



超音波高温高圧マイクロバブルを利用する機能性微粒子製造

メタデータ	言語: ja 出版者: 日本粉体工業技術協会 公開日: 2024-02-14 キーワード (Ja): 超音波, マイクロバブル, 高温高圧, 還元反応, 金属ナノ粒子 キーワード (En): 作成者: 興津, 健二 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10466/0002000352

超音波高温高圧マイクロバブルを利用する 機能的微粒子製造

大阪公立大学大学院 興津 健二
Kenji OKITSU

Key Words: 超音波、マイクロバブル、高温高圧、還元反応、金属ナノ粒子

1. はじめに

溶液に超音波を照射すると、バブル核の生成、成長、圧壊からなるキャビテーション現象が起こることが古くから知られているが、近年、この現象が起こっている中で、大きさが100 nm程度のウルトラファインバブルが溶液中に 10^9 個/mL生成されることや、ウルトラファインバブル濃度が超音波出力や周波数、照射時間を変えることによって変化することが報告されている¹⁾。この超音波を利用するウルトラファインバブル発生法は、従来のウルトラファインバブル発生法とは異なる手法に基づくため、今後の応用展開が期待されている。

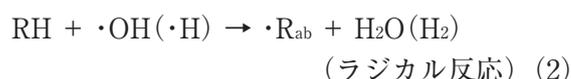
一方、キャビテーション現象においては、数 μm の大きさまで成長したバブルは超音波の音圧変動を受けて断熱圧縮崩壊され、数千度以上・数百気圧以上の高温高圧の状態となる。このような高温高圧マイクロバブルでは、熱分解反応の進行や各種ラジカルの生成が起こることに加えて、衝撃波や高速ジェット流のような物理作用も同時に起こるため、化学作用と物理作用の相乗効果に基づく新たな合成ルートの発現が期待されている。

本稿では、このような特異な高温高圧マイクロバブルがもたらす還元作用の概略と、さまざまな応用が期待されている MnO_2 ナノ粒子とAuナノ粒子の形状制御合成について紹介する。

2. 超音波高温高圧マイクロバブルの還元作用

超音波還元法では、微量な有機物を超音波分解してさまざまな還元種を生成させて、これらの還元種で原料である金属イオンや金属錯イオン、オキソ酸イオンや金属酸化物を還元して、金属ナノ

粒子を合成できる。例えば、有機物 (RH と略す) を含むアルゴン溶存水溶液中では次の反応が進行する。



ここで式(2)の $\cdot\text{R}_{\text{ab}}$ は引き抜き反応で生成されるラジカルであり、式(3)の $\cdot\text{R}_{\text{py}}$ は熱分解反応で生成されるラジカルである。例えば、アルコールの分解では $\cdot\text{CH}_3$ が $\cdot\text{R}_{\text{py}}$ として生成される。 $\cdot\text{H}$ や $\cdot\text{R}_{\text{ab}}$ 、 $\cdot\text{R}_{\text{py}}$ が還元種として働くので、この溶液に金属イオン (M^{n+}) が溶解していれば、式(4)と式(5)のように M^{n+} の還元反応と金属粒子 ($(\text{M}^0)_n$)の生成が起こる。



図-1に有機物を含む水溶液に超音波照射した時に起こる、バブルに対する有機物の挙動と、金属イオンの還元と金属粒子の生成の模式図を示す。図より、還元種を効率良く生成させるためには、還元種前駆体である有機物を分解反応場であるバブル近傍やバブル内に効率良く集める必要がある。

前述の還元メカニズムは、金属イオンの還元速度や金属ナノ粒子の生成速度を溶液試料と固体試料を分析した結果をもとに提案されたものである²⁾。近年、1-ブタノールの分解から生成されるガス状および水溶性化合物 (CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2 、 H_2O_2 、アルデヒド)の生成速度と

