

博 士 論 文

帯電ナノ液滴の生成とその性状評価

金沢大学大学院自然科学研究科

物質科学専攻

生産プロセス講座

学籍番号 1123132310

氏名 前 川 哲 也

主任指導教員名 瀬 戸 章 文

# 目次

第1章 序論	
1-1 はじめに	1
1-2 本論分の目的と構成	2
第2章 既往の研究	4
2-1 静電気による粒子の帯電	5
2-1-1 接触電位差	5
2-1-2 衝突帯電	6
2-1-3 粉砕帯電	7
2-2 大気イオンによる帯電	7
2-2-1 拡散荷電	8
2-2-2 電界荷電	9
2-3 噴霧による帯電粒子の生成	10
2-4 静電霧化による帯電ナノ液滴の生成	15
2-4-1 静電霧化現象	15

2-4-2	誘電帯電	20
2-4-3	静電噴霧現象を応用した帯電ナノ液滴の生成	21
2-4-4	エレクトロスプレー法を用いた 多価に帯電したナノ粒子の生成	25
2-4-5	凝縮を用いた帯電ナノ粒子の帯電制御	27
第3章	静電噴霧法による液滴分裂、イオンの生成の解析	29
3-1	限界帯電量	29
3-1-1	電子限界	30
3-1-2	Rayleigh 限界	32
3-2	エレクトロスプレーによる多価帯電液滴の分裂モデル	34
3.3	試験粒子の発生	40
3-4	静電噴霧生成物の電気移動度分布測定	41
3-5	結言	53
第4章	噴霧法による多価帯電ナノ粒子の生成	54
4-1	実験装置および方法	54
4-1-1	PSL 標準粒子	54

4-1-2	噴霧法	55
4-1-3	単分散粒子を対象としたナノ粒子の粒度分布 および帯電数の評価	58
4-1-4	Tandem DMA を用いた単分散粒子を対象とした ナノ粒子の帯電数の詳細評価	61
4-2	Collison atomizer による多価帯電 PSL 標準粒子の生成	63
4-2-1	実験結果および考察 (DMA/CPC による帯電数の評価)	63
4-3	エレクトロスプレーを用いた多価帯電 PSL 標準粒子の生成	66
4-3-1	実験結果および考察 (DMA/CPC による帯電数の評価)	66
4-3-2	理論との比較	67
4-3-3	実験結果および考察 (Tandem DMA による帯電数の評価)	70
4-4	結言	77
第 5 章	静電霧化によって生成するナノ液滴の性状と評価	79
5-1	静電霧化による帯電ナノ液滴の発生	79
5-2	帯電ナノ液滴の脱臭効果	82
5-3	粒度分布測定	85

5-4	荷電分布測定	87
5-5	生成種に対する電極の影響	90
5-5-1	実験系および実験方法	90
5-5-2	生成種に対する対向電極形状の検討	91
5-5-3	生成種に対する放電電極形状の検討	92
5-5-4	実験結果	92
5-5-5	考察	95
5-6	ラジカル発生量高効率化デバイスの開発	96
5-6-1	現状把握	97
5-6-2	アプローチ	100
5-6-3	実験結果	101
5-6-4	考察	103
5-6-5	パラメータ設計	106
5-6-6	結果	106
5-7	結言	109
第6章	総括	110

引用文献	113
謝辞	120

## 第1章 序論

### 1-1 はじめに

帯電ナノ液滴は、質量分析、農薬の噴霧、静電塗装、粒子の合成、エアロゾルの発生、薄膜の形成、空気清浄機など様々な分野に用いられている。溶液中の溶質イオンの分析を目的とした静電噴霧イオン化法では、大気圧下かつ非破壊で、多価に荷電したマクロ分子イオンを気中分散状態で得ることができるため、高速液体クロマトグラフィーなどと組み合わせることで、溶液の質量分析の試料導入インターフェイスとして不可欠な手法となっている(Fenn, 2003)。また、近年、健康・快適性に対する関心の強さから室内空気の浄化技術として水に高電圧を印加することで帯電微粒子水を空間中に噴出させる静電霧化現象(山名, 2009)が注目されている。発生する帯電ナノ液滴が脱臭や除菌、ダニアレルゲンの不活性化、花粉抗原の失活、肌の保湿に効果があると言われており、空気清浄機やヘアドライヤーなど種々の家電製品にも応用されている。多価に帯電した液滴の生成プロセスは、近年飛躍的な発展がみられるナノテクノロジー、特にナノ粒子技術とも密接に関連している。一般的にナノ粒子は多価に帯電させることが非常に困難であるため、その制御手法が限定されていた。もしナノ粒子を多価に帯電させることができ、かつその帯電数を自在に制御することができれば、ナノ粒子の堆積による機能性デバイスの作製や機能性ナノ粒子（たとえば薬剤）の有効な搬送（ドラッグデリバリー）などにおいて大きな貢献が見込まれる。そのためには、粒子帯電およびその動的な変化を予測し、かつ帯電状態の制御手法に関する可能性を調べる必要がある。

