

目次

<無機化学・分析化学>

1. 無機材料のソノプロセス II - 1
(九州大学・榎本尚也) 出典：Vol. 8, No. 1, 2-7 (March 2014)
2. 微量分析化学における超音波の応用 II - 7
(信州大学・金 継業) 出典：Vol. 9, No. 2, 7-12 (November 2015)
3. 超音波を用いたリチウムイオン二次電池用鉄系正極材料の合成 II - 13
(秋田大学・大川浩一) 出典：Vol. 10, No. 1, 1-7 (March 2016)
4. 超音波を利用する MnO_4^- の還元と MnO_2 ナノ粒子の合成 II - 20
(大阪府立大学・興津健二) 出典：Vol. 10, No. 2, 1-8 (December 2016)
5. 超音波が拓く裸のコロイド科学と SDGs II - 28
(信州大学・酒井俊郎) 出典：Vol. 14, No. 1, 8-18 (March 2020)

<有機化学・高分子化学>

6. 超音波乳化法を利用した機能性高分子材料の創製 II - 39
(横浜国立大学・中林康治、跡部真人) 出典：Vol. 8, No. 2, 2-10 (September 2014)
7. 超音波照射下に起こす有機合成反応 II - 48
(滋賀医科大学・木村隆英) 出典：Vol. 9, No. 1, 1-6 (March 2015)
8. 超音波を用いたラジカル重合によるポリマー合成の速度論 II - 54
(東北大学・久保正樹) 出典：Vol. 11, No. 2, 6-14 (October 2017)
9. 多糖類ヒドロゲルでの超音波照射効果：ポリマー内水素結合の制御と超音波応答徐放薬剤への応用 II - 63
(長岡技術科学大学・小林高臣、野口サララ) 出典：Vol. 12, No. 2, 1-9 (October 2018)
10. 相間移動触媒反応プロセスの強化のための超音波利用 II - 72
(東京工業大学・松本秀行) 出典：Vol. 15, No. 2, 1-6 (September 2021)

無機材料のソノプロセス

九州大学大学院工学研究院 榎本 尚也

1. はじめに

「材料」の英訳はmaterial(s)であり、この英単語は「物質」とも和訳される。他方、「物質」はsubstanceとも英訳される。「物質」は単なるモノであっても構わないが、「材料」には何らかの役立つ機能が期待される。私見ながら、筆者にとってmaterialという単数表記から受ける印象は形容詞感を含み、spiritualの反義語として哲学的な語感を覚えるので、「材料・物質」としての本来の意味で使うときにはmaterialsと複数表記しないと何となく落ち着かない。「材料」と「物質」を比べると、前者の方が実用に近い分、学問的にはクリアでない部分が多く、後者の方がサイエンス的な響きが強いような気がする。筆者は工学出身であるので、materialsは「材料」と訳したい。

材料は、有機材料 (organic) と無機材料 (inorganic) の2つに分けられ、後者は金属材料と非金属無機材料 (セラミックス) に分けられる。一方、実用材料としては、金属・有機・無機の3つを並列に分類することが多い。かつて「鉄は国家なり」と言われた時代があつて、金属精錬や冶金の科学技術が国力を左右するほどの影響力を有したことを考えると、金属材料が前記分類の「枝分かれ先」に甘んじることを許さなかった(?) のかもしれないが、3つを並列にする方がすっきりするし、実用上・材料科学上とも理にかなっている。筆者が高校生などに教えるとき「燃やす」とは酸素と化合することである。燃やしたら燃えるのが有機材料、燃やしたとき錆びるのが金属材料、(もともと錆びているので) 燃やしても燃えないし錆びないのがセラミック材料」と化学式で説明すると、導入としての理解を得やすい。また、メタル、ポリマー (プラスチック)、セラミックとしてそれぞれの特徴的な材料特性を知ることが材料科学の基本である。話がそれるが、子供の頃から色々な物質・材料を見て、触り、人間の五感を駆使して物質・材料と向かい合った経験は多ければ多いほどよい。情報過多のこの時代において、スマホの画面だけからは決して伝わらない感覚・感性を意識的に(望ましくは小学生低学年くらいから) 育成していくことが、日本のものづくり技術を支えるために必要不可欠であると切実に思う。

本稿では、一部金属材料を含め、セラミック材料のソノプロセスについて概説する。セラミックプロセスの原点は「やきもの」であり、粘土のような無機質粉体を高温で焼き固める「伝統的セラミックプロセス」に超音波キャビテーションが関与する溶液過程は含まれない。しかし近年のセラミックプロセスには製膜や微粒子合成にあたって液相を利用することが広く普及しており、ソノケミストリーが活躍する場は存分にある。筆者が所属する日本セラミックス協会の学術発表でも超音波利用の試みを散見するが、ちょっとやってみたらちょっと面白い結果が出た、以上、という単発的/断片的なところに留まっているように感じて歯がゆい。学問として根付かせるには地道な基礎研究と衆目を集めるような具体的アウトプット、すなわち役立つ材料の目覚ましい機能発現の両方が必要である。

Sonoprocessing of Inorganic Materials

Naoya Enomoto (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan)

Tel&Fax: +81-92-802-2860, E-mail: enomoto.naoya.629@m.kyushu-u.ac.jp

Keywords: ceramics/ inorganic materials/ wet-chemical synthesis/ ultrasound

Abstract: Application of power ultrasound to ceramic materials synthesis is reviewed. Here I classify the ultrasonic effects on ceramic processing into three groups; (A) a process which is specifically induced by ultrasound, (B) a process which is greatly enhanced by ultrasound, and (C) a process which alter the morphology of the product. The group (A) involves unique syntheses of carbon nanomaterials and amorphous iron where non-equilibrium may have been achieved in cavitation bubbles. The other "specific" sonoprocesses are mentioned. The groups (B) and (C) are important in practice because the outcomes of using sonoprocess are clear and definite. The importance of understanding the elemental processes included in the system is a bit emphasized.

2. 超音波効果の現れ方による三つの分類

セラミックに限らず、材料プロセスそのものが多種多様であるので、それらに対して超音波刺激がもたらす効果は更に複雑である。したがって、見通しのよい切り分けが求められるが、一つがよく知られた分類は、超音波の「作用」に着目したもので、化学的作用（超音波照射により生成したラジカルなどの活性化学種が主因となって進行するもの）と物理的・機械的作用（高速直進流、マイクロジェット、微細攪拌、衝撃波など、溶液中の物質移動促進が主因となって進行するもの）に二分することである。前者をtrue sonochemistry、後者をfalse sonochemistryなどと呼ぶこともある。実際には両者が複合することも多い。一方、どのような効果が得られたかで分類する手もある。ここでは、筆者がこれまでの経験で感じている下記三つの分類(A)~(C)に沿って概観する。

(A) 通常の反応では起きないが、超音波照射によって特異的に誘起されるプロセス

ソノケミストリー／ソノプロセスの研究においては、これが最もアピーリングで目立つものであろう。

Katohら¹⁾は、ベンゼンあるいはベンゼン誘導体に対して20kHzのホーン照射を行うことでフラーレンやカーボンナノチューブ(CNT)などが合成できることを1996, 1997年のソノケミストリー討論会で報告した。Jeongら²⁾は均一触媒としてフェロセン、不均一触媒としてシリカを添加したキシレンに超音波照射することで単層型CNT(SWCNT; single wall carbon nanotube)が生成できると述べている。図1は同様の条件で筆者が合成を試みたCNTであるが、単層型のものはいない。溯れば、ニトロベンゼン等に対して超音波照射することで重合反応が起き、液体が着色することは1970年代には知られていた³⁾。すなわち、超音波照射によりベンゼン誘導体同士が重合し、 π 共役系が広がることによって可視光吸収が起きるのである。このときにフラーレンやCNTが生成していたとしても不思議ではないが、フラーレンの発見と言われる論文発表が1985年、そのことによりKrotoらがノーベル賞を受賞したのが1996年であるから、生成していたとしても分離精製およびキャラクタリゼーション技術が不足しており見つけるのは困難であったろう。視点を換えると、ノーベル賞受賞により脚光を浴びた新材料が直ちに「超音波でも作れるぞ」と示されたことは興味深い。ただし、「なぜ超音波で作れるのか」という基本的な疑問に対しては、キャビテーション気泡内の高温高压とその後の急冷作用で非平衡相が得られたのであろう、という半ば呪文のような定性的な説明からなかなか抜け出せていないように思える。また、ベンゼン誘導体単独への超音波照射よりも ZnCl_2 などの無機塩を同時添加することで反応促進や生成物の形態変化が起きることも知られているが、その「触媒」的作用の解明もまったく充分ではない。このソノケミカル合成における重大な弱点は、生成収率が低いことであろう。極微量の生成物を評価するとなると、電子顕微鏡等のキャラクタリゼーションが精一杯で、電気物性など種々の物性評価はなかなか難しい。液相から合成することのメリットとしてドーピングや複合化による飛躍的な物性向上が認められるようになれば、低収率の欠点を補うべく研究開発が進むものと思われるので、ソノケミカルでしか得られないスーパースターマテリアルの発見に期待したい。

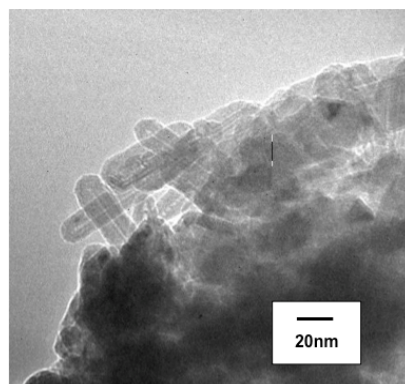


Fig.1 Typical image of carbon nanotube prepared sonochemically.

Suslickら⁴⁾が報告した非晶質鉄合成もこのカテゴリーの例として紹介しよう。すなわち、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ をデカン溶媒中で超音波処理することにより、非晶質(アモルファス)の鉄微粒子が生成するという。非晶質とは固体中の原子配列がきちんと並んでいない状態で、液体の構造が凍結されたものと考えてよい。図2で模式的に示すように、例えば SiO_2 のような非金属無機物の熔融物は比較的大きな構造単位(SiO_4 四面体)からなり、その粘性が高いため(ガラス細工の経験がある人は、溶けたガラスのドロドロした状態を思い浮かべよう)、冷却速度が遅くても容易に非晶質化でき

る。これに対し、熔融金属（ハンダ付けの経験がある人は、熔けたハンダのサラサラした状態を思い浮かべよう）を普通に冷却しても、原子の配列の方が速いため、非晶質化は一般的に困難である。そのため、非晶質金属を作製するには、熱伝導率の高い材料でできたローラーを高速回転させ、そこに熔融金属を滴下するなどして急冷する必要がある。また、アモルファス「合金」としてよく知られているように、非晶質化には複数成分系が必須とされ、単成分（この場合はFe）での非晶質化が達成されたとなれば甚だ画期的である。このことうまく着目したのがSuslickの報告で、あたかもキャビテーション気泡の高温高压と超急冷効果により、これまで存在し得なかった新しい物質が誕生したように謳われている。確かに得られた生成物のX線回折図形は非晶質状態を示しており、300°C程度の加熱により結晶質鉄となっているのは事実であるが、その非晶質は有機成分を含有している可能性もあり、ソノケミストリーで（化学組成が鉄のみから成り、その原子配列が無秩序な）アモルファス鉄ができた！と解釈するのは早計である。また、この「非晶質鉄」が優れた触媒作用をもつことも同時に報告されているが、これが粒子サイズが微細なことによるものか、非晶質のもつ特異な触媒特性なのかはよく分かっていない。もし後者であれば、繰り返しになるが、ソノケミカルでしか得られないスーパーマテリアルにほかならず、更なる展開が期待される場所である。

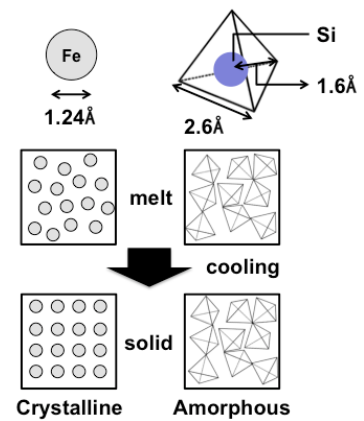


Fig.2 Schematics for different solidification behavior of metallic and ceramic melt.

以上、超音波によって特異的に誘起されるプロセス2例について簡単に紹介したが、いずれも「特殊反応場による非平衡相の凍結」を示唆するものであった。 10^{10} K/sec級の超急冷が常温のガラスビーカー内に実現できることは材料科学的に大きな魅力であるが、気泡内でどのような化学種がどのように反応するのかについてしっかり仮説を立てて検証し、真に有用な新材料創製を目指して、反応場設計を精密化する必要がある。

このカテゴリーに含まれるものとして、反応原料（上記例の場合、ベンゼンや $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ）が超音波キャビテーションによって直接励起されるケース以外に、溶媒や界面活性剤などの共在物が超音波によって活性なラジカル種となって反応を進行させることがあり、これもまた超音波照射が特異的に誘起するプロセスである。水（溶媒）のソノリシスが与える種々のソノケミカル反応については本誌で最もよく知られた「常識」であり、また、界面活性剤由来のラジカルでAu, Pd, Ptなどの貴金属イオンを還元して金属微粒子を合成する例⁵⁾がソノケミストリー討論会でも多々報告されているので、これらの詳しい解説については成書⁶⁾を参照されたい。

(B) 通常の反応でも起きるが、超音波照射によって顕著に加速されるプロセス

超音波照射された溶液中に生じるマクロおよびマイクロ流れは物質移動を促進し、反応速度を高める。特に固体を含む系、例えば固体粒子を含むサスペンション（懸濁液）において凝集した固体粒子が分散すれば固液界面は飛躍的に増大し、固体表面において反応物の供給と生成物の除去が効率的に起きるため、大幅なプロセス時間の短縮に繋がる。実用上はとても重要な効果であるが、場合によっては「促進されて当たり前 ~ so what?」のような捉え方もある。

しかしながら、一見単純な促進に見える現象を細かく見ていくことで、超音波照射の工夫に気付くことがある。アルミニウム塩水溶液にアンモニア水を添加して反応を進めると、pH、温度の条件により結晶質の水酸化アルミニウムが徐々に生成する⁷⁾。この反応式を単純に示すとしたら下記となる。



一言で言えば、この反応が超音波照射により促進されるのであるが、実際にはこの一つの式では表せないことが多々ある。以下、種々のサイズを意識しながらプロセスのイメージを広げてみよう。まず、 Al^{3+} イオンは数個の水分子によって水和されており、添加されたアンモニアに含まれる OH^- イオンと出会う。イオンや分子のサイズは 1\AA 以下であるが、溶解度の低い相が臨界核サイズ以上になると急速に合体成長し、肉眼でも溶液の白濁が認識されるとともに、図3に示すような電子顕微鏡写真でも観察できるようになる。ただし、この像はあくまでも電子顕微鏡試料作製工程を経て、溶媒が除去して真空中で見ているもので、溶液中の状態を示していないことに留意する必要がある。もし個々の一次粒子（～数nm）が十分に離れて溶液中に分散しているのであれば、可視光（ $\lambda \sim$ 数100 nm）の散乱を肉眼で検知することはできず、白濁は認められないであろう。超音波照射された溶液を直接電子顕微鏡で観察することは不可能であるが、図3から溶液中の微粒子の様子を想像するとともに、キャビテーション気泡のサイズや振動する様子に思いを巡らせて何が起きているのかイメージを膨らませよう。ここで得られた沈殿物（アルミノゲル）を $\text{Al}(\text{OH})_3$ と表記しても構わないこともあるが、実際の初期沈殿物は多くの水分を含んだ非晶質で、その構造は曖昧であり、 $\text{Al}(\text{OH})_x$ と書くこともある。しっかりした構造をもたない非晶質は溶解度が（難溶性物質としては）高い。そのためこの初期沈殿を母液中で放置することにより、結晶質の AlOOH や $\text{Al}(\text{OH})_3$ へと転化して、X線回折で定量できるようになる。熱力学的な表現をすれば、準安定の初期沈殿が溶解／再析出によって安定化したことになる。このとき超音波照射することで、律速過程である溶解が促進されるために、短時間でプロセスが進行する。このとき、超音波照射を連続的に与えると、「溶解」に引き続いて起こる「再析出」も多大な影響を受ける。非晶質アルミノゲルからの結晶化において、強い超音波は結晶性の低い他相（擬ペーライト相）の生成を促進することから、見かけの結晶化は抑制されるように見える。その結果、（式中の $\text{Al}(\text{OH})_3$ が、ある程度しっかりした構造をもつ結晶相を示すものとしたとき）(i)式を促進するための超音波照射レシピは、強度を上げすぎないこと、あるいは溶解を促進するため反応初期のみ照射し、その後は攪拌のみで進行させる、などの手立てが有効となる。

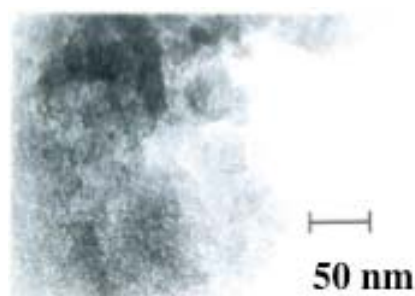


Fig.3 Transmission Electron Image of Amorphous Aluminogel.

繰り返しになるが「超音波照射でプロセスが早まる」のは実用上きわめて重要であり、その例は枚挙に暇がない。「超音波を当てたら早くなりました、よかったです、以上」とならないためには、超音波を当てる系での素過程をできるだけ深く理解することに努める必要がある。もう一つのアプローチは「どのように早くなったか？」を定量的に解明すること、すなわち速度解析であろう。図3で膨らませたマイクロなイメージとマクロに観測される物理化学量が整合し、精密なモデルを描いていくことがソノプロセスの発展に求められる。

(C) 超音波照射により形態が制御されるプロセス

前項と深く関連し、ある意味重複することであるが、種々の過程が超音波で促進あるいは抑制されれば、生成物自体は同じであってもその形状や大きさが大きく変化するのは当然である。こちらも前項同様に実用的な重要性が高く、工業的なスケールアップが検討されている場合もあると思われるが、ノウハウとして表に出てこないこともあるかもしれない。

まず最も単純な例として、（化学反応を含まない）晶析過程について述べよう⁶⁾。ミョウバン（硫酸アンモニウムアルミニウム水和物）は傾きの大きな溶解度曲線をもつため、お湯には良く溶け、これを冷却すると溶けきれなくなったミョウバンが結晶として析出する。まず、超音波を照射せずに機械的な攪拌のみで析出させたミョウバン結晶は図4に示すように数十 μm から大きい

ものは数mmにいたるまで大小様々な結晶の混合物となった。他方、200 kHz～4 MHzの超音波振動を与えながら同じ冷却履歴で析出させた結晶は大きさのばらつきが小さく、照射条件によって結晶粒径は大きく異なっていて、キャビテーションの起きやすい低周波照射では細かく、起きにくい高周波照射では粗大化した。超音波照射により粒径のばらつきが小さくなったのは、溶液中での核生成がほぼ同時期に起きていることを示している。また、粒径が小さいことは、一度にできた核の「数」が多いものと考えられる（同じ量だけ炊いたご飯からオニギリを作るとき、オニギリの数と大きさの関係を考えよう）。逆に、粒径が大きいことは、最初にできた核の数は少なく、成長が速かったことを示している。

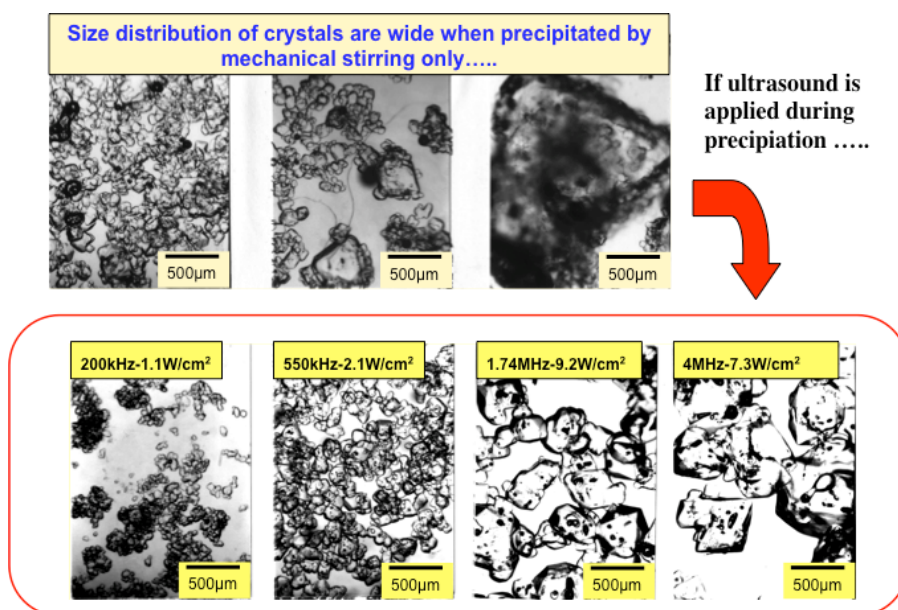


Fig. 4 Alum crystals precipitated from supersaturated solution on the same cooling history and the different ultrasonication

音響キャビテーションは液体中に気液界面を生じさせていることから核生成を促進するサイトを与えると考えられ、一般的には粒径を微細・均一化することが多い。しかしながら実際の微粒子合成では、前項(B)で示したように化学反応、溶解析出などのさまざまな要素が同時進行するため、粒径を粗大化する因子が超音波照射によって加速されれば、逆の結果が得られることもあるので注意が必要である。

最後に陽極酸化による多孔質チタニア (TiO₂、酸化チタン) の例を紹介しよう⁸⁾。陽極酸化とは、2枚のチタン板を適当な電解質溶液の中に入れて電圧を印加すると陽極側で酸化反応が起き、多様な微構造をもつチタニアが形成される。図5は硝酸水溶液中で得られた直細孔構造である。ここで得られるチタニアは非晶質であるため、結晶化させるには加熱が必要である。超音波照射下で生成した直細孔構造は、照射しなかったものに比べて安定で、熱処理後も構造を維持していた。ちなみに硝酸中で得られるチタニアは黄色を呈している。普通のチタニアは可視光を吸収しないため白色であるが、電解質として用いた硝酸に含まれる窒素がチタニア中に取り込まれたもので、可視光照射下でも光触媒特性をもつことも示されている。図5は微量の水分とフッ化アンモニウムを含むエチレングリコールを媒質として得られたナノチューブ構造である。チューブの数密度（単位面積あたりの孔数）は、電圧印加時の初期段階に支配され、例えば、初期10秒のみの超音波照射でほぼ決まることが分かっている。

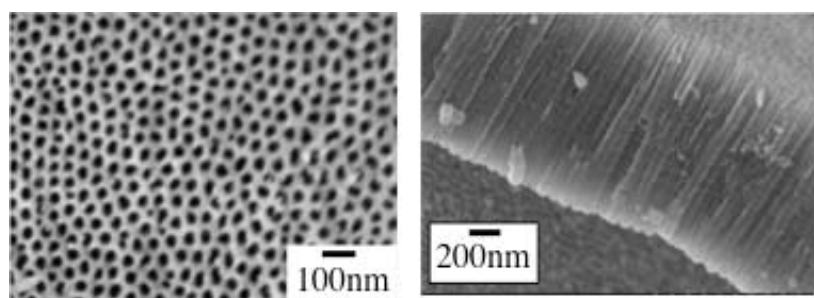


Fig. 5 Mesoporous structure of titania prepared by anodic oxidation of titanium substrate.

3. おわりに

学会員向けの解説記事ということで、独断的な思い入れや思い込みを入れすぎたかもしれない。既に編集委員会から示された μ 切をだいたい過ぎていたので、更なる推敲の余裕もないと言いつつ、更なる独断的願望を一言だけ申し述べるならば、上記分類(A)に関するサイエンスの新展開と、分類(B)および(C)に対する実用的な産業技術（スケールアップ、低コスト化を含む）の充実がバランス良く両輪となってMaterials Sonoprocessを推し進め、ものづくり日本を支えていくことを祈って結言とする。

<参考文献>

- 1) R. Katoh et al., *Ultrason. Sonochem.*, **5** [1] 37 (1998)
- 2) S. H. Jeong et al., *JACS*, **126** [49] 15982 (2004)
- 3) J. D. Donaldson et al., *J. Phys. Chem.*, **83** [24] 3130 (1979)
- 4) K. S. Suslick et al., *Nature*, **353**, 414 (1991)
- 5) JSSホームページ : http://www.j-sonochem.org/shusai_gyouji.htm
- 6) 音響バブルとソノケミストリー（音響サイエンスシリーズ#7）、崔ほか編著、コロナ社（2012）
- 7) N. Enomoto et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102** [12] 1105 (1994)
- 8) N. Enomoto et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117** [3] 369 (2009)

微量分析化学における超音波の応用

信州大学学術研究院理学系化学分野 金 継業

1. はじめに

超音波は、古くから分析化学の溶媒抽出、分解と誘導体化などの試料の前処理技術に利用されていた。ソノケミストリーの理論ないし技術の発展に伴い、超音波はその周波数、強度と発振する方式によって、エマルション化、凝集、音響キャビテーションの発生と化学反応の促進など、さまざまな物理化学的効果が検証されて、それらを巧妙に利用して、分析化学の分野における革新的な分離検出原理を発現することが期待されている¹⁻³⁾。本稿では、微量分析化学のための濃縮・電気分析化学の検出技術における超音波の応用について述べる。

2. 超音波の溶媒抽出の応用 (Ultrasonic solvent extraction)

2.1 固液系の抽出における超音波の応用

溶媒抽出法は、固体または液体試料に溶媒を加えて、溶媒への分配の差を利用して目的成分を溶媒に移して他の物質から分離または濃縮する操作であり、微量分析の試料の前処理プロセスとして用いられている。土壌やセメントなどの試料から微量有機物成分の抽出は1日以上時間を要することもあるが、Torら⁴⁾は、35 kHz超音波洗浄機を用いて、土壌からの有機塩素農薬を回収率90%で通常のソックスレー抽出や土振とう抽出に比べて抽出時間を80%短縮できたと報告している⁴⁾。これは超音波のキャビテーションの効果により土壌試料への溶媒の浸透や目的成分の溶媒への拡散速度が著しく促進されたためと考えられている。Gonçalvesら⁵⁾は、同様な手法による超音波抽出による土壌から有機リン系農薬の迅速かつ高効率の抽出法を提案している⁵⁾。川久保ら⁶⁾は、土壌に含まれる微量のクロム Cr^{6+} を定量するために、試料をpH 5.8~6.3の水溶液に加えた後、超音波洗浄器で試料を照射して、 Cr^{6+} の溶出量を調べた。その結果、公定法の1/12の抽出時間で、公定法と同じ溶出濃度が得られることが分かった。

このように、超音波は固液系抽出系の抽出効率を向上させ、抽出時間を大幅に短縮することができる。大部分は超音波キャビテーションによる物質移動の促進効果や衝撃波などの力学作用によるものと考えられる。超音波溶媒抽出には超音波洗浄機を用いる研究が多く、連続照射時間30分以内としている。照射時間に伴って溶液の温度が上昇し、抽出における分配平衡が吸熱反応であれば平衡定数は増加し、溶媒への移行がより有利になる。その一方で、超音波洗浄機の水槽内超音波の強度が不均一で、温度制御も困難のため再現性はしばしば問題になる。それらの問題を克服するために、アルミ箔のダメージ試験法を用いて最適照射位置を決定することや、水槽中の水温度を一定の“平衡温度”に達してから抽出を開始するなど、工夫がなされている。

Ultrasound in Analytical Chemistry

Jiye Jin (Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University, Asahi 3-1-1, Matsumoto, Nagano, 390-8621, Japan)

Tel: +81-263-37-2475, Fax: +81-263-37-2475, E-mail: jin@shinshu-u.ac.jp

Key Word: Ultrasound/analytical science/ liquid-liquid extraction/stripping voltammetry

Abstract: Ultrasound is an energy source that has the potential for enhancing many stages in analytical chemistry. There are two types of effects mediated by ultrasound: chemical and physical. Irradiation of ultrasonic waves in the solution induces cavitation in a solution, which generates a short-lived localized hot-spot. On the other hand, a variety of physical effects, shock wave, the acoustic streaming or the acoustic radiation force can be produced in the ultrasonic standing wave fields. This review will attempt to provide the recent research challenges by using of ultrasound in ultratrace analytical applications, including ultrasound assisted microextraction techniques and sonoelectrochemistry.

2.2 超音波による油滴の分散・凝集と微量金属の濃縮分析への応用

近年、極わずかな有機溶媒量で抽出・濃縮を同時に達成できる微小液滴溶媒抽出法の開発が注目を集めている。微小溶媒抽出法は、環境への配慮だけでなく、大きな比表面積を持つ微小液滴を抽出溶媒として用いることにより、抽出における物質輸送が促進され、従来の溶媒抽出と比べて平衡到達時間が飛躍的に短くなることが期待される^{7,8)}。筆者らは最近、超音波の周波数を制御することによって油滴のエマルション化と再凝集を可能にし、この現象を利用した微量金属の溶媒抽出技術を開発した⁹⁾。油滴の種類を適切に選択すれば、超音波の物理的攪拌効果とキャビテーションによる衝撃波により油を水中に一定期間安定に分散できる¹⁰⁾。Fig.1 の写真には、平らな試験管

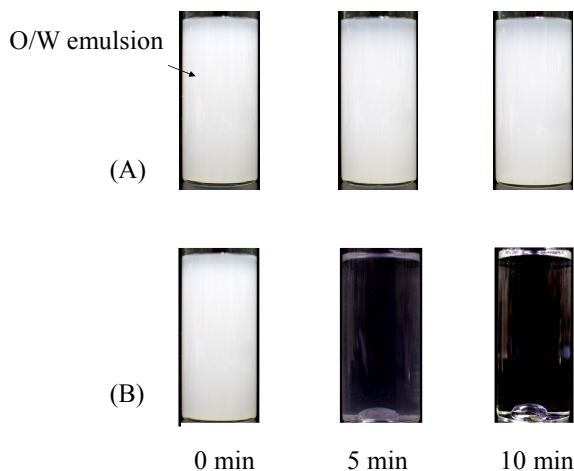


Fig.1 Acceleration of o / w emulsion breaking (phase separation) by ultrasound. (A) At stationary condition; (B) under 2.4 MHz ultrasound irradiation

の中に1滴(約 500 μL)のクロロホルムを含む 20 mL 水溶液を超音波照射したときの挙動を示す。28 kHz の超音波 (120 W) を照射すると、界面活性剤などの乳化剤を用いなくても油滴が素早く水相に分散して、油滴の直径が約 1~5 μm の O/W (oil-in-water) エマルション溶液を調製できる。このように調製した O/W エマルション溶液は、静止状態では2時間以上安定であるが、高い周波数の超音波 (2.4 MHz) を用いるとエマルション溶液が数分間のうちに乳化破壊 (エマルジョンブレイク) し、液滴は再び水相から分離される。超音波による油水分離のための再凝集の速度は周波数に強く依存し、周波数が高いほど凝集時間が短くなり、油水分離速度を向上できた。液体に超音波を照射すると音響流や音響放射力 (F_{ra}) など、様々な作用が考えられる。超音波は液面で反射されて進行波と干渉しあって定在音響場が形成されるが、定在波の音響場中に微小油滴が存在すると、音圧の腹から節に向かう F_{ra} を受ける。音響放射力 F_{ra} の働きで油滴が定在波の節に集まりやすくなり、油滴凝集の起因であると考えられる¹¹⁻¹³⁾。

筆者らはエマルション化と再凝集化を制御できることを生かして、Fig.2 に示すような超音波支援した微小液滴抽出法 (UAME) を提案し、蛍光分光法¹⁴⁾により水中の極微量アルミニウムイオン Al^{3+} の定量に応用した。平底の試験管に 20 mL の試料溶液を入れ、そこに 10 mM の 8-キノリノール(8-HQ)を含む 500 μL のクロロホルム溶液を添加した。28 kHz のパルス超音波を用いて溶液をエマルション化させた後、高い周波数 (2.4 MHz) の超音波を照射することにより、クロロホルム

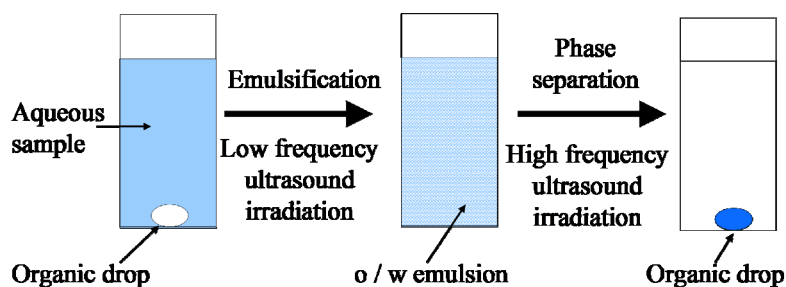


Fig. 2 Schematic diagram of ultrasound assisted microextraction (UAME) based on frequency alternating technique

の O/W エマルジョン化と油滴の再凝集を数分間で完了でき、水相中の微量 Al^{3+} のほとんどを油滴中に抽出できることが分かった⁹⁾。これはエマルジョン化の過程において有機溶媒が無数のナノリットルサイズの抽出場となったと見なせ、抽出における物質輸送が著しく促進されることが考えられる¹⁵⁾。従来技術に比べて、①エマルジョン液滴の大きい比表面積による抽出効率は飛躍的改善；②有機溶媒が少なく済む（1滴，約 0.5 ml）；③目的成分を one-step で完全に抽出できる；④抽出と凝集はすべて同じ容器の中で行うため、他物質による汚染を最小限に抑えることができ、優れた再現性を有するなどの特徴を有する。

3. 超音波を用いる電気化学計測 (Sonochemistry)

3.1 超音波対流ボルタンメトリー

超音波の主たる化学効果は液中のキャビテーション現象に起因する。キャビテーションによる超高速マイクロジェット流（数百 m/s）は、特に不均一系である電気化学反応の物質移動及び電荷移動に大きな影響を与えることは間違いない。これらの作用によって、電極界面での物質移動の促進、電極表面の活性化や電極反応経路を変え得るなどの効果が期待できる。現在、超音波の利用は電気めっきの分野をはじめ、電解合成や電気化学計測及び分析化学などの領域において関心が急速に高まり、超音波電気化学 (Sonochemistry) の一分野として発展しつつある。

超音波電気化学測定によく用いられている電解セルを Fig.3 に示す。超音波の振動ホーンは一般的に作用電極の上部に取り付けられ、電気化学測定は銀・塩化銀参照電極と白金対極を含む三電極系で行っている。溶液中の電気化学反応は、電子伝導体である電極と溶液界面で起きる物質移動と電荷移動を伴う不均一系の表面反応である。ボルタンメトリーは小さな作用電極に外部から電位を印加して酸化還元反応を起こさせ、電極表面における電子移動および物質移動に関する情報を電流-電圧曲線（ボルタモグラム）として測定する方法であり、電極表面あるいは電極近傍でどのような反応が起こっているかを直観的に把握できるため超音波電極反応の評価に有効な手段として用いられている。

物質移動の促進は超音波電気化学の最も重要な要素として期待されている。Fig.4 に塩化カリウム支持電解質中で 1 mM ヘキサシアノ鉄(II) 酸イオン $Fe(CN)_6^{4-}$ のボルタモグラムを示し、電極電位は +0.2 V vs. Ag/AgCl より正方向に印加させたときに $Fe(CN)_6^{4-}$ は電極表面に酸化される。そのときの電

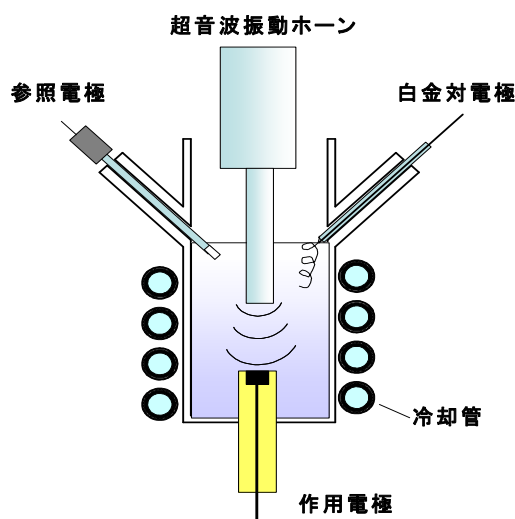


Fig.3 Sonochemistry cell in which the tip of a sonic horn is located at a distance from the surface of an electrode.

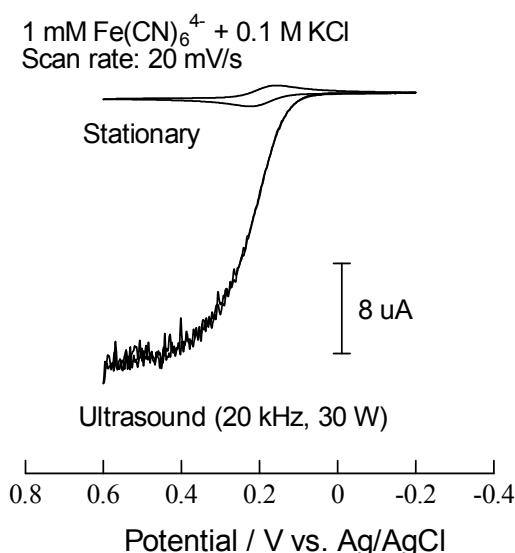


Fig.4 Cyclic voltammograms for the oxidation of 1 mM. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ in 0.1 M KCl supporting electrolyte at a 1 mm Pt disk electrode.

