

比較対象としての超音波法

東北大學 金属材料研究所
附属研究施設関西センター

水越 克彰

放射線による触媒などの機能性ナノ材料創製



日時:2012年10月15日(月) 13:00~17:00
場所:大阪大学 吹田キャンパス 銀杏会館3階C会議室

超音波反応場とは？

超音波：人間の可聴領域よりも高い周波数の音

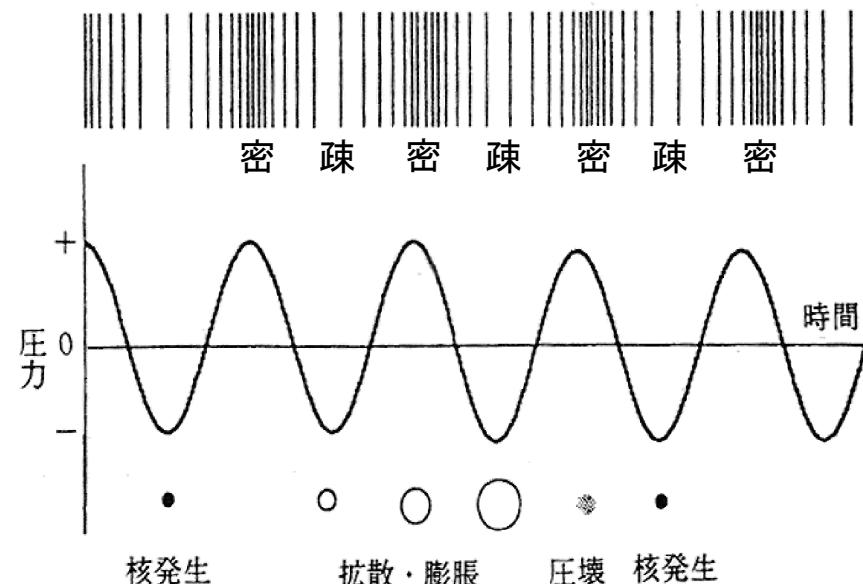
超音波

高周波数 → 非破壊的(検査、医療)

低周波数 → 破壊的(様々な工業的用途、**キャビテーション**)

キャビテーション現象

超音波 → 粗密が媒体中を周期的に伝播



出力が十分に高ければ、微小な泡が生成

断熱的に内崩
(エネルギーが一点に集中)

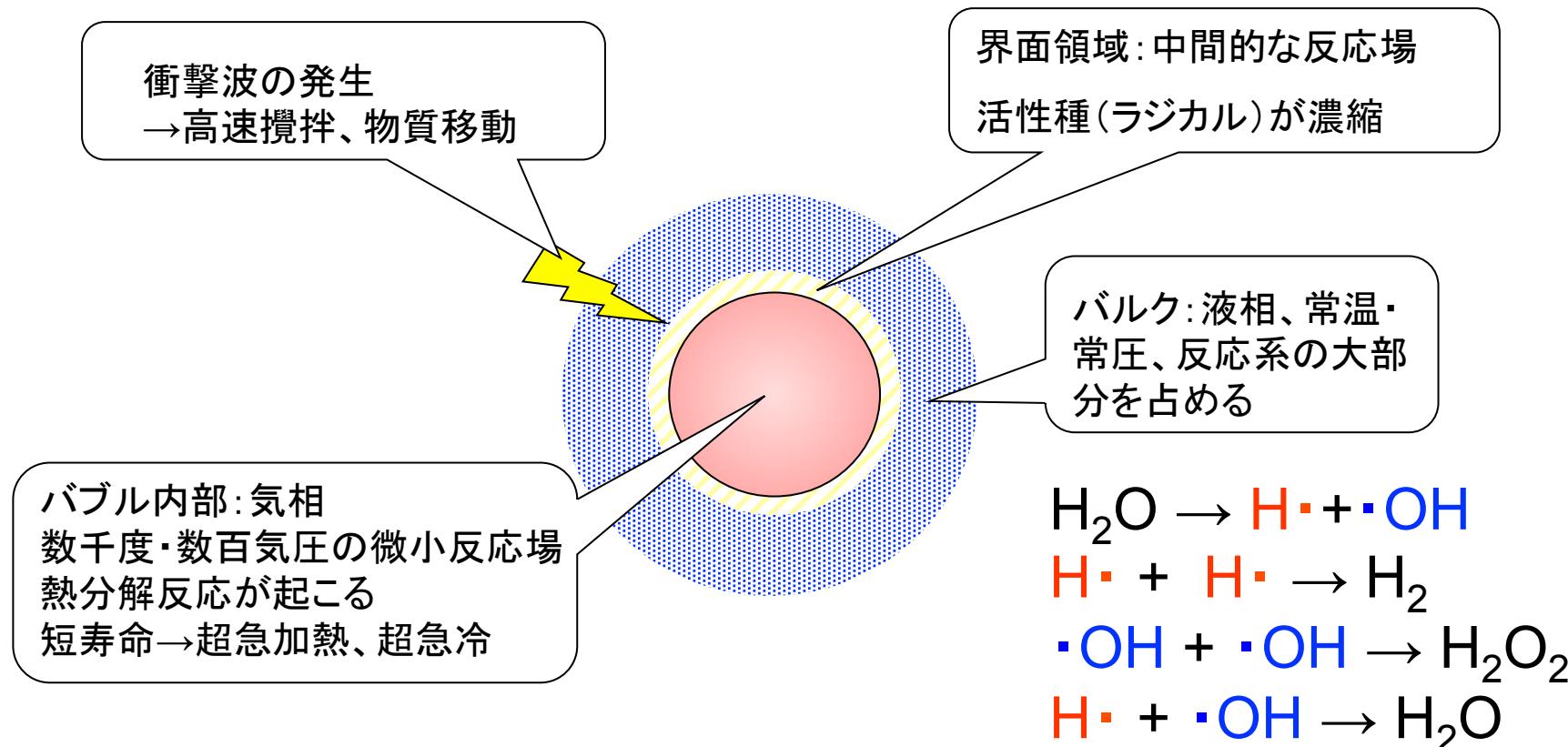
微小反応場が発生

- ・サイズ:マイクロメーターオーダー
- ・寿命:マイクロ秒オーダー
- ・最高温度:**数千度(実測値)**

ソノケミストリーとは 超音波を用いる化学(反応)

音波の波長 >> 分子の大きさ

超音波は反応物質に直接作用せず、**キャビテーション現象**を介して、反応に必要なエネルギーに変換される





超音波照射装置



照射の様子

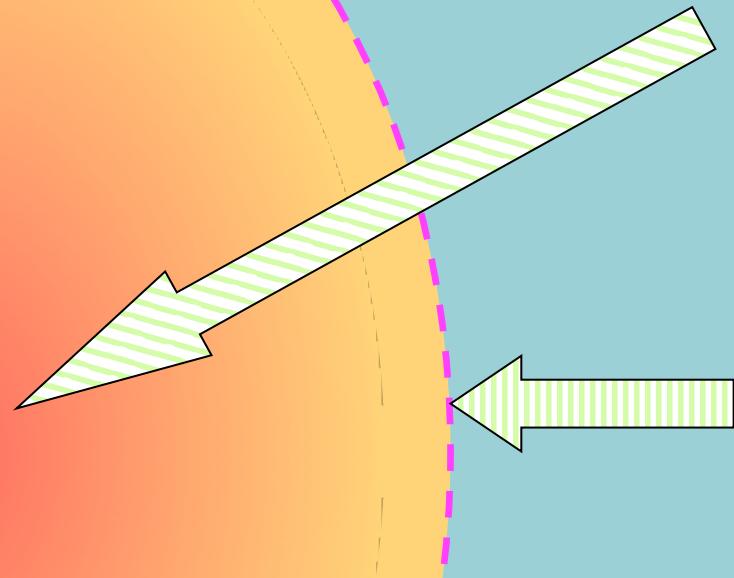
微視的・瞬間的には高温 しかし巨視的・定常的には 常温 → 安全

シンプルな装置で高温加熱・加圧・超急冷が可能 → 簡単

グリーンケミストリーの観点からも有望な反応系

気相

液相



超音波反応場の温度

$$T_{fin} = \frac{T_{in} P_{fin} (\gamma - 1)}{P_{in}}$$

γ : 比熱比

$$\gamma(\text{Ar}) = 1.67$$

$$\gamma(\text{Air}) = 1.40$$

蒸気圧の高い物質

高温のバブル内部で効率的に分解
→ 完全に無機化される

界面活性の高い物質

バブル内部に準ずる温度の界面に蓄積
され熱分解あるいはラジカル反応
例) 界面活性剤

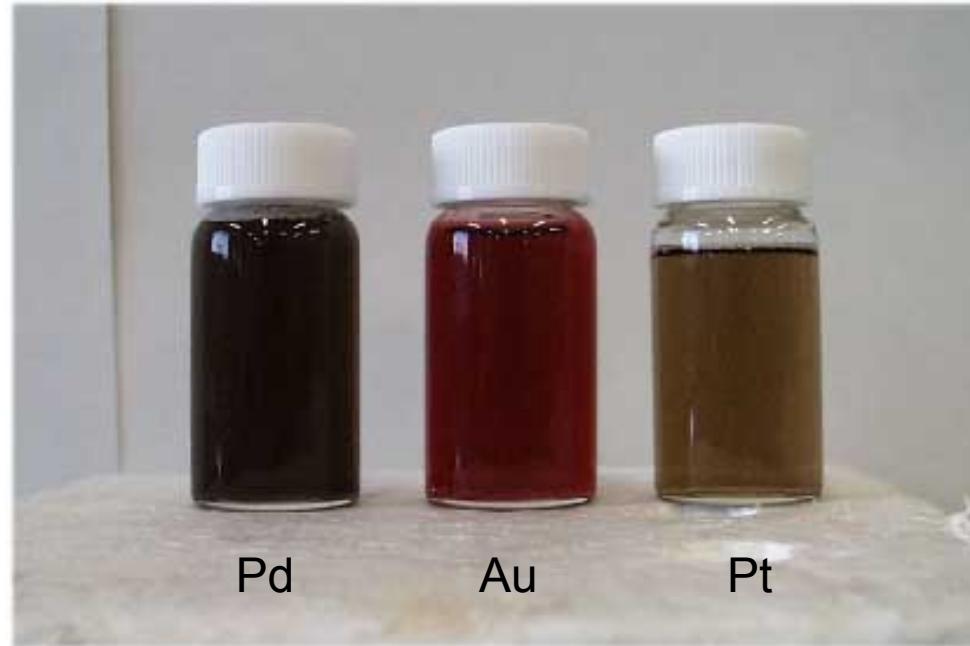
界面活性の低い物質

常温のバルク溶液内でラジカル反応

ナノ粒子調製に応用

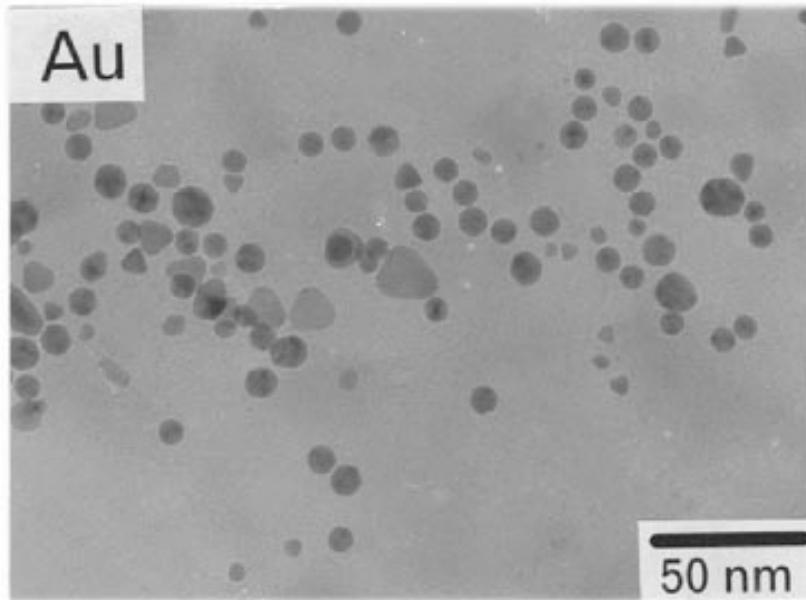


単元貴金属ナノ粒子の調製

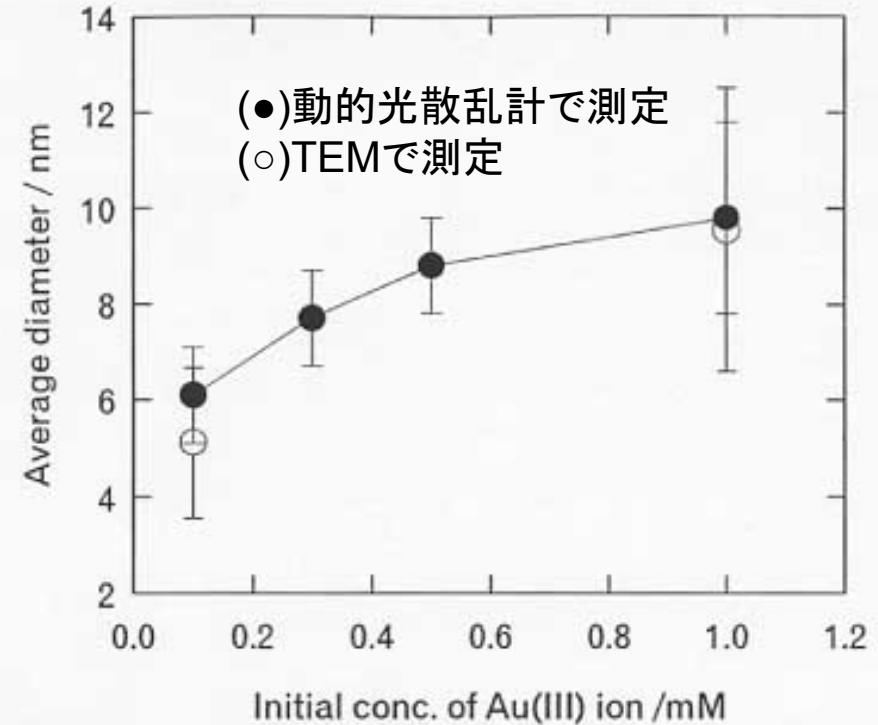


- 数ヶ月以上凝集せず**安定**
- 水溶液中で調製
- 還元剤の添加不要
- 反応時間は数分から1時間程度
- 生成速度を制御可能
- 生成物の粒径制御が可能

