



ソノケミストリーとソノプロセス

名古屋大学大学院工学研究科
化学・生物工学専攻
二井 晋

ソノケミストリーとは

- 音波(強力超音波)による物質の生成や分解

音のエネルギーにより生じる高温・高圧場

液体中で音は減衰しにくく、
遠くまで伝播する。

→ 光や電磁波は液中で減衰

音による測定技術

ソナー

魚群探知機

液体中での音・・・ **波（疎密波）** と **振動**の性質

音の化学作用と物理作用

化学作用

- キャビテーションによる局所的な高温・高圧場

ラジカル生成、熱分解

物理作用

- 振動・放射圧による流動、加熱

キャビテーションによるマイクロ流動も含まれる

→物理作用はソノプロセスにおいて重要な位置を占める

液中のキャビテーションが特徴的な作用を生み出す！

(音響)キャビテーション

- 音波による圧力振動で液体中に気泡が発生すること

→気泡内部には 媒体への溶存気体、媒体蒸気、溶質蒸気が含まれる

- 圧力振動のもとで発生気泡の成長-膨張収縮-崩壊

崩壊時の気泡周りで高温・高圧場、衝撃波、ジェット流が生成

なぜ超音波？・・・エネルギー密度を容易に増大でき、効率的なキャビテーション生成が可能のため

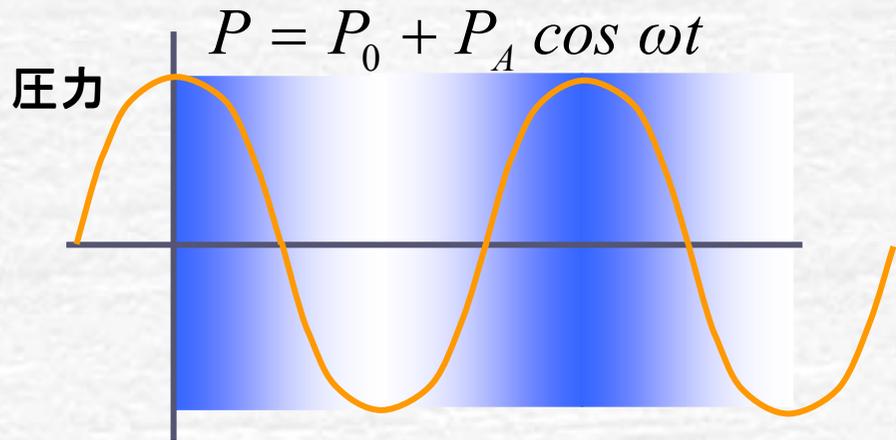
流体力学的キャビテーション

