

ナノ粒子のOn site 調製と吐出

琉球大学 理学部学部 海洋自然科学科
助教 玉城 喜章

研究背景

ナノ粒子の特性

比表面積、電子物性、磁気物性、熱的性質

ナノ粒子の利用

磁性材料、光学材料(吸収、散乱、発光)、触媒、化粧品、医療用標識、センサー、微小プローブ

提案する新技術

★ ナノ粒子の調製法

汎用的、簡便、迅速、付加価値

ナノ粒子の調製法（従来技術との比較）

化学合成 （例） 金属、半導体、高分子

M^{n+} + 対イオン + 還元剤

→ 金属ナノ粒子 + 対イオン + 還元剤

物理的方法 （例） 金属、有機分子結晶、高分子

○ガス中蒸発法

バルク結晶（昇華） → ナノ粒子（凝集）

○粉砕法

バルク結晶（力学的エネルギー） → ナノ粒子（粉砕）

提案する新技術

★ 液中パルスレーザーアブレーション法

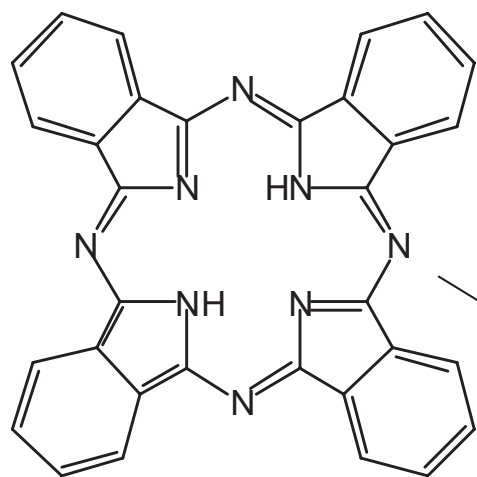
バルク結晶（フラグメンテーション）

→ ナノ粒子（ナノフラグメント）

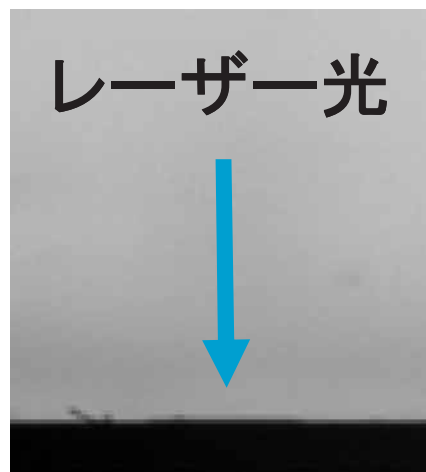
化学的に純粋なナノ粒子が得られる（優位性）

レーザーアブレーション

レーザー照射による原子、分子、粒子の飛散



フタロシアニン
青い色素



0 μ s



15 μ s

励起光条件: 351 nm, ~30 ns, 140 mJ/cm².

