

令和 5 年 6 月 4 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05199

研究課題名（和文）超音波キャビテーション気泡群による簡便なサブミクロン粒子のサイズ認識濃縮法

研究課題名（英文）Size recognized separation of submicron particles by using acoustic cavitation bubbles

研究代表者

二井 晋 (Nii, Susumu)

鹿児島大学・理工学域工学系・教授

研究者番号：90262865

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：超音波照射により粒子サイズに応じた局在化が生じることが確かめられた。試料懸濁液中の溶存ガス濃度を高めると分離が促進され、ガスの連続的なバブリングにより分離の低下を防ぐことができた。粒子分離と同じ条件でガスを溶存した水への超音波照射によりアルゴン飽和水では、空気飽和の場合と比べて約10倍の個数で気泡生成が認められた。気泡径は両方のガスで約100 nmであり、分離メカニズムに気泡存在が強く影響すると考えられる。高速度ビデオ映像から、液柱からの爆発的なミスト生成に引き続く液塊分裂が観察され、この現象が粒子分離に関与することが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、サブミクロンサイズの粒子懸濁液への超音波照射という簡単な操作で粒子のサイズによる分離を可能にすることで、分離エネルギー低減と革新的な分離技術の創出の点で意義がある。従来法ではフィルターや膜などの消耗品を必要とする一方、超音波照射で生成する液柱の一部を取り出すという、非常に簡単な操作で分離ができる点の特徴である。本研究の学術的な意義として、複雑な分離メカニズムの解明に取り組み、分離場の形成には液中の溶存気体量、液中の気泡個数と液柱の挙動が深く関わっていることまでを明らかにした。複数の相と速度に関わる分離場を理解することで、新しい分離場を創り出すことに貢献できる。

研究成果の概要（英文）：It was confirmed that localization of submicron particles occurs through ultrasound irradiation. Increasing the concentration of dissolved gases in the sample suspension enhances separation and continuous bubbling of the gas enhanced the separation. Under the same conditions as particle separation, ultrasound irradiation of water saturated with argon gas resulted in approximately ten times more bubble generation compared to air-saturated water. The bubble diameter was approximately 100 nm for both gases, indicating that the presence of bubbles strongly influences the separation mechanism. High-speed video footage revealed explosive mist generation from the liquid column followed by liquid droplet fragmentation, suggesting the involvement of this phenomenon in particle separation.

研究分野：化学工学

キーワード：submicron particle Ultrasound Separation Cavitation

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

量子ドット、ナノ粒子触媒、医療用マーカーや化粧品製造などで、サブミクロン粒子の簡便な分離技術が強く求められている。現在は遠心分離や膜分離が行われているが、操作は煩雑で閉塞の抑制や分離度を高めるために粒子濃度は約 100 ppm 以下に制限されている。そこで本課題で核心をなす問い『安定分散しているサブミクロン粒子懸濁液から、特定サイズの粒子濃縮液を、いかにして簡単に取り出すか？また、なぜその方法が可能なのか？』を掲げ、超音波技術の適用を試みた。

申請者は基盤研究 C(H23-25)の成果として、50-700 nm のシリカ粒子懸濁液を霧化すると、特定の粒子サイズ(100-300 nm)粒子のみが霧として気相から回収され、100 nm より小さい粒子は液相に留まり回収されない、超音波で生成した霧による粒子のサイズ認識の発現を発見して報告した。

超音波霧化による粒子分離メカニズムが、粒子が霧に移行する霧化現象よりも、液中現象、すなわち超音波キャビテーションで液内に生じた気泡群により特定サイズ粒子が認識されて標的粒子が局在化するためと結論した。

予備検討により、霧とともに生じる噴流内の液で、霧よりもはるかに高い標的粒子の分離度と濃縮度が達成された。超音波噴流内に標的粒子が選択的に移送されることは、微粒子分離に劇的に大きなメリットを与える。噴流はバルク液面上から生成するため、標的粒子濃縮液を運ぶ『粒子エレベーター』として機能する。霧の回収よりも噴流からの液回収が格段に容易であるため、非常に簡単に、バルク液から標的粒子濃縮液を回収する技術の開発が見込まれる。

