受賞記念講演 平成 27 年度研究進歩賞

超音波・マイクロ波を利用した固液系金属ナノ材料合成技術に関する研究

林 大和*, 滝澤 博胤

東北大学大学院工学研究科応用化学専攻, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07.

Fabrication Study of Nano-metal related Material by Solid-liquid Ultrasonic and Microwave Reaction

Yamato HAYASHI* and Hirotsugu TAKIZAWA

Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Tohoku University, 6-6-07 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan.

Received June 8, 2016; Revised August 1, 2016; Accepted August 3, 2016

ABSTRACT

Fabrication and application of nano-sized metal particles related material were developed by solid-liquid ultrasonic and microwave reaction. In this method, metal oxides and alcohol as starting materials are low cost and low emission material, and we use ultrasonic and microwave irradiation as reaction energy. Metal oxide particles in solvent were reduced by ultrasound and microwave, and high concentrated nano-metal particles and various nanocomposites can be fabricated in short time at low temperature. By choosing suitable process and conditions, it is reasonable to expect that these solid-liquid ultrasonic and microwave fabrication can be extended to obtain various nano-sized metal particles related material by noble processing concept.

KEY WORDS

nanomaterial, nanocomposite, solid-liquid reaction, ultrasound, microwave

1 緒 言

超音波とマイクロ波は、洗浄機や電子レンジで代表されるように我々の身近で使用されているエネルギーである。これら超音波やマイクロ波は、二度の世界大戦においてソナーやレーダーの特殊な軍事技術が発展し、戦後、一般家電製品にまで民生化した点で非常によく似た経緯を持つエネルギーである^{1,2)}。薬剤を水に溶かす場合に、超音波を照射した際の効率的な溶解や食品が電子レンジで効率的に加熱できる現象は、誰でも知っている事実である。このような現象は超音波やマイクロ波の照射は、物理化学現象を加速化することを示しており、超音波やマイクロ波の照射は、化学反応における低温・短時間化に有用であることが多くの研究で報告されている³⁻⁵⁾。従来の超音波やマイクロ波における材料合成は、既往の合成プロセスの加熱エネルギー源の代替として用いられている場合が多いが、固体-液体系では単なる加熱エネルギー源としてだけではなく、化学反応に有益な効果を有している。例えば、超音波は、溶液中への粉末の分散や物質表面を洗浄する物理的な効果を有し、電子レンジは、容器は加熱せずに水分を選択的に急速に加熱することができる。ナノ材

料合成において、液相における build-up 化学プロセスは一般的であるが、溶媒に溶解する原料を使用する場合がほとんどであり、原料は硝酸塩や硫酸塩などに代表される無機金属塩である場合が多い。有機金属塩が原料として使用される場合もあるが、これらも元は無機金属塩から合成されている。液相におけるナノ材料合成プロセスの問題点として、原料が毒物の場合が多く、生成物のサイズは原料の溶解濃度に依存する問題点がある。原料である無機金属塩は、毒物であるだけでなく大気汚染物質である場合が多い。また、原料の溶媒への溶解濃度が、化学反応における反応律速であり、濃度が濃ければ生成物のサイズは粗大化し、ナノサイズを保持することは非常に困難である。本研究では、金属ナノ材料源に金属酸化物、溶媒にアルコールを用いた固液系において、超音波やマイクロ波反応場の様々な特徴を生かした多様な特徴を有する金属ナノ関連材料におけるの低コストと環境性が調和した汎用の合成手法を紹介する。

2 材料の合成手法

現在、ナノ材料合成には無数の様々な手法が存在する。Fig. 1 に材料合成におけるコストと環境負荷の関係を示す⁶⁾。合成法は、物理的手法と化学的手法に大別される。物理的手

* Corresponding author, E-mail: hayashi@aim.che.tohoku.ac.jp

Fig. 1 Relationships cost and environment impact in nano material fabrication.

