

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608
研究種目：若手研究
研究期間：2021～2023
課題番号：21K14454
研究課題名（和文）超臨界セグメント空間を利用した有機修飾磁性ナノ粒子の連続・精密合成プロセス

研究課題名（英文）Continuous and precise synthesis process of organic modified magnetic nanoparticles using supercritical segment space

研究代表者
織田 耕彦（Orita, Yasuhiko）
東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：80883149
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、高温高压水中での表面修飾Fe₃₀₄ナノ粒子の合成と表面構造の制御に成功してきた。また、超臨界CO₂中でのFe₂₀₃ナノ粒子の合成と粒径・凝集性・表面構造の制御にも世界で初めて成功した。加えて、超臨界CO₂下でCO₂自身が金属酸化物の形成を駆動し、低温セラミクス創成を可能にするという新奇な現象も見出した。更には、超臨界CO₂を用いて、水相中の表面修飾ナノ粒子をほぼ100%の効率で抽出回収可能であることも実証し、水-超臨界CO₂の界面にナノ粒子が集積する現象も見出した。以上の研究成果は、学術論文4編、学会発表18件（うち招待講演1件）の研究実績に繋がっている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題を通じて、金属酸化物系の表面修飾ナノ粒子に対して、「水熱下での晶析機構」、「超臨界CO₂中での晶析機構」、「水相から超臨界CO₂への抽出挙動」に関する多くの知見を創出することに成功した。特に、超臨界CO₂を活用した表面修飾ナノ粒子の合成・抽出は、本研究課題が初めて開拓した学術領域であり、CO₂自身による反応駆動効果や水-超臨界CO₂界面での粒子集積といった新奇な現象も見出された。従って、これらの研究成果は、CO₂利用工学・超臨界流体工学に新たな学術領域を創出し、従来にはない合成・抽出技術へと昇華する点に、学術的意義・社会的意義を有している。

研究成果の概要（英文）： In this research project, we successfully synthesized surface-modified Fe₃₀₄ nanoparticles in hot-compressed water and controlled their surface structure. Additionally, we successfully synthesized Fe₂₀₃ nanoparticles in supercritical CO₂ and controlled their particle size, aggregation, and surface structure. We also discovered a novel phenomenon in which CO₂ drives the formation of metal oxides under supercritical CO₂, allowing the low-temperature synthesis of metal oxide ceramics. Furthermore, we have demonstrated that surface-modified nanoparticles in the aqueous phase can be extracted with nearly 100% efficiency using supercritical CO₂. In scCO₂ extraction, we have also discovered a phenomenon in which nanoparticles tend to accumulate at the water-supercritical CO₂ interface. These research results have led to research achievements in the form of 4 papers and 18 conference presentations (including two invited presentation).

研究分野：Supercritical Fluid

キーワード：Supercritical CO₂ nanoparticle Surface modification synthesis extraction hot-compressed water

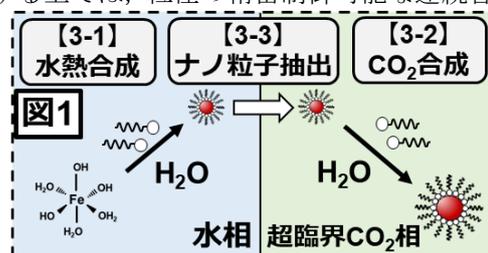
科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子表面を界面活性剤で修飾することで、秩序だった粒子の配列制御、いわゆる自己組織化二次元超格子の形成が可能となる。特に、 Fe_3O_4 や MnFe_2O_4 といった情報記録能を有する磁性ナノ粒子の配列制御技術は、超高密度磁気記録デバイスの実用化の中核を為すものであり、積極的な配列制御技術の研究が推し進められている。一方で、粒子の秩序だった配列を実現するには、均一な粒径を有し、界面活性剤が密に修飾したナノ粒子を大量生産する合成プロセスの確立も不可欠である。Hot-injection法 (*Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30 (2000) 545), Heat-up法 (*Angew. Chemie. Int. Ed.*, 44 (2005) 6712) は有機修飾磁性ナノ粒子を合成する現在主流の手法であるが、有機溶媒を大量使用する点、生産量が少量の回分プロセスである点が超高密度磁気記録デバイスの実用化を妨げている。

