

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560056

研究課題名(和文) 超音波可視化・スペクトル解析ハイブリッド法によるOHラジカルの生成条件の最適化

研究課題名(英文) Optimization of conditions for generating OH-radical using the hybrid method with the visualization for acoustic fields and the spectral analysis

研究代表者

山本 健 ( YAMAMOTO KEN )

関西大学・システム理工学部・准教授

研究者番号：10370173

研究成果の概要(和文)：

①ルミノール発光(αラジカル生成)観察と②音場の可視化及び③発光スペクトル解析の物理的3手法を同時に用いてキャビテーションとラジカルの発生機構の基礎的な解明を目的としている。①及び②の像と比較すると音圧の腹における発光が確認できた。③によるOHラジカルピーク強度と①によるルミノール発光強度には強い相関が得られなかった。③の手法を改良することにより、ラジカル生成量の空間的な定量化が待たれる状態である。

研究成果の概要(英文)：

This study is intended to elucidate the generation mechanism of OH-radical and cavitation to find new possibilities for application using three methods; the observation of sonochemical luminescence (I), the optical visualization of ultrasonic fields (II), and the observation of the spectral peaks from OH-radical (III). Bubbles whose diameter is smaller than the resonant size are expected to be in antinodes of the sound pressure of the standing wave, and light emissions in antinodes were confirmed as compared between the images by I and II. Strong correlation between luminol luminescence and OH-radical peak intensities was not obtained. By improving the method III, the quantitative distribution for the OH-radical production will be confirmed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：音

## 1. 研究開始当初の背景

液体に非常に強い超音波を照射するとキャビテーションと呼ばれる多数の微小気泡の発生と圧壊現象が見られる。液体中の溶存

気体濃度及び不純物として液体中に含まれている微粒子等の含有状況等によって、キャビテーションが起こる最低の圧力振幅であるキャビテーション閾値は大きく変動する。

液体の温度や超音波の周波数によってもキャビテーションの発生状況は変わる。また、液体の量やそれを満たす容器、そこに発生する定常波の状況によってもキャビテーションの量、サイズ及び発生する場所も大きく変化する。キャビテーションは、超音波の加圧時に圧壊と呼ばれる激しい収縮を起こしながら断熱圧縮し、気泡内部が数千度、数百気圧以上になる。この高温・高圧場は様々な化学反応を起こす場となる。また、この気泡内部の高温・高圧によって気泡は発光する。これをソノルミネッセンスという。気泡内部が数千度・数百気圧以上になると、気泡内部の水蒸気や気体（空気）が熱分解したり、OHラジカル等の酸化剤が生成したりする。その酸化剤は、液体に溶け出して液体中の溶質と化学反応を起こす。また、気泡膨張時の衝撃波によって、固体表面を削ったり（エロージョン）、固液の反応が促進されたりする効果も生む。図1に示すような超音波による化学的作用をソノケミストリーと呼んでいる。

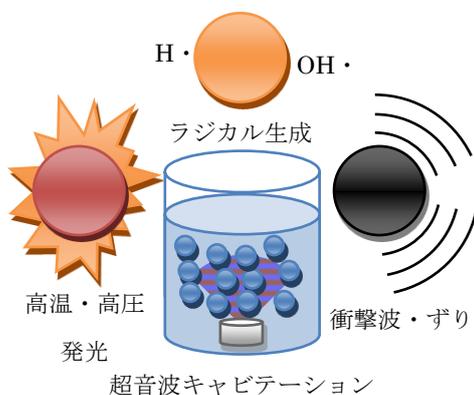


図1 超音波による化学的作用

我々は、ソノケミストリーの中でも高分子分解の中心的な役割を担っていると考えられているラジカルの生成過程に注目している。ラジカルはキャビテーションの高温・高圧場の熱分解で2次的に生成されたものであるが、その生成条件は未知の部分が多い。我々は、超音波照射によって高分子を分解できることを質量分析法によって既に実証済みである。具体的には、ポリエチレングリコール（分子量 6000）を数十～数百の分子量まで 44 単位で分解した。また、分解過程にはラジカルが関与していることをルミノール発光実験により検証した。ここで、超音波分解の効率を定量化しようと試みたが、実験結果の再現性に乏しく安定したデータを得ることは困難を極めた。温度、溶存気体濃度、周波数、pH 及び超音波出力に対するキャビテーション発生量の関係と、その際の超音波の音場分布が原因である。特に、定常波の形成及びその安定性・不安定性は音圧分布だけでなく、キャビテーションの生成量やそのサイズ、ましてやラジカルの生成量までに関与

してくる重要な要因である。本研究では、ラジカルを生成するキャビテーションの発生状況やその際の音圧分布を可視化し、さらには発光スペクトル解析することにより、定性的・定量的なラジカル生成の条件を理解することを目的としている。