荷移動速度は極めて速いので、酸化電流は反応物質の電極への拡散速度に比例するフィックの第一法則により、拡散速度は電極近傍にある $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の流束 $(\partial C/\partial x)$ に比例し電流値は式(1)で与えられる¹⁶⁾。

$$i = nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (1)$$

n は電極反応に関与する電子数, F はファラデー定数, A は電極の面積, D は試料の拡散定数, C は試料 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の濃度を表す。 x は電極表面からの距離である。

出力 30 W の超音波を電極表面に照射すると、静止または回転ディスク電極よりも著しく増大した還元電流が観測され、0.3 V より正側の電位領域において、電流値は電位に依存せず、定常状態電流が得られる。この電流を限界拡散電流 i_{lim} と呼び、次式で与える。

$$i_{\text{lim}} = nFDC/\delta \quad (2)$$

δ は定常拡散層の厚さを表す。超音波の物質移動促進効果によって δ は極限まで薄められ、結果として大きい限界電流を観測できる¹⁷⁾。

ボルタモグラムで測定される電解電流は、物質移動に依存するファラデー電流のほかに、電荷二重層の充放電電流や吸着・脱着などの電極の表面過程に関係した電流成分が含まれている。後者は残余電流とも呼ばれているが、微量の目的成分を分析する際に妨げとなる¹⁸⁾。Peterson らは、超音波による物質移動促進効果を利用して、パルス超音波を用いて電極近傍にある物質の移動速度を周期的に変調し、超音波変調ボルタンメトリー (Pulsed ultrasonic modulation voltammetry, PUMV) を提案した¹⁹⁾。PUMV では、物質移動に関連した電流と物質移動に関係しない表面過程のみに寄与する電流を分離することが可能となっている。超音波変調で得られた変調電流幅は、一般の回転ディスク電極よりも大きいので、ボルタンメトリーの分析感度はさらに向上する可能性が示唆された。筆者らはその後、PUMV で測定した電流成分を Wavelet 変換により解析し、変調ボルタモグラム中の交流電流と直流電流成分の分離を行った。そして、交流成分を用いてヘキサシアノ鉄(III) 酸 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンまたは過酸化水素を 1 μM の定量下限で分析することができた²⁰⁾。

3.2 超音波ストリッピングボルタンメトリー

超音波の利用は電解効率を向上するには格段に優れているため、超微量電気分析の領域において強い関心を見せている²¹⁾。ストリッピングボルタンメトリーは目的元素を前電解することによって作用電極上に濃縮させたのち、電極から電解溶出させる際の電流電位曲線から定量を行う方法である。酸化溶出させる場合をアノディックストリッピングボルタンメトリー (Anodic stripping voltammetry, ASV) 法といい、多くの微量金属イオンの定量に適用されている。Madigan ら²²⁾は、超音波の金属の溶着効果を利用し、ストリッピングボルタンメトリー (sonochemical stripping voltammetry) という新しい分析技術を提案した。この方法は従来のストリッピング法とは異なり、前濃縮段階で、超音波の効果によってゼロ価金属微粒子を作用電極表面上に濃縮させたのち、この電極を別の電解液の入った電解セルに移して直流または矩形波ストリッピングボルタンモグラムを記録する。この手法は、電気伝導度の低い溶液又は懸濁液などの不均一系においても金属の分析ができるのが特徴で、モーターオイルや、複雑なマトリックスの測定系への応用が期待される。環境分析の分野において、高価な計測機器を用いなくとも、ごく微量の重金属イオンを高い感度と選択性を持つ電気分析法の開発が強く望まれるようになってきている。ASV の分析感度をさらに向上することをねらって、Matysik ら²³⁾は Nafion

陽イオン交換膜修飾電極を用いた極微量のカドミウム(Cd^{2+})のASVの実験に超音波を適用した。前濃縮段階で電極表面に超音波を照射すると著しく増強したストリッピングピークが得られ、30秒の前電解時間で Cd(II) の検出感度が $3 \times 10^{-11} \text{ M}$ を示し、相対標準偏差は1.2% (濃度1 nM Cd(II) の試料に対して9回測定)であった。筆者らはその後、超音波前濃縮を用いた矩形波カソードイックストリッピングボルタンメトリー(CSV)を開発し、微量マンガン Mn^{2+} の分析に適用した。その感度は従来の20倍まで達成し、サブppbレベルの Mn^{2+} の定量を可能にした²⁴⁾。本法を用いて1 ppbの Mn^{2+} を連続10回測定した結果、相対標準偏差は1%以内であった。これは超音波により電極表面の洗浄と活性化効果によって測定の再現性が改善できたと考えられる。

4. おわりに

本稿では、微量分析の観点から超音波の分析化学への応用を解説した。超音波エマルション法は界面活性剤などの乳化剤を用いる必要がなく短時間の処理で安定なエマルションが得られることが最大な特徴としており、よりシンプルな液/液分散系を与えるのみならず、環境にも優しいアプローチとして注目されている。また、超音波の周波数を制御することによる油滴のエマルション化と再凝集の基礎を述べたうえで、この現象を利用した微量金属の溶媒抽出技術を紹介した。超音波の定在波場を利用した生体粒子の分離・捕捉など、今後も分析化学への応用範囲を広げることが可能と考えている。超音波電気化学は、ここ20年非常に活発になってきた研究分野の一つであり、超音波キャビテーションは、電極反応とあいまって、新奇な反応や現象などを引き起こすことが期待され、それらの反応機構の解明と新しい展開が望まれている。

参考文献

- 1) José-Luis Capelo-Martínez, "Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications", Wiley-VCH (2009).
- 2) S. Seidi, Y. Yamini, Analytical sonochemistry, developments, applications, and hyphenations of ultrasound in sample preparation and analytical techniques, *Cent. Eur. J. Chem.*, **10**, 938 (2012).
- 3) F. Priego Capote, M.D. Luque de Castro, Ultrasound in analytical chemistry, *Anal Bioanal Chem.*, **387**, 249(2007).
- 4) A. Tor, Mehmet E. Aydin, S. Özcan, Ultrasonic solvent extraction of organochlorine pesticides from soil, *Anal. Chim. Acta*, **559**, 173–180(2006).
- 5) C. Gonçalves, M.F. Alpendurada, Assessment of pesticide contamination in soil samples from an intensive horticulture area, using ultrasonic extraction and gas chromatography–mass spectrometry *Talanta*, **65**, 1179(2005).
- 6) 川久保 進, 鈴木 保任, 山野井 崇, 丸田 俊久, 長瀬 孝宏, 超音波抽出-ジフェニルカルバジド吸光光度法による土壤中の溶出性クロム(VI)の現場定量, *分析化学*, **56**, 231(2007).
- 7) E. Psillakis, N. Kalogerakis, Developments in single-drop microextraction, *TrAC Trend. Anal. Chem.*, **22**, 565 (2003).
- 8) M.A. Jeannot, F.F. Cantwell, Solvent microextraction into a single drop, *Anal. Chem.*, **68**, 2236 (1996).
- 9) 金継業, 朝倉義幸, 超音波による油滴のエマルション化と再凝集, *超音波テクノ*, **25**, 6(2013).
- 10) M. K. Li, H. S. Fogler, Acoustic emulsification. Part 1. The instability of the oil-water interface to form the initial droplets, *J. Fluid Mech.*, **88**, 499(1978).
- 11) L.T. Thomas, L. F. Donald, Separation of dispersed phases from liquids in acoustically driven

- chambers, *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 527 (1993).
- 12) S.M. Woodside, B.D. Bowen, J.M. Piret, Measurement of ultrasonic forces for particle–liquid separations, *AIChE J.*, **43**, 1727 (1997).
 - 13) X. Zheng and R. E. Apfel, Acoustic interaction forces between two fluid spheres in an acoustic field, *J. Acoust. Soc. Am.*, **97**, 2218 (1995).
 - 14) M. Buratti, C. Valla, O. Pellegrino, F.M. Rubino, A. Colombi, Aluminum determination in biological fluids and dialysis concentrates via chelation with 8-hydroxyquinoline and solvent extraction/fluorimetry, *Anal. Biochem.*, **353**, 63 (2006).
 - 15) 大河内亮平, 松宮弘明, 平出正孝, 8-キノリノール含有エマルジョンを用いるマトリックス元素からの微量銅 (II) の分離濃縮, *分析化学*, **54**, 825(2005).
 - 16) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamental and application*, 2nd ed., John Wiley&Sons, pp.30-31, 2001.
 - 17) R.G. Compton, J.C. Eklund, F.Marken, T.O. Rebbitt, R.P. Akkermans and D.N. Waller: Dual activation: coupling ultrasound to electrochemistry – an overview, *Electrochim. Acta*, **42**, 2919 (1997).
 - 18) J. V. Macpherson and P. R. Unwin, Hydrodynamic modulation voltammetry with an oscillating microjet electrode”, *Anal. Chem.*, **71**, 4642(1999).
 - 19) H. D. Dewald and Brock A. Peterson, Ultrasonic hydrodynamic modulation voltammetry”, *Anal. Chem.*, **62**, 779(1990).
 - 20) X. Zhang T. Tanaka, and J. Jin, Application of Wavelet Transform in pulsed ultrasonic modulation voltammetry, *Ultrason. Sonochem.*, **13**,133(2006).
 - 21) 超音波前濃縮を用いたストリッピングボルタンメトリー, *金 継業, ぶんせき*, 第6号, 460 (1996),
 - 22) N.A. Madigan, T. J. Murphy, J. M. Fortune, C. R. S. Hagan, L. A. Coury, Sonochemical stripping voltammetry, *Anal. Chem.*, **67**, 2781(1995).
 - 23) F.-M. Matysik, S. Matysik, A. M. Oliveira-Brett, C. M. A. Brett, Ultrasound-enhanced anodic stripping voltammetry using perfluorosulfonated ionomer-coated mercury thin-film electrodes, *Anal. Chem.*, **69**, 1651(1997).
 - 24) J. Jin, F. Xu and T. Miwa, Square-wave cathodic stripping voltammetry of ultratrace manganese in presence of ultrasound irradiation, *Anal. Sci.*, **16**,317(2000).

超音波を用いたリチウムイオン二次電池用鉄系正極材料の合成

秋田大学大学院工学資源学研究所 大川 浩一

1. はじめに

これまでの本学会誌に掲載されている総説では、各分野におけるソノケミストリーの基礎および応用が紹介されており、改めて、適用分野の広さや奥深さを再認識した。本稿では、リチウムイオン二次電池用正極材料へのソノケミストリーの利用について紹介したい。リチウムイオン電池は、小型・軽量でエネルギー密度が高いため、ノートパソコンやスマートフォンなどのポータブル機器に搭載され、今日の情報化社会を支えている。1980年にオックスフォード大学の Goodenough らの研究チームが現在のリチウムイオン二次電池の土台となる正極材料 LiCoO_2 を発表した¹⁾。その後、この材料がリチウムイオン二次電池用正極材料として改善されるだけでなく、その他、様々な材料が報告されている²⁻³⁾。なかでも1997年 Padhi らによって報告されたポリアニオン化合物であるオリビン型 LiFePO_4 は電位が高く(3.5 V)、高理論容量(170 mAhg^{-1})であり、安全性も高く、さらには鉄を主元素に使用していることから資源的に豊富で安価といった特徴を有し、多くの研究者を魅了し実用化に向けた研究が続けられている⁴⁾。Fig.1 にオリビン型 LiFePO_4 の放電・充電に伴う結晶構造の変化を示した。 LiFePO_4 は FeO_6 八面体と PO_4 四面体が頂点共有をした骨格を有しており、リチウムイオンが脱挿入してもその骨格は変わらない。また、P は O と共有結合をしており、強く酸素を引き付けるため、その遊離が起こり難く、その結果、熱安定性が高く、発火などが起こり難いという利点を有する。充電・放電は正極材料からリチウムイオンが脱挿入することで可能となるが、そのためには電子も動く必要がある。そのため、リチウムイオンおよび電子の動きやすさは、電池の特性を左右する重要な要因である。 LiFePO_4 の電子伝導度は $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ オーダーであり LiCoO_2 の $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ オーダーと比較すると、約5ケタも電子伝導性が低いことがわかる⁵⁾。最近では、電池の大型化に加え、高速充放電も望まれている。このことから、 LiFePO_4 の低電子伝導性の改善は必須である。この課題の主な解決手段は、微細粒子化によるリチウム拡散距離の短縮や導電性物質のコーティング技術による電子伝導性の向上である。微細粒子化は、固相反応で正極材料を合成後に試料を微細化するという手法もあるが、合成時に微細粒子状態で得られる溶

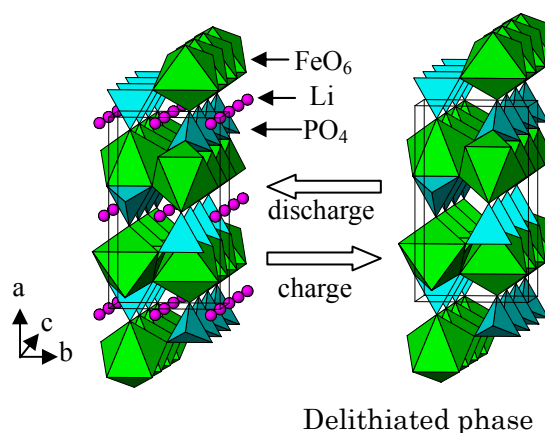


Fig.1 Crystal structures of olivine LiFePO_4 .

Synthesis and improvement of LiFePO_4 cathode material for lithium ion battery using sonochemistry

Hirokazu Okawa (Graduate School of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegata-Gakuenmachi, Akita, 010-0852, Japan)

Tel: +81-18-889-2385, E-mail: okawa@mine.akita-u.ac.jp

Key Word: lithium ion battery/cathode/nanoparticle/ LiFePO_4

Abstract: Lithium ion phosphate (LiFePO_4) with an ordered olivine structure is especially attractive because it has high performance characteristics such as high discharge voltage ($>3.4 \text{ V}$), large theoretical capacity (170 mAhg^{-1}), and good thermal stability. However, the drawback of LiFePO_4 is low electrical conductivity (10^{-8} Scm^{-1}). It is necessary to overcome this disadvantage to use it as a commercial cathode material in a lithium ion battery. Thus, two improvement approaches have been in progress: one is the minimization of the particle size and the other is the introduction of conductive additives into LiFePO_4 . These improvement approaches of LiFePO_4 using sonochemistry are introduced in this manuscript.

液法（共沈法）⁷⁻¹³）や水熱合成法^{10, 14-16}）などが報告されている。導電性物質のコーティングは合成原料もしくは活物質に有機化合物を混合した後に焼成することで、正極活物質表面をカーボンで覆う方法が主流である⁹）。

それでは、超音波（ソノケミストリー）は正極材料の合成および改善で使用されているかという、「ソノケミストリーで合成した〇〇材料」というタイトルはいくらか確認される。超音波を用いた微細粒子状正極材料の合成¹⁷）や超音波を用いたカーボンと正極材のコンポジットの作製などが報告されている¹⁸⁻²⁰）。これら論文の多くは、超音波の作用について詳しくは述べられていないが、主に使用されている周波数は 28 kHz～100 kHz であることから、攪拌や破砕作用（粒子成長防止）などの利用を狙ったと思われる。また他には、 V_2O_5 と H_3PO_4 溶液を出発原料とし、600 W 28 kHz のホーン型を用いて超音波を照射することで溶液温度を 70°C まで上昇させ、 $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ を合成する方法や、スピネル構造である正極材料 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ に酢酸マグネシウムおよびアルコールを混合して超音波照射を行うことで MgO が材料表面を覆うことなどが報告されている^{17, 21}）。このように正極材料の合成および改善において、超音波を利用することを検討する研究者が増えていると実感する。

著者は、鉄系正極材料の超音波合成に、これまで取り組んでおり、物理作用（攪拌、分散、ジェット流）のみならず、化学作用（酸化・還元）を利用してきた^{22, 23}）。本稿では、鉄系正極材料の中でも $LiFePO_4$ について、これまで著者らが取り組んできた合成方法および電池特性改善（導電性物質の担持）について紹介する。

2. 超音波を用いた $LiFePO_4$ の合成

$LiFePO_4$ の合成に超音波を利用した報告はすでに存在し、Jugovic らは超音波を使用してオリビン型 $LiFePO_4$ とカーボンのコンポジットを合成している²⁰）。出発原料としてポリビニルアルコール（カーボン源）、 Li_3PO_4 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ を用い 20 kHz の超音波を還元雰囲気（75% Ar, 25% H_2 ）にて 1 時間照射して沈殿物（前駆体）を得たあと、120°C で真空乾燥させ、その後に還元雰囲気下（95% Ar, 5% H_2 ）にて 1.5 時間 600°C で焼成することにより、単一相のオリビン型 $LiFePO_4$ を得ている。超音波を利用した効果として、200-300 nm の微細な $LiFePO_4$ が得られたことが報告されており、結晶構造解析の結果、リチウムサイトの一部（3%）が鉄イオンに置き換わっていることが特徴であった。正極材料上に付着したカーボン量は 5 wt.% であり、その結果、電気伝導度は $10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ とカーボンの付着がない場合 ($10^{-8} S \cdot cm^{-1}$) と比較して改善が見られた。充放電特性は C/3 レート（3 時間で理論上の容量を充電もしくは放電できる電流値）にて初期放電容量が 94.1 mAh/g であった。サイクルを重ねるにつれその放電容量は増加し、50 サイクルで 99.5 mAh/g を示すことが報告されていた。

我々は Jugovic らと同時期に、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ の 3 つの出発原料（モル比 3:1:1）を用いて、超音波による $LiFePO_4$ の合成を検討した^{24, 25}）。 $LiFePO_4$ は 0.03 mol 合成することを目的に、出発原料およびプロパノールを 50 ml の脱気水に溶解させ、超音波（200 kHz、200 W）を 3 時間照射して得た。Jugovic らは、超音波照射時に還元雰囲気を使用していたが、我々は、超音波照射時にプロパノールを存在させることで、酸化剤（OH ラジカル、過酸化水素）の生成および働きを抑制するとともに、H ラジカルや有機ラジカル（ $C_3H_7O \cdot$ ）の生成を利用して、鉄（2 価）の酸化の抑制を検討した。原料添加後、溶液は青緑白濁し、照射時間とともに色が変化し、2 時間から 3 時間で青白濁色に変化した。そこで照射を停止し、ろ過分離後、アルゴンガス雰囲気において 700°C で 3 時間加熱した。粉末 X 線回折測定を行った結果、単一相の $LiFePO_4$ （JCPD40-1499）が確認できた。比較として超音波を使用せずスターラーによる攪拌によって合成を試みたが、この試料には Fe_2O_3 の不純物ピークが確認された。これは、出発原料の鉄が 2 価か

ら 3 価へ酸化したことを意味しており、生成物をろ過回収する段階で酸化が起こったと考えられる。すなわち超音波照射により得られた生成物は LiFePO_4 の前駆体であったのに対し、攪拌では反応が不十分で酸化しやすい状態にあったのではないかと推測している。Fig.2 (b)に超音波照射後 700°C 、3 時間加熱して得た LiFePO_4 の SEM 写真を示す。スターラーによる溶液法で作成した試料(Fig.2 (a))と比較して、細かく、粒径がそろっていることが確認できた。充放電測定は、合成試料に、導電助剤としてアセチレンブラック、結着剤として PTFE を用いて重量比 70:25:5 で混合したもの(ペレット状)を正極とし、負極に金属リチウム、有機溶媒にプロピレンカーボネート(PC)と 1,2-ジメトキシエタン(DME)を 1:1 の体積比で混合した溶液に電解質として $\text{LiClO}_4(1 \text{ mol dm}^{-3})$ を溶解したものをを用いてガルバニックセルを作製して測定した。充放電レートを 0.2 C (5 時間で理論上の容量を充電もしくは放電できる電流値)とし、 $2.5\text{--}3.9 \text{ V}$ の電圧範囲で充放電を行なったところ、その容量は 97 mAhg^{-1} を示した。また、サイクル特性も良好で、10 サイクル後も同容量を維持した。これら値は Jugovic らと、非常に近いものであった。しかしながら、合成した LiFePO_4 の粒径および形状は異なり、著者らが作成したものは $<1 \mu\text{m}$ の板状であったのに対して、Jugovic らは微細粒子が凝集した 200 nm 程度の 2 次粒子(形は不均一)であった。これは、周波数による物理作用の大きさの違いか、もしくは出発原料や溶液の違いによるものかは、わからないが、超音波の利用は微細粒子合成および均一粒形の合成につながるものと考えられる。また、我々は、試料合成時にカーボンナノファイバーを添加したところ、その粒形はロッド状となった。電池材料の合成において超音波を使用した論文は、微細粒子化に成功しているものが多いが、粒形を制御するまでには至っていない。超音波合成における形状の制御は、今後の課題である。

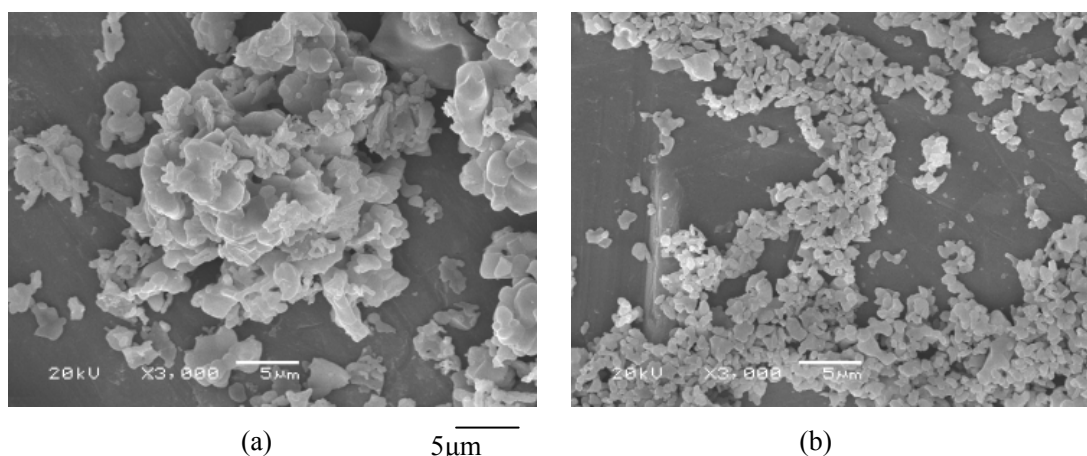


Fig.2 SEM images of samples: (a) LiFePO_4/C synthesized using stirring, (b) LiFePO_4/C synthesized using ultrasound (超音波テクノ, 3-4 101 (2009), 第 7 図より引用)

3. 超音波を用いたリチウムイオン二次電池用正極材料表面への金属ナノ粒子の合成

LiFePO_4 の低電子伝導性の改善方法の主流は、これまで述べてきた微細粒子化と粒子表面への導電性カーボンのコーティングである⁶⁾。カーボン以外の導電性物質には、金や白金など、電圧が印加される溶液中において化学的に安定(溶出しない、酸化被膜を作らない)な貴金属の利用が検討されてきた。例えば、 LiFePO_4 粒子の表面に金を蒸着し、電池特性を向上させる研究²⁶⁾が報告されている。この方法では、金が LiFePO_4 粒子を覆うため、電子伝導性が向上するのだが、充放電時の活物質表面と電解液間におけるリチウムイオンの拡散を表面に付着している金が妨げ、

その結果カーボンコーティングよりも電池特性が劣ることが報告されている。一方、金や白金を正極集電体として、直接正極活物質に付着させて電極を作成してサイクリックボルタンメトリー法で評価したところ、高い掃引速度にも応答することが報告されている²⁷⁾。このことから、我々は電極として金や白金を使用することは、コスト面から実用化が難しいが、正極材料表面に間接的に付着できれば上記の、リチウムイオン拡散の妨害を改善でき、かつ電子伝導性を高めることができるのではないかと考えた。ソノケミストリーではすでに、その還元反応を使用して、イオン状態の金やパラジウムから各金属のナノ粒子の合成が報告されている²⁸⁾。この方法は、特別な添加剤(界面活性剤、分散剤)などを必要としないことが特徴である。特に電池への応用を考えた場合、正極材料に付着させた後に、添加物を取り除く必要がないのは、大きな利点である。そこで、超音波で合成したパラジウムや金をカーボンコーティングした LiFePO_4 (LiFePO_4/C) の表面に担持させることを検討した²³⁾。カーボンを挟むことで、 LiFePO_4 と金属ナノ粒子が直接接触せず、 Li^+ が活物質から電解液へ(その逆も)と動けるようになる。 LiFePO_4/C への Au および Pd 担持について実験方法を下記に示す。はじめにイオン交換水と 2-プロパノールを平底フラスコに入れ、次に、塩化金酸溶液を 0.1 mM となるように、もしくは塩化パラジウム(II)ナトリウム三水和物を 0.5 mM となるように添加した。この溶液 50 mL にアルゴンガスを流入した(100 ml/min、30 min)後、 LiFePO_4/C (市販品)を添加して超音波(200 kHz、200 W)を 20 分照射することにより、 $\text{LiFePO}_4/\text{C}-\text{Pd}$ もしくは $\text{LiFePO}_4/\text{C}-\text{Au}$ を合成した。Fig.3 に、超音波で合成した $\text{LiFePO}_4/\text{C}-\text{Au}$ の XRD チャートを示す。 LiFePO_4 は Au に対して還元剤として働くことができるが、その場合は FePO_4 が生成する。しかしながら、このピークが確認できなかったことから、主には超音波の還元作用で Au が生成したと考えられる。

上記結果から、電池特性に大きな影響を与える結晶構造が、超音波照射前後において変化しなかったことから、超音波の利用が可能であることが確認された。また、金ナノ粒子担持後の濾液を紫外可視分光光度計で測定したところ金イオンおよび金ナノ粒子のピークが見られなかったことから、添加した塩化金酸はすべて金に還元され、生成された金ナノ粒子は LiFePO_4/C 粒子に担持したと考えられる。

超音波照射前後の試料粒子表面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察結果を Fig.4 の(1)および(2)に示す。Fig.4(1)より、 LiFePO_4 表面をカーボンが覆っていることがわかる。Fig.4(2)より超音波を使

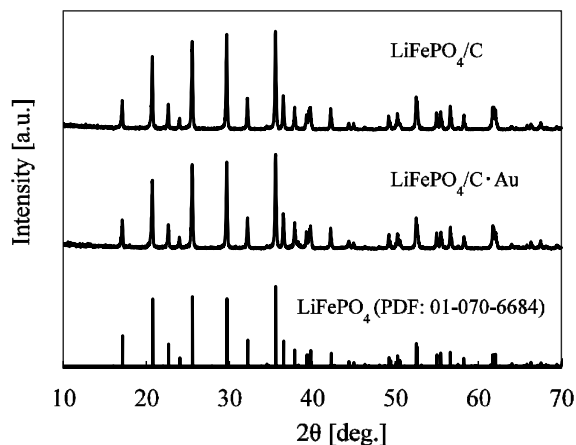


Fig.3 XRD patterns of samples

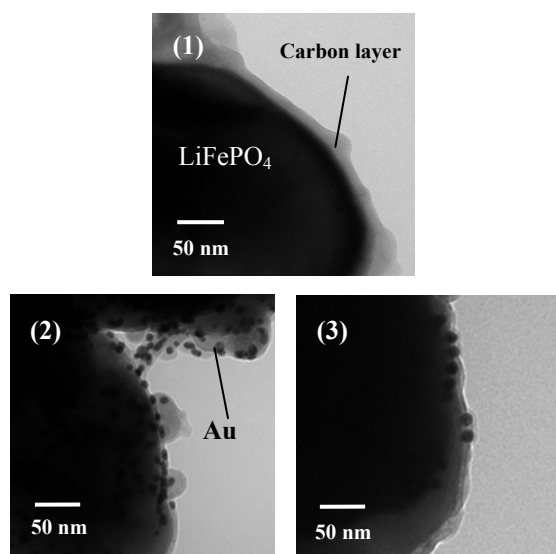


Fig.4 TEM images of samples: (1) LiFePO_4/C , (2) $\text{LiFePO}_4/\text{C}-\text{Au}$ synthesized using ultrasound, (3) $\text{LiFePO}_4/\text{C}-\text{Au}$ synthesized using stirring

用することで金の生成とともに LiFePO_4/C の粒子表面に金ナノ粒子が担持することが確認できた ($\text{LiFePO}_4/\text{C}\cdot\text{Au}$)。金ナノ粒子は、球状で粒径は 10 nm 以下であり、凝集が少なく、比較的分散して存在していた。特に興味深い点は、金ナノ粒子はカーボン層内に多く存在することである。このようにカーボン層内へ金が分散する現象に、超音波が寄与しているのか確認するため、下記の比較実験を行った。金ナノ粒子をあらかじめ超音波で生成した溶液に LiFePO_4/C を添加し、20 分間攪拌(600 rpm)した。その結果を Fig.4(3)に示すが、超音波照射前に LiFePO_4/C を添加した場合と比べ、担持している金ナノ粒子が少ないことが確認できた。また、金ナノ粒子はカーボン層の表層にしか見られず、層内に入り込むことは観察されなかった。このことから、超音波照射により金ナノ粒子を合成する際に、 LiFePO_4/C を添加することで金ナノ粒子を効率よく LiFePO_4/C 粒子表面に担持することができるといえる。一方、パラジウムの場合は、金の場合と同様に、超音波の還元反応で LiFePO_4/C の粒子表面に担持することがわかった。また、TEM 写真(Fig.5)からわかるように、パラジウムはナノ粒子が凝集した二次粒子として表面に存在することがわかった。攪拌を用いた場合(超音波を使用しない場合)は一次粒子のサイズ及び形状が不均一であった。これは超音波では還元反応で Pd(II) が短い時間でほぼすべてが Pd ナノ粒子になるが(核の数が多い)、攪拌の場合は LiFePO_4/C のみが還元剤として働くため、溶液中では Pd の多くがイオンの状態で存在し、その結果、粒子成長につながったと考えられる。また、金はカーボン層内で単分散して生成したのに対して、パラジウムはカーボン層の外側で凝集して生成した。この理由について、現在、研究を続けているところであるが、各金属イオンの還元速度と関係があるのではないかと推測している。

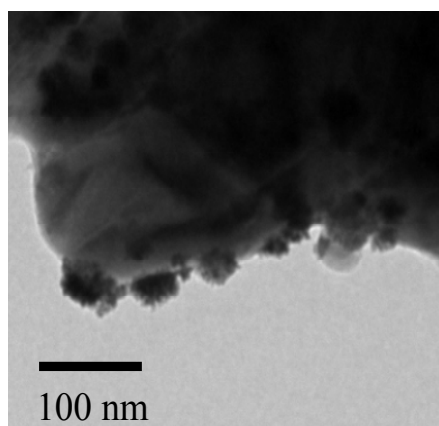


Fig.5 TEM image of $\text{LiFePO}_4/\text{C}\cdot\text{Pd}$ synthesized using ultrasound

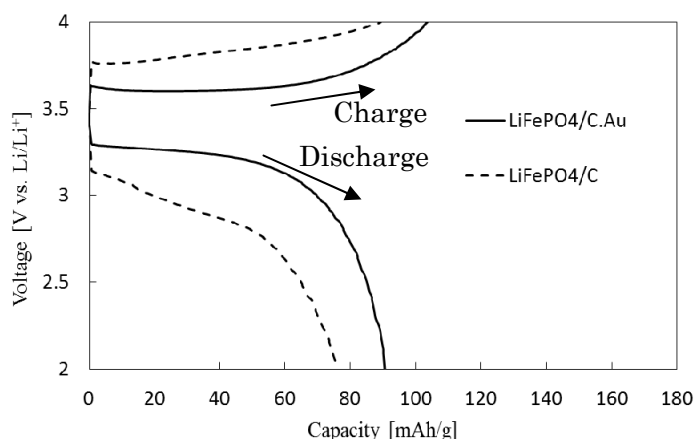


Fig.6 Voltage profiles upon charge and discharge at 10C of samples

最後に、超音波で合成した、 $\text{LiFePO}_4/\text{C}\cdot\text{Au}$ の電池特性について紹介する。合成した試料、アセチレンブラック(導電剤)および PVDF(結着剤)を混合しアルミ箔上に引き伸ばし正極を作製した。負極には金属リチウムを用い、電圧範囲 2.0-4.0 V にて 10 C という高い電流レート(6分間で理論上の容量を充電もしくは放電できる電流値)にて測定を行った。 $\text{LiFePO}_4/\text{C}\cdot\text{Au}$ と比較するため、金を担持していない LiFePO_4/C についても充放電測定を行った。Fig.6 に充放電カーブを示すが、二つの曲線を比較すると、金ナノ粒子担持試料は充電と放電の電位差(分極)が LiFePO_4/C よりも小さいのが確認できる。また、論文投稿中ということで本稿では詳細な結果を紹介できないが、交流インピーダンス測定(ナイキストプロット)の結果からも、電池の内部抵抗の低下が確認できており、これらの結果から、 LiFePO_4/C 粒子表面の金ナノ粒子により、電子伝導性が向上したこ

とが、電池特性改善に大きく寄与したと考えられる。金がカーボン層内で生成することは、我々の予想に反していたが、非常に喜ばしい結果で、電池の充放電の際に表面に付着している金がカーボンに囲まれているおかげで、外れることはない。その結果、長期の品質維持と安全性が確保できるものと考えられる。また、パラジウムのカーボンへの担持は、今後、空気電池用に研究を進めていく予定である。

4. おわりに

電池分野では、微細粒子の合成が望まれており、超音波の使用目的としては合成過程における分散作用が主である。もう一段の発展として、超音波の酸化・還元反応や局所的高温高压場などの作用にも目を向けて、粒形・粒径制御した材料合成、新規材料合成、新規特性改善方法に結びつかないものかと考える次第である。超音波を用いた新規材料開発も魅力があるが、従来の材料に少し手を加えて、その性能が大きく改善できれば、従来の装置や材料が利用できるため、無駄がなく、より早い実用化が期待できる。本稿で紹介した金属ナノ粒子の LiFePO_4/C 表面への付着は、従来の材料の改善を目的とするとともに、その合成スケールにも配慮した。実用化において、一度に大量の合成が必要となる電池の正極材料では、超音波による小さなスケールの合成では現時点では対応が難しいため、最初の試みとして、正極材料そのものを合成するのではなく、少量の合成で、電池特性の改善に寄与するものを探索する必要がある。今後は、やはり基礎研究と共に、スケールアップについても考えていく必要性を感じている。

References

- 1) K. Mizushima, P. C. Jones, Wiseman, J. B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mat. Res. Bull.* **18** 783(1980).
- 2) J. B. Goodenough, K. Mizushima, T. Takeda, Solid-Solution Oxides for Storage-Battery Electrodes, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** 305(1980).
- 3) M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, Lithium insertion into manganese spinels, *Mat. Res. Bull.* **18** 461(1983).
- 4) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J. B. Goodenough, Effect of Structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox Couple in Iron Phosphates, *J. Electrochem. Soc.* **144** 1609 (1997).
- 5) S. Y. Chung, J. T. Blocking and Y. M. ZChiang, Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes, *Nature Mater.*, **1** 123 (2002).
- 6) Y. Huang, H. Rena, Z. Peng, Y. Zhou, Synthesis of LiFePO_4 /carbon composite from nano- FePO_4 by a novel stearic acid assisted rheological phase method, *Electrochimica Acta* **55**, 311 (2009).
- 7) X. Wang, X. Yang, H. Zheng, J. Jin, Z. Zhang, Synthesis and electrochemical performance of amorphous hydrated iron phosphate nanoparticles, *J. Crystal Growth*, **274** 214 (2005).
- 8) Y. Song, S. Yang, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, Temperature-dependent properties of FePO_4 cathode materials, *Mat. Res. Bull.*, **37** 1249 (2002).
- 9) S. Scaccia, M. Garewskai, P. Wisniewski, P. P. Prosini, Morphological investigation of sub-micron FePO_4 and LiFePO_4 particles for rechargeable lithium batteries, *Mat. Res. Bull.*, **38** 1155 (2003).
- 10) K. Zaghib, C.M. Julien, Structure and electrochemistry of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hydrate, *J. Power Sources*, **142** 279 (2005).
- 11) S. Okada, T. Yamamoto, Y. Okazaki, J. Yamaki, Cathode properties of amorphous and crystalline FePO_4 , *J. Power Sources*, **146** 570 (2005).

- 12) T. Ren, L. Yan, X. Zhang, J. Suo, Selective oxidation of benzene to phenol with N₂O by unsupported and supported FePO₄ catalysts, *Appl. Catal. A*, **244** 11 (2003).
- 13) S.H. Wu, K.M. Hsiao, W.R. Liu, The preparation and characterization of olivine LiFePO₄ by a solution method, *J. Power Sources*, **146** 550 (2005).
- 14) S.Tajimi, Y. Ikeda, K. Uematsu, K. Toda, M. Sato, Enhanced electrochemical performance of LiFePO₄ prepared by hydrothermal reaction, *Solid State Ionics*, **175** 287(2004).
- 15) S. Yang, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes, *Electrochem. Commun.*, **3** 505(2001).
- 16) K. Dokko, K. Shiraishi, K. Kanamura, Identification of Surface Impurities on LiFePO₄ Particles Prepared by a Hydrothermal Process, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A2199.
- 17) N.-G. Park, K. M. Kim, S. H. Chang, Sonochemical synthesis of the high energy density cathode material VOPO₄·2H₂O, *Electrochem. Commun.*, **3** 553(2001).
- 18) H. Kawaoka, M. Hibino, H. Zhou, I. Honma, Sonochemical synthesis of amorphous manganese oxide coated on carbon and application to high power battery, *J. Power Sources*, **125** 85 (2004).
- 19) H. Kawaoka, M. Hibino, H. Zhou, I. Honma, Enhancement of Specific Capacity of Manganese Oxide/Carbon Composite Synthesized by Sonochemical Method, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8** A253 (2005).
- 20) D. Jugovic, M. Mitric, N. Cvjeticanin, B. Jancar, S. Mentus, D. Uskovic, Synthesis and characterization of LiFePO₄/C composite obtained by sonochemical method, *Solid State Ionics*, **179** 415 (2008).
- 21) H. Sclar, O. Haik, T. Menachem, J. Grinblat, N. Leifer, A. Meitav, S. Luski, and D. Aurbacha, The Effect of ZnO and MgO Coatings by a Sono-Chemical Method, on the Stability of LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ as a Cathode Material for 5 V Li-Ion Batteries, *Electrochem. Soc.* **159** A228 (2012).
- 22) H. Okawa, J. Yabuki, Y. Kawamura, I. Arise and M. Sato, Synthesis of FePO₄ cathode material for lithium ion batteries by a sonochemical method, *Mat. Res. Bull.*, **43**, 1203 (2008).
- 23) M. A. Saliman, H. Okawa, M. Takai, Y. Ono, T. Kato, K. Sugawara, and M. Sato, Improved battery performance using Pd nanoparticles synthesized on the surface of LiFePO₄/C by ultrasound irradiation, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2016) in press
- 24) 大川浩一、矢吹順平、リチウムイオン電池用正極材料の製造方法、特願 2006-067784
- 25) 塚田博一、今井浩之、大川浩一、工藤陽太、中村貴司、菅原勝康、Li イオン電池用正極活物質、およびその製造方法、特願 2009-294543
- 26) J. Morales, R. Trócoli, E. Rodríguez-Castellón, S. Franger, J. Santos-Peña, Effect of C and Au additives produced by simple coaters on the surface and the electrochemical properties of nanosized LiFePO₄, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **631**, 29 (2009).
- 27) K. Tachibana, T. Suzuki, C. Kanno, T. Endo, T. Ogata, T. Shimizu, S. Kohara, T. Nishina, Architectures of Positive Electrodes for Rapid Charging/Discharging Performances of Lithium Ion Secondary Batteries, *Electrochemistry*, **71(12)**, 1226 (2003)
- 28) Y. Nagata, Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, Sonochemical Formation of Gold Particles in Aqueous Solution, *Radiat. Res.* **146**, 333 (1996).

