九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

マイクロ波加熱を用いた金属ナノ材料の迅速合成と形態制御

辻，正治
九州大学先導物質化学研究所 | 九州大学先導物質化学研究所

橋本，昌幸
九州大学総合理工学府量子プロセス理工学専攻

西澤，幸
九州大学総合理工学府量子プロセス理工学専攻

久保川，雅俊
九州大学総合理工学府量子プロセス理工学専攻

他

https://doi.org/10.15017/14542

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 27 (2), pp.219-228, 2005-09. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University
バージョン：
権利関係：

九 州 大 学 大 学 院 総 合 理 工 学 報 告
第27巻　第2号　219-228頁　平 成 17 年 9 月

Engineering Sciences Report, Kyushu University
Vol.27, No.2 pp.219-228, SEP. 2005

マイクロ波加熱を用いた金属ナノ材料の迅速合成と形態制御

辻　正治*1・橋本　昌幸*2・西澤　幸*3・久保川　雅俊*4・松本　貴生*4・
宮前　治広*4・辻　剛志*1・引野　幸枝*1・尹　聖昊*1・持田　勲*5

(平成17年7月28日　受理)

Fast Preparation and Shape Control of Metallic Nanostructures by Using Microwave Heating

Masaharu TSUJI, Masayuki HASHIMOTO, Yuki NISHIZAWA,
Masatoshi KUBOKAWA, Kisei MATSUMOTO, Nobuhiro MIYAMAE,
Takeshi TSUJI, Sachie HIKINO, Seong-Ho Yoon and Isao MOCHIDA

†E-mail of corresponding author: *tsuji@cm.kyushu-u.ac.jp*

Microwave (MW) heating has received a considerable attention as a new promising method for the synthesis of metallic nanostructures in solutions. In this review, advantageous application of this method has been demonstrated by using typical examples for the preparation of Au, Ag, Au@Ag, and Pt/C nanostructures. No only spherical nanoparticles, but also single crystalline polygonal sheets, plates, rods, wires, and core-shell structures were prepared within a few minutes under MW heating. Morphologies and sizes of nanostructures could be controlled by changing various experimental parameters, such as concentrations of metallic salt and surfactant polymer, chain length of the surfactant polymer, and solvent. In general, nanostructures with smaller sizes, narrower size distributions, and higher degree of crystallization were obtained under MW heating than those in conventional oil-bath heating.

Key words: *Microwave heating, Metallic nanostructures, Polyol method, TEM, Electron diffraction pattern, Pt/C catalysis*

1. 緒　　言

物質の性質は組成と構造以外に，その固体のサイズによっても変化する．これはバルク物質が成分元素が無限遠まで三次元状に配列しているのに対して，微粒子のような有限サイズの試料では成分元素の配列が途絶えた表面あるいは界面が物性の発現に影響するためである．微粒子は量子サイズ効果，化学結合効果，表面効果および体積効果によりバルク材料とは著しく異なった電子的，光学的，電気的，磁気的，化学的，機械的特性を発揮することから，近年ナノサイズ微粒子の合成並びにサイズや形状の制御に関する研究が活発に行われている．なお量子サイズ効果とはバルク物質の連続的な電子エネルギー準位が原子の離散的準位に近づく効果であり，量子サイズ効果の代表的な例として，同一物質のバルク材料と微粒子の色の相違が挙げられる．多くの金属微粒子には表面プラズモン共鳴(SPR)吸収によるバンドが可視から近赤外領域に出現する．SPR吸収は金属微粒子のサイズや形状を変化させるだけで大きな波長シフトを与えるので，これを利用することで微粒子の発光色を変化させることが可能である．

金属ナノ微粒子の液相での一般的な作製法として図１に示すような金属塩を多価アルコールで還元するポ

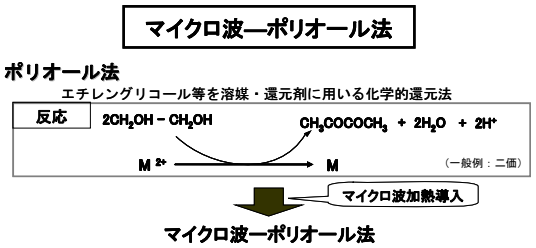


図 1. マイクロ波–ポリオール法

*1 先導物質化学研究所
*2 量子プロセス理工学専攻修士課程
(現在　福島県庁)
*3 量子プロセス理工学専攻修士課程
(現在　タムラ化研)
*4 量子プロセス理工学専攻修士課程
*5 産学連携センター

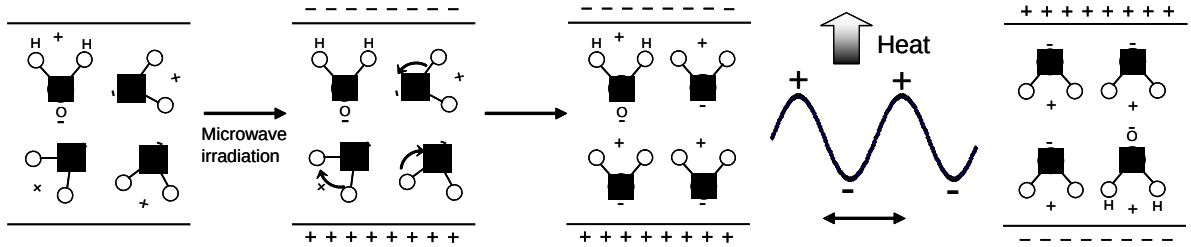


図 2. 誘電損失によるH_2Oの加熱

リオール法があり，通常オイルバス中で液体原料を数時間加熱環流することでナノサイズの金属が合成されている[1,2]．最近ポリオール法の加熱方法にマイクロ波（MW）加熱を用いるMW－ポリオール法が開発され，無機ナノ材料の迅速合成手法として注目されている[3-21]．この方法を用いると種々の金属ナノ材料が従来のオイルバス加熱と比較して1/10以下の短時間で合成可能なことが報告されている．本稿では，MW加熱の原理から，MW加熱による金属ナノ材料の合成研究に関する我々の最近の研究成果を概説したい．

2. マ イ ク ロ 波 加 熱

MWは，波長が1 mm~1 mの電磁波の総称であり，MWの交流電界により誘電体が急速に加熱されることは古くから知られていた．MW加熱は，MW電力を誘電体に吸収させて，内部より自己発熱させる加熱法である[22-24]．図2に示すように例えば水のような誘電体（双極子，電荷，イオン）をMW電界中に置くと，それらはMWの振動電場および振動磁場と相互作用し，激しい運動（振動，回転）を行う．MWによる加熱は，このとき誘電体間で生じた摩擦によって発生するものである．MW照射によって起こる誘電体の発熱のしやすさは，物質の誘電損失ε''に依存し，これらはそれぞれ物質固有の値である．誘電率ε'と誘電体損失角(電界に対する分極の変位の遅れ角) δ を用いると，ε'' は式(1)で表される．