レーザー光



光熱変換



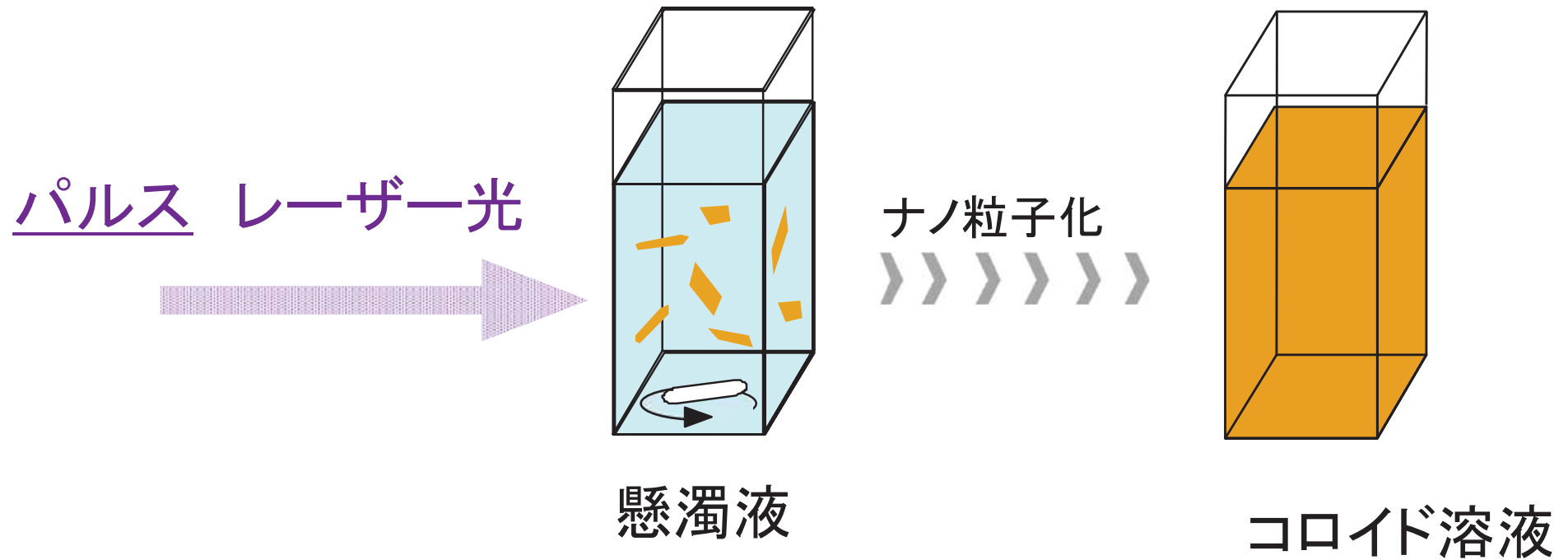
エッチング



粒子を回収すれば ⇒ ナノ粒子の調製法

液中パルスレーザーアブレーション法

溶けない液体に物質を浮遊させて粉砕する



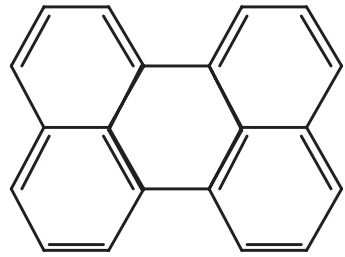
光の役割: フラグメント化

溶媒の役割: ナノ粒子の 回収, 蓄積, 分散, 凝集抑制

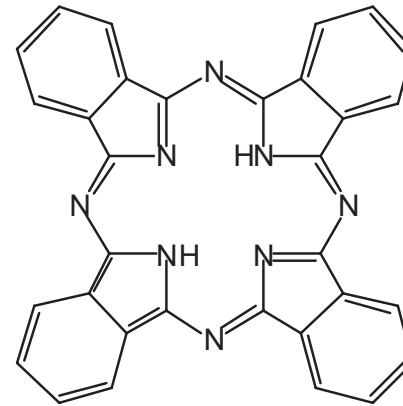
室温、大気中でナノ粒子を調製

レーザー光照射による試料液の変化

溶媒: 水



ペリレン
蛍光プローブ



バナジル
フタロシアニン
(VO-Pc)
有機半導体



照射前

後

351 nm, 30 ns, 5 Hz,
150 mJ/cm², 20 min



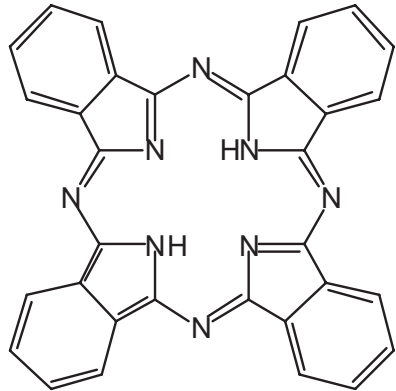
照射前

後

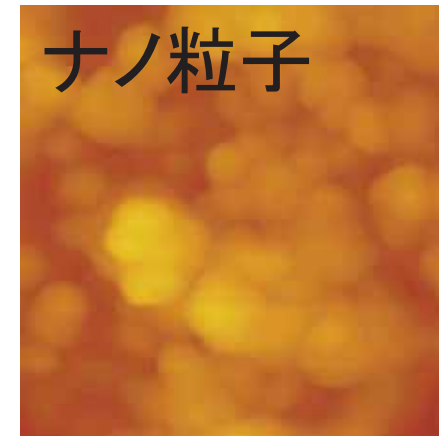
351 nm, 30 ns, 5 Hz,
340 mJ/cm², 20 min

ナノ粒子の粒径

バナジルフタロシアニンの例



50 μm



250 nm

溶媒: 水

Av. 50 nm
S.D. 18 nm

メタノール

Av. 46 nm
S.D. 11 nm

エタノール

Av. 37 nm
S.D. 9 nm

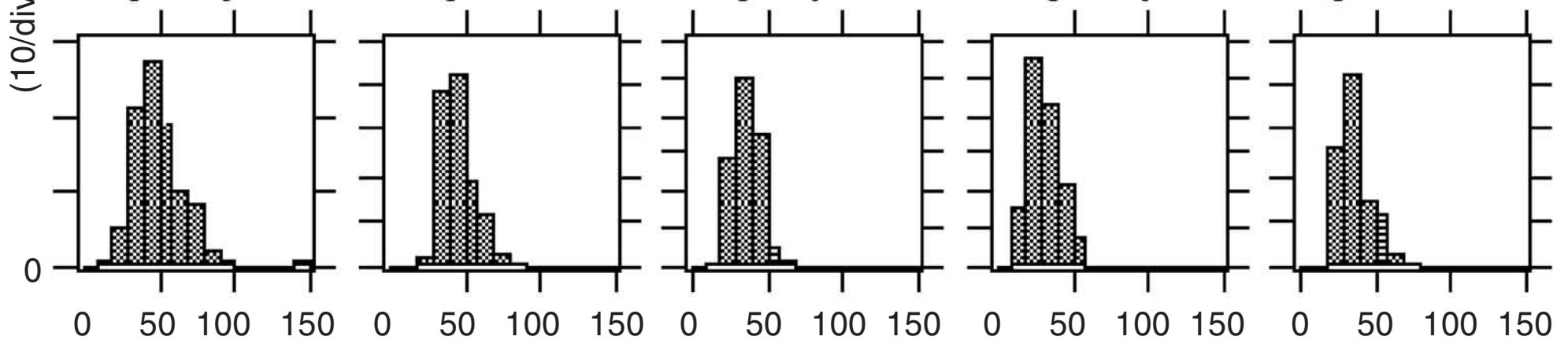
1-プロパノール

Av. 32 nm
S.D. 10 nm

酢酸エチル

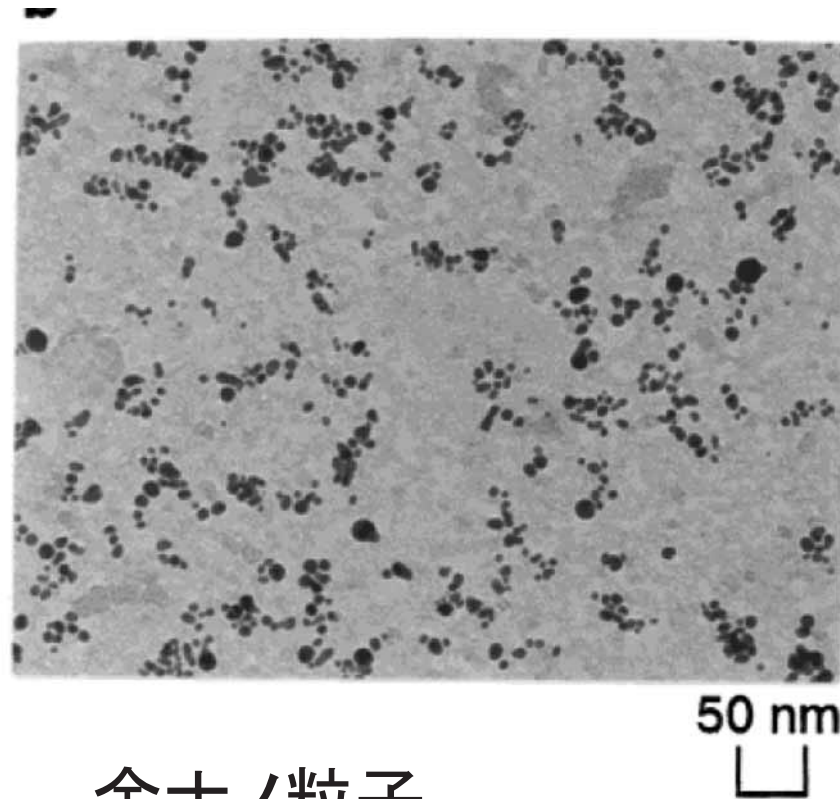
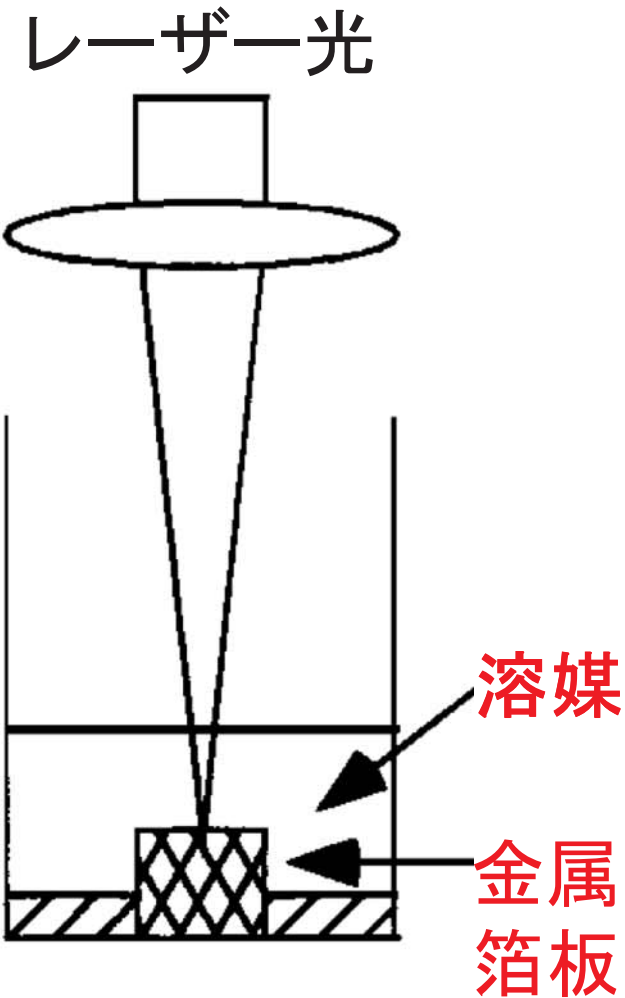
Av. 38 nm
S.D. 11 nm

Number of particles
(10/div.)

