

超音波による酸化鉄ナノ粒子の生成 及び酸化メカニズムの解明

中越修*・首藤達也*・田辺秀二**

Preparation and oxidation mechanism of iron oxide nanoparticle by use of ultrasonic sonochemical oxidation

by

Osamu Nakagoe*, Tatsuya Shuto* and Shuji Tanabe*

Fe₃O₄ nanoparticles were prepared by ultrasonic sonochemical oxidation and the oxidation mechanism of its formation was investigated. Sonochemical oxidation of Fe²⁺ ion was carried out by reverse precipitation method (RPM) with and without surfactants under Air, Ar, N₂ and O₂ gas replacement in the solutions. The order of oxidative reactivity is Air > O₂ > N₂ ≈ Ar. In order to reveal the mechanism of oxidation, we measured oxidants such as OH·, NO₂⁻ and NO₃⁻ under presence of various gases in the solutions after ultrasound irradiation. As the results, coexistence of N₂ and O₂ in the solution enhanced sonochemical oxidation since NO₂⁻ and NO₃⁻ formation took place in addition to OH· as sonochemical oxidant.

Key words: iron oxide, nanoparticle, sonochemical oxidation, reaction mechanism

1 緒言

超音波を用いた貴金属および金属酸化物ナノ粒子の調製は、他の調整法に比べ短時間で単分散な粒子を得ることが可能である。特に、超音波照射により調製された酸化鉄ナノ粒子は、超常磁性に近い挙動を有し、将来的にドラッグデリバリーシステムや、回収可能触媒などの磁気キャリアへの応用が期待される⁽¹⁾。

超音波の化学的作用は、キャビテーション現象によって誘起される、局所的な高温高圧の反応場により、ラジカルが生成されることをその端緒とする。例えば、最もよく研究されている水溶媒では、キャビテーションバブルでの水分子の熱分解によってヒドロキシルラジカルと水素ラジカルが生じ、さらにそれらから過酸化水素と水素分子などが生成し、これらが作用することで溶質の酸化、および還元をもたらす。酸化と還元反応のどちらが優先的に起こるかは、還元あるいは酸化を促進する化学種の存在、溶媒中の溶存気体などによって決まる。

このようにキャビテーション現象に起因する化学的作用に影響する要素は多く複雑である。

本研究では、超音波の照射条件を変化させてマグネ

タイトの調製を試みて、生成物の変化から超音波酸化のメカニズムを考察した。

2 実験方法

2.1 照射雰囲気及ぼす酸化反応への影響

照射雰囲気超音波酸化への寄与が比較的大きいと思われる照射雰囲気を変えてマグネタイトナノ粒子の調製を試みた。反応時の雰囲気として空気、酸素、窒素、アルゴンを使用し、反応時のラジカル補足による生成物への影響を取り除くため、界面活性剤は添加しない系で調製した。閉鎖系の超音波照射容器内に 0.04 M 硫酸鉄、0.08 M 水酸化ナトリウムを含む 50 ml の試料水溶液を調製し、任意のガスを 100 ml/min の流速で 30 分流通させ系内の雰囲気を置換した。その後、高出力超音波 (200 kHz、6 W/cm²) を、水道水を流通させた水浴 (20±5°C) 内にて 30 分照射した。照射終了後、固体生成物を吸引ろ過にて回収し、真空デシケータ内に保管した。XRD により超音波照射時の雰囲気と生成物の結晶構造の関係について調べた。また、生成物中の鉄の酸化状態を XPS (Mg, 8 kV, 30 mA) で比較した。

2. 2 各種雰囲気下で生じる酸化剤の定量

各種ガスで系内の雰囲気を置換した条件化で超音波を照射した際に生じる酸化剤の定量を行った。50 ml の超純水を閉鎖系の超音波照射容器に入れ、空気、酸素、窒素、アルゴンガスを 100 ml/min の速度で 30 分流通させた後、高出力超音波 (200 kHz、6 W/cm²) を 30 分照射し、系内に含まれるヒドロキシルラジカル、過酸化水素、亜硝酸、硝酸を比色定量により定量した。ヒドロキシルラジカルはフリッケ溶液中の Fe³⁺ イオンの定量⁽²⁾、過酸化水素はヨウ化カリウムを用いた比色法で定量した⁽³⁾⁽⁴⁾。以下に亜硝酸、硝酸の定量法の詳細を示す。なお、本節では超音波照射した後の超純水を「試料水」と表記する。

