

초음파분해반응에 있어서 희가스의 영향

임 봉 빈 · 김 선 태*

일본 오사카부립대학 공학연구과 · *대전대학교 환경공학과
(2001년 12월 5일 접수; 2002년 7월 10일 채택)

Effects of Noble Gas on the Sonolytic Decomposition

Bong-Been Yim and Sun-Tae Kim*

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1, Gakuen-cho, Sakai, Osaka 599-8531, Japan

*Department of Environmental Engineering, Daejeon University, Daejeon 300-716, Korea

(Manuscript received 5 December, 2001; accepted 10 July, 2002)

The effects of noble gas (such as helium, neon, argon, krypton, and xenon) on the sonolytic decomposition of water and 2-methyl-2-propanol(*t*-butanol) with 200 kHz high power ultrasound were investigated. The physical properties of the noble gas have an effect on the formation rate of products (H_2O_2 , H_2 , O_2) and the decomposition rate on the sonolytic decomposition of water. The pyrolysis products, such as methane, ethane, ethylene, and acetylene are formed during the sonolytic decomposition of *t*-butanol. From the estimation of the ratio $[C_2H_4 + C_2H_2] / [C_2H_6]$, the cavitation temperature would be varied by the used noble gas. In all cases for the sonolytic decomposition of water, *t*-butanol, and diethyl phthalate, the decomposition rates were xenon > krypton > argon > neon > helium with a significant difference and were closely correlated with the formation rate of OH radical and high temperature inside the cavitation bubble under each noble gas.

Key words : Sonolytic decomposition, Noble gas, OH radical, Pyrolysis

1. 서 론

최근 산업화 및 공업화가 진행됨에 따라 환경오염에 관한 문제가 많이 대두되고 있으며, 특히 지금까지 문제시 되지 않았던 화학물질들이 인간을 비롯한 생태계에 많은 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.¹⁾ 이러한 유해한 화학물질들을 처리하기 위한 방법으로 기존의 생물학적방법과 비교해서 보다 효과적으로 처리할 수 있는 물리적, 화학적방법들이 제시되고 있다. 이러한 물리적, 화학적 방법들 중 H_2O_2/O_3 , H_2O_2/UV , $Fe(II)/H_2O_2$, TiO_2/UV , 전자선, 초음파 등과 같은 고도산화공정(advanced oxidation processes, AOPs)은 산화력이 큰 OH라디칼을 생성시켜 화학물질을 분해하는 방법으로, 최근에 기존의 생물학적 방법으로 처리가 곤란한 난분해성물질이나 독성물질의 분해처리에 응용되고 있다.

물리적, 화학적 처리방법중 하나인 고출력의 초음파(ultrasound)를 수중에 조사하면, 버블의 생성, 성장, 붕괴의 연속적인 과정인 공동화현상(cavitation)이 발생한다. 공동화현상에 의해 생성된 버블은 붕괴될 때 버블 내부는 5000K 및 1000기압 이상의 고온고압 상태가 되고, 이러한 조건하에서 물분자는 OH라디칼과 수소원자로 분해된다. 또한 버블이 붕괴됨과 동시에 100 m/s의 속도를 가진 microjet가 발생된다. 따라서 초음파의 조사에 의한 물리적, 화학적효과는 공동화현상에 의해 발생한다고 할 수 있다.²⁻⁴⁾ 한편, 공동화현상에 의해 생성된 버블은 버블 내부, 벌크용액 그리고 버블과 벌크용액의 계면영역 등 세개의 반응영역으로 이루어져 있으며, 고온고압의 버블내부에서는 수증기 및 휘발성물질의 열분해반응, 이중결합이나 벤젠고리에 있어서 OH라디칼에 의한 부가반응 및 C-H결합에서의 탈수소반응 등이 일어나고, 상온상압의 벌크용액에서는 버블내부에서 재결합되지 않거나 계면영역에서 반응하지 않고 벌크용액까지 이동된 OH라디칼에 의한 반응이 일어난다. 이 영역에서의 반

Corresponding Author : Sun-Tae Kim, Department of Environmental Engineering, Daejeon University, Daejeon 300-716, Korea
Phone : +82-42-280-2534
E-mail : envsys@dju.ac.kr

