

## キャビテーションの化学的な応用：ソノケミストリー

香田 忍<sup>†a)</sup>

Application of Cavitation Induced by Ultrasound: Sonochemistry

Shinobu KODA<sup>†a)</sup>

あらまし 超音波キャビテーションは 5000 K, 千数百気圧の高温・高圧の局所場を与える。この反応場の化学的作用を利用したソノケミストリーの現状について概説する。超音波キャビテーションに由来する化学作用の機構について説明し, 化学作用の定量化法を示す。更に, 化学作用の周波数依存性を明らかにし, 有機化学, 無機化学, 高分子化学, 環境工学分野へのキャビテーションの化学作用の応用と問題点について述べる。

キーワード キャビテーション, ソノケミストリー, 周波数の効果, 超音波合成, 超音波分解

## 1. ま え が き

水や液体に周波数 20 kHz から数 MHz の強力な超音波を照射すると微小な気泡の発生が観測される。この現象は超音波キャビテーションと呼ばれ, 洗浄, 分散, 攪拌などの物理的操作の促進に利用されている。一方, 超音波により発生した微小気泡には物理的作用だけでなく, 化学的作用や生物化学的作用があることが, 1927 年 Wood と Loomis によって報告された [1]。今では, 超音波キャビテーションによる化学的作用だけでなく物理的作用を含めた研究分野は広くソノケミストリーと称される。表 1 にソノケミストリーの発展の歴史をまとめて示す [1] ~ [16]。Frenzel により初めて観測されたキャビテーションによる発光は音響ルミネッセンスと呼ばれ, 今日でも盛んに研究されている。また, 触媒調製や高分子の低分子量化の手段の一つとして, 古くから超音波が用いられている。1980 年代に入り, 有機化学反応の促進や収率の向上に関する論文が数多く報告された。その後, キャビテーションによる気泡の崩壊時には, 短寿命の高温・高圧の局所場 (ホット・スポット) が形成されることが明らかとなり, 1990 頃から, 環境工学, 微粒子合成, 抽出など様々な応用分野が見出され, それらの成果は出版物として刊

表 1 ソノケミストリーの歴史  
Table 1 History of sonochemistry.

Year	Items	Ref.
1927	Biological and physical effects of ultrasound (W. R. Wood and A. L. Loomis)	1
1934	Sonoluminescence (J. Frenzel)	2
1935	Applications to electrochemistry (B. Claus)	3
1939	Degradation of polymers (G. Schmid and O. Rommel)	4
1961	Sonochemical luminescence (K. Negishi)	5
1962	First observation of single bubble sonoluminescence (SBSL) (K. Yosioka and A. Omura)	6
1962	Ultrasonic Atomization (R. J. Lang)	7
1964	Ultrasound: Physical, Chemical, and Biological Effect (publish)	8
1977	Sonoluminescence spectra (R. E. Verrall et al.)	9
1983	Sonochemistry and sonocatalysis of metal carbonyl (K. S. Suslick et. al.)	10
1985	New electrical Theory (M. A. Margulis)	11
1986	The first International Symposium on Sonochemistry,	
1990	SBSL (D. F. Gaitan and L. A. Crum)	12
1990	Preparation of Sono-gel (N. de la Rosa-Fox et al.)	13
1991	Sonochemical switching (T. Ando et al.)	14
1992	1 <sup>st</sup> Annual Meeting of the Japan Society of Sonochemistry (Nagoya)	
1994	Ultrasonics Sonochemistry (publish)	
1997	Synthesis of C <sub>60</sub> under ultrasound and carbon nanotube (R. Katoh et al.)	15
1998		
2001	Sonochemical efficiency under single bubble cavitation (T. Matsuoka et al.)	16

<sup>†</sup> 名古屋大学大学院工学研究科, 名古屋市

Department of Molecular Design and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, 464-8603 Japan

a) E-mail: koda@nuce.nagoya-u.ac.jp

行された [17].

本論文では、最近のソノケミストリーの論文に基づいて、超音波キャビテーションに由来する化学作用の機構について述べ、有機合成、微粒子合成、環境工学、高分子化学、殺菌への超音波の応用と問題点について述べる。多数の研究論文が報告されてきたにもかかわらず、ソノケミストリーの応用展開が遅れた理由は、後で述べるような多数のパラメータが実験結果に影響し、実験結果の再現性や比較が不十分なためと考えられる。ここでは、信頼性あるデータを提供する方法の一つとしてソノケミストリーのための超音波強度の定量化について言及する。

## 2. キャビテーションと化学作用

液体や溶液に超音波を照射した場合に、局所的な圧力変動により微小気泡が発生する。超音波により発生した気泡は、数サイクルでおおよそ  $10\ \mu\text{m}$  程度の大きさまで膨張し、その後急激に準断熱圧縮過程により収縮する。その結果、収縮時には気泡内部は、 $5,000\ \text{K}$  ~ 数万度、 $1000$  数百気圧に達する。この高温・高圧の局所場はホット・スポット (図 1 参照) と呼ばれ、キャビテーションによる化学作用の起源となっている。水中の気泡内部は、気泡内に蒸発した水だけでなく、溶存気体や水溶液中に溶解している揮発性化合物を含んでいる。これらの分子や化合物は、気泡内部で熱分解し水素ラジカル、ヒドロキシラジカル、有機ラジカルとなる。例えば、気泡内部に蒸発した水分子から、次式のようにラジカルが生成する反応が進む。



発生したラジカルの一部は、(2) から (4) 式などにより再結合し再び水分子や水素、過酸化水素となる。また、ヒドロキシラジカルや水素ラジカルは、気泡の内部の分子と反応するだけでなく、気泡の外側の水分子や溶質を酸化あるいは還元する。これらのラジカルは、空気で飽和した水では気泡内で分解した窒素ラジカルと反応し硝酸や亜硝酸となる。空気で飽和した  $50\ \text{ml}$  の水に周波数  $500\ \text{kHz}$  の超音波を照射すると  $10^{-4}\ \text{mol/l}$  程度の硝酸が生成するため、水の pH は照射時間とともに 4 程度まで減少する [18]。Suslick らや筆者らは、単一気泡発生条件下での硝酸やヒドロキシラジカルの生成量を調べた [19], [20]。これらの結果の一部を図 2 に示す。硝酸、亜硝酸の生成比は、およそ 1 : 1 となり、硝酸、亜硝酸の生成速度は  $2.4 \times 10^{-8}\ \text{mol}/(\text{h}/\text{dm}^3)$  となる。これらの結果よりヒドロキシラジカルは 1 サイクルの間に気泡 1 個当たり  $7 \times 10^6$  個程度生成すると考えられる。通常多泡性気泡の実験結果は、亜硝酸の生成量は硝酸の生成量の 2 倍から 3 倍になり、単一気泡の実験結果とは一致しないことが報告されている。硝酸、亜硝酸の生成量は、超音波周波数や強度にも依存するため単純な比較は困難であるが、単一気泡と多泡性気泡の結果を比較すると、亜硝酸、硝酸の生成速度は単一気泡の方が約 1000 倍程度大きい。硝酸、亜

