

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17966

研究課題名(和文) プラズマによる血液浄化のための蛍光退色現象を活用したラジカル計測法の確立

研究課題名(英文) Measurement of radical and degradation in small scale plasma for plasma medicine

研究代表者

上原 聡司 (Uehara, Satoshi)

東北大学・流体科学研究所・助教

研究者番号：70742394

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、液中プラズマの発生に伴い生成するラジカルを微小空間に作用させ、ラジカルの局所的な作用を明らかにすることを目指し、細管中気泡内での放電計測を行った。キャピラリー放電法を応用し、細管中の微小気泡内の放電現象計測を行った。異径細管の組み合わせにより、生成される気泡の位置を制御し周囲流体やラジカルと共に一方向に流動できることを明らかにした。電流波形と気泡挙動の同時計測から流動を表す理論モデルを構築した。本理論モデルにより各電圧印加条件における関係および管長さの最適化が可能である。さらに、応用を目指し、生成したラジカルの分光計測による同定およびメチレンブルーを用いて分解性能を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We conducted a discharge measurement of capillary discharge to clarify the pollutant decomposing effect of plasma in a small scale. We found that by using two pipes which has different diameters makes it possible to transport a discharged bubble in a capillary toward one direction. A high-speed camera was used to investigate the bubble dynamics responsible for the pumping effect, which is achieved by selecting the shape of the capillary such that the bubble ejections within enhance the "self-repetition" action required for the pumping motion. A theoretical model was developed to investigate the pumping mechanism. We solve the problems associated with liquid oscillations in the U-shaped water reservoir by employing a non-uniform cross-sectional area in our model. The chemical reactivity of the device was confirmed by using emission spectroscopy of OH radical and by measuring the decomposition of methylene blue.

研究分野：流体工学

キーワード：プラズマ 気泡流動 水質浄化 キャピラリー放電 界面

1. 研究開始当初の背景

水中気泡内で発生させたプラズマを用いた水質浄化装置が活発に研究されている。これには気泡内に発生したラジカルや過酸化水素およびオゾンなど酸化力を持つ化学種(以下合わせてラジカルと呼ぶ)が、気泡界面を通して水中へ拡散し、種々の不純物を分解することを利用している。近年では、強い酸化力を持つラジカルの特性を利用し細菌を不活性化する、プラズマを用いた滅菌・殺菌装置の提案もなされている。

このような水中プラズマのより高度な医療デバイス応用のためには、血液中や生体内の有害な部分のみに局所的にラジカルを作用させる必要がある。またラジカル拡散作用の微視的メカニズムの解明は、種々のプラズマ水質浄化装置の高効率化においても非常に重要である。

2. 研究の目的

血液中の不純物およびウイルスなどの毒物をプラズマにより浄化する次世代プラズマ浄化医療機器の開発へ向けて必須である、微小領域におけるラジカル作用について明らかにする。明らかになったラジカルの浄化メカニズムから次世代医療デバイス開発の設計指針を提案することおよび既存の水質浄化デバイスの革新的発展開発に資することを目的とする。

3. 研究の方法

微小空間での放電として直径 1 mm 程度の細管を用いたキャピラリー放電に注目した。図 1 に実験装置の概略を示す。実験装置は主に、直流高圧電源、回路保護抵抗、リアクターから構成される。リアクターは 2 つのリザーバがキャピラリー部で接続される構成になっており、キャピラリー部には内径の異なる二種類のガラス管を用いた。

図 1 内のキャピラリー部に示す様に、管径と長さの異なる 2 種類のガラス管を PDMS (Polydimethylsiloxane) により接続している。二つのガラス管の長さはそれぞれ 25 mm, 5 mm, 太さは 1 mm, 2 mm である。左右のリザーバ内にはステンレス平板の電極を挿入し、細い管側には正極、太い管側に負極を接続した。溶液 60 ml を満たした。溶液は、純水に NaCl を加えることで 1.0 mS/cm に調節した。電流と電圧波形はオシロスコープを用

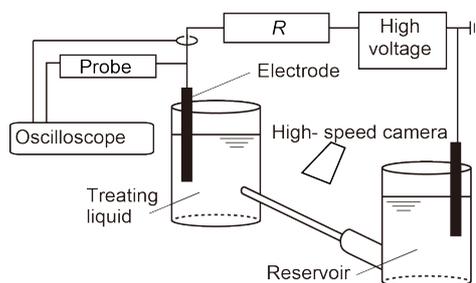


Fig. 1. Experimental setup.