음은 방사선화학에서의 반응과 비슷한 반응이 일어나며, 휘발성 및 소수성이 낮은 친수성화합물이 주로 이 영역에서 OH라디칼과 반응한다. 버블내부의 고온고압 상태는 버블 중심으로부터 계면영역 또는 벌크용액으로 가면서 낮아진다. 즉, 버블의 계면영역에는 비록 온도구배가 존재하지만, ~1000K 정도의 높은 온도가 존재하는 것으로 알려져 있어 열분해 반응이 일어날 수 있다. 이와 같이 초음파조사에 의한 반응은 다른 고도산화공정과는 다른 독특한 반응영역이 존재한다.^{5,6)}

최근 10년동안 초음파를 이용한 여러가지 유해한 화학물질의 분해는 몇몇 연구그룹에 의해 진행되어 왔다. 그러나 초음파화학에서 초음파의 물리적, 화학적 효과에 대한 기초적인 연구 및 자료는 아직도 많이 부족한 실정이다. 특히, 초음파를 이용한 분해 반응의 메카니즘에 관한 연구에 있어서 거의 대부분 공기 또는 알곤을 이용하였기 때문에 초음파조사에 의한 화학반응에서 다양한 불활성 희가스를 이용한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 초음파화학에서 중요한 인자로 생각되는 희가스에 의한 영향을 알아보기 위하여 초음파의 물리적, 화학적 효과에 의한 물 및 *t*-부탄올의 분해반응에 관하여 몇가지 희가스의 존재하에서 조사하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 시료

실험에 사용된 모든 시약은 특급시약을 사용하였으며, 사용하기 전에 특별한 정제과정은 거치지 않고 사용하기 바로 전에 조제하였다. 실험에 사용된 물은 일반 증류수를 Millipore Milli-Q UV Plus system(resistivity = 18.3 MΩcm)에서 정제한 초순수를 사용하였다. 사용된 희가스(helium, neon, argon, krypton, xenon)의 순도는 99.99% 이상이었으며, 각 희가스의 물리적 성질은 Table 1에 나타내었다. 각 시료는 초음파조사 전에 각각의 희가스로

Table 1. Physical properties of noble gases

Noble gas	Specific heats ratio ($\nu = C_p/C_v$)	Thermal conductivity ($10^{-3} \text{ W/m} \cdot \text{K}$)	Solubility in water (cm^3/kg)
Helium	1.66	151.0	0.86
Neon	1.64	49.3	10.5
Argon	1.67	17.9	33.6
Krypton	1.68	9.4	59.4
Xenon	1.66	5.6	108.1

^aSee reference 7).

약 30분간 버블링하여 반응기내의 공기를 치환시킨 후, 반응물질을 적정농도가 되도록 마이크로 주사기로 주입하여 조제하였다.

2.2. 분석방법

2-Methyl-2-propanol(*t*-butanol)은 불꽃이온화검출기(FID)와 DB-WAX칼럼이 설치된 가스크로마토그래프(GC/FID)를 이용하여 분석하였고, 디에틸프탈레이트(diethyl phthalate)는 DB-5칼럼이 설치된 GC/FID를 이용하여 분석하였다. 가스상물질인 수소, 산소, 일산화탄소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌 등은 DB-Molesieve 또는 GS-Q칼럼이 설치된 GC/FID와 열전도도검출기(TCD)가 설치된 GC/TCD를 이용하여 분석하였다. 초음파조사에 의한 물의 분해 생성물인 과산화수소는 약산성(pH 5.85)의 몰리브덴산용액($1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$) 중에서 과산화수에 의한 I의 산화반응을 이용한 흡광광도법으로 정량하였다.^{8,9)}

2.3. 초음파조사장치

Fig. 1에 나타낸 것과 같이, 초음파조사는 200 kHz(입력파워: 200 W)의 진동자(oscillator)를 사용하였으며, 원통형의 반응용기는 외부공기와의 접촉 없이 가스버블링과 샘플채취를 할 수 있는 채취구를 가지고 있다. 반응기의 밑면은 평면으로 되어 있으며, 초음파의 음향파워가 잘 전달되도록 최대한 얇게(1 mm) 만들어졌다. 반응기와 초음파 진동자와의 간격은 파장의 1/2인 거리(3.8 mm)를 유지하였다. 반응온도를 제어하기 위하여 반응기는 항온조에 설치하였으며, 초음파조사시 반응온도는 20 °C를 유지하였다.

