

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14450

研究課題名(和文)電気化学的手法によるウルトラファインバブルの生成とその製錬反応への応用

研究課題名(英文)Ultra fine bubble formation by electrochemical method and its application to aqueous metallurgy

研究代表者

宇田 哲也(Uda, Tetsuya)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：80312651

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：水溶液中における固体と気体の反応についてウルトラファインバブル(UFB)の利用について考察を行うとともに、UFBを含有する水の電気化学的な生成法に関して研究を行った。結果、酸素の水溶液中での反応については、UFBよりも溶存酸素の量の方が反応速度を決定していると推測された。また、UFBの生成に関しては、電解のみにおいては、UFB個数はほとんど変化しないが、電解に加え、ジクソーによる縦揺動を与えるとUFB個数は増加する傾向が見られた。UFB個数に関しては分析手法の高度化もあわせて必要であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：On the reaction of solid and gas in aqueous solution, we discussed the ultra-fine bubble(UFB) utilization and investigated a new electrochemical production method of UFB. As a result, it was speculated that the reaction rate of oxygen in the aqueous solution was determined by the amount of dissolved oxygen rather than UFB. Regarding the formation of UFB, the number of UFBs is not clearly changed in electrolysis alone, but in addition to electrolysis, there is a tendency of increase of the number of UFBs when giving longitudinal oscillation to electrodes. It is needed to further improve the analysis method of the number of UFBs.

研究分野：材料熱力学

キーワード：溶存酸素 ウルトラファインバブル 湿式プロセス 固気反応

## 1. 研究開始当初の背景

湿式製錬の反応では、気体と液体の反応が遅い場合があり、これが全体のプロセスを律速していることが少なからずある。本研究では、近年注目を浴びているウルトラファインバブル(UFB)の製錬反応への応用の可否を検討した。具体的には、微細な表面構造を持つ電極に機械運動を施し、電気化学的手法により酸素のウルトラファインバブル水溶液を合成し、ついで、これを金属もしくは金属イオンの酸化反応に用いることを構想した。

## 2. 研究の目的

UFBは50~200nm程度の気泡であり、ブラウン運動も観察されている。極微少なため、溶媒表面への浮上速度は極めて遅く、気体と液体の反応で反応速度が問題となるような場合に、このウルトラファインバブルの利用が考えられた。

ウルトラファインバブルの代表的な生成法は以下の3種類である。

GALF式 高圧で水に溶解させた気体を瞬時に減圧することにより微細気泡を発生させる方法。高圧ガスが必要であるが、機械駆動部・ノズルがなくメンテナンス性に優れる。

せん断式 複数のプロペラを連続して配置し、そのプロペラ中へ気泡を通過させることにより、気泡を物理的に粉碎し微細気泡を得る方法

散気式 極めて小さな穴(ノズル)から気泡を液体中に噴霧する方法。

このうち、せん断式ならびに散気式の手法は、しばしば、固形物が溶液に混入している製錬反応に用いるには不向きであると考えられる。また、GALF式は、優れた着想であるが、溶解度差を得るために高圧を用いる点で不利である。また、いずれの場合でも腐食性ガスの扱いは想定されていないと考えられる。

そこで、申請者は電気化学的手法によるウ

ルトラファインバブルの生成に取り組む。電気化学的にウルトラファインバブルを生成する研究はすでに菊池((菊池憲次 科研費研究成果報告書(2013.6.6) 課題番号22510114))によって白金ナノ粒子を用いて行われているが、本研究では、さらに電極に機械的運動を付与することによってウルトラファインバブルの生成量の増加を観察する。具体的には、図1に示すようにジグソーと呼ばれる縦方向に高速揺動が可能な装置に電極を取り付け、電気分解により気体を発生させる。



図1 高速縦揺動が可能な電気分解セットアップ

このことにより、電極凸部に形成された微小バブルが剪断力で、電極から剥離し、ウルトラファインバブルが形成されることを期待した。仮に意図通りにウルトラファインバブルが生成できたとすると、固形物が懸濁している溶液にも適応可能と予想され、種々の製錬プロセスに適応可能となる。さらには、腐食性ガスなどの扱いも容易となる。

