### 慶應義塾大学学術情報リポジトリ Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	マイクロバブルの溶解・収縮を利用した結晶核生成機構の解明
Sub Title	Elucidation of formation mechanism of crystal nucleus by using dissolution and shrinkage of a microbubble
Author	藤岡, 沙都子(Fujioka, Satoko)
Publisher	
Publication year	2015
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2014. )
JaLC DOI	
Abstract	静止流体中におけるマイクロバブル(以下μB)の溶解・収縮挙動に関する詳細な知見を得るため,液- 気-液3相合流型のマイクロチャネルを用いた観察を行った。気液流量変化による流動様式の変化 を観察し,μBが生成する条件を明らかにした。次に液相に酸素呈色試薬を添加し溶存酸素濃度場の 可視化を行い,μBの急激な溶解・収縮により溶存気体高濃度場が形成されることを明らかにした。 また操作条件がμB溶解・収縮に及ぼす影響を調べ,マイクロチャネル内圧力の増加および初期液相 溶存酸素濃度の減少がμBの急激な溶解・収縮を促進させることを明らかにした。さらにμB溶解・ 収縮挙動モデルを検討し,実測値と計算値に良好な一致を得た。 Gas-liquid flow was investigated in flow-focusing type microchannel to study dissolution and shrinkage of microbubbles in detail. A flow pattern map was proposed by varying flow rates of gas and liquid. Condition for stable formation of microbubbles was elucidated. Distribution of dissolved gas was visualized by using the oxygen-sensitive dye. It was confirmed that locally high dissolved gas concentration area was formed around a microbubble by fast dissolution and shrinkage of the microbubble. Moreover, the effects of operational conditions on dissolution and shrinkage rate were investigated. Increase in pressure and/or decrease in initial dissolved gas concentration enhanced fast dissolution of microbubbles. Finally, a mathematical model was considered to estimate the time course of diameter of dissolving and shrinking microbubble. Calculation results from this model showed good agreement with measured values.
Notes	研究種目 : 若手研究(B) 研究期間 : 2013 ~ 2014 課題番号 : 25820389 研究分野 : 化学工学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_25820389seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって 保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

## 科学研究費助成事業

研究成果報告書

平成 27 年 6月 5 日現在 機関番号: 32612 研究種目: 若手研究(B) 研究期間: 2013~2014 課題番号: 25820389 研究課題名(和文)マイクロバブルの溶解・収縮を利用した結晶核生成機構の解明 研究課題名(英文)Elucidation of formation mechanism of crystal nucleus by using dissolution and shrinkage of a microbubble 研究代表者 藤岡 沙都子 (Fujioka, Satoko) 慶應義塾大学・理工学部・講師 研究者番号:50571361 交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文):静止流体中におけるマイクロバブル(以下µB)の溶解・収縮挙動に関する詳細な知見を得る ため、液-気-液3相合流型のマイクロチャネルを用いた観察を行った。気液流量変化による流動様式の変化を観察し、 µBが生成する条件を明らかにした。次に液相に酸素呈色試薬を添加し溶存酸素濃度場の可視化を行い、µBの急激な溶 解・収縮により溶存気体高濃度場が形成されることを明らかにした。また操作条件がµB溶解・収縮に及ぼす影響を調 べ、マイクロチャネル内圧力の増加および初期液相溶存酸素濃度の減少がµBの急激な溶解・収縮を促進させることを 明らかにした。さらにµB溶解・収縮挙動モデルを検討し、実測値と計算値に良好な一致を得た。

研究成果の概要(英文):Gas-liquid flow was investigated in flow-focusing type microchannel to study dissolution and shrinkage of microbubbles in detail. A flow pattern map was proposed by varying flow rates of gas and liquid. Condition for stable formation of microbubbles was elucidated. Distribution of dissolved gas was visualized by using the oxygen-sensitive dye. It was confirmed that locally high dissolved gas concentration area was formed around a microbubble by fast dissolution and shrinkage of the microbubble. Moreover, the effects of operational conditions on dissolution and shrinkage rate were investigated. Increase in pressure and/or decrease in initial dissolved gas concentration enhanced fast dissolution of microbubbles. Finally, a mathematical model was considered to estimate the time course of diameter of dissolving and shrinking microbubble. Calculation results from this model showed good agreement with measured values.

