

マイクロ空間を用いた微粒子の合成

産業技術総合研究所九州センター 主任研究員 中村浩之

はじめに

最近の特に半導体集積回路等におけるマイクロ加工技術の発達を背景とし、近年、マイクロオーダーのディメンジョンを持つマイクロリアクターの研究が活発になされるようになり、さまざまな成果が見られるようになってきている¹⁾。マイクロリアクターは通常、1 mm以下の幅を持つチャンネルから成り立っている。このため、チャンネルの表面積に対するリアクター容量が小さく、また、チャンネル自身の代表長さも小さいので、反応条件の正確なコントロールが行いやすい²⁾。例えば、小さい熱容量に由来する温度制御の正確さは非常に高いと考えられる。図1に示すように、簡単な計算を行うと³⁾、20 から300 に加熱させるための加熱時間はチャンネル幅0.2mmの場合でも0.1s程度、それ以下になるとさらに短くなる事が推定できる。また、混合についても、リアクターの適切な設計によりバッチ式よりもかなり向上するという報告もある⁴⁾。

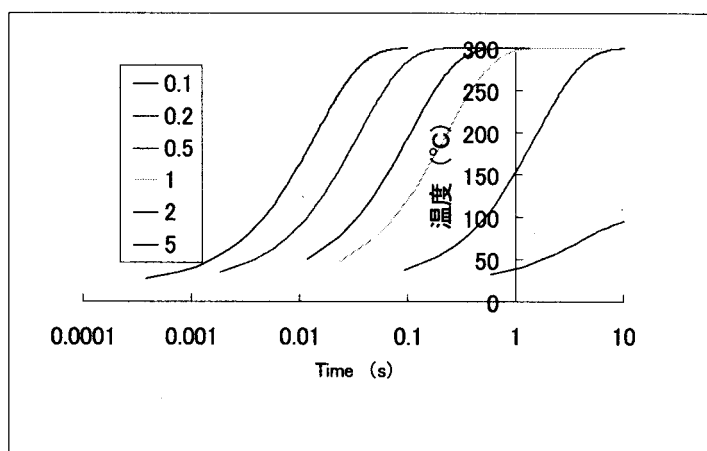


図 1. 管径 (mm) の昇温速度への影響
(20°C→300°C、管厚さ=0.1mm)

前述のようにマイクロリアクターの反応部の容量は非常に小さい。そのため、生産性という観点から、マイクロリアクターはフロー式反応装置として設計されることが多い。更に一つのリアクター自体の体積が小さいので、それを並行操作することも可能である。この観点からその小さい容量にもかかわらず、大量合成装置としての可能性も示唆されている。並行操作による大量合成は、従来の反応装置においてよく問題になる、スケールアップ時の装置内での攪拌や熱伝導等の相似性の問題の解決策の一つになると考えられ、並行操作についての方法論が確立すれば、実験室レベルからプラントレベルまでの移行が非常にスムーズに行われると期待できる。つまり、マイクロリアクターは、工業用精密反応装置としての高いポテンシャルがあると考えられる。

一方で、最近ナノテクノロジーが急速に関心を集めている。その中で、ナノ粒子も、安定な単色蛍光粒子^{5,6)}、磁性粒子^{7,8)}などとしての単独での利用、それから、波長可変発光ダイオード⁹⁾、単一粒子トランジスター¹⁰⁾、超高密度磁性記憶媒体¹¹⁾などのビルディングブロックとして注目を集めている。このように、技術の進歩とともにナノ粒子の応用も広がってきており、その需要は非常に大きくなると考えられる。ナノ粒子の合成法に関しては、ここ10年程度で非常に多くの方法が報告されているが、基本的には粒子径を小さくするために多量の核を生成させる必要があり、合成時に前駆体濃度を急激に上昇させることが必要となる。しかしこのために、反応系内で温度や前駆体濃度の不均一性が生じやすく、それが得られる粒子の粒度分布等に非常に大きく影響する。特に、バッチ式でスケールアップを行った場合は、このような温度や化学種の不均一性は生じやすくなるので、ナノ粒子の大量合成は難しいといわれており、合成方法に関してのブレイクスルーが望まれている¹²⁾。

