強制薄膜式リアクターによる銅フタロシアニンナノ粒子の作製

本田大介^{*,**,*†}・小林加永子^{*}・数本 優^{*}・前川昌輝^{*,**}・張 曉峰^{*}
緒方嘉貴^{*}・榎村真一^{*}・酒井秀樹^{*,**,*}・阿部正彦^{*,**,*}

(2009年4月22日受付；2009年5月26日受理)

要 旨

強制薄膜式リアクターを用いて粒子径が数～10 nmの銅フタロシアニンナノ粒子を作製した。手法は、銅フタロシアニンを濃硫酸に溶解し、純水に希釈することで銅フタロシアニンを析出させるアシッドペースティング法を用いた。得られた銅フタロシアニンナノ粒子は、従来の報告のとおりアシッドペースティング法にて得られる α 型の結晶型であったが、紫外－可視領域における光学特性として、従来の銅フタロシアニンには認められない透過、吸収特性をもつことを見いだした。

1. 緒 論

一般的な有機顔料である銅フタロシアニン (Cu-Pc と略記) は、オフセットインキ、スクリーンインキ、UV インキ、フレキソインキなどの印刷インキや、自動車用や建築用などの塗料、ディスプレイのカラーフィルターなどに用いられている。生産量が多く、工業的に重要な顔料である。図-1 に示される分子構造をもち、合成後の粗製フタロシアニン (フタロシアニンド) は着色力も低く色相も不鮮明であるため、そのままでは顔料として使用できない。アシッドペースティング法、アシッドスラリー法、ドライミリング法、溶剤法などと呼ばれる顔料化工程を経て使用される。Cu-Pc は、顔料化工程の方法や用いる溶媒の種類などによって、結晶型が変化し、 α 型、 β 型、 ϵ 型、 σ 型、 π 型、 χ 型など、多くの結晶多型を示すことが知られている¹⁻³⁾。これらの結晶型により、透過、吸収スペクトルが異なることが報告されており、その色特性により、使用用

途が決定されている^{4,6)}。顔料の色調や隠ぺい力 (透明性)、着色力など、色材的な特性は色素分子の種類だけではなく、粒子径にも大きく左右される。そのため、粒子径が100 nm 以下であるナノ粒子の作製に近年注目が集まっている⁷⁾。したがって、生産量や、エネルギーコストなどの問題を解決でき、実生産に適応できるナノ粒子の製造方法、とくに有機顔料のナノ粒子を生産する技術の確立が切望されている。

本報では、われわれが新しく開発した強制薄膜式リアクターを用いて、Cu-Pc ナノ粒子を作製した。作製したCu-Pc ナノ粒子は、透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、粒度分布計、粉末X線結晶構造解析 (XRD)、赤外吸収スペクトル (IR)、示差熱重量同時測定 (TG/DTA) および紫外可視スペクトル (UV-vis) によって解析した。

2. 実験装置および実験方法

Cu-Pc を濃硫酸に溶解し、純水で希釈することによってCu-Pc 粒子を析出させるアシッドペースティング法は粗顔料の精製方法として一般的であり、また α 型のCu-Pc を製造する方法として知られている。本実験では、アシッドペースティング法を、2枚のディスク間に形成される強制薄膜流体中で、混合・攪拌・反応・晶析を行う装置 (強制薄膜式リアクター) を用いて行った。作製したCu-Pc 粒子の形状確認と粒子径測定は電子顕微鏡 (透過型および走査型) および粒度分布計にて確認した。作製したCu-Pc 粒子の乾燥粉体を作製し、X線回折測定にて結晶型を、赤外吸収スペクトル測定にて分子構造を、示差熱重量同時測定 (TG/DTA) にて熱的挙動を確認した。また、水系分散液を作製し、紫外－可視領域における透過・吸収特性を確認した。

2.1 実験装置

Cu-Pc ナノ粒子の作製に用いた強制薄膜式リアクター (forced thin film reactor, FTFR と略記。商品名: ULREA, エム・テック製) の概念図を図-2 に示す。その反応部は対向する上下

Fig. 1 Molecular structure of copper phthalocyanine.

*エム・テック株式会社
大阪府和泉市テクノステージ2-2-16 (〒594-1144)

**東京理科大学大学院理工学研究科
千葉県野田市山崎2641 (〒278-8510)

***東京理科大学総合科学研究機構
千葉県野田市山崎2641 (〒278-8510)

†Corresponding Author, E-mail: honda@m-technique.co.jp

Fig. 2 Sketch of forced thin film reactor (FTFR).

2枚のリング状ディスクで構成されている。下側のディスクは回転し、上側のディスクは回転方向に固定、軸方向に可動のフローティング構造が施されておりかつ下側ディスク方向への背圧力を付加できる。2枚のディスク面間に、ディスク内側から送液圧力を制御された流体Aを流すことで、ディスク間に流体Aの強制薄膜が形成される。上記機構によって、ディスク間に数マイクロメートルオーダーの流路が安定的に形成される。流体Aの強制薄膜流体は回転ディスクにより攪拌されており、同時に、ディスク内側から外側に吐出される。連続的に流体Aをディスク間に導入しながら、流体Aを導入した流路とは別の流路から、流体Bをディスク間に直接導入する。流体Aと流体Bはこの数マイクロメートルオーダーのディスク間の流路内で混合・攪拌され、反応および晶析が行われる。また、回転ディスクにより発生したせん断速度場は、攪拌効果および自己排出機能があり、static型のマイクロリアクターの閉塞問題⁸⁾を解決している。

2.2 試薬

原料のCu-Pcは、 β 型Cu-Pc（商品名：PV FAST BLUE BG、クラリアントジャパン製）を用いた。Cu-Pcを溶解するための濃硫酸は、キシダ化学製の98%濃硫酸（試薬特級）を用いた。ナノ粒子を分散するための界面活性剤は、関東化学製のドデシル硫酸ナトリウム（試薬一級、SDSと略記）を用いた。pH調整に用いた水酸化ナトリウム水溶液は、関東化学製の水酸化ナトリウム（試薬特級）を純水に溶解して作製した。

2.3 Cu-Pcナノ粒子の晶析方法

Cu-Pcを濃硫酸に溶解したCu-Pc濃硫酸溶液を作製した。FTFRの回転ディスクの回転を開始し、流体Aとして純水を送液温度20℃で送液しながら、流体BとしてCu-Pc濃硫酸溶液をディスク間に直接投入した。ディスク間にてCu-Pc濃硫酸溶液が純水により希釈されCu-Pcナノ粒子が析出し、Cu-Pcナノ粒子の希硫酸水分散液としてディスク間より吐出された。吐出されたCu-Pcナノ粒子の希硫酸水分散液のpHは0.81であった。3 mol/L水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを7.01に調整し、25℃恒温室にて22時間静置した。

2.4 Cu-Pcナノ粒子の洗浄方法

静置した分散液において、Cu-Pcナノ粒子が凝集・沈降していることを確認した。沈降したCu-Pcナノ粒子は、真空アスピレーターを使用し、濾布（目開き10 μm ）を用いて濾集し、純

水で洗浄することでCu-Pcナノ粒子ペーストを得た。

2.5 Cu-Pc分散液および乾燥粉体の作製

SDSを純水に溶解し、SDS水溶液を作製した。洗浄後に得られたCu-Pcナノ粒子ペーストの一部をSDS水溶液に投入してCu-Pc水分散液を作製した。Cu-Pc水分散液の処方、Cu-Pc固形分濃度1 wt%、SDS濃度0.1 wt%である。作製したCu-Pc水分散液を回転式乳化分散機（商品名：クレアミックス、エム・テクニク製）にて分散処理した。分散処理は、1 LのCu-Pc水分散液を回転数20000 rpmにて30 min行った。分散液の作製に使用しなかったCu-Pcナノ粒子ペーストは、60℃・0.1 MPaGの条件で23時間真空乾燥して乾燥粉体を得た。

2.6 比較実験

比較実験として、バッチ法にてCu-Pc粒子を作製した。今回利用したバッチ法は、ビーカーとマグネティックスターラーを用いて純水を攪拌しながら、Cu-Pc濃硫酸溶液を滴下してCu-Pc粒子を析出させる方法である。Cu-Pc粒子の洗浄および乾燥方法は、FTFRを用いた実験と同条件で行った。

2.7 測定

Cu-Pcナノ粒子分散液の粒度分布測定には、日機装製の動的分散方式粒度分布測定装置マイクロトラックUPA-150を使用した。粒度分布の測定条件は、粒子屈折率1.51、粒子比重1.0、測定溶媒が純水、測定時間3 minである。分散液のスペクトル測定には、島津製作所製の紫外可視分光光度計UV-2450を使用した。スペクトルの測定条件は、石英セルを使用し、サンプリングレート0.2 nm、測定速度が低速である。粒子の形状観察には、透過型電子顕微鏡HF-2000（TEM、日立製作所製）と走査型電子顕微鏡S-4800（SEM、日立ハイテクノロジーズ製）を使用した。粉体の結晶型の同定には、粉末X線回折測定装置X'Pert PRO MPD（スペクトリスPANalytical事業部製）を使用した。測定条件は、Cu対陰極、管電圧45 kV、管電流40 mA、走査速度1.6°/minである。示差熱重量同時測定（TG/DTA）には、TG/DTA6300（セイコーインスツル製）を用いた。測定条件は、アルミナ粉末をリファレンスに用いて、昇温速度20℃/minである。赤外吸収スペクトル（FT-IR）の測定は、FT/IR-4100 type A（日本分光製）を用いて測定した。測定条件は、ATR法を用い、分解能4.0 cm^{-1} 、積算回数、16回である。

以上のすべての測定は、同じ対象物について3回行った測定結果の平均値を用いて論ずる。

3. 結果および考察

3.1 Cu-Pcナノ粒子の顕微鏡観察および粒度分布

図-3および図-4には、FTFRによって作製されたCu-Pcナノ粒子と、バッチ法にて作製したCu-Pc粒子について走査型電子顕微鏡（SEM）写真と粒度分布を示す。図-5には、FTFRによって作製されたCu-Pcナノ粒子の透過型電子顕微鏡（TEM）写真を示す。バッチ法で作製した粒子は、粒子径として広い分布の棒状粒子であるのに対し、FTFRを用いて作製した粒子は粒子径10 nm程度の球状粒子であることがわかった。

3.2 Cu-Pcナノ粒子の結晶型

図-6にはCu-Pcナノ粒子のX線回折測定結果を示す。FTFRで作製したCu-Pcナノ粒子のX線回折パターンは、バッチ法に

Fig. 3 SEM photographs of the Cu-Pc manufactured by (a) FTFR and (b) batch method.

Fig. 4 Comparison of the particle size distribution of Cu-Pc manufactured by FTFR and batch method.

Fig. 5 TEM image of the Cu-Pc manufactured by FTFR.

て作製したCu-Pc粒子と同様の位置に回折ピークをもつ。これよりFTFRで作製したCu-Pcナノ粒子が α 型の結晶型であることがわかった。また、FTFRで作製したCu-Pcナノ粒子の回折ピークは、バッチ法にて作製したCu-Pc粒子の回折ピークに比べて

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of Cu-Pc manufactured by FTFR and batch method.

Fig. 7 IR spectra of Cu-Pc manufactured by FTFR and batch method.

ブロード化していた。これは、粒子径が小さくなることによって、ピークの半価幅が広がったことによるものと考えられる。

3.3 Cu-Pcナノ粒子分散液の赤外吸収スペクトル

図-7にCu-Pcナノ粒子の指紋領域における赤外吸収スペクトルを示す。振動遷移に帰属される吸収データを表-1に示す。FTFRで作製したCu-Pcナノ粒子とバッチ法にて作製したCu-Pc粒子について、ともにフタロシアニン骨格の振動に起因されるピーク（約1117～1118, 1089, 1066, 941～943, 863～864, 717 cm⁻¹）が確認された。その他のピークもこれまでの報告³⁾

Table 1 IR spectral data of Cu-Pc manufactured by FTFR and batch method.

FTFR	717	752	770	801	864	899	943
Batch	717	752	770	801	863	899	941

FTFR	1000	1066	1089	1117	1164	1285
Batch	1000	1066	1089	1118	1164	1285

(unit : cm⁻¹)

Fig. 8 TG-DTA analysis of Cu-Pc manufactured by FTFR and batch method.

と一致するものであり、銅フタロシアニンの分子構造に変化がないことがわかった。

3.4 Cu-Pc ナノ粒子分散液の熱分析

図-8に示すTG/DTAの結果によって、FTFRで作製したCu-Pcとバッチ法で作製したCu-Pcは、ともに510～530℃付近で分解が開始した。FTFRで作製したCu-Pcナノ粒子とバッチ法で作製したCu-Pc粒子には、熱分析結果に相違がないことがわかった。

3.5 Cu-Pc ナノ粒子分散液の透過スペクトル

波長領域350～800 nmにおける、Cu-Pc粒子の0.0050%水分分散液の透過スペクトルを、図-9および表-2に示す。 α 、 β 、 ϵ 型のCu-Pcの透過スペクトルと比較して、FTFRで作製したCu-Pcナノ粒子の分散液は、360～550 nmの波長領域における透過スペクトルの最大透過率の波長が低波長側にシフトし、同じ α 型のCu-Pcの透過率よりも面積比で20～30%向上していた。とくに430～480 nmの領域における透過率が向上し、さらに700 nmより高波長領域の透過率も向上していた。透過性と吸収性ともに向上されており、また、スペクトル形状と結晶型を従来どおりの定義で結び付けることはできないことがわかった。

