

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 6日現在

機関番号：24201 研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010~2012

課題番号：22510114

研究課題名(和文) ナノ界面を制御した電極を用いたナノバブルの作製とナノバブルの界面構造の解明

研究課題名(英文) Fabrication of nano-scale morphology of surface controlled electrodes and analysis of gas-liquid interface of nanobubbles.

研究代表者

菊地憲次 (KIKUCHI KENJI)

滋賀県立大学・工学部・教授

研究者番号：10074080

研究成果の概要(和文)：水の電気分解で水素ナノバブルと酸素ナノバブル得るときに、電極界面のナノ構造を制御してそれぞれのナノバブルの粒径制御に成功した。また、ナノバブルの界面構造を実験的に明らかにする手がかりを得た。ホウ素をドーブしたダイヤモンド電極を用いて作製したオゾンナノバブルの存在状態を初めて明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Particle-size control of hydrogen and oxygen nanobubbles with water electrolysis was succeeded with the clearly controlled nano-scale morphology of electrode surface. We obtained experimentally the hints to clarify the structure of the gas-liquid interface of nanobubbles. Existence state of ozone-nanobubbles obtained by water electrolysis with boron-doped diamond electrode was originally clarified.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ表面・界面、ナノバブル

1. 研究開始当初の背景

(1) [解明されていないナノバブルの科学]：ナノバブルの応用は医療、工業や水産業で進んでいるが、ナノバブルの科学はほとんど明らかにされていない。我々や Kim の研究によって水溶液中に浮遊しているナノバブルの特性を明らかにしてきた [1-3]。ナノバブルの安定性がイオン強度に依存しないなどの現象 [4-6] はコロイド界面科学の理論的基礎である DLVO 理論からの大きくはずれている。また、ナノバブル内部の大きな圧力のため、直径 10nm のナノバブルの寿命は数ミ

リ秒と予測されるが、実際には 2 時間以上である [5]。気泡やナノバブルの合はイオン強度が高いと妨害され [4-8]、DLVO 理論とは異なっている。この現象の理論的な解析が試みられているが合理的な結果が得られていない。

(2) [ナノバブルの粒径制御]：ナノバブルの研究や利用には、粒径分布の狭いナノバブルの作製が重要である。シラスポーラスガラス膜のナノサイズ孔から高压で気体を水中に押し出すと単分散でかつ粒径を制御されたナノバブルを生成できる [9]。しかし、ナノバ

ブルの内部圧以上の圧力を加える必要があり危険である。この解決法として、制御したナノ界面構造を有する電極での水電解によるナノバブルの製法が考えられるが、これに関する報告はない。

(3) [ナノバブルのナノ界面構造と特性]: ナノバブルの有効な利用には、ナノバブルのナノ界面構造や特性を十分に解析することが重要である。

- 1) K. Kikuchi, et al., J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 1301
- 2) K. Kikuchi, et al., J. Electroanal. Chem. 560(2001) 22
- 3) J. Kim, et al., J. Colloid and Interface Science, 233(2000)285
- 4) K. Kikuchi, et al., Electrochimica Acta, 52, 940-913(2006)
- 5) K. Kikuchi, et al., Journal of Colloid and Interface Science, 298, 914-919(2006)
- 6) Y. Tanaka, K. Kikuchi, et al., Electrochimica Acta, 50, 5229-5236(2005).
- 7) Y. Tanaka, K. Kikuchi, et al., Electrochimica Acta, 50, 5229-5236 (2005)
- 8) Vincent S. J. Craig, et al., J. Phys. Chem., C, 111,(2007) 1015
- 9) M. Kukizaki, T. Nakashima, Membr, 29 (2004) 301.