金ナノ粒子



超音波還元法で得られた金ナノ粒子



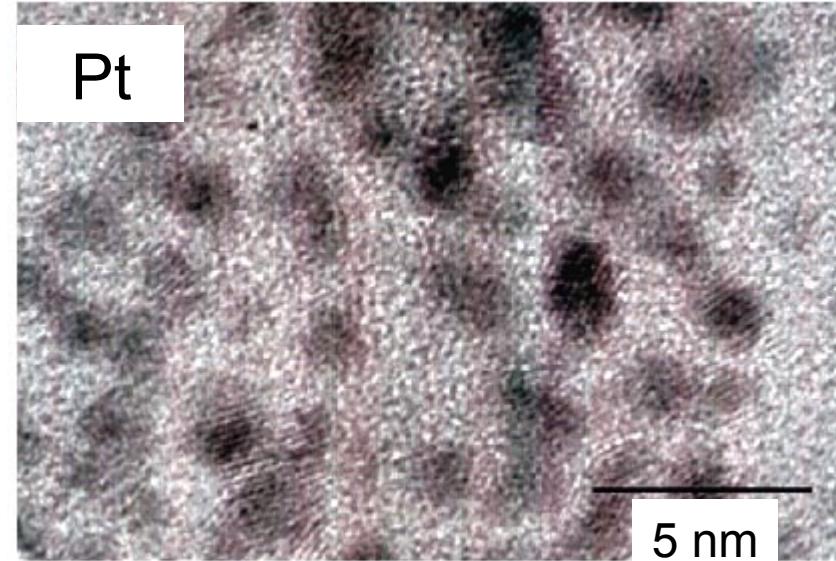
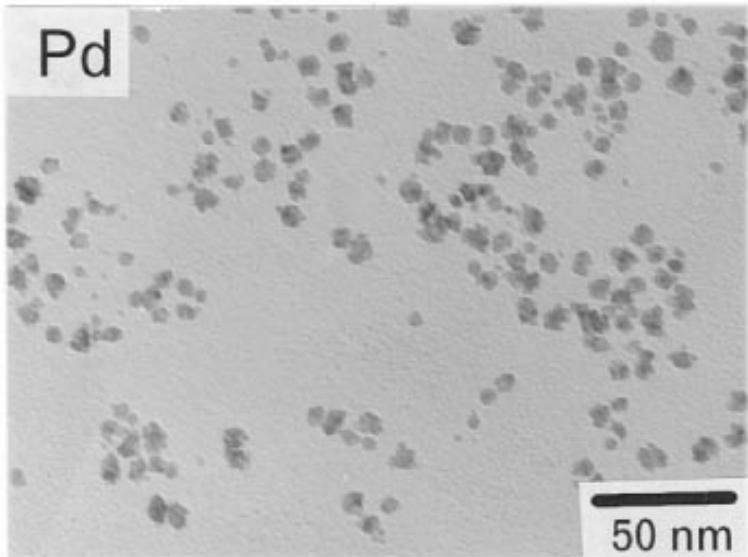
金ナノ粒子の平均粒径の金(Ⅲ)イオン
初期濃度に対する依存性

粒径の制御が可能

Radiation Research, 146(1996), 333-338.

パラジウムナノ粒子

白金ナノ粒子



- 炭素侵入型パラジウムカーバイド
 PdCx が生成
- 固溶される炭素量は添加剤の選択
によって制御可能

The Journal of Physical Chemistry B, 101(1997), 5470-5472.

Langmuir, 15(1999), 2733-2737.

反応機構の検討1

有機化合物添加による金イオン還元速度の変化

Additive	Concentration (mM)	Irradiation atmosphere			
		Argon		Air	
		Rate ($\mu M min^{-1}$)	State	Rate ($\mu M min^{-1}$)	State
PEG 40	0.4 ^a	100	colloid ^b	33	colloid
Tween 20	2.5 ^a	83	colloid	40	colloid/ppt ^c
SDS	0.2	38	ppt ^d		
SDS	1	62	colloid/ppt		
SDS	8 ^a	83	colloid	38	colloid/ppt
PVP	0.25	100	colloid/ppt	17	colloid/ppt
Ethylene glycol	10	8.9	ppt	7.9	ppt
Methanol	10	11.0	ppt		
Ethanol	10	24.3	ppt		
Butanol	10	59.6	ppt		
Hexanol	10	60.4	ppt		
2-Propanol	5	70.0	ppt		
2-Propanol	10	86.0	ppt	49.4	ppt
2-Propanol	30	118	ppt		
2-Propanol	50	133	ppt		
Acetone	10	73.1	ppt		
2-Butanone	10	123	ppt		
3-Pentanone	10	133	ppt		
None	—	3	ppt	0	

^aCritical micelle concentration of each surfactant.

^bColloid: stable for more than several months.

^cColloid/ppt: precipitate after a few weeks.

^dppt: precipitate after 1 day.

Radiation Research, 146(1996), 333-338.

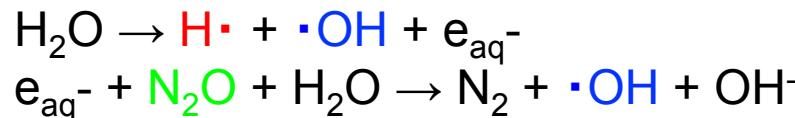
- 1 有機化合物の疎水性が高いほど
 2 有機化合物の濃度が高いほど
 3 有機物を含まない系では還元は進まない
- } 有機物が還元種の前駆体

反応機構の検討2

ガンマ線との比較

水溶液系での反応は類似

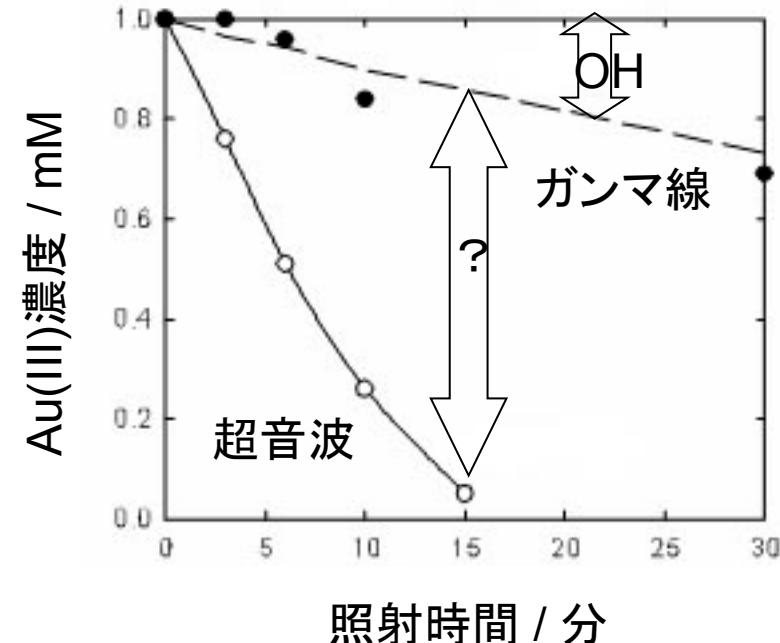
ガンマ線



超音波



1 mM NaAuCl₄、8 mM SDS



ヒドロキシラジカル発生速度で規格化し、金イオンの還元速度を比較

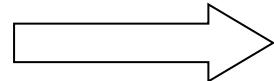
還元速度に大きな差

↓
別経路でも還元種が発生

Radiation Research, 146(1996), 333-338.

Langmuir, 15(1999), 2733-2737

貴金属イオンの還元速度
界面活性剤の超音波分解生成物の発生速度 }
(CO、CO₂等)



有機化合物の熱分解によっても還元剤が発生

Ultrasonics Sonochemistry, 8(2001), 1-6.