3.6 Cu-Pc ナノ粒子分散液の吸収スペクトル

波長領域300～800 nmについて、Cu-Pc粒子の0.0010%水分分散液の吸収スペクトルを図-10および表-3に示す。330, 600,

Fig. 9 Transmission spectral of α - polymorphic forms Cu-Pc manufactured by FTFR and batch method (and commercial β -, ϵ - polymorphic forms Cu-Pc).Table 2 Transmission spectral data of α - polymorphic forms Cu-Pc manufactured by FTFR and batch method (and commercial β -, ϵ - polymorphic forms Cu-Pc).

	$\lambda_{\max}$ [nm]	Transmittance [%]	Area ratio	Particle diameter (D_{50}) [nm]
FTFR (α)	465.8	91.6	1.26	6.8
α	480.6	76.4	1.00	69.4
β	488.0	78.4	0.98	114.3
ϵ	474.2	79.1	1.02	59.1

Fig. 10 Absorption spectra of Cu-Pc under two different particle sizes (in α - Cu-Pc polymorphic form) manufactured by FTFR.

690 nm付近にそれぞれピークが観測される。スペクトルとしては α 型の形状であるが、各ピークがシャープになり、また低波長側にシフトしていた。690 nm付近のピークと600 nm付近のピークについては、それぞれ、単量体と二量体の吸収に帰属される^{9,10)}。

Kuhnら¹¹⁾によると、フタロシアニンの吸収極大波長 (λ [nm]) は次式で計算される。

$$\lambda = (8mc/h)(L^2/[N+1]) \dots \dots \dots (1)$$

Table 3 Wavelength and molecular extinction coefficient of peaks on absorption spectra of Cu-Pc^a.

FTFR (α) $D_{50}=6.8$ nm	Batch method (α) $D_{50}=69.4$ nm	Commercial (α) $D_{50}=104.5$ nm
690.0 (5.18)	693.8 (5.21)	692.4 (5.18)
603.0 (5.47)	608.2 (5.43)	611.2 (5.34)
326.2 (5.57)	329.8 (5.54)	333.8 (5.42)

a) Numerals at left-hand and in parentheses represent wavelength (nm) and molecular extinction coefficient (log ϵ), respectively.

Fig. 11 Comparison of the particle size distribution of Cu-Pc under five different particle sizes

Fig. 12 Transmission spectra of dispersion of Cu-Pc under five different particle sizes.

ここで、 m は電子の質量、 c は光の速度、 h はプランク定数、 L はポリメチンの結合距離、 N は電子の数である。式中の2項目は、電子の密度の逆数であり、電子の密度が大きくなると極大波長は低波長側へシフトすることとなる。FTFRで作製したCu-Pcナノ粒子分散液における吸収極大の低波長側へのシフトは、Cu-Pc粒子の粒子径が小さくなることにより粒子表面の電子密度が高まっていたためと考えられる。

色調としては、690 nmの吸収が低波長側へシフトしていたことより、より赤色を透過することとなり、550～700 nmの領域の吸収が大きく、シャープなピークになったものと考えられる。

Fig. 13 Absorption spectra of Cu-Pc under five different particle sizes.

Table 4 Transmission spectral data of dispersion of Cu-Pc with five different particle sizes.

Diameter (D_{50}) [nm]	$\lambda_{\max}$ [nm]	Transmittance [%]	Area ratio	
6.8	465.8	91.6	1.26	initial
32.1	476.2	86.6	1.15	agglutinate
84.7	474.2	79.1	1.03	agglutinate
69.4	480.6	76.4	1.00	initial
104.5	480.6	76.4	0.75	initial

Table 5 Wavelength and molecular extinction coefficient of peaks on absorption spectra of Cu-Pc^a.

FTFR $D_{50}=6.8$ nm	FTFR $D_{50}=32.1$ nm	FTFR $D_{50}=84.7$ nm	Batch $D_{50}=69.4$ nm	Commercial Cu-Pc $D_{50}=104.5$ nm
690.0 (5.18)	692.2 (5.20)	693.0 (5.24)	693.8 (5.21)	692.4 (5.18)
603.0 (5.47)	605.6 (5.45)	608.6 (5.45)	608.2 (5.43)	611.2 (5.34)
326.2 (5.57)	329.8 (5.55)	330.8 (5.56)	329.8 (5.54)	333.8 (5.42)

a) Numerals at left-hand and in parentheses represent wavelength (nm) and molecular extinction coefficient (log ϵ), respectively.