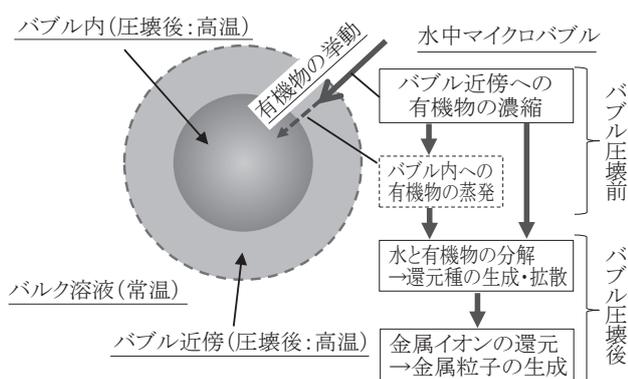


図-1 有機物を含む水溶液内での超音波マイクロバブルの生成と金属イオンの還元と金属粒子の生成の模式図

Au(III)還元速度の関係を解析することにより、Au(III)還元に対する還元種の寄与率が図-2のように整理され、次の5つのことが明らかとなった³⁾。
 1) Au(III)還元に対する還元種の種類は1-ブタノールの濃度によって変化すること、2) COと $\cdot\text{CH}_3$ が還元剤として働くこと、3) $\cdot\text{R}_{\text{py}}$ の方が $\cdot\text{R}_{\text{ab}}$ よりも寄与率が高いこと、4) 1-ブタノール存在下では $\cdot\text{H}$ の還元への寄与は考えなくてよいこと、5) アルデヒドと H_2 は還元剤として働かないこと、が明らかとなった。

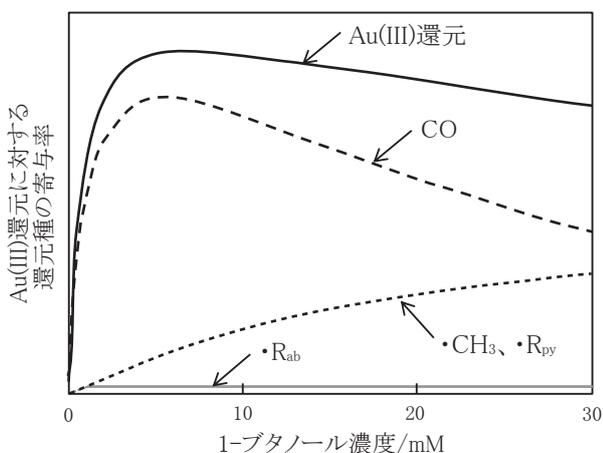


図-2 Au(III)還元に対するそれぞれの還元種の寄与率。CO、 $\cdot\text{CH}_3$ と $\cdot\text{R}_{\text{py}}$ は1-ブタノールの熱分解から生成。 $\cdot\text{R}_{\text{ab}}$ は引き抜き反応から生成。
 Reprinted with permission from ref. 3. Copyright 2020 Elsevier.

超音波還元法を利用すると、Ag、Pd、Au、Pt、 MnO_2 、合金ナノ粒子、形状制御ナノ粒子などさまざまな金属ナノ粒子を合成することができる²⁾。これまでの研究では、金属イオンの還元速度が速くなるような実験条件（超音波出力、超音波周波数、溶存ガスの種類と量、溶液温度、添加する有機物の物理化学特性など）を適切に選択すると、より小さいサイズの金属ナノ粒子が得られる傾向が

見られている。

3. MnO_2 ナノ粒子合成への応用

MnO_2 ナノ粒子はその応用範囲が極めて広く、電気化学キャパシタ、触媒、センサー、吸着剤などに利用できる。特にこれらの性能を制御するには MnO_2 の粒子サイズや形状、多様な結晶構造を制御することが効果的であり、水熱合成や放射線、水中プラズマを利用するさまざまな合成法について検討されている。超音波還元法を利用すると、図-3に見られるような MnO_2 の形状制御合成が可能である⁴⁾。図より、合成時の溶液のpHを変えることによってサイズや形態が大きく変化することがわかる。pH 2.2ではシート状や針状ナノ構造体、pH 6.0では球状ナノ粒子、pH 9.3では比較的大きいサイズでキューブ状や多面体ナノ粒子の生成が確認された。またXRD解析の結果、 δ 型の MnO_2 が生成していることが確認された。

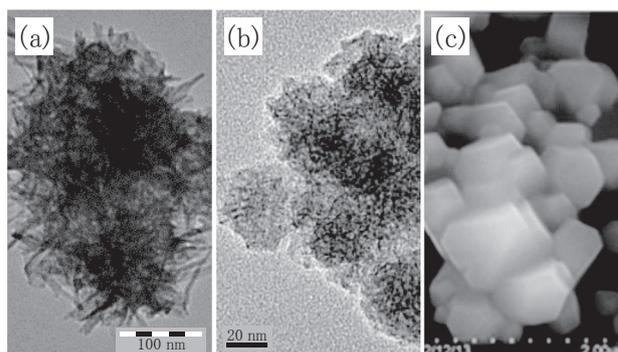


図-3 超音波法で合成された MnO_2 の電子顕微鏡写真 (a) pH 2.2、(b) pH 6.0、(c) pH 9.3。

Reprinted with permission from ref.4. Copyright 2014 Elsevier.