## 2. 研究の目的

ソノケミストリーは化学、工学及び医学の分野に非常に多く応用されている効果である。超音波にキャビテーションによる力学的作用（衝撃波、ずり）、化学的作用（ラジカルの発生）及び熱的作用（高温・高圧場）の積極的な利用面に注目が集まる一方で、物理的立場から音響化学効果を詳細に研究した例は少ない。特に、高分子の分解・合成に深く関与していると考えられているラジカルに関しては、キャビテーションの発生条件を含めて未解明な部分が多い。本研究は、①ルミノール発光（ $\propto$ ラジカル生成）観察と②音場の可視化及び③発光スペクトル解析の物理的3手法を同時に用いてキャビテーションとラジカルの発生機構の基礎的な解明を目指し、高分子分解等の応用面に新たな可能性を見出すことを目的とする。

## 3. 研究の方法

超音波による高分子分解・合成、精密回路基板の洗浄及び細胞破碎等のソノケミカル効果の高効率化と物理的機構の解明という目的を達成するために、効果の1つの要因である超音波キャビテーションによるOHラジカルの発生状況に着目し、音場との定量的及び定性的な関係を追及する。OHラジカルの発生量及び分布に関しては、①ルミノールの発光状況の可視化及び定量化を行い、同時に音場を把握するために②フレネル回折法による超音波の可視化を行う。また、③イメージ分光器によるソノルミネッセンスのスペクトル解析を併用する。溶液の温度、溶存気体濃度、pH、超音波出力及び駆動周波数に関する発光状態の定量的な把握が必要となる。これら3手法の同時測定により様々な効果に寄与するOHラジカルの効率的な生成手法の確立と、音場分布との定性的な関わりを解明する。

### (1) ①及び②について

図2は、音波面・気泡挙動・ソノケミルミネッセンスの可視化システムのブロック・ダイアグラムである。超音波の波面の可視化にはフレネル回折法を用いており、光源にはカメラと同期したXeストロボを使用した。気泡の可視化では白色の連続光を光源とし、散乱光を撮影した。ソノケミルミネッセンス撮影は、可視化システムを暗室内に配置して可能にした。全て高感度デジタル一眼レフカメラを用いて静止画として撮影した。また、3

つ手法の撮影時間のずれは数十秒程度であるため、それぞれの音場に大きな変化はない。水槽のサイズは160 mm(x)×160 mm(z)×100 mm(y)であり、パイレックスガラスの平行平面基板を光透過面に使用している。2.0 wt%のルミノールを添加したアルカリ水溶液に、直径30 mmの平板型振動子を用いて+x方向に連続的に周波数400 kHzの超音波を照射した。定在波を形成するために、振動子面と平行にステンレス板を設置し、その間隔を調整できるようにした。振動子面から反射板までの距離は約65 mmとし、振動子に5 W~20 Wの電力を印加した。印加電力は、電圧及び電流プローブを用い、それぞれの振幅と位相から求めている。また、各可視化の超音波照射時間は非常に短いため、温度上昇はほとんどなく、発光強度に対する温度の影響は少ない。本実験では、溶液の温度は約23℃の一定に保った。

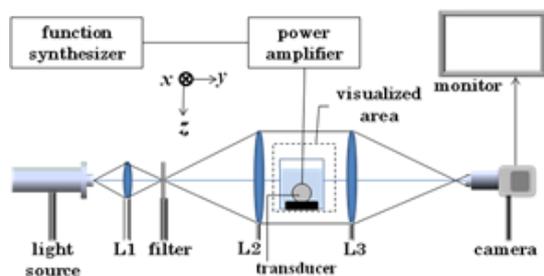


図2 可視化システム系

(2) ③について

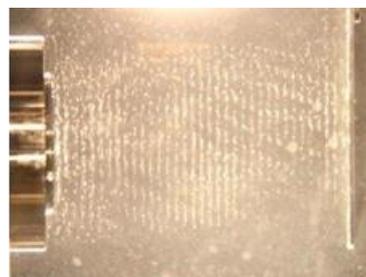
上記超音波発生系の水槽からの紫外域発光スペクトルをイメージング分光器を用いて観察した。キャビテーションによって発生したOHラジカルの波長は310 nm付近であり、その発生量に比例した光強度が得られる。①及び②の実験に続けて行うことで、全ての測定結果を検討比較できるよう努めた。

4. 研究成果

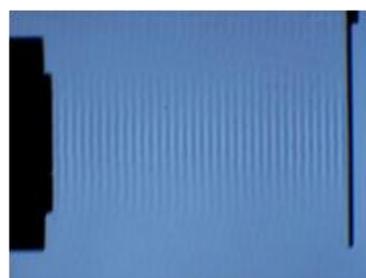
(1) ①及び②について

図3の(a)、(b)及び(c)は20 Wの電力を振動子に印加した時の超音波の定在波の波面、気泡及びソノケミルミネッセンスの可視化結果である。超音波周波数400 kHzにおける気泡の共振半径は約8 μmであり、図3(a)からは、直径約30 μm程度の成長した気泡が層状に浮かんでいる様子が分かる。(b)は、安定した定在波が観察できている状態であり、Fresnel回折の理論から、明線は音圧の腹、暗線は音圧の節に相当する。(a)と(b)の重ね合わせから、音圧の節にある程度成長した気泡がトラップされていることが分かる。また、(b)と(c)の比較から、音圧の腹と発光箇所が一致していることが分かる。可視化実験で想定する音圧の定在波中における共振半径以下の気泡は、音場から第一次