超音波を利用する MnO_4^- の還元と MnO_2 ナノ粒子の合成

大阪府立大学大学院人間社会システム科学研究科 興津 健二

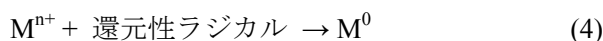
1. はじめに

二酸化マンガン (MnO_2) はその応用範囲が極めて広く、電気化学キャパシタ[1-3]、触媒[4]、センサー[5]、吸着剤[6]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[3]や、放射線[7, 8]や水中プラズマ[9]を利用する方法など様々な合成法について検討されている。近年、超音波照射によって生成される高温高圧のバブルを利用する還元法 (超音波還元法) や超音波アシスト技術を利用することによって、形状や結晶構造の制御された MnO_2 ナノ粒子の合成が可能であり、これらの電気化学キャパシタへの応用が報告されている[10-13]。一般に、超音波アシスト技術では、超音波を照射しなくても進行する化学反応に対して、超音波を照射することにより化学反応が促進される現象を利用するものである。反応系によって超音波の効果に差がみられるが、超音波キャビテーションのもたらす物理作用 (衝撃波やマイクロジェット流などによって引き起こされる激しい攪拌作用など) を利用している場合が多く、例えば、 MnO_4^- と Mn^{2+} を反応させて MnO_2 ナノ粒子を合成する方法[14]や、 Mn^{2+} を酸化して MnO_2 ナノ粒子を合成する方法[15, 16]がある。

本稿では、高温高圧のバブルを利用する超音波還元法として、 MnO_4^- や MnO_2 の還元反応について溶液分析から考察された結果と生成される MnO_2 ナノ粒子の特徴について概説する。

2. MnO_4^- 水への超音波照射効果

超音波照射することによって生成される高温高圧のバブルを利用すると、Pd(II)、Au(III)、Pt(II) や Pt(IV) の還元とこれら貴金属ナノ粒子の合成が可能である[17]。アルゴン雰囲気下の有機物を含む水溶液中では次の反応が進行することが提案されている。



ここで、RH は有機物、 M^{n+} は貴金属イオンまたは貴金属錯イオンである。上式のように、水や有機物が超音波分解されることによって、還元性ラジカルである $\cdot\text{H}$ (式(1))、引き抜き反応で生成される還元性ラジカルである $\cdot\text{R}_{\text{ab}}$ と H_2 (式(2))、熱分解反応で生成される還元性ラジカルである $\cdot\text{R}_{\text{py}}$ (式(3))が生成される。これらの還元性ラジカルは水溶液中に溶存している M^{n+} を 0 価まで還元し、最終的に貴金属ナノ粒子が生成される。 $\cdot\text{R}_{\text{ab}}$ と $\cdot\text{R}_{\text{py}}$ の生成はスピントラッピング剤を用いる ESR 法[18]で確認されている。

MnO_4^- の超音波還元についても式(1)-(3)の進行が起こるが、 MnO_4^- の還元は貴金属イオンや貴金属錯イオンの還元とは異なる点があるため、ここでは MnO_4^- の還元について詳細にみてみた

Sonochemical reduction of MnO_4^- and synthesis of MnO_2 nanoparticles in aqueous solutions

Kenji Okitsu (Graduate School of Humanities and Sustainable System Sciences, Osaka Prefecture University, Gakuen-cho 1-1, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan)

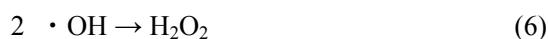
Tel&Fax: +81-72-252-9506, E-mail: okitsu@mtr.osakafu-u.ac.jp

Key Word: ultrasonic cavitation / reduction / MnO_4^- / MnO_2 / nanoparticle / H_2O_2

Abstract: MnO_2 nanoparticles are useful materials for its application to electrochemical capacitors, catalysts, sensors, and adsorbents. In this paper, we report how to control the rate of the sonochemical reduction of MnO_4^- and MnO_2 in water or aqueous alcohol solution under argon and report the characteristics of the sonochemically synthesized MnO_2 nanoparticles. The role of H_2O_2 and various radicals formed from the sonolysis of water or aqueous alcohol solution is also reported to propose the reduction mechanism of MnO_4^- and MnO_2 .

い。例えば、アルゴン雰囲気下の MnO_4^- 水溶液に超音波 (200 kHz、200 W) を間接照射 (以下、照射) すると、溶液の色は紫色から薄い黄色に変化し、さらに照射を続けると最終的に無色となる。図 1 に 0.1 mM MnO_4^- 水溶液に超音波を照射した時の吸収スペクトルの変化[19]を示す。図 1 a)より、照射前は MnO_4^- に基づく 530 nm 付近に複数の吸収ピークがみられるが、照射と共にこれらの吸収が減少し、8 分の超音波照射でピークが消失することがわかる。一方、360 nm 付近の吸光度をみると照射と共に増加することがわかる。これはコロイド状の MnO_2 粒子の生成を示唆する[20-22]。図 1a)では、504 nm と 580 nm に等吸収点が観察される。この結果より、超音波照射による主生成物は MnO_2 粒子であり、 MnO_4^- が還元され、 MnO_2 粒子が生成されることが示唆される。8 分よりも長く超音波を照射すると MnO_2 粒子に基づく 360 nm の吸光度が減少する(図 1b))。これは MnO_2 が還元され Mn^{2+} が生成されることによる[20, 22]。

アルゴン雰囲気下の水溶液に超音波照射を行うと、生成される高温高压のバブル内で水が分解され、(1)式のように $\cdot\text{OH}$ と $\cdot\text{H}$ が生成されるが、純水中では、次式の反応が進行し、 H_2O_2 、 H_2 と H_2O が生成される[23, 24]。



H_2O_2 は MnO_4^- に対して還元剤として働き[25]、次の反応が進行するだろう。



上式を考慮すると、図 1b)の結果は次の反応の進行で説明できるだろう。

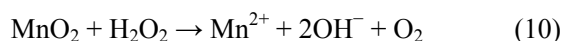
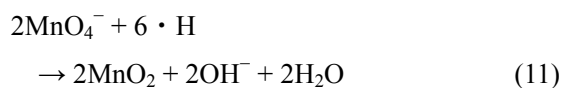


図 2 にアルゴン雰囲気下で純水または MnO_4^- 水溶液に超音波照射した時の溶液の pH 変化[19]を示す。図より MnO_4^- が存在する時には照射に伴い溶液がアルカリ性となることから、上式(9)の反応の進行が示唆される。さらに H_2 が MnO_4^- の還元を与える影響について検討するために、超音波照射無しの系で MnO_4^- 水溶液に H_2 ガスをバブリングしたが、室温では MnO_4^- の還元は非常に遅かった[26]。 $\cdot\text{H}$ と MnO_4^- の反応は進行する[27]ため、 H_2 より $\cdot\text{H}$ の方が MnO_4^- に対する強い還元種と考えられ、次式の進行が示唆される。



同様に式(12)の反応も進行するだろう。

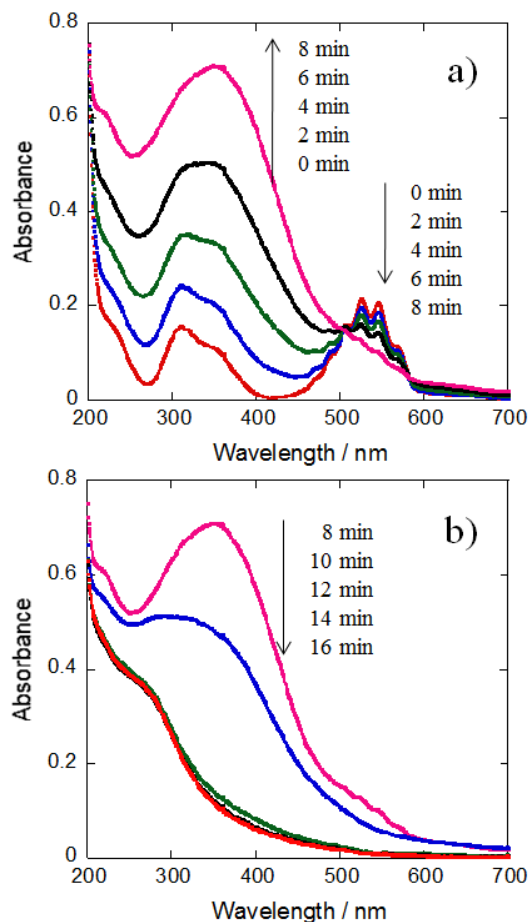


Figure 1 Absorption spectra of MnO_4^- aqueous solution after 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 and 16 min ultrasonic irradiation under Ar atmosphere. Initial concentration of MnO_4^- : 0.1 mM. Reprinted with permission from [19]. Copyright 2009 Elsevier.

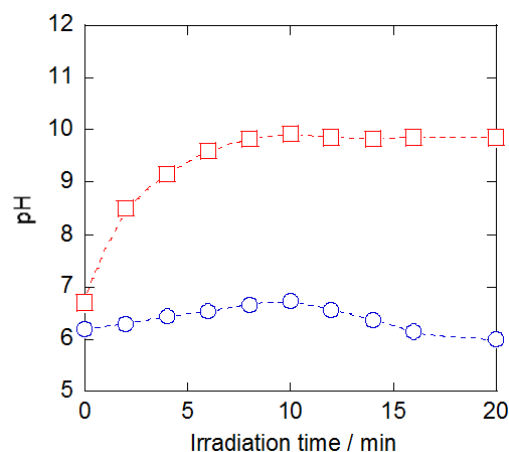
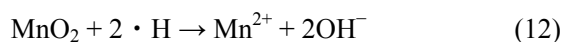


Figure 2 Changes in the pH values during ultrasonic irradiation of Ar saturated pure water (○) and MnO_4^- aqueous solution (□). Initial concentration of MnO_4^- : 0.1 mM. Reprinted with permission from [19]. Copyright 2009 Elsevier.



さらに 0.1 mM MnO_4^- 水溶液の超音波還元による MnO_2 生成について検討した結果[26]を図 3 に示す。ここで溶液中の MnO_2 の相対的な量を 400 nm の吸光度をモニターすることで求めている。図からわかるように、照射初期では照射時間と共に MnO_4^- から MnO_2 に徐々に還元されるが、さらに照射を続けると生成された MnO_2 は Mn^{2+} に還元されることがわかる。従って MnO_2 を合成するためには最適照射時間が存在し、図より、最適照射時間は pH 2.2 で 13 分、pH 6.0 で 9 分、pH 9.3 で 8 分であった。

各 pH の水溶液で合成された MnO_2 の SEM 像と TEM 像を図 4 に示す[26]。図より、合成条件により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、試

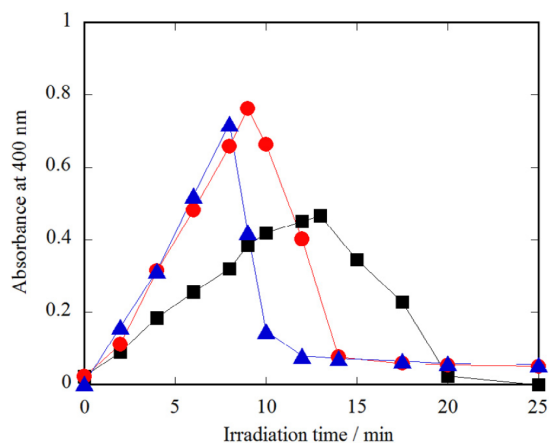


Figure 3 Changes in absorbance at 400 nm during ultrasound irradiation at different pH solutions under Ar atmosphere. (■) pH 2.2, (●) pH 6.0 and (▲) pH 9.3. Reprinted with permission from [26]. Copyright 2014 Elsevier.

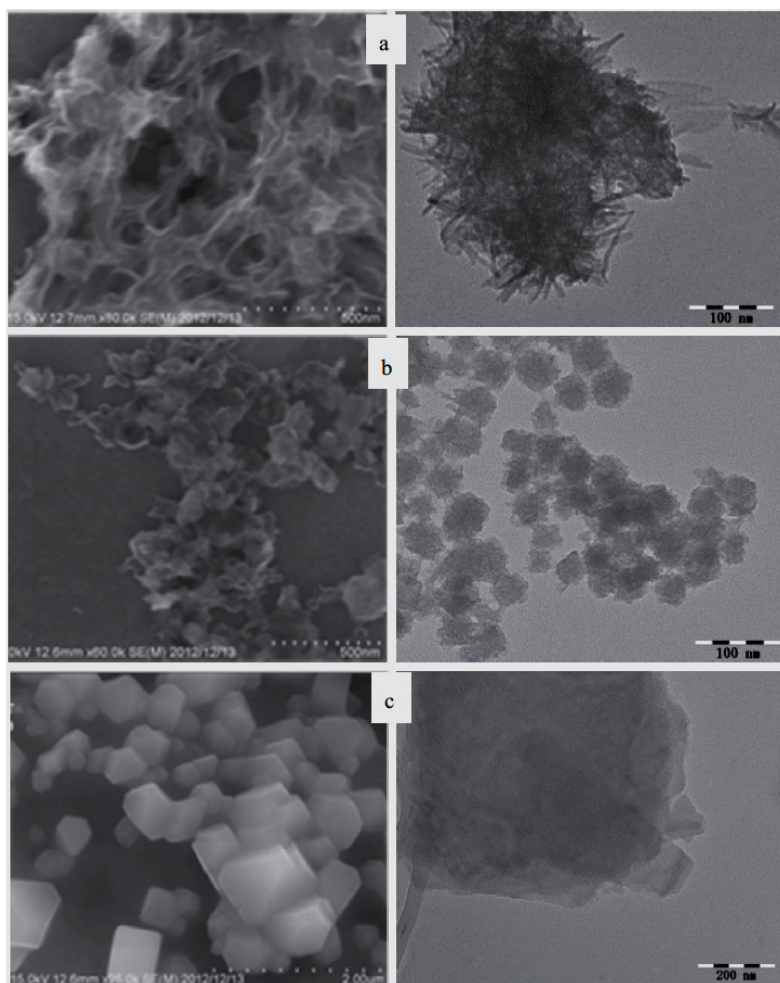


Figure 4 SEM (left) and TEM (right) images of sonochemically synthesized MnO_2 at (a) pH 2.2, (b) pH 6.0 and (c) pH 9.3. Reprinted with permission from [26]. Copyright 2014 Elsevier.

料の FT-IR スペクトルを測定した結果、500–800 cm^{-1} に Mn–O 変角振動[28]に基づく吸収バンドが確認された。また、試料を XRD で解析した結果、 δ 型の MnO_2 が生成していることが確認された。

3. MnO_4^- アルコール水溶液への超音波照射効果

アルゴン雰囲気下の MnO_4^- アルコール水溶液に超音波を照射した時、添加されるアルコールの濃度や種類によって MnO_4^- の還元速度が劇的に変化する。図 5 に 1-ブタノール、1-プロパノール、エタノールを添加した時の MnO_4^- 還元速度[29]を示す。アルコール濃度が低い時は、還元速度はアルコール濃度の増加と共に減少し、ある濃度で最小値をとるが、さらに高濃度になると、アルコール濃度の増加と共に還元速度が速くなった。還元速度が最小になるアルコール濃度(以下、 C_{valley})は、1-ブタノールで 0.50 mM、1-プロパノールで 1.0 mM、エタノールで 2.5–5.0 mM であった。貴金属イオンや貴金属錯イオンの超音波還元に対する添加有機物濃度の影響について調べた結果では、「還元速度」を「添加される有機物濃度」の関数でプロットした場合、このような還元速度が一時最小になる現象は確認されなかった。

この現象について考察するために、 MnO_4^- を含まないアルコール水溶液で H_2O_2 の生成量を測定した。その結果、 C_{valley} 付近で H_2O_2 生成量がほぼゼロになることがわかった。従って、 C_{valley} 以下にてアルコール濃度の増加と共に MnO_4^- 還元速度が遅くなるのは、還元剤である H_2O_2 の生成が抑制されたためと考えられた。またアルコールの疎水性が高くなるにつれて H_2O_2 生成に対する抑制効果が強くみられた。この理由は疎水性の高いアルコールほどバブル近傍に高濃度で存在するからである。

次に超音波照射によって生成される還元種である、 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{R}_{\text{ab}}$ および $\cdot\text{R}_{\text{py}}$ の反応性について考えてみる。まず $\cdot\text{H}$ の反応性については、Gutierrez らは 80%アルゴン–20%水素混合ガス雰囲気下の水溶液に超音波照射すると、 $\cdot\text{H}$ が生成され、 MnO_4^- を還元することを報告している[27]。この反応の速度定数は、超音波照射無しの pH 3 の水溶液中で $2.4\text{--}2.8 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と報告されており[30, 31]、拡散律速反応に相当する。以上のことを考慮すると、100%アルゴン雰囲気下の水溶

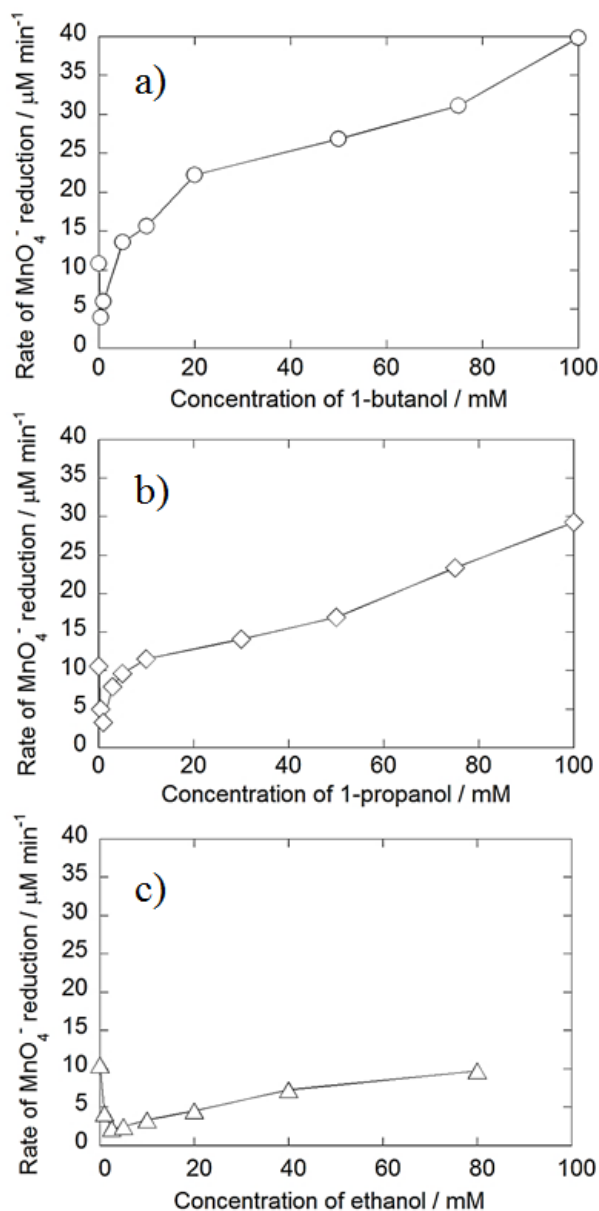


Figure 5 Rates of sonochemical reduction of MnO_4^- in the presence of a) 1-butanol, b) 1-propanol, and c) ethanol under Ar; initial concentration of MnO_4^- : 0.10 mM. Reprinted with permission from [29]. Copyright 2016 Elsevier.

液においても超音波照射することによって生成される・Hは MnO_4^- と速やかに反応すると考えても良いだろう。Makinoらは2-methyl-N-(4-pyridinylmethylene)-2-propanamine N,N'-dioxide (POBN)をスピントラッピング剤に用いて、アルコール水溶液の超音波分解から生成される・Hの量について調べている[32]。彼らの報告によると、・H付加物であるH-POBNのシグナル強度はアルコール濃度の増加と共に減少した。この結果は、アルコールがOHラジカルの捕捉剤として作用するのと同様、・Hラジカルの捕捉剤として作用することを示唆している。アルコールのO-HやC-H結合が熱分解して・Hラジカルが生成されることが推測されるが、Makinoらの結果[32]に基づく、アルコールからの・Hの生成は無視できるくらい小さいことになる。それゆえ、本実験系の C_{valley} 以下においては、アルコール濃度が高くなるにつれて、超音波化学的に生成される・Hの量は減少するものと考えられる。ただしこのことは、Büttnerらの報告(メタノール水溶液の超音波分解)[33]とは矛盾しているかもしれない。というのもBüttnerらの報告では、メタノール濃度が10 vol%まではその濃度が高くなるにつれて、生成される H_2 量が増えることを報告しているからである。 H_2 は・Hの再結合反応により生成されると仮定すると、Makinoらの結果とBüttnerらの結果は矛盾している。この点については今後明らかにする必要がある。

次に MnO_4^- の還元に対する、 $\cdot\text{R}_{\text{ab}}$ と H_2O_2 の反応性について考えよう。アルコール濃度を変化させた時の H_2O_2 生成量を測定した結果に基づく、生成される $\cdot\text{R}_{\text{ab}}$ の量はアルコール濃度が C_{valley} まで増加するまでは徐々に増加し、 C_{valley} よりも高濃度では一定値となることが推測できる。図5の C_{valley} よりも低いアルコール濃度では、アルコール濃度が増加するにつれて MnO_4^- 還元速度が減少することから次の関係が成り立つ。

$$k_{\text{Rab}}[\cdot\text{R}_{\text{ab}}][\text{MnO}_4^-] < k_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{MnO}_4^-] + k_{\text{H}}[\cdot\text{H}][\text{MnO}_4^-] \quad (13)$$

ここで左辺は「 $\cdot\text{R}_{\text{ab}}$ による MnO_4^- 還元速度」、右辺は「 H_2O_2 による MnO_4^- 還元速度」と「・Hによる MnO_4^- 還元速度」の和であり、 k_{Rab} 、 $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 、 k_{H} はそれぞれ、 MnO_4^- と $\cdot\text{R}_{\text{ab}}$ との反応の速度定数、 MnO_4^- と H_2O_2 との反応の速度定数、 MnO_4^- と・Hとの反応の速度定数である。

次に $\cdot\text{R}_{\text{ab}}$ と $\cdot\text{R}_{\text{py}}$ の反応性について考えよう。図5の C_{valley} よりも高いアルコール濃度では、アルコール濃度の増加と共に MnO_4^- 還元速度が増加するが、生成される $\cdot\text{R}_{\text{ab}}$ の量は一定であると考えられる。このことから $\cdot\text{R}_{\text{py}}$ の方が $\cdot\text{R}_{\text{ab}}$ よりも MnO_4^- の還元に対する寄与率が高いことから次の関係が成り立つ。

$$k_{\text{Rpy}}[\cdot\text{R}_{\text{py}}][\text{MnO}_4^-] > k_{\text{Rab}}[\cdot\text{R}_{\text{ab}}][\text{MnO}_4^-] \quad (14)$$

ここで k_{Rpy} は MnO_4^- と $\cdot\text{R}_{\text{py}}$ との反応の速度定数である。さらに C_{valley} よりも低いアルコール濃度では、 MnO_4^- の還元に対する「 $\cdot\text{R}_{\text{ab}}$ と $\cdot\text{R}_{\text{py}}$ 」の寄与率が、「 H_2O_2 と・H」の寄与率よりも低く、次の関係が成り立つ。

$$k_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{MnO}_4^-] + k_{\text{H}}[\cdot\text{H}][\text{MnO}_4^-] > k_{\text{Rpy}}[\cdot\text{R}_{\text{py}}][\text{MnO}_4^-] > k_{\text{Rab}}[\cdot\text{R}_{\text{ab}}][\text{MnO}_4^-] \quad (15)$$

以上の関係を模式図でまとめると図6のようになる。

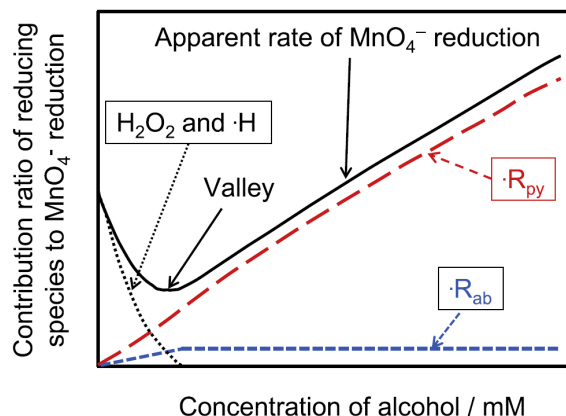


Figure 6 Contribution ratios of reducing species (H_2O_2 , H , R_{ab} , and R_{py}) to MnO_4^- reduction as a function of alcohol concentration. At concentrations lower than C_{valley} , contribution ratios are “ H_2O_2 and H ” > “ R_{py} ” > “ R_{ab} ”. At concentrations higher than C_{valley} , contribution ratios are “ R_{py} ” > “ R_{ab} ”. Reprinted with permission from [29]. Copyright 2016 Elsevier.

4. 生成された MnO₂ の超音波還元

図1や図3でみられるように、超音波照射により MnO₄⁻が還元されて MnO₂が生成されるが、さらに超音波照射を続けると MnO₂が還元され Mn²⁺が生成される。この理由として、超音波照射により生成される還元種が MnO₂を還元するためである。したがって、MnO₂ナノ粒子を高い収量で得るためには照射時間をそれぞれの反応系に応じて正確にコントロールする必要がある。

図7に1-ブタノールを含む0.1 mM MnO₄⁻水溶液に超音波照射した時の、照射時間に伴う360 nmの吸光度の変化[29]を示している。ここで360 nmの吸光度は MnO₂の生成量の指標として考えることができる。図より、添加される1-ブタノールの量が変わると MnO₂の生成挙動や MnO₂から Mn²⁺への還元挙動が著しく変化する。例えば、吸光度の最大値は、1-ブタノールが添加されていないときは8.0分、1-ブタノールの濃度が0.50 mMのときは45分、1.0 mMのときは25分、3.0 mMのときは16分、5.0 および 10 mMのときは10分、20 mMのときは8.0分、50 mMのときは6.0分、75 および 100 mMのときは4.0分となった。

MnO₂の生成挙動は MnO₄⁻の還元挙動とほぼ一致するが、特にここで注目すべきことは、1-ブタノールを添加すると MnO₂から Mn²⁺への還元が抑制されることである。図5と6で説明したようにアルコールが高濃度の時は、 $\cdot R_{ab}$ と $\cdot R_{py}$ が還元種として発生するが、これらの還元種は MnO₂の還元にはほとんど寄与できないことがわかる。1-ブタノールを含む水溶液で MnO₂の還元が抑制される理由としては、1-ブタノールの添加によって H₂O₂の生成が抑制されたためと考えられる。このことから、MnO₂に対しても、 $\cdot R_{py}$ と $\cdot R_{ab}$ の還元能は H₂O₂や $\cdot H$ よりも低いことがわかる。以上の結果より、MnO₂の超音波還元合成ではアルコールなどの有機物を共存させることによって H₂O₂生成を抑制することが効果的であろう。

5. おわりに

MnO₄⁻の超音波還元を行うと様々な形状やサイズからなる MnO₂ナノ粒子やナノ構造体を合成することができる。MnO₄⁻と MnO₂の超音波還元について調べた結果、MnO₄⁻の超音波還元速度は添加されるアルコールの種類や濃度によって大きく変化することがわかった。「MnO₄⁻の還元速度」を「添加される有機物濃度」の関数でプロットした時、C_{valley}が存在した。この結果は、これまでの貴金属イオンや貴金属錯イオンの還元と比べて異なる還元挙動であった。この C_{valley}の存

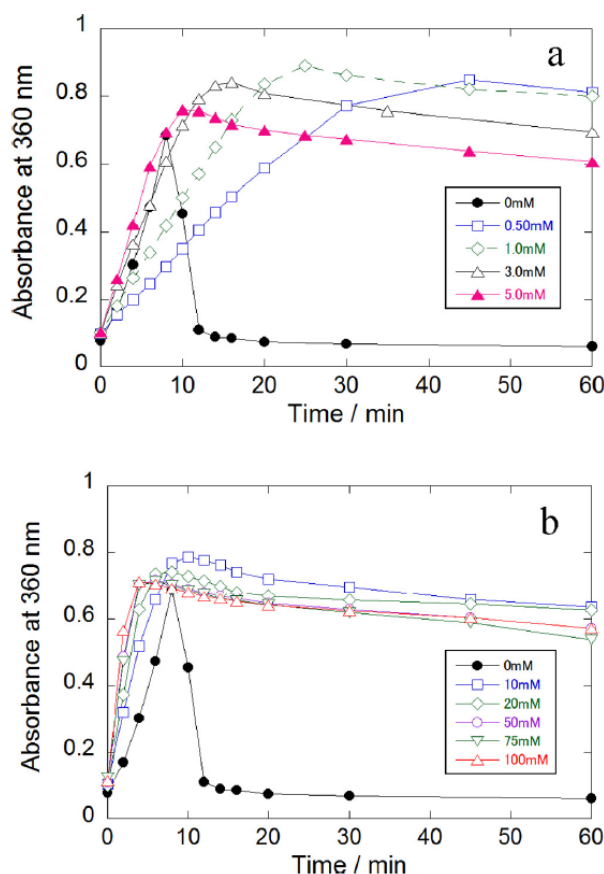


Figure 7 Changes in absorbance at 360 nm during ultrasonic irradiation at various 1-butanol concentrations under Ar. a) 0, 0.50, 1.0, 3.0, and 5.0 mM, and b) 0, 10, 20, 50, 75, and 100 mM. Reprinted with permission from [29]. Copyright 2016 Elsevier.

在とアルコールの・OH 捕捉能とを比較考察することによって、 MnO_4^- に対する・ R_{ab} 、・ R_{py} 、・H、 H_2O_2 の還元への寄与率について議論した。その結果、 MnO_4^- の還元に対する「・ R_{ab} と・ R_{py} 」の寄与率が、「 H_2O_2 と・H」の寄与率よりも低く、さらに・ R_{py} の方が・ R_{ab} よりも MnO_4^- の還元に対する寄与率が大きいことがわかった。また、 MnO_2 の超音波還元合成では有機物の共存しない系では照射時間を正確に制御する必要があるが、アルコールなどの有機物が共存している系ではその必要がないことがわかった。超音波還元反応の進行と共に溶液の pH が変化するため、生成される還元種の反応性が溶液の pH 変化と共に変化することが示唆される。溶液の pH が変化する場合の還元反応メカニズムを詳細に明らかにするためにはさらなる実験が必要であろう。

<参考文献>

- [1] A.E. Fisher, K.A. Pettigrew, D.R. Rolison, R.M. Stroud, J.W. Long, *Nano Lett.* 7 (2007) 281.
- [2] J.K. Gan, Y. S. Lim, N.M. Huang, H.N. Lim, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 479.
- [3] N. Li, X. Zhu, C. Zhang, L. Lai, R. Jiang, J. Zhu, *J. Alloys Compd.* 692 (2017) 26
- [4] X. Tan, Y. Wan, Y. Huang, C. He, Z. Zhang, Z. He, L. Hu, J. Zeng, D. Shu, *J. Hazard. Mater.* 321 (2017) 162.
- [5] L. Han, C. Shao, B. Liang, A. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, (2016) 13768.
- [6] Y. Ren, N. Yan, Q. Wen, Z. Fan, T. Wei, M. Zhang, J. Ma, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 1.
- [7] C. Lume-Pereira, S. Baral, A. Henglein, E. Janata, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5772.
- [8] P. Yadav, R. T. Olsson, M. Jonsson, *Radiat. Phys. Chem.* 78 (2009) 939.
- [9] H. Kim, A. Watthanaphanit, N. Saito, *RSC Adv.* 6, (2016) 2826.
- [10] A. Zolfaghari, F. Ataherian, M. Ghaemi, A. Gholami, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2806.
- [11] S. Zhu, H. Zhou, M. Hibino, I. Honma, M. Ichihara, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 381.
- [12] M. Ghaemi, F. Ataherian, A. Zolfaghari, S.M. Jafari, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4607.
- [13] S. Zhu, Z. Zhou, D. Zhang, H. Wang, *Micropor. Mesopor. Mater.* 95 (2006) 257.
- [14] H.S. Nam, J.K. Yoon, J.M. Ko, J.D. Kim, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 331.
- [15] A. Zolfaghari, F. Ataherian, M. Ghaemi and A. Gholami, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2806.
- [16] J.G. Deng, L. Zhang, H.X. Dai, Y.S. Xia, H.Y. Jiang, H. Zhang, H. He, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2694.
- [17] K. Okitsu, “Cavitation: A Novel Energy Efficient Technique for the Generation of Nanomaterials (Ed. By S. Manickam and M. Ashokkumar), Chapter 2 Generation of size-, structure- and shape-controlled metal nanoparticles using cavitation”, Pan Stanford Publishing, Singapore, (2014) pp.29-54.
- [18] C.M. Krishna, T. Kondo, P. Riesz, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 5166.
- [19] K. Okitsu, M. Iwatani, B. Nanzai, R. Nishimura and Y. Maeda, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 387.
- [20] J. Z. Sostaric, P. Mulvaney, F. Grieser, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 2843.
- [21] P. Mulvaney, R. Cooper, F. Grieser, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8339.
- [22] S. Baral, C. Lume-Pereira, E. Janata, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5779.
- [23] E. J. Hart, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4342.
- [24] Y. Nagata, K. Hirai, H. Bandow, Y. Maeda, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1133.
- [25] M. I. Bowman, *J. Chem. Edu.* 26 (1949) 103.

- [26] A. Abulizi, G. H. Yang, K. Okitsu, J.-J. Zhu, *Ultrason.Sonochem.* 21 (2014) 1629.
- [27] M. Gutierrez, A. Henglein, J.K. Dohrmann, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6687.
- [28] Y. Huang, Y. Lin, W.Li, *Electrochim. Acta* 99 (2013) 161.
- [29] K. Okitsu, M. Iwatani, K. Okano, M.H. Uddin, R. Nishimura, *Ultrason. Sonochem.* 31 (2016) 456.
- [30] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) pp.513-886.
- [31] M. Anbar, Farhataziz, A.B. Ross, *Natl. Stand. Ref. Data Ser., (U.S., Natl. Bur. Stand.) No. 51* (1975) pp.1-56.
- [32] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 1369.
- [33] J. Büttner, M. Gutierrez, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 1528.

1. はじめに

筆者は25年前、大学4年生の卒業研究において超音波と出会い、現在も超音波を活用した研究を行っている。実際には、当時、コロイド分散系のコロイド粒子表面に界面活性剤などの保護剤が吸着していない“裸のコロイド粒子”を作製することを目的として超音波を使用するようになった。例えば、油と水が混合したコロイド、つまり、エマルションは、一般に、油と水が混合しないため、界面活性剤などの乳化剤が使用され、油滴が水中に分散したれ水中油滴型 (O/W) エマルション、水滴が油中に分散した油中水滴型 (W/O) エマルションが調製される。それに対して、筆者は市販の超音波洗浄機を用いて油と水だけを混合して、界面活性剤などの乳化剤が存在しない O/W エマルション、W/O エマルション (乳化剤フリーエマルション、サーファクタントフリーエマルションと命名) を調製して、その分散安定性や長期分散安定化技術、水中に分散している“裸の油滴”、油中に分散している“裸の水滴”の表面状態などについて検討してきた¹⁻¹⁹⁾。また、乳化剤フリーエマルションを利用したポリマー粒子の合成についても検討した^{20, 21)}。さらに、界面活性剤などの保護剤が金属ナノ粒子表面に吸着していない“裸の金属ナノ粒子”の水中での分散安定性や“裸の金属ナノ粒子”の表面状態を検討することを目的として、高周波超音波を使用した“裸の金属ナノ粒子”の水系合成法 (高周波超音波還元法) を開発した²²⁻²⁴⁾。この高周波超音波還元法を利用すると、前処理を行うことなく水中でポリマー粒子²⁵⁾、樹脂板²⁶⁾、金属²⁶⁾、活性炭²⁷⁾ 表面上に“裸の金属ナノ粒子”を担持できることも明らかとした (高周波超音波金属ナノ粒子担持法)。さらに、超音波を活用して無電解めっき廃液中の次亜リン酸イオンの酸化・回収についても検討した²⁸⁾。本稿では、超音波を活用した乳化 (乳化剤フリーエマルション)¹⁻¹⁹⁾、水中での“裸の金属ナノ粒子”の合成²²⁻²⁴⁾、水中でのポリマー粒子上への“裸の金属ナノ粒子”担持²⁵⁾、水溶液中での次亜リン酸イオンの酸化・回収²⁸⁾について紹介する。

Naked Colloid Science and SDGs Generated by Ultrasound

Toshio Sakai (Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano, 380-8553, Japan)

Tel: +81-26-269-5405, Fax: +81-26-269-5424, E-mail: tsakai@shinshu-u.ac.jp

Key Word: Emulsifier-free emulsion/ Naked metal nanoparticle/ Naked metal nanoparticles deposition/ Oxidation of hypophosphite ions

Abstract: In general, the colloidal particles are dispersed in liquid media with the aid of stabilizing agents such as surfactants. Namely, the colloidal particles dispersed in liquid media are covered by stabilizing agents such as surfactants. On the other hand, naked colloidal particles which is in the absence of any stabilizing agents such as surfactants adsorbed on the surface of colloidal particles were prepared in liquid media by ultrasonication to evaluate the surface properties of naked colloidal particles and colloidal stabilization mechanism of naked colloidal particles in liquid media. For example, the naked oil droplets dispersed in water (named as emulsifier-free or surfactant-free oil-in-water emulsions) were colloiddally stabilized by oils blending and tandem irradiation of ultrasound with different frequencies. The emulsifier-free water-in-oil emulsions were also colloiddally stabilized with the addition of electrolytes to water. The emulsifier-free oil-in-water emulsions were applied to fabricate the naked polymer particles. Furthermore, the naked metal nanoparticles were produced through the reduction of metal ions by sonolysis of water generated with high-frequency ultrasound. The high-frequency ultrasound-mediated fabrication of naked metal nanoparticles led to the deposition of naked nanoparticles on polymer particles and plates. The hypophosphite ions in aqueous media were oxidized by sonolysis of water generated with high-frequency ultrasound. These findings should generate the new science (e.g., naked colloid science and non-catalytic chemistry) and new technology (e.g., green processing) for next generation. This should also contribute to the achievement of SDGs (e.g., Goal 9: Industry, Innovation and Infrastructure).

