

## 超音波が作った水溶液中の超高温現象を調べる

チーム名：ソノファイヤー

代表者氏名：服部 薫

佐野 雄一

所 属：信州大学理学部化学科

【実験背景】超音波とは周波数が可聴域（周波数約 20 kHz まで）を超えた、非常に高い周波数をもつ音波です。超音波は魚群の探知、医療診断、実験室の洗浄など、さまざまな分野に使われています。超音波を水溶液に照射するときにキャビテーション気泡と呼ばれる微小気泡ができます。この気泡が壊れる際に、ある瞬間に熱エネルギーを放出し、数千度にも達すると言われていています。つまり、常温常圧の条件下において、水溶液の中で局所的な超高温（ホットスポット）の反応場が形成できるというわけです（図 1）。超音波に由来する局所的な高温効果は化学や材料の開発などの領域に最近注目されています。

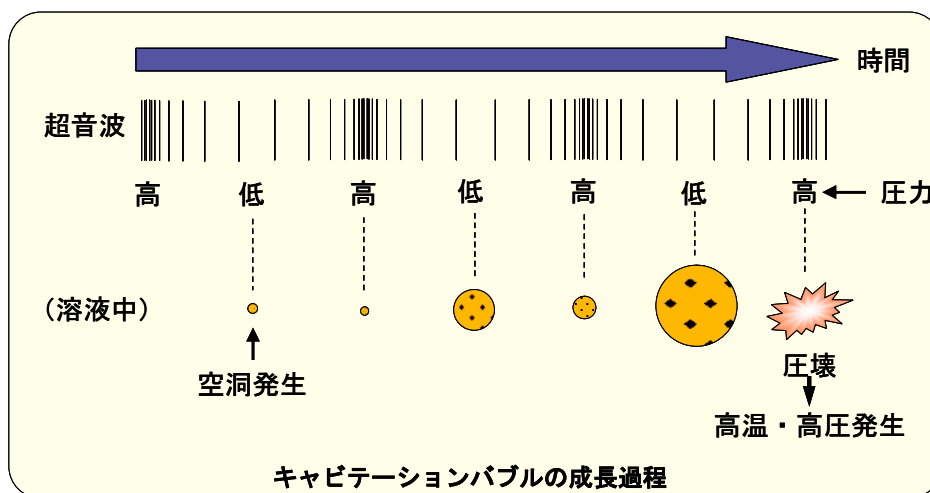


図 1 超音波キャビテーションにより水溶液の中で局所的なホットスポットの生成

【実験目的】水溶液の中で、キャビテーションによる高温反応場（水溶液中の小さな炎）は一般的に見えません。超音波の驚異的超高温効果を身近に理解するには、高温反応場の観測が必要である。一昨年の実験では超音波により鉄の溶接や卵の熟成などの現象を報告させていただきましたが、今年度には、超高温現象による水の熱分解反応を重点的に調べており、水の高温分解で生成した極微量のヒドロキシルラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）を電気化学センサーで検出することを成功しています。それに加えて、音響場の中で超高温現象の発生メカニズムを高速カメラで検討する実験も行っています。本実験では、高速マイクロプローブカメラによる水の中で進行する金属の熱溶接、気泡の発光現象、高温反応による有機化合物の分解などの実験を行いました。

【実験方法】超音波の照射は 2 種類の装置を用いて行った。一つは水槽の底に 3 種類の周波数を発生できる超音波振動子（28 kHz, 45 kHz, 100 kHz, 最大出力：100 W）を固定し、超音波発生装置 W-115（本多電子株式会社, Japan）を用いた（図 2）。もう一つの装置は、底面に 490 kHz のランジュバン

振動子を直接に固定した円柱形の超音波セルを用いた。ファンクションジェネレーターによって周波数を制御し、その出力信号をパワーアンプで増幅して振動子を駆動させました。