解決策の一つとして、高温高压水を利用した「In-situ有機修飾法」が提案されている (*J. Cryst. Growth*, 312 (2010) 3613)。高温高压水が界面活性剤と相溶する性質を利用した手法であり、「有機溶媒の使用を回避」しつつ、高い有機修飾率のナノ粒子を合成可能である。また、微小流路を利用した迅速混合・急速昇温により「ナノ粒子の連続大量合成」も可能であるため、Hot-injection法やHeat-up法における問題点も回避される。一方で、異なる粒径を有する粒子の“作り分け”が困難であるのが現状である。従って、産業実用化を推進する上では、粒径の精密制御可能な連続合成プロセスの開発が欠かせない。

そこで当初研究計画では、「水相+超臨界 CO_2 相が混在するセグメント空間」を利用した晶析媒体の高速スイッチを研究アプローチとしてきた。また、同アプローチに基づいた「有機修飾ナノ粒子の精密合成プロセスの構築」を目的として、図1に示す【3-1】～【3-3】の検討を進めてきた。一方で、【3-2】において、



高压 CO_2 による有機修飾ナノ粒子の合成に世界で初めて成功し、 CO_2 による反応駆動効果を見出すなど顕著な成果を収めた。また、【3-3】の遂行においても、「界面でのナノ粒子の集積」という学術的に新奇な現象を見出すとともに、「ガス溶媒（超臨界 CO_2 ）によるナノ粒子抽出に成功」するなど技術的に大きな成功も収めた。そこで、超臨界 CO_2 を活用した有機修飾ナノ粒子の抽出・合成システムの構築に関する研究を深めることが、当初の研究目的を達成すること以上に学術的・技術的価値が大きいと考え、目的・方針やや変更して研究を進めてきた。具体的には、2. の通りに、本研究課題の目的を再設定した。

2. 研究の目的

本研究課題は、高压流体を活用した合成・抽出プロセスの構築を目的とする。本研究目的の達成に向けて、以下の3点を実施した。

- [2-1] 高温高压水を利用した有機修飾ナノ粒子の合成技術の構築
- [2-2] 超臨界 CO_2 を利用した有機修飾ナノ粒子の合成プロセスの開発
- [2-3] 超臨界 CO_2 を利用した有機修飾ナノ粒子の抽出プロセスの開発

3. 研究の方法

[3-1] 高温高压水を利用した有機修飾ナノ粒子の合成技術の構築

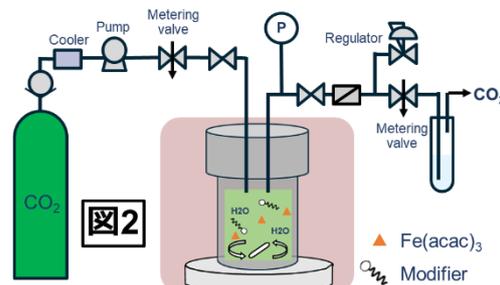
報告者は高温高压水中での有機修飾ナノ粒子の晶析挙動を把握するために、有機修飾ナノ粒子の水熱合成を遂行してきた。具体的には、前駆体 (0.1 mol kg^{-1})・有機修飾剤 ($6.0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$) の水溶液を温度 200°C 、時間 20 min で水熱反応させた。このとき、以下の二点を検討した。

- ・前駆体の種類 (FeSO_4 or $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ゾル)
- ・有機修飾剤の種類 (直鎖構造を有する C6～C18 のカルボン酸)

