フルフリルアルコール-エチレングリコール系混合物の重合段階における超音波照射が炭素化物の微細構造に及ぼす影響

Effect of ultrasonic irradiation for polymerization of furfuryl alcohol with ethylene glycol as a pore-forming agent on microstructure of the derived carbons

平崎哲郎✧, 目黒竹司, 脇原 徹, 多々見純一, 米屋勝利

Tetsuro Hirasaki✧, Takeshi Meguro, Toru Wakihara, Junichi Tatami and Katsutoshi Komeya

The effect of ultrasonic irradiation for the polymerization of furfuryl alcohol (FA) with a pore-forming agent on the microstructure of the carbons derived from the furan resin was investigated. Tetra ethylene glycol (TEG) and ethylene glycol (EG) were examined as the pore-forming agents. In the system of FA-TEG, a tendency for the surface area to increase with increasing power of ultrasonic wave was recognized. The irradiation under 400 W and 500 W gave the surface areas larger than 900 m²/g. The micropore volume and the surface area were the largest in the carbon derived from the furan resin made from the mixture with equivalent amounts of FA and TEG.

A comparison of the numbers of ethyl group between TEG and EG showed that the morphology and the microstructure were significantly different. The effect of TEG in terms of pore development was confirmed to be more effective than EG.

KEYWORDS : Porous carbon, Ultrasonic, Furfuryl alcohol

1. 緒 言

炭素多孔体は、吸着に有効な細孔が発達していることと、耐熱性、耐薬品性という点で優れているため、吸着剤、触媒担体、ガス貯蔵、電気二重層キャパシタ用電極など、幅広い分野に使用されている^{1)~6)}。一般的に多孔質炭素の応用を考えた場合、比表面積や細孔量だけが重要であるわけではなく、細孔径やその分布の制御もきわめて重要である。このような観点から、今日では細孔の形状、細孔径、細孔分布を制御することを目的とした研究が盛んに行われている^{7)~12)}。その中でも、ポリマーブレンド法は熱消失性ポリマーと熱硬化性ポリマーの2種を混合し、重合させて炭素化するだけで多孔体を得ることができる点においてきわめて簡易な製造方法であり、マイクロ孔からマクロ孔まで幅広い細孔制御が可能であることが知られている^{8)~12)}。特に、フルフリルアルコール (FA) とエチレングリコール (EG) 系溶媒の混合物から出発して得た炭素化物は、均一なサイズの細孔を生成し、しかもエチル基の数によって細孔径を制御できることが報告されている⁹⁾。しかし、ポリマーブレンド法により作製される炭素は比表面積が低く、多孔体を得る目的のためにはさらなる工夫を要するところである。本法により作製される炭素多孔体の細孔は、相分離によって形成されるものであり、相分離はポリマー間の溶解性や混合割合、重合

速度、重合温度などに依存することが知られている⁹⁾。相分離の進行は、細孔径の拡大に関係するので、マクロ孔を減少させ、かつマイクロ孔やメソ孔を増加させるためには、相分離の進行を抑制し、均一分散させたまま硬化させることが1つの方法と考えられる。

ところで、近年、高出力超音波の化学反応促進効果や分散性向上効果を利用した研究が数多く行われている^{12)~14)}。高出力超音波照射下では、キャビテーション効果により微小な気泡が生じ、キャビテーションの生成とその崩壊時には部分的に超高温、超高压なスポットが形成されると言われている。そのスポットの形成によって、物質が強制的に移動するため、分散性が向上し、また化学反応が促進されるためポリマーの重合速度が増加するとの報告がなされている^{13), 14)}。またレゾルシノールとホルムアルデヒドを超音波照射下で重合すると、超音波の分散効果により微細でかつ比表面積が高いカーボンエアロゲルを得ることができると報告されている¹²⁾。

以上の背景から、超音波照射をFAとEG系溶媒の混合体の重合に応用すれば、重合速度が上昇し、かつフラン樹脂中にEGが分散した状態で固化させることができるため、相分離の過度な進行により生成する粗大な気孔の生成を抑制することができることも、マイクロ孔やメソ孔を増加させることができるのではないかと考えられる。

✧ Corresponding Author, E-mail: tetu0722@hotmail.co.jp

(平成20年2月13日受理, 平成20年5月1日採択)