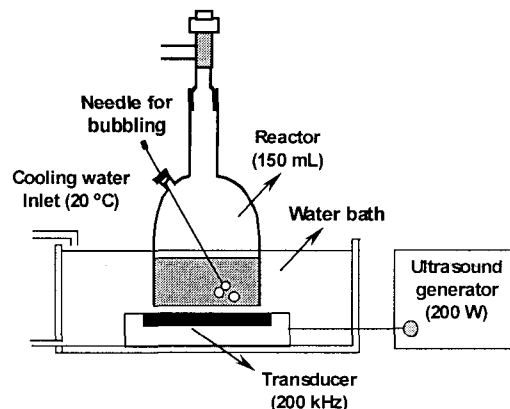
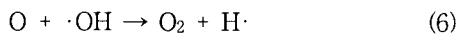
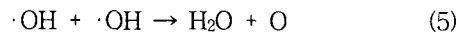
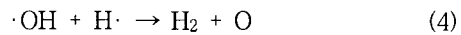
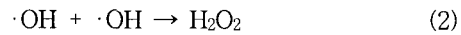
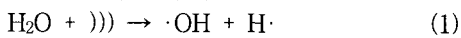


Fig. 1. Schematic diagram of the sonolytic decomposition system.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초음파조사에 의한 물의 분해반응

수중에 고출력의 초음파를 조사하면 물분자는 버블 내부의 고온고압과 같은 극단적인 상태에서 OH 라디칼과 수소원자로 분해된다. 생성된 OH라디칼은 버블의 계면영역에서 다른 반응영역에 비해 상당히 높은 농도로 존재하는 것으로 알려져 있다.^{10,11)} 한편 반응계에 산소가 존재하지 않을 경우, 식 1)~3)과 같이 생성된 OH라디칼과 수소원자는 버블 내부나 계면영역 및 벌크용액내에서 재결합하여 과산화수소 또는 수소를 생성하며, 식 4)~6)과 같이 산소가 생성될 가능성도 있다.^{2,3,5)}



그러나 반응계에 산소가 존재할 경우, 산소는 식 7), 8)와 같이 물의 초음파분해로부터 생성된 수소원자와 반응하여 HO₂·를 생성하고, 다시 재결합하여 과산화수소를 생성한다.^{12,13)}

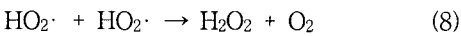
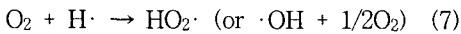


Fig. 2는 용존가스로 알곤과 산소를 사용하였을 경우, 초음파의 조사시간에 따른 물의 초음파분해 생성물인 과산화수소와 수소의 농도변화를 나타낸 것이다. 알곤을 사용했을 경우 과산화수소와 수소가 거의 같은 속도로 생성되었으나, 산소를 사용했을 경우는 과산화수소의 농도가 알곤을 사용했을

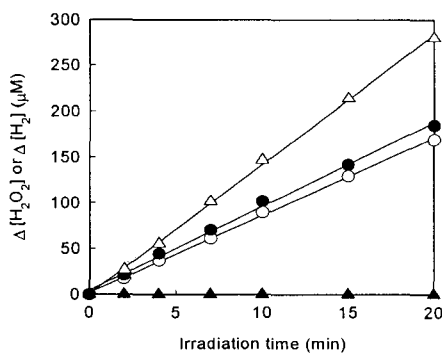


Fig. 2. H₂O₂ and H₂ produced by the sonolytic decomposition of water under argon or oxygen.
 (○) H₂O₂ under argon, (●) H₂ under argon,
 (△) H₂O₂ under oxygen, (▲) H₂ under oxygen

경우보다 상당히 증가하였다. 그리고 산소를 사용했을 때는 수소의 생성이 완전히 억제되었다. 이와 같은 결과는 식 7), 8)과 같이 산소가 수소원자의 포획자(scavenger)로서의 역할을 하여 HO₂·를 생성하기 때문에 수소원자의 재결합 반응에 의한 수소의 생성이 억제되었다. 산소와 수소의 반응에 의해 생성된 HO₂· 또한 재결합하여 과산화수소를 생성하기 때문에 산소를 용존가스로 사용했을 경우 Fig. 2에 나타난 것처럼 과산화수소의 생성량이 상당히 증가하였다.