流れによる圧力変動が原因。流速の高い部分が低圧になり、
閾値を超えると気泡が発生

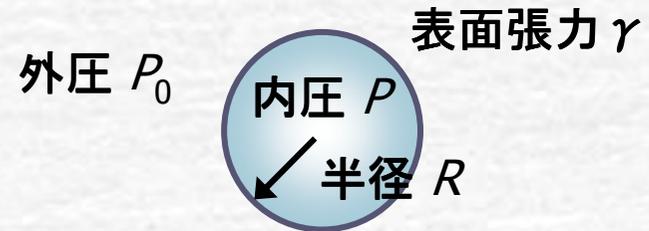
船のスクリューの腐食

スクリューによる推進速度の限界

生成した気泡の挙動



気泡に作用するLaplace圧



$$P = P_0 + \frac{2\gamma}{R}$$

負圧により生成

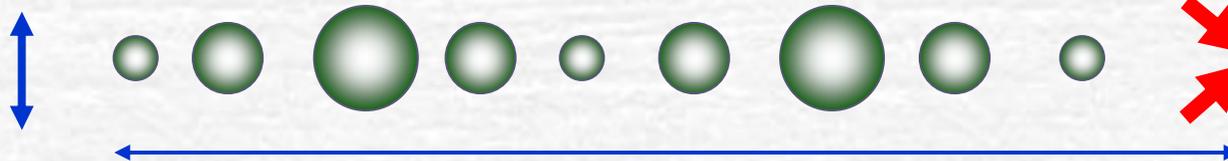
ラプラス圧による溶解消滅

合一して成長

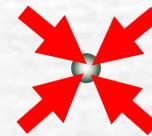
粗大化して浮上

音圧の腹で振動して圧壊

数 μm ~ 数百 μm



数 ms



>2000 ~ 5000 K,
>100 MPa,
 10^{-8} s

気泡の振動

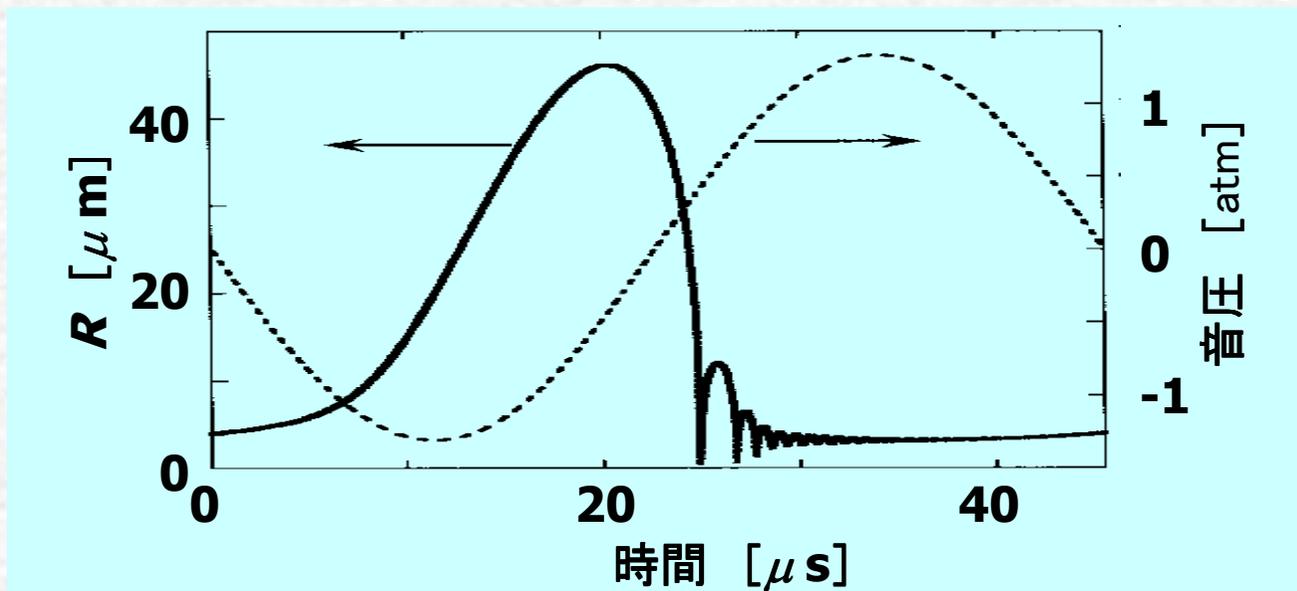
音圧振幅 P_A の音波が作用する 気泡半径の時間変化

$$P = P_0 + P_A \cos \omega t \quad P_0: \text{静水圧}, \omega: \text{音波の角周波数}$$

Rayleigh-Plessetの式

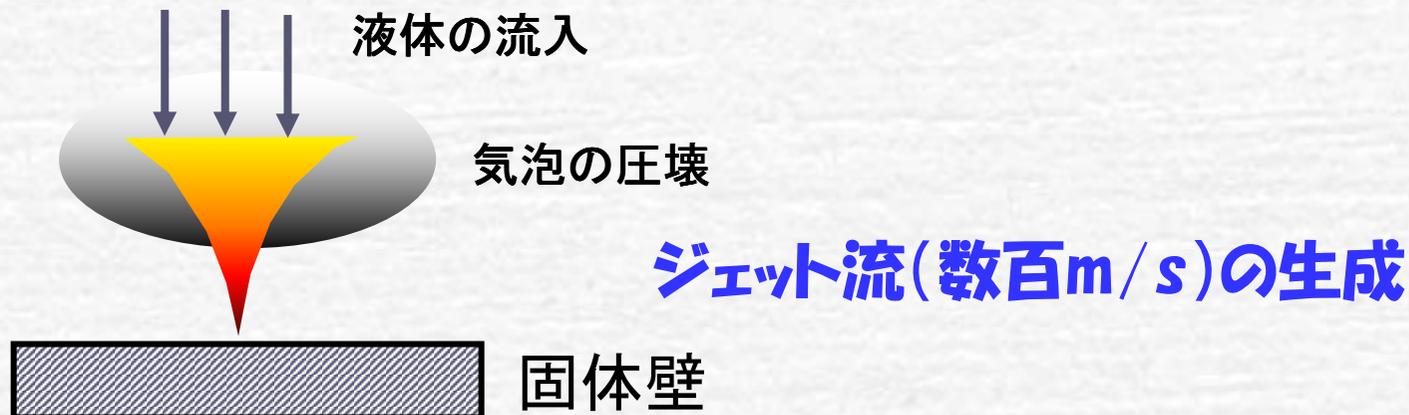
$$R \ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 = \frac{1}{\rho} \left[\left(P_0 + \frac{2\gamma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\kappa} - \frac{2\gamma}{R} - P \right]$$

R : 気泡半径, ρ : 液密度, γ : 表面張力, κ : 気体の比熱比(C_p/C_v)



圧壊気泡から発生するもの ①

- 衝撃波・・・到達距離は気泡の大きさの約**10倍**
- マイクロジェット・・・固一液界面での効果



船のプロペラや容器壁面の腐食現象の原因

固体触媒反応での表面クリーニング効果

植物成分の抽出促進効果

圧壊気泡から発生するもの ②

- 断熱圧縮による崩壊



圧壊時に**光**が発生する(Sonoluminescence)

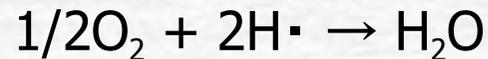
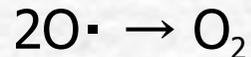
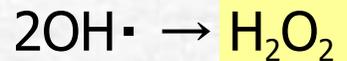
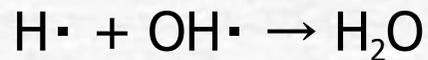
スペクトル測定から高温場の存在が実証される