[3-2] 超臨界 CO_2 を利用した

有機修飾ナノ粒子の合成プロセスの開発

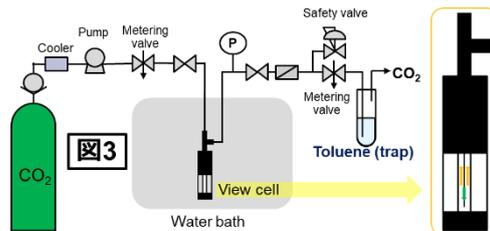
報告者は超臨界 CO_2 中での有機修飾ナノ粒子の晶析挙動を把握するために、超臨界 CO_2 を利用した有機修飾ナノ粒子の合成を遂行してきた。具体的には、図2に示す耐圧容器に、所定量の $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、有機修飾剤 (デカン酸 or オレイン酸)、水、 CO_2 を封入し、温度 100°C 、圧力 30 MPa 、時間 18 h 条件で反応させた。反応後は 0.5 MPa min^{-1} で CO_2 を減圧することで、生成物を回収した。



[3-3] 超臨界 CO₂ を利用した有機修飾ナノ粒子の抽出プロセスの開発

報告者は、水相から超臨界 CO₂ 相への有機修飾ナノ粒子の異相間輸送挙動を把握するために、有機修飾ナノ粒子のバッチ抽出検討を遂行してきた。このとき本研究課題では、以下の2点を検討した。

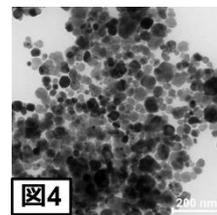
- ・疎水溶媒を用いた有機修飾ナノ粒子の抽出検討
 - ・超臨界 CO₂ を用いた有機修飾ナノ粒子の抽出検討
- また、超臨界 CO₂ を用いた抽出検討では、図3に示す独自の可視化装置をセットアップし、抽出挙動の可視化も試みた。



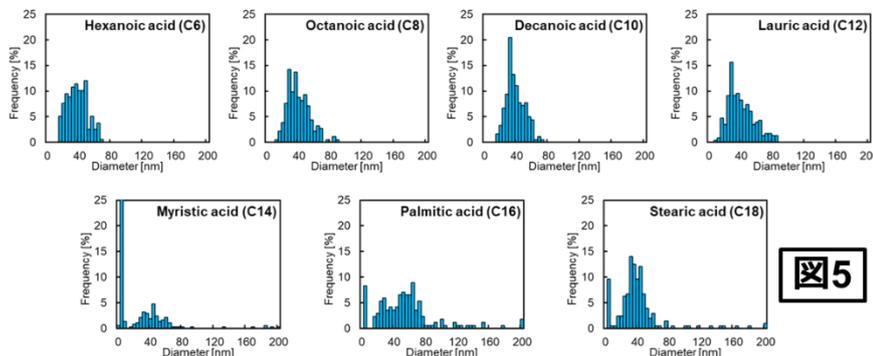
4. 研究成果

[4-1] 高温高压水を利用した有機修飾ナノ粒子の合成技術の構築

前駆体の種類の検討では、有機修飾剤としてデカン酸 (C10 のカルボン酸) を用い、前駆体である FeSO₄ と Fe(OH)₂ ズルが合成粒子の特性に与える影響を検討した。FeSO₄ を前駆体を用いた場合には非磁性の α-Fe₂O₃ (ヘマタイト) 構造を有する 50—200 nm の粒子が得られた。一方で、Fe(OH)₂ ズルを前駆体を用いた場合には強磁性体である Fe₃O₄ (マグネタイト) 構造を有する 30—50 nm の粒子を得ることに成功した (図4)。更に、熱重量分析を実施することで、得られた Fe₃O₄ の表面がデカン酸によって密に修飾されていることが示された。Fe₃O₄ は容易に酸化され α-Fe₂O₃ に変化することが一般に知られている。従って、Fe(OH)₂ ズルを前駆体を用いた場合には、Fe₃O₄ 表面が密に修飾され、空気との接触が抑制されたために、Fe₃O₄ が得られたと考えられる。

