

Formation and characterization of charged nanodroplets

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/39004

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



学 位 論 文 要 旨

学位論文題名

帯電ナノ液滴の生成とその性状評価

Formation and characterization of charged nanodroplets

物質科学 専攻 生産プロセス 講座

氏 名 前川 哲也

主任指導教員氏名 瀬戸 章文

帯電ナノ液滴の生成とその性状評価

Formation and characterization of charged nanodroplets

物質科学専攻 生産プロセス講座 前川 哲也
主任指導教員 瀬戸 章文

Abstract

In order to understand basic phenomena of charged nanodroplets formation by electrospray method, the fission of highly charged droplet and ion emission process were evaluated. Effects of concentration of solution on the size and number of the electrostatic charge were evaluated using aerosol measurement techniques in the gas phase. From charge limit model, it is predicted that Rayleigh fission of droplets is dominant mechanism for larger droplets while ions are emitted from droplets smaller than critical size (approximately 50nm). Experimentally measured relationship between the number of charges against droplet diameter was in fair agreement with model prediction. This method can provide the method to obtain optimum concentration of solution for increasing yield of ions and nanoparticles. Novel electrospray devices were also developed to generate highly charged nanodroplets and nanoparticles from dew-condensed water and from various atomizing devices. The effect of configuration of ground and discharge electrodes was analyzed and their applications to the air conditioner were also investigated.

気相中に浮遊する多価に帯電した液滴の分裂やイオン生成過程の評価は、静電噴霧によるイオン・ナノ粒子の生成効率を向上のためだけでなく、液滴の分裂における基礎現象の解明をおこなううえでも有効である。本研究では気相中でナノサイズの液滴の特性を評価するエアロゾル技術を用いて、帯電ナノ液滴の生成過程の解明とその性状評価を行った。

まず、帯電ナノ液滴の生成と評価に関する既往の研究をまとめ、多価に帯電した粒子の生成プロセスを考えるうえでの基礎として、粒子の帯電現象を概説し、次に種々の噴霧法による微粒子の生成に関する既往の研究を述べた（2章）。

つぎに、静電噴霧によるイオンとナノ粒子生成過程を明らかにするために、分子量が単分散の標準試料として PEG4600 を溶質として用い、溶液濃度がイオンとナノ粒子の生成過程に及ぼす影響を実験的に検討した。また、荷電数と電気移動度分布から、液滴の分裂過程とイオン生成過程を表現できるモデルを提案した（3章）。

静電噴霧における液滴の蒸発・分裂による帯電ナノ液滴の生成過程を Figure 1 に模式的に示す。

静電噴霧によって生成した多価に帯電した液滴は、一定湿度の乾燥空気中において、まず Figure 1 (a)に示すように蒸発により粒径が減少する。この際、粒径の減少によって電荷同士の距離が縮まり、Figure 1 (b)のように電荷同士に働く反発力が大きくなる。これが液滴の表面張力より上回ると分裂が生じる。この分裂過程は Rayleigh 分裂と呼ばれる。溶媒の蒸発が進行するにつれて、帯電液滴は Rayleigh 分裂を繰り返し、最終的にはナノメートルオーダーで多価に帯電した液滴が生成される。一方、液滴がある一定の大きさまで微細化されると、粒子自らが作り出した表面電界（電界強度 ES ）によって、液滴表面からイオンが放出される過程（イオン放出）が生じる。

つぎに、水の場合の Rayleigh 分裂とイオン放出の限界帯電量をそれぞれ粒径の関数として Figure 2 に示す。図より粒径の減少に伴い限界帯電量も低下し、約 50 nm で2つの理論線の交点があることが分かる。従って、静電噴霧によって生成した初期液滴が蒸発して粒径が減少すると、2つの理論線上のいずれかにおいて、交点よりも粗大粒子側では Rayleigh 分裂が、交点以下の粒子径ではイオン放出がそれぞれ生じることになる。

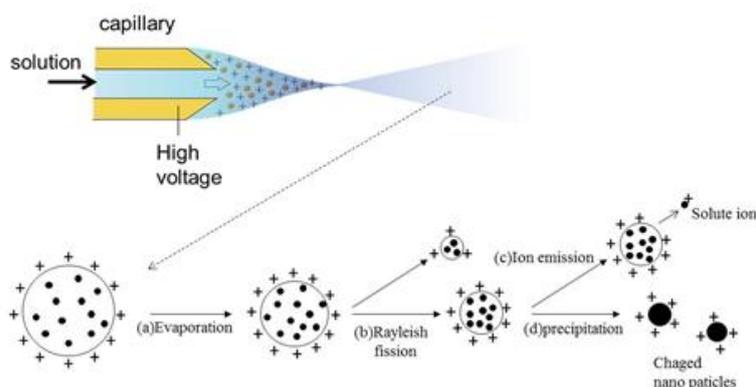


Fig. 1 Schematic illustration of ion and nanoparticle formation process by electrospray.

