

超音波・マイクロ波励起反応場を利用した ナノ・マイクロ材料創成

林 大 和*

1. はじめに

超音波とマイクロ波は、超音波洗浄機や電子レンジなどで代表されるように非常に身近で使用されているエネルギーである。これらのエネルギーはソナー波やレーダー波の、元は特殊な軍事技術が発展し、戦後、民生化し一般化したという点で非常に似通ったエネルギーである。粉末を溶媒に溶かす場合に超音波を照射すると効率的に溶解し、また電子レンジで水を加熱すると、ガスコンロで沸かすよりも早く沸騰することは、誰もが知っている事実であり、普段から利用している。これらの現象は、超音波やマイクロ波を照射すると、非線形・非平衡な反応場を形成し、化学反応を励起・加速させることを示している。材料合成においてこれらのエネルギーの照射は単なる反応の加速化の効果だけではなく、様々な反応の場面において有用である場合が多い。またこれらのエネルギーは誰もが利用できる汎用の励起反応場である。本稿では超音波・マイクロ波励起反応場を有効に利用した新しいナノ・マイクロ波材料プロセッシングについて解説する。

2. 超音波励起反応場の特徴⁽¹⁾

超音波は、人間の耳に聞こえないくらいの高い音波、そのような周波数の弾性振動であり、通常周波数 20 KHz 以上と定義され、超音波の“超”は可聴音を越えたことを意味している。超音波は現在、エネルギー・通信・計測等、幅広い分野で用いられている。超音波の歴史は、1880年に圧電現象が発見されたことに始まる。超音波技術の大きな発展は、1918年頃に Langevin が水晶をモザイク状にならべて共振させた大型振動子 (Langevin 振動子) を作製し、潜水艦探索用のソナー開発研究であり、第二次世界大戦で実用化された。強力超音波の物理的効果は1925年に穴加工やエマルジョン等、現在応用されている大部分の原理が Wood や Loomis らによって発見されている。超音波洗浄機の登場は1957年でありシャープから発売されている。超音波を媒体中に照射し

たときに生じる直接的な物理作用は、衝撃的な破壊作用や乾燥作用等がある。一方で超音波の化学作用に注目した場合、超音波により液体や溶液中に激しく気泡が生じ、化学作用・浸食・発光作用等を示す現象がある。この現象はキャビテーションと呼ばれ、このキャビテーション(気泡)の圧壊時に生ずる高温・高圧が液体・溶液中にホットスポットを生じる。このキャビテーションの生成・圧壊に伴う高温の局所反応場(ホットスポット)は溶質・溶媒との相互作用によりラジカル生成を促進し、様々な物理・化学的な作用をもたらす。この作用を利用した分野をソノケミストリーと呼んでいる。ソノケミストリーは化学的手法の一つであり、反応メカニズムにおいては不明な点も多いが、キャビテーションの作用により、典型的な非線形あるいは非平衡な現象が期待できるとされており、多くの新しい現象・反応が発見されている。超音波の化学反応への応用は1950年代から行われ、超音波によって発生したラジカルを用いた有機化合物の合成、高分子の重合や分子鎖切断の反応等、様々な研究が行われてきた。本格的なソノケミストリーの歴史は1991年 Nature 誌に Suslick らのグループが金属カルボニル化合物を出発原料にして鉄のアモルファス、ナノ粒子の作製を報告したことに始まる⁽²⁾。これは、超音波キャビテーションのホットスポット効果を用いた揮発性の金属カルボニル化合物の高温熱分解反応によるものである。アモルファス鉄の作製には5000℃からの急冷が必要であり、ホットスポットが高温高圧の局所反応場であることを示した。また Suslick は、様々な反応場の圧力、時間、エネルギーの3つの要素について検討し、超音波は、火力やプラズマ等の他の様々なエネルギーと比較して、最も短時間に高圧の高いエネルギーを発生する局所反応場であることも示している⁽³⁾。超音波はホットスポットによる熱分解やラジカルの効果だけではなく、通常使用している様々な効果も存在する。一つは攪拌である。超音波によって均一に攪拌する効果があり、化学反応の均一化に貢献する。もう一つは洗浄である。普段超音波洗浄機で使用しているように超音波には物質表面の洗浄効果がある。超音波の利用により、物質の表面を洗浄することによって新しい界面が発生