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan\delta \qquad (1)$$

実際にMW照射によって発生するエネルギー P [W/m^3]は，ε''に大きく依存し，MW周波数 f [Hz], MW電力 E^2 [V^2/m^2]を用いると，式(2)で表される．

$$P = 2\pi f |E|^2 \varepsilon'' = 2\pi f |E|^2 \varepsilon' \tan\delta \qquad (2)$$

MW加熱では一般にε''の大きな水，エチレングリコール(EG), *N,N*–ジメチルホルムアミドなどが溶媒として使用されている．

このような特性を持つMW加熱は，化学反応へ適用する際，以下のような効果，特徴がある．

① 従来の加熱が外部からの熱伝導であるのに対して，MW加熱は分子レベルでの内部加熱である．
② ①の効果により，省エネルギーおよび大量合成が可能である．
③ ε''がゼロでない特定の被加熱物質に対する選択的な加熱が可能である．
④ 非平衡の加熱のため，沸点よりも高く加熱される〈スーパーヒーティング〉．
⑤ 高速応答性のため瞬時起動・停止，および出力調節ができ，制御が容易である．

3. マ イ ク ロ 波 照 射 下 で の 金 属 ナ ノ 材 料 作 製 装 置

MW照射装置の例として筆者らが使用している実験装置の概略図を図3に示す．この簡易型MW照射装置(四国計測社製2.45 GHz, 最大出力650 W)は家庭用電子レンジを改造したもので，天井部の穴から環流冷却管と光ファイバー温度計を挿入可能である．通常の熱電対温度計と異なりMW照射下でも損傷を受けないこの温度計を使用すると，MW照射下での試料溶液の温度変化を追跡するとともに温度制御用のデータをパソコンへ取込可能である．金属ナノ材料の合成実験においてはEG等の溶媒中に金属塩を分散し，保護安定剤，

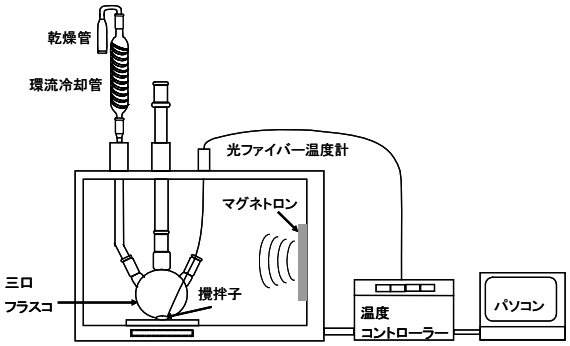


図3. 温度制御マイクロ波加熱装置

核発生剤などを添加する場合が多い．これをテフロン製の攪拌子で攪拌しながらMWを連続(CW)またはパルスモードで照射・加熱する．合成した金属ナノ材料の形態観察には，透過型電子顕微鏡(TEM)，走査型電子顕微鏡(SEM)，電子線回折(ED)，X線回折(XRD)，紫外・可視吸収スペクトルが用いられている．

4. マイクロ波照射下での金属ナノ材料の合成

4.1 金ナノ材料

金ナノ材料は光学材料や触媒への応用が期待され多くの研究が行われている．これまでAuナノ材料の液相合成に関する研究はナノ微粒子やナノロッド(アスペクト比(縦横比)≤20)の合成に関するものがほとんどで[25-27]，新規な光学材料やナノデバイスへの応用が期待されている多角形ナノプレートやナノワイヤー(アスペクト比＞20)の合成に関する研究例は少ない．一般に金属のナノロッドやナノワイヤーの合成には化学的または電気化学的に作製したテンプレートを用いる手法が用いられている．Auのロッドやワイヤーの合成にはポリカーボネート膜やアルミナ膜の細孔等がテンプレートとして使用されている[28,29]．この方法の欠点はロッドやワイヤーを回収するためには，合成後テンプレートを除去するプロセスが必要な点である．筆者らは，MW－ポリオール法を用いてAuの多角形ナノプレート，ナノロッド，ナノワイヤーの迅速で簡便なワンポット合成プロセスの開発を試みた[9,17,20,21]．

$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$/EG/PVP混合物をCWMW加熱2分，オイルバス加熱19分後に得られた生成物のTEM写真を図4(a),4(b)に示す．400 WのMW加熱では溶液は約1分後，500 Wのオイルバス加熱では18分後にEGの沸点である198°Cまで上昇した．よってMW加熱2分とオイルバス加熱19分は，どちらも溶液温度が沸点まで上昇後，その温度で1分間保持したものに相当する．主要な生成物はCWMW加熱2分では一辺が約80 nmの三角形プレートであるのに対して，オイルバス加熱19分では平均粒径105 nmの球形の微粒子である．MW加熱とオイルバス加熱とで異なる形状の微粒子が得られる原因が昇温速度の相違によるものか何らかのMW照射効果によるものかについての知見を得るために，オイルバス加熱と同様の溶液温度条件に制御したパルスMW加熱を行った．その結果，図4(c)に示すようにCWMW加熱の場合と同様の三角形状ナノプレートが主に得られたが，オイルバス加熱で得られた球状微粒子の生成量は低かった．よってMW加熱による金ナノ材料の合成においては非熱的照射効果がナノプレートの生成に有効であることが判明した．MW照射下の化学反応に対する照射効果の詳細については未だ議論が分かれているが，例えば誘電率の大きなPVPもMW照射下では高温に加熱され，より結晶性の高い三，六角形プレート状生成物を与えたものと考えられる．

生成したナノ材料の結晶構造を調べるために制限視野ED像を測定した．ナノプレートのED像は図4(a)右下の挿入図に示すようにヘキサゴナルな回折パターンを示した．これより生成したナノプレートは単結晶で入射電子線は，これらのワイヤーの{111}面に対して垂直に入射していることが示唆された．

金ナノ材料の形状や粒径は使用した試薬の濃度，溶媒，溶液温度等により変化する．図5(a)–(d)に保護安定剤であるPVPや$HAuCl_4$の濃度を変化させた場合の結

