

## 超音波を活用した合成技術の進展と展望

久保 正樹

## 1. はじめに

超音波は、人間の可聴域以上の、周波数20 kHz以上の音波である。超音波の化学作用を利用する分野はソノケミストリーと呼ばれ、1980年代以降、盛んに研究されるようになってきた<sup>1)</sup>。また、物質合成、分解、分離、抽出、洗浄などの化学工学プロセスを超音波によって強化する分野がソノプロセスである<sup>2)</sup>。

液体に超音波を照射すると、超音波キャビテーションと呼ばれる微小な気泡が生成、圧壊する。この気泡圧壊時に、ごく短時間かつ局所的に、高温高压場ならびに高せん断場が生じる。また、短時間ゆえに、局所的に急速昇温、急速冷却がおこなわれる。

ソノケミストリーおよびソノプロセスでは、これらの局所極限場の物理的、化学的作用を用いて、プロセスを強化したり、超音波照射下でしか進行しない現象を引き起こしたりする。装置全体は常温常圧下でありながら、高温高压条件下においてしか進行し得ない反応を引き起こすことができる。また、高せん断場を利用することで、物質移動の速度を飛躍的に向上させたり、物理的作用によって材料の形状を制御したりすることができる。ソノプロセスは液相に関係するプロセスであり、単相のみならず、液液、固液、気液のような多相系においても超音波キャビテーションの特徴が発揮されやすい。

超音波は制御性が高いことも特徴の一つである。通常の操作条件に加えて、超音波出力および超音波周波数が操作因子として加わる。装置のオン・オフによって容易に照射を切り替えることができる点も、制御性の高さの一つであ

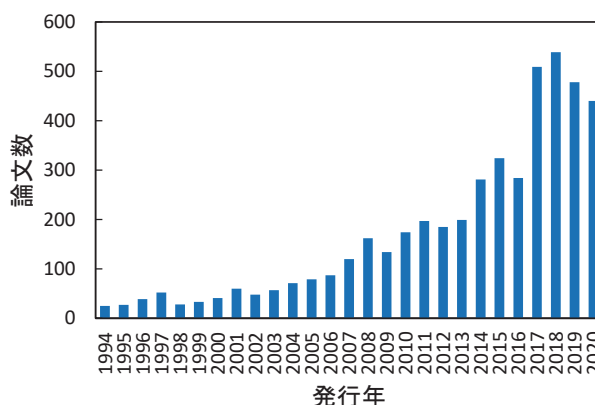


図1 Ultrasonics Sonochemistry誌の論文数の経年変化

る。通常の化学反応では、反応を停止するためには、何らかの物質を加える操作、いわゆるクエンチングが必要であるが、超音波を用いたプロセスでは、超音波照射のオン・オフでも現象を容易に開始・停止させることが可能である。

化学工学誌では、第67巻2号(2003)、第72巻11号(2008)以来の特集記事となる。ここ10年におけるソノケミストリー・ソノプロセスの発展は目覚ましく、この分野のtopジャーナルであるUltrasonics Sonochemistry誌の論文掲載数が2003年の57報から2008年には162報、2020年には実に440報と数倍になっている(図1)ことから、この分野が如何に急成長しているかを窺い知ることができる(掲載された全論文数。国際学会のSpecial issueなどによる変動あり)。

本特集では、超音波を活用した合成技術に焦点を当て、ここ数年の進展を見ていくと共に、今後の展開を眺望したい。

## 2. 無機系物質の合成技術の進展

超音波を利用して無機合成反応をおこなうと、高温高压場における熱的作用によって反応が進行し、FeやMoなどの粒子が生成する。これらの反応は、超音波熱分解法、超音波酸化法と呼ばれ、照射条件を制御することでナノ結晶を合成することができ、一方で急冷によりアモルファスのFeなどのナノ粒子を合成することができる<sup>3)</sup>。比表面積が高く、活性が高い粒子の合成も可能である。



