

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02508

研究課題名（和文）ファインバブルサイエンスの発展を加速する革新的計測技術と精製技術の国際研究開発

研究課題名（英文）International R&D of innovative measurement and purification technology that accelerate the development of fine bubble science

研究代表者

寺坂 宏一（Terasaka, Koichi）

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・教授

研究者番号：00245606

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,000,000円

研究成果の概要（和文）：ウルトラファインバブル（UFB）は水中に浮遊するUFBと共存する固体ナノ粒子とを分別することが極めて難しく、UFB独自の性質の正確な評価が困難である。そこで本研究ではレーザー散乱ナノ粒子解析法から派生した、水中に存在するバブルと固体粒子とを判別できる新しい技術開発を行い、超純粋なUFB水生成法の開発と評価を行った。また緩慢前進凍結による水中に浮遊するUFBの高度分離法を発明した。さらに減圧水相蒸発によるUFBの数濃度濃縮法にも成功した。つづいて貧溶媒気泡核発生を利用した水相バルク中からのUFB発生技術を実現させた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在非常に注目され普及が進んでいるUFBは、水中でキャビテーション、圧壊、ラジカル発生など特異的な機能を持っている。しかしながらUFBの生成メカニズムと安定メカニズムは未だ不明である。本研究では外界と完全に隔離した系で生成した超純水中のUFBを分析し、UFBの発生および安定化メカニズムの仮説を提案した。この成果は今後ますます社会的普及と新規開発が行われるUFB技術の発展に大きく寄与すると予想される。

研究成果の概要（英文）：It is extremely difficult to separate ultrafine bubbles (UFB) from the water coexisting UFBs and solid nanoparticles, making it difficult to accurately evaluate the unique properties of UFB. Therefore, in this study, we developed a new technology that can distinguish between bubbles and solid particles in water, derived from the laser scattering nanoparticle analysis method, and developed and evaluated a super clean UFB water generation method. We also invented an advanced separation method for UFBs in water by slow forward freezing. Furthermore, we succeeded in concentration method of UFB by low-pressure aqueous phase evaporation. Next, we realized the UFB generation technology from the water phase bulk using poor solvent bubble generation.

研究分野：化学工学、ファインバブルサイエンス

キーワード：ファインバブル ウルトラファインバブル 気泡 気液分離

1. 研究開始当初の背景

2011年に Terasaka *et al.* は各種マイクロバブル発生原理について比較および性能評価を発表した[1]。また Takahashi は水中のウルトラファインバブル(UFB)の表面が負に帯電している事実を実験的に調べ[2]、マイクロバブル収縮・圧壊時のラジカル生成を報告した[3]。これ以降ファインバブルに関する本格的かつ体系的な化学工学的基礎研究が加速され、2013年に国際標準化機構(ISO)で「Fine Bubble」が正式に定義されて以降、UFBに関する研究が世界各国で取り込まれるようになった。

一方コロイド科学からのアプローチにより、固体平面に付着した表面ナノバブルが2000年に発見され[4]、2010年に壁から離脱し水中に浮遊するUFBの存在が観測された[5]。Craigらは表面ナノバブルからUFBに至るまでのコロイド科学研究の推移を整理した。

以上のようにファインバブルに関する学問は、混相流体工学、化学工学、コロイド科学、ソノケミストリーを起点としたが、現在は農学、水産学、食品工学、臨床医学、薬学にまでも及んでおり、その学術的体系化がすすめられ、2016年には世界初のファインバブルに関する初学者用のテキスト「ファインバブル入門」[7]が発刊された。

このように進展を続けているファインバブルサイエンスにおいて最大の学術的課題は「ウルトラファインバブルはどのようなメカニズムによって生成し安定しているのか？」である。当時、以下の8種の生成または安定化を説明する仮説が提出された[8]。スキンモデル、装甲化モデル、粒子空隙ポケットモデル、気泡間静電反発モデル、電解質イオン吸着モデル、拡散阻害モデル、疎水性相互作用モデル、ガス不溶性モデル。さらにこれら以外の仮説も提案された。これらのモデルの妥当性の比較・検討および評価によってウルトラファインバブルの生成と安定化メカニズムが解明されれば、ファインバブルサイエンスが劇的に発展する。しかし上記のほとんどのモデルでは水中に溶存または懸濁する不純物ナノ微粒子の共存が必須であるが、実験的に証明されておらず、超純水系でのUFB安定性が説明できなかった。さらに水中の低数濃度のUFBの濃縮法が無いために、分析器に導入する適正なUFBサンプル濃度の調製が困難である。