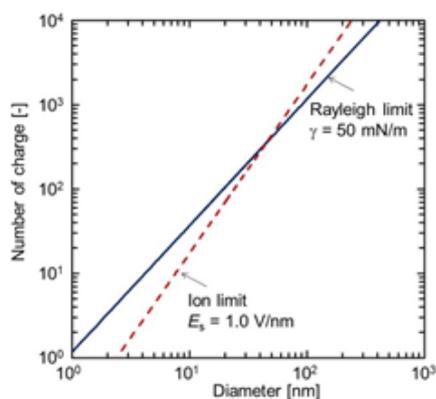


Fig. 2 Number of charge limits against diameter of droplets.

実験では、モデル物質として、単分散試料が入手可能な、ポリエチレングリコール（PEG，分子量：4600，Sigma-Aldrich®）を用い、この試料を濃度が0～2.5 wt%になるように、50%混合液に溶解させ、さらにイオン化促進剤として酢酸アンモニウムを0.1 wt%加えて試料溶液とした。

Figure 3は、溶液濃度を0から1.0 wt%まで変えたときのイオンの電気移動度分布である。まず、荷電中和器を用いないFigure 3 (a)のグラフを見ると、溶液濃度の増加とともに、ピーク位置は若干右側にシフトしていくものの、いずれの分布でも図中破線で示した既往の研究よりも左側にピークが見られる。

つぎに、Figure 3 (b)のグラフは、これらを荷電中和したときの結果である。いずれの濃度においても破線で示す既往の研究と同じ電気移動度に PEG の分子イオンと思われるピークが見られる。また、このピーク強度は濃度の増加とともに一旦増加し、その後減少していくことがわかる。また、他の2つのピーク、(2)と(3)に着目すると、これらのピーク位置には溶液濃度依存性があり、濃度が高いほど、右側、すなわち大粒径側にシフトしていることが分かる。したがってこれらのピークは液滴の分裂過程において PEG が固体として析出したナノ粒子であると推測できる。

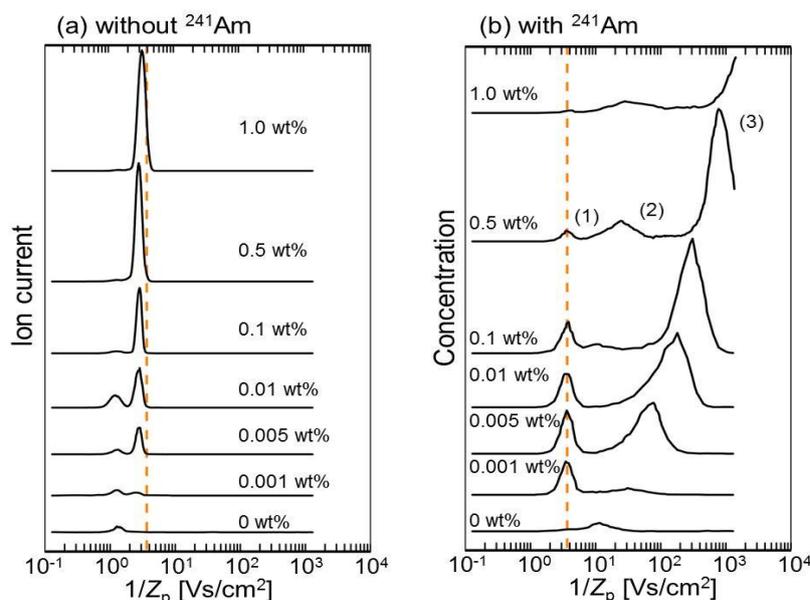


Fig. 3 Mobility distribution of electro spray products with varying PEG4600 concentration measured (a) without ^{241}Am and (b) with ^{241}Am .