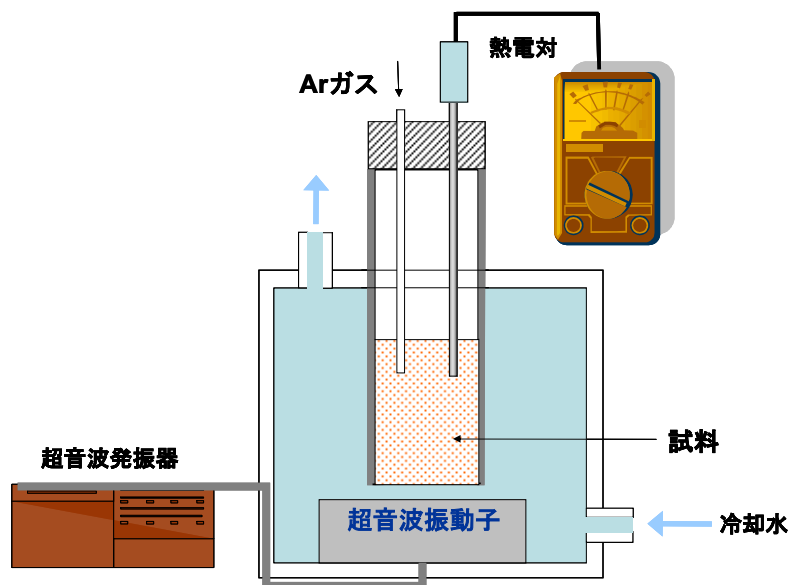
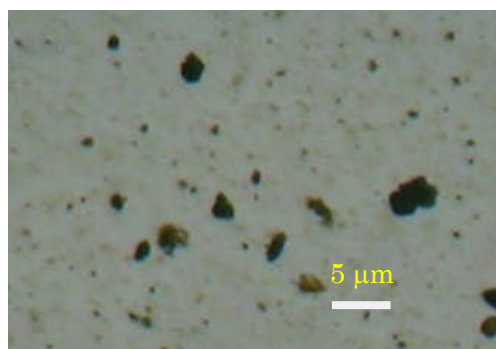


図 2. 超音波の照射システム

### 【実験結果】

#### 1. 水中における金属スラリーの溶接実験

超音波照射で発生する熱を利用し、金属の溶着を行った。水中に鉄や亜鉛などの金属スラリー（直系約  $1\text{-}5\ \mu\text{m}$ ）の含まれた水溶液の中に、 $500\ \text{kHz}$  の超音波を 40 分間照射しました。照射後の金属スラリーを顕微鏡写真で観察したところ、熱溶融により金属粒子が溶接され大きな塊になっていたことが確認されました。このような水中溶融現象は、ヒータなどの他の加熱方法では実現できないものなので、超音波による驚異的超高温効果が確かめられました。



(A) 超音波照射前



(B) 超音波照射後

図 3 鉄のスラリーの顕微鏡写真

## 2. 音響場の熱による化学反応

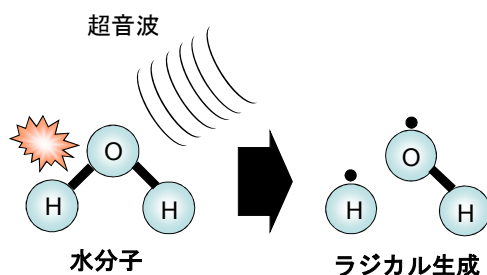


図4 超音波反応場の中のヒドロキシルラジカル種 ( $\cdot\text{OH}$ ) の生成

音響キャビテーションによる超高温状態において、水はそのまま熱分解され、水溶液中極微量の水素ラジカル ( $\text{H}\cdot$ ) とヒドロキシルラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) を生成します (図4)。このような化学的作用を定量的に解析するには  $\cdot\text{OH}$  を高感度かつ迅速に検出できる分析手法の開発が求められています。ここで、サリチル酸(SA)は  $\cdot\text{OH}$  との付加反応によってその誘導体である 2,3-と 2,5-ジヒドロキシル安息香酸(DHBA)を生成する反応 (図5) を利用して、生成した微量の誘導体を電気化学的に検出することによって、 $\cdot\text{OH}$  を間接的に定量する方法を行いました。

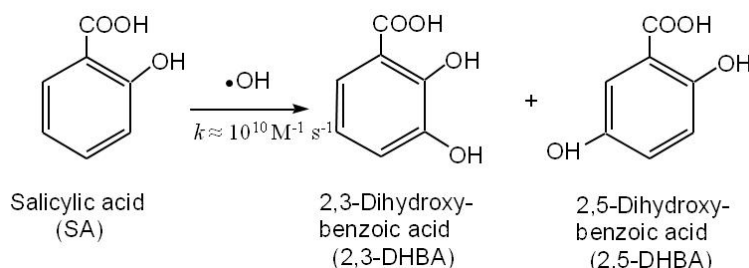


図5 サリチル酸と水酸化ラジカル種 ( $\cdot\text{OH}$ ) の付加生成反応

誘導体である 2,3-と 2,5-DHBA を矩形波ボルタンメトリーにより定量を行ったところ、0.5 V vs. Ag / AgCl 付近の酸化ピーク電流は、2,3-DHBA と 2,5-DHBA の濃度に比例して 0 から 100.0  $\mu\text{M}$  の濃度範囲で定量でき、検出下限は 1  $\mu\text{M}$  と分かりました。1.0 mM の SA を含む PBS 水溶液に超音波を照射すると、溶液中に 2,3-DHBA と 2,5-DHBA が約 1 : 1 の割合で生成されたことを矩形波ボルタンメトリーにより検出ことができ、超音波熱反応を追跡できることを初めに示しました。