法は、主に装置を使用し加熱等を用いる気相法である。一方化学的手法は、主にビーカー等を用いた溶液反応を用いる液相法である。物理的手法は、高純度で高度な制御が可能である反面、合成に真空や大型チャンバーを必要とするなどインシヤルコストや高温加熱などのランニングコストが高くなる問題点がある。また気相を介した非常に希薄な飽和制御によってナノ材料の制御を行うため、容積あたりの収率が低いという問題点もある。化学的手法は、ビーカーがあれば、溶液の化学反応により合成が可能であり、高価な合成装置は必要としない。溶液反応に使用する原料は、溶媒に溶解する原料が必要であり、無機金属塩や有機金属化合物などが、使用されている。実験室レベルで少量合成するのであれば問題はないが、大量に製造する場合には、配慮しなければならない大きな問題が存在する。化学的手法の原料となる金属無機塩や有機金属化合物は、金属イオンとそのカウンターアニオンから構成されている。一般的に材料合成に用いられる原料となる無機金属塩は、硝酸塩や硫酸塩が多い。これらは様々な溶媒に溶解しやすく入手しやすい原料であるためであるが、これらのカウンターアニオンは、大きな問題である。これらのカウンターアニオンは、硝酸イオンや硫酸イオンであり、大気汚染の原因となる有害物質である。これらの有害物質が、材料合成後の溶液に残留するため、洗浄プロセスが必要である。また有害なカウンターアニオンが入っている洗浄廃液は、それを処理するための廃液処理プロセスも必要となる。有機金属化合物を原料とする場合も問題がある。一つは製造コストが問題である。有機金属化合物の多くは無機金属塩を原料としているため、製造コストが無機塩の場合と比較して、10倍程度必要である。二つ目は、無機塩の場合と同様に残留した有機カウンターアニオンの処理が問題である。有機カウンターアニオンの問題は、無機と比較して非常に高いことがあげられる。有機脂肪酸の場合は、溶液の80%以上が有機カウンターアニオンの場合も存在し、高濃度でナノ材料が合成できないだけでなく大量の有機廃棄物が発生するため、洗浄処理・廃液処理にもコストが多く発生する。そのため、現在市販されているナノ材料は、物理的手法・化学的手法のどちらで合成しても、価格はあまり変わらない状況である。

ナノ材料合成に限らず、現在の材料合成手法は飽和しつつある。特に出発原料は使われる原料が限定され、ほとんど飽和状態である。例えば、気相から固相を析出させるための原料は、金属蒸気か原料蒸気、有機金属ガスである。液相から固相を析出させるための原料は先に挙げた通りである。固相反応の場合も反応焼結も存在するが、基本は原料固体の表面拡散である。

従来の合成手法は、気相→固相（析出）、固相→気相→固相（析出）、液相→固相（析出）、固相→液相→固相（析出）等、異なる相を経由して固体を析出させる反応である。そのために原料が、気相法では気化、溶液法では溶解や溶融しなければならぬという制約が発生する。その制約のために原料が限定され飽和している。この制約がなければ、より様々な材料プロセス、革新的な材料プロセッシングが可能になると考えられる。

3 固液系と超音波・マイクロ波プロセッシング

そこで我々は固液系超音波・マイクロ波プロセッシングを開発した。従来のナノ材料における溶液プロセスでは、原料が溶媒に溶解することが前提であったために、原料に制約と様々な問題があった。溶液プロセスにおいて、原料が溶媒に溶解しない、すなわち固体-液体系（固液系）で、材料プロセスの設計ができるのであれば、原料選択制が格段に広がる。固液系で、代表的なプロセッシングとして、固液レーザーアブレーションや一部の水熱合成プロセスがあげられる。固液レーザーアブレーションは、液中の固体ターゲットにレーザーを照射し、原料固体ターゲットの蒸発と溶媒の冷却を利用したプロセスであり、過飽和度を大きく利用したナノ材料合成プロセスである。一部の水熱合成においても、室温では原料は溶媒に溶解しないが、高温高压状態で原料が溶解反応し、析出させるプロセスが存在する。いずれのプロセスにしても固液系であり、原料選択制が広がった例である。

特に固液系は、超音波やマイクロ波照射下においては、原料選択制だけでなくそれらの場に特有な反応を示す場合がある。

3.1 超音波反応場

超音波を媒質中に照射したときに生じる物理的作用として、衝撃的な破壊作用や乾燥作用が存在する。また超音波の化学的作用として、媒体である液体中に激しく気泡が生じ、化学作用や発光、浸食作用を示す現象が存在する。この現象をキャビテーションと呼んでいる。このキャビテーション（気泡）の圧壊はミクロの爆発であり、様々な特徴を有している⁷⁾ (Fig. 2)。

Fig. 2 The concept of ultrasonic effects.