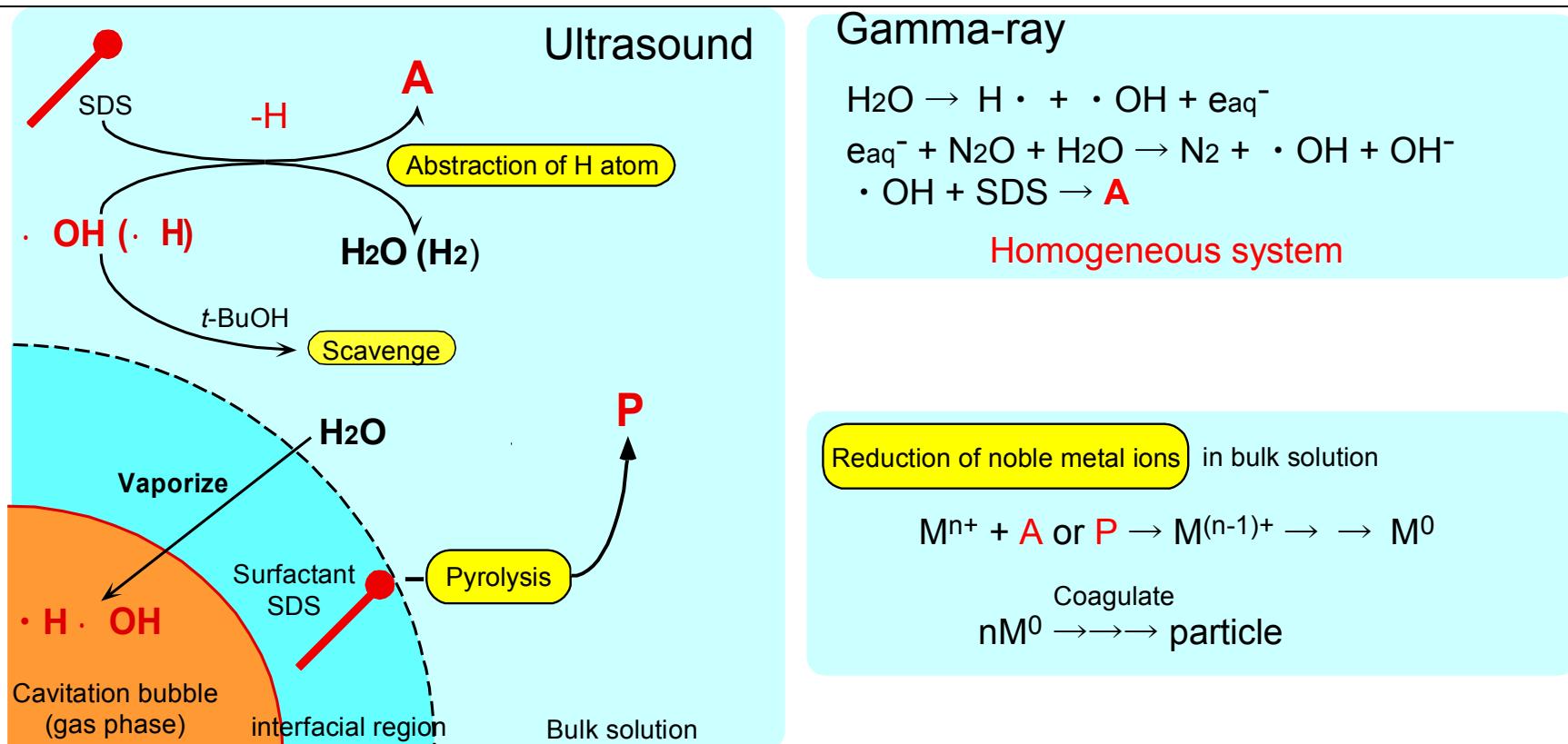


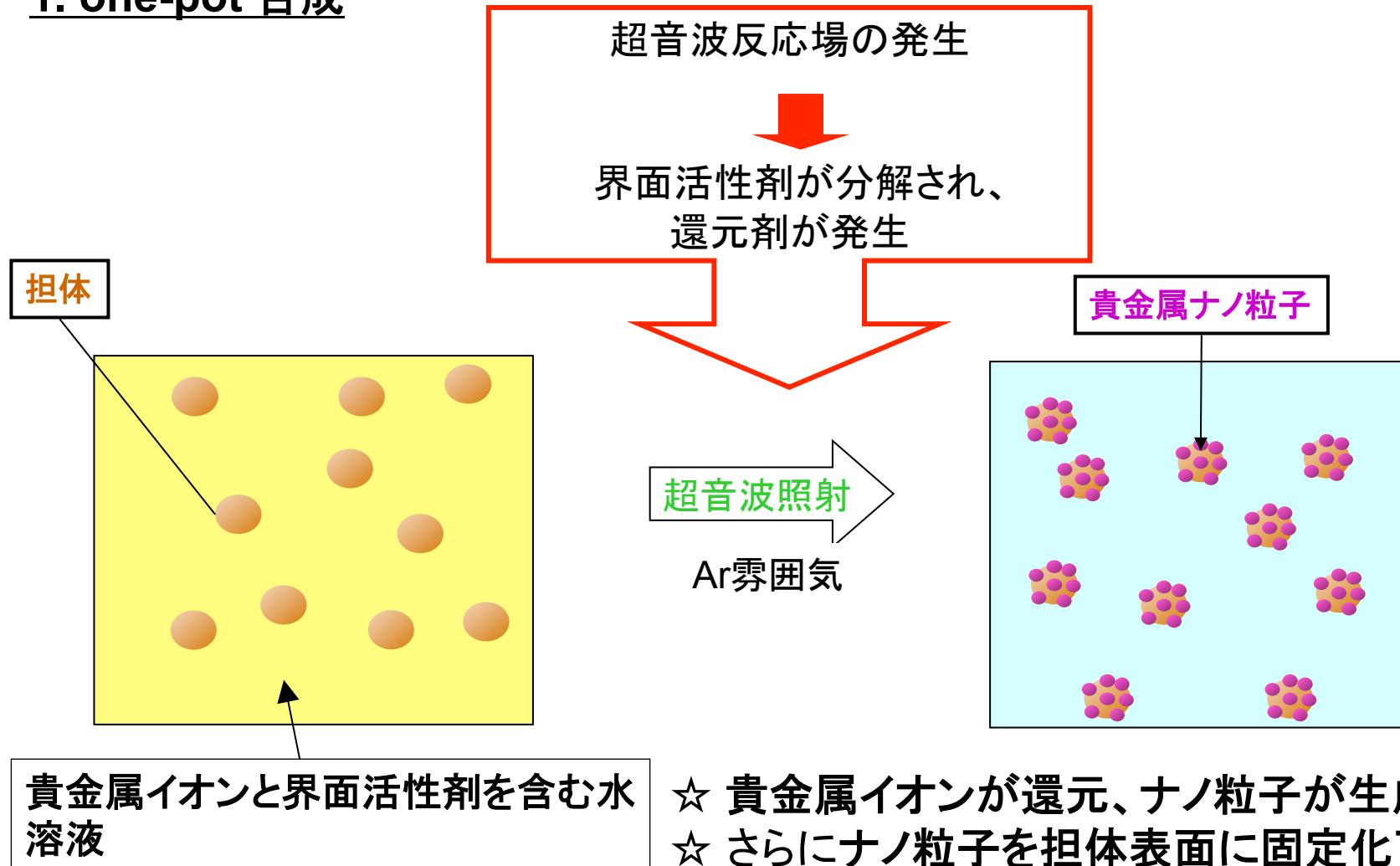
Fig. Schematic diagrams of formation mechanism of nanoparticles.

A: Reducing radical formed via H abstraction from SDS

P: Reducing radical formed via pyrolysis of SDS.

超音波還元による貴金属ナノ粒子の担持 特長は？

1. one-pot 合成



2. 低環境負荷プロセス

- ・有機溶媒不要
- ・還元剤の添加不要
- ・溶媒の除去、焼成、水素還元等の高温プロセス不要

3. 短い合成時間

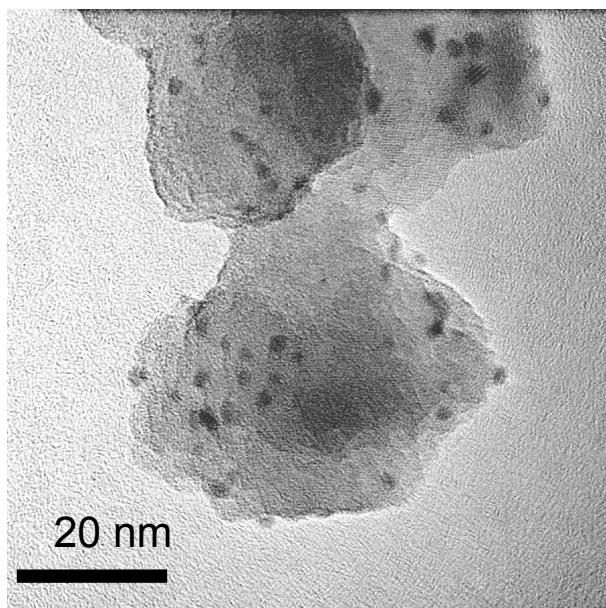
- ・還元は数分から數十分で完結
- ・還元速度の制御が可能

4. 生成物の分散性が良好

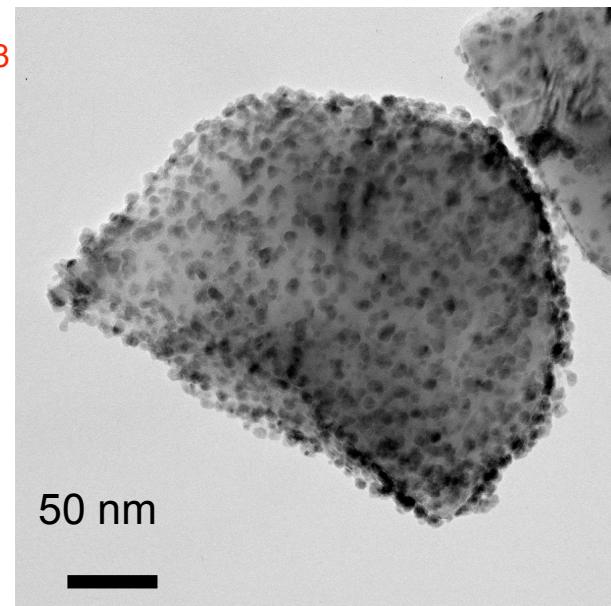
- ・超音波照射によって生成物が効率的に分散される
- ・高温プロセスを含まないので、生成物の焼結がない

5.無機担体、有機担体いずれにも応用可能

Pt@TiO₂

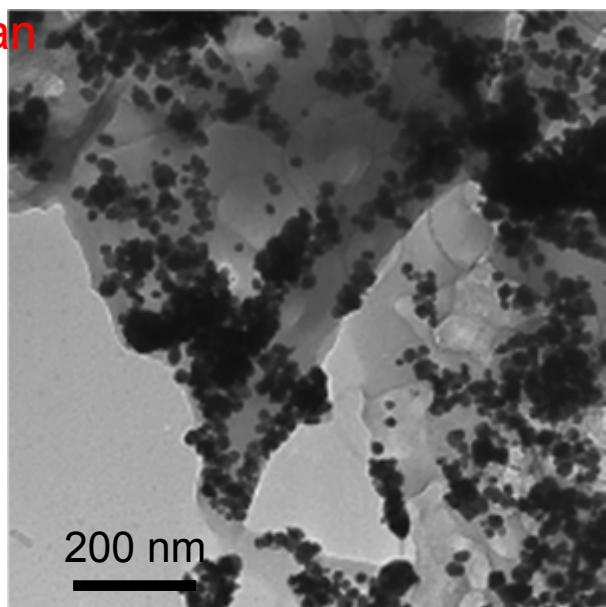


Pd@ α -Al₂O₃

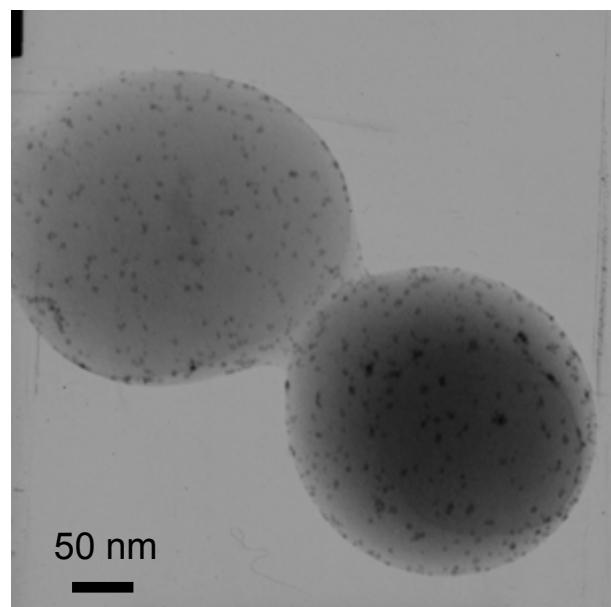


Ultrasonics Sonochemistry, 14(2007), 387-392.

Au@chitosan



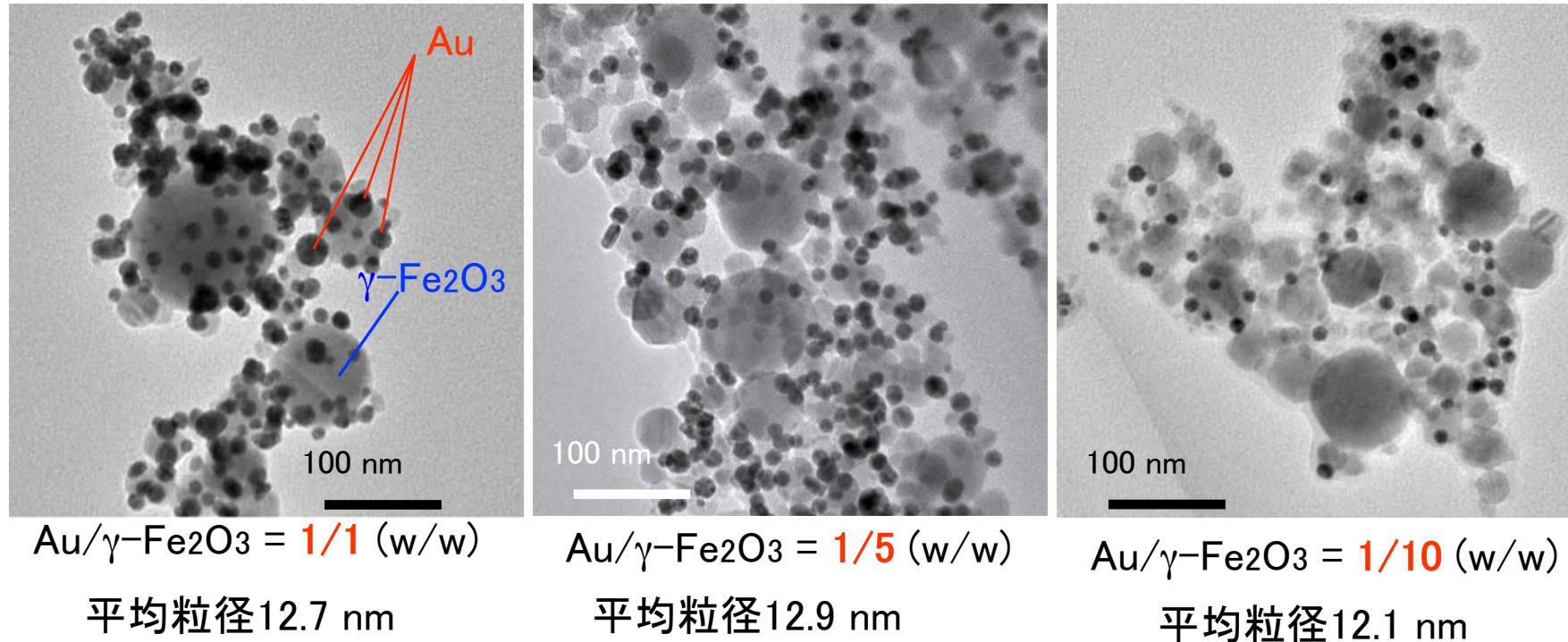
Pd@PMMA



Material Letters, 61 (2007), 3429-3431.