研究分野:化学工学

キーワード: microbubble dissolution shrinkage

### 1. 研究開始当初の背景

(1)マイクロバブルの溶解・収縮と結晶生成

本研究で着目するマイクロバブル(以下、 µB)の溶解に伴う結晶生成は、急速な気泡の 溶解により起こる µB 特有の現象であると考 えられ、この現象を利用することにより従来 型の晶析法に比べて飛躍的に効率の高い晶 析プロセスを開発できると期待される。筆者 らは過去に µB が浮上しないようにゲルを添 加した水溶液中にシリンジを用いて単一 µB を発生させ、その溶解・収縮に伴い固体が析出 することを報告した。

## (2) µB 溶解·収縮による結晶生成のモデル

Fig.1 に示す局所的な高溶存ガス濃度領域 形成に基づく結晶生成機構のモデルが提案 されている。これは、μB(気相)から周囲流体 への物質移動速度が大きいため高溶存ガス 濃度領域が形成されるとした定性的なモデ ルであるが、詳細な生成機構の解明及び定量 的考察ためには、物性の異なる種々の溶液中 でμBの溶解挙動を観察する必要がある。



Fig.1 μB 溶解による固体析出モデル

# (3)マイクロ流路を用いた µB の生成

μB から周囲流体への物質移動をより詳細 に検討するため、ゲルを添加しない溶液中で 初期気泡径を厳密に制御された μB を生成さ せる必要がある。そこで本研究では、液-気-液の3相合流型のマイクロ流路を利用し、気 液の流量比を操作することにより生成 μB 径 を精密に制御することを目指す。

#### 研究の目的

『マイクロバブル (μB)の溶解・収縮を利用 した結晶核生成機構の解明』を目指し、以下 の3点を達成することを本研究の目的とした。 (1)液-気-液3相合流型マイクロ流路による μB安定生成条件の探索

3 相合流型のマイクロ流路を用い、使用流体の粘性、表面張力、流量及び気液流量比が 生成μB径に及ぼす影響を明らかにする。

## (2)µBの溶解·収縮に及ぼす流体物性及び操 作条件の影響の解明

物性の異なる種々の溶液について μB 収縮 速度を測定し、μB から液相への物質移動速度 に及ぼす物性及び操作条件の影響を実験的 に明らかにする。また、μB 周囲の局所高溶存 ガス濃度領域の存在を可視化実験により確 かめる。

(3) 数値計算による μB 溶解· 収縮挙動の予測 μB 溶解収縮速度を数値計算により正確に 予測できるモデルを確立する。

研究の方法

## (1)液-気-液 3 相合流型マイクロ流路による µB 安定生成条件の探索

Fig.2 に示す、エッチングにより深さ 90μm の流路を設けた PDMS 樹脂にガラスの底板 を張り合わせたマイクロ流路を使用した。実 験には、Fig.2 の両端に示した 3 相合流型の流 路を主に使用した。流路端に内径 0.5μm のキ ャピラリーチューブを挿し込み、流量制御装 置(MFCS-FLEX, Fluigent)を用いて気液を圧 入し、流路内に形成される流動様式を観察し た。撮影には高倍率ズームレンズ(VH-500, キ ーエンス)を装着した高速度ビデオカメラ (MotionXtraN5, IDT ジャパン)を使用した。気 相は窒素、液相は超純水及び 0.5wt%SDS(界 面活性剤)水溶液とした。