- (1) キャビテーションの圧壊によって高温・高圧のホットスポットが発生する。
- (2) ホットスポットが、溶質・溶媒へ作用することによってラジカルが発生する。
- (3) ホットスポットとラジカルが、様々な物理的・化学的作用を誘発する。

これらの作用を利用した分野はソノケミストリーと呼ばれている。ソノケミストリーは名前の通り化学的手法であり、キャビテーションの物質への作用により、非線形的・非平衡的な現象が期待できる。例えば、ソノケミストリーによってアモルファス鉄を合成することができる。一般的にアモルファス鉄の合成には5000°Cからの急冷が必要とされている。1991年に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の合成をNatureに発表した。現在、超音波のホットスポットの温度が5000°Cといわれているのは、この研究が基になっており、ソノルミネッセンス測定からも局所短時間ではあるが、これに近い温度が発生していることが立証されている⁸⁻¹⁰⁾。この温度は嘘っぽいと思われるかもしれないが、超音波洗浄機を思い出して頂きたい。長時間連続運転した後の超音波洗浄機の水温は高温になっている。この高温はアンパや振動子の熱ではなく、超音波キャビテーションのホットスポットによって発生した熱によるものである。これまでソノケミストリーは、溶媒や溶質へのラジカル反応や高温分解反応等の化学的作用を主に利用した材料研究がされてきたが、物理的作用に注目した材料研究はほとんどない。しかしながら、超音波の物理作用は、我々は物質の分散や攪拌、洗浄等で普段から使用している。これらの物理的作用は超音波の固液系に作用するものである。粒子や物質と溶媒の界面にキャビテーションが作用する現象である。

- (4) キャビテーションの圧壊によって、溶液中の物質が分散・攪拌される。
- (5) キャビテーションの圧壊によって、物質表面が洗浄される。
- (6) キャビテーションの圧壊によって、表面が腐食される。

(6)については長い期間使用した超音波洗浄機水槽の表面が腐食されていることから理解できる。超音波固液系は、固液系といいながらも実際は固液気の三相が存在する系である。固液系超音波反応は、基本的にこれらの作用を利用して反応を起こす。

3.2 マイクロ波反応場

マイクロ波は極性の小さい物質（低誘電率）には作用しなくて、極性の大きい物質（高誘電率）の物質には大きく作用する。電磁氣的に極性を持つ物質は、マイクロ波を吸収し加熱される。マイクロ波加熱には以下のような様々な特徴がある⁷⁾ (Fig. 3)。

- (I) マイクロ波加熱は物質の自己加熱
- (II) マイクロ波加熱は物質の内部加熱
- (III) マイクロ波加熱は急速加熱（急速冷却）が可能
- (IV) マイクロ波加熱は選択加熱が可能

(I) と (II) はヒーター等の熱伝導による加熱でなく、物

Fig. 3 The concept of microwave effects.

質そのものの加熱であり、自己加熱であり内部加熱であり、それ故に (III) も達成できるものである。(IV) は極性の違う物質は加熱のされかたが異なるという現象であり、普段から電子レンジで食品と容器で体感している現象である。

マイクロ波は様々な材料合成に使用されている。固相合成では、(I) (II) (III) の現象により、従来手法よりも低温・短時間で合成が可能になる場合や、(IV) によって従来手法では合成ができない物質の合成が報告されている。液相合成では同様に低温・短時間合成だけでなく、(I) (II) (III) によって均一な材料（サイズ・組成等）の合成が可能になることが多数報告されている。マイクロ波の材料合成は、従来手法の熱源（エネルギー源）の代替として用いられている場合が多く、固液系反応への応用はほとんど存在しない状況である。