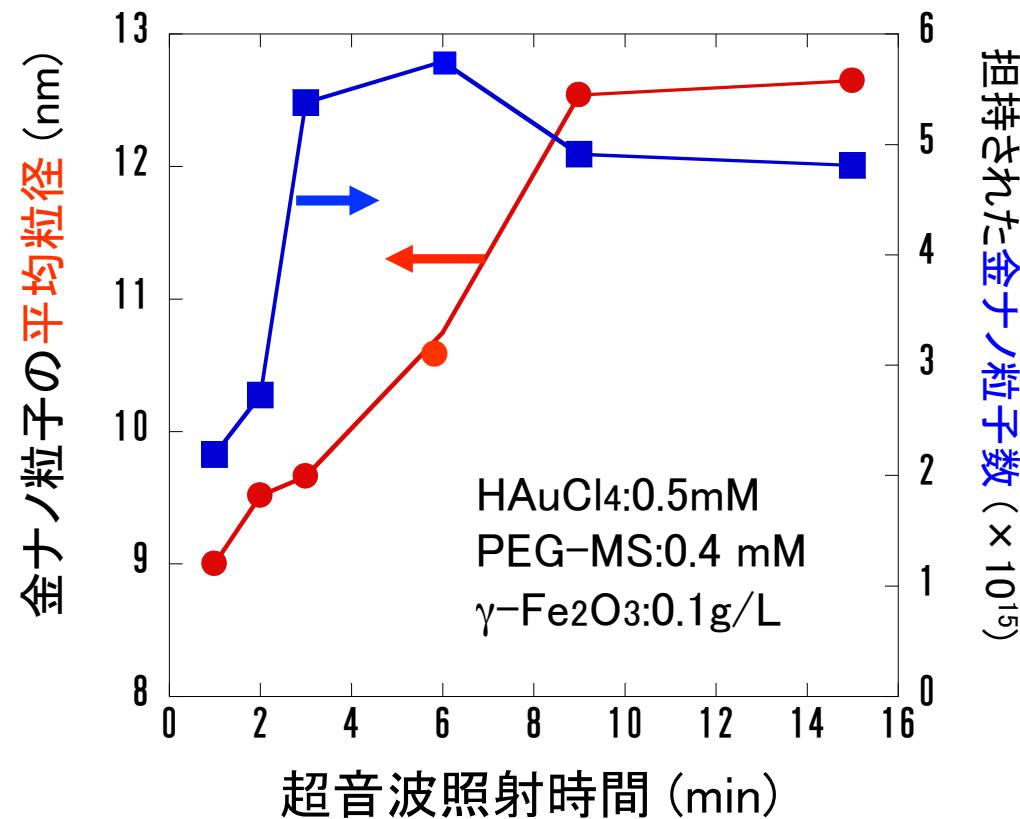
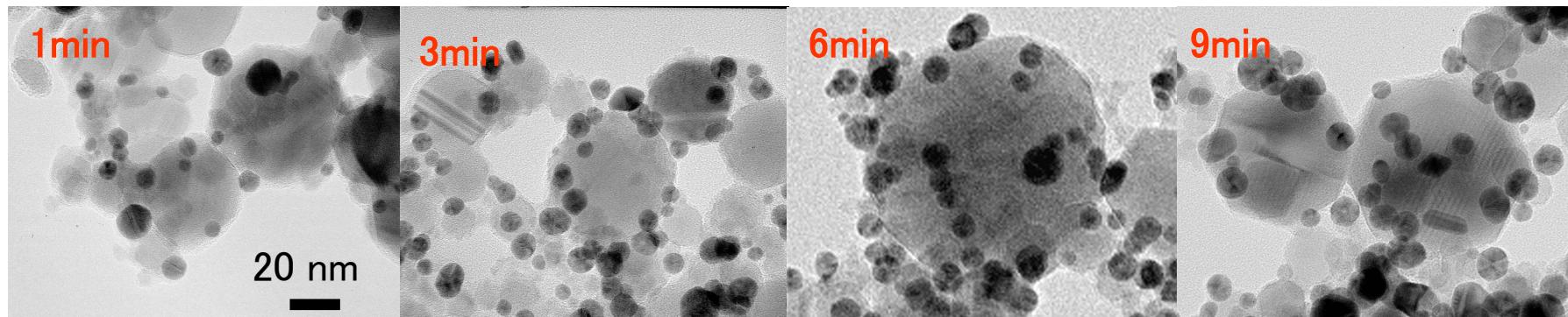
Au/磁性 γ -Fe₂O₃複合体：バイオへ応用

いずれもHAuCl₄ = 0.5 mM



- ・金の粒径は γ -Fe₂O₃濃度に依存しない
→ 金の核生成は表面では γ -Fe₂O₃起こらない

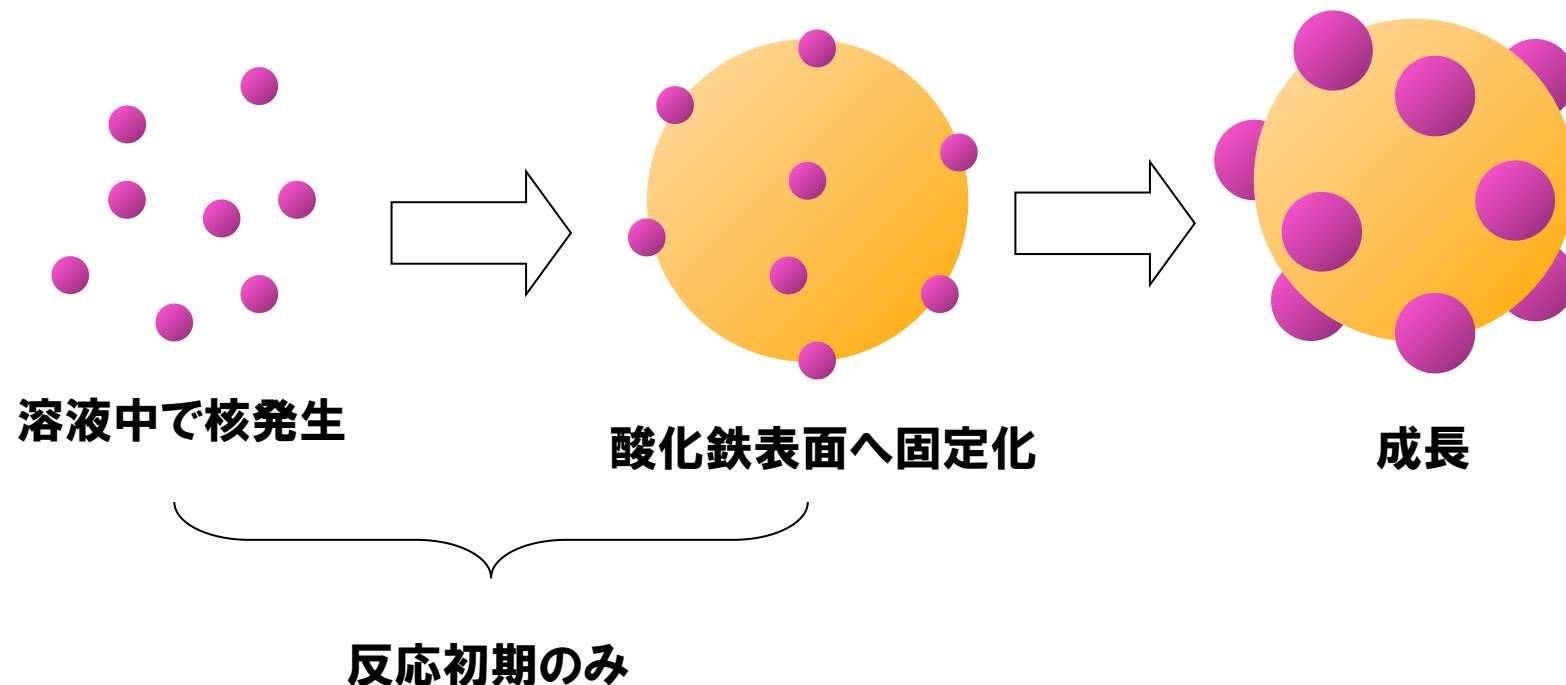
Auと磁性 γ -Fe₂O₃との複合化：成長プロセス



粒子数は3分まで増加
粒径は9分まで成長

Ultrason. Sonochem. 15 (2008) 875

超音波還元・担持の機構



Pd/磁性 γ -Fe₂O₃複合体：回収容易な触媒

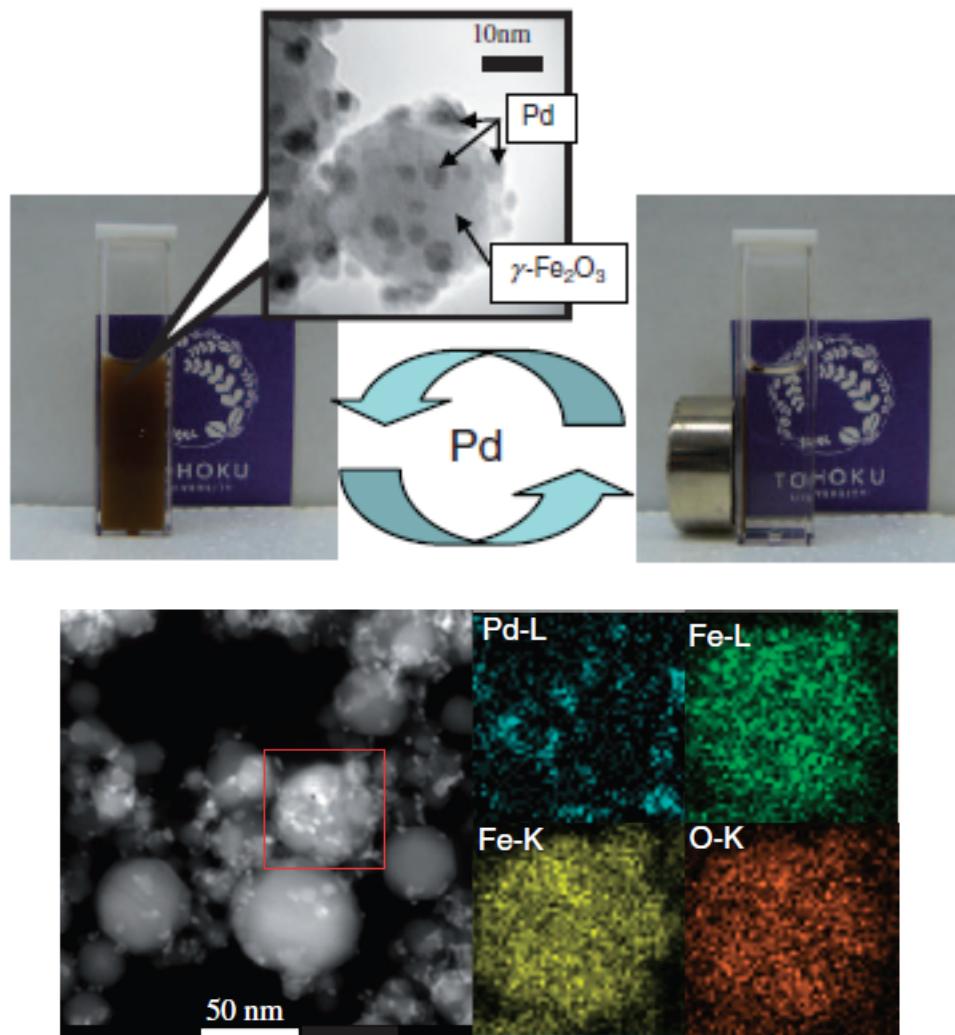


Figure 1. HAADF-STEM image of un-used Pd/ γ -Fe₂O₃ nanocomposite catalysts and corresponding EDX mappings.

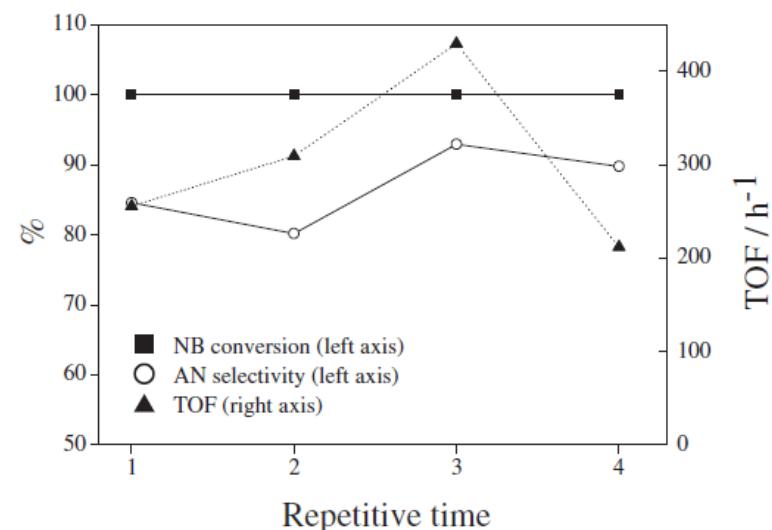
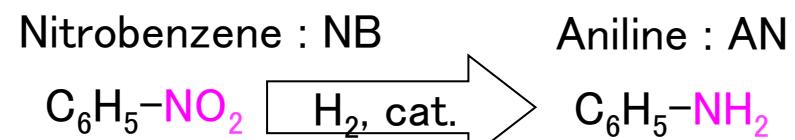
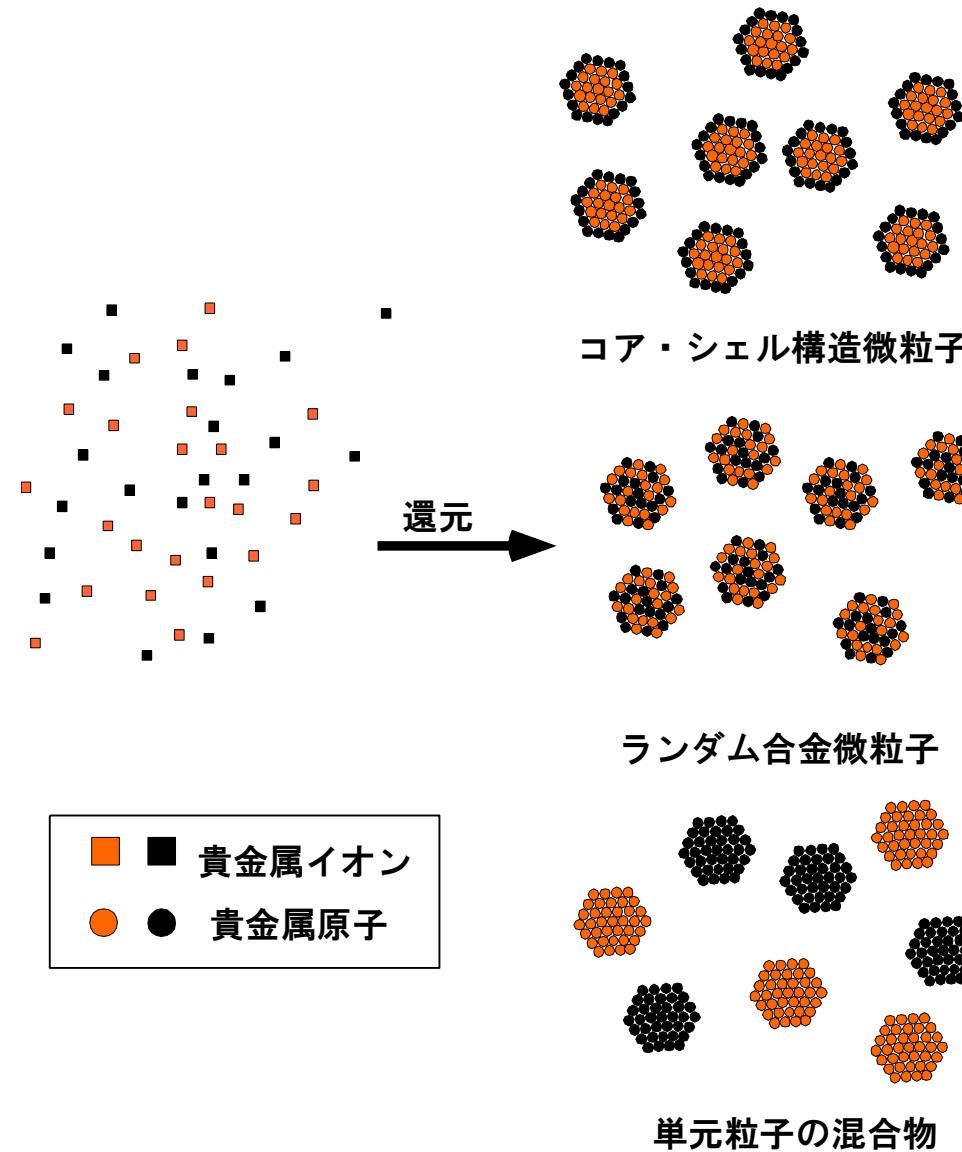


