様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　２ 年　 ６ 月 １２ 日現在

機関番号：２４４０３
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2017～2019
課題番号：１７Ｋ０６９０８

研究課題名（和文）超音波マイクロバブル特性を解析するための新規プローブ分子と化学反応の開拓

研究課題名（英文）Development of novel probe molecules and chemical reactions to analyze the property of ultrasonic microbubbles

研究代表者
興津　健二（Okitsu, Kenji）

大阪府立大学・人間社会システム科学研究科・教授

研究者番号：６０２９５０９５

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,600,000円

研究成果の概要（和文）：超音波照射によって生成される高温高圧バブルにおいて、バブル温度、バブル数、反応生成物量の関係を考察するための実験を行った。試料溶液中のヨウ化カリウム濃度が高くなると、バブル数の減少がおこることに加えて、水の分解から生じる過酸化水素と水素の量やバブル温度が変化することが確認された。また、亜硝酸イオンと硝酸イオンおよび過酸化水素はそれぞれの生成に対して、互いに影響を及ぼすことがこれらの物質収支の解析からわかった。さらにバブル内のガス成分がバブル温度やソノルミネッセンスに与える影響や、混合ガス溶存水のもたらす超音波キャビテーションの特徴が評価できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義
超音波マイクロバブルの応用研究が水浄化技術やナノテクノロジーの分野などで進められているが、バブルのもたらす化学反応の根源であるバブル自体の特性（温度や圧力、数、分布など）とその化学作用の関係はまだ良く分かっていない。本研究では、多面的な観点からの実験を行うと共に、得られた結果を定量的に解析することにより、バブル特性とその化学作用の関係を明らかにした。本研究成果は、今後の超音波化学反応を解析するための基礎的知見として学術的に意義が高く、さらに超音波マイクロバブルを利用する新たな産業創出の一助になるものと考えている。

研究成果の概要（英文）：A number of experiments were conducted to evaluate the relationship among bubble temperature, number of bubbles, and amounts of chemical species formed in high-temperature and high-pressure bubbles generated by ultrasonic irradiation. It was confirmed that when the potassium iodide concentration in the sample solution increased, the number of bubbles decreased and the amounts of hydrogen peroxide and hydrogen formed by the decomposition of water and the bubble temperature changed. In addition, by analyzing the material balance of chemical species formed, it was found that the amounts of nitrite ion, nitrate ion and hydrogen peroxide formed were affected each other. In addition, the effects of gas components in bubble on bubble temperature and sonoluminescence, and the characteristics of ultrasonic cavitation generated in mixed gas dissolved water were evaluated.

研究分野：超音波化学

キーワード：超音波キャビテーション　バブル温度　溶存ガス　過酸化水素　水素　硝酸イオン　亜硝酸イオン　ヨウ化カリウム

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様　式　C－19、F－19－1、Z－19（共通）

1．研究開始当初の背景

溶液に高出力の超音波を照射すると、溶液中で微小なバブル（マイクロバブル）が生成され、超音波の音圧変動に同調しながら膨張収縮し、最終的に断熱圧縮崩壊がおこる。この現象を超音波キャビテーションという。断熱圧縮崩壊がおこった瞬間では、バブル内は数千度以上・数百気圧以上の極めて高温高圧状態に達する。このような高温高圧バブルを、水浄化技術やナノテクノロジーの分野に利用するためには、生成しているバブルの特性（温度、圧力、数）とバブルのもたらす化学作用の因果関係を体系的に明らかにすることが重要である。先行研究では、水の熱分解によって生成される過酸化水素の量と水素の量の両方を解析して、バブル特性が評価された研究報告は少ない。さらに窒素酸化反応の解析、硝酸生成メカニズムの解析、バブル温度の解析、高温バブルから発せられる光（ソノルミネッセンス）の解析を行い、得られたこれらの結果に対してバブル特性が多面的に評価された研究報告はほとんどない。また、溶存ガス量とキャビテーションバブルの数に着目した研究もほとんどされていないのが現状である。

