



TOHOKU  
UNIVERSITY



超臨界流体部会 2022年度基礎セミナー  
「超臨界CO<sub>2</sub>および亜臨界水・超臨界水の基礎と応用技術」  
2022年11月28-29日 東北大学 東京分室 オンライン併用

# 亜臨界水・超臨界水を利用した 機能性材料創製

筈居高明

東北大学 多元物質科学研究所 准教授

\*e-mail: [takaaki.tomai.e6@tohoku.ac.jp](mailto:takaaki.tomai.e6@tohoku.ac.jp)



# 機能性材料：ナノ材料

## 表面・界面による材料物性制御

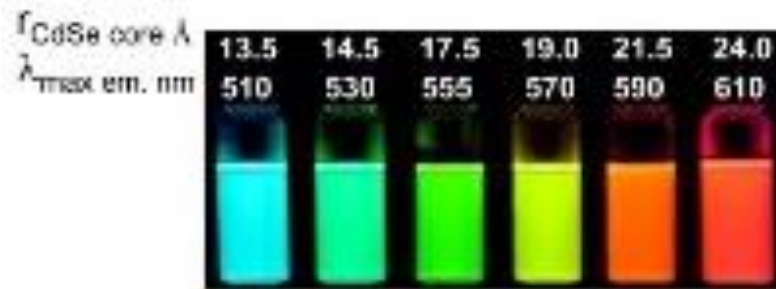
表面原子比率の増大 = 表面・界面による物性変調の強調

### ナノ粒子の特性

- 電子状態の変化(量子サイズ効果)
  - バンドギャップの変化
  - 間接遷移型から直接遷移型へ
  - 磁気特性の変化 etc.
- 巨大な比表面積(機能性界面の増大)
- 材料内イオン電子拡散長の短縮
- 非平衡相・組成の安定化

### 量子ドット

サイズによる発光特性の変化



Sensors 6, 925, 2006.

ナノ材料世界市場は1兆円規模  
Electronics, Catalyst, Energy,  
Medical etc.





# ナノ粒子合成法

## トップダウン法

- Milling (ボールミル、ジェットミル etc.)
- リソグラフィ法

## ボトムアップ法

### 気相法

- PVD/CVD (Physical/Chemical Vapor Deposition)
- レーザーアブレーション
- スプレー法 / エアロゾル法 etc.

### 液相法

- 再沈法
- 化学還元法 } 低温・化学反応
- ゼルゲル法 }
- 熱分解法 } 熱化学反応
- **超臨界流体法** → **ハイドロサーマル法/ソルボサーマル法** }
- 超音波法 } 熱的非平衡な励起による
- マイクロ波法 } 化学反応
- etc.

# Hydrothermal/Solvothermal method

- 反応溶媒
- 水 (Hydrothermal)
  - アルコール (alcohol-thermal)
  - グリコール (glycothermal)
  - アンモニア (ammonothermal)
- Solvothermal

\* 反応条件が臨界点を超える場合は、supercritical が頭に付く  
例：supercritical hydrothermal method (超臨界水熱法)

## The International Solvothermal and Hydrothermal Association - ISHA

国際会議

ISHA seminar (オンライン、無料)



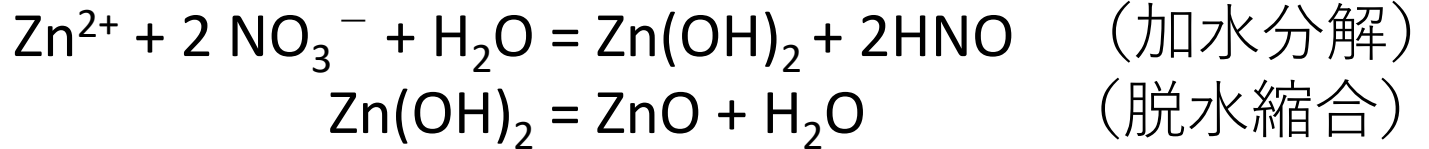
毎月開催  
オーガナイザー：横先生  
(東北大)

隔年開催 次回2023年 欧州開催

[akira.yoko.c7@tohoku.ac.jp](mailto:akira.yoko.c7@tohoku.ac.jp)

