

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06824

研究課題名(和文) エレクトロ・アコースティック場を駆使した多分散ナノ粒子の新規膜分級プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of New Membrane Classification Process of Polydisperse Nanoparticles Using Electro-Acoustic Field

研究代表者

向井 康人 (Mukai, Yasuhito)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30303663

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：膜分離はナノ粒子の湿式分級法として有力であるが、膜面で捕捉された粒子群によるさえぎりや膜細孔内壁への付着による目詰まりなどさまざまな障害因子によって分級操作の継続が困難になる。しかし、超音波照射を施すことによって、膜面に堆積した大粒子群の間隙が増大して流動比抵抗が減少するとともに、膜細孔への小粒子の付着が抑制されて小粒子群の膜透過が促進され、高精度かつ高速に分級操作を継続することができる。また、多分散ナノ粒子の多段階膜分級操作においても超音波照射は有効な手段であり、膜孔径に応じた高精度な分級操作が実施可能になる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノコロイドの粒子径の均一化は、これまで合成技術の開発にのみ注意が払われてきたが、本研究で提案する手法が確立されれば、単分散ナノコロイドの生産性は格段に向上し、各種産業分野への波及効果が期待できる。また、本研究の成果は、長さが不均一なカーボンナノチューブの均質化や、種々のナノ粒子が混在したナノコロイド廃液のリサイクル技術としての応用にもつながり、広範な社会的意義をもつ。さらに、まだ不明な点が多い膜によるナノ粒子の捕捉メカニズムや透過メカニズムの解明にもつながり、学術的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：Membrane separation is a promising method for wet classification of nanoparticles, but it is difficult to continue the classification operation due to various disturbances such as a barrier by particles deposited on the membrane surface and a clogging by adhesion of particles to the membrane pores. However, the ultrasonic irradiation increases the voidage between the larger particles deposited on the membrane surface and suppresses the adhesion of smaller particles to the membrane pores, resulting in the stabilized classification operation with high accuracy and high speed. Moreover, the ultrasonic irradiation is also an effective method for the multistage membrane classification of polydisperse nanoparticles since it can assist a high-accuracy classification operation according to the membrane pore size.

研究分野：膜工学、分離工学

キーワード：分級 膜分離 ナノ粒子 超音波 大気圧プラズマ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 化学工業、エレクトロニクス、発電・エネルギー、医療、バイオなど広範な分野で、ナノ粒子の合成や機能化などナノテクノロジーに関連する多くの技術が応用されている。これに伴い、ナノ粒子の高度分離などプロセッシングに関する研究も極めて重要な課題となっており、高精度かつ大量処理が可能で省エネルギー的な膜分離法が適用技術として特に有望視されている。また、塗布剤や研磨剤、半導体、化粧品などの分野では、原料となるナノ粒子の均質性、単分散性が最終製品の品質を決定づける場合が多いため、目的の径のナノ粒子を精度良く分離・精製する技術の創出が切望されている。

(2) 多分散スラリーの湿式分級は、一般に重力沈降や遠心沈降により、沈降速度の差を利用して行われるが、多分散ナノコロイドの場合、ブラウン運動の影響により重力場での分級は不可能であり、遠心沈降を利用する場合にも、超遠心操作が必要であり容易ではない。一方で、膜分離法によるふるい分級が有力な操作の一つに挙げられるが、膜面で捕捉された粒子群によるさえぎり、粒子間相互作用による凝集、膜細孔入口での架橋や膜細孔内壁への付着による目詰まりなど種々の要因が分級を困難にする可能性が高いと考えられる。

2. 研究の目的

(1) エレクトロ・アコースティック場を駆使、すなわち、超音波照射による振動及びキャビテーションの発生・圧壊現象を利用して分級操作に対する上述の障害因子(さえぎり、凝集、目詰まりなど)を排除すると同時に、電場印加による電気泳動速度の粒子径依存性を利用して小粒子を優先的に膜透過させ、分級性能の改善を図る。

(2) 超音波強度、発振周波数、電場強度、超音波と電場の併用パターンなど、超音波と電場の適用条件について種々検討し、分級効率との関係を究明する。また、種々の溶媒環境下での粒子の捕捉及び透過メカニズムを解明し、分級操作に適した溶媒環境を明らかにする。これらの実験データを総合的に考察し、高い分級効率を得るための最適な操作指針を導き出す。