2. 研究の目的

ナノバブルの挙動は、コロイド界面科学の理論によっては説明できず、この挙動の解明には界面科学の新しい分野を構築することが必要である。このためには、ナノバブルのナノ界面構造の解明が重要である。さらに、ナノバブルの挙動の解析を容易にするために、高濃度で粒径分布の狭いナノバブルを水の電気分解によって効率よく生成するための電極の作製が重要である。本研究の主な目的は次の2点である。

(1) [ナノ界面構造を制御した電極の作製]: 新たに作製するナノ界面構造を制御した電極で水電解を行い、高濃度で粒径分布の狭いナノバブルを得る方法を確立する。

(2) [ナノバブルの界面構造の解明]: 固体表面上のバブルの挙動やナノバブルの異常な安定性や特異な化学反応性からナノバブルのナノ界面構造と特性を明らかにして、界面科学の新しい分野を構築すること、およびこれらの知見から工業、食品や医療機器の洗浄や殺菌などへの応用の理論と可能性を明らかにする。

3. 研究の方法

高濃度で粒径分布の狭い水素ナノバブル、酸素ナノバブルやオゾンナノバブルを得ることができる電極を作製と、ナノバブルのナ

ノ界面構造の解明するために、下記の研究方法を用いる。

(1) [ナノ界面構造を制御した電極の作製]: 電極表面のナノ界面構造を白金や酸化イリジウムなどのナノ粒子を用いて作製し、この界面構造とナノバブル濃度と粒径の関係を明らかにする。このために、下記の実験方法を用いた。

チタン基板に金、ルテニウムまたは銀メッキを行い、メッキ表面に白金ナノ粒子または酸化イリジウムナノ粒子を担持し370°Cで熱処理をする。電極表面構造の解析には、TEM、FE-SEMを用い、界面への白金ナノ粒子の担持量はICPで、酸化イリジウムの担持量は、担持に用いた溶液の量から計算で求めた。

水素ナノバブル、酸素ナノバブルの濃度は、本研究室で開発した方法で行った。ナノバブルの粒径測定は、NANOSIGHTを用いた。また、粒径とナノバブルの見かけの密度との関係を明らかにするため、300mL試料を遠心分離して、酸素ナノバブル濃度の偏りを求める。

(2) [オゾンナノバブルの作製と定量法の開発]: ダイヤモンド電極などを用いて、オゾンナノバブルの作製を行い、オゾンナノバブルの定量方法を開発する。電極には、シリコン基板上に担持したBDD膜および酸化鉛電極を用いる。水電解は、フロー法で行い。オゾン濃度の測定は、溶存オゾン計、ヨード滴定法および可視紫外分光光度計で行う。

(3) [ナノバブルの反応特性]: ナノバブルの酸化還元反応において反応性が不活性である原因を反応速度論的に解明する。

酸素ナノバブルの反応性をCV法により検討する。このときに用いる電極は、白金、金、イリジウム、鉛、BDDを用いる。

4. 研究成果

(1) [ナノ界面構造を制御した電極の作製]

①水素ナノバブルについて

白金の水素過電圧はルテニウムの水素過電圧より小さい。そこで、チタン基板にルテニウムメッキをし、このルテニウムメッキ表面に白金ナノ粒子を担持させた。これにより、白金ナノ粒子上の電流密度が上昇してナノ粒子表面上の溶存水素の過飽和度が高くなり、白金表面から得られるナノバブルの直径は小さくなると推測した。Fig.1 にルテニウ

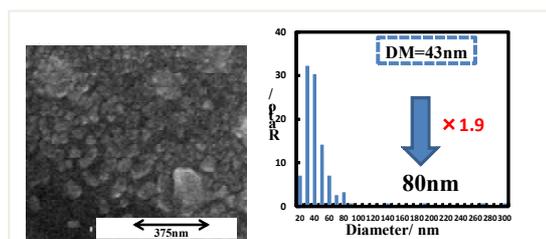


Fig.1. Relation between diameter distribution of Pt-nanoparticle and diameter distribution of hydrogen nanobubble.

ムメッキ上に担持した白金ナノ粒子のFE-SEMの像を示す。また、この白金粒子の平均粒径は43nmであった。このときバッチ法で得られた水素ナノバブルの平均粒径は80nmであった。この条件下では、白金ナノ粒子の平均粒径の1.8から1.9倍の水素ナノバブルが得られた。

同様に金基板や銀基板についても検討した。この結果をTable1にまとめた。金基板上の白金ナノ粒子の平均粒径の約1.2倍、銀基板上の約1.3倍の平均直径のナノバブルが得られた。このことから、白金ナノ粒子上への電解電流の集中で水素ナノバブルの粒径制御ができることを明らかにした。

Table 1. Average diameter of Pt-nanoparticles on electrode surface (D_{Pt}), diameter of nanobubble (D) and ratio of D to D_{Pt} .

