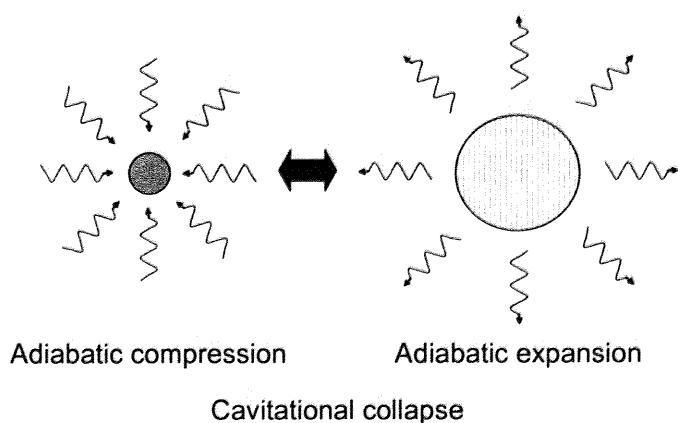


### 第3章 微細気泡添加によるキャビテーション還元実験

#### 3.1 緒言

超音波を溶液中に照射するとキャビティ（空隙）つまりキャビテーション気泡が生じる。このキャビテーション気泡がさらに超音波照射にされることで断熱膨張・圧縮運動し、高温・高圧の反応場（ホットスポット）となり、キャビテーション反応が起こる<sup>[1, 2]</sup>。超音波のエネルギーはキャビテーション気泡を生じさせるためと、キャビテーション気泡を断熱膨張・圧縮運動させることの2つに使われると考えられる。溶存ガスや溶液から気化した水蒸気がキャビティを形成するため、超音波照射によるキャビテーションではキャビテーション気泡の生成量は少ないものと考えられる。キャビテーション気泡が少なければ、超音波のエネルギーは有効に利用されていない可能性が考えられる。その場合、キャビテーション気泡の増加は超音波のエネルギーの有効利用に繋がる。キャビテーション気泡を増加させるために、外部からキャビテーション反応系に微細気泡を添加することを考えた。添加する微細気泡がキャビテーション気泡と同様の働きをするのであれば、キャビテーション反応は促進されるものと考えられる。そこで第2章で生成した微細気泡を用いて、微細気泡添加によるキャビテーション還元実験を行った。

キャビテーション反応において、キャビテーション気泡と添加する微細気泡が同様の働きをするならば、Fig. 3.1 のような反応が考えられる。



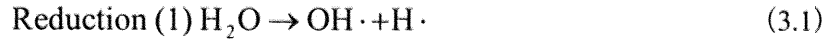
Cavitation collapse induces the generation of reaction site where the temperature is up to several thousand K for a short period of several microseconds.

Reductional radicals are produced through the cavitation collapse.

Fig. 3.1 Schematic drawing for cavitation collapse of microbubbles

添加した微細気泡は超音波照射により断熱膨張・圧縮運動をすることで局所的に高温・高圧の反応場となる。この反応場によって微細気泡内部や気液界面で熱分解が起こると考えられる。熱分解によって生成するラジカルが気液界面で反応することでキャビテーション反応が引き起こされる。

キャビテーション反応においてラジカルは重要となる。キャビテーション還元反応においてラジカルは次のように作用すると考えられている<sup>[3-5]</sup>。



#### RH additives

キャビテーション反応においてアルコールやポリマー、界面活性剤の添加によってキャビテーション反応が促進されることが知られている[4, 6]。Eq. 3.2 や Eq. 3.3 より、添加物は反応経路を増やすものと考えられる。本研究においては微細気泡生成において界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウムを用いている。このドデシル硫酸ナトリウムがキャビテーション気泡の場合と同様、微細気泡の気液界面に吸着し、ラジカル生成源となることが考えられる。

微細気泡を形成するガスはキャビテーション反応に大きく影響することが考えられる。Okitsu et al.は超音波キャビテーション反応による金ナノ粒子の生成において溶存ガスの種類による還元反応速度への影響を報告している<sup>[7]</sup>。超音波キャビテーションにおいて溶存ガスがキャビテーション気泡となり、高温・高圧の反応場となるが、そこでの到達温度は次の式によって見積もられる。

$$T_{\max} = T_o P_{\max} (\gamma - 1) / P \quad (3.4)$$

$T_{\max}$  Maximum temperature in collapsing bubble

$T_o$  Temperture of solution

$P_{\max}$  Maximum pressure in the liquid at the moment of transient collapse

$\gamma$  The ratio of specific heats

$P$  Sum of the vapor pressure of the solvent and the atmospheric gas pressure

添加する微細気泡がキャビテーション気泡と同様の働きをするとすれば、Eq. 3.4 が適用できるものと考えられる。そうすると重要となるガスの物性は比熱比となる。比熱比

は希ガスが最も高く (1.6-1.7)、微細気泡を形成するガスとして希ガスを用いれば、キャビテーション効果が高いことが推測される。そこで、本実験においてはアルゴンガスを微細気泡生成に用いることとした。

### 3.2 実験装置

微細気泡添加によるキャビテーション還元実験に用いた実験装置の概要図を Fig. 3.2 に示す。第2章において微細気泡生成実験を行った際に使用した装置を超音波還元部と組み合わせた。高圧ポンプからガスを供給し、高分子多孔質膜を透過させる。高分子多孔質膜を透過したガスはステンレスセル内に微細気泡として排出される。これをチューブポンプによって作り出した水平流に取り込む。取り込まれた微細気泡を含む溶液は反応管に送られる。反応管は超音波が減衰されずに有効に作用させるため、ステンレス製でコイル状になっている。コイル状部分は振動子の上部に配置され、恒温槽に浸かった状態となっている。恒温槽に浸かっている反応管の容積は 50 mL であり、振動子から超音波が照射される。超音波照射された溶液は再び微細気泡生成部のステンレスセル内に送られ、循環する。微細気泡を生成することで内圧が高くなるため、ステンレスセル上

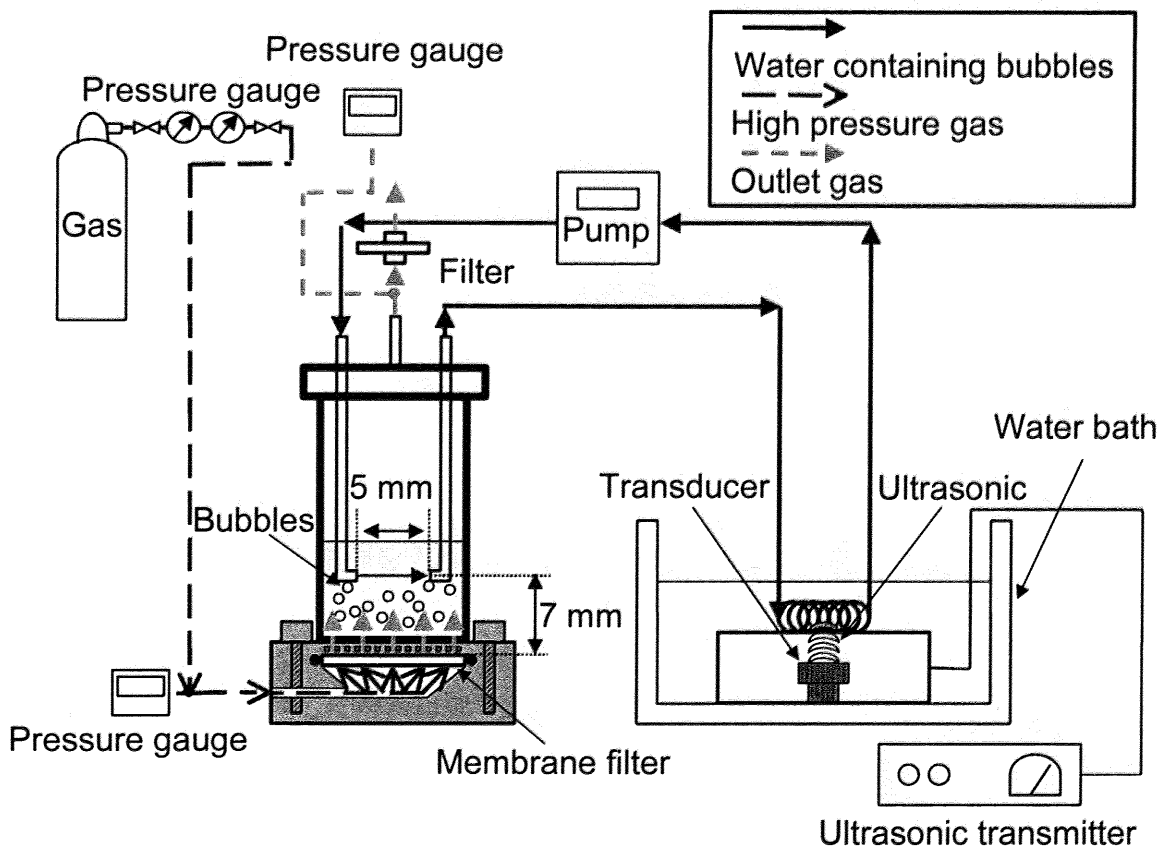


Fig. 3.2 Schematic drawing for experimental apparatus for cavitation with microbubbles.

部にガス抜きを設置している。ガス抜きの際には気泡を壊し、溶液量の減少を防ぐためのフィルターを設置してある。超音波照射による温度が上昇を防ぐため、恒温槽による温度制御と循環溶液温度管理のため熱伝対を循環ライン途中に設置している。実験途中のサンプリングには循環ライン途中に設置したサンプリングラインを使いサンプリングを行う。サンプリングの際には循環を一時的に止めてからサンプリングを行っている。

### 3.3 測定装置

微細気泡添加によるキャビテーション還元実験ではナノ粒子生成を確認するために、分光光度計（SHIMADZU UV-mini 1240）による吸光度の確認を行った。ナノ粒子の観察では透過電子顕微鏡（日本電子 JEM2010F）もしくは（日立製作所 H9000）による観察を行った。元素分析にはエネルギー分散型・波長分散型 X 線分析装置（オックスフォード Link-ISIS）を用いた。

### 3.4 実験手順

微細気泡添加によるキャビテーション還元実験は以下の手順に従って行った。

- (1) ステンレスセルに高分子多孔質膜を設置し、O-ringとメッシュプレートで密閉した。
- (2) 溶液を反応管の中に泡立たないように注意深く入れた。
- (3) 反応管とステンレスセルを接続し、ステンレスセル内に溶液を所定の量入れた。
- (4) ステンレスセルの蓋を閉め、チューブポンプで低流量から溶液を循環させ、入った気泡を抜きながら、循環ラインの中が溶液で満たされるまで循環させた。
- (5) 気泡が抜けたら、所定の流量に設定した。
- (6) 反応管を所定の位置に設置し、恒温槽が設定温度になるになるまで待った。
- (7) 恒温槽が設定温度になった後、アルゴンガスボンベとステンレスセルを接続した。
- (8) アルゴンガスボンベのバルブを開け、所定の圧力に保った。
- (9) 超音波発振機の電源を入れ、超音波照射を開始した。
- (10) 所定時間毎にサンプリングをするため、サンプリングの時間のみチューブポンプを止めサンプリングを行った。
- (11) サンプリングした溶液は遮光しながら微細気泡が抜けるまで5分程度待ち、分光光度計で測定した。
- (12) 測定後のサンプルは透過電子顕微鏡での観察に使用した。
- (13) 所定の時間後、超音波発振機の電源を落とし、実験装置を分解した。
- (14) 分解する際に溶液はサンプルとして保管した。

(15) 分解後、ステンレスセル、反応管、循環ラインともに洗浄し、乾燥させた。

### 3.5 微細気泡添加によるキャビテーション還元実験条件

微細気泡添加によるキャビテーション還元実験全体を通しての実験条件を Table 3.1 に示す。溶液にはドデシル硫酸ナトリウム（濃度 32 mM）、硝酸銀（濃度 10 mM）の水溶液を用いた。水はイオン交換水を用いた。微細気泡添加によるキャビテーション還元反応への効果を検討するために、通常の超音波によるキャビテーション還元反応と異なり、実験前に水溶液に対してバブリングを行わなかった。ドデシル硫酸ナトリウムは表面張力を下げることで微細気泡生成に寄与するだけでなく、キャビテーション還元実験においてはラジカル生成源としての役割、またナノ粒子生成後には凝集を防ぐ分散剤としての役割を担っている。微細気泡を添加しない超音波照射のみの実験は添加気泡メディアン径 0  $\mu\text{m}$  もしくは添加気泡量 0  $\text{cm}^3/\text{L}$  とする。Fig. 3.2 の実験装置では反応部容積が 50 mL であるので、反応溶液全体への超音波照射時間ではなく、反応部容積 50 mL 当たりでの超音波照射時間を用いた。反応溶液のサンプリングは 0, 10, 20, 40 分に行った。反応溶液中に微細気泡が残存していると吸光度測定に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、反応溶液をサンプリング後、遮光した状態で 5 分以上静置させ微細気泡が溶液中からなくなってから分光光度計（SHIMADZU UV-mini 1240）によって測定を行った。測定はスペクトルモードで 300–700 nm の範囲で UV スペクトル吸収を確認した。

Tabel 3.1 Experimental conditions of cavitation with microbubbles.

膜	細孔径 ( $\mu\text{m}$ )	0.025-0.22	
	材質	硝酸セルロース、ポリカーボネート	
	サイズ (mm)	47	
	メーカー	Millipore, GE Osmonics Labstore	
液相	透過圧力 (kPa)	260-1600	
	液相流量 ( $\text{mL}/\text{min}$ )	300	
	液相	ドデシル硫酸 ナトリウム	硝酸銀
	液相濃度 (mM)	32	10
メッシュ プレート	液量 (mL)	160	
	反応部容積 (mL)	50	
	ガス	Ar	
	溶液温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	20 $\pm$ 1 もしくは 25 $\pm$ 1	
超音波	穴径 (mm)	0.8-1.0	
	厚み (mm)	0.8-3.0	
	材質	SUS	
	周波数 (kHz)	180	
超音波	出力 (W)	480	
	振動子面積 ( $\text{cm}^2$ )	500	
	メーカー	日本アレックス	

### 3.6 微細気泡添加によるキャビテーション還元実験結果

実験結果を各条件別に以下に示していく。実験は2回行い、再現性を確認した。その中の1回分の結果を示す。

第2章では微細気泡の物性を評価したが、その結果を用いて本章での添加する微細気泡の物性とする。2.3において気泡量の推定を行ったが、その計算を用いて添加した微細気泡の添加量を算出した。

#### 3.6.1 UV スペクトル吸収について

ナノ粒子が生成すると、粒径が小さいためにプラズモン共鳴と光の散乱によってUVスペクトル吸収を持つ<sup>[8]</sup>。本章で用いている銀ナノ粒子が生成すると溶液は黄色に着色し、400 nm 前後にブロードなUVスペクトル吸収が確認される。これによって銀ナノ粒子が反応溶液中に生成していることが確認される。UVスペクトル吸収のピークを与える位置は関係があるものと考えられる。一般的には粒子径の大きなものほど、UVスペクトル吸収のピークを与える位置は長波長方向にシフトする。半定量的な議論になるが吸光度は、生成する銀ナノ粒子の濃度に比例するものと考えられる。そこで、反応溶液のUVスペクトル吸収によって銀ナノ粒子生成の確認を行った。

#### 3.6.2 超音波照射時間によるUVスペクトル吸収の変化

はじめに微細気泡を添加しない、つまり超音波のみの条件で実験を行った。実験条件をTable 3.2に示す。キャビテーション還元反応を行った実験の溶液のUVスペクトル吸収をFig. 3.3に示す。

Table 3.2 Experimental condition of cavitation without microbubbles.