## 3. 研究の方法

### 3.1 電気化学的手法によるUFBの生成

上記で説明した方法で、UFBを含有する水溶液を生成を試みた。電極は白金黒ネットで、ジグソーを用いて、ガラスフィルターで仕切られた作用電極室内で作用電極を縦振動さ

せながら電解を行った。電解条件は以下のようである。

電流値と電解時間： 0.5 A, 300 sec

電解液組成： 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

硫酸(ナカライ製 純度 98.3%)を超純水(和光純薬製 0.998g/ml)で希釈した。

電極：白金黒ネット

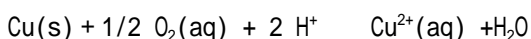
電極の運動は、ジクソーによって行い、速度は電圧で制御した。

作用電極室内とピーカーにそれぞれスターラーチップを入れ、600rpmで回転させた。

UFBの個数の分析用に、作用電極側の溶液をマイクロピペットで採取し、超純水で希釈した。分析機関A用には10mL採取し3倍希釈、分析機関B用には0.5mL採取し50倍希釈した。外部分析機関の測定装置はどちらもレーザー光の散乱光のカメラ観察による測定法であるが、用いた機種は異なる。

### 3.2 UFBの反応促進効果

3.1では、電気化学的手法によりUFBの生成を試みたが、3.2では、市販のUFB水を含む水溶液を購入し、水溶液中での反応促進効果の有無を調査した。実験は、分析の都合上できるだけpHの小さくない条件で実験でき、しかも単純なケースとして、乳酸を含む水溶液への銅の溶解反応を調査した。反応式は次のようである。



乳酸濃度は、3M濃度になるように乳酸(和光純薬製 85.0-92.0% (CH<sub>3</sub>CH(OH)COOH))ならびに市販のUFB水(ナノクス製 高密度酸素ウルトラファインバブル水、カタログ値 50億個/ml)、超純水で調整し、これに、金属銅(三津和化学製 2mm粒 99.99%)を投入した。浴温は、60℃に保ち、スターラーで攪拌(400~

600rpm)を行った。溶存酸素濃度(DO)は、東亜DKK製 溶存酸素計 DM-32Pを用いて測定した。

## 4. 研究成果

### 4.1 電気化学的手法によるUFBの生成

分析機関Aもしくは分析機関Bによる単位体積中のUFB密度を表1ならびに表2に示す。これらの実験は、同じ条件で行った。

表1 分析機関AによるUFB個数の分析結果(実験#A1)

実験番号	ジクソー電圧(V)	分極方向	セル電圧(V)	実験後pH	DO(ppm)	UFB(億個/ml)
1-01	-	-	-	0.12	8.2	0.39
1-02	0	水素	4.3	0.22	7.2	-
1-02B	0	水素	4.3	0.14	3.0	0.63
1-05	25V	水素	5.3-5.6	0.27	2.5	1.20
1-03	0	酸素	3.9	0.18	26.0	0.36
1-03B	0	酸素	4.6-5.3	0.14	24.4	-
1-04	25V	酸素	5.2-6.0	0.15	26.6	5.10

\* すべての実験で、温度は26~30℃

\* 1-01は電解を行わないブランク実験

\* 1-02はスターラーの回転が不良であった。

表2 分析機関BによるUFB個数の分析結果(実験#A2)

実験番号	ジクソー電圧(V)	分極方向	セル電圧(V)	実験後pH	DO(ppm)	UFB(億個/ml)
2-01	-	-	-	0.21	7.9	16.0
2-02	0	水素	5.9	0.19	6.9	8.1
2-03	25V	水素	5.6	0.19	2.0	7.3
2-04	0	酸素	4.5	0.2	20.1	31.0

2-05	25V	酸素	4.3	0.2	25.0	6.3
------	-----	----	-----	-----	------	-----

\* すべての実験で、温度は 24~26

\* 2-01 は電解を行わないブランク実験

表 3 は、実験番号#A1-03B の水溶液中の溶存酸素 (D0) 値を、実験終了後、継続的に測定した結果である。UFB 発生直後は、空気と平衡する場合の 3 倍程度の溶存酸素が存在するが、空気中で 5 時間~18 時間ほど保存すると溶存酸素量は大気との平衡値に収束した。

表 3 UFB 酸素発生後の経過時間と溶存酸素濃度の測定値(実験番号#A1-3B)

