

## 「マイクロ波照射の強制拡散による非平衡系熱力学への挑戦」

兵庫県立大学大学院工学研究科

朝熊 裕介

## 1 研究の背景と目的

岩石に見られる特徴的パターンについて、そのパターンの模様（色、間隔、成分）から、様々な情報が得られる。しかし、その最終系のパターンの観察は容易であるが、その形成過程を追うことはその形成過程が長時間であることから実験的考察が難しかった。例えば、拡散より早い段階で起こる化学反応の沈殿は、比較的単純と思われる機構から生み出されるもののそのパターン形成は多彩となる。つまり、その沈殿がさらに他の物質に変化し、その沈殿領域が定常的なパターンとして残らず、時間と共に移動するため複雑な現象となる。本研究では、拡散と反応（沈殿）が組み合わさって出来る周期的縞状構造であるリーゼガングリングに注目した。一般には、反応媒質の濃度を変えることで、周期的沈殿から樹枝状の枝分かれ構造に遷移するなど様々な模様を示す。本研究では、その反応過程にマイクロ波を照射することによって極性分子のみを振動・回転させ、イオン分子の拡散を誘発・制御し、それらがパターン形成・遷移に及ぼす影響を観察し、その工学的な応用について検討した。

## 2 研究方法・研究内容

マイクロ波照射が散逸構造に及ぼす影響を考察するためには、照射炉内部をリアルタイムで撮影する必要がある。そのため、新たにマイクロ波関連装置を購入し、マイクロ波照射中も外部から観察できるように改良した(Fig.1)。

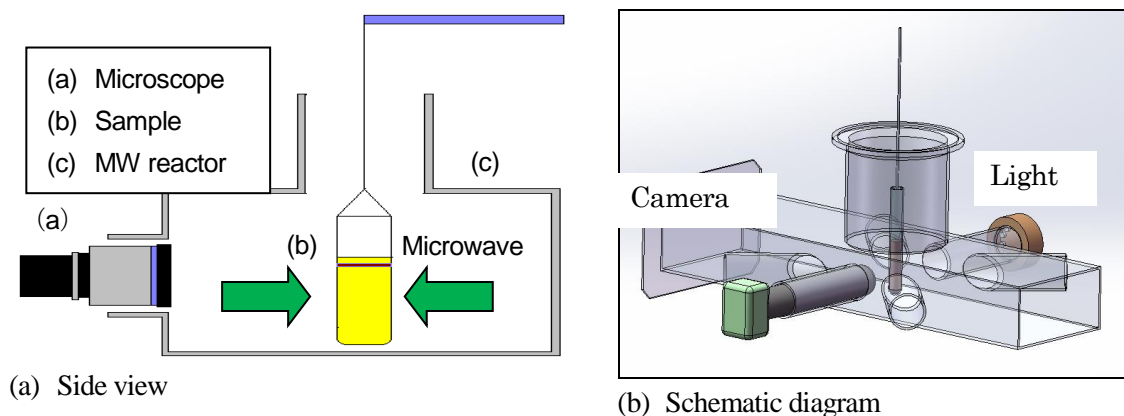


Fig. 1 Microwave reactor

Fig.1 に示すマイクロ波照射炉の中心に、リーゼガングのゼラチンゲル溶液をセットし、30分間マイクロ波を照射しながら、その縞模様の様子を観察した。Table 1 にその実験条件を示す。縞模様は、アンモニア水滴下後ゲル表面から順次生成するため、試験管を所定のスピードで徐々に引き上げ、その画像を撮影する必要がある。金属イオンを  $M^{2+}$  とすると、縞模様の生成の化学式は、式(1),(2)のようになる。マイクロ波の効果を比較するため、30分後の最終温度と同じ温度で、オイルバス中での実験も行った。

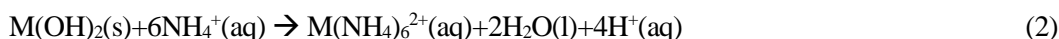
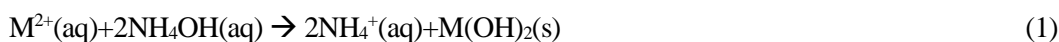
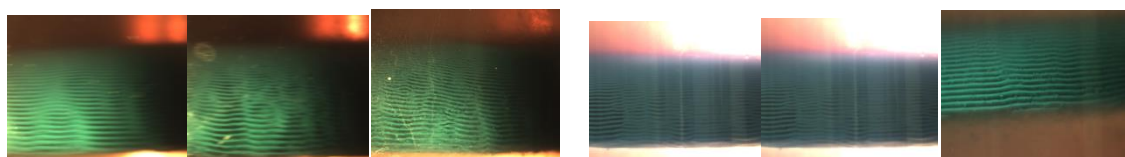


