

高分子多孔膜による微細気泡の生成と キャビテーション還元反応への微細気泡の添加効果について

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム学専攻
環境プロセス工学分野 56750 竹田 智

【序論】

金属ナノ粒子はその物理特性から触媒や導電性ペースト、殺菌など幅広い分野で利用される。金属ナノ粒子生成法としてキャビテーションによる還元は最も簡便な方法の一つ^[1]である。キャビテーション還元反応はいくつかの段階を経て進行する。はじめに液相に超音波照射することで、キャビテーション気泡が生成する。次に生成したキャビテーション気泡が超音波照射によって断熱圧縮・膨張運動を繰り返す。断熱圧縮の際に気泡内部・気液界面は高温・高圧の反応場となり、ラジカル生成が起こる。生成したラジカルによって還元反応が進行する。つまり、キャビテーション反応はキャビテーション気泡が重要な役割を果たしていると考えられる。しかし、このキャビテーション気泡を制御することは困難である。そこで、キャビテーション気泡と同様の働きをするものとして微細気泡を添加することで、キャビテーション反応の制御を試みる。

【本研究の目的】

微細気泡を添加することで、キャビテーション反応に対する微細気泡添加効果を検証することが本研究の目的である。その際、添加する微細気泡の生成法として高分子多孔膜を用いた生成方法についても検討を行った。

【微細気泡生成】

微細気泡生成装置を Fig. 1 に示す。膜を利用した微細気泡の生成では膜の片側が気相に、もう片側が液相に接している。気相側から圧力をかけることで気相と液相の間に差圧が生じ、気体が膜を透過する駆動力となる。膜の細孔を透過するのに必要な圧力は Bubble point pressure と呼ばれ、これより差圧が大きくなれば、膜の細孔をガスが透過し液相側に微細気泡として排出される。

微細気泡の測定はレーザー回折式粒度分布測定装置 (SHIMADZU SALD-2100) を用いて行った。微細気泡生成に影響を与える主なパラメータとして、膜の細孔径、透過圧力、液相流量について検討した。

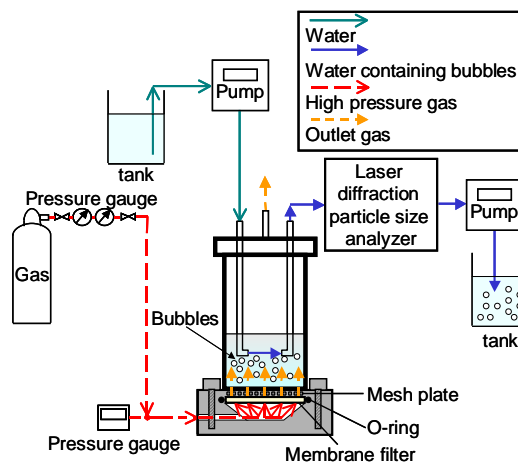


Fig. 1 Schematic drawing for experimental apparatus for microbubbles generation experiments

1) 膜の細孔径の影響

生成する微細気泡は膜の細孔径に比例するものと考えられる。そこで、膜の細孔径を変化させた条件での実験を行った。結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 の結果から、膜の細孔径の影響は確認できなかった。市販膜を用いているため、細孔径以外の物性を同一に出来なかったこと、透過圧力による高分子多孔質膜の変形などが原因として考えられる。

2) 透過圧力の影響

透過圧力を増加させると、より多くの細孔でガスの透過が起こり、気泡径に影響を与えるものと考えられる。そこで、透過圧力の影響を検討した。結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 の結果から、透過圧力を増加させると、気泡径分布はブロードになり、メディアン径も増加した。これは、透過圧力が高くなることで、より多くの細孔でガスの透過が起こるものと考えられる。しかし、Bubble point pressure の高い膜では影響が小さく、必ずしも透過圧力の増加が気泡径の増大に繋がる結果とはならなかった。

3) 液相流量の影響

液相流れによって微細気泡を取り込んでいるため、液相流量も影響を与えるパラメータとなる可能性がある。そこで、液相流量を変化させることでその影響を検討した。結果を Fig. 4 に示す。液相流量を増加させると生成する微細気泡径は減少する。しかし、300 mL/min 以上ではその影響はほぼなかった。また、小さい気泡ほどその影響は少なかった。これは液相のせん断力が小さい気泡ほど働きにくくなるためと考えられる。