Progress and Future Prospects in Synthesis Technology Using Ultrasound  
Masaki KUBO (正会員)  
1998年 東北大学大学院工学研究科化学工学専攻博士課程後期修了  
現在 東北大学大学院工学研究科化学工学専攻 准教授  
連絡先: 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-07  
E-mail m.kubo@tohoku.ac.jp

2021年1月12日受理

高温高圧場によって生じる各種ラジカルを利用した超音波還元法を用いると、様々な金属ナノ粒子を合成することができる。HAuCl<sub>4</sub>を含む溶液からはAuナノ粒子<sup>4)</sup>、その他の金属イオンを含む溶液からはAg, Pt, Cuなどのナノ粒子が生成する。この方法では、NaBH<sub>4</sub>などの化学的還元剤を用いずに反応を進行させることができるという特徴を有する。すなわち、超音波により分解してラジカルなどの還元種を生成するアルコールなどの有機化合物を添加することによって、高い速度で金属ナノ粒子を合成したり、生成ナノ粒子の粒径、形状などを制御することができる。

出発物質に金属酸化物を用い、超音波による熱分解や還元反応を利用してナノ粒子を合成する手法も提案されている<sup>5)</sup>。この方法はアニオンなどの不純物を含まないなどの特徴があり、環境負荷の低い方法である(本号250ページ林氏)。

アルミナ、シリカなどの無機材料、カーボンナノチューブ、グラフェンなどの炭素材料、繊維やポリマーなど、担体となる物質を添加して合成をおこなうと、表面や内部にナノ粒子が高度に分散した多種多様なナノコンポジット材料を獲得することができる<sup>6)</sup>。これらの材料は、触媒、光学材料など、様々な応用がおこなわれている。近年では、電池材料への展開もおこなわれている(本号254ページ大川氏)。

超音波によって活性が発現する触媒は超音波触媒 sonocatalyst と呼ばれており<sup>7)</sup>、TiO<sub>2</sub>やMgOなどの金属酸化物をベースに様々なものが合成されており、有機物の酸化反応などに利用されている。超音波触媒そのものを、超音波を用いた無機合成を利用して合成する研究も多数報告されており、超音波をフルに活用した例として興味深い。

他の方法との組み合わせに関しても、多くの研究がおこなわれている。光触媒反応系では、超音波照射と光照射を組み合わせた sonophotocatalysis<sup>8)</sup> を用いることによって、プロセス強化を図ることができる。マイクロ波との組み合わせによって、生成物の物性を向上させる試みもおこなわれている<sup>9)</sup>。近年、微細な気泡であるファインバブルが注目されており(化学工学誌2014年9月号に特集記事)、超音波とファインバブルを活用した無機材料・金属ナノ粒子の合成は、最近10年以内に開発された比較的新しい方法である(本号228ページ幕田氏、232ページ安田氏)。

### 3. 有機系物質・ポリマーの合成技術の進展

超音波を用いた有機合成反応は、均一液相系、固液不均一系、液液不均一系など、以前から様々な系においておこなわれている<sup>10)</sup>。ソノケミカルスイッチングの他には、どの素反応に超音波が作用しているか明らかにされていない

ものが多い。超音波の効果として熱的作用による反応促進、そして不均一系においては熱的作用に加えて超音波振動やキャビテーション圧壊時の高速流動による物質移動促進が作用していると考えられている。最近では、物質移動促進効果が得られやすい金属酸化物ベースの不均一触媒に加えて、熱的效果が得られやすい金属-有機複合触媒<sup>11)</sup>の開発がおこなわれている。

晶析操作では、無機、有機物質のいずれも獲得することができる。この操作では、超音波照射によって核発生を誘起し、核発生個数、結晶径、多形などを制御することができる<sup>12)</sup>。この方法を利用して、医薬品となるグリシン結晶を高純度かつ所望の結晶径で合成するプロセスが提案されている(図2)<sup>13)</sup>。