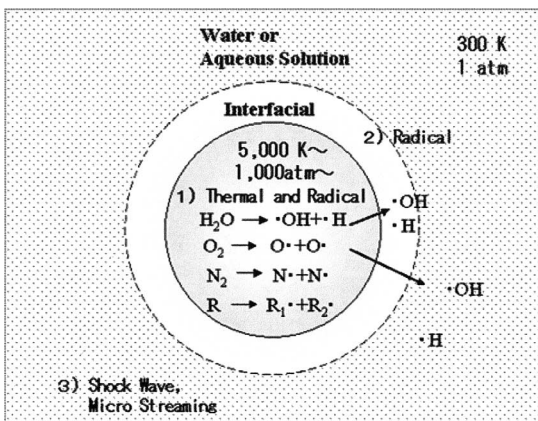


図 1 超音波反応場 (ホット・スポット)

Fig. 1 Reaction field induced by ultrasound (hot spot).

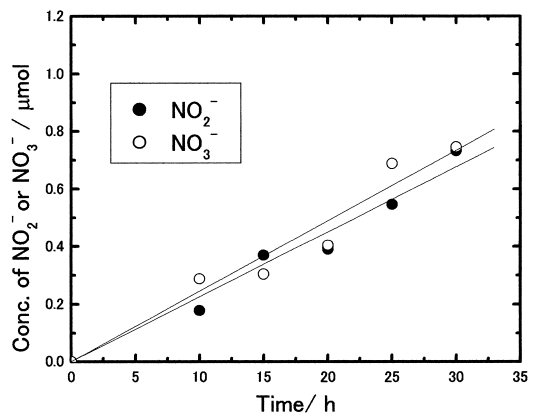
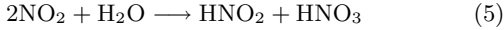


図 2 単一気泡における硝酸、亜硝酸の生成量

Fig. 2 Formation rates of HNO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> during single bubble cavitation.

硝酸の生成機構は十分解明されていないが、単一気泡と多泡性気泡の内部の温度の違いが反応機構に影響していると考えられる。更に、次式で与えられる液相での反応も硝酸、亜硝酸が生成に関与する。



単一気泡では、液相反応より気相反応が支配的であると考えれば、生成比の違いは説明できる [20]。しかし、2000 K 以上における高温場での熱力学データが皆無であるため詳細な速度論の解析が困難なため反応機構の詳細は現在も研究が続けられている。

### 3. ソノケミストリーのための実験装置と定量化

古くから、多数の実験報告がなされているにもかかわらず超音波の化学作用の工学的応用は限られていた。最大の原因は、実験者により用いる周波数や強度だけでなく反応容器の形状や振動子の配置方法が異なったため実験結果の再現が非常に困難なことにあった。実験装置の一例を図 3 に示す。照射方法は大きく分けて直接照射法 (a) と間接照射法 (b) がある。間接照射法は、取り扱いやすく、酸・アルカリ水溶液系や有機溶媒系の実験を容易に実施できる利点があるが、実験結果がセルの位置に依存するため実験には十分な注意が必要である。一方、直接照射法は、超音波エネルギーが直接媒体に伝達するため間接照射に比べ効率良く超音波を導入することができるが、波の腹で気泡が発生しやすいことから、低周波数では波長が長くなり、反応場を確保するためにはセルの長さには注意が必要である。超音波ホモジナイザーとして汎用性のあるホーン型では、ホーン先端部に反応場が集中する。超音波反応容器の設計において考慮すべき因子を表 2 にま

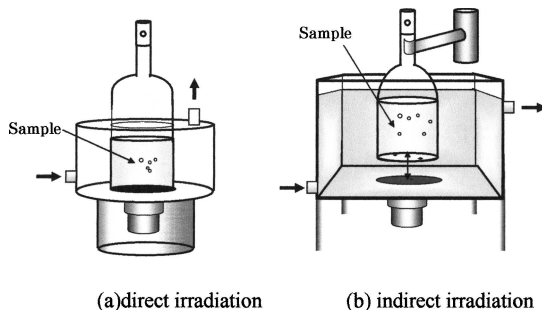


図 3 実験装置概略図  
Fig. 3 Reaction vessels for sonochemistry.

とめて示す。現実的には、これらすべての因子を制御することは困難である。反応器内の超音波場の定量化には、音圧、放射圧の測定がある [21], [22]。超音波強度  $I$  ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) と音圧には次式の関係がある。

$$I = \frac{P_a^2}{\rho c} \quad (6)$$

ここで、 $P_a$  は音圧振幅の実効値、 $\rho$  は密度、 $c$  は音速度である。音圧はハイドロホンなどで測定されるため、測定位置により値が変化するので、超音波場の空間分布を知るには有効な方法であるが反応場の評価には適していない。ソノケミストリーでは、反応容器に投入された超音波強度を熱量法で見積もると同時に化学反応で生じた化合物の濃度を測定する化学的定量法がよく用いられる。超音波強度を反応容器内の液体の温度上昇から測定する方法として熱量法がある。温度上昇から求められる超音波強度  $I_{cal}$  (W) は、次式で与えら

表 2 キャビテーションの制御因子  
Table 2 Factors for controlling cavitation.

1) Ultrasound	frequency, intensity, irradiation method (direct or indirect) irradiation time (CW or pulse)
2) Transducer	type of transducers, size, number and configuration mounting method
3) Reaction Vessel	volume, shape
4) Experimental Conditions	temperature, atmosphere, physical properties of solvent, flow rate

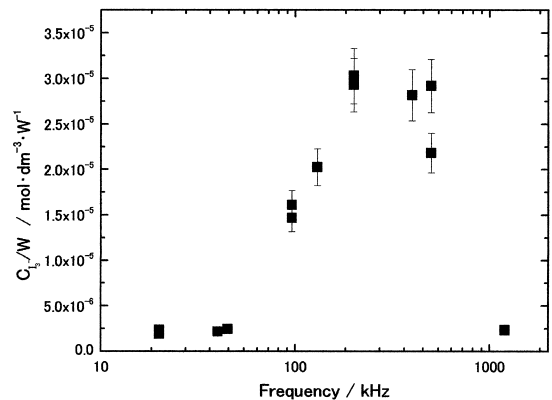


図 4 超音波の化学作用の周波数依存性  
Fig. 4 Frequency dependence of sonochemical efficiency.

