

Ag ナノ粒子の精密フロー合成を指向した超臨界空間の設計

東京科学大学 物質理工学院応用化学系
織田 耕彦

1. 研究背景と研究目的

Ag ナノ粒子は、高い導電性と易焼結性を併せ持ち、ナノ印刷技術と組み合わせることで、極微配線を可能とするため、超集積電子デバイスを実現するキーマテリアルとして期待されている。一方で、Ag 粒子の緻密なナノ配線を実現するには、均一な粒径を有する Ag ナノ粒子を連続大量生産する合成プロセスの確立が不可欠である。ポリオール法¹⁾、エマルジョン法²⁾は、Ag ナノ粒子を合成する現在主流の手法であるが、環境負荷の大きい有機溶媒を大量使用する点、生産量が少量の回分プロセスである点が Ag ナノ粒子の産業利用を妨げている。

解決策の一つとして、超臨界 CO₂ を利用した「超臨界エマルジョン法」が提案されている³⁾。超臨界 CO₂ + 水 + 界面活性剤系が誘起する微細水滴をナノリアクターとして利用する手法であり、有機溶媒の使用を回避しつつ、ナノ粒子の合成が可能である。また、使用した超臨界 CO₂ を減圧操作のみで取り除くことが可能であるため、合成に必要な種々の化学原料を再利用しつつも、後処理工程を大幅に簡素化できる。しかし、既存の超臨界エマルジョン法は、還元剤を回分注入する方式をとるため、還元剤の濃度ムラが生じやすく、「Ag ナノ粒子の不均一化」という問題を引き起こしている⁴⁾。また、昇圧 → 注入 → 合成 → 減圧という操作を取り、減圧時間が合成時間の数十倍にも及ぶため、長時間の減圧過程で「粒子凝集による粗大化」が容易に生じることも報告されている^{5, 6)}。

これらに対して本研究は、従来の回分注入操作をフロープロセスへと展開する。フロープロセスでは、図 1 に示すように、Ag 前駆体・還元剤・超臨界 CO₂ を、微小空間で逐次的かつ高速に混合することができるため、回分注入操作の問題点であった「還元剤の濃度ムラ」を回避し、「Ag ナノ粒子の不均一化」という課題を克服することが可能である。また、CO₂ の減圧を連続的に行い、減圧に要する時間をゼロにできるため、長時間の減圧過程で生じる「粒子の粗大化」という従来の課題を克服することもできる。更には、回分処理から連続プロセスに展開し、Ag ナノ粒子の生産量を大幅に引き上げることで、Ag ナノ粒子の産業利用を加速度的に推進することも可能である。よって本研究は、既存技術の問題点を克服する「超臨界エマルジョン法」において、Ag ナノ粒子の精密フロー合成プロセスの設計指針を確立することを目的とした。