横浜国立大学環境情報研究院: 〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7

Graduate School of Environment and Information Science of Engineering, Yokohama National University: 79-5 Tokiwadai, Hodogayaku, Yokohama-shi, Kanagawa 240-8501, Japan

そこで、本研究ではFAとEGの混合物系の重合過程における超音波照射が、フuran樹脂体と炭素化物の微細孔隙構造に及ぼす影響について検討することを目的とした。なお、本研究ではEG系溶媒として、テトラエチレングリコール (TEG) およびエチレングリコール (EG) を用いた。

2. 実験方法

炭素源としてFA (和光純薬製) を、溶媒としてTEG (和光純薬製) を用いた。TEGに硬化剤のp-トルエンスルホン酸 (和光純薬製) を2 wt %加え、室温で24時間攪拌し溶解させた。その溶解液に同重量のFAを加え、氷水で冷却しながら1時間攪拌させた。なお、混合物の量は約30 gになるように調節した。その後、50℃の恒温槽中においてAr流通下で、ホーン型超音波照射器 (SONICS 社, VCX-500) により周波数20 kHzの超音波を12時間照射して重合を行った。出力は200 W, 400 W, 500 Wとし、出力が炭素化物の微細孔隙構造に及ぼす影響について検討した。なお、超音波無照射試料については同条件では重合が不十分で完全に硬化していなかったため、重合時間を72時間とした。重合体はアルミナ乳鉢で粉碎して50～200 meshの粒度のものを炭素化用試料とした。この試料約1 gをアルミナボートに採り、アルミナ製炉心管に収めて、電気炉で炭素化を行った。炭素化においては、Ar流通下とし、200℃/hの速度で700℃まで昇温し、2時間保持を行った。

次に、FAとTEGの混合割合が炭素化物の微細孔隙構造に及ぼす影響を調べるために、以下に述べる実験を行った。FAとTEGの混合比率が、重量比で100 : 0 (FA100%), 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70になるようにビーカーに量り取った。混合物の量は全試料とも、合計で約30 gになるように調節した。TEGに硬化剤であるp-トルエンスルホン酸 (和光純薬製) を、FA100%のものには0.3 wt %, 70 : 30の混合比の試料には1 wt %, 50 : 50の混合比の試料には2 wt %, 30 : 70のものには4 wt %加え、室温で24時間攪拌し溶解させた。これらの各溶解液にFAを加え、氷水で冷却しながら1時間攪拌を行った後、Ar流通下50℃で、ホーン型超音波照射器により周波数20 kHz, 出力400 Wの条件で12時間超音波照射して重合させた。超音波の出力を400 Wにした理由は、後で述べるように、400 Wで照射した試料が最も比表面積が高く、細孔径が揃っている炭素化物が得られるためである。得られた重合体はアルミナ乳鉢で粉碎し、50～200 メッシュのものを炭素化用試料とした。炭素化の条件は上述の方法に従った。

さらに、グリコールのエチル基の数が炭素化物の微細構造に与える影響を検討するため、エチル基を1つもつEGとエチル基を4つもっているTEGを用いて比較を行った。EG, およびTEGに硬化剤のp-トルエンスルホン酸 (和光純薬製) を2 wt %加え、室温で24時間攪拌し溶解させた。その溶解液に同重量のFAを加え、同様に氷水で冷却しながら1時間攪拌を行った。混合物の量は約30 gになるように調節した。混合物をAr流通下50℃で、ホーン型超音波照射器により周波数20 kHz, 出力400 Wの条件で12時間超音波照射を行い重合させた。なお、超音波無照射試料は、同じ条件で72時間保持して硬化させた。重合体はアルミナ乳鉢で粉

砕し50～200 メッシュのものを炭素化用試料とした。炭素化の条件は前述の方法に従った。

炭素化試料については、窒素吸着等温線の測定 (QUANTACHOME 社製, AUTOSORB-1 使用) を行い、表面積, メソ孔隙積, マイクロ孔隙積, マイクロ孔隙の細孔分布を解析するとともに、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。SEM観察はJEOL 社製のJSM-5200を使用した。なお、本論文における細孔の定義は、IUPACに従った。すなわち50 nm以上の大きさの細孔径 (直径) をマクロ孔隙, 2 nm以上50 nm未満の細孔をメソ孔隙, 2 nm以下の細孔をマイクロ孔隙とした。

