場での Re 数について考えてみる。 Re 数は $(1/\nu)ud$ と記述できる。初めの項 ν は動粘性係数であり、物性定数である。 u は流速であり、操作パラメータ、 d は装置の代表長さ（管径）であり装置定数である。ここで物性値である動粘性係数を考えてみる。気体の場合、密度も、粘性も低い。液体では、密度も、粘性も高い。ところが、超臨界状態では、密度が液体と同程度と高く、一方粘性は気体のように低い。そのため、超臨界状態での動粘性係数は、気体や液体と比較して極めて大きな値をとる。大量生産用の実装置の大きさとして流速は、管は、それぞれ、インチ管程度また流速は m/s 以上であろう。動粘性係数を臨界点近傍の値を用いると、 Re 数は 10^6 以上となり、青木ら、川崎らが報告した臨界値 50,000 をはるかに超えた大きな値となる。すなわち、実験室規模の装置では、いかに混合するか（マイクロリアクター）は重要となるが、実装置では、特別な混合方法（たとえばマイクロリアクターや特殊混合装置）を用いなくとも、通常の運転条件であれば、十分な混合速度が得られ、反応律速となることが理解できる。高見らは、高压容器内での流動を検証するために、中性子散乱を用いた流動観察を行い、高速流動状態を確認している⁶⁾。

4 超臨界場で合成できるナノ粒子

本手法で、合成した粒子を表1に示す⁷⁾。複合酸化物系（4種）であっても単相で合成できることを確認している。先に述べたように、地上で見出されるものは、全て合成できると考えてよい。つまり、酸化物だけでなく、硫化物、リン酸化合物等も同様に合成できる。

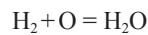
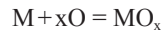
では、金属ナノ粒子は、水中で合成できるだろうか。金属塩水溶液を出発原料とする場合、金属イオンを還元しなければならない。生成する金属は水中で酸化する（錆びる）ことは良く知られている。す

なわち、

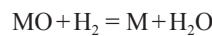


の2つの反応平衡を勘案する必要がある。

後の式の平衡関係は、以下の2つの式の引き算で書けるから、



この平衡関係は、金属と水素の酸化還元ポテンシャルを比較すればわかる。貴金属のような材料系は比較的簡単に合成できる。しかし、Fe, Co, Niの合成には、水素のような還元剤の共存（下式において、高いK値）が必要で、酸化ポテンシャルが高いほど、必要水素量は多くなる。



$$K = H_2/H_2O$$

この金属酸化物の還元反応（金属生成）は、発熱反応であるから、平衡論的には低温が有利である。しかし、低温下では、水素ガスは水溶液相から相分離する（気泡となる）ため、良好な還元場は形成されない。図6は、水とガスの2成分系の気液の臨界軌跡である。この曲線の右側であれば、任意の割合で均一相を形成する。このとき、水中での溶存水素のケミカルポテンシャル（不安定性、反応性）は高く、還元反応性は通常の状態と比較して極めて高い。このような、反応平衡と相平衡、反応性を勘案すると、臨界点近傍が金属生成には最も良いことがわかる。Seongらは、これを初めて実験的に確認した^{8,9)}。