3. 研究の方法

(1) 当初、超音波照射と電場印加の相互の効果により分級性能の改善を図ることを基本コンセプトとして本研究を提案したが、実験の結果、超音波照射と電場印加の相乗効果を得るのは難しく、超音波照射のみでも十分な性能が得られることを明らかにした。むしろエネルギー的には有利であると考え、本研究では超音波照射の効果について掘り下げることにした。

(2) まず、基本的な大小2成分系の微粒子懸濁液を試料に用いた。粒子径 $0.5\ \mu\text{m}$ と $1.0\ \mu\text{m}$ の2種類の単分散ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 粒子を選定し、各粒子濃度が $10\ \text{mg/L}$ になるように2成分系懸濁液を調製した。分離膜には、公称孔径 $1.0\ \mu\text{m}$ のセルロース混合エステル製精密濾過膜を使用した。

(3) 次に、多分散系の微粒子懸濁液を試料に用いた。粒子径が $0.08\ \mu\text{m}$ から $1.08\ \mu\text{m}$ の範囲に分布している多分散シリカ (SiO_2) 粒子を選定し、濃度 $50\ \text{mg/L}$ の試料懸濁液を調製した。分離膜には、種々の公称孔径の精密濾過膜を使用した。本報告書では一例として、 $0.80\ \mu\text{m}$ 、 $0.65\ \mu\text{m}$ 、 $0.45\ \mu\text{m}$ の3種類の精密濾過膜を段階的に使用した場合について述べる。

(4) 図1に超音波照射装置を配備した分級試験装置の概略を示す。フィルターホルダーに分離膜をセットし、試料液を封入した供給液タンクと接続した。窒素ガスにより一定圧力を作用させて分級試験を行い、液透過速度と透過液中の各粒子濃度の経時変化を測定した。フィルターホルダーの材質を決定するにあたり、音響学的見地から最も超音波が伝播しやすい材質を考察し、ポリプロピレン製のフィルターホルダーを選定することとした。超音波照射を施す際は、

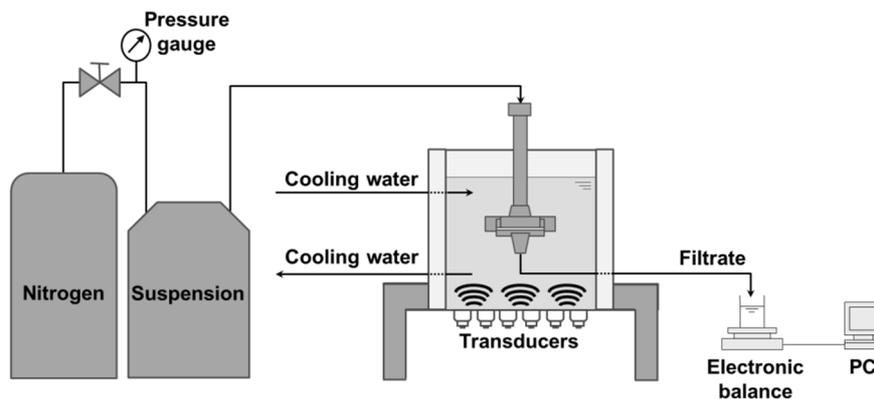


図1 超音波支援分級試験装置

フィルターホルダーを超音波水槽に浸漬させ、定在波を考慮して最も超音波強度が高くなる位置に配置し、種々の条件で超音波を照射した。

4. 研究成果

(1) 初めに、さまざまな実験条件の最適化を行った。試料懸濁液の最適 pH について検討し、PMMA 粒子懸濁液は pH 無調整 (pH 5.5)、多分散 SiO₂ 粒子懸濁液は pH 6 の条件を選定した。種々の材質のフィルターホルダーを使用して比較検討し、上述の通りポリプロピレンが最適な選択であることを証明した。種々の圧力における実験データを分析し、最適条件として比較的低圧力の 20 kPa を選定した。超音波照射条件の最適化について種々検討し、照射方向は水槽底部から膜面に対して垂直方向、発振周波数はキャビテーションによる衝撃力がより顕著な低周波の 28 kHz、出力電力は発振器の最大値である 300 W の条件を選定することとした。