Table 1 Experimental conditions

No.	Gel conc. [w%]	Cobalt Nitrate conc. [mol/L]	MW output [w] or temperature [°C]
Microwave	0.5, 1, 2	0.3, 0.6, 0.9	25 w
Oil bath	0.5, 1, 2	0.3, 0.6, 0.9	40 [°C]

### 3 研究成果

Fig. 2, 3 マイクロ波とオイルバスにおける各条件でのリーゼガングパターンの一例を示す。析出は、臨界点、つまり、アンモニウムイオンの拡散によって、金属イオンの濃度が溶解度を越えた時に繰り返される。なお、予測していた樹状パターン(Lagzi et al., 2009)は本実験条件内では、観測されなかった。



(a)  $C_g = 0.5$  w%, (b)  $C_g = 1.0$  w% (c)  $C_g = 2.0$  w%  
Fig. 2 Stripe pattern under MW at  $C_c = 0.3$  mol/L

$C_g = 0.5$  w%, (b)  $C_g = 1.0$  w% (c)  $C_g = 2.0$  w%  
Fig. 3 Stripe pattern in OB at  $C_c = 0.3$  mol/L

この拡散、析出過程を理解するために、リーゼガングパターンの成長速度とパターンの数が、各金属イオン濃度、ゲル濃度で、比較された。Fig.4,5 に塩濃度  $C_c = 0.3$  mol/L での時間毎の成長速度とパターン数の経時変化を示す。塗りつぶしプロットはマイクロ波照射中、白抜きはオイルバスを示す。また、パターン数0は、パターンが細かく、本顕微鏡の解像度では画像が不明瞭であり、測定ができなかったことを意味する。パターンの成長速度は、最初の 15-20 分まで直線的に増加し、その後、なだらかに増加する。これは、ほとんどのアンモニアイオンが、ゲル表面とアンモニア水の界面近傍の初期の析出に使われ、拡散速度が低下したためであると考えられる。30 分後の同条件のオイルバスと比較すると、マイクロ波照射の条件の方が、成長速度、パターン数ともに、増加していることがわかる。つまり、オイルバスの温度は、マイクロ波照射条件の 30 分後の最終温度で設定しており、平均温度はやや高いものの、成長速度やパターン数は低くなった。これは、マイクロ波照射の方が、同程度の温度条件であったとしても、より分子拡散が促進されたものと考えられる。

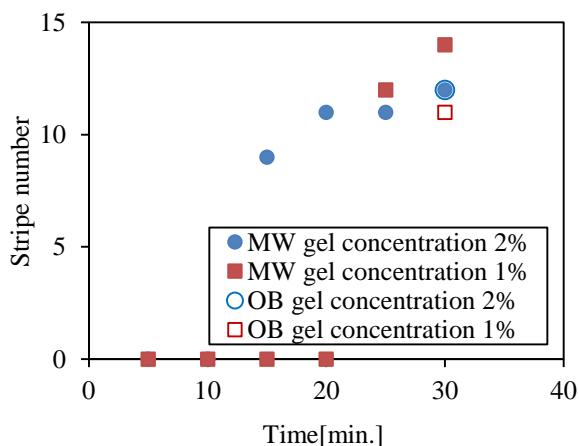


Fig. 4 Number of stripe pattern for the time at  $C_c = 0.3$  mol/L

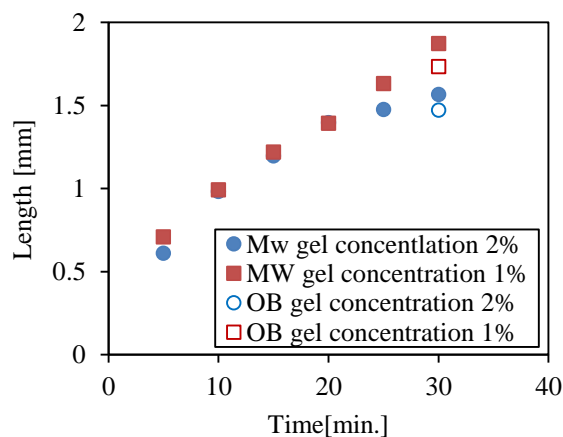


Fig. 5 Length of stripe pattern for the time at  $C_c = 0.3$  mol/L

Fig. 6, 7 に塩濃度  $C_c$  を変化させた場合の 30 分後のパターン成長速度とパターン数の比較を示す。 $C_c$  が増加するとパターン成長速度や数が低下する。しかし、成長厚さあたりの数密度はほぼ一定となる。一方、オイルバスとマイクロ波の比較をみると、マイクロ波の効果は、低いゲル濃度、 $C_c$  低いでより効果的であった。

