

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20日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560760

研究課題名（和文） 超音波の誘起する高温高圧微小気泡の温度・圧力特性の解析と精密反応制御法の開拓

研究課題名（英文） Analysis of high temperature and pressure cavitation bubbles during ultrasound irradiation and its application to reaction control

研究代表者

興津 健二 (OKITSU KENJI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60295095

研究成果の概要（和文）：水溶液に超音波を照射すると高温高圧のバブルが生成する。超音波の照射条件がバブル内の温度（バブル温度）にどのような影響を与えるのかについて検討した結果、バブル温度は添加剤の分解生成物やアルコール蒸気存在により低下する傾向がみられた。さらに窒素の酸化反応はバブル内の温度と圧力を解析するための分析プローブに利用できる可能性が示唆された。精密反応制御法の開発に向けての研究として、種々の還元反応を利用してパラジウムナノ粒子、金ナノ粒子、グラフェンの合成を試みた結果、還元反応速度、粒子のサイズや形状の制御ができた。

研究成果の概要（英文）：The effects of ultrasound irradiation conditions on the bubble temperatures attained were investigated in an aqueous solution. The bubble temperatures during ultrasound cavitation tended to decrease with increasing amount of decomposition products and vapor of the used alcohols. In addition, the reaction of nitrogen oxidation was suggested to be one of the important probes to monitor the bubble temperatures and pressures during ultrasound cavitation. The syntheses of palladium nanoparticles, gold nanoparticles and graphene by using ultrasound irradiation methods were performed, where the reduction rates of metal ions and size and shape of the formed nanomaterials were able to be controlled by various reaction conditions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：プロセス工学

科研費の分科・細目：反応工学・プロセスシステム

キーワード：ソノケミストリー、還元反応

1. 研究開始当初の背景

疎密波である超音波を水に照射すると、 μm サイズの泡の核が生成する。それが超音波の疎と密の音圧に同調しながら膨張と収縮を繰り返し、最終的に高温高圧のバブルを生

成させることができる。バブル内では、数千度以上・数百気圧以上の極限状態の反応場が生成されるため、熱分解反応の進行や、各種ラジカルの生成、光の放射（ソノルミネッセンス）が起こる。さらに、強い衝撃波による

高速マイクロ攪拌現象なども同時に発生するため、従来の化学反応場とは異なる新しい化学反応場が提供される。このような超音波照射によって生成される特異なバブルは、現在、様々な分野で研究が進められている。例えば、環境技術の分野では、有害化学物質の分解・無害化、殺菌技術、抽出・分離技術や、ナノテクノロジーの分野では、ナノ構造材料からなる触媒・センサー・吸着剤の合成など極めて重要な研究課題に対して応用展開されている。しかしながら、反応場の根源である微小気泡自身の物理化学特性はまだ良く分かっていない。何故なら、多数の微小気泡が局所的に生成と消滅を繰り返すことから非常に複雑であるからである。

そこで本研究では、超音波照射中に進行する化学反応（超音波化学反応）のおおもとである高温高压状態のバブル反応場の解析を試みた。特に、超音波技術を応用する際の重要な因子と考えられるバブル温度を測定し、様々な超音波照射条件下でどのような温度を有するバブルが生成されるのかを把握することを試みた。これまでのバブル温度測定の報告は限られており、代表的な報告として、ソノルミネッセンスのスペクトル解析、化学反応の速度論解析や計算機シミュレーション解析について検討されている。また過去に測定されたバブル温度は、ソノルミネッセンスのスペクトル解析による報告が多く、限られた実験条件下での測定結果のみである。反応速度論解析によるバブル温度の測定や、化学反応の精密制御に関してはこれまで十分に検討されていない。

2. 研究の目的

水溶液に超音波照射した時に生成する高温高压微小気泡は特異なバブル反応場として、ナノ材料創製、環境保全、バイオマス燃料製造など幅広い分野で年々活発に応用研究されている。本研究では、水溶液に超音波照射した時に生成する種々の化学物質を解析すると共に、超音波照射によって生成される高温高压バブルの温度と圧力に与える影響因子を調べた。さらに生成される高温高压バブルの物理化学作用を理解することにより、最終的には、精密反応制御に応用できるバブル反応場の構築を図るための指針を得ることを目的とした。精密反応制御に対しては、有機化合物共存下での金属イオンや酸化グラフェンの還元反応と金属ナノ粒子やグラフェンの生成について検討し、精密反応制御法を開発することを試みた。