[1] Terasaka, K., *et al.*, Development of Microbubble Aerator for Waste Water Treatment Using Aerobic Activated Sludge, *Chem. Eng. Sci.*, 66(14), 3172-3179(2011)

[2] Takahashi, M., ζ Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions: Electrical Properties of the Gas-Water Interface, *J. Phys. Chem.*, B 109(46), 21858-21864(2005)

[3] Takahashi *et al.*, Free-Radical Generation from Collapsing Microbubbles in the Absence of a Dynamic Stimulus, *J. Phys. Chem. B*, 111(6), 1343-1347 (2007)

[4] Ishida, *et al.*, *Langmuir*, 16 (16), 6377-6380(2000)

[5] Ohgaki *et al.*, *Chem. Eng. Sci.* 2010, 65 (3), 1296-1300

[6] Alheshibri, M., Qian, J., Jehannin, M., Craig, V. S. J., A History of Nanobubbles, *Langmuir*, 32, 11086-11100(2016)

[7] 寺坂ら, ファインバブル学会連合監修, 日刊工業新聞社(2016), ISBN978-4-526-07625-1

[8] Yasui *et al.*, Dynamic Equilibrium Model for a Bulk Nanobubble and a Microbubble Partly Covered with Hydrophobic Material, *Langmuir*, 32, 11101-11110(2016)

2. 研究の目的

本研究では、超クリーンな系においてウルトラファインバブル(UFB)の生成状態と安定な存在状態を計測および分析を行い、ウルトラファインバブルの生成・安定メカニズムを実験的に解明する。さらに水中からのウルトラファインバブルの分離、濃縮、析出技術の開発とその現象解明を行う。市販のウルトラファインバブル生成装置や既往の研究で使用されているほとんどの実験システムには、ポンプ、超音波振動板、メカニカルシールなどから、わずかにコンタミネーションが混入する可能性があり、その量は運転条件などによって変化するため影響を調べるには不適である。

そこで本研究では機械的部品とは完全に隔離されたウルトラファインバブル発生器を設計・製作し、高純度ガスと水を原料にウルトラファインバブルの生成と安定性を実験的に調べる。さらにウルトラファインバブルの高度分離と精製、貧溶媒気泡核発生を利用した水相バルク中からのウルトラファインバブル発生を実現させる。

3. 研究の方法

本研究では以下の研究課題を実施した。

(1)ウルトラファインバブルとナノ固体粒子との分別

レーザー粒子追跡法ナノ粒子解析システムを用いて各種ウルトラファインバブル発生機で製造したウルトラファインバブル水中に混入するコンタミ粒子の計測を行った。装置を稼働させるソフトウェア NTA3.2 には計測浮遊粒子毎の粒径分布計測だけでなく、散乱強度の測定が可能である。そこで標準固体粒子とウルトラファインバブルの混合液を調製し、ウルトラファインバブル濃度と標準固体粒子との散乱強度の差異を調べた。

(2)スーパークリーンウルトラファインバブル生成

超純水を原水として用いても市販のウルトラファインバブル発生器のシステム内には、ポンプ、パイプ

ライン、特殊機器を循環するために、僅かにコンタミが発生する。そこで完全密閉型ウルトラファインバブル発生器を開発した。

樹脂製サンプル管に超純水と超純度ガスのみを封入して完全密閉する。改造した細胞破碎機を利用してサンプル管を高速振とうし、水中にスーパークリーンウルトラファインバブル水の製造を試みた。

(3)界面前進緩慢凍結法によるウルトラファインバブルの分離

水相からウルトラファインバブルの分離のために緩慢凍結法を開発した。ウルトラファインバブルは水がゆっくりと凍結する際に排除され、泡を含まない純粋な氷相と、泡が集積された水相とに分離される。氷相形成によるウルトラファインバブルの排除効率を向上させるために、界面前進緩慢凍結法によるウルトラファインバブル高度分離試験装置を製作し、凍結分離メカニズムの仮説を提案した。

(4)水相蒸発によるウルトラファインバブル濃縮

現在市販のウルトラファインバブル製造装置で製造できる純水中のウルトラファインバブルの最大数密度は 10 億個/mL 程度である。そこで水相をエバポレータで減圧蒸発させてウルトラファインバブルの数密度濃縮を試みた。

