

## マイクロミキサを用いた再沈法によるキナクリドンナノ結晶の作製

日大生産工(院) ○渡邊慧, 産総研 陶究, 竹林良浩, 依田智, 古屋武  
東北大多元研 笠井均, 日大生産工 日秋俊彦

### 【緒言】

有機ナノ結晶は、バルク体と異なる光学的、電氣的性質を示す。そのため、近年、様々な分野で注目を集めている。このような有機ナノ結晶の作製法として、ビルドアップ法である再沈法<sup>1)</sup>が粒径や結晶構造の制御性の点で有効である。本法は、通常、有機化合物を溶解させた良溶媒の溶液を、多量の貧溶媒中にシリンジで注入することでナノ結晶を作製する。この際、製品の性質を決めるナノ結晶の粒径や構造は、有機化合物の濃度、良溶媒と貧溶媒との体積比、溶液の注入速度、貧溶媒種等により大きく左右される。一方、マイクロミキサは、複数流体の精密急速混合が可能で、混合操作の再現性が極めて高く、均質な材料製造に加えて、ナンバリングアップによる適量生産にも対応可能であるという特長を有する。

本研究では、再沈法にマイクロミキサを導入した新たなナノ結晶連続作製システムを開発した。実際にキナクリドンナノ結晶の作製を行い、結晶構造と粒径の制御性について検討を行ったので結果を報告する。

### 【実験】

図1に本研究で開発した装置を示す。貧溶媒として、水、メタノール(MeOH)、エタノール(EtOH)、アセトン、または MeOH+水、EtOH+水、アセトン+水混合溶媒(25~75 wt%)を用いた。また、良溶媒として、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用い、キナクリドン(QA)の濃度が 2 mM となるよう溶液を調整した。実験では、

ポンプにより貧溶媒および QA 溶液をそれぞれ 40 および 4 cm<sup>3</sup>/min で送液し、流路内径 150 μm の T 型マイクロミキサ内で急速混合し、混合後の溶液を回収した。回収液中の生成物は、孔径 0.1 μm の親水性 PTFE 製メンブレンフィルタを用いて吸引ろ過により固液分離した後、室温で 24 時間以上乾燥させた。

結晶構造の同定は、乾燥後の試料を粉末 X 線回折(XRD)で測定することで行った。また、XRD の結果の確認のため、回収液の吸収スペクトルを分光光度計(UV-Vis)を用いて直接測定した。また、ろ液の吸収スペクトルも測定し、残存している溶解 QA 濃度を定量することで、転化率を算出した。粒径の評価は、動的光散乱(DLS)装置により行った。なお、粒子の凝集抑制のため、分散剤として 0.2 wt% のドデシル硫酸ナトリウム水溶液を回収液 1 g に対して 9 g 添加した。また、DLS の結果を確認するため、一部の試料については TEM 観察も行った。

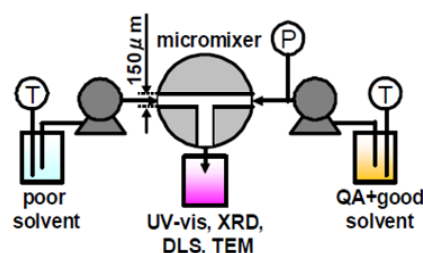


図1. 流通装置の概略図

### 【結果】

図2に MeOH+水系を貧溶媒として用いた場合の XRD 測定結果を示す。図より、低 MeOH

Preparation of Quinacridone Nanocrystals by Reprecipitation Method using a Micromixer

Kei WATANABE,

Kiwamu SUE, Yoshihiro TAKEBAYASHI, Satoshi YODA, Takeshi FURUYA

Hitoshi KASAI and Toshihiko HIAKI

組成条件では準安定相の $\alpha$ 型であるのに対し、MeOH組成が50%以上の条件では安定相の $\beta$ 型となった。この結果は、UV-vis測定により得られた結果と一致した。図3に粒径分布を示す。図より、MeOH組成の増加とともに粒径は増加した。MeOH組成が0%および100%の時の生成物の粒径は、TEM観察の結果、55 nmおよび1.2  $\mu\text{m}$ 程度で、DLSの結果と同程度であった。EtOH+水系およびアセトン+水系においても、貧溶媒組成の増加とともに、結晶構造は $\alpha$ 型から $\beta$ 型に変化し、粒径は増加した。なお、 $\beta$ 型が生成する組成や同一組成における粒径は溶媒によって異なっていた。次に、図4にMeOH, EtOH, アセトンの組成と転化率の関係を示す。図より、いずれの系でも組成が増加するにつれて、転化率は減少した。