## 1-2 本論分の目的と構成

本研究では、液体を粒子として空間中に噴出させる手法として静電霧化現象を利用した、噴霧法による帯電ナノ液滴の発生手法に着目した。静電噴霧法では液体が静電気による反発によって分裂・噴霧され、生成した液滴が気体中で蒸発・再凝縮などを繰り返してナノサイズの液滴を形成する。しかしながら、このような動的過程では、帯電数と粒径の変化が高速に、かつ同時に生じるため、ナノサイズの液滴の生成過程の把握と特性の制御を行うことは困難である。そこで、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目的とする。

以下に各章の内容を簡単に紹介する。

第1章 帯電ナノ液滴の利用分野および発生技術に関する概要と課題を簡単に説明し、本論文の目的と構成について述べた。

第2章 本論文に関する既往の研究をまとめた。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。

第3章 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。



第4章 エレクトロスプレーおよび、Collison atomizer 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。

第5章 放電を伴う静電霧化の原理及び、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を現行静電霧化デバイスと同等にしながら、オゾン発生量を現行静電霧化デバイスの 1/3 にするラジカル発生量高効率化デバイスの開発を目的とし、技術開発を行った。

第6章 本論文の結論を各章ごとにまとめた。

## 第2章 既往の研究

微粒子の帯電は微粒子を扱うプロセスにおいて発生する重要な現象の一つである。この現象は、粒子の放電による粉塵爆発やふるいの目詰まりなどの悪影響を及ぼす一方、コピー機におけるトナーの帯電や電気集塵、静電塗装、あるいはエアロゾル計測などにも利用されており、粉体技術の重要な工程を担っている。粒子の帯電は静電気による帯電（接触・衝突・粉砕帯電など）と大気イオンの衝突による帯電に分けられる。後者はコロナ放電に代表されるイオン発生器との組み合わせにより、様々な工業的利用が行われている一方、前者は自然現象における静電気などに関連して、一般的には制御が困難な帯電現象である。ここで、静電気を用いた帯電現象のなかでも、エレクトロスプレーや各種アトマイザーなどの液滴噴霧プロセスは、多価に帯電した粒子を生成することができることが知られている。この一因は液体が噴霧器の固体表面から剥離し液滴が生成する際に、液体と固体表面の仕事関数の差によって生成する液滴が帯電するためである。さらに、高速気流を利用したアトマイザーにおける気流との摩擦（たとえば SSI ; Supersonic spray ionization）や、高い電位差が形成されているようなエレクトロスプレー（ESI ; Electrospray Ionization）では、より多価に帯電した液滴が生成することが知られており、これらの噴霧装置と質量分析器との組み合わせは、ソフト（非破壊）イオン化法として分析化学における革新的な進歩をもたらした。

本章では、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る。

## 2-1 静電気による粒子の帯電

静電気による粒子の帯電は、基本的に物質同士の接触によって生じた電位差、すなわち接触電位差によって生じ、その帯電形態は、固体粒子の衝突による場合と、粉砕や液滴の噴霧などの物体の分裂に伴う場合がある。またこれらの帯電機構が単独ではなく複合して生じる場合もある。本節では、まず接触電位差について述べ、その後、衝突帯電、粉砕帯電について既往の研究を中心に説明する。