Fig. 3은 각각의 회가스를 이용한 물의 초음파분해에 있어서 반응 초기단계에 생성된 과산화수소, 수소, 산소의 생성속도 및 물의 분해속도를 나타낸 것으로, Table 1에 나타난 5가지 회가스의 고유한 물리적성질인 열전도도 및 용해도를 기준으로 비교하였다. Fig. 3을 보면, 열전도도가 가장 작은 제논의 경우 초음파조사에 의한 물의 분해에 의해 생성된 과산화수소(17.8 μM/min), 수소(27.3 μM/min), 산소(3.82 μM/min) 등의 생성속도는 다른 회가스와 비교해 가장 빨랐으며, 열전도도가 가장 큰 헬륨으로 갈수록 과산화수소, 수소, 산소의 생성속도는 느려졌다. 특히 고온에서만 생성반응이 일어나는 산소의 경우 헬륨과 네온을 사용했을 때 거의 생성되지 않았다. 헬륨 및 네온의 경우 수소정량시 가스 크로마토그래프의 수소의 피크와 겹치기 때문에 정량화하지 못하였다. 이 결과로부터 물의 초음파분해에 있어서 초음파에 의한 화학적효과는 회가스의 열전도도에 의존하고 있음을 알 수 있다. 즉, 초음파조사에 의해 생성된 버블 내부의 고온의 열은 버블이 붕괴될 때 주위의 용액으로 전달되기 때문에

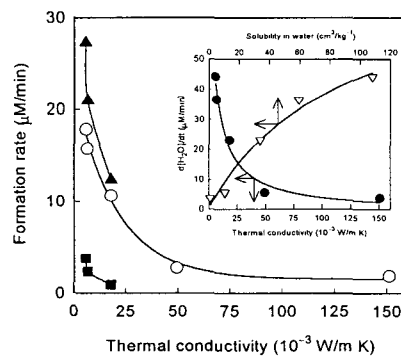


Fig. 3. Formation rates of H₂O₂, H₂, and O₂ and the decomposition rates of water(inset) as a function of the thermal conductivity and solubility in water of the noble gas on the sonolytic decomposition of water.
 (○) H₂O₂, (▲) H₂, (■) O₂

결국 버블내부의 온도는 낮아진다. 따라서 열전도도가 낮은 희가스가 버블내에 존재함으로써 버블붕괴시 생성된 열의 전달율이 열전도도가 큰 희가스보다 작기 때문에 버블붕괴시 높은 온도가 유지되어 초음파조사에 의해 유도되는 화학적효과 역시 커진다.²⁻⁵⁾ Suslick그룹에 의하면 multi bubble sonoluminescence에 의해 관찰된 버블내부의 온도는 제논(5100K) > 크립톤(4400K) > 알곤(4300K) > 네온(4100K) > 헬륨(3800K)라고 사용된 희가스의 물리적성질과 관계가 있는 것으로 보고하였다.¹⁴⁻¹⁶⁾

초음파화학에서 용액에 용해된 희가스는 버블생성의 원인이 되는 핵의 역할을 한다.^{3,5)} 그러므로 용액에 녹아 있는 가스량이 많을수록 초음파조사에 의해 많은 버블이 생성된다. 즉, 용해도가 큰 가스를 사용하면 많은 수의 버블이 생성되어 반응영역이 증가되므로 화학반응이 촉진된다. Fig. 3 (inset)에 나타낸 것처럼, 본 연구에 사용된 희가스의 용해도와 물의 초음파분해 관계를 살펴보면, 물의 초음파분해 속도는 제논(44.1 $\mu\text{M}/\text{min}$) > 크립톤(36.5 $\mu\text{M}/\text{min}$) > 알곤(23.0 $\mu\text{M}/\text{min}$) > 네온(5.6 $\mu\text{M}/\text{min}$) > 헬륨(3.8 $\mu\text{M}/\text{min}$)의 순서로 나타나 희가스의 용해도가 클수록 물의 분해속도가 상승하였다.

