

マイクロ波照射を用いて無機化合物ナノ結晶を合成する



和田 雄二*

Synthesis of Inorganic Nanocrystallites by Microwave Irradiation

Key Words : Rapid heating, Selective heating, nickel, silver

1. はじめに

“ナノテクノロジー”という科学研究分野の重要性が広く認識され始めて久しい。その成果が未だ実用的レベルまで達しない、あるいは具体的なターゲットが見えない、などという批判も聞かれる一方、その基礎科学は着実に進歩している。ナノテクノロジーは、物質化学の分野では、まず、その素材を合成する技術の確立が重要であることは議論を待たない。そこでは、金属、金属酸化物、金属カルコゲナイドのナノ結晶を、精密な粒径制御のもとで合成するための研究が続けられている。

著者らの研究グループでは、マイクロ波を用いて化学反応を駆動・制御するために基礎研究を進めて来た。その道程において、マイクロ波加熱は無機化合物ナノ結晶を合成するのに極めて適していることを見いだした。

2. マイクロ波駆動による化学反応の特徴¹⁻²⁾

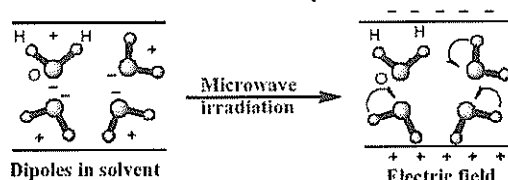
マイクロ波加熱で思い浮かぶのでは、家庭用“電子レンジ”である。工業においては、食品殺菌、乾燥、医療において利用されている。一方、化学反応に対する応用はまだ、歴史が浅く、ラボスケールの実験データの蓄積が始まって20年あまりが経過したばかりである。マイクロ波照射下では、化学反応が

通常より高速で進行するため、短時間で合成実験を行うことができる。通常の加熱下に比較して、100分の1ないし場合によっては1000分の1の時間で反応が終了し、しかも収率および選択率が高い反応例が知られている。

マイクロ波は、周波数300MHz~300GHz(波長1mm~1m)の電磁波である。一般的な加熱装置には2,45GHzの周波数帯だけが使用されている。電磁波を物質に照射すると、物質内部に存在する双極子、または荷電粒子(電子、イオン)が振動電界との相互作用により運動し、発熱が起こる(図1参照)。

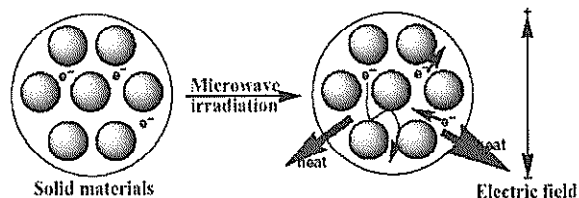
Dielectric Heating Principle

1. Dielectric loss due to dipolar relaxation



Water (50 ml) can be heated to 100 °C in 1 min. (500 W)

2. Dielectric loss due to conduction loss effects



Carbon (25 g) can be heated to 1283 °C in 1 min. (1000 W)

図1 マイクロ波加熱の概念図

3. 無機ナノ結晶の合成でマイクロ波化学に何を期待するか?

通常、無機ナノ粒子を溶液中において合成する場合



* Yuji WADA

1954年8月生

1982年東京工業大学大学院・理工学研究科・修士

現在、大阪大学 大学院工学研究科 物質・生命工学専攻、助教授、工学博士、光化学、ナノ材料化学

TEL 06-6879-7925

FAX 06-6879-7875

E-Mail ywada@mls.eng.osaka-u.

ac.jp

合、初期の核発生、それに引き続き起こる粒子成長ならびに結晶化の過程が重要である。通常の溶液反応では、溶液を混合することによって開始するため、どうしても上述の過程の進行にむらが生じる。反応溶液内で、核発生と粒径成長が、溶液内の場所によって異なる速度で進行することになり、粒径分布に広がりが生じる原因となる。