この観点から、マイクロリアクターを用いるナノ粒子の合成は、その大量合成のための大きなブレイクスルーになりえると考えられるが、いまだそのような研究例は見当たらない。マイクロリアクターによる粒子合成全般に関しても、 $10\ \mu\text{m}$ 程度の粒子を二相界面で合成したのが見られるのみである¹³⁾。そこで我々は、金およびCdSをモデルケースとして取り上げ、マイクロリアクターによるナノ粒子の合成を試みた。本発表では、その結果について報告する。

2. 実験

2.1. 金ナノ粒子の合成

金粒子の合成はクエン酸による塩化金酸の還元により行った¹⁴⁾。図2に反応装置の模式図を示す。

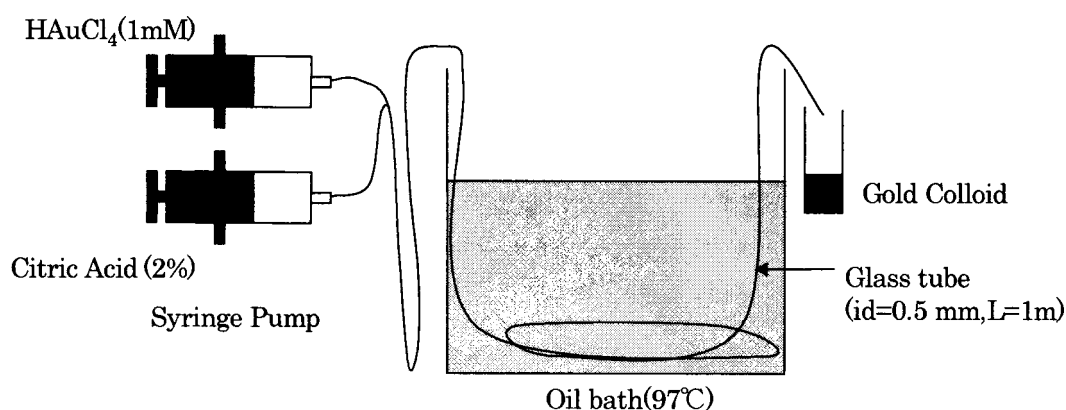


図2. 金粒子合成リアクター

リアクターは内径0.5mm、長さ1mのガラスキャピラリーを用いて作成した。シリンジポンプを用いて、1mMの塩化金酸と2%のクエン酸を注入し、流路中で混合した後、オイルバス部に流通させた。この装置では、混合液は、予め加熱されたオイル中を流通することにより急激に過熱され、オイルから出ると外気により冷却される。加熱時間は、ポンプによる送液速度を調整することにより、変化させた。生成物は、サンプル管に回収した後、UV-VIS吸収スペクトルを測定し、金粒子の粒径を求めた。

2.2. CdSナノ粒子の合成

基本的には、2.1と同様のリアクターを用い、チオ尿素を用いる均一沈殿法¹⁵⁾によりCdS粒子の合成を行った。硝酸カドミウム、チオ尿素、ヘキサメタリン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムをすべてイオン交換水に溶解し、それをシリンジポンプを用いて、予め97に加熱したリアクター中を通過させた。チューブを通過した溶液は回収し、UV-VIS吸収スペクトルを測定して、CdS粒子の粒径を求めた。

3. 結果と考察

3.1. 金ナノ粒子の合成

金ナノ粒子の合成は、広く用いられているクエン酸による還元による方法を用いた。この系を用いると、バッチ式でも簡単にナノ粒子を得ることができる。合成された金粒子の透過型電子顕微鏡写真を図3に示す。粒径はおよそ15-20nmで、その形状はほぼ球形であり、バッチ法により得られたものほとんど変わらなかった。反応時間による生成物のUV-VIS吸収スペクトルの結果を図4に示す。反応時間1分では560nmのところにピークがあり、その粒径はおよそ80nmであることがわかる。その後、粒子径は急激に減少し、6分で520nmの吸収ピーク(粒径15nmに対応)に達し、その後はほとんど変化が見られなかつ