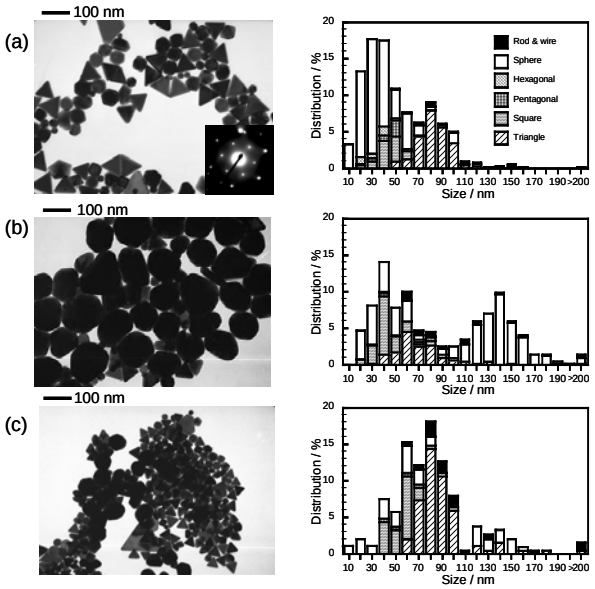


図4. Auナノ材料の加熱方法による構造変化

(a) CWMW 加熱 2 分，(b) オイルバス加熱 19 分，
(c) パルス MW 加熱 19 分

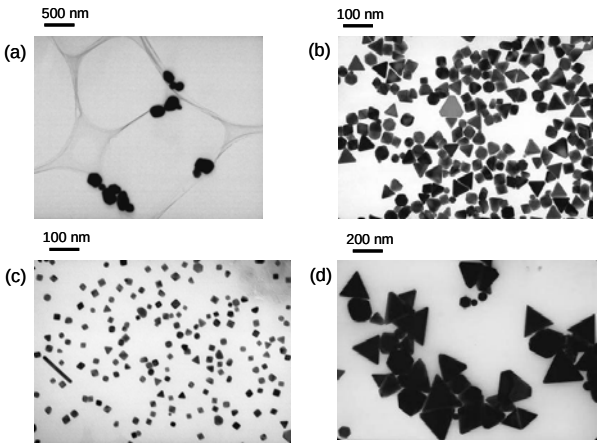


図5. 種々の条件下で合成した金ナノ微粒子のTEM画像
$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$とPVP濃度：(a) 2.4 mM, 0 M, (b) 1.2 mM, 0.5 M, (c) 2.4 mM, 3 M, (d) 19.2 mM, 2 M

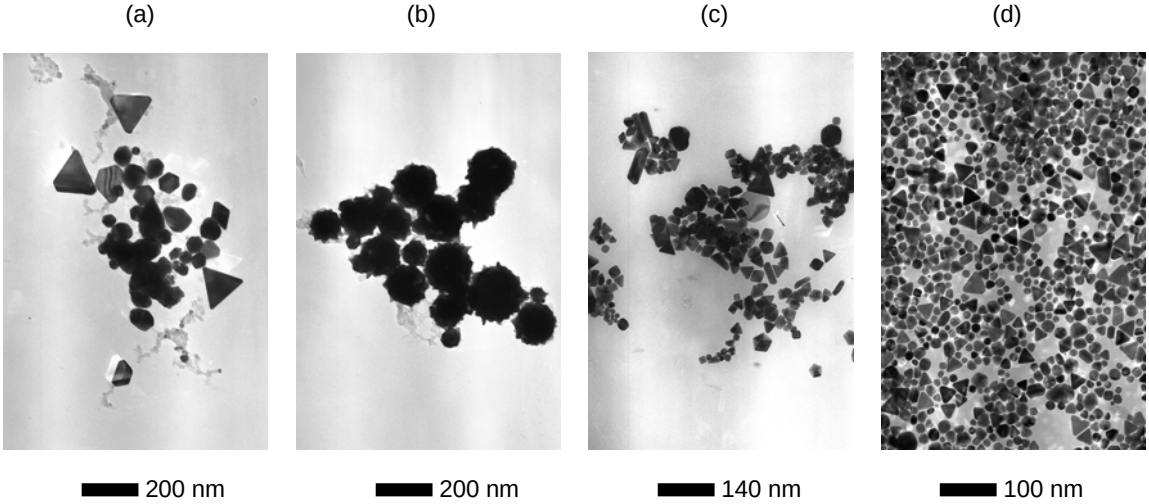


図 6. Auナノ粒子のTEM画像　(a),(b): 溶媒EG, (c),(d): 溶媒はH_2O
(a)$HAuCl_4$：2.6 mM, $C_{16}TAB$：50 mM　(b)$HAuCl_4$：2.6 mM, $C_{16}PC$：50 mM
(c)$HAuCl_4$：1.1 mM, $C_{16}TAB$：8 mM　(d)$HAuCl_4$：1.1 mM, $C_{16}PC$：8 mM

果を示す．安定剤を添加しない場合は，図5(a)に示すように直径100–300 nmの球形微粒子が得られたのに対して，低$HAuCl_4$濃度，低PVP濃度では50 nm程度の三，四，六角形のプレートが得られた(図5(b))．また低$HAuCl_4$濃度, 高PVP濃度では30 nm程度の四角形プレートが得られ(図5(c))，高$HAuCl_4$濃度，高PVP濃度では直径が200–300 nmの大きな三，六角形プレートが得られた(図5(d)).

これらの多角微結晶に混じってAuのナノロッドやナノワイヤーの生成が多くの条件下で認められた．これらの全体の生成物数に対する比は0.5–3%程度で，[PVP]/[$HAuCl_4$]比を下げると増加した．またロッドやワイヤーの直径やアスペクト比も同様に[PVP]/[$HAuCl_4$]比を下げると増大する傾向が認められた．[PVP]/[$HAuCl_4$]比が高くPVPが微粒子を完全に覆うと球形微粒子が成長するのに対して，その比が低く生成物の一部が露出した状態では異方性のロッドやワイヤーが成長するものと考えられる．プレート状ナノ微結晶の生成の要因としてはPVPのfcc構造で最も表面エネルギーが低く安定な{111}面への選択的な吸着による成長阻害効果が挙げられる．

金ナノ材料の形状や粒径に対する高分子保護材の影響を調べるためにイオン性界面活性剤である*n*–ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド($C_{16}TAB$), *n*–ヘキサデシルピリジニウムクロリド($C_{16}PC$)を用いてEG, H_2O中で合成実験を行った．図6(a),6(b)にEG中で合成したAuナノ粒子のTEM画像を示す．疎水部の炭素鎖長が16の$C_{16}TAB$を保護剤に用いた系では，図6(a)に示すように球形の他に平均直径が約90 nmの多角形プレートが生成した．また$C_{16}TAB$とは対イオンと親水部が異なる$C_{16}PC$を保護剤に用いた系では，図6(b)に示す球形粒子の表面上に突起物が付いた平均直径が160 nmのスパイクボール状の微粒子が高選択的に生成した．図6(c),6(d)に溶媒として水を用いた場合の結果を示す.図6(c)の$C_{16}TAB$を用いた系では, 平均直径が36 nmの多角形プレートが主に生成した．図6(d)の$C_{16}PC$を用いた系でも同様に，三角形を中心とする多角形プレートの生成が認められたが，平均直径は23 nmと減少し，粒径分布も狭くなった．反応後の溶液の紫外・可視吸収スペクトルには，金ナノ粒子のプラズモン吸収に由来するピークが観測され，形状や粒径によりピーク位置がシフトした．

上記の研究成果は金ナノ粒子の形態や粒径が溶媒や保護剤の種類以外に原料や保護剤の濃度でも制御できることを示唆している．MW加熱下での急速昇温と均一加熱による核形成と結晶成長において図7に示すような保護剤特有の面選択的吸着やミセル形成が生成するナノ微粒子の形状と粒径に影響を及ぼすものと思われる．$C_{16}TAB$は特にAu{111}面に配位した2分子膜構造をとるものと考えられる．

