

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月6日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14855

研究課題名（和文）高アスペクト有機修飾ペーマイトアルミナの連続合成技術開発

研究課題名（英文）Development of flow synthetic process of organic modified boehmite with high-aspect ratio

研究代表者

藤井 達也 (Fujii, Tatsuya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：50711800

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：高温高压の水の中で合成した細長い形状をした有機修飾ペーマイトは有機膜に添加することにより放熱特性を向上させることができることが分かっていた。この合成には小さな高压容器中で行っていたが、合成に時間がかかるため、実用化へ向けて素材としての検討を進めていくためには、連続的に大量に合成する方法が必要であった。

そこで、種々の温度・圧力条件で高压容器中で実験を行うことで、より短時間で細長い形状の有機修飾ペーマイトが得られる条件を明らかにした。また、その条件に基づいて、上記有機修飾ペーマイトを連続合成することができる装置を開発し、実際に細長い形状の有機修飾ペーマイトが当該装置で合成できることを確かめた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高温高压の水の中で合成した細長い形状をした有機修飾ペーマイトは有機膜に添加することにより放熱特性を向上させることができる。高熱伝導性の材料は、次世代自動車のモーター部材など、次世代機器の機能性向上を行う上で重要な素材の一つである。したがって、高熱伝導性を付与することが可能なペーマイト等の有機修飾結晶を高いスループットで合成できる連続プロセスの実現は、高熱伝導性の機能材料等の部材化研究の進展に貢献し、ひいては高機能な次世代機器の実現を加速することなどを通して、省エネに貢献できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Organic-modified boehmite synthesized in high-temperature and high-pressure water can improve thermal conductivity of organic thin film. Long time was required to synthesize the organic-modified boehmite since it was synthesized with tiny high-pressure reactors. To evaluate and commercialize it, the method for manufacturing it continuously with high-throughput. Series of experiments under varieties of temperatures and pressures clarified the condition for obtaining longer organic-modified boehmite in shorter treating time. Based on the condition, apparatus for flow synthetic process was developed. It was confirmed that organic modified boehmite with high-aspect ratio can be successfully synthesized with the apparatus.

研究分野：高温高压（超臨界）流体、連続プロセス（反応、抽出・分離）、機能材料

キーワード：高温高压 有機修飾 ペーマイト 形態制御 機能材料 連続 超臨界 熱伝導

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究では、これまでに高温高压水を用いて有機修飾ベーマイトロッドを one-pot で合成する技術を開発した(ベーマイトはアルミナの種類)。さらに、このベーマイトロッドを素材として利用し、フレキシビリティ・絶縁性を持ちポリイミド/アルミナ系で最高水準の熱伝導率を有する絶縁複合膜を開発した。しかし、この素材を実用化するためには、連続化技術の確立が課題である。現在バッチ式で 10 分以上かけて合成を行っているが、連続プロセスの小型化・省エネ化に向けて処理時間を短くすることが求められる。

2. 研究の目的

本研究では、まずバッチ式反応器で温度や圧力を操作因子として実験を行い、短時間でベーマイトロッドを合成できる条件を明らかにすることを目的とした。さらに、その結果に基づいて連続装置を作製し、連続化により制御可能となるパラメータを含めて連続合成プロセスの最適化を目指すことを当初の目的とした。

3. 研究の方法

(1) バッチ反応器を用いた合成の迅速化検討

ステンレス(SUS316)製の小型反応器を作製し、低結晶性のベーマイト粉末から、高アスペクト有機修飾ベーマイトを One-pot で合成した。原料のベーマイト粉末、溶媒の水、および有機修飾剤のオクタン酸を添加し、小型反応器を密閉し、所定の温度のサンドバスに浸漬することで合成を行った。その時に所定の圧力になるように、添加する溶媒等の量を調整した。所定時間後、小型反応器を水浴に浸漬して急冷することにより合成を停止させ、内容物を回収し、エタノールによる洗浄を行った後、透過型電子顕微鏡(TEM)観察による形態観察およびエックス線回折装置(XRD)による結晶相の同定等を行った。実験は 400-500 で行い、圧力は 22.5-30.0 MPa の範囲で行った。オクタン酸は水に対して 1.6 mol/L-H₂O となるように添加した。合成時間は 30 分までの範囲で検討した。