3.2. 초음파에 의한 *t*-부탄올의 분해

초음파화학이나 방사선화학분야에서 OH라디칼 포획자로¹⁹⁾ 잘 알려진 *t*-부탄올을 이용하여 희가스에 따른 분해경향과 분해속도를 알아보았다. 초음파조사에 의한 물의 분해로부터 생성된 OH라디칼은 용액 중에 *t*-부탄올이 존재할 경우 빠르게 반응한다($k(\cdot\text{OH} + t\text{-부탄올}) = 6 \times 10^8 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$).²⁰⁾ 이 과정에서 *t*-부탄올은 2,5-dimethylhexane-2,5-diol이라는 화합물로 변화되어 용액중에서 안정한 물질로 존재하게 된다(Fig. 4).²¹⁾ 희가스로서 알곤을

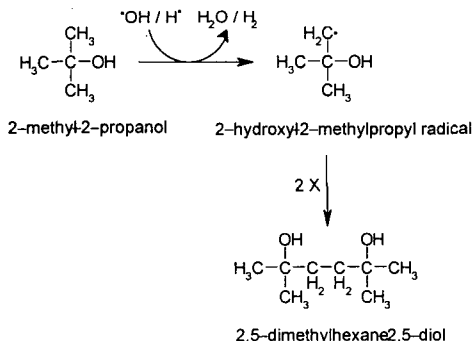


Fig. 4. Decomposition of *t*-butanol by free radical ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$) attack.

사용한 *t*-부탄올의 초음파분해에서 과산화수소의 생성량을 살펴보면, Fig. 5와 같이 0.2 mM의 낮은 농도에서도 과산화수소의 생성량이 급격히 감소하였으며, 1 mM의 농도에서는 과산화수소가 전혀 생성되지 않았다. 이 때의 초음파 조사시간은 10분으로 순수한 물의 초음파 분해로부터 생성된 과산화수소의 농도는 100 μM 이었다. 이와 같은 결과는 초음파반응에 의해 생성된 OH라디칼이 *t*-부탄올과 빠르게 반응하였기 때문에 벌크용액에서 OH라디칼의 재결합에 의한 과산화수소의 생성이 억제된 것이다. 본 연구의 실험조건에서 순수한 물의 초음파분해시 OH라디칼의 생성속도는 20 $\mu\text{M}/\text{min}$ 이었으나 용액중에 1 mM의 *t*-부탄올에 의해 OH라디칼의 재결합반응이 완전히 억제되었음을 알 수 있다.

Fig. 6은 희가스에 따른 *t*-부탄올의 분해경향이다. 사용된 희가스의 종류에 관계없이 *t*-부탄올의 초음파분해는 1차분해반응이며, *t*-부탄올의 초음파에 의한 분해속도는 제논(0.0551 min^{-1}) > 크립톤(0.0441 min^{-1}) > 알곤(0.0308 min^{-1}) > 네온(0.0174 min^{-1}) > 헬륨(0.0151 min^{-1})의 순서로 나타나 분해속도에 있어서는 물의 초음파분해와 같이 희가스의 종류에 의존하는 경향이 나타났다. 따라서, *t*-부탄올의 초음파분해에서 OH라디칼에 의한 산화분해 반응속도는 희가스의 물리적성질에 의존하였다.