* 東北大学准教授；大学院工学研究科(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07)

Fabrication of Nano and Micro Material by Ultrasonic and Microwave Excited Reaction Fields; Yamato Hayashi (Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: *ultrasound, microwave, nonlinear, nonequilibrium, solid-liquid system, nanoparticle, nanocomposite,*

2014年6月5日受理[doi:10.2320/materia.53.541]

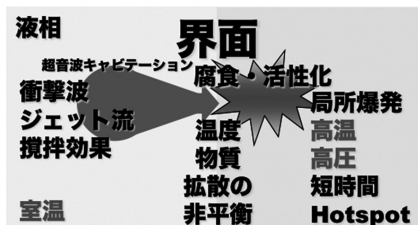


図1 超音波励起反応場の概念図。

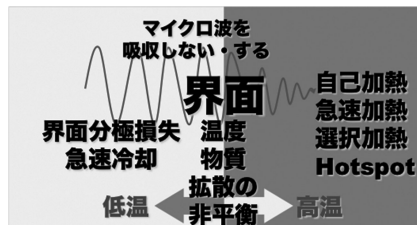


図2 マイクロ波励起反応場の概念図。

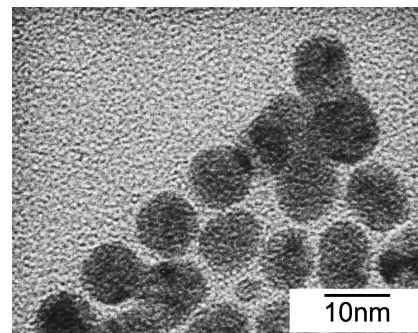


図3 Agナノ粒子のTEM像。

し、反応促進に寄与する。超音波は、化学的な効果だけではなく、これらの他のエネルギーにはない物理的な効果が存在する(図1)。超音波は、ミクロ的には高エネルギーで高温・高圧であるが、マクロ的には室温・常圧であり、我々が普段使っているように万人が扱える安価で安全な汎用励起反応場である。

3. マイクロ波励起反応場の特徴⁽⁴⁾

マイクロ波は、波長1 m から100 μm 、周波数300 MHz から3 THzの電磁波と定義され、マイクロ波の“マイクロ”は電波の中で最も短い波長域を意味している。マイクロ波は1920年にBarkhausenとKurzによって真空管で40 cmの波長域の発信に成功したことに始まる。1930年代になると、対航空機用地上マイクロ波レーダーや汎用発信管であるクライストロンが開発され、電源・発信管・アンテナ技術の発展により高出力化が一気に進み、1945年にReytheon社のSpenserがマイクロ波による急激な加熱現象を発見した。この年は第二次世界大戦が終了した年であり、レーダーの需用が縮小したため、マイクロ波の新しい利用開拓が求められ、民生化が進み、家庭用電子レンジが1964年に松下電器から販売された。化学反応も含む加熱・乾燥などへは1950年代から応用されているが、マイクロ波特有の特殊効果に関する研究はGedye⁽⁵⁾やGiguere⁽⁶⁾の1986年の論文からであり、マイクロ波照射による無機合成や有機合成において、反応速度促進効果や収率の向上、反応生成物の選択性等、数多くのマイクロ波反応場特有の特異な効果が報告されてきた。マイクロ波反応場の特徴としては、まず物質の自己発熱があげられる。電磁氣的に極性をもつ物質はマイクロ波を吸収し加熱される。物質の自己発熱であり、内部加熱を可能にし、通常加熱よりも全体を均一に加熱し易くなる。例えば、ガスコンロで水を加熱する場合、水はガスコンロの底面から加熱され、対流による伝熱によって全体が加熱されるため、加熱に時間がかかる。また、ガスコンロで加熱される容器の底面は、水の沸騰温度よりも高温状態である。そのために、水の温度は、上部と下部でむらがあり、温度分布が不均一である。マイクロ波加熱の場合は、伝熱に頼らない水分子の直接加熱であるために、温度分布が均一になる。またマイクロ波加熱は、伝熱に頼らない物質の直接加熱であるために、急速加熱や急速冷却も可能にする。水を伝導加熱で加熱沸騰させる場合には、容器の外側から100℃以上の加熱をしなければならず、100℃以上の温度で容器は蓄熱するために加熱を止めても、放熱を阻害する。マイクロ波加熱の場合は、容器は加熱されなく、水が加熱されるために、容器は水からの伝熱

