

## 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24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560060

研究課題名（和文）気泡核生成制御による超音波化学反応の高効率化に関する研究

研究課題名（英文） Enhancement of sonochemical reaction by bubble-nucleation control

研究代表者

辻内 亨 (TUZIUTI TORU)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・主任研究員

研究者番号：70357515

研究成果の概要（和文）：超音波化学反応としてルミノール発光を用いて、種々の投入パワーで発光強度と液面振動振幅を計測した。投入パワーの増大とともに発光強度は増加しピークを示した後減少した。液面振動振幅は100ms程度であること、音波長の4分の1長さを越える変動は、反応に有効な共鳴定在波の音圧の腹と節の周期的構造の安定化を阻害することを、それぞれ明らかにした。本研究により高音圧振幅時の反応効率減少は液面ゆれが主因であることを解明できた。

研究成果の概要（英文）：Liquid-surface vibration amplitude and the intensity of sonochemiluminescence(SCL) with luminol were detected. It was found that the SCL intensity increases and reaches its peak and after that decreases with the applied power. The vibration amplitude of liquid surface was the order of 100 ms. It has been clarified that the amplitude more than 1/4 of sound wavelength is responsible for destruction of stable resonant standing wave structure effective for sonochemical reaction and, accordingly, the reduction in efficiency in the reaction at excess sound pressure amplitude comes from liquid surface vibration on a sonochemical reactor.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	100,000	30,000	130,000
2011年度	100,000	30,000	130,000
年度			
年度			
総計	1,600,000	480,000	2,080,000

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、超音波化学

## 1. 研究開始当初の背景

超音波の音圧振幅を増大させると、キャビテーション閾値を超えたところから反応量は増加し最大値を示すが、さらに高音圧振幅にすると急激に反応量は低下する。この理由としては次のことが考えられる。ブヤークネス力の作用で気泡が存在できる範囲が壁面近

傍に限定され、音軸近傍の気泡数は少なくなり液面での放射力が強まる。このとき液面が放射力により振動し、反応に有効な定在波の共鳴状態を乱すため、反応効率は低下する。図1に照射時の液面を示す。高音圧振幅下の液面振動を防ぎ反応効率を上昇させる方法として、液面および液中への粒子添加が有効

であることを本研究代表者らは明らかにしてきた (Tuziuti et al., J. Phys. Chem. A 2007, 111, 12093)。また超音波化学反応場に適量かつ適切なサイズの粒子を添加すると、粒子表面が気泡核生成サイトとして作用し、反応に有効な膨張収縮するアクティブ気泡が増えて反応量増加をもたらすことをキャビテーションノイズとの相関により示した (Tuziuti et al., J. Phys. Chem. A 2005, 109, 4869)。超音波のないとき、液中の粒子表面にあるクレバスで気体は、表面張力の作用により凹形の気液界面を持ち安定化している。超音波が作用すると負圧サイクル時の圧力低下によりクレバスの気体は膨張し凸形となり、微小気泡としてクレバスより離れる。音場内で繰り返し供給されるこの微小気泡は、単に膨張収縮するだけでなく圧壊時の高温高压場を生成する。これにより水の解離から OH ラジカル等の酸化剤が生成され超音波化学反応を引き起こす。粒子添加によるアクティブ気泡の増加に伴い音波エネルギーは気泡に吸収され音圧振幅は低下する。よって液面振動は低減し反応効率の低下を防ぐとともに元々の最大効率を上回ることができる。パルス超音波においても高音圧振幅において同様の反応量の低下が観測されている。ところで、パルス波照射の場合のほうが連続波照射のときより脱気気泡量が少ないので音圧振幅は高く、高効率反応場に有効である (Tuziuti et al., J. Phys. Chem. A 2008, 112, 4875)。よってパルス超音波と粒子添加の組み合わせにより高効率化を実現できる。

10 mm



図1 超音波照射時の液面

## 2. 研究の目的

パルス超音波と核生成サイト供給のための粒子添加を組み合わせることで超音波化学反応の高効率化を実現するとともに、導入したレーザ変位計により液面振動を測定し高音圧振幅下における低反応効率の機構を解明する。