液相流量 (mL/min)		300	
液相		ドデシル硫酸 ナトリウム	硝酸銀
液相濃度 (mM)		32	10
液量 (mL)		160	
反応部容積 (mL)		50	
ガス		Ar	
溶液温度 (°C)		20±1	
メッシュ	穴径 (mm)	1.0	
プレート	厚み (mm)	3.0	
	材質	SUS	
	周波数 (kHz)	180	
超音波	出力 (W)	480	
	振動子面積 (cm <sup>2</sup> )	500	
	メーカー	日本アレックス	

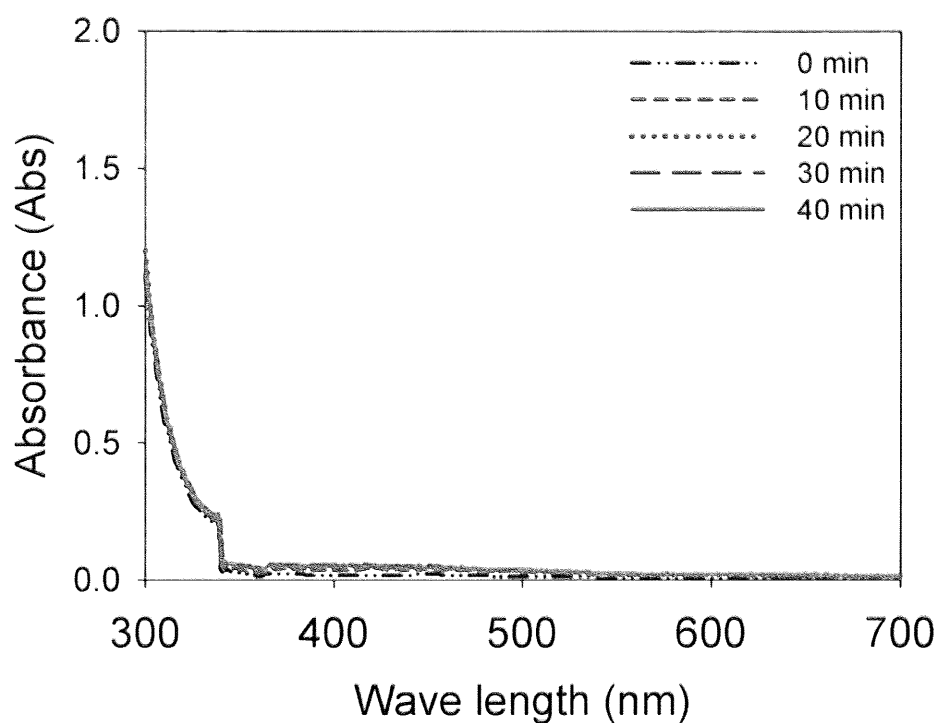


Fig. 3.3 Absorption spectra of the solution after ultrasonic irradiation without microbubbles

超音波照射のみでは時間と共に UV スペクトル吸収が若干増加したが、それほど大きな変化量ではなかった。溶液の色も黄色に呈色しているか判断の難しい程度であった。

気泡メディアン径  $22.1 \mu\text{m}$ 、気泡添加量として  $0.13 \text{ cm}^3/\text{L}$  である微細気泡を添加した条件で実験を行った。実験条件を Table 3.3 に、添加した微細気泡の気泡径分布を Fig. 3.4 に、超音波照射後の UV スペクトル吸収を Fig. 3.5 に示す。

Table 3.3 Experimental condition of cavitation with microbubbles (median bubble diameter 22.1  $\mu\text{m}$ , microbubbles volume 0.13  $\text{cm}^3/\text{L}$ ).

膜	細孔径 (mm)	0.22	
	材質	硝酸セルロース	
	サイズ (mm)	47	
	メーカー	Millipore	
	透過圧力 (kPa)	260	
	液相流量 (mL/min)	300	
	液相	ドデシル硫酸 ナトリウム	硝酸銀
	液相濃度 (mM)	32	10
	液量 (mL)	160	
	反応部容積 (mL)	50	
	ガス	Ar	
	溶液温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	20 $\pm$ 1	
メッシュ プレート	穴径 (mm)	1.0	
	厚み (mm)	3.0	
	材質	SUS	
	周波数 (kHz)	180	
超音波	出力 (W)	480	
	振動子面積 ( $\text{cm}^2$ )	500	
	メーカー	日本アレックス	

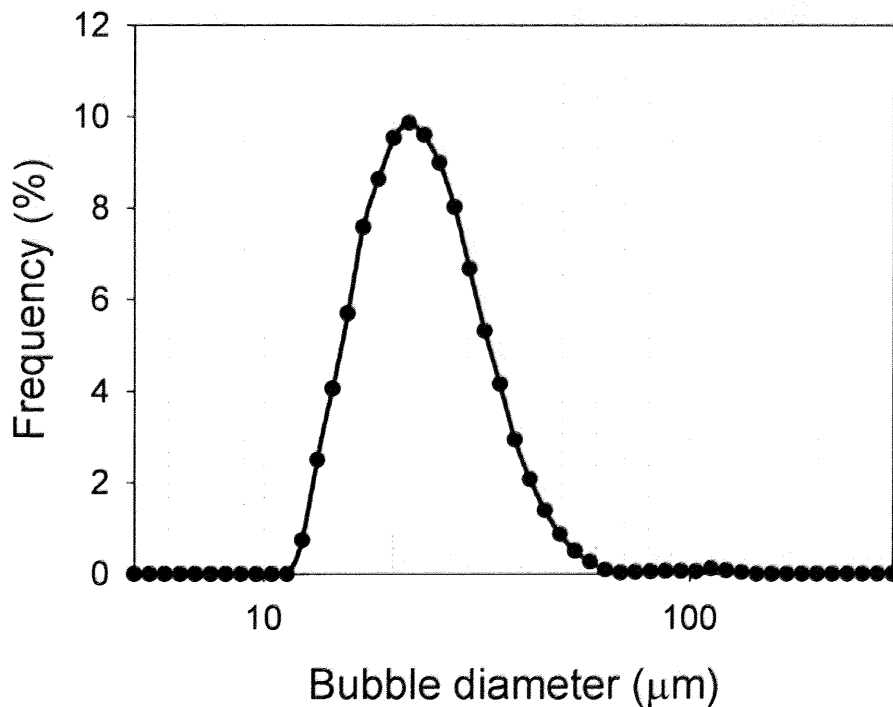


Fig. 3.4 Size distribution of microbubbles introduced into cavitation system.  
(median bubble diameter 22.1  $\mu\text{m}$ , mode bubble diameter 21.8  $\mu\text{m}$ )

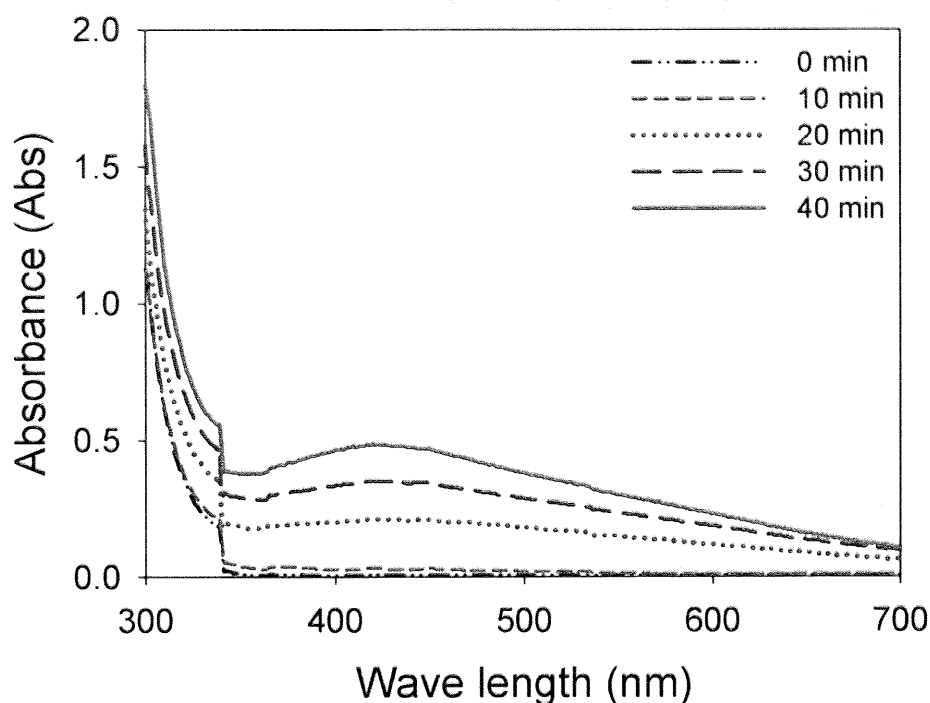


Fig. 3.5 Absorption spectra of the solution after ultrasonic irradiation with microbubbles (median bubble diameter 22.1  $\mu\text{m}$ , microbubbles volume 0.13  $\text{cm}^3/\text{L}$ ).

微細気泡を添加することで超音波照射時間の増加と共に UV スペクトル吸収が増加した。照射時間 10 分までは 0 分と大きく変わらないが、照射時間 20 分以降は明らかに UV スペクトル吸収が増大し、微細気泡添加によるキャビテーション還元反応の促進が確認された。20 分から 30 分、40 分への UV スペクトル吸収は時間と共に増加し、その増加量はほぼ同様であったので、生成ナノ粒子の濃度が UV スペクトル吸収量と比例しているものと考えられる。

微細気泡の添加条件を変えて微細気泡添加によるキャビテーション還元実験を行った。添加した微細気泡は気泡メデียน径 26.0  $\mu\text{m}$ 、気泡添加量として 0.18  $\text{cm}^3/\text{L}$  である。実験条件を Table 3.4 に、添加した微細気泡の気泡径分布を Fig. 3.6 に、超音波照射後の UV スペクトル吸収を Fig. 3.7 に示す。

Table 3.4 Experimental condition of cavitation with microbubbles (median bubble diameter 26.0  $\mu\text{m}$ , microbubbles volume 0.18  $\text{cm}^3/\text{L}$ )

膜	細孔径 ( $\mu\text{m}$ )	0.025	
	材質	硝酸セルロース	
	サイズ (mm)	47	
	メーカー	Millipore	
	透過圧力 (kPa)	1350	
	液相流量 ( $\text{mL}/\text{min}$ )	300	
	液相	ドデシル硫酸 ナトリウム	硝酸銀
	液相濃度 (mM)	32	10
	液量 (mL)	160	
	反応部容積 (mL)	50	
	ガス	Ar	
	溶液温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	20 $\pm$ 1	
メッシュ プレート	穴径 (mm)	1.0	
	厚み (mm)	3.0	
	材質	SUS	
	周波数 (kHz)	180	
超音波	出力 (W)	480	
	振動子面積 ( $\text{cm}^2$ )	500	
	メーカー	日本アレックス	

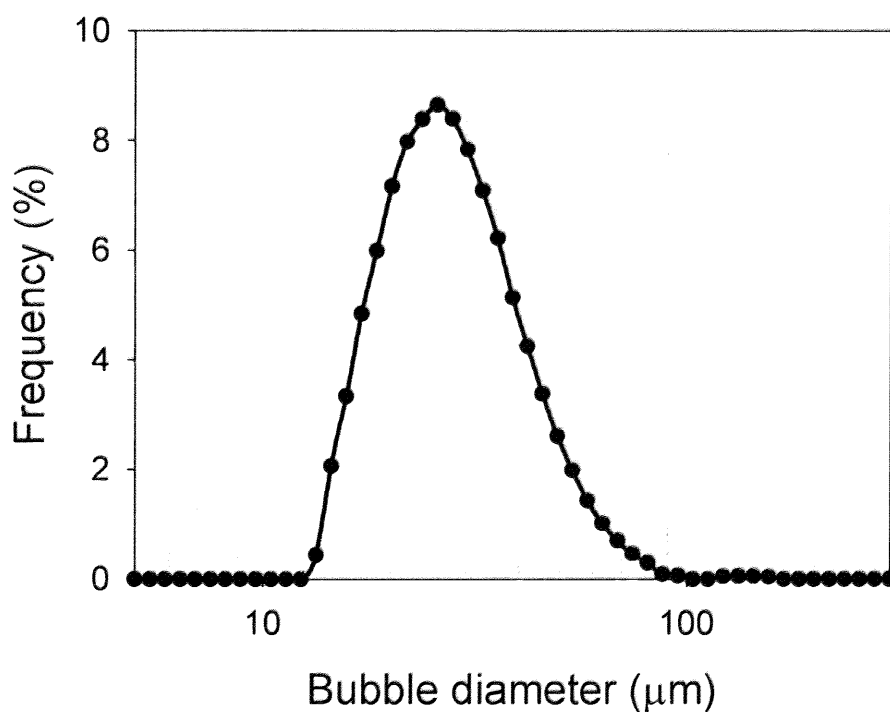


Fig. 3.6 Size distribution of microbubbles introduced into cavitation system.  
(median bubble diameter 26.0  $\mu\text{m}$ , mode bubble diameter 25.7  $\mu\text{m}$ )

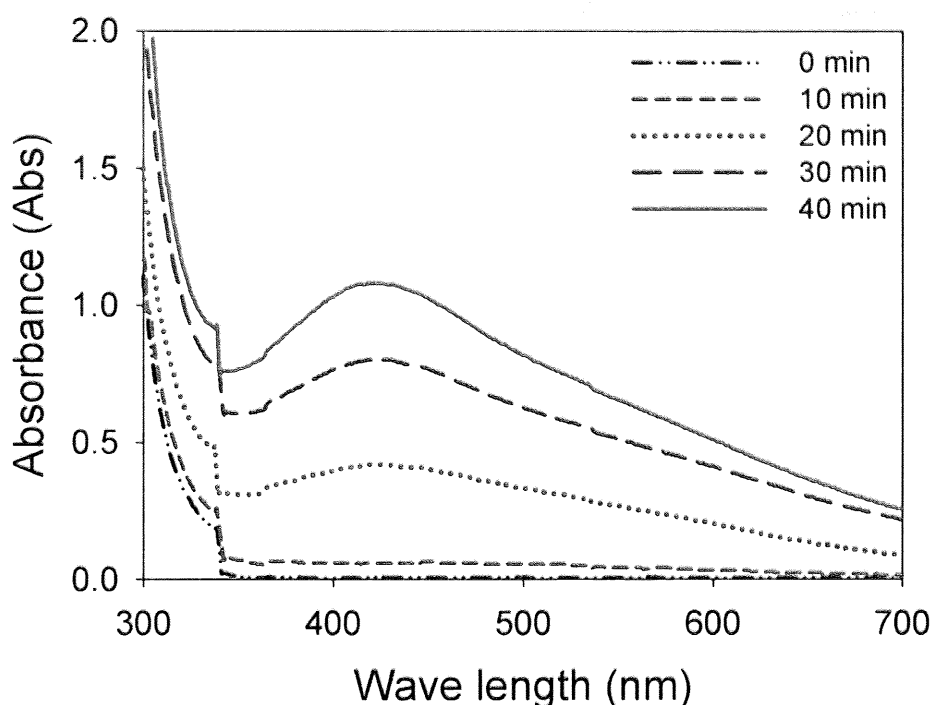


Fig. 3.7 Absorption spectra of the solution after ultrasonic irradiation with microbubbles (median bubble diameter 26.0  $\mu\text{m}$ , microbubbles volume 0.18  $\text{cm}^3/\text{L}$ ).