Fig.2 3相合流型マイクロチャネル

# (2) µB の溶解·収縮に及ぼす流体物性及び操作条件の影響の解明

①µBの溶解·収縮速度の測定

上記の(1)に示した方法と同様に気液を圧送 し $\mu$ Bを生成させた後、気液の流動を止め、 $\mu$ B が収縮する様子を撮影し、画像解析により気 泡径の時間変化を求めた。液相は 0.5wt%SDS 水溶液とした。初期溶存酸素濃度  $C_{DO}$ 、チャ ネル内圧力 P 及び  $\mu$ B ガス種(窒素、酸素、空 気)の影響を調べた。

②μB周囲の溶存ガス濃度場の可視化

溶液中の酸素との反応により赤く呈色する 酸素呈色試薬 Resazurin を用い、µBから周囲 流体へ溶解した酸素による画像の色変化を 解析した。Resazurin による呈色実験では溶液 にNaOH及び Glucose を添加する必要があり、 これらの濃度は Dietrich *et al.* (2013)を参考に 決定した。気相は空気とした。また、界面張 力の調整のため液相には SDS を添加した。

(3) 数値計算による μB 溶解·収縮挙動の予測 界面活性剤が μB 溶解に及ぼす影響を考慮 に入れず、チャネル内に PDMS 板に張り付く 状態で半球状に μB が存在すると仮定し、溶 解による気泡径の経時変化を計算するモデ ルを考えた。半球状の μB からの物質移動を 計 算 す る た め 、 単 一 球 に つ い て の Ranz-Marshall の式を半球に補正し、気泡径の 変化速度を μB 周囲流体の移動速度として算 出した Re を用いて Sh を求め、この値を用い て境膜厚さを算出した。境膜厚さと拡散係数 から物質移動係数を算出した。また気泡界面 ではヘンリーの法則が成立するとし、境膜中 の物質移動はフィックの拡散法則に従うと して物質移動速度を用いて気泡内に含まれ るガス物質量の時間変化を表した。一方で、 微小時間における気泡内ガスの物質量変化 は理想気体の状態方程式を用いて表すこと ができ、先の式と連立させることで気泡径の 経時変化を表す式を提案した。この式に(2) ②で行った実験の条件を代入し、Runge-Kutta 法により気泡径の経時変化を計算した。計算 結果を実験結果と比較した。

### 〈参考文献〉

Dietrich *et al.* "A New Direct Technique for Visualizing and Measuring Gas-Liquid Mass Transfer around Bubbles Moving in a Straight Millimetric Square Channel," *Chem. Eng. Sci.*, **100**, 172-182 (2013)

### 4. 研究成果

### (1) 液-気-液 3 相合流型マイクロ流路による µB 安定生成条件の探索

Fig.3 に液相を0.5wt%SDS 水溶液とした際の 流動様式マップを示す。横軸が液相入口圧力  $P_L[kPa-G]、縦軸が P_L に対する気相入口圧力$  $<math>P_G[kPa-G]の比 R_P を表す。圧力比 R_P を減少さ$ せ、液相流量に対する気相流量の比を減少させるにつれ、流動様式は層状流、スラグ流、 $不均一気泡流と変化し、<math>\mu$ B が形成されること が明らかになった。一方、液相に SDS を添加 しない場合はスラグ流のみが観察され、 $\mu$ B は形成されなかった。これは、PDMS の濡れ 性が悪く、ノズル部分でガスは壁面に付着し ながら押し出され、気泡の首が切られにくか ったためだと考えられる。



Fig.3 チャネル圧力が流動様式に及ぼす影響

# (2) µB の溶解·収縮に及ぼす流体物性及び操 作条件の影響の解明

### ①µBの溶解·収縮速度

<ガス種の影響>

液相は 0.5wt%SDS 水溶液とし、初期溶存濃 度  $C_{DO}$ =8.5mg/L、チャネル内圧力 P=0kPa-G に固定し、ガス種を窒素、酸素、二酸化炭素 と変化させて  $\mu$ B を観察したところ、収縮す る様子は観察されず、時間とともに気泡径は 増大した。これは PDMS の濡れ性の悪さによ り、流体静止後に PDMS 壁面付近で  $\mu$ B が変 形したためだと考えられる。また、ガス種の 違いによる  $\mu$ B の挙動の違いは観察されなか った。