## 3. 研究の方法

(1) 超音波化学反応としてルミノール発光を用いて、アルミナ粒子添加の下でパルス波照射を行い、連続波照射との発光強度比較を種々の投入パワーで行った。同パワー範囲で

液面振動振幅を計測した。

(2) 容器内に空間的に均一な反応場を形成するのに有効な界面活性剤添加下で気泡の存在が音圧波形に与える影響を調べた。

(3) アルコールは溶液中の超音波による核生成に影響を与える物質の一つである。溶液中の超音波による核生成に溶存気体濃度が与える影響を、アルコール添加条件下での音響発光測定により検討した。このテーマで実施した溶存気体濃度を変えながら行う実験は溶液調整に熟練を要した。261 kHz 超音波を水溶液に照射し、溶存気体濃度が音響発光強度に与える影響について、超音波パワーや揮発性であるエタノールの添加濃度を変えて検討をおこなった。

(4) 超音波化学反応場に適量かつ適切なサイズの気泡を添加すると、反応に有効な膨張収縮するアクティブ気泡が増えて反応量増加をもたらす。そこで、二流体ノズルで微小気泡添加の下で音響発光強度を測定し、超音波周波数、超音波パワー、投入気泡量の最適化条件等を探索した。

(5) 超音波化学反応の指標として観測された音響化学発光と、超音波霧化を同時に発生させるべく選択したパルス波のデューティサイクル条件下で、発生した霧の映像化を行った。

## 4. 研究成果

(1) パルス波、連続波ともに添加粒子のないとき、投入パワーの増大とともに発光強度は増加しピークを示した後減少した。このパルス波の場合、その減少は急激かつ顕著であり、

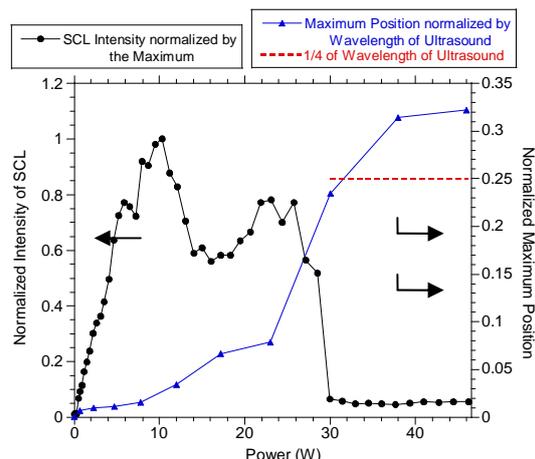


図2 投入パワーを変えたときの音響化学発光強度と液面最大位置

このときの液面振動振幅は 100ms 程度で、照射していないときの液面位置から音波長に

して4分の1であることがわかった。投入パワーをさらに高くしても液面ゆれが大きくなるだけで発光強度の回復は観られなかった。音波長の4分の1長さを越える変動は、反応に有効な共鳴定在波の音圧の腹と節の周期的構造の安定化を阻害し、高音圧振幅時の反応効率減少は液面ゆれが主因であることを解明できた。図2に投入パワーを変えたときの、音響化学発光強度と振動振幅値から見積もった液面最大位置を示す。また、パルス波の場合の発光強度は比較的lowパワーのとき連続波のそれより高くなることわかった。パルス波では連続波より気泡合体が阻害され大気泡生成量は少なく、音波の散乱が相対的に抑制されるため音圧振幅が高くなるので、また有効な微細気泡数の増大が見込めるため、このような結果となったと考えられる。

(2) lowパワーにおいては水と比べ1mM SDSではほとんど歪まなかった。界面活性剤の電荷の反発力の作用による気泡合体の阻害から気泡径は水中のそれより微小であり、周囲液体の粘性とSDS分子の気泡-液体界面での吸着脱離によるエネルギー損失が原因であると考察した。