초음파분해에서 *t*-부탄올은 휘발성 등의 물리적, 화학적특성 때문에 OH라디칼에 의한 분해 이외에 공동화현상에 의해 생성된 버블내부에서의 열분해를 예상할 수 있다. Table 2에 나타낸 것처럼 *t*-부탄올의 초음파분해에서 생성된 가스상물질은 주로 메탄, 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌이었으며, 이외에 일산화탄소가 검출되었다. 이러한 휘발성 가스물질은 초음파에 의한 전형적인 열분해 생성물질이다.²²⁻²⁴⁾

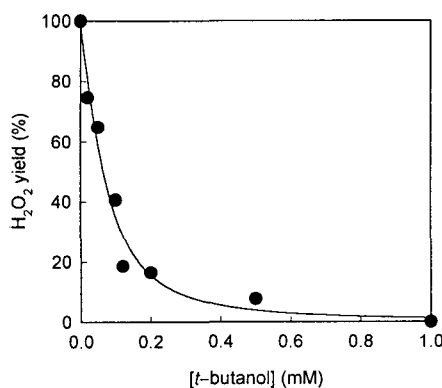


Fig. 5. Yield of H₂O₂ in the *t*-butanol aqueous solutions under argon.

초음파분해반응에 있어서 회가스의 영향

회가스의 사용에 따른 열분해 생성물의 생성속도를 보면, OH라디칼의 생성 및 물의 분해와 같은 경향을 나타내고 있어 열전도도가 낮은 회가스일수록 가스의 생성속도가 빨랐다. 이와 같은 결과는 초음파분해의 고온을 필요로 하는 열분해반응에서 버블내부의 온도에 영향을 미칠 수 있는 회가스의 열전도도가 중요한 인자인 것으로 생각된다.

초음파조사에 의한 *t*-부탄올의 분해반응에서 열분해에 의한 반응경로는 Fig. 7과 같이 간단히 나타낼 수 있다. *t*-부탄올의 열분해에 의해 생성된 CH₃라디칼은 재결합반응과 탈수소반응에 의해 에탄과 에틸렌가스를 생성하고 에틸렌은 다시 분해되어 아세틸렌을 생성한다. 한편, 에탄의 생성속도는 온도에 의한 변화가 작지만, 에틸렌의 생성속도는 온도변화에 의해 크게 변화하는 것으로 알려져 있어 버블내부의 온도가 높아질수록 에틸렌의 생성속도 또한 증가한다.²⁵⁾ 그러므로 에틸렌 및 아세틸렌과 에탄의 생성속도의 비([C₂H₄+C₂H₂]/C₂H₆)를 계산해보면, 버블내부의 온도가 높을수록 생성속도의 비가 증가할 것이다. Fig. 8에 *t*-부탄올의 초음파분해에서 에탄과 에틸렌의 생성속도에의 관계를 나타내었다. 여기서 에틸렌은 열분해반응에 의해 아세틸렌으로 분해되므로 아세틸렌의 생성속도를 고려

하여 계산하였다. 이 결과에 의하면, 다른 열전도도 및 용해도를 가진 회가스에 따라 가스의 생성속도 비가 다르게 나타나 버블 내부의 온도 또한 변화가 있는 것으로 보인다. 그러나 열분해에 의한 가스생성속도비의 차이가 회가스의 열전도도에 비교하여 비교적 크게 나타나지 않은 것으로 보아 휘발성이 큰 *t*-부탄올이 버블내부에 상당량 존재하여 버블내부의 온도상승에 영향을 미친 것으로 생각된다.

Fig. 9는 여러가지 회가스를 이용하여 초음파조사 하였을 경우, OH라디칼의 생성속도와 *t*-부탄올 및 디에틸프탈레이트(diethyl phthalate)의 분해속도를 비교한 것으로 전체적으로 OH라디칼의 생성속도가 빠를수록 물질의 분해속도가 빨랐다. 따라서 회가스의 물리적성질에 의해 좌우되는 버블내부의 온도가 높을수록 초음파조사에 의한 물리적, 화학적효과가 상승하여 높은 농도의 OH라디칼 생성에 의한 산화반응 및 고온상태에서의 열분해반응 등이 촉진된 것으로 생각된다. 또한 디에틸프탈레이트는 *t*-부탄올보다 소수성이 커서 버블에 접근하는 경향이 있기 때문에 버블 계면영역에 높은 농도로 존재하고 있는 OH라디칼과의 반응이 촉진되어 분해가 빠르게 일어난 것으로 생각된다.