(2) 連続装置による合成実験

図 1 に作製した装置の概要を示す。すべてステンレス(SUS316)製の配管で作製した。低結晶性のベーマイト粉末をオクタン酸の中に分散させ、水と別々に送液した。昇温後の水とベーマイト/オクタン酸分散液を混合させることにより 400 となるように温度を調節した。混合部の下流の反応管(外径 1/4 インチ、4 m)において、約 1 分の滞留時間の間合成反応が進行し、その下流で外部冷却により流体を冷やすことで合成を停止させた。圧力は出口のシリンジポンプを定圧受入れモードで運転することにより、30 MPa に調整した。オクタン酸の濃度は水に対して 1.6 mol/L-H₂O とし、ベーマイトの濃度はオクタン酸に対して 2wt% になるように調整した。

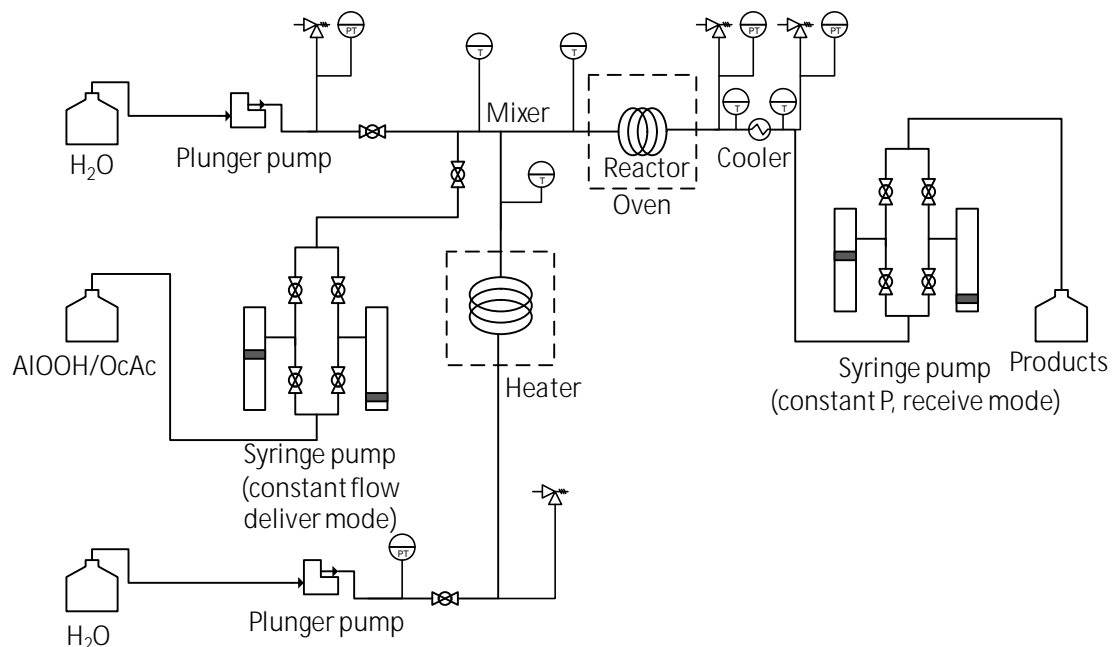


図 1 作製した連続装置の概要

4. 研究成果

(1) バッチ反応器を用いた合成の迅速化検討

得られた結晶を透過型電子顕微鏡で観察したところ、いずれも高アスペクト比の六角平板上の粒子であった。また、XRD による分析からいずれもベーマイトであることを確かめた。図 2(a) に TEM から求めた平均粒子径を基に計算した平均粒子体積の温度・時間依存性を示す。圧力 25