つぎに、これらのナノ粒子のピーク粒径(2)と(3)をそれぞれ溶液濃度に対して両対数グラフにプロットした結果をFigure 4に示す。ここで、溶液中の質量分率 C 、直径 D_d の液滴が完全に乾燥し、溶質のみからなる直径 D_p の球形ナノ粒子に変化したとすると、これらの粒径の関係は次式で与えられる。

$$D_p = \left(\frac{\rho_d}{\rho_p} \right)^{1/3} D_d \times C^{1/3}$$

ここで、 ρ_d および ρ_p はそれぞれ溶液および溶質の密度である。Figure 4 中の破線は、それぞれ直径 40 nm および 270 nm の液滴が乾燥して固体のナノ粒子が析出したとしたときの推定線であり、それぞれ (2) および (3) の実験結果を良く表していることが分かる。すなわち、これらの2つのピークは、これらの直径の液滴が乾燥して析出したものであり、静電噴霧された液滴は、溶液濃度に依らず 270 nm と 40 nm 程度の液滴に分裂していることが推測できる。

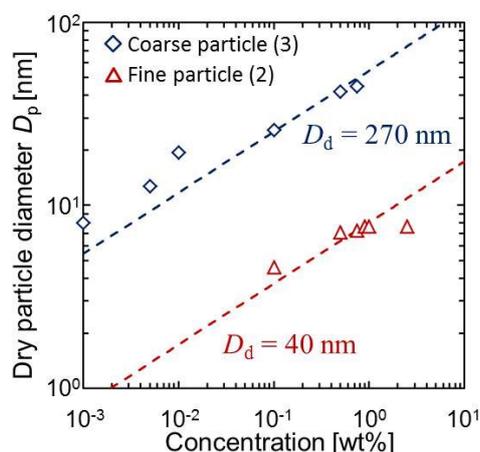


Fig. 4 Relationship between dry particle diameter and concentration of solution

以上の結果から、Figure 5 に示すようなモデルが考えられる。まず初期液滴は、Rayleigh 分裂により、270 nm 程度の粗大液滴とおよそ 40 nm 程度の微小液滴に分裂する。これらの液滴がそのまま乾燥すると、Figure 3(b)の (2) と (3) のピークの固体粒子となる。イオン放出は、最初に述べたように、直径がおよそ 50 nm 以下の微小液滴で生じるため、溶液濃度が高い条件では 40 nm の小液滴からのみイオン放出がおこなわれ、大液滴はイオン放出をおこなう前に固体粒子が析出している。一方、低濃度の条件では、粗大液滴も乾燥して粒径が減少すれば、イオン放出に関与できるために、イオンの生成量が増大したと考えられる。

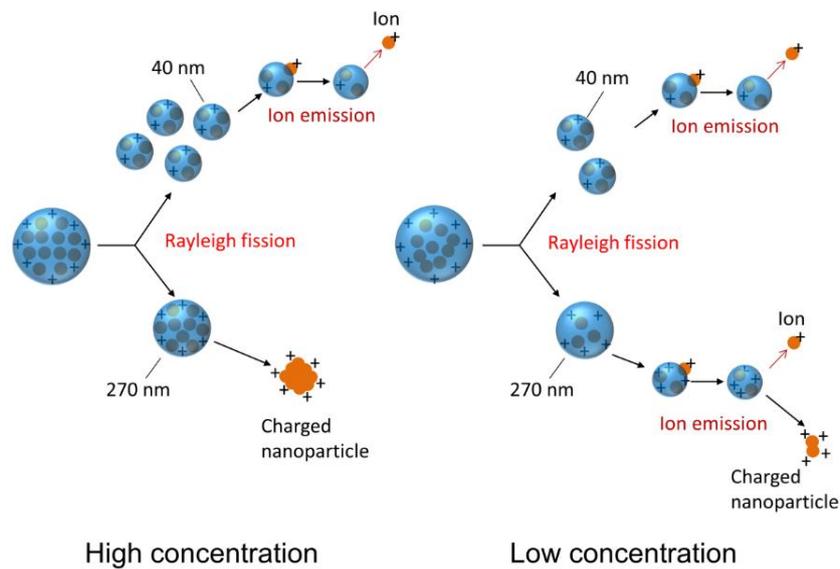


Fig. 5 Model for ion and nanoparticle generation by electro spray process.