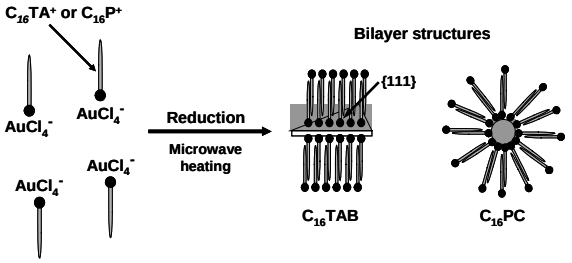


図 7. $C_{16}TAB$, $C_{16}PC$を用いたAuナノ構造の生成機構. $C_{16}TAB$は 2 分子膜を形成

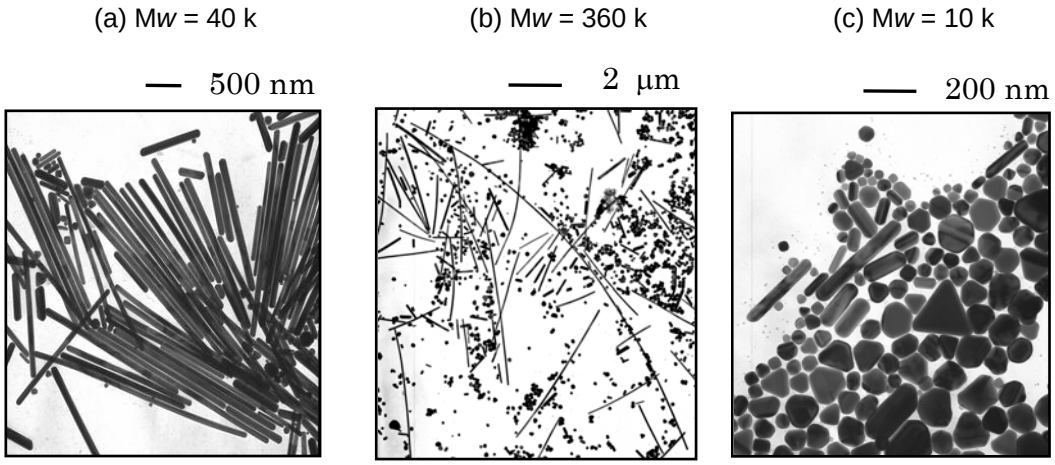


図 8. 異なる鎖長の PVP を用いて合成した Ag ナノ材料の TEM 画像　CWMW 400 W 3 分加熱

4.2 銀ナノ材料

ロッド，ワイヤー，プリズム，シート等の異方性銀ナノ材料は，近年，触媒，光学材料，電子材料の構築ブロックとしての応用が期待されている．筆者らはMW−ポリオール法を用いて銀のナノロッド, ナノワイヤー，プリズム，シートの作製を試みた[12,18,20]．生成物の形状やサイズに対する保護安定剤，核発生触媒の添加量，保護安定剤の鎖長の種類および原料濃度の影響を検討した．

$AgNO_3$をEGに溶解し，これに核発生触媒である$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$，保護安定剤のPVPを攪拌しながら添加した．その後MW反応装置に設置し，連続照射モード(CWMW)，出力400 Wで所定時間加熱を行った．

核発生触媒としてPt微粒子を用い，MW照射で迅速かつ選択的に加熱することで，球形の銀ナノ粒子以外にナノロッド，ナノワイヤー，プリズム，シートを含む様々な形状の銀ナノ材料をワンポットで作製できた．例えば$AgNO_3$濃度が92 mM, PVP(Mw = 40 k)/$AgNO_3$モル比5.7の系では，MW加熱3分で図8(a)に示すような長さ3–10 μmのナノワイヤーが得られた．保護安定剤PVPを分子量Mw = 360 kに変えると，より長いナノワイヤーが得られ(図8(b))，Mw = 10 kにするとプリズム状の微粒子が得られた(図8(c))．また，低[PVP]/[$AgNO_3$]比で照射時間が3分以下では，これまで観測例がない厚さが5 nm以下の薄いナノシートも生成した[12,18,20]．

一般に生成した溶液の吸収スペクトルの測定から金属ナノ材料の生成量や形状についての知見を得ることが可能で，TEM測定を行わなくてもナノ材料について一定の情報が得られる．吸収スペクトルの測定例として図9に[PVP]/[$AgNO_3$]比一定で$AgNO_3$濃度を変化させた場合を示す．Agナノ材料の吸収スペクトルは球形ナノ微粒子に特有のプラズモンバンドが330–600 nm付近に観測されるが，ロッド，ワイヤーが生成すると350 nm付近にロッドやワイヤーの短軸方向の吸収に由来する矢印で示したショルダーバンド及び長軸方向の吸収に起因するバンドが600 nmより長波長側に出現する．図9から$AgNO_3$濃度が増加するにつれて350 nmのショルダーバンドと600 nmより長波長側のバンドの吸収強度が増加し，ロッド，ワイヤーの生成量が増加することがわかる．

Agナノ材料の制限視野ED像の観測結果は，二次元構造体であるプレート，シート状生成物は，Auの場合と同様に{111}を表面とするfcc構造の単結晶体に由来するヘキサゴナルの回折パターンを与えるのに対して，ナノロッドの場合は五角形対称体特有の[112]と[001]軸に対応する回折像を与えた(図10a)．またロッド，ワイヤーの表面には五角形のエッジ部分に起因する直線状の筋が認められた(図10b)．よってAgナノロッド，ワイヤーは図10(c)に示すような五角形の対象性を有

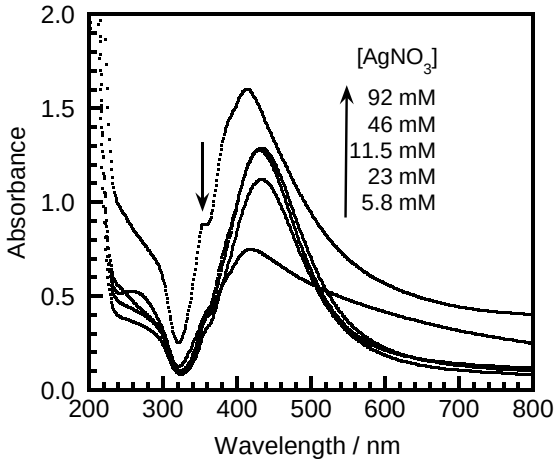


図 9. Agナノ材料の吸収スペクトルの$AgNO_3$濃度依存性．[PVP]/[$AgNO_3$]比=5.7

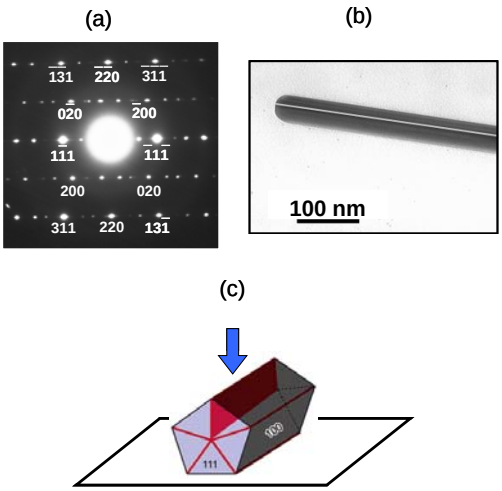


図10. (a)：Agナノワイヤーの電子線回折パターン，(b)： TEM画像（白い部分はエッジ：エッジ部分は黒く出現するが，明確化するために色を白で表している．），(c)： (a),(b)の結果から予測されるワイヤーの構造（矢印は電子線の入射方向）

