

マイクロ波加熱の化学反応への適用： 貴金属ナノ粒子の合成

Application to chemical reactions in microwave heating : Synthesis of noble metal nano particles

四国計測工業株式会社 國井 勝之

Katsuyuki Kunii
Shikoku Instrumentation Co., Ltd.

東京工業大学 大学院理工学研究科 応用化学専攻 教授 和田 雄二

Yuji Wada (Professor)
Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

マイクロ波加熱技術は、調理用電子レンジとして一般家庭に普及している。一方、あまり知られていないが、マイクロ波加熱技術は、産業技術としても活躍している。具体的には、ゴム加硫、食品乾燥、木材乾燥、薬剤乾燥造粒に用いられてきた¹⁾。マイクロ波加熱の迅速加熱、熱伝導に依らない内部加熱という特性がこれらの利用技術の中心となっている特長である(図1)。マイクロ波技術は、その後、Gedyeら²⁾ならびにGiguereら³⁾により化学反応に初めて適用され、現在では、有機・無機合成のみならず、製鉄、コーティング等様々な分野で利用されている。マイクロ波の加熱原理は、変化する電界に配向しようとする分子あるいは分子集合体の回転運動エネルギーが、周囲分子との相互作用により熱として散逸する過程として理解できる。その結果として、被加熱物へマイクロ

波が照射されると、従来の加熱法である熱伝導とは異なり、分子レベルで内部から均一に加熱される。さらに、マイクロ波加熱の特徴としては、急速加熱や「内容物は加熱されるが容器は加熱されない」というような、選択加熱等が挙げられる。これらのマイクロ波加熱の特徴を化学反応に適用することにより、反応速度の著しい向上^{4),5),6)}、結晶形状の制御⁷⁾、さらに最近では、光学活性物質の選択性のコントロール⁸⁾など、従来の加熱法にはない様々なマイクロ波による効果が報告されている。特に、ある種の有機反応については、マイクロ波照射下で行うと、従来の加熱法と比較して、1桁～2桁の反応速度の増大、あるいは100%に近い反応選択性の向上等、際だった特徴が報告されており、化学者の間では、これをマイクロ波の特殊効果と呼ぶこともある。また、2013年1月には、NHKの科学情報番組「サイエンスZERO」においてマイクロ波技術が取り上げられ、マイクロ波技術は単なる加熱源としてではなく、21世紀の革新的反応プロセスになる技術の一つとして報告⁹⁾された。

四国計測工業(株)では、東工大和田グループと共同で、マイクロ波加熱を化学実験へ適用するための専用の装置を開発し、これまでに様々な化学反応を試み、マイクロ波利用化学の有用性を報告している¹⁰⁾。本稿では、マイクロ波加熱の特徴を生かした貴金属ナノ粒子の合成事例について紹介するとともに、入門機として最適な卓上タイプの化学実験用マイクロ波加熱装置、ならびにスケールアップ装置を紹介する。ここで、ナノ粒子とは、一般に100 nm以下の大きさの粒子とされており、比表面積がきわめて大きいこと、および量子サイズ効果等の特有の効果を示すことなど、その特性が、バルクの物性と大きく異

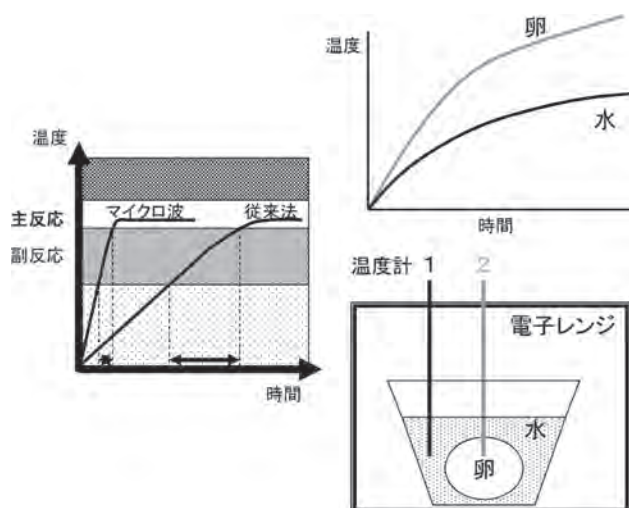


図1 マイクロ波加熱と従来の加熱法の特徴(左:迅速加熱、右:内部加熱)

