

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2008～2012

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（ADSCHIRI TADAFUMI）

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

研究成果の概要（和文）：

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た。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実現した。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。

研究成果の概要（英文）：

We have synthesized organic-inorganic hybrid nanoparticles by using supercritical water as a reaction medium. We also succeeded in the synthesis of three dimensional ordered structures of nanoparticles. The highly concentrated dispersion liquid of nanoparticles exhibited low viscosity. The dispersed system can be treated as a phase by treating nanoparticles as a molecules.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	34,900,000	10,470,000	45,370,000
2009年度	39,400,000	11,820,000	51,220,000
2010年度	31,800,000	9,540,000	41,340,000
2011年度	25,600,000	7,680,000	33,280,000
2012年度	20,800,000	6,240,000	27,040,000
総計	152,500,000	45,750,000	198,250,000

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。

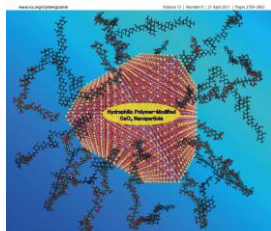
これらの知見に基づき、ナノ粒子合成、回収、分離精製、分散といったプロセス開発を行いつつ、単位操作設計指針の確立をはかる。

### 4. 研究成果

#### (1) 擬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。

#### CrystEngComm



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。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

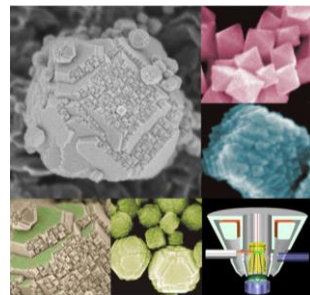
ナノ粒子が通常の分子と同様に振る舞うことから、ナノ粒子の凝集、分散挙動を相平衡と同様に扱うことにチャレンジした。温度、溶媒、濃度を変えて、ナノ粒子—溶媒系の相平衡の測定を行った。ナノ粒子—溶媒間の相互作用に関しては、湿潤熱測定を行った。高分子系で用いられるPVT測定をナノ粒子にも

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。

#### (5) 高分子結合による高機能化

超臨界法によって合成したナノ粒子にアミノ酸、核酸、ペプチド、タンパク質などのバイオ分子を修飾し、バイオ的な機能化や自己組織化機能を付与させる研究を行った。その結果、針状磁性粒子がワイヤ状に自己組織化したナノ構造体を作製することに成功した。



### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計30件)

1. A. Sahraneshin, S. Asahina, T. Togashi, V. Singh, S. Takami, D. Hojo, T. Arita, K. Minami, T. Adschiri,  
“ Surfactant-Assisted Hydrothermal