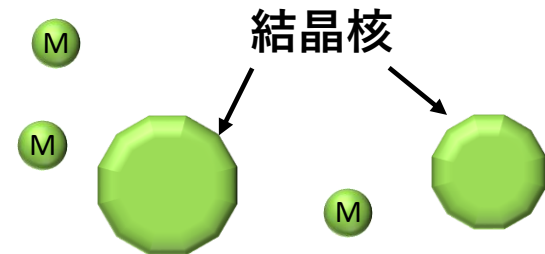
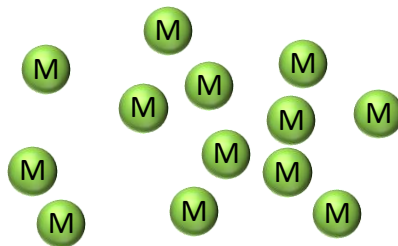
# 水熱法を利用した粒子合成

原料



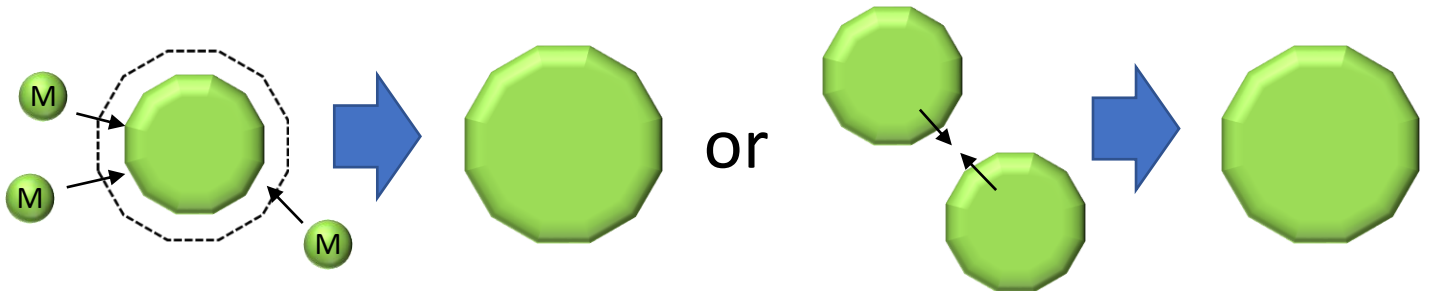
核生成

M: Monomer



ナノ粒子合成のポイント：初期核サイズを抑える

結晶成長



ナノ粒子合成のポイント：結晶成長の抑制（核生成後の反応即停止  
（急冷・原料完全消費） or 衝突抑制）

# 核発生：臨界核半径

結晶核-溶液界面での界面エネルギー

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 n_s \Delta\mu + 4\pi r^2 \alpha$$