4) まとめ

高分子多孔膜によって微細気泡の生成が可能であり、生成した微細気泡のメディアン径は 20-60 μm 程度であった。微細気泡生成において影響を与える要因は他に膜の morphology の違いや界面活性剤の濃度など、多くのパラメータが影響を及ぼすことが明らかとなった。

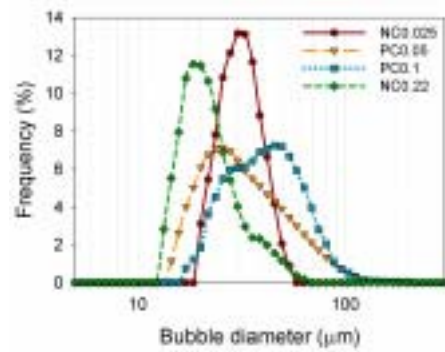


Fig. 2 Size distribution of microbubbles generated with various membrane pore diameters

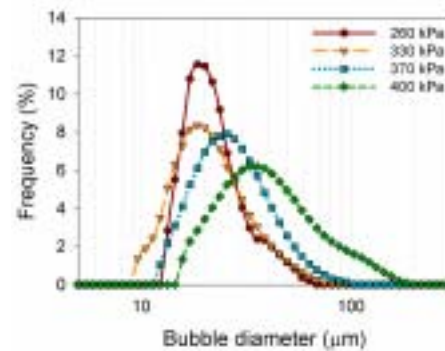


Fig. 3 Size distribution of microbubbles generated with various transmembrane pressures.

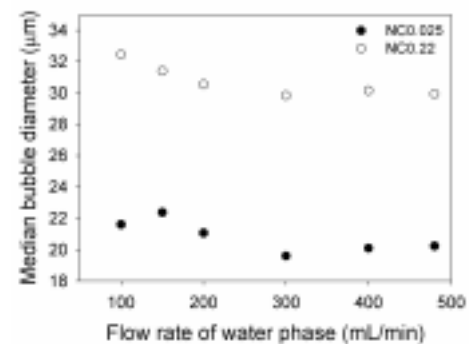


Fig. 4 Relationship between the flow rate of water phase and the median bubble diameter.

【微細気泡添加によるキャビテーション還元】

キャビテーション還元反応によってナノ粒子が生成することが知られている。微細気泡をキャビテーション反応系に添加することでキャビテーション還元反応の加速効果を検証した。実験装置を Fig. 5 に示す。溶液として硝酸銀 (10 mM)、ドデシル硫酸ナトリウム (32 mM) を用い、液相流量 300 mL/min、温度 20 ± 1 、超音波 170 kHz、480 W (日本アレックス) の条件であった。

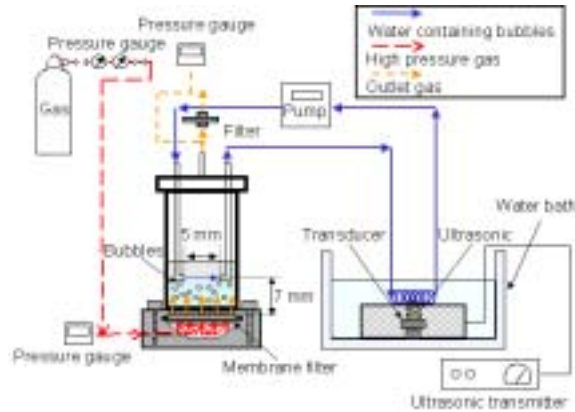


Fig. 5 Schematic drawing for experimental apparatus for cavitation with microbubbles.

1) UV スペクトル吸収

銀ナノ粒子が生成すると 400 nm 前後にブロードな UV スペクトル吸収のピークを示す^[2]。そこで、分光光度計 (SHIMADZU Uvmini-1240) を用いて、UV スペクトル吸収を確認した。添加気泡の条件を変えて還元実験を行った結果を Fig. 6 に示す。超音波照射時間は 40 分であった。

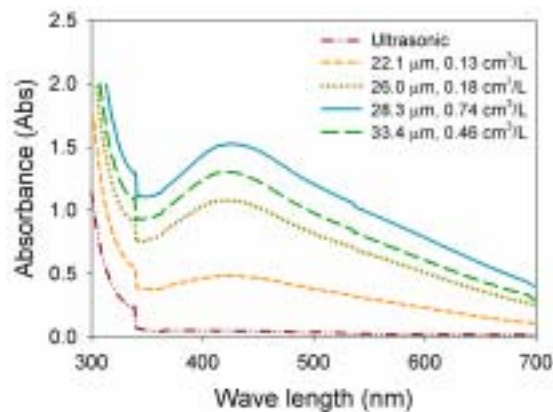


Fig. 6 Absorption spectra of the solution after 40 min ultrasonic irradiation with various microbubbles.