Fig. 3.6 から分かるように、添加する気泡メディアン径、添加気泡量共に増加させた。Fig. 3.7 から この条件においてキャビテーション還元反応に対する微細気泡の添加効果が高かったことが示唆された。超音波照射時間 10 分の時点においても十分 UV スペクトル吸収は大きくなっており、照射時間の増加と共に UV スペクトル吸収のピークはより明確になった。UV スペクトル吸収のピークを与える位置は 425 nm であり、超音波照射時間によらず一定であった。銀ナノ粒子は 400 nm 前後にピークがあること知られていることから銀ナノ粒子が生成されたものと考えられる。

さらに添加する微細気泡の条件を大きく変えた場合の実験を行った。添加した微細気泡は気泡メディアン径 28.3  $\mu\text{m}$  であり、気泡添加量は 0.74  $\text{cm}^3/\text{L}$  であった。実験条件を Table 3.5 に、添加した微細気泡の気泡径分布を Fig. 3.8 に、超音波照射後の UV スペクトル吸収を Fig. 3.9 に示す。

Table 3.5 Experimental condition of cavitation with microbubbles (median bubble diameter 28.3  $\mu\text{m}$ , microbubbles volume 0.74  $\text{cm}^3/\text{L}$ )

細孔径 ( $\mu\text{m}$ )		0.025
膜	材質	硝酸セルロース
	サイズ (mm)	47
	メーカー	Millipore
透過圧力 (kPa)		1600
液相流量 (mL/min)		300
液相		ドデシル硫酸 ナトリウム
液相濃度 (mM)		32
液量 (mL)		160
反応部容積 (mL)		50
ガス		Ar
溶液温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		20 $\pm$ 1
メッシュ プレート	穴径 (mm)	1.0
	厚み (mm)	3.0
材質		SUS
周波数 (kHz)		180
超音波	出力 (W)	480
	振動子面積 ( $\text{cm}^2$ )	500
	メーカー	日本アレックス

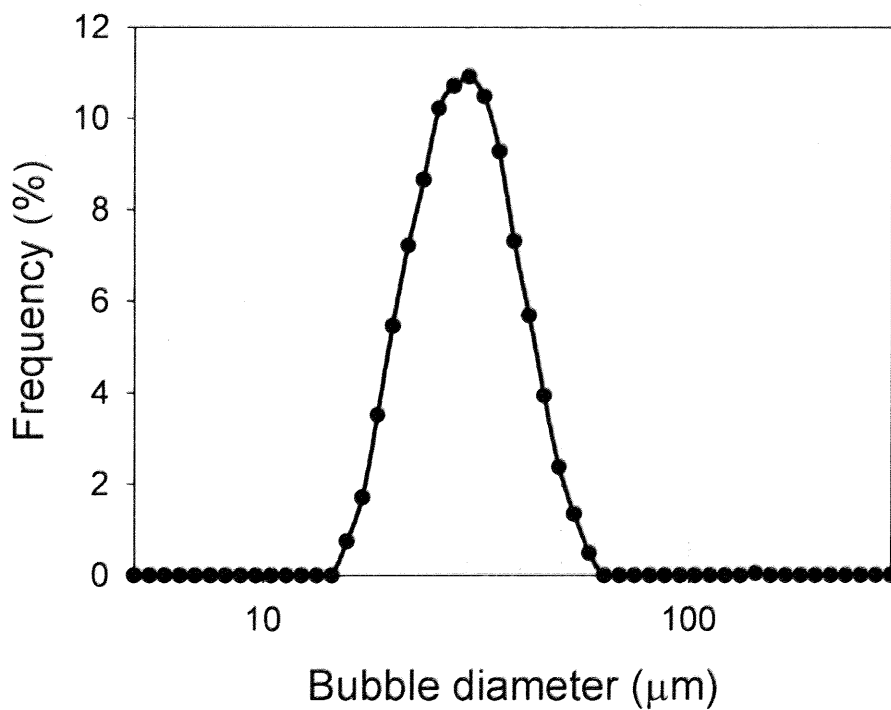


Fig. 3.8 Size distribution of microbubbles introduced into cavitation system.  
(median bubble diameter 28.3  $\mu\text{m}$ , mode bubble diameter 30.3  $\mu\text{m}$ )

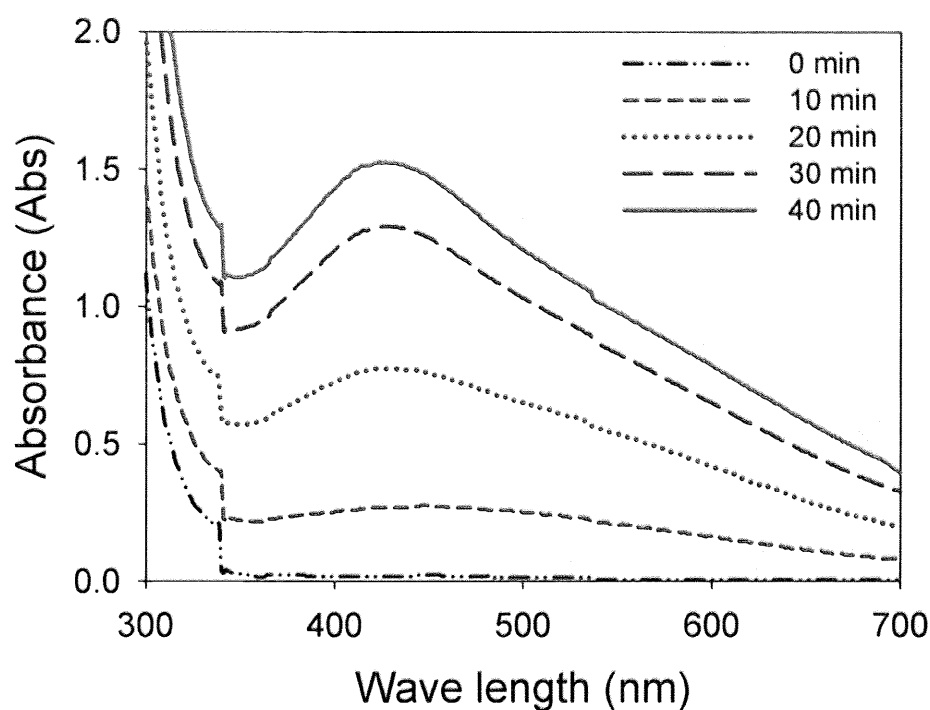


Fig. 3.9 Absorption spectra of the solution after ultrasonic irradiation with microbubbles (median bubble diameter  $28.3 \mu\text{m}$ , microbubbles volume  $0.74 \text{ cm}^3/\text{L}$ ).

Fig. 3.9 をみると、この条件でもやはり還元反応は加速されていると考えられる。照射時間の増加とともに UV スペクトル吸収は大きく増えている。30 分と 40 分で比較すると UV スペクトル吸収の増加量が減少していることは、還元反応の進行によって溶液中の銀イオンの濃度が低下し、反応速度が減少したためと推測される。

最後に気泡メディアン径、気泡量の異なるいくつかの条件で実験を行った。その際の気泡メディアン径と気泡量をプロットしたものを Fig. 3.10 に、実験条件を Table 3.6 に示す。その条件で超音波照射 40 分を行った場合の溶液の UV スペクトル吸収を Fig. 3.11 に示す。

Table 3.6 Experimental condition of cavitation with various microbubbles

膜	細孔径 (μm)	0.025-0.22	
	材質	硝酸セルロース、ポリカーボネート	
	サイズ (mm)	47	
	メーカー	Millipore, GE Osmonics Labstore	
透過圧力 (kPa)		260-1600	
液相流量 (mL/min)		300	
液相		ドデシル硫酸 ナトリウム	硝酸銀
液相濃度 (mM)		32	10
液量 (mL)		160	
反応部容積 (mL)		50	
ガス		Ar	
溶液温度 (°C)		20±1	
メッシュ プレート	穴径 (mm)	0.8-1.0	
	厚み (mm)	0.8-3.0	
材質		SUS	
周波数 (kHz)		180	
超音波	出力 (W)	480	
	振動子面積 (cm <sup>2</sup> )	500	
	メーカー	日本アレックス	

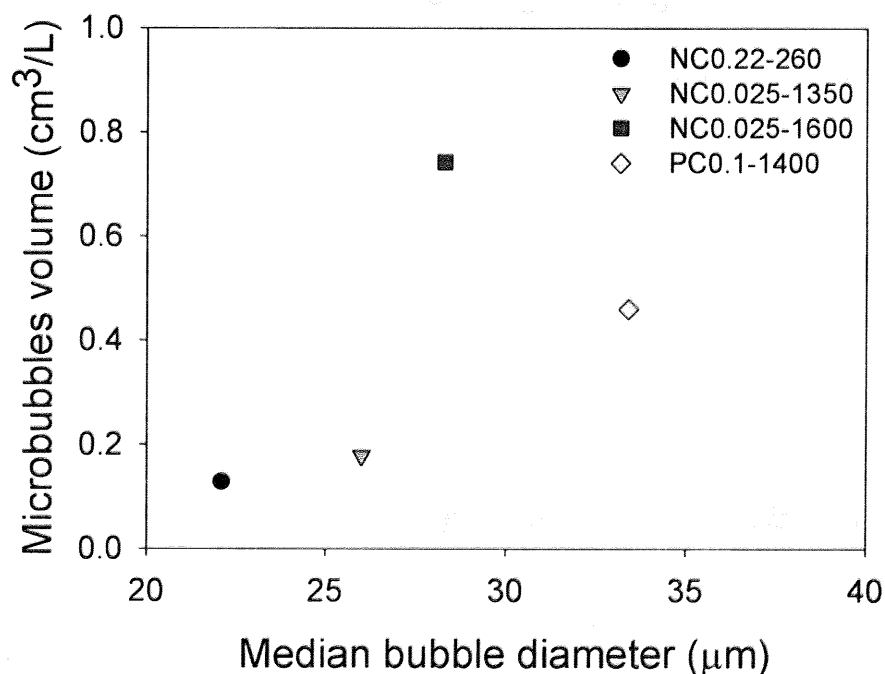


Fig. 3.10 Relationship between the median bubble diameter and microbubbles volume

NC0.22-260; Transmembrane pressure 260 kPa, SUS mesh plate thickness 0.8 mm, hole diameter 1.0 mm, median bubble diameter 22.1 μm, 0.13 cm<sup>3</sup>/L. NC0.025-1350; Transmembrane pressure 1350 kPa, SUS mesh plate thickness 0.8 mm, hole diameter 1.0 mm, median bubble diameter 26.0 μm, 0.18 cm<sup>3</sup>/L., NC0.025-1600; Transmembrane pressure 1600 kPa, SUS mesh plate thickness 0.8 mm, hole diameter 1.0 mm, median bubble diameter 28.3 μm, 0.74 cm<sup>3</sup>/L. PC0.1-1400; Transmembrane pressure 1400 kPa, SUS mesh plate thickness 3.0 mm, hole diameter 0.8 mm, median bubble diameter 33.4 μm, 0.46 cm<sup>3</sup>/L.

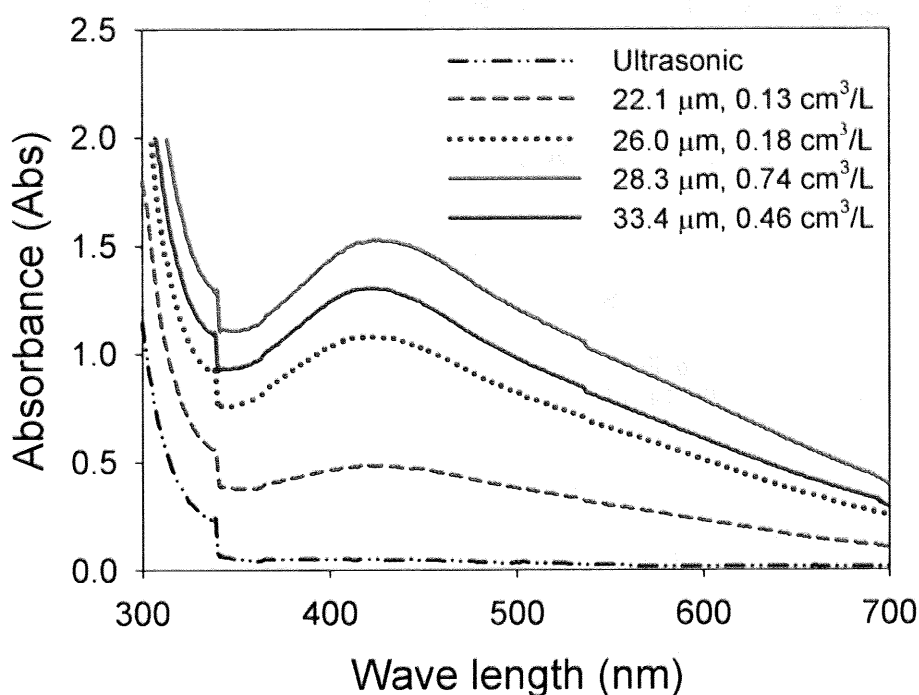


Fig. 3.11 Absorption spectra of the solution after 40 min ultrasonic irradiation with various microbubbles.

添加する微細気泡の条件を変えても、微細気泡添加による効果は明らかとなった。どの場合でも超音波照射のみの条件と比較して、大きく UV スペクトル吸収が増加した。

### 3.6.3 まとめ

超音波照射時間を増加させることでキャビテーション還元反応は進行した。微細気泡を添加しない、つまり超音波照射のみでのキャビテーション還元と比較して、微細気泡を添加することで銀ナノ粒子の生成が加速されることが示唆された。添加する微細気泡の条件を変化させることで UV スペクトル吸収が変化するのは、微細気泡がキャビテーション気泡と同様の働きをしていると考えられる。添加した微細気泡がキャビテーション気泡と同様の働きをするということは添加する微細気泡の気泡メディアン径や添加量を変化させることで、キャビテーション還元反応を制御できる可能性が示唆された。

### 3.6.4 添加微細気泡量の変化による UV スペクトル吸収の変化

微細気泡を添加することでキャビテーション還元反応が加速されることが示唆された。しかし、添加する微細気泡の気泡メディアン径の影響が大きいのか、添加量の影響が大きいのかについては明らかになっていない。そこで、添加する微細気泡の気泡メディアン径としてほぼ同じ大きさである 26.0  $\mu\text{m}$  と 28.3  $\mu\text{m}$  を用いて、添加気泡量を変化させることで添加量の影響を検討した。実験条件を Table 3.7 に、添加した微細気泡の

気泡径分布を Fig. 3.12 に、超音波照射 40 分後の UV スペクトル吸収を Fig. 3.13 に示す。

Table 3.7 Experimental condition of cavitation with microbubbles (NC0.025-1350; median bubble diameter 26.0  $\mu\text{m}$ , microbubbles volume 0.18  $\text{cm}^3/\text{L}$ , NC0.025-1600; median bubble diameter 28.3  $\mu\text{m}$ , microbubbles volume 0.74  $\text{cm}^3/\text{L}$ )

細孔径 ( $\mu\text{m}$ )		0.025
膜	材質	硝酸セルロース
	サイズ (mm)	47
	メーカー	Millipore
透過圧力 (kPa)		1350-1600
液相流量 (mL/min)		300
液相		ドデシル硫酸 ナトリウム
液相濃度 (mM)		32
液量 (mL)		160
反応部容積 (mL)		50
ガス		Ar
溶液温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		20 $\pm$ 1
メッシュ プレート	穴径 (mm)	1.0
	厚み (mm)	3.0
材質		SUS
周波数 (kHz)		180
超音波	出力 (W)	480
	振動子面積 ( $\text{cm}^2$ )	500
	メーカー	日本アレックス

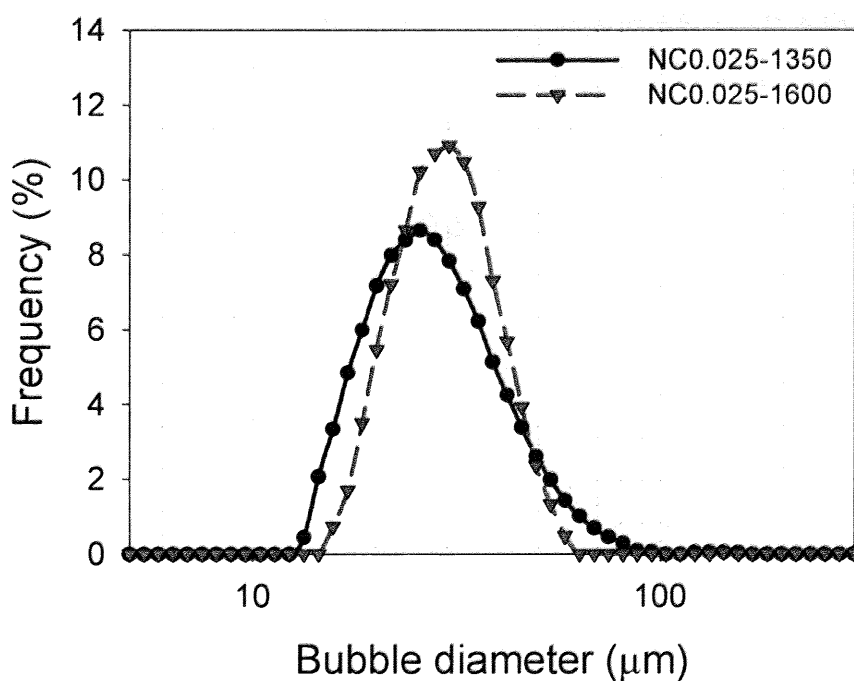


Fig. 3.12 Size distribution of microbubbles introduced into cavitation system.  
 NC0.025-1350; median bubble diameter 26.0  $\mu\text{m}$ , mode bubble diameter 25.7  $\mu\text{m}$   
 NC0.025-1600; median bubble diameter 28.3  $\mu\text{m}$ , mode bubble diameter 30.3  $\mu\text{m}$