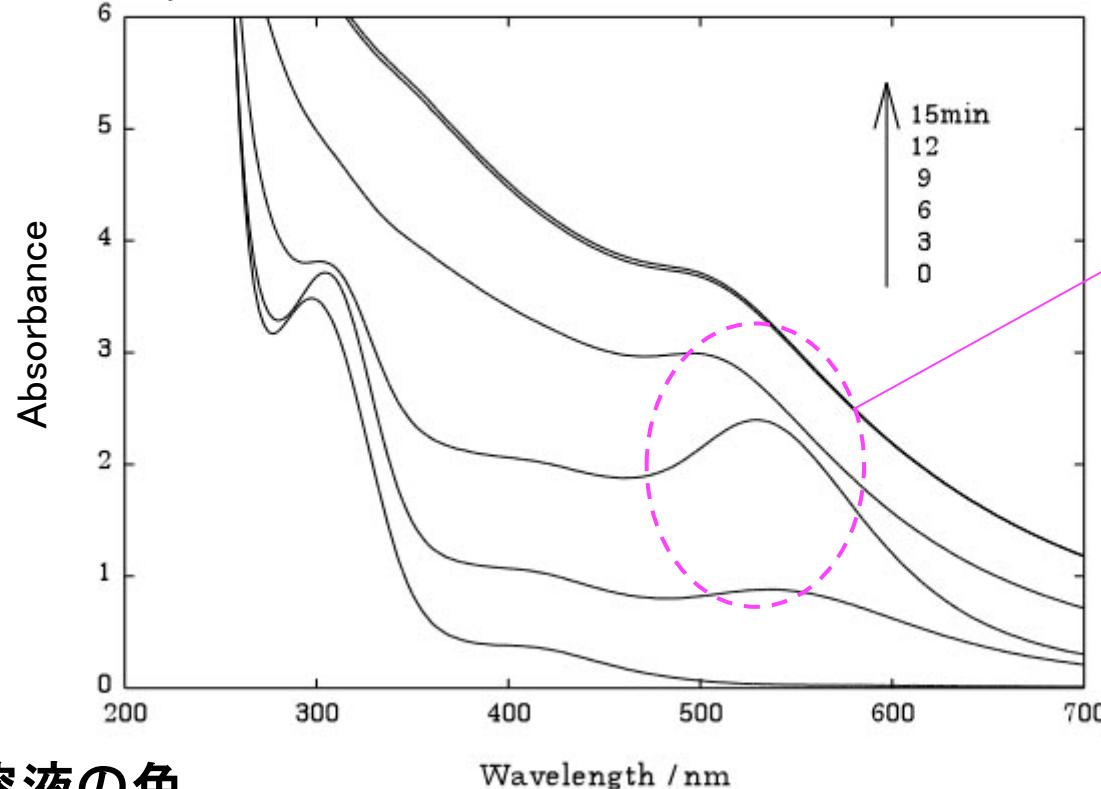
Figure 2. Change in the catalytic activity during the repetitive uses.

合金ナノ粒子の調製



0.5 mM NaAuCl₄、0.5 mM PdCl₂、8 mM SDS を含む 水溶液に超音波を照射

スペクトル変化



溶液の色

Wavelength / nm

6min照射

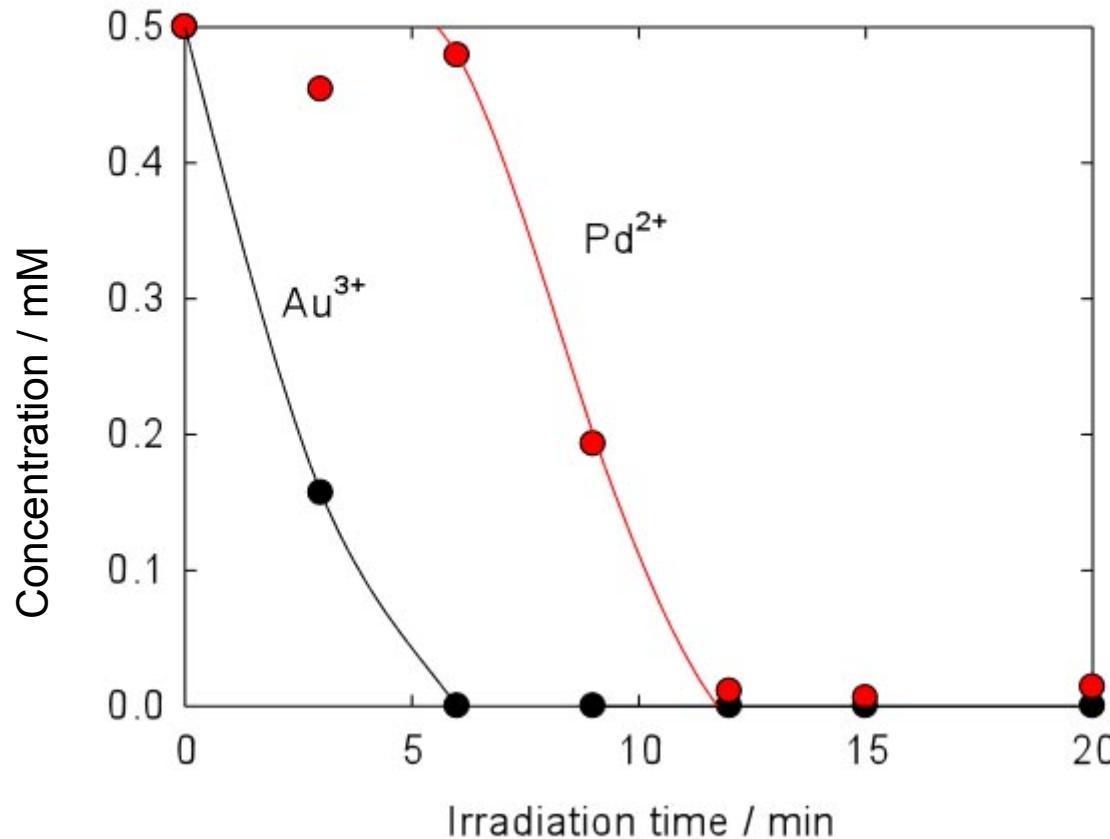
黄色

赤紫色

暗褐色

超音波照射にともなう貴金属イオン濃度の経時変化

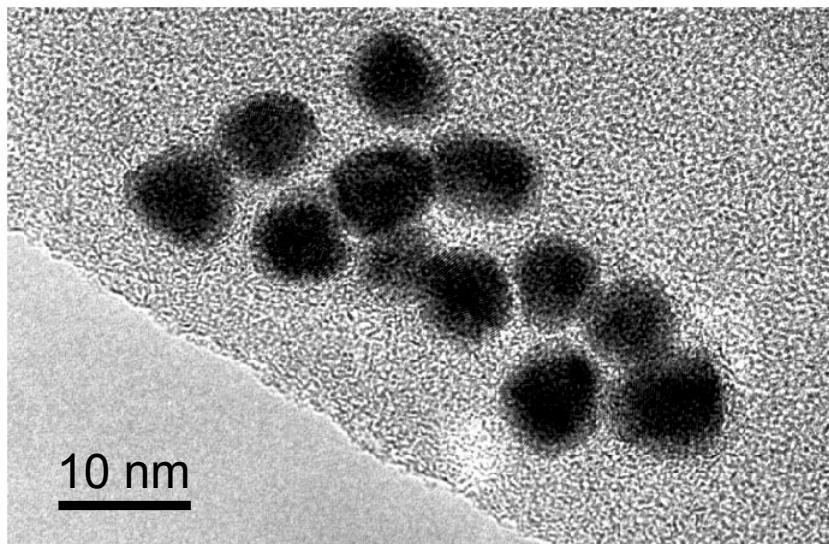
1



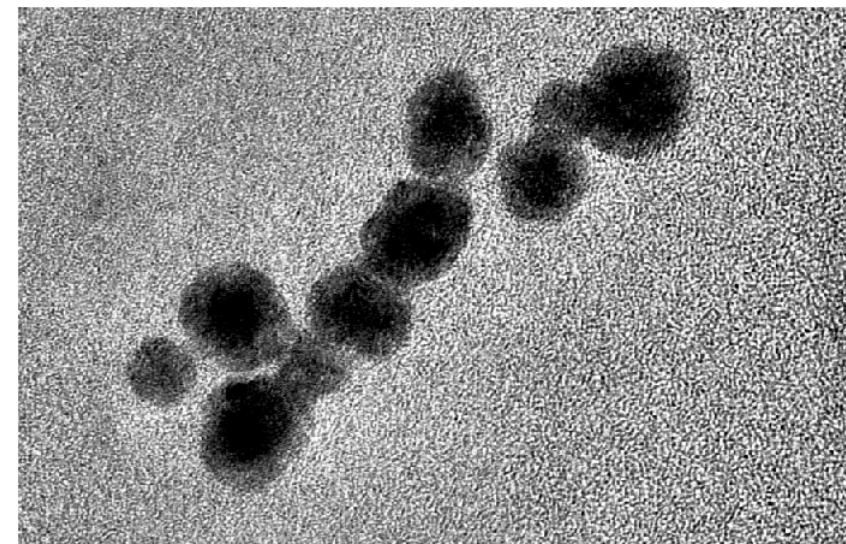
還元反応はAu→Pdの順に2段階で進行する

合金ナノ粒子のTEM像:還元の順序を反映した構造

(a)Au/Pd = 50/50



(b)Au/Pd = 20/80



Au/Pd二元金属ナノ粒子のFETEM像. SDS;8 mM. 貴金属イオン; 合計1 mM
超音波照射時間; 20分.

	(a)			(b)		
	whole	center	edge	whole	center	edge
Pd contnt (at%)	50.4	24.0	96.4	75.1	44.2	99.3
Au content (at%)	49.6	76.0	3.6	24.9	55.8	0.7

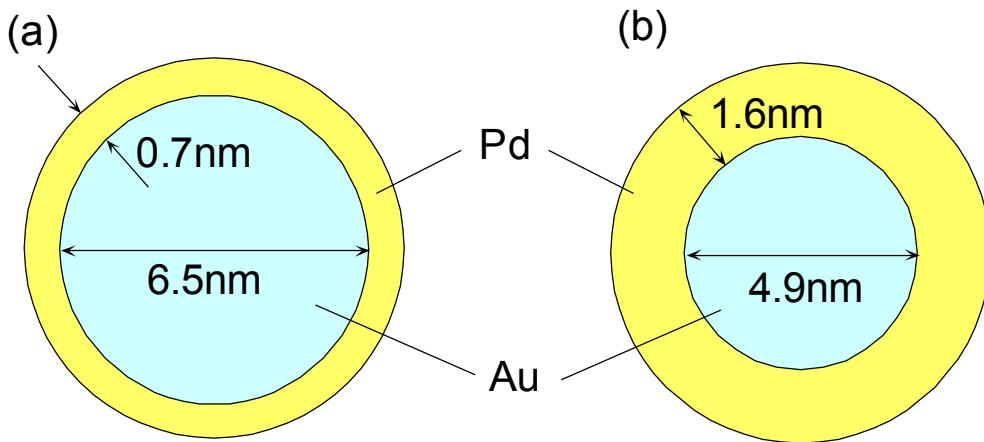


Figure. Cross section models for (a)the Au/Pd(1/1) and (b)Au/Pd(1/4) sonochemically prepared bimetallic nanoparticles.

The Journal of Physical Chemistry B, 104(2000), 6028-6032.

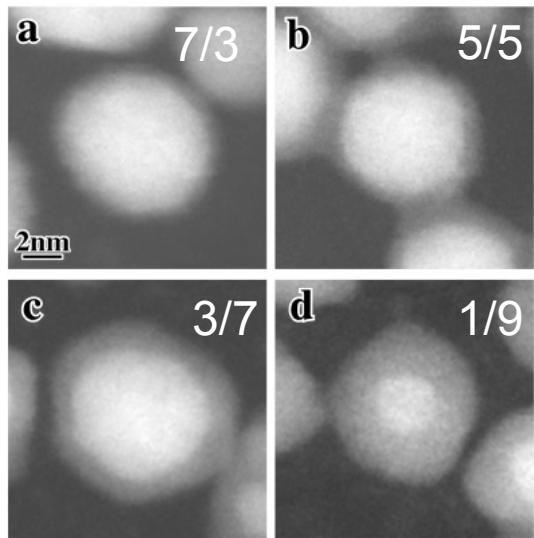


Figure 2. ADF-STEM images of Au-Pd particles, Au and Pd content ratio is Au(0.3)-Pd(0.7)(a), Au(0.5)-Pd(0.5)(b), Au(0.3)-Pd(0.7)(c) and Au(0.1)-Pd(0.9)(d).