つぎに、エレクトロスプレーおよび、Collision 型噴霧器を用いて、多価に帯電したナノ粒子の生成を試み、さらに液滴の蒸発・分裂に伴う粒子表面の電荷の変化プロセスの解析を試みた（4章）。

エレクトロスプレーを用いて PSL(100nm)懸濁液を噴霧・乾燥して得られたナノ粒子の粒度分布を DMA/CPC で計測した結果を Figure 6 に示す。(A)は中和荷電を行わなかった場合、(B)は²⁴¹Am によって中和荷電を行った結果をそれぞれ示す。グラフ(A)では、約 2 nm と非常に小さな粒径範囲において何らかのピークの存在が見られた。このピークは不純物が帯電したものか、あるいは PSL 標準粒子が非常に多価に帯電したものなのかを DMA/CPC のみで特定することは困難である。一方、グラフ(B)より、粒径 100 nm においてシャープなピークが見られることから、エレクトロスプレーによって PSL 標準粒子が噴霧されていることが確認できる。

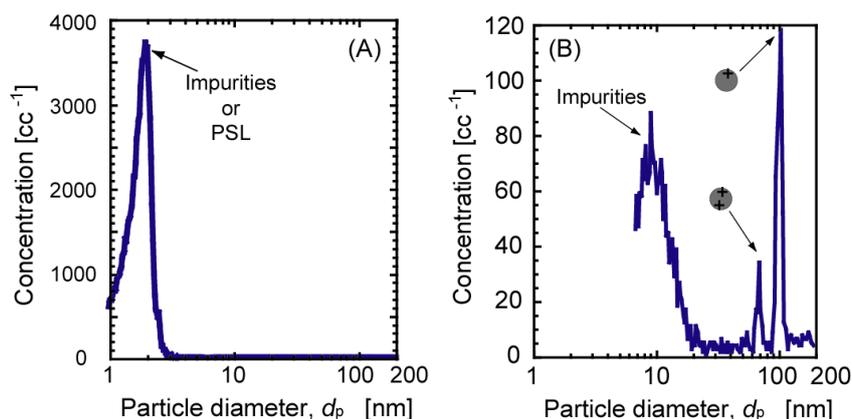


Fig. 6 Size distribution of PSL particles (100nm) generated by electrospray, (A) without ^{241}Am and (B) with ^{241}Am .

つぎに、生成した帯電ナノ粒子の帯電数分布をより詳細に検討するために、Figure 7 に示した実験装置を用い、100 nm の PSL 標準粒子をエレクトロスプレーによって噴霧・乾燥して得られた多価帯電ナノ粒子を 1 台目の DMA で任意の電気移動度を持つ粒子に分級し、それらを荷電中和した後もう 1 台の DMA と CPC によって粒度分布を計測した。結果を Figure 8(A) - (D) に示す。結果より、1 台目の DMA が分級する電気移動度が(A)のように大きいとき、100 nm においてピークはほとんど確認できなかったが、電気移動度を $2.57 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ まで小さくすると、100nm に PSL 標準粒子と思われるピークが確認できた。このときの帯電数は、948 価となる。ここで (B) においては、100 nm よりも微小領域において粒子が検出されているが、これは不純物由来の粒子であると考えられる。1 台目の DMA の電気移動度を $2.57 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ よりも小さくすると不純物の個数濃度は低くなることから、これよりも多価に帯電した粒子はほぼ PSL 標準粒子のみで形成されていることが分かった。以上の結果より、100nm の PSL 粒子をエレクトロスプレーによって噴霧・乾燥して得られる多価帯電粒子の帯電数は 677-948 価に存在していることが明らかとなった。

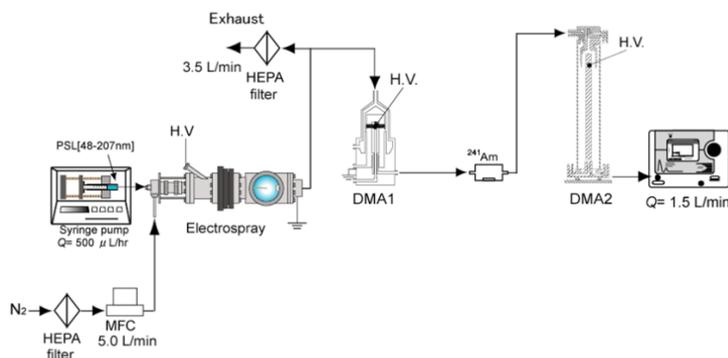


Fig. 7 Experimental setup for measuring charge distribution of PSL particles generated by Electrospray.