(2) PMMA 粒子 2 成分系の分級試験に先立ち、各 PMMA 粒子単成分系での膜分離試験を行い、液透過速度 q 、 $d\theta/dv$ および各粒子の透過率 T_p を測定した。大粒子 (1.0 μm) 単成分系の膜分離試験結果を図 2 に示す。図 2(a)には液透過速度の逆数 q^{-1} 、 $d\theta/dv$ 、図 2(b)には粒子透過率 T_p をそれぞれ単位膜面積あたりの透過量 v に対してプロットした。図 2(a)より、超音波照射による液透過速度の向上が確認された。これは、膜面に堆積した大粒子が超音波照射によって振動し、粒子間の間隙が増大して透過液の流動抵抗が低下したためである。また、図 2(b)より、超音波の有無によらず粒子径 1.0 μm の大粒子が孔径 1.0 μm の膜によって完全に阻止されていることがわかる。

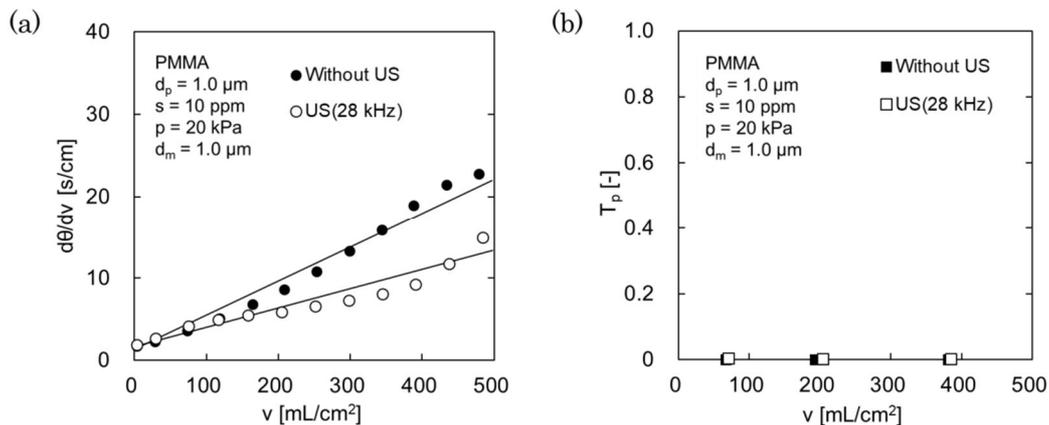


図 2 大粒子単成分系の膜分離試験結果

図 3 には、小粒子 (0.5 μm) 単成分系における (a) 液透過速度の逆数 $d\theta/dv$ と (b) 粒子透過率 T_p の結果をそれぞれ示した。粒子径は膜孔径より小さいが、超音波非照射では粒子の膜透過がかなり抑制され、最終的には完全に阻止されるに至った。また、超音波非照射では流動抵抗の大きな小粒子が膜細孔内部や膜表面で阻止されるため、液透過速度の急激な減少が見られた。一方、超音波を照射することによって粒子透過率が大幅に増加し、これに伴い液透過速度が顕著に増大する傾向を示した。これは、超音波照射によって粒子が振動し、膜細孔内部での粒子のさえぎりや膜表面での粒子の付着が抑制されたためである。以上の結果から、膜分級における超音波照射は、液体の膜透過速度と孔径より小さな粒子の膜透過精度をともに大幅に向上させる効果があることがわかった。