表1 合成したナノ粒子

Table 1 Synthesized metal oxide nanoparticles

Starting Materials	Products
Al(NO ₃) ₃	AlOOH
Ce(NO ₃) ₃	CeO ₂
Co(NO ₃) ₃	Co ₃ O ₄
Cu(NO ₃) ₂	CuO ₂
Fe(NO ₃) ₃	aFe ₂ O ₃
Fe(SO ₄) ₃	aFe ₂ O ₃
FeCl ₂	aFe ₂ O ₃
Fe(NH ₂) ₂ H(C ₆ H ₅ O ₇) ₂	Fe ₃ O ₄
Gd(NO ₃) ₂	Gd(OH) ₂
HfCl ₄	HfO ₂
Ni(NO ₃) ₂	NiO
Ti(SO ₄) ₂	TiO ₂
TiCl ₄	TiO ₂
Zn(NO ₃) ₂	ZnO
ZrOCl ₂	ZrO ₂
Al(NO ₃) ₃ , Co(NO ₃) ₃	CoAl ₂ O ₄
Ba(NO ₃) ₂ , Fe(NO ₃) ₃	BaO ₆ Fe ₂ O ₃
Ba(NO ₃) ₂ , Ti(SO ₄) ₂	BaTiO ₃
Cu(NO ₃) ₂ , MnSO ₄	CuMn ₂ O ₄
In(NO ₃) ₃ , Sn(CH ₃ COO) ₄	ITO, Indium Tin Oxide
LiOH, Co(NO ₃) ₂	LiCoO ₂
LiOH, Mn(NO ₃) ₂	LiMn ₂ O ₄
Al(NO ₃) ₃ , Y(NO ₃) ₃	YAG, Al ₃ Y ₃ O ₁₂
Al(NO ₃) ₃ , Y(NO ₃) ₃ , TbCl ₃	Al ₃ (Y + Tb) ₃ O ₁₂
AgCl ₂ , Ag(NO ₃) ₃ + H ₂	Ag
AuCl ₂ + H ₂	Au
Co(NO ₃) ₃ + H ₂	Co CoSb ₃ CoPt
Co(CH ₃ COO) ₂ + H ₂	Co
Fe(CH ₃ COO) ₂ + H ₂	Fe FePt
Ni(CH ₃ COO) ₂ + H ₂	Ni
Ni(phenanthorin) + H ₂	Ni
PdCl _x + H ₂	Pd
PtCl _x + H ₂	Pt

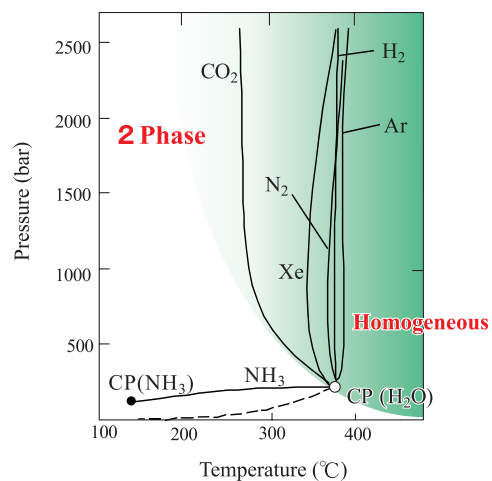


図6 気体—水系の相図（気液の臨界軌跡）
Fig. 6 Critical loci of gas-water system

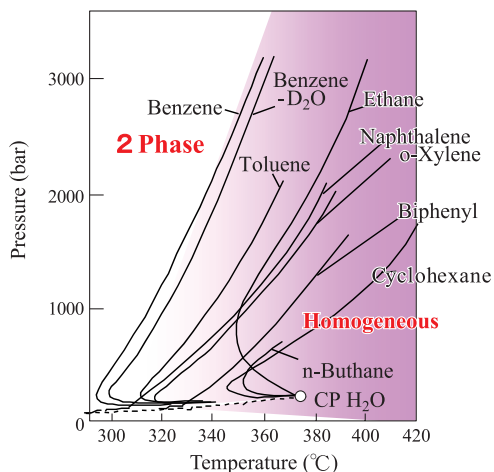


図7 水—油系の相図（臨界軌跡）
Fig. 7 Critical loci of organic solvent-water system

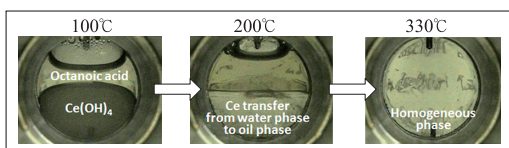


図8 オクタン酸—水の高温場での相挙動（均一相形成）とCeイオン錯形成
Fig. 8 Phase behavior of octanoic acid-water system at higher temperature