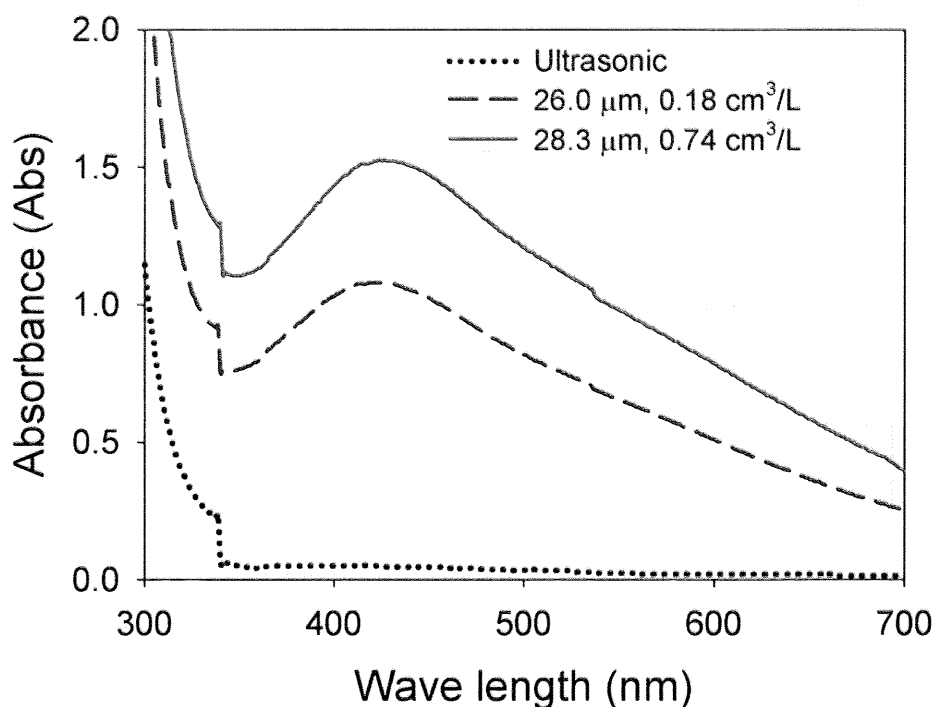


Fig. 3.13 Absorption spectra of the solution after 40 min ultrasonic irradiation with microbubbles.

median bubble diameter 26.0  $\mu\text{m}$ , microbubbles volume 0.18  $\text{cm}^3/\text{L}$  (NC0.025-1350)

median bubble diameter 28.3  $\mu\text{m}$ , microbubbles volume 0.74  $\text{cm}^3/\text{L}$  (NC0.025-1600)

Fig. 3.13 から微細気泡添加量の増加に伴い 40 分の超音波照射時間においては UV スペクトル吸収が増加することが確認された。超音波のみの条件は微細気泡添加量をなしと考えると、微細気泡添加はキャビテーション還元反応を加速させることが分かった。添加量に関しては、0.18  $\text{cm}^3/\text{L}$  程度の添加量でも大きく還元反応を加速させ、約 4 倍量である 0.74  $\text{cm}^3/\text{L}$  まで添加量を増やしても、反応は加速されるが添加量の増加ほど反応は加速されていないことが分かった。これは反応溶液中での銀イオンが還元反応によって減少し、還元速度が低下したことによるものと考えられる。

そこで同一条件の実験において、銀イオン濃度の減少による影響がより少ないと考えられる超音波照射時間 10 分における UV スペクトル吸収を Fig. 3.14 に示す。

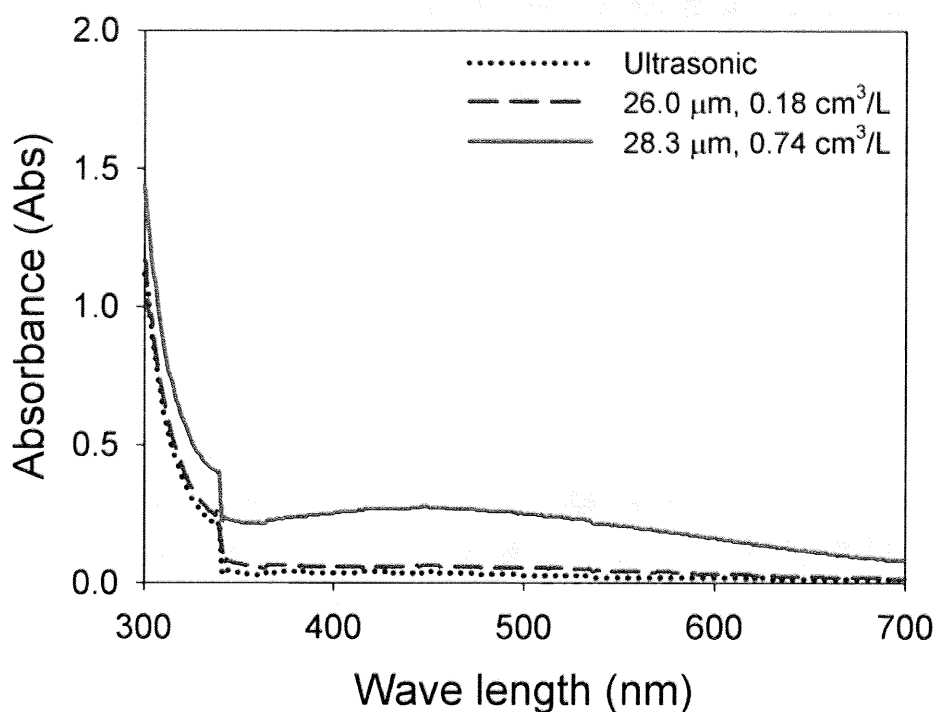


Fig. 3.14 Absorption spectra of the solution after 10 min ultrasonic irradiation with microbubbles.

median bubble diameter 26.0  $\mu\text{m}$ , microbubbles volume 0.18  $\text{cm}^3/\text{L}$  (NC0.025-1350)

median bubble diameter 28.3  $\mu\text{m}$ , microbubbles volume 0.74  $\text{cm}^3/\text{L}$  (NC0.025-1600)

Fig. 3.14 からは添加微細気泡量の増加によって還元反応が大きく影響を受けることが示唆された。超音波照射 10 分では 0.18  $\text{cm}^3/\text{L}$  の添加量の場合、超音波のみと比較して若干 UV スペクトル吸収は増加しているが、0.74  $\text{cm}^3/\text{L}$  の添加量の場合、UV スペクトル吸収は大きく増加した。このことより、添加量は反応場の増加に大きく寄与することが示された。

### 3.6.5 まとめ

微細気泡の添加量を増加させることでキャビテーション還元反応はさらに加速された。還元反応の進行による銀イオンの減少の影響が少ない反応初期段階では、その効果が顕著に確認された。実験条件範囲内では添加気泡量の増加が UV スペクトル吸収の増加に結びついたことから、微細気泡は反応場の増加に寄与することが示唆された。

### 3.6.6 温度の違いによる UV スペクトル吸収の変化

キャビテーション反応において温度は影響を与える要因である。キャビテーション反応では温度が高いと溶質や溶媒が気化して気泡内部に取り込まれる。そのため、キャビテーション気泡が増加してより反応が促進されることが推測される。しかし、キャビテーション反応では効果を高めるために希ガスをバブリングして溶存ガスとするので、キャビテーション気泡は希ガスが主成分となる。Eq. 3.4 から断熱膨張・圧縮の際の到達温

度は比熱比に影響を受ける。希ガスは比熱比が高いため、溶質や溶媒が気化して気泡内部に取り込まれると気泡全体における比熱比が低下する。そのため、キャビテーション反応には適した温度が存在することが知られている。

本章ではキャビテーション気泡と同様の働きをするものとして、微細気泡を添加している。微細気泡の生成に界面活性剤を利用しているために、温度の上昇は生成する気泡を増加させると考えられる。キャビテーション気泡の場合には溶存ガスの溶解度の制約から適した温度があるが、本章のように微細気泡を添加する場合には温度が異なる可能性が考えられる。そこで、温度の影響を検討する。Fig. 3.2 の実験装置では内圧の上昇を防ぐためにフィルターをつけることでガス抜きをしている。過度の温度上昇はフィルターで気泡を壊しきれない可能性があり、溶液量が増えることが考えられる。溶液量が増えない程度での温度変化をさせた条件で実験を行った。実験条件を Table 3.8 に、超音波照射 40 分後の溶液の UV スペクトル吸収を Fig. 3.15 に示す。添加した気泡径分布は Fig. 3.6 のものと同じである。

Table 3.8 Experimental condition of cavitation with various temperature

膜	細孔径 (μm)	0.025	
	材質	硝酸セルロース	
	サイズ (mm)	47	
	メーカー	Millipore	
	透過圧力 (kPa)	1350	
	液相流量 (mL/min)	300	
	液相	ドデシル硫酸 ナトリウム	硝酸銀
	液相濃度 (mM)	32	10
	液量 (mL)	160	
	反応部容積 (mL)	50	
	ガス	Ar	
	溶液温度 (°C)	20±1 もしくは 25±1	
メッシュ プレート	穴径 (mm)	1	
	厚み (mm)	0.8	
	材質	SUS	
超音波	周波数 (kHz)	180	
	出力 (W)	480	
	振動子面積 (cm <sup>2</sup> )	500	
	メーカー	日本アレックス	

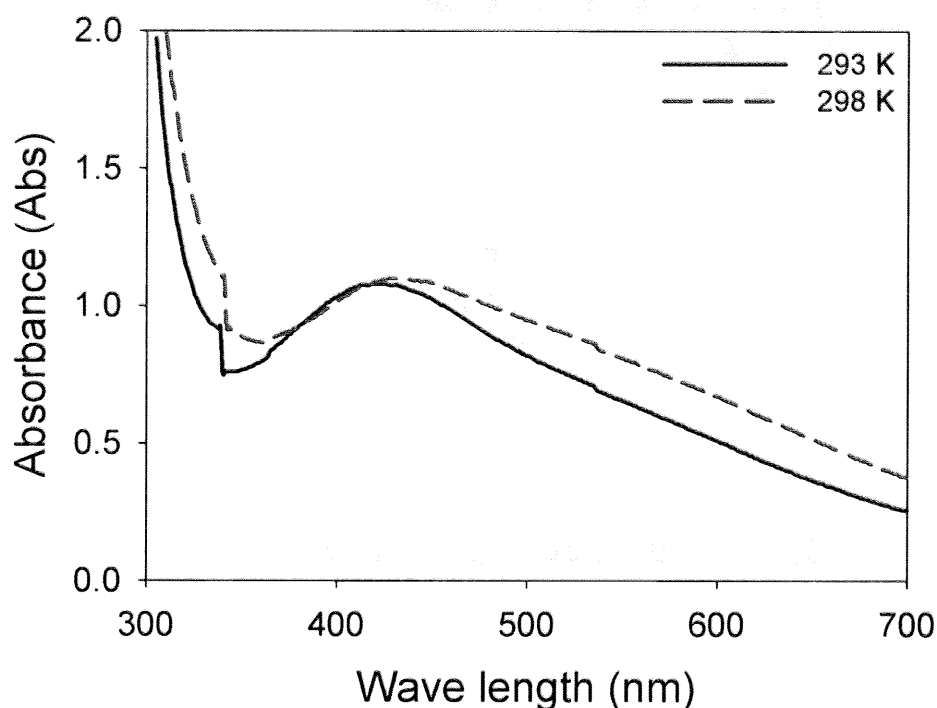


Fig. 3.15 Absorption spectra of the solution after 40 min ultrasonic irradiation with microbubbles.  
median bubble diameter 26.0  $\mu\text{m}$ , microbubbles volume 0.18  $\text{cm}^3/\text{L}$  (NC0.025-1350)

Fig. 3.15 からは温度をこの条件で変化させてもほぼ同じ UV スペクトル吸収の高さであった。温度を上げると UV スペクトル吸収のピークを与える位置が長波長へシフトしている。これは生成したナノ粒子の粒径が異なる可能性が考えられる。

### 3.6.7 まとめ

温度の影響に関して 20 $^{\circ}\text{C}$ 程度が最適であると既往の研究から報告されている。しかし、実験結果としては、UV スペクトル吸収はほぼ同程度のピーク高さであった。これは温度が上昇しても微細気泡がより生成しやすくなり、気泡量が増加するために比熱比の減少の影響と打ち消しあったためと考えられる。

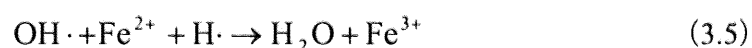
### 3.6.8 Fricke dosimetry

#### 3.6.8.1 Fricke dosimetry について

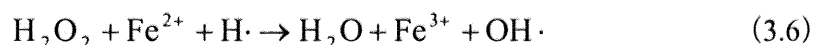
超音波によるキャビテーション反応では Eq. 3.1 に示しているように主に OH ラジカルが生成する。そこで OH ラジカルの生成量を測定することで、超音波の性能の比較をすることができる。OH ラジカルの生成量を直接的に知ることはラジカルの寿命の短さから困難であるため、他の物質と反応させることで間接的に OH ラジカル量を推定することが行われている。OH ラジカル量の推定には線量計が用いられる。線量計は元々放射能によって生成するラジカル量を推定するために用いられており、これが超音波キャ

ビテーション反応にも適用されている。線量計には KI 溶液を用いたものやサリチル酸を用いたものなどがある<sup>[9-11]</sup>。その中で代表的な Fricke 溶液を用いた<sup>[10, 11]</sup>。ただし、本研究ではキャビテーション反応系に微細気泡を添加するために界面活性剤が必要となる。そこで、微細気泡を添加しない Fricke 溶液での実験と、Fricke 溶液に界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウムを添加した場合の実験、Fricke 溶液にドデシル硫酸ナトリウムを添加し、微細気泡も添加した場合の実験を行った。

Fricke 溶液は  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  で構成され、それぞれの濃度は 1 mM, 0.4 M, 1 mM である。その反応は次のように表される。



OH ラジカルによって過酸化水素  $\text{H}_2\text{O}_2$  も生成されるので、これも反応に寄与する。



Eq. 3.5、Eq. 3.6 によって  $\text{Fe}^{2+}$  は  $\text{Fe}^{3+}$  に酸化される。酸化された  $\text{Fe}^{3+}$  を吸光度により ( $\lambda = 304.0 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 2197 \text{ L/mol/cm}$ ) 定量することで、OH ラジカル生成量を推定する。

### 3.6.8.2 実験条件

実験条件を Table 3.9 に示す。

Table 3.9 Experimental conditions of Fricke dosimetry

膜	細孔径 ( $\mu\text{m}$ )	0.025			
	材質	硝酸セルロース			
	サイズ (mm)	47			
	メーカー	Millipore			
	透過圧力 (kPa)	1350			
	液相流量 (mL/min)	300			
	液相	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{NaCl}$	ドデシル硫酸ナトリウム
	液相濃度 (mM)	1	400	1	0-32
	液量 (mL)	160			
	反応部容積 (mL)	50			
	ガス	Ar			
	溶液温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$20 \pm 1$			
メッシュプレート	穴径 (mm)	1.0			
	厚み (mm)	3.0			
	材質	SUS			
	周波数 (kHz)	180			
超音波	出力 (W)	480			
	振動子面積 ( $\text{cm}^2$ )	500			
	メーカー	日本アレックス			

