

超臨界水熱合成によるナノ粒子連続合成とその応用展開

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

阿尻 雅文¹, 笘居 高明², 北條 大介³, 相田 努³, 成 基明³, 横 哲⁴ Tadafumi ADSCHIRI¹, Takaaki TOMAI², Daisuke HOJO³, Tsutomu AIDA³, Gimyeong SEONG³, Akira YOKO⁴

> ¹東北大学材料科学高等研究所 教授 ²東北大学多元物質科学研究所 准教授 ³東北大学未来科学技術共同研究センター 助教 ⁴東北大学材料科学高等研究所 助手 ¹Professor, WPI-AIMR, Tohoku University, JAPAN ²Assoc. Professor, IMRAM, Tohoku University, JAPAN ³Assist. Professor, New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, JAPAN

⁴ Research Associate, WPI-AIMR, Tohoku University, JAPAN

抄 録

超臨界水中では、室温と比較して金属塩のイオンが不安定化するため、金属酸化物を生成しやす い。したがって、金属塩を急速に超臨界状態にまで昇温すれば、金属酸化物ナノ粒子を合成する場 として最適である。その急速昇温を、流通式反応プロセスを用い、金属塩と高温水を急速混合させ ることで達成した。ナノ粒子の応用は、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。そのためには、ナノ粒子の表面を有機修飾する必 要がある。超臨界場では、有機分子と水が均一相を形成するため、ナノ粒子合成を行いつつ、有機 分子を表面に強結合させたナノ材料を合成できる。本材料製造技術により、ナノ粒子高分子ハイブ リッド材料、ナノ触媒への応用も可能となる。

ABSTRACT

In supercritical water, ions are un-stabilized because of the lower dielectric constant, and metal oxides formed from metal salts. Thus, supercritical water is a good reaction atmosphere to synthesize nano metal oxides, when a metal salt solution is rapidly heated up to the supercritical state. To achieve the rapid heating, flow type reaction process in which metal salt solution is rapidly mixed with high-temperature water was employed. 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 supercritical water, organic ligands can be miscible with water due to the low dielectric constant, so that *in situ* surface modification is possible during the synthesis of nano metal oxides. Based on this nano materials synthesis technology, a variety of applications of nanoparticles is expected including nano hybrid materials and nanocatalysts.



1 はじめに

KONA 賞受賞にあたり, 本稿の執筆を依頼された。 期せずして, 昨年, 当財団から招待講演を依頼され, 「超臨界ナノ粒子合成に関する可能性」について紹 介させていただき,本誌にも本技術に関する総説と いう形でまとめさせていただいた¹⁾。ぜひ, 1年前 の記事についてもご参照いただきたい。

ここでは、その記事と一部重複する点もあるが、 受賞内容に即し、超臨界場での連続合成技術とその 基盤構築、プロセス開発の視点での問題解決に焦点 をあてて、研究内容を紹介させていただきたい。超 臨界水の特徴から、その場でどのようなナノ粒子合 成が可能なのかを示した後、プロセス設計に必要な 反応速度評価、そして、その理解に基づく、装置設 計と操業条件の最適化を説明する。最後に本粒子に よる触媒、ハイブリッド材料合成への展開について、 最新の結果も交えて紹介したい。

2 超臨界場の特性

水の臨界点は、臨界温度 374°C,臨界圧力 22.1 MPa にある。この温度以下では、気液の 2 相が共存して いるが、それ以上では、いくら圧縮しても凝縮しな い高密度水蒸気状態となる。水分子間のポテンシャ ルエネルギー(ポテンシャル井戸の深さ)よりも、 水分子の運動エネルギー($f_{K_B}T/2$:自由度f、ボルツ マン定数 k_B 、絶対温度T)の方が高ければ、分子間 引力により凝縮することはなくなる。臨界点近傍で は、この分子間引力ポテンシャルと運動エネルギー とが拮抗しているから、少しの圧力変化、温度変化 で、水は水蒸気状態を保ちつつ、その密度は大きく 変化する(図 1)²。水と各種気体の相図³⁾を図2に 示す。超臨界水は高密度の水蒸気状態であるから、 臨界点近傍から均一相を形成する。

