

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：56401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05815

研究課題名(和文) マイクロ・ナノバブル研究の根底となるバブル存在評価に関する手法の構築

研究課題名(英文) Study on the method for evaluating bubble presence in micro/nanobubble research

研究代表者

秦 隆志 (HATA, Takashi)

高知工業高等専門学校・ソーシャルデザイン工学科・准教授

研究者番号：00342577

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：超音波によるバブルの崩壊現象で生じるラジカルを指標としたマイクロ・ナノバブルの存在評価について研究をおこない、以下の知見を得た。

超音波によるマイクロ・ナノバブルの消滅の検討から、高周波数においてバブルの生成よりも破壊への移行が起こる。発生したラジカル量からマイクロ・ナノバブル数を見積もることが可能である。マイクロ・ナノバブルの崩壊で発生したラジカルによって分解された有機物量からマイクロ・ナノバブル数を見積もることが可能である。

研究成果の概要(英文)：An evaluation of the presence of micro/nano bubbles using radicals generated in the decay phenomenon of bubbles by ultrasonic waves was carried out, and the following findings were obtained. From the examination of the disappearance of micro/nano bubbles by ultrasonic wave, the transition to the destruction occurs rather than the generation of the bubble in high frequency. The number of micro/nano bubbles can be estimated from the amount of radicals generated. It is possible to estimate the number of micro/nano bubbles from the amount of organic matter decomposed by radicals generated in the decay of micro/nano bubbles.

研究分野：混相流

キーワード：マイクロ・ナノバブル 存在評価 超音波 ラジカル ソノルミネッセンス

1. 研究開始当初の背景

近年、マイクロ・ナノバブル（近年はファインバブルとも呼ばれる。）と呼ばれる微細気泡（マイクロバブルとは数  $\mu\text{m}$ ~100  $\mu\text{m}$  程度、ナノバブルとは nm オーダー）が通常に目で見える mm や cm サイズの気泡とは明らかに異なる産業的優位性を示す特徴を持つことがわかってきた。また、その原料には空気（あるいは他の気体）と水といった利便性から、マイクロ・ナノバブルは環境改善や農水産業、医療など多岐な適用範囲を有しており、研究開発が進んでいる。

しかしながら、マイクロ・ナノバブルの産業利用性は高いものの、この基礎となる特性は十分に解明される段階にまで至っていない。そのため、「アカデミックな裏付け」が早急に求められている。特に、この「アカデミックな裏付け」の道の前には大きく立ちふさがる壁があり、マイクロ・ナノバブル、特にナノバブルにおいて、その存在の検証が困難な点が障害として立ち塞いでいる。もちろん、現在の技術でナノサイズを測定できる装置はあるが、測定された対象物がバブルである保証は無い。現在、研究者は溶液に超純水を使用するなど不純物の低減（これで、ほぼ 0 として評価している。）を試みているが、マイクロ・ナノバブル発生機を通す以上、それら装置からの不純物混入は無視できない。

以上のことから、「アカデミックな裏付け」を進めるためには、バブルの存在評価手法を確立することが必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、超音波によるバブルの崩壊現象で生じるラジカルを指標としたマイクロ・ナノバブルの存在評価について研究をおこない、マイクロ・ナノバブル研究の根底となるバブル存在評価の一手法として確立を目指す。

3. 研究の方法

(1) 種々のマイクロ・ナノバブル数に対する超音波処理で発生するラジカル量に対し、電子スピン共鳴 (ESR) 測定やメチレンブルー等の脱色評価などを用いた定量をおこない、その相関性等からマイクロ・ナノバブルの存在評価の可能性を明らかにする。

① 現在、マイクロ・ナノバブル研究でバブル量を測定できるとして認識されている測定機を用いて、超音波の周波数・出力を種々に変え、処理前後のマイクロ・ナノバブル数を計測し評価する。目標点は、超音波によってマイクロ・ナノバブルの崩壊現象のみ、あるいは処理後残存するマイクロ・ナノバブル数が最小となる条件の把握とする（つまり、マイクロ・ナノバブルが消滅、消滅度が最高となる条件の探索）。