### 3.6.8.3 実験結果

吸光度と超音波照射時間との関係を Fig. 3.16 に、 $\text{Fe}^{3+}$  の濃度と超音波照射時間との関係を Fig. 3.17 に示す。

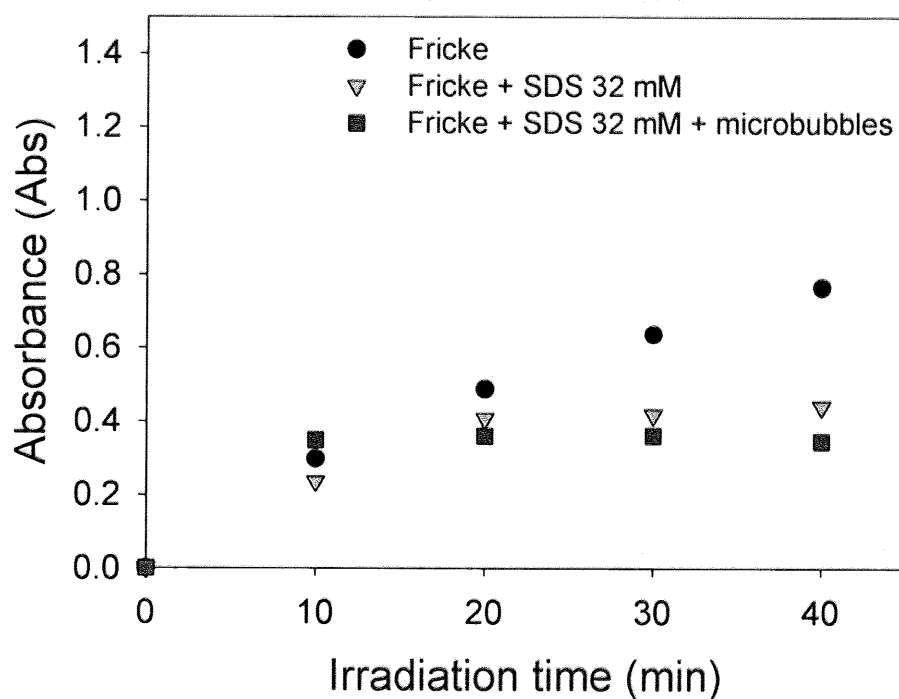


Fig. 3.16 Relationship between irradiation time and absorbance

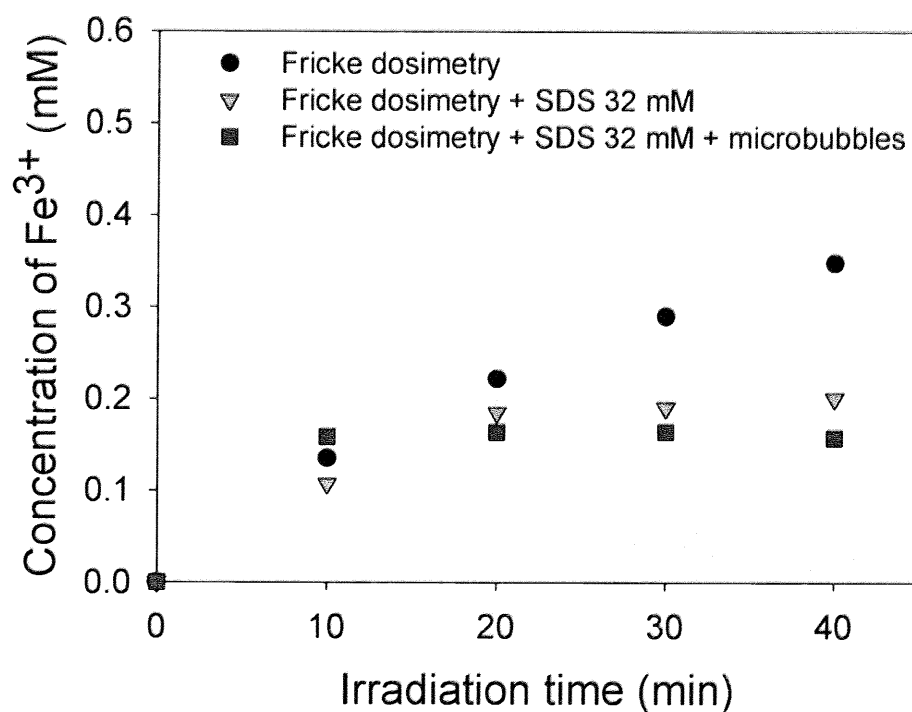


Fig. 3.17 Relationship between irradiation time and concentration of  $\text{Fe}^{3+}$

Fig. 3.16、Fig. 3.17 をみると、超音波のみでは既往の文献と同じく、時間の経過と共に吸光度と  $\text{Fe}^{3+}$  の濃度が増加している。超音波照射によって OH ラジカルが生成していることが推測される。ドデシル硫酸ナトリウム（濃度 32 mM）を添加した場合には、吸光度と  $\text{Fe}^{3+}$  の濃度が超音波照射時間 20 分以降には横ばいとなっている。これはドデシル硫酸ナトリウムの添加によって OH ラジカルが捕捉されているために  $\text{Fe}^{3+}$  の酸化に利用されなかった可能性が考えられる。また、ドデシル硫酸ナトリウムが OH ラジカルを捕捉することで還元性のラジカルが生じているものと考えられる。超音波によるキャビテーション還元ではアルコール類やポリマー、界面活性剤の添加によって還元速度が向上することが報告されている<sup>[4, 6]</sup>。還元速度が向上しているということは、還元性ラジカルが生成しているものと考えられる。還元性ラジカルの量が多ければ、OH ラジカルによる酸化効果が打ち消されると考えられる。これはそれを裏付けるものと考えられる。

微細気泡も添加した場合には、横ばいから 40 分には吸光度と  $\text{Fe}^{3+}$  の濃度は減少している。これは微細気泡の気液界面にドデシル硫酸ナトリウムが吸着しており、効果的に還元性ラジカルが生成されているものと考えられる。

#### 3.6.8.4 まとめ

Fricke 溶液を用いた実験により、微細気泡添加によるキャビテーション反応は添加しない場合と比較してより還元性ラジカルが生成されていると示唆された。超音波照射時間が増加すれば、酸化雰囲気から還元性雰囲気に変化するほどその効果は高いことが明らかになった。

#### 3.6.9 TEM による生成粒子の観察

微細気泡添加による還元実験において、透過電子顕微鏡により生成したと推測されるナノ粒子の観察を行った。観察結果を以下に示していく。観察においては倍率を 20 万倍で統一した。

##### 3.6.9.1 微細気泡添加による生成ナノ粒子への影響

微細気泡添加によって UV スペクトル吸収から還元反応が加速されていることが示唆された。そこで、TEM 観察によって微細気泡が生成ナノ粒子へ影響を及ぼしているかを検討した。還元実験条件を Table 3.10 に示す。

Table 3.10 Nanoparticles formation conditions with various microbubbles

添加微細気泡メディアン径 ( $\mu\text{m}$ )	-	22.1	33.4
添加微細気泡量 ( $\text{cm}^3/\text{L}$ )	-	0.13	0.46
液相	ドデシル硫酸ナトリウム (32 mM)		
液相流量 ( $\text{mL}/\text{min}$ )	300		
液量 ( $\text{mL}$ )	160		
反応部容積 ( $\text{mL}$ )	50		
超音波照射時間 ( $\text{min}/50 \text{ mL}$ )	40		
ガス	Ar		
溶液温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$20 \pm 1$		
周波数 ( $\text{kHz}$ )	180		
出力 ( $\text{W}$ )	480		
超音波	振動子面積 ( $\text{cm}^2$ ) 500		
メーカー	日本アレックス		

微細気泡を添加しない、つまり超音波のみでキャビテーション還元実験を行ったサンプルの UV スペクトル吸収を Fig. 3.18 に、TEM 観察写真を Fig. 3.19、Fig. 3.20 に示す。

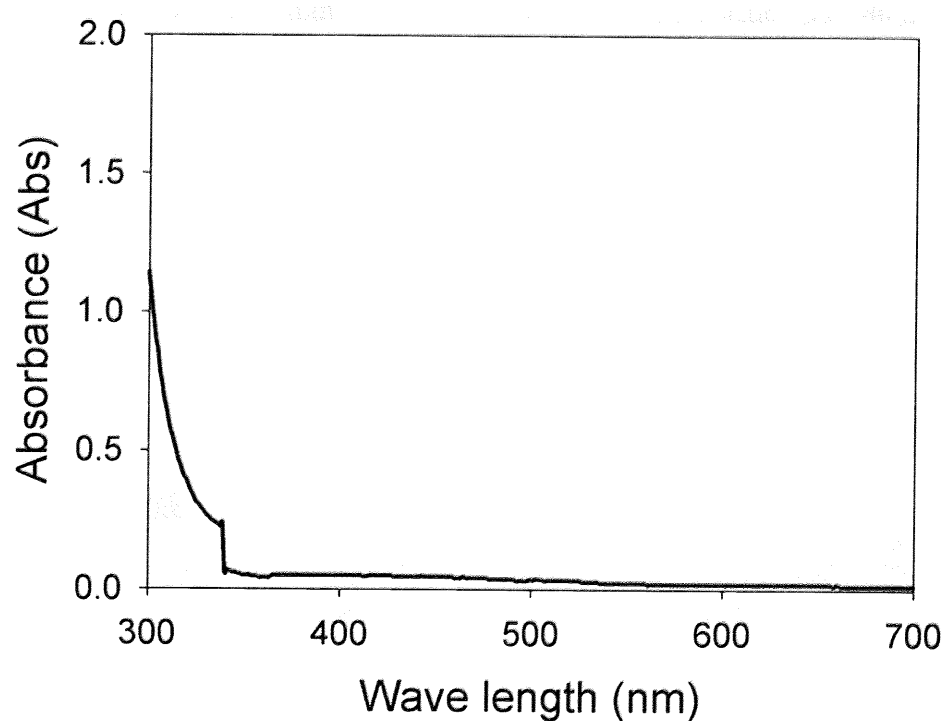


Fig. 3.18 Absorption spectrum of the solution after 40 min ultrasonic irradiation without microbubbles.

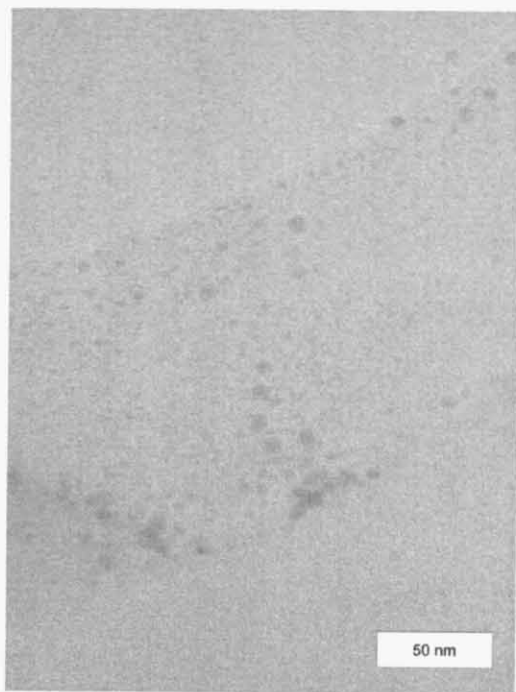


Fig. 3.19 Photograph of nanoparticles  
Without microbubbles  
irradiation time 40 min

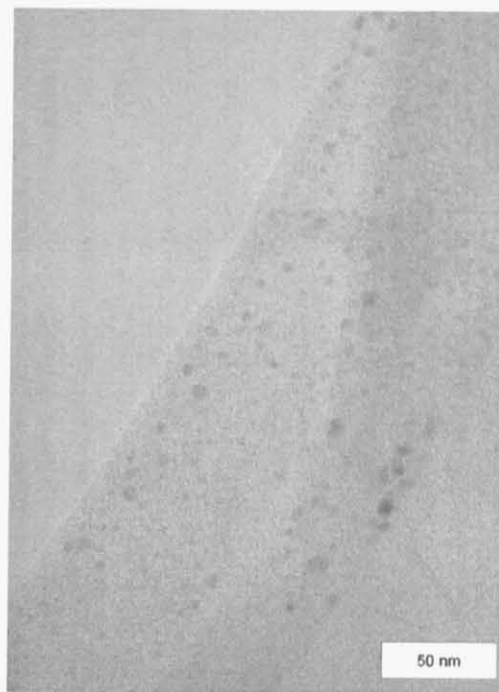


Fig. 3.20 Photograph of nanoparticles  
Without microbubbles  
irradiation time 40 min

Fig. 3.18 からは UV スペクトル吸収のピークは確認されなかったが、Fig. 3.19、Fig. 3.20 により非常に微細なシングルサイズのナノ粒子生成が確認された。

次に気泡メディア径  $22.1 \mu\text{m}$ 、添加気泡量  $0.14 \text{ cm}^3/\text{L}$  の微細気泡を添加し、超音波照射時間 40 分における UV スペクトル吸収を Fig. 3.21 に、TEM 観察写真を Fig. 3.22、Fig. 3.23 に示す。

Fig. 3.21 より  $425 \text{ nm}$  前後に UV スペクトル吸収が確認されているが、Fig. 3.22、Fig. 3.23 によりナノ粒子の生成が確認された。生成したナノ粒子は超音波のみと比較すると小さい粒子が少ないが、大きく成長しているものは特に見当たらず、シングルサイズのナノ粒子が主に生成していることが確認された。

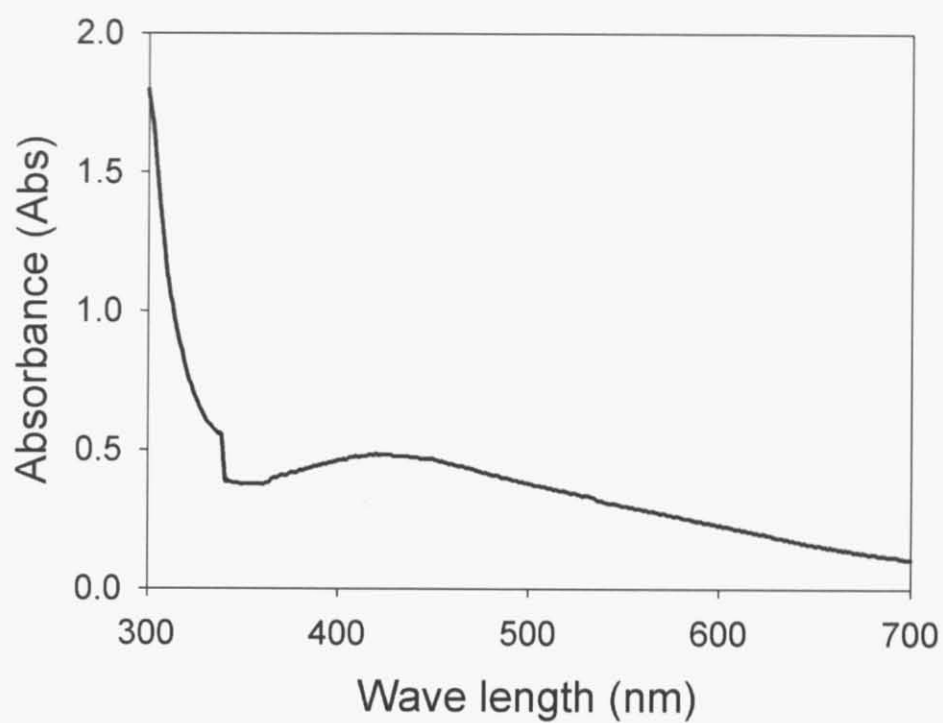


Fig. 3.21 Absorption spectrum of the solution after 40 min ultrasonic irradiation with microbubbles  
(median bubble diameter 22.1  $\mu\text{m}$ , microbubbles volume 0.14  $\text{cm}^3/\text{L}$ )

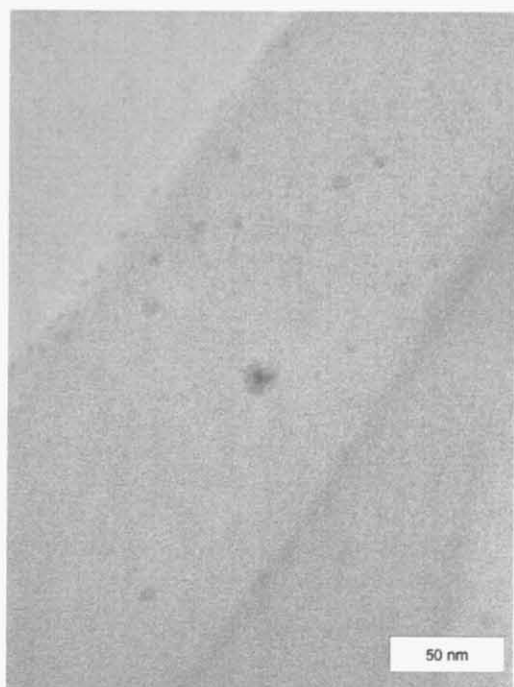


Fig. 3.22 Photograph of nanoparticles  
With microbubbles (22.1  $\mu\text{m}$ , 0.13  $\text{cm}^3/\text{L}$ )  
irradiation time 40 min