MPa の条件において、高温ほど短時間で成長する一方で、30 分以降ではあまり差異がないことが明らかになった。図 2(b)には、アスペクト比(長径/厚み比)の温度・時間依存性を示す。圧力 25 MPa の条件において、どの温度条件でもアスペクト比は時間とともに大きくなるが、検討した温度範囲内においては 400 に近いほど高アスペクト比のペーマイトが得られる

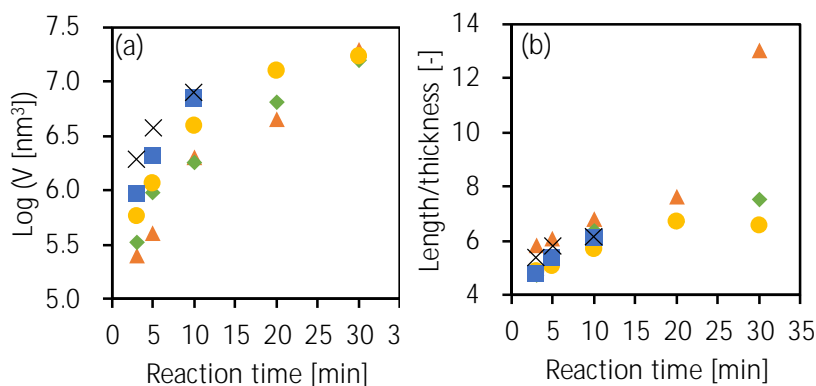


図 2 圧力 25 MPa の条件で合成した粒子の
(a)体積および(b)アスペクト比の温度・時間依存性
(: 400; : 425; : 450; : 475; × 495)

ことを確認した。一方、水の添加量を固定して、400-450 におけるアスペクト比の違いを検討したところ、明確な差異は見られなかったことから、温度ではなく水の添加量(反応場中の水密度)が大きいことが大きなアスペクト比のペーマイトを合成するうえで重要であることが示唆された。以上から、より高温かつ高圧(高水密度)にすることで、短時間で高アスペクト比の有機修飾ペーマイトが得られることが分かった。

(2) 連続装置による合成実験

図 1 に示した装置で、400 , 30 MPa, 滞留時間 1 分の条件において連続合成実験を行った。その結果、図 4 に示すような六角平板型の有機修飾ペーマイトが得られた。滞留時間が短いため、アスペクト比はバッチ型の場合に比べて小さいものの、バッチ反応器と同様に高アスペクト比の結晶が得られることが確かめられた。

一方、上記条件で連続運転を行っていたところ、数分内で閉塞により圧力上昇が起こった。これは、冷却水の温度が 20 と低かったために、高圧化でのオクタン酸の凝固点を下回り、オクタン酸が凝固することによって冷却器が閉塞したためと考えられる。冷却水の温度を 30 程度に上げることにより、閉塞に伴う圧力上昇が抑えられることは確認済みであり、今後連続運転の検証を行うとともに、滞留時間の影響や混合器、昇温・降温方法の検討等を進め、連続装置の最適化を図る予定である。

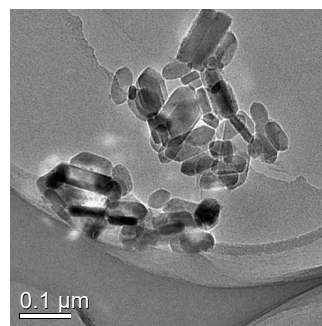


図 3 連続実験で合成したペーマイトの TEM 写真

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

藤井 達也、高アスペクト比有機修飾ペーマイトの One-pot 合成と機能材料への展開、化学工学会第 49 回秋季大会、2017 年、V302

藤井 達也、川崎 慎一郎、高温高圧水・オクタン酸を用いた有機修飾ペーマイト合成の連続化へ向けた研究

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年：
国内外の別：

取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：
ローマ字氏名：
所属研究機関名：
部局名：
職名：
研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：川崎 慎一郎
ローマ字氏名：(KAWASAKI, Shin-ichiro)

研究協力者氏名：高橋 滉希
ローマ字氏名：(TAKAHASHI, Kouki)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。