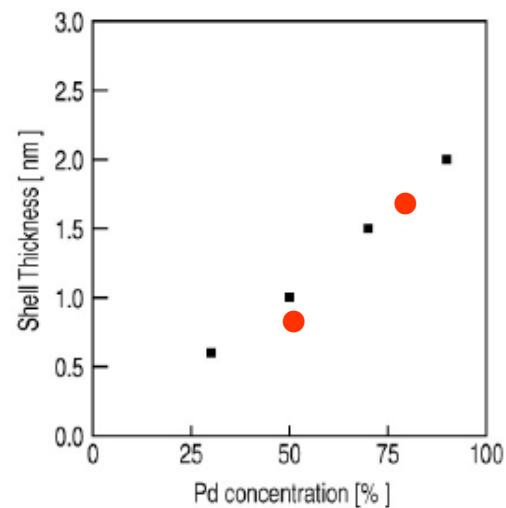
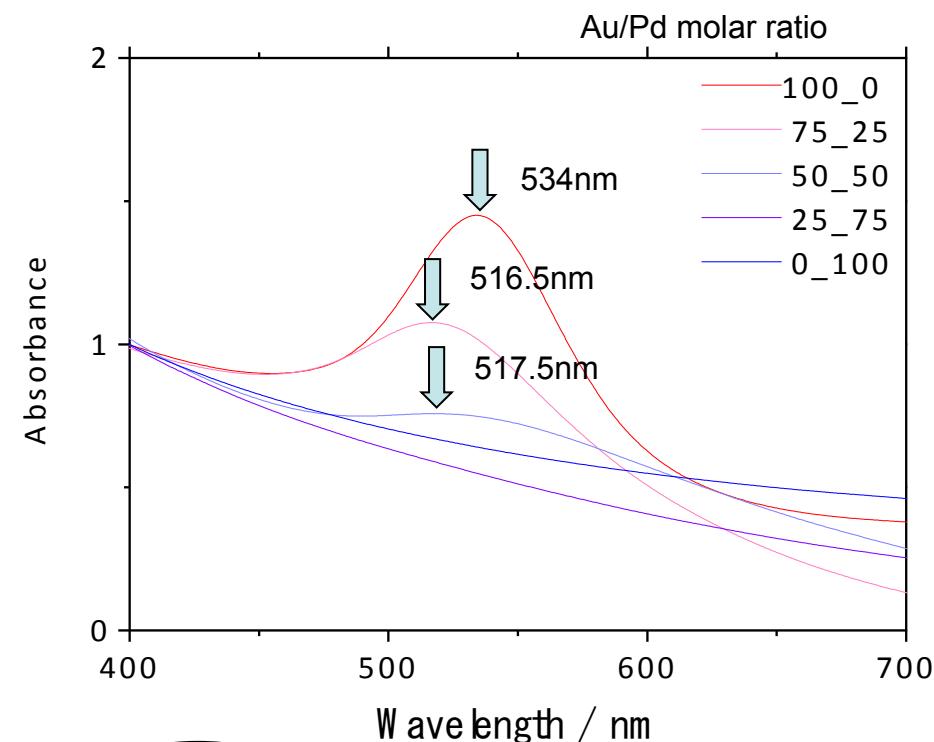
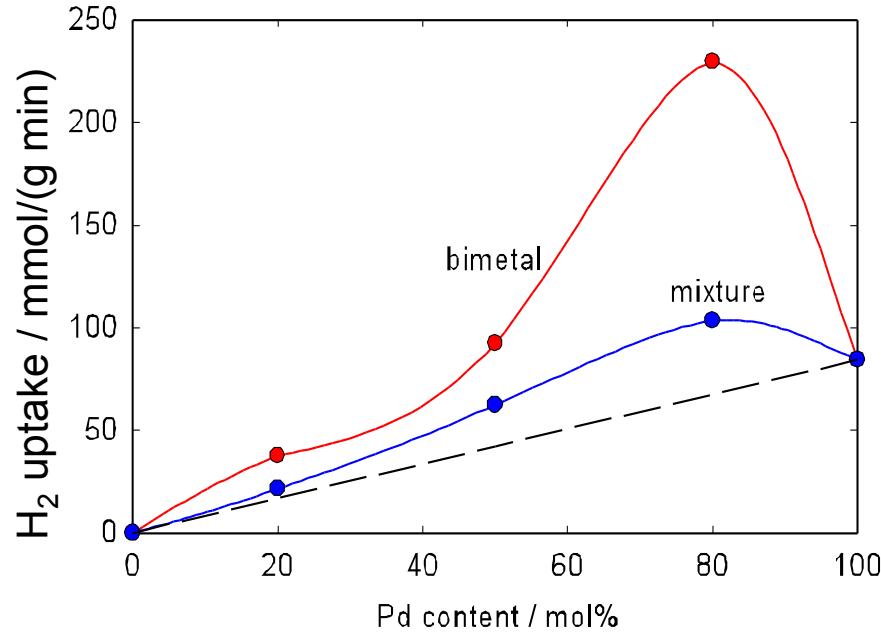
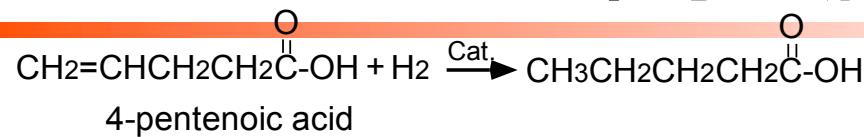
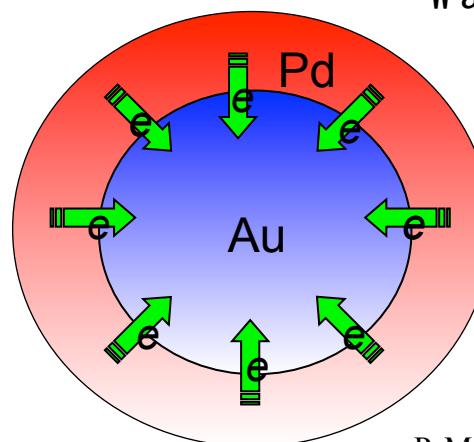


Figure 3. The Pd shell thickness for the mean Pd content in the Au-Pd particles.

コア・シェルナノ粒子の触媒活性と電子構造



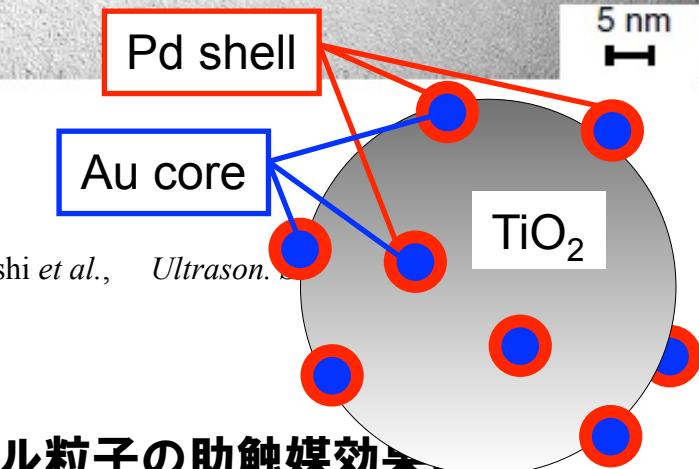
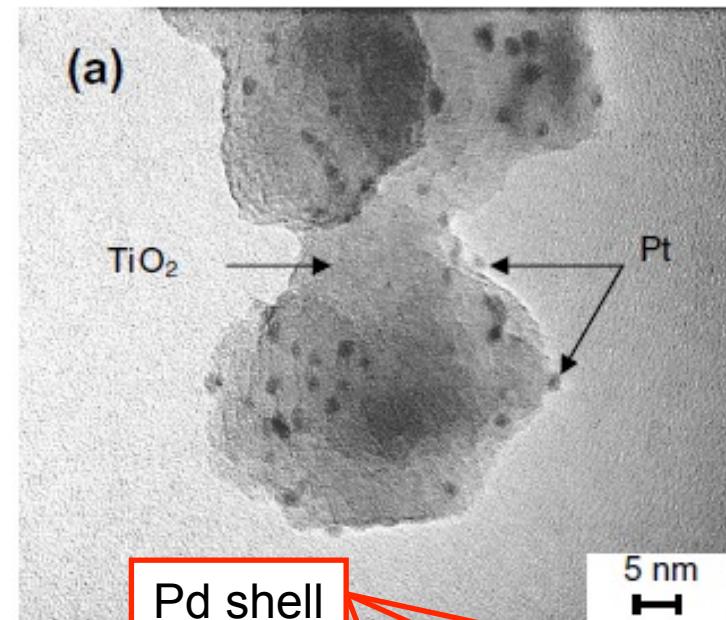
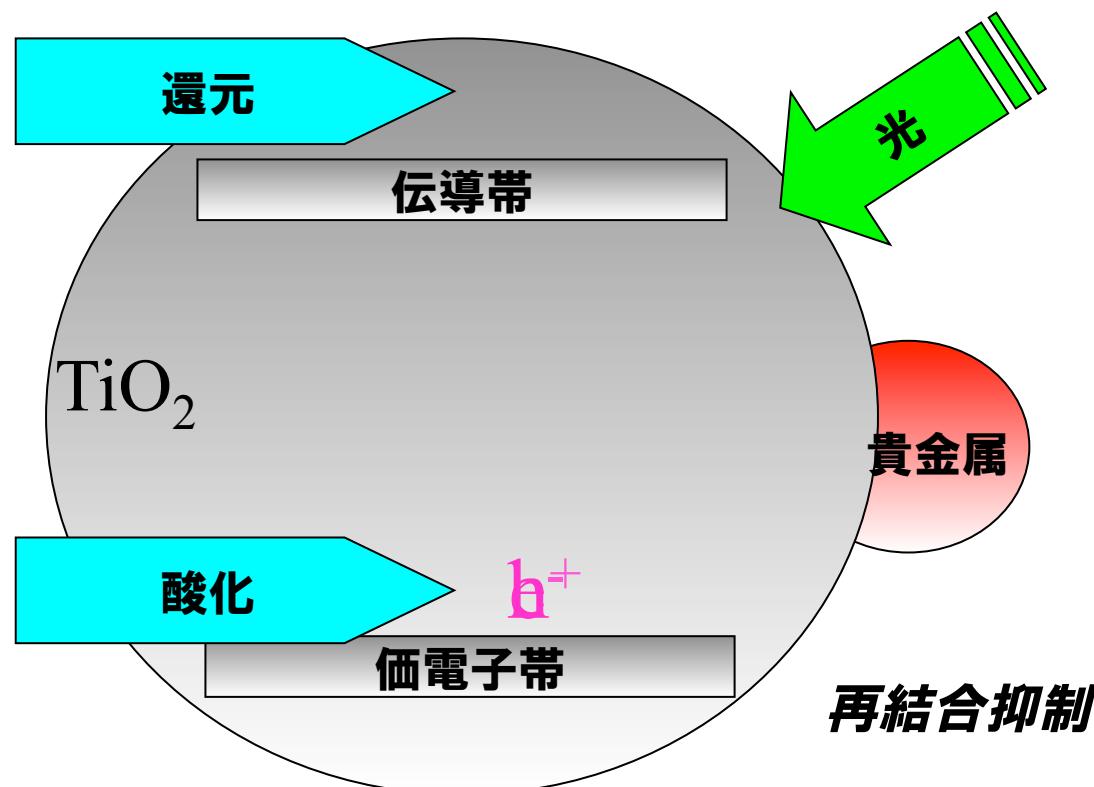
コア・シェル化で活性向上
→ コア・シェル構造に起因
(単なるAuとPdの近接効果ではなく
い)