	D_{Pt} / nm	D / nm	D/ D_{Pt}
Pt-Au	34-64	44-74	1.2-1.3
Pt-Ag	40-54	57-58	1.1-1.5
Pt-Ru	43-56	80-98	1.8-1.9

また、得られたナノバブルの粒径は、金板、金板および銀板電極から得られるナノバブルの平均直径180-230nmより小さく、粒径を制御できることが分かった。しかし、フロー法で同様の実験を行うと、水素ナノバブルの直径はナノ粒子の粒径にほとんど無関係で、100~160nmであった。このことは、白金ナノ粒子上の電流密度だけで水素ナノバブルの粒径が決定されないことを示している。

②酸素ナノバブルについて

酸化イリジウムは金や白金より酸素発生の過電圧が小さい。そこで、めっきで得られた白金表面に30~70nmの平均粒径の酸化イリジウムナノ粒子コロイド溶液を浸漬法で均一に塗布した。得られた白金に担持した酸化イリジウムの粒径分布は、担持前の粒径分布とほとんど変わらなかった。この電極を用いてフロー法で電解質水溶液を電気分解したときの粒径分布をFig.2に示す。

この電気分解条件では、白金の表面に担持した酸化イリジウムの粒径分布における粒径の約2倍の大きさの粒径分布となった。

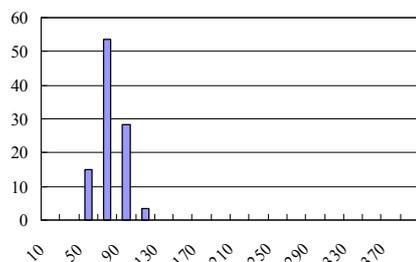


Fig.2. Diameter distribution of oxygen nanobubble in electrolyzed water before centrifuge separation.

Ionic strength: 0.02 M, Current density: 50.0 mA/cm²

つぎに、めっきで得られた金表面に白金イリジウムを担持して得られた電極をもちいてバッチ法で電解質溶液を電気分解した。金基板上に担持した酸化イリジウムの粒径分布は30~90nmで、原料の酸化イリジウムの粒径分布より粒径分布がわずかに広がった。

硝酸ナトリウム水溶液の電解で得られた酸素ナノバブルの平均粒径は、平滑白金電極を用いて同じ電解条件で得られる酸素ナノバブルの平均直径の約半分となった。また、イオン強度が粒径に及ぼす効果はわずかであった。しかし、硫酸ナトリウム水溶液を電気分解して得られる酸素のナノバブルの粒径は電流密度とともに大きく変化した。この様子をFig.3に示す。

酸素ナノバブルの粒径は、平滑白金電極で得られたナノバブルの粒径の半分よりも大きく、イオン強度とともに増加し、一定値に到達する。このことは、酸化イリジウムに硫酸イオンが吸着して酸素ナノバブルが酸化イリジウム電極表面から脱離することを妨害していることを示している。脱離を妨害すると考えられる重要な要素は、酸化イリジウム電極表面の電流密度が期待したほど増加しなかったためと考えられる。したがって、硫酸イオンは酸化イリジウム表面に吸着されて酸素の生成を妨害しているためであることがわかる。

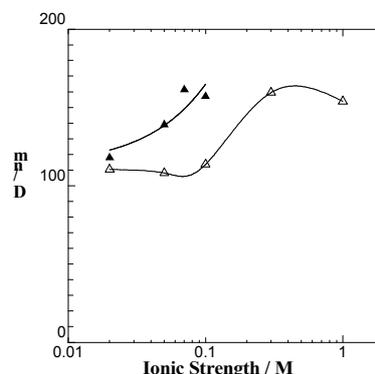


Fig.3. Effect of ionic strength on the diameter of oxygen nanobubble.