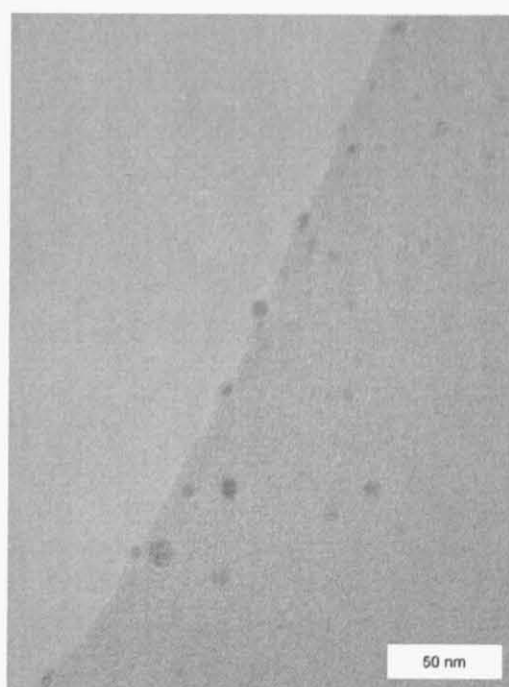


Fig. 3.23 Photograph of nanoparticles  
With microbubbles (22.1  $\mu\text{m}$ , 0.13  $\text{cm}^3/\text{L}$ )  
irradiation time 40 min

最後に添加微細気泡として気泡メディアン径  $33.4\ \mu\text{m}$ 、気泡添加量  $0.46\ \text{cm}^3/\text{L}$  の条件で40分超音波照射した溶液のUVスペクトル吸収を Fig. 3.24 に、TEM 写真を Fig. 3.25、Fig. 3.26 に示す。

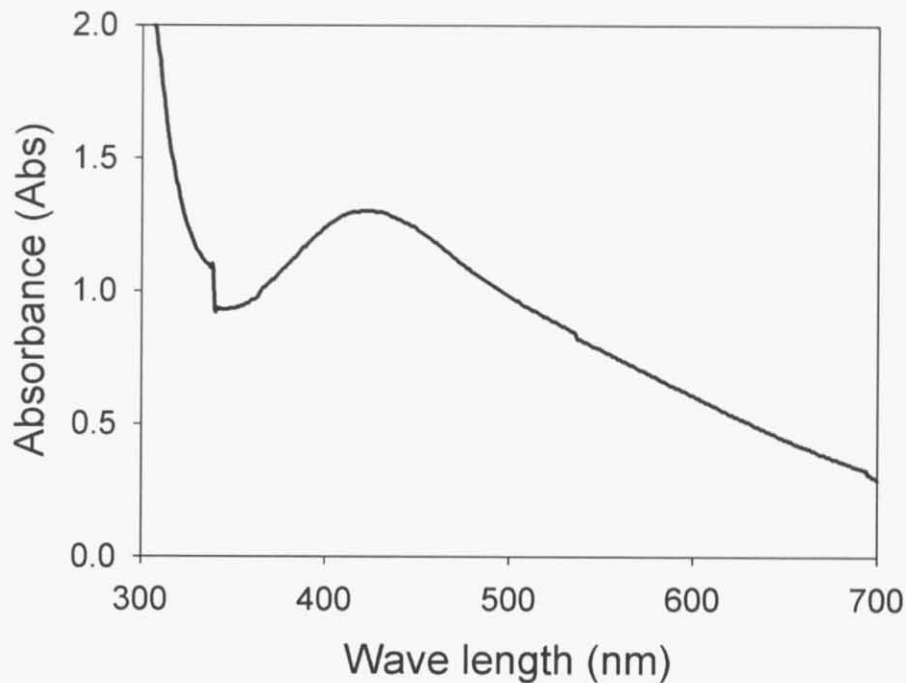


Fig. 3.24 Absorption spectrum of the solution after 40 min ultrasonic irradiation with microbubbles  
(median bubble diameter  $33.4\ \mu\text{m}$ , microbubbles volume  $0.46\ \text{cm}^3/\text{L}$ )

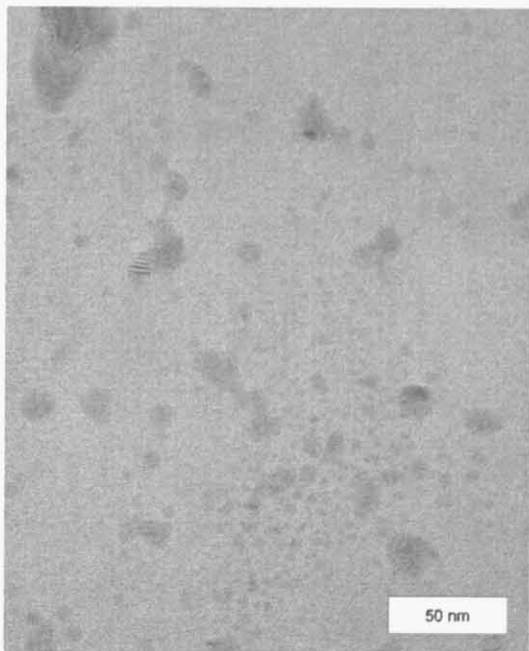


Fig. 3.25 Photograph of nanoparticles  
With microbubbles ( $33.4\ \mu\text{m}$ ,  $0.46\ \text{cm}^3/\text{L}$ )  
irradiation time 40 min

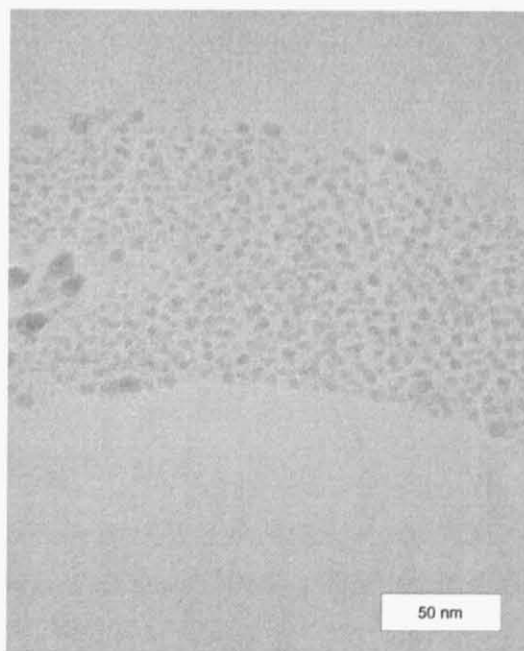


Fig. 3.26 Photograph of nanoparticles  
With microbubbles ( $33.4\ \mu\text{m}$ ,  $0.46\ \text{cm}^3/\text{L}$ )  
irradiation time 40 min

Fig. 3. 24 から UV スペクトルのピークは Fig. 2.21 と同じで 425 nm であるが、Fig. 3.25、Fig. 3.26 の写真からは異なる大きさのナノ粒子が確認された。微細な粒子は他の条件と同じ程度のシングルサイズの粒子であるが、大きく成長したものも確認された。UV スペクトルのピークが同じなのは測定装置の分解能が 5 nm によるためと、数として大きな粒子は少ないために UV スペクトルに反映されなかった可能性が考えられる。

### 3.6.9.2 微細気泡添加量による生成ナノ粒子への影響

微細気泡の添加量が増加すると反応場が増加すると考えられる。しかし、反応場が増加すれば、生成ナノ粒子が成長しやすくなる可能性が考えられる。そこで、ほぼ同じ気泡メディアン径を添加し、量を変化させた場合の違いを検討した。Fig. 3.27 に添加気泡メディアン径 26.0  $\mu\text{m}$ 、添加気泡量 0.18  $\text{cm}^3/\text{L}$  の条件で超音波照射 40 分行ったものと、添加気泡メディアン径 28.3  $\mu\text{m}$ 、添加気泡量 0.74  $\text{cm}^3/\text{L}$  の条件で超音波照射 40 分行った溶液の UV スペクトル吸収を示す。また、それぞれの TEM 観察結果を Fig. 3.28、Fig. 3.29、Fig. 3.30、Fig. 3.31 に示す。

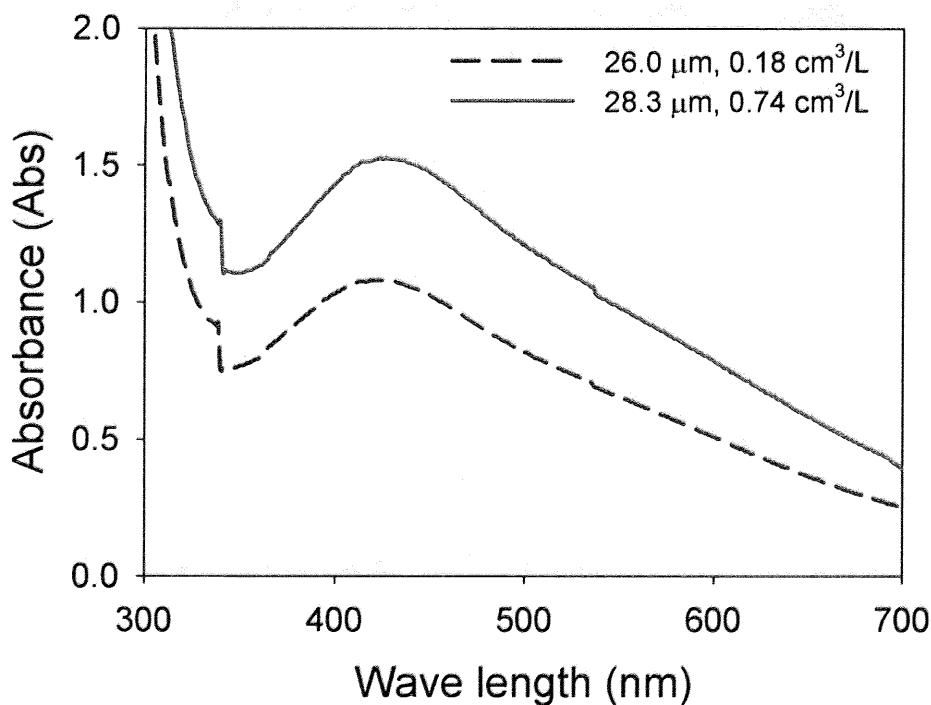


Fig. 3.27 Absorption spectra of the solution after 40 min ultrasonic irradiation with microbubbles (median bubble diameter 26.0  $\mu\text{m}$ , microbubbles volume 0.18  $\text{cm}^3/\text{L}$  and median bubble diameter 28.3  $\mu\text{m}$ , microbubbles volume 0.74  $\text{cm}^3/\text{L}$ )

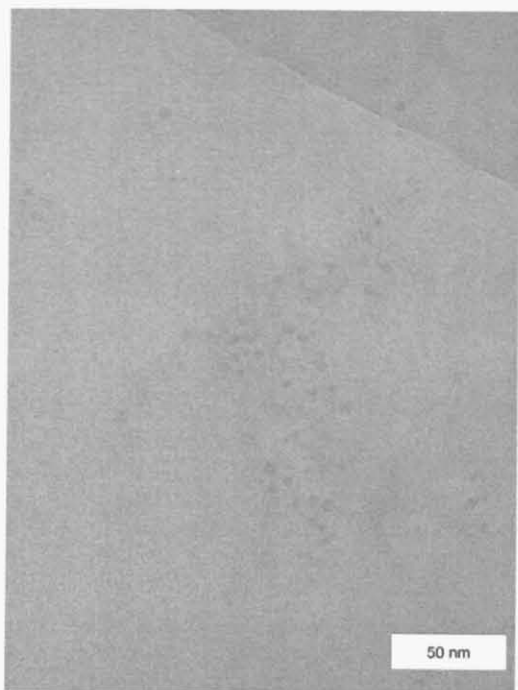


Fig. 3.28 Photograph of nanoparticles  
With microbubbles (26.0  $\mu\text{m}$ , 0.18  $\text{cm}^3/\text{L}$ )  
irradiation time 40 min

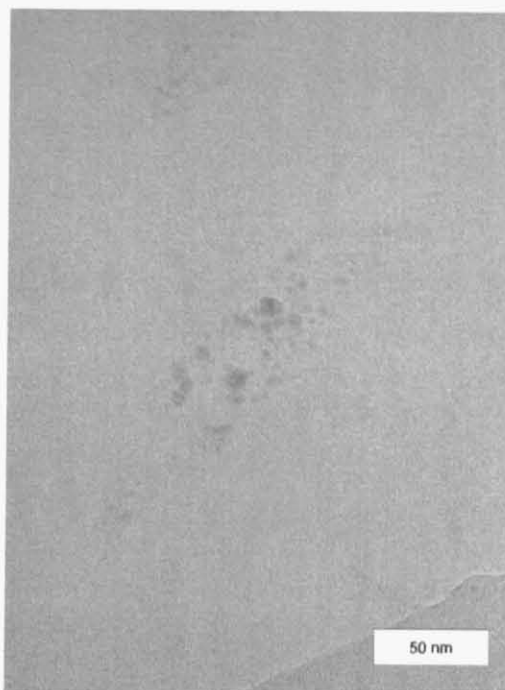


Fig. 3.29 Photograph of nanoparticles  
With microbubbles (26.0  $\mu\text{m}$ , 0.18  $\text{cm}^3/\text{L}$ )  
irradiation time 40 min

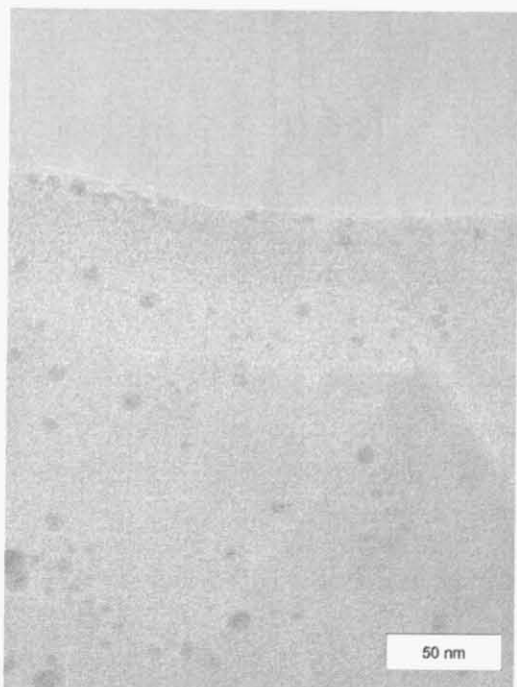


Fig. 3.30 Photograph of nanoparticles  
With microbubbles (28.3  $\mu\text{m}$ , 0.74  $\text{cm}^3/\text{L}$ )  
irradiation time 40 min

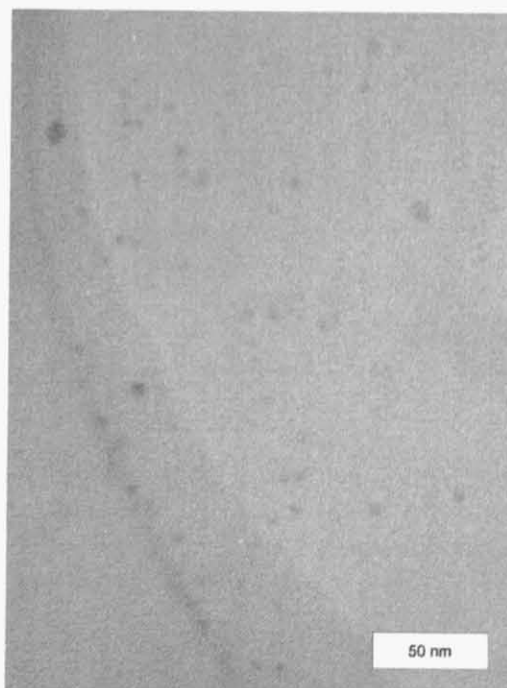


Fig. 3.31 Photograph of nanoparticles  
With microbubbles (28.3  $\mu\text{m}$ , 0.74  $\text{cm}^3/\text{L}$ )  
irradiation time 40 min

Fig. 3.28、Fig. 3.29、Fig. 3.30、Fig. 3.31 から、ほぼ同様のナノ粒子が生成することが確認された。添加気泡量の増加は生成するナノ粒子の成長に寄与するものでなく、反応場の増加による生成速度に寄与することが示唆された。

### 3.6.10 元素分析

生成したナノ粒子が銀ナノ粒子であることを確認するためにエネルギー分散型・波長分散型 X 線分析装置（オックスフォード Link-ISIS）による元素分析を行った。結果を Fig. 3.32 に示す。