れる。

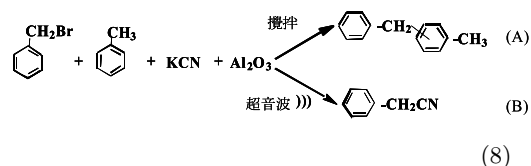
$$I_{cal} = C_p M \frac{dT}{dt} \quad (7)$$

ここで、 $C_p$  は媒体の熱容量、 $M$  は質量、 $dT/dt$  は単位時間当りの温度上昇である。超音波照射下で水溶液中に生成したヒドロキシラジカルを測定する化学的定量には、テレフタル酸水溶液 [23] ~ [25] やフリッケ溶液 [25], [26] などが用いられる。0.1 mol/l ヨウ化カリウム (KI) 水溶液に超音波を照射した場合に  $I^-$  の酸化により生成する  $I_3^-$  の定量は、簡便な化学的定量法として推奨されている [27]。筆者らは、広い周波数範囲において、超音波エネルギー密度当りの  $I_3^-$  の生成量を超音波化学反応効率と定義し、図 4 のような結果を得た。超音波による化学作用の効率には周波数依存性があり、200 ~ 600 kHz の領域で最大となることを示した [27]。

#### 4. 有機化学

酸化や還元などの化学反応が促進されることは、Wood と Loomis により見出された [1]。有機化学における超音波の応用については、Ley と Low の著書「超音波有機合成」によくまとめられている [28]。有機化学分野での応用の多くは、反応の促進と収率の向上であり、触媒の活性化とマイクロ混合効果を期待したものが多く、Grignard 試薬の調製をはじめとし各種有機金属試薬の調製に超音波は有効である。超音波キャビテーションの化学作用の効果を直接反応に利用した例としては、安藤らの研究がある [14]。安藤らは、通常の攪拌反応条件下では、化合物 (A) が 70% の収率で得られるが、超音波照射下では化合物 (A) はほとんど生成せず選択的に 80% 以上化合物 (B) が生成することを示した (式 (8))。超音波照射により Friedel-Crafts 反

応が優先的に進み、反応経路が超音波により (A) から (B) へとスイッチする、すなわちソノケミカルスイッチングが生じていることが示された [14]。イオニックな反応とラジカル的な反応が共存する場合には、超音波照射下ではラジカル的な反応が効率的に進む。



超音波の電極反応に対する効果は、主に電極表面での物質移動にあると考えられている。ここでは、文献を紹介するにとどめる [29]。

#### 5. 無機化学への応用

無機化学の分野では、触媒の活性化、新規金属触媒の合成などに超音波が利用されている。1980 年代に、Suslick らにより鉄カルボニル錯体の合成を超音波照射下で行い、熱や光を用いた場合とは異なる錯体が得られることを見出したことが無機化学分野でのソノケミストリーの研究を活気づける引き金となった [10]。その後、触媒開発を中心とした研究が数多く進められた。ナノテクノロジーに関心が集まり、超音波を利用した微粒子合成の報告は、2000 年以降急激に増加した。Gedanken らのグループは精力的に超音波を利用した微粒子合成の研究を進めた [30]。彼らの成果を含め、これまで、研究された原子を表 3 の周期律表内の太字で示す。金、白金、パラジウムなどの粒子は、水溶液系から数十ナノの比較的分布の狭いものが容易に合成される [31] ~ [37]。超音波照射下での水溶液からの金微粒子合成反応は、水分子の分解により生じたラジ

表 3 超音波を利用した微粒子合成で扱われた元素 (太字)  
Table 3 Atoms (bold) used in preparation under ultrasound.

H																	He
Li	Be											B	<b>C</b>	N	O	F	Ne
Na	<b>Mg</b>											<b>Al</b>	<b>Si</b>	P	S	Cl	Ar
K	<b>Ca</b>	Sc	Ti	V	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	<b>Sr</b>	Y	Zr	Nb	<b>Mo</b>	Tc	Ru	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	(I)	Hf	<b>Ta</b>	W	Re	Os	Ir	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	Hg	Tl	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	Po	At	Rn
Fr	Ra	(II)	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une									
(I)	<b>La</b>	<b>Ce</b>	Pr	Nd	Pm	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	Gd	<b>Tb</b>	D	Ho	<b>Er</b>	Tm	Yb	Lu		
(II)	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

(I) Lanthanides, (II) Actinides

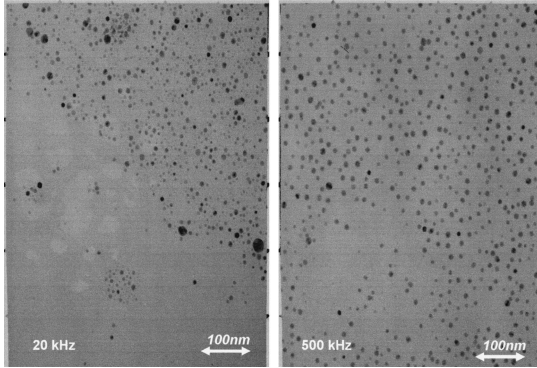


図 5 超音波照射下で合成した金微粒子の SEM 像  
Fig. 5 TEM image of Au particles prepared under ultrasound.

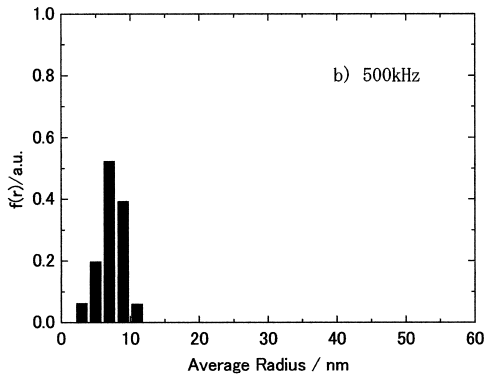
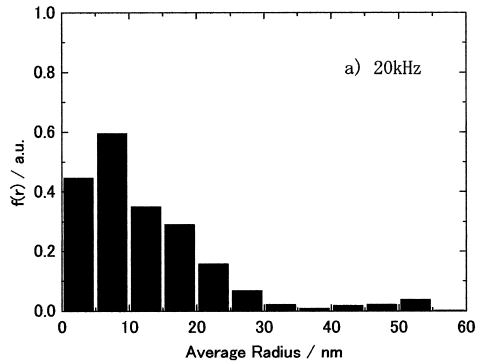
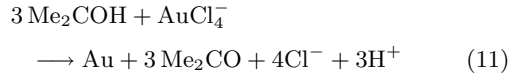
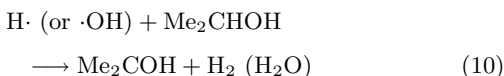


図 6 金微粒子の分布に対する周波数の影響 (a) 20 kHz, (b) 500 kHz

Fig. 6 Distribution of radius of Au nanoparticles. (a) 20 kHz, (b) 500 kHz

カルにより次式のように進むと考えられている [32].