Electrolyte: Na₂SO₄, ▲: Pt-plate electrode, △: Ir₂O₃/Au electrode.

陰イオンとして硝酸イオンおよび硫酸イオンと陽イオンとしてナトリウムイオンの組み合わせは、気泡の合一を防ぐと報告されている。気泡の合一を防がない組み合わせとして過塩素酸ナトリウム水溶液がある。過塩素酸ナトリウム水溶液の電気分解から得られる酸素ナノバブルの平均粒径は、平滑白金電極から得られる平均粒径の約半分であったが、イオン強度とともに平均粒径は直線的に増加した。

このように、バッチ法では、イオンの種類によって、イオン強度と粒径の関係が大きく変化した。この変化は、フロー法では見られ

なかった。このことは、ナノバブルが電極表面から脱離するには、電極表面の構造だけではなく、電極表面に吸着しているイオンの影響も強く受けることが分かった。

③ 安定に存在する酸素ナノバブルを含ん

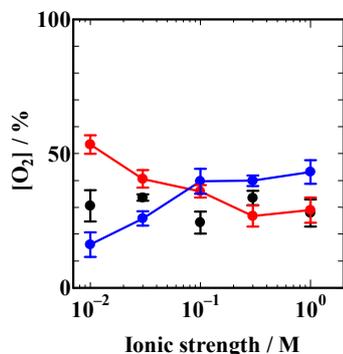


Fig. 4. Separation ratio of oxygen nano-bubbles after centrifuge separation. (pH 12.0 Na₂SO₄)

Red : upper layer, Black : middle layer, Blue : lower layer.

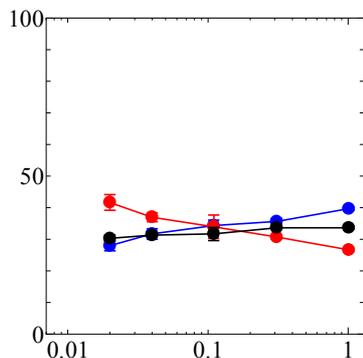


Fig. 5. Separation ratio of oxygen nanobubbles after centrifuge separation. (pH 12.0, Na₂SO₄)

Red : upper layer, Black : middle layer, Blue : lower layer.
Current density: 50.0 mA/cm²

だ溶液の遠心分離の結果を示す。初めに平滑白金電極で得られた結果を Fig. 4 に示す。イオン強度が 0.1 M のとき、遠心分離において加速度が少ない上層 (Upper layer) のナノバブル濃度が増え、下層のナノバブル濃度が減少する。このことは、ナノバブルの浮上速度を計算するとよく一致した。しかし、イオン強度の増加とともに下層のナノバブル濃度は増加した。このことは、酸素ナノバブルの見かけの比重が水よりも大きいことを意味している。そこで、粒径を約半分以下に制御した酸素ナノバブルを用いて遠心分離を行った。この結果を、Fig. 5 に示す。酸素ナノバブルの粒径は Fig. 4 の結果を得るときに用いた粒径の半分以下であった。粒径を半分にすれば、ナノバブルの見かけの質量はさらに大きくなり、遠心分離の結果はナノバブルのすべてが下層に集まると期待された。しかし、Fig. 5 に示すように、Fig. 4 で示した傾向と同じであった。このことは、イオンの気液界面近傍への蓄積現象がナノバブルの大

きさに依存して変化していると推定される。
④ 気液界面でのイオンの蓄積現象を明らかにするために、水酸化物イオンに焦点を当てて検討した。硫酸ナトリウム水溶液の場合、気液界面に蓄積される水酸化物イオンの量はイオン強度とともに増加した。しかし、硝酸ナトリウム水溶液の場合、水酸化物イオンは蓄積されないと考えられる。また、過塩素酸ナトリウム水溶液を用いた場合には、蓄積挙動はイオン強度とともに複雑に変改していた。そこで、硫酸ナトリウムについてだけ解析をした。この結果、界面付近に形成されるイオンが蓄積される層の厚さを 25nm と仮定すると、この層に蓄積される水酸化物イオンの濃度はバルク濃度の約 160 となることを明らかにした。