#### 【考察】

貧溶媒組成の増加にともなう結晶構造、粒径、転化率の変化について検討するため、実験時の貧溶媒と良溶媒混合後の各種溶液環境におけるQA溶解度を別途測定した。測定した溶解度と転化率、 $\alpha$ 型存在割合、粒径の関係をそれぞれ図5、図6、図7に示す。なお、 $\alpha$ 型の存在割合は、XRDパターン中の重複のない $2\theta = 14^\circ$  ( $\alpha$ 型)および $16^\circ$  ( $\beta$ 型)のピークの強度比( $I_\alpha/(I_\alpha+I_\beta)$ )を用いて算出した。粒径についてはDLS測定での分布が最大となる時の値を用いた。図より、溶解度の増加とともに、転化率および $\alpha$ 型存在割合は減少し、粒径は増加した。また、いずれの図においても、顕著な貧溶媒種の依存性はみられず、溶解度に対して同様な傾向を示した。これは、核発生理論に基づいて、溶解度が低いほど過飽和度が高くなるため、微細な粒子が多量に析出し、さらに急速に粒子生成が進行したため準安定型である $\alpha$ 型が生成したものと考えている。

#### 【結言】

再沈法にマイクロミキサを導入した方法により、平均粒径30 nm程度の $\alpha$ 型キナクリドンナノ結晶を99.7%の高転化率で連続作製することに成功した。また、貧溶媒組成の操作により、結晶型と平均粒径の制御が可能であること、

その組成依存性は貧溶媒種によらず溶解度により整理できることが分かった。

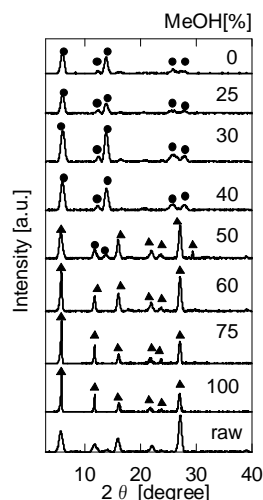


図2. XRDパターン  
(●:  $\alpha$ 型, ▲:  $\beta$ 型)

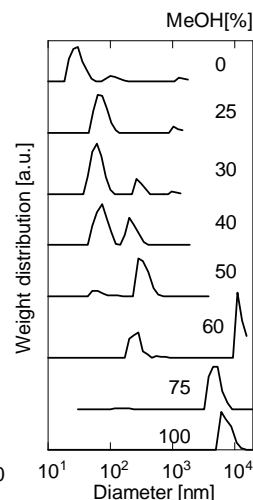


図3. 粒径分布

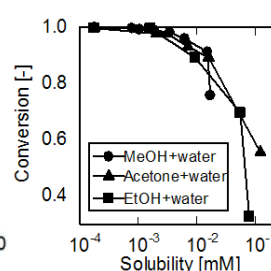
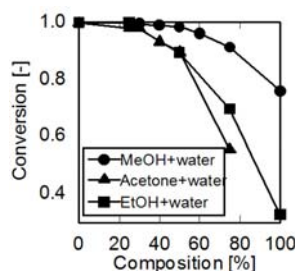


図4. 転化率と貧溶媒組成

図5. 転化率と溶解度

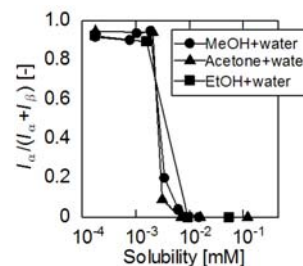


図6.  $\alpha$ 型存在割合と溶解度

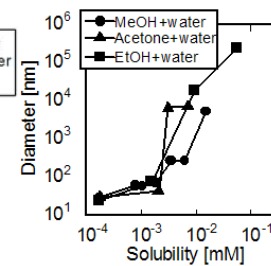


図7. 平均粒径と溶解度

#### 【引用文献】

- 1) H. Kasai, H. S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh, H. Nakanishi, Jpn. J. Appl. Phys. 31, L1132(1992).
- 2) D. S. Filho, C. M. F. Oliveira, J. Mater. Sci., 27, 5101(1992).
- 3) K. Sue, T. Usami, K. Arai, H. Kasai, H. Nakanishi, T. Hiaki, Jpn. J. Appl. Phys., 45, 375(2006).