2,3-DHBA と 2,5-DHBA の生成速度、すなわち OH ラジカルの生成速度は、超音波の周波数に依存しません。28,45,100,490 kHz の超音波を用いて検討した結果、490 kHz の超音波は最も高い OH ラジカルの生

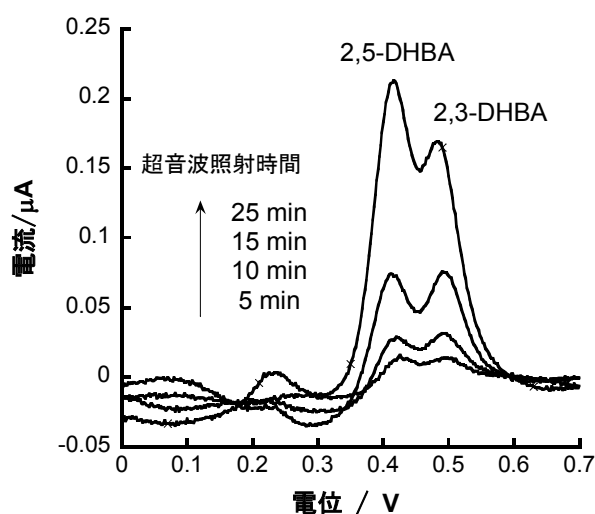


図6 矩形波ボルタンメトリー (SWV) による超音波反応場で生成した 2,3-DHBA と 2,5-DHBA の高感度検出。

成率を示すことを明らかにしました。

### 3. 音響場の熱による発光現象(水中炎色反応)

アルゴンガスを飽和した水溶液に高出力の超音波を照射すると、キャビテーションによる誘起された水中の燃焼現象(ソノルミネッセンス)を普通のデジタルカメラで撮影することができました(図本質的に、これはキャビテーション内部の温度が十分に高い場合、アルゴンガスがイオン化となり、水中にあるプラズマ発光現象と考えられています。発光の様子はキーエンス VW-9000 高感度高速ビデオカメラで観察したところ、溶液を照射されてから最初の5秒間で最も強い発光強度が示されました(添付したビデオファイルをご参考)。溶液に塩化ナトリウム(NaCl)を加えた場合、黄色の炎色反応を観察することができました。図8に大塚電子製 MCPD-7700 瞬間マルチ測光システム(高感度タイプ)を用いて計測したソノルミネッセンスの発光スペクトルを示します。Naイオンが含まないときに400~500 nmの波長領域において、超音波の照射による発光強度が検出されています。これはアルゴンやOHラジカルの励起化学種による発光と考えられます。一方NaClを含んだ場合、589 nm付近にNaの特有的な発光線  $\text{Na}^*(3^2P) \rightarrow \text{Na}(3^2S)$  が観測され、水中におけるNaの炎色反応が確認されました。

