



東京大学工学系研究科総合研究機構 第二回次世代ジルコニアセミナー

“超臨界水熱合成”

阿尻 雅文
東北大学 WPI-AIMR

本講演では、金属酸化物ナノ粒子を連続合成するプロセスとして、超臨界水熱合成プロセスについて説明する。流通式反応システムにおいて、2流体を急速に混合・昇温させる手法により超臨界場での水熱合成を精密に制御できるようになった。超臨界場では、臨界点近傍での特異な物性変化により、大きな反応速度と溶解度の低下が生じ、極めて大きな過飽和度が得られるため、この手法によりナノ粒子を合成することができる。地中深く、鉱脈は水熱合成により生成したことを考えれば地球上で見出される鉱物（すべての酸化物、複合酸化物、硫化物、リン酸化物等）は全て、この超臨界水熱合成法によりナノ粒子として合成できることになる。瞬時に粒子生成が生じる非平衡プロセスのため、非平衡組成の複合金属酸化物が生成したり、異種イオンの超高濃度ドーピング（ CeO_2 中 Cr、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 等）が可能であることがわかった。30年前に提案した超臨界水熱合成法は、半導体の研磨剤 CeO_2 、Li イオン電池の正極材料リン酸鉄リチウムの連続合成プロセス（1000t/year）等が実用化している。

一般にナノ粒子は表面エネルギーが高く凝集しやすい。特に酸化物のように親水性が高い材料系は有機溶媒や高分子との親和性が低く、分散させることは困難である。有機修飾により親和性を高くできれば、ナノインク（ナノ流体）や有機無機ハイブリッド材料を創製できる。しかし、有機溶媒分散が困難なため、そのような修飾反応を高濃度（高生産性）で行うことができない。それに対し、超臨界水反応場では、任意の割合で有機分子と水溶液とを、均一相混合させることができる。超臨界水熱合成場に有機修飾分子を共存させることで有機修飾無機ナノ粒子を合成させることに成功した。これにより合成した有機修飾ナノ粒子を高濃度で有機溶媒中に分散させナノインク（ナノ流体）を合成することに成功した。通常、無機粒子を分散させたコロイドは、凝集しやすく、それとともに粘性が極端に高くなる。ところが、完全分散させたナノ流体の粘性は非常に低く理論式で記述できた。人工歯の3Dインクジェット造形のためのジルコニア・ナノインク合成も可能となった。また、窒化ホウ素のような高熱伝導絶縁ナノ粒子をエポキシ樹脂中に超高濃度で分散させることで、フレキシブル高熱伝導シートを合成することも可能となった。物理の分野でも、ニュートリノ2重β崩壊の観測のためのジルコニアナノ粒子分散ポリマー創製も試作されている。

東京大学の幾原教授らとの共同研究により、有機修飾ナノ粒子が、極めて高い歪を持っていること、またそれが低温酸素イオン移動性（酸素貯蔵能 OSC）を発現させることが見出された。先に述べた CeO_2 への高濃度 Cr ドーピングにより歪を導入することで OSC はさらに増大した。マグネタイト・ジルコニアナノ粒子構造体では、最も高い OSC が得られている。この酸素イオン移動は 150°C 程度の低温でも生じており、「歪」誘起の新機能発現ともいえる。低温廃熱を利用した水からの水素製造など新たなプロセスの創成も期待され、プロセス開発が進められつつある。

日時：2021年1月26日（火） 13:30~15:00 Zoom 開催

主催：東京大学「次世代ジルコニア」社会連携講座

問合せ先：ngzirconia@gmail.com