

「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」
平成 18 年度採択研究代表者

前田 英明

(独) 産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門
マイクロ・ナノ空間化学グループ長

マイクロ空間場によるナノ粒子の超精密合成

1. 研究実施の概要

本研究は、マイクロ空間化学合成技術、いわゆるマイクロリアクター技術をナノ粒子合成反応の精密解析ツールとして応用し、ナノ粒子生成過程を精査・解析することで、ナノ粒子利用時に要求される種々の付随的要件を満足するような最適合成ルートを選定指針確立と製造プロセスへの展開を目的とする。本年度は、以下の項目に関して検討した。

1) コンビナトリアル合成システムの構築: 昨年度 (H19 年度) にナノ粒子合成用コンビナトリアルシステムのプロトタイプを開発した。本年度はこのシステムを更にハイスループット化し、無機ナノ粒子 (CdSe) 合成に関して約 5 分/1 合成を達成した。本システムを利用して約 4000 条件下での合成実験を実施し、網羅的かつ系統的なコンビナトリアル合成実験が可能であることを実証した。

2) in-situ 測定システムの設計と構築: 本年度は、位置制御装置を改良して空間的測定範囲を大幅に拡張した。この位置制御装置と開発したマイクロリアクターセル、制御用ソフトウェア等を組合せて in-situ XAFS 測定システムを完成させた。CdSe ナノ粒子の合成に適用した結果、加熱下でのナノ粒子初期生成過程の in-situ 測定に成功し、本システムによるナノ粒子生成初期の状態変化測定が可能であることを実証できた。

3) 計算機シミュレーション技術の開発: 分子シミュレーションについては、各種銅錯体の安定構造計算を電子状態計算に基づいて行い、計算で得た銅錯体の錯安定化エネルギーと酸化還元電位や錯安定度定数などのマクロ物性との間に、定性的な相関関係があることを明らかにした。また、コンビナトリアル合成システムから得られる粒径や量子収率といった多数のナノ粒子合成データを、ニューラルネットワーク技術によって解析・予測可能であることを確認した。

4) 各種材料合成: 本研究は、金属 (Cu)、金属化合物 (ZnO)、有機物 (フタロシアニン化合物: Pc) という代表的なナノ材料候補を選択し、それぞれの合成の立場から上記 1)~3) に対する基礎データや開発のための要求仕様を供すると共に、それらの知見により得られた研究成果を実際のナノ材料開発に対してプロトタイプ的に利用することを目的としている。本年度は、以下の項目に関して検討を行った。

- Cu: 反応系スクリーニングを行うと共に、2)in-situ 計測に適した Cu ナノ粒子の生成系を検討した。さらに、幅広い低沸点反応系に利用できるような加圧型マイクロリアクターの開発を行い、Cu ナノ粒子を合成した。
- ZnO: 粒子中の酸素欠陥制御を行う事を目的とし、紫外蛍光を持つ ZnO ナノ粒子の合成を、コンビナトリアル的手法を行い、量子収率 8%程度の蛍光を持つナノ粒子を合成した。
- Pc: CuPc 析出初期過程の観察を行い、粒子形成時および熟成時のいずれが支配的に結晶相制御に効いているのか検討した。さらに、昨年度発見したドデシルベンゼンスルホン酸を良溶媒とした合成系に関して、結晶相・形態・凝集制御の観点から検討を行った。

2. 研究実施内容(文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

1)コンビナトリアル合成システムの構築:

本検討で試作したコンビナトリアル合成システムの概略を図1に示す。本システムを用いてセレニ化カドミウム(CdSe)ナノ粒子のコンビナトリアル合成を試みた。今回、CdSe ナノ粒子を合成するに当たり、反応温度、反応時間、原料 Cd 源溶液濃度、原料 Se 源溶液濃度、ドデシルアミン濃度の 5 因子に関して各 5~7 条件を設定した。これらを網羅的かつ系統的に組み合わせ、合計で 4134 通りの合成実験を行った。本実験に要した時間は 24 時間×14 日間であり、合成実験効率は約5分/1 実験となった。また、高濃度域での正確な分光測定を行えるよう、測定時専用の希釈機構を装備し、広い原料濃度範囲の合成にも対応できるようにした。今後は各種材料系に対して本装置の適用化を検討していく。