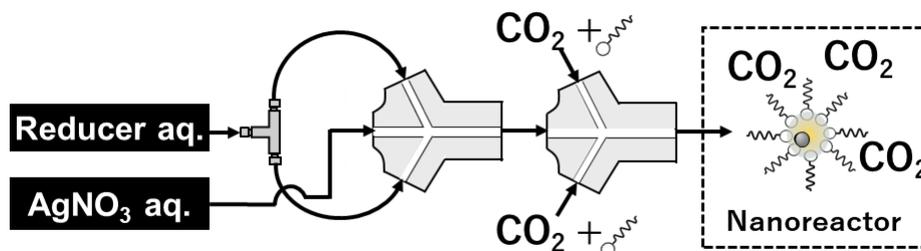


図 1 本研究のコンセプト

2. 研究方法

本研究では、図 2 に示すように、独自の超臨界エマルシヨンプロセスを設計し、Ag ナノ粒子のフロー合成を行った。AgNO₃ と triacetoxyborohydride [NaBH(OAc)₃] を前駆体と還元剤として使用し、Trisodium citrate (TSC) と Bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt Sodium (AOT) を Ag ナノ粒子の表面安定化剤および水/超臨界 CO₂ エマルシヨンの乳化剤として使用した。AgNO₃ aq. (100 mM)・NaBH(OAc)₃ + TSC aq. (NaBH(OAc)₃; 12.5~125 mM, TSC; 50 mM), AOT/EtOH (AOT; 28~222 mM)・scCO₂ はそれぞれ HPLC ポンプで送液した。まず、AOT/EtOH 溶液と scCO₂ を混合することで、均一な超臨界相を形成させた。また、AgNO₃ と NaBH(OAc)₃ を 1 段目の旋回流ミキサーで混合することで、Ag ナノ粒子の形成反応を開始させた。この時、w/scCO₂ エマルシオン内での Ag ナノ粒子形成を実現するために、1 段目の直後 (長さ: 4.0 cm, 滞留時間: 4.0 s) に 2 段目の旋回流ミキサーを設置し、先に述べた超臨界相と反応水溶液を迅速混合した。エマルシオンの形成可否と安定性は、別ラインの可視セルを用いて確認した。合成条件は、温度 40°C、滞留時間 1.5 min、圧力 0.1~30.0 MPa とした。なお、基準合成条件として、還元剤の濃度を 50 mM、AOT の濃度を 111 mM、CO₂ 圧力を 20.0 MPa とした。反応後、得られた懸濁水溶液は直ちに氷浴で冷却し、反応を停止させた。回収物はアセトンで洗浄し、真空チャンバーで 24h 乾燥することで、Ag ナノ粒子を得た。

比較検討として、scCO₂ を用いない回分合成・フロー合成も行った。回分合成では、AgNO₃ aq. と NaBH(OAc)₃ + TSC aq. を回分容器内で攪拌混合することで、Ag ナノ粒子を合成した。フロー合成では、AgNO₃ aq. と NaBH(OAc)₃ + TSC aq. を旋回流混合ミキサー内で連続的に混合することで、Ag ナノ粒子を合成した。温度・濃度・反応時間等の諸条件は、超臨界エマルシオン合成の基準条件と同様である。

Ag ナノ粒子の収率は、回収物重量を Ag ナノ粒子の最大生成重量で割ることで算出した。粒子は透過型電子顕微鏡 (TEM)・TEM 電子回折 (TEM-ED)・熱重量分析 (TG)・フーリエ変換赤外分光計 (FT-IR) を用いて評価した。また、Ag ナノ粒子の水中分散サイズとゼータ電位は、動的光散乱 (DLS) 法および電気泳動法を使用して評価した。