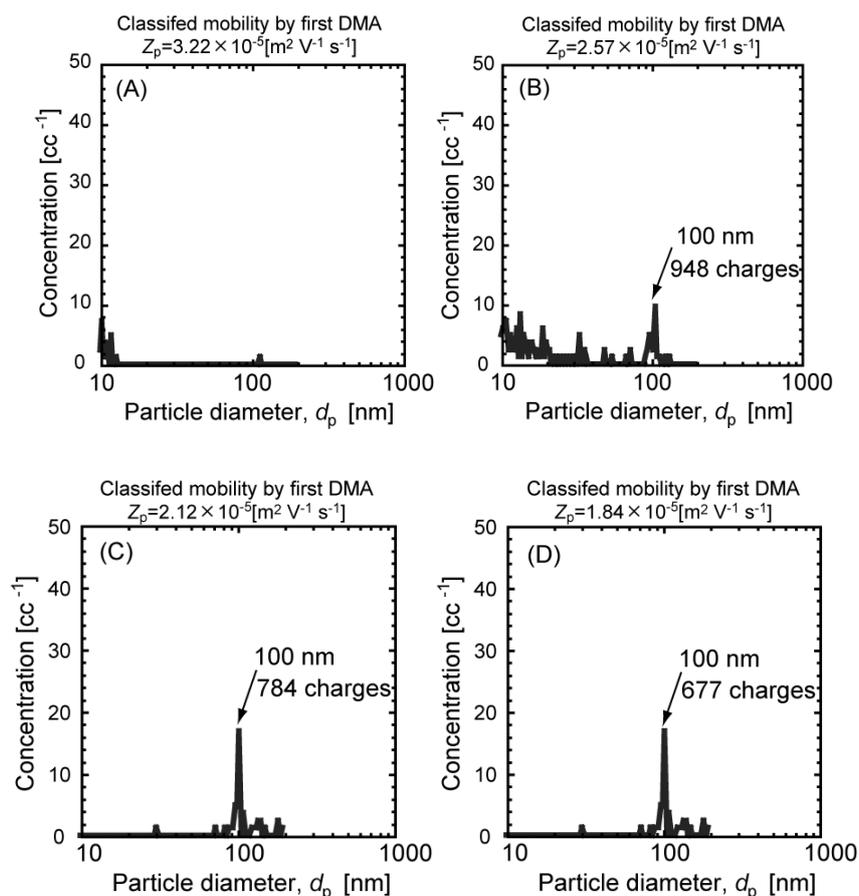


Fig. 8 Distributions of 100 nm PSL particles measured by the 2nd DMA.

The 100 nm PSL particles were classified to be the mobility of (A) $3.22 \times 10^{-5} [\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$, (B) $2.57 \times 10^{-5} [\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$, (C) $2.12 \times 10^{-5} [\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$ and (D) $1.84 \times 10^{-5} [\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$ by the 1st DMA.

以上より、エレクトロスプレーによる噴霧法を用いることで、非常に多価に帯電したナノ粒子を生成させることが可能であることが確認できた。例えば、100 nm 粒子で約 1000 価の帯電状態であれば、1 価に換算すると約 3 nm の粒子と等しい電気移動度を持って静電気力によって輸送できることを示している。つまり、他の粒子輸送メカニズム（拡散・沈着など）による損失を防ぐことができ、かつ電気移動度が大きいため、粒子の輸送制御が効率的に行うことができる粒子を生成できることを示唆している。次に Tandem DMA 法によって得られた実験データとレイリー限界および電子限界の理論との比較を行った。結果を Figure9 に示す。ここで、本実験では懸濁液の溶媒としてエタノールを用いたため、Rayleigh 限界の理論線はエタノールの表面張力 ($\gamma = 0.0224 [\text{N m}^{-1}]$) を用いて算出している。このグラフより、実験データは、どの粒径においても Rayleigh 限界の理論と良い一致が得られた。つまり、多価帯電液滴の電荷間相互作用による分裂