いて測定し、細管内の気泡挙動は高速度カメラ (Fastcam SA-X2, Photron) を使用し撮影した。

最後に、開発したデバイスのプラズマ水質浄化特性を調べるため、分光計測による生成ラジカルの同定およびメチレンブルーを用いた分解特性計測を行った。

4. 研究成果

(1) 気泡内放電

図 2 に示す両リザーバ間に印加される電圧および回路に流れる電流計測と図 3 に示す気泡挙動の可視化計測を同期させることにより、気泡内での放電と気泡挙動の関係を求めた。

管が溶液で満たされている際は電流が流れ、それに伴いジュール熱が発生する。そのとき、流路形状による電流集中および熱移動の関係から、径の小さい管の先端付近に気泡核が生成され、膨張する。気泡が管を塞ぐほど膨張すると電流の流れは阻害され左右の気泡界面に印加された高電圧により、気泡内の液膜端から放電が生じる。このサイクルが比較的一定周期で生じ、印加電圧が大きいほどその周期が短くなることを明らかにした。(図 4)

(2) ラジカルおよび放電気泡の一方向流動

高速度カメラによる可視化計測により、管内での気泡の高速流動を詳細に捉える事に成功した。(1)に示した気泡膨張の際、図 5 に示すように、管径の異なる細管を用いた場合、気泡界面の曲率半径が異なる。そのため、左右の界面に働くラプラス圧に差が生じ、気泡は管径の大きい方へ一方向に流動する(図 3)。

以下にその時の圧力の関係を示す(式(1))。

$$p_b - p_s = \frac{2\sigma}{R_s}, \quad p_b - p_L = \frac{2\sigma}{R_L}. \quad (1)$$

ここで、 p_b , p_s , p_L , R_s , R_L および σ は、それぞれ気泡内、細い細管内液体および太い細管側液体の圧力、細い細管および太い細管の管径および表面張力を表す。以上の式をまとめて考えると、

$$p_L - p_s = 2\sigma \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_L} \right) > 0. \quad (2)$$

となり、二つの管径の差により気泡は一方向に力を受けることが分かる。

気泡内には、プラズマを溶液に作用させる際に極めて重要な化学的活性種が存在している。また、OH ラジカルのような寿命の短い活性種は液体中の気泡界面近傍のみに存在すると考えられる。そのため管内で一方向の気泡挙動が存在することを明らかにした本知見は、プラズマ作用において極めて重要である。

(3) 小型反応性プラズマポンプ

プラズマを液中に作用させる主目的の一つに、プラズマ水質浄化がある。我々は上記に得られた知見を基にプラズマを局所的に作用させ水質浄化を行い、さらに処理溶液の駆動を放電に伴う気泡挙動により補う、小型反応性プラズマポンプを開発した。これまでに提案されている水質浄化法に比べ、放電によるプラズマ水質浄化法では、過剰な薬品の投与による汚染の心配がないことや、通常の方法では分解できない難分解性有機物を分解できるなどの利点がある。

しかし、放電には高電圧が必要であることから、エネルギー効率の点で課題があるのが現状である。我々が、上記に得た知見は、基本的には急拡大管と電極のみによる極めて簡易な構造で、水質浄化と溶液駆動を行えることを示唆している。そのため、溶液駆動用のポンプや気泡流入用のガス供給減などを外部に持たない水質浄化装置になり、これまではあまり考慮されていなかった、プラズマ水質浄化の家庭用や小型携帯デバイスへの応用も期待できる。

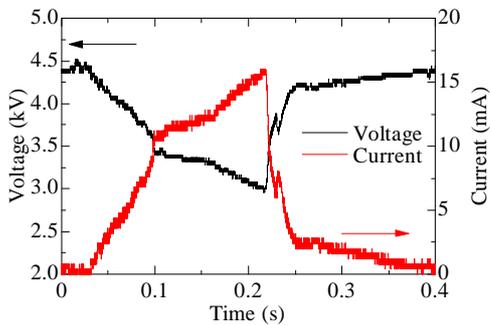


Fig. 2. Electric waveforms when the applied voltage is 4.5 kV.