ポリマーを含む溶液に超音波を照射すると、高せん断場の物理的作用によってポリマーがせん断分解し、低分子化する。この方法は以前から研究されており、ポリエチレンオキシドの分解による水溶液の粘度低下は、超音波による物理的作用の指標を評価する手法の一つとして提案されている。最近、この方法を利用して、天然物質などを有用物質に転換する試みがなされている<sup>14)</sup>。

超音波を用いたポリマー合成も多く例がある。モノマーを含む溶液に超音波を照射すると、高温高圧場の作用によってラジカル種が発生し、これが開始剤として作用して重合が進行する。この方法は、化学的開始剤や触媒を用いずにポリマーを合成できるという特徴を有する。最近では、高温高圧場によるラジカル生成作用と高せん断場の物理的作用の両方を巧みに利用して、開始剤なしで分子量分布の狭いポリマーも合成されている(図3)<sup>15)</sup>。精密重合法において、超音波照射下でのみ作用する重合触媒も開発されている<sup>16)</sup>。これらの超音波重合反応法では、超音波のオン・オフによって容易に反応を開始・停止できることから、超音波照射方法によっても生成ポリマーの特性を制御することが可能である。

油水二相系に超音波を照射すると、超音波の物理的作用によってエマルションができる。この方法を、二相系の有機合成反応<sup>17)</sup>やバイオディーゼル合成反応に適用すると、

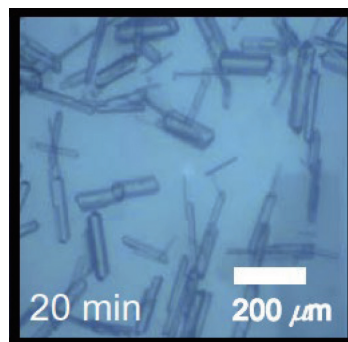


図2 超音波照射下で合成したグリシン結晶

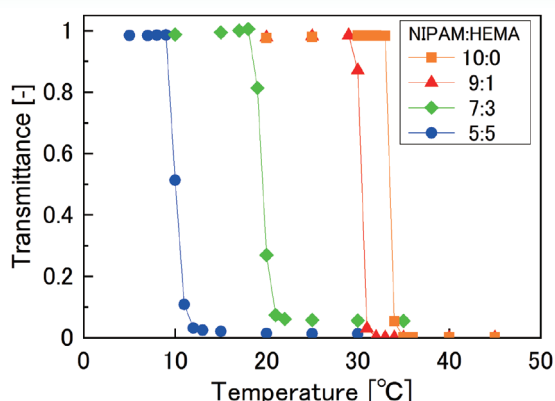


図3 超音波を用いて合成したコポリマーの温度応答性  
(NIPAM : N-isopropylacrylamide,  
HEMA : 2-hydroxyethyl methacrylate)

界面積の増大によって反応速度が飛躍的に向上する。

超音波による乳化と化学的作用による重合を組み合わせた超音波エマルジョン重合を用いると、ポリマー粒子を合成することができる<sup>18)</sup>。この方法では、重合反応系のように化学的作用を生かして開始剤なしで合成する方法、乳化作用を生かして乳化剤なしで合成する方法などが提案されている。この方法を用いてマイクロカプセルを合成し、ドラッグデリバリーシステムへの応用展開がなされている<sup>19)</sup>。また、超音波を照射すると構造や特性が変化するキャリア材料を用いてカプセルを合成したり、超音波による刺激によって内包物質の放散を制御する試みもおこなわれている(本号239ページ小林氏)。更には、周波数の低い超音波を用いてミクロンサイズのエマルジョンを生成し、これに周波数の高い超音波を段階的に照射することで、ナノサイズで液滴径の揃ったエマルジョンが得られ、これを利用して粒径の揃ったナノサイズのポリマー粒子も合成されている(本号236ページ跡部氏)。

#### 4. おわりに

本稿では、超音波を活用した合成技術、合成プロセスの最近の進展について概要を述べた。本特集では、様々な具体例が紹介されており、超音波の作用メカニズムについても詳細が述べられている。

一方で、超音波の化学的作用は未だ不明な点が多いこと

から、十分に制御性が高いとは言い難い。一つのキャビテーションであるシングルバブルを対象として物理的作用、化学的作用の詳細がある程度解明されているが、ソノケミストリー・ソノプロセスでは、たくさんのキャビテーションが発生しては消える、マルチバブルのダイナミクスを利用している。今後の進展のためには、マルチバブルの作用の理解と、個々の現象の理解が両輪となって推進される必要がある。

超音波照射は比較的簡便な操作であるにもかかわらず、超音波を用いた経験の無い方々から、どのように用いれば良いか、という相談を受けることがある。本特集をご覧になった方々にとって、超音波活用の理解が進み、超音波がプロセス操作としての選択肢に加わることを期待している。

実用化・産業化のためには、超音波照射装置に関する基礎的なデータの蓄積が必要であり、装置の大型化だけが選択肢ではなく、振動子の種類や配置、超音波の周波数や強度、溶存ガスなどを最適化し、効果的な照射を実現する装置形状に関する検討も必要になる(本号224ページ朝倉氏、243ページ副島氏、246ページ中原氏)。本特集で取り上げるように、いくつかの実用化の例もあり、電池材料、電子デバイス用材料、医療・医薬品などの高付加価値製品を中心に、世界的にもこの十数年で実用化に向けた研究が進展している。超音波特有の現象や飛躍的な効率改善を産業プロセスとして応用展開を進めるためには、これまで以上に、ケミストとケミカルエンジニアが知を結集してアプローチすることが重要である。

#### 引用文献

- 1) 崔博坤ら：音響バブルとソノケミストリー，コロナ社(2012)
- 2) 飯田康夫：ソノプロセスのはなし，日刊工業新聞社(2006)
- 3) Enomoto, N. et al. : *Ultrason. Sonochem.*, **35** (Part B), 563-568 (2017)
- 4) Okitsu, K. et al. : *Ultrason. Sonochem.*, **69**, 105241 (2020)
- 5) Toisawa, K. et al. : *Mater. Trans.*, **51**, 1764-1768 (2010)
- 6) Ganguly, S. et al. : *Ultrason. Sonochem.*, **39**, 577-588 (2017)
- 7) Darvishi, C. S. R. et al. : *Ultrason. Sonochem.*, **30**, 123-131 (2016)
- 8) Panda, D. and S. Manickam : *Ultrason. Sonochem.*, **36**, 481-496 (2017)
- 9) Liang, S. et al. : *Ultrason. Sonochem.*, **21**, 1335-1342 (2014)
- 10) Sancheti, S. V. and P. R. Gogate : *Ultrason. Sonochem.*, **36**, 527-543 (2017)
- 11) Domini, C. E. et al. : *Ultrason. Sonochem.*, **19**, 410-414 (2012)
- 12) Ike, Y. and I. Hirasawa : *Chem. Eng. Technol.*, **43**(6), 1099-1104 (2020)
- 13) Nii, S. et al. : *Ultrason. Sonochem.*, **21**(3), 1182-1186 (2014)
- 14) Gogate, P. R. and A. L. Prajapat : *Ultrason. Sonochem.*, **27**, 480-494 (2015)
- 15) Kubo, M. et al. : *Ultrason. Sonochem.*, **49**, 310-315 (2018)
- 16) McKenzie, T. G. : *Angew. Chem.*, **56**, 12302-12306 (2017)
- 17) Yang, H.-M. and W.-M. Chu : *Ultrason. Sonochem.*, **21**, 395-400 (2014)
- 18) Leong, T. S. H. et al. : *Ultrason. Sonochem.*, **35**, 605-614 (2017)
- 19) Sivakumar, M. et al. : *Ultrason. Sonochem.*, **21**, 2069-2083 (2014)