② 上記①の条件で、電子スピン共鳴 (ESR) 測定やメチレンブルー等の脱色評価から発生するラジカル量を定量化し、その際に崩壊

するマイクロ・ナノバブル数と発生するラジカル量との間で相関関係を調査する。本事項では、その相関関係を用い、発生したラジカル量から崩壊したマイクロ・ナノバブル数を見積もることを目標点とする。

(2) マイクロ・ナノバブルと超音波を併用し、ラジカル発生効率が向上した系でのフェノール等の有機物分解挙動を尺度としたマイクロ・ナノバブル存在の検証をおこなう。  
③ マイクロ・ナノバブルと超音波を併用した有機物分解系として、例えばフェノールの分解挙動を追跡し、崩壊するマイクロ・ナノバブル数とフェノールの分解量との間で相関関係を調査する。本事項では、その相関関係を用い、分解された有機物量から崩壊したマイクロ・ナノバブル数を見積もることを目標点とする。

以上の①~③の研究項目を掲げる。

4. 研究成果

① マイクロ・ナノバブルが消滅、消滅度が最高となる条件の探索

マイクロ・ナノバブル水に対し、28kHz および 45kHz の超音波処理をおこない、その前後での  $1\mu\text{m}$  以下の粒子（ナノバブル）数の計測をおこなったところ、短時間の印加では周波数の増加に伴いバブル数の減少、つまり超音波によるバブルの破壊、他方、長時間の印加ではバブルの粒子径のナノ化と数の増加が確認された。しかしながら、この挙動は 45 kHz 以上の高周波数になると長時間においてもバブルの破壊の方に移行することを確認した。

② 発生したラジカル量から崩壊したマイクロ・ナノバブル数を見積もる

メチレンブルーを添加した系において、超音波によるバブルの破壊によって生じたと考えられるラジカルに起因した脱色を確認した。なお、単純な飽和酸素水ではこのような結果は得られず、この実験結果の要因はマイクロ・ナノバブルの存在が関係していると推測される。それぞれの値を表 1 に示す。

表 1 メチレンブルーの脱色挙動（透過率で表示。超音波処理（45 kHz）前の透過率は 87.5 %）

サンプル	透過度 [%]	差 [%]
超純水	87.5	0
バブル水	90.5	3.0

他方、ラジカルの評価としては、まず ESR 測定によって、マイクロ・ナノバブルの超音波崩壊によって生じた OH ラジカルを確認した。また、ESR は高価であるため、安価で簡便なラジカル評価としてヨウ化カリウム (KI) 測定も合わせておこなった。図 1 にコントロール水（灰色線）とマイクロ・ナノバブル水（黒色線）に超音波処理をおこなった後の吸収波長を示す。マイクロ・ナノバブル

水にのみ、OH ラジカルによって生成された  $I^3^-$  を示す吸収波長が観測されており、KI 法によるマイクロ・ナノバブル存在の評価についても、その可能性を確認した。

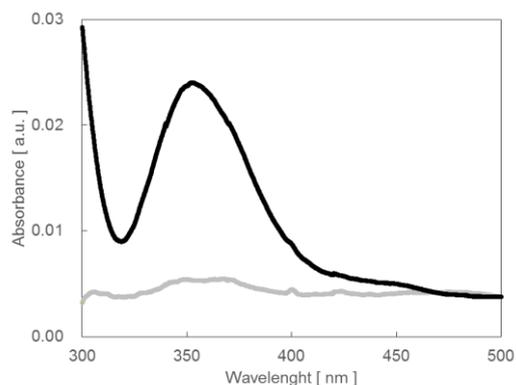


図1  $I^3^-$  を示す吸収波長 (灰色線：コントロール水、黒色線：マイクロ・ナノバブル水)