なっていることから、様々な分野で研究が進められている。金属ナノ粒子の合成法については、金属バルク材料の蒸発ガス化と急速冷却凝縮過程を用いて合成する物理法と金属イオン溶液の還元によって合成する化学法に大別される。ここでは、マイクロ波加熱による報告例の多い、化学還元法に限定して解説する。

2. マイクロ波加熱の特徴とナノ粒子の研究開発応用例

2.1 マイクロ波利用化学による銀ナノ粒子合成の例

最初にマイクロ波加熱の利用がいかになノ粒子合成に有用であるか銀ナノ粒子合成を例として示す。銀の長鎖カルボン酸塩を加熱分解すると銀粒子が析出する(図2)。この反応をマイクロ波照射下で行うと、温度が100K低下し、反応時間も1/24で、粒径の揃ったナノ粒子合成が可能となる。銀の長鎖カルボン酸を1-ヘキサノール中に分散し、マイクロ波照射5min、413Kで反応させると走査電子顕微鏡(図3)に示すように粒径の揃ったナノ粒子が合成できる。通常の加熱法(オイルバス)でできる限り



図2 マイクロ波照射下における銀ナノ粒子合成反応

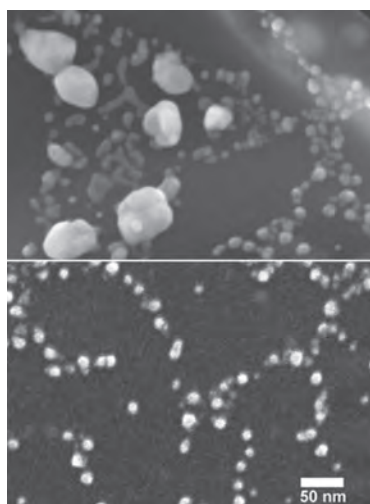


図3 マイクロ波照射下で合成した銀ナノ粒子と通常加熱法との比較(上:オイルバス、下:マイクロ波)

迅速に加熱することで合成した銀粒子では、巨大な粒子が発生しており、マイクロ波加熱の手法がナノ粒子合成に最適であることが一目瞭然である。この系で、1-ヘキサノールは、マイクロ波を効率よく吸収して高温を実現する溶媒かつ還元剤として働いている。

2.2 ナノ粒子合成におけるマイクロ波加熱の特徴

化学還元法において金属ナノ粒子を合成する場合には、通常、金属塩(前駆体)を溶解した溶液中に還元剤を混入し、加熱することによって、合成を開始する。そこで金属ナノ粒子合成は、初期の金属核発生とそれに続く粒子成長の二つの過程から成っている。

従来の加熱法では、反応器内の反応溶液は、まず反応器壁からの熱伝導により壁際の溶媒が加熱され、溶液の対流によって系全体に熱が移動してゆく(図4)。この加熱プロセスでは、反応溶液と熱源との間の温度勾配により、ナノ粒子合成の初期に起こる金属核発生が時間的にも空間的にも不均一なものとなり、結果的に成長したナノ粒子も広い粒径分布を持つこととなる。一方、マイクロ波加熱は、熱伝導とは独立の内部加熱法である。マイクロ波加熱を用いれば、従来の加熱法で問題になる反応系内の温度勾配を避けることができ、内部からの均一加熱により、反応系全体で同時に核の発生が可能となり、それに引き続き起こる粒径成長過程も制御可能となるため、粒径の揃ったしかも粒径分布の狭いナノ粒子が得られる(図4)。和田らは、銀ナノ粒子表面に吸着したローダミン6G分子が表面増強ラマン散乱(SERS)を与えることを利用し、Agナノ粒子発生時間をマイクロ波照射下と通常加熱下で特定することに成功し、マイクロ波照射下では、反応器内の中心と器壁で同時に銀ナノ粒子発生