どの条件で微細気泡を添加しても超音波のみの条件と比較して UV スペクトル吸収が大きく増加した。そこで、添加気泡量の違いによる UV スペクトル吸収の確認を行った。還元初期に還元速度の影響が出やすいと考えられるので、照射 10 分での結果を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 より添加気泡量の増加が還元反応初期には大きく影響していることが確認された。これらの結果から、添加気泡はキャビテーション気泡と同様の働きをすることが示唆され、微細気泡の添加は反応場の増加による還元反応の加速効果が明らかになった。

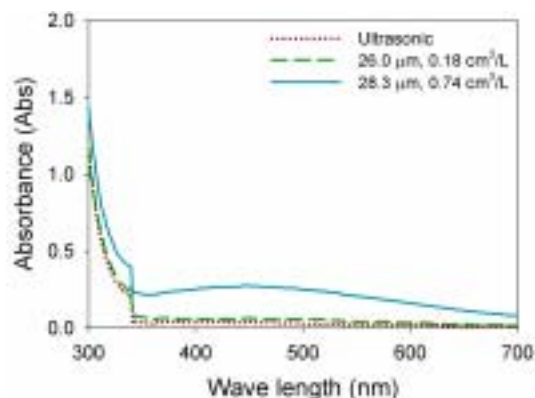


Fig. 7 Absorption spectra of the solution after 10 min ultrasonic irradiation with microbubbles.

2) TEM による生成ナノ粒子の観察

UV スペクトル吸収の変化は銀ナノ粒子の生成によるものと考えられるが、生成したナノ粒子の粒径に対する情報としては少ない。そこで、TEM (Hitachi H9000) を用いて、超音波照射後の溶液の観察を行い、ナノ粒子が生成しているか確認した。添加気泡メディアン径 28.3 μm 、0.74 cm^3/L 条件で超音波照射時間 40 分溶液の観察結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8 からナノ粒子が生成していることが確認された。また、生成したナノ粒子は平均径 5.7 nm、標準偏差は 1.5 nm であり、非常に微細なナノ粒子が生成していることが明らかとなった。生成したナノ粒子をエネルギー分散型 X 線分析装置によって確認したところ、銀ナノ粒子であることが確認された。

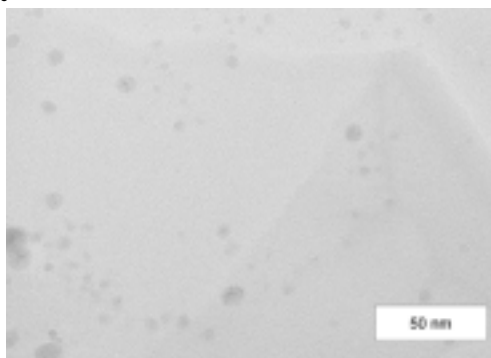


Fig. 8 Photograph of nanoparticles, with microbubbles (28.3 μm , 0.74 cm^3/L), irradiation time 40 min

3)まとめ

キャビテーション反応系に微細気泡を添加することで、還元反応は加速されることが明らかになった。気泡メディアン径が同程度のものを比較した場合、添加気泡量が多いほど、UV スペクトル吸収は大きくなった。微細気泡を添加した条件での超音波 40 分照射溶液の TEM 観察から平均径 5.7 nm、標準偏差 1.5 nm であり、シングルサイズの銀ナノ粒子が確認された。

【結論】

高分子多孔膜により 20-60 μm の微細気泡を生成できた。微細気泡を添加することでキャビテーション反応を加速することができ、5.7 nm の微細な銀ナノ粒子が生成できた。

参考文献

- [1] Aharon Gedanken, Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 11, pp. 47-55, 2004
- [2] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B, Vol. 103, pp. 8410-8426, 1999