したがって、気液界面近傍にイオンが蓄積されることを初めて実験によって明らかにした。

(2) [オゾンナノバブルの作製と定量法の開発]

オゾンナノバブルの作製には、シリコン基板上に担持したホウ素をドーブしたダイヤモンド (BDD) 電極を用いた。硝酸ナトリウム水溶液をフロー法で電気分解してオゾンを含む水溶液を得た。オゾンを含む電解水に溶存オゾン計でオゾン濃度を測定しようとしたが溶存オゾンをはほとんど検出できなかった。そこで、隔膜法の溶存オゾン計から、酸化還元電位法の溶存オゾン計に変えても溶存オゾンを検出できなかった。また、分光光度計で測定しても溶存オゾンのピークを確認できなかった。そこで、電解水に窒素ガスを吹き込んで得られた気体を超純水に吹き込んだ。この水溶液に含まれる溶存オゾンは、溶存オゾン計や分光光度計で測定できた。すなわち、電解水中にはオゾンが含まれているが溶存オゾンではなくすべてナノバブルとして存在すればこの現象が起こると推定した。そこで、オゾンナノバブルの定量をヨウ素滴定法で行った。他のナノバブルと同様に希釈法によってナノバブルの全量を定量する方法を開発した。この結果、5 倍希釈以

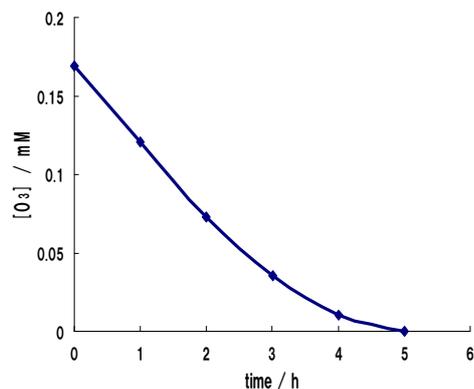


Fig. 6. Stability of ozone nanobubble.

Electrolyte: 0.1M LiNO₃ flow rate: 100mL/min Electrode: Si-BDD.

上であれば、オゾンナノバブルの滴定値が一定となった。そこでこの値をオゾンナノバブルの値とした。つぎの、オゾンナノバブルの安定性を検討した。この結果を Fig. 6 に示す。電解水中のオゾンナノバブル濃度は、5 時間でゼロとなった。文献によるとオゾン水溶液は約 2 時間でゼロとなるので、オゾンナノバブルとなってわずかに寿命が延びたことになる。

オゾンナノバブルの平均粒径は約 100nm であり、白金電極で得られるオゾンナノバブルの平均粒径約 160nm より小さい。BDD 電極の比表面積は平滑白金電極より大きいので、電流密度の大きさがオゾンナノバブルの粒径を決めているわけではないことは明確である。水電解で得られたオゾン分子は、まず BDD 電極の活性点で生じるが、BDD 表面をオゾン分子は拡散しないと仮定する。この仮定下では、以後この活性点でオゾン分子が生成され続けるため活性点で気泡に成長しナノバブルとなる。このナノバブルが電極表面の流動などによって、BDD の活性点から離脱する。この離脱に要する大きさが 100nm 前後であれば、この実験結果が得られる。この仮定の下では、電極活性点で生じたオゾン分子がバルク中に拡散する機会は少ないと推測される。したがって、BDD の場合は溶存オゾンがほとんど存在しないはずである。このことも実験結果と一致している。以上のことから、BDD 電極でのオゾンナノバブルの生成メカニズムは、水素および酸素ナノバブルとはことなっていることを明らかにした。

(3) [ナノバブルの反応特性]

①水素ナノバブルは、5 倍希釈すれば溶存水素系で測定できる。また、白金粉末触媒の共存化で鉄(Ⅲ)イオンを鉄(Ⅱ)イオンに還元できる。この還元反応は溶存水素と同じ程度なので、水素の場合は水素ナノバブルと溶存水素との反応性の違いを得ることはできなかった。

