

超臨界法による有機無機ハイブリッドナノ粒子合成・ 化工熱力学と単位操作の確立

Synthesis of organic-inorganic hybrid nanoparticles
by supercritical fluid and thermodynamics and
unit operation of hybrid nanoparticles

阿尻 雅文 (Adschiri Tadafumi)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授



研究の概要

超臨界水を反応場とすることで、有機分子・高分子と無機分子とを複合化させたナノ粒子を合成しうることを見出した。単一ナノ粒子のみならず、3次元規則配列複合化にも成功している。有機溶媒中へのナノ粒子高濃度分散、高分子への高充填を行いつつ、しかも低粘性を達成することも可能である。さらにナノ粒子を疑似分子として扱うことで、分散状態を相平衡として推算することもできた。ナノ粒子系熱力学の創成に向けて研究を進めている。

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性、移動操作、単位操作

キーワード：薄膜・微粒子形成操作

1. 研究開始当初の背景

金属酸化物ナノ粒子は、極めて広い分野での応用が期待されている。特に、高分子や抗体、金属など異種材料との複合化により高次機能が創出すると予測されており、幅広い技術開発が進められている。しかし、ナノ粒子は表面エネルギーが極めて高く凝集しやすいにもかかわらず、凝集抑制などのハンドリング技術は全く手付かずの状態であった。また、多岐にわたる材料との複合化には、ナノ粒子表面の界面設計が必須となる。

2. 研究の目的

本研究では、有機分子を酸化物ナノ粒子表面に複合化することで、これらの課題を解決すると共に、有機無機複合化ナノ粒子系の熱力学的性質の解明を図り、それにより、ナノ粒子分離、結晶化、混合などの単位操作設計基盤に寄与することを目標とする。

3. 研究の方法

超臨界水中での有機無機ハイブリッドナノ粒子合成の機構を解明し、それに基づきその手法の展開を図る。すなわち、高分子との複合化や、3次元結晶化法への展開を図る。

溶媒中でのナノ粒子の分散挙動を相平衡として捉え、ナノ粒子の熱力学物性を評価し、その情報の下に状態方程式による相平衡予測手法の開発を行う。

これらの知見に基づき、ナノ粒子合成、回収、分離精製、分散といったプロセス開発を

行いつつ、単位操作設計指針の確立をはかる。

4. これまでの成果

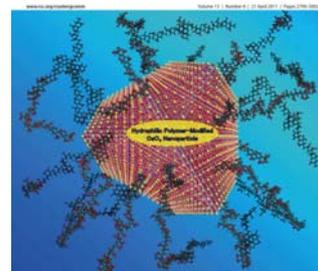
1). 疑似分子様ナノ粒子創成

超臨界水反応を用いたナノ粒子合成 in situ 表面修飾技術の発明により、任意の有機修飾が可能となり、溶媒との親和性制御が可能となった。60wt%までの高濃度に有機溶媒中にナノ粒子を分散させることが可能となった。しかも、この分散液の粘性は極めて低く、ニュートニアン流体としての性質を示す。これは、今までにないほど高い界面親和性により発現したものと考えている。

この親和性制御を高分子にも適用することで、今まで不可能だったハイブリッド材料特性を発現させることに成功している。

また、高熱伝導材料合成については、親和性制御により、通常ナノ粒子を高濃度で分散させると生成していた空隙の生成が抑制され、また成形加工に必要な粘性を極端に低減できたために、高濃度充填が可能となった。

CrystEngComm



RSC Publishing

これにより、従来 4 W/m/K が上限と言われていた高熱伝導ハイブリッド材料についても、40 W/m/K を超える性能を発現できた。

その成果は、2009 年の材料分野で最もインパクトの大きな成果として新聞報道され、また文部科学大臣賞の受賞に至っている。

2). ナノ粒子系の熱力学へ向けて

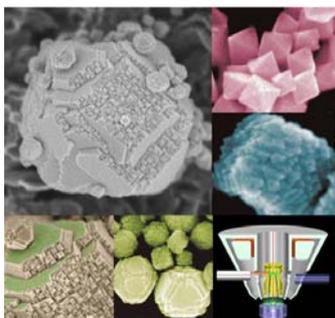
ナノ粒子が通常の分子と同様に振る舞うことから、ナノ粒子の凝集、分散挙動を相平衡と同様に扱うことにチャレンジした。温度、溶媒、濃度を変えて、ナノ粒子—溶媒系の相平衡の測定を行った。ナノ粒子—溶媒間の相互作用に関しては、湿潤熱測定を行った。高分子系で用いられる PVT 測定をナノ粒子にも適用した。その結果を高分子系に適用される状態方程式で記述することで熱力学物性値を評価した。この物性値を用いることで、状態方程式のみで、相平衡挙動が予測できることを示した。

従来、粉体を連続体として扱う学理は無かった。これが新たなナノ粒子系の熱力学への発展しうる基盤ができたと考えている。

3). 超結晶創成

ナノ粒子の界面制御が可能となったことで、様々なナノ粒子結晶の創成が期待されるようになった。ナノ粒子間、ナノ粒子—基板間の相互作用を制御することで、ナノ粒子 2 次元膜の制御が可能となる。従来、ナノ粒子の配列のみであったが、基板への固定化も可能となった。

ジカルボン酸のような両官能分子を用いたところ、ナノ結晶の 3 次元結晶形成が可能となった。



4). 単位操作

以上の機構解明、熱力学、物性評価に基づき、装置設計のための単位操作を作り上げつつある。スラリー供給、排出システムの構築も行った。その結果、年間 10 t の規模で有機修飾が可能システムを作り上げることに成功している。



5. 今後の計画

すでに、高い触媒活性、3 次元結晶複合体創成、従来と比較して 10 倍以上の熱伝導特性を示すハイブリッド材料創製等、当初の計画を超える質の高い成果が得られている。それは、共同研究者の枠を超えて他分野の先生方との連携が図れたためと考えている。

今後は、さらにそれらの先生方との連携を図ることで、新規分野創成を図る。すなわち、

1) 新規機能発現については、当初予定していた磁性物性の専門家に加え、触媒分野の専門家との連携もさらに推進する。2) 相平衡、PVT測定等の熱力学の専門家に加え、数学研究者の協力を得て、新たなナノ粒子系熱力学の創成を図る。3) ナノ粒子の3次元自己組織化構造については、高分解SEM技術者との連携をさらに進め、最終的には、新規学術分野の創成をはかる。4) 単位操作の確立の研究については、装置開発が進んでおり、最終年度までには、そこからプロセス設計基盤となる学術の抽出を図りたい。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- S. Asahina, S. Takami, T. Adschiri, T. Otsuka, O. Terasaki, "Study of fine surface structure and formation mechanism of cubic and truncated octahedral CeO₂ nanoclusters by scanning electron microscope with a signal enhancer and optimized imaging conditions", **ChemCatChem**, in press.
- M. Taguchi, S. Takami, T. Naka, T. Adschiri, "Supercritical hydrothermal synthesis of hydrophilic polymer-modified water-dispersible CeO₂ nanoparticles", **CrystEngComm** **13**, 2841-2848 (2011).
- J. Zhang, H. Kumagai, Y. Yamamura, S. Ohara, S. Takami, A. Morikawa, H. Shinjoh, K. Kaneko, T. Adschiri, A. Suda, **Nano Lett.** **11**, 361-364 (2011).

を含み原著論文 37 報

受賞

- 平成 22 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞 (研究部門)「超臨界水反応による新材料創製の研究」
- 平成 22 年度 第 22 回中小企業優秀新技術・新製品賞 産学官連携 特別賞
- 平成 22 年度 全国発明表彰 21 世紀発明奨励賞 「有機修飾金属酸化物ナノ粒子」
- 平成 22 年度 産学官連携功労者表彰 文部科学大臣賞「超ハイブリッド材料」

新聞記事 16 件

Physics Today

(<http://blogs.physicstoday.org/thedayside>) に、インパクトの高い研究として紹介されました。

ホームページ

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/modules/laboratory/index.php?laboid=49>