た。この傾向はバッチ式による金粒子の合成の際と同様で¹⁶⁾、金粒子の合成に関しては、マイクロチャンネルによる反応でも反応自体には大きな影響はないことがわかる。

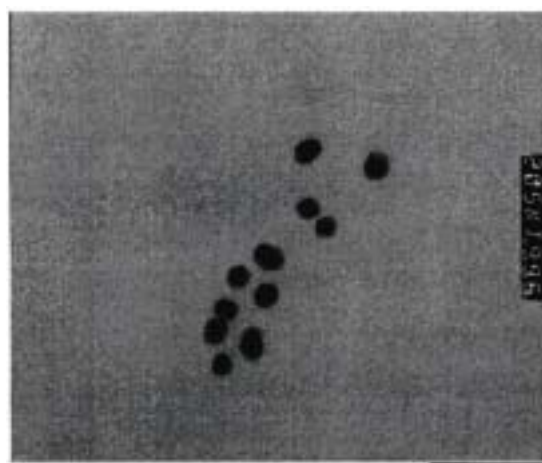
一方、このリアクターを用いると反応時間は流速を変化させることにより制御できるが、**図4**に示したように、バッチ式によるものほとんど変わらない金粒子が、その反応途中の状態のものさえも簡単に連続的に得られていることがわかる。これは、マイクロチャンネルリアクターの高い温度制御性に依る。

3.2. CdSナノ粒子の合成

チオ尿素の分解速度は反応温度に大きく依存し、97 °Cでは数分でCdSの析出がみられたが、室温ではほとんど反応は進まない。この

ため、反応溶液を加熱および冷却して反応を開始および終了することにより、反応時間の制御が可能である。反応時間 0.5-10分での吸収スペクトルを**図5**に示す。量子効果により吸収スペクトルのピーク位置は粒子径が小さいほど低波長側にずれる。図中には、各粒径に対応するピーク位置も示している¹⁷⁾。この図より、吸収ピークが長波長シフトしていることから、粒子径が徐々に大きくなっていることがわかる。この条件では、成長速度は比較的大きく、2分で約3 nm、5分で約3.5 nm、10分で約4 nmの粒径になっている。

図6は反応時間を5分とし、7回同様の実験を行って、再現性の確認を行った結果である。図に示されるように、粒成長途中で反応を停止させているにもかかわらず、吸収ピークはよく一致し、非常に高い粒度分布の再現性が得られていることがわかる。