<チャネル内圧力の影響>

液相は 0.5wt%SDS 水溶液とし、初期溶存濃 度 C<sub>DO</sub>=8.5mg/L、ガス種は窒素に固定し、チ ャネル内圧力 P を変化させた。Fig.4 に気泡 径 d の時間変化を示す。P=0kPa-G で d が増 加する理由は先に考察した通りである。P の 増加により溶解収縮速度は増加した。これは、 ヘンリーの法則からわかるように気泡界面 での窒素濃度が増加し、バルクの窒素濃度と の差が減少し、溶解の駆動力が増加するため だと考えられる。



Fig.4 P が溶解収縮に及ぼす影響

### <初期溶存酸素濃度の影響>

液相は 0.5wt%SDS 水溶液、気相は窒素、チャネル内圧力 P=0kPa-G に固定し、初期溶存酸素濃度  $C_{DO}$  を変化させた。Fig.5 に気泡径 dの時間変化を示す。 $C_{DO}=8.5 \text{ mg/L}$ のとき、時間とともに dが増加する理由は先に述べた考察の通りである。 $C_{DO}$ を減少させるため、 $\mu$ B 生成前に減圧による脱気を行っており、 $C_{DO}$ が低い条件では初期窒素濃度が低い。よって、 $C_{DO}=1.0, 5.0 \text{ mg/L}$ の条件下では、溶解の駆動力となる気泡界面とバルク溶液中との窒素濃度の差が大きく、溶解収縮速度が増加したと考えられる。



**Fig.5** C<sub>DO</sub> が溶解収縮に及ぼす影響

②μB 周囲の溶存ガス濃度場

Fig.6 に Resazurin を用いて撮影した  $\mu$ B 周 囲濃度場について、画像の輝度分布を解析し て作成したコンター図を示す。t=84 sまでの コンター図中央に凹みが見られる図では、収 縮中の  $\mu$ B が存在していると考えられる。そ の後の中央に凹みがない t=97,116 sでは  $\mu$ B は完全に溶解して消滅しており、中央付近の 周囲より輝度値の大きい部分は溶存酸素濃 度の高い領域であると考えられる。



Fig.6 µ B 周囲の輝度分布

## (3) 数値計算による µB 溶解·収縮挙動の予 測

**Fig.7** に 3.(3)に示したモデルで計算した気泡 径 d の時間変化を実測値とあわせて示す。こ のとき、液相は 0.5wt%SDS 水溶液、気相は窒 素、P=45kPa-G,  $C_{DO}=8.5$ mg/L とした。計算値 は実測値と良好に一致した。また、P及び  $C_{DO}$ を変化させた場合も計算値と実測値には良 好な一致がみられ、本モデルにより  $\mu$ B の溶 解収縮は正しく計算できると考えられる。



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)

〔学会発表〕(計3件)

①Kaori IKEDA, <u>Satoko FUJIOKA</u> and Koichi TERASAKA, "Shrinking Microbubble in Microchannel Made of PDMS," 2<sup>nd</sup> International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering, Hamburg, Germany, Sept. 24-27 (2014)

<sup>(2)</sup>Satoko FUJIOKA, Kaori IKEDA and Koichi TERASAKA, "Microbubble Formation by Using a Microchannel and Its Shrinking Behavior,"9<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering, Seoul,

Korea, Aug.18-23 (2013)

③池田香織,藤岡沙都子,寺坂宏一,"マイ クロチャネルを利用した気泡生成とその収 縮現象の観察,"分離技術会年会 2013,日本 大学生産工学部,千葉県習志野市,2013年5月 24-25日

6. 研究組織

```
(1)研究代表者
```

藤岡 沙都子 (FUJIOKA, Satoko) 慶應義塾大学 理工学部 専任講師 研究者番号: 50571361