

洗浄効果を持つ電解アルカリ性水の表面張力 (表面光散乱法を用いた電解過程の動的測定)

学籍番号：80123665 氏名：山崎 純 指導教員：長坂 雄次

1. 緒論

水を電気分解した時、陰極側に生じる電解アルカリ性水は洗浄効果(clean effect)を持ち、界面活性剤なしで高い洗浄効果を得られるため、電化製品や工場設備に利用されている。

また、洗浄後の残留物が少ないため、半導体など高集積・高性能化が進む分野の洗浄液として利用されている。

洗浄効果の要因としては、水酸基(OH⁻)の油脂乳化作用やアルカリ効果による微粒子の除去、水の構造変化などの化学・物理的要因が考えられている。しかし、この現象のメカニズムには未知の部分が多く、予想される物性値変化に対し測定例が少ないのが現状である。表面張力(surface tension)は洗浄効果と密接な関係を持つものの、電解過程(electrolysis process)における表面張力変化を検知するには至っていない。

本研究では SLLS が持つ非接触・局所・動的測定という特徴を活かし、水の電解過程における表面張力変化を時系列で測定し、表面張力の低下を検証する。さらに、様々な電解要素を検討する事で、表面張力変化の解明を目指す。

2. 測定原理および装置

液体表面には 100μm 程度の波長と数 nm 以下の振幅を持つ微細な波リブロンが存在し、液体表面にレーザーを照射すると微弱な散乱光が生じる。このリブロン情報を持つ散乱光に参照光を重ね合わせたヘテロダイン信号を周波数解析することにより液体の表面張力と粘性率を同時に測定することが可能となる。また、表面張力と動粘性率は以下に示す表面波の分散関係式から求めることができる。

$$\omega_0^2 = \frac{\sigma}{\rho} k^3 \quad (1)$$

$$\Gamma = 2\nu k^2 \quad (2)$$

ω_0 : 中心角周波数 (rad/s) Γ : 減衰率 (rad/s)
 σ : 表面張力 (N/m) ν : 動粘性率 (m²/s) ρ : 密度 (kg/m³)
 実験装置を Fig.1 に示す。光源には He-Ne レーザーを用い、回折格子により照射光と参照光に分離する。その像を集光レンズを用いて液面に結んでいる。液面で反射された参照光を PMT で検出し、スペクトラムアナライザーで周波数解析したものをローレンツ分布にフィッティングすることにより中心角周波数 ω_0 、半値幅 2Γ を求め、(1)(2)式から物性値を得る。

3. 測定方法

本研究では電解開始時の表面張力を 1 とし、表面張力の比較測定を行う。エタノール、ヘプタンを試料に表面張力の絶対測定を行ったところ、+4% から-16%で推奨値⁽⁴⁾と一致した。

また電解中および測定前に溶液の撹拌を行なっている。これは、電解の進行を促進するため、および電解により pH 分布が生じるため溶液全体を均一化するためである。

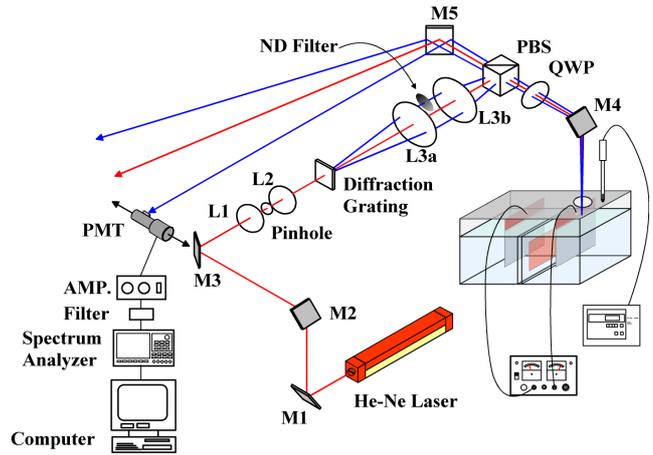


Fig.1 Experimental apparatus.