Auコアに電子濃縮
触媒機能への影響は？

P. Mulvaney et al., *J. Phys. Chem.*, **96** (1992)

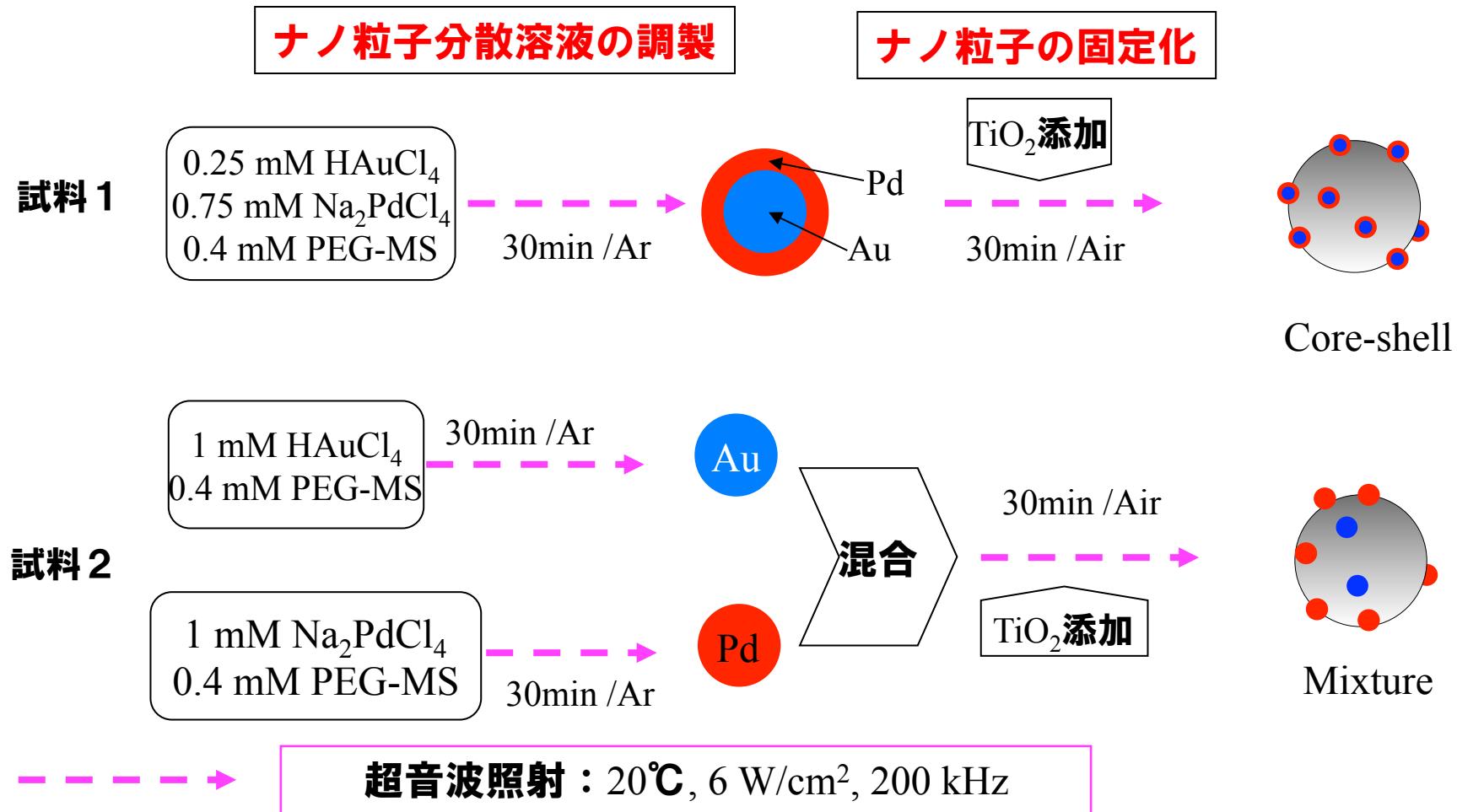
コア・シェルナノ粒子の助触媒効果は？



Y. Mizukoshi *et al.*, *Ultrason. Sonochem.*

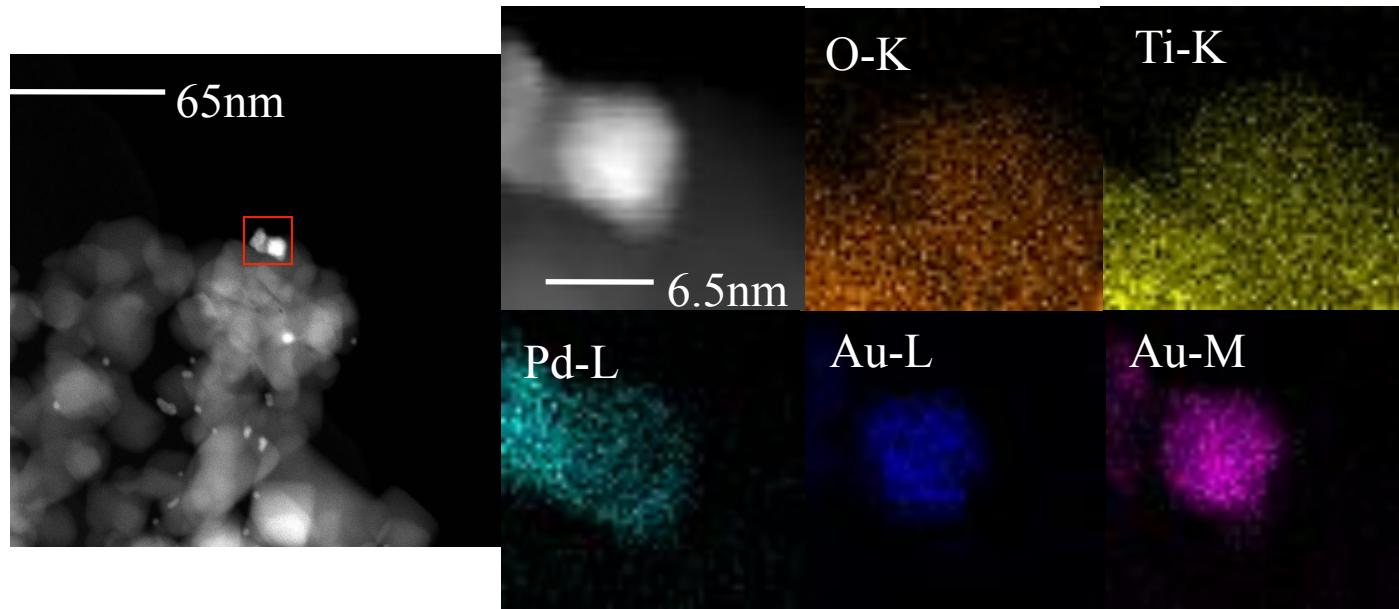
コア・シェル粒子の助触媒効果

触媒調製

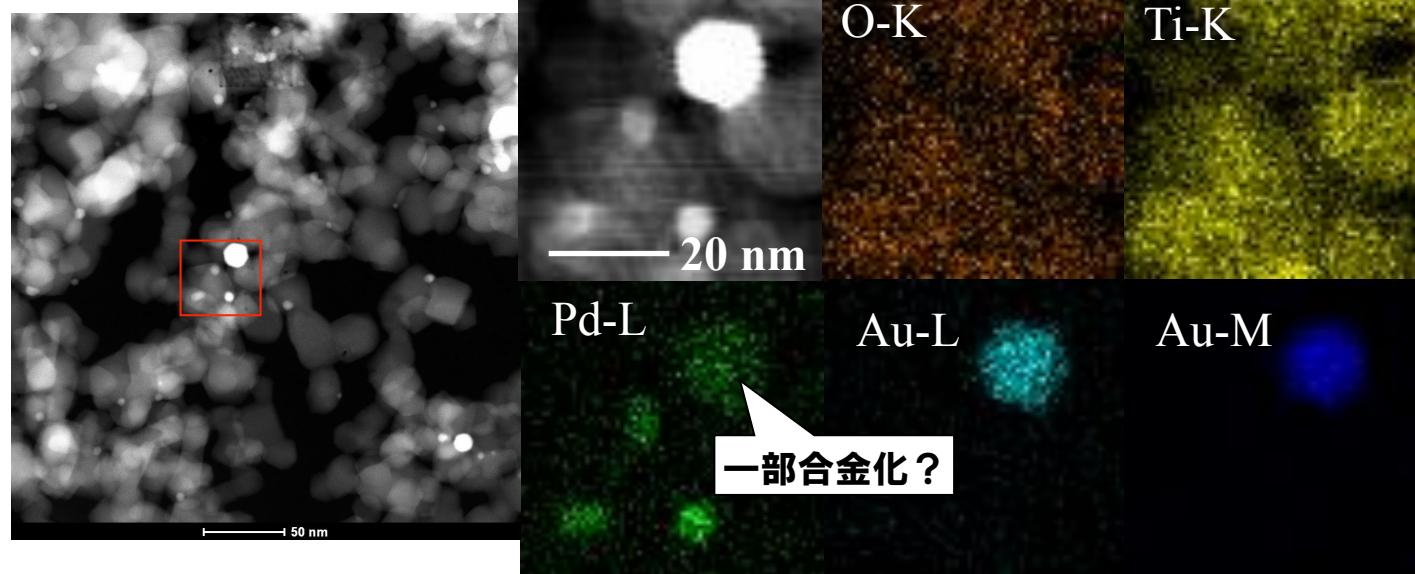


HAADF-STEMおよびEDS mappingによる構造解析

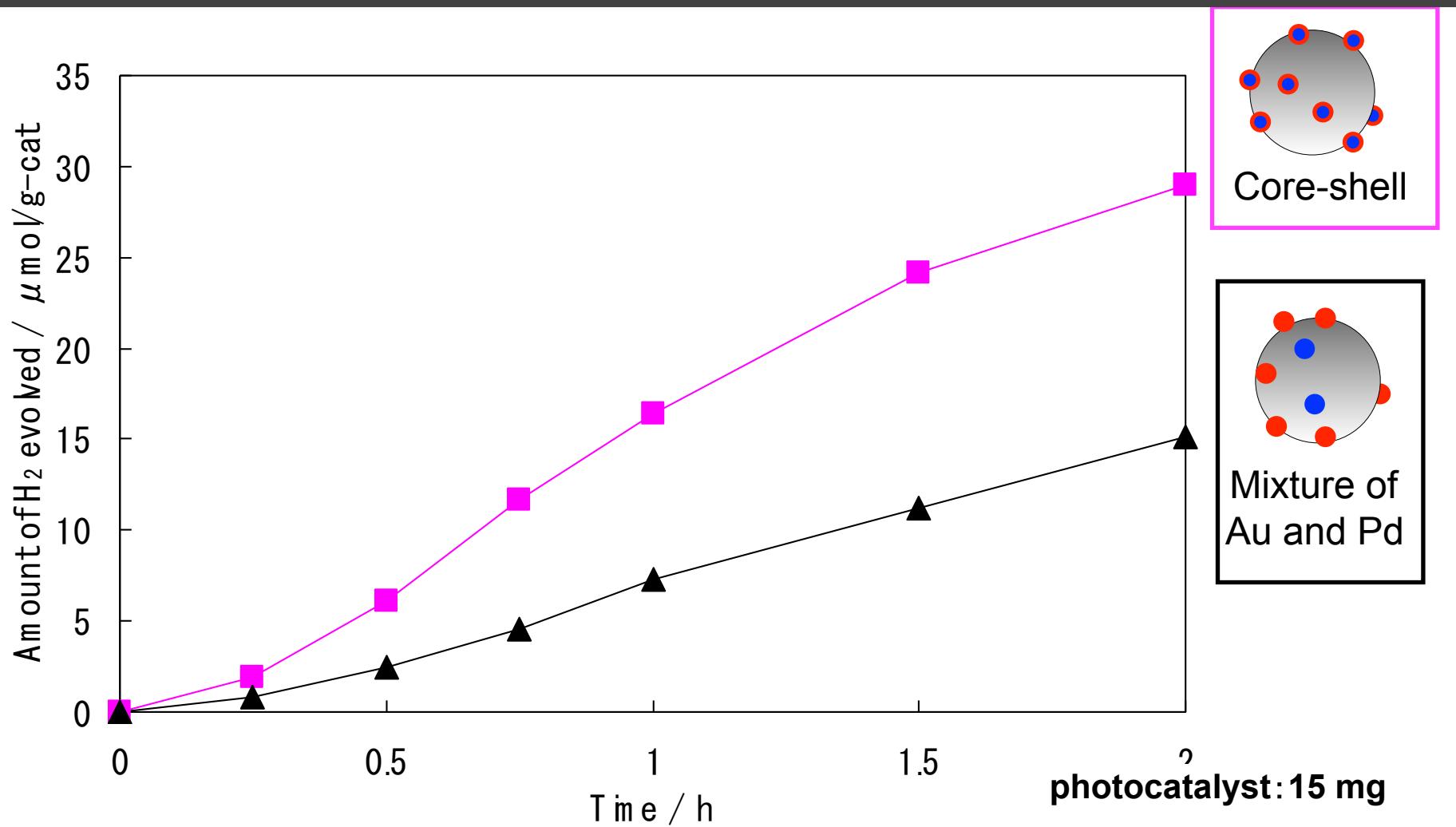
Core-shell



Mixture



光触媒活性: エタノール水溶液からの水素の発生



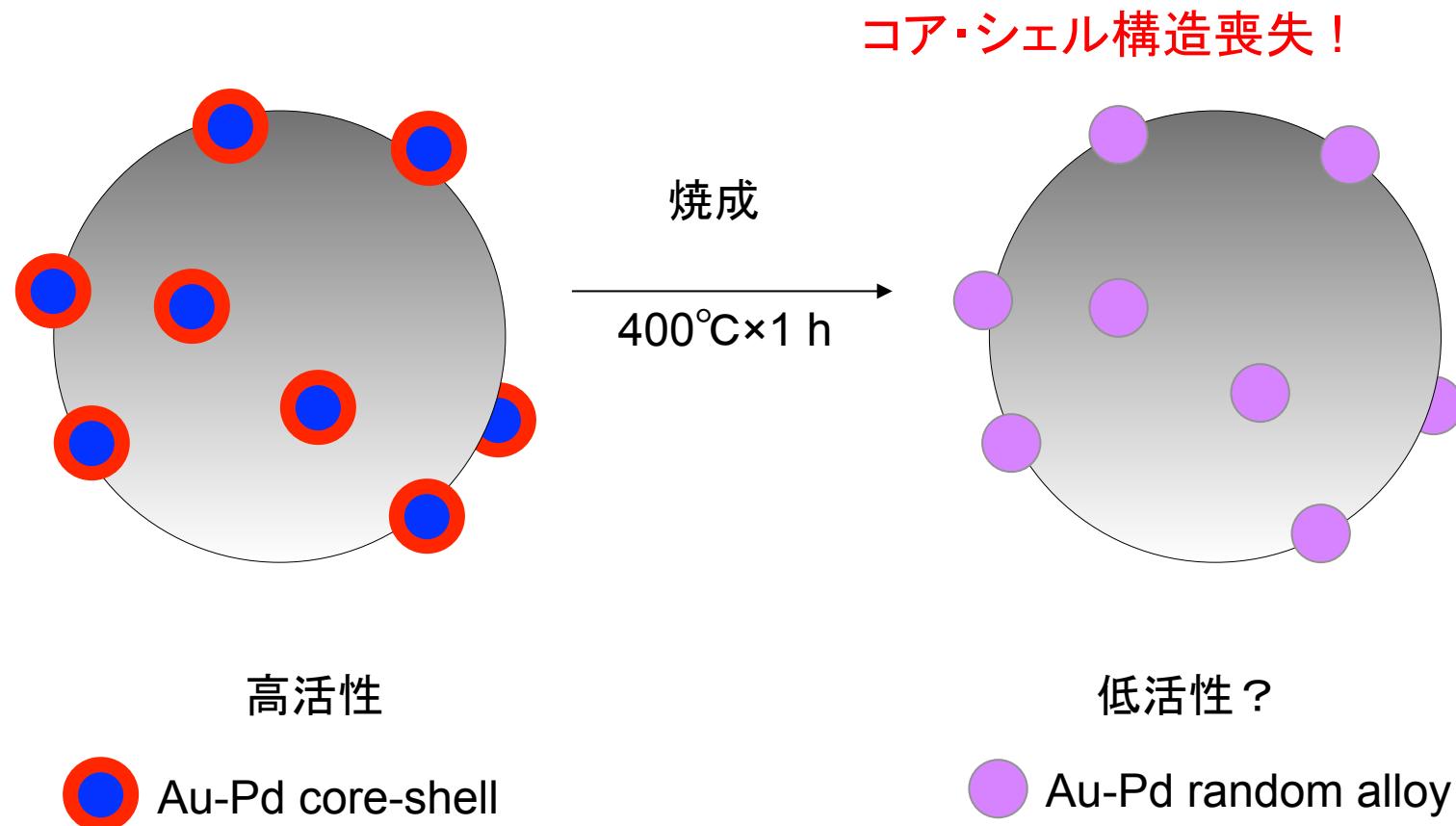
photocatalyst: 15 mg

noble metal/ TiO_2 = 1/100(w/w)

Au:Pd = 1 : 3 (mol/mol)

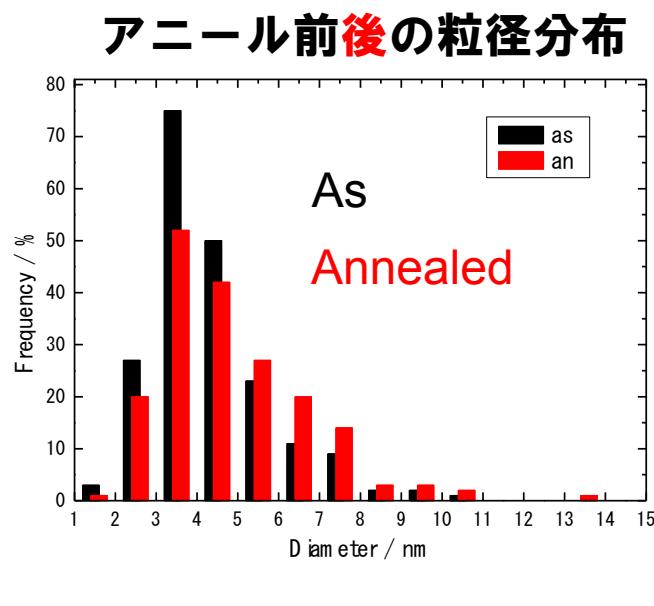
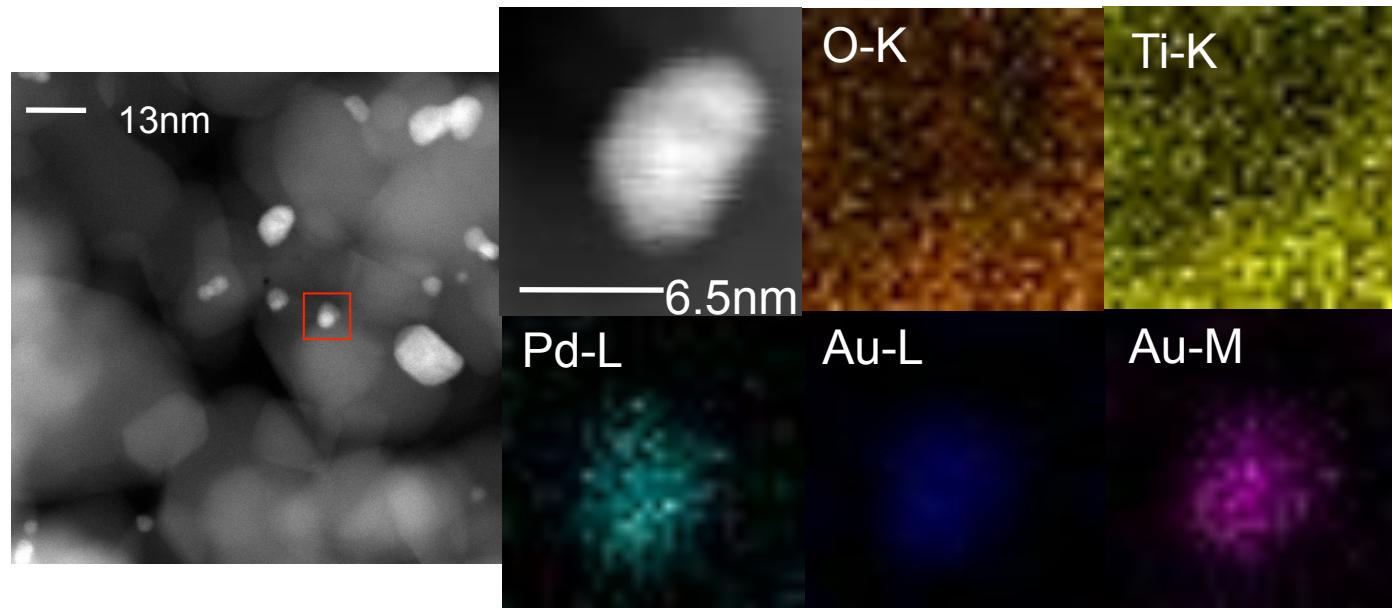
sample solution: 30 ml

アニールの効果(モデル)

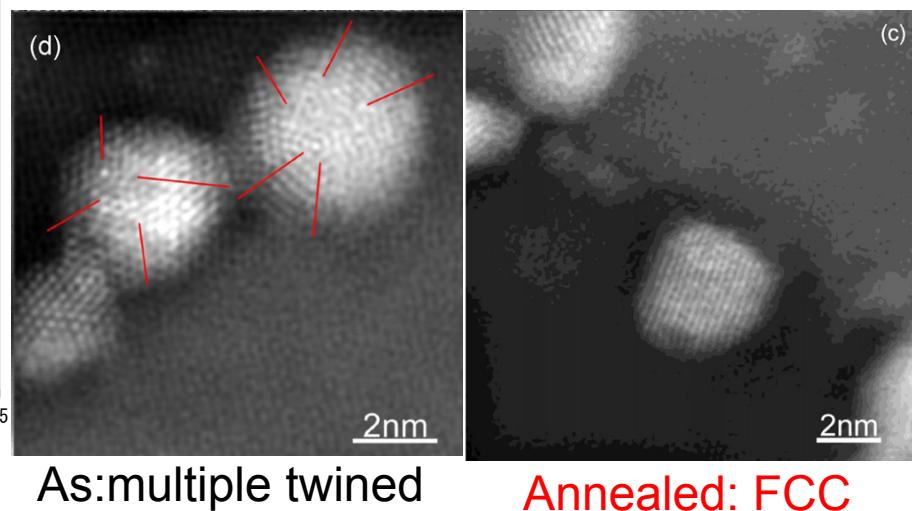