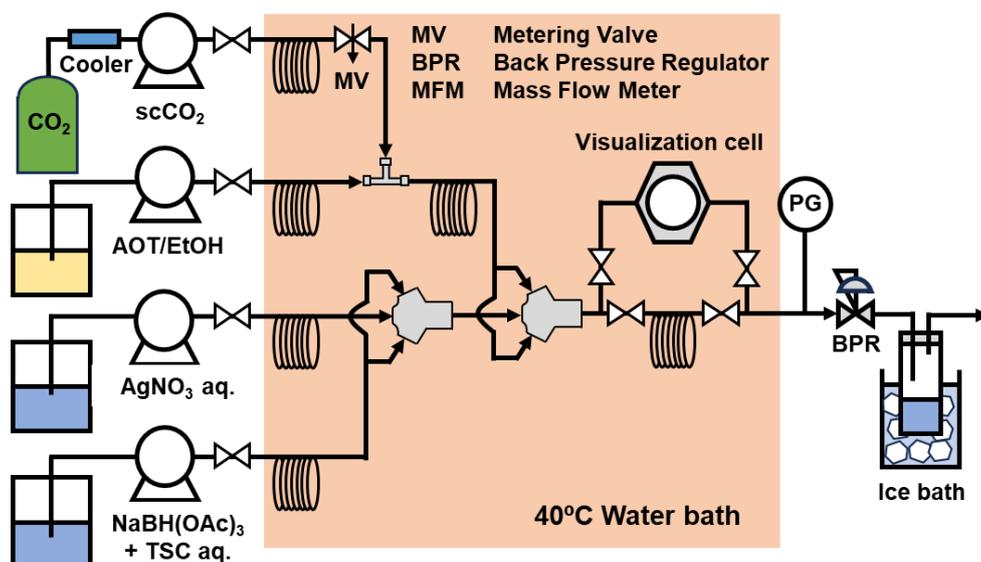


図 2 超臨界エマルシヨンプロープロセスの概略図

3. 結果と考察

3.1 超臨界エマルションフロー合成における相挙動

図 3 に、高圧可視セルにおける供給流体の相状態を示す。図 3a–e は CO₂ 圧力 20.0 MPa における各段階の相状態を表し、図 3f–i は最終的な相状態の圧力依存性を示す。AOT/EtOH 溶液と scCO₂ を混合すると、透明な超臨界相が形成し（図 3a）、AOT が同条件で scCO₂ に完全に溶解することを示している。また、この超臨界相と水を混合すると、懸濁流体が発生し（図 3b）、懸濁流体が可視セル全体に広がり（図 3c）、セル全体を満たした（図 3d）。これらの結果は、w/scCO₂ エマルションが形成していることを示している。また、入口と出口のバルブが閉じた後、エマルション相の濁度は 15 min の間変化しなかった（図 3e）。この結果は、w/scCO₂ エマルションが 15 min 以上安定した状態を維持できることを示しており、これは反応時間 1.5 min よりも長い値である。従って、本研究の反応時間 1.5 min において、w/scCO₂ エマルションの崩壊は有意に生じないと考えられる。ここで、圧力依存性に焦点を当てると、CO₂ 臨界圧力の 7.8 MPa 未満ではエマルション相を観察できなかった（図 3f と図 3g）、一方、臨界圧力以上では、エマルションの形成が確認された（図 3h と図 3i）。CO₂ ガスは、0.1~6.5 MPa で 1.7~171 kg m⁻³ と気体に近い密度を持つ一方で、scCO₂ は 10.0~20.0 MPa で 629~840 kg m⁻³ と液体に近い密度を持つ。従って、CO₂ ガスは EtOH と AOT を溶解できず、w/CO₂ エマルションを形成できない。対して、scCO₂ は 10.0 MPa 以上で EtOH と AOT を溶解できる。また、w/scCO₂ エマルションの分散媒体である scCO₂ の密度が上昇すると、AOT の疎水部分を溶媒和する能力は向上し、エマルションの安定性が增大する。したがって、scCO₂ の高い溶解度および高い溶媒和力が、均一かつ安定した w/scCO₂ エマルションの形成に必要であると結論づけられた。

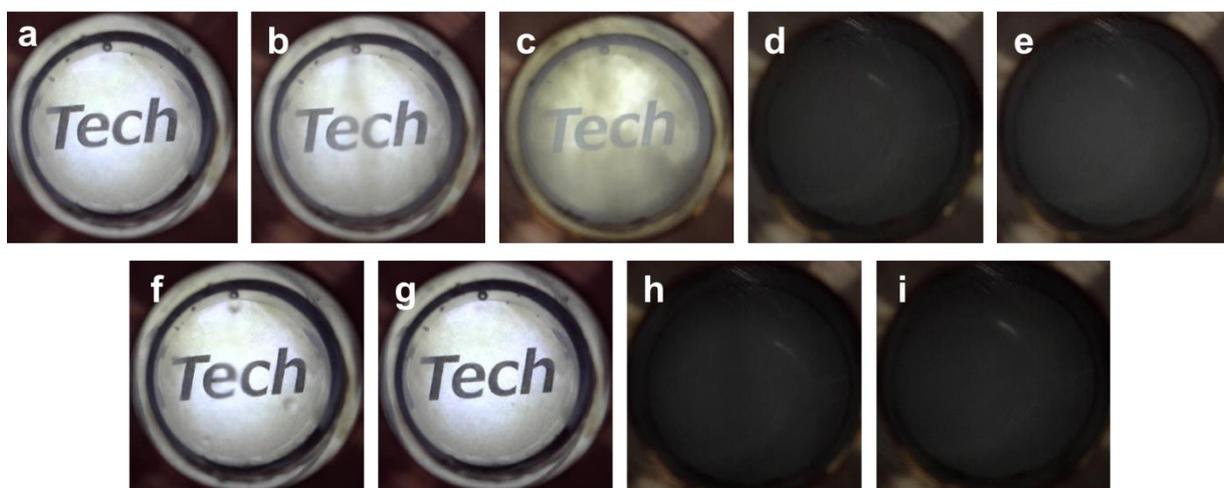


図 3 高圧可視化セルにおける供給流体の相状態

(a–e) CO₂ 圧力 20.0 MPa における各段階の相状態。(a) AOT/EtOH 溶液と scCO₂ の混合後、(b) 超臨界相と水の混合後—初期、(c) 超臨界相と水の混合後—中期、(d) 超臨界相と水の混合後—後期、(e) 超臨界相と水の混合後—入口出口バルブを閉じて 15 min 後。