100 nm

図3. 金コロイド

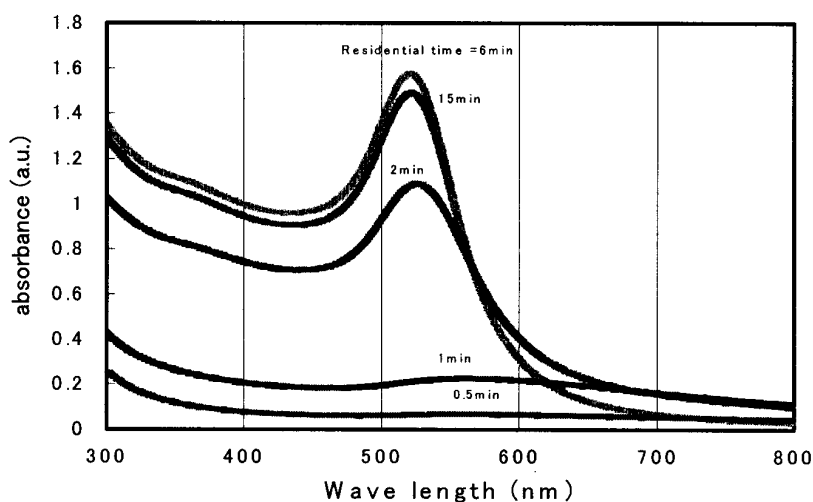


図4. 反応時間による吸収スペクトル変化

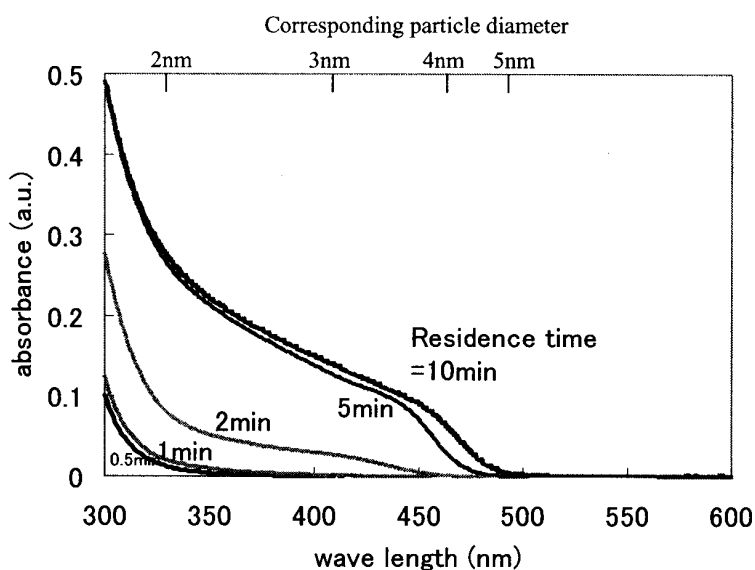


図5. 反応時間の吸収スペクトルへの影響

この非常に高い粒径操作性は、反応時間および反応温度が正確にコントロールされるために達成されていると考えられる。一方、通常のバッチ式反応装置の場合を考えると、反応溶液自身が熱容量を持っており、しかもそれはバッチ容量が大きくなるほど大きくなる。このために、反応容量が大きくなるほど均一かつ急速な温度制御がむずかしくなり、ここに示すような

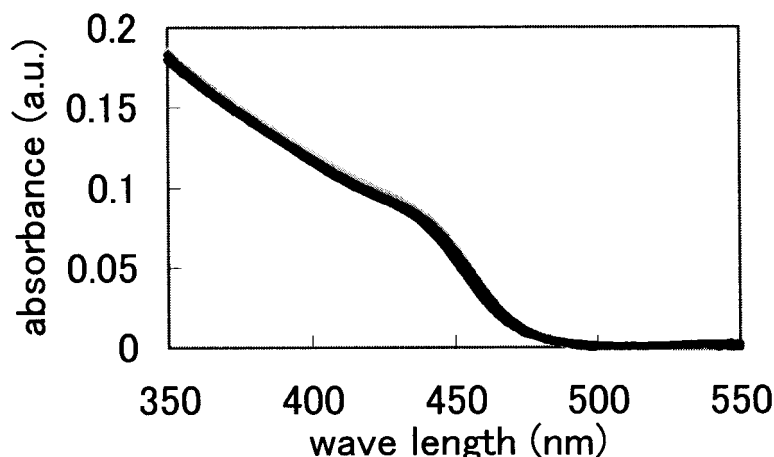


図6. CdS粒子合成時の再現性
(反応時間5分)

反応時間の短い場合は特に反応を途中で再現性よく停止させることが難しい。これをうまく行うには、反応速度を低くして、反応時間を長くすることが必要になるが、これは生産性の低下につながる。一方で、ここに示されているように、マイクロチャネル中では反応器壁の面積に対する反応溶液の体積が小さいために、反応温度を急速かつ均一に変化させることができ、バッチ式と比較すると温度コントロールを非常に正確に行うことができる。このため今回のような反応時間が短い場合でも、高い再現性をもたらすと考えられる。

