

ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-4. 超臨界流体
小項目	3-4-11. 微粒子合成

概要（200字以内）

水熱合成を超臨界水中で行うと、温度や圧力を変化させることで、反応の平衡、速度、および金属酸化物の溶解度が大きく変化するため、今までにないナノ粒子合成の研究が進められている。この手法をさらに展開し現在は、有機-無機ハイブリッドナノ粒子の合成、およびそれらの配列に議論が移行している。

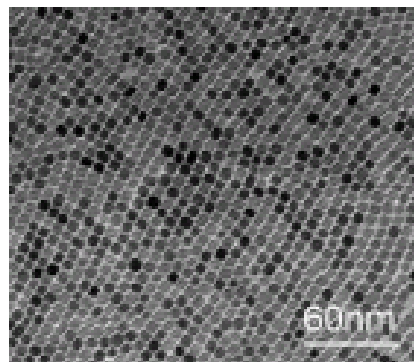
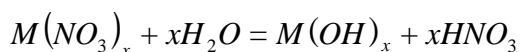


図1. 有機修飾した酸化セリウムの自己組織化

現状と最前線

金属塩水溶液を加熱すると金属塩が加水分解し、イオン反応平衡は水酸化物、酸化物側にシフトする。この平衡のシフトを利用した金属(水)酸化物の合成法が水熱合成である。



このような水熱合成は電荷が失われる方向に進むので、反応溶媒の誘電率が低い方が進行しやすい。超臨界水を水熱合成の反応・晶析溶媒として用いることで、水熱合成反応の平衡や速度だけでなくそれともなう核発生、粒子成長の場を、温度および圧力で大きく変化することができる。

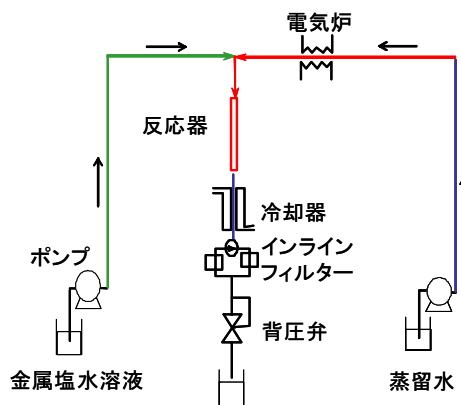


図2. 流通式超臨界水熱合成装置

図2. に実験装置を示す。金属塩水溶液を高圧送液ポンプにより供給し、別のラインから電気炉で加熱した予熱水を混合させることで、急速に超臨界状態にし、反応・晶析を生じさせる。反応・晶析後冷却器により急冷し、反応を停止させる。この手法は流量と反応器の体積を変化させることで、反応・晶析時間を制御することができる。本手法により得られた微粒子は、数nm～数10nm程度である。

これまでに、単成分系の金属酸化物微粒子のみならず、二次電池正極材料(LiCoO₂)、蛍光体材料(YAG:Tb)などの複合酸化物の合成の報告もあり、本手法を用いることで広範な分野での応用が期待される。そのため、金属塩の成分の組成比を変化させることで複合酸化物の組成や純度、結晶性の制御を目指した研究が行われている。またこのように応用に向けた微粒子の合成を進める中で、より精度の高い制御が要求されるため、金属塩水溶液と予熱水との混合状態を正確に解析し、反応・晶析過程を明確にする研究やより理想的な混合状態を得るための混合部の設計も進められている。

微粒子は、特にナノサイズまで微細化するとその表面の活性により、すぐに凝集してしまう。得られた微粒子を安定に分散させ、さらに設計通りに配置させる手法の確立が重要となる。これも水と金属イオンと有機物質が同時に均一の相を形成するという超臨界条件の特徴を利用して、解決されつつある。図3. に示すようにあらかじめ金属酸化微粒子の表面に修飾する有機物質と金属塩水溶液を仕込み、それらを超臨界状態にすると均一相を形成し、そこで微粒子の反応・晶析、および有機物質の修飾が起こる。得られた微粒子は表面が有機物質に修飾されているため、有機溶媒に安定に分散し、それを乾燥させるときれいに配列された微粒子群を形成することができる。

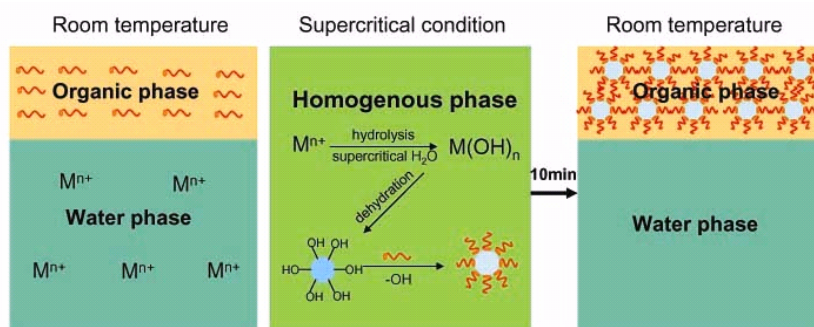


図3. 超臨界状態を利用した有機-無機ハイブリッド微粒子合成

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
超臨界水中での微粒子合成法における混合部の最適化および金属塩水溶液組成と生成微粒子組成との関係の確立。安定に分散したナノ粒子の合成機構および配列機構の解明。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
有機-無機ハイブリッド材料や有機-無機ナノ粒子を用いたデバイスの製造、産業基盤の確立。

キーワード

超臨界水熱合成、金属酸化物、複合酸化物、微粒子分散、有機-無機ハイブリッドナノ粒子

(執筆: 南 公隆、阿尻 雅文)