によってナノ粒子の電荷変化が生じており、また結果として限界帯電量付近まで多価に帯電したナノ粒子の生成に成功していることを実験的に検証することができたと言える。

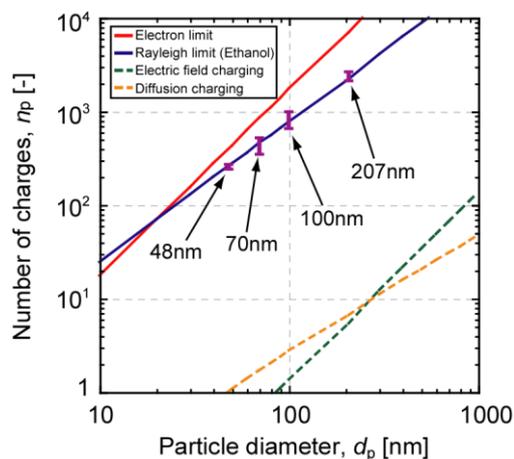


Fig. 9 Comparison between experimental data and theoretical line of electron limit, Rayleigh limit, electric field charging and diffusion charging.

さらに、新たな静電霧化デバイスとして、凝縮水を利用した帯電ナノ液滴の生成装置の開発とその霧化原理及び、帯電ナノ液滴の脱臭効果とその要因について検討した。また、帯電ナノ液滴に含まれると考えられる活性種（ラジカル、過酸化水素、イオン etc）の量に及ぼす電極構成の検討を行った。さらにラジカル発生量高効率化デバイスの開発を行った（5章）。

試作した静電霧化デバイスの放電電極への印加電圧の中心値を-3.5kV（0.4kVp-p）、放電電流平均値を-4 μ A（8 μ Ap-p）、印加電圧の周波数を1~100Hzに制御し帯電微粒子水を発生させた。ラジカル発生量の測定方法として、過酸化水素計測によるラジカル発生量代替評価手法を用いた。水を捕集溶液とし、帯電微粒子水を水に曝露すると、水とラジカルの反応により過酸化水素が生成される。これにより捕集溶液の過酸化水素濃度を計測することで、ラジカル発生量の代替評価が可能となる。過酸化水素濃度計測方法としてパックテスト（WAK-H2O2:共立理化学研究所）を用いた。曝露後の捕集溶液とパックテストを混ぜ、染色による吸光度の変化を分光光度計（UVmini-1240:島津製作所）により計測し、過酸化水素濃度を算出した。また、オゾン発生量の測定方法としてオゾン濃度計（model1200:Dylec 製）を用いた。75Lのチャンバー内で静電霧化デバイスを稼働させ、20分後のチャンバー内のオゾン濃度をサンプリング流量1.5L/minで計測した。ラジカル発生効率測定と印加電圧周波数の関係を Figure10 に示す。結果より印加電圧の周波数1.0Hzにおいてラジカル発生効率はピークをもち、ラジカル発生効率（ラジカル量/オゾ

ン量) が現行比 2.2 倍になることが確認できる。ここで印加電圧の周波数を約 1.0Hz で変動させて静電霧化を行うことを低周波放電と定義しそのメカニズム解明を行った。