5 有機修飾ナノ粒子合成

高分子や溶媒中で良好に分散させるには、粒子とこれらの媒体間の親和性を向上させる必要がある。反応場に界面活性剤を共存させると、ナノ粒子表面が有機分子で覆われた状態を作ることができる。一般に、有機分子を水中に高濃度に溶解させることはできないが、高温高圧水中にはどうであろうか。図7に超臨界水と有機分子の二成分系の気液の臨界軌跡を示す。この曲線よりも右側であれば、水とこれらの有機分子（油であるにもかかわらず）は任意の割合で、均一相を形成する。すなわち、高濃度の界面活性剤を共存させることができる。

話しは逸れるが、この水と油の相挙動は、超臨界水が有機分子の反応の有機溶媒として用いることができることを意味している。筆者らは、25年間、水の有機反応場としての利用に関する研究も行ってきた。世界初の超臨界ケミカルリサイクルプロセス（日本における実用化）にもつながっている。

ここでは、有機反応と無機合成反応の融合場につ

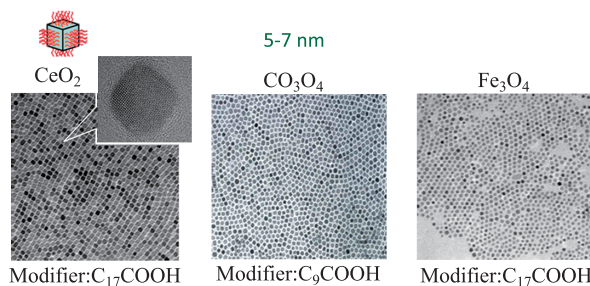


図9 超臨界水熱合成法により生成した有機修飾ナノ粒子
Fig. 9 Transmission electron microscope image of surface-modified metal oxide nanoparticles

いて考えてみる。反応場に界面活性剤を導入し、温度を上げていった様子を図8に示す。100°Cまでセリウム水溶液と油相は相分離していたが、温度を200°Cまで上げると、セリウムが界面活性剤の油相に移行した。これは錯体形成するためである。さらに温度を上げると均一相となることがわかった。この状態で、水熱合成反応が生じる。このとき、油水ミセル形成と同様、界面活性剤は金属酸化物と有機溶媒の界面に配位し表面エネルギーを低下させる。

超臨界場で合成したナノ粒子を図9に示す。粒子径の揃ったナノ粒子が得られた。TEM像で見られる粒子間の隙間は、有機修飾基の存在を示すものである。カルボン酸、カテコール、フォスホン酸等、様々な官能基を用いることができる。

FTIR, NMRを用いて結合状態を評価したところ、金属酸化物表面の金属と酸素を介した結合が形成されていることがわかった。熱重量分析を行ったところ、熱分解温度である400°C近辺で大きな重量減少が観察された。これらの結果は、修飾基が化学吸着あるいは共有結合を形成していることを示している。TEM像から評価される粒子径と熱重量分析結果から表面積あたりの吸着分子数を評価したところ4-7分子/nm²であった。自己秩序化膜（SAM）と同等の高い修飾密度で有機分子が被覆されていることがわかる。

高見らは、両末端に官能基を有する修飾基を用いることで、ナノ粒子が自己秩序化、クラスタリングすることも見出している¹⁰⁾。

6 ナノ粒子の応用

6.1 機能性ナノ粒子合成

超臨界水熱合成法は、すでに実用化している。韓国 Hanwha 社では、リチウムイオン電池の正極材料であるリチウムリン酸鉄の連続大量合成プロセス (1000 t/year) を開発した。超臨界法で合成した粒子は、充放電サイクルに対する劣化が抑制されることが分かっている。英国 Nottingham 大学で設立されたプロメシアン社でも、機能性微粒子を対象に、同様の規模のナノ粒子合成を行っている。

6.2 露出面制御触媒

ナノ粒子は、高い表面積故、触媒としても期待されている。最近、露出面によってさらに高い活性が得られる可能性が報告されている。一般に、最も活性な面は、不安定である。安定面を露出するように成長するため、不安定面は消失する。特にナノ粒子の場合、不安定面を露出させた粒子の合成そのものは、困難とされてきた。

有機修飾は最も不安定な (表面エネルギーが大きい) 面に結合することにより表面エネルギーを低下させる。これを積極的に利用し、不安定面に有機分子を吸着させることで、その面の成長を抑制し、その結果、最も活性な面を露出させることができる (図 10)¹¹⁾。