2. 超音波を利用した乳化剤フリーエマルジョンの調製

前述したように、超音波を利用して乳化剤フリーエマルジョンを調製した理由は、水中に分散している“裸の油滴”の表面状態や“裸の油滴”が分散した O/W エマルジョンの分散安定性を評価しなかったからである。特に、油の物性と O/W エマルジョンの分散安定性との相関性を明らかとして、O/W エマルジョンの分散安定性の本質を理解することを目的として研究を行ってきた。その結果、市販の超音波洗浄機 (40 kHz, 125 W) を用いて調製された乳化剤フリー O/W エマルジョンの分散安定性は、油の種類 (物性) により異なることが明らかとなった。例えば、飽和炭化水素 (ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン) を分散質とした乳化剤フリー O/W エマルジョンの場合、飽和炭化水素の炭化水素鎖が長くなると乳化剤フリー O/W エマルジョンの分散安定性が高くなる、つまり、分散質がヘキサン < オクタン < デカン < ドデカン < テトラデカン < ヘキサデカンの順に乳化剤フリー O/W エマルジョンの分散安定性が高くなることが明らかとなった^{7,16)}。また、異種油を混合すると、乳化剤フリー O/W エマルジョンの分散安定性が著しく向上することも明らかとした^{2,5)}。例えば、ベンゼンを分散質とした乳化剤フリー O/W エマルジョンは調製後 1 時間程度しかエマルジョン状態を維持することができない (調製後、1 時間程度でベンゼンは水と分離する)。このベンゼンに少量のヘキサデカンを混合して乳化剤フリー O/W エマルジョンを調製すると、乳化剤フリー O/W エマルジョンは 1 年間を経過してもエマルジョン状態を維持していた²⁾。混合する油の種類や混合比を最適化することにより、乳化剤フリー O/W エマルジョンは長期分散安定化できる^{2,5)}。さらに、乳化剤フリー O/W エマルジョンの調製に使用してきた超音波の周波数を、低周波 (40 kHz) から中周波 (200 kHz)、高周波 (1000 kHz)

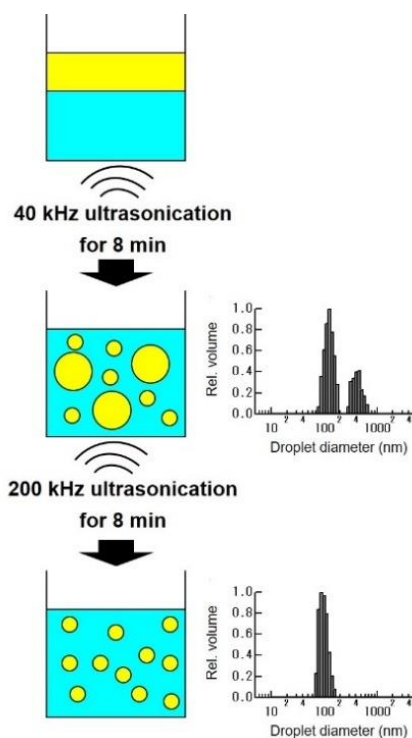


Fig.1 Droplet size distribution of emulsifier-free oleic acid-in-water emulsion prepared by tandem emulsification (200 kHz ultrasonication for 8 min after 40 kHz ultrasonication for 8 min)¹²⁾

へと逐次的に照射 (タンデム乳化) すると、水中に分散している油滴の粒子径が単分散化すると同時に乳化剤フリー O/W エマルジョンが長期分散安定化することを発見した (Figure 1)¹²⁾。近年では、油中に分散している“裸の水滴”の表面状態や“裸の水滴”が分散した W/O エマルジョンの分散安定性について検討しており、水に少量の電解質を添加して乳化剤フリー W/O エマルジョンを調製すると、乳化剤フリー W/O エマルジョンの分散安定性が向上することを明らかとしている¹⁹⁾。

3. 超音波を利用した“裸の金ナノ粒子”の水系合成

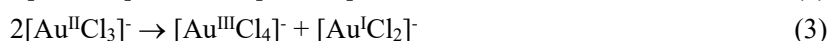
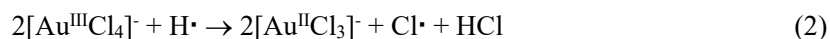
次に、固体微粒子分散系の固体微粒子表面に界面活性剤などの保護剤が吸着していない“裸の固体微粒子”を作製して、固体微粒子分散系の分散安定性や“裸の固体微粒子”の表面状態について検討した。特に、金属ナノ粒子に焦点をあて、“裸の金属ナノ粒子”の作製と水中での分散安定性について検討した。一般に、水中で金属ナノ粒子が合成される場合、原料の金属塩と形成された金属ナノ粒子のサイズ・形状・分散安定性を制御するための保護剤 (界面活性剤やアルカンチオールなど) が溶解した水溶液と水中の金属イオンを還元するための還元剤 (ホウ素化水素ナトリウムやヒドラジンなど) 水溶液が混合され、水中で金属イオンが還元され、金属ナノ粒子が

形成される²⁹⁻⁴⁰。それに対して、筆者は、アルゴン (Ar) バブリングした金属塩水溶液に高周波超音波 (950 kHz) を 8 分間程度照射すると、還元剤 (ホウ素化水素ナトリウムやヒドラジンなど) や保護剤 (界面活性剤やアルカンチオールなど) を一切使用することなく “裸の金属ナノ粒子” が合成できることを明らかとした (高周波超音波還元法)²²。

水への超音波照射により水中にキャビティ (空洞) が形成され、そのキャビティ (空洞) は数千度・数百気圧であり⁴¹⁻⁴³、化学反応を引き起こすことが知られている⁴⁴⁻⁴⁸。例えば、水に超音波を照射すると、水分子がラジカル解離して水素ラジカル (H \cdot) と水酸化ラジカル (\cdot OH) を生成する (反応 1)⁴⁹⁻⁵³。



水への超音波照射により生成される H \cdot は還元作用、 \cdot OH は酸化作用を有することから、還元作用を有する H \cdot は金属イオンを還元して、金属ナノ粒子を生成することができる^{22, 54-56}。例えば、Ar バブリングした塩化金酸 (HAuCl $_4$) 水溶液に高周波超音波を照射すると、水中の塩化金イオン ([AuCl $_4$] $^-$) が H \cdot により還元されて金ナノ粒子が形成される (反応 2-6)^{22, 54-56}。



調製された金ナノ粒子は 40~50 nm 径の球状粒子と三角形、六角形の板状粒子であり、保護剤が含まれていないにもかかわらず水中で高分散状態を維持していた (Figure 2)²²。また、HAuCl $_4$ 水溶液に塩化ナトリウム (NaCl) を添加して高周波超音波を照射すると、金ナノ粒子の板状成長が促進されることも明らかとなった²²。さらに、水素ガス (H $_2$) をバブリングした HAuCl $_4$ 水溶液に高周波超音波を照射すると、より微細で均一な粒子径の金ナノ粒子が形成されることも明らかとした²³。これまで、金属ナノ粒子の湿式化学還元法では、金属イオンを還元するための還元剤 (ホウ素化水素ナトリウムやヒドラジンなど) や形成した金属ナノ粒子のサイズ・形状制御や液体中での分散安定化のために保護剤 (界面活性剤やアルカンチオールなど) が必須と考えられていたが²⁹⁻⁴⁰、高周波超音波の活用、電解質の添加やガスの導入により、付加的な還元剤や保護剤を使用することなく、水中において金ナノ粒子のサイズ・形状制御、分散安定化が可能であることが明らかとなった。

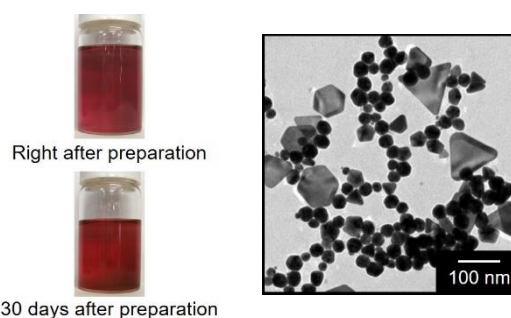


Fig.2 (Left-hand-side images) Dispersion state and (Right-hand-side image) transmission electron micrograph (TEM) of gold nanoparticles formed through sonochemical reduction of [AuCl $_4$] $^-$ in water^{22, 23}

4. 超音波が生み出す不思議な水

実は、過去の研究事例においては、水への超音波照射により水がラジカル解離 (反応1) して生成されるH \cdot は、[AuCl $_4$] $^-$ をほとんど還元しないと報告されている⁵⁶⁻⁵⁸。そのため、従来は、HAuCl $_4$

水溶液中に還元促進剤（アルコールなど）を添加し、超音波照射により還元促進剤がラジカル解離（ $\text{RH} + \cdot\text{OH} (\text{H}\cdot) \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O} (\text{H}_2)$) して生成される有機ラジカル（ $\text{R}\cdot$ ）を還元種として $[\text{AuCl}_4]^-$ は還元され、金ナノ粒子が形成される⁵⁶⁻⁵⁸⁾。しかし、筆者の実験では、Arバブリングした HAuCl_4 水溶液に8分間高周波超音波（950kHz）を照射すると、 $[\text{AuCl}_4]^-$ が完全に還元され、金ナノ粒子が形成される。そのため、Arバブリングした HAuCl_4 水溶液への高周波超音波照射による $[\text{AuCl}_4]^-$ の還元、金ナノ粒子の形成は、水への高周波超音波照射により生成した $\text{H}\cdot$ が $[\text{AuCl}_4]^-$ の還元種（反応2~6）であると考えていた²²⁾。一方で、筆者はArバブリングした HAuCl_4 水溶液への高周波超音波照射より $\text{H}\cdot$ 以外の還元種が生成し、その還元種が $[\text{AuCl}_4]^-$ を還元して金ナノ粒子を生成している可能性についても検討した²⁴⁾。特に、水への超音波照射により生成されるラジカル種の再結合物質（反応7~19）⁴⁹⁻⁵³⁾の関与について検討した。



Arバブリングした超純水に高周波超音波を8分間照射して（以下、超音波照射水）、その超音波照射水に HAuCl_4 水溶液を添加すると、透明な超音波照射水が赤紫色に変化した²⁴⁾。また、 $[\text{AuCl}_4]^-$ 由来の吸収スペクトル（最大吸収波長 213 nm）の吸光度が減少、金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に由来する吸収スペクトル（最大吸収波長 540 nm）の吸光度が増大した（**Figure 3**）²⁴⁾。透過型電子顕微鏡（TEM）観察においても、約 40 nm 径の球状粒子や三角形、六角形の板状粒子が確認された。これらのことから、超音波照射水中で $[\text{AuCl}_4]^-$ が還元され、金ナノ粒子が形成されていることが明らかとなった。このことから、Arバブリングした超純水に高周波超音波を照射すると、水中に $[\text{AuCl}_4]^-$ を還元することができる化学種が生成されていることが明らかとなった。さらに、超音波照射水中に存在する $[\text{AuCl}_4]^-$ の還元種の反応活性は高周波超音波照射3日後まで確認された。ちなみに、水への超音波

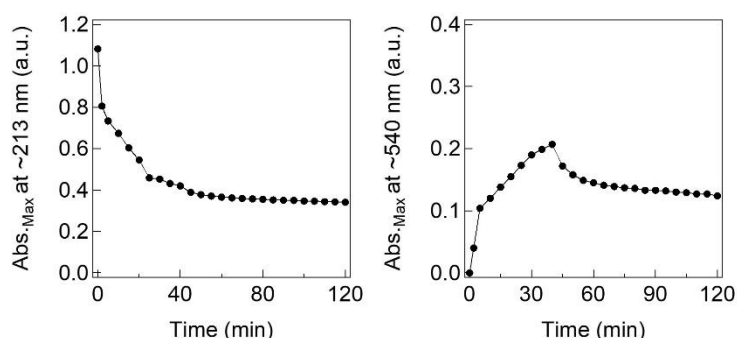


Fig.3 (Left-hand-side images) Absorbance at ~213 nm originating from $[\text{AuCl}_4]^-$ and (Right-hand-side image) absorbance at ~540 nm originating from surface plasma resonance of gold nanoparticles recorded as a function of time after addition of aqueous HAuCl_4 solution with sonicated water²⁴⁾

照射によって生成されるラジカル種の再結合物質である過酸化水素 (H_2O_2) (反応 13) の水溶液を作製し、 HAuCl_4 水溶液を添加すると、 $[\text{AuCl}_4]$ は若干還元されるが、超音波照射水の還元活性には及ばない。亜硝酸 (HNO_2) (反応 18)、硝酸 (HNO_3) (反応 19) の水溶液に HAuCl_4 水溶液を添加した場合には $[\text{AuCl}_4]$ は還元されない。現在のところ、Ar バブリングした超純水に高周波超音波を照射して得られた超音波照射水中に存在する $[\text{AuCl}_4]$ の還元種は特定できていないが、超音波が生み出す特異的な反応場のなぞを解き明かす鍵になるものと期待している。

5. 超音波を利用したポリマー粒子上への“裸の金ナノ粒子”担持

これまで、界面活性剤などの保護剤が吸着していない“裸のコロイド粒子”の表面状態や“裸のコロイド粒子”の液体中での分散安定化機構などを解明することを目的に研究を行ってきた。この“裸のコロイド粒子”を材料として眺めてみると、多くの利点がある。例えば、高周波超音波を利用して作製された“裸の金ナノ粒子”を電子デバイスの微細配線や異方性導電性接着剤の導電性粒子に適用することを考えた場合、“裸の金ナノ粒子”は表面に保護剤が吸着していないことから、保護剤を除去する必要がなく、高い電気伝導性を発現するものと期待される⁵⁹⁾。そこで、筆者は、前述した高周波超音波を使用した“裸の金ナノ粒子”の作製方法を利用して、還元剤や保護剤を一切使用せずポリマー（プラスチック）基材上へ“裸の金ナノ粒子”を担持する技術（高周波超音波金ナノ粒子担持法）の開発を試みた²⁵⁾。その結果、6 μm 径のアクリル粒子を 0.1 mM HAuCl_4 水溶液中に分散して高周波超音波を 8 分間照射すると、10~20 nm 径の“裸の金ナノ粒子”がアクリル粒子表面に均一に担持されることが明らかとなった。

この高周波超音波金ナノ粒子担持法では、 HAuCl_4 水溶液の濃度が高くなると、アクリル粒子上に担持される金ナノ粒子のサイズが大きくなる (Figure 4)。また、アクリル粒子分散液に逐次的に HAuCl_4 水溶液を添加して高周波超音波を照射すると、10~20 nm 径の“裸の金ナノ粒子”がアクリル粒子上に積層される。さらに、この高周波超音波金ナノ粒子担持法は金ナノ粒子に限定されるものではなく、“裸のパラジウムナノ粒子”をアクリル粒子上へ担持することができる²⁶⁾。また、基材としてアクリル板²⁶⁾、酸化チタン板²⁶⁾、銅材²⁶⁾、活性炭²⁷⁾上へも“裸の金ナノ粒子”、“裸のパラジウムナノ粒子”を担持することができる。

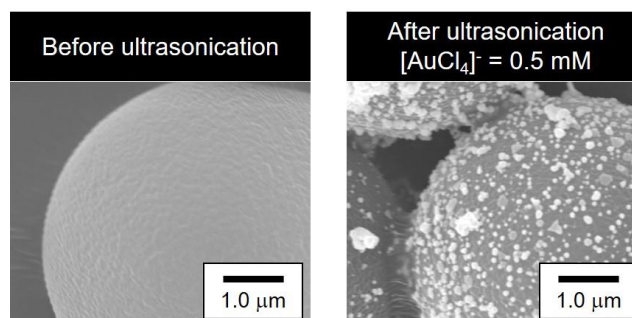


Fig.4 Scanning electron micrograph (SEM) of (Left-hand-side image) pristine acrylic particle and (Right-hand-side image) gold nanoparticles-deposited acrylic particle prepared through reduction of 0.5 mM $[\text{AuCl}_4]^-$ aqueous solution by 950 kHz ultrasonication

6. 超音波を利用した次亜リン酸イオンの酸化・回収

水への超音波照射により水分子がラジカル解離して $\text{H}\cdot$ と $\cdot\text{OH}$ を生成する⁴⁹⁻⁵³⁾。これまで、 $\text{H}\cdot$ の還元作用を利用して金属イオンを還元して金属ナノ粒子を作製してきた^{22, 54-56)}。そこで、 $\cdot\text{OH}$ の酸化作用を利用して無電解ニッケルめっき廃液中の次亜リン酸イオン (H_2PO_2^-) を酸化・回収することを検討した²⁸⁾。無電解ニッケルめっき廃液中の次亜リン酸イオン (H_2PO_2^-) の回収は、 H_2PO_2^- を酸化して亜リン酸イオン (HPO_3^{2-}) やリン酸イオン (HPO_4^{2-}) を生成した後、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) を添加して亜リン酸カルシウム (CaHPO_3) やリン酸カルシウム (CaHPO_4) を沈殿分離する方法が一般的である^{60, 61)}。 H_2PO_2^- の酸化にはフェントン反応などが用いられ、過酸

化水素と鉄 (α) 化合物の混合により生成される $\cdot\text{OH}$ が H_2PO_2^- を酸化して、 HPO_3^{2-} や HPO_4^{2-} は生成される^{62,63}。超音波も水から $\cdot\text{OH}$ を生成することができることから、水への超音波照射により生成する $\cdot\text{OH}$ も H_2PO_2^- を酸化できるものと期待される。そこで、次亜リン酸ナトリウム (NaH_2PO_2) 水溶液に超音波 (28 kHz, 200 kHz, 950 kHz) を照射して、 H_2PO_2^- の酸化により生成される HPO_3^{2-} と HPO_4^{2-} の濃度を計測した。その結果、 NaH_2PO_2 水溶液に超音波を 30 分間照射すると、いずれの周波数の超音波を使用した場合でも H_2PO_2^- は酸化され、 HPO_3^{2-} が生成された。この H_2PO_2^- の酸化、 HPO_3^{2-} の生成は超音波の周波数が高いほど促進されることが明らかとなった (left-hand-side panel of Figure 5)。 HPO_3^{2-} の生成速度は KI 法により測定されたラジカル生成速度と対応していることから、 $\cdot\text{OH}$ が H_2PO_2^- を酸化していることが支持される (right-hand-side panel of Figure 5)。一方で、いずれの周波数の超音波を照射しても H_2PO_2^- の酸化により生成される H_2PO_3^- はほとんど酸化されず、 HPO_4^{2-} はほとんど生成されないことが分かった (left-hand-side panel of Figure 5)。

超音波照射時間を長くしても、 H_2PO_3^- は生成されるが、 HPO_4^{2-} はほとんど生成されなかった。また、超音波を照射した NaH_2PO_2 水溶液に水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) を添加しても CaHPO_3 、 CaHPO_4 は析出せず、回収することはできなかった。そこで、 NaH_2PO_2 水溶液中に酸素 (O_2) ガスをバブリングして 950 kHz 超音波を照射することを検討

した。 NaH_2PO_2 水溶液中に導入した O_2 がラジカル解離して、そのラジカル種が再結合することにより生成される $^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 、 $\cdot\text{OOH}$ ^{49-53, 64, 65} は強い酸化力を有するため、 H_2PO_2^- 、 H_2PO_3^- の酸化が促進されるものと期待される。しかし、実際には、 NaH_2PO_2 水溶液中への O_2 ガスの導入だけでは H_2PO_2^- の酸化は促進され、 H_2PO_3^- の生成量は増大するが、 HPO_4^{2-} はほとんど生成されないことが分かった。一方で、 NaH_2PO_2 水溶液に過酸化水素 (H_2O_2) を水と混合して 950 kHz 超音波を照射すると、 H_2PO_2^- 、 H_2PO_3^- の酸化が促進され、 HPO_4^{2-} が生成されることが明らかとなった。これは、 NaH_2PO_2 水溶液中の H_2O_2 が超音波照射によりラジカル解離 ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\cdot\text{OH}$)^{66, 67} して $\cdot\text{OH}$ を生成して、 H_2PO_2^- 、 H_2PO_3^- を酸化したものと考えられる。さらに、 H_2O_2 を含む NaH_2PO_2 水溶液へ 950 kHz 超音波を照射した後 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加すると、リン酸水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) とハイドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) を含む粉末を回収することができた。

5. おわりに

超音波を活用することにより“裸のコロイド粒子”を作製して、“裸のコロイド粒子”の表面状態や液中での“裸のコロイド粒子”の分散安定性を評価してきた。その結果、これまで保護剤により覆われて見えなかったコロイド粒子の表面状態や分散安定化の本質が見えてきた。さらに、保護剤により覆われていない“裸のコロイド粒子”の材料としての可能性や材料製造プロセスへの適用の可能性も見えてきた。近年では、材料創製における乳化剤フリータンデム乳化の有用性が報告されている⁶⁸⁻⁷⁴。また、製薬分野においても乳化剤フリーエマルジョンへの関心が高まっている⁷⁵。さらに、超音波は水から還元種、酸化種を生み出すことができるため、触媒を必要としない化学反応を実現することができる。そのため、超音波化学、裸のコロイド

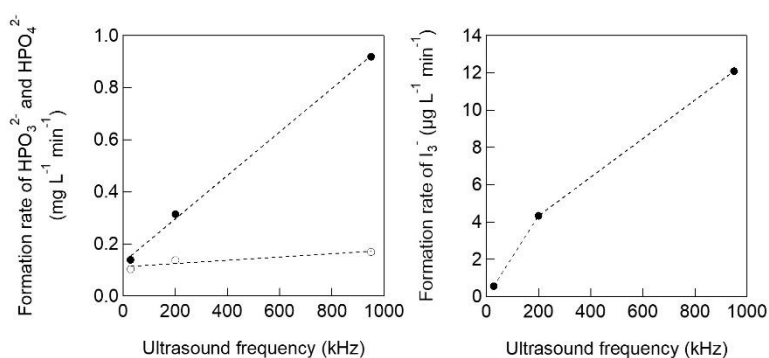


Fig.5 Formation rate of (Left-hand-side panel) (●) HPO_3^{2-} and (○) HPO_4^{2-} from H_2PO_2^- and (Right-hand-side panel) I_3^- from I^- in aqueous solutions by ultrasonication plotted as a function of ultrasound frequency

科学は次世代の科学技術の基盤になりえるものと期待される。SDGsの一つである「9 産業と技術革新の基盤をつくろう」を実現する鍵になるものと期待される。

References

- 1) K. Kamogawa, T. Sakai, N. Momozawa, M. Shimazaki, M. Enomura, H. Sakai, M. Abe, Evolution and growth of oil droplets in emulsifier-free, metastable aqueous solutions: A light scattering and conductive probe study, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **47**, 159-170 (1998).
- 2) K. Kamogawa, M. Matsumoto, T. Kobayashi, T. Sakai, H. Sakai, M. Abe, Dispersion and stabilizing effects of *n*-Hexadecane on Tetralin and Benzene metastable droplets in surfactant-free conditions, *Langmuir*, **15**, 1913-1917 (1999).
- 3) K. Kamogawa, H. Akatsuka, M. Matsumoto, S. Yokoyama, T. Sakai, H. Sakai, M. Abe, Surfactant-free O/W emulsion formation of oleic acid and its esters with ultrasonic dispersion, *Colloid Surf. A*, **180**, 41-53 (2001).
- 4) T. Sakai, K. Kamogawa, F. Harusawa, N. Momozawa, H. Sakai, M. Abe, Direct observation of flocculation/coalescence of metastable oil droplets in surfactant-free oil/water emulsion by freeze-fracture electron microscopy, *Langmuir*, **17**, 255-259 (2001).
- 5) 阿部正彦, 酒井俊郎, 疎水性物質の添加によるサーファクタントフリーエマルションの分散安定化, *FRAGRANCE JOURNAL*, **29**, 21-29 (2001).
- 6) T. Sakai, K. Kamogawa, K. O. Kwon, H. Sakai, M. Abe, Pyrene fluorescence measurements of metastable oil droplets in surfactant-free oil-in-water emulsions, *Colloid Polym. Sci.*, **280**, 99-106 (2002).
- 7) T. Sakai, K. Kamogawa, K. Nishiyama, H. Sakai, M. Abe, Molecular diffusion of oil/water emulsions in surfactant-free conditions, *Langmuir*, **18**, 1985-1990 (2002).
- 8) T. Sakai, Y. Takeda, F. Mafune, M. Abe, T. Kondow, Dye Transfer between surfactant-free nanodroplets dispersed in water, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5017-5021 (2002).
- 9) K. Kamogawa, N. Kuwayama, T. Katagiri, H. Akatsuka, T. Sakai, H. Sakai, M. Abe, Dispersion and stabilization in water of droplets of hydrophobic organic liquids with the addition of hydrophobic polymers, *Langmuir*, **19**, 4063-4069 (2003).
- 10) T. Sakai, M. Abe, N. Momozawa, An analysis of multi-step-growth of oil droplets dispersed in water, *J. Oleo Sci.*, **52**, 681-684 (2003).
- 11) T. Sakai, Y. Takeda, F. Mafune, M. Abe, T. Kondow, Monitoring growth of surfactant-free nanodroplets dispersed in water by single-droplet detection, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2921-2926 (2003).
- 12) K. Kamogawa, G. Okudaira, M. Matsumoto, T. Sakai, H. Sakai, M. Abe, Preparation of oleic acid/water emulsions in surfactant-free condition by sequential processing using midsonic-megasonic waves, *Langmuir*, **20**, 2043-2047 (2004).
- 13) T. Sakai, Y. Takeda, F. Mafune, T. Kondow, Surface properties of surfactant-free oil droplets dispersed in water studied by confocal fluorescence microscopy, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6359-6364 (2004).
- 14) T. Sakai, Surfactant-free emulsions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **13**, 228-235 (2008).
- 15) 酒井俊郎, 瀬尾桂太, 乳化剤フリー油中水滴型 (W/O) エマルションの分散安定性: 油物性の影響, *色材協会誌*, **87**, 1-6 (2014).
- 16) 酒井俊郎, 乳化剤を使用しない乳化技術の実現, *FRAGRANCE JOURNAL*, **44**, 14-22 (2016).

- 17) 酒井俊郎, 占部峻輔, 瀬尾桂太, 乳化剤フリー油中水滴型 (W/O) エマルション: 植物油による分散安定化, *色材協会誌*, **89**, 333-339 (2016).
- 18) 酒井俊郎, 稲場大介, 高橋望, 海津一宏, 乳化剤フリー水中油滴型 (O/W) エマルションの分散安定性: 水溶性物質の影響, *色材協会誌*, **90**, 1-8 (2017).
- 19) T. Sakai, T. Oishi, Colloidal stabilization of surfactant-free emulsion by control of molecular diffusion among droplets, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **92**, 123-128 (2018).
- 20) T. Sakai, H. Sakai, M. Abe, Dimpled polymer particles prepared by a single-step method in an acoustic field, *Langmuir*, **18**, 3763-3766 (2002).
- 21) G. Okudaira, K. Kamogawa, T. Sakai, H. Sakai, M. Abe, Suspension polymerization of styrene monomer without emulsifier and initiator, *J. Oleo Sci.*, **52**, 167-170 (2003).
- 22) T. Sakai, H. Enomoto, K. Torigoe, H. Sakai, M. Abe, Surfactant- and reducer-free synthesis of gold nanoparticles in aqueous solutions, *Colloid Surf. A*, **347**, 18-26 (2009).
- 23) T. Sakai, H. Enomoto, H. Sakai, M. Abe, Hydrogen-assisted fabrication of spherical gold nanoparticles through sonochemical reduction of tetrachloride gold(III) ions in water, *Ultrason. Sonochem.*, **21**, 946-950 (2014).
- 24) T. Sakai, S. Miwa, T. Okada, S. Mishima, Autoreduction of tetrachloride gold(III) ions and spontaneous formation of gold nanoparticles in sonicated water, *Nonlinear Acoustics, AIP Conference Proceedings*, **1474**, 167-170 (2012).
- 25) 酒井俊郎, 超音波を利用したポリマー粒子上への金属ナノコーティング, *超音波 TECHNO*, **26**, 11-15 (2014).
- 26) 酒井俊郎, 長谷川将太, 井上晃, 中井雄也, 超音波を用いた金属ナノコーティング: 機材の種類・形状の影響, *超音波 TECHNO*, **27**, 7-9 (2015).
- 27) 笠原陸, 酒井俊郎, 高周波超音波還元法を用いた貴金属ナノ粒子担持活性炭の作製, 第 27 回ソノケミストリー討論会講演要旨集, 14-15 (2018).
- 28) 花里秋津, 酒井俊郎, 超音波を利用した次亜リン酸イオンの酸化・回収技術の開発, *超音波 TECHNO*, **27**, 4-6 (2015).
- 29) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **7**, 801-802 (1994).
- 30) M. P. Pileni, Nanosized particles made in colloidal assemblies, *Langmuir*, **13**, 3266-3276 (1997).
- 31) M. Jaschke, H.-J. Butt, H. E. Gaub, S. Manne, Surfactant aggregates at a metal surface, *Langmuir*, **13**, 1381-1384 (1997).
- 32) G. Tsutsui, S. Huang, H. Sakaue, S. Shingubara, T. Takayuki, Well-size-controlled colloidal gold nanoparticles dispersed in organic solvents, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 346-349 (2001).
- 33) B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, Evidence for bilayer assembly of cationic surfactants on the surface of gold nanorods, *Langmuir*, **17**, 6368-6374 (2001).
- 34) M. Mandal, S. K. Ghosh, S. Kundu, K. Esumi, T. Pal, UV photoactivation for size and shape controlled synthesis and coalescence of gold nanoparticles in micelles, *Langmuir*, **18**, 7792-7797 (2002).
- 35) T. Sakai, P. Alexandridis, Mechanism of gold metal ion reduction, nanoparticle growth and size control in aqueous amphiphilic block copolymer solutions at ambient conditions, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7766-7777 (2005).
- 36) L. F. Gou, C. J. Murphy, Fine-tuning the shape of gold nanorods, *Chem. Mater.*, **17**, 3668-3672

- (2005).
- 37) Z. Kiraly, G. H. Findenegg, A. Mastalir, Adsorption of dodecyltrimethylammonium bromide and sodium bromide on gold studied by liquid chromatography and flow adsorption microcalorimetry, *Langmuir*, **22**, 3207-3213 (2006).
 - 38) H. Kawasaki, K. Nishimura, R. Arakawa, Influence of the counterions of cetyltrimethylammonium salts on the surfactant adsorption onto gold surfaces and the formation of gold nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2683-2690 (2007).
 - 39) T. Sakai, Y. Horiuchi, P. Alexandridis, T. Okada, S. Mishima, Block copolymer-mediated synthesis of gold nanoparticles in aqueous solutions: Segment effect on gold ion reduction, stabilization, and particle morphology, *J. Colloid Interface Sci.*, **394**, 124-131 (2013).
 - 40) P. X. Zhao, N. Li, D. Astruc, State of the art in gold nanoparticle synthesis, *Coord. Chem. Rev.*, **257**, 638-665 (2013).
 - 41) B. E. Noltingk, E. A. Neppiras, Cavitation produced by ultrasonics, *Proc. Phys. Soc.*, **B63**, 674-685 (1950).
 - 42) E. A. Neppiras, B. E. Noltingk, Cavitation produced by ultrasonics: theoretical conditions for the onset of cavitation, *Proc. Phys. Soc.*, **B64**, 1032-1038 (1951).
 - 43) S. J. Doktycz, K. S. Suslick, Interparticle collisions driven by ultrasound, *Science*, **247**, 1067-1069 (1990).
 - 44) A. Henglein, Sonochemistry: Historical developments and modern aspects, *Ultrasonics*, **25**, 6-16 (1987).
 - 45) *Ultrasound Its Chemical, Physical, and Biological Effects*, K. S. Suslick, VHC Pub. Inc., Weinheim (1988).
 - 46) *Advances in Sonochemistry 1, 2 and 3*, T. J. Mason, JAI Press, London (1990, 1991 and 1993).
 - 47) P. Riezs, T. Kondo, Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications, *Free Radical Biol. Med.*, **13**, 247-270 (1992).
 - 48) *Current Trends in Sonochemistry*, J. Price, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1992).
 - 49) A. Weissler, Formation of hydrogen peroxide by ultrasonic waves: Free radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1077-1081 (1959).
 - 50) E. J. Hart, A. Henglein, Free radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate., *J. Phys. Chem.*, **89**, 4342-4347 (1985).
 - 51) M. Gutierrez, A. Henglein, J. K. Dohrmann, H atom reactions in the sonolysis of aqueous solutions., *J. Phys. Chem.*, **91**, 6687-6690 (1987).
 - 52) G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513 (1988).
 - 53) Y. Nagata, K. Hirai, H. Bandow, Y. Maeda, Decomposition of hydroxybenzoic and humic acids in water by ultrasonic irradiation, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1133-1138 (1996).
 - 55) K. Okitsu, A. Yue, S. Tanabe, H. Matsumoto, Y. Yobiko, Y. Yoo, Sonolytic control of rate of gold(III) reduction and size of formed gold nanoparticles: Relation between reduction rates and sizes of formed nanoparticles, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 2289-2296 (2002).
 - 56) K. Okitsu, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonochemical synthesis of gold nanoparticles: Effects of ultrasound frequency, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 20673-20675 (2005).
 - 57) Y. Nagata, Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, Sonochemical formation of gold particles in

- aqueous solution, *Radiation Research*, **146**, 333-338 (1996).
- 58) R. A. Caruso, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonochemical formation of gold sols, *Langmuir*, **18**, 7831-7836 (2002).
- 59) 金属ナノ粒子ペーストのインクジェット微細配線, 菅沼克昭, シーエムシー出版, 2006.
- 60) 光野純二, 佐貫須美子, 岩井正雄, 紫外線照射下における亜リン酸水溶液の溶存酸素による酸化反応, *J. Mining Mater. Processing Inst. Jpn.*, **124**, 589-593 (2008).
- 61) 藤田隆文, 河口祐輝, 福田正, 松田仁樹, 小島義弘, 柳下幸一, 湿式酸化法による次亜リン酸, 亜リン酸のリン酸への酸化に及ぼす pH の影響, *表面技術*, **57**, 368-372 (2006).
- 62) A. Da Pozza, P. Ferrantelli, C. Merli, E. Petrucci, Oxidation efficiency in the electro-Fenton process, *J. Appl. Electrochem.*, **35**, 391-398 (2005).
- 63) Y. H. Huang, H. T. Su, L. W. Lin, Removal of citrate and hypophosphite binary components using Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes, *J. Environ. Sci.-China*, **21**, 35-40 (2009).
- 64) T. Kondo, V. Misik, P. Riesz, Sonochemistry of cytochrome c. Evidence for superoxide formation by ultrasound in argon-saturated aqueous solution, *Ultrason. Sonochem.*, **3**, S193-S199 (1996).
- 65) R. S. Davidson, A. Safdar, J. D. Spencer, B. Robinson, Applications of ultrasound to organic chemistry., *Ultrasonics*, **25**, 35-39 (1987).
- 66) R. Chand, N. H. Ince, P. R. Gogate, D. H. Bremner, Phenol degradation using 20, 300 and 520kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals, *Sep. Purif. Technol.*, **67**, 103-109 (2009).
- 67) M. V. Bagal, P. R. Gogate, Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review, *Ultrason. Sonochem.*, **21**, 1-14 (2014).
- 68) M. Atobe, S. Ikari, K. Nakabayashi, F. Amemiya, T. Fuchigami, Electrochemical reaction of water-insoluble organic droplets in aqueous electrolytes using acoustic emulsification, *Langmuir*, **26**, 9111-9115 (2010).
- 69) K. Nakabayashi, F. Amemiya, T. Fuchigami, K. Machida, S. Takeda, K. Tamamitsu, M. Atobe, Highly clear and transparent nanoemulsion preparation under surfactant-free conditions using tandem acoustic emulsification, *Chem. Commun.*, **47**, 5765-5767 (2011).
- 70) K. Nakabayashi, T. Fuchigami, M. Atobe, Tandem acoustic emulsion, an effective tool for the electrosynthesis of highly transparent and conductive polymer films, *Electrochimica Acta*, **110**, 593-598 (2013).
- 71) K. Nakabayashi, M. Kojima, S. Inagi, Y. Hirai, M. Atobe, Size-controlled synthesis of polymer nanoparticles with tandem acoustic emulsification followed by soap-free emulsion polymerization, *Acs Macro Letters*, **2**, 482-484 (2013).
- 72) Y. Hirai, K. Nakabayashi, M. Kojima, M. Atobe, Size-controlled spherical polymer nanoparticles: Synthesis with tandem acoustic emulsification followed by soap-free emulsion polymerization and one-step fabrication of colloidal crystal films of various colors, *Ultrason. Sonochem.*, **21**, 1921-1927 (2014).
- 73) K. Nakabayashi, T. Fuchigami, M. Atobe, Templated electrochemical synthesis of conducting polymer nanowires from corresponding monomer nanoemulsions prepared by tandem acoustic emulsification, *RSC Adv.*, **4**, 22938-22940 (2014).
- 74) K. Nakabayashi, H. Yanagi, M. Atobe, Preparation of W/O nanoemulsion using tandem acoustic emulsification and its novel utilization as a medium for phase-transfer catalytic reaction, *RSC Adv.*, **4**, 57608-57610 (2014).

- 75) M. Kumpugdee-Vollrath, J. P. Krause, S. Bürk, Surfactant-Free O/W-Emulsion as Drug Delivery System, *International Journal of Medical, Health, Biomedical, Bioengineering and Pharmaceutical Engineering*, **8**, 574-577 (2014).