3.7 粒子径とスペクトル

FTFRを用いて作製したCu-Pcナノ粒子について、分散処理時間を変更し、分散粒子径の異なる3種の分散液を作製した（分散処理時間、10 min : $D_{50}=84.7$ nm, 20 min : $D_{50}=32.1$ nm, 30 min : $D_{50}=6.8$ nm）。一次粒子径の異なるCu-Pc（バッチ法 : $D_{50}=69.4$ nm, 市販品 : $D_{50}=104.5$ nm）とともに粒度分布測定結果を図-11、透過・吸収スペクトルを図-12、図-13および表-4、表-5に示す。バッチ法で作製したCu-Pc粒子とFTFRで作製したCu-Pc粒子を比較すると、FTFRで作製したCu-Pc分散液のほうが透過率および吸収が向上することが確認された。バッチ法で作製したCu-Pc粒子とFTFRで作製したCu-Pc粒子の分散粒子径が同様の場合（バッチ法69.4 nm, FTFR 84.7 nm）、一次粒子が小さいほうが、透過率は大きくなり、また吸光係数も大きくなることが示唆された。

4. まとめ

FTFRを用いることにより、球形Cu-Pcナノ粒子を作製できた。作製されたCu-Pcナノ粒子の結晶型は α 型であることを確認した。得られたCu-Pcナノ粒子分散液における透過率の向上が認められ、結晶型とスペクトル形状について、これまでの報告とは異なる相関を見いだした。また、粒子径が小さくなることにより、吸収スペクトルにおける極大波長が低波長側にシフトし、さらにピークがシャープとなることがわかった。

文 献

1) 橋本 勲：“有機顔料ハンドブック”，カラーオフィス

- (2006)。
 2) 船津武徳，亀山宜男：染料と薬品，**23**，210 (1978)。
 3) B. N. Achar, K. S. Lokesh：J. Solid State Chem., **117**，1987 (2004)。
 4) 鈴木 茂，桑原仁太郎，番匠吉衛，宮根正樹：日化，**362** (1975)。
 5) 田中正夫，船倉省二：“フタロシアニン”，ぶんしん出版 (1991)。
 6) T. Enokida, R. Hirohashi：Mol. Cryst. Liq. Cryst., **195**，265 (1991)。
 7) 朝日 剛 他：“最新顔料分散ノウハウ集”，技術情報協会 (2008)。
 8) 財団法人 機械システム振興協会：マイクロ化学システムに関する調査研究報告書，p.39 (2005)。
 9) J. H. Sharp, M. Abkowitz：J. Phys. Chem., **77**，477 (1972)。
 10) H. Xia, M. Nogami：Opt. Mater., **15**，93 (2000)。
 11) H. Kuhn：J. Chem. Phys., **17**，1198 (1949)。

Fabrication of Copper Phthalocyanine Nanoparticles by Forced Thin Film Reactor

Daisuke HONDA^{*,*,*,†}, Kaeko KOBAYASHI^{*}, Yu SUMOTO^{*}, Masaki MAEKAWA^{*,**}, Xiaofeng ZHANG^{*}, Yoshitaka OGATA^{*}, Masakazu ENOMURA^{*}, Hideki SAKAI^{*,*,*,*,*} and Masahiko ABE^{*,*,*,*,*}

^{*} M-Technique Co., Ltd.

2-2-16 Technostage, Izumi, Osaka 594-1144, Japan

^{**} Graduate School of Science and Engineering, Tokyo University of Science
2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan

^{***} Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science
2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan

[†] Corresponding Author, E-mail : honda@m-technique.co.jp

(Received April 22, 2009 ; Accepted May 26, 2009)

Abstract

Nanoparticles of copper phthalocyanine with the size about several ~10 nm were fabricated by forced thin film reactor. The acid pasting method in forced thin film was used, in which copper phthalocyanine was dissolved in concentrated sulfuric acid solution and diluted in purified water. The manufactured copper phthalocyanine nanoparticles are α polymorphic type, which are the same as those obtained by the formal acid pasting method reported previously, and have special optical characteristic in transmission and absorption at UV-vis region, which were absent in those obtained by the formal acid pasting method.

Key-words : Microreactor, Nanoparticles, Copper phthalocyanine, Forced thin film