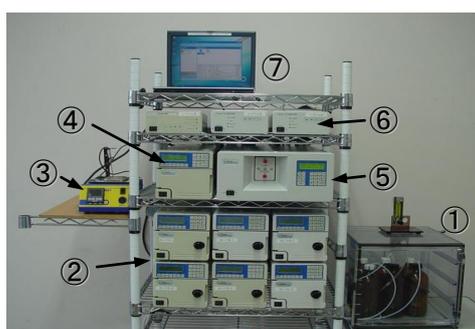


図1 ナノ粒子用コンビナトリアル合成装置

- ①:原料ボックス(Arガス流通式)
- ②:液体クロマトグラム用ポンプ(6台)
- ③:マイクロリアクター(ハンダ浴加熱)
- ④:吸収検出器(オンフロータイプ)
- ⑤:蛍光検出器(オンフロータイプ)
- ⑥:システムコントローラー
- ⑦:システム制御用コンピュータ

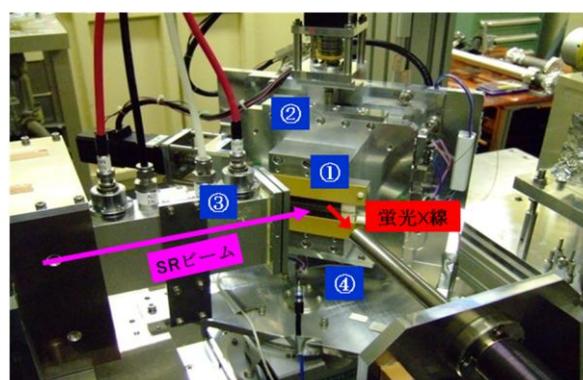


図2 開発した in-situ 測定システム

- ①:マイクロリアクターセル
- ②:精密位置制御装置
- ③:イオンチェンバー
- ④:小型 X 線検出器

2)in-situ 測定システムの設計と構築:

マイクロリアクター精密位置制御装置に、新たに SX ステージを加えることで、水平方向への可動範囲を高精度 ($\pm 0.01\text{mm}$) のまま、これまでの 40mm から 120mm に拡張した。この位置制御装置に、マイクロリアクター、小型 X 線検出器、イオンチェンバーを組合せて in-situ 測定システムを完成させた(図2)。これを用いて、240°C 加熱下で CdSe ナノ粒子の生成に関する測定を試みた結果、マイクロリアクターを用いた時空間展開により、ナノ粒子の初期生成過程の in-situ 観測に成功し、加熱後数秒以内で生成が開始することを観察できた (文献8)。今後は、測定および解析システムの高度化を図ると共に、Cu ナノ粒子等の本格的な in-situ 計測実験を開始する。

3) 計算機シミュレーション技術の開発:

H19 年度実施した CdSe ナノ粒子のコンビナトリアル合成データ(228 実験)を、ニューラルネットワーク(NN)により解析した。228 実験結果から、ピーク強度が低いものなどを除いた 84 実験を抽出し、合成条件(反応時間、反応温度、アミン濃度)と、ナノ粒子特性(蛍光ピーク波長、量子収率)のデータベースを作成した。データベースからランダムに選出した 20 組のデータを用いて、学習条件を変えてニューラルネットワークを構築した(図 3 上)。学習データ以外の 50 組のデータを用いて、最適なネットワークを選定した。学習および選定の両方に使用していない 14 組の実測データを確認データとして、ニューラルネットワークの予測性能を調べた。確認データに対する量子収率の予測値と実測値の関係(図 3 下)に示されるように、構築したネットワークは高い予測能力を持っており、コンビナトリアル合成システムから得られるデータを解析可能であることを確認した。

次に、H20 年度に実施した、4134 通りのコンビナトリアル合成データ(CdSe ナノ粒子)の NN 解析を実施した。ピーク強度の小さいデータを除いた 780 実験を解析対象とした。合成条件(合成温度、滞留時間、Cd 濃度、Se 濃度、ドデシルアミン濃度)と、ナノ粒子特性(蛍光ピーク波長、蛍光ピーク半値幅、量子収率)の関係について、200 組の学習データを用いた 320 通りの学習条件による NN 構築を行い、次いで、最適 NN を評価用データ(500 組)により選定した。確認用データ(80 組)により予測性能を調べたところ、データ数やネットワーク規模が大きい場合にも、複数の特性の同時予測が可能であることを確認した。一方で、ネットワーク規模拡大に伴う予測精度の低下や、予測しにくいデータ領域の存在などの課題も明らかとなった。