超音波乳化法を利用した機能性高分子材料の創製

横国大院環境情報 中林 康治、跡部 真人

1. はじめに

乳化技術は二つの手法、すなわち化学的手法と物理的手法に大別される。前者は界面活性剤や乳化安定剤などの利用によるものであり、後者は機械的エネルギーを利用するもので環境調和を指向するうえでは後者の手法が最適であると考えられる。その中でも、超音波の乳化作用を利用するエマルジョンの形成、すなわち超音波乳化法の歴史は古く、現在では化粧品、食料品などの身近なものへの利用から新素材、エネルギーへの応用にも及んでいる^{1,2)}。超音波乳化法は、界面活性剤などの乳化剤を用いることなく短時間の処理時間で安定した乳化状態が得られることを最大の特徴としており、環境にも優しい乳化技術といえる。しかしながら、汎用の数十 kHz の超音波発振器により形成されるエマルジョン液滴のサイズは、通常数百 nm オーダーにあり、さらに液滴サイズを微細化することは難しい。これに対し、著者らは数十 kHz の超音波処理を施した乳化液にさらに MHz 帯域の高周波超音波を逐次的に照射するタンデム式超音波乳化を実施することで、数十 nm オーダーの液滴から成る安定かつ透明なナノエマルジョン溶液を作製することに成功した³⁻⁵⁾。本稿では、当該技術の詳細を述べるとともに得られたナノエマルジョン溶液を利用した透明導電性高分子フィルムやポリマーナノ微粒子の合成への応用などについても述べさせていただく。

2. 超音波のメカニズム

超音波乳化のメカニズムは Fogler らにより詳細に検討され、Fig. 1 に示すような 2 段階の過程を経て進行することが分かっている^{6,7)}。第 1 段階では相分離している液-液界面にキャピラリー波 (capillary-wave) が発生し、印加した超音波の振動振幅が臨界値を超える、すなわち剪断応力が界面張力を超えると相界面の波頭は破断し液滴が生成する。第 2 段階では、この液滴が超音波発振体の振動面に衝突した際に振動面上に生じたキャピテーションの衝撃波により粉砕されて

Preparation of functional polymer materials using acoustic emulsification

Koji Nakabayashi, Mahito Atobe (Department of Environment and System Sciences, Yokohama National University, Yokohama 240-8501, Japan)

Tel: (+81) 45-339-4214, Fax: (+81) 45-339-4214, E-mail: atobe@ynu.ac.jp

Key Word: Tandem acoustic emulsification/ Conducting polymer/ Structural color material

Abstract: Recently, a number of technologies that allow for the preparation of clear and transparent emulsions, micro- and nanoemulsions, and surfactant-free emulsions have been developed.

Ultrasonic irradiation provides stable emulsions without the need for surfactants, simply by the use of mechanical forces generated from acoustic cavitation at the liquid/liquid phase boundaries. This has been termed as acoustic emulsification and is regarded as one of a powerful method for the rapid production of green emulsions. Emulsion droplets prepared with general-use ultrasonic devices having frequencies ranging from 20 kHz to 1.0 MHz are typically between 100 and 1000 nm in diameter. Hence, they are most commonly milky white compositions, due to the scattering of visible light. Thus, it has proven difficult to prepare clear and transparent emulsions by acoustic emulsification, although the clear and transparent appearance of emulsions has become an important feature in their various uses, such as for cosmetics, pharmaceuticals, coatings, and display materials.

In this work, we have successfully prepared a highly clear and transparent emulsified aqueous solution containing immiscible droplets (3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) with diameters of a few tens of nanometers using 20 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz sequential processing with ultrasonic waves (tandem acoustic emulsification). The nanoemulsion prepared by this method was highly stable, even in the absence of surfactants. In addition, highly conductive transparent poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) films and highly aligned arrays of PEDOT nanowires were also successfully prepared by electrochemical polymerization of a clear and transparent emulsified solution containing EDOT nanodroplets.

On the other hand, size-controlled polymethylmethacrylate (PMMA) particles were successfully prepared by chemical polymerization using methylmethacrylate (MMA) nanoemulsion treated with tandem acoustic emulsification method.

微細化する。さらに、得られる乳化液の安定化機構についても Fogler らにより検討がなされている。水溶液中に分散した液滴微粒子表面には水中の OH⁻ が極微量吸着するため粒子表面は負に帯電する。従って、これにより液滴粒子間には斥力が働き微粒子間の凝集が抑制され安定な乳化状態が長時間保たれる。これに対して、機械攪拌により生じる液滴の場合にも上記のような斥力は働くものの、液滴サイズが μm オーダー以上であるため、微粒子間引力（疎水性物質間に働く引力）がこれを上回るため凝集が起りやすくなるとされている⁸⁾。

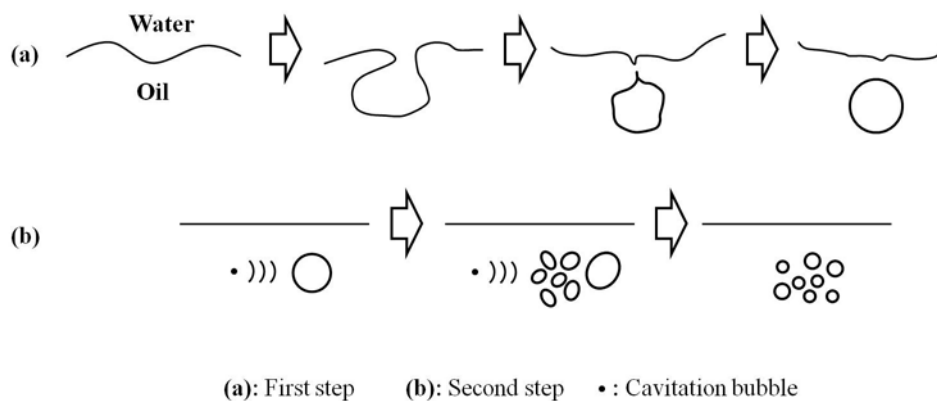


Fig. 1 Illustration of the emulsification process by ultrasonication.

3. タンデム超音波乳化法

数十 kHz の比較的低い周波数の超音波による乳化では、前述のように水と油のような不安定な接触界面に振動を与え、液滴を形成させるとともに、発生するキャビテーションによりさらに液滴を分裂させることができる。一方、MHz 以上の比較的高い周波数帯域の超音波は機械的作用が弱いため、相分離している液-液界面に大きな振動を与えることができず、液滴を直接形成させることは難しい。また、キャビテーションも低周波超音波に比べ発生しづらい。しかし、高周波超音波では、発生するキャビテーションのサイズがサブミクロン以下であるため、前項の Fig. 1 (b) に示した第 2 段階の作用に基づけば、すでに形成されたエマルション液滴のさらなる微細化のためには有効であると考えられる。また、高周波超音波によって発生する突出した加速度を利用すれば分散液滴そのものに物理的な加速を与えることができるため、これも液滴の微細化に寄与するものと考えられる⁹⁾。

実際に著者らは、水溶媒に難溶な 3,4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT) をモデル化合物とし、これを含む水溶液に 3 段階の超音波照射 (20 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz) を順次 5 分ずつ施すことで、エマルションを形成する EDOT 液滴の大幅な微細化が達成されることを見出した^{3,4)}。すなわち、Fig. 2 に示すように EDOT を含む水溶液に 20 kHz の超音波照射を施すと白濁したエマルション水溶液が得られる。この溶液に含まれる EDOT 液滴の平均粒径は 351 nm であったが、380 nm 以上のエマルション液滴も相当量含まれるため、可視光の一部散乱がされた白濁液となる。引き続き、このエマルション溶液に、さらに 1.6 MHz → 2.4 MHz と逐次的に超音波処理 (タンデム式) を施すとエマルション液滴は大幅に微細化され、可視光の散乱が全くない極めて透明性の高いエマルション溶液が得られた (平均粒径: 82 nm)。このような透明エマルション溶液は、高周波の超音波を単一で照射しただけでは得られず、タンデム式の超音波処理が必須である。さらに、この EDOT エマルション溶液には分散剤等は一切含まれていないにもかかわらず、数年経過後も依然透明性を保ったまま安定に保存できる。

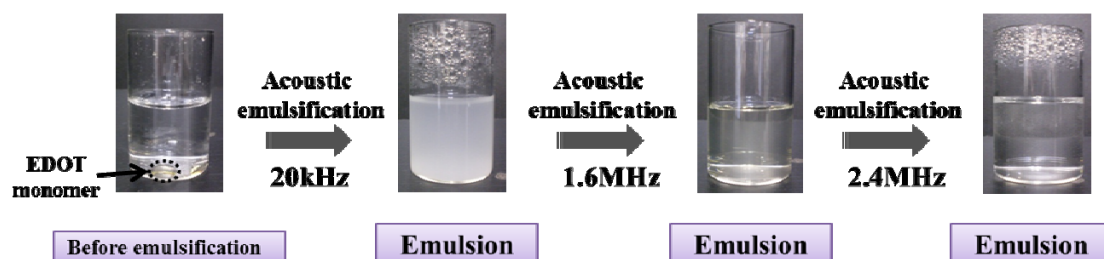


Fig. 2 Photographs of the tandem acoustic emulsification treatment of EDOT in 1.0 M LiClO₄ aqueous solution.

4. 透明導電性フィルムの創製

現在、透明導電膜は、液晶ディスプレイ、タッチパネル、有機 EL ディスプレイなど様々な分野において用いられており、その需要は拡大の一途を辿っている¹⁰⁻¹²。酸化インジウムスズ (ITO) は透明導電膜材料としてもっとも広く利用されているが、主要材料であるインジウムは希少元素であり、その遍在性と特定の産出国への依存度が高いことから、我が国においては中長期的な安定供給確保に対する懸念が生じている。このような背景のもと、透明導電膜材の研究開発においては脱インジウム技術の創成、またそれらの新材料に適合する各種製膜・加工プロセスの開発に軸足がシフトしてきた。

ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) は導電性高分子のなかでも高い電気伝導度および良好な耐久性を示し、また、透明性も良好なことから ITO に代わる透明導電膜材料として注目されている。さらに高分子材料である PEDOT は柔軟性にも富んでいることから ITO にはないフレキシブルな透明導電膜材料としての期待も持たれている。しかしながら、PEDOT の製造においては、前述のように、その前駆体モノマーである 3,4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT) が水媒体に不溶であるため、重合には有機溶媒の使用が不可欠であった。このような背景のもと、ドイツのバイエル社はポリスチレンスルホン酸 (PSS) を界面活性剤に用いることで水溶液中に EDOT モノマーを分散させ、引き続き、これを重合することで安定な PEDOT のコロイド粒子

(PEDOT/PSS コロイド) が分散した水溶液を得ることに成功した。PEDOT/PSS コロイドは導電性が非常に優れており、これをキャスト成膜したものは極薄膜でも導電性を発現するため透明性の高い導電膜が形成できる¹³。しかしながら、PSS を含有することによる吸湿性の問題および導電性と耐熱性の低下を招くといったいくつかの課題が残されている。

前述したように、我々は、超音波が有する分散効果を利用して EDOT モノマーを PSS のような分散剤の援用なしに水電解液中において安定なエマルジョンを形成させることに成功した。しかも、異なる周波数の超音波を多段階的に照射するタンデム式超音波乳化法を適用することで、可視光の散乱が全くない極めて透明性の高いエマルジョン溶液が得られることも見出した。このような極めて微細な EDOT モノマーを電解重合により直接電極上に重合成膜できれば、得られる重合膜は高い電気伝導性と高い透明性を兼備した透明導電膜になることが予見される。

このような着想のもと、著者らは超音波乳化法により得られた EDOT エマルジョン溶液を用いて定電位重合を施し、実際に透明導電膜の作製を実施した。なお、比較検討として常用されるアセトニトリルを電解媒体とした電解重合も実施し、それぞれ作製した重合膜の物性評価 (SEM 観察、電気伝導度測定、光透過測定) を行った^{3,4}。

SEM 観察結果より、アセトニトリル中で作製した重合膜と超音波乳化処理を用いて作製した重合膜の表面形態は大きく異なっていることが確認できた (Fig. 3)。アセトニトリル中で得られた重合膜は大きな粒塊から構成されており、さらに、ネットワーク状の構造を有していることが明らかとなった。このため、この膜の電気伝導度は比較的高く、 208 S cm^{-1} であった。20 kHz 単独の乳化処理工程を用いて作製した重合膜はアセトニトリル中で作製したものよりも小さな粒塊によって構成されていることが確認できたが、それでも $1 \mu\text{m}$ を超える粒塊が多く、しかも粒塊どうしの接触が乏しいため、電気伝導度は 59 S cm^{-1} に留まった。これに対し、3 段階の逐次的な超音波

乳化処理工程を用いて作製した重合膜は、20 kHz 単独の条件下で作製した重合膜よりもさらに小さな粒塊から構成されており、また非常にパッキング性に富んだ構造であるため、電気伝導度は作製したサンプル中で最も高い 298 S cm^{-1} を示した。

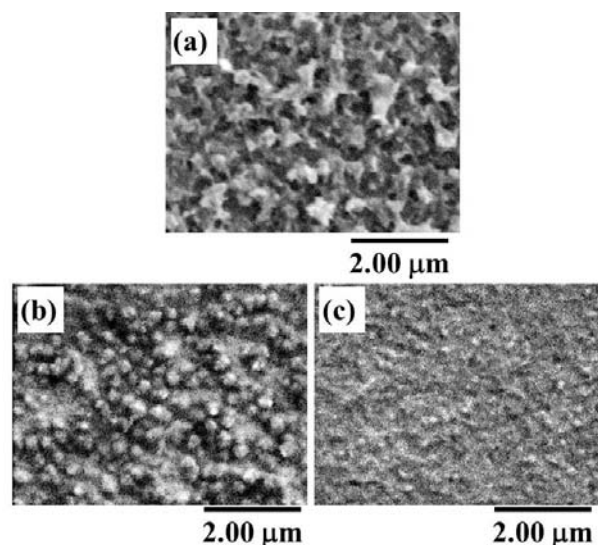


Fig. 3 SEM photographs of PEDOT films electropolymerized from (a) acetonitrile solution (0.02 M EDOT monomer, 1.0 M Bu_4NClO_4) and (b, c) acoustically emulsified solutions (0.02 M EDOT monomer, 1.0 M LiClO_4). Emulsification conditions were (b) 20 kHz, 5 min and (c) 20 kHz, 5 min \rightarrow 1.6 MHz, 5 min \rightarrow 2.4 MHz, 5 min.

5. 粒径が制御されたポリマーナノ粒子の創製

ポリマーナノ微粒子は、様々な分野で利用されており、近年では、医療、エレクトロニクス分野においても活躍の場を拓いている¹⁴⁻¹⁷⁾。このため最近では粒子径が制御された単分散なポリマーナノ微粒子の創製も要求されてきている。従来のポリマーナノ粒子の合成には、乳化重合などが用いられてきた。しかし、これらには界面活性剤や乳化安定剤が用いられており、環境への負荷やコストの増加、さらにはポリマーナノ粒子から界面活性剤を分離するための煩雑な過程が必要であるといった問題が新たに生じている。また、ポリマーナノ微粒子本来の特性がこれら添加物の存在により損なわれることも懸念される。そのため、界面活性剤や乳化安定剤を一切使用しない乳化重合法の開拓は社会的要請とも言える。

これに対し前述したタンデム超音波乳化法は、EDOT 以外の疎水性モノマー液滴の微細化においても有効であると考えられる。すなわちタンデム超音波乳化法を用いることによって、単独の超音波乳化処理では得ることが困難な、より微細なモノマー液滴を有するナノエマルジョン溶液を作製し、引き続き重合開始剤の添加・作用により重合反応を実施すれば粒径が制御されたポリマーナノ粒子が添加剤の存在なしに作製できるものと考えられる。

このような着想のもと、著者らは疎水性モノマーとしてメタクリル酸メチル(MMA)を選定し、これにタンデム超音波乳化と重合反応を順次施すことで、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)のナノ粒子を合成した。

このような着想のもと、著者らは前項において詳述したように疎水性モノマーである MMA の水分散液にタンデム超音波乳化を施し、各種液滴径を有する MMA のエマルジョン溶液の作製に成功した。さらにそれぞれの乳化条件により得られた溶液に対してペルオキソ二硫酸アンモニウムを添加、昇温することにより MMA の乳化重合を実施した。Fig. 4 には MMA を含む水溶液に 4 段階の超音波照射 (20 kHz \rightarrow 500 kHz \rightarrow 1.6 MHz \rightarrow 2.4 MHz) を施した際の各段階におけるエマルジョン溶液の様子を示した。

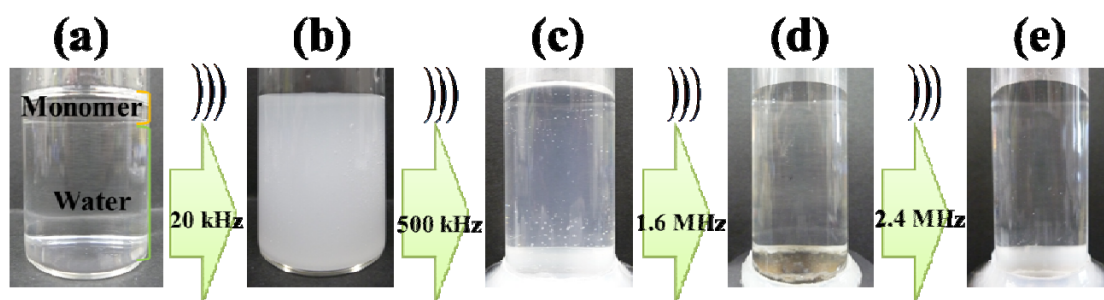


Fig. 4 Photographic observations of tandem acoustic emulsification of MMA in aqueous solution. Photograph (a) represents the original MMA in aqueous solution mixture. Emulsification conditions were (b) 20 kHz; (c) 20 kHz → 500 kHz; (d) 20 kHz → 500 kHz → 1.6 MHz; and (e) 20 kHz → 500 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz.

まず、MMA モノマーを含む水溶液に対して、8 分間の 20 kHz の超音波照射を施すと EDOT モノマーの場合同様、白濁したエマルジョン水溶液を得ることができた。引き続き、このエマルジョン溶液に、さらに 500 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz と逐次的な超音波処理（タンデム式）を各工程で 10 分間それぞれ施すとエマルジョン液滴は大幅に微細化され、可視光の散乱が全くない極めて透明性の高いエマルジョン溶液が得られた。

続いて、各種超音波処理条件下におけるモノマー液滴の平均粒径および粒径分布を動的光散乱法により分析した (Fig. 5)。20 kHz 単独の超音波照射時においては、25 °C の静置状態で、白濁した乳化液が得られ平均粒径は 220 nm であった。一方、20 kHz → 500 kHz の二段階照射の場合、液滴の微細化がみられ液滴の平均粒径は、112 nm であった。さらに逐次的な超音波処理を施すと 3 段階の超音波照射 (20 kHz → 500 kHz → 1.6 MHz) によって得られたエマルジョン液滴では平均粒径が 51 nm となり、4 段階の超音波照射 (20 kHz → 500 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz) によって得られたエマルジョン溶液では更なる液滴の微細化がみられ平均粒径は 23 nm となった。

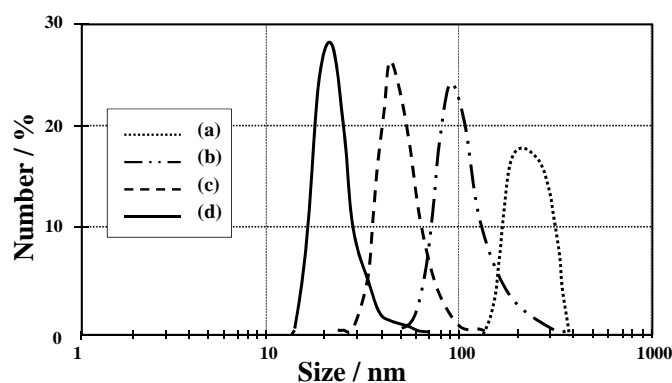


Fig. 5 Size distributions of MMA droplets in acoustically emulsified aqueous solutions. Emulsification conditions used were (a) 20 kHz (average droplet size: 220 nm); (b) 20 kHz → 500 kHz (average droplet size: 112 nm); (c) 20 kHz → 500 kHz → 1.6 MHz (average droplet size: 51 nm); and (d) 20 kHz → 500 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz (average droplet size: 23 nm).

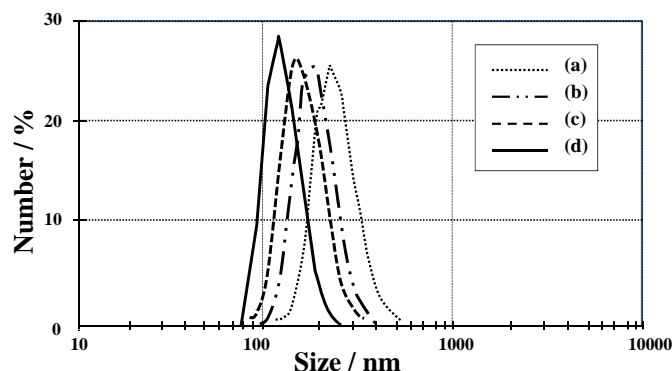


Fig. 6 Size distributions of PMMA droplets in acoustically emulsified aqueous solutions. Emulsification conditions used were (a) 20 kHz (average droplet size: 220 nm); (b) 20 kHz → 500 kHz (average droplet size: 112 nm); (c) 20 kHz → 500 kHz → 1.6 MHz (average droplet size: 51 nm); and (d) 20 kHz → 500 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz (average droplet size: 23 nm).

Fig. 6 には、動的光散乱法により測定したポリマー微粒子の平均粒径および粒径分布を示す。この結果が示すように、乳化条件の違いにより得られたポリマーの大きさがそれぞれ異なることが明らかとなった。また、いずれのサンプルも粒径分布の狭い PMMA 微粒子が得られていることがわかる。ポリマー微粒子の粒子径は超音波の逐次的照射の工程が多い溶液から作製したものほど小さくなっている。すなわち、20 kHz 単独照射のサンプルの場合、最終的に得られる PMMA 微粒子の平均粒径は 241 nm であったのに対し、タンデム式超音波乳化法（20 kHz → 500 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz）では PMMA 微粒子の更なる微細化が見られ、微粒子の平均粒径は 129 nm となった。また、各種 PMMA 微粒子サンプルを別途 SEM により観察したところ、それらの形状はいずれも真球であることを確認している。

一方、Fig. 5 と Fig. 6 を比較するとわかるように、エマルション液滴の粒径とポリマー微粒子径は必ずしも一致していない。とりわけ、タンデム式乳化工程を経て得られたサンプルほど、その差異が大きいことがわかる。この原因は以下に挙げる 2 つの可能性が考えられる。まず 1 つ目は、ブラウン運動による合一現象である¹⁸⁾。重合反応の際、エマルション溶液は加温されるため、エマルション液滴のブラウン運動が活発になりエマルション液滴の合一が進むものと考えられる。さらに、ブラウン運動の動きは大きな粒子では遅く、小さな粒子になるほど早くなるため、タンデム式超音波乳化法で作製したより小さなエマルション液滴は重合過程においてより合一が進んだものと考えられる。2 つ目として挙げられるのがオストワルト熟成による液滴の合一である。このようにエマルション液滴の重合法に一部課題が残されているものの、タンデム式超音波乳化法が乳化剤フリーの条件下において、粒径が制御されたポリマーナノ粒子を合成できる画期的な方法であることに論を俟たない。

6. コロイド結晶膜の作製

粒径が 10 nm から 0.1 mm 程度までの微粒子は一般的にコロイド粒子といわれ、水などの液体中に分散したものがコロイド分散液である。単分散なコロイド粒子が結晶格子状に三次元的に配列したものをコロイド結晶¹⁹⁾と呼ぶ。多くの場合、コロイド結晶は可視光周辺の光の波長と同程度の周期を有し、そのような波長の光を選択的に反射（Bragg 反射）し、美しく光る。この現象は一般的に構造色と呼ばれる。

構造色とは光自体の性質が波長により違うことに由来した発色現象の総称であり、通常目にする色素による発色機構とは全く異なる²⁰⁾。色素による着色は白色体が物体に照射された白色光のうち特定の波長が選択的に吸収されて、残りの反射光を視認している。一方、構造色は光の方向による屈折・反射・干渉・回折・散乱などの光学現象の光を見ているいわば、物理変化であり、色素着色の欠点である化学変化に基づく褪色が基本的に起こらないので、色材としては非常に興味深い。また、自然界には、昆虫、魚、鳥のように鮮やかな色を示す生き物がいるが、それらの

中には、色素を使わずに光の波長ほど細かい規則構造によって特定の波長を反射、干渉することで構造色を発現しているものも少なくない。

以上のことから、その構造に起因して構造色に変現をもたらす材料を対象とした研究も多く行われている。特に粒径のそろった単分散な微粒子が構築するコロイド結晶は、光センサー、光フィルター、フォトニック結晶などの研究対象として面白さと応用への多様性から最も注目されている系の一つである²¹⁻²⁸)。このような背景の下、著者らは、タンデム超音波乳化法を利用して作製した単分散なポリマー微粒子を用いてコロイド結晶の作製を試みた。コロイド結晶は流体セル法²⁹)を利用して作製し、写真観察、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過スペクトル測定にて物性を評価した。

まず始めに、乳化重合により得られた PMMA 微粒子分散液中に流体セルの片側の開口部を浸し、水の蒸発に伴うコロイド結晶膜の形成過程を観察した。その結果、上部の開口部付近から溶媒の蒸発に伴い徐々に粒子の規則的な配列を示すような呈色部分が形成された。その後、次第に呈色部分が増え、4~5 日で呈色部分は 1 cm 程度に成長した (Fig. 7)。

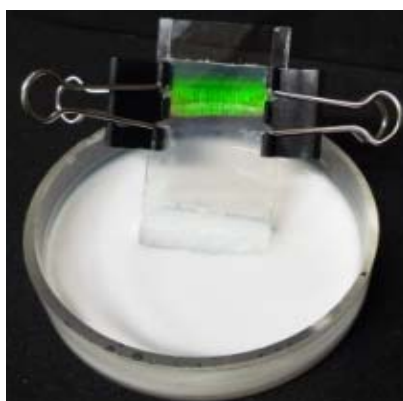


Fig. 7 Photograph of the fluidic cell used to fabricate colloidal crystal films.

Fig. 8 には、乳化条件をそれぞれ変化させて作製したコロイド結晶の様子を示している。その結果、乳化条件の違いにより得られたコロイド結晶は多彩な色を呈することが明らかとなった。このとき、4 段階 (20 kHz → 500 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz) の超音波乳化工程を経て作製されたコロイド結晶膜は、色の発現を確認することができず、透明な膜のようなものが観察された。

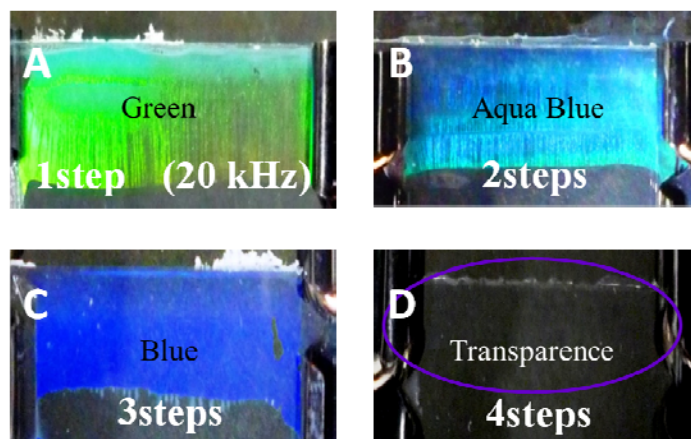


Fig. 8 Photographic images of colloidal crystal films composed of size-controlled PMMA particles.

次に、作製したコロイド結晶膜の光学的特性を調べるために透過スペクトルを測定した。Fig. 9 に透過スペクトル測定の結果を示す。その結果、逐次的な超音波乳化工程が多段階になるにつれて、透過スペクトルのピーク波長が長波長側から短波長側へとシフトしていることがわかった。これは、ポリマー微粒子の粒径が小さくなるにつれ、格子間間隔が変化したものと示唆される。条件 D (20 kHz → 500 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz) の場合には、有効測定波長域に透過スペクトルのピークを確認することができなかった。引き続き、コロイド結晶膜の表面観察を SEM により行った。Fig. 10 の SEM 写真からわかるようにいずれの乳化条件においても球状になった PMMA 微粒子の周期的かつ規則的な配列を確認することができた⁵⁾。

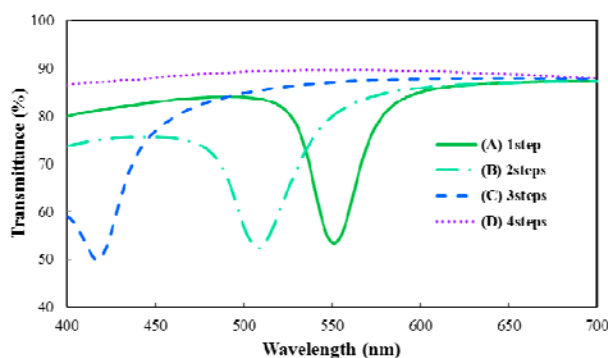


Fig. 9 Transmission spectra of colloidal crystal films composed of size-controlled PMMA nanoparticles

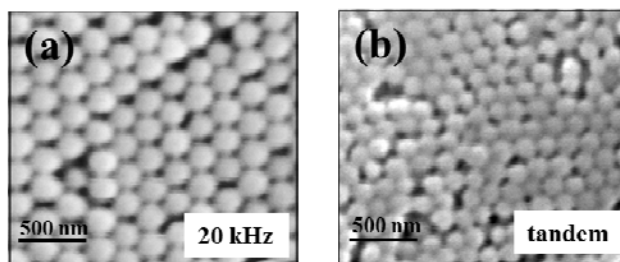


Fig. 10 SEM micrographs of colloidal crystal films. Emulsification conditions were (a) 20 kHz and (b) 20 kHz → 500 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz.

7. おわりに

本稿で紹介したタンデム式超音波乳化法は、界面活性剤や乳化安定剤を一切援用することなく、しかも数十 nm オーダーの液滴から成る安定かつ透明なナノエマルジョン溶液を簡便に作製できる画期的な方法であり、これを利用した物質・材料合成プロセスはまさにグリーンケミストリーの概念に則ったものといえる。本項ではその一例としてコロイド結晶の作製を実施したが、エマルジョン利用産業の多様性からみても当該手法の適用範囲は極めて広く、今後、様々な分野に波及することを期待する次第である。

References

- 1) 熊本乙彦, 菊池喜充, 実吉純一, 超音波技術便覧, 日刊工業新聞社 (1991).
- 2) 超音波便覧編集委員会, 超音波便覧, 丸善 (1999).
- 3) K. Nakabayashi, F. Amemiya, T. Fuchigami, K. Machida, S. Takeda, K. Tamamitsu, and M. Atobe, *Chem. Commun.*, **47**, 5765, (2011).

- 4) K. Nakabayashi, F. Toshio, M. Atobe, *Electrochim. Acta*, **110**, 593 (2013).
- 5) K. Nakabayashi, M. Kojima, S. Inagi, Y. Hirai, M. Atobe: *ACS Macro Lett.*, **2**, 482 (2013).
- 6) M. K. Li and H.S. Fogler, *J. Fluid Mech.* **88**, 499 (1978).
- 7) M. K. Li and H.S. Fogler, *J. Fluid Mech.* **88**, 513 (1978).
- 8) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行, ゼータ電位, サイエンス社 (1995).
- 9) K. Kamogawa, G. Okudaira, M. Matsumoto, T. Sakai, H. Sakai, and M. Abe, *Langmuir*, **20**, 2047 (2004).
- 10) 南内嗣 監修, 透明導電膜の新展開, シーエムシー出版, (2008).
- 11) 情報機構 編, 最新透明導電膜大全集, (2009).
- 12) 澤田豊 監修, 透明導電膜, シーエムシー出版, (2002).
- 13) H. Yan, T. JO, and H. Okuzaki, *Polymer Journal*. **41**, 1028 (2009).
- 14) 東レリサーチセンター調査研究部 編, ポリマー微粒子の最新技術動向, 東レリサーチセンター (2008).
- 15) 川瀬進, 繊維と工業, **60**, 371 (2004).
- 16) 川口春馬 監修, ナノ粒子・マイクロ粒子の調製と応用技術, シーエムシー出版 (2004).
- 17) 室井宗一 監修, 超微粒子ポリマーの応用技術, シーエムシー出版 (1991).
- 18) 北原文雄, 界面・コロイド化学の基礎, 講談社サイエンティフィック(1994).
- 19) 日本化学会編, コロイド科学 I, 東京化学同人 (1995).
- 20) 木下修一, *OplusE* **23**, 298, (2001).
- 21) J. H. Holts, S. A. Asher, *Nature*, **389**, 829 (1997).
- 22) J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse, S. A. Asher, *Science*, **274**, 959, (1996).
- 23) A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko, *Science*, **282**, 897, (1998).
- 24) Y. Takeoka and M. Watanabe, *Langmuir*, **19**, 9554, (2003).
- 25) J. Yamanaka, M. Murai, Y. Iwayama, M. Yonese, K. Ito, T. Sawada, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7156 (2004).
- 26) S. Yanagiya, A. Mori, Y. Suzuki, Y. Miyoshi, M. Kasuga, T. Sawada, K. Ito and T. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 5113 (2005).
- 27) H. Fudouzi, T. Sawada, *Langmuir*, **22**, 1365, (2006).
- 28) S. Furumi, H. Fudouzi, H. T. Miyazaki and Y. Sakka, *Adv. Mater.*, **19**, 2067, (2007).
- 29) M. Ishii, H. Nakamura, H. Nakano, A. Tsukigase, M. Harada, *Langmuir*, **21**, 5367, (2005).

超音波照射下に起こす有機合成反応

滋賀医大化学 木村 隆英

1. はじめに

1980年, Luche と Damiano が JACS に超音波照射下における Barbier 反応を報告して以来¹⁾, 数多くの有機合成反応が報告されてきた。1998 年までの論文については, Luche の“Synthetic Organic Sonochemistry”に詳しくまとめられている²⁾。また, Ley と Low による“Ultrasound in Synthesis” (岩崎, 小川 訳, 超音波有機合成 基礎から応用例まで)³⁾, 木村による“音響バブルとソノケミストリー 第7章有機合成への応用”にもまとめられている⁴⁾。多様な有機化学反応への超音波の応用が試みられ, 反応時間の短縮, 収量の改善, 選択性の改善などが報告され, グリーンケミストリーとしても注目されている。有機化学反応への基本的な作用機構は定まってきており, 新たな作用機構の報告はほとんど見られていない。本稿では, これまでの超音波有機合成反応におけるエポックメイキングな報告を概観し, 今後の超音波有機合成化学を展望してみたい。

2. 超音波有機化学反応における超音波作用メカニズム

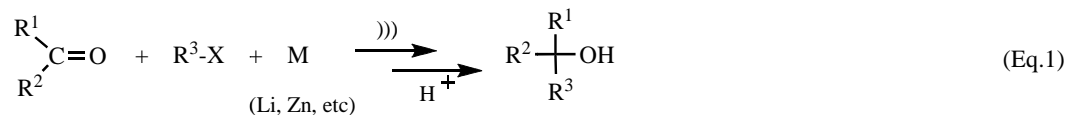
有機化学反応に対する超音波の作用機構が Luche により詳細に論じられ, 当初, “真のソノケミストリーとは何か”を明確にするために, false sonochemistry と true sonochemistry に区別しようとした²⁾。それらはそれぞれ, sonophysical effect および sonochemical effect と読み替えられ, 両者を含めて sonochemical effect と考えられるようになった。

超音波によってもたらされる物理的作用; ジェット流, 衝撃波や剪断力などに起因する sonophysical effect として, (1) 反応種である金属単体などの固体や固体触媒に超音波の物理的作用が働き, 固体を微細化したり, 固体・触媒表面の洗浄によって活性化する。(2) 固体どうしの衝突頻度をあげる。固体どうしの衝突圧力が高まることによって固体を活性化させる。(3) 固-液不均一相, 液-液不均一相を効率的に攪拌し, 乳化・分散均一化することによって, 反応種の接触頻度を上げる。またその際生じる液滴も (1) の作用によって粉碎・微細化される。他方, (4) キャビテーションという物理現象に起因する高熱による熱的反応活性化および熱分解反応による活性種の生成 (ラジカル種の生成) が sonochemical effect として認識される。いずれの作用も, 超音波の強度や周波数の影響を受けるのであるが, 反応種の物理的性質 (融点, 蒸気圧, 沸点, 表面張力, 粘度, 微粒子間引力など) によっても, 作用の表れ方が異なってくる⁵⁾。

3. 超音波照射下に起こす有機合成反応

3-1. 固体への超音波の物理的作用 - 固体の微細化・洗浄と固-液不均一反応

超音波照射の効果がもっとも顕著であり, ソノケミストリーが広く注目を集めるきっかけとなったのは金属単体を含む固-液不均一相 Barbier 反応 (Eq.1) である¹⁾。



キャビテーション気泡の崩壊に伴うマイクロストリーミング, ジェッティング, スプラッシング, 衝撃波により金属表面を侵食して表面積を増し, また, 表面の不純物や酸化物層を除去したり,

Synthetic Organic Sonochemistry

Takahide Kimura (Department of Chemistry, Shiga University of Medical Science, Seta, Otsu, Shiga, 520-2192, Japan)

Tel: +81-77-548-2108, Fax: +81-77-548-2405, E-mail: kimura@belle.shiga-med.ac.jp

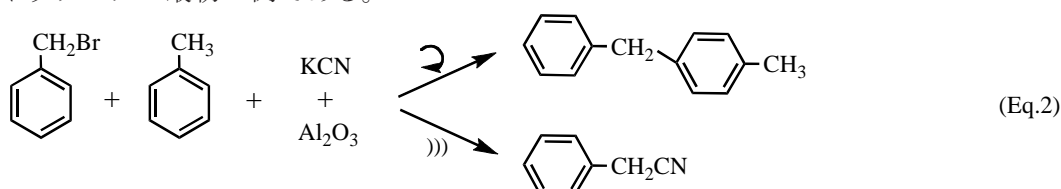
Key Word: organic chemistry/ synthesis/ advanced oxidation

Abstract: It is obvious that ultrasound induces various effects on synthetic organic reactions, especially in heterogeneous reaction systems taking advantage of the mechanical effects of cavitation. In this text, epoch-making researches in the field of ultrasonic organic synthesis are briefly reviewed. Then, possible applications of ultrasonic advanced oxidation processes to organic synthesis are described.