超音波による微粒子合成法の特徴は、水溶液系で簡単にアモルファスの粒子が可能であり、またメソポアにナノ粒子を導入できることである [30]。また、カーボンナノチューブや [38],  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , Se, CdS などのナノロッドも合成されている [39] ~ [41]。ナノロッドが生成する理由は十分解明されていないが、ソノケミカル反応により生成した球状粒子が分子間衝突を繰り返し成長すると考えられている。最近ではこれらの微粒子に高分子を被覆した粒子や、逆に高分子粒子に微粒子を被覆した高機能微粒子の合成も行われている [42] ~ [44]。微粒子合成の多くの研究は 20 kHz の低周波数で行われており、周波数の影響を調べた例は少ない。反応系内に投入した超音波エネルギーをそろえて異なる周波数の超音波照射下で、合成された金微粒子の透過型電子顕微鏡画像を図 5 に粒度分布を図 6 に示す。図 6 に示すように周波数 500 kHz では、平均粒径 10 nm で単分散に近い金微粒子が合成される。低周波数に比べ高周波数帯域では、キャビテーションに由来する反応の核が多数あり、かつ溶液内に比較的広がっているためと考えられる。

## 6. 高分子化学

高分子化学の分野では、超音波は物性研究の手段として超音波吸収係数の周波数依存性から高分子鎖のセグメント運動の研究や音速度測定による圧縮率あるいは弾性率の評価に用いられると同時に、高分子の切断あるいは分解と高分子重合の手段として利用される。ここでは、ソノケミストリーの観点から後者の話題について述べる。高分子の切断は、有機溶媒中のポリスチレンやポリメチルメタクリレートの切断機構に関心が集まり、超音波照射溶液の粘度測定から調べられた [45]。その後、ゲル透過クロマトグラフィを用いて高分子の分子量や分子量分布についての詳細なデータが得られるにいたり、切断機構も徐々に解明されてきた。超音波照射による高分子の切断は、周波数、強度だけでなく溶媒の粘度や蒸気圧などにも関係する。長時間超音波を照射したのちに最終的に到達する高分子の分子量は照射前の高分子鎖の重合度にも、用いる超音波周波数にも余り関係せず、いずれの場合も数千程度の分子量に落ち着く傾向にあるが詳細については分

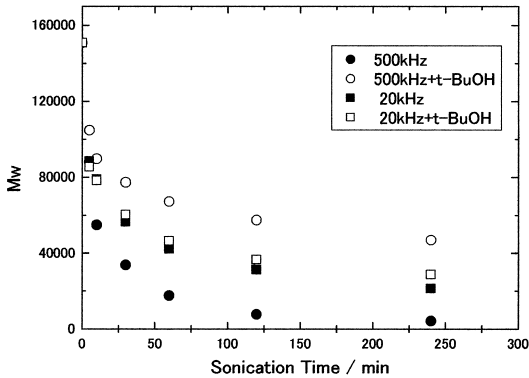


図7 水溶液中のデキストランの分子量変化

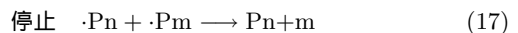
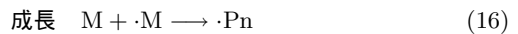
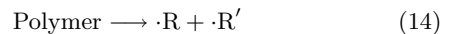
Fig. 7 Plot of molecular weight of dextran against sonication time. Frequency: 20 kHz ( , ), 500 kHz ( , )

かいていない。高分子の切断は、分子鎖の中央で起きる可能性が高く多くの研究結果もこれを支持している [46] ~ [48]。奥山らによって提案されたモデルによれば、超音波により発生した気泡の収縮時に、気泡周りの溶媒と高分子鎖の移動速度が異なるためと考えられている [49]。60年代よりデキストラン、プルラン、ポリエチレンオキサイドなどの水溶性高分子の研究も多数報告され同様な機構で切断が起きると考えられている [48], [50], [51]。Pethrick らは高分子鎖の低次のノーマルモードが切断に関係すると述べているが、切断が鎖の中央で起きることと矛盾しないことを指摘している [52]。最近、木村らは、水溶性高分子の切断には、キャビテーションに由来するヒドロキシラジカルも関与することを示した [53]。図7は、超音波照射下でのデキストランの分子量変化を示す。20 kHzの周波数より 500 kHzの周波数を用いた場合の方が、切断速度が速いことが分かる。また、ラジカル捕そく剤の添加により切断が抑制されているが、その効果は周波数 500 kHzの場合に、より顕著に現れる。分解過程の分子量分布は、照射時間とともに一度大きくなり最大値を経てその後減少することも明らかとなった。ラジカル攻撃による鎖の切断は確率的にランダムな位置で発生するため、高分子量の高分子ではよりラジカル攻撃の影響を受け分子量分布に最大値が観測されたものと考えられる。したがって、水溶性の高分子鎖の切断は物理的作用と化学的作用の両方の効果を考える必要がある。高分子鎖の切断に関する周波数依存性についての定量的な研究は少なく、ポリスチレン-トルエン溶液では周波数の増加とともに切断効果は低下すると報

告されている [54]。しかし、図7に示したように水溶液中のデキストランの切断は、高周波数の方が効果的に進む。また、図4に示した化学作用の効果の同レベルで切断に対する周波数依存性を明らかにするためには、実際に溶液に投入された超音波エネルギーを基準として調べることが必要であり更に現在検討を進めている。