(f–i) 最終的な相状態、(f) 0.1 MPa、(g) 6.5 MPa、(h) 10.0 MPa、(i) 15.0 MPa。

3.2 Ag ナノ粒子合成における従来法と超臨界エマルジョン法の比較

本研究では、還元剤濃度が合成粒子の結晶構造に与える影響を検討した。その結果、いずれの条件においても、Ag 単相が得られていることが TEM-ED 解析と HR-TEM 解析から明らかになった。そこで、還元剤の基準濃度 50 mM において、従来手法（回分 or フロー）と本手法（超臨界エマルジョンフロー法）の比較を行った。従来法と超臨界エマルジョン法で得られた結果の比較を図 4 に示す。従来の回分法で得られた粒子は著しく凝集しており、一次粒径の算出も困難であった（図 4a），一方で、フロー法および超臨界エマルジョン法では、比較的粒子凝集が緩和されていた（図 4b および 4c）。この時、平均サイズと標準偏差は、フロー法で 21.1 ± 9.9 nm，超臨界エマルジョン法で 7.6 ± 4.2 nm であり，超臨界エマルジョン法の方が粒径・粒径分布が小さい結果となった（図 4d および 4e）。この結果は，w/scCO₂ エマルジョンが一次粒子の凝集および成長を効果的に抑制できることを示している。さらに，超臨界エマルジョン法は，フロー法よりも顕著に高い Ag ナノ粒子収率を示した（図 4f）。フロー合成では，Ag ナノ粒子の不均一核生成と Ag ナノ粒子の蓄積が，流路の内壁で発生しうる。この現象は粒子収率を容易に低下させ，閉塞による連続運転の困難を引き起こすことが知られている⁷⁾。これに対して，超臨界エマルジョン法では収率が大幅に向上した。従って，エマルジョン内の水滴がナノリアクターとして Ag⁺を閉じ込め，流路内壁での不均一核生成と Ag ナノ粒子の蓄積を防いだと考えられる。よって，w/scCO₂ エマルジョン内の水滴は，ナノリアクターとして機能し，Ag ナノ粒子の凝集・結晶成長を抑制できるだけでなく，流路内での Ag ナノ粒子の蓄積も抑止できると考えられる。このような w/scCO₂ エマルジョンの有用性は，次節の結果からも裏付けられている。