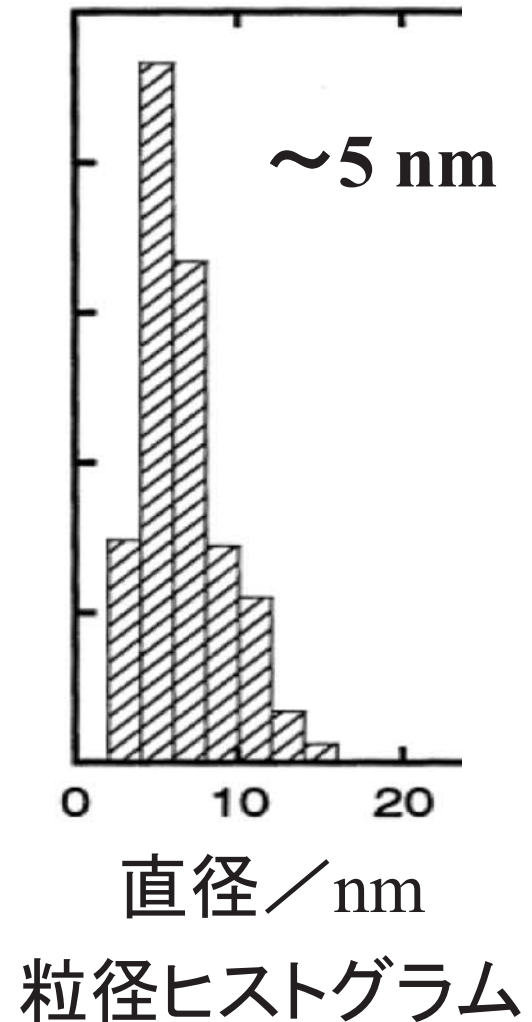


Diameter (nm)

金属ナノ粒子の調製法



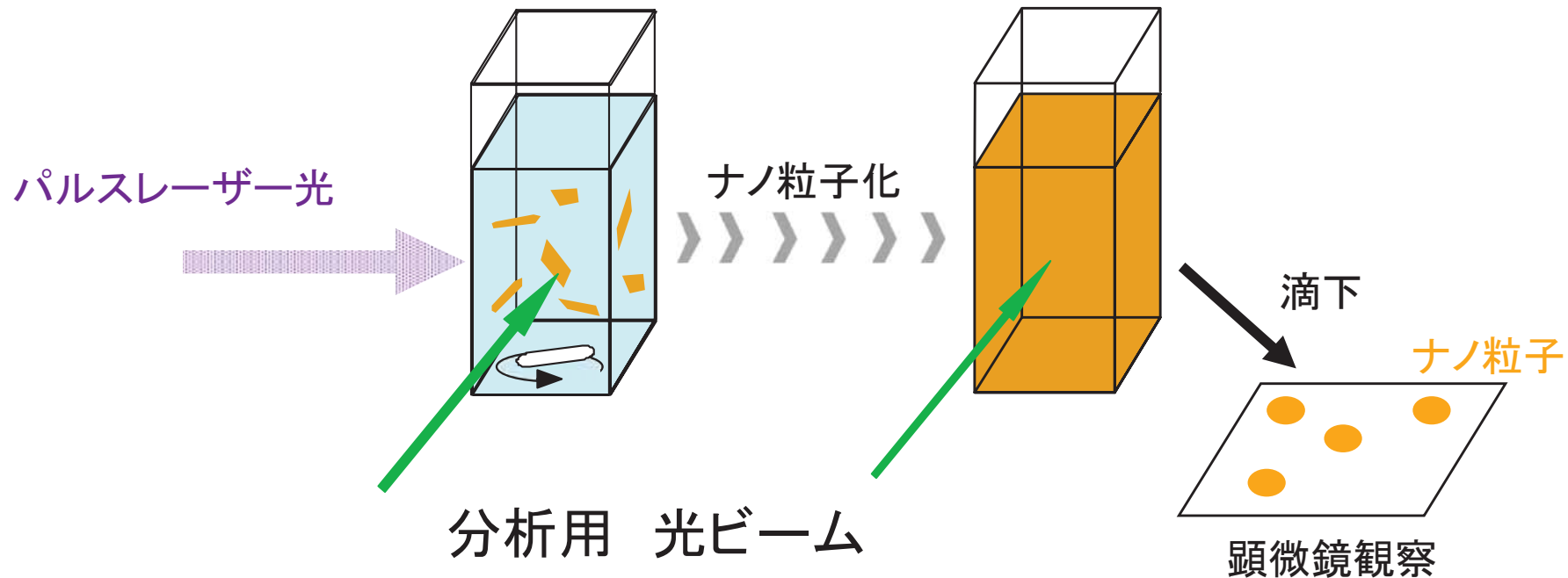
金ナノ粒子
透過電子顕微鏡像



ナノ粒子の調製状況の分析

副題： ナノ粒子の生成メカニズムの紹介

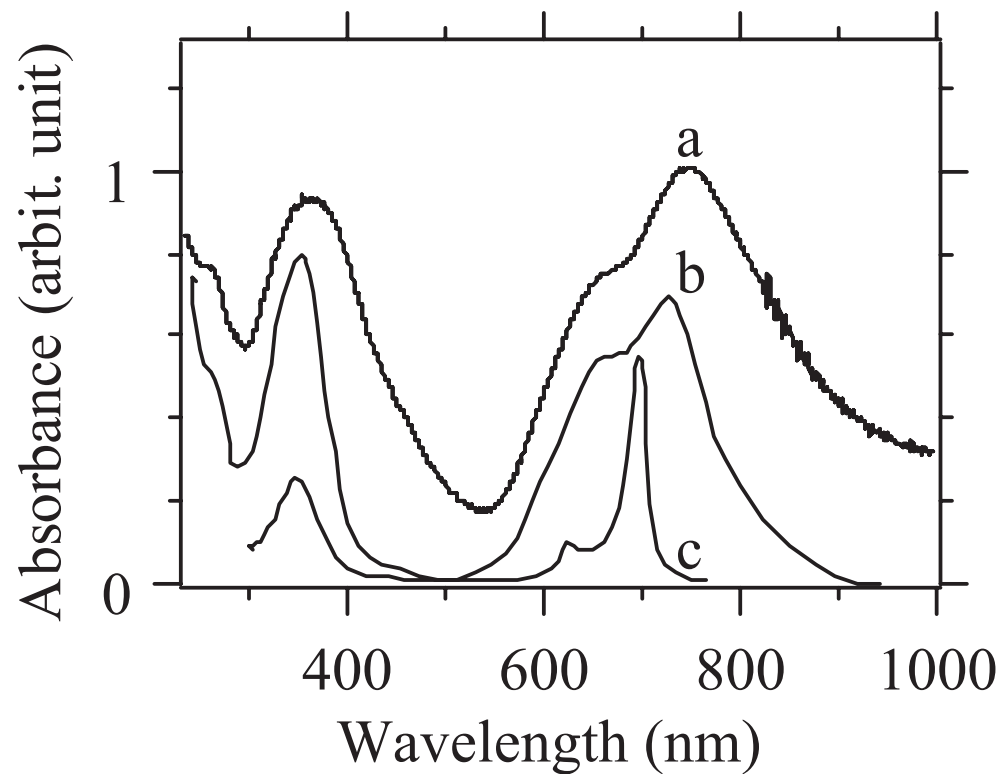
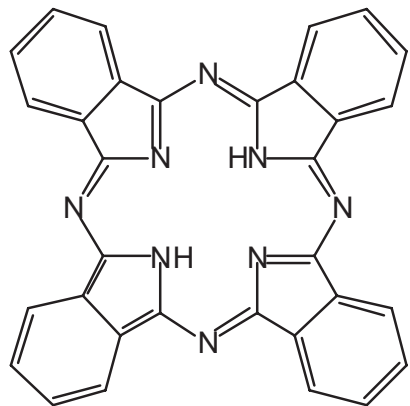
ナノ粒子に特有の光吸収、発光スペクトルを観測