金属表面に生成した反応中間体を脱離させて金属表面の活性点を新たに作り出すと考えられている。その他、酸化剤や還元剤などの多くの無機固体試薬を含む固-液不均一相反応が超音波照射下に促進される例は多く、有機合成反応におけるルーチンな手法として確立されたと考えても良い。

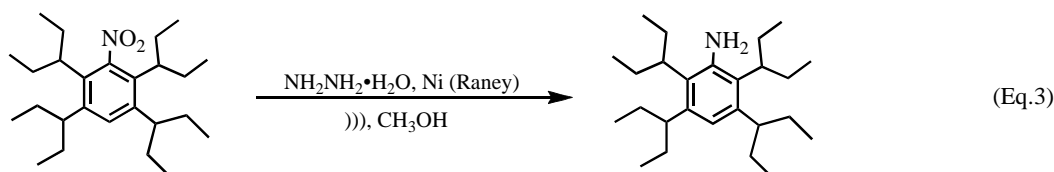
3-2. 固体への超音波の物理的作用 - 固体どうしの衝突

固体のアルミナ存在下に、トルエン中における臭化ベンジルとシアン化カリウムの反応 (Eq.2) は、機械攪拌下では芳香族求電子置換反応 (Friedel-Crafts 反応) が起こるのに対して、超音波照射下では脂肪族求核置換反応が起こる⁶⁾。超音波照射により反応が変わるというソノケミカルスイッチングの最初の例である。



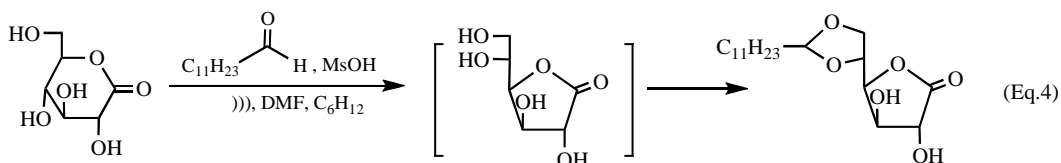
この反応は、アルミナ固体酸触媒を用いる固-液不均一反応であり、超音波の機械的攪拌効果によって加速されるが、トルエンに溶解していない固体シアン化カリウムによる固体アルミナ表面の活性点の失活という固-固反応がもっとも加速されたため、反応の方向がスイッチされたものである。この反応例は、超音波照射が反応を加速させるだけではなく、反応の選択性を制御するのに利用できることを示した。

ニッケルの金属粉末はアルケンを水素化する触媒であり、強力超音波を照射することによって、水素化反応を速めることができる。電子顕微鏡によるニッケル金属表面の観察から、超音波が金属表面を侵食して表面積を増し、また、金属粒子どうしが互いに溶融しあうほどの衝突を起こしていることが明らかにされた^{7,8)}。このような強い衝突が立体的に混みあった基質の反応を可能にすることもある。例えば、2,3,5,6-tetraalkylnitrobenzeneの還元 (Eq.3) は、攪拌下では20時間かけても収率は低いが、超音波照射下では5~15分ではほぼ定量的に起こる⁹⁾。この報告では、触媒表面から還元生成物あるいは中間体の除去が超音波によって促進されるためと推定されているが、固体触媒と反応分子との衝突頻度や衝突強度を増す効果があると考えられる。



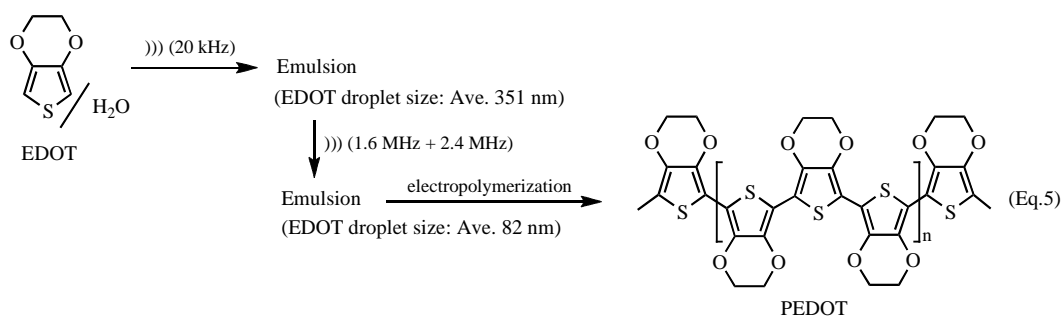
3-3. 固-液不均一相, 液-液不均一相の効率的攪拌

キャビテーションによって生じるマイクロジェット流や衝撃波は物質移動を促進し、それがもたらす効率的な攪拌効果・分散効果によって、固-液、液-液二相系反応や多成分反応を加速する。アルキル化、アシル化、酸化還元反応など不均一相極性反応にその例は多く見られる。エステルやニトリル類の水中の不均一相塩基触媒加水分解反応を、超音波照射下に相間移動触媒なしに穏和な条件で進めることができる。超音波は相間移動触媒の物理的代替になるのである。酸触媒下で起こる長鎖アルデヒドによる糖のアセタール化反応 (Eq.4) は、通常の攪拌条件では高温で行う必要があるが、超音波照射下では室温で進行する¹⁰⁾。二液相の効率的な攪拌が超音波の効果であると考えられる。



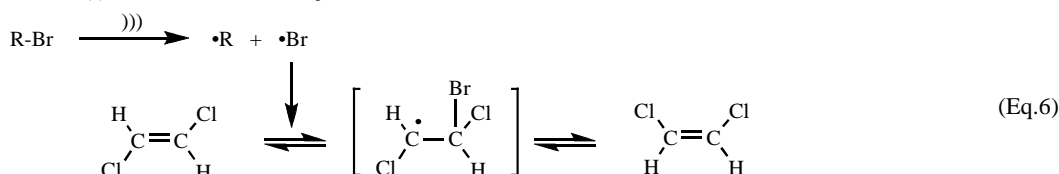
超音波照射によりエマルションを生成させることは古くから知られており、様々に利用されてきた。このエマルションを形成する油滴あるいは水滴のサイズを超音波周波数によってコントロールすることができる。これを利用して、エチレンジオキシチオフェン(EDOT)の油滴から電解

重合 (Eq.5) により、透明なポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)(PEDOT)を合成することができる。超音波周波数によってポリマーの性質をコントロールできることが示された例である¹¹⁾。



3-4. 熱的反応活性化および分解反応による活性種の生成

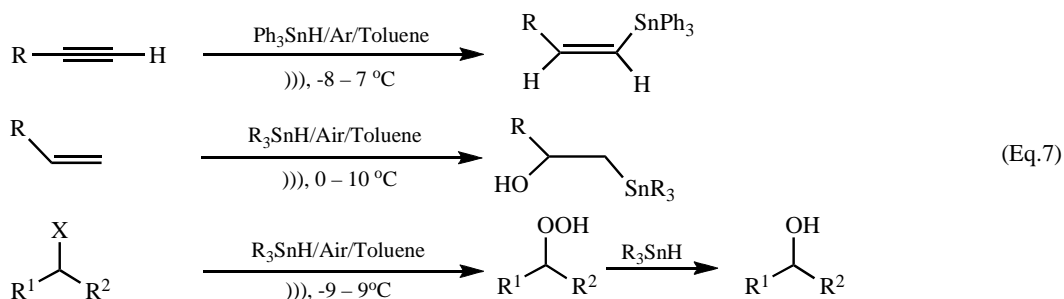
超音波キャビテーションの高温・高圧によってラジカル種またはラジカルイオン種が生じるならば、それらが反応に直接関与することを期待したくなる。超音波キャビテーションによって反応活性種が生成されることは、1,2-ジクロロエテンの異性化反応 (Eq.6) に対する、種々の臭化アルキルの関与によって示された¹²⁾。この異性化は臭化アルキルのソノリシスによる臭素ラジカルの生成によって起こる。



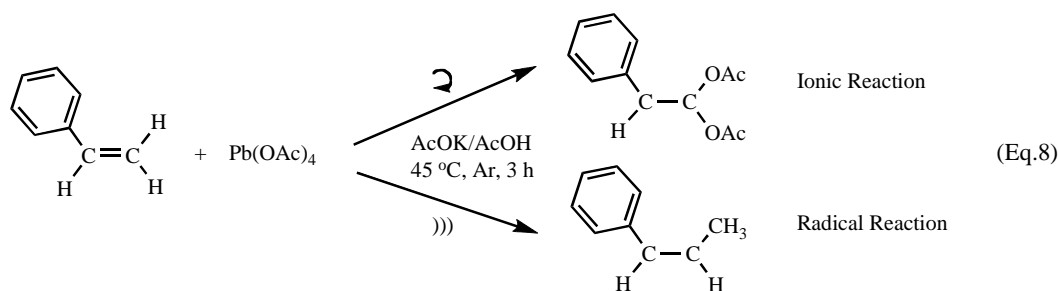
シス-トランス異性化の効率、すなわち関与する臭素ラジカルの発生速度は、臭化アルキルの蒸気圧が低くなるほど低下する。このことは、キャビテーション気泡中への臭化アルキルの気化がソノケミストリーの反応性を支配していることを意味している。キャビテーションの激しさを決める溶媒とは異なり、基質の反応性が蒸気圧 (沸点) という基質の物性に依存することを示すものである。

高分子合成反応において、原料モノマー自身あるいは溶媒分子がキャビテーション気泡中や気泡の周囲の液相中で熱分解を受けて、連鎖反応開始剤となるラジカル種が生成するならば、重合開始剤を加えていなくても重合反応が始まる。たとえば、水溶媒中におけるメタクリル酸メチルの重合反応などである¹³⁾。

超音波照射下における、水素化スズの一連の反応 (Eq.7) は、キャビテーションによるホットスポットでスズラジカルを生成させ、そのスズラジカルを低温のバルク液相中で合成反応に使うというソノケミストリーならではの反応例である¹⁴⁾。この手法によって、熱反応とは異なる反応生成物や立体選択性を得た。これもソノケミカルスイッチングの例である。



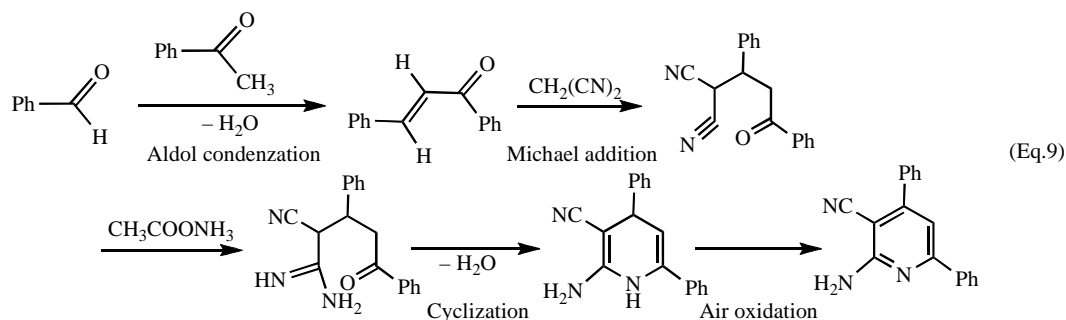
ソノケミカルスイッチングの他の例に、四酢酸鉛とスチレンの反応がある。酢酸を溶媒とする四酢酸鉛とスチレンとの反応は、イオン機構とラジカル機構とが併起して異なる生成物を与える (Eq.8)。機械的攪拌下ではラジカル機構生成物は生じないが、超音波照射下ではラジカル反応生成物が主となる。この反応においては、反応基質であるスチレンのキャビテーション気泡中への気化が重要な因子であり、ラジカル種の寄与が確認されている¹⁵⁾。また、溶媒である酢酸のソノリシスが関与する可能性も示唆された¹⁶⁾。



4. 今後の展開

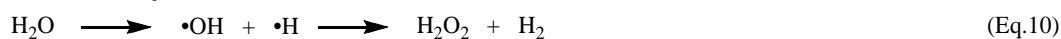
4-1. One-Pot Multi-Component Reactions

最近、超音波照射下に、三つ以上の試薬を同時にあるいは逐次的に混合し、複数ステップの反応を、中間生成物を分離することなく、一つの反応容器中で行う合成反応（多成分ワンポット合成反応）の報告が多く見られるようになってきた。反応系が初めから固相を含んでいるか、液-液二相系であったり、反応途中に溶解度の低い中間体が生成するため、機械攪拌下では反応が進行しにくい時に超音波が反応を促進する。しかも、固体中間体等の出現時期が複反応の反応過程の順序を決めるため、多成分ワンポット反応が可能になる。固-固反応も含め、反応機構および反応相を含む反応条件を考慮すると、反応選択性をも含めた超音波有機合成反応が可能になるであろう。次の例は、4成分ワンポット反応であり、アルドール縮合のあと、マロノニトリルがマイケル付加反応を起こし中間体を与える。そのカルボニル基あるいはシアノ基に酢酸アンモニウムからのアンモニアが付加して環化反応を起こし、生成物を与えるのである(Eq.9)¹⁷⁾。反応機構と各反応段階での中間体の物性を考慮すれば、このような反応系を組み立てることができると思われる。

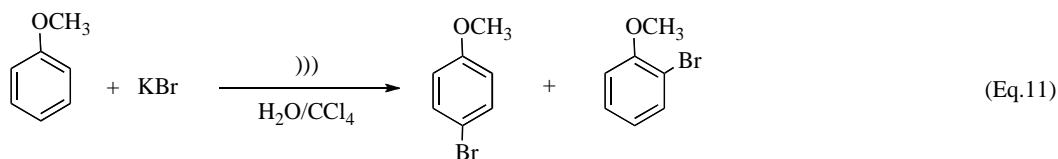


4-2. Ultrasonic Advanced Oxidation Processes

水溶液中では、水のソノリシスによりヒドロキシルラジカルあるいは水素ラジカル、さらには過酸化水素や水素分子が生成するが (Eq.10) , これらの活性種を直接利用した有機合成反応はほとんどない。



促進酸化法は一次的な酸化剤としてはヒドロキシルラジカルの産生によって特徴づけられる¹⁸⁾。排水処理などに応用されるが、有機化合物の分解のためにだけではなく、合成反応に使うことができれば、超音波有機合成反応の新たな展開になりうる。例えば、芳香族化合物の sono-bromination では、超音波によって生じるヒドロキシルラジカルや塩素ラジカルによって、臭化物イオン Br^- を酸化して Br_2 を *in situ* に作り、臭素化反応を起こしている(Eq.11)¹⁹⁾。超音波照射下では、 Br_2 を使わなくとも KBr で簡便に臭素化が行えることになる。



逆に、ギ酸のソノリシスによって、一酸化炭素からのフィッシャー-トロプシュ反応が起こることが示されている (Eq.12)²⁰⁾。この場合は、 CH_4 の生成は水あるいはギ酸のソノリシスによって

生じる H₂ によって二次的に一酸化炭素の水素化が起こると説明されている。



トルエン/水/CCl₄に 480 kHz, 2.5 W の弱い超音波を照射すると、サブマイクロサイズの球状カーボンマテリアル CSs が生成する (Fig.1)。これらの CSs は高速攪拌 (1400 rpm) のみではまったく生成せず、またラジカル捕捉剤の添加によって遅くなるという事実から、ラジカル種が CSs の成長に関与しているとされた。さらに、CSs には水に起因する酸素原子が含まれ、これらの事実から、この CSs 合成についても超音波促進酸化過程が関与していると考えられている²¹⁾。反応促進のための攪拌効果を得るには強力超音波が適当な場合が多いが、合成反応には弱い超音波が適当なこともあることを考えに入れておきたい。

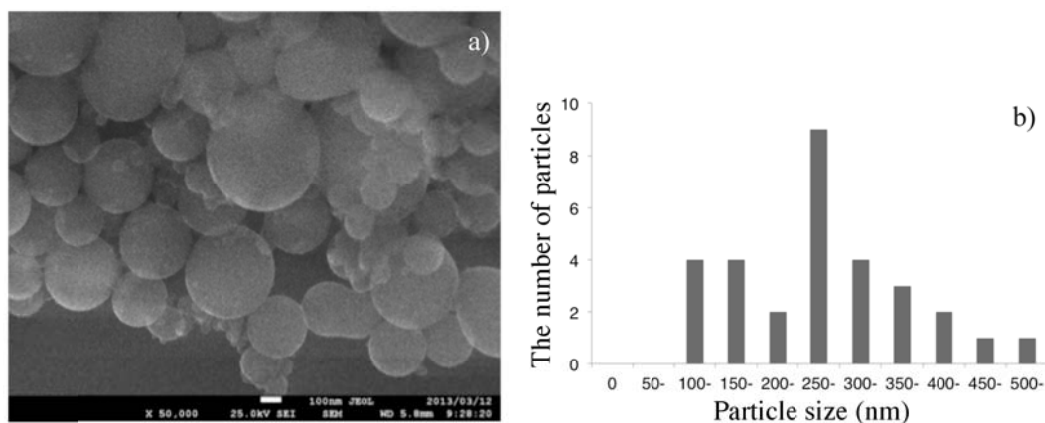


Fig. 1 a) SEM image of CSs and size distribution. Reaction conditions: toluene (0.1 mL), water (10 mL), sonication (480 kHz, 2.5 W insonated, 8 h), 20 °C. b) Size distribution was based on SEM image. Average size was 287 nm.

5. おわりに

超音波が有機合成反応にさまざまな影響を与えることは確かである。とくに、不均一系の有機合成反応が促進されることはよく知られていることであり、不均一系の攪拌操作として、ほぼ一般的な手法と認識されるようになった。今後さらに、反応中に不均一相が生じるような多段階の合成を超音波照射下にワンポットで行う反応が開発されるであろう。また、超音波キャビテーションによって活性化学種を作り出し、反応を起こさせるということはそれほど一般的ではないが、二次的にでもそのような反応化学種を産生させることができるならば、新たな超音波有機合成化学を展開させることができると期待したい。

References

- 1) J. L. Luche, J. C. Damiano, Ultrasounds in organic syntheses. 1. Effect on the formation of lithium organometallic reagents, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7927 (1980).
- 2) J.-L. Luche: "Synthetic Organic Sonochemistry", Plenum Press (1998).
- 3) S. V. Ley, C. M. R. Low, *Ultrasound in Synthesis*, Springer-Verlag (1989); S. V. Ley, C. M. R. Low 共著, 岩崎成夫, 小川裕司 共訳, 超音波有機合成 基礎から応用例まで, シュプリンガー・フェアラーク東京 (1991).
- 4) 木村隆英, "音響バブルとソノケミストリー" (日本音響学会 編), 第7章 有機合成への応用, pp. 151-168 コロナ社 (2011).
- 5) T. Ando, Physical Control of Chemical Reactivity, *Ultrasonics Sonochem.*, 3, S145 (1996)
- 6) T. Ando, S. Sumi, T. Kawate, J. Ichihara and T. Hanafusa: "Sonochemical switching of reaction pathways in solid-liquid two-phase reactions", *Chem. Commun.*, 439 (1984).
- 7) K. S. Suslick, G. Price, Applications of Ultrasound to Materials Chemistry, *Annu. Rev. Matl. Sci.*, 29, 295 (1999).

- 8) T. Ando, T. Kimura, in *Advances in Sonochemistry*, Vol. 2, Ultrasonic Organic Synthesis involving Non-metal Solids, pp. 211-251, JAI Press Ltd (1991); T. Ando, T. Kimura, Reactivity and selectivity in organic sonochemical reactions involving inorganic solids, *Ultrasonics*, 28, 326 (1990).
- 9) G. A. Heropoulos, S. Georgakopoulos and B. R. Steele, High intensity ultrasound-assisted reduction of sterically demanding nitroaromatics, *Tetrahedron Lett.*, 46, 2469-2473 (2005).
- 10) A. Loupy and J.-L. Luche: in *Synthetic Organic Sonochemistry* (J.-L. Luche, Ed.), Sonochemistry in biphasic system, pp. 107-166, Plenum Press (1998); F. Garésio, N. Kardos, C. Bonnevie, S. Petit and J.-L. Luche, D-Gluconolactone as a precursor to new environmentally benign tensioactive agents, *Green Chem.*, 2, 33 (2000).
- 11) K. Nakabayashi, F. Amemiya, T. Fuchigami, K. Machida, S. Takeda, K. Tamamitsu and M. Atobe, Highly clear and transparent nanoemulsion preparation under surfactant-free conditions using tandem acoustic emulsification, *Chem. Commun.*, 47, 5765 (2011).
- 12) T. P. Caulier, M. Maeck and J. Reisse, Homogeneous Sonochemistry: A Study of the Induced Isomerization of 1,2-Dichloroethene under Ultrasonic Irradiation, *J. Org. Chem.*, 60, 272-273 (1995).
- 13) H. C. Joe Chou and J. O. Stoffer, Ultrasonically initiated free radical-catalyzed emulsion polymerization of methyl methacrylate (i), *J. Appl. Polym. Sci.*, 72, 797 (1999); P. Kruus, J. A. G. Lawrie and M. L. O'Neill, Polymerization and depolymerization by ultrasound, *Ultrasonics*, 26, 352 (1988).
- 14) E. Nakamura, Y. Imanishi and D. Machii, Sonochemical Initiation of Radical Chain Reactions. Hydrostannation and Hydroxystannation of C-C Multiple Bonds, *J. Org. Chem.*, 59, 8178 (1994).
- 15) T. Ando, T. Kimura, J.-M. Lévêque, J. P. Lorimer, J.-L. Luche and T. J. Mason, Sonochemical Reactions of Lead Tetracarboxylates with Styrene, *J. Org. Chem.*, 63, 9561 (1998).
- 16) T. Kimura, H. Harada, T. Ando, M. Fujita, J.-M. Lévêque and J.-L. Luche, The Role of Solvent Sonolysis in Sonochemical Reactions: The Case of Acetic Acid, *Chem. Commun.*, 1174 (2002).
- 17) J. Safari, S. H. Banitaba, S. D. Khalili, Ultrasound-promoted an efficient method for one-pot synthesis of 2-amino-4,6-diphenylnicotinonitriles in water: A rapid procedure without catalyst, *Ultrasonics Sonochem.*, 19, 1061 (2012).
- 18) M. Mohajerani, M. Mehrvar, F. Ein-Mozaffari, Recent Achievements in Combination of Ultrasonolysis and Other Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 8, R2 (2010); I. Hua, M. R. Hoffmann, Optimization of Ultrasonic Irradiation as an Advanced Oxidation Technology, *Environ. Sci. Technol.* 31, 2237 (1997).
- 19) M. Fujita, N. Komatsu, T. Kimura, Sono-bromination of Aromatic Compounds based on the Ultrasonic Advanced Oxidation Processes, *Ultrasonics Sonochem.*, submitted.
- 20) N. M. Navarro, T. Chave, P. Pochon, I. Bisel, S. I. Nikitenko, Effect of Ultrasonic Frequency on the Mechanism of Formic Acid Sonolysis, *J. Phys. Chem. B*, 115, 2024 (2011).
- 21) M. Fujita, N. Komatsu, T. Kimura, Sonochemical preparation of carbon spheres, *Ultrasonics Sonochem.*, 21, 943 (2014).

超音波を用いたラジカル重合によるポリマー合成の速度論

東北大学 大学院工学研究科 久保 正樹

1. はじめに

周波数 20kHz から数 MHz の超音波を溶液に照射すると、微小な気泡、すなわち超音波キャビテーションが発生する。超音波キャビテーションが圧壊する際、極めて短時間かつ局所的に、高温高圧場ならびに高せん断場が生じる。このことは、ソノケミストリーの分野では常識と言っても過言ではない。

高温高圧場においては、溶媒や溶質などの各種化学種の熱分解が進行し、ラジカルが生成する。溶媒が水の場合、ヒドロキシルラジカル(OH)および水素ラジカル(H)が生成する。ヒドロキシルラジカルは酸化力が強いため、水中に存在する有機物を酸化分解したり、菌体を殺傷したりすることができる。また、モノマーを含む溶液の場合、モノマー自身の熱分解によって、あるいは溶媒や溶液に含まれる各種化学種の熱分解によってラジカルが発生する。これらの発生したラジカルがラジカル重合反応における開始剤の役割を果たし、重合が進行してポリマーが生成する。

超音波を利用した化学反応プロセスにおいて、プロセスを設計・構築し、反応条件を最適化して効率的なプロセスとするためには、反応機構を明らかにし、反応速度を定量的に評価することが不可欠である。すなわち、プロセスにおける反応挙動を表現できる速度論の構築が重要である。反応速度に影響を与える因子は、一般に、温度、濃度、溶媒の種類などが挙げられるが、超音波を利用した化学反応プロセスでは、超音波に関係する因子、すなわち超音波強度、超音波周波数、溶媒の温度、密度、粘度、蒸気圧などがある。

本稿では、超音波を利用した化学反応プロセスの例として、ポリマー合成反応を取り上げ、超音波照射下におけるポリマー合成に関する速度論について述べる。

2. 超音波を利用したポリマーの合成

液相系におけるポリマーの合成には、塊状重合、溶液重合、乳化重合などがある。超音波を利用したポリマー合成の歴史は古く、1950年には Ostoroski と Stambauch[1]によって、ポリスチレンの乳化重合が行われている。超音波照射下では、数十ナノからサブミクロンサイズで比較的単分

Kinetics of Polymer Synthesis by Radical Polymerization using Ultrasonic Irradiation

Masaki Kubo (Department of Chemical Engineering, Tohoku University, Aoba 6-6-07, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan)

Tel: +81-22-795-7261, Fax: +81-22-795-7261, E-mail: m.kubo@tohoku.ac.jp

Key Word: polymerization / kinetics / polymer degradation / polydispersity / numerical simulation

Abstract: Poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) was synthesized using ultrasonic irradiation without chemical initiator in the mixed solvent of water and ethanol. The effect of the ultrasound intensity on the time course of the conversion to polymer, the number average molecular weight, and the polydispersity were investigated in order to synthesize a polymer with a low polydispersity (i.e., narrow molecular weight distribution). The conversion to polymer increased with time. The number average molecular weight increased during the early stage of the reaction and then gradually decreased with time. A higher ultrasonic intensity resulted in a faster polymerization rate and polymer degradation rate. The polydispersity decreased with time. This was because the degradation rate of a polymer with a higher molecular weight was faster than that with a lower molecular weight. When the ultrasonic irradiation was halted, the reactions stopped and the number average molecular weight and polydispersity did not change. According to the experimental results, a kinetic model for polymer synthesis under ultrasonic irradiation was constructed with considering both polymerization and polymer degradation. The kinetic model was in good agreement with the experimental results for the time courses of the conversion to polymer, the number average molecular weight, and the polydispersity for various conditions.

散なエマルションが得られることから、生成したポリマー粒子も比較的単分散である。乳化重合に関しては、1990年代、2000年代に多くの研究がなされているので、それらを参考にされたい。本稿では、塊状重合、溶液重合に焦点をあてる。

Kruus と Patraboy[2]は、モノマーとしてメタクリル酸メチル(MMA)を用い、モノマーのみの溶液に超音波を直接照射してPMMAの塊状重合を行った。そして、転化率の経時変化をもとに、モノマー消費速度に関する速度論モデルを提案した。このモデルでは、キャビテーションを反応物として取り扱っており、ポリマー濃度が低い場合、すなわち反応初期の場合には、重合反応はモノマー濃度の $3/2$ 乗、キャビテーション濃度（超音波強度）の $1/2$ 乗に比例するとした。

Priceら[3]は、メタクリル酸メチル(MMA)に超音波を照射してPMMAの塊状重合を行った。そして、反応初期の転化率の経時変化を基に、超音波照射下におけるポリマー合成速度論モデルを提案した。このモデルによって、超音波は開始剤と同様の働きを持つことが示唆され、初期の重合速度は超音波強度の $1/2$ 乗に比例することが示された。また、ラジカル捕捉剤の2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル(DPPH)を含む水溶液に超音波を照射して、DPPH残存濃度を分光光度計で測定する実験を行った[4]。DPPH残存濃度は超音波照射時間と共に減少した。このことから、超音波によってラジカルが生成されると考察している。同著者らは、コポリマーの合成も行っており、ポリスチレンとメタクリル酸メチル、ポリスチレンとメタクリル酸 *n*-ブチルが合成できることを示した[5]。

Kodaら[6, 7]は、スチレンに超音波を照射してポリマー合成を行い、超音波周波数の影響を検討した。そして、周波数が高いと数平均分子量が大きく、周波数が低いと分散度の低いポリマーが合成されることを示した。また、周波数が高すぎると気泡の生成圧壊が起こらなくなることから、周波数に最適値が存在することを示した。また、超音波強度の測定方法として、5,10,15,20-テトラキス(4-スルホフェニル)ポルフィリンの分解反応を応用した化学線量測定[7]が示された。

同著者らは、モノマーとしてスチレン、安定ラジカルとして2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル(TEMPO)を用い、超音波を照射してポリスチレンを合成した[8]。超音波を用いないリビングラジカル重合では、ポリマー鎖における成長末端のラジカルがTEMPO由来の安定ラジカルによって保護される。これによって停止反応を低下させ、通常のラジカル重合よりも分散度の低いポリマーが生成される利点を有するが、反応時間が長いという欠点もある。著者らはこの反応を超音波照射下で行い、超音波を用いた場合でも分散度が低い状態でリビングラジカル重合が起こることを確認した。さらに、超音波を用いた場合の方が熱による重合よりも成長反応速度が高いことを示した。

速度論モデルについてはKruus と Patraboy[2]およびPriceら[3]によって超音波による重合初速度の挙動が示されたのみで、反応後期における重合とポリマー分解の両反応を考慮してモデル化した研究は報告されていない。

3. 超音波照射下におけるラジカル重合の反応機構

これまでの研究において、超音波照射下におけるラジカル重合反応は、以下のような反応機構で進行すると考えられている。

超音波キャビテーションによる高温高圧場において、モノマーが熱分解しラジカルが発生する。これが開始剤となって重合が進行する[9]。



ここで、Mはモノマー、Rはラジカルを表す。 k_i は開始反応速度定数である。モノマーではなく、溶媒が熱分解してもラジカルが発生する。ラジカルの発生量は超音波強度に依存するため、キャ

ビテーションを C で表して、以下のように記述することもある。



成長反応は、通常のラジカル重合と同様にラジカルとモノマーが反応してポリマー鎖が伸長する反応であり、以下の式で表される。



ここで、 R_n は重合度 n のラジカル種、 k_p は重合反応速度定数である。

停止反応は、ラジカル 2 分子が結合してポリマー 1 分子を生成する再結合反応と、ラジカル同士が反応しラジカルのみが移動して互いに末端構造の異なるポリマー 2 分子となる不均化反応がある。



ここで、 k_{tc} は再結合反応速度定数、 k_{td} は不均化反応速度定数である。以上のように、超音波照射下におけるラジカル重合反応では、超音波キャビテーションを利用して重合を開始させることができる。その後の反応は、開始剤を用いたラジカル重合反応と同様に進行する。

ここで、生成したポリマーについて考える。超音波照射下では、超音波キャビテーションによって高せん断場が生じる。溶液中にポリマーが存在する場合、この高せん断場によってポリマー鎖に力が作用し、ポリマー鎖を分断する。すなわち、高せん断場によるポリマーの分解が進行する[10]。



分子量の高いポリマー、すなわち、鎖の長いポリマーほどせん断場の影響を受けやすいため、分子量の高いポリマーほど速く分解することになる。このため、超音波照射下では、分子量分布が比較的狭いポリマーを獲得できるという利点がある。

4. 超音波照射によるポリマーの合成と分子量の制御

以降では、超音波照射によるポリマー合成の一例として、我々の取り組みを紹介する。ポリ(メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル)(PHEMA)はソフトコンタクトレンズなどに使用される親水性ポリマーであり、生体適合性を有する生分解性ポリマーである。このポリマーは、通常、開始剤を用いたラジカル重合反応で合成される。

Fig.1 に、溶媒として 50 %(v/v)エタノール水溶液、モノマーとしてメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルを用い、濃度 0.4 mol/dm^3 のモノマー溶液 100 cm^3 に、反応温度 40°C で、周波数 20kHz 、超音波を種々の強度で照射してポリマー合成を行った結果を示す。超音波強度はカロリメトリー法[11]により測定した。ポリマーへの転化率、数平均分子量および分散度はゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定した。プロットは実験結果、ラインは後述する計算結果である。

ポリマー転化率は、超音波照射時間と共に増加した。本反応系では開始剤を用いていないため、超音波によってラジカルが生成し重合が進行するといえる。また、超音波強度が高いほどポリマー転化率は高かった。これは、超音波強度が高いほど超音波キャビテーション頻度が高く、ラジカル生成速度が高くなりラジカル濃度が高くなったためと考えられる。

数平均分子量は、反応初期に増加した後、減少した。通常のラジカル重合では、重合開始後すぐに数平均分子量は一定になり、減少することなくそのまま進行する。一方、超音波によるポリマー合成においては、数平均分子量の経時変化には極大値が存在した。これは、重合反応とポリマー分解反応の大小関係が変化するためと考えられる。反応の開始時においては系内のポリマー濃度が低く、重合反応速度の方がポリマー分解反応速度より高いが、反応が進行するとポリマー濃度が上昇してポリマー分解反応速度の方が高くなると考えられる。すなわち、反応初期の増加は重合反応が支配的なためであり、反応中期から後期の減少は生成ポリマーの分解反応が支配的なためと考えられる。超音波強度が高いほど、数平均分子量は低かった。これは、超音波強度が高いほど超音波キャビテーションの頻度が高くなり、せん断場が増加するためと考えられる。

分散度は、重量平均分子量を数平均分子量で除した値であり、分子量分布の指標の一つである。ラジカル重合反応では、分散度は、停止反応に不均化反応のみを考慮した場合は理論的に 2.0 になり、停止反応に再結合反応のみを考慮した場合は理論的に 1.5 になる [12]。実験結果を見ると、分散度は超音波照射時間と共に低下した。これは、せん断によるポリマー分解反応が進行しているためと考えられる。

せん断分解によって分散度が低下する理由については、次の Fig.2 における、種々の超音波照射時間における分子量分布を用いて説明する。超音波強度が高いほど分散度は低かった。これは、超音波強度が高いほど超音波キャビテーションの頻度が高く、せん断場が増加して分解反応が速く進行するためと考えられる。また、本実験で得られたポリマーの分散度は 1.5 を下回っている。よって、超音波による重合反応は、分散度の低いポリマーを合成することができる。

ここで、分子量分布の経時変化について検討することで、超音波照射下におけるポリマー分解機構について考える。超音波による分解反応では、熱分解とせん断分解が考えられる。分解反応が熱分解のみで進行する場合、分解反応は分子量によらずポリマー鎖の任意の箇所で行われるため、分子量分布は全体的に低分子量側にシフトする。それに対し、分解反応がせん断分解

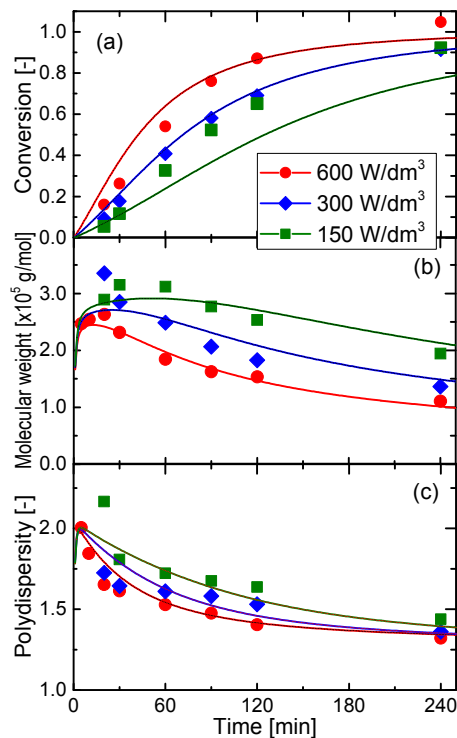


Fig.1 Time courses of conversion to polymer, number average molecular weight, and polydispersity.

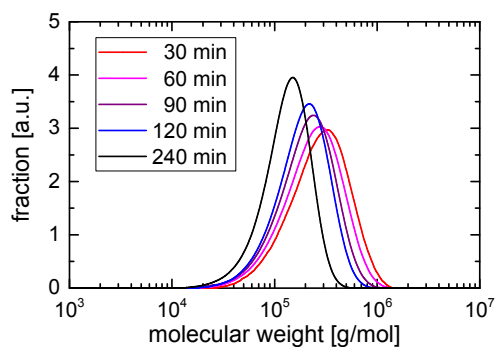


Fig.2 Molecular weight distribution for various irradiation time.