3.3 反応器壁への析出

3.1 に示した金微粒子の合成では、ガラス製のリアクターを用いた。ここで、2-3 時間反応を行っても器壁への金粒子の析出、凝集はまったく見られなかった。しかし一方で、PTFE製のリアクターをもちいると、生成した金粒子は壁に付着し、大きな凝集体を作った。

一方、3.2 に示したCdS粒子の合成の場合は、PTFE製のチャネルを用いた。この場合は、流通を開始して 1-2 時間程度たってもCdSの析出は見られなかった。しかしその後流通開始後 2-3 時間経過すると、チャネル壁にCdSが析出した。一方、ガラスチューブを用いると、CdSはチャネル壁に10分程度で析出した。この析出のあとは、CdSは非常にチャネル壁に析出しやすくなり、最終的には、生成物中にCdS粒子はほとんど見られなくなった。

このように、チューブ壁の材質は生成物の析出に対して非常に大きな影響を与えるが、反応系による適切なチューブ材質を選択によりかなり抑えられることがわかった。

4. 終わりに

上述のように、マイクロチャネル中での反応により反応温度のコントロールによる反応時間の精密なコントロールを行うことができ、ナノ粒子の合成およびその粒径の制御を行うことができた。さらに本法により粒子合成を行った際の再現性は非常に高く、本法のナノ粒子の大量合成法としての高いポテンシャルが示された。

今後我々は、本方法のホットソープ法への応用を行う。ホットソープ法は最近開発された方法で、汎用性が高く均一な粒子を与えるが、合成温度が高いために温度制御が難しく、大きなバッチには用いにくい方法である。

さらに、これまでのような温度コントロールによる反応制御のみではなく、リアクターの設計により化学種をより均一に効率的に注入することが可能になるよにし、温度と化学濃度の適切なコントロールをおこない、核生成、成長、凝集を制御しながら、より粒度のそろったナノ粒子を再現性よく合成する方法を確立する予定である。

参考文献：

1)K.F.Jensen, Chem. Eng. Sci., **56**, 293-303(2001).

- 2) W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Lowe, *Microreactors*, Wiley-VCH, Weinheim (2000).
- 3) H.D. Baehr, K. Stephan, *Heat and Mass Transfer*, Springer, NY (1998)
- 4) W. Ehrfeld, K. Golbig, V. Hessel, H. Lowe, and T. Richter, *Ind., Eng., Chem., Res.* **38**, 1075-82 (1999).
- 5) Z.A. Peng, X.G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** 183-84 (2001).
- 6) H. Mattoussi, J.M. Mauro, E.R. Goldman, G.P. Anderson, V.C. Sunder, F.V. Mikulec, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12142-50 (2000).
- 7) R. Massart, *IEEE Trans. Magn.*, **17**, 1247 (1981).
- 8) C. S. Owen, N. L. Sykes, *J. Immunological Methods*, **73**, 41-48 (1984).
- 9) Alivisatos, A.P., *Science*, **271**, 933-37 (1998).
- 10) Klein DL, Roth R, Lim AKL, Alivisatos AP, McEuen PL, *NATURE*, **389**, 699-701 (1997).
- 11) S.-H. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science*, **287**, 1989 (2000).
- 12) E.L. Hu, D.T. Shaw, in " *Nanostructure Science and Technology* " ed. By R.W. Siegel, E.L. Hu, M.C. Roco, pp15-33, Kluwer Academic Publishers (Nederland, 1999).
- 13) P.J.A. Kenis, R.F. Ismagilov, G.M. Whitesides, *Science* **285**, 83 (1999).
- 14) J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, *Trans. Faraday Soc.*, **11**, 55-75 (1915).
- 15) L. Spanhel, M. Hasse, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5649-55 (1987).
- 16) M.K. Chow, C.F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.* **165**, 97-109 (1994).
- 17) B.A. Korgel, H.G. Monbouquette, *J. Phys. Chem.*, **100**, 346-51 (1996).