により加熱されるが100℃以上にはならない。そのため急速冷却が可能になる。この急速冷却は加熱温度が高いほど効果的である。このほかマイクロ波には、選択加熱という特徴がある。マイクロ波は極性のない物質は、吸収しなく加熱されない。また極性のある物質でも、極性の大小によりマイクロ波の吸収特性が異なると加熱状態も異なる。極性の異なる物質を混合し、マイクロ波を照射した場合、極性の大きい物質が効率よくマイクロ波を吸収し、極性の小さい物質と温度差が生じる。これが選択加熱である。選択加熱はマイクロ波特有の効果であり、原子・分子レベルで温度差を生じさせ非平衡反応場を実現する⁽⁷⁾(図2)。マイクロ波反応場はこれのように様々な特徴を有するが、電子レンジの反応場であり、誰にでも使用できる汎用励起反応場である。このように反応場が特殊でありながら広く一般に普及しているだけではなく、開発の経緯や民生化・応用利用の年代も非常に超音波とマイクロ波は似通っている。

4. 超音波・マイクロ波励起反応場における固液系材料設計概念⁽⁸⁾

従来の化学反応や材料合成においては、気相・固相・液相のおのおので合成を行っている。例えば、原料が気相で生成物が固体、原料が液相から生成物が固体と相を跨いで、材料を合成する場合は多いが、原料が、固相と液相と2種類以上の相が混在している合成法は非常に少ない。液相に触媒として固相が介在している場合はあるが、純粋に原料として、固液系はほとんど報告例がない。液相反応の場合、原料は溶媒に溶ける固体のような均一液相系、溶け合わなくエマルジョンになるような不均一液相系の2種類である。化学的合成手法による金属粒子合成は、これらの均一液相もしくは不均一液相の反応である。基本的に液相反応であるために、粒子サイズは原料濃度に大きく支配される。また、基本的な原料の概念は、溶媒に溶解や会合する無機金属塩や有機金属化合物である。無機金属塩は、硝酸塩や硫酸塩に代表されるような有毒で大気汚染物質を含む物質であり、有機金属化合物の場合は、製造コストが高く、廃棄物となる有機物成分の体積が大きい等、多くの問題を抱えている。現在の合成法では原料の溶解濃度に依存した手法であるため高濃度の合成や廃棄物の問題の解決が困難である。従来の合成法に、超音波やマイクロ波を照射した研究も多く存在するが、根本的に解決されておらず、従来の問題点や励起反応場の特徴を生かすた