(5)貧溶媒発泡法によるファインバブル生成

ガス溶解度の異なる2液を接触させ、貧溶媒気泡核生成によるウルトラファインバブル生成を試みた。生成したファインバブルサイズ分布や生成速度を実験的に調べた。

4. 研究成果

本研究によって以下の研究結果が得られた。

(1)ウルトラファインバブルとナノ固体粒子との分別

レーザー粒子追跡法ナノ粒子解析システム(PTA 法)を用い、ウルトラファインバブルとともにナノ固体粒子をモデルコンタミとして混入したサンプルの粒径分布だけでなく散乱強度分布の測定を行ったところ、ガスは散乱強度が小さく、固体は散乱強度が大きいことを見出した。これによってバブルとコンタミとを判定できることが示唆できた。

(2)スーパークリーンウルトラファインバブル生成

一切の異物が混入しないように十分注意して、超純水と純空気をポリプロピレン製密閉容器に封入し、細胞破碎機を転用した高速振とう装置で高速振とうし気液混合した結果、ウルトラファインバブル生成をPTA法で確認した。ウルトラファインバブル数濃度が振とう時間や振とう周波数の増加とともに増加した。また人為的にジルコニアビーズを異物として添加して同様の実験を行い、ウルトラファインバブル数濃度を計測したところ大きなウルトラファインバブル数濃度の増加は見られなかった。この結果よりウルトラファインバブル生成には必ずしもコンタミが必要であるとは言えないことが示された。

(3)界面前進緩慢凍結法によるウルトラファインバブルの分離

ウルトラファインバブルを含む水が一方方向に非常にゆっくりと凍結するとき、氷表面は未凍結水との濡れ性が極めて大きいため、氷面に付着したウルトラファインバブルは未凍結水によって剥離され接触しないと考えられる。したがって氷結晶面の成長中に氷相内にウルトラファインバブルは取り込まれず、未凍結水中への偏在が起こり水中に濃縮されると考察された。

(4)水相蒸発によるウルトラファインバブル濃縮

ウルトラファインバブル水を減圧下でゆっくりと蒸発させると、未蒸発水中にウルトラファインバブルが濃縮された。水面上の空気と接する自由水面と水に囲まれたウルトラファインバブル表面は共に同質の気液界面である。超純水中でウルトラファインバブルの表面は負に帯電していることが実験的に確かめられた。それ故自由水面とウルトラファインバブルとは電氣的に反発し、自由水面近傍はウルトラファインバブル数濃度が希薄になる。水分子の蒸発が自由水面に十分近い付近で起こるとき、水中のウルトラファインバブルに与える影響は小さい。この現象によって、蒸発残液中にウルトラファインバブルは残存し濃縮された。以上の研究結果より水中のウルトラファインバブルの濃縮とそのメカニズム提案に成功した。