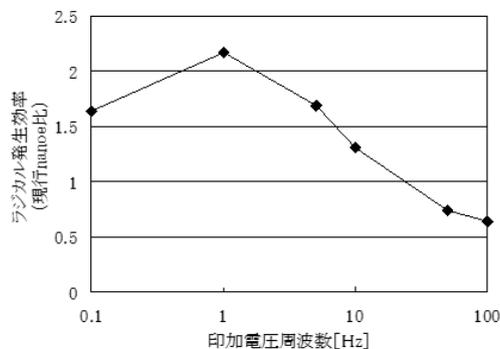


Fig.10 radical generation efficiency

低周波放電の現象分析を行うため、低周波放電の放電電流値とテイラーコーン挙動の同時計測を行い、直流放電との比較を実施した。直流放電は印加電圧を 3.5kV、放電電流平均値を-4 μ A とした。低周波放電は放電電極への印加電圧の中心値を-3.5kV (0.4kVp-p)、放電電流平均値を-4 μ A (8 μ Ap-p) とした。直流放電および低周波放電において、帯電霧化微粒子水が発生した際の放電電流値をメモリレコーダ(DL850:Yokogawa 製)により、テイラーコーンの挙動を高速度カメラ(FastcamSA-5:photron 製)によりそれぞれ同時に計測した。結果として、低周波放電を行うことで、テイラーコーンは直流放電よりも伸長し放電領域に近いところで振動していることが判明した。そのためテイラーコーンは収縮しようとする力が強くなり、帯電微粒子水発生後の収縮速度が速くなる。それにより小パルス放電群の電気量が小さくなり、オゾン発生量が減少していると考えられる。また、テイラーコーンの伸縮の差は周波数が 1.0Hz のときに最も顕著となる (Figure11)。これはテイラーコーンの固有振動数が要因であり、1.0Hz の周波数で電圧を印加することにより、テイラーコーンが共振し大きく振動するので、テイラーコーンは放電領域の近くまで伸長すると考えられる。つぎにラジカル発生効率の更なる向上を目指し、低周波放電の最適化のために、パラメータ設計を実施した結果、最適条件のラジカル発生効率は現行比 3.07 倍となり、大幅な効率向上を確認した。

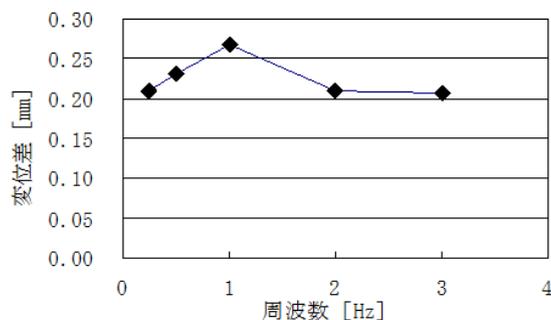


Fig.11 Displacement difference of Taylor corn

1.0Hz の低周波で霧化電極に高電圧を印加し、テイラーコーンを伸長させ放電領域に近いところで振動させることで、ラジカルの発生効率を 3 倍に向上させる新たな静電霧化デバイスを開発した。低周波放電を行うことで、テイラーコーンの振動を制御し、小パルス放電を抑制することで、オゾン発生量が低減できる可能性が示唆された。

以上より、本論文では、溶質イオン、固体ナノ粒子、水滴を対象とした静電噴霧過程による多価帯電粒子の生成過程に対する統一的な液滴分裂モデルの概念と性状評価法を提案した。このことにより、静電霧化によるナノ液滴の生成過程に関する基礎的な物理現象に関する知見が得られ、さらにイオンの生成効率やナノ粒子の生産効率向上のための設計指針が得られた。

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

帯電ナノ液滴の生成とその性状評価

2. 論文提出者 (1) 所属 物質科学 専攻 生産プロセス 講座
(2) 氏名 まえかわ てつや 前川 哲也

3. 審査結果の要旨（600～650字）

平成26年1月17日に予備審査会、平成26年2月5日に口頭発表と質疑応答を行い、その後開催した学位論文審査会において以下のように決定した。本論文は、静電噴霧において中間生成物として生成する多価に帯電したナノメートルオーダーの液滴（帯電ナノ液滴）を対象として、その性状評価を行い、イオンと帯電粒子の生成過程を明らかにしたものである。具体的には、溶液の静電噴霧、固体ナノ粒子を含む懸濁液の噴霧、および気体の放電による活性種を含む水滴の生成に関して、溶液濃度や溶質の性状ならびに噴霧法が、生成する帯電ナノ液滴の電荷と電気移動度分布に与える影響を実験的に明らかにした。これより、静電噴霧において、液滴の分裂とイオン生成に関するモデルを提案し、多価帯電液滴の電荷間相互作用による分裂によって帯電ナノ液滴の電荷が生じていることを明らかにした。さらに、空気中水分の凝縮を利用した水の静電霧化装置を開発し、液滴の噴霧量やラジカル量を増加させる手法を提案した。ここで得られた知見は、溶質イオン、固体ナノ粒子、水滴を対象とした静電噴霧による帯電ナノ液滴の生成過程に対する統一的なモデルと性状評価法を提供するものであり、帯電ナノ液滴の効率的な生成と空気清浄技術への適用のための重要な指針を与えるものと期待できる。以上より、本論文の内容は学術的のみならず工学的にも価値あるものであり、博士論文として相応しいと判断した。

4. 審査結果 (1) 判定（いずれかに○印） 合格 ・ 不合格
(2) 授与学位 博士（工学）