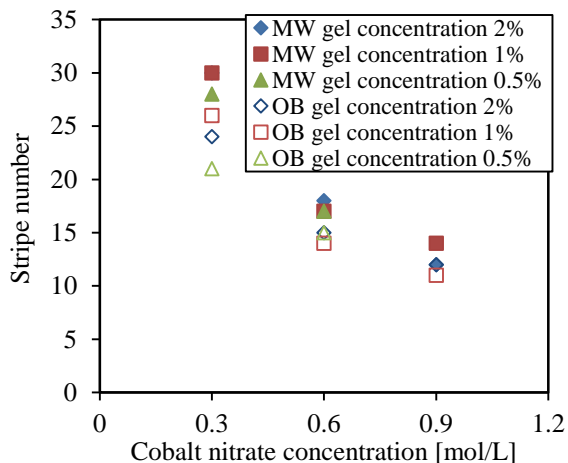


Fig. 6 Number of stripe pattern for the cobalt concentration after 30 min.

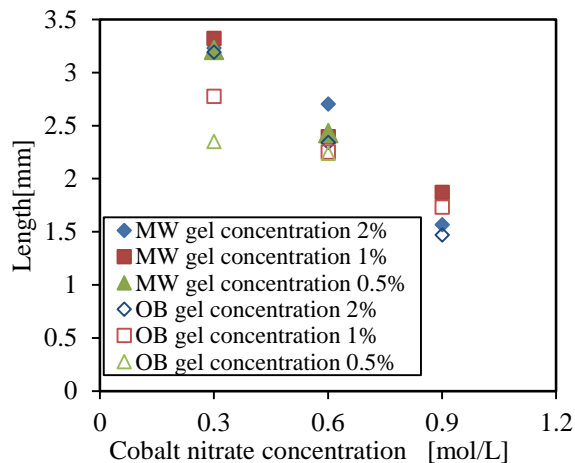


Fig. 7 Length of stripe pattern for the cobalt concentration after 30 min.

以上をまとめると、マイクロ波照射により、リーゼガングパターンの成長速度とパターン数を増加させることができた。つまり、同じ温度条件でも、マイクロ波照射による分子回転により、拡散を促進させることが可能になった。同時に、過飽和をより早く解放するため、パターン数も増加した。このマイクロ波照射による拡散促進や過飽和の解放の現象は、非線形現象や自己組織化現象の制御に有効である。

#### 4 生活や産業への貢献および波及効果

学術的なレベルからは、マイクロ波照射によるイオン拡散から、空間を制御するという新しい視点は、創造的な化学平衡論が必要となる発想であり、空間から生まれる無限の可能性となりえる革新技術として期待できる。例えば、本研究のこのような複雑系（今回の場合はマイクロ波反応場）を含む包括的学際分野への応用は、研究分野の開拓、アイデアの創生に対して有効である。さらに、非平衡系の熱力学から脱却し、拡散現象を制御可能であることを示した本内容は、有意義であり、応用が期待できる。例えば、福島原発の冷却汚染水からの放射性物質セシウム回収に応用できると考えている。つまり、本実験では、ゼラチンが媒質として使用されているが、一般的なリーゼガング現象は、水ガラス（ケイ酸ナトリウム）が媒質として使用される。これは福島原発からの汚染水中のセシウム回収にも用いられている。媒質内部の拡散をマイクロ波によって制御することができれば、パターンを集積させることが可能となりセシウムの高効率回収につながる。本マイクロ波装置は、既存の汚染水循環装置にも対応でき、低コストで高パフォーマンスな方法として有望である。さらに、観察用の小窓がついていることから、パターンの凝集の観察だけでなく、放射線量のその場測定にも対応可能である。

5 業績リスト

投稿論文

Precipitation behavior in Liesegang systems under microwave irradiation

Y. Kanazawa, Y.Aaskuma

Journal of Crystallization Process and Technology, accepted (2014)

Periodic Precipitation of Liesegang System under Microwave Radiation

Y. Kanazawa, Y.Aaskuma

Journal of Chemistry and Chemical Engineering, submitted (2014)

海外発表論文

Experimental pattern transition in Liesegang system under microwave radian

Y.Kanazawa, Y.Asakuma

9<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering (WCCE9) (Seoul, Korea, 2013), MoP-T1-174

Diffusion and Reactions in Liesegang Systems Under Microwave Irradiation

Y.Kanazawa, Y. Asakuma

Chemeca 2013 (Brisbane, Australia, 2013) 26678

Diffusion and precipitation in Liesegang systems with two kinds of salts under microwave irradiation

Y.Kanazawa, Y.Asakuma

19th International Symposium on Industrial Crystallization, Toulouse, France