セリアの場合は (100) 面が、最も触媒活性が高いことが知られている。超臨界水熱合成 in-situ 有機

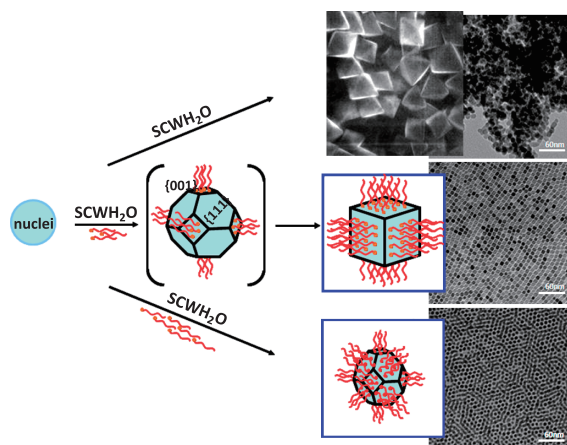


図 10 粒子の形状と粒子径の変化

Fig. 10 Schematic diagram of surface modification during hydrothermal synthesis

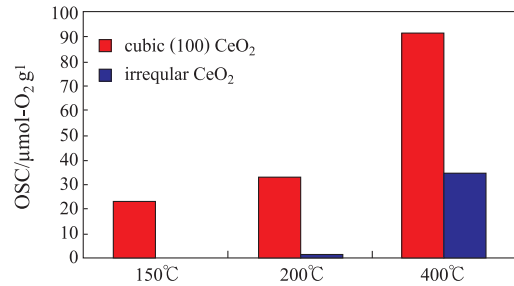
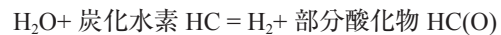


図 11 CeO₂ ナノ粒子の OSC (酸素吸蔵能)

Fig. 11 Oxygen storage capacity of CeO₂ nanoparticles

修飾を用いることで、活性な面を露出させた (100) 面露出 CeO₂ を合成できた。有機分子を脱離させた後、酸素吸蔵能 OSC を評価した。通常、400°C 程度以上の高温でのみ OSC、すなわち、セリアの酸化還元による酸素の移動が観測されていた。ところが、(100) 面露出 CeO₂ の場合、150°C という低温でも酸素の移動が観測された (図 11)¹²⁾。

この触媒を用いた重質油水中改質反応を検討した。一般に重質油改質反応では、軽質化とともに Coking が生じることがプロセス上の課題となっている。ところが、この CeO₂ 触媒を用いることで、Coking を抑制しつつ、水との反応を促進させることがわかった (図 12)¹³⁾。



一般に、酸化的分解が進行すれば、含酸素化合物からの脱水によるオレフィンの生成が進行する。これが二次的な重合等により、閉塞などの問題を引き起こすこともある。ところが、興味深いことに生成物としては、飽和炭化水素が多く観測されており、生成する水素が、そのまま生成する酸化化合物を還

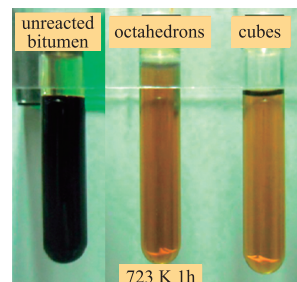


図 12 CeO₂ ナノ触媒存在下でのピチュメン水中分解反応

Fig. 12 Solution after hydrothermal treatment of bitumen with CeO₂ nanoparticles

元していることが示唆された。

6.2 超ハイブリッド材料¹⁴⁾

有機修飾により、ナノ粒子の溶媒に対する親和性を制御することができるようになった。その結果、金属酸化物ナノ粒子を有機溶媒にも良好に分散させることができるようになった。溶媒、修飾する有機分子を最適に選択することで、77 wt%までの高濃度のナノ粒子を溶媒分散させることが可能となった。また、この完全分散コロイド溶液は、粘性も低いことがわかった。