3.3 固液系超音波・マイクロ波反応場

一般的な超音波反応場とマイクロ波反応場にも先に挙げた材料合成に有益な様々な特徴が存在するが、これらの反応場を固液系に適応させると様々な特徴が生まれる。

従来の液相におけるナノ材料合成では、材料サイズは原料の溶解度に依存している。界面活性剤や保護ポリマーで若干の粒径制御は可能であるが、ほとんどの場合は0.1 M 以下という低濃度で合成されている。これは溶解した原料濃度が高い場合、金属イオン間距離が近くなるために、凝集して粗大化してしまうためである。つまり、高濃度金属イオンの場合は、マイクロサイズ以上のサイズで生成し、低濃度金属イオンの場合でのみナノサイズで生成する。これは原料の溶解度に依存した材料合成をしているためであり、溶解度に依存しない材料合成を実現すれば解決することができる。そこで固液系である。固液系では、原料粉末が溶媒に分散した状態で合成を行う。原料の溶媒への溶解度は非常に低い（ppm オーダー）。そのため固液系では、原料粉末表面と溶媒の界面で反応が進行する。そのため原料濃度が高い場合でも、固液界面で反応が律速になるため、材料の粗大化を防止することができる¹¹⁾ (Fig. 4)。またその固液界面で、やみくもに反応が進むわけではない。固液系超音波の場合は、超音波キャビテーションの発生した箇所が、反応するサイトであり更に反応を律速にする。しかしながら超音波キャビテーションはマイクロ秒で生成・消滅し、照射中は無数に溶液中に発生する。そのため、局所反応で材料の粗大化を防止するが、短時間の無数の反応場で反応は加速する概念である。固液系マイクロ波の場合は、室温では反応しない反応系を、溶媒のマイクロ波吸収による均一急速加熱で、一気に大量に核発生させることによって、成長を小さくする概念である。マイクロ波

Fig. 4 The concept of solid-liquid system and the liquid-phase system in material synthesis.

の場合も固液界面で、反応・生成が局所逐次的に起こるために材料粗大化を防止しながらも反応を加速させる。

3.4 固液系プロセッシングの原料

固液系において原料の選択は非常に重要である。固液系は原料が溶媒に溶けないことが重要であるが、どのような原料系でも反応するわけではない。本研究開発で使用した原料は酸化物とエタノールである。酸化物は金属イオンと酸素イオンのみで構成されているため、通常の液相プロセスで問題となる洗浄や廃棄物処理の問題がないため、ハンドリングが簡単になり低コスト化に貢献する。エタノールは還元性があり、腐食性の高い物質である。

またこれらの酸化物やエタノールは毒性がなく、手に入れやすい物質である。酸化物は何でも反応するわけではなく $M_xO_y = M \text{ (metal)} + O_2 + \Delta G$ の式において、Gibbs の自由エネルギー $\Delta G = 0$ となる温度が低い物質が適している。Fig. 5 に代表的な酸化物の Gibbs の自由エネルギーを示す¹¹⁾。貴金属酸化物は $\Delta G = 0$ が極めて小さいため超音波やマイクロ波反応場に適している。 $\Delta G = 0$ が大きい酸化物の還元は極めて難しい。

4 固液系超音波・マイクロ波プロセッシング

固液系超音波・マイクロ波プロセッシングは、非常にシンプルである。原料と溶媒をビーカーに入れ、超音波やマイクロ波を照射するのみである (Fig. 6)。本プロセッシングの特徴として、高濃度合成 (1 M 以上)、洗浄レス、廃棄物レスで超音波洗浄機や電子レンジで誰にでも簡単に合成ができる利点がある。以下本概念で作製した金属ナノ粒子関連材料をいくつか紹介する。

4.1 高濃度 Ag ナノ粒子

現在、触媒や電子実装分野等の様々な分野において金属ナ

Fig. 5 Relationships between Gibbs free energy and temperature in various metal oxide decompositions.

Fig. 6 Experimental procedure of metal nanomaterial in solid-liquid ultrasonic and microwave fabrication.

ノ粒子の大きいニーズが存在する¹²⁾。様々な手法で金属ナノ粒子は合成されているが先に挙げた問題が存在する。本手法においては、高濃度・洗浄レスで金属ナノ粒子の合成をすることができる^{13,14)}。Ag ナノ粒子の場合は、酸化銀にエタノールとトルエンの混合溶液とアミン系の分散剤を混合して超音波を照射する。この場合 Ag 濃度は 1 M 以上で、トルエンはアミンの親和性を良くするために使用する。この混合条件と 40°C で超音波照射すると、10 nm と 50 nm 程度の粒子が混合した二峰性の高濃度 Ag ナノ粒子が合成できる (Fig. 7)。二峰性の Ag ナノ粒子が生成する原因として、二つの生成メカニズムで反応が進行していると考えられる。一つは有機銀の生成を経由した反応である。エタノールが酸化銀と超音波で反応し、酢酸銀が生成する。酢酸銀が超音波のホットスポットによって分解し、Ag ナノ粒子が生成する。酢酸銀の生成

Fig. 7 FE-SEM image of high concentrated Ag nanoparticle.

