ソノメカノケミカル法による有機微粒子の作製

加藤隆二¹、古部昭広¹、吉原利忠¹、〇玉城喜章¹.²、村井美紀¹、 村田重夫¹、立矢正典¹(¹產総研、²NEDO)

[序]

均一系における超音波による化学作用の多くはキャビテーション効果による気泡の発生と圧壊 で発生する高温・高圧のホットスポットでの熱分解反応によるものである。固体粒子が共存する 不均一系では、さらにマイクロジェット発生による結晶表面の浸食や、強い流れの発生による粒 子同士の衝突が起こり、メカノケミカルな反応が誘起される。

いままで、均一ベンゼン液体の超音波熱分解反応による、アモルファスカーボン微粒子の生成 [1,2]、フラーレンの生成[3]を確認してきた。そして、不均一系では、ジクロロベンゼンに塩化 亜鉛粒子を混合した系においてカーボンナノチューブが生成することを見いだした[4]。これは、均一液体中で生成したアモルファスカーボン微粒子が固体粒子間の衝突によってアニールされ、結晶性の高い化合物に変換されたものと考えている。

ソノメカノケミカル反応は、炭素系微粒子だけではなく、他にも多くの金属微粒子の作製に応用されてきている。そこで、この手法を有機微結晶の作製に応用することを検討した。具体的には、均一液体に混合した有機結晶を強力超音波によって粉砕・分散する効果について調べた。

[実験法]

水中に有機結晶を入れ、ボルト締めランジュバン型超音波発生器を用いたホーンタイプの強力 超音波発生器 (20kHz) で超音波を照射した。数十分の照射後、遠心分離などで大きな結晶を取り 除くことで着色した液体を得た。数日から数週間は着色が保たれ、徐々に沈殿が形成されて無色 に近づいていった。これは水中に有機微結晶 (コロイド) が生成していると判断した。蛍光分光 法、走査型電子顕微鏡(SEM) 観察、光散乱法による粒度分布測定などにより評価を行った。

[結果]

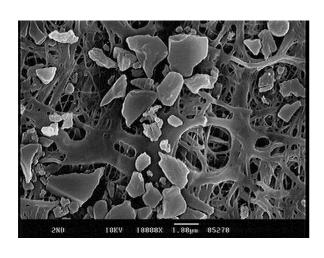


図1に粉砕したペリレン結晶の SEM 像を示す。粒状の物質がペリレンであり、メッシュ上に見えるのはメンブレンフィルターである。もともとは数μm の結晶粒であったので、超音波によってサブμm まで細かく粉砕されていることがわかる。

図1 ペリレン微結晶の SEM 観察像

この手法は、超音波で結晶を破砕することで微粒子を作製するため、どのような結晶にも適用できる利点がある。また、高純度に生成された結晶を用いることで、高純度の微粒子を得ることができる。一方、強力超音波によるメカノケミカルな効果で結晶構造の変換や、結晶表面の改質が起こる可能性がある。そこで結晶多形がある結晶について、照射による変化を調べた。

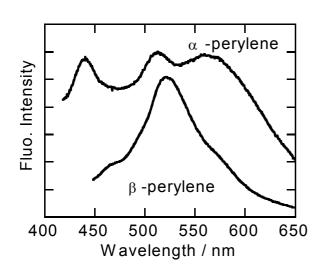


図2 α βペリレン結晶の蛍光スペクトル

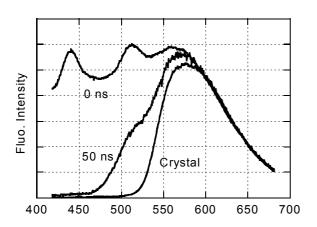


図3 αペリレン結晶の時間分解蛍光スペクトル

多形を保持した微粒子の例として、2量体構造を持つ α 型と単量体構造を持つ β 型の二つの多形を持つペリレン結晶について検討した。結晶構造の違いは蛍光スペクトルに強く反映されるため、蛍光スペクトルの評価を行った。図2に励起直後の蛍光スペクトルの結果を示す。 α 型においては、バルク結晶と同じ長波長側の蛍光スペクトルに加えて、短波長側に強い蛍光の増加が観測された(図3)。これはバルク結晶の蛍光よりも寿命が短く、 α 型結晶の表面に異

なる構造が形成されていることを示している。これはメカノケミカルな効果によるものなのか、結晶表面に特異的な構造が存在するためなのかはっきりしていないが、ともかくバルク結晶と異なる蛍光を示している。一方、β型では粉砕による蛍光スペクトルの大きな変化は見られず、バルク結晶の粉砕のみが起こっているものと考えることができる。

ここで示したように、本手法は簡便な有機微粒子作成法として有用である。すでに アントラセン、フタロシアニン、フラーレ

ンなどいくつかの有機結晶で微粒子化を確認している。現在、混合照射による複合微粒子の調製や、メカノケミカル効果による結晶構造の改質等を試みている。また、物性と粒径の関係を調べるために、単一微粒子の計測をすすめており、原子間力顕微鏡 AFM、走査型近接場光学顕微鏡 SNOM 等による測定を行っている。詳細は当日報告する。

参考文献

- [1] R.Katoh et al. Ultrasonics Sonochemistry 5 (1998) 69.
- [2] 加藤 他 日本化学会誌 (1998) 530.
- [3] R.Katoh et al. Ultrasonics Sonochemistry 5 (1998) 637
- [4] R.Katoh et al. Ultrasonics Sonochemistry 6 (1999) 185.