②酸素ナノバブルは、ウインクラーアジ化ナトリウム変法を用いても共存している溶存酸素しか測定できなかった。そこで、酸素ナノバブルを破壊するようにすると酸素ナノバブルを定量することができた。このことは酸素ナノバブルが非常に安定であることを示している。このことから酸素ナノバブルは溶存酸素より反応性が非常に低いことがわかる。

③オゾンナノバブルは、単に 5 倍希釈すればオゾンナノバブル濃度を定量できる。このことは溶存オゾンより少し反応性がないことがわかる。

以上のことから、ナノバブルによる洗浄を検討した。ガラス基板上にガラス加工時の微小のガラス粉末が付着した場合に、この付着

物の除去には多くの方法で行われてきた。ナノバブルと超音波の組み合わせで、このガラス基板上に付着したガラス粉末を除去することに成功した。この場合、ブランクとしてナノバブルなしで超音波だけではガラス粉末を除去することはできなかった。なお、水素ナノバブルを用いると除去率は酸素ナノバブルを用いた時より大きかったが、ナノバブルの寿命を考えると酸素ナノバブルの方が利用しやすいと考えた。

結論

(1) [ナノ界面構造を制御した電極の作製]

・水素ナノバブルは、バッチ法では電極表面の白金ナノ粒子の大きさと得られる水素ナノバブルの大きさとの間で相関関係得られ、粒径制御に成功した。しかし、フロー法では、流速の影響が大きく、粒径制御は不十分であった。

・酸素ナノバブルでは、フロー法において酸化イリジウムナノ粒子の大きさと相関がみられ、粒径制御は成功した。また、バッチ法では陰イオンの吸着の違いにより粒径が異なることが分かったが、粒径を制御できることを明らかにした。

・酸素ナノバブルの界面構造は、界面近傍にイオンを蓄積している。界面に蓄積されている水酸化物イオンの濃度は、バルク濃度の約 160 倍であることを明らかにした。さらに、ナノバブル溶液の遠心分離の結果からナノバブルの周りにはナノバブルと一緒に動く層があって、ここに蓄積されたイオンがナノバブルの見かけの重さに関係することを明らかにした。

(2) [オゾンナノバブルの作製と定量法の開発]

電解水中に含まれるオゾンはすべてナノバブルであることを初めて明らかにし、ナノバブルの定量方法を開発した。さらに、オゾンナノバブルは溶存オゾンよりわずかに安定で反応性が低いことを明らかにした。

(3) [ナノバブルの反応特性]

ナノバブルは、溶存気体より反応性が低いことを明らかにした。また、洗浄に用いた時の有効性を明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① Nariaki Kakuta, Takeo Oku, Atsushi Suzuki, Kenji Kikuchi and Shiomi Kikuchi, Effect of an amorphous TiO₂ addition on dye-sensitized solar cells with organic dyes, Journal of Ceramic Processing Research., Vol. 13, 2012,

28~31

- ② Taro Kinumoto, Junichi Nakamura, Kenji Kikuchi and Zempachi Ogumi, Hydrogen peroxide formation on several carbon materials in sulfuric acid solution, 炭素, 2010, 143-146.

[学会発表] (計 16 件)

- ① K. Kikuchi and T. Okamoto Size Control of Hydrogen Nanobubble by Pt-nanoparticle/Ru Electrode, PRIME 2012.10.9, Hawaii
- ② 菊地憲次、水電解で得られるナノバブルの界面構造と安定性、電気化学会第 80 回大会、2013.3.31、仙台
- ③ 松原周平、菊地憲次、水電解により作製したオゾンの電解溶液中における存在状態、第 35 回電解技術討論会—ソーダ工業技術討論会、2011.11.15、京都
- ④ K. Kikuchi and Aoi Ioka, Stability and weight of oxygen nanobubble obtained with water electrolysis., The International Society of Electrochemistry, 2010.9.28, France, Nice.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://www.mat.usp.ac.jp/profile/kikuchik/contact/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊地憲次 (KENJI KIKUCHI)
滋賀県立大学・工学部・教授
研究者番号：10074080

(2) 研究分担者
なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者
なし ()

研究者番号：