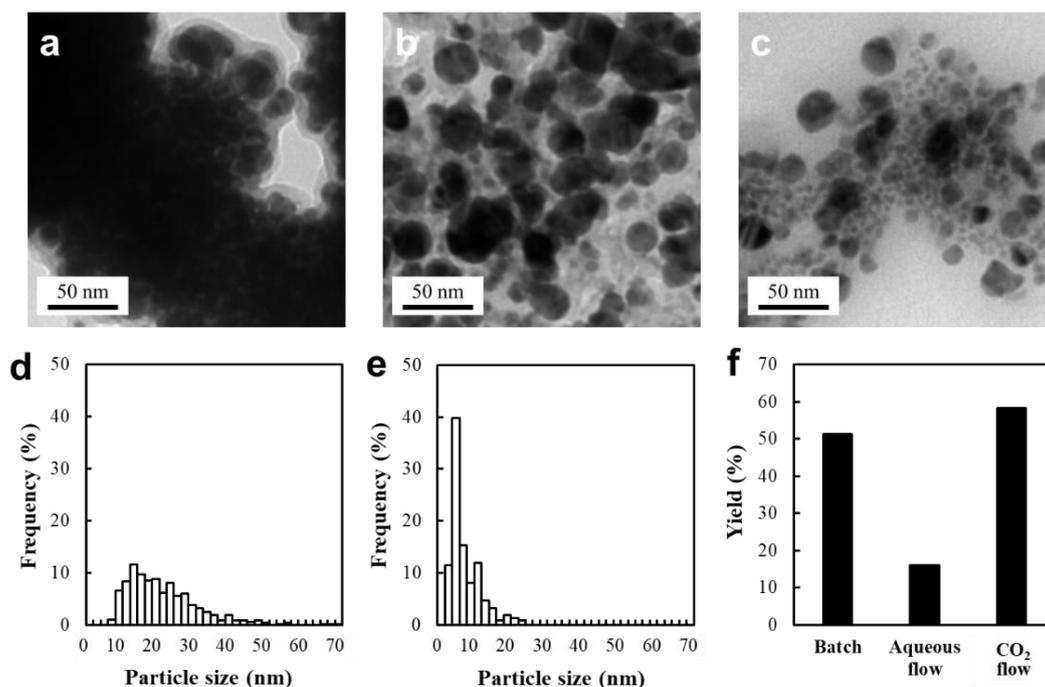


図 4 各手法で合成した粒子の TEM 画像・サイズ分布図・収率。

(a) 回分法，(b) フロー法，(c) 超臨界エマルジョンフロー法。

(d) フロー法，(e) 超臨界エマルジョンフロー法。(f) 各手法での粒子収率。

3.3 超臨界エマルション法における合成パラメータの影響

図 5 に、還元剤濃度・AOT 濃度・CO₂ 圧力が Ag ナノ粒子の平均サイズ・収率に与える影響を示す。還元剤濃度は、Ag ナノ粒子のサイズ・収率に顕著な影響を与えなかった。一方で、AOT 濃度・CO₂ 圧力が増大すると、平均径・粒径分布は顕著に減少し、粒子収率は顕著に増大する傾向であった。水-scCO₂ 間の界面張力(界面自由エネルギー)は、w/scCO₂ エマルションの安定性と同エマルション中の水滴サイズを制御する上で、キー物性である。一般に、界面活性剤である AOT の濃度が増大することで、界面張力は減少する。また、分散媒である CO₂ の圧力が増大すると、密度並びに溶媒力が増大し、界面張力が減少する。したがって、AOT 濃度と CO₂ 圧力が増大し、界面張力が減少することで、より安定な w/scCO₂ エマルションが形成し、エマルション中の微細水滴サイズも減少したと考えられる。本手法では、微細水滴がナノリアクターとなるため、微細水滴の安定性向上とサイズ減少が Ag ナノ粒子の凝集抑制・成長抑制に寄与し、平均径・粒径分布の減少に繋がったと考えられる。また、前節で述べた「微細水滴中への Ag⁺閉じ込め効果」も同様に高まることで、粒子収率が向上したと考えられる。従って、scCO₂ エマルションプロセスにおける CO₂ 圧力・AOT 濃度を変更することで、サイズ制御が可能であり、高い CO₂ 圧力・AOT 濃度は、より小さな Ag ナノ粒子の高収率合成を可能とすると結論づけられた。