めには、原料やプロセス概念の見直しによる根本的な解決が必要である。

そこで、問題解決や反応場の特徴を生かすために、不均一固液系反応場を提案した。

原料が溶媒に溶解しないことを前提とすれば、格段に材料選択制が広くなり、毒性をもたない原料や廃棄物を発生しない原料の可能性も増える。また、固体表面が反応サイトであるため、溶解する材料と比較して、同じ原料濃度でも反応サイトを少なくすることが可能であり、原料が高濃度でもナノ粒子の粗大化を抑制しやすい。固液反応は、基本的に溶媒に対する固体原料の溶解度が低いので、固体原料から溶解した物質が、溶媒中に低濃度で存在、そして低濃度で反応する。溶液が低原料濃度でナノ粒子として析出する工程が、随時断続的に起こっていると考えられる。固液系の場合は、固体物質の低濃度の溶解という行程を一段階挟むことにより、通常の液相反応と比較して反応を律速させることが出来るため、ナノ粒子合成に有利に働く。但し、固液系は、原料選択性は広くなるが、どのような固体原料-溶媒系でも有効ではないので、組み合わせの選択が重要である。固液系反応場は、超音波やマイクロ波において非常に有効である。例えば、固液系は液体に固体が分散した系であり、均一分散のために超音波照射は非常に有効である。また固体粒子表面を、洗浄し活性化させるためにも超音波照射は有効である。固液系におけるマイクロ波照射も非常に有効である。マイクロ波は高速昇温が可能であり、不均一で沈殿しやすい固液系において、高速に反応温度に達するため、迅速で均一な反応を期待できる。また、液体のマイクロ波吸収だけではなく、固体のマイクロ波吸収も考慮すれば、均一液相にはないスーパーヒーティングを期待することができる。スーパーヒーティングにより、溶媒の沸点よりも反応温度を高くすることが可能であり、また固体の加熱を利用した、従来手法にはない材料合成プロセスを構築することができる。次の章からは具体的に固液系超音波・マイクロ波励起反応場を利用した材料合成について紹介する。

5. 超音波を利用した Ag ナノ粒子合成⁽⁹⁾

近年、プリントエレクトロニクスが注目され、配線用金属ナノ粒子の合成研究が数多く行われている。超音波を利用すれば従来手法と異なる特徴を持った手法で合成することができる。固液系超音波反応による Ag ナノ粒子の合成には、原料に酸化銀、溶媒にアルコールを用い、保護分散剤としてアミンを加え、室温で超音波を照射するだけで Ag ナノ粒子を簡単に合成することができる(図3)。Ag 源である酸化銀は、酸素原子と銀原子で構成されているため、通常の金属塩で問題になるような有害なカウンターアニオンや有機廃棄物が存在しない。そのため、廃棄物処理をせずに合成することが可能な特徴がある。また固液系であるために、非常に高濃度で合成することが可能である。ほぼ同様の合成手法で、10 nm の Au ナノ粒子を 2 M という高濃度で合成することができる。この手法は廃棄物処理費用の低減と高濃度合成により、ナノ粒子の価格の大幅な低減を可能にする。

6. 超音波を利用した Ag 系ナノコンポジット合成

Ag ナノ粒子の超音波合成を応用して Ag 系ナノコンポジット粒子の合成が可能である。

(1) Ag/Cu ナノコンポジット粒子

近年、プリントエレクトロニクス用の金属粒子研究が盛んに行われているのは前述の通りであるが、安価な卑金属が注目を集めている。しかしながら、貴金属と比べ卑金属ナノ粒子は、非常に酸化しやすいため、合成時のハンドリングが難しいだけではなく、焼結時には還元雰囲気が必要とする。Ag ナノ粒子の合成法に Cu 粒子を加えて超音波照射すれば、簡単に Cu 粒子表面に均一に Ag ナノ粒子が担持された Ag/Cu ナノコンポジット粒子を安価に合成することができる(図4)。数十 nm のサイズの Cu ナノ粒子表面に密に 10 nm 程度の Ag ナノ粒子が覆っている。この Ag30 vol%/Cu ナノコンポジット粒子は大気中200℃の加熱で焼結することが可能で、バルク銅程度の抵抗を示す。銅価格(¥0.7/g)は銀価格(¥70/g)に比べて非常に安価であり、材料の低価格化に大きく貢献する。