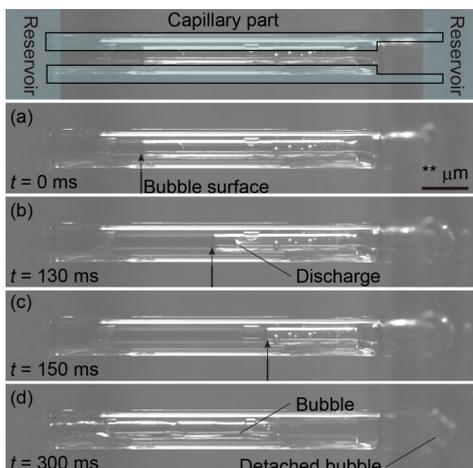


Fig. 3. Sequential photo of bubble behaviour and discharge in a capillary part.

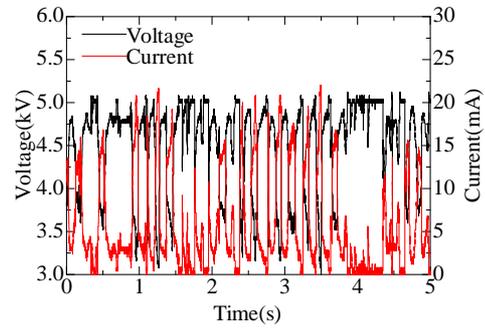


Fig. 4. Electric waveforms when the applied voltage is 5.0 kV.

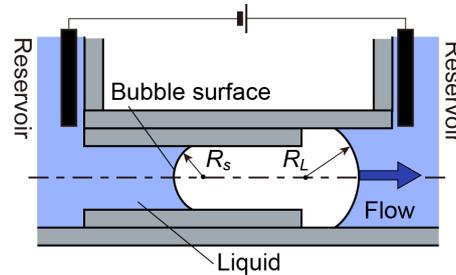


Fig. 5 Capillary discharge in different diameter pipes.

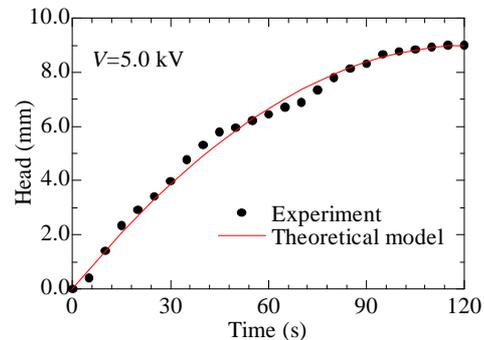


Fig. 6. Time evolution of head difference.

次に、解明した溶液駆動のメカニズムおよび放電気泡の挙動に伴う溶液の一方方向流動をデバイスのポンプ性能として評価した結果を示す。

図6に黒点で右リザーバ水面の左リザーバ水面に対する差の時間変化を示す。図の様に溶液は細い管側のリザーバから太い管側のリザーバへ一方方向に流動し、水面差が時々刻々大きくなっていることが分かる。時間の経過により水頭差が生じるため、差の増加量は時々刻々小さくなっている。この時、実際は図3に示した様に、気泡が生成、ラプラス圧の差による一方方向流動および排出というプロセスを繰り返している。細管内に気泡が存在しない際は液体を一方方向に流動させる力は働かないため、水頭差による逆流が起こる。実際にはこのような振動を繰り返しながら流動が生じており、我々は、デバイス設計指針として有用な理論モデルを構築するこ