バイオマス資源の有効利用の観点から、セルロース、ヘミセルロース、キトサン、デンプンなどの超音波分解の例も報告されている [55] ~ [57]。例えば、セルロースの分解は効率的にグルコースを生産する一つの有効な手段である。また、ヘミセルロースから 76 ~ 79%の収率でキシロースが得られている。超臨界条件下でポリメチルメタアクリレートが効果的に切断されることも見出されている [58]。超音波による高分子鎖の切断は、モノマ化あるいは有用な低分子成分の効率的な生産手段の一つとして今後期待できるプロセスである。

高分子の乳化重合に超音波が有効であることは Ostroski らにより示された [59]。Biggs らは、乳化重合によりナノオーダの単分散性の高いポリスチレンラテックスの重合に成功した [60]。超音波による重合は、超音波有機ラジカルが重合の開始となる。重合に関与するラジカルには、水分解によるヒドロキシラジカルや水素ラジカル、モノマやポリマの分解あるいは安定剤として添加された界面活性剤から生じたラジカルなどが挙げられる。重合の開始、成長、停止反応を以下に示す。



乳化により水中に分散した微小油の中に (13) から (15) で生成したラジカルが侵入しラジカル重合が進む。Suslick らは、水-油系の乳化重合を利用しタンパクマイクロソフィアを合成した [61]。高分子鎖がラジカルとなり他の高分子に結合すれば、ブロック共重合体の合成も可能である。組合せにより親水性高分子と疎水性高分子の共重合体の合成も容易である。ラジカルの生成よりも、気泡周りの物質移動を期待した重合例もある。小島らは、リビングラジカル重合の反応誘起時間の短縮や反応速度の促進に超音波が効果的であるこ

とを示した [62] . 超音波照射下の電極反応は一種の不均一反応系であり、電極表面への物質移動効果促進や不動態化の抑制などを期待し、ポリチオフェン [63] , ポリアニリン [64], [65] などの電導性高分子の電解酸化重合に応用されている。先に述べた、微粒子合成と組み合わせ、Ag/ポリスチレン [44], TiO<sub>2</sub>/ポリアニリン [66], Au/ポリアニリン [67] など微粒子を高分子で被覆したナノコンポジットの調製に有効であることも分かってきた。また、超音波の物理的作用を利用し、ポリスチレン/ポリエチレン/粘土系ナノコンポジットでは微粒子の混合にも応用されている [68] .

興味深いのは高分子分解や高分子合成の実験の大部分はホーン型で周波数 20 kHz の超音波を用いて行われてきたことである。装置的な問題点もあるが、高周波数での重合の研究は少なく、重合に対する周波数の影響については不明な点が多い。超音波を利用した重合がラジカル反応であることを考えれば、超音波重合には 200 ~ 600 kHz の周波数が有効であると推測できる。

## 7. 環境への応用

超音波のキャピテーションによって引き起こされる化学作用を利用した工学的応用において注目を集めているのは環境分野である。表 4 に環境汚染化合物の超音波分解の一例を示す [69] ~ [74] . 超音波分解反応は、複雑であり出発物質により様々な中間生成物を生成するが、最終的には有機塩素化合物の大部分はギ酸、CO<sub>2</sub>、Cl<sup>-</sup> などへと分解し無害化される。先に述べたようにキャピテーションにより発生した気泡内は高温となりトリクロロエチレンなどの揮発性有機化合物は気泡内部で熱分解する。また、水分子の分解で生じたヒドロキシラジカルや水素ラジカル、更に有機化合物の熱分解により生成した有機ラジカルは次の分解反応を誘起する。気泡の内部だけでなく気泡の界面でも反応は進む。不揮発性の疎水性化合物は疎水基を気泡の面に向けて配向し気泡の界面に集まり効果的に分解する。言い換えれば、疎水性化合物の超音波分解では濃縮分解が効果的に行われる。周波数の効果は熱分解とラジカル分解のどちらの機構が優先するかによるが、後者の機構が優先的である場合には 3. で示したように 200 ~ 600 kHz で効果的な分解が生じる。

分解効率を向上するために光触媒やオゾンを追加することがある [75] ~ [77] . 酸化チタンは代表的な光触媒でありナノオーガの試料が入手しやすくここ数年盛んに研究されている。光触媒を添加した水溶液に紫外

表 4 環境汚染物質の超音波分解による中間生成物と最終生成物の例

Table 4 Intermediates and products of hazardous pollutants by sonolysis.

Compound	Intermediates and products	Frequency kHz	Ref.
CCl <sub>4</sub>	CCl <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> , HOCl, CO <sub>2</sub> , CO, Cl <sup>-</sup>	20, 500	69
CHClCCl <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> HCl, C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , Cl <sup>-</sup>	20, 520	70
chlorobenze	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClOH, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup>	20, 900	71
phenol	catechol, hydroquinone, benzoquinone, ozalic acid, acetic acid, succinic acid, formic acid, propanoic acid, CO <sub>2</sub>	20, 541	72
2-chlorophenol	catechol, chlorohydroquinone, 3-chlorocatechol, CO <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup>	200	73

線を照射すると、水分子の分解により生じたヒドロキシラジカルは他の化合物を攻撃し分解する。超音波と紫外線-光触媒との併用により、それぞれ単独に使用した場合に比べ更に分解効率は向上する。また、平野らは、暗室においても光触媒下で超音波分解反応が効果的に進むことを報告している [78] . しかし、超音波と光がエネルギー的にカップリングして反応が促進されるとは考えにくい。一般に数十ナノの酸化チタン粒子は水に分散した場合、10 ~ 100 μm の凝集体を形成している。この凝集体は数分程度の短時間の超音波照射により 10 μm 以下の凝集体になる。微粒子などの添加により効率が上昇する原因として微粒子の添加によりキャピテーションの発生効率が良くなる場合もあるので、超音波と粒子の併用効果の議論には注意が必要である [79] .