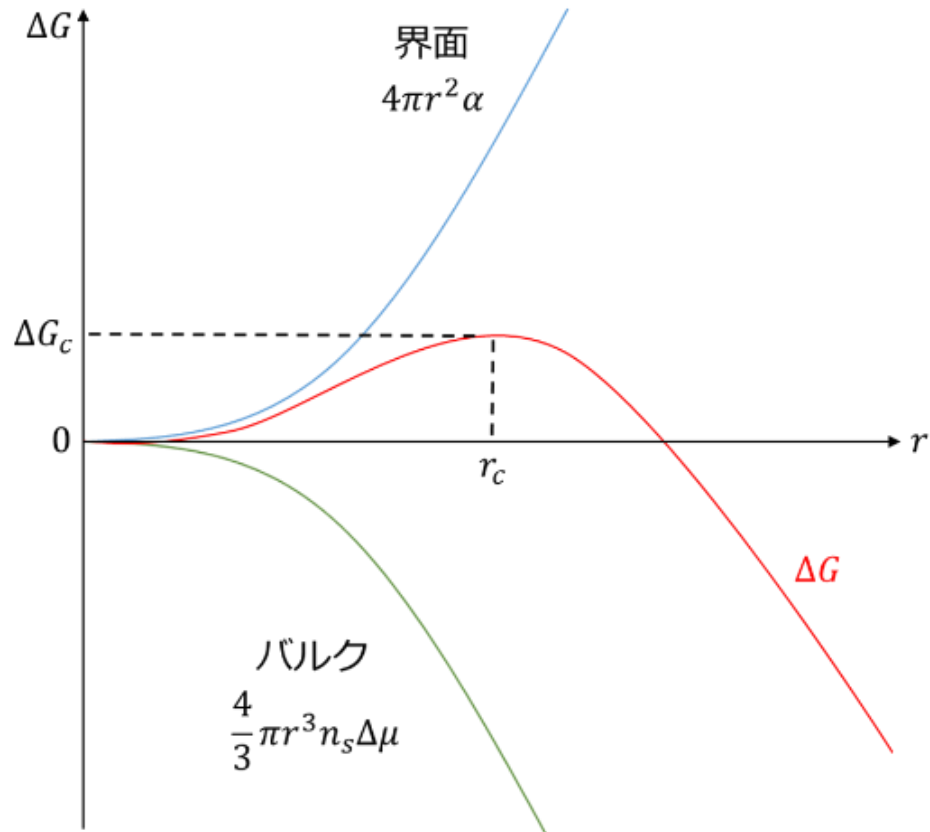
$r$ : 結晶核半径、 $n_s$  単位体積あたりの  
モル数、 $\alpha$ : 粒子表面と溶媒の単位面  
積当たりの界面エネルギー

$$r_c = -\frac{2\alpha}{n_s \Delta\mu} = \frac{2\alpha}{n_s RT \ln \frac{C}{C^*}}$$