- Synthesis of Water-Dispersible Hafnium Oxide Nanoparticles in Highly Alkaline Media”, *Cryst Growth Des*, 査読有, 12 (2012) 5219-5226  
DOI: 10.1021/cg3005739
2. T. Togashi, S. Takami, K. Kawakami, H. Yamamoto, T. Naka, K. Sato, K. Abe, T. Adschiri, “Continuous hydrothermal synthesis of 3,4-dihydroxy hydrocinnamic acid-modified magnetite nanoparticles with stealth-functionality against immunological response”, *J Mater Chem*, 査読有, 22, (2012) 9041-9045 DOI: 10.1039/C2JM30325F
  3. M. Taguchi, S. Takami, T. Adschiri, T. Nakane, K. Sato, T. Naka, “Simple and rapid synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles from Zr(OEt)<sub>4</sub> and Zr(OH)<sub>4</sub> using a hydrothermal method”, *CrystEngComm* 査読有 14 (2012) 2117-2123  
DOI: 10.1039/c2ce06408a
  4. J. Zhang, T. Naka, S. Ohara, K. Kaneko, T. Trevethan, A. Shluger, T. Adschiri, “Surface ligand assisted valence change in ceria nanocrystals”, *Physical Review B* 査読有 84(2011) 045411  
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.045411
  5. S. Asahina, S. Takami, T. Otsuka, T. Adschiri, O. Terasaki, “Exploitation of Surface-Sensitive Electrons in Scanning Electron Microscopy Reveals the Formation Mechanism of New Cubic and Truncated Octahedral CeO<sub>2</sub> Nanoparticles”, *ChemCatChem* 査読有 3(2011) 1038- 1044  
DOI: 10.1002/cctc.201000348
  6. M. Taguchi, S. Takami, T. Adschiri, T. Nakane, K. Sato, T. Naka, “Supercritical hydrothermal synthesis of hydrophilic polymer-modified water-dispersible CeO<sub>2</sub> nanoparticles”, *CrystEngComm* 査読有 13 (2011) 2841-2848, DOI: 10.1039/c0ce00467g
  7. J. Zhang, H. Kumagai, K. Yamamura, S. Ohara, S. Takami, A. Morikawa, H. Shinjoh, K. Kaneko, T. Adschiri, A. Suda, “Extra-Low Temperature Oxygen Storage Capacity of CeO<sub>2</sub> Nanocrystals with Cubic Facets”, *Nano Letters* 査読有 11(2011) 361-364  
DOI: 10.1021/nl102738n
  8. S. K. Pahari, T. Adschiri, A. B. Panda, “Synthesis of monodispersed nanocrystalline materials in supercritical ethanol: a generalized approach”, *J Mater Chem* 査読有 21(28) 10377- 10383(2011)  
DOI: 10.1039/c1jm10617a
  9. D. Hojo, T. Togashi, D. Iwasa, T. Arita, K. Minami, S. Takami, T. Adschiri, “Fabrication of Two-Dimensional Structures of Metal Oxide Nanocrystals Using Si Substrate Modified with 3,4-Dihydroxyhydrocinnamic Acid”, *Chem Mater*, 査読有 22 (2010) 1862-1869  
DOI: 10.1021/cm903398k
  10. T. Mousavand, T. Naka, K. Sato, S. Ohara, M. Umetsu, S. Takami, T. Nakane, A. Matsushita, T. Adschiri, “Crystal size and magnetic field effects in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> antiferromagnetic nanocrystals”, *PhysRev* 査読有 B, 79 (2009) 144411  
DOI: 10.1103/PhysRevB.79.144411  
他 20 件
- [学会発表] (計 43 件)
1. T. Adschiri, “Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic Modified Nanoparticles for the Fabrication of Hybrid Polymers”, *14th International IUPAC CPnference on High Temperature Materials Chemistry HTMC-XIV* (招待講演) Beijing, China (2012. 9. 9-2012. 9. 13)
  2. T. Adschiri, “Green chemistry route for organic modified nanoparticle synthesis by using SCW”, *Gordon Research Conferences Green Chemistry* (招待講演) 11Ciocco Tuscany Resort Italy (2012. 7. 22- 2012. 7. 27)
  3. M. Taguchi, T. Nakane, K. Satou, Y. Sakka, T. Naka, “Synthesis of Spinel CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> using Hydrothermal Method” *6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-6)*, Yokohama, (2012. 6. 26-2012. 6. 28)
  4. T. Adschiri, “Supercritical hydrothermal synthesis of organic modified nanoparticles -Toward super hybridmaterials-”, *ACHEMA 2012 IPNF2012 International Powder and Nanotechnology Fourm* (招待講演) Frankfurt, Germany (2012. 6. 19-2012. 6. 20)
  5. T. Adschiri, “Supercritical Route for Super Hybrid Materials”, *ISSF 10th International Symposium on Supercritical Fluids* (招待講演) San Francisco. CA, USA (2012. 5. 13- 2012.