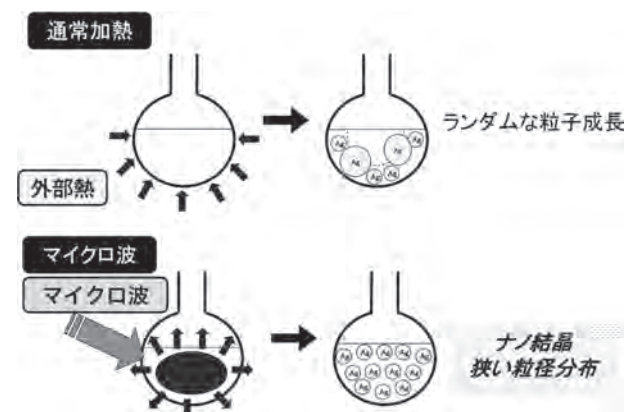


図4 マイクロ波加熱と従来の加熱法におけるナノ粒子発生スキーム

が起こっていることを証明した(図5)¹¹⁾。

マイクロ波加熱の特長としての迅速加熱も粒径分布の狭小化に有利に働いている。図1には、マイクロ波加熱と従来の加熱法における昇温曲線を示している。主反応が生じる温度よりも幾分低い温度領域は、一般に副反応が進行しやすいとされている。この温度域を通過するのに要する時間をマイクロ波加熱と従来の加熱法で比較した場合、従来の加熱法ではゆっくりと時間をかけて通過するのにに対し、マイクロ波加熱では、短時間で通過す

ることが可能となる。ナノ粒子合成において、この温度領域は、核発生や粒成長が開始するとされる温度域であり、従来の加熱法ではゆっくりとその温度域を通過することから、長い時間の間に起こる不均一な核発生となり、その結果、広い粒径分布をもつナノ粒子となる。一方、マイクロ波加熱では短時間にこの温度域を通過することにより、均一核発生とそれに続く均一な粒成長が可能となり、粒径分布の狭いナノ粒子が得られることとなる。