は少量で逐次的に生成・分解すると考えられるため、濃度は低く 10 nm 程度の小さいナノ粒子が生成する。もう一つの反応が、酸化銀表面での超音波キャビテーションによるホットスポットの直接分解還元である。これは、微小のホットスポットが酸化銀表面で直接作用し、Ag ナノ粒子に分解還元するというものである。酸化銀表面で Ag ナノ粒子が 50 nm 程度まで成長すると酸化銀と Ag ナノ粒子の界面応力が限界になり、脱離するメカニズムである。体積分率的に 50 nm 程度の Ag ナノ粒子が多いことから、主メカニズムであると考えられる。この高濃度 Ag ハイブリッドナノ粒子は、洗浄が不要で合成後そのまま焼結用ナノペーストとして使用することができる。150°C 程度でバルクと同様の低抵抗を示す。

本手法は、Ag ナノ粒子以外の貴金属ナノ粒子合成に応用することが可能である。

4.2 Ag/CNT ナノコンポジット

現在、CNT（カーボンナノチューブ）は気相法で合成されている。合成後、CNT は凝集しているため、凝集を解さなければならない。本プロセッシングでは、CNT の凝集を解し分散させる工程と Ag ナノ粒子の合成担持する工程の二工程に固液系超音波反応場を用いる。合成手法はエタノールに CNT と高分子系界面活性剤を投入し超音波照射を行った後に、酸化銀を投入し引き続き超音波照射を行う。本手法は超音波で CNT の分散と Ag ナノ粒子の合成担持を行う効率的な手法である。本手法により、Ag ナノ粒子が密に表面に担持された Ag/CNT ナノコンポジットを合成することができる¹⁵⁾

Fig. 9 FE-SEM image of Ag/BaTiO₃ nanocomposite.

(Fig. 8). このナノコンポジット粉末は 500°C 程度で緻密に焼結することが可能である。電子基板における接合部からの放熱は接合金属の伝導電子に依存する。この接合部に金属よりも熱伝導性がよい CNT を分散複合化させると 10 vol.% の CNT 分散で熱伝導度が 1.5 倍程度向上する。CNT を別のマトリックスに分散させることは非常に難しい技術であるが、超音波の CNT 分散過程で Ag ナノ粒子をその場合合成し担持させることで、高次に組織制御された高性能 Ag/CNT ナノコンポジットの作製が可能になった。

4.3 Ag/BaTiO₃ ナノコンポジット

Ag/CNT ナノコンポジット粒子合成には、界面活性剤が必要であったが、Ag/セラミックスナノコンポジット粒子合成は、ほとんどの場合、単に酸化銀粉末とセラミックス粉末をエタノール中で超音波照射するだけで、セラミックス粒子表面に Ag ナノ粒子が担持した Ag/セラミックスナノコンポジット粒子を合成することができる (Fig. 9)。このように簡単に Ag/セラミックスナノコンポジット粒子を合成が可能になる¹⁴⁾。この粒子は 30 vol.% の Ag 量でもパーコレーション導通することなく高抵抗で、1000°C という低温で焼結することができる。一般的にナノ粒子の混合は、サイズが小さいためマイクロ粒子の場合より、少ない量でパーコレーション導通する。また Ag 等の延性・展性の大きい物質は、ボールミル混合などの物理的混合では偏析するため、均一に混合することは極めて困難である。しかしながら、固液系超音波反応場を用いることによって、焼結時にも 30 vol.% でも凝集しない均一に高分散した Ag/BaTiO₃ ナノコンポジット粒子

Fig. 8 FE-SEM image of Ag/CNT nanocomposite.