マイクロ波加熱においては、上述のように物質を熱伝導や対流によるのではなく、反応系全体を直接、加熱することが特徴となる。従って、物質系全体を均一に同時に加熱することが可能である。この均一でしかも急速な加熱を利用することによって、ナノ粒子の核生成を系全体で均一に、かつ短時間で終了させ、さらにその後の粒子成長を制御すれば、粒径を精密制御、さらに粒径分布の狭いナノ粒子を合成することが可能である。ここに、ナノ粒子合成にマイクロ波加熱を利用する最大の利点がある。筆者らは、実際に、ニッケル、銀、金などの金属ナノ結晶、酸化チタン、酸化亜鉛の金属酸化物ナノ結晶、硫化カドミウム等の金属カルコゲナイドナノ結晶、の合成に成功し、それらの粒径分布の精密制御に成功した。ここでは、ニッケルと銀を例に紹介する。

ニッケルナノ結晶の合成³⁾

筆者らは、水酸化ニッケルを前駆体とし、これをエチレングリコール内でMW加熱することにより、ナノサイズニッケルコロイドを調製することに成功した⁵⁾。市販のマイクロ波照射装置を改造し、天井部の穴からファイバー温度計を挿入し、液体試料のマイクロ波照射中の温度を追跡した(図2参照)。この穴にはマイクロ波のリークを防ぐため、スリーブ

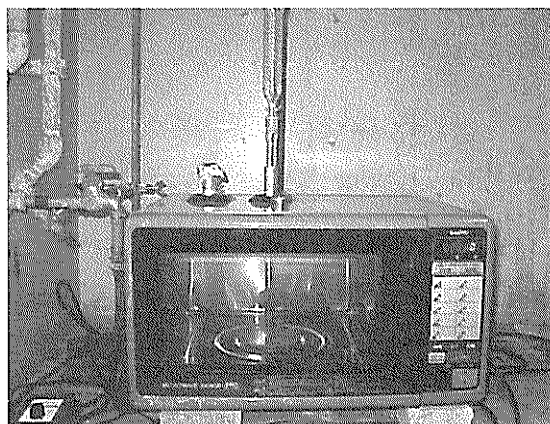


図2 市販の電子レンジを改造した化学反応応用
マイクロ波照射装置: 2.45Hz, Max Power 650W

を設け、マイクロ波のリークのないことを確認しながら実験を行なった。

ガラス容器内のエチレングリコール(2ml)に安定剤としてポリビニルピロリドンおよび塩化白金酸を溶解し、水酸化ニッケル粉末を分散した。これをマグネティック・スターラーによる攪拌下でマイクロ波照射した。これに200Wのマイクロ波照射を行なうと、溶液の温度は5分以内に423Kまで上昇し、その色はグレイへと変化した。これはニッケルイオン(II)が還元され、金属が析出したことを示唆している。このコロイド溶液を炭素コートした銅メッシュの上に滴下し、373Kで真空乾燥した後、TEM観察した(図3)。TEMにおいて、ナノサイズの立方形をした粒子が凝集していることが確認された。TEMによって確認された粒径は、7nmに中心を有し、4-12nmの分布を示した。

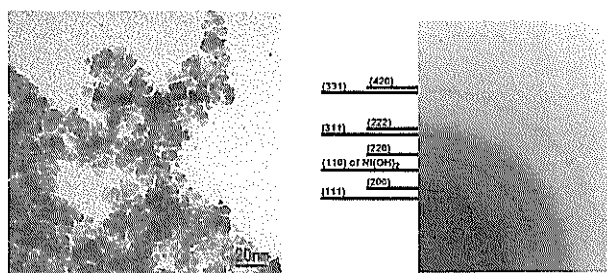


図3 マイクロ波合成したNiナノ結晶の
TEM像と電子線回折パターン

同じ反応を通常の加熱法を用いた系について、Hegdeらが報告している。⁶⁾しかし、Hegdeらがその調製に10時間以上の加熱還流を要し、かつ彼らの得た粒子の粒径は数10nmから数100nmと大きいものであり、粒子の形状は球形であった。

