

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：53101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05215

研究課題名（和文）マイクロバブル誘起超音波キャビテーションによる極微小領域ラジカルプロセッシング

研究課題名（英文）Microbubble-induced ultrasonic cavitation for ultra-small area radical processing.

研究代表者

村上 能規（Murakami, Yoshinori）

長岡工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：70293256

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：チューブを直列接続してKI水溶液を流し、超音波照射する実験を行った。その結果、KI法の結果では、1台目の発振器から45 kHzで照射したとき、発振器1台の照射時よりも・OHの生成量が大幅に増加した。また、28 kHz、100 kHzの超音波照射の時でも増加した。さらに、硫酸チタン法の結果もKI法と類似の結果となった。超音波を照射された気泡はビヤークネス力の働きによって泡の凝集体を形成するが、本実験の結果から超音波照射によって一部のマイクロバブルが圧壊し、更に微細なウルトラファインバブルとして残存しても・OHの生成量を増大させることが可能であることを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題は、これまで報告例がない微細気泡（マイクロバブル）を核あるいは発生源としたこれまで研究例のない新規超音波キャビテーション場の研究例であり、超音波キャビテーションを利用する技術者のみならず、音響キャビテーションの学理研究に携わる研究者においても重要な知見を得る成果となると考えている。

研究成果の概要（英文）：The tubes were connected in series. KI solution flowed through them and they were ultrasonically irradiated. The results of the KI method showed that when irradiated at 45 kHz from the first oscillator, the amount of OH radicals produced increased significantly more than when irradiated by a single oscillator. The amount of OH radicals produced also increased during ultrasound irradiation at 28 kHz and 100 kHz. Furthermore, the results of the titanium sulphate method were similar to those of the KI method. Although ultrasonically irradiated bubbles form bubble agglomerates by the action of the Bjerknes force, the results of this experiment suggest that it is possible to increase the amount of ·OH produced even if some microbubbles are crushed by ultrasonic irradiation and remain as even finer ultrafine bubbles.

研究分野：反応工学

キーワード：超音波 ラジカル 微細気泡

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

マイクロバブルの存在で超音波キャビテーションの生成効率が低い 100 kHz 以下の超音波周波数 (45 kHz) で OH ラジカル生成が増加するという報文は自身の報告が初めてである。しかし、大下らの研究(Sus.Chem.Eng.(2015))や秦らの研究(APCChE2019 (国際学会))により微細気泡による植物生成促進や超音波ソノルミネッセンス増強の報告例はある。水をマイクロフローリアクターに流通させ超音波を照射、ソノルミネッセンス発光で観察した例 (Tuziuchi, JPCA(2013)、Rivas et al., Ultrasonic. Sonochem.(2012)他) もあるが、マイクロバブルをマイクロフローリアクターに流通させ、超音波照射した研究例はない。

2. 研究の目的

超音波キャビテーションの圧壊によりラジカルを生成させ、環境浄化や材料合成に応用した例は数多く存在する。このような応用事例において従来は 100kHz 以上の高周波数がいわれてきたが、我々は低周波数(45kHz)の超音波でもマイクロバブルの存在により OH ラジカルが生成して増強されること、つまり、超音波キャビテーション効率の低い低周波数の超音波でもマイクロバブルが核となり超音波キャビテーションを引き起こし、ラジカル生成作用が増大する事実を初めて発見した。超音波キャビテーションは従来、超音波場の定在波下でランダムに発生し、その発生位置制御は難しいと考えられてきたが、マイクロバブル近傍に局在化した超音波キャビテーション場が生成可能となると超音波力学的療法などの超音波キャビテーションの発生位置の制御が好ましい時の新技術として期待できる。本研究では、マイクロバブルに代表される微細気泡による超音波キャビテーションの時空間制御を目標とし、マイクロバブルの微細流路への流通技術を融合させることで、マイクロバブル誘起超音波キャビテーション場の発生制御の可能性の模索を試みる。

3. 研究の方法

本研究は、従来のバッチリアクター方式に加え、気泡の局所発生を目的とし、流通系実験の 2 種類で行った。流通系の実験の経過として、本研究の超音波キャビテーション増強がマイクロバブルでなく、ナノバブルの影響である可能性が示唆されたため、その気泡径の影響についての研究についても追加で実験を行っている。

バッチリアクター実験：実験はガラス容器に水を所定量 (300 ~ 400 mL) 入れた後、加圧溶解方式でマイクロバブルを水中に発生させた。マイクロバブルが十分に生成したのを目視により確認した後、ガラス容器の底部に配置した超音波振動子により、マイクロバブル水に超音波振動を 30 分間照射、照射後の水溶液を各種分析により分析した。