発光メカニズムは気泡内気体のプラズマ化と言われ、
発光強度は溶存気体の種類により異なる

空気を1とするとアルゴンでは10程度、キセノンでは
50程度の明るさとなる

圧壊気泡から発生するもの ③

- 水への超音波照射によるラジカル生成



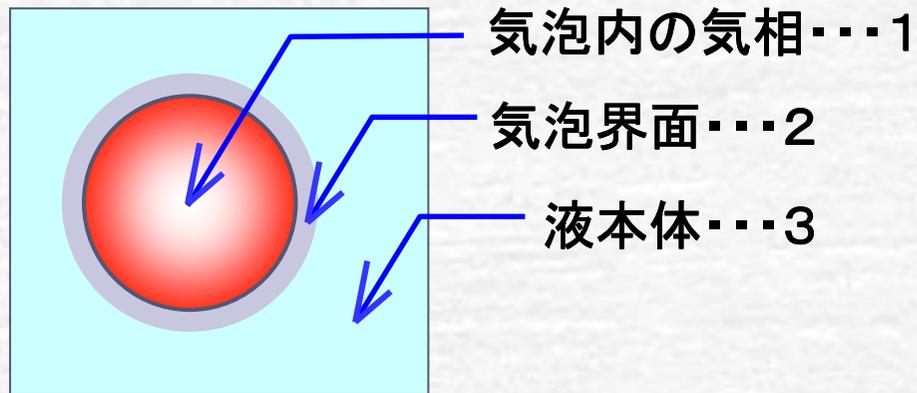
これらのラジカルは溶存気体(N_2 , O_2)
とも反応する

→硝酸イオン、亜硝酸イオンの生成

**水溶液系でのOHラジカル、過酸化水素による
溶存物質の酸化分解**

3つの反応場

- 超音波の化学作用のメカニズムは気泡の圧壊



低分子量で高い蒸気圧(疎水性)の物質... 1 での高温熱分解

界面活性物質は界面で濃縮される... 2 でのOHラジカルとの反応

イオン種、結晶、固体触媒... 3 において物理作用と複合的に作用
ラジカルによる酸化還元

超音波で分解される有機物質

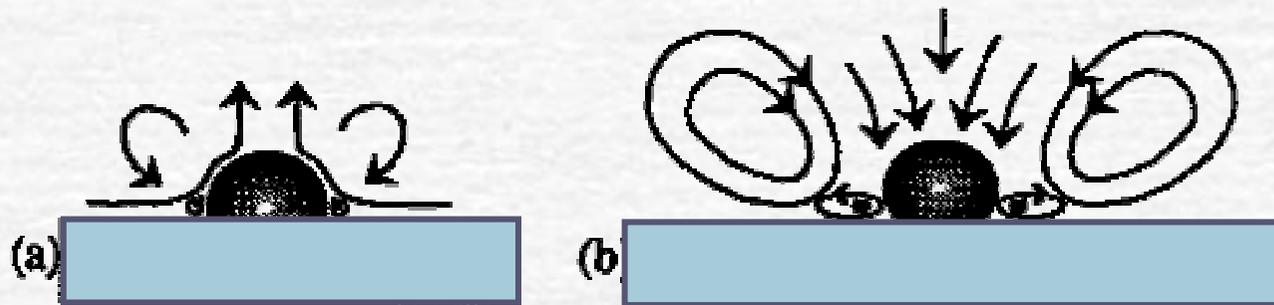
超音波で分解できる有機物質の例

| 物質類 | 化合物名 |
|-----------|---|
| 芳香族化合物 | フェノール, クロロフェノール, ニトロフェノール, ベンゼン, クロロベンゼン, フミン酸, アントラセン など |
| ハロゲン系炭化水素 | トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン, 四塩化炭素, クロロホルム, トリフルオロトリクロロエタン など |
| 除草剤 | アトラシン, アラクロール, クロルプロファム など |
| 殺虫剤 | ペンタクロロフェノール, ペンタクロロパラチオン など |
| 染料 | リアクティブブルー, アシッドオレンジ, ローダミンB など |
| 界面活性剤 | ポリオキシエチレンアルキルエステル など |
| 硫黄化合物 | 二硫化炭素, ブチルスルフィド など |

気泡振動による流れ

- 振動する気泡周囲に生成する激しい流れ
→ マイクロストリーミング

気泡の圧壊を必要としない、弱い超音波でも生成する



固体壁に付着した気泡周りでのマイクロストリーミング

固体表面の境界膜を薄化して物質移動を促進

ソノケミストリーの特徴

- 常温常圧の容器内に、気泡の大きさに相当するサイズの高温・高圧場を多数つくることができる。
- 水中で圧壊する気泡の内部では5000 K以上、100 MPa以上の極限条件となる。
- 水を媒体とする場合、OHラジカルや H_2O_2 が生成し、酸化還元反応を起こす。
- 気泡界面を反応場とすることができる。
- 溶存気体種により到達温度を変えられる。
- 固体表面が関わる反応では物質移動の促進と表面浄化による反応促進が期待できる。

超音波照射装置

- 超音波振動子・・・圧電素子 (チタン酸ジルコン酸鉛)

100 kHz 未満



(本多電子HPより)

ボルト締めランジュバン型

100 kHz 以上



(本多電子HPより)