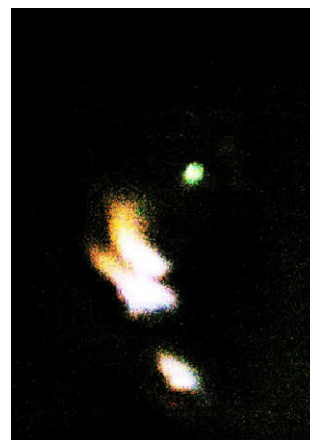


図7 アルゴン飽和した硫酸溶液を100 kHz 超音波照射したときに観測した発光現象(ソノルミネッセンス)。iPhone 4による撮影。

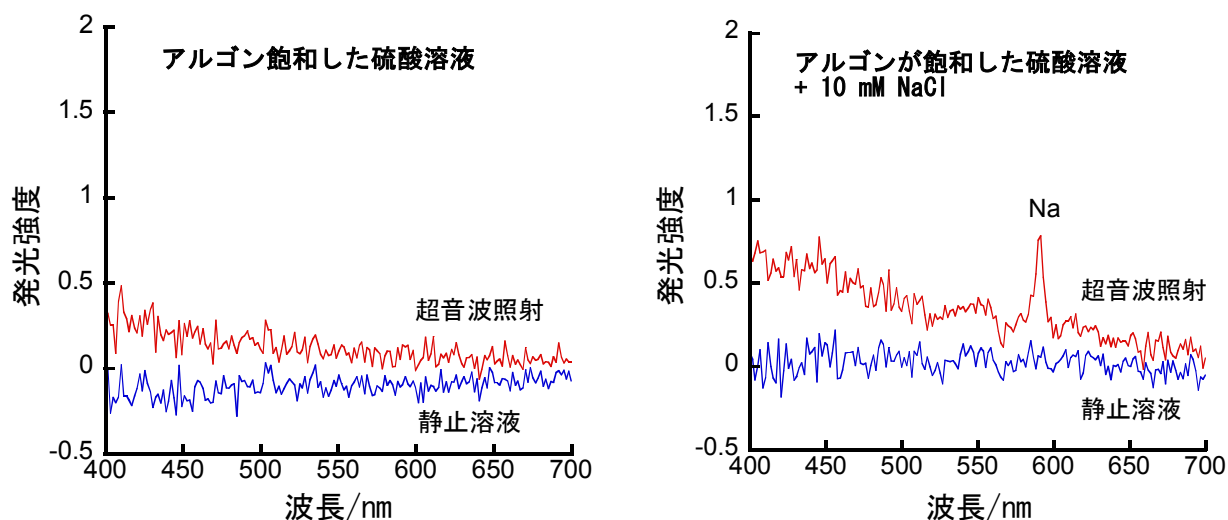


図8 観測したソノルミネッセンスのスペクトル。(左) NaCl を含まない場合 ; (右) NaCl を含んだ場合。超音波周波数 : 100 kHz

#### 4. 有害化学物質の熱分解

有害汚染物質として、ダイオキシンなどの環境ホルモンが挙げられますが、それらの分解による水処理技術は注目されています。OH ラジカルは活性酸素の中で最も強い酸化力を有しており、多くの有機化合物を酸化分解し、無害化にすることができます。しかし、OH ラジカルの寿命は1 mSにも満たず、貯蔵は不可能であります。一般にFenton 試薬を利用して、OH ラジカルを発生して有害化合物の無害化が行われています。超音波キャビテーションは、溶液中に局所的な高温・高圧反応場提供してくれるので、有機化合物は水の分解で生成しました OH ラジカルにより分解されたり、直接に高温・高圧の反応場中で焼却されたりなどの可能性も考えられます。トリクロロフェノール (TCP) は代表的な内分泌かく乱化学物質で、ダイオキシンの前駆体ともいわれます。ここ

で、100 kHz の超音波を用いてキャビテーションによって TCP の分解反応を調べました。図9には超音波と Fenton 試薬をそれぞれ用いて TCP の分解挙動が示されています。超音波を用いる分解反応は Fenton 反応より速く、TCP の初濃度は 1 mM のときに 1 時間以内に完全に分解されたことを確認できました。超音波反応場の OH ラジカルによる酸化作用とキャビテーションの高温作用に相まって、分解効率は向上できたと考えられています。超音波による有害化学物質の分解の利点は、「装置・操作が簡便である」、「有害な副生成物をほとんど生成しない」、「環境負荷が小さい」などが挙げられます。

#### 【おわりに】

超音波による驚異的な高温効果は我々の実験によって確かめられました。今後、様々分野での応用や実用化に関する研究を今後進める予定です。

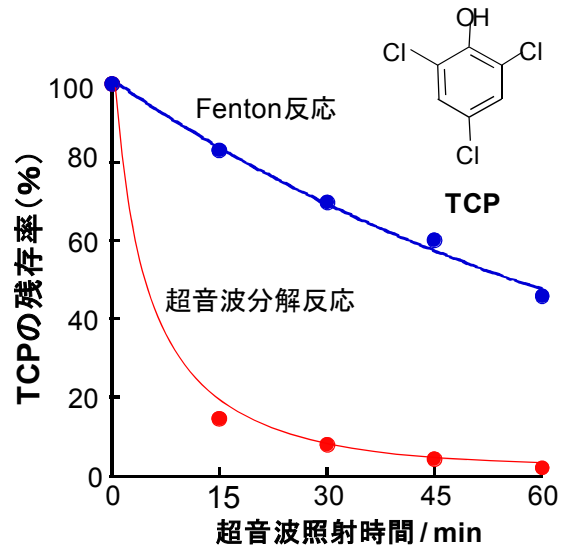


図9 トリクロロフェノール (TCP) の超音波による分解実験。超音波周波数：100 kHz；TCP の初濃度：1mM.