流通系実験：マイクロバブル発生装置の吐出口にシリコンチューブを接続し、チューブを流れる溶液が直列に並んだ 2 台の発振器 (Honda Electronics, W-115) を通過し、超音波の照射を受けて再びマイクロバブル発生装置に戻る循環流通型の反応系を製作した。1 台目の発振器で超音波を照射し、マイクロバブルによる白濁が消えたことを確認してから、2 台目の発振器からの照射を開始した。このとき、2 台目から照射する周波数を 45 kHz に固定し、1 台目からは 28 kHz, 45 kHz, 100 kHz の 3 種類で照射することで、1 台目の照射による消泡が・OH 生成に及ぼす影響について調べた。

4. 研究成果

4.1. 種々の商用超音波発振器による測定結果

種々の超音波装置での KI 法による 350 nm 紫外吸収の測定結果を Fig. 1 に示す。45 kHz のときは・OH の生成量が増大し、100 kHz のときには減少した。この結果から、マイクロバブル存在下の・OH 生成能は周波数に依存することを確認できた。また、照射周波数が 42 kHz とわずかに異なる場合において、 I_3 の生成量の増大がみられなかったため、超音波周波数に敏感な系であることも示唆された。

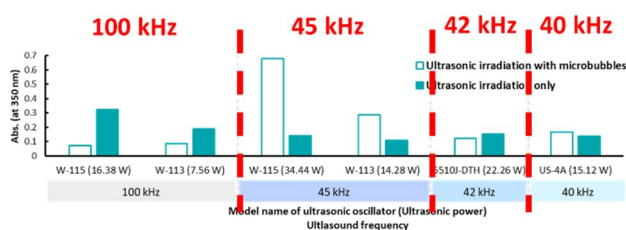


Figure 1. Comparison of OH radical formation with various ultrasonic generators having different frequencies and powers.

3.3. 流通系による 2 段階超音波照射システムによる検討

超音波照射の直列接続の KI 法による紫外吸収の測定結果を Fig. 2 に示す KI 法の結果より、1 台目の発振器から 45 kHz で照射したとき、発振器 1 台の照射時よりも・OH の生成量が大幅に

増加, 28 kHz, 100 kHz の時でも増加した。1 台目での消泡によって・OH 生成量が減少すると予想したが, 発振器の併用によって増大した。超音波を照射された気泡はピヤークネス力の働きによって泡の凝集体を形成するが, 本実験の結果から超音波照射によって一部のマイクロバブルが圧壊し, 更に微細なウルトラファインバブルとして残存しても・OH の生成量を増大させることが可能であることを示唆している。

4.2. マイクロバブル・超音波照射系におけるウルトラファインバブルの寄与に関する検討

マイクロバブルが存在することにより, 45kHz の超音波キャビテーションによる OH ラジカル生成が増強, 色素の分解が加速することが各種実験により裏づけられている⁽⁴⁾。マイクロバブルを導入すると, その後, 一部の気泡がナノサイズのファインバブルに変化し, 長期にわたり, 存在するという報告がある。そこで, マイクロバブルを KI 水溶液に導入後, マイクロバブルの導入を停止。マイクロバブルが十分, 浮上したと思われる 30 分程度, マイクロバブル水を放置した後, 45kHz の超音波を照射し, OH ラジカルの生成を示す I_3^- の信号が観測されるか, 実験を行った。その結果を Fig.3 に示す。30 分放置したにもかかわらず, 超音波キャビテーション効果を示す I_3^- の信号が残存していることが分かる。45 分放置においても I_3^- の信号が残存し, 60 分放置でようやく I_3^- の信号が消滅する。マイクロバブルは数分で消滅することが知られており, この結果はマイクロバブル導入直後の約 $1 \mu\text{m}$ の気泡だけでなく, 収縮をへたウルトラファインバブルなども OH ラジカル (ここでは I_3^-) 生成に寄与した可能性を示唆した結果であると考えている。

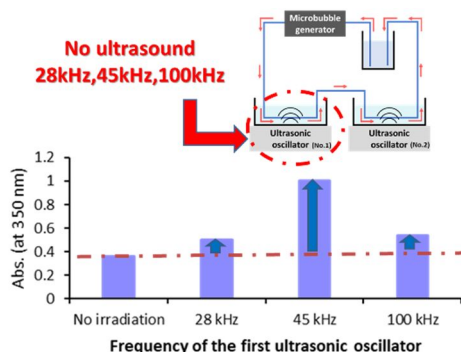


Figure 2. Flow reactor investigation of OH radical formation with different ultrasonic frequency of the first ultrasonic generator. Frequency of the 2nd ultrasonic generator was fixed at 45 kHz.