5. 16)
6. T. Adschiri, “Supercritical Fluid Technology for Green Materials –Supercritical Route for Organic-InorganicHybrid Nanoparticles–”, *Super green 2011* (招待講演) Beijin CHINA (2011. 8.27–2011.8.28)
  7. T. Adschiri, “Supercritical Route for Super Hybrid Materials”, 4th International Symposium on Functional Materials (招待講演) Sendai, Japan (2011.8.2–2011.8.6)
  8. T. Adschiri, “Solution Based Synthesis of Nanomaterials and their Organization for Hybrid Device Structures”, Telluride Summer Research Center (TSRC) Workshop (招待講演) Colorado, USA (2011.7. 18– 2011. 7.22)
  9. T. Adschiri, “Supercritical Route for Super Hybrid Nanomaterials”, *International Conference on Materials for Advanced Technologies* (招待講演), Suntec, Singapore (2011.6.26– 2011.7. 1)
  10. Seiichi Takami, “Study on the properties and the separation processes of nanoparticle dispersions for wider applications”, *NEPTIS-19*, Japan, Sendai, (2010. 12. 5–2010. 12. 8)
  11. Tadafumi Adschiri, “Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles - Toward Super Hybrid Materials-”, *NEPTIS-19*, Japan, Sendai, (2010. 12. 5–2010. 12. 8)
  12. Tadafumi Adschiri, “Super Hybrid Nanomaterials”, *The 2nd International Solvothormal & Hydrothermal Association Conference*, China, Beijing, (2010. 7.27 –2010. 7. 29)
  13. Seiichi Takami, “Green Supercritical Water Process for Biomass Conversion and Materials Synthesis”, *Gordon Research Conference on Green Chemistry*, U. S. A. , Davidson, (2010. 7. 25–2010. 7. 30 )
  14. Tadafumi Adschiri, “Chemical Synthesis from Cellulose and Lignin in High Temperature and Water”, *the 3rd Annual World Congress of Industrial Biotechnology 2010*, China, Dalian, (2010. 7. 25–2010. 7. 27)
  15. Tadafumi Adschiri, “National Projects related to Supercritical Fluids in Japan”, *The 5th International Symposium on Application of Supercritical Fluids in Green Chemistry and Material Science*, Taiwan, (2010. 3.7–2010. 3. 10)
  16. Tadafumi Adschiri, “Mathematic and Chemical Engineering”, *The 1st CREST-SBM symposium “Random Media”*, 仙台, (2010.1. 25– 2010. 1. 29)
  17. Tadafumi Adschiri, “Supercritical Route for Super Hybrid Nanomaterials”, *The 3rd Symposium on Green Chemical Process Technologies Innovative Technologies on Intensified and Multi-functional Chemical Processes*, 台湾, (2009.11.28)
  18. Tadafumi Adschiri, “Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticle Synthesis for Organic Photonics”, *Japan-Europe Joint Workshop The 9th International Symposium on Advanced Organic Photonics*, アイルランド, (2009. 9. 3–2009. 9. 4)
  19. Tadafumi Adschiri, “Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic Inorganic Hybrid Nanoparticles – Super-hybrid Nanomaterials – ”, *The 4th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (GSC-4) & the 2nd Asian-Oceanian Conference on Green and Sustainable Chemistry (AOC-2)*, China, Beijin, (2009. 8. 20– 2009. 8. 24)
  20. Tadafumi Adschiri, “Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles –Mechanistic Study–”, *ICMAT2009 Internatinal Conference Materials For Advanced Technology*, Singapore, (2009. 6.28–2009. 7. 3)
  21. Tadafumi Adschiri, “Role of Water on Reaction: Hydrocarbons Research”, *3rd International Symposium on Applications of Supercritical Fluids in Green Chemistry and Material Science*, 韓国, ソウル, (2009. 2. 25– 2009. 2. 28)
  22. K. Minami, T. Arita, T. Naka, T. Adschiri, “Synthesis of hydrophilic organic-inorganic hybrid nanoparticle by supercritical hydrothermal method”, *The 2nd International Symposium on Applications of Supercritical Fluids in Green*