ほとんどの流体物性は,分子間の相互作用できま り,それは水分子間距離,すなわち水密度の関数で あるから,他の流体物性も臨界点近傍で大きく変化 する。

ガス状態であるから,粘性は水蒸気と同様に低い。 ここで動粘性係数 μ/ρ を考えてみる。気体の場合, 密度も低く,粘性も低い。液体の場合,密度も粘性 も高い。しかし,超臨界流体の場合,密度が液体と 同様に高い一方,粘性は気体のように低い。すなわち,超臨界場での動粘性係数は,気相や液相では得られないほど低い値となることがわかる。

図3には、密度とともに、反応平衡、速度、溶解 度の支配因子の一つである誘電率を示す⁴⁾。室温付 近の液体の水は、水素結合も組みつつ大きなクラス ター構造ができており、そのため電場に対する双極 子の応答は影響を受け、誘電率は 78 ときわめて高 い値を示す。それにより、イオンを安定化するため、



図1 臨界点 (374°C, 22.1 MPa) 近傍での水密度²⁾ Fig. 1 Water density around the critical point (374°C, 22.1 MPa)²⁾.



- 図2 水と気体との気液臨界軌跡:曲線の左側では相 分離,右側であれば任意の割合で均一相を形成³⁾
- Fig. 2 Phase diagram of water-gas system: Phase separation occur on left side of the curves and homogeneous phase form on right hand side of these curves³⁾.

高温水中では、イオンは不安定化し、金属塩水溶 液の平衡は、イオン解離状態から(水)酸化物側へ とシフトする。これを利用した金属(水)酸化物の 合成法が水熱合成法である。

Special Subject

$$M(NO_3)_x + xH_2O = M(OH)_x + xHNO_3$$
 (Eq. 1)

$$M(OH)_x = MO_{\frac{x}{2}} + \frac{x}{2}H_2O \qquad (Eq. 2)$$

超臨界場では、密度・誘電率の低下にともない、 Eq. 1,2 に示した平衡はさらに右へシフトする。

地中深く,火山活動のあるところでは,地下水は 超臨界状態となっている。周囲の岩を溶かし込み, 超臨界水溶液となりつつ,水熱合成反応が生じ,鉱 脈ができたといわれている。

ここで、この反応の速度と生成物である金属酸化 物の水中での溶解度について考えてみる。速度論に ついては、後に詳しく述べるが、イオンの不安定化 の度合いが増すことで、この水熱合成反応の速度は 極めて高速に進行する。一方、生成物である金属酸 化物や金属水酸化物の溶解度は、急速に低下する。 したがって、金属塩水溶液を超臨界状態まで急速に 昇温できれば、高い過飽和度が得られ、ナノ粒子が 生成することになる⁷。

しかし,オートクレーブと呼ばれる高温高圧用の 容器では急速昇温は,不可能である。昇温中に,上 記の水熱合成反応が生じてしまうため,純粋に超臨 界場での合成を達成することはできない。昇温中の 低い温度で反応が生じ,核発生も生じてしまう。最 終的に超臨界状態となっても,反応がすでに進行し ていては,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のみが進 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5に示すような流通式装置を提案し た⁷⁾。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。

本手法で, 合成した粒子を表1に示す。複合酸化

電解質は高濃度でも溶解する。しかし、温度が高く なると、そのクラスター構造は小さくなり、超臨界 状態ではおよそ数個の分子からなるクラスターが高 速で入れ替わっている構造となる。そのため、誘電 率は2から10あたりの値となっている。そして、 電解質の溶解度は急激に低下する。水と油という混 ざり合いにくい性質も、高温場となると変わってく る。水の誘電率が極性有機溶媒と同じ程度に下がっ てくるため、300°C 程度から、有機溶媒とも均一相 を形成するようになる(図4)^{5,6}。



図3 臨界点 (374°C, 22.1 MPa) 近傍の誘電率⁴⁾ Fig. 3 Drastic change of dielectric constant of water around the critical point (374°C, 22.1 MPa)⁴⁾.