経過時間 (h)	D0 (ppm)
直後(1分以内)	24.4
0.5	17.7
1	13.8
2	11.3
3	9.7
5	9.7
18	8.7
44	8.3

#### 4.2 UFB の反応促進効果

銅の溶解速度調査を実験方法に記載の方法を行った。所定の時間で、UFB の個数分析用に、溶液をマイクロピペットで採取し、超純水で希釈した。表 4 は、それぞれの分析機関の UFB 個数の測定結果である。それぞれの分析機関に依頼したサンプルは、同じ操作で行った異なるバッチのサンプルである。また、同時に、ICP を用いて分析した銅濃度を、図 2 に、実験中の溶存酸素濃度を図 3 にプロットする。

表 4 銅の溶解実験における UFB 個数の時間変化

	UFB 個数 (億個/ml) 分析機関 A	UFB 個数 (億個/ml) 分析機関 B
開封直後	0.54	15.0
銅投入後 30sec	0.48	13.0
銅投入後 2min		
銅投入後 10min	0.54	20.0
銅投入後 30min	0.42	31.0
銅投入後 2h	0.36	25.0

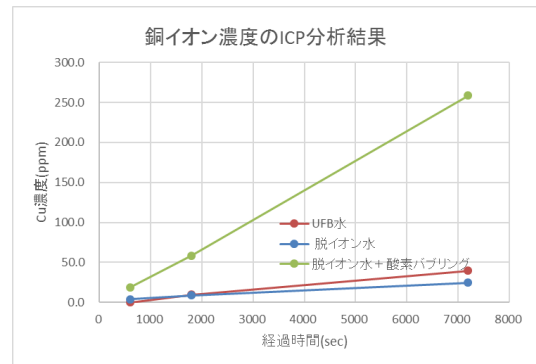


図 2 銅濃度の ICP 分析結果

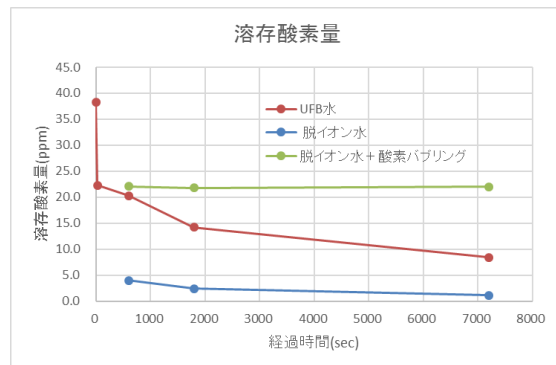


図 3 溶存酸素量 (図 2 と図 3 の実験では、超純水ではなく脱イオン水(導電率 0.1 μS/cm 未満にした水道水)で調整した。)

## 5 考察

### 5.1 溶存ガス種の影響について

今回の研究で、UFB の生成ならびに、効果を検証する前に、溶存酸素量について考える。溶存酸素は、水溶液中に存在する分子状の酸素であり、通常、空気と平衡する場合には、

8.8 ppmである。それが電解実験によっては、26 ppmとその数倍の存在が確認された。これは、電解によって分圧の高い圧力1気圧の純酸素が生成するためであると考えられる。すなわち、UFBの効果を検証するにあたり、溶存酸素の存在は無視しえない。そこで、UFBとして存在する酸素分子と溶存酸素として存在する酸素分子の量を比較する。

【UFB】仮に直径50nmのUFBを考えると、1個の体積は、 $6.55 \times 10^{-23} \text{ m}^3$ であり、その内圧が1気圧であるとする、内包される酸素は、 $2.72 \times 10^{-21} \text{ mol}$ となる。このUFBが仮に市販UFB水のカタログ値の50億個/mLあるとすると、1L中の酸素モル数は $1.36 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ となる。

【溶存酸素】20の水溶液中に飽和する溶存酸素量8.8 ppm(=mg/L)は、 $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ である。

従って、仮にUFBの内圧が1気圧よりも大きく数十気圧であったとしても、直径が倍程度だったとしても、溶存酸素量の方が圧倒的に多い。しかも今回購入した市販品のUFB水は、生成時に気液混合手前で圧力1MPa(10気圧)のユニットを通すため、溶存酸素濃度は40 ppm程度と高くなっており、これは、実に、 $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ に相当する。さらには、反応速度の観点でも、小さいとはいえ、バブルで存在する酸素と比べ、分子状で存在する酸素の方が大きな反応速度を持つと推定される。また、酸素バブリングを施した銅の溶解実験からもわかるように、銅の溶解が進んでも酸素バブリングを施した場合には、溶存酸素量が変化しない。これは、酸素ガスの溶存酸素への溶解反応が比較的早いためと考えられる。従って、UFBによる効果は、溶存酸素による効果に打ち消されるため、両者を切り分けた実験が必要であり、また、過去の報