3. 結果および考察

3.1 フルフリルアルコール-テトラエチレングリコールの重合段階における超音波の出力が炭素化物の微細構造に及ぼす影響

FAとTEGを同重量で混合し、これに超音波を200 W, 400 W, 500 Wの出力で照射し硬化させた試料と、超音波無照射で硬化させた試料の炭素化物について測定した吸着等温線の測定結果をFig.1に示す。いずれの炭素化物試料も吸着等温線の形状はIV型で、超音波照射試料は無照射試料より全体的に吸着量が高くなっていることが認められる。また、超音波の出力の上昇とともに吸着量が増加する傾向が見受けられる。200 Wで照射した試料は、超音波なしの試料よりも低圧部の吸着量が多少高くなっている。このことは、マイクロ孔隙がやや多いことを示している。400 Wで照射した試料では、200 Wで照射した試料よりも低圧の吸着量がかなり多いことが観察される。500 Wで照射した試料の低圧における吸着量は、400 Wで照射した試料と変わらないが、相対圧が約0.5付近にヒステリシスが観察された。

Fig.2とFig.3に、比表面積と細孔隙積の結果を示す。比表面積は400 Wまでは超音波の出力の上昇とともに増加する傾向が見

Fig.1 Nitrogen adsorption-desorption isotherms on specimens prepared under various ultrasonic powers.

られるが、400 W 以上では比表面積はほぼ一定とみなし得る結果となっている。400 W と 500 W の試料における表面積は $900 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えており、市販の活性炭にも匹敵する値を有している。賦活工程を経ないでこれだけの値を示すことは注目してよい結果ではないかと考えられる。マイクロ孔容積も、400 W までは超音波の出力の上昇とともに増加する傾向が見られるが、400 W と 500 W 照射物ではほぼ同等の値を示している。メソ孔容積は出力依存

Fig.2 Effect of ultrasonic wave power on surface area.

Fig.3 Changes of meso pore and micro pore volumes in carbonized specimens under prepared various ultrasonic powers.

Fig.4 Pore size distributions of carbonized specimens prepared under various ultrasonic powers.

性が単純でなく、200 W の出力では減少するが、それ以上では超音波の出力の上昇とともに増加する傾向が見られた。

Fig.4 に、吸着等温線より得られた細孔分布の結果を示す。いずれの試料も 0.6 nm 付近に 1 つのピークをもつ分布を有しており、超音波の出力が 400 W までは出力の上昇とともに細孔容量が増加する傾向が見受けられる。500 W 照射物では 0.6 nm の細孔が減少するとともに、メソ孔領域の細孔がほかの試料に比べてやや増加している。500 W の出力では、マイクロ孔容積の増加が見られず、メソ孔容積が増加することは、単なる分散効果のみにとどまらず、生成水の蒸散を伴って細孔を多少拡大しているのではないかと考えられる。

3.2 フルフリルアルコールに添加するテトラエチレングリコール量が炭素化物の微細構造に及ぼす影響

FA と TEG の混合割合が微細構造に与える影響を調べるため、FA100 % のものと FA と TEG の混合割合が、重量比で 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70 となるように調合して、400 W の超音波照射下で重合させた後、 700°C の温度で炭素化した試料の吸着等温線を測定した。結果を Fig.5 に示す。混合割合にかかわらず、吸着等温線の形状は同じであるが、細孔容積はまったく異なることが認められる。FA : TEG = 50 : 50 の試料の吸着量は、FA のみの試料の吸着量よりも多いことから、TEG は細孔形成に効果があることがあらためて確認される。しかし、FA : TEG = 30 : 70 の試料の吸着量は、FA100 % のものと大差はない。また、FA : TEG = 70 : 30 の試料では FA100 % のものよりも吸着量が激減している。

Fig.6 および Fig.7 に、吸着等温線を解析して得た表面積と細孔特性の結果を示す。FA : TEG = 50 : 50 の試料の比表面積は $944 \text{ m}^2/\text{g}$ で最大を示しており、FA : TEG = 30 : 70 の試料の比表面積は FA100 % のものよりやや高めになったが、しかし大差はない。FA : TEG = 70 : 30 の試料では比表面積は激減し、細孔形成剤であるはずの TEG を 30 wt % 加えると、反対に比表面積が TEG を添加しない試料と比べて約 1/5 にまで減少する結果となった。FA : TEG = 50 : 50 や FA : TEG = 30 : 70 試料では、FA :

Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms on specimens prepared under various mixing ratios.