2．研究の目的

本研究では、高温高圧のバブル内やバブル近傍で起こる熱分解反応や各種ラジカル反応、ならびにバルク溶液中で進行する化学反応を解析することで、バブルの特性とバブルのもたらす化学作用を明らかにすることを目的として研究を行った。先行研究で塩化ナトリウムや硫酸ナトリウムの添加が、水中で生成される超音波キャビテーションにどのような影響を及ぼすのかについて検討したが、これら陰イオンと OH ラジカルの反応の進行が不明であったため、本研究では、異なる陰イオンを含むヨウ化カリウムが超音波キャビテーションに及ぼす影響について調べた。さらに、これまで水の分解から生成される過酸化水素の量を超音波キャビテーションのもたらす化学作用量として解析されていたが、本研究では、過酸化水素と同時に生成される水素の量の解析や、バブル内での窒素酸化反応と溶液内での亜硝酸イオンから硝酸イオンへの酸化反応の解析についても検討した。さらに、メチルラジカル再結合反応（MR 反応）を利用する速度論解析からバブル温度の測定と t-ブチルアルコールの分解挙動と分解生成物の解析を行った。さらに、ソノルミネッセンスのスペクトルと強度を解析した。以上の結果を比較検討し、バブル特性を多面的に評価することを試みた。

3．研究の方法

高出力型超音波発生装置（Kaijo 製、200 kHz）を用いて超音波照射実験を行った。実験は、試料水溶液をガラス製照射容器に入れ、アルゴン、空気、窒素、酸素、これらの混合ガス雰囲気下で間接照射した。超音波照射によって生成される過酸化水素の量は KI 比色法を用いて求めた。超音波照射によって生成されるガス状物質（水素、低級炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素など）の量はガスクロマトグラフ（FID 検出器と TCD 検出器）を、生成される硝酸イオン、亜硝酸イオンの量はイオンクロマトグラフを用いて分析した。ソノルミネッセンス（SL）は、市販の蛍光光度計を改良すると共に、超音波照射実験システムの小型化を行うことで測定した。

4．研究成果

ヨウ化カリウムが超音波キャビテーションに及ぼす影響について調べた。さらに、水の分解から生成される過酸化水素の量と同時に生成される水素の量を解析することで、超音波キャビテーションのもたらす化学作用量を解析した。その結果、アルゴン溶存水溶液のヨウ化カリウム濃度が高くなるほど、キャビテーションバブルの化学作用量（過酸化水素生成量と水素生成量）が減少する傾向が見られた（図 1）。これはヨウ化カリウム濃度が高くなるにつれ、アルゴンの水溶液への溶解度が減少したことが理由と考えられた。さらに、アルゴン溶解度と水素生成量の間に強い相関が見られたが、アルゴン溶解度と過酸化水素生成量の間では前者よりも相関が弱いことが確認された。さらに、ヨウ化物イオンと OH ラジカルの反応、それによる溶液 pH の変化、バブル温度の変化など様々な現象が同時に起こっていることが明らかとなった。