ここで注意すべきことは、試料溶液に超音波照射を続けると、生成された MnO_2 がさらに Mn^{2+} へ還元される場合があることである。したがって、 MnO_2 を高収率で得るためには、 MnO_2 還元を引き起こす還元種の生成を抑制することや、適切な超音波照射時間を選ぶことが重要である⁵⁾。また、添加されるアルコールの濃度や種類を変えると、生成される MnO_2 粒子のサイズや組成を変化させることができることが示唆されている。

4. Auナノロッド合成への応用

棒状に形状制御されたAuナノ粒子（Auナノロッド）は光メモリーやドラッグデリバリーシステム、高密度光記録材料などさまざまな分野での

応用が期待されている。超音波還元法では、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、 AgNO_3 、アスコルビン酸 (AA) の存在下で Au イオンを超音波で還元すると良い。この際、適切なサイズの Au シードを合成する必要があるため、アルゴン雰囲気下で超音波照射を行う必要がある。溶液の pH、 HAuCl_4 濃度、AA 濃度、 AgNO_3 濃度ならびに超音波出力が Au ナノロッドの大きさや形状に影響する⁶⁾。本節では、Au ナノロッド生成に及ぼす超音波照射時間の影響について紹介する。

図-4に照射時間を変えた試料溶液を静置した時の静置時間に伴う400 nmでの吸光度の変化を示す。400 nmの吸光度は、生成された Au 量 (モル吸光係数 $2.4\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に相当する。照射時間が30秒や60秒では、5分放置後の400 nmの吸光度はほぼ0であり、このことから試料溶液中の Au イオンはほんのわずかしか超音波還元されていないことがわかる。しかしながらこの試料をさらに放置すると、ある放置時間以降に吸光度が急激に増大していることがわかる。これは超音波照射によって生成された微量の Au シードが未還元で残っている Au イオンを触媒還元することで、Au 粒子成長が起こっているからである。照射時間が30~300秒と長くなるに従って、Au 粒子の生成が速く起こることがわかる。この結果は照射時間が長くなるほど生成される Au シード数が増えているためと考えられた。

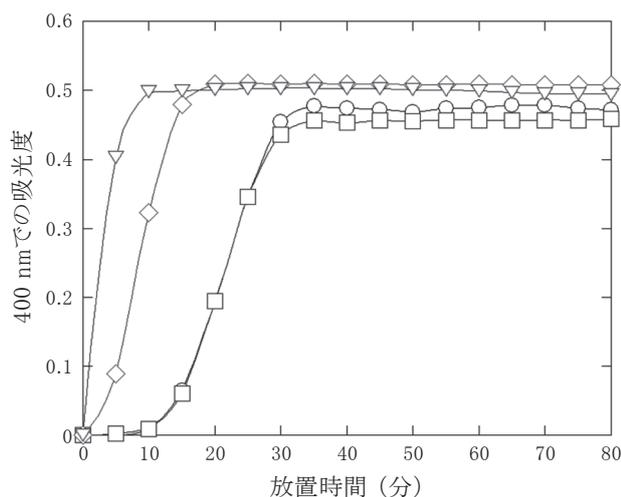


図-4 超音波照射時間と放置時間が400 nmでの吸光度に与える影響。照射時間：(○)；30秒、(□)；60秒、(◇)；180秒、(▽)；300秒。
Reprinted with permission from ref. 6. Copyright 2020 Elsevier.