また、ESR 測定や KI 法によって見積もられる OH ラジカル量は作製したマイクロ・ナノバブル水を希釈することによって、その希釈率と相関的に減少することを確認したことから、発生したラジカル量から存在したマイクロ・ナノバブル数を見積もることが可能といった知見を得た (同様に発生した OH ラジカルによって生じるメチレンブルーの脱色挙動観測でも可能)。

ところで、上記までに用いたマイクロ・ナノバブルの内包気体は空気であり、崩壊によって発生するラジカル量は微量なため、差異は極僅かである。そのため、それをもとにしたマイクロ・ナノバブルの定量的評価は難しい。そこで、よりラジカルを生成するオゾンを入包気体として検討した。結果、簡便な手法である KI 法においても、マイクロ・ナノバブル数の程度によって生成される  $I^3^-$  量の差異が大きく表れた。つまり、オゾンを内包気体として選択することで、発生したラジカル量からマイクロ・ナノバブル数を見積もるといった手法が、より実践的な可能性を持つ。

### ③ 相関関係を用い、分解された有機物量から崩壊したマイクロ・ナノバブル数を見積もる

②でのメチレンブルーに代わり、フェノールを分解指標として添加した系で②と同様な実験をおこなった。図2に示すように超音波処理時間に伴って、フェノールは分解して行くが、その程度はマイクロ・ナノバブル水において超音波印加直後が最も大きく、その後は超音波によって発生するキャビテーションによって一律的に分解することが分かった。この超音波印加直後の最も大きい減少は、そこに存在するマイクロ・ナノバブル量に相関しているため、②と同様に分解された有機物量からマイクロ・ナノバブル数を見積もることは可能と考えられる。なお、フェノール以外として、一般的な油であるオレイン

酸でも同様な結果を得た。

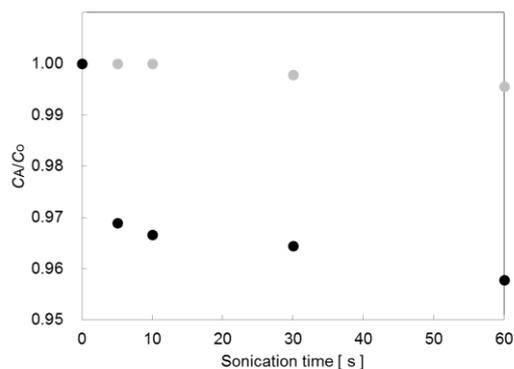


図2 フェノールの超音波による分解挙動 (灰色点：コントロール水、黒色点：マイクロ・ナノバブル水)

その他として、発生するラジカルをソノルミネッセンスとして捉え、光電子等を評価することでマイクロ・ナノバブルの存在評価をおこなうといった知見も得た。

## 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2件)

① 秦 隆志、西内 悠祐、田中 克也、岡村 祐里子、榊原 靖、寺坂 宏一、ファインバブルを用いた洗浄・浄化に関する研究、混相流、査読無、32 巻、2018、4-11

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjmf/32/1/32\\_4/\\_article/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjmf/32/1/32_4/_article/-char/ja)

② Takahiro Ishizaki, Yuto Matsuda, Tomoka Morita, Yusuke Nishiuchi, Kaori Tada, Junko Nagahara, Takashi Hata, Cleaning Effect by Fine Bubbles Generated with Gas-Liquid Share Method, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有、51 巻、170-174 [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcej/51/2/51\\_17we039/\\_article/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcej/51/2/51_17we039/_article/-char/ja)

[学会発表] (計11件)

① 刈谷 未来、山脇 直也、奥村 勇人、赤松 重則、西内 悠祐、秦 隆志、超音波を用いたウルトラファインバブルの存在評価に関する研究、日本混相流学会 混相流シンポジウム 2018、2018

② 山脇 直也、刈谷 未来、石崎 貴大、奥村 勇人、赤松 重則、多田 佳織、西内 悠祐、永原 順子、秦 隆志、超音波を用いた微細気泡の存在評価に関する研究、2017 年日本化学会中国四国支部大会、2017