Fig.6 Effect of TEG content on specific surface area.

Fig.7 Effect of TEG content on micro and meso pore volumes.

TEG = 100 : 0 に比べてマイクロ孔容積が大きい値を示した。しかし、FA : TEG = 70 : 30 のマイクロ孔容積はほとんど含まれていないなど、TEG の添加量により細孔特性は異なる結果を示している。なお、FA : TEG = 70 : 30 試料については後述するようにに不可解な点もあるので、ここでは現象論を述べるにとどめておきたい。

Fig.8 に、FA と TEG の混合割合を変えた試料の細孔分布の結果を示す。FA : TEG = 50 : 50 試料の細孔分布は、0.6 nm を中心とした細孔径が揃った細孔分布を有しているのに対し、FA100 % の試料の細孔分布は全体的に細孔容積が小さく、かつブロードになっている。FA : TEG = 30 : 70 の試料では、100 % 試料と FA : TEG = 50 : 50 試料の中間的な細孔分布となっている。

Fig.9 に、FA と TEG の混合割合を変えた試料の破断面を SEM で観察した結果を示す。FA : TEG = 50 : 50 の試料の表面は、凹凸が激しく数百 nm の微粒子が連結した構造となっていることが観察される。FA : TEG = 30 : 70 の試料では、FA : TEG = 50 : 50 と比べてこの粒子が大きくなっており、数 μm の粒子が結合した構造となっている。FA : TEG = 70 : 30 の試料では、数 μm 以上の気孔が多く観察される。ほかの試料では、TEG が nm スケールで分散し、細孔を形成するのに対し、FA : TEG = 70 : 30 では TEG が数 μm の気孔を生成するため、Fig.6 からわかるように、結果として微細構造が発達しないものと考えられる。

Fig.8 Pore size distributions of carbonized specimens with various mixing ratios.

Fig.9 SEM photographs of carbonized specimens with various mixing ratios.

ところで、FA100 % の試料においては、数百 nm の微粒子が観察され、FA : TEG = 50 : 50 の試料に近い表面構造を有していた。このように混合割合によって形状が変化するの、TEG と FA のミクロレベルでの相分離の仕方の相違によるものと考えられる。炭素骨格となる熱硬化性ポリマーが多い場合は、熱硬化性ポリマーが凝集するので微粒子が生成し、逆に細孔を形成する熱消滅性ポリマーが多い場合は、熱消滅性ポリマーが凝集するので、数 μm の細孔が生成されると考えられている⁹⁾。本研究では超音波照射下で重合を行っているの、分散状態で固化するため、上途の混合比の違いによる形状変化は少ないものと推定される。しかし、超音波照射下で重合しても、Fig.9 で示したように明らかに混合比による形状の変化が見受けられることから、試料形状に与える影響は超音波の照射効果よりも混合比によるもののほうが強いものと判断される。よって、本研究の結果も基本的には上途のメカニズムと同様に、微粒子や μm の細孔が生成されているものと考えられる。

一方, FA : TEG = 50 : 50 の試料は TEG と FA が同量であるため, 量的に大きな偏りがなく, 結果的にポリマーの凝集が最小限にとどまり, 大きな気孔が生成されないものと考えられる。Constan⁹⁾らは, FA と EG の重合は, スピノーダル分解によって相分離が進行することから, 混合物の重合体を出発原料にした炭素化物は, 比表面積が高く細孔が連結した構造を有すると報告している¹²⁾。超音波がどこまで影響するかは不明であるが, FA : TEG = 50 : 50 の試料においても, 同様に細孔が連結した構造を有するため, 高比表面積になるのではないかと推察される。