A) スルファミン・ナフチルエチレンジアミン吸光度法による亜硝酸の定量⁽⁵⁾

この方法では、亜硝酸イオンを酸性溶液中で芳香族第一級アミンと反応させてジアゾニウム塩を得て、これをアミノ置換基をもった芳香族化合物とカップリング反応させて生成するアゾ色素の吸光度測定により定量するものである。

1 ml の試料水を超純水で 10 ml に希釈した後、1 g のスルファニル酸を 100 ml の 1% 塩酸に溶解させて得たスルファニル酸溶液を 1 ml 加え、15 分放置した。その後、1% の N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩水溶液を 1 ml 加え、さらに 20 分放置した。発色が安定したら紫外可視分光光度計を用いて 546 nm における吸光度を測定した。なお、予備実験として濃度既知の亜硝酸ナトリウムを調製し検量線を作成した。

B) サリチル酸ナトリウム吸光度法による硝酸イオンの定量⁽⁵⁾

本方法では硝酸イオンを硫酸存在下でフェノール基を持つ試薬と反応させて得られるニトロ化合物を吸光度法により定量する。

1 ml の試料水溶液を 25 ml のメスフラスコ内に入れ、さらに 1 g のサリチル酸ナトリウムを 0.01 N の水酸化ナトリウム水溶液 100 ml に溶解させて得たサリチル酸溶液を 1 ml 加えた。その後、0.2% 塩化ナトリウム水溶液、0.1% スルファミン酸アンモニウム水溶液をそれぞれ 1 ml ずつ添加し、110°C の恒温乾燥機で水分が蒸発するまで数時間放置した。冷却後、濃硫酸を 2 ml 加え、軽く振り混ぜながら 10 分間放置し、超純水 10 ml を静かに加えた。さらに冷却して 40% の水酸化ナトリウム水溶液を徐々に加え、超純水で全量を 25 ml とした。このようにして得られた試料溶液の 410 nm にお

ける吸光度は、紫外可視分光光度計を用いて測定した。亜硝酸の定量と同様に、あらかじめ濃度既知の硝酸カリウムを調製し、検量線を作成した。

2. 3 界面活性剤添加時の各種酸化剤定量

界面活性剤は超音波照射時に、キャビテーションを安定化しラジカル生成を促進するが、一方で、ラジカル捕捉剤としてはたらくことが予想される。従って、界面活性剤が存在する系では、添加した界面活性剤によって発生する酸化剤の量や種類が変わる可能性がある。そこで、界面活性剤を含む系で超音波照射した場合に発生する酸化剤を定量した。開放系の超音波照射容器に界面活性剤を含む 50 ml の試料水溶液を調製し、高出力超音波 (200 kHz、6w/cm²) を 30 分照射した。照射終了後、系内に含まれる過酸化水素、亜硝酸、硝酸をそれぞれ上に示した方法で定量し、界面活性剤の濃度と酸化剤生成量の関係を調べた。なお、用いた界面活性剤は中性の界面活性剤である PEG-MS、イオン性の界面活性剤である HTAC および SDS である。

3 結果と考察

3. 1 照射雰囲気下の酸化反応への影響

Fig. 1 に各種雰囲気下で超音波を照射した試料の XRD パターンを示す。なお比較対象として市販されているマグネタイト (Fe₃O₄) の XRD パターンも示した。各試料の XRD パターンを比較すると、超音波を照射する前は水酸化鉄 (III) (Fe(OH)₃) および含水酸化鉄 (FeO(OH)) の回折ピークしか観察されなかったのに対し、超音波を照射した試料では、どの雰囲気中で調製した場合にもマグネタイトの回折ピークが観察された。しかしながら、窒素、アルゴン雰囲気中で調製した場合はマグネタイトの回折ピークだけでなく、水酸化鉄 (III) および、含水酸化鉄の回折ピークも示し、最も回折強度の高い回折角 35° 付近での回折ピークには水酸化鉄に由来するショルダー部が観察された。水酸化鉄、含水酸化鉄およびマグネタイトの回折ピーク強度の比較により、超音波による酸化反応は空気 > 酸素 > アルゴン ≒ 窒素雰囲気の順に進行していることが予測された。