していることが示唆された．これらの観測結果と最近のXiaらの銀ナノ材料の観測結果[30,31]を総合するとMW照射下での各異方性ナノ材料の生成機構は図11のように表される．まず核発生剤の還元反応で直径が2–3 nmの球形白金微粒子が発生し，その外側に銀が還元されPt/Agのコアシェル前駆体が生成する．このコアシェル構造には多結晶体や多重双晶体が含まれる．PVPの鎖長が短い場合はPVPが多結晶体の{111}面に主に吸着するために，この面の成長が抑制され，それに垂直な{100}面方向への成長が起こりプレート状生成物が得られる．これに対してPVPの鎖長が長い場合は多重双晶体が生成し，その結晶成長においてPVPは{100}面に優先的に吸着するために成長は{111}面方向に進行し，ロッド，ワイヤー状生成物が得られる．上記のようにPVPは最終生成物の構造の決定に重要な役割を果たしている．

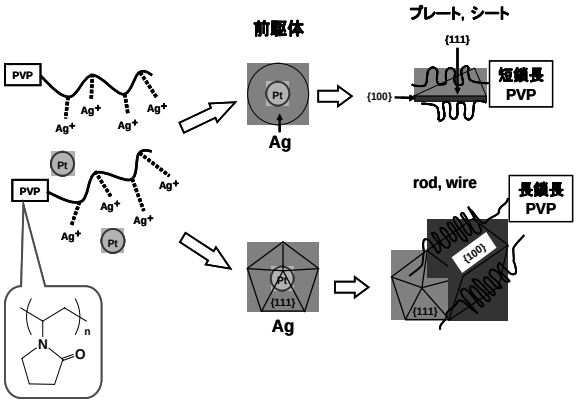


図 11. MW 照射下での異方性 Ag ナノ構造体の生成機構

様々な条件下で銀ナノ材料を合成を試みた結果，一定の条件下で図12(a),(b)に示すような，直径20 nm程度の小さな銀ナノ微粒子が主に平均直径45 nmのロッド，ワイヤー状の構造体に高分散付着した新規構造物が得られた．小さな銀ナノ微粒子はロッド，ワイヤー以外に球形の微粒子の表面にも同様に付着することがわかった．付着した微粒子は13,000 rpm，30分間の遠心分離でも脱着しないことから，MW照射下で強固に付着したものと考えられる．この銀ナノ材料は高分散ナノサイズ微粒子付着により表面積が増大しているので，高い触媒活性が期待できる．

4.3 Au@Ag バイメタリック微粒子の合成

コアシェル構造を有する金属バイメタリック微粒子は構成元素とは異なる様々な物性を与えるので，近年その合成と構造制御に関する研究が活発に行われている．MW－ポリオール法を用いてAu/Agコアシェルナノ構造体の合成を試みた．まず4.1に記載した方法で様々な形状のAuナノ微粒子を合成し，その後4.2で述べた手法で$AgNO_3$を還元した．得られたAu@Agナノ構造体のTEM写真を図13に示す．図から明らかなように三角形Auプレートからは元のコアと上下が逆さまの三角形Au@Agプレートが，四角形Auプレートからは四角形のAu@Agコアシェルプレートが，またAuロッド，ワイヤーからはAu@Agコアシェルロッド，ワイヤーが合成できることを見出した．コアとシェル間の構造が同様の形態を形成することは，AuとAgがともに単結晶ではfcc構造をとることや格子定数が近接していることなどに起因するものと考えられる．この結果はコアであるAuの構造をテンプレートとしてシェルのAg構造を制御する新手法として今後の発展が期待できる．

4.4 マイクロ波加熱による Au/C， Pt/C 触媒の調製

炭素材料がMWを吸収し表面が加熱されることに着目し，MW－ポリオール法によるAu，Ptナノ微粒子のカーボンブラック(CB)，炭素繊維(CNF:Carbon Nanofiber)表面上への担持を試みた．Pt/C系では表面積が大きく高分散のPt触媒を炭素材料表面に担持させることで高効率の燃料電池を開発することが最終目的である．

図14にMW加熱でヘリングボーン型CNFカーボン状にAu微粒子を作成した場合を示す．この場合は原料として$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$を用い，EG溶媒中でKOHを補助剤として添加した．PVPを添加しなくても直径10–20 nm程度のAuナノ微粒子をCNF上に析出させることに成功した．また実験条件を変えると図14(c)に示すように単結晶の多角形金微結晶や金ナノロッドが生

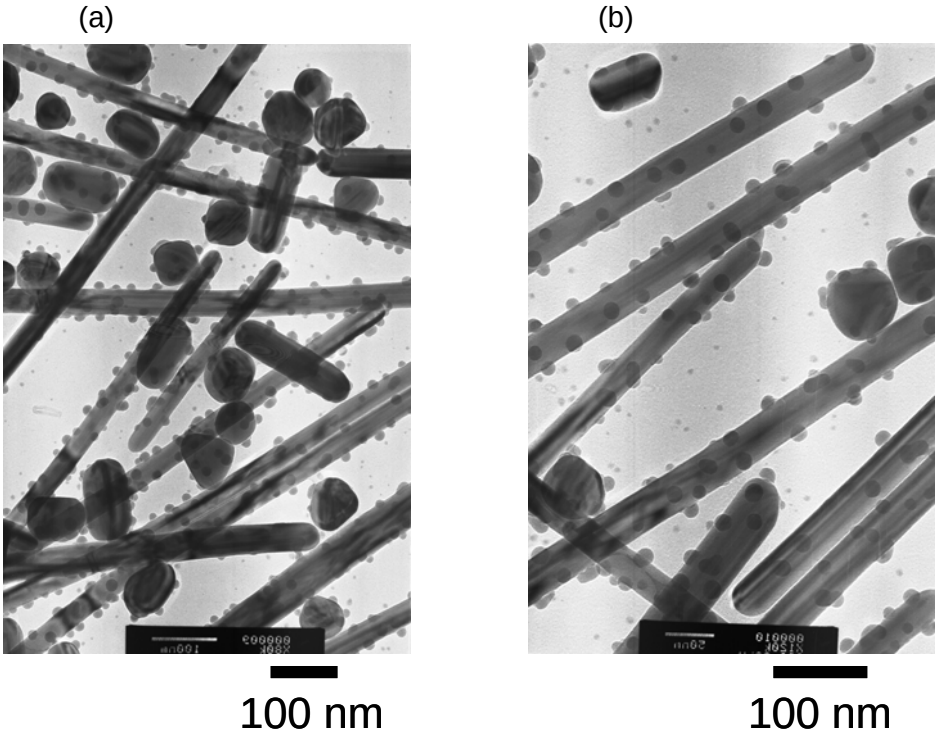


図 12. MW 加熱で合成した Ag ナノ微粒子表面分散付着 Ag ナノ構造体の TEM 画像
$AgNO_3/H_2PtCl_6{\cdot}6H_2O/PVP(360\ k)/EG$