を合成することが可能になった。また均一に分散した Ag ナノ粒子の低温拡散と熱伝導の改善によって改善し、BaTiO₃ 単相よりも 300°C 低い温度で焼結が可能になった。この Ag/BaTiO₃ ナノコンポジットは、Ag の内部電極効果や有効電場により単相の 3 倍近い誘電率を有する。

4.4 傾斜機能材料型 Ag/有機材料ナノコンポジット

本技術はゴム等の有機材料複合化へも応用も可能である。原料の酸化銀とエタノールにゴムを添加して超音波照射するだけで、傾斜機能材料型 Ag/Rubber ナノコンポジットを合成することができる。この材料の特徴は、Ag ナノ粒子がゴム表面に付着しているだけではなく、Ag ナノ粒子がゴム内部に傾斜的に拡散した構造を有する傾斜機能材料型 Ag/Rubber ナノコンポジットであることである。この材料の表面構造は、表面の数百ナノメートル程の層だけ、Ag ナノ粒子が天然ゴム相に分散複合化したような構造であり、表面に近づくほど、銀ナノ粒子の密度が大きくなっている (Fig. 10)。表面層だけゴムと複合化しており、Ag ナノ粒子の量は非常に少なく 0.05 vol% 以下の Ag ナノ粒子含有量である。極めて表面層の改質であり、ゴム素材が本来持つ、柔軟性を損なうことがない¹⁶⁾。

様々なゴムに傾斜機能複合化させることができ、伸びや耐久性等の機械的特性の向上や耐熱温度の向上を可能にする。また Ag ナノ粒子による機能性の付与も可能であり、多く複合化させたナノコンポジットは金属光沢を有し、抗菌性や導電性を持たせることも可能である。本手法はゴムに限らず、無害・低公害を活かしたプロセスで食料や衣料等の日常生活に関わる様々な分野への応用も期待できる。

Fig. 10 FE-SEM image of Ag/Silicon rubber nanocomposite.

Fig. 11 FE-SEM image of Ag nanowire and needle like Ag organic precursor.

4.5 Ag ナノワイヤー透明導電膜

現在、Ag ナノワイヤーを用いた透明導電膜の開発が行われている。Ag ナノワイヤー透明導電膜は、セラミックスである脆い ITO (酸化インジウムスズ) とは異なり、フレキシブル性を有し、また大面積化も可能なことから次世代の透明導電膜として期待されている。現在、主に Ag ナノワイヤーは、金属ナノ粒子合成法の一つであるポリオール法を用いて合成されている。ナノワイヤーの長軸表面に選択的に吸着する PVP (ポリビニルピロリドン) 等を表面保護剤に用い合成されている。PVP は絶縁性であるため、ナノワイヤー合成後に洗浄・除去する必要がある。現在の Ag ナノワイヤー透明導電膜合成には①ナノワイヤーの合成、②表面保護剤の除去、③ナノワイヤーの塗布、④加圧、⑤アニーリングの五つの過程が必要である。特に④加圧と⑤アニーリングはナノワイヤー同士の接点を形成するために重要である。ナノワイヤーは短軸がナノサイズの針金であるために、基板に塗布しただけでは接点を効率的に形成することができない。またナノワイヤーのアスペクト比が大きい程、透明導電性が向上する傾向にある。行程が多い Ag ナノワイヤー透明導電膜合成法を簡略化するために新しい合成法である有機前駆体ペイント還元法を開発した¹⁷⁾。この手法は①針状の有機前駆体作製、②前駆体のスプレー塗布、③還元焼結の 3 ステップでナノワイヤー透明導電膜を形成することができる (Fig. 11 (b))。①ナノ針状有機前駆体を作製において超音波を使用する。針状有機前駆体の原料として、酸化銀とカルボン酸、溶媒としてエタノールを用い超音波照射を行うことで、ナノ針状のカルボン酸銀を作製することができる (Fig. 11 (a))。この針状のカルボン酸銀を超音波照射により、合成することの利点として、(a) 低温合成、(b) 高分散、(c) 微細化がある。針状のカルボン酸銀は、高温加熱だけでも合成することが可能であるが、粗大化するためナノサイズにはならない。超音波照射によって低温合成することが可能になるため、粗大化を防ぐことが可能になる。また超音波照射によって溶液中のカルボン酸銀の高分散化を可能にする。また超音波は、粗大化するカルボン酸銀を破碎するソノフラグメント効果がある。この効果は針状のカルボン酸銀の短軸・長軸の両方に作用し、微細化を促進する。長軸の短小化は、アスペクト比を低下させ透明導電性に悪影響を与える印象があるが、長軸の短小化が②スプレー塗布と③還元焼結で重要となる。超音波で作製した針状のカルボン酸銀は、長軸 1 μm・アスペクト比 15