Table 2. Gaseous products formed during the sonolytic decomposition of 5 mM *t*-butanol under various noble gases

Noble gas	Initial formation rate (μM/min)			
	Methane	Ethane	Ethylene	Acetylene
Helium	57.5	4.6	9.4	37.3
Neon	90.2	4.9	14.4	45.8
Argon	125.5	5.7	15.6	55.2
Krypton	213.8	9.2	26.3	108.0
Xenon	251.9	9.9	28.2	115.6

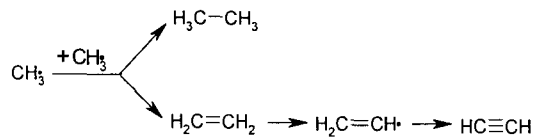
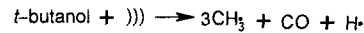


Fig. 7. Thermal reaction(pyrolysis) of *t*-butanol by ultrasonic irradiation.

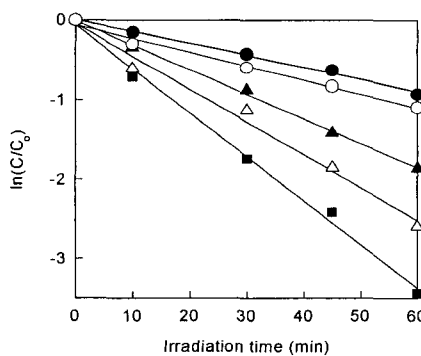


Fig. 6. Sonolytic decomposition of *t*-butanol under various noble gases.

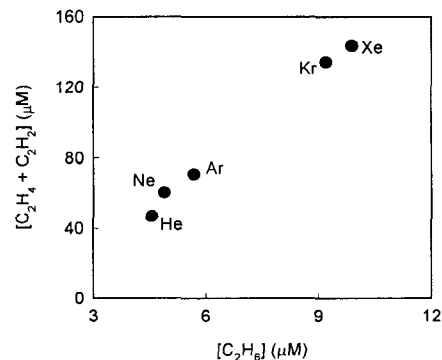


Fig. 8. Relation between C₂H₆ and C₂H₄+C₂H₂ produced during the sonolytic decomposition of *t*-butanol under various noble gases.

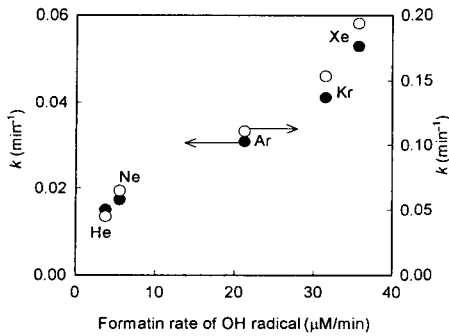


Fig. 9. Changes of the sonolytic decomposition rate constant as a function of the formation rate of OH radical under various noble gases.

4. 결 론

- 1) 각각의 희가스를 이용한 순수한 물의 초음파 분해반응에 있어서 초기단계에 생성된 과산화수소, 수소, 산소의 생성속도 및 물의 분해속도는 희가스의 고유의 물리적성질인 열전도도 및 용해도와의 관계로부터 열전도도가 작을수록 또는 용해도가 클수록 빠른 것으로 나타났다.
- 2) 초음파조사에 의한 *t*-부탄올의 분해에 있어서 물의 분해로부터 생성된 OH라디칼은 *t*-부탄올과의 반응 때문에 과산화수소로의 재결합반응은 억제되었다. 그리고, 버블 내부에서의 열분해반응에 의한 가스생성속도는 희가스의 열전도도가 낮을수록 빠르게 나타나 버블 내부에서의 온도상승과 희가스의 물리적 성질과는 밀접한 관계가 있는 것으로 보인다.
- 3) 각각의 희가스를 이용하여 얻어진 OH라디칼의 생성속도와 *t*-부탄올 및 디에틸프탈레이트의 초음파분해속도와와의 관계로부터 OH라디칼의 생성속도와 두 물질의 분해속도는 밀접한 관계가 있는 것으로 나타나 초음파 분해반응에서 희가스의 물리적성질이 초음파에 의해 발생하는 물리적, 화학적효과에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- 1) Sittig, M., 1991, Handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens, 3rd ed., Noyes Publishers, Park Ridge, NJ.
- 2) Mason, T. J., 1990, Advances in sonochemistry Volume 1, JAI Press, London.
- 3) Mason, T. J., 1991, Practical sonochemistry:

users guide to applications in chemistry and chemical engineering, Ellis Horwood, West Sussex.