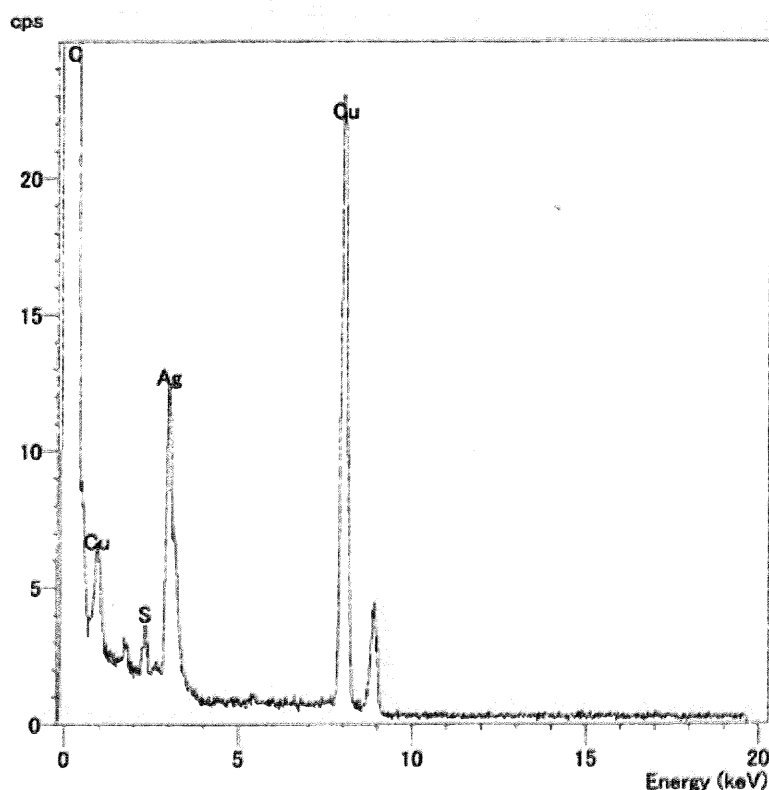


Fig. 3.32 Spectrum of nanoparticles by EDX

元素分析の結果、生成ナノ粒子が銀ナノ粒子であることが確認された。ドデシル硫酸ナトリウムを添加しているので、ナノ粒子表面に吸着していることが推測されたが、硫黄分はほとんどなく、生成したナノ粒子が銀であることが確認された。

## 3.7 結言

UV スペクトル吸収から微細気泡添加によってキャビテーション還元反応は加速されていることが明らかとなった。このことからキャビテーション気泡と同様に添加微細気泡は働くことが示された。また、気泡量が増加すれば、より反応速度が向上すること

が示めされ、気泡量の増加は生成ナノ粒子の粒径にほとんど寄与しなかった。いくつかの条件では大きなナノ粒子が生成していることが TEM 観察によって確認されたため、ナノ粒子の粒径は気泡径が影響しているものと推測される。

## 参考文献

- [1] Dmitre N. Rassokhin, Lenar T. Vugaenko, and George Kovalev, The sonolysis of methanol in diluted aqueous solutions: product yields, *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 45, No. 2, pp. 251-255, 1995
- [2] Gertraud Mark, Armin Tauber, Rudiger Laupert, Heinz-Peter Schuchmann, Dorothea Schulz, Andreas Mues, and Clemens 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, pp. 41-52, 1998
- [3] Alain Roucoux, Jurgen Schulz, and Henri Patin, Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?, *Chem. Rev.*, Vol. 102, pp. 3757-3778, 2002
- [4] 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, pp. S249-S251, 1996
- [5] Rachel A. Caruso, Muthupandian Ashokkumar, and Franz Grieser, Sonochemical formation of colloidal platinum, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 169, pp. 219–225, 2000
- [6] Yoshiteru Mizukoshi, Eiji Takagi, Hiroshi Okuno, Ryuichiro Oshima, Yasuaki Maeda, and Yoshio Nagata, Preparation of platinum nanoparticles by sonochemical reduction of the Pt(IV) ions: role of surfactants, *Ultrasonics Sonochemistry* Vol. 8, pp. 1-6, 2001
- [7] Kenji Okitsu, Akihiko Yue, Shuji Tanabe, Hiroshige Matsumoto, Yoshihiro Yobiko, and Youngeok Yoo, Sonolytic Control of Rate of Gold (III) Reduction and Size of Formed Gold Nanoparticles: Relation between Reduction Rates and Sizes of Formed Nanoparticles, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 75, pp. 2289–2296, 2002
- [8] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed, Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 103, pp. 8410-8426, 1999
- [9] Robert A. Floyd, Julia J. Watson, and Peter K. Wong, Sensitive assay of hydroxyl free radical formation utilizing high pressure liquid chromatography with electrochemical detection of phenol and salicylate hydroxylation products, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, Vol. 10, pp. 221-235, 1984
- [10] Shinobu Koda, Takahide Kimura, Takashi Kondo, Hideto Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 10, pp. 149–156, 2003
- [11] Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, and M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, *Microchemical Journal* Vol. 80, pp. 159– 164, 2005

## 第4章 結論

### 4.1 本研究の成果

本研究では高分子多孔質膜による微細気泡生成法を開発し、生成した微細気泡とキャビテーション反応を組み合わせた。その結果、高分子多孔質膜による微細気泡生成では20-60  $\mu\text{m}$  程度の微細気泡が生成し、微細気泡生成法として有効であることを示した。

生成した微細気泡をキャビテーション反応系と組み合わせることは新規なアイデアであり、現象の理解はまだこれからである。この新しい組み合わせによって、これから微細気泡に関する研究が進展するための第一歩を本研究によって切り開いたのではないかと考えられる。微細気泡によるキャビテーション反応への応用は、その加速効果を利用して効率のよいナノ粒子生成法として発展すればナノ粒子の利用が進展する社会に対して大きな貢献ができたものと考えられる。

### 4.2 検討課題

第2章で高分子多孔質膜による微細気泡の生成では、高分子多孔質膜での微細気泡生成研究例がなく、ガラス膜での研究例を参考に研究を行った。実験を通じ、ガラス膜での微細気泡生成と大きく異なる部分があり、現象を解明しきれたとは言えない。特に膜の細孔径がほとんど影響を及ぼさない原因に関しては、もっと多くの実験が必要である。もっと広範囲の微細気泡を生成するためには、膜だけでなく、装置全体のデザインも変更する必要があると考えられる。

第3章の微細気泡添加によるキャビテーション還元ではUVスペクトル吸収の変化は確認できたが、半定量的な議論にとどまっており、還元速度の定量的なデータが必要と考えられる。SDSはキャビテーション反応によって分解していると考えられるが、この分解率に関しても定量的な把握が必要である。微細気泡のパラメータをもっと制御することができれば、気泡径や気泡分布による還元速度、生成ナノ粒子への影響を検討することができる。そのためにもっと単分散な微細気泡が必要であり、気泡径もより多くの範囲が必要となる。

### 4.3 今後の展望

微細気泡添加によるキャビテーション還元反応では銀を対象に研究を行った。超音波のみでのキャビテーション還元反応では金属種によって還元速度が大きく異なっており、他の金属種に関しても同様の研究を行うことで選択的な回収が行える可能性がある。

また、生成するナノ粒子を分散させないで、もっと大きな粒子に成長させ、凝集しやすくさせれば、処理法としても適用可能性がある。

本研究では還元反応に焦点を絞ったが、キャビテーション反応は還元と酸化の両方の効果がある。酸化雰囲気を強める反応系にすることで、さらなる応用が広がるものと考えられる。

## 謝辞

本研究室の柳沢幸雄教授には R 会、L 会、P 会、ディスカッションを通じ、様々な指摘を頂きました。研究を進める上での態度からデータの解釈の仕方まで多くの助言を頂きました。深く感謝いたします。

産業技術総合研究所の山崎章弘主任研究員には、R 会、L 会、P 会、ディスカッションを通じて様々な助言を頂いただけでなく、研究を進める上でのサポートを全面的にしてくださいました。本当に多くのことを学ばせていただきました。深く感謝いたします。

本研究室の熊谷一清助手には R 会、L 会を通じ、多くの助言をいただきました。研究だけでなく、社会での常識、考え方などこれから必要となるものを教えていただきました。深く感謝いたします。

産業技術総合研究所の清野文雄主任研究員には、実験場所を提供していただいただけでなく、実験時間まで多くの配慮をいただきました。深く感謝いたします。

産業技術総合研究所の多島秀男さんには実験における基礎から教えていただきました。実験以外にも本当に多くのことを教えていただきました。深く感謝いたします。

島津製作所にはガラスビーズの散乱強度データの御提供をいただきました。深く感謝します。

東京大学物性研究所の御協力を頂きました。深く感謝します。

東京大学物性研究所の市原様には電子顕微鏡観察で大変お世話になりました。深く感謝いたします。

最後になりましたが、本研究室の皆様には研究に関する助言だけでなく、研究生活全般において多くの励ましを頂きました。深く感謝いたします。

2007 年 2 月 1 日 竹田 智

## **Appendix A**

### 第 12 回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム

「高分子多孔膜による微細気泡発生とキャビテーションによる金属還元への応用」

竹田 智、多島 秀雄、山崎 章弘、清野 文雄、熊谷 一清、柳沢 幸雄

# 高分子多孔膜による微細気泡発生とキャビテーションによる 金属還元への応用

## Generation of microbubbles with polymeric porous membranes and its application to reduction of metal ions by cavitation

a)竹田 智、b)多島 秀男、b)山崎 章弘、b)清野 文雄

a)熊谷 一清、a)柳沢 幸雄

a)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

b)産業技術総合研究所

a)Satoshi Takeda, b)Hideo Tajima, b)Akihiro Yamasaki, b)Fumio Kiyono

a)Kazukiyo Kumagai, a)Yukio Yanagisawa

a)Institute of Environmental Studies, Graduate School of Frontier Sciences, The University of  
Tokyo

b)National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

### Abstract

A new method of continuous microbubbles generation with polymeric porous membranes based on the bubble point method was developed. In this method, gas phase and water phase are in contact with the different sides of a porous membrane, and the gas phase pressure was increased while that of the water phase was constant at atmospheric pressure. When the gas phase pressure exceeded the bubble-point pressure, the gas phase penetrated through the membrane into the water phase in the form of bubbles. It was found that microbubbles of which the diameter (represented by the median value) was 16.3  $\mu\text{m}$  were formed when a commercially available cellulose nitrate membrane with the diameter of 0.025  $\mu\text{m}$  was used. Microbubbles with larger diameter were generated when the membranes with larger pore diameter were used: the bubble diameter was 43.5  $\mu\text{m}$  when formed with a membrane of the diameter of 0.2  $\mu\text{m}$ . The bubble diameter was decreased when the pressure in the gas phase was increased. The microbubbles formed with the present method were introduced to the silver nitrate solution, and ultrasonic was irradiated. As a result, the reduction rate of the silver ion was accelerated by the existence of the microbubbles compared with the case without microbubbles.

### 1. 緒言

微細気泡（マイクロバブル）は数十 $\mu\text{m}$ 以下の径を持つ気泡のことを指し、その特異な性質を利用して環境浄化プロセス等幅広い分野への応用が考えられている。

マイクロバブル生成法としてはこれまでA)ノズル法 B)攪拌法 C)溶解法などが提案されている。近年、連続的なマイクロバブルの簡便な発生手法として多孔質ガラス膜を用いる方法が考案されている<sup>3)</sup>。ガラス膜の場合、発生する気泡径は細孔径の十倍程度の単分散な気泡が発生することが知られている<sup>3)</sup>。しかし、実用化の観点からはガラス膜は強度に乏しく、ハンドリングが困難であり高コストなどの問題点がある。一方、高分子多孔膜はガラス膜に比べてハンドリングや形成が容易であり、より広い範囲の細孔径のものをを用いることが可能である<sup>4)</sup>。プロセスの実用化を考えた場合、高分子多孔膜を用いる方法がより適切であると考えられる。

多孔膜を用いた微細気泡発生法はバブルポイント法を原理 (Fig.1参照) としている。

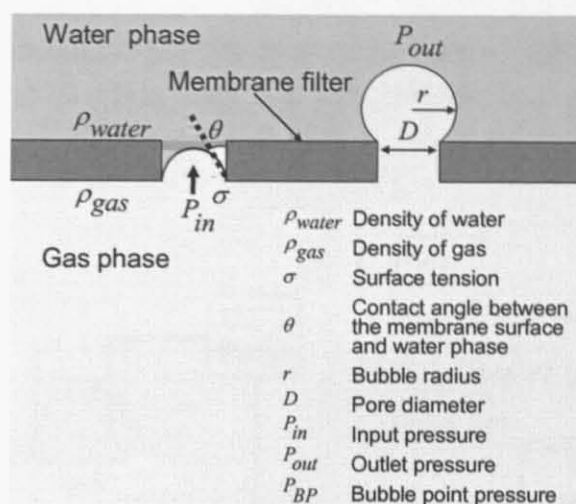


Fig. 1 Bubble formation at the interface of liquid-gas in the pore of membrane

膜の片側に気相をもう片側に液相を接触させた状態で、気相側の圧力を上昇させると、いわゆるバブルポイント圧を超えた条件でガスが膜を通して液相中に透過する。ガスは膜の細孔を通じて微細な気泡として液中に透過する。したがって、微細気泡の気泡径は膜の細孔径に大きく依存することになる。また気泡径は、膜の材質や、気相側と液相側の圧力差、液相の攪拌や流れなどの流体力学的な条件などにも依存するものと考えられる。そこで本研究では、様々な高分子多孔膜を用いて微細気泡発生実験を行い、上述のような様々な気泡発生条件が発生気泡径分布に及ぼす影響を実験的に明らかにし、その結果に基づいて高分子多孔膜による微細気泡生成プロセスの実用可能性を検討することを目的とする。さらに、発生した微細気泡を超音波照射によるキャビテーション反応系に適用し、金属ナノ粒子生成に及ぼす微細気泡添加効果についても検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 微細気泡生成実験

微細気泡生成装置の概要をFig.2に示す。ステンレスセル中に直径47 mm の高分子平膜を設置し、膜下方の気体導入側と膜上方部の液体導入側はO-ringと金属メッシュプレートで完全に遮断されている。膜下部は、高圧ポンベに接続されており、圧力をコントロールしながらガスが供給可能である。膜上部の液相は流通系であり、タンクからポンプによって一定流量で液が供給され、同時に同流量で排出することでセル中の液量が一定に保たれる。セル中の液送り込みおよび取り出しラインは先端がL字状となっており、両者の出入り口を5 mm間隔、膜面から高さ10 mmで向かい合わせに設置することで、膜のごく近傍で発生する気泡を液相の流れと共にサンプリングできる構造になっている。サンプリングした気泡はレーザー回折式粒度分布測定装置（SALD 2100 島津製作所）によって気泡計分布を測定した。

使用した高分子膜は細孔径0.025  $\mu\text{m}$ の硝酸セルロース膜（NC0.025）、細孔径0.05

The diagram illustrates a membrane filtration system. A gas cylinder is connected to a pressure gauge and a pump. The gas is then fed into a chamber containing a membrane filter. Water is also fed into this chamber from a tank. The gas forms bubbles that pass through the membrane filter. The bubbles are then collected in a tank and analyzed by a Laser Diffraction Particle Size Analyzer. The system includes two pumps and two pressure gauges to control the flow and pressure of the gas and water.