Fig. 4 Critical loci for water-hydrocarbon system: Homogeneous phase for right hand side of these curves^{5,6)}.





Fig. 5 Schematic diagram of continuous flow reactor for supercritical hydrothermal synthesis⁷⁾.

表1 超臨界水熱合成法により合成したナノ粒子 Table 1 Nanoparticles synthesized by supercritical hydrothermal synthesis.

Starting Materials	Products
Al(NO ₃) ₃	Alooh
Ce(NO ₃) ₃	CeO ₂
Co(NO ₃) ₃	Co ₃ O ₄
$Co(NO_3)_3 + H_2$	Со
Cu(NO ₃) ₂	CuO
Fe(NO ₃) ₃	αFe ₂ O ₃
Fe(SO ₄) ₃	αFe_2O_3
FeCl ₂	αFe_2O_3
$Fe(NH_2)2H(C_6H_5O_7)_2$	Fe ₃ O ₄
Gd(NO ₃) ₂	Gd(OH) ₂
HfCl ₄	HfO ₂
Ni(NO ₃) ₂	NiO
$Ni(CH_3COO)_2 + H_2$	Ni
Ni(phenanthororin) + H_2	Ni
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
Al(NO ₃) ₃ , Y(NO ₃) ₃	$YAG (Al_5Y_3O_{12})$
Al(NO ₃) ₃ , Y(NO ₃) ₃ , TbCl ₃	Al ₅ (Y+Tb) ₃ O ₁₂
$Ba(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$	BaO·6Fe ₂ O ₃
$Ba(NO_3)_2$, $Ti(SO_4)_2$	BaTiO ₃
Cu(NO ₃) ₂ , MnSO ₄	CuMn ₂ O ₄
FeSO ₄ , NaSiO ₃	SiO ₂ ·FeOx
$FeSO_4$, $ZrO(NO_3)_2$	ZrO ₂ ·FeOx
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
Sr(NO ₃), TiCl ₄	SrTiO ₃
ZrO(NO ₃) ₂ , Y(NO ₃) ₃	YSZ (Yttria-stabilized
	zirconia)
ZrOCl ₂ , TiCl ₄ , Ba(OH) ₂ , Ca(OH) ₂	(Ba,Ca)(Ti,Zr)O ₃

物系(最大4種のカチオンを含む)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。

Liイオン電池の正極材料LiCoO₂,LiMn₂O₄の合成⁸⁾を行ない,電池性能試験をした結果,充放電サイクルを繰り返しても電池容量がほとんど落ちないことがわかった。超臨界法で合成されるナノ粒子は,単結晶であるため充放電を繰り返しても構造劣化がなく,それが良好なサイクル特性発現につながったものと考えている。

バリウムヘキサフェライト合成(BaO・6Fe₂O₃)⁹⁾ は,滞在時間1秒程度で合成できたが,この時供給 した原料のFe/Baは12:1ではなく,Ba大過剰であっ た。これをバッチリアクターで長時間反応させると, 少しずつ生成物はジフェライトBaO・2Fe₂O₃さらに モノフェライトBaO・Fe₂O₃へと平衡組成に近づい ていった。すなわち,流通式反応装置で得られた生 成物は非平衡組成であった。

水の中で,金属の合成は可能であろうか。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,水 素を還元剤として用いることを考えると

$$M(NO_3)_x + \frac{x}{2}H_2 = M + xHNO_3$$
 (Eq. 3)

$$M + xH_2O = xH_2 + MO_x$$
 (Eq. 4)