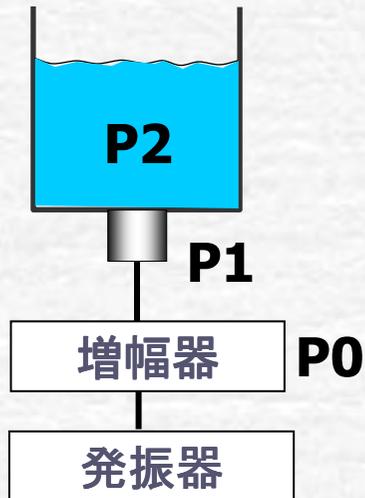
各種形状セラミックス

素子が引張変形に弱いため、予めボルト締めして圧縮応力を与える

- 振動子の配置



超音波強度



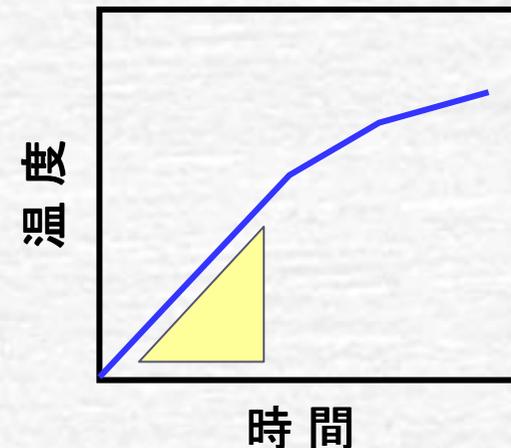
- P0と振動面の面積[W/m²]
→シンプルな表現だが、P0の全てが試料に入らない
- P1: 振動子に加わる電力
→液高、温度で変化。測定にはオシロスコープ
- P2: 液体に吸収された超音波パワー[W]
フロートの受ける放射圧, ハイドロオンによる音圧測定

熱量測定法(カロリメトリー)

照射による液温度の初期経時変化

液体には水を用いる

$$\bar{P} = m C_p \frac{dT}{dt}$$



ラジカル生成量の定量と反応場の可視化

- **OHラジカルの定量には放射線量測定手法が適用できる**

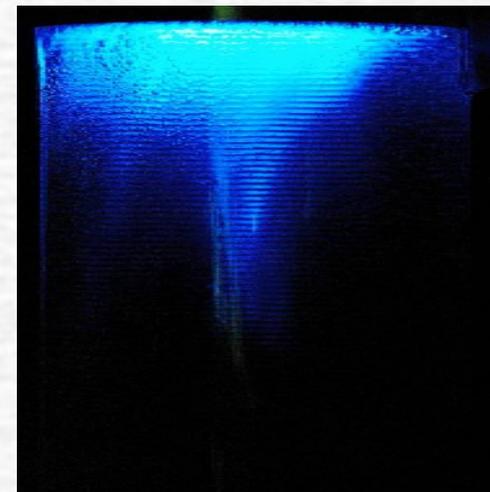
KI水溶液への照射により生成する I_3^- 量を定量

Fricke溶液への照射による Fe^{2+} から Fe^{3+} への転化量を定量

$Fe(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 1 mmol/L, H_2SO_4 0.4 mol/L, NaCl 1 mmol/L

- **ルミノールの音響化学発光で反応場の3次元分布がわかる**

0.01wt% ルミノール水溶液に、 Na_2CO_3 を0.5 wt%
となるように加えて調製する



反応器の設計指針の確立を目指して

ソノケミカル効率(**SE値**) S. Koda *et. al.*, *Ultson. Sonochem.*, 10, pp149(2003)