のみで進行する場合、分解反応は高分子量のポリマーほど起こり易いため、分子量分布は低分子量側のポリマーは変化せずに高分子量側のポリマーが減少する。

Fig.2 に、種々の超音波照射時間における分子量分布の実験結果をラインで示す。超音波照射時間が長いほど、分子量分布が全体的に低分子量側にシフトするのではなく、高分子量側のポリマーが減少した。よって、超音波によるポリマー分解反応は主としてせん断分解によって進行すると考えられる。

5. 反応中に超音波強度を変更するプロセス

超音波の特徴の一つに、制御性の高さが挙げられる。化学反応の場合、反応速度を途中で変更するためには、新たな化学種を添加する必要があり、重合反応を停止するためにはラジカルを捕捉する重合禁止剤を添加する必要がある。一方で、超音波照射によって重合を開始する超音波ポリマー合成プロセスでは、超音波照射条件を反応中に変更することによって、反応速度を自在に制御することが可能と期待される。そこで、超音波照射による反応の制御を志向し、反応の途中で超音波照射条件を変更することにより、生成ポリマーの分子量および分散度の制御を試みた。

Fig.3 に、超音波強度 600 W/dm^3 で反応を開始し、反応時間 30 分において超音波強度を変更した場合の結果を示す。超音波強度 600 W/dm^3 一定(●)の場合には、Fig.1 の結果と同じものである。プロットは実験結果であり、ラインで示す計算結果は後ほど説明する。

まず、ポリマー転化率について説明する。超音波強度一定(●)の場合、転化率は超音波照射時間に伴い速やかに増加した。一方、反応時間 30 分に超音波強度を 300 W/dm^3 (▲)に変更した場合、変更後の転化率は緩やかに増加した。強度を 150 W/dm^3 に変更した場合(▼)、さらに緩やかに増加した。これは、超音波強度が低いほどラジカル生成速度が低くなるためと考えられる。また、超音波照射を反応時間 30 分において停止した条件(◆)では、変更後、転化率は増加せず、概ね一定であった。これは、溶媒であるエタノールがラジカル捕捉能を有するため、以下の反応式で示すように、ポリマーラジカルと溶媒が反応することで重合反応が停止したと考えられる。



ここで、S は溶媒、 k_s は成長ラジカル捕捉反応の速度定数である。

次に、数平均分子量および分散度に及ぼす超音波強度変更の影響を示す。超音波強度一定(●)の場合、分子量は反応初期に増大し、その後速やかに減少した。分散度も同様の傾向を示した。反応時間 30 分に超音波強度を 300 W/dm^3 (▲)に変更した場合、変更後の分子量は緩やかに減少した。 150 W/dm^3 (▼)に変更した場合、分子量の低下はさらに抑制された。分散度は、強度を変更(▲, ▼)することにより、緩やかに減少するが、低い値のままであった。従って、反応の途中で強度を

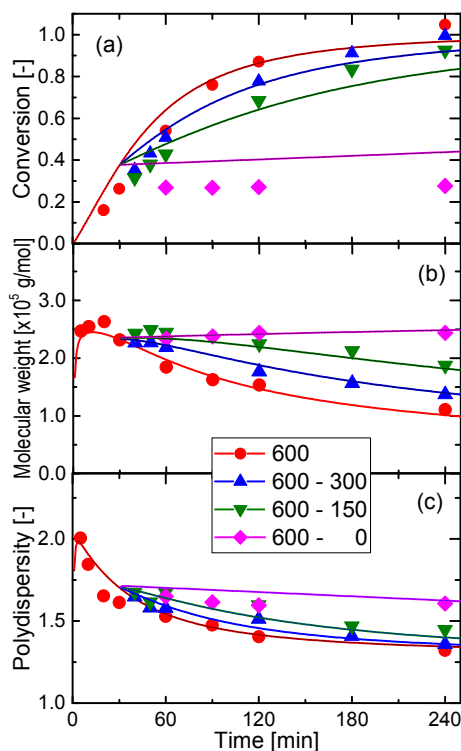


Fig.3 Time courses of conversion to polymer, number average molecular weight, and polydispersity with changing ultrasonic intensity at 30 minutes.

変更するプロセスにより、低分散度なままで分子量の制御が可能である。また、超音波を停止した条件(◆)では、停止後の分子量および分散度は変化していなかった。すなわち、ポリマーの重合反応も分解反応も起こらなかったといえる。

分散度が 1.5 を下回ったときの数平均分子量は、超音波強度一定の場合は反応時間 90 分で 163000 g/mol、300 W/dm³に変更した場合は反応時間 120 分で 177000 g/mol、150 W/dm³に変更した場合は反応時間 180 分で 213000 g/mol であった。これらの結果は、超音波強度を変更するプロセスによって、分散度を低く保ったまま分子量の高いポリマーを合成できることを示している。すなわち、分散度が低いままで分子量を制御することが可能といえる。

6. 超音波照射下におけるポリマー合成に関する速度論モデルの構築

以上の実験結果に基づき、超音波照射下におけるポリマー合成反応の速度論モデルを構築する。反応は、開始反応[式(1)]、生長反応[式(3)]、停止反応[式(4):再結合,式(5):不均化]、ポリマー分解反応[式(6)]からなる。停止反応では、超音波照射を停止した場合の実験結果に基づき、溶媒によるラジカル捕捉反応[式(7)]を考慮する。

ポリマー分解反応は、せん断による分解であることを考慮すると、確率としてはポリマー鎖の中央が最も高く、ポリマー鎖の中央から離れるほど確率は低くなる。ここでは、ポリマー分解反応はポリマー鎖の中央で分解が起こると仮定する[13]。なお、数値計算手法によって、ポリマー鎖の中央のみで分解が起こると仮定した場合と、確率分布を考慮した場合とで、結果が変わらないことが示されている。そこで、以下のように、ポリマーが分解すると、分子量（重合度）が半分のポリマーラジカルが 2 つ生成すると考える[14, 15]。



超音波によるポリマー分解反応速度はポリマーの分子量に依存する。ポリマーの分解がせん断流によって生じることを考えると、ポリマー分解反応速度はポリマー分子量の 2 乗に比例する[16]。ただし、重合度 $n=1$ のポリマー（すなわち、モノマー）はせん断分解しないとする。

超音波による気泡の生成圧壊には、ある一定値以上の超音波強度が必要である[17]。そこで、反応が起きるために必要な超音波強度 W には閾値 W_{\min} が存在し、閾値以上では反応速度は超音波強度 W の 1 次に比例する[18, 19]と仮定する。

以上の仮定を考慮すると、開始反応速度定数 k_i とポリマー分解反応速度定数 k_{d_n} は以下のように表わされる。

$$k_i = A_i W + B_i \quad (9)$$

$$k_{d_n} = (A_d W + B_d) \{MW(n-1)\}^2 \quad (10)$$

以上の反応式、速度定数に基づき、モノマー M、ラジカル R、ポリマー P についてそれぞれ物質収支式を取ると、式(11)~(14)が導かれる。

$$\frac{dM}{dt} = -k_i M - k_p M \sum_{m=1}^{\infty} R_m \quad (11)$$

$$\frac{dR_1}{dt} = k_i M - k_p M R_1 - (k_{tc} + k_{td}) R_1 \sum_{m=1}^{\infty} R_m + 2k_{d2} P_2 + k_{d3} P_3 - k_s R_1 \quad (12)$$

$$\frac{dR_n}{dt} = k_p M (R_{n-1} - R_n) - (k_{tc} + k_{td}) R_n \sum_{m=1}^{\infty} R_m + 2k_{d2n} P_{2n} \quad (n \geq 2) \quad (13)$$

$$+ k_{d2n+1} P_{2n+1} + k_{d2n-1} P_{2n-1} - k_s R_n$$

$$\frac{dP_n}{dt} = \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} \{R_n R_m\} + k_{td} R_n \sum_{m=1}^{\infty} R_m - k_{dn} P_n + k_s R_n \quad (14)$$

これらの微分方程式を数値積分すると、モノマー、ラジカル、ポリマーの濃度の経時変化が計算される。それらの濃度から、ポリマー転化率、数平均分子量、分散度を計算して、実験結果にフィッティングした。なお、フィッティングは、Figs. 1, 3, 4 の実験条件全てに対して同時に行った。

Fig. 1 の超音波強度一定の条件の結果を見る。ラインで示される計算結果は、超音波照射に伴い転化率が増加する傾向、数平均分子量と分散度が時間に伴い減少する傾向を表現することができている。また、超音波強度が高いほど、転化率は速く推移し、数平均分子量が低くなる傾向も表現することができている。

次に、Fig. 3 の、反応時間 30 分において超音波強度を変更したプロセスの結果を見る。計算結果は、変更後の超音波強度が低いほど転化率が緩やかに増加する傾向を表現している。また、超音波照射を停止すると、それ以降、転化率が増加せず、重合反応が進行しないという結果も表現することができている。また、変更後の超音波強度が低いほど、ポリマーのせん断分解が抑制されて高分子量のまま推移する傾向を表現できている。さらに、変更後の超音波強度が低いほど、分散度は緩やかに減少するものの、分散度 1.5 を下回る傾向を表現できている。そして、超音波照射を停止すると、数平均分子量および分散度がほぼ一定に推移する結果も表現できている。

Fig. 3 の結果では、超音波強度を変更する時刻は 30 分で固定し、強度を変更した。次に、超音波強度を変更する時刻を種々変化させた実験を行った。Fig. 4 に、超音波強度 600 W/dm³ で反応を開始し、反応時間 30 分、60 分、120 分において超音波強度を 150 W/dm³ に変更した場合の結果を示す。超音波強度 600 W/dm³ 一定(●)の場合は、Fig.1 の結果と同じものである。プロットは実験結果であり、ラインは計算結果である。

いずれの場合も、超音波強度一定の場合と比べて、超音波強度を変更した時間から、転化率は緩やかに増加した。これは、超音波強度を弱めるとラジカル生成速度が小さくなることで、ポリマー重合反応における開始反応速度が低下するためである。また、超音波強度を変更する時間が早いほど分子量は大きく、分散度は超音波強度を変更した後も低い値となった。従って、強度を変更する時間を調節することで分子量の制御が可能であるといえる。また、ラインで示す計算結果は、実験結果の傾向を概ね表現できている。以上のように、速度論モデルは実験結果と概ね一致していることから、本速度論モデルによって、分散度を低く保ったまま所望の分子量を獲得する超音波照射条件を決定することが可能である。

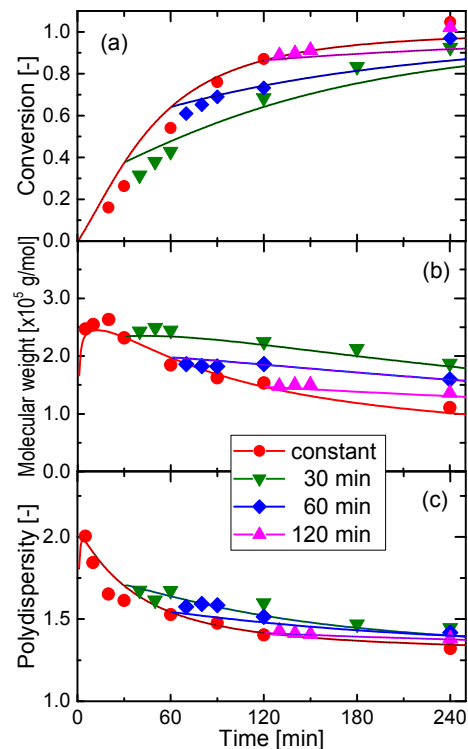


Fig.4 Time courses of conversion to polymer, number average molecular weight, and polydispersity with changing ultrasonic intensity at various reaction time.

7. おわりに

本稿では、超音波を利用したラジカル重合によるポリマー合成を取り上げ、超音波照射下におけるポリマー合成に関する反応速度論について述べた。

従来の多くの研究では、解析を簡単にするための仮定を設け、直線近似が可能な速度論モデルを構築している。例えば、超音波照射によるポリマー分解反応に関しては広範に研究が行われているものの、速度論モデルではポリマー分解速度は分子量の1次に比例すると仮定し、モーメント法を適用してモデル式を導出している。この方法では、平均分子量を計算することはできるが、分散度の計算はできない。また、せん断によるポリマーの分解を理論的に考えると、分子量の2次に比例すると考える方が妥当である。しかしながら、反応機構の妥当性よりもモデルの簡便さが優先されているのが現状である。

ポリマー分解プロセスでは、超音波の物理的作用に起因するポリマー分解反応が分子量に依存する。一方、ポリマー合成プロセスにおいては、化学的作用に基づく重合反応と物理的作用に基づくポリマー分解反応が同時に生じるため、反応機構は複雑になる。分散度を評価する場合には、簡単な速度論モデルでは追従できないため、本稿で示したように、微分方程式を連立して数値的に解くことが必要になる。

超音波を利用する化学反応プロセスを設計する際には反応速度の定量的な評価が必須であり、反応速度の精緻な評価を行う手法として速度論解析は有用なツールの一つになり得る。

References

- 1) A. S. Ostroski, R. B. Stambaugh, "Emulsion Polymerization with Ultrasonic Vibration", *J. Appl. Phys.*, 21, 478 (1950).
- 2) P. Kruus, T. J. Patraboy, "Initiation of Polymerization with Ultrasound in Methyl Methacrylate", *J. Phys. Chem.*, 89, 3379 (1985).
- 3) G. J. Price, D. J. Norris, P. J. West, "Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Ultrasound", *Macromol.*, 25, 6447 (1992).
- 4) G. J. Price, P. J. West, P. F. Smith, "Control of polymer structure using power ultrasound", *Ultrason. Sonochem.*, 1, S51 (1994).
- 5) G. J. Price, M. R. Daw, N. J. Newcombe, P. F. Smith, "Polymerization and copolymerization using high intensity ultrasound", *British Polymer J.*, 23, 63 (1990).
- 6) Y. Kojima, S. Koda, H. Nomura, "Effects of ultrasonic frequency on polymerization of styrene under sonication", *Ultrason. Sonochem.*, 8, 75 (2001).
- 7) Y. Kojima, S. Koda, H. Nomura, "Effects of Sample Volume and Frequency on Ultrasonic Power in Solutions on Sonication", *Japan J. Appl. Phys.*, 37, 2992 (1998).
- 8) Y. Kojima, S. Koda, H. Nomura, S. Kawaguchi, "Effect of sonication on nitroxide-controlled free radical polymerization on styrene", *Ultrason. Sonochem.*, 8, 81 (2001).
- 9) G. J. Price, L. Garland, J. Comina, M. Davis, D. J. Snell, P. J. West, "Investigation of radical intermediates in polymer sonochemistry", *Res. Chem. Intermed.*, 30 807 (2004).
- 10) N. Daraboina, G. Madras, "Kinetics of the ultrasonic degradation of poly (alkyl methacrylates)", *Ultrason. Sonochem.*, 16 273 (2009).
- 11) S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, "A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system", *Ultrason. Sonochem.*, 10, 149 (2003).
- 12) F. W. Billmeyer, "Textbook of polymer science", 2nd Ed, Wiley, New York, pp.280-310 (1971).

- 13) G. Madras, S. Kumar, S. Chattopadhyay, "Continuous distribution kinetics for ultrasonic degradation of polymers", *Polym. Degrad. Stab.*, 69, 73 (2000).
- 14) Y. Kodera, B. J. McCoy, "Distribution kinetics of radical mechanisms: Reversible polymer decomposition", *AIChE J.*, 43, 3205 (1997).
- 15) J. P. Mahalik, G. Madras, "Effect of Alkyl Group Substituents, Temperature, and Solvents on the Ultrasonic Degradation of Poly(n-alkyl acrylates)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 6572 (2005).
- 16) M. W. A. Kuijpers, P. D. Iedema, M. F. Kemmere, "The mechanism of cavitation-induced polymer scission; experimental and computational verification", *Polymer*, 45, 6461 (2004).
- 17) J. M. J. Paulusse, R. P. Sijbesma, "Ultrasound in Polymer Chemistry: Revival of an Established Technique", *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.*, 44, 5445 (2006).
- 18) J.P. Lorimer, T.J. Mason, T.C. Cuthbert, E.A. Brookfield, "Effect of ultrasound on the degradation of aqueous native dextran", *Ultrason. Sonochem.* 2, S55 (1995).
- 19) J. Li, S. Guo, X. Li, "Degradation kinetics of polystyrene and EPDM melts under ultrasonic irradiation", *Polym. Degrad. Stab.*, 89, 6 (2005).

多糖類ヒドロゲルでの超音波照射効果： ポリマー内水素結合の制御と超音波応答徐放薬剤への応用

長岡技術科学大学 大学院工学研究科 小林 高臣、野口 サララ

1. はじめに

セルロースやキチンをはじめとする多糖類はバイオポリマーであり、そのヒドロゲルは合成ヒドロゲルに比べて特徴があり、実用的な応用の観点では優れた生体適合性特性を示すため特に医療面分野で注目されている¹⁻⁴⁾。このような多糖類のヒドロゲルが関連した超音波利用に関する検討はあまりなされていないのが現状である。一般に、多糖類バイオポリマー溶液に高強度の超音波を照射するとヒドロキシラジカルによる酸化や、キャビティ圧壊時に発生する衝撃波によって、そのポリマー鎖が切断され分子量が低下することが知られている⁵⁻⁷⁾。一方で、微弱超音波の活用では、バイオマス多糖類の水溶液に低周波超音波を照射することで多糖類分子間の水素結合が切断され、超音波照射でそのポリマー水溶液の粘性を著しく減少できることが報告された⁸⁻¹⁰⁾。特に、微弱超音波では、高分子主鎖を分解することなく、多糖類側鎖のOH基等が形成する水素結合のみを切断することができ、超音波照射を止めるとまたその水素結合が再生する、いわゆる超音波刺激素材として作用することができる¹¹⁾。一方で多糖類からなるヒドロゲルにおいては、未だその報告例はなく、医療素材として興味あるヒドロゲルへの超音波効果を検討する意義は高い。また超音波と生体親和性のあるヒドロゲルによる機能化技術では、超音波駆動の薬剤放出剤としての応用の可能性はあり、超音波照射時のヒドロゲルの挙動と、その超音波強度や周波数効果について評価することが不可欠である。

本稿では生体親和性に優れるセルロースヒドロゲルや、多糖類ヒドロゲルの超音波照射時に起こる物性変化の計測と、超音波駆動薬剤放出ヒドロゲルの展開例を紹介する。

2. ポリマー水溶液の粘性と超音波効果

我々が超音波照射下のポリマー水溶液の粘性変化に着目したのは、ポリアクリル酸/アルミナスラリーのケースである¹²⁾。ポリアクリル酸水溶液中でのアルミナの分散性を向上させるために超音波照射下でアルミナの分散性を調べたところ、粘性が著しく低下しているように見えた。B型粘度計にてスラリー粘度を測定してみると、超音波照射直後に粘度が明らかに減少し、興味深いこと

Ultrasound Exposure Effect in Polysaccharide Hydrogels: Controlling Polymer Hydrogen Bonds and Application to Ultrasound Triggered Drug Release Medicines

Takaomi Kobayashi (Department of Science and Technology Innovation, Nagaoka University of Technology, 1603-1 Kamitomioka, Nagaoka 940-2188, Japan), Sarara Noguchi (Department of Energy and Environmental course at Nagaoka University of Technology)

Tel:+81-258-47-9326, Fax:+81-258-47-9300, E-mail:takaomi@nagaokaut.ac.jp

Key words: Polysaccharide hydrogels/Ultrasound triggered response/Drug release/ Hydrogen bond deformation

Abstract: This review describes action of a low power of ultrasound (US) on hydrogen bonding of polysaccharides in water medium, especially for biomass hydrogels, which constitute a group of polysaccharides having capability of holding large amounts of water in their three-dimensional networks. US acts as so-called stimulation material recovering with the de-formation of hydrogen bonds in water medium for polysaccharides when US was transduced in the medium. The US effects changes in the viscosity and the viscoelasticity of the hydrogels composed of konjac, agar and jelly. This US behavior is described in the point of views for application of a development in medical care materials by US triggered regenerative medicine by cellulosic or chitin hydrogel.

にその粘度は超音波を止めると、もとの値に戻っていた。その後、図1の化学構造式に示すようなポリビニルアルコール⁸⁾、ポリアクリル酸、イオン液体^{13,14)}、*N*-イソプロピルポリアクリルアミドやそのアクリル酸との共重合体¹⁴⁾やそのマイクロビーズヒドロゲル^{15,16)}などにおいても同様な現象が生じることが明らかとなった。多糖類ヒドロゲルである寒天やゼリーは、アガー(agar)やカラギーナン(carrageenan)の水溶液からそれぞれ調整されるが、これらについても同じような水溶液粘度の低減効果が超音波照射で観測できた⁸⁾。赤外吸収スペクトルの解析では多糖類のOH伸縮振動の3300cm⁻¹付近の変化より、溶媒和している水分子や多糖類同士の水素結合に超音波が影響していることが示された(図1)¹⁰⁾。多糖類の水溶液では、溶解する高分子濃度が高いと粘稠な溶液となるが、この状態のポリマーはお互いに物理的な絡まりか、OH基や水との水素結合により互に作用している。その水素結合は超音波の物理的ストレスにより切れてしまい、水溶液の粘性が低減するが、超音波照射を止めれば水素結合は再生し、再び粘稠な状態となる。

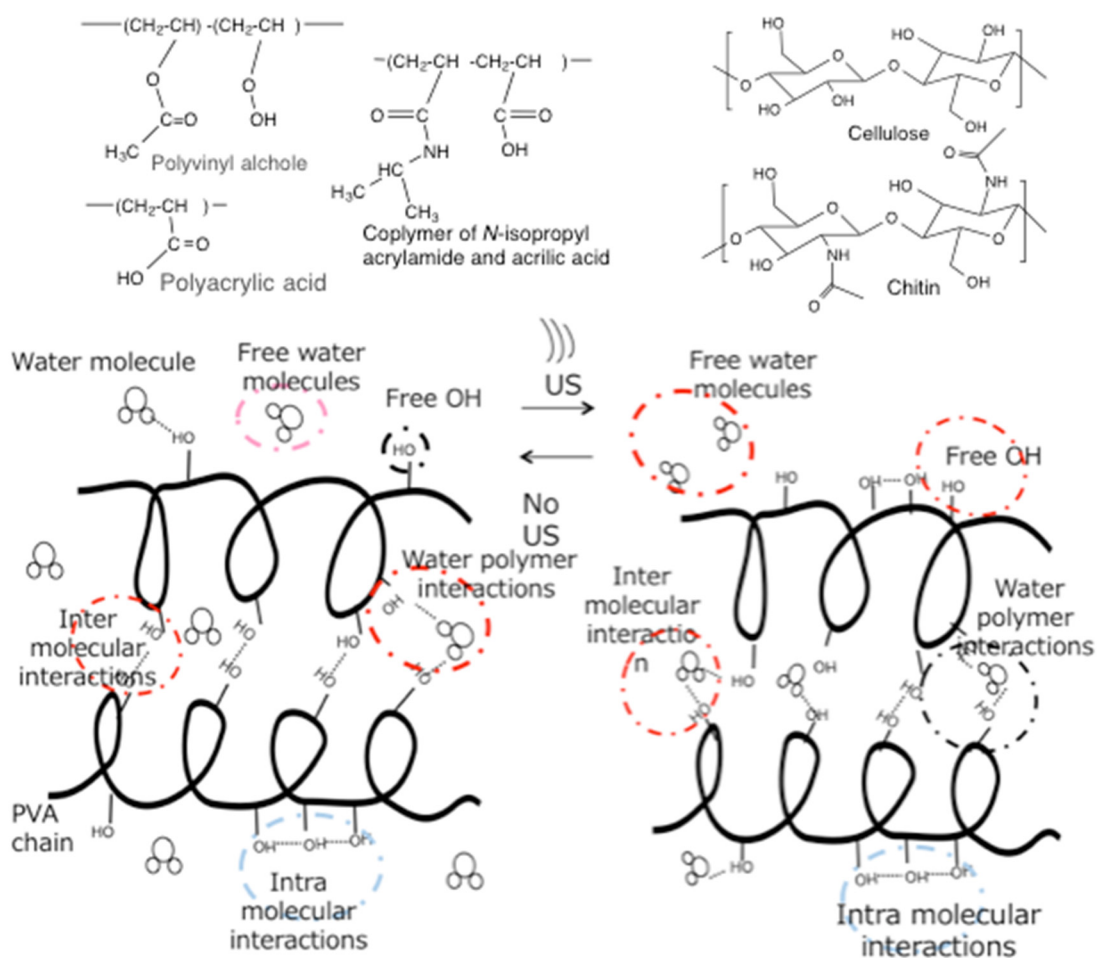


Fig.1 Schematic drawing of chemical structures of water soluble polymers responded to US and effect of US on hydrogen bondings of water and aqueous soluble polymers chains having OH groups.

3. 超音波照射バイオマスヒドロゲルの応答

類似の現象は多糖類水溶液に限らず多量な水を内包する多糖類のヒドロゲルについても観測できる。アガー、カラギーナンなどの一部の水溶性多糖類は低温では分子鎖の絡まりあいによってゲル化している寒天やこんにやくのようなヒドロゲルとすることができる。一方で、植物由来のセルロース等はセグメント同士の強い会合性のために、水や一般的な溶媒に溶解しない特性を持つ¹⁷⁾。しかしこのようなセルロースやキチンについても、特殊な溶媒に溶解でき、相転換を経ることで水を単位グラムあたり1-2リットルほど保持したヒドロゲルシートにすることができる

18) (図2)。ゲル化前のセルロース繊維はいずれも80%以上の結晶性を保持しているが、セルロースヒドロゲル内のセルロースはアモルファス状態で存在し、ゲル化により結晶性は消失し、これがしなやかで強靱なセルロースゲルの特性に反映していると考えられる。このような水素会合性のヒドロゲルに超音波を作用させるとどのようなようになるかは大変興味深い。

これまでの報告では、ポリマー溶液およびヒドロゲルに超音波を照射すると分解作用が生じることはよく知られている。分解の程度には、ポリマーの種類や、分子量、濃度、溶液量、溶媒の種類、並びに、温度などの超音波照射条件など多数の因子が影響する。一般に、20-100kHzの低周波数領域では、物理的・機械的作用による分解が優先的であり、100-500kHzの高周波数領域ではヒドロキシラジカルによる化学的作用による分解が支配的になるといわれている^{19, 20)}。これらの作用でポリマー分子量が低下するとヒドロゲルの機械的強度も結果として低下する。一方、

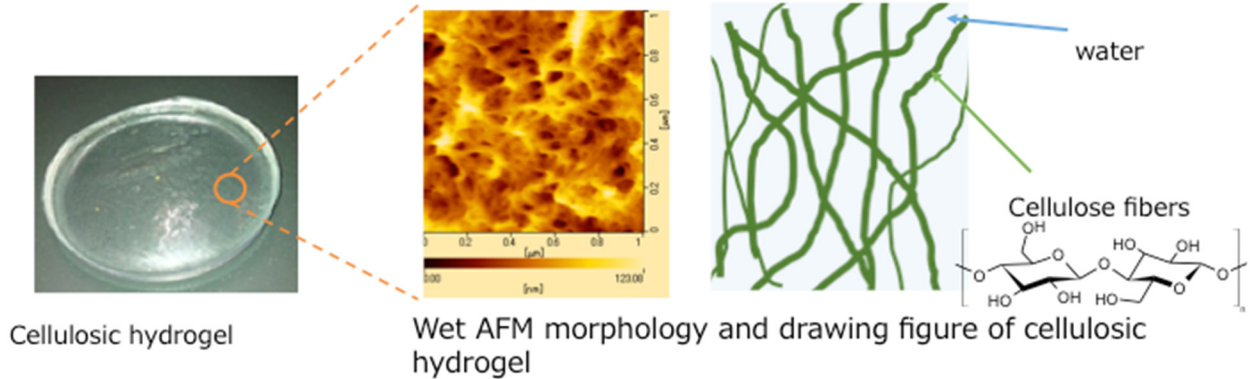


Fig. 2 Cellulosic hydrogel and their morphological picture for cellulosic fibers.

これまでにヒドロゲル体のセルロースの超音波分解に関する報告例はなく、特に微弱超音波をヒドロゲルに照射した場合は、ゲル媒体内の水素結合の制御が可能となる。図2に実験に使用したセルロースヒドロゲルを示す。このヒドロゲルは、綿100%の脱脂綿を0.5wt%となるようDMAc/LiCl系溶媒に溶解し、エタノール雰囲気下で相転換・凝固させ、蒸留水で残存する溶媒を洗浄して作製した^{1,2)}。このセルロースヒドロゲルに26の蒸留水中で、超音波出力75W一定、周波数43kHz、141kHz、500kHzの超音波を4時間照射したとき、43kHzでは、重量平均分子量は初期値 ($M_w=20.2 \times 10^5$) から約14%低下したにとどまったが、141と500kHzではそれぞれ約22%、約50%へと大幅に

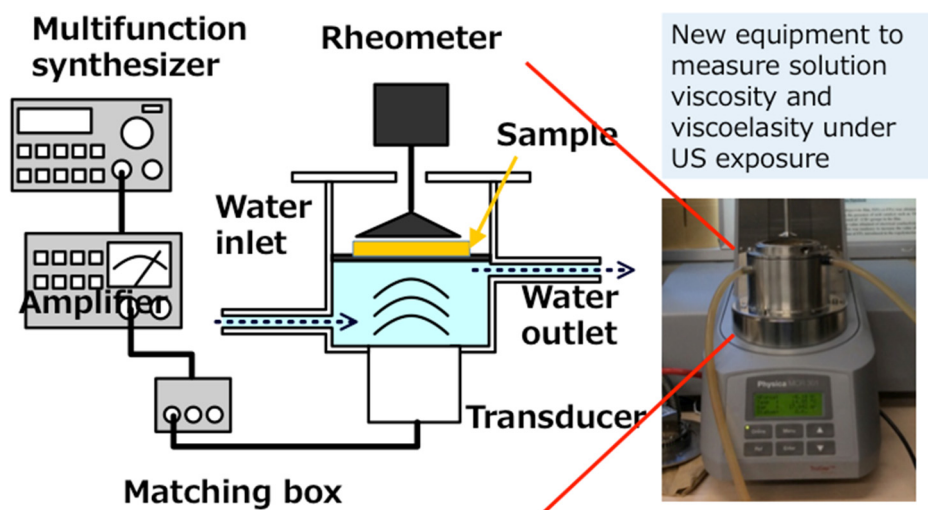


Fig. 3 Schematic illustration of experimental setup of viscoelastic sono-device for measuring the hydrogel moduli in the presence of US.

減少した。さらに、低周波の43kHzの10W-30W出力ではセルロースヒドロゲルの分子量変化は生じなかった²¹⁾。このような知見から以降は低周波超音波を低強度でヒドロゲルに照射することを検討した。

次に図3に示すような粘弾性装置に超音波浴槽を組み、超音波を照射しながらゲル粘弾性を計測することを試みた。固体-液体の双方の特性を併せ持つヒドロゲルの物性評価には粘弾性計測が一般的であるが、このようにレオメータを組み合わせた超音波場下の材料計測の例はまだない。ここで用いた浴槽付きレオメータ(Physica MCR 301, Anton Paar)は、超音波振動子(HEC-45242M)が浴槽底面についており、その水浴槽上部にヒドロゲルを置き、超音波を照射中にその粘弾性を計測することができる。超音波発信はマルチファンクションシンセサイザー、増幅器、マッチングボックスで制御し底面のトランスデューサーから水浴槽(86mm×65mm)に発振した超音波は、厚さ0.2mmのステンレス製のサンプル台を經由してヒドロゲル試料に照射できる。このとき水浴槽内に26℃の水を循環させて試料台および試料の温度を一定に保持している。

測定には試験的に食品用で市販される天然ヒドロゲルのこんにゃく、寒天、ならびにカラギーナンベースのゼリーを選択した。こんにゃくの主成分はグルコマンナンで、グルコースとマンノースが2:3-1:2の比率で重合した多糖類である。一方、天草から抽出された寒天はアガロースを主成分とし、一部アガロペクチンが混合している。またゼリーは主に(カプ)および(イオタ)カラギーナンの混合物によってゲル化している。いずれも物理的な絡み合いと分子間の水素結合によって形状を保持している。これらヒドロゲルを直径2.5cm、厚さ1cmに成形し、1%ひずみを1Hzの周波数で加えながら5秒ごとに動的粘弾性を測定した結果を図4(a)に示す。この時、2分間のインターバルのあと3分毎に出力30W、周波数23kHzの照射・停止を繰り返し、同時に、ゲル物性の貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' を計測した。ここで塗りつぶしのプロットが G' 、白抜きのプロットが G'' である。

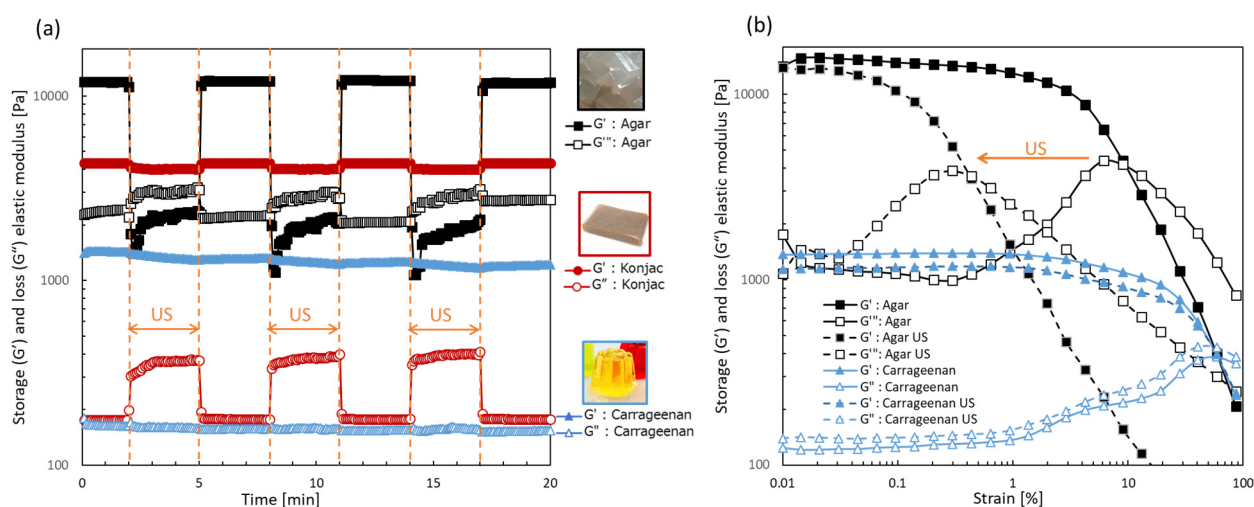


Fig. 4 Viscoelasticity change of biomass hydrogels made of agar, konjac and jelly without and with US cyclic exposure at constant strain of 1% (a). Relationship between elastic modulus and strain in 0.01-100% for the hydrogels for (b). The US condition were 23kHz US with 30W at 26℃.

G' 、 G'' の値の和は材料の変形に要する力で、ゲルのかたさを示す指標となる。寒天、こんにゃく、カラギーナンゼリーの順で G' と G'' が小さくなり、この順でゲルが柔らかくなっていることがわかる。超音波照射時では、寒天とこんにゃくについては直ちに G' が減少し、 G'' が増加する減少が観測できた。特に寒天の G' 値は12000[Pa]から約1400[Pa]へと顕著に超音波照射で低下した。次いで、3分後に超音波照射を停止すると、 G' と G'' ともに約5秒間で回復した。この超音

波処理操作を3回繰り返しても、同様の超音波応答性を示し、ヒドロゲルの可逆的弾性変化が示された。

次に出力30W、周波数23kHzの超音波を寒天とカラギーナンゼリーに5分間照射し、超音波照射を継続しながら、0.01%から100%の歪みをヒドロゲルに機械的に歪みをかけながら粘弾性を測定を行った(図4(b))。寒天に超音波を照射したもの(破線)は、照射していないもの(実線)と比較して、低ひずみ側では G' および G'' に大きな差はないが、ひずみが大きくなるにつれて G' の低下が著しくなった。一方、カラギーナンゼリーにおいてはひずみが大きくなって G' の低下は見られなかった。 G' の G'' に対する比から算出される損失正接 $\tan \delta$ もゲル物性を考察する上で重要な指標である。この値が1よりも小さい時にはひずみのエネルギーがゲルのネットワーク構造中に保存され、1より大きいときにはゲルのネットワーク構造が崩れてエネルギーが分散している状態を示している。カラギーナンゼリーではほぼ変化がなく、寒天では超音波を照射下においては $\tan \delta = 1$ となる点がより低ひずみ側で見られるようになり、超音波照射中はゲル内部構造が流動しやすくなっていることが示唆された。以上の結果より、超音波は一部のゲル状物質の G' を急激に減少させることができ、超音波照射をやめれば、可逆的もとの状態に戻ることができる。

4. 超音波刺激ドラッグデリバリーシステムへの展開

以上の実験結果より、超音波は多糖類ヒドロゲルの物性変化を誘発する刺激となる。そこで多糖類ヒドロゲルに薬剤を内包させ、蒸留水中で微弱超音波を照射しその徐放挙動を検討した²²⁾。薬剤内包多糖類ヒドロゲルの一例としては、キチンヒドロゲルにモデル薬剤の没食子酸(Gallic acid: GA)を担持させたゲルシートを用いた。GA内包キチン、セルロース、アガロース、カラギーナンヒドロゲルを蒸留水中で43 kHz、30 Wの超音波をpH 7、26 °Cにて照射した時の水中に放出したGA濃度の経時変化が図5(a)である²³⁾。

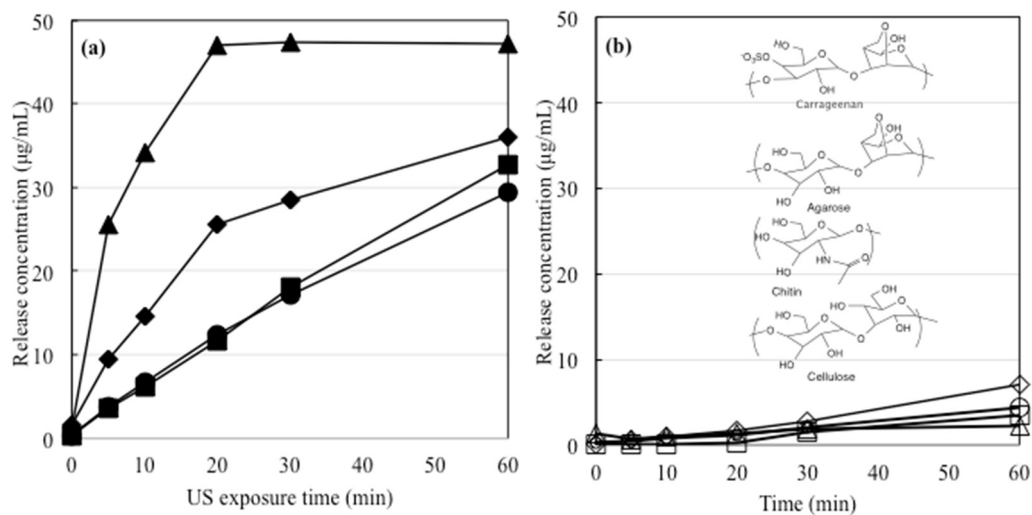


Fig. 5 Time change of gallic acid concentration observed in outer side of aqueous medium containing gallic acid hydrogels. Left (a) was result with US 43 kHz exposure at 30 w and left (b) was without US exposure [22].

