

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2008～2011

課題番号：20226015

研究課題名（和文） 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

研究課題名（英文） Synthesis of organic-inorganic hybrid nanoparticles by supercritical fluid and thermodynamics and unit operation of hybrid nanoparticles

研究代表者

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

研究者番号：60182995

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. 研究計画の概要

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することを見出した。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、しかも低粘性も達成できた。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。これらの結果に基づき、ナノ粒子系熱力学創成に向けて研究を進めている。

2. 研究の進捗状況

(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。それによりナノ粒子を有機溶媒中に、60wt%までの高濃度で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。これにより、従来4W/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、40W/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仮定し、熱力学的推算法で説明する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・分子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10t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。

3. 現在までの達成度

①当初の計画目標以上に進展している。

(理由)

当初の計画目標は達成している。それ以外にも、高分子との融合、ナノ粒子の3次元の自己組織化構造の in-situ 合成の成功、高機能ハイブリッド材料の創製、ナノ粒子系熱力学の確立の可能性の示唆等、当初計画になかった高い質の成果が得られている。そのインパクトの大きさは、雑誌の表紙(2件)や、Physics Today への紹介にも表れている。

4. 今後の研究の推進方策

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。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(1) 擬似分子様ナノ粒子創製

① 南、高見、阿尻は、超臨界場での有機・無機ハイブリッド化反応の機構解明を図った。青木、高見は、速度論的検討とともに、流通式装置を用いた系における流動と反応のモデルを融合させ、ナノ粒子合成のシミュレーションが可能となった。

② 名嘉、有田、北條、富樫、梅津は、高分子やバイオ分子等の導入を含めた官能基分子設計を行い、高機能化をはかった(CrystEngChem表紙 2011)。

③ 阿尻、高見は、コアの無機粒子部について、多元系複合金属、金属硫化物の合成が可能であることを示した。

(2) 擬似分子様ナノ粒子—溶媒系の熱力学

① 南、高見、阿尻は、熱力学を専門とする研究者らと共同で、擬似分子ナノ粒子のPVT測定、溶媒との湿潤熱測定、ナノ粒子—溶媒系の相平衡を測定し、その熱力学的説明(状態方程式の適用)に挑戦した。

② 有田、北條は、ナノ粒子と基板との相互作用について、吸着平衡の評価を行った。

(3) 異種ナノ粒子からなる超結晶創製(異種ナノ粒子の自己秩序化)

① 高見、阿尻は、両端に官能基を有する修飾剤を用いた超臨界水熱合成を行い、ナノ粒子の合成 in-situ 3次元自己秩序化・超結晶創成に成功した(ChemCatChem表紙 2011)。

② 富樫は、異種ナノ粒子の自己秩序化・超結晶構造形成を試みている。

③ 名嘉は、そのように得られた異種ナノ粒子超結晶の磁化特性評価を行い、構造形成による新たな機能発現について検討を行っている。

(4) ナノ粒子系単位操作

阿尻、高見、南、青木は、ナノ粒子を疑似分子として扱うことで、抽出操作、乾燥操作、分散操作等の単位操作を開発している。現在、連続合成、分離、回収システム 10t/yearを開発している。

また、擬似分子ナノ粒子系の分配係数評価に基づき、抽出操作、吸着分離操作の設計手法すなわち、単位操作体系を構築している。

[雑誌論文](計 37 報)

1. Jing Zhang, Hitoshi Kumagai, Kae Yamamura, Satoshi Ohara, Seiichi Takami, Akira Morikawa,

Hirofumi Shinjoh, Kenji Kaneko, Tadafumi Adschiri, and Akihiko Suda, "Extra-Low Temperature Oxygen Storage Capacity of CeO₂ Nanocrystals with Cubic Facets", Nano Letters, 11,361-365(2011) 査読有【Impact Factor : 9.991, Citation:0】

2. Daisuke Hojo, Takanari Togashi, Daisuke Iwasa, Toshihiko Arita, Kimitaka Minami, Seiichi Takami, Tadafumi Adschiri, "Fabrication of Two-Dimensional Structures of Metal Oxide Nanocrystals Using Si Substrate Modified with 3,4-Dihydroxyhydrocinnamic Acid", CHEM. MATER. 22,1862-1869(2010) 査読有【Impact Factor : 5.368, Citation:1】

3. K. Byrappa, Satoshi Ohara, Tadafumi Adschiri, "Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology - towards biomedical applications", ADVANCED DRUG DELIVERY REVIEWS, 60, 299-327(2008) 査読有【Impact Factor : 11.957, Citation:46】

[学会発表](計 108 件)

1. Tadafumi Adschiri, SUPER HYBRID NANOMATERIALS, AMN-5, Fifth international conference on Advanced Materials and Nanotechnology, The Michael Fowler Centre, Plenary Speaker, Wellington, New Zealand, Feb.10.2011

他、国際学会招待講演 27 件、国内学会招待講演 8 件、他、国内外発表 73 件

[図書](計 1 件)

1. Tadafumi Adschiri, K. Byrappa, ADVANCES IN MATERIALS RESEARCH 13 Nanohybridization of Organic-Inorganic Materials, 11 Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles, Springer, 247-280(2009.5)

[産業財産権]

○出願状況(計 8 件)

名称: ナノ結晶メタルの合成方法

発明者: 阿尻雅文

権利者: 東北大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-49385

出願年月日: 2010/3/5

国内外の別: 国内

他、7 件

○取得状況(計 1 件)

名称: 有機修飾微粒子

発明者: 阿尻雅文

権利者: 東北大学

種類: 特許

番号: 第 4336856 号

取得年月日: 2009/7/10

国内外の別: 国内・国外