局在化している化学作用を空間的・時間的に平均する。

単位超音波エネルギーあたりに生成する化学種量を指標とする。

$$SE = \frac{C}{(P t/V)}$$

C: 0.1 mol/LのKI水溶液への照射で生成するI₃⁻量

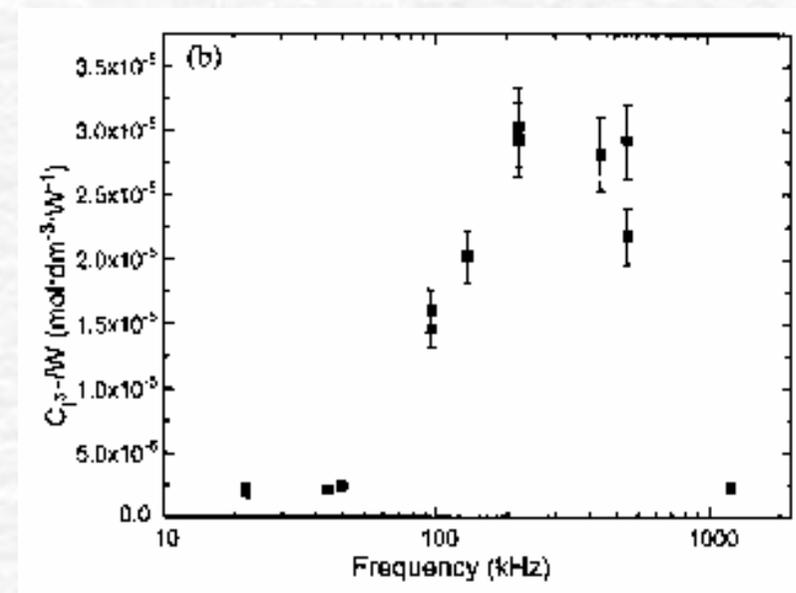
P: 熱量測定から求めた超音波パワー

t: 照射時間

V: 溶液体積

ビーカースケール(50-200mL)

SE値は200~500kHzで
極大を持つ



装置設計で考慮すべき事項

| | |
|-------------|---|
| 容器 | 形状, 体積, 材質 |
| 振動子 | 形状, 種類, 基本周波数, 装着方法 |
| 照射方法 | 直接, 間接, 照射位置 |
| 照射条件 | 超音波強度, 周波数, 照射時間, 液温, 液高さ, 自由液面の有無 |
| その他 | 溶存気体, 試料物性, 液の強制混合, 流通方式, 流速 |

超音波による揺動

- 音の伝播による媒質の振動で、キャビテーションを必要としない

媒質の微小部分を粒子と呼び、粒子速度と粒子加速度を表す

$$\text{最大粒子速度, } v_{\max} = \omega A \quad \text{最大粒子加速度, } a_{\max} = \omega^2 A$$

A: 振幅 ω : 角振動数($2\pi f$)