近年、多くの電気電子デバイスは、小型化するとともに出力が増大しており、いかに放熱するかがデバイス性能を維持する上で重要となっている。住友ベークライトは、電子デバイスパッケージ用の封止材として、高熱伝導ナノ粒子を分散させた高分子の開発を行った。粒子径が異なる球形アルミナ粒子を用いることで、充填密度を上げつつ、有機修飾により低粘性化を図った。その結果、80 vol%以上に充填率を上げても流動性が得られることがわかった。これにより、半導体パッケージの封止材としてトランスファー成形したところ、電子配線を破損することなく封止材を導入することができた。これにより、絶縁性を保ちつつ、高い熱伝導性を得ることができた。

デバイスからヒートシンクへの熱伝導シートの開発も重要である。密着性が悪いと放熱性が失われる。成型加工性、密着性、絶縁性、高い絶縁破壊電圧を保ちつつ、高い熱伝導を発現させることが重要である。デンカは、高熱伝導材料として知られる窒化ホウ素板状粒子を用い、ハイブリッド材料の開発を行った。有機修飾を行うことで、樹脂との親和性を向上させ、粘性を低下させた。これにより、高い充填率であっても加工性、密着性を保持できた。また高充填時に見られる空隙の生成も抑制することができた。せん断力によりナノ粒子をせん断方向に配列させつつ射出成型し、粒子配列に対し垂直方向にスライスすることで、厚さ方向に垂直に窒化ホウ素

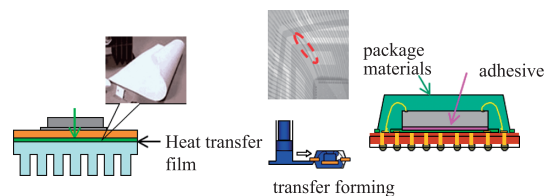


図 13 高熱伝導ハイブリッド材料 (左図 シート, 右図 流動性封止剤)

Fig. 13 Super-hybrid high thermal conductive materials

板上粒子を配列させたハイブリッド材料のシート成形に成功した (図 13)。それにより、厚さ方向に 40 W/m/K もの高い熱伝導性を達成できた。

7 おわりに

超臨界水熱合成は、世界中の研究者が研究を行っているし、すでに実用化している。さらに有機修飾も可能となったことで、ナノ粒子の応用についても様々な応用展開が広がっている。大型の国プロ「NEDO 超ハイブリッド材料技術開発」により、新たなハイブリッド材料も開発されてきたし、今までにないナノ触媒機能の発現も確認できた。

このようなナノ材料系は、今までになかったため、ナノフルイドを支える科学も十分に発達してこなかった。今後、ナノ材料の応用展開をさらに広げていくためには、ナノフルイドの科学を確立させ、その材料設計基盤を確立していく必要がある。そのためにも、産学官が連携し、物理、化学、数学、計算科学といった異分野の発想を融合させ、世界をリードする新たな場を形成させていきたものである。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金 (基盤 S, A, 萌芽), NEDO プロジェクト, JST-CREST, WPI-AIMR をはじめとする多くの支援を受けて行われてきました。ここに感謝いたします。

References

- 1) Sue K., Hakuta Y., Smith R.L., Adschiri T., Arai K., Solubility of Lead(II) Oxide and Copper(II) Oxide in Subcritical and Supercritical Water, Journal of Chemical & Engineering Data, 44 (1999) 1422–1426. <http://dx.doi.org/10.1021/jc9901029>
- 2) Adschiri T., Hakuta Y., Sue K., Arai K., Hydrothermal

- Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles at Supercritical Conditions, *Journal of Nanoparticle Research*, 3 (2001) 227–235. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1017541705569>
- 3) Adschiri T., Kanazawa K., Arai K., Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water, *J Am Ceram Soc*, 75 (1992) 1019–1022. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04179.x>
 - 4) Aoki N., Sato A., Sasaki H., Litwinowicz A.-A., Seong G., Aida T., Hojo D., Takami S., Adschiri T., Kinetics study to identify reaction-controlled conditions for supercritical hydrothermal nanoparticle synthesis with flow-type reactors, *The Journal of Supercritical Fluids*, 110 (2016) 161–166. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2015.11.015>
 - 5) Kawasaki S.-I., Sue K., Ookawara R., Wakashima Y., Suzuki A., Hakuta Y., Arai K., Engineering study of continuous supercritical hydrothermal method using a T-shaped mixer: Experimental synthesis of NiO nanoparticles and CFD simulation, *The Journal of Supercritical Fluids*, 54 (2010) 96–102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2010.03.001>
 - 6) Asahina S., Uno S., Suga M., Stevens S.M., Klingstedt M., Okano Y., Kudo M., Schüth F., Anderson M.W., Adschiri T., Terasaki O., A new HRSEM approach to observe fine structures of novel nanostructured materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 146 (2011) 11–17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.06.010>
 - 7) Adschiri T., Lee Y.-W., Goto M., Takami S., Green materials synthesis with supercritical water, *Green Chemistry*, 13 (2011) 1380–1390. <http://dx.doi.org/10.1039/c1gc15158d>
 - 8) Seong G., Takami S., Arita T., Minami K., Hojo D., Yavari A.R., Adschiri T., Supercritical hydrothermal synthesis of metallic cobalt nanoparticles and its thermodynamic analysis, *The Journal of Supercritical Fluids*, 60 (2011) 113–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2011.05.003>
 - 9) Seong G., Adschiri T., The reductive supercritical hydrothermal process, a novel synthesis method for cobalt nanoparticles: synthesis and investigation on the reaction mechanism, *Dalton Transactions*, 43 (2014) 10778–10786. <http://dx.doi.org/10.1039/c4dt00666f>
 - 10) Kubo M., Takahashi Y., Fujii T., Liu Y., Sugioka K.-I., Tsukada T., Minami K., Adschiri T., Thermal Dewetting Behavior of Polystyrene Composite Thin Films with Organic-Modified Inorganic Nanoparticles, *Langmuir*, 30 (2014) 8956–8964. <http://dx.doi.org/10.1021/la502009x>
 - 11) Zhang J., Ohara S., Umetsu M., Naka T., Hatakeyama Y., Adschiri T., Colloidal Ceria Nanocrystals: A Tailor-Made Crystal Morphology in Supercritical Water, *Advanced Materials*, 19 (2007) 203–206. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200600964>
 - 12) Zhang J., Kumagai H., Yamamura K., Ohara S., Takami S., Morikawa A., Shinjoh H., Kaneko K., Adschiri T., Suda A., Extra-Low-Temperature Oxygen Storage Capacity of CeO₂ Nanocrystals with Cubic Facets, *Nano Letters*, 11 (2011) 361–364. <http://dx.doi.org/10.1021/nl102738n>
 - 13) Dejhosseini M., Aida T., Watanabe M., Takami S., Hojo D., Aoki N., Arita T., Kishita A., Adschiri T., Catalytic Cracking Reaction of Heavy Oil in the Presence of Cerium Oxide Nanoparticles in Supercritical Water, *Energy & Fuels*, 27 (2013) 4624–4631. <http://dx.doi.org/10.1021/ef400855k>
 - 14) 阿尻 雅文, 新井, 石川, 上野, 上田, 岡田, 大島, 中川, 福島, 前田, 宮田 治, 森下, 山縣, 高見, 青木, 有田, 北條, 南, 富樫, 朝比奈, 田口 実, 梅津, 大原, 名嘉, 超臨界水熱プロセスによるナノ粒子の合成とハイブリッド化—粒子表面改質による相反機能材料開発—, *高圧力の科学と技術*, 22 (2012) 89–96. <http://doi.org/10.4131/jshpreview.22.89>

〈著者紹介〉



阿尻 雅文 Tadafumi ADSCHIRI

〔経歴〕 1986年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了（工学博士）。同大学工学部助手、東北大学工学部助手、助教授、2002年多元物質科学研究所教授を経て、2007年より同大学原子分子材料科学高等研究機構教授、2014年より第23期、第24期日本学術会議会員。
〔専門〕 超臨界水反応。超臨界水熱合成法の発明者。文部科学大臣表彰等、授賞歴多数。

〔連絡先〕 tadafumi.ajiri.b1@tohoku.ac.jp