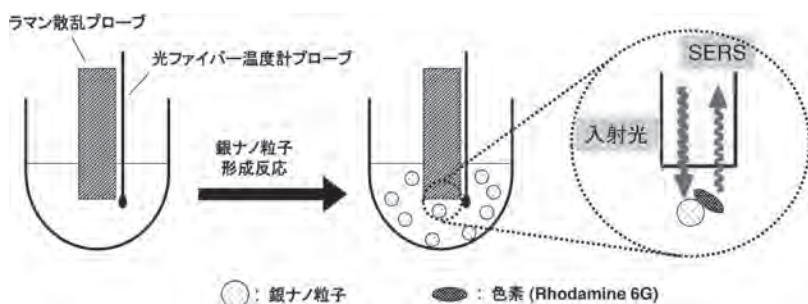


図5 ラマン分光を用いたマイクロ波照射下での in situ ナノ粒子発生観測

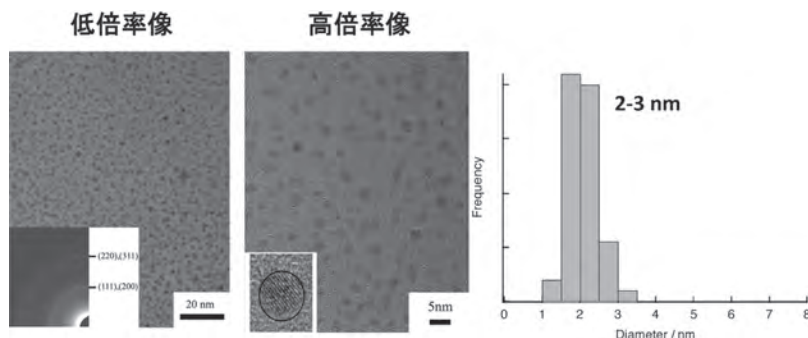


図6 ミリスチン酸銅を前駆体としてマイクロ波利用合成した銅ナノ粒子

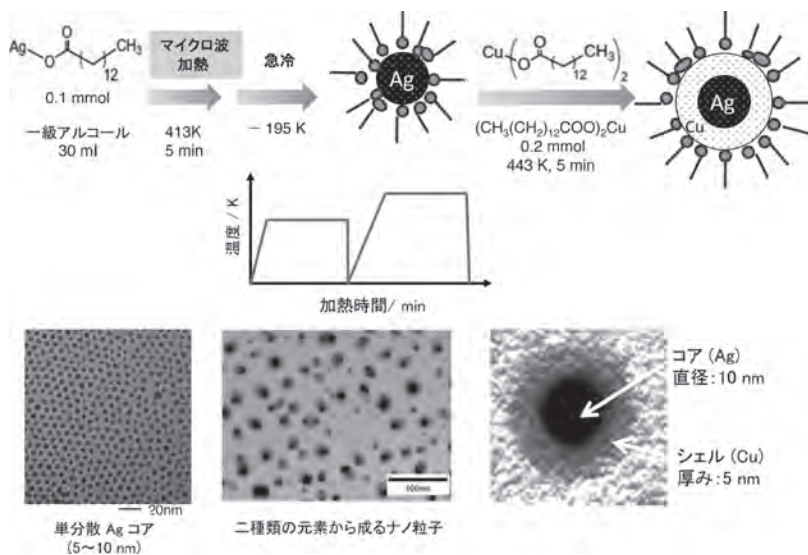


図8 マイクロ波照射による構造精密制御ナノ粒子合成: 銀コア-銅シェル粒子

2.3 貴金属ナノ粒子の研究開発応用例

和田らは、マイクロ波加熱を用いて、銅ナノ粒子合成方法¹²⁾(図6)、ニッケルナノ粒子合成方法¹³⁾(図7)を開発した。それぞれ、従来の方法に比べて、小さなナノサイズ化・粒径分布の狭小化が達成され、粒径の制御も可能となっている。マイクロ波の高い制御性を用いることによりハイブリッド構造を有するナノ構造体を精密合成できることもわかっている。図8には、銀のナノサイズのコアに銅のシェルを被覆した構造体、銀コア-銅シェルナノ粒子合成を示した¹⁴⁾。

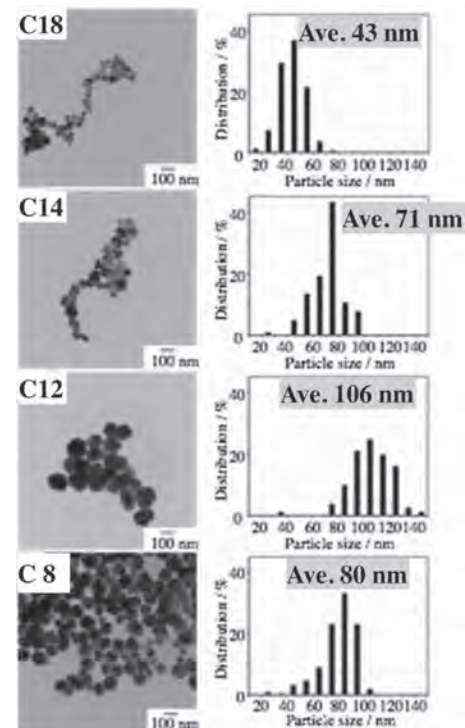


図7 マイクロ波合成したニッケルナノ粒子: C18(オレイルアミン)、C14(ミリスチルアミン)、C12(ラウリルアミン)、C8(オクチルアミン): 463 K、10min マイクロ波照射

3. 銀ナノ粒子の合成

マイクロ波加熱による銀ナノ粒子の合成は、和田らの報告¹⁵⁾をはじめ、多数のグループ¹⁶⁾により研究されている。銀ナノ粒子の用途として最も注目されている分野は、接合やプリンティングの分野であり、銀ナノ粒子をインクとして使用することを目的としている。これらの分野において、銀ナノ粒子が使用される理由として、ナノ粒子化による融点の急激な低下が挙げられる。すなわち、バルクの銀の融点は960℃付近であるが、ナノ粒子化することで、粒径や合成法にもよるが、250℃以下にまで融点を下げることが可能となる。しかしながら、銀ナノ粒子をインクとして使用するためには、高濃度化・大量合成技術が不可欠であり、さらに、電子部品に使用する場合、窒素、硫黄、リン等の元素の混入は避ける必要がある。一方で、ナノ粒子が安定に独立分散して存在するためには、ナノ粒子の表面を表面修飾剤で覆うことが不可欠とされており、その表面修飾剤の多くには、これらヘテロ元素を含むオレイルアミン等のアミン類、ポリビニルピロリドン等の高分子が使用されている。