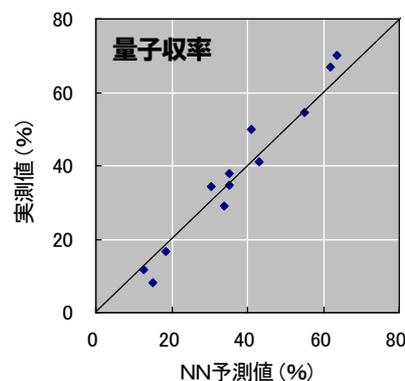
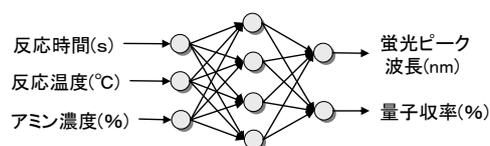


図3 ニューラルネットワーク構造(上)と量子収率実測値に対する予測性能(下)

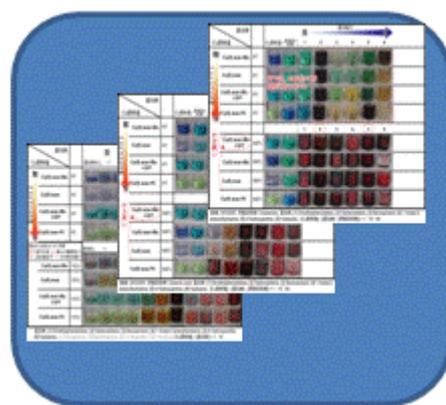


図4.Cu ナノ粒子合成条件探索

分子シミュレーションについては、非経験的分子軌道計算ソフトウェア(Gaussian)を用いて、各種銅錯体の安定構造計算を電子状態の立場から行い、計算で得た銅錯体の錯安定化エネルギーと酸化還元電位や錯安定度定数などのマクロ物性との間に、定性的な相関関係があることを明らかにした(文献7)。

4) 各種材料合成:

Cu: 反応系スクリーニングを行った(図4)。還元剤、界面活性剤、Cu 原料等の組み合わせを変えて、合計約200種類の反応系について検討した。さらに、マイクロリアクターを利用した合成を行い、2)in-situ 測定システム的设计と構築に供すべく、①壁への析出がない、②Cu 濃度がなるべく高い、③反応時間が短い(2分以下)、④管内でのガス発生がない、と言った目的に合うCu ナノ粒子の合成系を開発し、現在、2)の計測実験とのすりあわせを行っているところであり、2)で開発した析出抑止法と組み合わせれば Cu ナノ粒子の形成が XAFS で確認可能な反応系構築ができた。

ZnO: ZnO:粒子中の酸素欠陥制御を行う事を目的とし、非水ゾルゲル法を用いる方法により、紫外蛍光を持つ ZnO ナノ粒子の合成を目的としてコンビナトリアル的に行った。ファクターとして、原料(Zn 塩、ドデシルアミン、ドデカノール)濃度、温度、滞留時間を最適化した。その結果、量子収率8%程度の蛍光を持つナノ粒子を合成でき、合成条件による酸素欠陥制御が可能ながわかった(図5)。

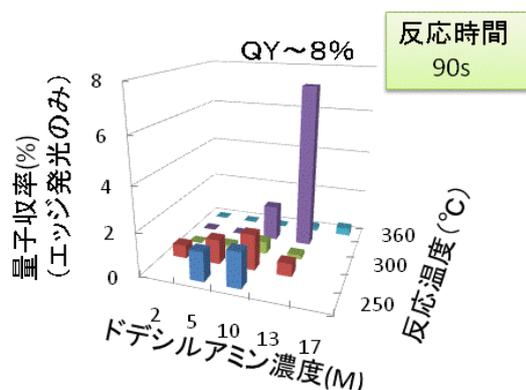


図5.コンビナトリアル合成による量子収率向上のための合成条件最適化

Pc 系: 昨年度得た in-situ 測定法の知見を利用して、CuPc 析出初期の結晶相観察を行い、粒子形成時および熟成時の結晶相に対する因子の影響を検討した(図6)。我々が発見したドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)と THF を使った系を利用すると、硫酸を用いた系では難しかったβ相の直接合成が可能になることを見出し、結晶相制御可能なることを見出した。さらに、マイクロリアクターを利用した合成により、濃度や温度を均一にすることで凝集抑制する事が可能であることがわかった。

