

超臨界水反応に関する研究

Studies of Chemical Reactions and Their Applications in Supercritical Water



阿尻雅文氏は、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いった。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・実用化に結びついている。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。以下に同氏の主な業績を紹介する。

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、阿尻氏は、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1K以下、圧力を0.1MPa以下の精度で制御できるようにした。これにより様々な超臨界反応を速度論的に評価・解析できるようになり、その結果超臨界反応を、「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いだした。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、ほか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自在に制御できる。これにより、77 wt% もの高濃度でもナノ粒子を透明完全分散させたナノインクを調整できるようになった。一般的に、コロイド溶液やスラリーは高濃度化すると、粒子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は粘性が極めて低く、その濃度依存性は古典的理論でほぼ説明できることがわかった。

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られるようになったことで、広い分野への応用展開が可能となった。3D インクジェットプリンター用のナノインク、透明高屈折率フィルム材料や高熱伝導・高絶縁・高接着性・成形加工性を同時に達成する超ハイブ

リッド高分子材料、そして生体分子と結合させた医療用ナノ粒子など、社会で求められる様々な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、あたかも分子の核発生・結晶化・成長が生じるように、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

上述の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。

この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いだした。一般に、このような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、酸素イオンが入り出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ひずみが生じ、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。ナノ粒子で知られる量子サイズ効果とは原理の異なる、ひずみに誘起された新たな物性発現である。

さらに結晶構造ひずみ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。急速昇温・短時間の非平衡合成が可能なフロー系精密反応法を用いたところ、通常（数%）得られないほど高い比率（数十%）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が達成できた。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CeO₂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。

以上のように、阿尻氏は、速度論、熱力学とプロセス工学を融合させつつ、超臨界水反応（有機・無機）の学術分野、技術を開拓し、有機・無機複合化ナノ材料を創製し、新たな機能発現を見いだしてきた。その成果は世界的に高い評価を受けている。よって、同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。