$R$ : 気体定数、 $T$ : 絶対温度、 $C$ : 溶質濃度  
、 $C^*$ : 飽和濃度、 $C/C^*$ : 過飽和度

臨界核径の制御

- 界面エネルギー,  $\alpha$
- 過飽和度,  $C/C^*$

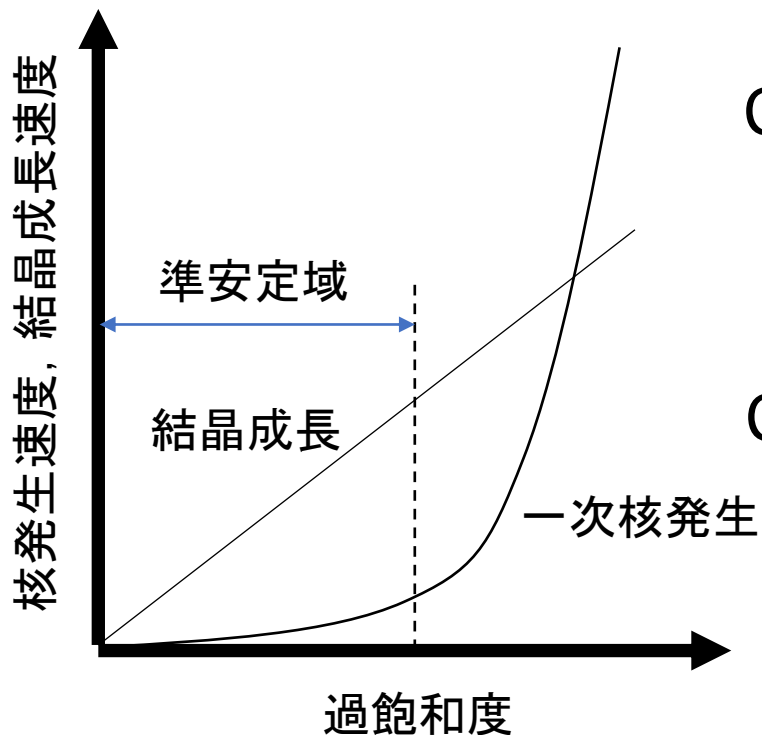


結晶核-溶液界面での界面エネルギーと  
粒子半径の関係



TOHOKU  
UNIVERSITY

# 均一サイズのナノ粒子合成のために

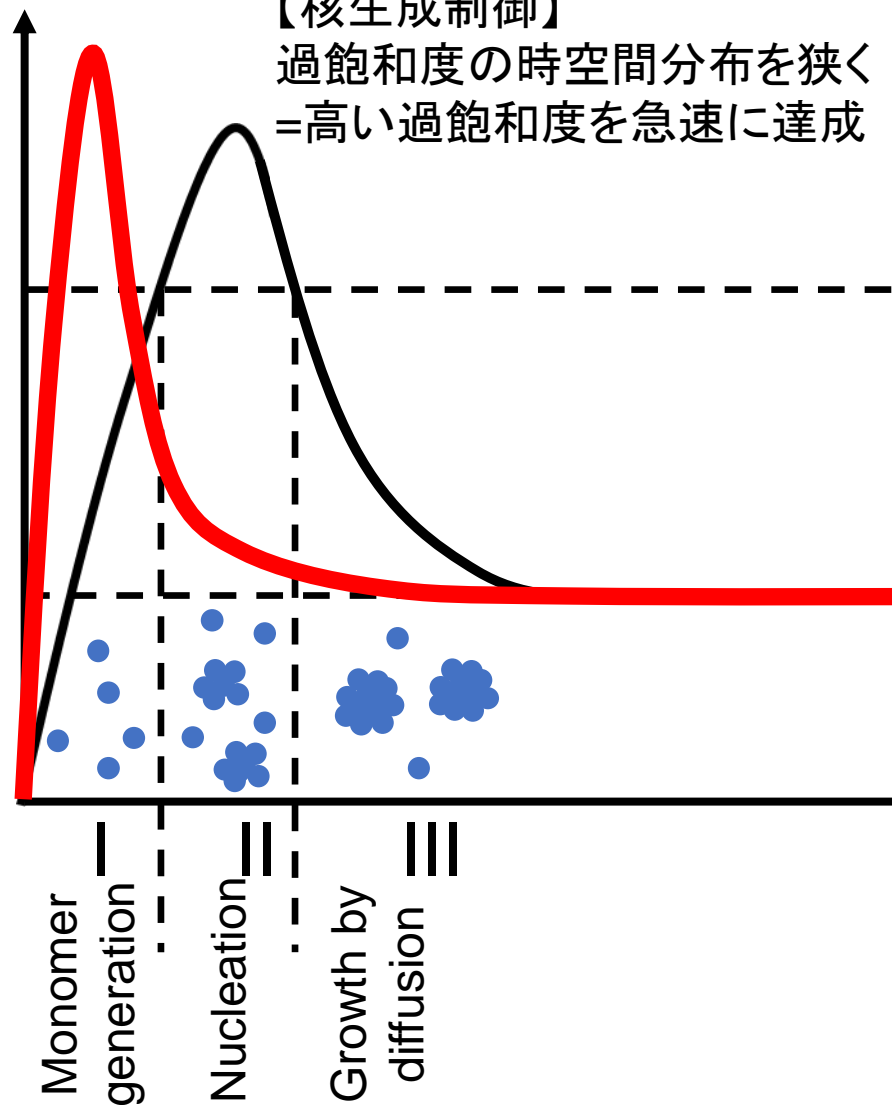


$C_{\text{nucleation}}$

$C_{\text{solubility}}$

【核生成制御】

過飽和度の時空間分布を狭く  
=高い過飽和度を急速に達成

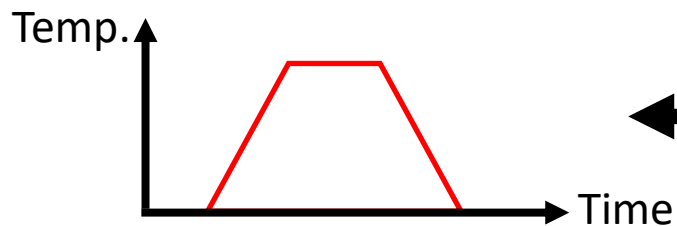
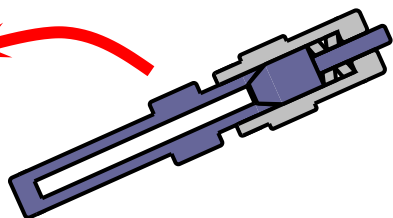