- 調製の条件出し
- 製造工程のリアルタイムモニター
- 最終製品のスペクトル照合

光吸収スペクトルによる分析

バナジルフタロシアニン ナノ粒子の生成の判定

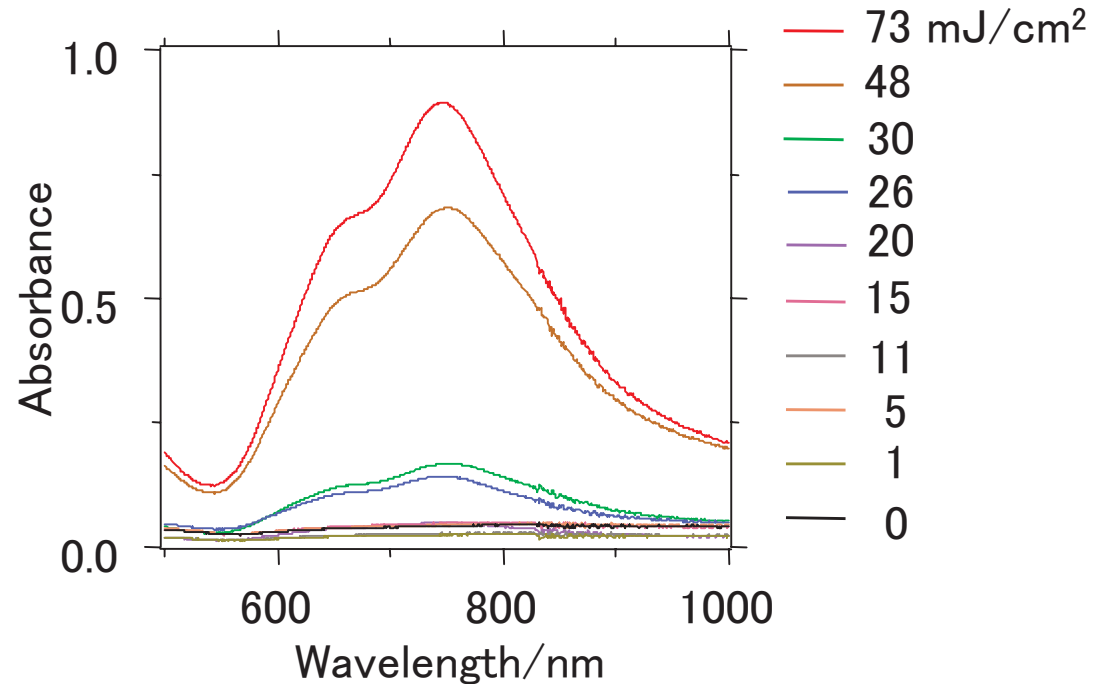


- a) レーザ調製した水溶液
- b) 微結晶
- c) 有機溶媒の溶液

判定: ナノサイズの結晶が
水に分散している

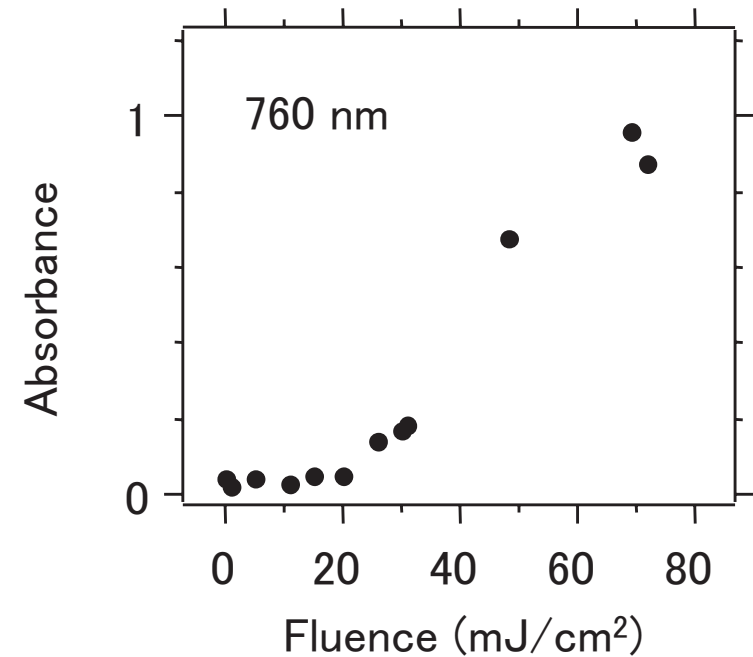
レーザー光の強度とナノ粒子生成(生成メカニズム)

(例) バナジルフタロシアニン



吸収スペクトル

(351 nm, 30 ns, 5 Hz, 10 min)

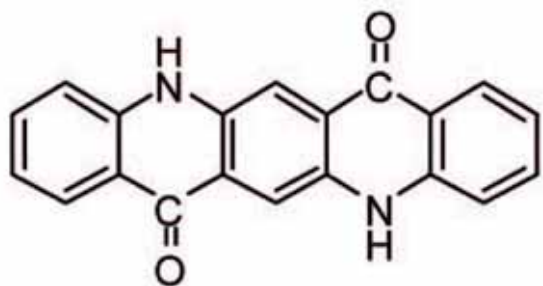


吸収のレーザー光強度依存性

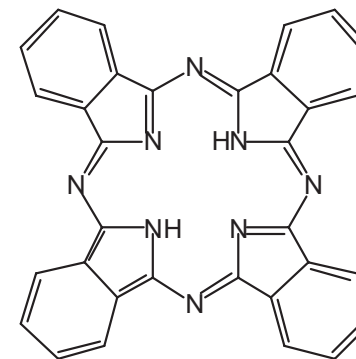
メカニズム: 急激な熱エネルギーの注入

製品: 光強度と生産量

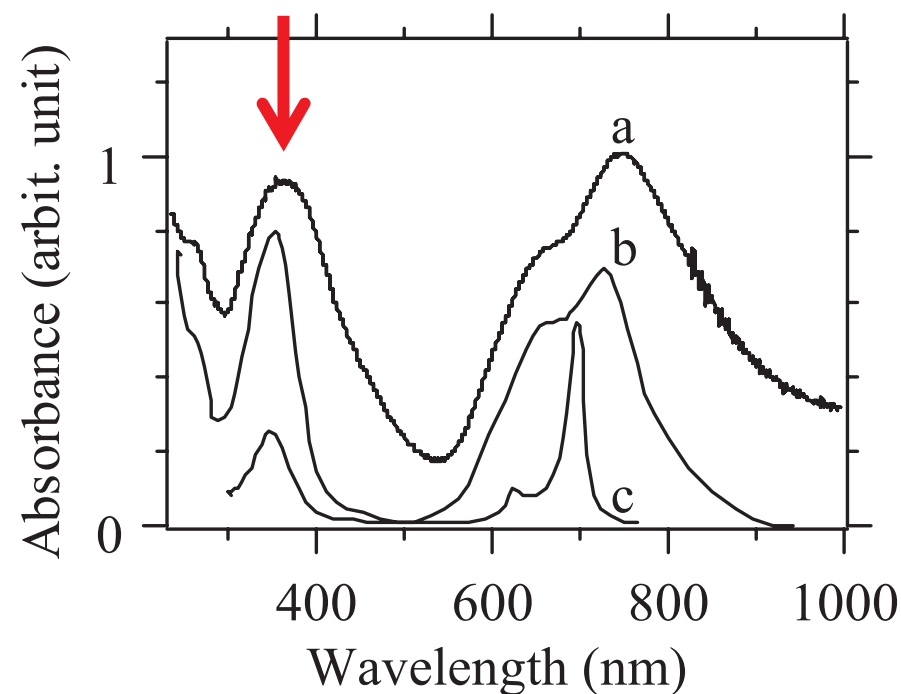
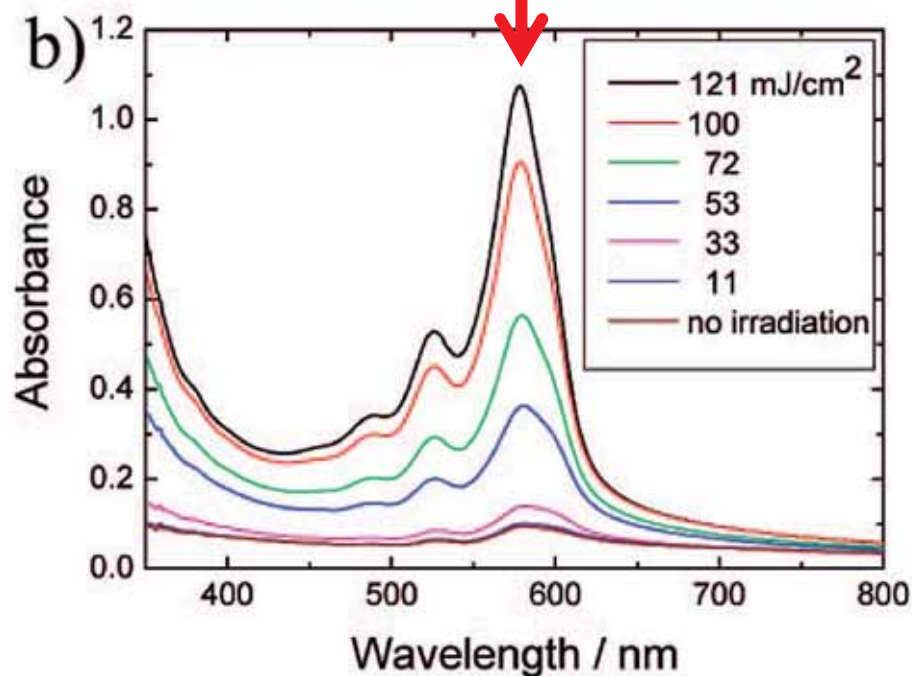
ナノ粒子を調整する光の波長