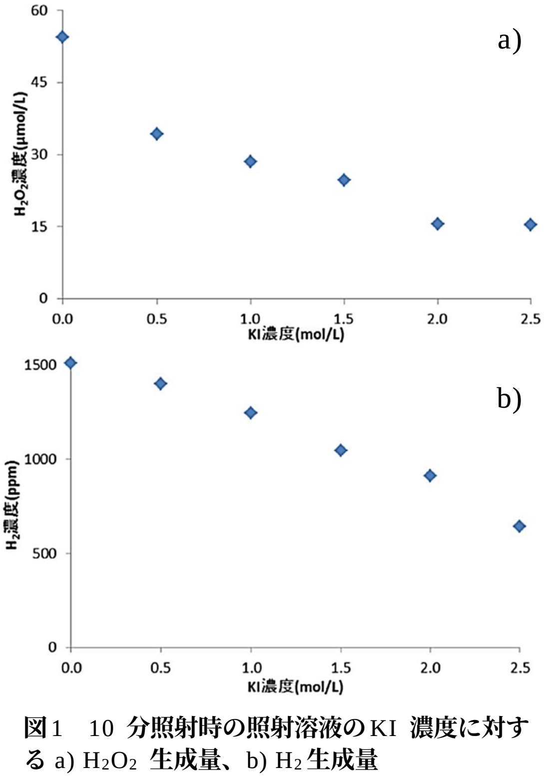

図1　10 分照射時の照射溶液の KI 濃度に対する a) H_2O_2 生成量、b) H_2 生成量

一方、先行研究では、空気溶存水溶液中で生成される高温高圧バブル内では、窒素が酸化され、硝酸イオンと亜硝酸イオンが生成されるが、同時に過酸化水素も生成されることがわかっている。本研究では、各種実験パラメータがこれらの生成量と物質収支に与える影響について詳細

に解析した。その結果、亜硝酸イオンと硝酸イオンの生成量は、過酸化水素の生成量よりもかなり多いことがわかった。得られた結果を総合的に判断すると、超音波キャビテーションのもたらす化学作用量を理解するためには、過酸化水素の生成量を測定することに加えて、亜硝酸イオンと硝酸イオンの生成量も測定することが重要であることが示唆された。さらに、亜硝酸イオンと硝酸イオンおよび過酸化水素はそれぞれの生成に対して、互いに影響を及ぼすことがわかった。また、超音波照射されている溶液量とこれらの生成量の関係を調べてみると、溶液量が少ないときにこれらの生成量が少なくなった。さらに、超音波出力を強くしても、実験条件によってはキャビテーションのもたらす化学作用量が高くなる場合と低くなる場合の両方が確認された。

次に、バブル温度とバブルのもたらす化学作用の関係について検討するために、MR 反応の速度論解析によるバブル温度の測定と、t-ブチルアルコールの分解生成物量の関係について調べた。t-ブチルアルコール水溶液に空気、窒素、または酸素ガスを溶存させて超音波照射実験を行った結果、バブル温度は溶存ガスの種類によって異なった。速度論解析で得られたバブル温度は、溶存ガスの比熱比の値を利用する断熱圧縮の式では説明できなかった。このことを考察するために、窒素酸素混合ガス（混合比がコントロールされているガス）を溶存させた水溶液に対して超音波照射実験を行った。その結果、水中に適度に酸素が溶存する場合にバブル温度が高くなることが確認された。また、t-ブチルアルコールの分解は、水への酸素溶存量が増えると、一酸化炭素生成量が減り、二酸化炭素生成量が増えることが確認された。さらに窒素酸素混合ガスの代わりにアルゴン酸素混合ガスを用いて同様な実験を行った結果、酸素の影響がアルゴンの場合でも確認することができた。

一方、これまで溶存ガスよりも比熱比の低いガス状分解生成物（メタン、エタン、エチレン、アセチレンなど）がバブル内に存在することにより、バブル温度が低下することが示唆されていたが、先行研究では、このことを実験で実証することができていなかった。そこでガス状分解生成物がバブル温度にもたらす影響について調べる実験（一定時間超音波照射後に再度アルゴンバブリングをしてから超音波照射する実験、図 2 と図 3）をした結果、ガス状分解生成物がバブル温度を低下させることが実験で明らかにすることができた。

次に、高温バブルから発せられる SL の解析結果からバブル特性を考察することを試みた。空気溶存水からの SL 発光強度は超音波強度が高くなるにつれて増加するが、超音波強度が高すぎると発光強度は減少した。この結果は、水の熱分解からの過酸化水素生成速度の結果や、窒素の酸化反応からの硝酸イオンと亜硝酸イオンの生成速度の結果と一致した。超音波強度が高すぎると、高温高圧に達しているバブルの数が減少することが示唆された。次に、水溶液の t-ブチルアルコール濃度が SL 発光強度に与える影響について調べた。空気溶存水では、t-ブチルアルコール濃度が増加すると発光強度が減少したが、水溶液に溶存させる雰囲気ガスの種類によっては、発光強度が増加する現象が観察された。前者の理由については t-ブチルアルコールのガス状分解生成物がバブル温度を低下させていることが示唆された。後者の理由については現在解析中である。