超音波未照射では1時間経過してもほとんど薬剤が溶出しないのに対して(図5(b))、超音波照射時はGA放出量の増加が観測された。ヒドロゲルから放出したGA濃度はカラギーナン、アガロースヒドロゲルの順で高く、次いでセルロースとキチンヒドロゲルがほぼ同じ徐放性を示した。ここでカラギーナンヒドロゲルの場合は照射20分ほどで薬剤濃度はほぼ一定となるが、この時点で

カラギーナンヒドロゲルの形状は崩壊して、水溶液中に細かく分散した。アガロースゲルも60分後は超音波によるシート状ゲル担体の部分的な崩壊が観測された。したがって両者のヒドロゲルにおいてはヒドロゲルの崩壊が薬剤徐放性上昇の主な原因と考えられる。セルロースとキチンヒドロゲルの場合には時間変化とともに水中のGA濃度は時間とともに直線的に上昇しており、1時間照射後もヒドロゲルは分解せずに形状を維持した。同様な事例はミモザを担持したセルロースヒドロゲルでも報告されている²⁴⁾。ここでミモザは皮膚創傷に効果があるとされており、43kHzの超音波を5、10、20、30Wと変えてミモザ内包のセルロースヒドロゲルシートに照射したところ、図6に示すようにゲル外の水溶液のミモザ濃度は時間とともに直線的に増加しているため、創傷治療剤としての応用が期待できる。ここで徐放速度はこの勾配より30W出力で $0.15 \mu\text{g}/\text{min mL}$ と見積もれ、超音波非照射では $0.03 \mu\text{g}/\text{min mL}$ となることから約5倍程度の超音波徐放促進効果となる(図6)。超音波によるミモザ放出促進の原因を究明するため、ミモザ担持1%セルロースヒドロゲルに超音波(43kHz,30w)を1時間照射し、照射前後のFT-IRを測定し解析をおこなった。FT-IRスペクトルによると、薬剤放出前後で 3000cm^{-1} から 3700cm^{-1} に存在するピーク強度が減少した。このピークは様々な状態の水や多糖類、薬剤のO-H伸縮振動がオーバーラップしている領域であるため、ピークを成分ごとに分離して解析したところ、 3397cm^{-1} ピークトップ成分の吸収強度が薬剤放出前後で著著に減少した。このことからミモザ-セルロース間の水素結合が超音波で切断され薬剤放出を促進させたことが示唆された。また超音波がセルロース分子間の水素結合を切断することで、超音波照射時にセルロースゲルが軟化し薬剤徐放性を促進させたとも考えられる。以上のことから、強度に優れるセルロースやキチンヒドロゲルが優れたUS駆動の薬剤担体として使用可能であることが示された。

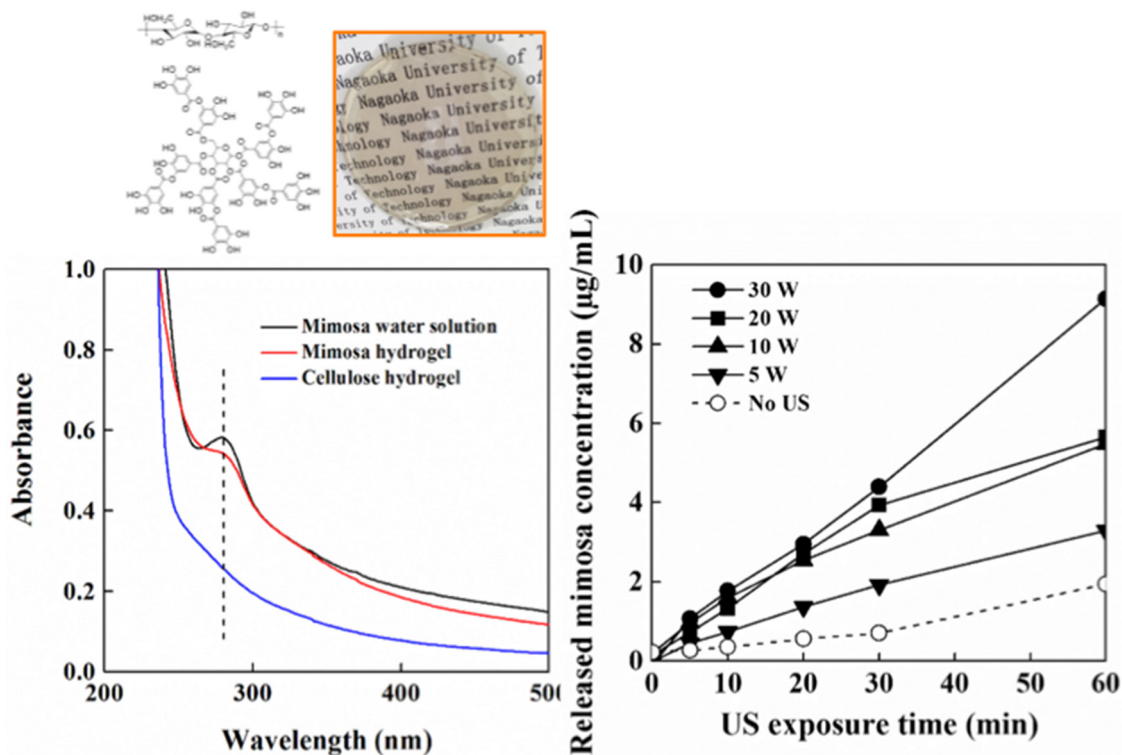


Fig. 6 UV-Vis spectra of mimosa water solution, the mimosa hydrogel and cellulose hydrogel having 1.8 mm thickness (left) and plots of US exposure time vs. released mimosa concentration in the aqueous solution (right). The US irradiation was carried out at different powers of 43 kHz for the mimosa hydrogel film, which was settled in US water bath.

このような薬剤放出剤は物送達システム(DDS)とよばれ、放出時間、量、治療部位等を選び

コントロールできるので薬剤作用を効果的に発現させる技術となる。薬剤放出制御のための外部刺激としては主に熱、光、pHなどが用いられているが²⁶⁻²⁸⁾、適切な条件の超音波は、被爆リスクがなく、無痛で、作用箇所を正確にコントロールできるためユニークな外部刺激として使用できる。しかしながら従来の超音波治療は低周波数、高強度の超音波が発する熱を利用するものが主流であった。熱に弱い腫瘍細胞を加温し死滅させる手法や²⁹⁾、リポソームマイクロカプセルに薬剤を封入し目的箇所溶解させる手法³⁰⁾などが提案されていたが、正常細胞まで加温され損傷するリスクや、温度を上げるには高出力が必要なため皮膚表面のやけど、キャビテーション圧壊に伴い発生する衝撃波が細胞を損傷するリスクが問題視されていた。

近年では、低強度の超音波でもDDSの刺激として活用できることが見いだされており、例えば超音波強度を制御してキャビテーションを圧壊させずに膨張・収縮を繰り返すように保つと、バブルの周囲に流速が発生するなどが報告されている³¹⁾。この流速はキャビテーション圧壊時よりかなり穏やかでありながら、薬剤封入リポソームカプセルの破壊や細胞膜の薬剤浸透を促進させることができる。また、音場を制御することで薬剤を患部に集積、薬剤と共有結合させたポリマーをヒドロキシラジカルで分解することで放出させるなど、多彩な手法が試みられている³²⁾。

本稿で紹介したセルロースやキチンヒドロゲルは自重の数十倍以上の大量の水分を内包しながら柔軟であるために生体細胞の環境に近く、繊維芽細胞の成長促進²⁵⁾やマウスを用いた生体適合性試験でも優れた効果³⁾が得られている。したがって細胞適合性や生体親和性に優れた薬剤担持ヒドロゲルは新しい超音波DDSの可能性として期待される(図7)。

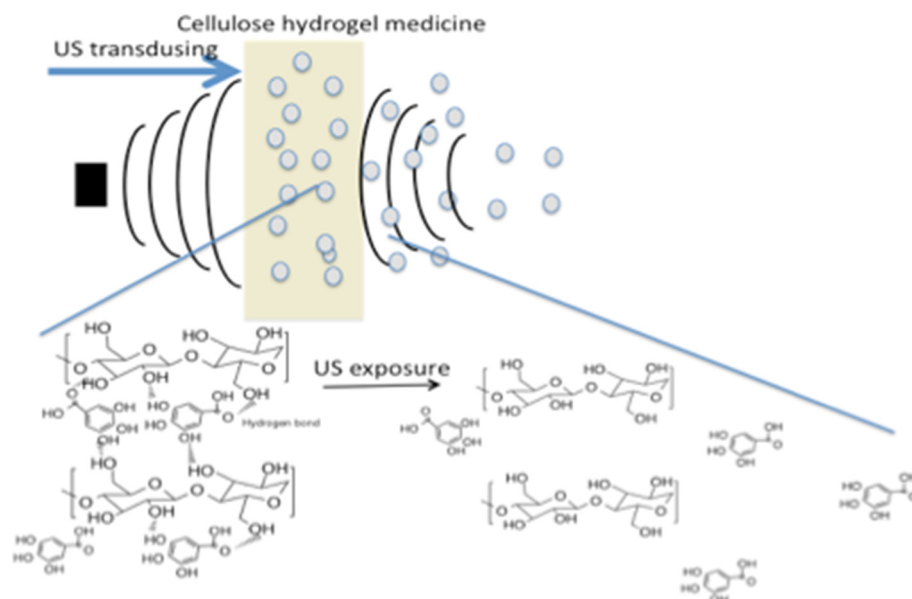


Fig. 7 Schematic draw of cellulose hydrogel GA medicine for the drug release from the matrix under US.

5. おわりに

持続可能材料であるバイオマスから得られる多糖類は大変に興味深い材料であり、超音波と組み合わせることでこれまでにない機能性を付与できる観点から魅力的な研究分野である。多糖類ヒドロゲルは種々の医療的な応用の観点から注目されている素材でもあり、特に実用的な応用面としては超音波応答医療材料への可能性を持っている。本稿では、超音波照射時のヒドロゲルの挙動解明について主に筆者らの取り組みを紹介したが、超音波応答的なヒドロゲルの軟化現象は、その報告は多くなく、まだまだ不明な点が多いため、今後の研究成果が待たれる分野である。本稿で紹介した、生体適合性多糖類ヒドロゲルを薬剤として活用する方法は超音波の新たな活用の可能性があり、今後、この分野の研究進展を期待したい。

References

- 1) T. Kobayashi, Fabrication of Cellulose Hydrogels and Characterization of Their Biocompatible Films, *Studies in Natural Products Chemistry*, Elsevier B.V. Amsterdam, Netherlands, Attaur Rahman(Eds.), Vol 45, Chapter 1, pp.1-15 (2015).
- 2) T. Kobayashi, K. Tovar-Carrillo, M. Tagaya, Bagasse sustainable polymers for cellulose hydrogel sheets showing tissue regeneration, *Handbook of Sustainable Polymers: Structure and Chemistry*, Chapter 19, 717-732, Edited by Vijay Kumar Thakur and Manju Kumari Thakur, Pan Stanford Publishing Pte Ltd (2016).
- 3) K. Nakasone, S. Ikematsu, T. Kobayashi, Biocompatibility Evaluation of Cellulose Hydrogel Film Regenerated from Sugarcane Bagasse Waste and its in Vivo Behavior in Mice, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 30-37(2016).
- 4) 大矢裕一、相羽誠一、進化する医療用バイオベースマテリアル、シーエムシー出版(2015).
- 5) H. Nomura, S. Ando, T. Matsuoka and S. Koda, Effect of Chain Structure and Molecular Weight on Ultrasonically Induced Birefringence in Polymer Solution, *J. Mol. Liq.* 103-104, 111-119 (2003).
- 6) 松岡 辰郎, 超音波を利用した高分子の分解・重合, *ファインケミカル*, 36, 33-38,(2007).
- 7) A. Gronroos, P. Pirkoren, J. Peikkine, Ultrasonic Depolymerization of Aqueous Polyvinyl Alcohol, *Ultrason. Sonochem.*, 8, 259-264, (2001).
- 8) J. A. Venegas-Sanchez, M. Tagaya, T. Kobayashi, Ultrasound Stimulus Inducing Change in Hydrogen Bonded Crosslinking of Aqueous Polyvinyl Alcohols, *Ultrason. Sonochem.*, 21, 295-309 (2014)
- 9) J. A. Venegas-Sanchez, M. Tagaya, T. Kobayashi, Ultrasound Effect Used as External Stimulus for Viscosity Change of Aqueous Carrageenans, *Ultrason. Sonochem.*, 20,1081-1091(2013).
- 10) J. A. Venegas-Sanchez, M. Tagaya, T. Kobayashi, Effect of Ultrasound on Changing Aqueous Viscosity of Several Water Soluble Polymers, *Polym. J.*, 45,1224-1233 (2013).
- 11) J. A. Venegas-Sanchez, T. Kusunoki, M. Yamamoto, T. Kobayashi, Sono-respond on Thermosensitive Polymer Microgels Based on Cross-linked Poly(*N*-isopropylacrylamide-co-acrylic acid), *Ultrason. Sonochem.*, 20, 1271-1275(2013).
- 12) N. L. Ngoc, T. Kobayashi, Ultrasound stimulus effect on hydrogen bonding in networked alumina and polyacrylic acid slurry, *Ultrason. Sonochem.*, 17, 186-192 (2010).
- 13) K. Li, S. Noguchi, T. Kobayashi, Ultrasound Responsive Behavior of Gelatinous Ionic Liquid-Poly(vinyl alcohol) Composites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 9915-9924 (2016).
- 14) 野口サララ, 小林高臣, イオン液体とそのポリマー複合体の超音波誘導変化、ケミカルエンジニアリング, 1, 47-52(2017).
- 15) H. Dongxia, T. Kobayashi, Sono-Responsive Volume Phase Transition Behavior of Crosslinked Poly(*N*-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) Microgel, *Chem. Lett.*,35,776-777 (2006).
- 16) 小林高臣, 超音波刺激応答性を持つポリマーナノサイズゲル, *超音波テクノ*, 19, 58-61(2007).
- 17) K. Nakasone, T. Kobayashi, Effect of Pre-treatment of Sugarcane Bagasse on the Cellulose Solution and Application for the Cellulose Hydrogel Films, *Polym. Adv. Technol.*, 27 973-980 (2016).
- 18) T. Kobayashi, K. Tovar-Carrillo, M. Tagaya, Biohydrogels Interpenetrated with Hydroxyethyl Cellulose and Wooden Pulp for Biocompatible Materials, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 4650-4659 (2014).
- 19) P. R. Gogate, A. L. Prajapat, Depolymerization Using Sonochemical Reactors: A critical review, *Ultrason. Sonochem.*, 27, 480-494(2015).
- 20) T. Minagawa, Y. Okamura, Y. Sigemasa, S. Minami, Y. Okamoto, Effects of Molecular Weight and Deacetylation Degree of Chitin/chitosan on Wound Healing, *Carbohydrate Polym.*, 67, 640-644(2007).
- 21) H. Jiang, T. Kobayashi, Ultrasound Effect on Cellulose Decomposition in Solution and Hydrogels, *Inter. J. Eng. Tech. Res.*, 7, 45-52 (2017).
- 22) T. Kobayashi, Cellulose Hydrogels; Fabrication, Properties, and Their Application to Biocompatible

- and Tissue Engineering, p297-314, *Hydrogels, Gels Horizons: From Science to Smart Materials*, Vijay Kumar Thakur and Manju Kumari Thakur (eds.) Springer Nature Singapore Pte Ltd. (2018).
- 23) H. Jiang, T. Kobayashi, Ultrasound Stimulated Release of Gallic Acid from Chitin Hydrogel Matrix, *Mater. Sci. Eng. C*, 75, 478–486 (2017).
- 24) H. Jiang, K. Tovar-Carrillo, T. Kobayashi, Ultrasound Release of Mimosa Medicine Included in Cellulose Hydrogel Films, *Ultrason. Sonochem.*, 32, 398–406 (2016).
- 25) K. Tovar-Carrillo, S. Sueyoshi Sugita, M. Tagaya, T. Kobayashi, Fibroblast Compatibility on Scaffold Hydrogels Prepared from Agave Tequilana Webber Bagasse for Tissue Regeneration, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 11607-11613 (2013).
- 26) M. Bikram, A. M. Gobin, R. E. Whitmire, J. L. West, Temperature-sensitive Hydrogels with SiO₂-Au Nanoshells for Controlled Drug Delivery, *J. Controlled Release*, 123, 219-227 (2007).
- 27) Z. Y. Zhang, P. Shum, M. Yates, P. B. Messersmith, D. H. Thompson, Formation of Fibrinogen-based Hydrogels Using Phototriggerable Dipalmitoyl Liposomes, *Bioconjugate Chem.*, 13, 640-646 (2002).
- 28) S. C. Chen, Y. C. Wu, F. L. Mi, Y. H. Lin, L. C. Yu, H. W. Shung, A Novel pH-sensitive Hydrogel Composed of Arboxymethyl Chitosan and Alginate Cross-linked by Genipin for Protein Drug Delivery, *J. Controlled Release*, 96, 285-300 (2004).
- 29) J. R. Tacker, R. U. Anderson, Delivery of Antitumor Drug to Bladder Cancer by Use of Phase Transition Liposomes and Hyperthermia, *J. Urology*, 127, 1211-1214 (1982).
- 30) P. E. Huber, J. W. Jenne, I. Simiantonakis, A New Noninvasive Approach in Breast Cancer Therapy Using Magnetic Resonance Imaging-guided Focused Ultrasound Surgery, *Cancer Res.*, 61, 8441-8447 (2001).
- 31) P. Marmottant, S. Hilgenfeldt, Controlled Vesicle Deformation and Lysis by Single Oscillating Bubbles, *Nature*, 423, 153–156 (2003).
- 32) W. A. Howard, A. Bayomi, et al. Sonolysis Promotes Indirect Co-C Bond Cleavage of Alkylcob(III) Alamin Bioconjugates, *Bioconjug Chem*, 8, 498-502 (1997).

相間移動触媒反応プロセスの強化のための超音波利用

東京工業大学 物質理工学院 松本 秀行

1. はじめに

互いに不溶または難溶な有機相と水相の間を移動できる両親媒性の触媒を用いる相間移動触媒反応は、水-非極性有機溶媒の二相系においてもイオン反応を促進させ、農薬、香料、染料、製薬などの中間体合成など多くの有機合成反応に用いられている¹⁾。液-液二相系において、低極性または非極性有機溶媒を有機相として用い、アルコール濃度や触媒濃度、そして水相の塩濃度を調整すると、有機相、水相のいずれにも不溶な第三相と呼ばれる中間層 (Fig.1) が形成されることが知られている。この第三相を用いた液-液-液系相間移動触媒反応プロセスにおいて、第三相中には触媒が濃縮されており、反応活性が高くなることから反応効率を高められることが注目されている。また、固体触媒に比べ反応性が持続すること、第三相を取り出すことで触媒の再利用が容易であることが利点として挙げられる。第三相を形成するために重要な要素として触媒の種類が挙げられるが、四級アンモニウム塩およびポリエチレングリコール (PEG) は、第三相が形成されやすいことが報告されている^{2,3)}。

筆者らの研究グループは、第三相を用いた相間移動触媒反応プロセスについて、反応活性の高い第三相の形成時間を短縮させる手法や有機相-第三相の二相間の物質移動を促進させる手法を検討している。有機相、水相のいずれにも不溶な第三相は、両連続エマルジョンと考えられており⁴⁾、有機相と水相が層状構造を形成することで第三相内での有機相と水相の界面積は大きく、反応性の向上につながると思われる。

そこで筆者らは、前述の第三相の形成時間の短縮手法や相間物質移動の促進手法の検討において、第三相の状態 (物性、相構造) の制御に着目し、これまで第三相の調製時におけるアルコール濃度や水相の塩濃度が第三相の状態 (体積、粘性など) および反応性に及ぼす影響を明らかにしている⁵⁾。さらに、第三相の構造変化による反応性向上手法として、代替エネルギー源の利用とそ

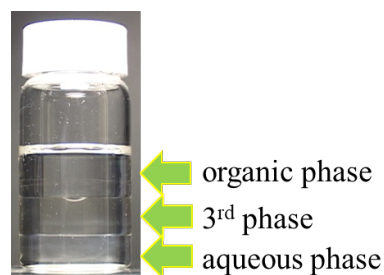


Fig.1 Phase transfer catalysis using a third phase

Utilization of ultrasound for intensification of phase transfer catalytic reaction process

Hideyuki Mastumoto (Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan)

Tel: +81-3-5734-2117, Fax: +81-3-5734-2117, E-mail: matsumoto.h.ae@m.titech.ac.jp

Key Word: ultrasound/ phase transfer catalysis/ process intensification

Abstract. In order to enhance the reaction performance for phase transfer catalytic reaction process, the author has investigated use of the triphase catalysis and utilization of alternative energy source and form as a method for enhancing the reactivity by changing the internal structure of the third phase. In the present paper, a method for use of ultrasound energy and effects on the behavior of the entire phase transfer catalysis process are mentioned. First, for synthesis of 4-benzyloxy-vanillin by using tetrabutylammonium bromide (TBAB) as the phase transfer catalyst, effects of shape of vessel for ultrasonic irradiation on the improvement of reactivity of the third phase are described. Next, it is mentioned that the timing of addition of a substance related to emulsion formation before and after ultrasonic irradiation influences the reactivity. Hence, it is demonstrated that spatiotemporal and intensive input of ultrasound energy by considering characteristics of the substance and reaction is significant to maximize the effect of ultrasonic irradiation in the catalytic reaction process using emulsion.

の形態も検討しており、本稿では、超音波のエネルギーの利用方式と、相間移動触媒反応プロセス全体の挙動に及ぼす影響について述べる。

2. 第三相を用いた相間移動触媒反応プロセスにおける超音波の利用方式の検討

2-1. 四級アンモニウム塩を用いた相間移動触媒反応プロセス実験

筆者らの研究グループは、相間移動触媒として臭化テトラブチルアンモニウム (TBAB) を用いた 4-ベンジルオキシバニリン合成プロセスを対象に超音波の利用方式を検討した。

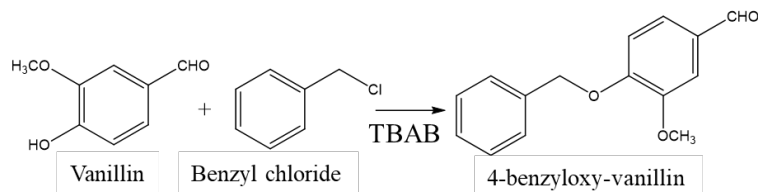


Fig.2 Synthesis of 4-benzyloxy-vanillin by alkylation of vanillin with benzyl chloride

TBAB を用いた 4-ベンジルオキシバニリン合成について、Dubey と Gogate が反応中に超音波の直接照射を適用することにより反応性が向上することを報告している⁶⁾。超音波照射によって（見かけの）活性化エネルギーを低下させることができると結論づけてはいるが、超音波の作用の詳細については十分に言及されていない。一方、先に述べたように、筆者らは外部からのエネルギー投入による第三相の状態（物性、相構造）の制御に着目することで、Fig.3 に示すように三相系反応溶液調製時における超音波の乳化作用の利用とその適用性を検討した。

そこで、容積 500 mL（内径：75 mm）の円筒型反応器内で、水酸化ナトリウム 0.05 mol、塩化ナトリウム 0.24 mol を含む水溶液 50 mL と、トルエン溶液 50 mL に TBAB 0.02 mol を加え、80°C の温度条件下で 30 分間攪拌を行うことで三相に分離した反応溶液を調製した。そして、ホーン型超音波ホモジナイザ（株式会社エスエムテー・UH-150）を用いて、60°C の温度条件下で調製した反応溶液に周波数 20 kHz の超音波を照射した。なお、照射時間は 10 秒とした。超音波照射後、反応溶液を反応温度である 80°C まで再加熱し、反応物であるバニリン 0.04 mol と塩化ベンジル 0.04 mol を添加することで、反応器内に設置された攪拌翼を回転させながら反応を開始させた。なお、攪拌翼の回転数は 200 rpm とし、反応中に有機相からサンプリングされた溶液の組成をガスクロマトグラフ (GC-FID) によって分析した。

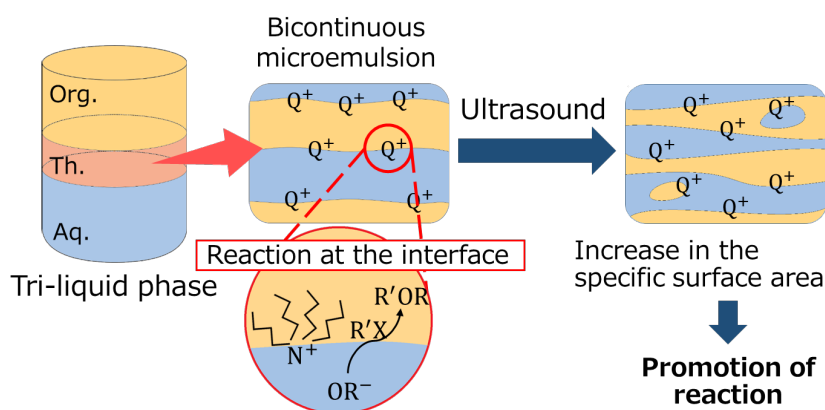


Fig.3 Effect of ultrasonic emulsification on reactivity of the third phase

2-2 超音波照射操作における容器の形状が反応性に及ぼす影響

反応プロセス実験結果の一例を Fig.4 に示す。塩化ベンジルの転化率 X_R の値に比べて、全体的

に 4-ベンジルオキシバニリンの収率 Y_P が低い挙動が見られ、第三相中に塩化ベンジルの一部や生成物が存在する可能性が考えられた。筆者らは、超音波照射が収率の改善に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、まず、超音波を照射する際の利用容器の形状が収率に与える影響を比較した。Fig. 5 に示すように、(a)円筒容器(反応に使用)、(b)三角フラスコ、(c)スクリー管とサイズ・形状の異なる 3 種類の容器を用いて、超音波照射操作を行った。超音波照射前後の液-液-液系反応溶液の様子を観察したところ、3 種類(a)~(c)すべての容器において照射後は相境界が不明瞭になる挙動が見られた(Fig.6)。

しかし、Fig.7 に示すように、超音波照射出力が 150W の場合、反応試験における収率の時間的変化に相違が見られた。反応溶液の調製時に超音波照射することで収率を向上させることができた。また、スクリー管を用いた場合、他の形状の容器に比べて、高い転化率と収率が得られた。さらに、4-ベンジルオキシバニリンへの選択

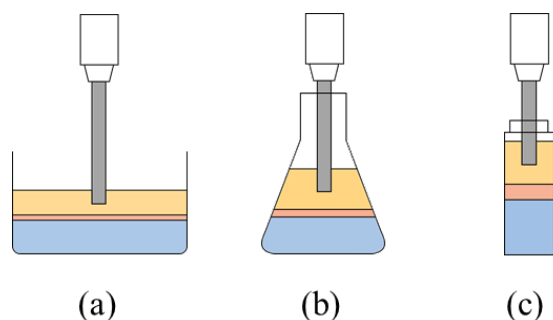


Fig.5 Three types of shape of vessel for ultrasonic irradiation: (a) cylindrical vessel, (b) erlenmeyer flask, (c) screw bottle

率についても、スクリー管を用いた場合に最も高い結果が得られた。円筒容器と比較して、三角フラスコやスクリー管は容器の内径が小さく、振動子先端(径:12 mm)より下方に発生する超音波が通過する第三相の体積が比較的大きいと考えると、振動子先端付近のエマルションの微細化と、キャビテーションバブルの圧壊による衝撃波やマイクロジェットによって引き起こされる容器内の対流が第三相の反応性向上の効果をもたらすという知見が得られた。

また、超音波照射の際の容器として最も超音波照射効果を引き出すことができるスクリー

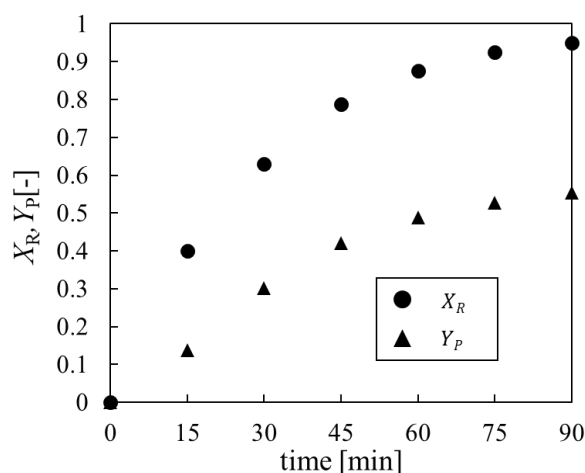


Fig.4 Time variation of conversion of benzyl chloride (X_R) and yield of 4-benzyloxy-vanillin (Y_P)

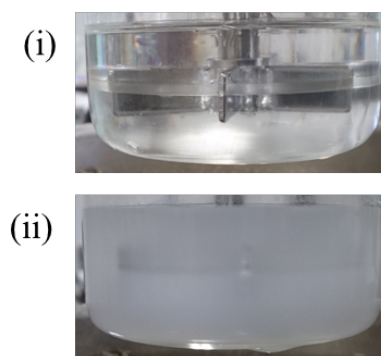


Fig.6 Appearance of solution: (i) before and (ii) after ultrasonic irradiation

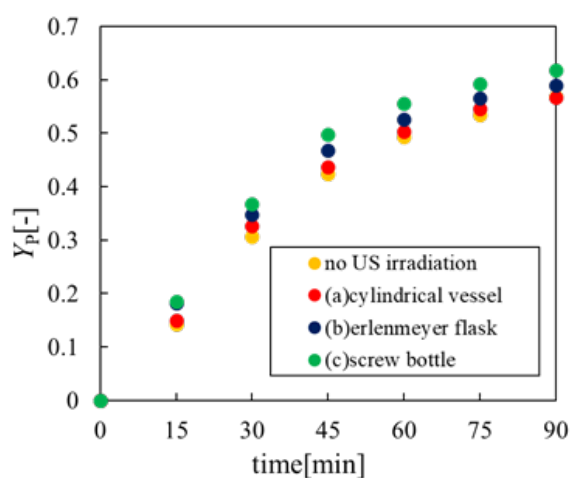


Fig.7 Effect of shape of vessel for ultrasonic irradiation on yield of 4-benzyloxy-vanillin

一管を用いた場合に、超音波出力（照射強度）が第三相の反応性の変化に及ぼす影響も検討した。超音波出力を 90 W、120 W、150 W と変化させた場合、超音波出力によって反応溶液全体の懸濁の度合いが異なることが目視によって観察された。超音波出力が 120 W、150 W の場合には溶液全体が白濁したのに対し、90 W の場合においては振動子の付近のみが白濁する挙動が見られた。しかし、反応試験においては、超音波出力を変化させても反応性（塩化ベンジルの転化率、4-ベンジルオキシバニリンの収率）の変化についてほとんど相違が見られなかった。つまり、超音波照射によって第三相の反応性を向上させるためには、キャビテーションバブルの圧壊による衝撃波やマイクロジェットによって引き起こされる容器内の対流よりも、振動子先端付近のエマルションの微細化の効果を最大限引き出せる装置構造（形状）にする必要があると考えられる。

2-3 超音波照射操作における反応物質の添加タイミングが反応性に及ぼす影響

前節で、相間移動触媒を用いた三相系反応プロセスの溶液調製操作において、超音波の乳化作用の利用が反応性向上に有効であることを述べたが、第三相の調製時におけるアルコール濃度や水相の塩濃度が第三相の状態（体積、粘性など）および反応性に及ぼすことも考慮すると、物質添加と超音波照射のタイミングによっても反応性を操作しようと思われた。本稿では、超音波照射時に反応物質であるバニリンの添加タイミングが第三相の反応性に及ぼす影響を検討した例を紹介する。

先に、超音波照射後にバニリンを添加する手法を適用した事例を紹介したが、第三相内においてバニリンと TBAB が錯体形成し反応に関与するメカニズムを考慮すると、超音波照射前に、バニリンを予め水相に溶解させてエマルション形成させる手法の方が反応性向上に効果的ではないかと思われた。バニリンの添加タイミングが超音波照射前後で異なる二つの場合について、反応試験の結果を Fig. 8 に示す。超音波照射前にバニリンを添加する手法を適用することで、転化率と収率が全体的に低下する挙動が見られた。超音波照射前にバニリンを添加することで、バニリンを添加しない場合 (Fig.6(i)) に比べて第三相の体積が増加している挙動が観察されたが、第三相の反応性低下の要因の一つとして、80°Cから 60°Cへの降温によるバニリンと TBAB の錯体の析出の影響が考えられた。

Fig. 9 に示すように、反応試験後の反応溶液の様子を比較したところ、超音波照射前にバニリンを添加する手法を適用した場合 (Fig.9(a)) は水相の色が黒く、バニリンと TBAB の錯体が多く存在すると思われ、さらに第三相との境界を判別するのが困難であった。一方、超音波照

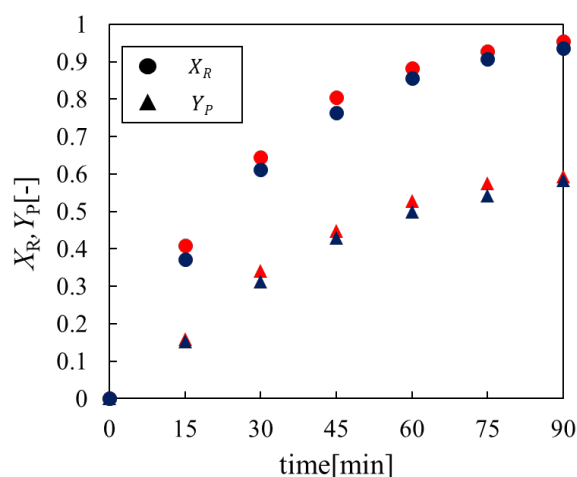


Fig.8 Influence of timing of addition of vanillin to conversion of benzyl chloride (X_R) and its selectivity to 4-benzyloxy-vanillin (Y_P) (red mark: after ultrasonic irradiation, blue mark: before ultrasonic irradiation)

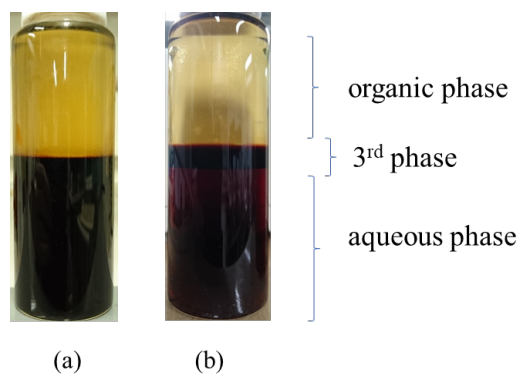


Fig.9 Comparison of appearance of solution after reaction, between two cases for addition of vanillin (a) before US irradiation, (b) after US irradiation

射後にバニリンを添加する手法を適用した場合 (Fig.9(b)) では水相の色が黒色でなく、濃い赤色になっており、また水相と第三相の境界が明確に見られたことから、TBAB が濃縮された第三相が形成されていると推察された。つまり、バニリンと TBAB の錯体の析出が安定かつ触媒活性の高い第三相の形成を阻害し、超音波照射効果も小さくなるという知見が得られた。

3. おわりに

本稿では、第三相を用いた相間移動触媒反応プロセスにおける超音波の利用方式の検討結果の一例として、超音波照射時の容器形状とエマルジョン形成に係る物質の添加タイミングが反応性向上に及ぼす影響について述べた。以前、筆者らの研究グループは、超音波を用いたスチレン懸濁重合プロセスについて、反応溶液の一部に超音波を照射し、反応器へフィードバックするシステムの適用による生成ポリマー粒子の平均粒子径の制御を提案している。Fig.10 に示すようなシステム⁷⁾の検討においても、超音波照射容器の形状や照射

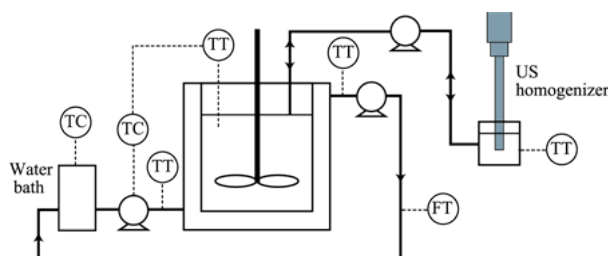


Fig.10 Schematic diagram of US irradiation system for batch polymerization process⁷⁾
(Copyright 2011, with the permission from Springer Nature)

とフィードバックのタイミングなどが生成粒子の性状 (粒子径、表面性状など) に顕著な影響を及ぼすという知見が得られている。このように、エマルジョンを用いた反応プロセスにおける超音波照射効果を最大限引き出すためには、物質・反応の特徴に合わせて音響エネルギーを時空間軸上で集中的に投入することが重要であり、相間移動触媒反応プロセスについても、電場のエネルギー⁵⁾、電磁放射のエネルギー、流れのエネルギーなどの組み合わせ利用も検討することで、反応プロセス全体の効率の飛躍的向上 (反応プロセスの強化) をもたらす超音波利用方式を見い出せることが期待される。また、超音波照射容器の形状や超音波照射タイミングなどの設計を効率的に行うためには、現有のプロセスシミュレーション技術や CFD シミュレーション技術とそれら利用手法のさらなる進化、新たな設計手法の創出が必要不可欠と思われる。

References

- 1) S. D. Naik and L. K. Doraiswamy, Phase transfer catalysis: chemistry and engineering, *AIChE J*, **44**, 612 (1998).
- 2) S. Baj and A. Siewniak, Synthesis of dialkyl peroxides in the presence of polyethylene glycol of its derivatives as phase-transfer catalysts, *Appl. Catal. A Gen.*, **321**, 175 (2007).
- 3) S. Baj and A. Siewniak, Tri-liquid system in the synthesis of dialkyl peroxides using tetraalkylammonium salts as phase-transfer catalysts, *Appl. Catal. A Gen.*, **385**, 208 (2010).
- 4) V. Nardello-Rataj *et al.*, Oxidation in three-liquid-phase microemulsion systems using “balanced catalytic surfactants”, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14914 (2008).
- 5) 松本秀行, 梶内円香, 寺西幸子, 黒田千秋, ポリエチレングリコールを用いた相分離型反応プロセスにおける交流電界操作の影響解析, *化学工学論文集*, **37**, 140 (2011).
- 6) S. M. Dubey and P. R. Gogate, Ultrasound assisted synthesis of 4-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde by selective o-alkylation of vanillin with benzyl chloride in the presence of tetrabutylammonium bromide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 7979 (2014).

- 7) H. Matsumoto *et al.*, Adaptation of trend analysis method to various modes of temperature operation for suspension polymerization using ultrasound, *Lecture Notes in Computer Science*, **6883**, 405 (2011)