### 2-1-1 接触電位差

電氣的に中性な2種の物質を接触させると電荷の移動が生じ一方が正に、他方が負に帯電する。粉体の接触電位差に関しては、増田ら(増田, 1987)によって詳細に調べられている。多数の原子の集合体である粉体(固体・液体)中の電子がとり得るエネルギー準位はある幅を持って広がっている。原子核に近い電

子のエネルギー準位は満たされており電子の移動は起こらないが、原子核から遠いエネルギー準位（真空準位）の電子は外部の電界によって移動することができる。ある温度において、電子がこのエネルギー準位を占める確率が  $1/2$  となるような準位をフェルミ準位といい、物質ごとに固有の値を持つ。異なる物質で構成される粒子が接触すると、熱力学的に安定な方向に電子の再配列が起こり、フェルミ準位の高い物質から低い物質へと平衡になるまで電子が移動する。このため、接触前は中性であった粒子表面は、接触後は一方が正に、他方が負に帯電する。Kunkel(Kunkel, 1950)らは、圧縮空気を用いて空气中へ分散させたシリカ、タルクなどの粉体を、平行板型コンデンサ（直流電圧を印加した平行電極）に導入し、その帯電量を測定した。その結果から、粒子は物質の種類に応じて正・負の両極に帯電していること、また粒子径が増大すれば粒子のもつ帯電量が増加していることを示している。

## 2-1-2 衝突帯電

接触した物質同士が分離する際、その分離速度が電荷の移動速度よりも遅いと電荷の一部が逆流し中和されるが、高速のエアロゾルの流れで見られるような粒子の反発を伴う衝突の場合は、接触と分離が非常に早く起こるので帯電が平衡にならず帯電する。粒子の衝突帯電の特性を決める要因の1つは、衝突時の接触面積であることが知られており（増田, 1981）、接触面積は衝突の速度や角度、粒子と装置を構成する材料の力学的性質に依存する。橘高らは(Kittaka,

1979)、球形ポリスチレン粒子を試験粒子として用い、金属パイプ中の輸送速度や粒子濃度を変化させ、粒子の帯電量を測定した。粒子の繰り返し衝突帯電において、粒子の帯電量は測定時間に依存することが報告されている。

### 2-1-3 粉砕帯電

均質な固体粒子が粉砕されて2つに分離された際でも、一方が正に、もう一方が負に帯電することがある。多数の粒子を粉砕した際の帯電量の分布は0を中心に正負対称に確率的に分布することが知られており、Szaroら(Szaro, 1979)は、粉砕によって生成させたダストから、ダストの帯電を検討しており、粉砕面の表面に対して正負の電荷が確率的に不均等に配分されていることを報告した。同様の現象は液体の分裂過程においても見られ、Galloら(Gallo, 1976)は、絶縁性の液滴の粉砕によって生成する粒子群のうち、粗粒子は正に、微粒子は負に帯電しやすい傾向があると述べている。これは液滴内部の静電的な分離(電気二重層)と媒体(=気体)との界面における自由エネルギーとも関連している。この現象は、滝における負に帯電した微小水滴の生成の原因とも考えられている。

### 2-2 大気イオンによる帯電

大気中のイオンによる粒子の帯電は、イオンがブラウン拡散によってイオンが粒子表面に付着する拡散荷電と、外部電場によって加速されたイオンが粒子表面に衝突する電界荷電に分けられる。これら帯電現象は微粒子の帯電状態を容易に変化させることができるため、電気集塵機やエアロゾル計測に用いられている。本節では、上述した拡散荷電と電界荷電を概説する。

### 2-2-1 拡散荷電

拡散荷電現象は、外部電場が小さい場合、あるいは電場内荷電であっても粒径が 200 nm 以下と小さい場合に支配的な荷電機構となる。粒子の粒径が小さいとき、電気力線のゆがみは起こらないため、イオンの粒子への衝突は、イオンの熱運動と静電気力のみによって行われる。ナノテクノロジーの分野では、ターゲットとなる粒子径は小さくなる傾向にあり、シングルナノサイズの粒子に対する荷電が重要となっているため、これらを対象とする場合は拡散荷電が重要な荷電機構となっており、エアロゾルの荷電装置としては、 $^{241}\text{Am}$ 、 $^{85}\text{Kr}$ 、 $^{210}\text{Po}$  といった放射線源を用いた装置がイオン発生に技術を要さず容易であることから一般的に使用されている。放射線源をエアロゾルの荷電に用いる場合、荷電粒子とその逆極性のイオンによる再結合による荷電効率の低下の問題がある。すなわち、放射線源で発生させた正負両イオンが十分に存在する場合には、帯電粒子は正負イオンとの衝突を繰り返しながら平衡な帯電状態に近づく。そのため、正負イオンによる拡散荷電は主に帯電した粒子の中和を目的として行わ