- Chemistry and Material Science*, Korea, Seoul, (2009. 2. 23)
23. Tadafumi Adschiri, “Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles -Towards Superhybrid Nanomaterials-”, *4th International Conference on Advances Materials and Nanotechnology (AMN-4)*, Dunedin Newzealand (2009. 2. 8-2009. 2. 12)
  24. Tadafumi Adschiri, “Role of Water on Reactions Under Supercritical Condition - Hydrocarbons, Biomass, Organic-Inorganic Hybrid Materials”, *2009 Hydrocarbon Resources Gordon Research Conferences, GRC*, Ventura, California USA (2009. 1. 11- 2009. 1. 16)
  25. Tadafumi Adschiri, “Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles -Towards Superhybrid Nanomaterials-”, *The 1st China International Symposium on Particles Technology, CISPT 2008*, 中国, 上海, (2008. 12. 8-2008. 12. 11)
  26. Tadafumi Adschiri, “Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic Inorganic Hybrid Nanoparticles”, *The IEEE Nanotechnology Materials and Device Conference 2008, NMDC2008*, 京都, (2008. 10. 20-2008. 10. 22)
  27. Tadafumi Adschiri, “Supercritical Water for Material Science and Biomass”, *DECHEMA Green Solvents 2008*, Germany, Friedrichshafen, (2008. 9. 28-2008. 10. 1)
  28. Tadafumi Adschiri, “Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles -Towards Superhybrid Nanomaterials-”, *International solvothermal and hydrothermal association, ISHA conference 2008*, Nottingham England, (2008. 9. 8-2008. 9. 10)
  29. Tadafumi Adschiri, “Towards a New Phase of Chemical reaction Engineering -Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Nanocrystals-”, *The 20th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, ISCRE 20*, 京都, (2008. 9. 7- 2008. 9. 10)
  30. Tadafumi Adschiri, “Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic Inorganic Hybrid Nanoparticles -towards super-hybrid nanomaterials-”, *The International Union of Crystallography, IUCr2008*, 大阪, (2008. 8. 23-2008. 8. 31)
  31. Seiichi Takami, “Synthesis, Assembly, and Electrical Properties of Organic and Inorganic Nanomaterials”, *Invited Lecture in Institute NEEL*, Grenoble, France, (2008. 6-2008. 6. 2)
  32. Tadafumi Adschiri, “Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles -Towards Superhybrid Nanomaterials-”, *2nd International Symposium on Application of Supercritical Fluid in Green Chemistry and Material Science*, 熊本, (2008. 6. 26-2008. 6. 29)
  33. 名嘉節, “セリアのサイズ効果と表面修飾による価数転移” 第25回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 名古屋 (招待講演) (2012. 9. 19-2012. 9. 21)
  34. 田口実, 高見誠一, 阿尻雅文, 佐藤康一, 中根茂行, 名嘉節: “超臨界水熱法を利用した ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成” 第52回 高压討論会, 沖縄 (2011. 11. 19-2012. 11. 11)
  35. 阿尻雅文, “超臨界水熱合成プロセスと装置腐食の問題について”, 腐食防食シンポジウム, 東京, (2009. 12. 17)
  36. 阿尻雅文, “超臨界法による有機・無機ハイブリッドナノ粒子合成と超ハイブリッド材料創製”, 化学工学会 米沢大会, 米沢, (2009. 8. 10- 2009. 8. 11)
  37. 高見誠一 (Seiichi Takami), “ナノ粒子が実現する新しい材料と産業 (Nanoparticles for Innovation)”, *2009年 第二回青葉技術会ビジネス交流会*, 日本, 東京, (2009. 7. 9)
  38. 阿尻雅文, “Green 材料合成反応場としての超臨界水”, *グリーン・サステイナブル ケミストリー (G S C) シンポジウム*, 東京, (2009. 3. 9-2009. 3. 10)
  39. 高見誠一 (Seiichi Takami), “有機無機ナノハイブリッド高熱伝導性材料” (Organic-Inorganic Nanohybrid Materials with Higher Thermal Conductivity) 第一回 MathMate ミニワークショップ (The 1st Mini-workshop of MathMate), 日本, 仙台, (2009. 2. 21-2009. 2. 22)
  40. 高見誠一, “計算化学による相互作用の研究: 巨大分子-基板相互作用へのアプローチ”, ナノインターフェース

- 研究会, 日本, 白浜, (2008. 11. 20-2008. 11. 21)
41. 高見誠一, “有機・無機ナノ材料の合成と、これを集積した電子デバイス形成への挑戦”, 三次元ナノマイクロ構造研究集会, 日本, 茨木, (2008. 10. 14)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

1. 名称: 水熱還元プロセスによるコバルトナノ粒子の合成法

発明者: 阿尻 雅文

権利者: 東北大学

種類: 特許出願

番号: 2010-49653

出願年月日: 2010 年 3 月 5 日

国内外の別: 国内

2. 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: 特許出願

番号: 2010-49385

出願年月日: 2010 年 3 月 5 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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

研究者番号: 60182995

### (2) 研究分担者

名嘉 節 (NAKA TAKASHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主席研究員

研究者番号: 30344089

高見 誠一 (TAKAMI SEIICHI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号: 40311550

梅津 光央 (MITSUO UMETSU)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 70333846

有田 稔彦 (TOSHIHIKO ARITA)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 50423033

北條 大介 (HOJO DAISUKE)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号: 30511919

青木 宣明 (AOKI NOBUAKI)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号: 90437244

南 公隆 (MINAMI KIMITAKA)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・助教

研究者番号: 80415794

(2008 年～2012 年 3 月)

富樫 貴成 (TOGASHI TAKANARI)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・産学官連携研究員

研究者番号: 80510122

(2008 年～2012 年 3 月)

### (3) 連携研究者

なし