3.3 フルフリルアルコール-エチレングリコール系混合物の重合段階における超音波照射が炭素化物の微細構造に及ぼす影響

グリコールのエチル基の数が炭素化物の微細構造に与える影響を検討するため, 溶媒としてエチル基が1つのEG, エチル基が4つのTEGを用いて作製した樹脂の炭素化物について測定した吸着等温線の結果をFig.10に示す。なお, この実験については同量(50 : 50)の試料で比較したが, このことは, 3.2の結果を踏まえたもので, ほかの混合比については省略した。FA-EG, FA-TEGいずれの系においても, 超音波照射試料は無照射試料に比べて, 等温線が高い位置になっていることから判断して, 超音波照射効果が著しいことが確認できる。FA-EG系で, 無照射のものは, 窒素吸着量が非常に少なく, 非多孔質であることを示唆している。同じ系の超音波照射試料ではI型の吸着等温線を示しており, メソ孔が少なく主としてマイクロ孔が発達していることを示唆している。

一方FA-TEG系において, 超音波照射試料は無照射試料に比べて, 特にマイクロ孔に相当する低圧部の吸着量が大きくなっているのが注目される。このことは, 細孔形成剤が均一分散したことを裏付けるものと考えられる。いずれにしても超音波照射試料で比較すると, TEGの細孔形成に及ぼす効果はEGよりはるかに大きいことが認められる。詳細は不明であるが, 超音波はエチル基の数が多いものほど分散効果が高いことを示す結果ではないかと考えられる。なお超音波の効果は別として, TEGはEGよりも

Fig.10 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of carbonized specimens derived from FA-EG and FA-TEG systems.

フラン樹脂重合体との分散性が良いことが報告されている⁹⁾。

Fig.11 と Fig.12 に, 比表面積とマイクロ孔容積, メソ孔容積を比較した結果を示す。FA-EG 超音波照射なしの試料と FA-EG 超音波照射試料の BET 比表面積は, それぞれ $16 \text{ m}^2/\text{g}$, $369 \text{ m}^2/\text{g}$ であり, EG 混合試料は超音波を照射することによって比表面積が約 25 倍に増加することが認められる。一方, メソ孔容積は超音波照射によって約 6 倍増加しているのに対し, マイクロ孔容積は約 70 倍に増加している。以上の結果から見て, FA-EG 系では, 絶対量は大きくないものの超音波照射はマイクロ孔の生成に寄与することは明らかである。FA-TEG 系においては, 超音波照射することによって比表面積が $553 \text{ m}^2/\text{g}$ から $944 \text{ m}^2/\text{g}$ に増加している。メソ孔容積は $0.268 \text{ cm}^3/\text{g}$ から $0.330 \text{ cm}^3/\text{g}$ とわずかに増加するのに対して, マイクロ孔は $0.213 \text{ cm}^3/\text{g}$ から $0.370 \text{ cm}^3/\text{g}$ となり, 2 倍近く増加している。したがって, TEG 混合試料も EG と同様に超音波照射は主としてマイクロ孔の増加を導くものと結論される。

Fig.13 に, DFT 法により求めた細孔分布の結果を示す。FA-EG 超音波照射なしの試料の細孔分布においては, 細孔がわずかに存在せず, 超音波照射試料では約 0.8 nm を中心とした, 非常に細孔径が揃った細孔を有していることが確認される。Figs.11, 12 で確認された表面積の増加は, この領域の細孔が関係していると考えられる。一方, TEG を用いた試料では超音波照射と無照射試料いずれも, 1 nm 以下の細孔の発達を確認され, その程度は照射

Fig.11 Comparison of specific surface areas of carbonized specimens derived from FA-EG and FA-TEG systems.

Fig.12 Comparison of pore volumes of carbonized specimens derived from FA-EG and FA-TEG systems.

Fig.13 Pore size distributions of carbonized specimens derived from FA-EG and FA-TEG systems.

Fig.14 SEM photographs of carbonized specimens derived from FA-EG and FA-TEG systems.