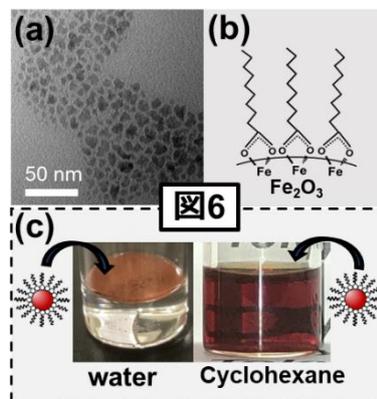


有機修飾剤の種類の検討では、前駆体として Fe(OH)₂ ズルを用い、直鎖の修飾剤の炭素鎖長 (C6~C18) に着目した合成を行った。合成粒子に対して XRD 分析を行ったところ、何れの条件でも、Fe₃O₄ が得られていることが明らかとなった。また、図5に合成粒子のサイズ分布図を示す。短い炭素鎖を有するカルボン酸 (C6~C12) を用いた場合には、単峰性の粒径分布を有する粒子が得られた。一方で、長い炭素鎖を有するカルボン酸 (C14~C18) を用いた場合には、多峰性の粒径分布を有する粒子が得られた。高温高压水 (200°C, 飽和蒸気圧) に対する有機修飾剤の溶解度の相違が影響したためだと考えられる。炭素鎖長が短い場合、高温高压水 (中極性溶媒) に対する溶解度が高く、均一相が形成されたために、均一な粒子が得られやすい。一方で、炭素鎖長が長い場合、高温高压水 (中極性溶媒) に対する溶解度が低いため、不均一相を形成して、不均一な粒子が得られたと考えられる。

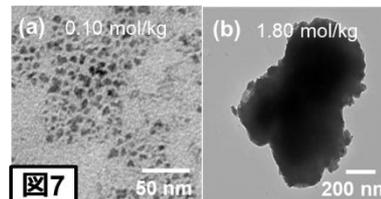


[4-2] 超臨界 CO₂ を利用した有機修飾ナノ粒子の合成

前駆体に Fe(acac)₃ (0.03 mol/kg), 有機修飾剤にデカン酸 (0.15 mol/kg), 添加剤に水 (0.50 mol/kg) を用いて、合成を行った。その結果、図 6a に示すように、酸化物系では世界で初めて CO₂ 中での有機修飾ナノ粒子の合成に成功した。また、高分解能 TEM 解析・制限視野回折法・X 線回折法を利用した詳細な構造解析を通じて、得られたナノ粒子が α-Fe₂O₃ の構造を有する結晶体であることを明らかにした。加えて、熱重量分析法・赤外分光法を利用した表面解析を通じて、ナノ粒子表面に有機分子 (デカン酸) が化学的に結合していること (図 6b) を見出した。更には、動的光散乱法を用いた分散性試験を通じて、合成粒子が「有機溶媒への分散性 (図 6c)」を有しており、各種デバイスへの実装も可能であることも示した。



また、報告者は超臨界 CO₂ 場の水濃度を、0.10 mol kg⁻¹ から 1.8 mol kg⁻¹ へと増大させることで、図7に示すように、ナノ粒子の凝集が顕著に進行することを見出した。本研究ではこの要因を検討すべく、TG 分析と FT-IR 分析を合成粒子に適用し、有機修飾量を算出した。その結果、有機修飾量は水濃度の増大と共に減少しており、有機修飾量の減少によって、ナノ粒子の凝集が進行したことが示唆された。