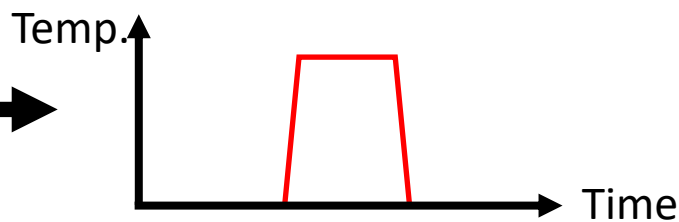
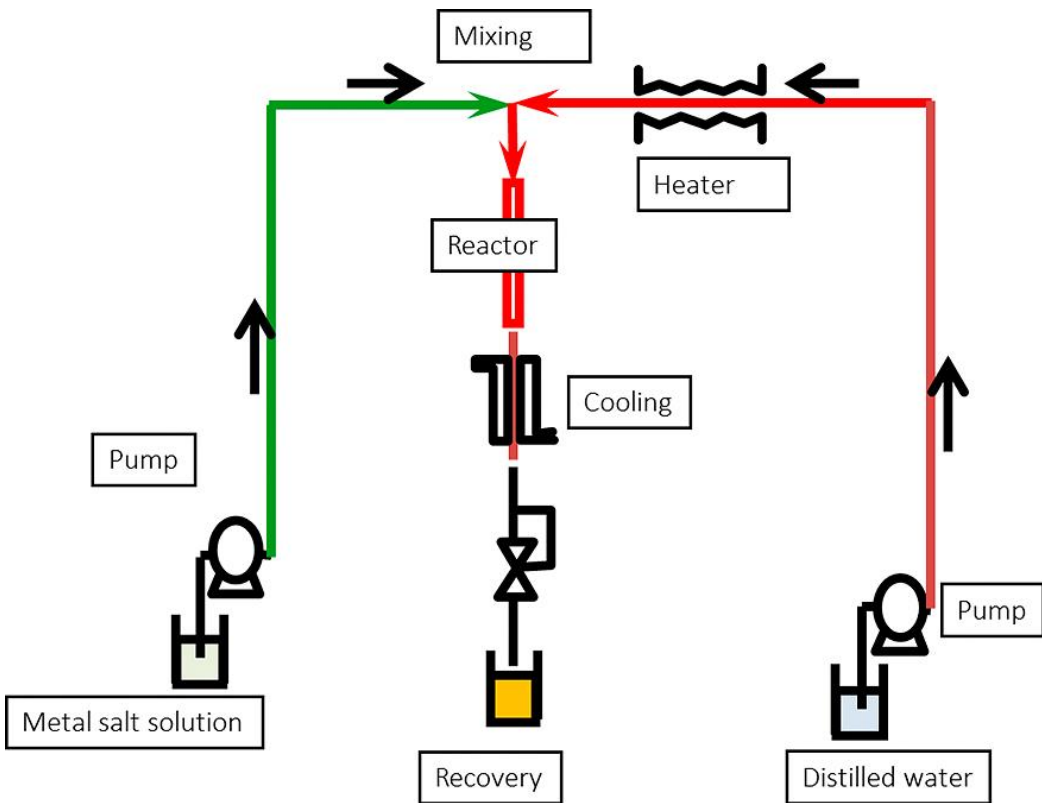
TOHOKU UNIVERSITY

# 反応装置

## 回分式反応装置



## 流通式反応装置





# 超臨界水熱合成プロセス実用化

韓国 (Hanwha Chemicals)     ...  $\text{LiFePO}_4$   
英国 (Promethean Particles)   ... MOFs