環境の観点から、超音波の殺菌効果にも注目が集まっている。超音波の殺菌作用については、ヒドロキシラジカルによる化学的作用と衝撃波による物理的作用があり、どちらの作用が効果的かは菌種に依存すると考えられている [80] . 薄い細胞膜をもつ大腸菌では、熱殺菌、塩素殺菌に比べ、超音波殺菌では、細胞膜がラジカルにより攻撃され微小な穴が空き、DNA やプラスミドなどの内容物が漏れいしていることが観測されている [81] . 一方、塩素殺菌が効かない固い殻をもつクリプトスポルジウムは、衝撃波により殻が破壊されている [82] . 現在のところ詳細な機構は解明されていない。

## 8. む す び

超音波に由来する化学作用として KI 酸化反応，微粒子合成，高分子切断などについて概説した．超音波の化学作用は，気泡内で分解したラジカルによるものであり，周波数依存性があることが分かる．現時点で理論的には解明されていないが，実験的には周波数 200 kHz から 600 kHz の領域で化学反応が効率的に進むことが明らかである．物理的な作用については，定量的な評価法が確立されておらず，定性的に高周波数より低周波の方が有利であると考えられているが，今後更にソノケミストリーの観点から，物理的作用の評価方法の確立が望まれる．超音波の応用を検討する場合，対象とするものが物理的作用と化学的作用のどちらの効果を期待するので周波数は選択されるべきである．また，効率的な超音波の実用化では，音圧分布の測定だけでなく，反応容器内に投入された超音波エネルギーを熱量測定で評価すると同時に KI 酸化法などの化学的評価が必須である．

### 文 献

- [1] R.W. Wood and A.L. Loomis, "Biological and physical effects of ultrasound," *Phil. Mag.*, vol.4, no.7, pp.417-436, 1927.
- [2] H. Frenzel and H. Schultes, "Lumineszenz im ultraschallbeschicketen wasser," *Z. Phys. Chem.*, vol.27B, no.5/7, pp.414-420, 1934.
- [3] Von B. Claus and A.D.S. Hall, "Über eine methode und einrichtung zur erzeugung hochdisperser zustände," *Z. Tech. Phys.*, vol.16, no.3, pp.80-82, 1935. "Über ein neues zerstäubungsgerät," *ibid*, vol.16, no.7, pp.202-205, 1935.
- [4] G. Schmid and O. Rommel, "Zerreißen von makromolekülen mit ultraschall," *Z. Phys. Chem.*, vol.185, no.2, pp.97-137, 1939.
- [5] K. Negishi, "Experimental studies on sonoluminescence," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol.16, no.7, pp.1452-1465, July 1961.
- [6] K. Yosioka and A. Omura, "The light emission from a single bubble driven by ultrasound and the spectra of acoustic oscillations," *Proc. Annu. Meet. Acoust. Soc. Jpn.*, pp.125-126, May 1962.
- [7] R.J. Lang, "Ultrasonic atomization of liquids," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol.34, no.1, pp.6-8, Jan. 1962.
- [8] I.E. Élpiner, *Ultrasound Physical, Chemical, and Biological Effects*, Consultants Bureau, New York, 1964.
- [9] C. Sehgal, R.P. Steer, R.G. Sutherland, and R.E. Verrall, "Sonoluminescence of aqueous solutions," *J. Phys. Chem.*, vol.81, no.26, pp.2618-2620, 1977.
- [10] K.S. Suslick, J.W. Goodale, P.F. Schubert, and H.H. Wang, "Sonochemistry and sonocatalysis of metal-carbonyls," *J. Amer. Chem. Soc.*, vol.105, no.18, pp.5781-5785, 1983.
- [11] M.A. Margulis, "Study of electrical phenomena associated with cavitation," *J. Phys. Chem.*, vol.59, no.6, pp.882-885, 1985.
- [12] D.P. Gaitan, L.A. Crum, C.C. Church, and R.A. Roy, "Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable, cavitation bubble," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol.91, no.6, pp.3166-3182, 1992.
- [13] N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias, A.F. Craievich, and J. Zarzyski, "Structural study of silica sonogels," *J. Non-crystalline Solids*, vol.121, no.3, pp.211-215, May 1990.
- [14] T. Ando, P. Bauchat, A. Foucaud, M. Fujita, T. Kimura, and H. Somiya, "Sonochemical switching from ionic to radical pathways in the reactions of styrene and trans-b-methylstyrene with lead tetraacetate," *Tetrahedron Lett.*, vol.44, pp.6379-6382, Oct. 1991.
- [15] R. Katoh, E. Yasunase, H. Yokoi, S. Usuba, Y. Kakudate, and S. Fujiwara, "Possible new route for the productions of C60 by ultrasound," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.5, no.1, pp.37-38, March 1998.
- [16] 松岡辰郎, 田中一也, 香田 忍, 野村浩康, "単一気泡による硝酸・亜硝酸の生成," 第 10 回ソノケミストリー討論会講演要旨集, no.1, pp.1-3, Nov. 2001.
- [17] T.J. Mason (ed.), *Advances in Sonochemistry*, vol.1, JAI Press, London, 1991.
- [18] S. Koda, K. Endo, Y. Kojima, and H. Nomura, "Effect of power ultrasound on pH change in water saturated with air, oxygen, nitrogen, argon and mixtures," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, vol.25, no.2, pp.290-293, March 1999.
- [19] Y.T. Didenko and K.S. Suslick, "The energy efficiency of formation of photons, radicals and ions during single-bubble cavitation," *Nature*, vol.418, pp.394-397, July 2002.
- [20] S. Koda, K. Tanaka, H. Sakamoto, T. Matsuoka, and H. Nomura, "Sonochemical efficiency during single-bubble cavitation in water," *J. Phys. Chem. A*, vol.108, no.52, pp.11609-11612, Dec. 2004.
- [21] 根岸勝雄, 高木堅志朗, *超音波技術*, 東京大学出版会, 東京, 1984.
- [22] 佐藤宗純, 菊池恒男, 永井 聡, "超音波標準とその国際的動向," *超音波 TECHNO*, vol.5, pp.28-31, May 2000.
- [23] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, and Y. Zhao, "Dosimetry in sonochemistry: The use of aqueous terephthalate ion as a fluorescence monitor," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.1, no.2, pp.S91-S95, Sept. 1994.
- [24] X.F. Fang, G. Mark, and C. von Sonntag, "OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions. Part1: The chemistry underlying the terephthalate dosimetry," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.3, no.1,



