

超臨界水反応に関する研究

Studies of chemical reactions and their applications in supercritical water

阿尻 雅文

(Tadafumi Adschiri)

東北大学 材料科学高等研究所 (WPI-AIMR)

著者は、30 年以上前から、当時、抽出・分離に利用されていた超臨界流体利用技術を、反応場としての利用へと展開し、新たな研究・技術分野を開拓してきた。特に超臨界水反応に関する研究の成果は、基礎研究のみならず、世界初の超臨界ケミカルリサイクル（有機反応）やナノ粒子連続合成（無機反応）技術の創製・実用化に結び付いている。最近では、これらの有機反応、無機反応を同一反応場で生じさせることで、従来にはないナノ材料創製と新機能発現に関する研究に取り組んでいる。

1 超臨界水反応プロセス開発と速度論

超臨界水中での反応は、臨界点近傍での流体物性の大きな変化のため、平衡も速度も大きく変化する。この臨界点近傍での特異な反応（臨界異常）の機構を解明するためには、温度・圧力・反応時間を同時に精密に制御できる反応プロセスが必要である。従来の高温高压反応器（オートクレーブ）を用いていたのでは、そのような検討・解析は不可能であった。それに対し、著者は、反応液を超臨界水と急速に混合・昇温させるフロー系精密反応プロセスを設計し、反応部の流体滞在時間をミリ秒オーダーで、また反応器内温度分布を 1 K 以下、圧力を 0.1 MPa 以下の精度で制御できるようにした。これにより超臨界反応を速度論的に評価・解析できるようになり、超臨界反応を「臨界異常」を含め、気相反応論と溶液論（溶媒効果）を結びつけて説明できることを示した。このフロー系反応プロセスは、実用プロセスでも使われているだけでなく、基礎研究においても超臨界以外の化学研究も含め広く活用されている。

2 有機修飾ナノ粒子創成とその応用展開

超臨界水中では水と油が任意の割合で均一相を形成し、また「無機反応」も「有機反応」も進行する。この特徴的反應場に着目し、両反応を同時に進行させる研究を進めた。その結果、超臨界水反応中、無機ナノ粒子表面と有機分子間に化学結合が形成されることを見出した。超臨界水場でなければ、長鎖の有機分子は高濃度で金属塩水溶液と共存させられないから、他の方法では合成できない新ナノ素材である。

有機分子を無機粒子の表面に修飾させることで、粒子の溶媒や高分子への親和性を制御できる。これにより、77wt%もの高濃度でもナノ粒子を透明分散させることができた。一般的にコロイド溶液は高濃度化すると凝集が進み予測困難な粘性の急激な増大が生じる。ところがこの透明分散ナノ流体では粘性が極めて低く、その濃度依存性は古典論でほぼ説明できた。

無機ナノ粒子の有機溶媒や樹脂に対する親和性を向上させることで、広い分野への応用展開が可能となった。3D インクジェット印刷用のナノインク、透明高屈折率フィルム材料や高熱伝導・高絶縁・高接着性・成型加工性を同時に達成する超ハイブリッド高分子そして生体分子を結合させた医療用ナノ粒子など、社会で求められる新素材の開発が進められつつある。

医療応用や触媒分野では、ナノ粒子のクラスター化が求められることがある。多官能有機分子を用いると、ナノ粒子が自己秩序化した構造体（ナノ粒子の結晶）が形成されることがわかった。先に紹介した秒単位で反応時間を制御できるフロー系反応装置によりその生成過程を追跡したところ、分子系の核発生・成長と同様、分散したナノ粒子がクラスター（核）を生成し、それが自己組織化（結晶化）・成長していく過程が確認できた。これは、ナノ粒子クラスター結晶を、構造、サイズと形状を制御しつつ連続高濃度合成できることを示している。

3 露出面制御ナノサイズ化による新規物性発現

超臨界水中での有機無機複合反応場では、ナノ粒子の不安定な露出面ほど、有機分子との反応性も高く、その結果最も不安定な面が被覆される。高濃度の有機分子と共存させれば、この反応が顕著に生じ、最不安定（活性）面を露出させたナノ粒子が生成する。

露出面制御ナノ粒子はバルク材料には見られない物性を発現することを見出した。一般にセラミクス中の酸素イオンの移動は 400℃以上の高温でなければ観測されることはない。しかし、このナノサイズでかつ最も活性な面が露出したナノ粒子では、150℃においても、酸素イオンが出入りすることが観測された。計算科学と精密顕微鏡観察・測定の結果、この特異な現象は、ナノ結晶内に大きな歪が生じ、それが酸素空孔生成エネルギーもイオン移動の活性化障壁も低下させる（酸素イオンのモビリティ、OSC を上げる）原因であることがわかった。所謂「量子サイズ効果」とは原理の異なる、「歪」に誘起された新物性発現ともいえる。

さらに構造歪を増大させるために、この露出面制御ナノ粒子合成に加え、イオン半径の異なる金属の反応場での導入 (Dope) を試みた。非平衡合成が可能なフロー系精密反応法を用いたことで、通常 (数%) 得られないほど高い比率 (数 10%) でのドーピングを達成できた。これにより、飛躍的に高い酸素移動度を達成できた。酸素吸蔵能が高く自動車触媒や燃料電池の固体電解質として使われている市販の CeO_2 と比較して、3 桁近く高い値である。これを触媒として用いたところ、低温においても、水中でのバイオマス廃棄物からの化学原料回収、重質廃棄物の水蒸気改質（水素生成）が進行することも確認している。

I have pioneered academic research in the field of supercritical water reactions and its related technologies for more than 30 years. His research has focused on the fundamentals and applications of a flow reaction process that has enabled detailed kinetic studies of unusual reactions in supercritical fluids. The results of his research on supercritical water reactions have enabled various applications, such as the world's first supercritical chemical recycling technology and continuous nanoparticle synthesis. My recent research features the creation of new materials (with new functions) using reactions in supercritical water, in which organic and inorganic reactions can be conducted simultaneously to create organic/inorganic composite nanomaterials. The high affinity of organic-modified nanoparticles toward organic solvents or polymers enables the fabrication of highly concentrated nano-inks or high-performance hybrid polymers. These nanoparticles have extremely high torsion inside their structure, which leads to high oxygen-ion mobility even at low temperatures, facilitating the development of a new, low-temperature steam cracking process for hydrogen production. These results have been extensively evaluated by the global scientific community. For my significant scientific accomplishments, I was presented with the Chemical Society of Japan award.