4. 測定結果および考察

4.1 表面張力低下の検知

水道水(Tap Water)を電解電圧 15V、電流 0.01A で電解し、電解アルカリ性水の表面張力測定を行った。その時の表面張力変化と OH⁻イオン濃度変化を Fig.2 に示す。電解の進行にともなう表面張力の低下を検知することに初めて成功した。電解開始時(0 < T < 1000 s)において表面張力は 10% の急激な低下を示した。その後電解の進行とともに緩やかな低下を続け、電解終了時(T = 5000 s)までに 20% の低下を示した。

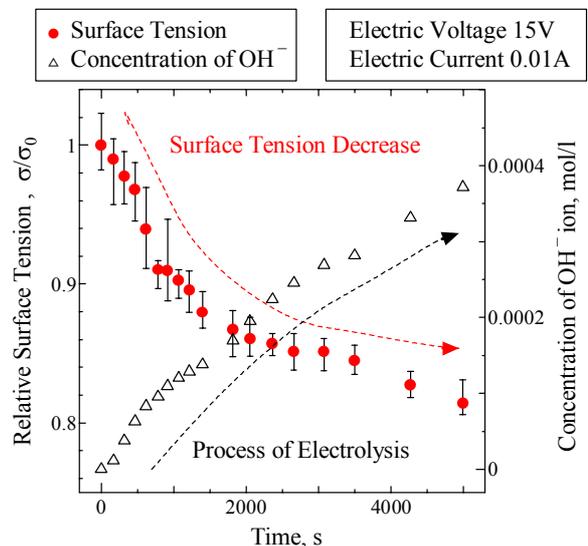


Fig.2 Measurement results during electrolyzing Tap Water

4.2 表面張力増加の検知および仮説

水道水と NaCl 水道水(0.1wt % NaCl aq.), 蒸留水と NaCl 蒸留水(0.01wt % NaCl aq.)を電解し, 電解アルカリ性水の表面張力測定を行なった. その結果を Fig.3 に示す. 水道水と NaCl 水道水の表面張力は電解の進行とともに低下した. それに対し蒸留水の表面張力は電解開始直後 (T<100 s) において 10% の増加を示し, 電解の進行に関係なく一定値を取り続けた. 蒸留水は電解質をほとんど含まないため, 電解の進行は非常に遅い. つまり, 表面張力の増加と電解の進行はほとんど関係ないといえる. そこで, 1 つの仮説を立てる. それは表面張力が増加する要因は“蒸留水中のイオンおよび微塵が帯電した電極板に引き寄せられる(静電付着)ことで, 水の純度が高まり純水の値に近づく”ということである. この反応は一瞬であり, 電解開始の瞬間に表面張力が増加すると考えられる. NaCl 蒸留水の電解は, 蒸留水の電解と水道水などの電解質溶液の電解の作用を両方受けると考えられる. 実際の表面張力変化は, 電解開始直後 (T < 100 s) において約 5% の増加を示し, 電解の進行にともない低下する結果となった. この結果は仮定の裏付けとなる. 電解開始時は静電付着により表面張力が増加し, その後電解質 NaCl によって電解が進行して表面張力が低下していく, と考えることができる.

4.3 表面張力低下の要因

電解による表面張力の低下には

- ① 電解によって水が構造変化を起こし, 水そのものの表面張力が低下する
- ② 電解によって界面活性物質が発生し, 気液界面への吸着により表面張力が低下する

という 2 つの可能性がある. 界面活性物質の発生によって表面張力が低下しているならば, 電解後の攪拌の有無が表面張力変化に影響を与える可能性がある. そして, 攪拌による表面張力変化のモデルは次のようになる.

◆電解後攪拌しない状態では表面に界面活性物質が吸着することで表面張力が低下している. 攪拌を行なう事で界面活性物質が液表面から液内部に攪拌され, 表面張力の低下が抑えられる. つまり, 表面張力の増加が起こる, というものである.