國井らは、東工大和田グループと共同で、マイクロ波加熱による新規の銀ナノ粒子合成法を開発した。この系では、銀ナノ粒子は標準で10%(w/w)濃度であり、リッタースケール(1.5L~6.5L)まで対応可能である。さらに、表面修飾剤に窒素、硫黄原子等は含まれておらず、銀以外に含まれている元素は炭素、酸素、水素のみである。*n*-ヘキサンで希釈して測定した銀ナノ粒子の透過型電子顕微鏡画像を図9に示すが、粒径が均一で狭い粒径分布を有することが分かる。現在、この銀ナノ粒子の

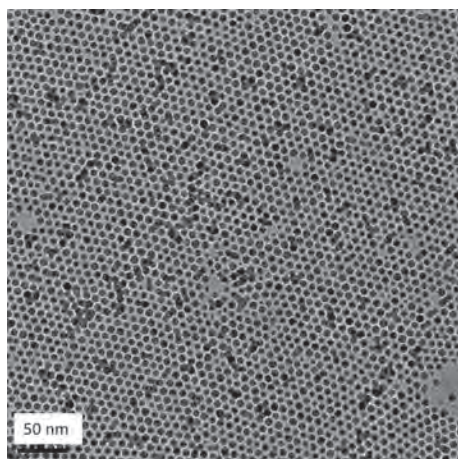


図9 マイクロ波加熱により合成した銀ナノ粒子

ほか、白金や金ナノ粒子の合成法も確立し、多岐な用途への発展を図っている。

4. マイクロ波加熱装置について

4.1 卓上型マイクロ波加熱装置「μリアクターEx」

ナノ粒子合成のような化学反応をマイクロ波加熱で行う場合、攪拌や温度制御などが不可欠であり、再現性の面も含めて、市販の電子レンジでは対応が困難である。化学実験に使用可能な卓上タイプのマイクロ波加熱装置は、種々のメーカーから販売されているが、四国計測工業(株)も、図10に示すような卓上タイプの化学反应用マイクロ波加熱装置「μリアクターEx」を開発し、製造販売を行っている。装置の仕様は、周波数2.45 GHz、最大出力1 kWであり、マイクロ波の一定出力またはPID出力制御による加熱が可能である。特徴としては、化学反応に必要なとされる攪拌機能(マグネチックスターラ、またはメカニカル攪拌)、温度計測機能、還流管の取り付けが可能であること等が挙げられる。その他、安全対策としては、マイクロ波照射下でのドア開閉時の緊急停止、上限温度設定および温度異常による緊急停止機能を有し、管理面では、付属のロガーによるマイクロ波出力および温度データの取り込みを可能としている。



図10 μリアクターExの外観写真

4.2 マイクロ波大型反応装置

マイクロ波加熱装置を大型化する場合、単に卓上型装置を大きくするだけでは、小スケールで得られた実験の再現に至らない場合が多い。小スケールでの実験において、マイクロ波のどのような効果が実験結果に影響しているかを見極め、装置設計に反映することが重要である。

ナノ粒子合成の場合、前述のように、均一加熱、急速加熱が重要なファクターであり、均一加熱を実現するためには、使用する溶媒でのマイクロ波の半減深度を考慮した釜サイズの設計が求められる。また、急速加熱からは、昇温速度と使用する溶媒の比熱により、必要とされるマイクロ波出力ならびに釜容量が算出される。ナノ粒子合成を目的の一つとして作られた、大型釜型反応装置を図11に示す。釜容量は6.5L(最大8Lまで)であり、釜容量から見れば大型とはいき難いが、マイクロ波の急速加熱による反応時間の短縮を考慮すれば、その生産能力は同サイズの従来法の装置と比較して数倍～10数倍となる。マイクロ波出力に関しては1.5～6 kWの発振器が3台接続可能であり、必要とされる昇温速度に応じてマイクロ波出力を決定する。また、本装置はバッチ反应用の装置であるが、複数の釜を連結することにより、連続槽型反応装置としても使用可能である。四国計測工業(株)では、ナノ粒子以外にも重縮合反応など、種々の反応に適した実用化装置を手がけており、詳細については、ホームページ¹⁷⁾に紹介されている。