キナクリドン



フタロシアニン

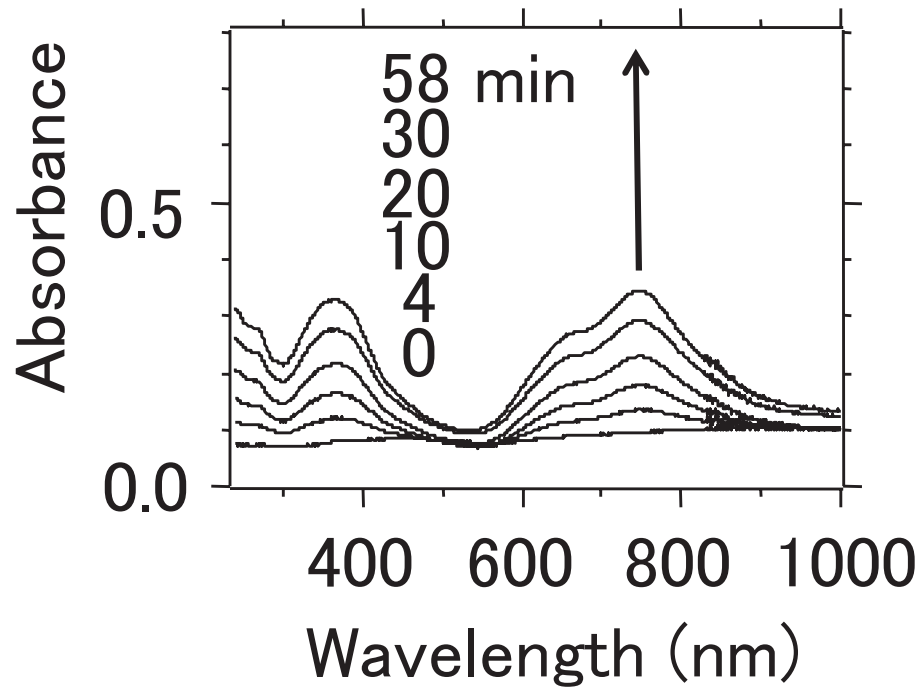


Asahi et al., Accounts of Chemical Research, 2008, 41, 1790-1798

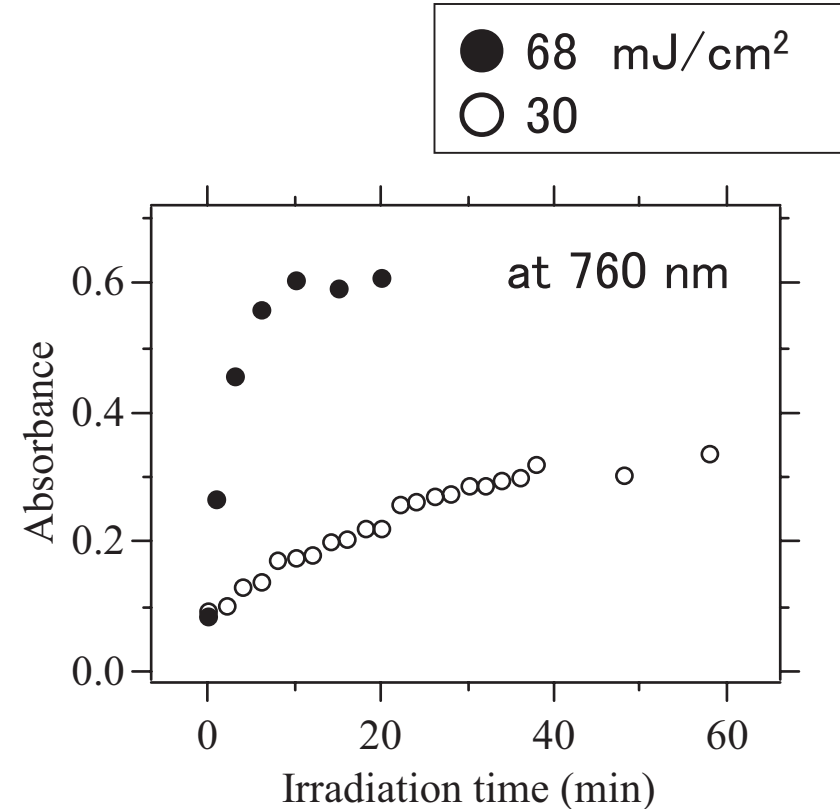
化学種に合わせてレーザー光の波長を選ぶ

ナノ粒子の生成過程

(例) バナジルフタロシアニン



VOPcの吸収スペクトル

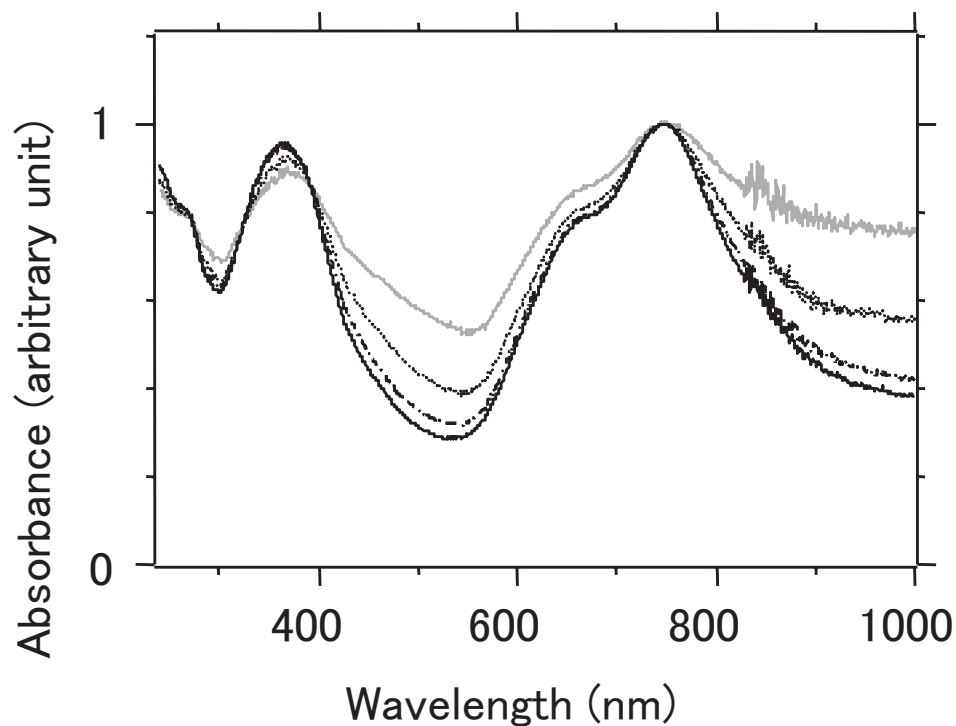
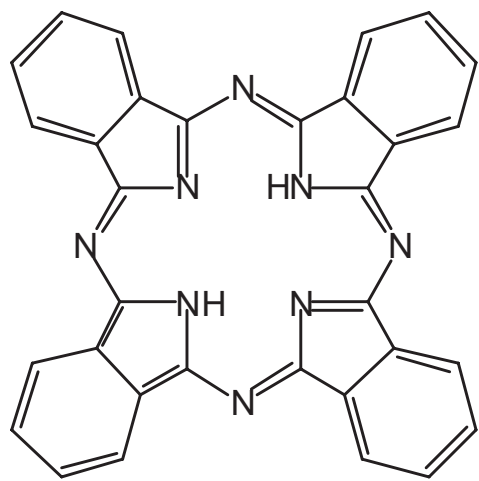


吸光度の時間変化

- 1) 光の強度とナノ粒子の調製時間
- 2) 調製のリアルタイムモニター

粒径のリアルタイムモニター

(例) バナジルフタロシアニン



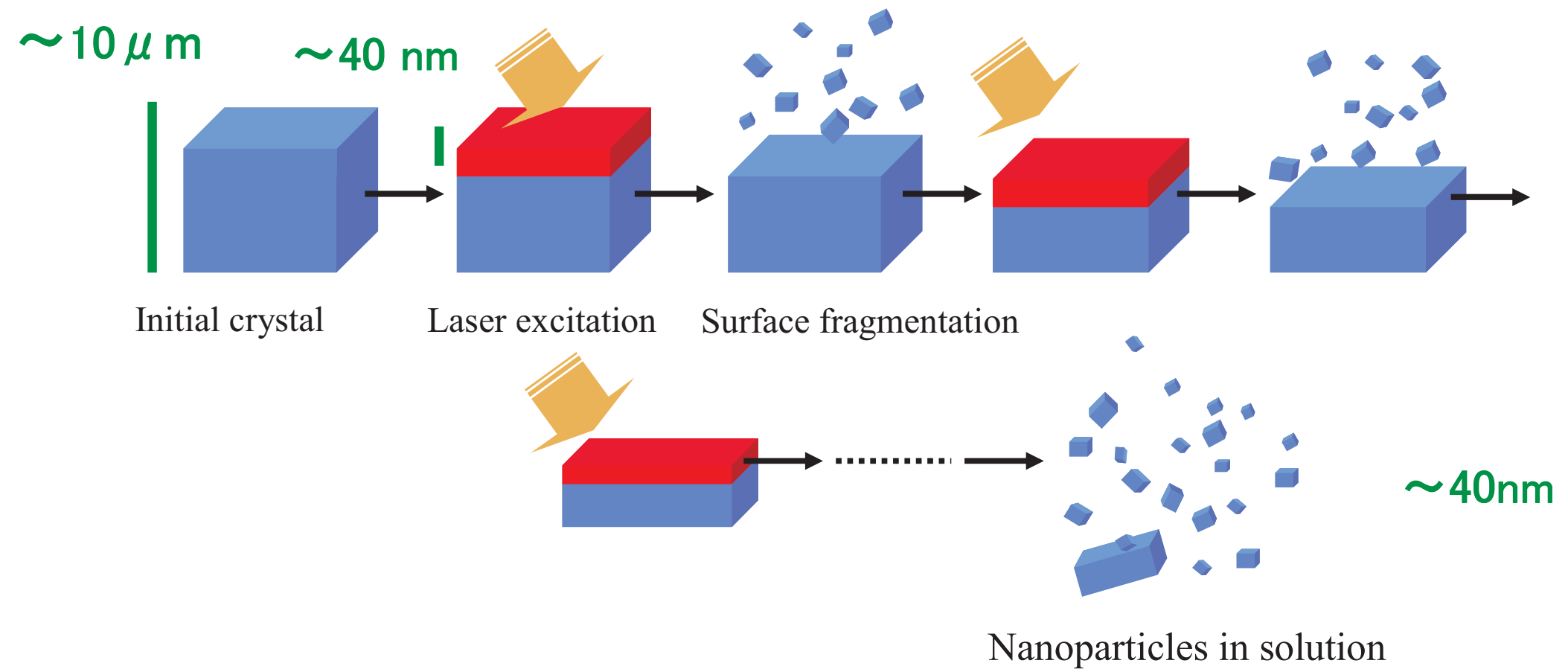
照射時間
4分 60分

VOPc
粒径変化ない
粒子量が増

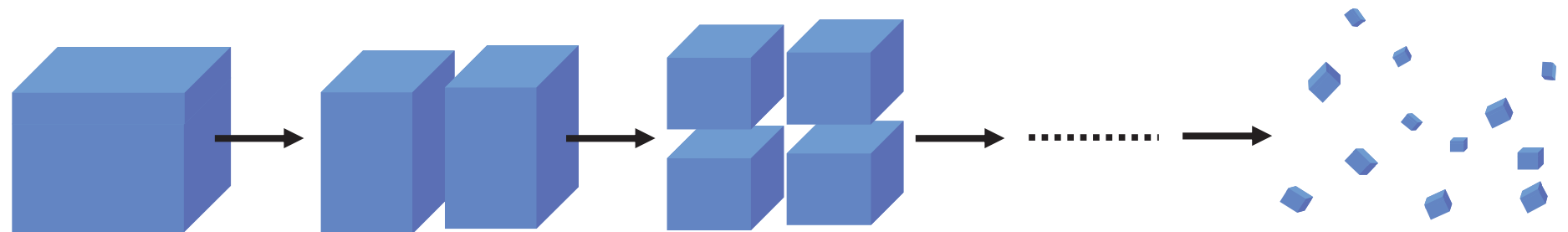
VOPc水懸濁液の吸収スペクトル
(351 nm, 30 ns, 5 Hz, 30 mJ/cm²)