蒸留水に界面活性剤を滴下した時の表面張力と, 滴下後に攪拌を行なった時の表面張力を測定した. その結果を Fig.4 に示す. 界面活性剤の滴下により界面活性剤が液面に吸着して表面張力が低下する挙動, そして攪拌により界面活性剤が分散して表面張力が増加する挙動を示した. さらに界面活性剤を滴下していくと攪拌により界面活性剤を分散させることが困難になるため, 表面張力の増加 $\Delta\sigma$ が徐々に小さくなる.

NaCl 蒸留水を電解した時の表面張力と, 電解後に攪拌を行なった時の表面張力を測定した. その結果を Fig.5 に示す. 電解後に攪拌を行なう事で表面張力が増加する挙動, そして電解の進行にともない $\Delta\sigma$ が徐々に小さくなる挙動を検知した. これは界面活性剤のモデルと非常に近い挙動であり, 電解による界面活性剤の発生を強く示唆するものである.

5. 結言

- ・電解アルカリ性水の表面張力低下の測定に初めて成功した
- ・電解により界面活性物質が発生し表面張力が低下するという仮説を立て, その可能性を示唆する結果を得た.

- ・高電圧および微量電解質条件で電解を行なうと, 電極の静電吸着により水の純度が高くなり表面張力が増加する, という仮説を立て, その可能性を示唆できた.

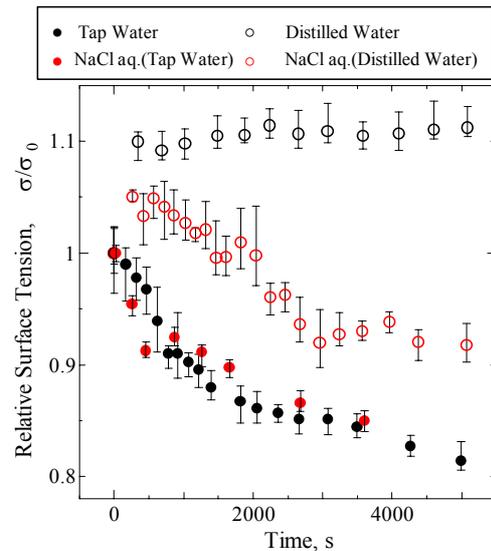


Fig.3 Measurement results during

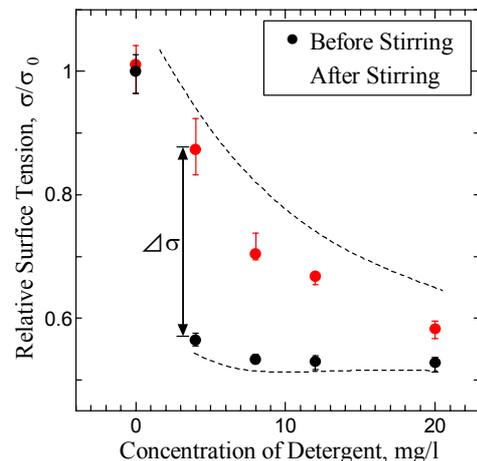


Fig.4 Effect of detergent and stirring.

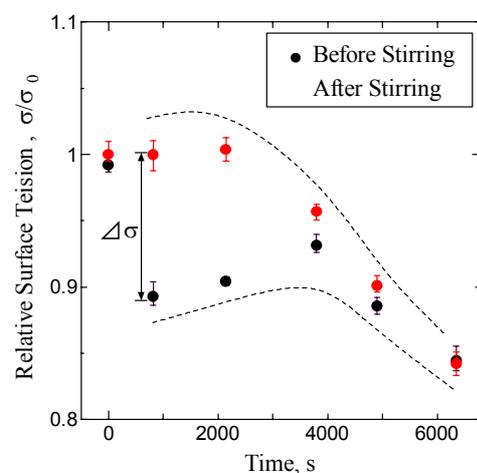


Fig.5 Effect of electrolysis and stirring.

参考文献

1. 渡部正晃, 長坂雄次, 第 21 回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (2000), 117.