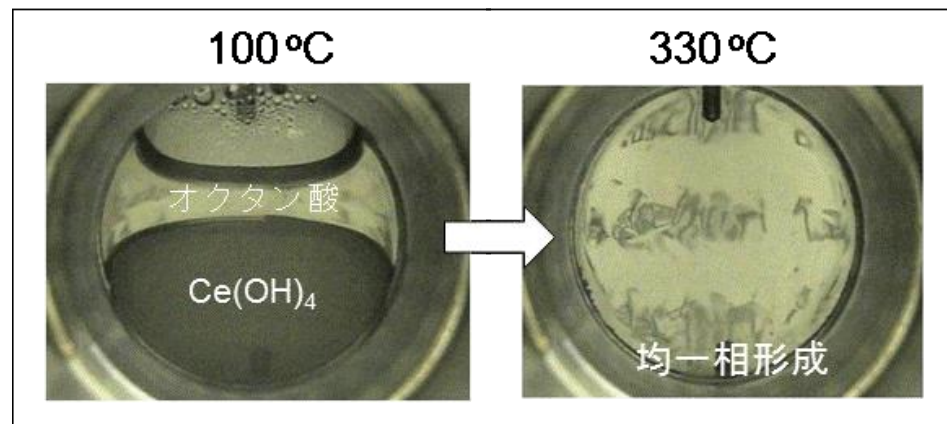
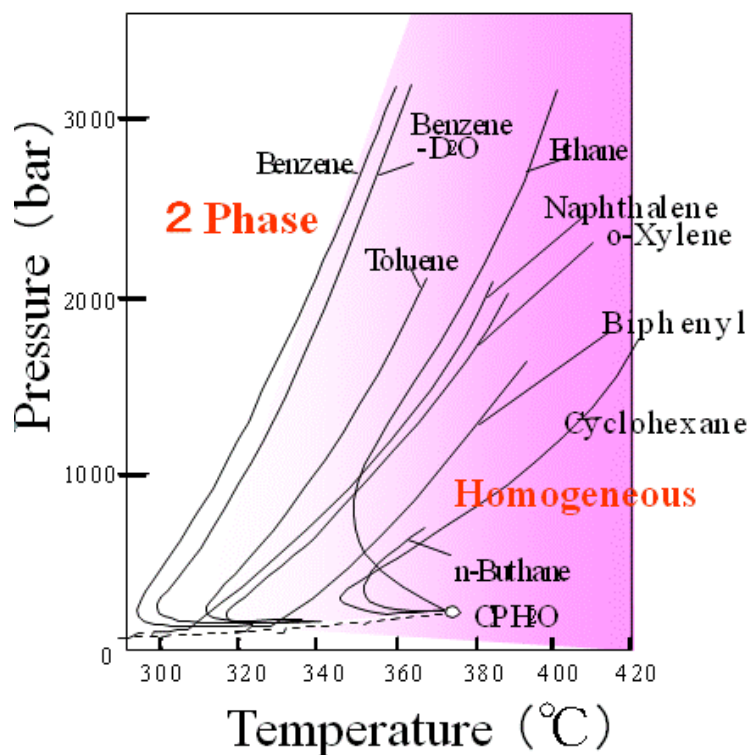
年間1000トンを超える粒子合成プラントが稼動