(3) 従来報告されていたアルコール添加による音響発光増大効果が脱ガスとともに低減することを解明した。比較的low投入パワーでかつ高い気体濃度の場合、低濃度のアルコールを添加した液は純水のときより高い発光強度を示すことを明らかにした。この、エタノール添加の純水に対する発光強度増強効果は、超音波の照射時間が経過するとともに減少した。この理由を次のように考察した。照射時間経過とともに純水での発光強度は上昇する一方、エタノール添加液では発光強度はほぼ一定あるいはわずかな減少を示していたためである。比較的low投入パワーでは、純水時もエタノール添加時もともに、溶液から少量の脱ガスを行うことは高い発光強度をもたらすことがわかった。エタノール添加により脱ガスは純水の場合よりも促進されることが明らかになった。これは、ハイドロカーボンの蓄積が気泡内に生じ気泡径が増加し気泡内へ水蒸気がより多く取り込まれ、精留拡散が促進されることが原因として考えられる。

(4) 微小気泡を添加しながら測定した音響発光強度の結果から、周波数と気泡添加条件の選択により気泡サイズを最適化でき、気泡無添加に比べて高強度の発光が得られることがわかった。超音波周波数 $F$ と気泡の共鳴半径 $R$ の間には $F \cdot R = 3$ の関係があることは知られており、この関係が示唆するとおりの

気泡サイズを、対応する周波数の音場中に投入することが肝要であることが明らかとなった点は、大変意義深い。このようにパルス超音波により休止時間で気泡が溶解する特徴を生かして気泡核を制御することに成功した。

(5) 連続波駆動時の霧の生成の様子との違いを明確にすることができた。超音波パワーが増大するにつれて、音場中の気泡量が増加し、よって気泡による音波の吸収、散乱に伴い音圧振幅を低下させる可能性がある。パワーを増大させたときに音圧振幅の直線的増加が緩やかとなる条件の、1Wよりも低いパワーにおいて、気泡が発生、存在していることを映像化して音圧低下との対応を確認することができた。レーザ散乱による気泡の膨張収縮の検出をおこなう中で、定在波の音圧の腹の面内では気泡群の分布はあまり変わらない一方で気泡数が増動することを明らかにした。

#### 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14件)

① 辻内 亨、安井 久一、加藤 一実、Influence of degree of gas saturation on multibubble sonoluminescence intensity、JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A、査読有、115、2011、5089-5093  
DOI: 10.1021/jp201473q

② 辻内 亨、キャビテーション気泡の空間分布がソノケミカル反応効率に与える影響、非破壊検査、査読有、59、2010、555-561  
DOI:なし

③ 辻内 亨、安井 久一、小塚 晃透、砥綿 篤哉、Influence of liquid-surface vibration on sonochemiluminescence intensity、JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A、査読有、114、2010、7321-7325  
DOI:10.1021/jp101638c

④ 辻内 亨、安井 久一、Lee Yu-Ting Judy、小塚 晃透、砥綿 篤哉、飯田 康夫、Influence of surface active solute on ultrasonic waveform distortion in liquid containing air bubbles、JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A、査読有、113、2009、8893-8900  
DOI:10.1021/jp901898p

[学会発表] (計6件)

① 辻内 亨、溶存気体飽和度がソノルミネッセンス強度に与える影響 (招待講演)、日本

ソノケミストリー学会第4回超音波とマイクロバブルの相互作用に関するシンポジウム、2012/01/20、名古屋駅前イノベーションハブ（名古屋）

②辻内 亨, 安井久一, 小塚晃透, 砥綿篤哉、  
On the influence of liquid-surface vibration on sonochemiluminescence、  
International Congress on Acoustics 2010、  
2010/08/25、シドニーコンベンションセンター、シドニー

③辻内 亨、キャビテーション気泡の空間分布とソノケミカル反応効率の関係（招待講演）、日本非破壊検査協会 非線形超音波研究会、2009/08/10、富山大学（富山）

〔その他〕

研究成果に関するwebページ

<http://www.aist.go.jp/RRPDB/system/Koukai.Top>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

辻内 亨 (TUZIUTI TORU)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フ

ロンティア研究部門・主任研究員

研究者番号：70357515