銀ナノ結晶の合成⁴⁾

粒径の小さな銀ナノ結晶合成は、銀の長鎖カルボン酸塩を熱分解することにより得ることができる。しかし、温度が高く、熱分解時間が長いと、粒径の均一性に問題がある。筆者らは、1-ヘキサノール中に銀の長鎖カルボン酸塩を分散し、マイクロ波加熱することにより、銀ナノ結晶を合成した(図4)。反応は5分と、通常の熱分解法の24分の1の時間でしかも、温度も100℃以上低温でナノ結晶を得ることができた。合成したナノ結晶は、粒径分布が極めて狭く、しかも長鎖カルボン酸の鎖長を変化させることで、粒径分布を1nm刻みで制御することが可能

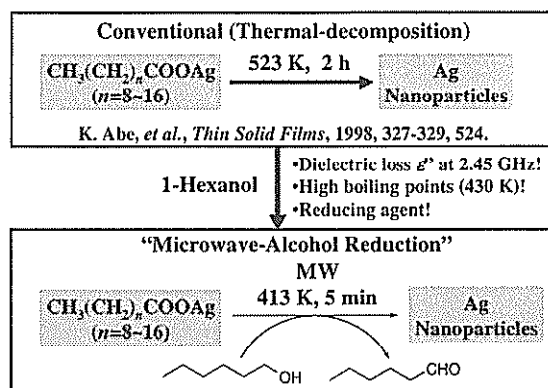


図4 銀ナノ結晶のマイクロ波合成

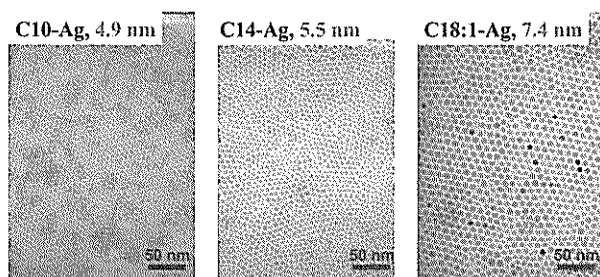


図5 マイクロ波合成した銀ナノ結晶のTEM写真

となった(図5)。

4. 展 望

マイクロ波を用いた化学反応の特徴が極めて顕著に表れる無機化合物ナノ結晶合成の成果をここで解説した。マイクロ波利用による化学反応の可能性は、この範囲に留まらない。当然ながら有機合成、高分子合成、薄膜生成技術等、多様な分野でその価値を見いだしてゆくことになる我们相信している。

文 献

- 1) 初歩から学ぶマイクロ波応用技術, 工業調査会, 2004.
- 2) 和田雄二, 山本哲士, マイクロ波化学—原理と特徴を活用した応用まで, 触媒, 46, 212-217 (2004).
- 3) Y. Wada, H. Kuramoto, T. Sakata, H. Mori, T. Sumida, T. Kitamura, and S. Yanagida, *Chem. Lett.*, 1999, 607.
- 4) T. Yamamoto, Y. Wada, T. Sakata, H. Mori, M. Goto, S. Hibino, and S. Yanagida, *Chem. Lett.*, 2004, 158.

この記事をお読みになり、著者の研究室の訪問見学をご希望の方は、当協会事務局へご連絡ください。事務局で著者と日程を調整して、おしらせいたします。

申し込み期限：本誌発行から2か月後の月末日

申し込み先：生産技術振興協会 tel 06-6395-4895 E-mail seisan@maple.ocn.ne.jp

必 要 事 項：お名前、ご所属、希望日時(選択の幅をもたせてください)、複数人の場合はそれぞれのお名前、ご所属、代表者の連絡先

著者の都合でご希望に沿えない場合もありますので、予めご了承ください。