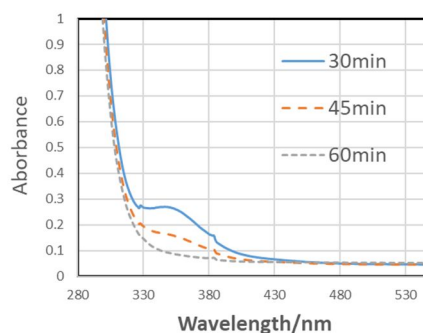


Figure 3. Dependence of the awaiting time of ultrasonic irradiation after the termination of MB generation using KI oxidation dosimetry method

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Minato Nakamura, Yoshinori Murakami	4. 巻 1
2. 論文標題 Photocatalytic Degradation of Azo Dyes Using Microreactors: Effects on the H ₂ O ₂ addition. Mechanistic Study.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Research : Special Issue: Advances in Photocatalysis	6. 最初と最後の頁 13115
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.21926/cr.2103002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Kazuya Mikami, Marie Aizuka, Haruki Setogawa, Nobuo Saito, Yoshinori Murakami	4. 巻 126
2. 論文標題 Preparation of 9,10-bis(Phenylethynyl)anthracene and 1-Chloro-9,10-bis(Phenylethynyl)anthracene nanoparticles using the laser processing in liquids: Influence of the surfactants on the optical properties.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J Molecular Structure	6. 最初と最後の頁 131215
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.molstruc.2021.131215	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazuki Tsuchida, Akane Maruyama, Yuma Kobayashi, Gen Sato, Ryosuke Atsumi, Yoshinori Murakami	4. 巻 48
2. 論文標題 Influence of microbubbles on free radical generation by ultrasound in aqueous solution: Implication of the Important roles of nanobubbles.	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Research on Chemical Intermediates	6. 最初と最後の頁 1045-1061
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11164-021-04612-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hou Honghao, Hiroshisa Yamada, Atsumi Nitta, Yoshinori Murakami, Nobuo Saito	4. 巻 14
2. 論文標題 Efficient Separation of Photoexcited Charge at Interface between Pure CeO ₂ and Y ³⁺ -Doped CeO ₂ with Heterogeneous Doping Structure for Photocatalytic Overall Water Splitting	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 350
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma14020350	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomoya Hayashi, Kyoko Nakamura, Todai Suzuki, Nobuo Saito, Yoshinori Murakami	4. 巻 739
2. 論文標題 OH Radical Formation by the Photocatalytic Reduction Reaction of H ₂ O ₂ on the Surface of Plasmonic Excited Au-TiO ₂ Photocatalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem Phys Lett	6. 最初と最後の頁 136958
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 村上能規, 土田一喜
2. 発表標題 流通型装置を用いた超音波キャビテーション作用のマイクロバブルによる影響に関する検討
3. 学会等名 化学工学会 第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土田一喜, 熱海良輔, 村上能規
2. 発表標題 超音波キャビテーション効果におけるマイクロバブルの影響に関する研究
3. 学会等名 化学工学会 第52回秋季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上能規, 土田一喜, 丸山彩, 小林祐馬, 佐藤玄, 熱海良輔
2. 発表標題 超音波キャビテーションにおけるマイクロバブルの影響に関する研究
3. 学会等名 第30回ソノケミストリー討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土田一喜, 村上能規
2. 発表標題 超音波照射による活性酸素種生成の検出とそのマイクロバブル共存効果
3. 学会等名 日本分析化学会関東支部新潟地区部会 第34回新潟地区研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上能規
2. 発表標題 マイクロバブルで生成するラジカル測定と光、超音波の併用による水浄化への応用
3. 学会等名 第7回 ファインバブル学会連合シンポジウム 「ここまで分かったファインバブル(微細気泡)の最前線 ~ 原理から応用 ~」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上能規, 土田一喜
2. 発表標題 流通型装置を用いた超音波キャビテーション作用のマイクロバブルによる影響に関する検討
3. 学会等名 化学工学会 第86年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 土田一喜, 村上能規
2. 発表標題 超音波によるOHラジカル生成におけるマイクロバブルの効果
3. 学会等名 第29回ソノケミストリー討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yoshinori Murakami	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer-Nature	5. 総ページ数 13
3. 書名 High-Energy Chemistry and Processing in Liquids ,Chap 4	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------