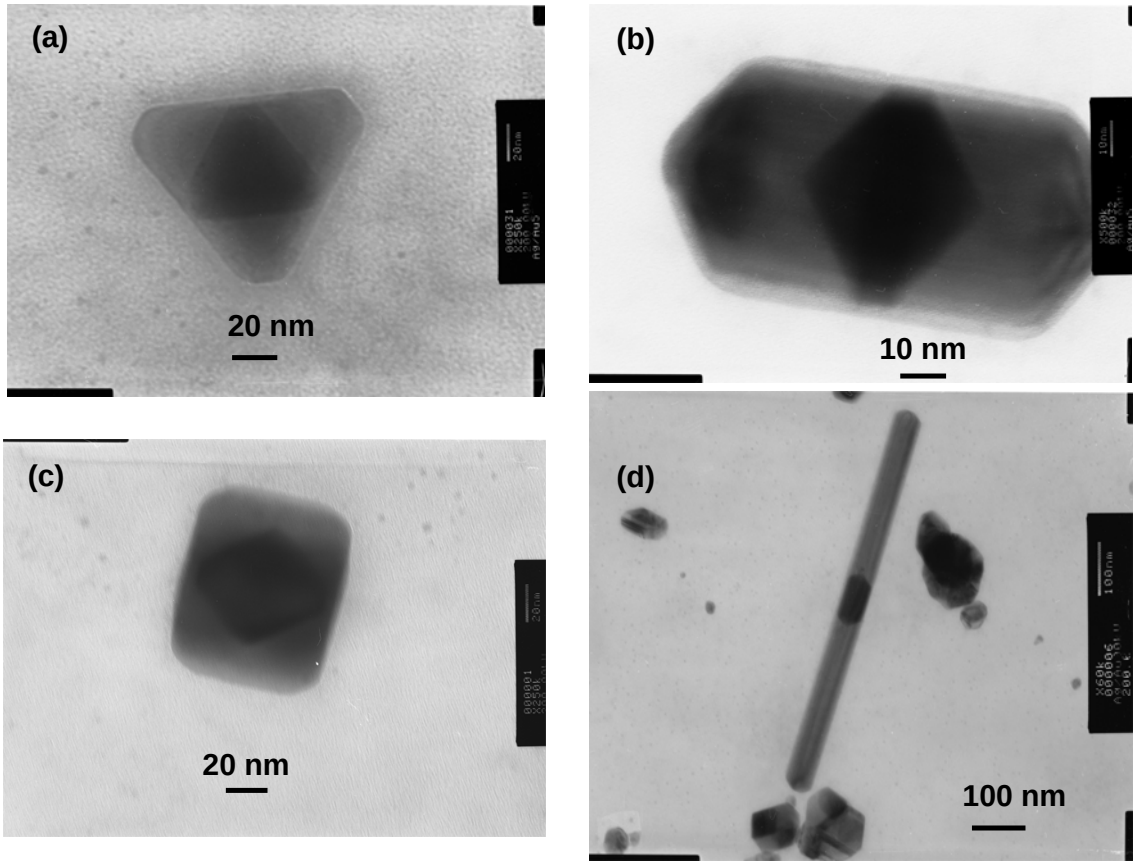


図 13. MW 加熱により合成した Au@Ag コアシェルナノ微粒子の TEM 画像
内側の黒い部分が Au コアで外側の薄い部分が Ag シェル

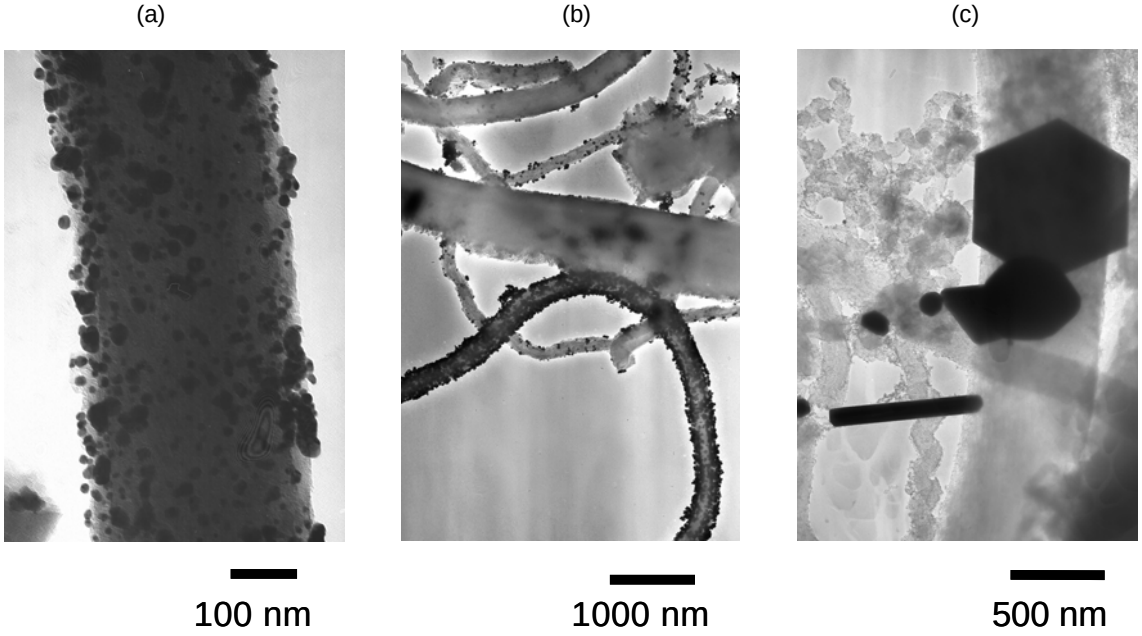


図 14. ヘリングボーン型 CNF 存在下 MW 加熱により合成した Au ナノ微粒子の TEM 画像
0.43M KOH: 0.70 ml, MW加熱 2 分, (a) $HAuCl_4$: 2.5 mM, CNF: 42 mg (b) $HAuCl_4$: 2.5 mM, CNF: 121 mg, (c) $HAuCl_4$: 5.3 mM CNF: 35 mg

成することがわかった．このことはCNFがPVPと同様の異方性ナノ構造の合成に利用できることを示す初めての実験例である．

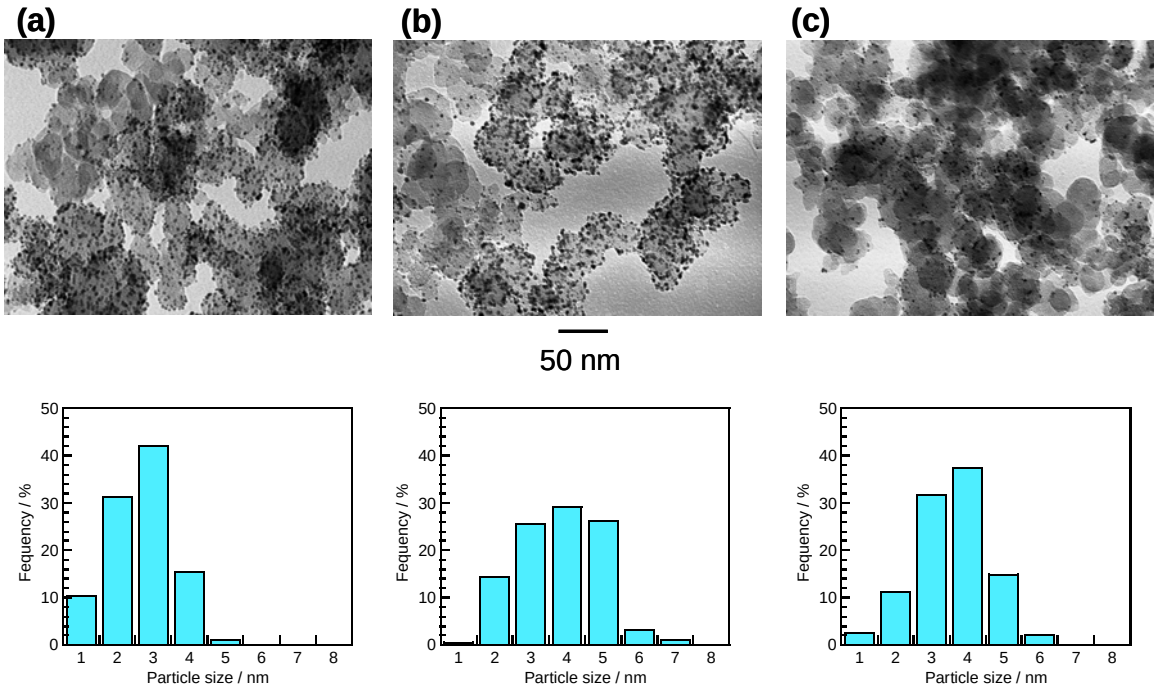
MW加熱でカーボン担持白金触媒の作製する際には，その担体となる炭素材料としてCBまたはヘリングボーン型CNF，金属塩として$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$，溶媒および還元剤としてEG，賦活剤としてKOHを使用した．まず，$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$をEGに溶解し，これにKOH/EG溶液を加え，さらにカーボン材料を攪拌しながら加えた．

実験結果の代表例としてCWMW加熱2分,オイルバス加熱19分,パルスMW加熱19分により合成したPt/CB(24.4 wt.%)触媒のTEM写真と，その粒径分布の解析結果を図15(a),(b),(c)に示す．それぞれ平粒均径3.1±0.8, 4.2±1.1, 3.5±1.0 nmのPtナノ微粒子が担持できた．

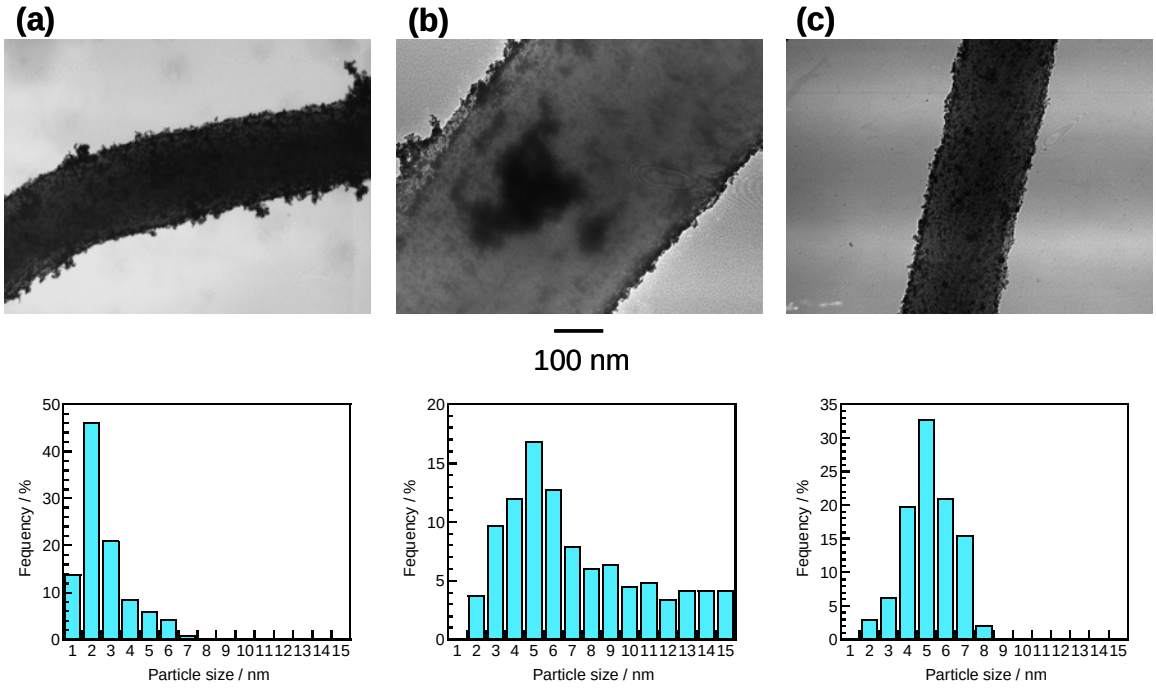
CWMW加熱2分,オイルバス加熱19分,パルスMW加熱19分により合成したPt/ヘリングボーン型CNF (24.4 wt.%) 触媒のTEM写真と粒径分布を図16(a),(b),(c)に示す．それぞれ平粒均径3.1±1.3, 7.5±3.7, 5.1±1.3 nmのPtナノ微粒子が担持できた．これらの結果はCBとヘリングボーンの両方において，オイルバス加熱と比べてMW加熱の方が，粒径の小さい微粒子が高分散かつ短時間で担持可能なことを示唆している．オイルバスの昇温速度に合わせてMW照射を19分間行った結果は，CBとヘリングボーン型CNFの両方の場合でCWMW加熱2分,オイルバス加熱19分の中間値を与え，オイルバス加熱と比べてMW加熱の方が粒径の小さい微粒子が高分散に担持可能なことを示している．カーボンは誘電損失係数が大きいのでMWを吸収し，抵抗性損失により炭素材料の表面温度は液体中でも上昇すると考えられる．その効果で，より粒径が小さな微粒子が高分散で担持できた可能性が強い．

Pt/C触媒の最適担持条件を調べるためにPt濃度依存性をPt/C重量比 5, 10, 20，30 wt.%で調べた．その結果，CBとヘリングボーンのいずれの場合も低濃度では粒子が凝集していたが，高濃度になるにつれて粒子数が増加し20 wt.%以上では表面上に高分散担持されていることが分かった．またMW照射時間による担持状態を照射時間を3, 4, 5分間に変えて調べたところ，大きな変化は認められず3分という短時間照射で反応は終了していることが分かった．