### 2. 研究の目的

本研究では、超音波による簡便で優れた微粒子分離技術の確立とともに学術基盤を構築することを大目的におき、その下に2つの目的を設定する。

サブミクロン粒子懸濁液に、高周波超音波を照射して生成する超音波キャビテーション気泡群による粒子サイズ認識メカニズムを解明して分離粒子径の制御手法を開発すること。

超音波照射で生成されたバルク液面上に形成される噴流から、標的粒子の高い分離濃縮物を回収する手法を確立すること

### 3. 研究の方法

試料粒子として公称径が 100 および 300 nm の SiO<sub>2</sub> 粒子、及びポリスチレンラテックスを用いた。分散媒には脱イオン水を用い、各径の粒子個数濃度を等しく、また全粒子濃度を 1000 ppm となるように調製した。試料中の溶存ガスを調整するため、アスピレータを用いて1時間減圧脱気した場合、脱気後にアルゴンガスもしくはキセノンガスを15分間バブリングした場合の3種の条件を設定した。試料の全量 50 cm<sup>3</sup> を Fig. 1 に示す内径 54 mm の霧化カラムに入れ、カラム底部に取り付けた 2.5 MHz の超音波振動子(HM-2412、本多電子(株))を投入電力 7 W で駆動した。高さ約 55 mm の液柱の所定位置において経時的に試料採取を行った。

音波照射による試料液温の上昇を避けるため、実験中はカラム内部に 292 K の冷却水を循環させたコイルを入れて冷却した。

粒子径分布及び個数濃度の測定には粒子トラッキング法を測定原理とする Nanosight LM-10 を用いた。分離・濃縮特性の評価では各粒子の仕込みに対する試料濃度の比である濃縮比, E を用いた。

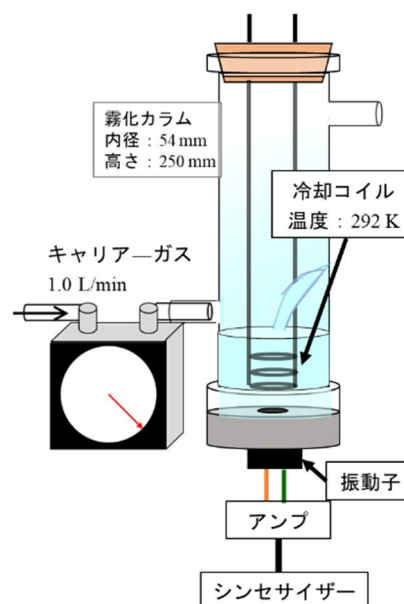


Fig.1 実験装置概略図

$$E = \frac{C_{100,採取}}{C_{100,仕込み}}, \quad \frac{C_{300,採取}}{C_{300,仕込み}} \dots (1)$$

#### 4. 研究成果

これまでの研究から、粒子懸濁液試料が空気中で飽和している場合、超音波霧化で生成したミストを回収すると 100 nm 粒子の濃縮が確認され、液柱から試料を採取した場合、100 nm 粒子の濃縮が確認されてきた。液中からの試料採取位置を変えたところ、Fig. 2 に示すように 300 nm 粒子の濃縮が確認されるとともに、100 nm 粒子の濃縮比が 1 を下回った。これは液柱の内部で 100 nm 粒子が濃縮された場所と、300 nm 粒子が濃縮された場所が存在する証拠であり、超音波による粒子サイズによる局在化が生じることがわかった。

Fig. 3 に試料懸濁液への溶存ガスをキセノンとして、液柱における 100 nm 粒子の濃縮場から採取した液における粒子濃縮比を照射時間に対して示す。4 分後では、100 nm 粒子濃縮比は 4 に達し、空気やアルゴンと比較しても高い濃縮比が得られた。時間経過とともに濃縮比が低下する理由は、超音波照射による脱気の進行と考えられる。

Fig. 4 に溶存ガスをアルゴンとした場合を示す。キセノンほど高い濃縮比は得られていないものの、経時的な濃縮比の変化傾向が Xe の場合と類似していた。試料採取位置はキセノンの場合と同じに設定し、100 nm 粒子の濃縮と 300 nm の希釈が明確に見られた。照射時間が長くなるとともに濃縮比は 1 に近づいたため、これが超音波による脱気の影響であれば、連続的なアルゴンガスの通気を行うことで、粒子濃縮比を大きく保つことができる。そこで、Fig.1 に示す装置の霧化カラム内試料に注射針を用いてアルゴンを連続的にバブリングした場合の実験を行い、その結果を Fig. 5 に示す。試料中にアルゴンを連続して供給することで、25 分間の実験時間にわたって 100 nm 粒子の濃縮比の経時的な低下は見られなかった。これは、100 nm 粒子の分離には液中の溶存ガスが高い条件が望ましい、というこれまでの結果を裏付けることとともに、試料へのガスバブリングを行うことで、粒子分離の経時的な低下を避けられる、操作上のポイントを知る契機となった。