(5)貧溶媒発泡法によるファインバブル生成

空気に対して良溶媒である空気飽和エタノールと、貧溶媒である超純水とを静かに接触させたのち、高速振とうにより混合し、貧溶媒気泡核生成によるウルトラファインバブル生成に成功した。生成した空気ウルトラファインバブル数濃度は振とう時間速度にほぼ比例して増加した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 寺坂宏一, 田中俊也	4. 巻 36
2. 論文標題 超純水中の空気ウルトラファインバブルの保存、輸送、濃縮、希釈及び除去	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 混相流	6. 最初と最後の頁 4-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3811/jjmf.2022.T001	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 Tanaka Shunya, Naruse Yuri, Terasaka Koichi, Fujioka Satoko	4. 巻 4
2. 論文標題 Concentration and Dilution of Ultrafine Bubbles in Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Colloids and Interfaces	6. 最初と最後の頁 50 ~ 50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/colloids4040050	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 TANAKA Shunya, NARUSE Yuri, TERASAKA Koichi, FUJIOKA Satoko, YAMAMOTO Yoko, NOGUCHI Yusuke, YAMAZAKI Kyoka, SHOMURA Takuya, HARADA Shun	4. 巻 35
2. 論文標題 International Transportation of Ultrafine Bubble Dispersions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JAPANESE JOURNAL OF MULTIPHASE FLOW	6. 最初と最後の頁 185-196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3811/jjmf.2021.001	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 Tanaka Shunya, Terasaka Koichi, Fujioka Satoko	4. 巻 93
2. 論文標題 Generation and Long Term Stability of Ultrafine Bubbles in Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemie Ingenieur Technik	6. 最初と最後の頁 168 ~ 179
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cite.202000143	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16件（うち招待講演 11件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 寺坂宏一
2. 発表標題 ウルトラファインバブル水の生成と評価の基礎と最先端
3. 学会等名 第8回ファインバブル学会連合シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寺坂宏一
2. 発表標題 クリーン空気ウルトラファインバブル水の貯蔵・希釈・輸送・除去
3. 学会等名 第18回ファインバブル国際シンポジウム（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Ishimaru, K. Terasaka, S. Fujioka
2. 発表標題 Ultrafine bubble concentrating in residual water by evaporation or slow-progressive freezing
3. 学会等名 International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering 2022（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Terasaka
2. 発表標題 Fundamentals and development of fine bubble technology
3. 学会等名 Fine Bubble Technology Symposium 2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石丸真帆、寺坂宏一、藤岡沙都子
2. 発表標題 蒸発および界面緩慢前進部分凍結による超純水中のウルトラファインバブルの濃縮
3. 学会等名 混相流シンポジウム2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Terasaka, S. Tanaka, S. Harada, S. Fujioka
2. 発表標題 Advances in basic treatment technology for ultrafine bubble water- storage, transportation, concentration, dilution and removal
3. 学会等名 5th International Symposium on Application of High-voltage, Plasma & Micro/Nano(Fine) Bubbles to Agriculture, Aquaculture and Food Safety (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺坂宏一、石丸真帆、田中俊也、成瀬祐里、藤岡沙都子
2. 発表標題 超純水中の空気ウルトラファインバブルの濃縮と希釈
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺坂宏一
2. 発表標題 ファインバブルテクノロジーの基礎と産業応用
3. 学会等名 やまがたファインバブルセミナー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺坂宏一
2. 発表標題 ファインバブル技術の基礎と応用
3. 学会等名 (公社)砥粒加工学会賛助会員会 第2回技術交流会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺坂宏一、田中俊也、石丸真帆、成瀬祐里
2. 発表標題 界面緩慢前進凍結法によるウルトラファインバブル水の濃縮
3. 学会等名 H2Oを科学する・2021 氷・水・クラスレートの物理化学に関する研究集会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺坂宏一
2. 発表標題 超純水中の空気ウルトラファインバブル生成、濃縮および希釈
3. 学会等名 第17回ファインバブル国際シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中俊也
2. 発表標題 ウルトラファインバブル水の国際輸送と計測機器の比較
3. 学会等名 第6回ファインバブル学会連合シンポジウム(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺坂宏一
2. 発表標題 最近のファインバブル製造および調整技術の進展
3. 学会等名 第16回ファインバブル国際シンポジウム(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺坂宏一
2. 発表標題 ファインバブル技術の産業応用と普及
3. 学会等名 農林水産・食品産業マイクロ・ナノバブル技術研究組合セミナー(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺坂宏一
2. 発表標題 ファインバブルの基礎と計測および実用化
3. 学会等名 混相流入門: 実験・数値計算の基礎から実例まで(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中俊也、寺坂宏一、藤岡沙都子
2. 発表標題 超音波間接照射による水中および界面活性剤水溶液中のウルトラファインバブルの不安定化
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2件

1. 著者名 K. Terasaka, K. Yasui, W. Kanematsu, N. Aya	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Jenny Stanford Publishing	5. 総ページ数 279
3. 書名 Ultrafine Bubbles	

1. 著者名 寺坂宏一, 田中俊也, 五島崇, 秦隆志, 上田義勝, 須山徹, 中武靖仁, 鈴木亮, 間瀬暢之, 松本真和, 小林史幸, 尾上薫, 矢沢勇樹, 小林大祐, 安田啓司, 渡部慎一, 安井久一, 酒井俊郎, 藤岡沙都子, 山口庸子	4. 発行年 2022年
2. 出版社 化学工学会関東支部編, ファインバブル学会連合編, 三恵社	5. 総ページ数 251
3. 書名 最近の化学工学70「進化するファインバブル技術と応用展開」	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 ウルトラファインバブル濃縮液の製造法	発明者 寺坂宏一	権利者 慶應義塾
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-103279	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 ウルトラファインバブル濃縮液の製造方法およびウルトラファインバブル液の濃縮装置	発明者 寺坂宏一	権利者 慶應義塾
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-186389	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究分担者	藤岡 沙都子 (Fujioka Satoko) (50571361)	慶應義塾大学・理工学部(矢上)・准教授 (32612)	

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