ヘリングボーン上に担持したPt触媒の電気化学的特性評価をハーフセルを用いてメタノール酸化反応におけるCV測定を行ったところ，5, 10 wt.%担持ではPt担持量が少なく，ほとんど活性を示さなかったが，20, 30 wt.%では，それぞれPt 1 mg当たり5 mA以下, 35 mA, 0.75 Vという値が得られた．Ptが高分散担持されているにもかかわらずダイレクトメタノール燃料電池DMとしてのメタノールの酸化活性が低い理由は，CV測定前に触媒の活性化処理をしなかったためと思われる．今後，200°C程度の高温でのH_2処理を数時間行うなどの活性化処理を行ったサンプルのCV再測定を計画している．



平均粒径 3.1±0.8 nm　4.2±1.1 nm　3.5±1.0 nm



平均粒径 3.1±1.3 nm　7.5±3.7 nm　5.1±1.3 nm

5. おわりに

MW照射下での無機化合物の合成研究は，ここ数年で顕著な増加を見せ，特に中国人研究者の活躍が目立っている．本稿ではポリオール法による様々な形状とサイズの金属ナノ微粒子，ロッド，ワイヤー，バイメタリック微粒子の合成研究や炭素材料表面上へのPt触媒の単分散担持への応用研究を紹介した．これらの多くは世界に先駆けて合成に成功したものである．例えば我々が発見したAgナノ微粒子表面付着ナノロッド，ワイヤーやAu@Agコアシェル構造の生成機構については不明で，今後さらに詳細な研究が必要であろう．

MW加熱は最近ではコアシェル構造を有するAu/Pdナノ微粒子やTiO_2, Bi_2Se_3, $MoSe_2$, HgS, PbS, $CuInTe_2$, $CuInSe_2$, CuO, Cu_2O等の複合無機化合物の合成や炭素燃料電池などの実用化材料への応用を目指した研究が開始され顕著な結果が得られつつある[32-38]．MWの高効率短時間加熱や非熱的照射効果を活かしたナノ材料の創製と構造制御はナノテクを支える基盤技術として今後広範な応用が期待される．

謝 辞

本稿は2005年7月21日阪大中之島センターで開催された第45回電気化学セミナー「ナノ材料と電気化学 –ナノ空間構築による反応制御を目指して–」で紹介した講演内容を基に纏めたものである．本稿で紹介した研究は文部省科研費萌芽研究(課題番号15651046)並びに2002年度から開始されたCREST「ナノ環境触媒」と「ナノエネルギー材料」の援助により行われたものであり，これらの助成に感謝の意を表します．

参 考 文 献

1) F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Fiflarz, *Solid State Ionics,* **32/33**, 198 (1989).
2) M. S. Hedge, D. Larcher, L. Dupont, B. Beaudoin, K. Tekaia-Elhsissen, J. M. Tarascon, *Solid State Ionics,* **93**, 33 (1997).
3) W. Tu, H. Liu, *Langmuir*, **15**, 6 (1999).
4) Y. Wada, H. Kuramoto, T. Sakata, H. Mori, T. Sumida, T. Kitamura, S. Yanagida, *Chem. Lett.,* **28,** 607 (1999).
5) W. Tu, H. J. Liu, *J. Mater. Chem.* **10**, 2207 (2000).
6) M. Tsuji, M. Hashimoto, T. Tsuji, *Chem. Lett.*, **31**, 1232 (2002).
7) R. He, X. Qian, J. Yin, Z. Zhu, *Chem. Phys. Lett.*, **369**, 454 (2003).
8) F. Liu, C. Ker, Y. Chang, F. Ko, T. Chu, B. Dai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 4152 (2003).
9) M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, T. Tsuji, *Chem. Lett.*, **32**, 1114 (2003).
10) Y. Zhu, X. Hu, *Chem. Lett.*, **32**, 1140 (2003).
11) T. Yamamoto, Y. Wada, T. Sakata, H. Mori, M. Goto, S. Hibino, S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **33**, 158 (2004).
12) M. Tsuji, Y. Nishizawa, M. Hashimoto, T. Tsuji, *Chem. Lett.*, **33**, 370 (2004).
13) M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, T. Tsuji, *九大総理工報告,* **26**, 205 (2004).
14) W. X. Chen, J. Zhao, J. Y. Lee, Z. L. Liu, *Chem. Lett.*, **33**, 474 (2004).
15) F. Liu, Y. Chang, F. Ko, and T. Chu, *Mater. Lett.*, **58**, 373 (2004).
16) Y. J. Zhu, X. L. Hu, Mater. Lett., 58, 1517 (2004).
17) M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, T. Tsuji, *Mater. Lett.*, **58**, 2326 (2004).
18) M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, T. Tsuji, *放射線化学*, **77**, 8 (2004).
19) T. Yamamoto, H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, T. Sakata, H. Mori, S. Yanagida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 757 (2004).
20) M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, and T. Tsuji, *Chemistry -A European Journal*, **11**, 440 (2005).
21) M. Tsuji, K. Matsumoto, T. Tsuji, H. Kawazumi, *Mater. Lett.*, 印刷中.
22) Microwave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparation, Applications, Ed., H. M. Kingston, S. J. Haswell, Am. Chem. Soc. Washington DC (1997).
23) 柳田 祥三, 松村 竹子, 化学を変えるマイクロ波熱触媒, ケイ・ディー・ネオブック, 化学同人（2004）
24) 初歩から学ぶマイクロ波応用技術, 財産法人産業創造研究所マイクロ波応用技術研究会編, 工業調査会（2004）
25) L. D. Marks, *Rep. Prog. Phys.*, **57**, 603 (1994).
26) A. Henglein, *Langmuir*, **15**, 6738, (1999).
27) S. Link, S. Burda, B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.*, B **104**, 6152 (2000).
28) C. Schönenberger, B. M. I. Van der Zande, L. G. J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, U. Staufer, *J. Phys. Chem.*, B **101**, 5497 (1997).
29) J. C. Hulteen, C. J. Patrissi, D. L. Miner, E. R. Crosthwait, E. B. Oberhauser, C. R. Martin, *J. Phys. Chem.*, B **101**, 7727 (1997).
30) Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, *Nano Lett.*, **3**, 955 (2003).
31) B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, *Chemistry -A European J.*, **11**, 455 (2005).
32) T. Yamamoto, Y. Wada, H. Yin, T. Sakata, H. Mori, S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **31**, 964 (2002).
33) Y. Wada, H. Kuramoto, J. Anand, T. Kitamura, T. Sakata, H. Mori, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1936 (2001).
34) T. Yamamoto, Y. Wada, H. Yin, T. Sakata, H. Mori, S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **31**, 964 (2002).
35) H. Grisaru, O. Palchik, A. Gedanken, V. Palchik, M. A. Slifkin, A. M. Weiss, *Inorg. Chem.*, **42**, 7148 (2003).
36) Z. L. Liu, J. Y. Lee, W. X. Chen, M. Han, L. M. Gan, *Lamgmuir*, **20**, 181 (2004).
37) R. Harpeness, A. Gedanken, *Langmuir*, **20**, 3431 (2004).
38) Y. Zhao, J. J. Zhu, J. M. Hong, N. Bian, H. Y. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 4072.