

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔平成31年度（2019年度）研究進捗評価用〕

平成28年度採択分  
平成31年3月11日現在

超臨界フルイディックセラミクスによるサーマルマネジメント  
材料創製

Fabrication of fluidic ceramics with supercritical fluid  
technology toward dynamic thermal management

課題番号：16H06367

阿尻 雅文 (ADSCHIRI, TADAFUMI)

東北大学・材料科学高等研究所・教授



研究の概要

本研究では、超高濃度のナノ粒子を分散させてなお流動性を示す、“フルイディックセラミクス”の生成原理を化工熱力学や数学の観点を導入しながら解明し、さらにその設計手法を開発する。フルイディックセラミクスの設計基盤に基づき、流動性と熱制御機能とを同時達成する革新的「熱制御」材料創製を目指す。

研究分野：工学

キーワード：超臨界流体、ナノ粒子、ナノ流体、分散、凝集構造、粘性

1. 研究開始当初の背景

様々なナノ粒子が開発されているにもかかわらず、その応用展開が必ずしも十分進んでいない。その一因はナノ粒子と溶媒や高分子との親和性制御が容易でないことにある。

申請者らが開発した超臨界水熱合成法によれば、高密度に有機修飾したナノ粒子を合成でき、それにより高分子との親和性を高く設定できる。さらには、粒径分布を制御することで、80vol%もの超高濃度でさえ流動性を示す、“フルイディックセラミクス”ともいえる新素材を創製できた。これにより様々なハイブリッド材料やナノインクの開発が展開される端緒ができた。しかしながら、そのナノ材料・部材の物性を設計する科学がなく、合理的材料設計基盤ができていない。

2. 研究の目的

材料を「設計する」という観点では、ナノ粒子の凝集（相分離）構造と物性との関係を明らかにし、その構造を形成させる環境（プロセス）との関係を見出せれば、求める物性を有する材料を設計できる。そこで本研究では、完全分散（低粘度）・凝集（高粘度）の現象を相平衡と捉え、化工熱力学・相平衡推算のアプローチを導入する。また、一見無秩序に見えるフィラー凝集（相分離）構造に対し、数学（新トポロジー）を用いて解析することで、隠れた規則性（構造）を抽出し、それによりプロセス・「構造」・物性の相関を可能とする。

本研究では、この新素材の①生成原理の解明、設計法の確立を図り、それに基づき、②高性能「熱制御」材料創製をめざす。

3. 研究の方法

超臨界場での有機修飾の機構の解明、速度論評価を行い、任意の種類、修飾密度でナノ粒子を有機修飾するナノ素材設計手法を確立する。

ナノ粒子の分散・凝集現象を“相挙動”と捉える。化工熱力学を導入し、粒子間、粒子・溶媒間相互作用を評価し、それに基づき分散凝集（相平衡）推算（設計）法を確立する。

新数学 Persistent Homology を導入し、このナノ粒子系の無秩序な凝集（相分離）構造を評価し、無秩序構造に潜む規則構造を抽出する。さらに構造と粘性の相関を得る。さらに、これらと上記相挙動との関係も明らかとし、フルイディックセラミクスの流動原理を解明する。

上記研究により確立されたフルイディックセラミクスの設計基盤を元に、流動性と熱制御機能とを同時達成する革新的「熱制御」材料を創製する。

4. これまでの成果

収差補正 HRTEM/EELS 分析により、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子表面に修飾した有機分子鎖の直接観察に初めて成功し、さらに{100}面では{110}面と比較し修飾密度が高いことを明らかとした（図1）。これは、修飾率の露出

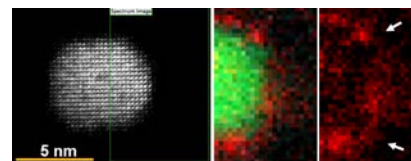


図1 有機修飾  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の STEM/EELS マッピング  
(矢印は{110}面, それ以外は{100}面)

面依存性を直接的に示すものである。

この有機修飾ナノ粒子の量産プロセス設計基盤構築のため、有機修飾分子存在下における、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子合成反応の速度論解析を行った。その結果、有機修飾分子と金属原料が、中間前駆体を形成し、前駆体と反応媒質の親和性が、反応速度に影響を及ぼすことを示唆した。この反応前駆体の媒質親和性を決定する誘電率の効果に加え、酸化物合成反応における反応物としての水の効果も加えた高精度解析を実現している。