- 4) Mason, T. J., 1999, Sonochemistry, Oxford University Press, Oxford.
- 5) Suslick, K. S., 1988, Ultrasound: its chemical, physical, and biological effects, VCH, Weinheim.
- 6) Suslick, K. S., 1990, Sonochemistry, Science, 247, 1439-1445.
- 7) 일본화학회, 1993, 화학편람, 丸善.
- 8) Alegria, A. E., Y. Lion, T. Kondo, and P. Riesz, 1989, Sonolysis of aqueous surfactant solutions. Probing the interfacial region of cavitation bubbles by spin trapping, J. Phys. Chem., 93, 4908-4913.
- 9) Yim, B., H. Okuno, Y. Nagata, and Y. Maeda, 2001, Sonochemical degradation of chlorinated hydrocarbons using a batch and continuous flow system, J. Hazard. Mat., B81, 253-263.
- 10) Gutierrez, M., A. Henglein, and F. Ibanez, 1991, Radical scavenging in the sonolysis of aqueous solutions of I⁻, Br⁻, and N₃⁻, J. Phys. Chem., 95, 6044-6047.
- 11) Yim, B., H. Okuno, Y. Nagata, R. Nishimura, and Y. Maeda, 2002, Sonolysis of surfactants in aqueous solutions: an accumulation of solute in the interfacial region of the cavitation bubbles, Ultrason. Sonochem., 9, 209-231.
- 12) Hart, E. J. and A. Henglein, 1985, Free radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions, J. Phys. Chem., 89, 4342-4347.
- 13) Hart, E. J. and A. Henglein, 1987, Sonochemistry of aqueous solutions: H₂-O₂ combustion in cavitation bubbles, J. Phys. Chem., 91, 3654-3656.
- 14) Suslick, K. S., R. E. Cline, and D. A. Hammerton, 1985, Determination of local temperatures caused by acoustic cavitation, Ultrason. Symp. Proc., 2, 1116-1121.
- 15) Suslick, K. S., D. A. Hammerton, and R. E. Cline, 1986, The sonochemical hot spot, J. Am. Chem. Soc., 108, 5641-5642.
- 16) Flint, E. B. and K. S. Suslick, 1991, The temperature of cavitation, Science, 253, 1397-1399.

- 17) Didenko, Y. T., W. B. McNamara III, and K. S. Suslick, 1999, Temperature of multibubble sonoluminescence in water, *J. Phys. Chem. A*, 103, 10783-10788.
- 18) McNamara III, W. B., Y. T. Didenko, and K. S. Suslick, 1999, Sonoluminescence temperatures during multi-bubble cavitation, *Nature*, 401, 772-775.
- 19) Henglein, A. and C. Kormann, 1985, Scavenging of OH radicals produced in the sonolysis of water, *Int. J. Radiat. Biol.*, 48, 251-258.
- 20) Buxton, G. V., C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, 1988, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513-809.
- 21) Tauber, A., G. Mark, H. P. Schuchmann, and C. von Sonntag, 1999, Sonolysis of *tert*-butyl alcohol in aqueous solution, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 1129-1135.
- 22) Gutierrez, M., A. Henglein, 1988, Sonolytic decomposition of poly(vinylpyrrolidone), ethanol, and tetranitromethan in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 92, 2978-2981.
- 23) Henglein, A. and M. Gurierrez, 1988, Sonolysis of polymers in aqueous solution. New observation on pyrolysis and mechanical degradation, *J. Phys. Chem.*, 92, 3705-3707.
- 24) Yim, B., Y. Nagata, and Y. Maeda, 2002, Sonolytic degradation of phthalic acid esters in aqueous solution. Acceleration of hydrolysis by sonochemical action, *J. Phys. Chem. A*, 106, 104-107.
- 25) Hart, E. J., C. H. Fisher, and A. Henglein, 1990, Sonolysis of hydrocarbons in aqueous solution, *Radiat. Phys. Chem.*, 36, 511-516.