とによりこの流動を解析した。振動しながら流動するデバイス内の溶液をU字管内の液体振動現象とみなし、式(3)に示す非線形ベルヌーイの式を適用することで理論モデルを構築した。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{1}{2} q^2 + \frac{p}{\rho} + gz = f(t) \quad (3)$$

図6内に赤の実線で、構築した理論モデルを気泡の生成にかかる時間 τ (ジュール熱による加熱時間)をパラメータとして実験値にフィッティングしたものを示す。なお、ラプラス圧の差は式(1)より 88.2 Pa としている。図の様に実験値の示すカーブに良い一致を示している。この時の τ は 0.024 s であった。

図7に分光計測によるスペクトル分布を示す。溶液中の Na に起因する発光のほか、高い反応性を有する OH ラジカルに起因する発光が検出されている。放電により発生した OH ラジカルやオゾンなどの化学的活性種による作用を評価するため、メチレンブルーの分解実験を行った。初期状態のメチレンブルー溶液濃度は 1mg/L で導電率は 1.0 mS/cm である。印加電圧 $V = 5.0$ kV の作動条件により実験開始から 10 分で約 60% の分解が確認された。

以上示した本研究で得られた成果をまとめると、径の異なる二種類の細管を用いたキャピラリー放電において、生成した気泡は、その界面に働くラプラス圧の差により一方向に流動することを高速可視化により明らかにした。このとき回路に流れる電流波形と気泡挙動の対応の詳細を高速同時計測し、電流電圧波形の計測により、気泡挙動を確定することに成功した。

さらに、明らかにした現象を小型の反応性プラズマポンプという革新的な水質浄化デバイスに応用した。本デバイスは、微小空間でのプラズマを高効率に利用したものであり、局所空間に化学的活性種を作用させることができるため、ウイルスやバクテリア除去などのバイオ応用の面でも有用なものである。また、今回構築した理論モデルは、細管内部の放電に伴う液体流動を説明するもので、微小空間におけるラジカル反応を計測

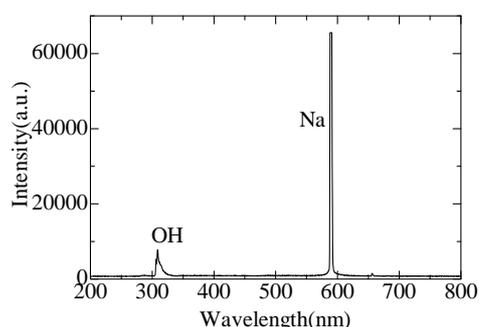


Fig. 7. Optical emission spectra of the discharge at $V = 4.0$ kV.

する際に非常に有用なものである。今回得られた知見は、海外学術雑誌に短期間で掲載された他、国際学術会議において大きな反響を得ている

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 1 件)

Satoshi Uehara, Kazuma Ishihata, Hideya Nishiyama

Development of a Capillary Plasma Pump with Vapour Bubble for Water Purification: Experimental and Theoretical Investigation.

Journal of Physics D: Applied Physics

査読有, Vol.49 (40), 2016.

doi:10.1088/0022-3727/49/40/405202

〔学会発表〕(計 2 件)

Satoshi Uehara, Kazuma Ishihata and Hideya Nishiyama

Experimental and Theoretical Investigation of Small Size Reactive Plasma Pump for Water Purification.

Abstract of International Symposium on Micro-Nano Science and Technology, 2016, 2016年12月17日 東京大学本郷キャンパス(東京).

Satoshi Uehara, Kazuma Ishihata, Yasuhiro Miyaoka, Hideya Nishiyama

Capillary Plasma Pump with Vapour Bubble for Water Purification.

Proceedings of the 13th International Conference on Flow Dynamics (ICFD2016), 2016年10月11日 仙台国際センター(仙台).

〔図書〕(計 0 件)

該当なし

〔産業財産権〕

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ifs.tohoku.ac.jp/nishiyama-lab/japanese.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上原 聡司 (Uehara Satoshi)

東北大学・流体科学研究所・助教

研究者番号：70742394

(4) 研究協力者

西山 秀哉 (Nishiyama Hideya)

東北大学・流体科学研究所・教授