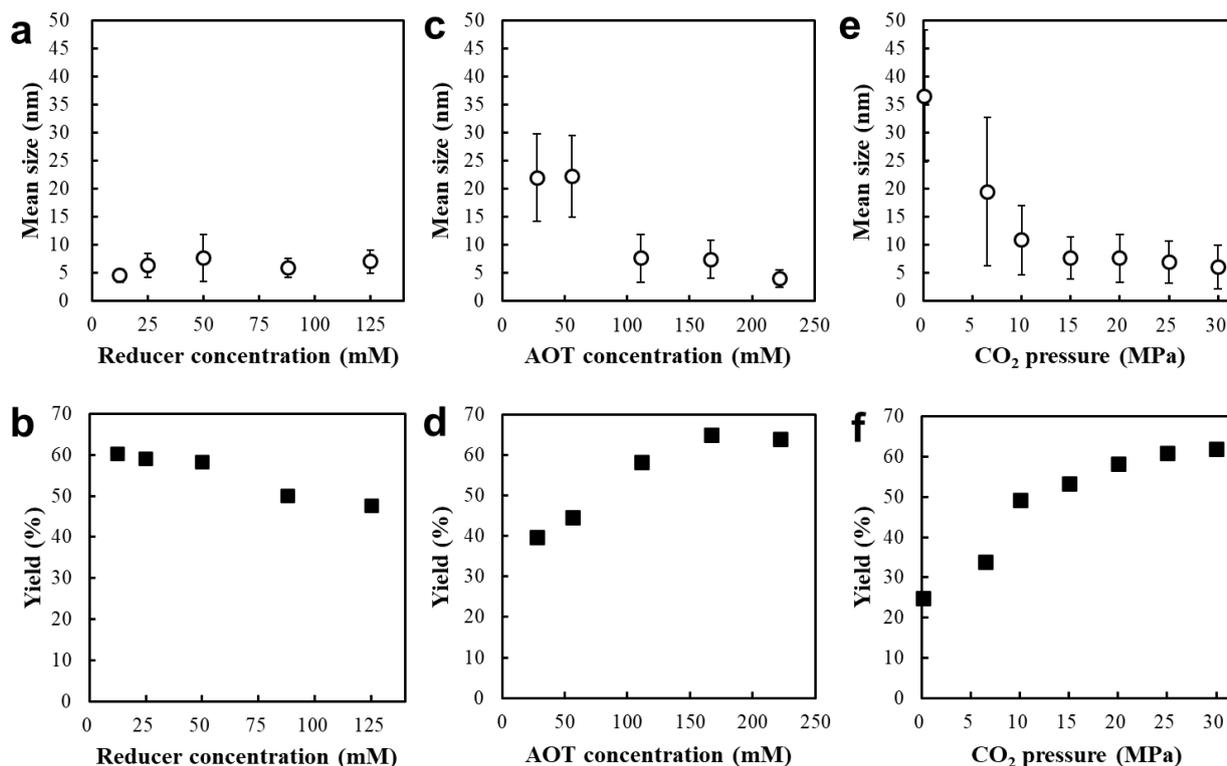


図 5 還元剤濃度・AOT 濃度・CO₂ 圧力が Ag ナノ粒子のサイズ・収率に与える影響。

(a, b) 基準条件における還元剤濃度の影響。(c, d) 基準条件における AOT 濃度の影響。(e, f) 基準条件における CO₂ 圧力の影響。

エラーバー：粒径の標準偏差。

3.4 Ag ナノ粒子のキャラクタリゼーション

基準条件の超臨界エマルションフロー法で合成した Ag ナノ粒子に対して、FT-IR 分析と TG 分析を適用し、その表面状態を評価した。FT-IR スペクトル (図 6a) では、 1384 cm^{-1} と 1531 cm^{-1} にバンドがあり、それぞれ TSC 中のカルボキシレート基 ($-\text{COO}^-$) の対称伸縮振動と非対称伸縮振動に割り当てられた⁸⁾。しかし、通常 1730 cm^{-1} に見られるカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) のバンドは見られなかった⁹⁾。これらの結果は、クエン酸の $-\text{COO}^-$ 基が、共有結合またはイオン結合を介して Ag ナノ粒子表面に結合していることを示唆している。また、TG 結果は、 $130\sim 180^\circ\text{C}$ の間に鋭い重量減少を示した (図 6b)。同温度域は、Ag ナノ粒子表面に吸着したクエン酸イオンの脱離温度・沸点に相当している¹⁰⁾。通常共有結合の場合は、沸点を超える温度で熱分解によって除去されるため¹¹⁾、揮発による鋭い重量減少は、表面結合がイオン結合であることをサポートする結果である。

また、分散試験 (図 6c) において、合成 Ag ナノ粒子はヘキサン中で沈殿し、エタノール中で懸濁液を形成し、水中で透明分散液を形成した。これらの結果は、Ag ナノ粒子の表面が親水性であることを示している。また、水分散液は単峰性の粒径分布 (図 6d) と高いゼータ電位 -54 mV (図 6e) を示した。以上の結果は、クエン酸イオンが Ag ナノ粒子表面を良好に修飾しており、図 6f に示すように、カルボキシレートイオンが水に露出することで、優れた水分散性が発現していることを示唆している。このように、本研究で得られたクエン酸修飾 Ag ナノ粒子は、均一なサイズ分布と高いゼータ電位を持つ Ag ナノ分散液の作成を可能とする。また、得られた Ag 分散液はパターンニング・薄膜形成・コーティングなどへと応用できる。従って、本研究で得られた Ag ナノ粒子は、微細な電気配線・透明導電膜・抗菌スプレーといった実利用にも応用可能である。

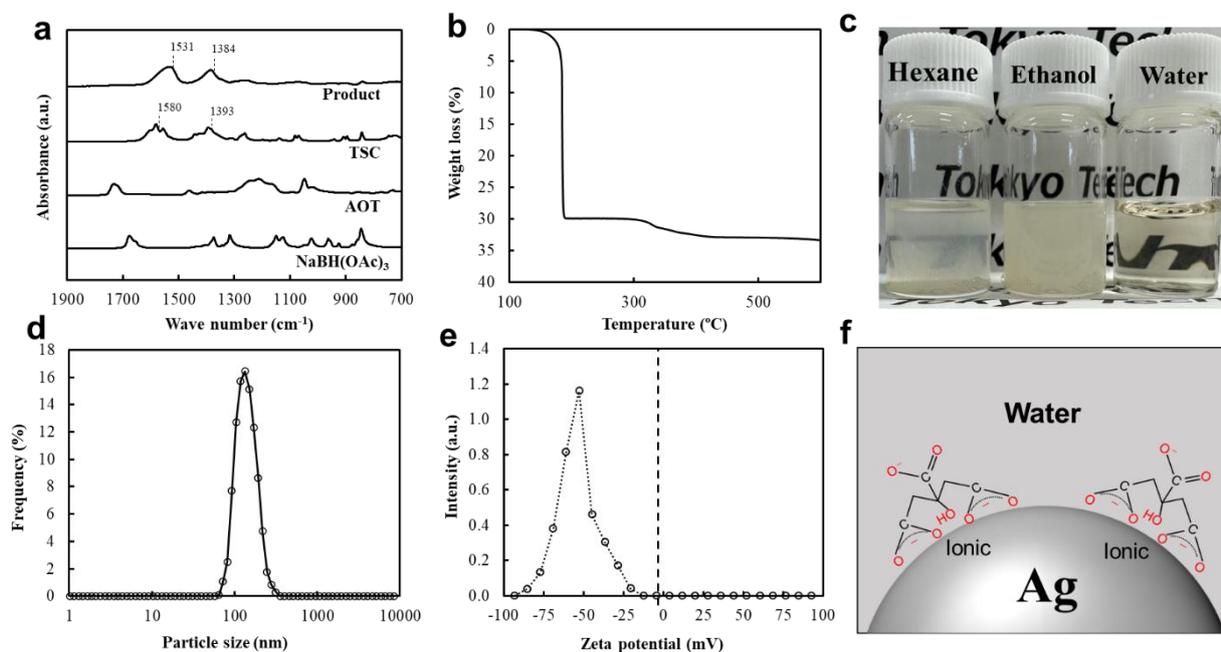


図 6 Ag ナノ粒子のキャラクタリゼーション結果

(a) FT-IR, (b) TG, (c) 分散結果. (d) 水分散液の DLS 結果, (e) 水分散液中の Ag ナノ粒子のゼータ電位. (f) 水分散液における Ag ナノ粒子の表面概略図

4. 研究成果

・ 学術論文発表（査読有り）

1. Purin Puprompan, Thossaporn Wijakmatee, Yusuke Shimoyama, **Yasuhiko Orita*** “Flow synthesis of silver nanoparticles using water in supercritical CO₂ emulsion” *Journal of CO₂ utilization*, 83 (2024) 102776.

・ 国際学会発表（査読有り）

1. Purin Puprompan, Thossaporn Wijakmatee, **Yasuhiko Orita**, Yusuke Shimoyama “Electrostatic-stabilized silver nanoparticles synthesized in supercritical CO₂ emulsion system in optimized microfluidic process” *The 10th international symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation*, PP17, Koriyama, Japan, 2024. (Poster)

・ 国内学会発表（査読無し）

1. Puprompan Purin, Wijakmatee Thossaporn, 下山裕介, **織田 耕彦**, 超臨界 CO₂ エマルションを用いた銀ナノ粒子の連続合成のためのマイクロフローシステムの最適化, 化学工学会第 55 回秋季大会, Q117, 北海道, 2024. (口頭発表)
2. Puprompan Purin, Wijakmatee Thossaporn, **織田 耕彦**, 下山 裕介, 超臨界フロープロセスにおける Ag ナノ粒子の合成と操作因子の検討, 化学工学会山形大会 2023, C213, 山形, 2023. (口頭発表)

5. まとめ

本研究では、w/scCO₂ エマルションを利用した Ag ナノ粒子のフロー合成プロセスの構築を目的として、既存手法との比較と合成パラメーターの検討を行った。その結果、w/scCO₂ エマルション中の水滴を利用することで、Ag ナノ粒子の凝集・成長・流路内蓄積を効果的に抑止し、従来法と比べ高いサイズ制御性・高い粒子収率を実現可能であることを実証した。また、CO₂ 圧力と AOT 濃度を操作することで、粒径・粒径分布・粒子収率の制御にも成功した。更には、合成 Ag ナノ粒子表面をクエン酸で修飾することで、透明 Ag ナノ分散液の作製が可能であり、種々の実利用への展開も可能であることを示した。以上の結果は、本研究で開発した超臨界エマルションフロー法が、微細な Ag ナノ粒子を合成する有望な手法になり得ることを示唆している。今後は生産性向上と応用利用も視野に入れ、研究成果を更に発展させていく所存である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) S. Zeroual, P. Estellé, D. Cabaleiro, B. Vigolo, M. Emo, W. Halim, S. Ouaskit, Ethylene glycol based silver nanoparticles synthesized by polyol process: characterization and thermophysical profile, *J. Mol. Liq.* 310 (2020) 113229.

- 2) R. Razavi, M. Amiri, H.A. Alshamsi, T. Eslaminejad, M. Salavati-Niasari, Green synthesis of Ag nanoparticles in oil-in-water nano-emulsion and evaluation of their antibacterial and cytotoxic properties as well as molecular docking, *Arab. J. Chem.* *14* (2021) 103323.
- 3) A., F. Carlos, C.M. Wai, Continuous tuning of silver nanoparticle size in a water-in-supercritical carbon dioxide microemulsion, *Small* *2* (2006) 1266–1269.
- 4) J. Liu, P. Raveendran, Z. Shervani, Y. Ikushima, Y. Hakuta, Synthesis of Ag and AgI quantum dots in AOT-stabilized water-in-CO₂ microemulsions, *Chem. Eur. J.* *11* (2005) 1854–1860.
- 5) L. Lu, X. An, Silver nanoparticles synthesis using H₂ as reducing agent in toluene-supercritical CO₂ microemulsion, *J. Supercrit. Fluids* *99* (2015) 29–37.
- 6) M. Ji, X. Chen, C.M. Wai, J.L. Fulton, Synthesizing and dispersing silver nanoparticles in a water-in- supercritical carbon dioxide microemulsion, *J. Am. Chem. Soc.* *121* (1999) 2631–2632.
- 7) S. Kawasaki, K. Sue, R. Ookawara, Y. Wakashima, A. Suzuki, Development of novel micro swirl mixer for producing fine metal oxide nanoparticles by continuous supercritical hydrothermal method, *59* (2010) 557–562.
- 8) P. Wulandari, T. Nagahiro, N. Fukada, Y. Kimura, M. Niwano, K. Tamada, Characterization of citrates on gold and silver nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* *438* (2015) 244–248.
- 9) B. Behdadfar, A. Kermanpur, H. Sadeghi-Aliabadi, M.D.P. Morales, M. Mozaffari, Synthesis of high intrinsic loss power aqueous ferrofluids of iron oxide nanoparticles by citric acid-assisted hydrothermal-reduction route, *J. Solid State Chem.* *187* (2012) 20–26.
- 10) M. Li, Y. Xiao, Z. Zhang, J. Yu, Bimodal sintered silver nanoparticle paste with ultrahigh thermal conductivity and shear strength for high temperature thermal interface material applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* *7* (2015) 9157–9168.
- 11) Y. Orita, K. Kariya, T. Wijkamtee, Y. Shimoyama, Synthesis of surface-modified iron oxide nanocrystals using supercritical carbon dioxide as the reaction field, *RSC Adv.* *12* (2022) 7990–7995.