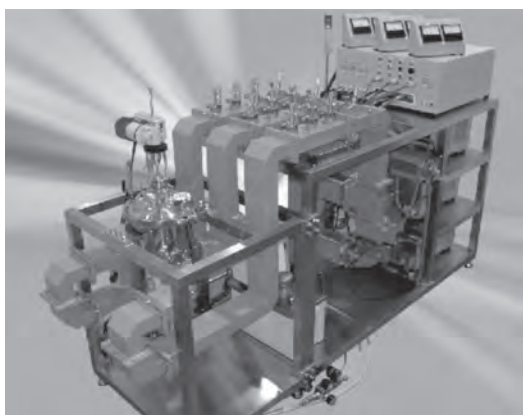


図11 大型釜型反応装置

5. おわりに

マイクロ波加熱は、電子レンジとして一般家庭にまで普及している加熱技術であるが、内部加熱、急速加熱、選択加熱等の特徴を化学反応へ適用することにより、一加熱技術にとどまらず、様々な効果が期待される。金属ナノ粒子合成では、マイクロ波の内部加熱、急速加熱の特徴を生かすことで、粒子径が均一で狭い粒径分布を有するナノ粒子が得られることを示した。また、マイクロ波加熱装置については、卓上型マイクロ波加熱装置および大

型釜型反応装置を示し、ナノ粒子合成での大型化の事例について紹介した。

本稿で取り上げた技術あるいは製品によって、科学技術の発展に寄与できれば幸いである。

参考文献

- 1) 越島哲夫編集. マイクロ波加熱技術集成. (株)エヌ・ティー・エス, 1994, 800p.
- 2) Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Rousell, J. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 279-282.
- 3) Giguere, R.J.; Bray, T.L.; Duncan, S.M.; Majetich, G. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 4945-4948.
- 4) 竹内和彦, 和田雄二監修. マイクロ波化学プロセス技術II. (株)シーエムシー出版, 2013, 300p.
- 5) Edited by Loupy, A. *Microwaves in Organic Synthesis*. Wiley-VCH, 2006.
- 6) Kappe, C.O.; Dallinger, D.; Murphree, S.S. *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists*. Wiley-VCH, 2009, 310p.
- 7) Tsuji, M.; Miyamae, N.; Hashimoto, M.; Nishio, M.; Hikino, S.; Ishigami, N.; Tanaka, I. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007, 302(1-3), 587-598.
- 8) Nushiro, K.; Kikuchi S.; Yamada T. *Chem. Lett.* 2013, 42(2), 165-167.
- 9) <http://www.nhk.or.jp/zero/contents/dsp414.html>
- 10) 和田雄二, 鈴木榮一. *触媒*. 2013, 55(1), 44-50.
- 11) Tsukahara, Y.; Nakamura, T.; Kobayashi, T.; Wada, Y. *Chem. Lett.* 2006, 35(12), 1396-1397.
- 12) Nakamura, T.; Tsukahara, Y.; Sakata, T.; Mori, H.; Kanbe, Y.; Bessho, H.; Wada, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2007, 80(1), 224-232.
- 13) Yamauchi, T.; Tsukahara, Y.; Sakamoto, T.; Kono, T.; Yasuda, M.; Baba, A.; Wada, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2009, 82(8), 1044-1051.
- 14) Nakamura, T.; Tsukahara, Y.; Yamauchi, T.; Sakata, T.; Mori, H.; Wada, Y. *Chem. Lett.* 2007, 36(1), 154-155.
- 15) Yamamoto, T.; Wada, Y.; Sakata, T.; Mori, H.; Goto, M.; Hibino, S.; Yanagida, S. *Chem. Lett.* 2004, 33(2), 158-159.
- 16) Edited by Horikoshi, S.; Serpone, N. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH, 2013, 352p.
- 17) <http://www.yonkei.co.jp/products/industrial/micro/>