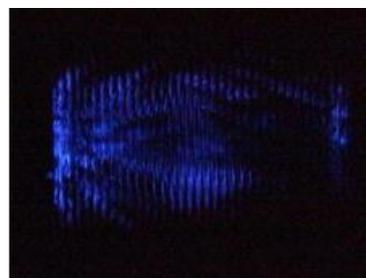
Bjerknes forceを受け、音圧の腹に向かう。また、共振半径以上の気泡は反対に音圧の節に向かう力を受ける。(a)と(b)の比較から、本システムの感度の範囲ではあるが、観察できる大きさの気泡は、ソノケミルミネッセンスに寄与せず、数~十数μm程度と予想される気泡が発光に寄与していると言える。また、本システムの分解能では、気泡、波面及び発光に大きな位相ずれが見られなかった。



(a) 気泡の可視化像



(b) 波面可視化像



(c) ルミノール発光像

図3 3手法による可視化結果

(2) ③について

図4に典型的な超音波キャビテーションの発光スペクトル(特に紫外域)を示す。320 nm付近のピークの高さは入力電力パワー(∝音響パワー)の増加と共に、上がる傾向が見られた。しかし、空気雰囲気下で測定しているため、溶存酸素量が容易に上がり、発光強度の不安定性が問題となった。

今後、水溶液を脱気し、アルゴン飽和した後、完全に密閉したセル(水槽等)でスペクトル観察を行う手法へ変更していく。

超音波によるキャビテーションによる化学的作用(衝撃波、ずり)や化学的作用(ラジカルの発生)の積極的な利用面に注目が集まる一方で、物理的立場から音響化学効果を

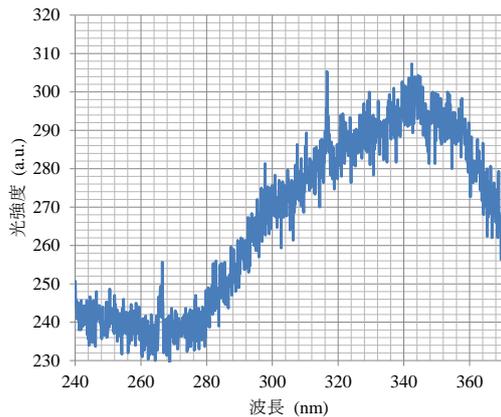


図4 紫外スペクトル

詳細に研究した例は少ない。特に、高分子の分解・合成に深く関与していると考えられているラジカルに関しては、キャビテーションの発生条件を含めて未解明な部分が多い。本研究は、①ルミノール発光 ( $\propto$ ラジカル生成) 観察と②音場の可視化及び③発光スペクトル解析の物理的3手法を同時に用いてキャビテーションとラジカルの発生機構の基礎的な解明を目指し、高分子分解等の応用面に新たな可能性を見出すことを目的としている。周波数 400 kHz の超音波に対して①及び②手法によって撮影した画像を解析し、次の点が明らかにされた。実験的にも理論的考察からも②による音圧可視化像の明線は定在波の腹であり、キャビテーションバブルの可視化像と比較すると、発光に寄与しない直径数十 $\mu\text{m}$ の気泡は音圧の節に存在することが確認できた。また、共振半径程度又は以下の気泡は音圧の腹にあると予想され、①の像と比較すると音圧の腹における発光が確認できた。また、定在波を形成するための反射条件を変えると、液面反射では液面付近における発光が強くなり、OHラジカルの生成が盛んであると考えられる。金属板による反射を利用すると、振動子付近の発光が強い結果を得た。しかし、③によるOHラジカルピーク強度と①によるルミノール発光強度には強い相関が得られず、一般的に利用されることの多い「ルミノール発光 $\propto$ ラジカル生成」の関係に疑問を投げかける結果を得た。③の手法を改良することにより、ラジカル生成量の空間的な定量化が待たれる状態である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計2件)

①泉野香奈, 青柳将史, 浅川誠, 崔博坤, 山本健, 「定在波におけるソノケミルミネセンス発生時の気泡挙動及び音場の光学的

可視化」日本音響学会 2012 年春季研究発表会, 神奈川大学, 1395-1396, 2012 年 3 月 14 日.

②泉野香奈, 青柳将史, 浅川誠, 崔博坤, 山本健, 「ソノケミルミネセンス発生時の気泡挙動及び音場の光学的可視化」日本音響学会 2011 年秋季研究発表会, 島根大学, 1303-1304, 2011 年 9 月 21 日.

[その他]

ホームページ等

<http://www.phys.kansai-u.ac.jp/~ultrasonic/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

山本 健 (YAMAMOTO KEN)

関西大学・システム理工学部・准教授

研究者番号: 10370173