[4-3] 超臨界 CO₂ を利用した有機修飾ナノ粒子の抽出システムの構築

疎水性有機溶媒 (hexane) を抽出媒体として, [4-1]を通じて得られた有機修飾ナノ粒子の抽出実験を行った. 具体的には, 水 (10 mL) に有機修飾ナノ粒子 (0.05 wt%) を超音波分散させたのちに, hexane (10 mL) に接触させ, 25°C, 6h, 250 rpm で攪拌することで, ナノ粒子を抽出した. 図8に非修飾ナノ粒子と C6~C18 のカルボン酸で修飾したナノ粒子の抽出挙動写真を示す. 非修飾ナノ粒子と C6~C12 のカルボン酸で修飾したナノ粒子は hexane 相へほぼ抽出されていないが, C14~C18 の場合では抽出されているように見える. この挙動をより詳細に検討するために, 各種有機溶媒 (hexane or cyclohexane or cyclopentane) で抽出実験を行った. また, 抽出後の水相・有機相を回収し, 溶解還元法・紫外可視分光法・物質収支式を適用することで, 図9に示すように, ナノ粒子の抽出効率を水相基準 (図9a) と有機相基準 (図9b) で算出した. 表面修飾剤の炭素鎖長が増大するにつれて, 水相基準の抽出効率は顕著に増大した一方で, 有機相基準の抽出効率の増大量は限定的であった. これらの結果は, 水相でも有機相でもない, 界面に粒子が一定程度集積しており, 更に炭素鎖長が増大するにつれて, 界面に集積する粒子の割合が増大することを示している.

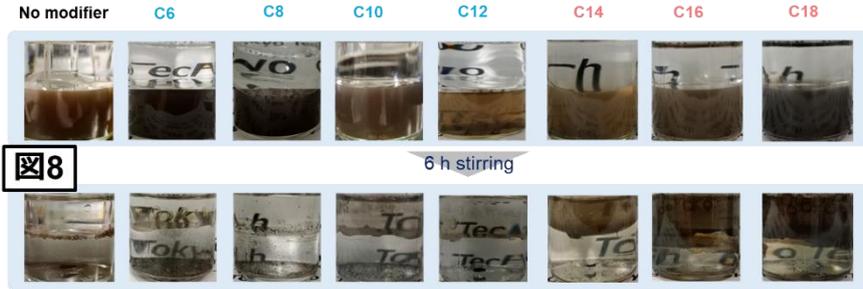


図8

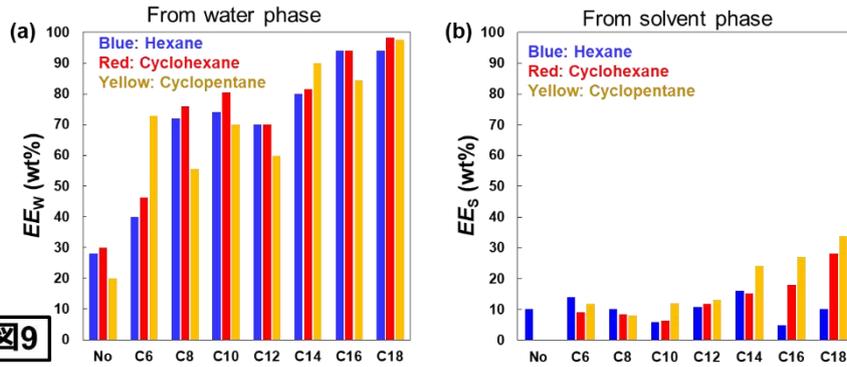


図9

続いて, 超臨界 CO₂ を媒体とした有機修飾ナノ粒子の抽出実験を行った. 具体的には, 水 (0.1 mL) に有機修飾ナノ粒子 (0.05 wt%) を超音波分散させたのちに, 高圧可視化セルに封入した. 続いて, 圧力 20 MPa まで昇圧した後に, 温度 40°C, CO₂ 流量 400