の2つの反応平衡を勘案する必要がある。

Κ

これは,金属と水素の酸化還元ポテンシャルの比較と同じであるから,以下の平衡関係を考えればよく,当然のことながら貴金属のような材料系は比較的容易に合成でき,Fe,Co,Niの合成には大量の水素が必要ということになる。

$$MO + H_2 = M + H_2O$$
(Eq. 5)

$$=\frac{[\mathrm{H}_2]}{[\mathrm{H}_2\mathrm{O}]} \tag{Eq. 6}$$

この金属酸化物の還元反応(上式の右方向の反応: 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,室温付近では,当然のこ とながら水素ガスは水溶液相から相分離する(気泡 となる)から、金属イオンの還元には適さない。図 2に示した相図によれば、高温場であれば水素と水 はどのような割合でも均一に混ざり合い、良好な還 元場が形成される。しかも、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ガス状態と比較して極めて高く なる。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、これを実験的に確認しようと、バッ チリアクターを用いて金属塩と水素を原料とする高 温水中での金属ナノ粒子合成実験を行った。しかし Eq. 6 から理論的に求められる必要水素量と比較し て、大量の水素が必要であった。これは、昇温中、 水素が相分離している条件下では、金属酸化物粒子 が生成し、さらに昇温し超臨界条件となっても、そ の還元が困難であるためであることがわかった。そ こで、昇温中での反応の影響を避けるため、流通式 反応装置を用いた実験を行ったところ、ほぼ理論通 りの水素量で金属 Co 粒子を合成できることを確認 した^{10,11}。

4 超臨界水中での有機修飾ナノ粒子合成

ナノ粒子は、そのままで使用されることはほとん どなく、溶媒に分散させてハンドリング・移送した り、インク、ペイント剤として用いたり、あるいは 高分子と混合させてハイブリッド素材として利用す ることが多い。金属酸化物のような親水性のナノ材 料は、有機溶媒・高分子とは親和性が低く、これら の媒体中では界面エネルギーが極めて高くなり、容 易に凝集してしまう。

シランカップリング剤は,無機材料表面を有機分 子で被覆するための試薬であるが,カップリング剤 で処理するためにも,まずナノ粒子を溶媒中に分散 させなければならない。ナノ粒子凝集体上への有機 修飾となることをさけると,希薄なナノ粒子分散液 に対しての有機修飾処理となるため,シランカップ リング剤のコストもさることながら,大量処理が困 難であることも多々ある。

界面活性剤を用いた有機修飾処理も同様である。 この場合には、界面活性剤はナノ粒子表面に物理吸 着しているため,界面活性剤をふくまない有機溶媒 中に長期間放置すると脱着し,それにより凝集が進 行する。

超臨界水中で合成したナノ粒子は,親水性表面を もっており,水中では良好に分散する。この表面に 界面活性剤を用いて有機修飾できるだろうか。一般 に,界面活性剤を含め,短鎖でなければ有機分子は, 水中に高濃度に溶解させることはできない。水と油 は相分離してしまう。しかし,高温高圧水中にはど うであろうか。すでに図4に示した相図のように, 高温高圧下では,有機分子(油であるにもかかわら ず)は水と任意の割合で,均一に混合する。

反応場に界面活性剤(オクタン酸:上層)とセリ ウム水酸化物ゾル(下層)を入れ、温度を上げていっ た様子を図6に示す¹²⁾。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ことを確認している。そして、 さらに温度を上げると均一相が形成されることがわ かった。ここで水と原料錯体とが水熱合成反応(加 水分解)し、金属酸化物合成が生じる。この時、界 面活性剤は、より親水性の高い金属酸化物と有機溶 媒を含む高温水溶液との間(界面)に親水基をナノ 粒子側に向けて配位し、システム全体の表面エネル ギーを低下させる。

合成された有機修飾ナノ粒子の TEM 像を未修飾 ナノ粒子の TEM 像と比較して, 図7¹³ に示す。こ の場合,バッチ反応器を用いても,粒子径の揃った ナノ粒子が得られた。ここで,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¹⁴⁾,カテコール¹⁵⁾,フォスフォン



- 図6 界面活性存在下の超臨界水熱合成場での均一相形成, 100°C:上層:オクタン酸,下層:Ce(OH)₄ 水溶液, 200°C:Ceが油層へ移動, 330°C:均一 相形成と水熱合成¹²
- Fig. 6 Homogeneous phase formation for hydrothermal synthesis with surfactant, 100°C: Upper phase octanoicacid. Lower phase Ce(OH)₄ sol aqueous solution. 200°C: Ce is transferred to oil phase. 330°C: Homogeneous phase are formed for hydrothermal synthesis¹².



図7 未修飾および修飾セリアの TEM (k^{13}) Fig. 7 TEM pictures for non-modified and modified $CeO_2^{(13)}$.

酸¹⁶⁾等,様々な官能基を用いることができる。FTIR, NMR, TGA 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強固な結合が形 成されていることがわかった。TEM 像から評価さ れる粒子径と TGA 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 と 高密度で有機修飾していることがわかった。

流通式反応装置を用い,金属塩水溶液と界面活性 剤の混合液を原料として,急速昇温させ,バッチ よりも良好な混合条件下で合成したところ,逆に, バッチ合成よりも,粒子径分布も広く,形状もいび つな粒子が回収された。図7で示したように,昇温 中に中間体としての錯体が形成されていたので,錯 体を合成したのちそれを原料として流通式反応装置 で急速昇温させて合成したところ,バッチと同様の 粒子を連続高速合成することに成功した。

結晶は,露出面ごとに表面エネルギーが異なり, 結晶の形は,表面(界面)エネルギーの総和が最小 となるように決まる。界面活性剤は,最も不安定な (表面エネルギーの高い)結晶面により吸着しやす いため,界面活性剤の吸着により,ナノ粒子の形状 は大きく変化する。

CeO₂の場合,安定な面の順に(100)>(110)>(111) 面であり,通常十分に成長した結晶は,(111)面を 露出させた八面体結晶となる。しかし,界面活性剤 を共存させたところ,(100)面を露出した立方体ナ ノ粒子が得られた¹³⁾。

5 超臨界水中での水熱合成反応速度

反応速度定数についても同様に,誘電率の寄与¹⁷⁾ だけを用いた表現(Eq. 7)を用いて,温度圧力の影 響を議論することも多い¹⁸⁾。

$$\ln k = \ln k_{\rm g} + \frac{\left(\frac{\mu^{\ddagger 2}}{r^{\ddagger 3}} - \sum \frac{\mu_i^2}{r_i^3}\right)}{RT} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right)$$
(Eq. 7)

水の誘電率は低温では高く,イオンを安定化する から,活性化障壁は高く,反応速度は低い。誘電率 は温度上昇とともに低下し,イオンの安定化度も低 下するから,反応速度は増大する。

Eq. 7の第二項の誘電率の関数系は,誘電率の低下とともに少しずつ小さくはなるが,10以下とならなければ変化は小さい。誘電率が高い時の Eq. 7の第二項(溶媒効果)をΔ*E*/R*T*と置くと,液相での反応速度定数は

$$\ln k = \ln k_{g0} - \frac{E_g}{RT} + \frac{\Delta E}{RT} = \ln k_{g0} - \frac{(E_g - \Delta E)}{RT}$$
(Eq. 8)

と表すことができる。

誘電率が10以下となるのは臨界点近傍であり(図 3),この項の値は急激に0に近づく。そして、活性 化エネルギーがΔE分だけ低い、気相での反応速度 kgに近くなる。

$$\ln k = \ln k_{g0} - \frac{E_g}{RT}$$
(Eq. 9)

図8は、反応律速であることを確認しつつ、流通 式反応装置で滞在時間 τ を変化させ、反応率 *X* から 一次反応速度定数 *k* を評価した結果である¹⁹。

$$k = -\frac{\ln(1-X)}{\tau}$$
(Eq. 10)



図8 水熱反応の反応速度定数の温度依存性¹⁹⁾ Fig.8 Reaction rate constant of hydrothermal reaction¹⁹⁾.

臨界点近傍で若干速度の増大が見られるのは,上 記の誘電率の低下による溶媒効果 Δ*E* の低下による ものである。

6 流通式超臨界水熱合成装置

流通式の反応装置による急速混合,急速昇温が重 要であることを述べてきた。それでは,その流体の 混合は,どの程度の速度で達成すべきだろうか。

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¹⁹⁾。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がわかった(図9)。(なお、 すでに示した図8で得られた反応速度定数のアレニ ウスプロットはすべて、反応律速であることを確認 して得られた結果である。)

反応系によって反応速度が異なるから,反応律速 となる Re 数領域も反応系によって異なる。川崎ら は,種々のリアクターを用いて実験を行い, Re 数 50000 以上が必要であると報告している²⁰⁾。

Re 数は、以下のように書き直すことができる。

$$Re = \frac{\rho u d}{\mu} = \frac{u d}{\nu} \tag{Eq. 11}$$

初めの項vは動粘性係数であり,物性定数である。 uは流速,操作パラメータであり,dは装置の代表 長さ(管径),装置定数である。すでに説明したよ うに,超臨界状態での動粘性係数は,気体や液体と



図9 粒子サイズと反応管混合部 *Re* 数の関係¹⁹⁾ Fig. 9 Relation between *Re* number and particle size¹⁹⁾.

比較して極めて小さな値をとる。商用の大量合成用 の実装置を考えてみる。反応管はインチ管程度以上, 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 10⁶ 以上となり, 青木 ら, 川崎らが報告した臨界値 50000 をはるかに超え た大きな値となる。すなわち,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,十分な混合速度が得られ, 反応律速となることがわかる。

7 ナノ粒子の応用

7.1 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。

7.2 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。一方,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,不安定であり,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。そのた め,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。

有機修飾ナノ粒子では、最も不安定な(表面エネ ルギーが大きい)面に結合することで、表面エネル ギーを低下させ、その結果、最も活性な面を露出さ せることができる¹³⁾。すでに、CeO₂において最も 触媒活性が高いことが知られている(100)面を露 出させた立方体ナノ粒子の合成に成功している。

有機分子を脱離させた後,触媒活性評価法の一つ, 酸素吸蔵放出能(OSC)を評価した。通常,400°C 程度以上の高温でのみ観測されるOSCが,150°C という低温でも酸素の移動が観測された²¹⁾。

さらに, Cr をドープすることで,図 10 に示すように,単体の CeO₂ と比べて,さらに高い OSC を得ることができた²²⁾。

Cr-doped

cubic CeO₂

700

600

500

400

300

200

100

0

OSC (µmol-O/g-cat)



Cr-doped

octahedral

CeO₂

cubic

CeO₂

octahedral

CeO₂

Fig. 10 Oxygen storage capacity (OSC) for various types of ceria nanoparticles (measured at 400°C)²²⁾.



Fig. 11 Photos and UV-VIS spectra of the product solution before and after hydrothermal treatment of Lignin with CeO₂ nanocatalysts.

この触媒を用いたリグニンの水中での改質反応を検 討した。一般にリグニンの反応では、生成するフェノー ル類の重合反応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、重合を抑 制しつつ、軽質化できることが分かった(図 11)。

H₂O + 炭化水素 HC = H₂ + 部分酸化物 HC(O) (Eq. 12)

同様の改質反応を,製紙工場からのバイオマス廃 液(黒液)について行ったところ,水素回収と黒液 の分解を確認できた²³⁾。また,重質油の改質反応に おいてもコーキングを抑制しつつ,改質反応(水と の反応による水素生成と分解・軽質化)を促進させ 得ることが分かった²⁴⁾。

これらの改質反応は、いずれも吸熱反応である。 より低温で反応の進行が可能となれば、使われずに 大量に捨てられている低温廃熱からの熱回収が可能 となる。廃熱のエネルギーは水素の結合として保持 され、水素から電力や高温熱を回収できる。廃棄物 と廃熱を、有価資源化と有効エネルギーへの変換を 可能とするものである。

7.3 超ハイブリッド材料²⁵⁾

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。BN のような高熱伝導素材を有機修飾することにより, 高分子との親和性を向上させることで,高充填率で も成型加工性を向上させまたボイド生成も抑制でき た。その結果,成型性,絶縁破壊電圧,密着性を保 持しつつ,40 W/(mK)という高い熱伝導率を達成で きた。また,球形アルミナ粒子を用いた場合,有機 修飾により,充填密度を上げつつ,低粘性化を図る ことができた。異なる粒子径の粒子を用いること で充填率を 80 vol%以上に上げても流動性が得られ たのは,有機修飾による親和性向上が要因であった。 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(図12)。 この技術は,3Dプリンティング用のインクやナ ノペイントへの展開も気体でき,現在さらに技術開 発が進められている。

8 おわりに

超臨界水熱合成法を提案してからすでに30年近 くがたつ。世界中の研究者が研究を行っており,発 表される論文数は年々指数関数的に増大している。 商用機も各国で稼働しはじめた。有機修飾技術によ り,ハイブリッド化技術への展開も始まっている。 日本をはじめ,先進諸国の経済は機能性材料に大き く依存しており,このような基盤技術の展開は,産 業をそこから支えるものである。

- 阿尻 雅文,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・界面制御触媒一, The Micromeritics, 60 (2017) 24-32.
- Wagner W., Pruss A., The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 31(2) (2002) 387–535. http://dx.doi.org/10.1063/1.1461829
- Franck E., Special aspects of fluid solutions at high pressures and sub-and supercritical temperatures. Pure and Applied Chemistry, 53(7) (1981) 1401–1416.
- Uematsu M., Franck E.U., Static Dielectric-Constant of Water and Steam. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 9(4) (1980) 1291–1306.
- 5) Yiling T., Michelberger T., Franck E.U., High-pressure phase equilibria and critical curves of (water+n-butane) and (water+n-hexane) at temperatures to 700 K and pressures to 300 MPa. The Journal of Chemical Thermodynamics, 23(1) (1991) 105–112. http://dx.doi. org/10.1016/s0021-9614(05)80063-1
- Schneide G.M., Phase Behavior and Critical Phenomena in Fluid Mixtures under Pressure. Fluide Systeme, 76 (1972) 325–331.
- 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-

しかしながら,このようなナノ材料系は,今まで になかったため,それ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,ナノ材料の科学を確立させ, 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

2916.1992.tb04179.x

- Adschiri T., Hakuta Y., Kanamura K., Arai K., Continuous production of LiCoO₂ fine crystals for lithium batteries by hydrothermal synthesis under supercritical condition. High Pressure Research, 20(1–6) (2001) 373–384.
- Rangappa D., Naka T., Ohara S., Adschiri T., Preparation of Ba-Hexaferrite Nanocrystals by an Organic Ligand-Assisted Supercritical Water Process. Crystal Growth & Design, 10(1) (2010) 11–15.
- 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
- 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
- 12) 阿尻 雅文,高見 誠一,鈴木 明,北條 大介,青木 宣明,相田 努,成 基明,連続超臨界水熱合成法に よるナノ結晶合成とその展開一機能性複合材料創 成と環境技術一高圧力の科学と技術,25(3) (2015) 225-233. http://dx.doi.org/10.4131/jshpreview.25.225
- 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(2) (2007) 203–206. http://dx.doi. org/10.1002/adma.200600964

- 14) Taguchi M., Yamamoto N., Hojo D., Takami S., Adschiri T., Funazukuri T., Naka T., Synthesis of monocarboxylic acid-modified CeO₂ nanoparticles using supercritical water. RSC Advances, 4(91) (2014) 49605–49613. http://dx.doi.org/10.1039/C4RA06936F
- 15) Arita T., Moriya K., Yoshimura T., Minami K., Naka T., Adschiri T., Dispersion of Phosphonic Acids Surface-Modified Titania Nanocrystals in Various Organic Solvents. Industrial & Engineering Chemistry Research, 49(20) (2010) 9815–9821. http://dx.doi.org/10.1021/ ie101074w
- 16) Singh V., Naka T., Takami S., Sahraneshin A., Togashi T., Aoki N., Hojo D., Arita T., Adschiri T., Hydrothermal synthesis of inorganic-organic hybrid gadolinium hydroxide nanoclusters with controlled size and morphology. Dalton transactions, 42(45) (2013) 16176–16184. http://dx.doi.org/10.1039/C3DT51692J
- Onsager L., Electric moments of molecules in liquids. Journal of the American Chemical Society, 58(8) (1936) 1486–1493.
- 18) 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
- 19) 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
- 20) 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. J Supercrit Fluid, 54(1) (2010) 96–102. http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2010.03.001

- 21) 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
- 22) Zhu Y., Takami S., Seong G., Dejhosseini M., Hossain M.Z., Noguchi T., Hojo D., Aoki N., Aida T., Adschiri T., Green Solvent for Green Materials: Supercritical Hydrothermal Method and Shape-controlled Synthesis of Cr-doped CeO₂ Nanoparticles, Philosophical Transactions A, 373(2057) (2015) 20150012 [14 pages]. http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2015.0012
- 23) Boucard H., Watanabe M., Takami S., Weiss-Hortala E., Barna R., Adschiri T., Beneficial Use of CeO₂ Nanocatalyst for Black Liquor Conversion under Sub and Supercritical Conditions, The Journal of Supercritical Fluids, 105 (2015) 66–76. http://dx.doi.org/10.1016/ j.supflu.2015.02.008
- 24) 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 & Fuel, 27(8) (2013) 4624–4631. http://dx.doi. org/10.1021/ef400855k
- 25) 阿尻 雅文,新井 智宏,石川 佳澄,上野 真孝,上田 正孝,岡田 拓也,大島 英紀,中川 孝行,福島 敬二, 前田 重之,宮田 建治,森下 丈弘,山縣 利貴,高 見 誠一,青木 宣明,有田 稔彦,北條 大介,南 公隆, 富樫 貴成,朝比奈 俊輔,田口 実,梅津 光央,大原 智, 名嘉 節,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一粒子表面改質による相反機 能材料開発一,高圧力の科学と技術,22(2) (2012) 89–96. http://dx.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WPI-材料科学高等研究所教授(現職),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,授賞歷多数。 [連絡先] ajiri@tagen.tohoku.ac.jp

〈著者紹介〉



笘居 高明 Takaaki TOMAI

[経歴] 2008 年東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻博士課程課程修了,カリフォルニア大学バークレー校化学工学科博士研究員,東北大学多元物質科学研究所,助教,同講師を経て,2017 年から同准教授(現職)。

[専門] 材料プロセス工学。最近は,超臨界流体を利用したエネルギー関連材料合成の研究に取り組んでいる。



北條 大介 Daisuke HOJO

[経歴]2003年筑波大学大学院工学研究科博士課程修了,産業技術総合研究所・博士研究員, 米国ノースカロライナ州立大学・博士研究員,東北大学原子分子材料科学高等研究機構・ 助教を経て,2017年から同大学未来科学産業技術共同研究センター助教(現職)。 [専門]ナノマテリアル工学と化学物理。最近は,有機修飾ナノ粒子の構造化・機能化の 研究に取り組んでいる。



相田 努 Tsutomu AIDA

[経歴] 2006 年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了,独立行政法人産業技術総合研 究所,東北大学未来科学技術共同研究センターを経て 2013 年より同助教(現職)。 [専門] 化学工学。最近はナノ粒子合成の研究に取り組んでいる。



成 基明 Gimyeong SEONG

[経歴] 2012 年東北大学大学院工学研究科化学工学課程修了,同大学原子分子材料科学高 等研究機構(WPI-AIMR)博士研究員,同大学未来科学産業技術共同研究センター博士研 究員を経て,2014 年から同助教(現職)。

[専門] 熱力学と超臨界技術, 触媒反応工学, 最近は, ナノ触媒の合成と触媒能力評価研 究に取り組んでいる。多くの優れた研究者らとの活発な交流を通して日韓研究交流の架 け橋となりたい。



横 哲 Akira YOKO

[経歴] 2012 年 3 月,東京大学工学部化学システム工学科,卒業。2017 年 3 月,同大学 院新領域創成科学研究科環境システム学専攻博士課程修了。その間,日本学術振興会特 別研究員 DC2,2017 年 4 月から東北大学 WPI-材料科学高等研究所,助手(現職)。 [専門] 超臨界水熱合成,放射光利用研究,第一原理計算。