③ 刈谷 未来、石崎 貴大、多田 佳織、西内 悠祐、永原 順子、秦 隆志、ウルトラファインバブルの存在評価手法に関する研究、化学

工学会第49回秋季大会, 2017

④ 刈谷 未来、松田 優人、石崎 貴大、岡嶋 里歩、多田 佳織、西内 悠祐、秦 隆志、ウルトラファインバブルの存在評価に関する研究、日本混相流学会 混相流シンポジウム 2017, 2017

⑤ Takahiro Ishizaki、Yuto Matsuda、Yusuke Nishiuchi、Kaori Tada、Junko Nagahara、Takashi Hata、STUDY ON IMPROVEMENT OF CLEANING EFFECT BY FINE BUBBLES、3rd International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering、2017

⑥ 小島 大和、刈谷 未来、石崎 貴大、松田 優人、多田 佳織、永原 順子、西内 悠祐、秦 隆志、微細気泡の存在評価に関する研究、第22回高専シンポジウム in Mie, 2017

⑦ Takahiro Ishizaki、Yuto Matsuda、Tomoka Morita、Yusuke Nishiuchi、Kaori Tada、Junko Nagahara、Takashi Hata、Cleaning effect by fine bubbles generated with gas-liquid shear method、5th Asian Conference on Mixing - ACOM2016、2016

⑧ 松田 優人、森田 知花、刈谷 未来、西内 悠祐、多田 佳織、永原 順子、秦 隆志、ファインバブルの存在評価に関する研究、日本混相流学会 混相流シンポジウム 2016、2016

⑨ HATA Takashi、KARIYA Miki、NAGAHARA Junko、TADA Kaori、NISHIUCHI Yusuke、YOSHIDA Yukihiro、WATANABE Shousuke、OHMORI Michio、Study on existence inspection of the fine bubble、The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)、2015

⑩ Tomoka Morita、Yuto Matsuda、Kaori Tada、Yusuke Nishiuchi、Junko Nagahara、Takashi Hata、Yukihiro Yoshida、Shousuke Watanabe、Michio Ohmori、Study on existence verification of the fine bubble、9th International Symposium on Measurement Techniques for Multiphase Flow、2015

⑪ 森田 知花、秦 隆志、多田 佳織、永原 順子、西内 悠祐、吉田 優喜博、渡邊 将介、大森 道生、ファインバブルと超音波を併用した有機物分解に関する基礎研究、日本混相流学会混相流シンポジウム 2015、2015

[図書] (計1件)

① 西内 悠祐、秦 隆志、多田 佳織、永原 順子、三谷 岩生、山本 健児、坂本正興、情報機構、マイクロバブル (ファインバブル) のメカニズム・特性制御と実際応用のポイント

2015、52-59 (現場に対応した装置製作・設計のポイント～一次産業に向けて～)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 気泡数密度計測装置  
発明者: 秦 隆志、西内 悠祐  
権利者: 独立行政法人国立高等専門学校機構  
種類: 特許  
番号: 特願2017-049239  
出願年月日: 平成29年3月3日  
国内外の別: 国内

○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 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秦 隆志 (HATA, Takashi)  
高知工業高等専門学校  
・ソーシャルデザイン工学科・准教授  
研究者番号: 00342577

(2) 研究分担者

西内 悠祐 (NISHIUCHI, Yusuke)  
高知工業高等専門学校  
・ソーシャルデザイン工学科・准教授  
研究者番号: 00455172

多田 佳織 (TADA, Kaori)  
高知工業高等専門学校  
・ソーシャルデザイン工学科・准教授  
研究者番号: 10611775

(3) 連携研究者

なし ( )  
研究者番号:

(4) 研究協力者

山本 健児 (YAMAMOTO, Kenji)  
株式会社坂本技研・事業本部・営業技術部  
・課長