Figure 3 に様々な膜を用いて発生させた気泡の気泡径の個数分布を示した。実験条件は液流量 300 ml/min、透過圧力 1800 kPa (NC0.025)、1200 kPa (PC0.05)、450 kPa (PC0.2) とした。いずれの膜を用いた場合も、ほぼ単分散の 100  $\mu\text{m}$  以下の範囲にピーク径を持つ微細気泡が得られており、気泡径分布は対数正規分布に近い形状となった。細孔径が大きいほど分布の幅が広がり、またピークを与える気泡径が大きくなった。

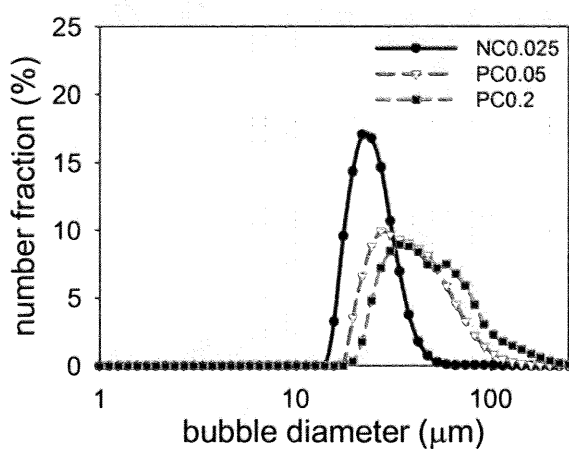


Figure 3 Size distributions of microbubbles generated with various membranes

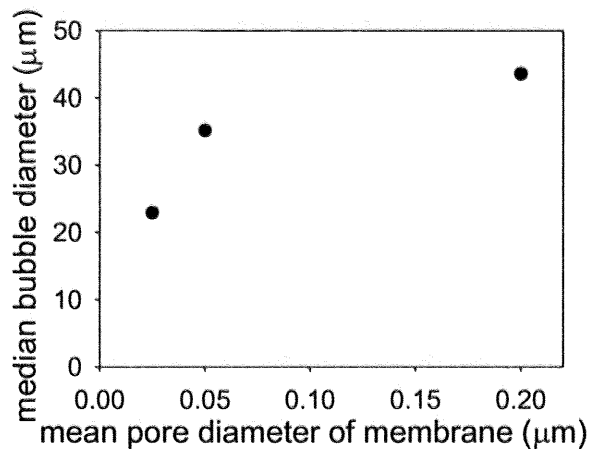


Fig.4 Relationship between the mean pore diameter and the median bubble diameter

Figure 4 は生成気泡のメディアン径を膜の細孔径に対してプロットしたものである。気泡メディアン径は膜の細孔径と共に増大するが、細孔径 0.05  $\mu\text{m}$  の場合と細孔径 0.2  $\mu\text{m}$  の場合では大差なく、ガラス膜の場合<sup>3)</sup> (膜の細孔径と生成気泡径に一次の関係)とは異なる傾向が見られた。

### 3.1.2 生成気泡に対する透過圧力の影響

次に透過圧力差の影響について検討した。それぞれの膜について、1800-2000 kPa (NC0.025)、1200-1300 kPa (PC0.05)、450-550 kPa (PC0.2) の範囲で気相側と液相側の圧力差を変化させた。なお、液相側は常に大気圧とした。また、液流量は 300 mL/min で固定した。結果を圧力差に対するメディアン径の関係として Fig. 5 に示した。同一の膜であれば、圧力が高いほど、気泡メディアン径が小さくなる傾向が見られた。これは圧力差が大きいほどガスの透過速度が大きくなるためであると考えられる。

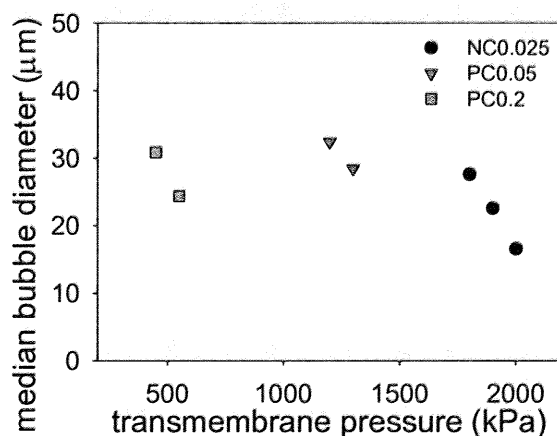


Fig. 5 Relationship between the transmembrane pressure and the median diameter of the bubbles

### 3.1.3 生成気泡に対する液流速の影響

発生した気泡は液相の流れによって取り出されるため、液相の流速が微細気泡の気泡径に影響することが考えられる。そのため、高分子膜を最も細孔径の小さい  $0.025\ \mu\text{m}$  の硝酸セルロース膜に固定し、気泡径分布に対する液相流速の影響について検討を行った。ガス相と液相の圧力差は  $1900\ \text{kPa}$  とし、液相流速は  $100\text{--}480\ \text{mL/min}$  の範囲で変化させた。Fig. 6 に得られた気泡の気泡径分布（個数基準）、Fig. 7 にメディアン径を示す。気泡径分布は液相流速にほぼ依存しない結果となった。

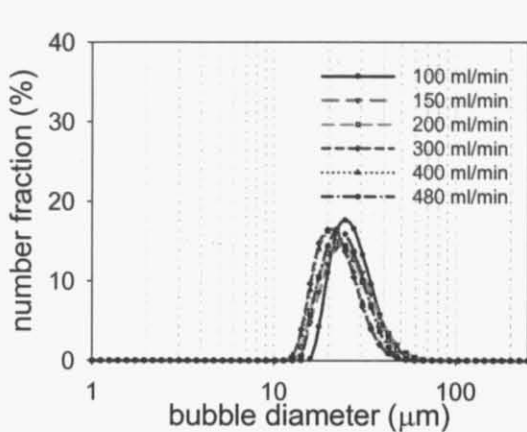


Fig. 6 Bubble diameter distribution  
(NC0.025, 1900 kPa)

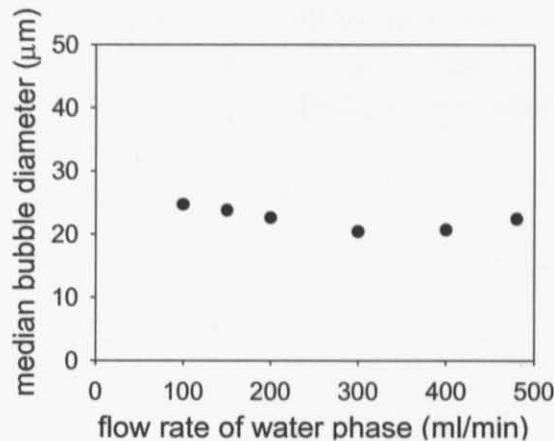


Fig. 7 Median Bubble diameter  
(NC0.025, 1900 kPa)

### 3.2 微細気泡添加によるキャビテーション実験

以上の微細気泡発生実験の結果から、高分子多孔膜を用いることで単分散の微細気泡を発生させることができることが示された。次に発生微細気泡を金属還元によるナノ粒子生成に適用することを試みた。実験には高分子膜としてPC0.05を使用し、ガスは $\text{N}_2$ （透過圧力 $880\ \text{kPa}$ ）を用いた。この条件で生成した微細気泡を含む溶液に超音波（周波数 $170\ \text{kHz}$ 、出力 $600\ \text{W}$ ）を42分間（反応容積  $50\ \text{ml}$  当たり）照射した後のUVスペクトルおよび照射後の溶液の写真をFig. 8に、微細気泡を加えない場合の結果と共に示した。微細気泡を加えない反応溶液では超音波照射後も溶液は無色透明であり、UV吸収も観察されなかったのに対し、微細気泡を添加した反応溶液は超音波照射により無色から黄色に変化し、UVで $422\ \text{nm}$ にピークが確認できた。後者の変化は還元反応による銀ナノ粒子の生成によるものと考えられ、微細気泡添加による還元速度の加速効果の可能性が示唆された。



Fig. 8 Absorption spectrum of solution without bubbles and an image of the solution after ultrasonic irradiation. (Left: without microbubbles, Right: with microbubbles.)

超音波照射キャビテーションにより発生した気泡と水の界面にラジカルが生成し、このラジカルが金属還元反応、ひいては粒子生成反応を支配するものと考えられる(Fig. 9)。微細気泡も超音波照射によって圧縮・膨張運動を起こし、その結果ラジカルが発生するものと考えられる。したがって、微細気泡添加によりラジカル量が増加し、粒子生成速度が向上するものと考えられる。一方、微細気泡は負に帯電しているため反応中の気泡の合一を妨げ、均一な反応場が形成される。その結果、単分散のナノ粒子が生成することが期待される。また、微細気泡径が小さい場合には、気泡内部の圧力が高くなり、また気液界面積も大きくなるためガス溶解が促進され、ラジカル生成量が減少するものと考えられる。その結果、気液界面での核生成・成長速度が減少し、生成ナノ粒子径は小さくなるものと考えられる。生成金属粒子径と添加微細気泡径の関係については現在確認中である。

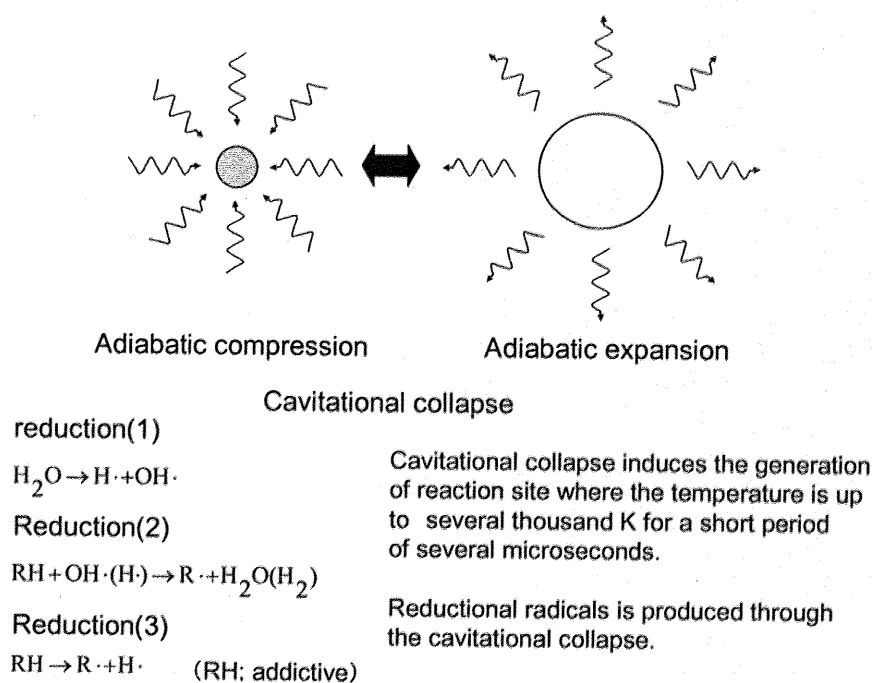


Fig.9 Mechanism of the radical formation by the cavitation.

#### 4. 結言

0.025~0.2  $\mu\text{m}$  の細孔径を持つ高分子多孔膜を用いることで数 10  $\mu\text{m}$  程度の単分散微細気泡生成が可能であった。発生する微細気泡径は膜の細孔径が小さいほど、また気液相間の圧力差が大きいほど小さくなった。また、微細気泡添加によってキャビテーション法金属還元速度の加速効果が確認できた。さらに微細気泡の気泡径、気泡密度と金属ナノ粒子の還元反応による生成速度、粒子径分布の関係を実験的に検証することが必要である。

#### 参考文献

- 1) K. Okitsu et. al, Ultrasonics Sonochemistry, **3**, S249-S251 (1996)
- 2) S. Koda et. al., Ultrasonics Sonochemistry, **10**, 149-156 (2003)
- 3) M. Kukizaki and M. Goto, J. Membr. Sci., **281**, 386-396 (2006)
- 4) 膜技術 第2版, M. Mulder, アイシーピー(1997)

## Appendix B

化学工学会第 72 年会 講演要旨

「キャビテーションによる金属還元反応に及ぼす微細気泡の添加効果」

竹田 智、多島 秀雄、山崎 章弘、清野 文雄、熊谷 一清、柳沢 幸雄

# キャビテーションによる金属還元反応に及ぼす微細気泡の添加効果

(東大院) ○ (学) 竹田 智・(産総研) (正) 多島 秀男・(正) 山崎章弘\*・  
(正) 清野 文雄・(東大院) 熊谷 一清・(正) 柳沢 幸雄

## 1. 緒言

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<sup>1)</sup>である。本研究ではキャビテーションによる還元反応系に微細気泡を添加することで、金属還元反応への微細気泡添加効果を検証した。

## 2. 実験方法

実験装置を Fig. 1 に示す。高分子多孔質膜にガス透過させ、溶液中に微細気泡を生成した。膜として硝酸セルロース膜 (細孔径 0.025  $\mu\text{m}$ : NC0.025)、ポリカーボネート膜 (細孔径 0.05  $\mu\text{m}$ : PC0.05)、ポリカーボネート膜 (細孔径 0.2  $\mu\text{m}$ : PC0.2) の3種類を用いた。透過圧力はそれぞれ 1800 kPa (NC0.025)、1200 kPa (PC0.05)、450 kPa (PC0.2) であり、ガスは Ar、水溶液は硝酸銀 1 mM、ドデシル硫酸ナトリウム 8 mM を用いた。生成した微細気泡を含む溶液をポンプによって 300 ml/min で循環させた。

添加した微細気泡の気泡径分布を Fig. 2 に示す。気泡メディアン径はそれぞれ 23  $\mu\text{m}$  (NC0.025) 35  $\mu\text{m}$  (PC0.05)、44  $\mu\text{m}$  (PC0.2) であった。

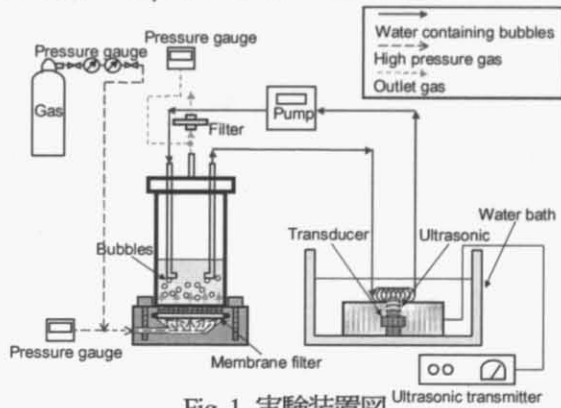


Fig. 1 実験装置図

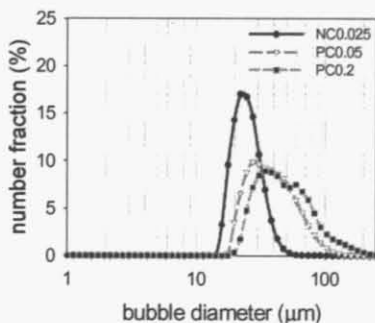


Fig. 2 添加微細気泡径分布 (個数基準)

## 3. 結果と考察

微細気泡未添加と 35  $\mu\text{m}$  の気泡を添加した場合の反応溶液の UV スペクトルを Fig. 3 に示す。微細気泡未添加ではスペクトルの変化は確認できなかったが、微細気泡添加では 400 nm 前後にナノ粒子生成由来と考えられるブロードなピークが確認された。これにより微細気泡添加による還元加速効果が確認できた。

添加された気泡は超音波照射により断熱圧縮すると考えられる。これにより微細気泡は高温高压の反応場となり、還元反応が進行する。微細気泡添加により反応場が増加し、還元反応が加速されと考えられる。

生成銀ナノ粒子の TEM 写真を Fig. 4 に示す。添加微細気泡メディアン径が 23  $\mu\text{m}$ 、35  $\mu\text{m}$  の順に、生成ナノ粒子の平均径はそれぞれ 7.9 nm、18.0 nm であった。添加気泡が大きいほど、生成粒子径が大きくなった。

微細気泡の径が小さいほど、比表面積が大きいいため溶液中に気泡中の気体が溶解しやすくなる。気体が溶解すると断熱圧縮効果が減少し、反応速度が低下する。その結果、生成粒子径が小さくなると考えられる。

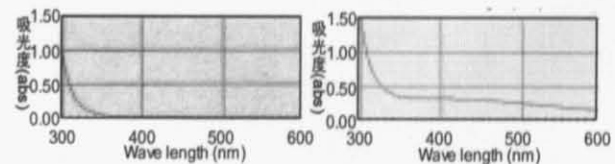


Fig. 3 UV スペクトル (超音波照射時間 2h)  
(左: 微細気泡未添加、右: 35  $\mu\text{m}$  気泡添加)

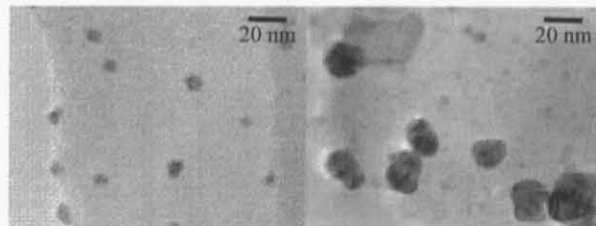


Fig. 4 TEM 写真 (超音波照射時間 2h)  
(添加気泡メディアン径 左: 23  $\mu\text{m}$ 、右: 35  $\mu\text{m}$ )

## 4. 結言

微細気泡添加による還元反応加速効果が確認された。また、生成ナノ粒子径制御の可能性も示唆された。

## 参考文献

1) A. Gedanken, Ultrason. Sonochem., 11, 47-55 (2004)

\*Tel & Fax 029-861-8727, E-Mail aki-yamasaki@aist.go.jp