- pp.57–63, Feb. 1996.
- [25] G. Mark, A. Tauber, R. Laupert, H.-P. Schuchmann, D. Schultz, A. Mues, and C. von Sonntag, "OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution-Part II: Terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.5, no.2, pp.41–52, June 1998.
- [26] A.K. Jana and S.N. Chatterjee, "Estimation of hydroxyl free radicals produced by ultrasound in Fricke solution used as a chemical dosimetry," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.2, no.2, pp.S87–S91, Oct. 1995.
- [27] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, and H. Mitome, "A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.10, no.3, pp.149–156, May 2003.
- [28] S.V. Ley and C.M.R. Low 著, 岩崎成男, 小川祐司(訳), *超音波有機合成, シュプリンガー・フェアラーク*, 1991.
- [29] 跡部真人, "超音波照射場における有機電解合成; 超音波利用技術集成, 第1編, pp.3–18, NTS, 東京, 2005.
- [30] A. Gedanken, "Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.11, no.2, pp.47–55, April 2004.
- [31] K. Okitsu, Y. Mizukoshi, H. Bandow, Y. Maeda, T. Yamamoto, and Y. Nagata, "Formation of noble metal particles by ultrasonic irradiation," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.3, no.3, pp.S249–S252, Nov. 1996.
- [32] S.A. Yeung, R. Hobson, S. Biggs, and F. Grieser, "Formation of gold sols using ultrasound," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, vol.4, pp.378–379, Nov. 1993.
- [33] Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, T.A. Yamamoto, R. Oshima, and Y. Nagata, "Sonochemical preparation of bimetallic nanoparticles of gold/palladium in aqueous solution," *J. Phys. Chem., B*, vol.101, pp.7033–7037, Sept. 1997.
- [34] R.A. Salkar, P.J. Jeevanandam, S.T. Aruna, Y. Koltypin, and A. Gedanken, "The sonochemical preparation of amorphous silver nanoparticles," *J. Mater. Chem.*, vol.9, no.6, pp.1333–1335, June 1999.
- [35] R. Oshima, T.A. Yamamoto, Y. Mizukoshi, Y. Nagata, and Y. Maeda, "Electron microscopy of noble metal alloy nanoparticles prepared by sonochemical methods Nanostruct.," *Materials*, vol.12, pp.111–114, July 1999.
- [36] J.A. Reed, A. Cook, D.J. Halaas, P. Parazzoli, A. Ronbinson, T.J. Matula, and F. Grieser, "The effects of microgravity on nanoparticles size distributions generated by the ultrasonic reduction of an aqueous gold-chloride solution," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.10, no.4-5, pp.285–289, July 2003.
- [37] C.H. Su, P.L. Wu, and C.S. Yeh, "Sonochemical synthesis of well-dispersed gold nanoparticles at the ice temperature," *J. Phys. Chem.*, vol.107B, no.51, pp.14240–14243, Dec. 2003.
- [38] R. Katoh, Y. Tasaka, E. Sekreta, M. Yumura, F. Ikazaki, Y. Kakudate, and S. Fujiwara, "Sonochemical production of a carbon nanotube," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.5, no.4, pp.185–187, Sept. 1998.
- [39] G.-J. Xing, Z. Feng, G. Chen, W. Yao, and X. Song, "Preparation of different morphologies of nanostructured bismuth sulfide with different methods," *Material Lett.*, vol.57, no.29, pp.4555–4559, Nov. 2003.
- [40] X. Wang, X. Zheng, J. Lu, and Y. Xie, "Reduction of selenious acid induced by ultrasonic irradiation-formation of Se nanorods," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.11, no.5, pp.307–310, July 2004.
- [41] T. Gao, Q. Li, and T. Wang, "Sonochemical synthesis of well-dispersed gold nanoparticles at the ice temperature," *Chem. Mater.*, vol.17, no.4, pp.887–892, Feb. 2005.
- [42] R.V. Kumar, O. Palchik, Y. Koltypin, Y. Diamant, and A. Gedanken, "Sonochemical synthesis and characterization of Ag<sub>2</sub>S/PVA and CuS/PVA nanocomposite," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.9, no.2, pp.65–70, April 2002.
- [43] L. Wang, T. Xia, L. Wang, H. Chen, L. Dong, and G. Bian, "Preparation and application of a novel core-shell organic nanoparticles as a fluorescence probe in the determination of nucleic acids," *Microchim Acta*, vol.149, no.3-4, pp.267–272, April 2005.
- [44] K. Zhang, Q. Fu, J. Fan, and D. Zhou, "Preparation of Ag/PS composite particles by dispersion polymerization under ultrasonic irradiation," *Mater. Lett.*, vol.59, no.28, pp.3682–3686, Dec. 2005.
- [45] A.M. Basedow and K.H. Ebert, "Ultrasonic degradation of polymers in solution," *Advances in Polymer Science*, vol.22, pp.83–148, Springer-Verlag, New York, 1977.
- [46] P.A.R. Glynn, B.M.E. Vander Hoff, and P.M. Reilly, "A general model for prediction of molecular weight distributions of degraded polymers. Development and comparison with ultrasonic degradation experiments," *J. Macromolec. Sci.-Chem.*, vol.A6, pp.1653–1664, 1972.
- [47] S. Koda, H. Mori, K. Matsumoto, and H. Nomura, "Ultrasonic degradation of water-soluble polymer," *Polymer*, vol.35, no.1, pp.30–33, 1994.
- [48] G. Sivalingam, N. Agarwal, and G. Madras, "Distributed midpoint chain scission in ultrasonic degradation of polymers," *AIChE J.*, vol.50, no.9, pp.2258–2265, Sept. 2004.
- [49] M. Okuyama and T. Hirose, "Mechanics of ultrasonic degradation of linear high polymers and ultrasonic cavitation," *J. Appl. Poly. Sci.*, vol.7, pp.591–598, 1963.
- [50] 太田和子, 加藤晋一, 河原一男, "超音波によるデキストランの分解; 高分子論文集, vol.40, no.12, pp.417–423, July 1983.
- [51] 太田和子, 浦野久仁子, 河原一男, "超音波によるブルラ