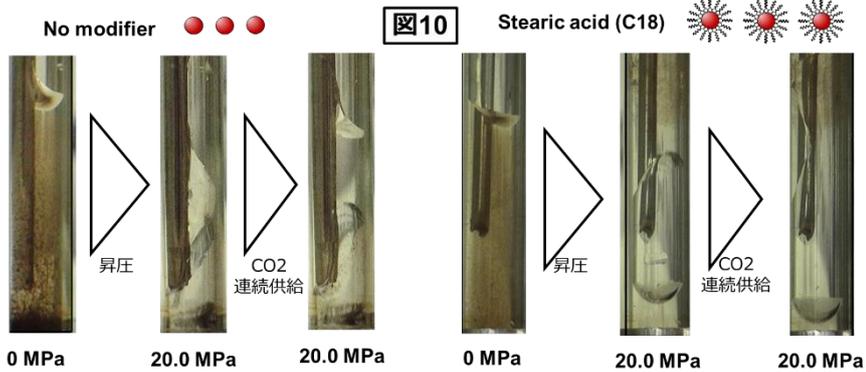


図10

mL/min (大気圧) で, 超臨界 CO₂ を連続的に供給した. 図10に非修飾ナノ粒子と C18 のカルボン酸で修飾したナノ粒子の抽出挙動を示す. 非修飾ナノ粒子の場合は, 可視化セル底面に粒子が沈降したのに対して, C18 のカルボン酸で修飾した粒子の場合は, 可視化セル内部から黒色粒子が消失した. この結果は, 超臨界 CO₂ によって, 有機修飾ナノ粒子が抽出されていることを明確に示している. 更には, CO₂ の出口部分で有機修飾ナノ粒子をトラップ (トラップ剤は Toluene) し, その量を分析することで, 図11に示す抽出効率を得た. 表面修飾剤の炭素鎖長が増大するにつれて, ナノ粒子の抽出効率は増大する傾向であることが分かる. 炭素鎖長が増大するにつれて, 表面疎水性が増大し, 疎水性溶媒である超臨界 CO₂ との親和性が増大したために,