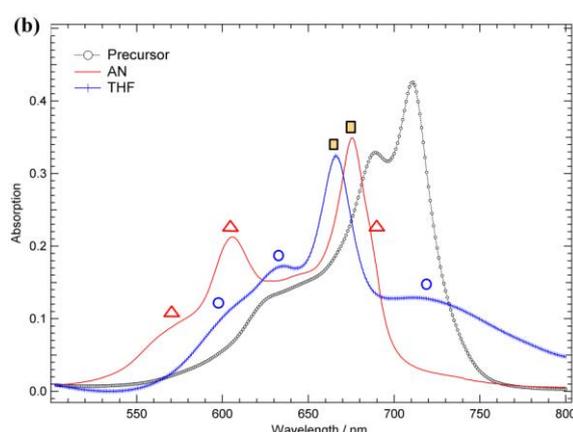


図6.DBSA-THF 系で合成した CuPc のオンライン吸光スペクトル (○: α相、△: β相、□: 中間相?)

3. 研究実施体制

(1) (独)産業技術総合研究所

①研究分担グループ長:前田 英明((独)産業技術総合研究所 グループ長)

②研究項目

- 1) コンビナトリアル合成システムの構築
- 2) in-situ測定システムの設計と構築
- 3) 計算機シミュレーション技術の開発
- 4) 各種材料合成

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. Hiroyuki Nakamura (産総研), Toshiyuki Shimizu (九大総理工), Masato Uehara, Yoshiko Yamaguchi (産総研), Hideaki Maeda (産総研, 九大総理工, CREST), “High Yield Synthesis of single crystal FCC Silver Nanoparticles and their Size Control”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1056, 1056-HH03-11 (2008).
2. Chan-Gi Lee (産総研), Masato Uehara (産総研), Hiroyuki Nakamura (産総研), Hideaki Maeda (産総研, 九大総理工, CREST), “High Temperature Preparation of Core and Core/Shell Composite Nanocrystals in a Multiphase Microreactor”, Journal of Chemical Engineering of Japan, 41, 644-648 (2008).
3. Masato Uehara (産総研), Kosuke Watanabe (九大総理工), Yasuyuki Tajiri (九大総理工), Hiroyuki Nakamura (産総研), Hideaki Maeda (産総研, 九大総理工, CREST), “Synthesis of CuInS₂ fluorescent nanocrystals and enhancement of fluorescence by controlling crystal defect”, J. Chem. Phys., 129, 134709-1-6 (2008).
4. Kosuke Watanabe (九大総理工), Masato Uehara (九大総理工), Hiroyuki Nakamura (産総研), Hideaki Maeda (産総研, 九大総理工, CREST), “Synthesis of Cu-In-S Fluorescent Nanocrystals”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1064, 1064-PP03-19 (2008).
5. Chan-Gi Lee (産総研), Yoshiko Yamaguchi (産総研), Masato Uehara (産総研), Hiroyuki Nakamura (産総研), Hideaki Maeda (産総研, 九大総理工, CREST), “Temperature Measurement of Microfluid Using Core/Shell Composite Nanocrystals”, Journal of Chemical Engineering of Japan, 41, 1127-1132(2008).
6. Masato Uehara (産総研), Hiroyuki Nakamura (産総研), Hideaki Maeda (産総研, 九大総理工, CREST), “Preparation of ZnS/CdSe/ZnS Quantum Dot Quantum Well by using a Microfluidic Reactor”, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 9, 577-583 (2009).
7. Yuuichi Orimoto (産総研), Ayumi Toyota (産総研), Takeshi Furuya (産総研), Hiroyuki Nakamura (産総研), Masato Uehara (産総研), Kenichi Yamashita (産総研) and Hideaki Maeda (産総研, 九大総理工, JST-CREST), “Computational Method for Efficient Screening of Metal Precursors for Nanomaterial Syntheses”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 48, 3389-3397 (2009).

8. Masato Uehara (産総研), Zhihu Sun (産総研, 中国科学技術大学), Hiroyuki Oyanagi (産総研, 中国科学技術大学), Kenichi Yamashita (産総研), Astuyuki Fukano (産総研), Hiroyuki Nakamura (産総研), Hideaki Maeda (産総研, 九大総理工, JST-CREST), “In situ extended x-ray absorption fine structure study of initial processes in CdSe nanocrystals formation using a microreactor”, Applied Physics Letters, 94, 063104 (2009).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 0 件)