告でUFBの効果をポジティブに主張する結果でも溶存ガス種の影響を加味して、再考察を行う必要のあるものがあると考えられる。

## 5.2 UFB個数の分析について

UFB個数、平均粒径を2つの外部機関で分析した結果を表4、図4にまとめる。

表4 試料の概要とUFB個数の報告値

試料番号	試料の概要	UFB個数(億個/ml)	
		分析機関A	分析機関B
1	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Blank	0.39	16
2	H <sub>2</sub> 発生後	0.63	8.1
3	H <sub>2</sub> 発生(ジグソー)後	1.2	7.3
4	O <sub>2</sub> 発生後	0.36	31
5	O <sub>2</sub> 発生(ジグソー)後	5.1	6.3
6	市販UFB水(常温)	0.54	15
7	市販UFB水(60 )		14
8	UFB水+乳酸(60 )		33
9	UFB水+乳酸+銅投入(30秒,60 )	0.48	13
10	UFB水+乳酸+銅投入(10分,60 )	0.54	20
11	UFB水+乳酸+銅投入(30分,60 )	0.42	31
12	UFB水+乳酸+銅投入(120分,60 )	0.36	25

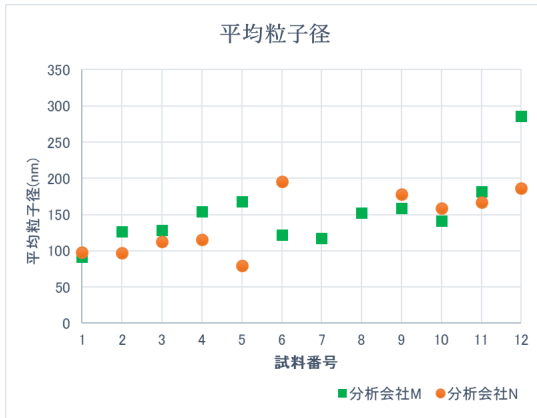


図4 それぞれの分析機関で測定された平均粒子径（試料番号は表4と同じ）

表4からわかるように、用いた装置の機種に違いはあるものの、ほぼ同様な測定原理を用いた分析にもかかわらず、UFB 個数に大きな隔たりがあることがわかる。信頼性の高いUFB 個数の評価は本研究の研究対象外であるが、今後、分析手法の進化が望まれる。

分析機関 A 用には 10mL 採取し 3 倍希釈、分析機関 B 用には 0.5mL 採取し 50 倍希釈した。表における計算値は、希釈に用いた超純水には UFB が含まれていないという仮定で計算したものである。しかし、表4の試料番号 1 は、硫酸を加えただけのブランク水であるため、この値が、超純水中の UFB 個数と仮定してもよいと考えられる。となると、分析機関 B では、この試料でも市販 UFB 水とほぼ同等の 16 億個/ml の大きな値を示し疑念がおこる。さらに、電解等による操作と UFB 個数の挙動にも整合性がみられないため、分析機関 A の方が信頼性が高いのではないかと考えられる。そこで、現時点では、分析機関 A のデータを基に以下の考察を行う。

### 5.3 電気化学的手法による UFB 生成について

分析機関 A の結果に基づくと、電解のみにおいては、UFB 個数はほとんど変化しないが、電解に加え、ジクソーによる縦揺動を与える

と増加する傾向が見られる。その傾向は、分極が酸素側のときで顕著であり、5.1 億個/ml 程度となる。ただし、前年度の予備実験では、水素の方が顕著となっており、再検証の必要は当然ある。そもそも、同時に溶存酸素濃度も大きく跳ね上がっており、製錬反応への UFB の応用という意味では、UFB よりもこの溶存酸素の増加の方が大きな効果があると推測される。

今回、電極の機械的運動が UFB 個数に影響を与える可能性を示したことはこの研究の収穫である。今後、UFB 個数の信頼性の高い測定法の確立とともに、今回の実験の再検証が期待される。

### 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0件)  
 〔学会発表〕(計0件)  
 〔図書〕(計0件)  
 〔産業財産権〕  
 出願状況(計0件)  
 取得状況(計0件)

〔その他〕  
 ホームページ等 なし

### 6. 研究組織

(1) 研究代表者  
 宇田 哲也 (UDA, TETSUYA)  
 京都大学・工学研究科・教授  
 研究者番号：80312651