3. 研究の方法

(1) 超音波の誘起するバブル反応場は、溶液

中での微小な気泡の生成、成長、圧壊の一連の現象と密接に関係しており、バブル温度は超音波化学反応を制御する上で重要なファクターと考えられる。これまでに報告されているバブル温度はソノルミネッセンスのスペクトル解析によるものが多い。この解析ではバブル内の瞬間的なピーク温度の情報は得られるが、実際に起こる様々な化学反応に直接関連づけることは困難である。それ故、本研究では化学反応の反応速度論解析を行うことで、実際の化学反応に関連づけることのできる実質温度を測定することを試みた。

バブル温度はメチルラジカル再結合反応の温度依存性を利用する速度論解析により見積もった。ここでメチルラジカルはアルコール等の有機化合物の超音波分解から発生させた。メチルラジカルの再結合反応の模式図を図1に示す。図1で、 k_1 と k_2 はそれぞれの反応の反応速度定数であり、これらは異なる温度依存性を有する。温度が高くなるにつれて、エチレンとアセチレンがエタンよりも多く生成するようになる。

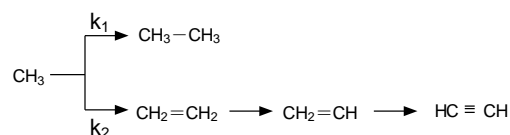


図1 メチルラジカルの再結合反応の模式図.

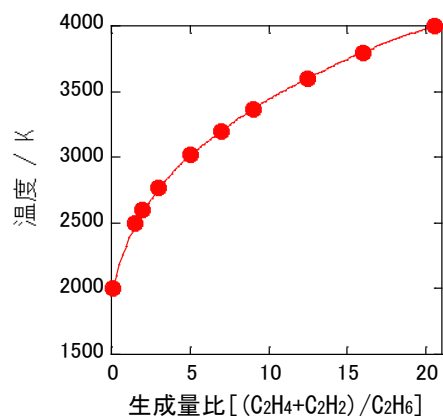


図2 メチルラジカルの再結合反応生成物であるエタン、エチレン、アセチレンの生成量比と反応温度の関係.

実験および解析方法としては以下の通りである。1) アルコールを含む水溶液に超音波照射することによって、アルコールを高温の泡の中で熱分解させ、メチルラジカル(CH_3)を発生させる。2) CH_3 の再結合反応は図1に示すように、エタン(C_2H_6)が生成する反応とエチレン(C_2H_4)が生成する反応が進行する。 C_2H_4 の一部は、逐次的にアセチレ

ン (C_2H_2) となる。3) この時生成する C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 の生成量比はそれぞれの反応速度定数の温度依存性から、図2のように反応温度によって生成量比は変化する。この関係を利用すれば、例えば、図2より $\{(C_2H_4 + C_2H_2) / C_2H_6\}$ 比が5の時は反応温度が3000 K、比が10の時は反応温度が3400 Kであると見積もることができる。

超音波照射実験には200 kHzの高出力型超音波発生装置を用いた。反応容器はガラス製で、超音波照射されている溶液内で定在波が形成されるように超音波を照射した。メチルラジカルの再結合反応によって生成されるガスの分析には、ガスクロマトグラフを用いた。

(2) バブル内の高圧力が化学反応にどのように作用するのか検討された報告はまだほとんどない。ここでは温度と圧力の両方に影響を受ける化学反応を分析プローブに用いることで、バブル内の温度と圧力の同時測定を試みた。空気溶存下の水に超音波照射し、窒素と酸素を高温高压状態のバブル内で反応させ、温度と圧力が化学反応にどのように影響するのかを考察した。また、蒸気圧のほとんど有しない有機化合物を界面で選択的に分解してメチルラジカルを発生させ、界面温度の測定を試みた。

(3) 精密反応制御に利用できる超音波合成法の開発に向けての研究を行った。ここでは水溶液中において種々のアルコール等の有機化合物を超音波分解し、超音波分解によって生成するラジカルの反応性について評価した。その際、金属イオン(金錯イオン、パラジウム錯イオン等)や酸化グラフェンの超音波還元過程を解析することにより評価した。アルコールやアスコルビン酸等の有機化合物の濃度や超音波照射条件が還元過程に与える影響について検討した。還元過程を解析することにより、超音波化学反応の特性について考察した。