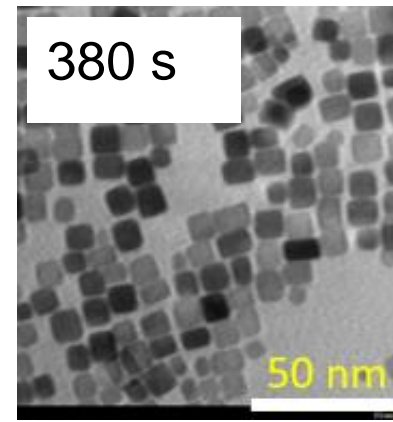
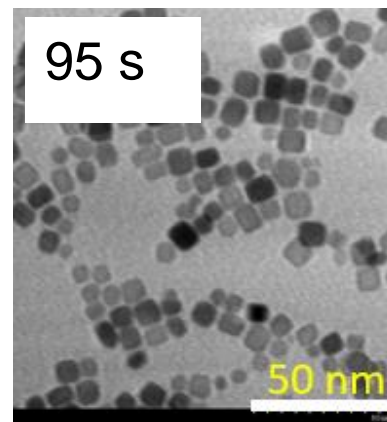
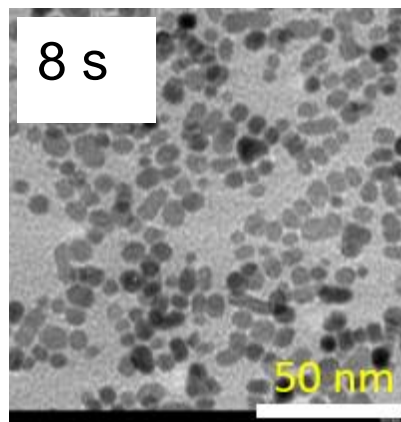
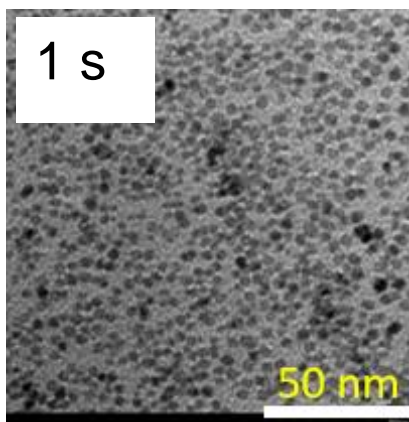
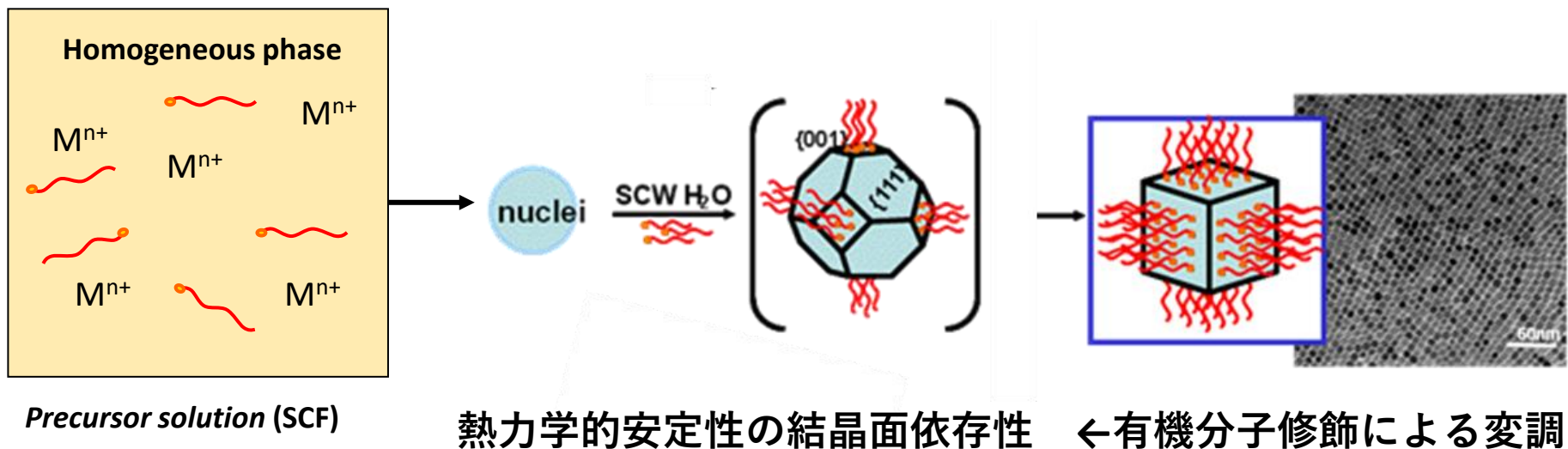
# 超臨界流体を利用したin-situ表面修飾

超臨界水の特徴：有機物との均一相形成  
⇒合成と同時に表面修飾

- ・ 材料間の相互作用制御 = 分散制御
- ・ 露出面制御



# 表面修飾による露出結晶面制御



# まとめ

## 超臨界水熱合成法の特徴

- ✓ 短時間      ……高い反応速度
- ✓ 粒子のナノサイズ化      ……高い過飽和度
- ✓ 高結晶性      ……高温
  
- ✓ in-situ表面修飾      ……有機物との均一相形成
  - 溶媒への高分散化
  - 露出面制御

連絡先：[takaaki.tomai.e6@tohoku.ac.jp](mailto:takaaki.tomai.e6@tohoku.ac.jp)