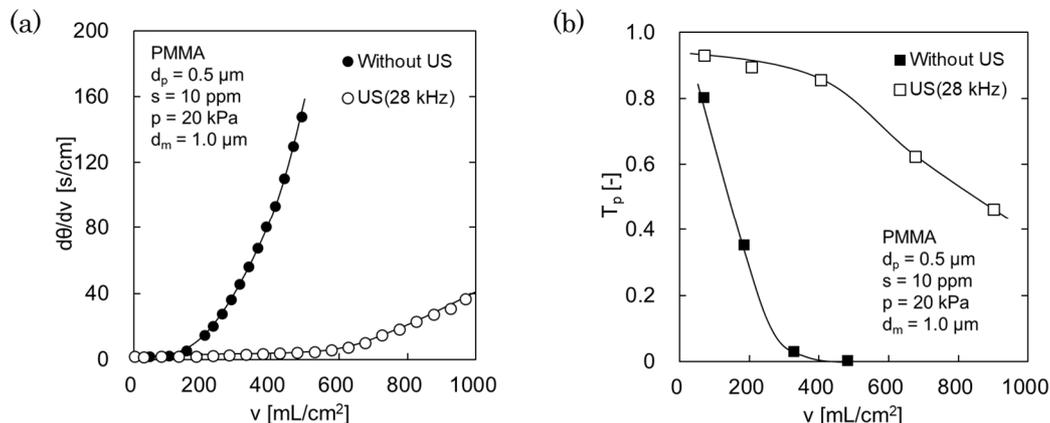


図 3 小粒子単成分系の膜分離試験結果

(3) 超音波照射によって単成分系での性能向上が確認されたため、2成分混合系の分級操作においても効果を示すことが期待される。図4には、大粒子と小粒子の2成分混合系の膜分級試験における(a)液透過速度の逆数 $d\theta/dv$ と(b)小粒子の透過率 T_p の結果をそれぞれ示し、超音波非照射と照射の各条件の実験データを比較した。なお、大粒子の透過率は全期間を通じて0であった。図4(a)より、超音波非照射では分級開始直後に液透過速度の急激な減少が見られた。また、図4(b)より、超音波非照射では小粒子の透過率は分級開始から0に近い値を示しており、ほとんどの小粒子が透過せず、分級が不可能であることが確認された。これは、膜面への大粒子の堆積によって小粒子の透過が著しく阻害されたためである。一方、超音波照射を行った場合、非照射の場合と比較して液透過速度の低下が顕著に抑制されており、小粒子の透過率についても大幅な改善がみられ、超音波照射が分級性能の向上に大きく寄与することがわかった。これは、超音波照射によって大粒子堆積層の空隙が拡張され、小粒子の透過と液体の透過が促進されたためである。以上より、超音波照射は高精度かつ継続的に膜分級操作を行うための非常に有効な手段であることが示された。

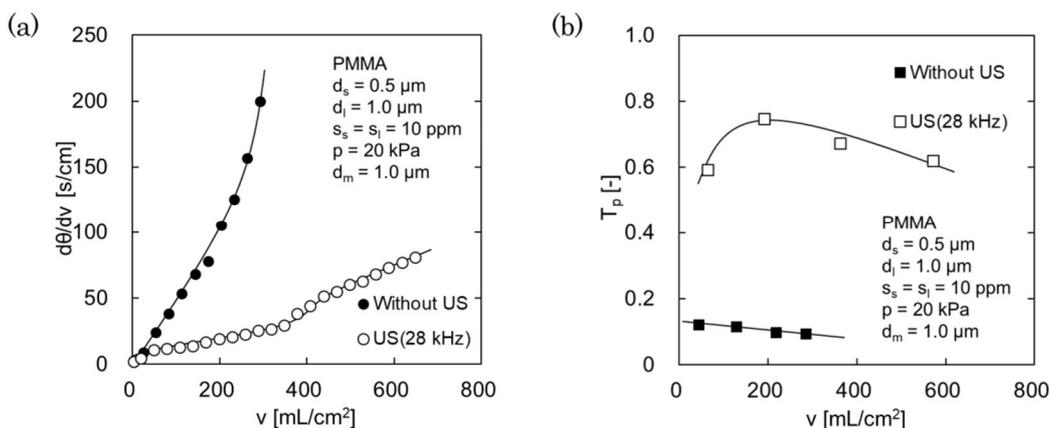


図4 2成分混合系の膜分級試験結果

(4) 多分散 SiO_2 粒子懸濁液を試料に用いて多段階膜分級操作の検討を行った。多段階膜分級操作の概略を図5に示す。所定濃度の懸濁液を調製し ($i=0$)、1段目の膜分級を行い、得られた透過液 ($i=1$) を次の供給液に用いて異なる孔径の膜による2段目の分級操作を行う。さらに、得られた透過液 ($i=2$) に対して膜の孔径を変えて3段目の分級操作を行い、透過液 ($i=3$) を回収する。一例として、孔径 $0.80 \mu\text{m}$ 、 $0.65 \mu\text{m}$ 、 $0.45 \mu\text{m}$ の3種類の精密濾過膜をこの順に使用した場合の多段階膜分級操作の結果について述べる。まず、超音波非照射の条件でこの操作を行ったところ、1段目で粒子の大部分が膜面で阻止されてしまい、分級の実現には至らなかった。次に、超音波を照射して本操作を行った。図6に最初の供給液および i 段目の分級操作の透過液の粒子径頻度分布を示す。また、図5中に、最初の供給液を100%としたときの各段の膜面上および透過液中に存在する粒子の割合をそれぞれ併記した。多段階膜分級操作の実施により、透過液中の最大粒子径の値が段階的に減少し、これに伴い粒子径頻度分布がよりシャープになっていることがわかる。各段の分級操作での最大粒子径は膜孔径に応じた値であることから、膜孔径による粒子径制御が高精度に行われていると考えられる。また、膜孔径に応じた粒子回収率が順次得られており、超音波照射により効率的な膜分級が実現できた。

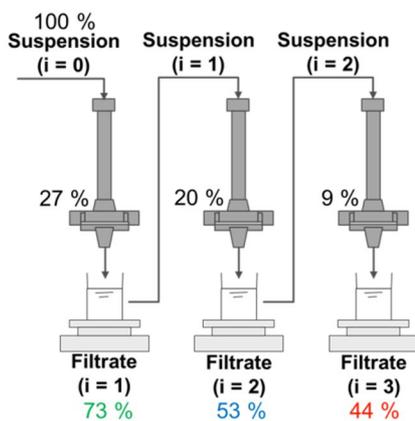


図5 多段階膜分級操作

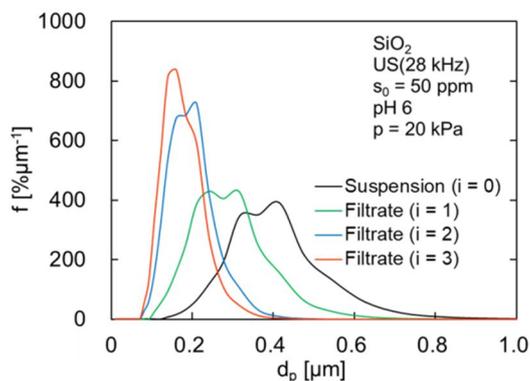


図6 試料懸濁液および各段の透過液の粒子径頻度分布

(5) 分級性能を改善するためのその他の試みとして、分離膜への大気圧プラズマの照射による表面改質の効果について検討した。分離膜に大気圧プラズマを照射した結果、膜の表面及び内部に超親水基を形成することができた。これにより膜表面での大粒子の閉塞および膜内部での小粒子の付着・滞留を極限的に抑制することができ、その結果、分級性能を顕著に向上させることに成功した。最も表面改質効果の高いガス種を探索したところ、N₂プラズマでは改質効果がほとんど見られなかったが、ArプラズマとO₂プラズマを照射したときに顕著な改質効果が確認された。発光分光分析により、Ar、O₂プラズマでは酸化能力の高いOHラジカルなどの酸素由来のピークが検出されたが、N₂プラズマでは確認されなかった。

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 1件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Yasuhito Mukai, Tomoaki Tanabe	4. 巻 63
2. 論文標題 Selective Adsorption Characteristics of Gold Ions by Nylon Nanofiber Nonwoven Fabric	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Textile Engineering	6. 最初と最後の頁 191-195
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.4188/jte.63.191	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 Yasuhito Mukai, Song Liu, Eiji Amano	4. 巻 66
2. 論文標題 Preparation of Nanocarbon-Supported Nanofiber Fabric for Purification of Contaminated Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Textile Engineering	6. 最初と最後の頁 7-15
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.4188/jte.66.7	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 Song Liu, Takuro Sumi, Yasuhito Mukai	4. 巻 -
2. 論文標題 Development of Cibacron Blue-Enhanced Affinity Nanofiber Fabric for Protein Adsorption	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 -
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 オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計26件（うち招待講演 1件/うち国際学会 11件）

1. 発表者名 向井康人, 田辺智亮
2. 発表標題 ナイロンナノファイバー不織布による塩酸水溶液中の金イオン回収プロセスの検討
3. 学会等名 日本繊維機械学会第71回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasuhito Mukai, Tomoaki Tanabe
2. 発表標題 Selective Adsorption Characteristics of Gold Ions by Nylon Nanofiber Fabric
3. 学会等名 Nanofibers2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasuhito Mukai, Aya Takahashi
2. 発表標題 Evaluation of Classification Performance of Colloidal Particles through Nonwoven Nanofiber Fabric
3. 学会等名 Nanofibers2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasuhito Mukai, Yoshihiro Takayama
2. 発表標題 Improvement in Particle Retention Capacity of Ultraporous Nanofiber Nonwoven Fabric by Plasma-Induced Surface Modification
3. 学会等名 The 46th Textile Research Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 向井康人, 田辺智亮
2. 発表標題 ナイロンナノファイバー膜を用いた塩酸溶液中の金イオン回収プロセスの開発
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 向井康人, 高山義弘, 林 祐衣, 間野 翔, 高橋茂則, 神田英輝, 後藤元信
2. 発表標題 大気圧プラズマを用いたナノファイバー膜の粒子捕捉機能の改善
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 児玉明彦, 向井康人
2. 発表標題 精密濾過法を利用した微粒子分画に及ぼす超音波照射の影響
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 向井康人, 天野詠之, 原 聡志, 坂東芳行, 増井龍也
2. 発表標題 ナノファイバー/ナノカーボン複合膜による着色成分の吸着除去
3. 学会等名 第53回日本水環境学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 向井康人, 下田晃也
2. 発表標題 静電噴霧貧溶媒晶析によるナノ結晶作製法の検討
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高山義弘, 林 祐衣, 間野 翔, 高橋茂則, 神田英輝, 後藤元信, 向井康人
2. 発表標題 大気圧プラズマによるナノファイバー不織布の粒子捕捉機能の改善
3. 学会等名 日本繊維機械学会第70回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田辺智亮, 向井康人
2. 発表標題 ナイロンナノファイバー不織布による金イオンの選択吸着特性
3. 学会等名 日本繊維機械学会第70回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yasuhito Mukai, Tomoaki Tanabe
2. 発表標題 Selective Adsorption Characteristics of Gold Ions by Nylon Nanofiber Fabric
3. 学会等名 The 45th Textile Research Symposium (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高山義弘, 林 祐衣, 間野 翔, 高橋茂則, 神田英輝, 後藤元信, 向井康人
2. 発表標題 プラズマ改質ナノファイバー不織布膜の粒子捕捉メカニズムの解明
3. 学会等名 化学工学会第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田辺智亮, 向井康人
2. 発表標題 ナイロンナノファイバー膜による金イオンの選択吸着及び回収プロセスの開発
3. 学会等名 化学工学会第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yasuhiro Mukai
2. 発表標題 Filtration and Separation Properties of Colloidal Particles through Nonwoven Nanofiber Cloth
3. 学会等名 The 44th Textile Research Symposium (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 下田晃也, 向井康人
2. 発表標題 ナノ液滴を用いた貧溶媒晶析による新規ナノ結晶作製法の開発
3. 学会等名 分離技術会年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 向井康人, 鷺見拓朗, 劉 松
2. 発表標題 リガンド修飾ナノファイバー不織布の作製およびタンパク質のアフィニティ分離特性
3. 学会等名 分離技術会年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Song Liu, Takuro Sumi, Yasuhito Mukai
2. 発表標題 Development of Cibacron Blue-Enhanced Affinity Nanofiber Fabric for Protein Separation
3. 学会等名 The 47th Textile Research Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasuhito Mukai, Eiji Amano, Satoshi Hara
2. 発表標題 Preparation of Nanocarbon-Supported Nanofiber Fabric for Purification of Contaminated Water
3. 学会等名 The 47th Textile Research Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasuhito Mukai, Tomoaki Tanabe, Song Liu, Yoshiyuki Bando, Tatsuya Masui
2. 発表標題 Development of Selective Adsorption and Recovery Process of Gold Ions by Electrospun Nylon Membrane
3. 学会等名 The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akihiko Kodama, Yasuhito Mukai
2. 発表標題 Influence of Ultrasonic Irradiation on Classification Properties of Fine Particles through a Microfiltration Membrane
3. 学会等名 The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Song Liu, Takuro Sumi, Yasuhito Mukai
2. 発表標題 Selective Adsorption and Separation of Protein with Ligand-Enhanced Electrospun Nanofiber Membrane
3. 学会等名 The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Song Liu, Takuro Sumi, Yasuhito Mukai
2. 発表標題 Preparation and Protein Separation Application of Cibacron Blue-Modified Electrospun PVA Membrane
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 複数の著者による共著（向井康人含む）	4. 発行年 2018年
2. 出版社 三恵社	5. 総ページ数 250
3. 書名 物質循環とマテリアル開発 マテリアル開発におけるシステムの思考の有用性	

1. 著者名 矢井田修, 牧原弘子, 紺野義広, 宇山 浩, 岸本吉則, 向井康人, 望月政嗣, 丸山 裕, 井上真理	4. 発行年 2017年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 270
3. 書名 不織布の技術と市場	

〔産業財産権〕

〔その他〕

向井研HP - 研究紹介
<http://www.nuce.nagoya-u.ac.jp/L6/sub1.html>
向井研HP - 研究業績
<http://www.nuce.nagoya-u.ac.jp/L6/sub2.html>

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
--	---------------------------	-----------------------	----