程度である。このサイズはスプレー塗布に最適な長さである。Ag ナノワイヤー自体はスプレー塗布することが、非常に難しい。というのは現在透明導電膜で使用される Ag ナノワイヤーの長軸は $10\ \mu$ 程度あり、Ag は柔らかい金属ではあるが、ナノサイズの針金であり、スプレーノズルに詰まりやすく、効率的に塗布することは難しい。針状のカルボン酸銀は、長軸が $1\ \mu$ 程度で柔らかく軽い有機物であり、スプレー塗布を容易にすることができる。カルボン酸銀のアスペクト比は小さいが、カルボン酸銀は熱処理で容易に還元することが可能であり、還元した針状カルボン酸銀が、互いに焼結することによって見掛け的にアスペクト比が向上する。この有機前駆体還元法はナノワイヤーの合成と膜化が従来手法と比較して非常に簡便である。簡便でありながらも従来手法と同等の透明導電性を実現している。

4.6 Pt ナノ粒子

Pt ナノ粒子は、触媒用や電極用途で多く使用されている。現在市販されている Pt ナノ粒子分散液は、有機溶媒を使用しているものがほとんどである。これは合成時に有機溶媒を使用して合成されているからである。合成時に有機溶媒を使用しているのは、原料が有機 Pt 化合物の場合や粒子系制御で有機保護剤を使用しているために有機溶媒が合成に好都合であるためである。Pt 原料に由来するカウンターアニオン廃棄物が発生するのは他の金属ナノ材料と同様である。これらの問題を解決するために、水溶媒・分散剤フリー・洗浄レスを実現するクリーンな Pt ナノ粒子合成法を開発した¹⁸⁾。この合成法は、原料に酸化 Pt と水を用い、まずは超音波を照射する。超音波を照射するのは、酸化白金-水系は固液系であるため、酸化白金粒子を水中に分散させるためである。分散させた溶液に還元剤としてエタノールを添加し、マイクロ波で溶液が沸騰するまで数分照射を行う。この行程だけで水が主溶媒の分散剤フリーで高分散した $3\ \text{nm}$ 程度の白金ナノ粒子を合成することができる。Pt ナノ粒子は水溶媒中では、エタノール由来の物質が保護分散剤的作用をしていると考えられるが、水溶媒を乾燥した Pt ナノ粒子の分析では、保護分散剤のスペクトルは全く検出されない。これは水溶媒乾燥時に Pt ナノ粒子の表面に吸着した保護分散剤的作用物質が、Pt ナノ粒子触媒作用によって分解するセルフクリーニング作用によるものである。水溶媒で合成が可能であり、触媒毒となるようなカウンターアニオンも存在しなく、触媒活性を妨げるような保護分散剤も使用していないため、この Pt ナノ粒子は高い触媒活性を有している。この手法を基本に合成された Pt ナノ粒子が、「【水系】白金ナノ分散液」として関東化学から販売されている (Fig. 12)。

この分散液にカーボンや酸素欠損酸化物等を添加して、マイクロ波照射すれば Pt ナノ粒子以外にも、Pd ナノ粒子¹⁹⁾ や Pt ナノ粒子を担持したナノコンポジット粉末を簡便に作製することができる¹⁸⁾。カーボンや酸素欠損酸化物は、マイクロ波を吸収しやすく溶媒よりも高温に加熱される。この加熱された表面に Pt ナノ粒子の融点降下現象が伴って、Pt ナノ粒子が融着する。カーボンや二酸化チタンは極めて担持が

Fig. 12 Various images of Pt nanoparticle commercial product.

Fig. 13 FE-SEM image of Pt/Carbon nanocomposite.