過去の実験でも示されたように、試料懸濁液を脱気して溶存気体濃度を大きく低下した試料を用いて分離実験を行ったところ、100 nm, 300 nm 粒子ともに濃縮比は 1 に近く、粒子分離は発現しなかった。

298 K の水への気体溶解度は、空気では 22 mg/L、アルゴンは 56 mg/L と約 2.5 倍である。溶存ガス量と分離が相関する理由として、液体中への超音波照射によるキャビテーション気泡が粒子の局在化に関与する可能性がある。そこで、粒子を含まない脱イオン水を用いて、粒子分離と同じ超音波照射条件 2.5 MHz, 7 W で照射を行い、空気飽和水とアルゴン飽和水で、生成気泡径および個数濃度について、ナノサイトを用いて測定して比較した。

生成気泡径は溶存ガス種に関わらず 60 から 200 nm の値となり約 100 nm でピークを取った。気泡個数濃度について、Fig. 6 に空気飽和、Fig. 7 にアルゴン飽和水での照射時間に対する変化を示す。アルゴン飽和では空

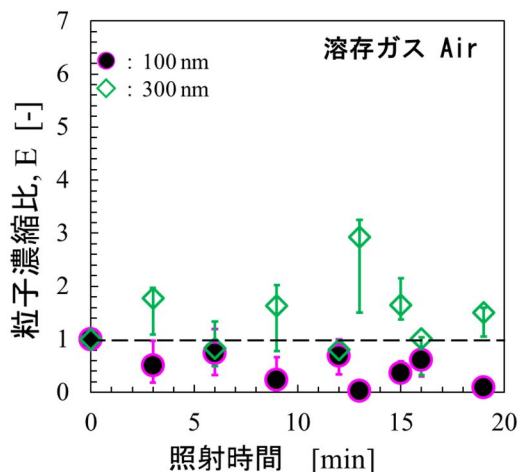


Fig. 2 シリカ粒子の分離挙動

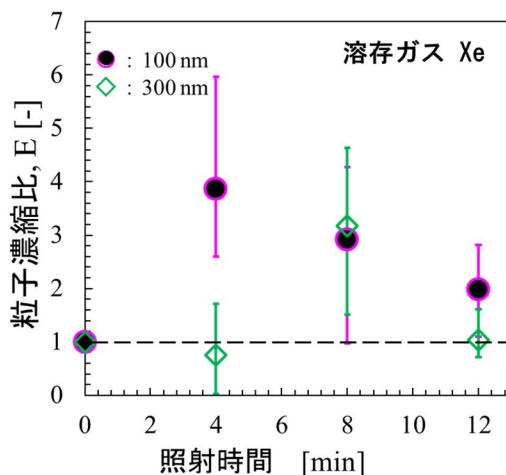


Fig. 3 溶存ガスXeでの分離挙動

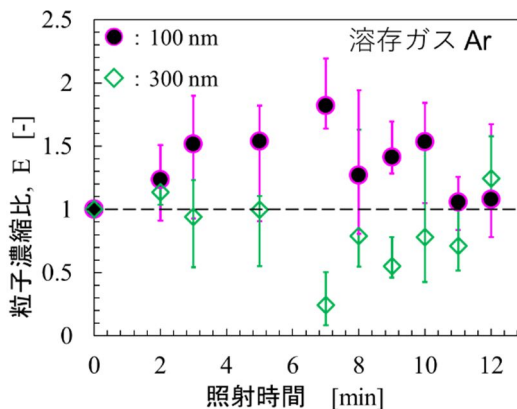


Fig. 4 溶存ガスArでの分離挙動

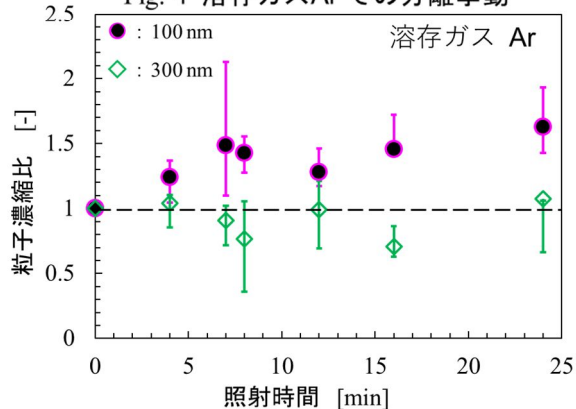


Fig. 5 Ar連続供給での分離挙動

気飽和の約 10 倍の個数濃度となった。この事実は、試料懸濁液への超音波照射、特にアルゴンの場合には、粒子に加えて 100 nm の気泡が存在する状況であることを示し、分離メカニズムに対する気泡挙動の影響が大きいことが考えられる。

液柱中の採取位置により局在化する粒子サイズが異なった事実から、液柱の状態を詳細に観察するべく、高速度ビデオ撮影を行って液柱の状態を調べた。

肉眼での観察と大きく異なったのは、1 本の液の柱として見えていたものが、そうではなく、肉眼での最高高さよりも低い位置でのちぎれ、すなわち液柱から大きな液塊が分裂し、分裂の寸前にキャビテーションによる高速な液滴吐出が生じていることであった。

この観察から、100 nm 粒子が濃縮される位置は、液柱から分裂した液塊の飛行経路であること、キャビテーションによる爆発的な空中へのミスト放出が生じた後であることがわかった。キャビテーションによって放出されるミストは比較的径が大きく、キャリア ガスによってカラム外に運ばれるかどうか、は不明であるが、このキャビテーションによる液柱からのミスト放出が粒子の局在化に大きな影響を及ぼすことが推定される。