れている。一方、高効率荷電を目的として Romay ら (Romay, 1991) は、Fig. 2-1 に示した単極イオンのみを発生させる装置も開発している。

このような拡散荷電を理解するうえで、粒子とイオンの結合係数を考える必要がある。これは Fuchs の理論 (Fuchs, 1963) によって説明できることが明らかになっている。

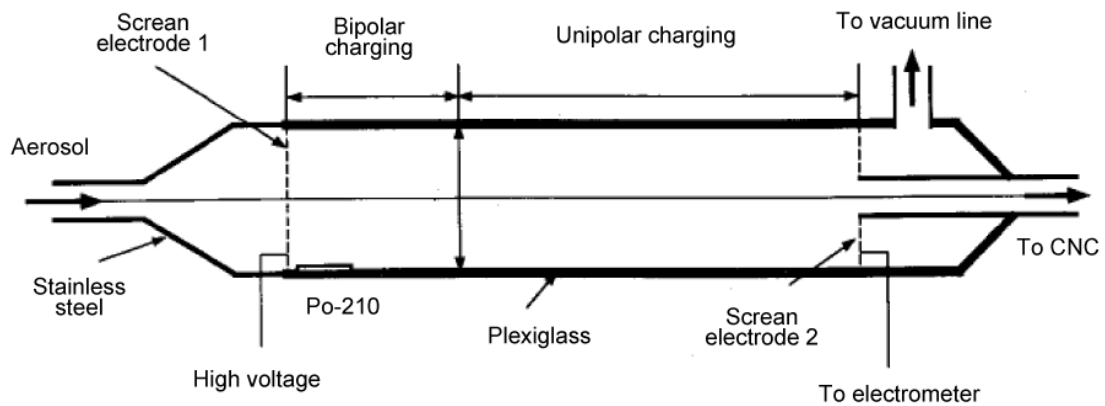


Fig. 2-1 Schematic diagram of unipolar charger.(Romay et al. )

## 2-2-2 電界荷電

外部電界が存在している場合、イオンはその電気力線に沿って輸送され、粒子と衝突することで粒子は荷電される。ここで、電気力線が粒子を横切るときにイオンが粒子と衝突する。この電気力線の横切る量は、粒子を構成する物質の誘電率に依存する。誘電率が大きければ、粒子に集中する電気力線は増加し、

多価に帯電する。電界荷電による荷電量は粒子の粒径と電界強度によって変化する。また、この荷電機構が支配的となるのは、粒子が約  $2\ \mu\text{m}$  以上の場合である。このような電界荷電は解析されており (White, 1951)、次章で電界荷電による荷電理論を詳細に述べる。

### 2-3 噴霧による帯電粒子の生成

噴霧法は、エアロゾルの生成手法として広く用いられており、様々なタイプの噴霧装置が開発されている。前述したように液体の分裂過程では生成される液滴が帯電状態となる。本節では、種々の噴霧法について説明し、液滴生成過程における帯電粒子の生成について既往の研究例を説明する。また、より多価の帯電粒子が生成できるエレクトロスプレー法に関しては、2-4 節で詳細に述べる。