(2) Ag/CNT ナノコンポジット粒子⁽¹⁰⁾

カーボンナノチューブ(CNT)と金属との複合化は、電気伝導性や熱伝導性、機械的強度の改善を目的として、様々な研究が行われている。CNTの複合化における問題点は、CNT表面が疎水性であり、金属と濡れにくい点にある。またCNTは気相法で合成されるため、合成後は凝集しており、均一に分散させることが非常に難しいこともある。超音波を利用すれば、これらの問題点を解決することができる。アルコール溶媒中にCNTと界面活性剤を混合し、超音波を照射した後に、酸化銀を加え、さらに超音波を照射すると、CNT表面に均一にAgナノ粒子がコーティングされたAg/CNTナノコンポジット粒子が生成する。このコンポジット粒子は低温で焼結することが可能で、熱伝導と機械的強度が大きく向上したAg/CNTナノコンポジットを合成することができる(図5)。

(3) Ag/グラフェンナノコンポジット粒子

カーボン材料においてCNTと同様にグラフェンも同様に研究が行われている。グラフェンはトップダウン合成法では、グラファイトを酸化させ、酸化グラフェンを合成し、グラフェンに比べて層間が広がった層状の酸化グラフェンを単層に剥離後、還元して合成する。グラフェンのトップダウン合成においても、超音波は有効である。グラフェンの酸化には強力な酸と時間を必要とするが、超音波を照射することにより、酸の使用量の低減と短時間化することができる。また酸化グラフェンの剥離においても超音波の使用は効果的である。酸化グラフェンと酸化銀をアルコール溶媒中で超音波照射後、還元することによってAg/グラフェンナノコンポジットの合成が可能である(図6)。グラフェン表面も疎水性であるために金属ナノ粒子を均一に担持させることは難しいが、超音波の表面洗浄や欠陥導入による表面の改質とAgナノ粒子の同時合成を可能にする。

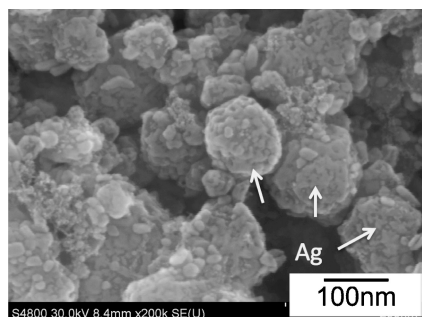


図4 Cuナノ粒子表面をAgナノ粒子が密に覆っているAg/Cuナノコンポジット粒子のFE-SEM像。

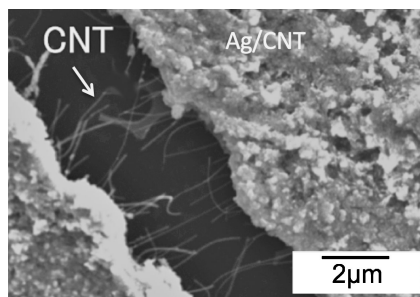


図5 Ag/CNTナノコンポジット破断面のFE-SEM像。

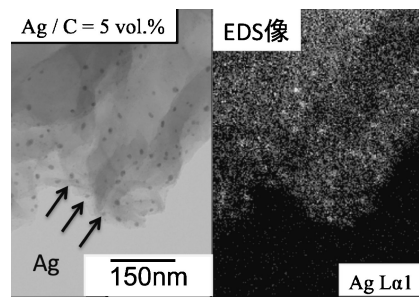


図6 Ag/グラフェンナノコンポジット粒子のTEM像。

(4) Ag/Glass ナノコンポジット粒子

同様の手法でガラスとも簡単にナノコンポジット化することができる。絶縁体であるガラス粒子表面に均一にAgナノ粒子を付着させることで、焼結体は少ないAg量でパーコレーションし、導電性を示すだけでなく、30 vol% Agナノ粒子添加でモノリシック材料の約2倍に破壊靱性値が向上する(図7)。

(5) 超音波を利用した傾斜機能材料型(FGM型)有機無機ナノコンポジット合成

セラミックスやカーボン、ガラスのような無機材料だけではなく、有機材料との複合化も可能である。アルコール中で酸化銀とラバー片を混ぜ、超音波を照射すれば、FGM型ラバー/Agナノコンポジットを合成することができる(図8)。溶媒中でラバー表面に付着したAgナノ粒子は超音波の衝撃波やホットスポットによる熱的效果により、ラバー内部に拡散する。その結果、FGM的にAgナノ粒子が複合化される。このFGM型ラバー/Agナノコンポジットは、熱劣化実験(70°C, 96 h)において引張り強さを維持しながら伸び率が20%程度向上し、抗菌特性や電気導電性を併せ持つことが可能な多機能調和型ナノコンポジットである。