Ultrason.Sonochem., 12, 249 (2005).

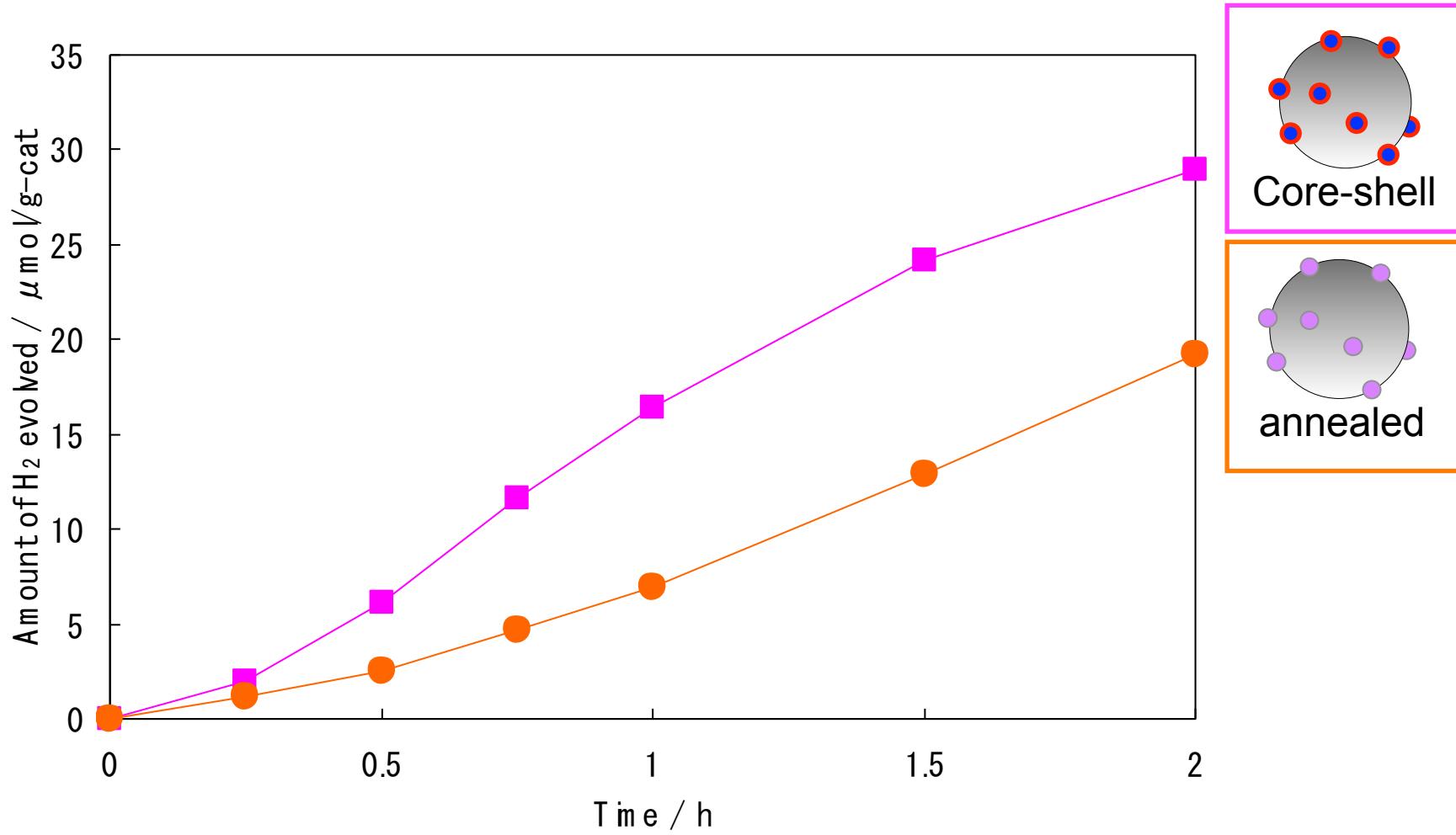
HAADF-STEMおよびEDS mappingによる構造解析(A annealed)



熱処理によって粒径分布は大きく変化しない



アニールの効果



高い助触媒効果はコア・シェル構造に由来

まとめ：放射線との比較

	放射線	超音波	含浸法
反応時間	秒オーダー	分オーダー	時間オーダー
還元種発生源	水分子	有機物	あとで水素還元
有機物担体への適用	○	○	△
分散性	△	○	×
合金構造制御	○	○	×
量産性	○	△～×	○

超音波プロセスは

- 1) 放射線プロセスと類似点が多い
- 2) 反応機構の解析等を行いやすい「適度な」反応速度で進行する
- 3) ラボ内で実施可能である
- 4) よって、放射線プロセスの比較対象として適している

謝辞

本日の成果は、大阪府立大学、大阪大学、大阪府立高専、長崎大学、東北大学で実施した実験成果の一部です。教職員、学生の皆さんにご協力いただきました。

また下記より資金的な援助を頂きました。

超音波によって内部構造をデザインした二元金属ナノ粒子の電子構造と触媒活性
若手研究(A)(2010-2012年)

代表者 水越克彰

白金を含む多元金属ナノ粒子の内部構造と触媒活性の関係の研究

基盤研究(A)(2010-2014年)

代表者 山本孝夫(大阪大学)

分担者 水越克彰

超音波によるコア/シェル型ナノ粒子担持光触媒の調製と触媒機構の解析

若手研究(B)(2008-2009年)

代表者 水越克彰