粒径のモニターの装置への組み込み

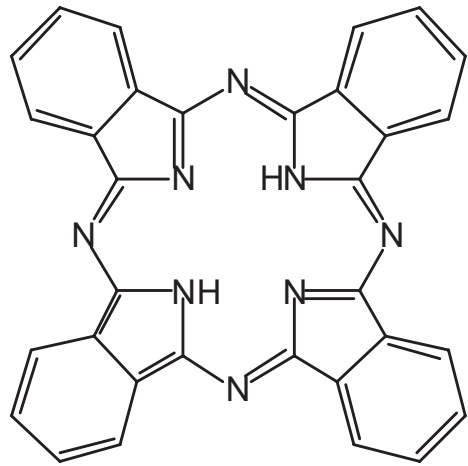
VOPcナノ粒子の生成機構 「表面フラグメンテーション」



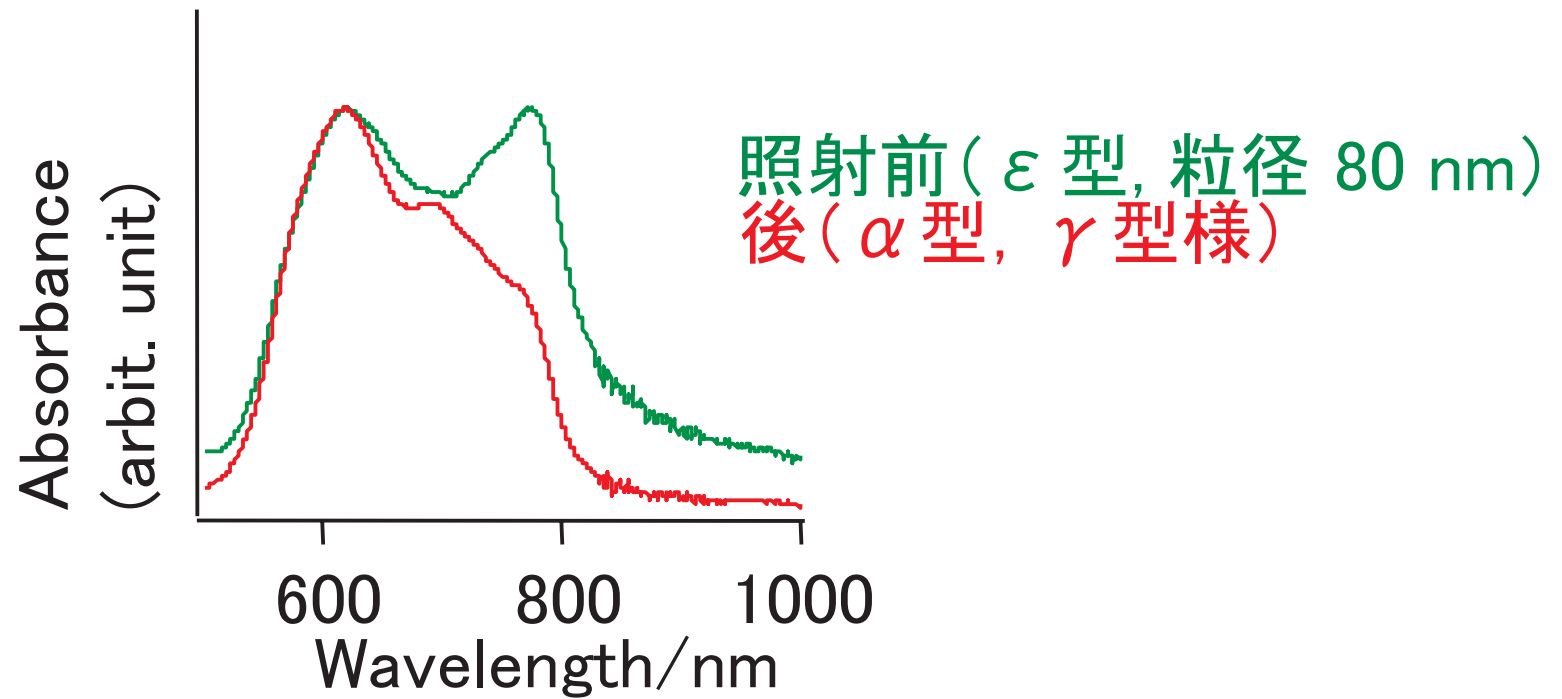
分割機構



レーザー光照射に結晶構造の変化



フタロシアニン



CuPcコロイド溶液の吸収スペクトル

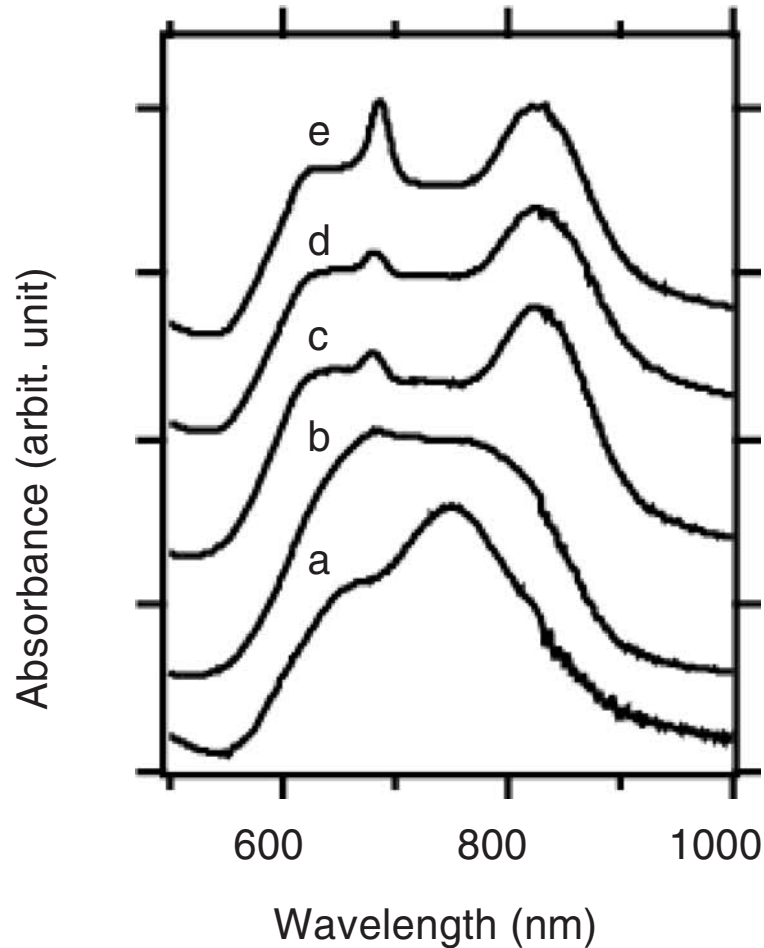
(351 nm, 30 ns, 5Hz, 56 mJ/cm², 10 min)

結晶相の安定性 α ϵ

既存のナノ粒子の結晶構造を変化させる

2次粒子の再分散も可能

媒体の変化



- e: 酢酸エチル, 38 nm
- d: 1-プロパノール, 32 nm
- c: エタノール, 37 nm
- b: メタノール, 46 nm
- a: 水, 50 nm

原料の結晶構造は同じ
媒質によって結果が異なる

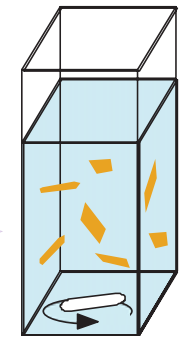
1) 貧溶媒ならば可能、 2) 化学種の添加も可能

新技術の特徴・従来技術との比較

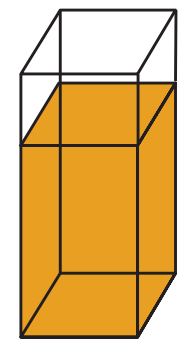
光の利点： 微小空間での反応

琉大での実績：
バルク溶液 (3 mL)

レーザー光
→

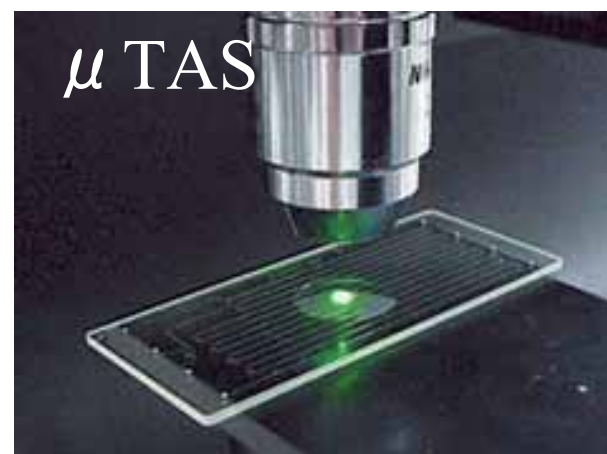


ナノ粒子化
>>>>>>



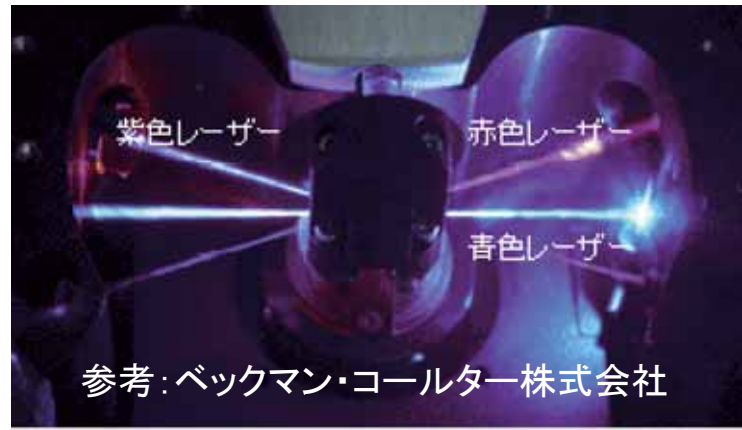
光 を レンズ、光ファイバーで誘導 ⇒ 微小反応器

集光



参考：マイクロ化学技研株式会社

マルチビーム



レーザー光はフローセルに対し3方向より入射
(3レーザー搭載モデル)