4. 研究成果

(1) 種々のアルコールを含む水溶液に超音波照射し、その時生成するエタン、エチレンおよびアセチレンの量を速度論解析することによりバブル温度の見積もりを行った。超音波照射条件(照射時間、アルコールの種類、バルク溶液温度や雰囲気ガス等)がバブル温度にどのような影響を与えるのかについて検討した結果、超音波照射時間がある時間より長くなると照射時間と共にバブル温度が低下する傾向がみられた。図3にその例を示す。これはアルコールの超音波分解によって生成する炭化水素の量が照射時間と共に増

えてくるためバブル内に含まれている気体の平均比熱比が低下し、その結果、バブル温度が低下したものと考えられた。さらに水溶液中に含まれるアルコールの濃度が高くなるほど、バブル温度が低下する傾向があった。種々のアルコールを用いて様々なバルク溶液温度でバブル温度を見積もった結果、バブル温度とアルコールの蒸気圧との間で良い相関があることが認められた。また、比熱比の低い二酸化炭素を添加するとバブル温度が低下することが認められた。

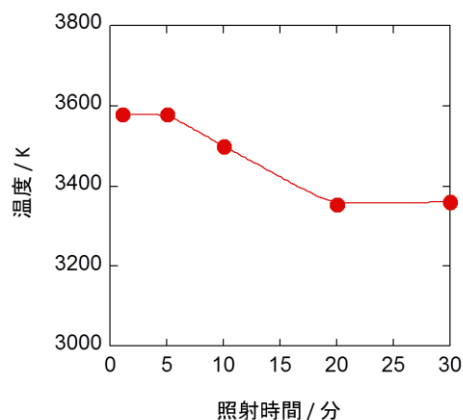


図3 照射時間とバブル温度の関係。

(2) バブル内の高温高压状態を解析するために、空気溶存水に超音波を照射し、高温高压バブル内で起こる窒素の酸化反応について解析した。その結果、バブル内で起こる窒素の酸化反応については、Zeldovich機構と水の分解から生じるヒドロキシルラジカルが反応に関与しているものと考えられた。バブル内以外にバルク溶液中にて亜硝酸イオンから硝酸イオンへの酸化反応が進行することが確認されたため、この反応を考慮して照射初期の結果を基に実験データを解析することにした。その結果、バブル内の圧力や温度によって、亜硝酸イオンと硝酸イオンの生成量比が変化することが分かった。得られた結果から、窒素の酸化反応はバブル内の温度と圧力を解析するための分析プローブに利用できることが示唆された。バブル界面温度を見積もる実験も行った。

(3) 精密反応制御に利用できる超音波合成法の開発に向けての研究として、200 kHzの超音波発生装置を用いて、パラジウム錯イオンの還元によるパラジウムナノ粒子の合成と金錯イオンの還元による金ナノ粒子の合成を行った。特に反応系に添加されるカチオン性界面活性剤と無機塩の混合比を変えることにより、還元反応速度と生成されるパラジウムナノ粒子のサイズと形状、吸収特性の制御を試みた。透過型電子顕微鏡と走査型電子

顕微鏡を用いてキャラクタリゼーションした結果、生成されるパラジウムナノ粒子は実験条件によって球状からシート状へと変化することがわかった。金錯イオンの還元と形状制御合成の場合も添加されているアスコルビン酸やカチオン性界面活性剤等の添加物の濃度の影響を受けることがわかった。以上の還元反応の進行には、超音波照射により生成される還元性ラジカルの量が重要と考えられた。また、有機化合物の分解と照射容器のサイズの関係について調べた結果、超音波化学反応に最適な照射容器サイズが存在することが示唆された。

さらに、20 kHz のホーンタイプ型超音波発生装置を用いて、酸化グラフェン(GO)の還元によるグラフェン(rGO)の合成について検討した。各種実験パラメーター(超音波強度、パルスモード、溶液温度、溶液 pH、アスコルビン酸の量)の影響を調べた結果、高超音波強度、長パルスモード、高温、高 pH、高アスコルビン酸濃度の時に rGO の生成(GO の還元)が速やかに進行することが確認された。