図-5に30秒または180秒の照射を行い、その後一定時間静置成長させることによって得られた Au

ナノ粒子の TEM 像を示す。照射時間が長い時に小さい Au ナノロッドが生成されることがわかる。これは図-4の結果でも述べたように、超音波によって生成される Au シードの数と関係している。また、Au ナノロッドの高分解能 TEM 像と電子線回折像の結果から、Au シードが [100] 方向に成長したことが示唆された。本法では、超音波照射によって生成される Au シードの自己触媒作用を利用して Au 粒子成長を行うことができるため、省エネのナノ粒子合成法として位置づけられる。

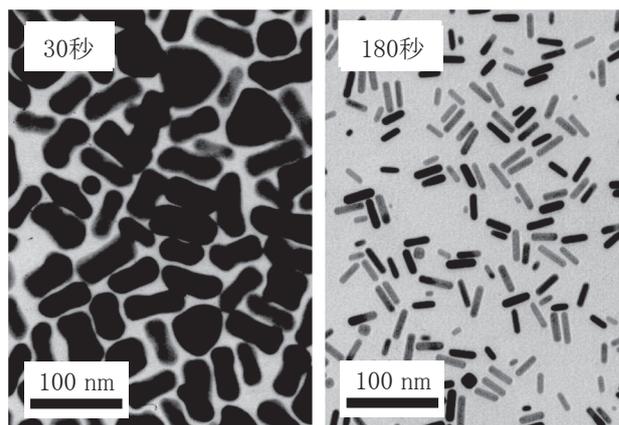


図-5 異なる超音波照射時間 (左図：30秒、右図：180秒) で合成した Au シードを静置成長させた後の Au ナノ粒子の TEM 像。
Reprinted with permission from ref. 6. Copyright 2020 Elsevier.

5. おわりに

超音波マイクロバブルを利用する還元合成法では、水溶液に添加されている微量有機物の超音波化学反応を経て、随時還元種が生成される特徴がある。その結果、従来法で用いられる還元試薬が不要であり、かつ常温で金属ナノ粒子を合成できることから環境にやさしい合成法と考えられる。さらに、界面活性剤などのコロイド安定化剤を含まない系でも金属ナノ粒子を合成することが可能であるため、比較的クリーンな表面を有する高純度ナノ粒子の合成が可能と考えられる。反応の開始と停止は超音波照射スイッチのオンとオフで制御できるなど、実験操作は容易で安全性も高いことから、将来、ナノテク産業を含めた幅広い産業界での超音波マイクロバブル技術の応用が期待される。本技術をさらに発展させるためには、バブル温度とバブル数の制御法の確立、酸化還元反応の精密制御法の確立、ナノ粒子の自己触媒成長に着目した新しい合成法の開発が重要であろう。

引用文献

- 1) Keiji Yasuda, Hodaka Matsushima, Yoshiyuki Asakura: "Generation and reduction of bulk nanobubbles by ultrasonic irradiation", *Chem. Eng. Sci.*, **195**, p. 455-461 (2019)
- 2) Kenji Okitsu, Francesca Cavalieri: "Sonochemical Production of Nanomaterials", *Springer International Publishing* (2018)
- 3) Kenji Okitsu, Itsuya Kurisaka, Ben Nanzai, Norimichi Takenaka, Hiroshi Bandow: "Mechanism for sonochemical reduction of Au (III) in aqueous butanol solution under Ar based on the analysis of gaseous and water-soluble products", *Ultrason. Sonochem.*, **69**, 105241 (2020)
- 4) Abulikemu Abulizi, Guo Hai Yang, Kenji Okitsu, Jun-Jie Zhu: "Synthesis of MnO₂ nanoparticles from sonochemical reduction of MnO₄⁻ in water under different pH conditions", *Ultrason. Sonochem.*, **21**, p. 1629-1634 (2014)
- 5) Kenji Okitsu, Masaki Iwatani, Koji Okano, Md. Helal Uddin, Rokuro Nishimura: "Mechanism of sonochemical reduction of permanganate to manganese dioxide in aqueous alcohol solutions: reactivities of reducing species formed by alcohol sonolysis", *Ultrason. Sonochem.*, **31**, p. 456-462 (2016)
- 6) Kenji Okitsu, Satoshi Semboshi: "Synthesis of Au nanorods via autocatalytic growth of Au seeds formed by sonochemical reduction of Au (I) : Relation between formation rate and characteristic of Au nanorods", *Ultrason. Sonochem.*, **69**, 105229 (2020)



おきつ けんじ
興津 健二
大阪公立大学大学院
現代システム科学研究科 教授

〒599-8531 大阪府堺市中央区学園町1-1
TEL & FAX : 072-254-9506
E-mail : okitsu@omu.ac.jp