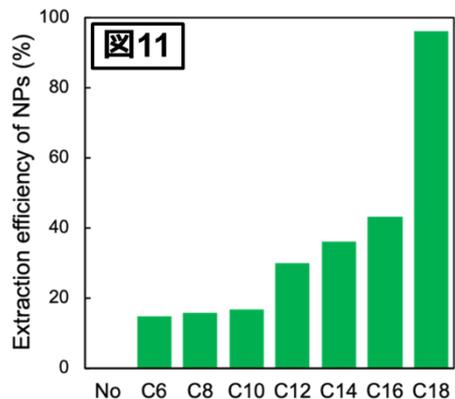


図11

抽出効率が増大したと考えられる.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Furuya Taishi, Shimoyama Yusuke, Orita Yasuhiko	4. 巻 14
2. 論文標題 Low temperature synthesis of ZnO particles using a CO ₂ -driven mechanism under high pressure	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 5176 ~ 5183
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3ra07067k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Wijakmatee Thossaporn, Shimoyama Yusuke, Orita Yasuhiko	4. 巻 39
2. 論文標題 Systematically Designed Surface and Morphology of Magnetite Nanoparticles Using Monocarboxylic Acid with Various Chain Lengths under Hydrothermal Condition	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 9253 ~ 9261
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.3c01225	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yasuhiko Orita, Keito Kariya, Thossaporn Wijakmatee, Yusuke Shimoyama	4. 巻 664
2. 論文標題 Formation mechanism of iron oxide nanoparticles using controlled hydrolysis reaction in supercritical carbon dioxide	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 131136
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2023.131136	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yasuhiko Orita, Keito Kariya, Thossaporn Wijakmatee, Yusuke Shimoyama	4. 巻 12
2. 論文標題 Synthesis of surface-modified iron oxide nanocrystals using supercritical carbon dioxide as the reaction field	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC advances	6. 最初と最後の頁 7990-7995
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1RA08580H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 室之園 相生, 古屋 太志, 織田 耕彦, 下山 裕介
2. 発表標題 超臨界CO ₂ を媒体とした酸化鉄ナノ粒子の高濃度合成におけるエントレーナ効果
3. 学会等名 化学工学会第89年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Aoi Muronosono, Taishi Furuya, Yasuhiko Orita, Yusuke Shimoyama
2. 発表標題 High-concentrated synthesis of surface modified iron oxide nanoparticles using supercritical CO ₂
3. 学会等名 The 12th International Conference on Separation Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 古屋 太志, 織田 耕彦, 下山 裕介
2. 発表標題 高圧CO ₂ 物性駆動によるZnO粒子の低温合成と微粒化への展開
3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 織田 耕彦, Thossaporn Wijakmatee, 下山 裕介
2. 発表標題 超臨界CO ₂ を利用した表面修飾Fe ₃ O ₄ ナノ粒子の抽出技術
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Thossaporn Wijakmatee, Yasuhiko Orita, Yusuke Shimoyama
2. 発表標題 Prediction of surface-modified iron oxide nanoparticles extraction from reaction field using solubility parameters and machine learning
3. 学会等名 International Chemical Engineering Symposia 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 織田 耕彦, 苅谷 啓杜, 池田 開, 古屋 太志, 下山 裕介
2. 発表標題 表面修飾ナノ結晶のドライ合成に向けた超臨界CO2技術の開発
3. 学会等名 化学工学会新潟大会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古屋 太志, 織田 耕彦, 下山 裕介
2. 発表標題 超臨界CO2が駆動する酸化亜鉛微粒子の低温形成
3. 学会等名 化学工学会新潟大会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuhiko Orita, Kai Ikeda, Keito Kariya, Yusuke Shimoyama
2. 発表標題 Supercritical CO2 technology for the dry production of surface modified iron oxide nanocrystal
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Thossaporn Wijakmatee, Yasuhiko Orita, Yusuke Shimoyama
2. 発表標題 Extraction of monocarboxylic acid modified magnetite nanoparticles from water phase using hexane as organic solvent
3. 学会等名 11th International Conference on Fine Particles Magnetism (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 苅谷 啓杜, 織田 耕彦, 下山 裕介
2. 発表標題 超臨界CO2を媒体とした磁性ナノ粒子合成における温度と圧力の影響
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuhiko Orita, Keito Kariya, Thossaporn Wijakmatee, Yusuke Shimoyama
2. 発表標題 Synthesis of surface modified iron oxide nanoparticles in supercritical CO2 for magnetic application
3. 学会等名 International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 苅谷 啓杜, 織田 耕彦, 下山 裕介
2. 発表標題 超臨界CO2を利用した表面修飾酸化鉄ナノ粒子の合成法の開発
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 苅谷 啓杜, 織田 耕彦, 下山 裕介
2. 発表標題 超臨界CO ₂ 中での加水分解反応を利用した表面修飾酸化鉄ナノ粒子の合成
3. 学会等名 分離技術会年会2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yasuhiko Orita, Keito Kariya, Thossaporn Wijakmatee, Yusuke Shimoyama
2. 発表標題 Synthesis of decanoic acid-modified iron oxide nanocrystals using supercritical carbon dioxide as reaction medium
3. 学会等名 7th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Wijakmatee Thossaporn, Yasuhiko Orita, Yusuke Shimoyama
2. 発表標題 Fabrication of monocarboxylic acid-modified magnetite nanoparticles by hydrothermal synthesis
3. 学会等名 7th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Keito Kariya, Yasuhiko Orita, Yusuke Shimoyama
2. 発表標題 Synthesis of functionalized iron oxide nanoparticles using hydrolysis reaction in supercritical carbon dioxide
3. 学会等名 7th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yasuhiko Orita, Keito Kariya, Thossaporn Wijakmatee, Yusuke Shimoyama
2. 発表標題 Synthesis of decanoic acid-modified iron oxide nanocrystals using supercritical carbon dioxide as reaction medium
3. 学会等名 The 9th international symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 織田 耕彦, Wijakmatee Thossaporn, 苅谷 啓杜, 下山 裕介
2. 発表標題 超臨界CO2を反応場とした有機修飾酸化鉄ナノ結晶の直接合成
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関