ファイバ光学系



省スペース

装置へ ナノ粒子調製器の組み込む

従来技術とその問題点

	化学合成	沈澱法	粉碎法	蒸発法	レーザー法
化学組成	×	×	○	○	○
粒径制御	◎	○	○	○	○
迅速	×	×	△	○	○
小型化	○	○	×	×	○
簡便	△	○	○	○	○

ナノ粒子のOn site 調製と吐出

利点： 化学組成、小型化、迅速、簡便

製品イメージ

(例) インクジェットプリンタ類の吐出機構



吐出する上流でナノ粒子を調製

TABLE 1. Dye Nanoparticles Prepared by Nanosecond Laser Ablation of Microcrystalline Powders in Poor Solvent^a

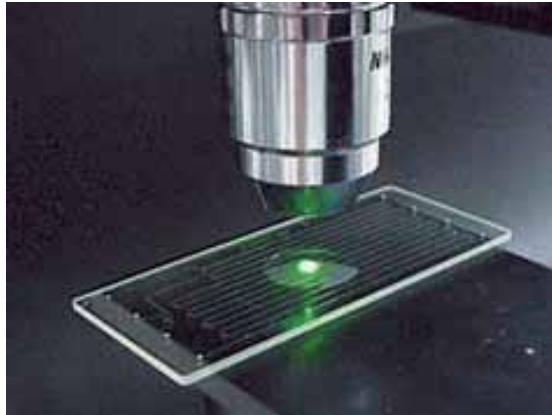
	BY	AlPc	BP	DR	QA	VOPc
mean size (nm) ± standard deviation (nm)	59 ± 16	56 ± 28	40 ± 9	43 ± 10	50 ± 10	49 ± 15
threshold (mJ cm ⁻²)	8	6	10	7	30	20
stability of colloidal dispersion ^b	13 days	2 months	6 days	6 days	20 days	5 days

^a Excitation light is the third harmonic (355 nm) of a nanosecond Nd³⁺:YAG laser (8 ns fwhm, 10 Hz) or a XeCl excimer laser (351 nm, 30 ns FWHM, 10 Hz). Abbreviations: BY = 3,3'-dichloro-4,4'-[2-oxo-1-(N-phenylcarbamoyl) propylazo]-1,1'-biphenyl; AlPc = aluminum phthalocyanine chloride; BP = 6,6'-dichloro-4,4'-dimethylth; DR = 3-hydroxy-4-[(4-methyl-2-nitrophenyl)azo]-N-(3-nitrophenyl)-2-naphthalenecarboxamide; QA = quinacridone; VOPc = oxo(phthalocyaninato)vanadium(IV). ^b The half-decay time of the absorbance of colloidal dispersion.

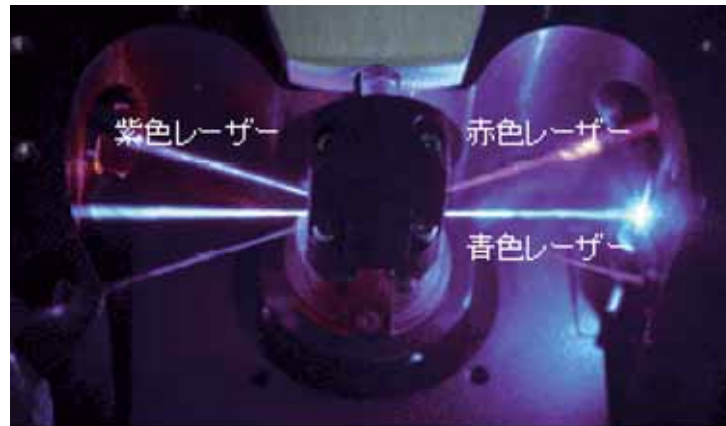
Asahi et al., Accounts of Chemical Research, 2008, 41, 1790-1798

On site 調製 ⇒ (不問!) 凝集、分散安定性、化学組成

企業への期待＝実用化への課題

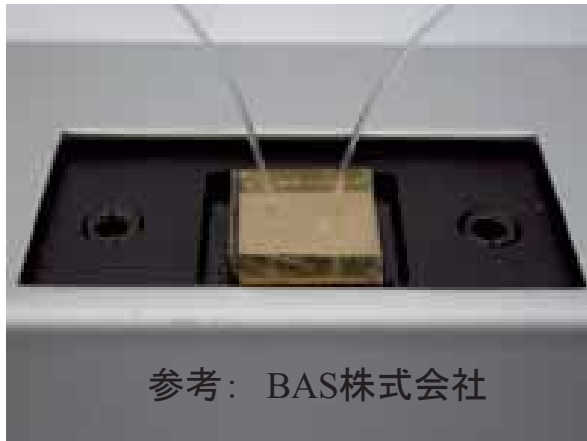
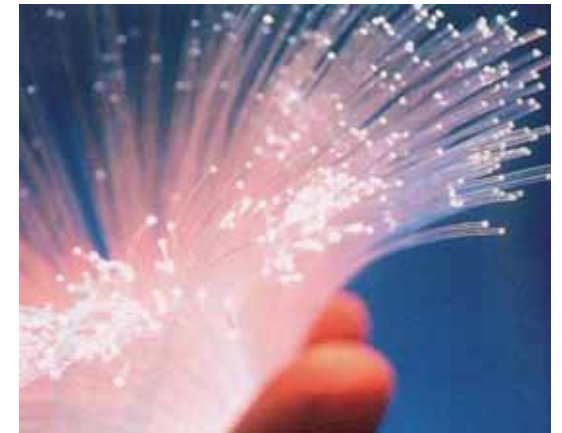


微小容器



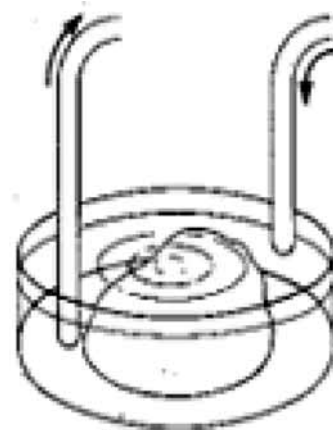
レーザー光はフローセルに対し3方向より入射
(3レーザー搭載モデル)

微小光学系



参考：BAS株式会社

送排液系



循環・フローセル

参考：マイクロテック・ニチオン

連続運転



吐出

レーザー照射条件 ノウハウ 有り

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称： ナノ粒子の生成・吐出器具およびこれを用いるナノ粒子の放出方法
- 出願番号 : 特願2008-226321
- 出願人 : 琉球大学
- 発明者 : 玉城喜章、岩崎公典、近藤義和、波平宜敬、吉見直己、富田真理子、屋我 実

お問い合わせ先

琉球大学 産学官連携推進機構 客員准教授
文部科学省産学官連携コーディネーター
宮里大八 (Miyazato, Daiya)

TEL 098-895-8599

FAX 098-895-8957

e-mail daiya@lab.u-ryukyu.ac.jp