#### (a)スピニングディスクアトマイザー

スピニングディスクアトマイザーは、回転しているディスクの端から液体を遠心力によって放出させることによって液滴を噴霧する。Fig. 2-2 にスピニング



ディスクアトマイザーの概略図を示す。ここで、細いチューブによってディスクの中央に液体が供給される。その液体は回転しているディスクの上に広がり、ディスクの端から液滴となって放たれる。一般的には、回転ディスクは直径約 5 cm で、約 70,000 rpm で回転しており、このような装置によって生成された一次粒子の幾何標準偏差は約 1.1 と極めて単分散である。生成された粒子サイズは一般的に 20-100  $\mu\text{m}$  だが、溶媒を用いることで下限粒子サイズを 600 nm にまで下げることが可能である。極めて単分散の一次粒子の発生とともに、より微小なサテライト粒子も生成する。しかし、粒子サイズの大きな一次粒子は慣性の力が大きく働き、逆に粒子サイズの小さなサテライト粒子は慣性の力があまり働かないため、Fig. 2-2 に示した概略図のように一次粒子とサテライト粒子を分けることが可能である。サテライト粒子は中心の円錐状の円筒から吸い上げられ、一次粒子は、回転ディスクから離れたもう一つの円筒から引き出される。このスピニングディスクアトマイザーは溶媒を用いることによって、液体だけではなく固体物質も噴霧できることから、このような噴霧システムのデバイスは薬剤試験粒子発生の為、薬剤分野で主に用いられている。上述したように液滴の分裂やディスクからの剥離過程において帯電粒子が生成されることが考えられるが、スピニングディスクアトマイザーから生成する液滴の帯電状態を調べた報告例はあまりない。ただし本手法で生成される液滴径が比較的大きいことから、あまり多価に帯電した液滴は生成されていないと考えられる。

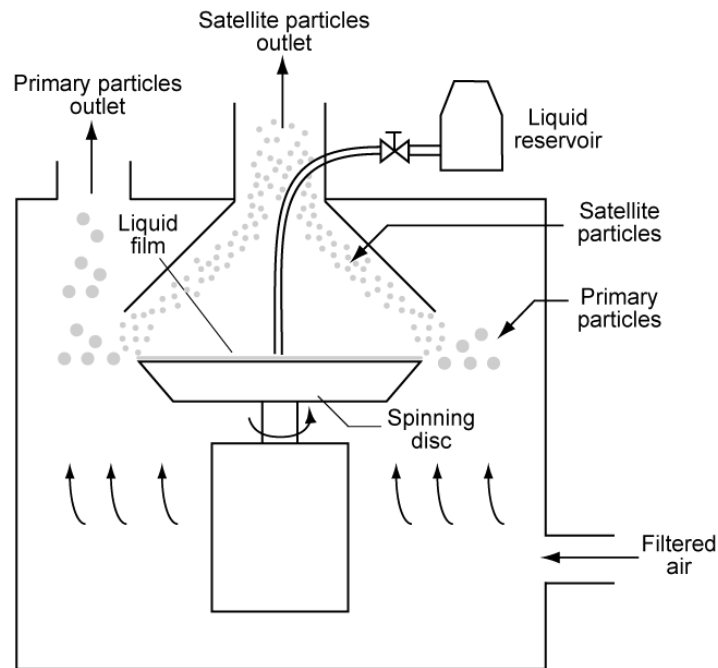


Fig. 2-2 Schematic diagram of spinning disc atomizer.

(b)超音波ネブライザー

超音波ネブライザーは、圧電性結晶が高い周波数で振動することで、液体からエアロゾルを生成させる噴霧法である。Fig. 2-3 に超音波ネブライザーの概略図を示す。底に置かれた圧電性結晶によって発生した振動が媒体流体によって噴霧される液滴に伝えられ、その振動のエネルギーによって液体は微細化され微粒子が生成される。一般的に、この手法で生成される粒子サイズは  $5-10\ \mu\text{m}$  であり、幾何標準偏差は  $1.5-1.7$  である。この噴霧法は他の噴霧法にくらべ比較的高濃度の液滴を生成することが可能であるが、上述のスピニングディスクアトマイザーと同様、生成される液滴径から推測すると、分裂過程に伴う液滴の