試料で大きく、したがって表面積が大きいことが理解される。

Fig.14に、FA-EG超音波無照射試料、FA-EG超音波照射試料、FA-TEG超音波無照射試料、FA-TEG超音波照射試料についてのSEM観察の結果を示す。FA-EG超音波照射試料では、球状に近い粒子の集合体になっているのが観察される。しかし、FA-EG超音波無照射試料では、球状のものや数 μm の気孔など、観察する場所によって異なる様子を呈しており、全体的に不均一な表面となっている。

一方、FA-TEG系試料においては、超音波照射の有無による違いはほとんど見受けられない。Constant⁹⁾らは、FA-EG系混合物を遅い重合速度で重合させると、過度に相分離が起こり、FA、EG、生成水の3相が相分離するほかに、FA(多)－生成水(少)混合相、FA(少)－生成水(多)混合相などが形成され、その結果として樹脂バルク体中には緻密部、多孔質部、球体部が生成すると報告している。本実験におけるFA-EG系の超音波照射なしの試料においては、硬化時間が超音波照射試料より3倍長く、非常に遅い重合速度であるため、3相の相分離が進行して不均一な構造になったものと考えられる。一方、同系の超音波照射試料では硬化時間

が短く、さらに超音波照射の分散効果も加わって均一な構造を呈したものと考えられる。

4. 結論

- (1) FA-TEG混合物の重合時における超音波の出力が、炭素化物の微細孔隙構造に及ぼす影響について検討するため、FAとTEGを同量比で混合したものを超音波照射下で硬化させた試料を700℃で炭素化したものの微細孔隙構造を調べた。その結果、比表面積は超音波の出力の上昇とともに増加する傾向が見られ、特に400 Wと500 Wの条件で照射した試料では、比表面積が増加しマイクロ孔も増加することが確認された。これらの試料の比表面積は900 m^2/g を超えており、賦活なしで市販活性炭に近い比表面積をもつことが確認された。
- (2) 400 W超音波照射下で、混合割合を変えて調製した炭素化物の微細孔隙構造を比較したところ、FAとTEGを同量比で混合した試料においてマイクロ孔が最も発達し、また比表面積が最大となることが認められた。
- (3) グリコールのエチル基の数が炭素化物の微細構造に与える影響を検討するため、EGとTEGを細孔形成剤として用い、400 Wの超音波照射下で重合した試料の微細孔隙構造を調べた結果、エチル基の数や超音波の有無により試料の形状や微細孔隙構造が異なることが明らかとなった。すなわち、EGとTEGを溶媒として用いた試料の炭素化物では、超音波照射によりマイクロ孔、特に1 nm以下の範囲の細孔が増加することがわかった。またFAとEGの混合物系は、超音波照射の分散効果によって多相相分離が抑制されるため、試料の形状が一様になるものと推論された。また、TEGの細孔形成に及ぼす効果はEGよりはるかに大きいことが認められた。

文 献

- 1) S. Sircar, T. C. Golden and M. B. Rao, *Carbon* **34** (1996) 1-7.
- 2) J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh and K. B. Kim, *Chem Commun* **23** (1999) 2177-2183.
- 3) J. S. Yu, S. Kang, S. B. Yoon and G. Chai, *J. Am. Chem. Soc* **124** (2002) 9382-9388.
- 4) M. M. Dubinin and V. V. Serpinsky, *Carbon* **19** (1981) 402-408.
- 5) S. Yoon, J. Lee, T. Hyeon and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc* **147** (2000) 2507-2512.
- 6) S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, A. Liu and O. Terasaki, *Nature* **412** (2001) 169-171.
- 7) T. Kyotani, *Carbon* **38** (2000) 269-282.
- 8) J. Ozaki et al., *Carbon* **35.7** (2001) 1031-1033.
- 9) K. P. Constan, J. R. Lee and Y. M. Chiang, *J. Mater. Res* **11**, 9 (1996) 2338-2345.
- 10) M. Yamazaki, M. Teduka, K. Ikeda and S. Ichihara, *J. Mater. Chem* **13** (2003) 975-982.
- 11) Y. X. Wang, S. H. Tan, D. L. Jiang and X. Y. Zhang, *Carbon* **41** (2003) 2065-2070.
- 12) N. Tonaon et al., *Carbon* **43** (2005) 525-532.
- 13) K. Hoshi, Y. Tanabe and E. Yasuda, *TANSO* **1997** [No.184] 199-202.
- 14) K. Hoshi, T. Akatsu, Z. Tanabe and E. Yasuda, *Ultrasonics Sonochemistry* **8** (2001) 89-92.