7. 超音波を利用したAgナノワイヤー合成

ITO代替透明導電膜としてAgナノワイヤー膜が注目されている。Agナノワイヤーは、ポリオール法等の金属ナノ粒子の合成手法をモディファイして合成されているため、低収率であり廃棄物等の問題がある。そこでこれらの問題を解決するために、超音波を用い、従来手法とは全く異なるAgナノワイヤーの合成手法を開発した。酸化銀を原料に溶媒にカルボン酸を添加した後、超音波照射を行い、ナノワイヤー状カルボン酸銀を合成する。そしてこのナノワイヤー状カルボン酸銀をモルフォロジーを保った状態で還元し、Agナノワイヤーを合成する手法である。カルボン酸銀は、針状であるが従来の高温合成法では大きさがマイクロサイズであった。反応場に超音波を使用することにより、反応温度の低温化だけではなく、大量の核発生やサイズを微細化にするソノフラグメンテーション効果によって⁽¹¹⁾、ナノワイヤー状のカルボン酸銀を合成することが可能になり、安価なAgナノワイヤー膜を合成することが可能になった(図9)。

8. 超音波とマイクロ波を利用したCuナノ粒子・Ptナノ粒子合成⁽¹²⁾

(1) 単独ナノ粒子

超音波を利用した金属ナノ粒子合成方法は、非常に安全で簡単に合成できる手法であるが、低温合成であるために合成時間が長く、還元電位が高い金属は合成が難しいという問題がある。これらの問題を解決するために超音波とマイクロ波を併用したCuナノ粒子・Ptナノ粒子の合成手法を開発した。合成手法は溶媒と酸化物原料(酸化銅・酸化白金)に超音波を照射し、固系分散状態を作るまでは同じであるが、この固液分散系に還元剤(酸化銅:ヒドラジン, 酸化白金:エタノール)を添加し、マイクロ波を照射してナノ粒子を合成する。この手法の特徴は、短時間で高濃度合成(1 M)が可能であるだけでなく、分散保護剤を使用することなく金属ナノ粒子を合成することにある。例えば、銅の場合は、溶媒をマイクロ波照射で沸騰させ、10分で分散剤を使用せず1 Mの高濃度で、平均粒径56.7 nm, 標準偏差66.9%のCuナノ粒子を合成することができる(図10)。白金の場合は、沸騰するまでのマイクロ波照射(2分)で、分散保護剤を使用することなくこの2~3 nmの高分散Ptナノ粒子を合成することが可能である(図11)。これらの反応場におけるマイクロ波の効果は、急速昇温で大量の核発生を促進することによって、核成長の金属源を大きく減少させることにある。そのため、分散保護剤に粒径制御を依存しないナノ粒子の合成が可能である。この手法で合成したPtナノ粒子は、分散保護剤を使用していないにもかかわらず、溶媒中で高分散する。分散保護剤で表面が覆われていないため、非常に高活性なPtナノ粒子である。原料は酸化物であり、触媒毒になるようなカウンターアニオンも含まれていない。水を主体とする溶媒で、分散保護剤なしで2~3 nmのPtナノ粒子を合成することが可能な、従来には存在しない新しい手法であり、新しいPtナノ粒子である。従来にはない様々な特徴をもつこの高活性なこのPtナノ粒子は、商品化されている。

(2) ナノコンポジット粒子

またこの手法を応用することによって、Pt/C(カーボン)ナノコンポジットを効率的に合成することができる。Pt/Cナノコンポジットは、触媒や電極で重要な材料であるが、カーボン材料の表面は疎水性であるために、低温ではPt(白金)は均一に分散付着しにくい。高温処理する場合が多