困難な物質であり、本手法は極めて有効なプロセスである (Fig. 13)。

また溶媒と還元剤を変えることによって、同様のプロセスによって Cu ナノ粒子の合成も可能である。 $1\ \text{M}$ 以上の高濃度銅ナノ粒子を合成することができる。現在、Cu ナノ粒子は合成時のハンドリングが難しく、銀などに比べ元素価格は $1/100$ 以下でありながらあまり安価ではない。本手法は酸化銅を出発原料として、2 時間程度で $1\ \text{M}$ の Cu ナノ粒子を合成することが可能であり、洗浄も不要でそのまま利用することが可能である。またプリントエレクトロニクス用途で Cu ナノ粒子の分散保護剤に低温で分解するモノカルボン酸の酢酸が効果的で、酢酸が Cu ナノ粒子の焼結を促進すると現象も本開発で見出した²⁰⁾。

5 ま と め

本解説では、超音波とマイクロ波を利用した固液系金属ナノ材料合成技術の概念とその手法を紹介した。この合成技術は非常に単純であり、様々な材料合成に適用することができる。固液系概念は、材料プロセッシングにおいて原料選択制の拡大だけではなく、固液界面のインタラクションにより、新しい化学反応・現象を提供する。超音波は化学的作用だけでなく、物理的作用も材料合成に利用できる希有なエネルギーである。マイクロ波も均一加熱や急速加熱を材料合成に利用できる有用なエネルギーである。重要なことはこれらのエネルギーが超音波洗浄機や電子レンジで誰にでも簡単に扱えることにある。

これらの固液系と超音波・マイクロ波が融合することによって、これまでの材料作製概念とは異なったナノ材料やそのプロセッシング技術が可能になる。

超音波は、一つのバブルが極めて微量のキャビテーションが極めて短時間で生成と消滅の繰り返しであり、またマイクロ波も電磁界中での合成のためにこれらの反応場の *in-situ* な評価は極めて困難である。固液系についても、界面のインタラクションは複雑であり、超音波やマイクロ波の固液界面における作用は未踏の複雑系領域である。

このような領域だからこそ、固液系超音波・マイクロ波プロセスは従来の常識・概念にとらわれない新しいプロセッシング・新しい材料開発の実現が可能になると考えられる。

文 献

- 1) Y. Hayashi: *Materia Japan*, **53** (2014) 541-545.
- 2) C. Leonelli, T. J. Mason: *Chemical Engineering and Processing*, **49** (2010) 885-900.
- 3) R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell: *Tetrahedron Lett.*, **27** (1986) 279-282.
- 4) R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan: *Tetrahedron Lett.*, **27** (1986) 4945-4948.
- 5) K. S. Suslick, G. Price: *Annu. Rev. Matl. Sci.*, **29** (1999) 295-326.
- 6) Y. Hayashi, H. Takizawa, M. Inoue, K. Niihara, K. Suganuma: *IEEE Transaction on Electronics Packging Manufacturing*, **28** (2005) 338-343.
- 7) Y. Hayashi: *Journal of the Society of Powder Technology*, **51** (2014) 578-585.
- 8) K. S. Suslick: *Science*, **247** (1990) 1439-1445.
- 9) L. A. Crum: *New Scientist*, **146** (1995) 36-40.
- 10) W. Lauterborn, H. Bolle: *J. Fluid. Mech.*, **72** (1975) 391-399.
- 11) Outokumpu HSC Chemistry[®] for Windows
- 12) K. Suganuma: *Ink-jet Wiring of Fine Pitch Circuits with Metallic Nano Particle Paste*, CMC Publishing CO., LTD., (2006) 90-98.
- 13) K. Toisawa, Y. Hayashi, H. Takizawa: *Materials Transactions*, **51** (2010) 1764-1768.
- 14) Y. Hayashi, T. Sekino, K. Niihara: *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **27** (2002) 121-124.
- 15) T. Yamada, Y. Hayashi, H. Takizawa: *Materials Transactions*, **51** (2010) 1769-1772.
- 16) Y. Hayashi, D. Ishikawa, H. Takizawa, M. Inoue, K. Suganuma, K. Niihara: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **54** (2007) 186-193.
- 17) K. Sugawara, Y. Hayashi, J. Fukushima, H. Takizawa: *Crystal Research Technology*, **50** (2015) 319-330.
- 18) D. Ishikawa, Y. Hayashi, H. Takizawa: *J. Nanosci. Nanotechnology*, **8** (2008) 4482-4487.
- 19) Y. Sekiguchi, Y. Hayashi, H. Takizawa: *Materials Transactions*, **52** (2011) 1048-1052.
- 20) Japanese patent No. 5848552