本研究により、2.5 MHz 超音波照射によって粒子サイズに応じた局在化が生じることが確かめられたこと、試料懸濁液中の溶存ガス濃度を高めると分離が促進すること、試料懸濁液への連続的なガスバブリングにより分離の低下を防ぐことができることがわかった。また、粒子分離と同じ条件でガスを溶存した水への超音波照射を行った場合に、予めアルゴン飽和させた水では、空気飽和の場合と比べて約 10 倍の個数濃度の気泡が生成することがわかった。また、気泡径はどちらも約 100 nm であり、分離メカニズムへの気泡の強い寄与が想定された。高速度ビデオカメラの映像から、液柱からの爆発的なミスト生成に引き続く液塊の分裂現象も粒子分離に強く関係することが示唆された。以上の結果から、液塊を連続的に取り出すことで、分離の連続化が達成されると考えられる。

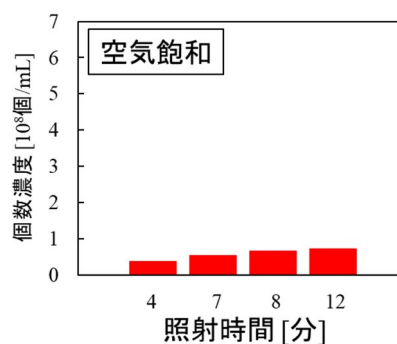


Fig. 6 空気飽和水での生成気泡

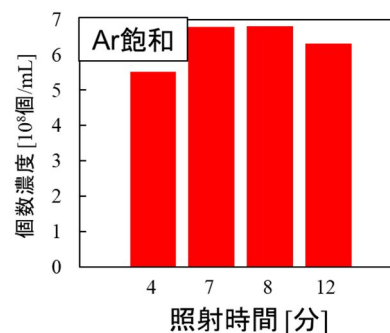


Fig. 7 Ar飽和水での生成気泡

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 市来彩華、作本祐一郎、五島崇、水田敬、二井晋
2. 発表標題 高周波超音波によるサブミクロン粒子のサイズ選択分離
3. 学会等名 化学工学会九州支部オンライン学生発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 脇田大輔, 作本祐一郎, 五島 崇, 水田 敬, 二井 晋
2. 発表標題 サブミクロン粒子懸濁液へのMHz超音波照射で生じる液柱での粒子分離挙動
3. 学会等名 第31回ソノケミストリー討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Daisuke Wakita, Yu-Ichiro Sakumoto, Takashi Goshima, Kei Mizuta, Susumu Nii
2. 発表標題 Separation of submicron particles from aqueous suspension with irradiating mega hertz ultrasound
3. 学会等名 International Symposium of Chemical Engineering 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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	五島 崇  (Goshima Takashi)  (90709560)	鹿児島大学・理工学域工学系・助教    (17701)	

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