3. 2 各種雰囲気下で生じる酸化剤の定量

超音波照射時の雰囲気とヒドロキシルラジカル、過酸化水素、亜硝酸、硝酸の生成量の関係を Fig. 2 に示す。ヒドロキシルラジカル、および過酸化水素の生成量を比較すると、酸素 > 空気 > アルゴン > 窒素の順に生成量が多くなることがわかった。酸素雰囲気下でヒ

ドロキシルラジカルの生成量が最も多くなった理由と

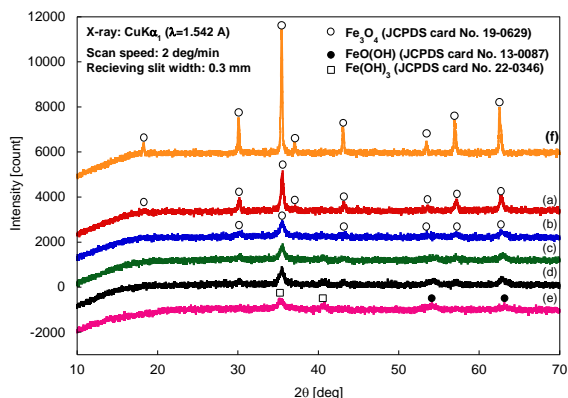


Fig. 1 XRD Ppatterns of sonicated samples prepared under (a)Air, (b) Oxygen, (c)Nitrogen, (d)Argon and the samples (e)before sonication and (f)purchased magnetite(commmercially available).

しては、酸素が水素原子を捕捉することによってヒドロキシルラジカルと水素原子の再結合を抑制したことが挙げられる。実際に、酸素は水素ラジカルの捕捉剤として機能することが知られており、酸素が溶存する系では水素の生成が減り、過酸化水素が高収率で得られることが報告されている⁽⁶⁾。したがって、酸素と酸素を含む空気雰囲気化では過酸化水素、ヒドロキシルラジカルの生成量が増加したと考えられる。また、窒素とアルゴンガスを比較すると、アルゴン雰囲気下では多くの過酸化水素とヒドロキシルラジカルが生成しているのに対し、窒素雰囲気下ではほとんど生成していないことがわかった。これは溶存気体の熱力学的特性が影響していると考えられる。超音波キャビテーションに対する溶存気体の影響は大きく、特に気体の熱伝導度や熱容量比はキャビテーションの強さを大きく変化させる。Table 1 にあるように、アルゴンは単原子気体であり、かつ熱伝導度も比較的小さいのでキャビテーションに有利な気体だといえる。一方、窒素は多原子分子であり、熱伝導度もアルゴンに比べ大きいので、キャビテーションに不利な気体である。これらの差によってキャビテーションの化学的作用の大きさが変化し、過酸化水素、ヒドロキシルラジカルの生成量に差が生じたと考えられる。次に、硝酸、亜硝酸の生成量を比較すると、空気雰囲気下で最も多く生成したが、窒素雰囲気下では少量しか得られず、酸素、アルゴンにいたっては生成がまったく観察されなかった。こ

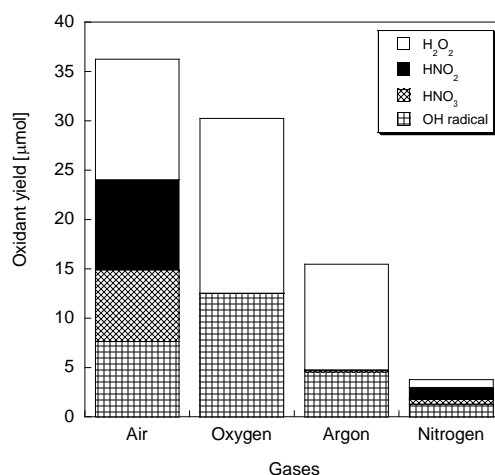
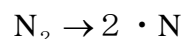
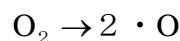


Fig. 2 Oxidant yield produced under various gases.

れは以下の式に示すように、亜硝酸、硝酸の生成には酸素と窒素が同時に存在する必要があるためだと考えられる。



空気雰囲気では酸素、窒素ともに多く存在するため、亜硝酸、硝酸の生成量が増加し、窒素雰囲気では酸素源が空気中に比べて少ないので、硝酸、亜硝酸の生成量が低下したと思われる。

Table 1 Properties of various gases which affect cavitation⁽⁷⁾

気体	熱容量比 γ	熱伝導度 k_c [cal/cm ¹ s ⁻¹ °C ⁻¹]	溶解度(モル分率) (1気圧、20°C)
空気	1.33	55.0	18.68*
窒素	1.40	58.3	1.28×10^{-5}
酸素	1.40	336.5	2.51×10^{-5}
Ar	1.67	21.2	2.76×10^{-5}
Kr	1.67	12.4	5.06×10^{-5}

*水 1L に溶解する空気の体積[cm³]⁽⁸⁾

3. 3 界面活性剤添加時の各種酸化剤定量

Fig. 3 に各種界面活性剤を添加した系に超音波を照射した場合の酸化剤生成量を示す。それぞれ比較すると、PEG-MS を添加した場合、濃度の増加に伴って硝酸、亜硝酸の生成量が低下したのに対し、過酸化水素の生成量は界面活性剤を添加しない系よりも多くなった。一方、SDS を添加した系では SDS の濃度が増加すると、全体的に酸化剤の生成量が低下し、HTAC を添加した系では HTAC の濃度が増加すると低濃度で過酸化水素、硝酸、亜硝酸の生成量が一度低下したが、その後さらに HTAC の濃度が増加すると硝酸、亜硝酸の生成量が再び増加する傾向が観察された。今回用いた界面活性剤はラジカル捕捉能を有する有機化合物であるため、添加量が増加するに伴って、酸化剤を生成するラジカル反応が抑制されると考えられる。しかしながら、添加した界面活性剤の種類によって、高濃度で生成する酸化剤の種類が異なっているため、界面活性剤分子の種類によって、捕捉できるラジカル種が異なることが示唆された。

次に、マグネタイトの生成メカニズムを考察するため、生成する酸化剤の種類を変えてマグネタイトの調製を行い、生成物の比較を行った。なお、マグネタイトの調製は過酸化水素だけが発生する 1 mM の PEG-MS を添加した系と硝酸、亜硝酸のみが発生する 1.3 mM の HTAC を添加した系で行った。生成物の XRD パターンを Fig.4 に示す。生成物はすべて磁性を示し、結晶構造はマグネタイトであることがわかった。また、生成物の TEM 像と粒径分布を Fig. 5(a)および (b) に示す。その結果、平均粒径は PEG-MS を用いて調製したマグネタイトのほうが若干小さくなったが、これは PEG-MS の濃度が臨界ミセル濃度の 3 倍近い値であったのに対し、HTAC の濃度は臨界ミセル濃度付近であったことに起因していると考えられる。生成する酸化剤を変えてマグネタイトの生成を試みたが酸化剤の種類に起因する劇的な変化は観察されなかった。しかし、マグネタイト生成後の系に含まれる酸化剤の定量を試みたところ、PEG-MS と HTAC ですべてほぼゼロであることがわかった。この理由としては次に 2 点が挙げられる。すなわち、

- ①過酸化水素、亜硝酸、硝酸などが系内で生成し、水酸化鉄の沈殿を酸化させるために消費されたため。
- ②過酸化水素、硝酸、亜硝酸の前駆体となるヒドロキシルラジカルがマグネタイトの調製に消費されたため、結果としてほかの酸化剤の生成が抑制された。

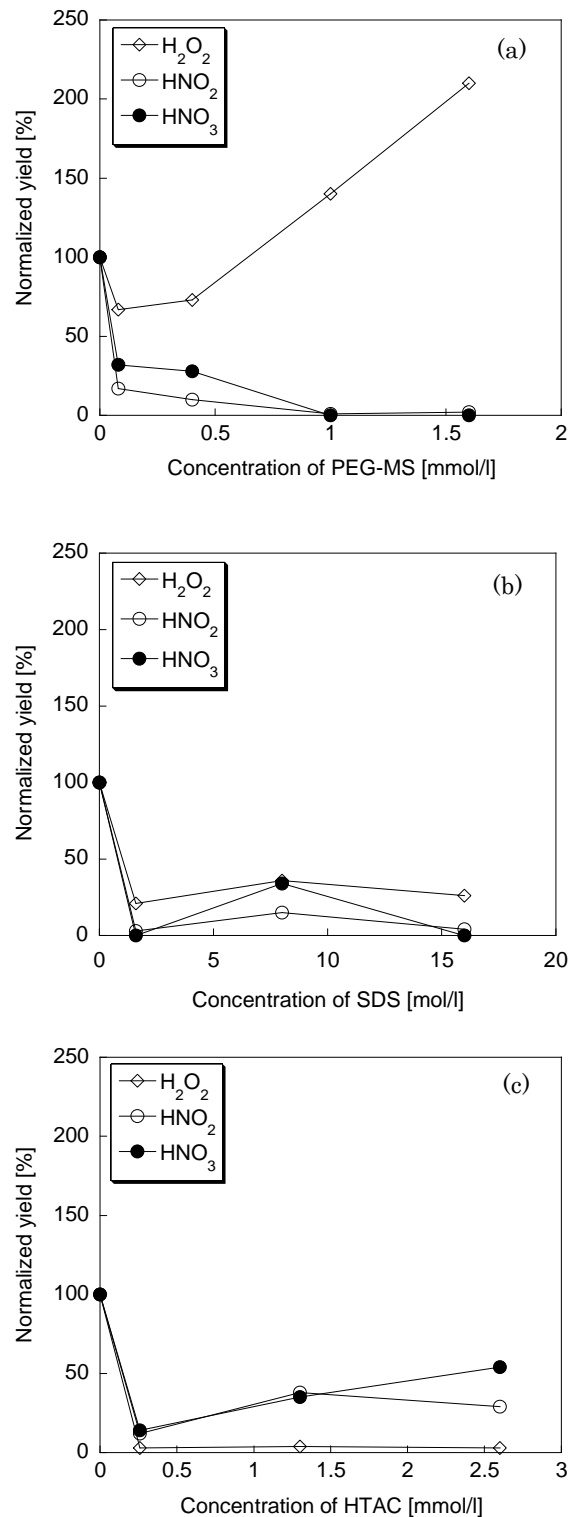


Fig. 3 Oxidant yield sonochemically produced with various surfactants. (a) PEG-MS, (B) SDS, (c) HTAC

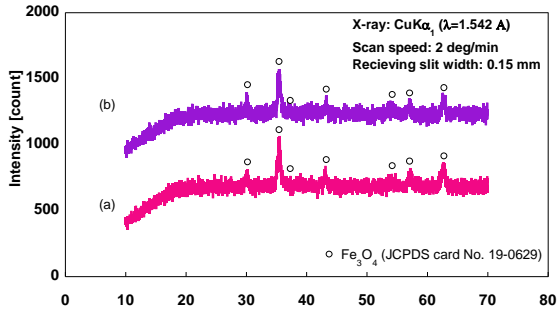


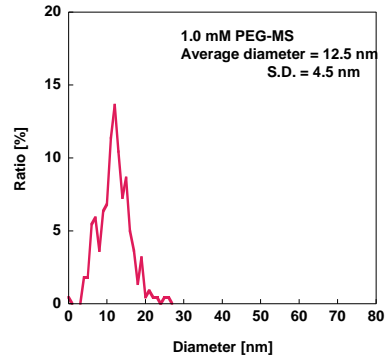
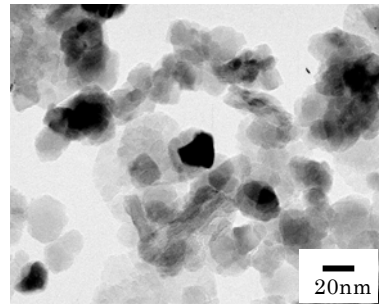
Fig. 4 XRD Patterns of magnetite nanoparticles prepared with (a)1 mM PEG-MS, (b)1.5 mM HTAC.

Fig. 2 で示した酸化剤の生成量の合計とマグネタイトの酸化状態はほぼ一致しているので、マグネタイトの生成は上記 2 つのプロセスを経て起こると考えられる。

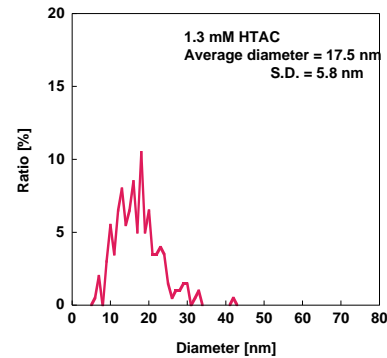
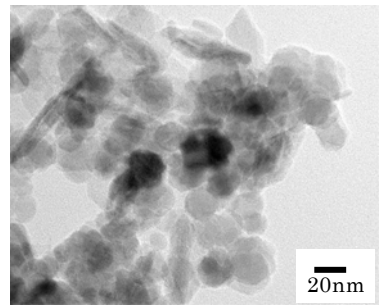
4 結論

本章ではマグネタイトナノ粒子の生成メカニズムを検討するため、超音波照射時の条件を変えてマグネタイトの調製を試み、生成物、発生する酸化剤の種類や量の比較を行った。超音波照射時の雰囲気を変えて調製した試料の XRD パターンおよび XPS スペクトルに比較により、酸化反応は空気 > 酸素 > 窒素 = アルゴンの順に進行していることが示唆された。また、この順序は系内に生じた酸化剤の総量の順序ともほぼ一致したため、超音波による酸化反応は系内に生じるヒドロキシルラジカルや過酸化水素、硝酸、亜硝酸に起因していると考えられる。一方、酸素雰囲気下で調製した試料は XRD パターンよりマグネタイトであることが示されたにもかかわらず、XPS スペクトルが超音波照射前と一致しており、詳細が不明な部分も多い。しかしながら XRD パターンは生成物の酸化状態を如実に反映しており、マグネタイトの回折ピークしか観察されなかった酸素は窒素、アルゴンよりも酸化状態が進行している。

界面活性剤を添加した系で生じる酸化剤は界面活性剤の種類および濃度が大きな影響を与えることがわかった。特に PEG-MS を用いると、硝酸、亜硝酸の生成を抑制し、過酸化水素の生成を促進した一方で、HTAC は過酸化水素の生成を抑え硝酸、亜硝酸の生成を促進することを示した。この違いは用いた界面活性剤の分子構造や官能基などに起因するラジカル捕捉能によるものと考えられるが、詳細は不明である。また、マグネタイトを調製した後の系では過酸化水素、硝酸、亜硝酸の生成がまったく確認できなかった。このこと



(a) 1mM PEG-MS



(b) 1mM CTAC

Fig. 5 TEM Images and size distributions of magnetite nanoparticles prepared with (a) 1mM PEG-MS and (b) 1mM CTAC

から、マグネタイトの生成に硝酸、亜硝酸、過酸化水素が消費されている、あるいは上述の酸化剤の前駆体になっているヒドロキシルラジカルが酸化剤として消費されることが予測され、マグネタイト生成の反応経路が2つ存在することが示唆された。

参考文献

- 1) Y. Mizukoshi, T. Shuto, N. Masahashi, S. Tanabe, *Ultrason. Sonochem.*16 pp. 525-531, 2009.
- 2) S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, *Ultrason. Sonochem.*10, pp.149-156, 2003.
- 3) A.Henglen, C.Kormann, *Int. J. Radiat. Biol* 48, pp.251-258, 1985.
- 4) A.E.Alegria, Y.Lion, T.Kondo, P.Riesz, *J. Phys. Chem.*93, pp.4908-4913, 1989.
- 5) 無機応用比色分析編集委員会、“無機応用比色分析第三巻”、共立出版、東京、pp.424-438、1973.
- 6) H. Harada, H. Kumagai, *Jap J. Appl. Phys.* 42, pp.2958-2962, 2003.
- 7) 日本化学会、“化学便覧 基礎編 改訂5版”、丸善、東京、pp.II-144 - II-146、2004
- 8) 電気化学協会、“電気化学便覧”、丸善、東京、pp.63、1985.