- ンの分解” 高分子論文集, vol.41, no.12, pp.739-744, Dec. 1984.
- [52] F. Kanwal, J.J. Liggat, and R.A. Pethrick, “Ultrasonic degradation of polystyrene solutions,” *Polymer Deg. Stab.*, vol.68, no.11, pp.445-449, May 2000.
- [53] 藤田光恵, 宗宮 創, 木村隆英, “水溶性高分子化合物の超音波分解に対する周波数効果” 第 13 回ソノケミストリー-討論会講演要旨集, pp.142-144, Nov. 2004.
- [54] M.A.K. Mostafa, “Degradation of addition polymers by ultrasonic waves. VI. Effect of frequency,” *J. Polym. Sci.*, vol.33, pp.311-321, 1958.
- [55] M. Aliyu and M.J. Heper, “Effects of ultrasound energy on degradation of cellulose material,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.7, no.4, pp.265-268, Oct. 2000.
- [56] R. Sun, X.Y. Wana, X.F. Sun, and J.X. Sun, “Physicochemical and thermal characterization of residual hemicelluloses isolated by TAED activated peroxide from ultrasonic irradiated and alkali organosolv pre-treated wheat straw,” *Polym. Degradation Stability*, vol.78, no.2, pp.295-303, Nov. 2002.
- [57] R. Czechowska-Biskup, B. Rokita, S. Lotfy, P. Ulanski, and J.M. Rosiak, “Degradation of chitosan and starch by 360-kHz ultrasound,” *Carbohydrate Polym.*, vol.60, no.2, pp.175-184, May 2005.
- [58] M.W.A. Kuijpers, R.M.H. Prickaerts, M.F. Kemmere, and J.T.E. Keurentjes, “A novel process for ultrasound-induced radical polymerization in CO<sub>2</sub>-expanded fluids,” *Macromolecules*, vol.38, no.4, pp.1493-1499, Feb. 2005.
- [59] A.S. Ostroski and R.B. Stambaucg, “Emulsion polymerization with ultrasonic vibration,” *J. Appl. Phys.*, vol.21, pp.478-482, 1950.
- [60] S. Biggs and F. Grieser, “Preparation of polystyrene latex with ultrasonic initiation,” *Macromolecules*, vol.28, no.14, pp.4877-4882, 1995.
- [61] K.S. Suslick, M.W. Grinstaff, K.J. Kolbeck, and M. Wong, “Characterization of sonochemically prepared propteinaceous microspheres,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.1, no.1, pp.S65-S68, March 1994.
- [62] Y. Kojima, S. Koda, H. Nomura, and S. Kawaguch, “Effect of sonication on nitroxide-controlled free radical polymerization of styrene,” *Ultrasonics-Sonochemistry*, vol.8, no.1, pp.75-80, April 2001.
- [63] S. Osawa, M. Ito, K. Tanaka, and J. Kuwano, “The application of ultrasonic-waves to the electrochemical polymerization of thiophene,” *J. Polym. Sci.*, part B, vol.30, no.1, pp.19-24, Jan. 1992.
- [64] H. Xia and Qi. Wang, “Ultrasonic irradiation: A novel approach to prepare conductive polyaniline/nanocrystalline titanium oxide composites,” *Chem. Mater.*, vol.14, no.5, pp.2158-2165, April 2002.
- [65] M. Atobe, A.-N. Chowdhury, T. Fuchigami, and T. Nonakab, “Preparation of conducting polyaniline colloids under ultrasonication,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.10, no.2, pp.77-80, March 2003.
- [66] J.L. Zhang, Z.M. Liu, B.X. Han, J.C. Li, Z.H. Li, and G.Y. Yang, “Ultrasound-induced capping of polystyrene on TiO<sub>2</sub> nanoparticles by precipitation with compressed CO<sub>2</sub> as antisolvent,” *J. Nanoscience and Nanotechnology*, vol.5, no.6, pp.945-950, June 2005.
- [67] M. Sivakumar and A. Gedanken, “A sonochemical method for the synthesis of polyaniline and Au-polyaniline composites using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for enhancing rate and yield,” *Synthetic Metals*, vol.148, no.3, pp.301-306, Feb. 2005.
- [68] J.G. Ryu, H. Kim, and J.W. Lee, “Characteristics of polystyrene/polyethylene/clay nanocomposites prepared by ultrasound-assisted mixing process,” *Polymer Engineering and Science*, vol.44, no.7, pp.1198-1204, July 2004.
- [69] A. Francon and C. Petrier, “Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.3, pp.S77-S82, July 1996.
- [70] D. Drijvers, R. De Bates, A. De Visscher, and H. van Langenhove, “Sonolysis of trichloroethylene in aqueous solution: Volatile organic intermediates,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.3, no.2, pp.S83-S90, July 1996.
- [71] D. Drijvers, H. van Langenhove, and K. Vervae, “Sonolysis of chlorobenzene in aqueous solution: Organic intermediates,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.5, no.1, pp.12-19, March 1998.
- [72] J. Berlan, F. Trabelsi, H. Delmas, A.M. Wilhelm, and J.F. Petrigani, “Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.1, no.2, pp.S97-S102, Sept. 1994.
- [73] Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim, and Y. Maeda, “Sonochemical degradation of chlorophenols in water,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.7, no.3, pp.115-120, July 2000.
- [74] Y.G. Adewuyi, “Sonochemistry: Environmental science and engineering applications,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.40, no.22, pp.4681-4715, Oct. 2001.
- [75] M. Mrowetz, C. Pirola, and E. Selli, “Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO<sub>2</sub>,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.10, no.3, pp.247-254, July 2003.
- [76] P. Théron, P. Pichat, C. Guillard, C. Pétrier, and T. Chopin, “Degradation of phenyltrifluoromethylketone in water by separate or simultaneous use of TiO<sub>2</sub> photocatalysis and 30 or 500 kHz ultrasound,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol.1, no.19, pp.4663-4668, Oct. 1999.
- [77] L.K. Weavers, F.H. Ling, and M.R. Hoffmann, “Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis,” *Environ. Sci.*

- Tech., vol.31, no.18, pp.2727–2733, Sept. 1998.
- [78] K. Hirano, H. Nitta, and K. Sawada, “Effect of sonication on the photo-catalytic mineralization of some chlorinated organic compounds,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.12, no.4, pp.271–276, March 2005.
- [79] T. Tuziuti, K. Yasui, Y. Iida, H. Taoda, and S. Koda, “Effect of particle addition on sonochemical reaction,” *Ultrasonics*, vol.42, pp.597–601, April 2004.
- [80] 守田 栄, “超音波の医学的, 生物的作用,” 超音波便覧 (改訂新版), 実吉純一, 菊池善充, 能本乙彦(編), 4.3 章, pp.844–858, 日刊工業新聞社, 1955.
- [81] H.D. Diao, X.Y. Li, J.D. Gu, H.C. Shi, and Z.M. Xie, “Electron microscopic investigation of the bactericidal action of electrochemical disinfection in comparison with chlorination, ozonation and fenton reaction,” *Process Biochemistry*, vol.39, pp.1421–1426, 2004.
- [82] I. Oyame, M. Furuta, C.E. Stavarache, K. Hashiba, S. Mukai, M. Nakanishi, I. Kimata, and Y. Maeda, “Inactivation of *Cryptosporidium parvum* by ultrasonic irradiation,” *Environ. Sci. Technol.*, vol.39, no.38, pp.7294–7298, 2005.
- (平成 18 年 1 月 17 日受付, 3 月 13 日最終原稿受付)

## 香田 忍

昭 47 名大・工・応用化学卒 . 昭 54 同大学院博士課程了 .  
工博 . 現在名古屋大学大学院工学研究科・教授 . ソノケミストリー , 溶液の物理化学 , 高分子複合材料の評価の研究に従事 .