図4に超音波を用いて合成された rGO の XRD パターンを示す。図4より、超音波照射前(a)と一般的な攪拌合成法で得られた試料(b)は、GO の(002)に基づく回折ピークが約 10° に見られるが、超音波法で得られた試料(c)はこの回折ピークは完全に無くなっていることがわかる。このことから超音波法では rGO の還元が進行したことがわかった。さらに FT-IR によって解析した結果、超音波法では rGO の生成が確認された。

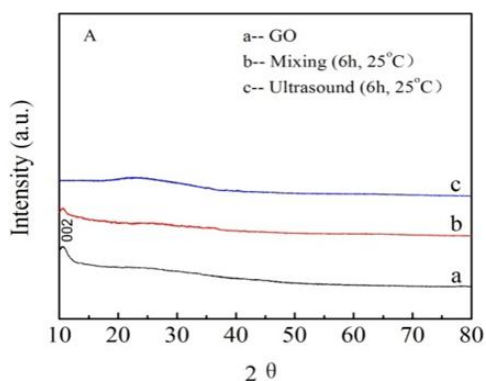


図4 各試料の XRD パターン.

(a) GO、(b) 攪拌法で得られた試料、(c) 超音波法で得られた試料.

図5に GO と超音波法で得られた rGO の紫外可視吸収スペクトルを示す。GO は 230 nm に吸収ピークが観察されるが、rGO に還元されることによって吸収ピークは 268 nm にシフトしていることが分かる。また、rGO の生成は従来の攪拌合成法よりも速やかに進行

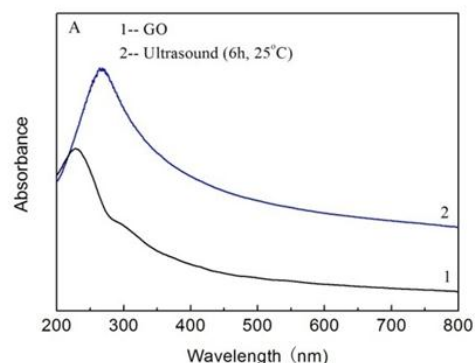


図5 各試料の紫外可視吸収スペクトル.

(1) GO、(2) 超音波法で得られた試料.

することが確認された。

超音波照射中の溶液温度を正確に把握することにより、溶液温度と還元反応速度の関係を求めた。その結果、GO の還元反応速度は溶液温度の影響を強く受けることが分かり、超音波合成法では攪拌合成法よりもみかけの活性化エネルギーが約 25%低いと計算された。超音波合成法では、1) 高温高压バブルの生成、2) 溶液温度の上昇、3) 衝撃波やマイクロジェット流などの物理的な効果による物質移動の促進、などにより GO の還元が速く進行したものと考えられた。得られた結果は、現在、論文投稿中である。

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)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① K. Thangavadivel, K. Okitsu, G. Owens, P. J. Lesniewski, R. Nishimura, Influence of sonochemical reactor diameter and liquid height on methyl orange degradation under 200 kHz indirect sonication, Journal of Environmental Chemical Engineering (2013) 印刷中.

[学会発表] (計 6 件)

- ① Abulikemu Abulizi, Jun-Jie Zhu, Kenji Okitsu, Effects of ultrasonic cavitation on the reduction of graphene oxide to graphene, 第21回ソノケミストリー討論会, 川崎, 2012年11月10日.
- ② 興津健二, 超音波キャビテーションを利用する有機物の分解と金属ナノ粒子の合成, 第21回ソノケミストリー討論会, 川崎, 2012年11月9日.
- ③ Kenji Okitsu, Yuho Nunota, Tetsuo Shikaku, Rokuro Nishimura, Size and shape controlled synthesis of gold

nanorods by ultrasonic irradiation in an aqueous solution, International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN), Brisbane, Australia, 2012年10月23日.

④ Satoko Doi, Kenji Okitsu, Rokuro Nishimura, Sonochemical synthesis of Pd nanoparticles in the presence of CTAB and NaBr, 20th Annual Meeting of the Japan Society of Sonochemistry and The International Workshop on Advanced Sonochemistry, Nagoya, 2011年11月4日.

⑤ Kenji Okitsu, Formation of NO_2^- and NO_3^- during acoustic cavitation in air-saturated water, 20th Annual Meeting of the Japan Society of Sonochemistry and The International Workshop on Advanced Sonochemistry, Nagoya, 2011年11月3日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

興津 健二 (OKITSU KENJI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60295095

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし