

平成 21 年 6 月 10 日現在

研究種目: 基盤研究(B)

研究期間: 2005~2008

課題番号: 17310086

研究課題名(和文) 超音波により誘起されるマイクロヘテロ反応場の解析と化学プロセスへの展開

研究課題名(英文) Ultrasound induced micro-heterogeneous reaction fields and their applications to chemical processing

研究代表者

飯田 康夫 (IIDA YASUO)

独立行政法人 産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・グループ長

研究者番号: 20356405

研究成果の概要: 溶液中に超音波を照射することにより生成するキャビテーション気泡を用いた特異な化学反応場について検討した。マイクロリアクター内での気泡挙動の顕微鏡観察により、キャビテーションや気泡構造形成のメカニズムについての基礎理解を深めるとともに、機能性ナノ粒子の合成等を行い新規反応場の特徴と有用性を明らかにした。

交付額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
17 年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
18 年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
19 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
20 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
総計	12,700,000	3,810,000	16,510,000

研究分野: 複合新領域

科研費の分科・細目: ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード: 超音波、マイクロ空間、キャビテーション、反応場、ソノプロセス

1. 研究開始当初の背景

ソノケミカル反応場は、常温の液体中のキャビテーション気泡周辺に生成する極めて特異な反応場であり、極短時間の高温高圧を提供する。材料合成の分野では、例えばアモルファス超微粒子合成や多孔体へのナノ粒子コーティングプロセス等として、先進的な成果が報告されてきた。われわれの研究グループにおいても、超音波照射により形成されるエマルジョンをマイクロ反応場とした新たな機能性材料合成プロセスを開発し、いくつかのフェライトナノ粒子の合成を確認した。一方、マイクロ空間を利用した化学は、マイクロリアクターや μ -TAS (total analysis system) として活発な研究開発が展開されている

が、このような微小空間に対する超音波照射の適用はほとんど報告がない。しかしながら、マイクロメーターオーダーの限定された微小空間で超音波キャビテーションを起こすことが可能であれば、化学薬品を外部から添加する必要のない反応プロセスとして有効になるとともに、マイクロ流路内における効果的なミキサーやポンプとしての活用も可能となると考えられる。このような観点から研究を進めた結果、われわれは微小空間におけるキャビテーション現象の観察と定量化に成功した。これらの成果をもとに、空間的に反応領域が拘束されたマイクロリアクター型反応場における超音波キャビテーション効果を展開すること、および溶液内に形成されるキャビテーシ

ン気泡まわりの微小反応場の更なる現象理解と応用について研究を進めることとした。

2. 研究の目的

常温の液体に強力超音波を照射することによって発生するキャビテーションは、ピコ秒オーダーの超高温、超高压を圧壊気泡内に発生させることができるなど、ソノケミカル反応場と呼ばれる特徴的な反応場を提供するが、その現象理解は十分ではなく、特に多数の気泡が存在する系については応用面での重要性にもかかわらず、多くの場合、経験的なパラメータ制御にとどまっている。また、従来、ソノケミカル反応では溶液系を均一なものとして取り扱うことが多かったが、気泡の振る舞いやその周囲に誘起される流れが極めて重要であり、さらに固相を含む系は、応用分野としては極めて魅力的なものである。そこで、このような反応場をマイクロヘテロ反応場として捉えなおし、マイクロリアクターへの効果的な超音波照射方法の開発、マイクロ空間におけるキャビテーション、気泡間相互作用、マイクロストリーミングのメカニズム解明、マイクロ空間での機能性微粒子合成の実証などの研究を進め、マイクロ空間におけるソノケミカル反応場の現象理解とその応用開拓を目的とする。

3. 研究の方法

ソノケミカル反応場の主役である気泡の動的挙動を観察することが重要であることから、高速ビデオを用いたその場観察を行う。その際には、顕微鏡を用いたマイクロリアクター型の微小空間での観察を行うことにより、気泡を限定された空間に保持することが可能となるために、従来は困難であった気泡挙動の詳細な観察を実現することができる。

さらに、レーザー光を利用した光散乱などの高感度測定手法を利用した、新たな計測法の開発を試みた。一方、ソノケミカル反応場の有効性を実証するために、セラミックス、貴金属、脂質や多糖類など応用面での展開が期待できる各種ナノ粒子の超音波照射下での合成を進めた。また、これらの気泡挙動やキャビテーション効果を理解するために、Keller式を基礎とした微小気泡のダイナミクスと気泡内化学反応、熱交換などを組み入れたシミュレーションコードを用いた理論解析やそれらの多数気泡系への展開を進めた。

4. 研究成果

(1) 気泡挙動の動的観察

マイクロ空間への気泡導入は、これまで超音波キャビテーションの結果として生じる気泡を用いてきたが、可制御性を得るために、マイクロ電極を利用した電気分解やマイクロチャンネルからの気泡導入により、数と大きさ(数ミクロンから100ミクロン程度まで)を制御可能な気泡導入法を開発した。このようにして外部から導入した気

泡に対して、超音波による振動を励起し、振動モードやマイクロストリーミング強度に対する気泡径依存性等を検討した。また、気泡振動と気泡周囲の流れを同時観測するためのパルス半導体レーザーを光源とした顕微鏡装置を組み上げ、観察や測定に利用した。また、マクロな系においても、マイクロバブルの導入によりソノケミカル反応効率を上昇させることが可能であることを見出した。

一方、気泡集団の動きがマイクロ空間に特定され、顕微鏡下での観察が容易になるというメリットを生かして、気泡の分裂や合体が起こる様子をマイクロ空間において高速度ビデオカメラにより詳細に観察し、界面活性剤添加の効果などを明らかにした。すなわち、界面活性剤の添加により気泡間の合体は大きく阻害され、条件によっては気泡が集団化したクラスターが観測された。また、気泡の分裂は界面活性剤により促進され、合体・分裂どちらの過程においても界面活性剤は気泡径を小さくする方向に有利に作用することを確認した。また、数十ミクロン程度の気泡表面から小さな気泡が連続的に規則正しく発生している様子が観測されるなど、従来、確認の困難であった各種の気泡挙動を明確にとらえることができた。(図1)

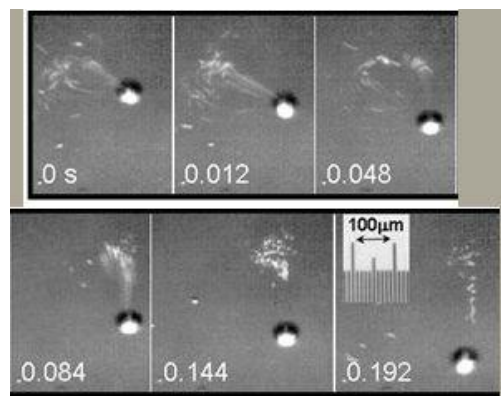


図1 活発に運動する気泡から吐き出される微小気泡群。超音波周波数：60kHz

超音波造影剤などとして医用応用が期待される殻を持ったマイクロバブルのその場観察においては、顕微鏡下でマイクロリアクター型セルを用いることにより、ガス拡散によるバブル消滅過程や、密集したバブル集団の振動挙動などを高速ビデオやストロボ撮影法を用いて観察することができた。さらに、超音波により誘起される特殊な反応場を制御・理解するために、レーザー散乱法や回折法を用いた多数キャビテーション気泡評価法を開発し、気泡振動挙動、気泡数密度や気泡径分布などの測定を可能とした。

(2) ソノケミカル反応場を用いた機能性ナノ粒子等の合成

エマルジョン型マイクロヘテロ反応場を用いた材料合成応用としては、生体への応用を視野においたナノ蛍光体粒子の合成を進めた。具体的

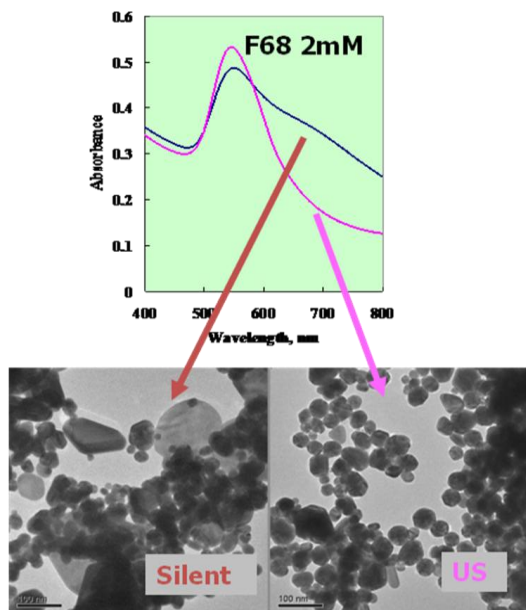


図2 マイクロリアクター内での金ナノ粒子合成における超音波照射の影響。超音波照射により粒子サイズの均一化が達成された。

には、アパタイトナノ粒子にユーロピウムイオンをドーピングした蛍光体を作成し、蛋白質との親和性についての検討を進めた。さらに、パラフィン超音波で極微分散したエマルジョンをテンプレートとして用いたジルコニア多孔体を作成し、気孔径分布を評価した。

マイクロリアクター型については、マイクロ空間において超音波によるキャビテーションを生起し、気泡を介した超音波エネルギーの伝達・集中を実現した。その効果を定量的に確認するために、アルコール注入法によるリン脂質リボソームの調製を行い、その粒径分布の変化から従来にない高効率な攪拌効果が得られることを実証した。また同様の反応場を用いて金ナノ粒子の合成を行い、核生成に対する超音波の効果について検討した。マイクロリアクターにおいては超音波の照射時間が短いことや生成するラジカル数が金イオン数の4桁程度少ないために、超音波のみでの効率的な金ナノ粒子生成は困難であったが、核生成を制御することにより、生成粒子の大きさや粒径分布を制御することが可能であった。(図2) 同様に、金ナノ粒子含有リボソームの調製が可能であるを実証した。また、多くの機能を発揮することが期待される多糖類ゲル状物質への超音波照射に関する基礎的な実験を行った。さらに、超音波照射により調製した多糖類マイクロ粒子と貴金属ナノ粒子との複合化を行い、マイクロ粒子表面に貴金属ナノ粒子が析出していることを確認した。

マイクロリアクター型においても、脂質やたんぱく質などを殻としたマイクロバブルの調製を試みたが、特異なメリットを見出すことはできなかった。一方、エマルジョン型マイクロヘテロ反応場を用いた合成応用では、タンパク質、脂質、多

糖類、および生体親和性高分子などを殻としたマイクロバブルの作成を試みた。超音波ホーンによるエマルジョン型マイクロヘテロ反応場と機械式攪拌法(ホモジナイザー)を比較すると、一般に、超音波ホーンを用いることによって、より微細なマイクロバブルを形成することが可能であった。

(3)シミュレーション等を用いた理論解析

Keller 式を基礎とした微小気泡のダイナミクスと気泡内化学反応、熱交換などを組み入れたシミュレーションコードを用いて、気泡径の変化による圧壊時の気泡内到達温度や生成化学種の違いを明らかにした。また、超音波の物理的作用の起源である衝撃波強さについて検討し、溶存気体種によって衝撃波のエネルギーが変化することを定量的に示した。

音場解析は超音波の作用を考える上で重要であるが、反応槽を形成する器壁振動と音場を連成させた有限要素法を用いた解析を行い、器壁の剛性により、形成される音場が大きく変化することを見出した。また、従来、解析が困難であった多数気泡群の挙動解析に着手した。気泡サイズの均一分布を仮定することによって、気泡集団の特性が解析可能であることを示した。さらに、多数気泡間の相互作用を取り入れたモデルを作成し、気泡集団が発生する音響スペクトルの意味を明らかにした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計12件)

1. 飯田康夫、Lee Yu-Ting Judy、小塚晃透、安井久一、砥綿篤哉、辻内 亨、Optical cavitation probe using light scattering from bubble clouds、ULTRASONICS SONOCHEMISTRY、査読有、16(2008)519-524.
2. 飯田康夫、辻内 亨、安井久一、小塚晃透、砥綿篤哉、Protein release from yeast cells as an evaluation method of physical effects in ultrasonic field、ULTRASONICS SONOCHEMISTRY、査読有、15(2007)995-1000.
3. 安井久一、辻内 亨、Lee Yu-Ting Judy、小塚晃透、砥綿篤哉、飯田康夫、The range of ambient radius for an active bubble in sonoluminescence and sonochemical reactions、JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS、査読有、128(2008)184705 1-12.
4. 飯田康夫、ソノプロセス-超音波の化学工学応用、化学工学、査読無、72(2008)610-613.
5. 安井久一、飯田康夫、辻内 亨、小塚晃透、砥綿篤哉、Strongly interacting bubbles under an ultrasonic horn、PHYSICAL REVIEW E、査読有、77(2008)016609 1-10.
6. Lee Yu-Ting Judy、辻内 亨、安井久一、

Sandra Kentish, Franz Grieser, Muthupandian Ashokkumar, 飯田康夫, The influence of surface active solutes on the coalescence, clustering and fragmentation of acoustic bubbles confined in a microspace, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 査読有, 111 (2007) 19015-19023.

7. 飯田康夫, 辻内 亨, 安井久一, 砥綿篤哉, 小塚晃透, Bubble motions confined in a microspace observed with stroboscopic, ULTRASONICS SONOCHEMISTRY, 査読有, 14(2007)621-626.

8. 砥綿篤哉, 安井久一, 辻内 亨, 小塚晃透, Manickam Sivakumar, 飯田康夫, Ultrasound Induced Formation of Paraffin Emulsion Droplets as Template for the Preparation of Porous Zirconia, ULTRASONICS SONOCHEMISTRY, 査読有, 14(2007)705-710.

9. 安井久一, 小塚晃透, 辻内 亨, 砥綿篤哉, 飯田康夫, FEM calculation of an acoustic field in a sonochemical reactor, ULTRASONICS SONOCHEMISTRY, 査読有, 14 (2007) 605-614.

10. 飯田康夫, 辻内 亨, 安井久一, 砥綿篤哉, 小塚晃透, Viscosity control of starch and polysaccharide solutions after gelatinization with ultrasound, Innovative Food Science and Emerging Technologies, 査読有, 140-146.

11. Manickam Sivakumar, 安井久一, 砥綿篤哉, 辻内 亨, 飯田康夫, Fabrication of Zn Ferrite Nanocrystals by Sonochemical Emulsification and Evaporation: Observation of Magnetization and its relaxation at low temperature, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 査読有, 110 (2006) 15234-15243.

12. 辻内 亨, 安井久一, Manickam Sivakumar, 飯田康夫, Influence of dissolved-air concentration on spatial distribution of bubbles for sonochemistry, Ultrasonics, 査読有, 44S (2006) e357-e361.

[学会発表] (計 26 件)

1. 安井久一 他, 音響キャビテーション・ノイズにおける”白色雑音”の発生機構, 日本機械学会 関東支部 第15期 総会講演会, 2009.3.7, 水戸.

2. 飯田康夫 他, 殻を持ったマイクロバブルの合成とその特性評価, 第 17 回ソノケミストリー討論会, 2008.12.6, 調布, 電気通信大学

3. 飯田康夫 他, 超音波反応槽内における気泡構造形成過程の観察, 第 29 回 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム, 2008.11.12, 仙台.

4. 安井久一 他, 気泡数の変動を取り入れたキャビテーション・ノイズの数値シミュレーション, 第 29 回 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に

関するシンポジウム, 2008.11.12, 仙台.

5. 飯田康夫 他, Optical cavitation probe: Scattered light from bubble clouds contain rich information on cavitation fields, European Society of Sonochemistry Meeting 2008, 2008.6.2, ラ・グラン・モト, フランス.

6. 飯田康夫 他, Direct observation of population phenomena in cavitation fields, European Society of Sonochemistry Meeting 2008, 2008.6.2, ラ・グラン・モト, フランス.

7. 安井久一 他, Relationship between the bubble temperature and main oxidant created inside an air bubble under ultrasound, International Symposium on Sonochemistry and Sono processing 2007, 2007.12.7, 京都.

8. 飯田康夫 他, Observations of native sonoluminescence structure with intensified CCD, International Symposium on Sonochemistry and Sonoprocessing 2007, 2007.12.6, 京都.

9. 飯田康夫 他, Observation of population phenomena in cavitation fields, International Workshop on Applied Sonochemistry, 2007.9.17, メルボルン, オーストラリア.

10. 安井久一 他, Numerical calculations for sonochemistry, International Workshop on Applied Sonochemistry, 2007.9.17, メルボルン, オーストラリア.

11. 安井久一 他, Influence of ambient bubble radius on sonoluminescence and sonochemical reactions, 19th International Congress on Acoustics, マドリッド, スペイン.

12. 飯田康夫 他, Fabrication of liposomes, gold nano particles and their composite in a microreactor with ultrasonic agitation, 2007.4.13, ウィーン, オーストリア.

13. 飯田康夫 他, マイクロチャンネルにおけるリポソーム形成過程に対する超音波照射効果, 第27回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム, 2006.11.17, 名古屋.

14. 安井久一 他, ソノケミカル反応に与える周波数の影響に関する理論的研究, 第15回ソノケミストリー討論会, 2006.10.28, 金沢.

15. 砥綿篤哉 他, 銀ナノ粒子合成における超音波照射の影響, 第15回ソノケミストリー討論会, 2006.10.27, 金沢.

16. 砥綿篤哉 他, 超音波照射で乳化したパラフィン粒子をテンプレートとして利用したジルコニア多孔質材料の作製, 化学工学会第38回秋季大会, 2006.9.17, 福岡.

17. 安井久一 他, Influence of ultrasonic frequency on sonochemical reactions, 第4回 日米音響学会ジョイントミーティング, 2006.11.30, ハワイ, 米国.

18. 安井久一 他, Multibubble Sonoluminescence from Aqueous SDS Solutions: The Effect of Ultrasonic Frequency and the Role

of SDS, 10th Meeting of the European Society of Sonochemistry, 2006.6.6、ハンブルグ、ドイツ.

19. 安井久一 他、FEM calculation of an acoustic field in a sonochemical reactor, 10th Meeting of the European Society of Sonochemistry, 2006.6.5、ハンブルグ、ドイツ.

20. 辻内 亨 他、Enhancement of sonochemical reaction by introduction of micron-sized air bubbles、The 9th Western Pacific Acoustic Conference, 2006.6.27、ソウル、韓国.

21. 飯田康夫 他、Repetitive microbubble oscillations observed under microscope, The 9th Western Pacific Acoustic Conference、2006.6.26、ソウル、韓国.

22. 安井久一 他、ソノケミカル反応容器のための音場計算、日本音響学会2006年春季研究発表会、2006.3.14、東京.

23. 飯田康夫 他、微小空間における気泡振動の観察、第14回ソノケミストリー討論会、2005.10.28、豊橋.

24. 安井久一 他、Numerical simulation for single-bubble sonochemistry、PACIFICHEM 2005、2005.12.17、ハワイ、米国.

25. 飯田康夫 他、Effects of ultrasound frequency on the preparation of sonicated liposomes、PACIFICHEM 2005、2005.12.16、ハワイ、米国.

26. 飯田康夫 他、マイクロ空間への超音波照射による流れと微粒子操作、第66回分析化学討論会、2005.5.15、北見.

〔図書〕(計 1 件)

1. 飯田康夫、日刊工業新聞社、ソノプロセスのはなし-超音波の化学工学利用、2006、119 ページ.

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

1. 気泡添加による液処理方法及び装置、辻内 亨 他、産業技術総合研究所、特願2006-101524、2006.4.3、国内

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

飯田 康夫(IIDA YASUO)

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造
プロセス研究部門・グループ長

研究者番号: 20356405

(2)研究分担者

砥綿 篤哉(TOWATA ATSUYA)

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造
プロセス研究部門・主任研究員

研究者番号: 80357590

安井 久一(YASUI KYUICHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造
プロセス研究部門・主任研究員

研究者番号: 30277842

小塚 晃透(KOZUKA TERUYUKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造
プロセス研究部門・主任研究員

研究者番号:60357001

辻内 亨 (TUZIUTI TORU)

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造
プロセス研究部門・主任研究員

研究者番号:70357515