音の強度, I [W/cm^2]との関係

$$\omega A = \sqrt{\frac{2I}{\rho c}}$$

ρ : 密度 c : 音速

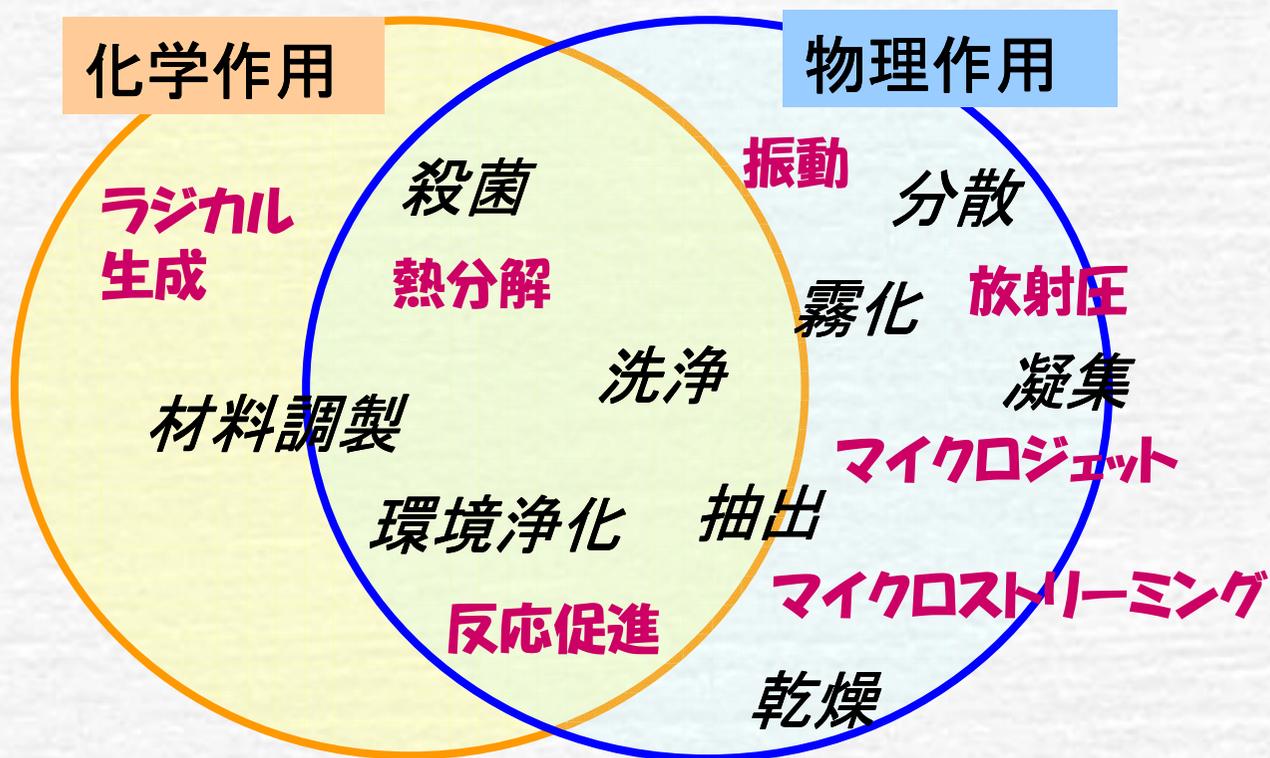
粒子速度は音の強度により決まる。加速度は高い周波数ほど増大する

例) $I=1 \text{ W}/\text{cm}^2$ のとき

| | | | | |
|---------------------|--------------------------------|---------------------------------|--|---------|
| $f=20 \text{ kHz}$ | $A = 1 \text{ }\mu\text{m}$ | $v_{\max}=0.13 \text{ ms}^{-1}$ | $a_{\max} = 1.6 \times 10^4 \text{ ms}^{-2}$ | 1600G |
| $f=200 \text{ kHz}$ | $A = 0.1 \text{ }\mu\text{m}$ | $v_{\max}=0.13 \text{ ms}^{-1}$ | $a_{\max} = 1.6 \times 10^5 \text{ ms}^{-2}$ | 16000G |
| $f=2 \text{ MHz}$ | $A = 0.01 \text{ }\mu\text{m}$ | $v_{\max}=0.13 \text{ ms}^{-1}$ | $a_{\max} = 1.6 \times 10^6 \text{ ms}^{-2}$ | 160000G |

ソノプロセス

- 超音波の化学作用だけでなく物理作用を取り入れて、超音波の特徴を発揮したプロセス



ソノプロセスの特徴

| 操作 | 特徴 |
|-------|------------------------------------|
| 洗浄 | 迅速・高効率 半導体や液晶パネル |
| 分散・凝集 | ナノサイズまで分散、薬品添加なしで乳化・凝集 |
| 伝熱 | 固体表面の攪乱による乾燥促進 |
| 晶析 | 核生成・結晶形制御 |
| 反応 | 反応促進、薬物添加なしで物質分解 |
| 重合 | 開始剤なしのラジカル重合 |
| 膜分離 | ファウリング低減、再生 |
| 霧化 | 母液と異なる組成の霧生成 |
| 抽出 | 植物などの固体中成分の抽出促進、錯体を破壊して金属イオンの逆抽出促進 |