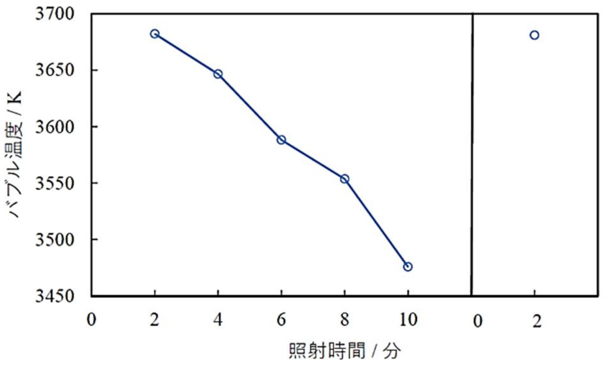

図 2　照射時間 10 分間までのバブル温度の変化とその後アルゴンバブリングした後の超音波照射 2 分後のバブル温度

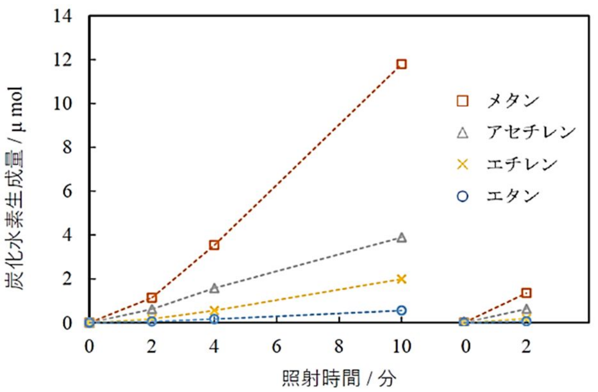

図 3 照射時間 10 分間までの炭化水素の生成量の変化とその後アルゴンバブリングした後の超音波照射 2 分後の炭化水素の生成量

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計0件

〔学会発表〕　計7件（うち招待講演　1件／うち国際学会　1件）

１．発表者名
Kenji Okitsu, Reo Eguchi

２．発表標題
Sonochemical reduction method to clarify the mechanism of metal nanoparticle formation

３．学会等名
4th meeting of the Asia-Oceanic Society of Sonochemistry（招待講演）（国際学会）

４．発表年
2019年

１．発表者名
花牟禮龍馬、萱村剛志、興津健二

２．発表標題
メチルラジカルの再結合反応を利用した超音波キャビテーションバブル温度の解析

３．学会等名
第27回ソノケミストリー討論会

４．発表年
2018年

１．発表者名
R. Eguchi, K. Okitsu

２．発表標題
Analysis of growth mechanism of Au seed particles synthesized by sonochemical reduction of Au(III) in Ar dissolved aqueous solution

３．学会等名
第39回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム

４．発表年
2018年

１．発表者名
江口麗将、興津健二

２．発表標題
コロイド安定化剤非存在下でのAuナノ粒子生成メカニズムの解析

３．学会等名
第27回ソノケミストリー討論会

４．発表年
2018年

１．発表者名
浅田翔太，興津健二

２．発表標題
超音波マイクロバブル内で起こる窒素酸化反応の解析

３．学会等名
第26回ソノケミストリー討論会

４．発表年
2017年

１．発表者名
中田悠貴、水越克彰、興津健二

２．発表標題
I-を含む水溶液中で生成される超音波キャビテーションバブルの化学作用の解析

３．学会等名
第26回ソノケミストリー討論会

４．発表年
2017年

１．発表者名
秦野健司、原田貴伸、興津健二

２．発表標題
水中有機酸の超音波分解：有機酸のアルキル鎖長と分解速度の関係

３．学会等名
第26回ソノケミストリー討論会

４．発表年
2017年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪府立大学大学院人間社会システム科学研究科現代システム科学専攻環境システム学分野　興津研究室
http://www.ess.osakafu-u.ac.jp/envi/okitsu/

６．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考