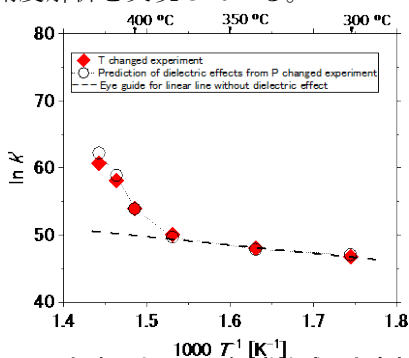


図2 超臨界法による酸化物合成反応速度  
(◆: 実験結果、○: 高精度予測結果)

溶媒中分散の可否を元に、デカン酸修飾  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の溶媒分散特性を Hansen の溶解度パラメータで整理した。限界分散濃度の温度依存性（相平衡挙動）を測定したところ、溶解度パラメータの近い溶媒の方が混合エンタルピーが小さく、高分散性であるという分子溶解系の挙動と一致する結果を得た。これより従来分子の溶解に用いられてきた関係式や方法論を、粒子を分子と見立てることでナノ粒子-溶媒系の分散挙動に対して適応できることが示された。

種々のカルボン酸修飾  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子を用いたナノ流体の粘性測定を行い、ナノ流体の粘性挙動が粒子の分散挙動によって体系づけられることを系統的に初めて示すことに成功した。分散状態が良好な場合、ナノ流体の粘度は低く、溶媒に対する相対粘度は、ナノ粒子の種類や修飾剤、溶媒の種類によらず、粒子の体積分率で決まるマスターカーブで予測できること、そして、凝集すると、ナノ粒子の体積分率に関わらず、粘度は急上昇することを見いだした。

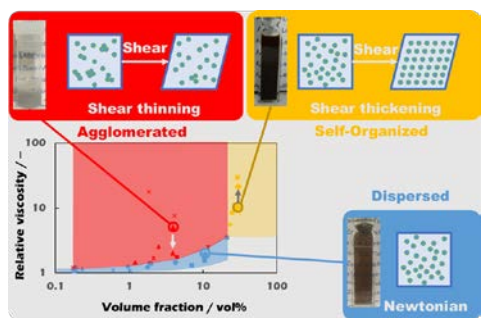


図3 ナノ流体の粘度・レオロジーと分散・凝集挙動の相関

さらに、せん断により粘度が回復したナノ流体では、分散状態も同様に回復すること、高濃度系特有のシックニングを起こしたナノ流体では、粒子がクラスタリングを生じていることを指摘した。

また計算科学 (SNAP-DEM, MD) を用いた、レオロジー挙動を表現する数学モデルの構築も進めており、レオロジーを粒子レベルで解明する基盤を整えた。

超臨界連続合成装置を用い、100g/h 以上の高い処理量で有機修飾 BN の連続合成に成功している。BN 表面に水熱処理でアミン系分子を修飾することで、無極性溶媒中においても良好な分散が可能となった。

さらに、効率的な熱伝導材料探索のため、多様な組成を持つ化合物を連続的に合成可能なコンビナトリアル連続式超臨界水熱合成装置を開発した。

## 5. 今後の計画

- ・放射光 XAFS 測定による有機・無機相互作用の評価結果と第一原理計算結果の相関による有機修飾機構の解明
- ・測定したナノ粒子の分散・凝集の相関を再現する計算科学的評価法の確立
- ・化工熱力学に基づくナノ粒子系相平衡の推算基盤の確立
- ・濃度、温度、せん断、超音波といった複雑な環境下での構造と粘性との相関関係の解明と、統一的な粘性の表現法の開発

以上によりフルイディックセラミックスの生成原理の解明し、その設計法を確立する。

また、それに基づき、流動性と熱制御機能とを同時達成する高性能「熱制御」材料を創製する。

## 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. Usune, S., Kubo, M., Tsukada, T., Koike, O., Tatsumi, R., Fujita, M., Takami, S., Adschiri, T., "Numerical simulations of dispersion and aggregation behavior of surface-modified nanoparticles under shear flow" Powder Technology, 343, 113-121 (2019).
2. Hao, X., Yoko, A., Chen, C., Inoue, K., Saito, M., Seong, G., Takami, S., Adschiri, T., Ikuhara, Y., "Atomic-Scale Valence State Distribution inside Ultrafine  $\text{CeO}_2$  Nanocubes and Its Size Dependence" Small, 14(42), 1802915/1-8 (2018).
3. Hao, X., Chen, C., Saito, M., Yin, D., Inoue, K., Takami, S., Adschiri, T., Ikuhara, Y., "Direct imaging for single molecular chain of surfactant on  $\text{CeO}_2$  nanocrystals" Small, 14(31), 1801093 (2018). 他 18 報受賞: 2016 年 12 月 ホソカワ粉体工学振興財団 KONA 賞 「超臨界水熱合成法の発明」
7. ホームページ等

[https://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/ajiri\\_lab/](https://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/ajiri_lab/)