帯電はそれほど多くないことが予測される。また超音波による実験装置から溶解性の不純物等が溶出しコンタミレベルが上がってしまう問題点が考えられる。

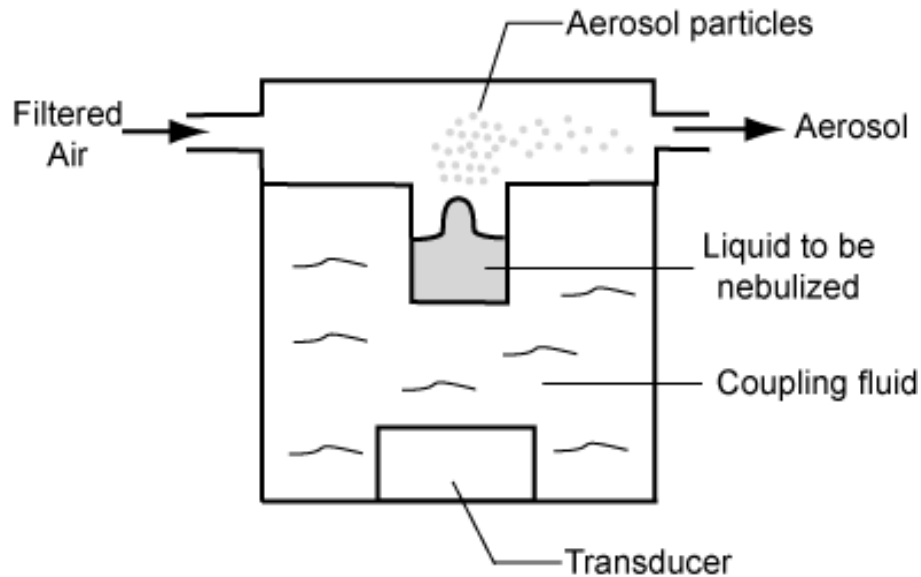


Fig. 2-3 Schematic diagram of ultrasonic atomizer

(c) Collision atomizer

Collision atomizer は、供給された圧縮空気によって形成される負圧によって吸い上げられた液体が気流によって分裂され液滴を噴霧させる噴霧法である。Fig. 2-4に Collision atomizer の概略図を示す。空気供給口から圧縮空気を供給すると、細管によって空気が加速される。そのため細管部では低圧状態となり、液体が吸い上げられる。吸い上げられた液体が気流の剪断応力によって分裂され、液滴が噴霧される。高速空気とともに噴霧された液滴のうち、大粒径の液滴は慣

性力が大きいと壁面へと衝突し、再び液だめに戻る。微小な液滴はそのまま空気の流れとともに噴霧される。また、アトマイザーで高誘電性の液体を噴霧すると、噴霧時に液体はノズル表面ならびに媒体ガスとの電荷の授受により、表面から分離する際に多価に帯電した液滴を生成できる可能性がある。本研究では、第4章において Collision atomizer による帯電液滴の生成を試みる。

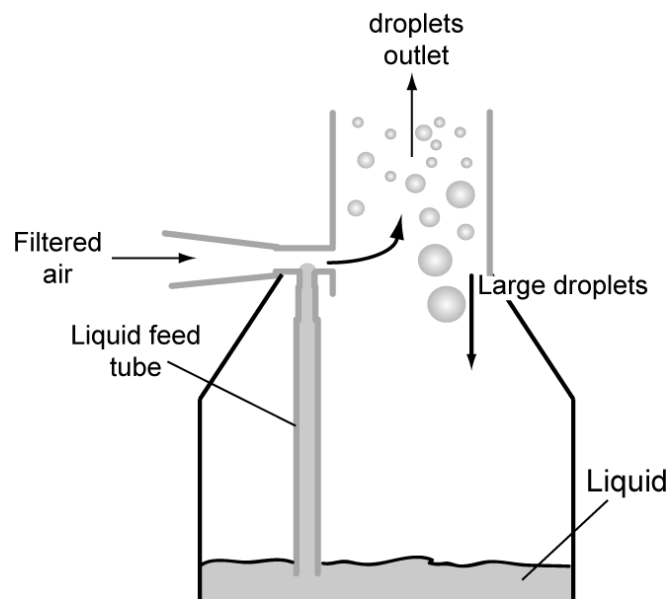


Fig. 2-4 Schematic diagram of Collision atomizer.

#### (d)Laskin ノズル式噴霧

Fig. 2-5 に Laskin ノズルの概略図を示す。ノズルの先端に  $\phi = 1 \text{ mm}$  の孔が放射状に複数開けられており、中心ロッドに圧縮空気を供給することによって試料液体がバブリングされる。発生したバブルが液面に達し、破裂することで多数の液滴粒子を発生させる仕組みとなっている。供給する空気の圧力増加に伴い、粒子発生量は増加し、発生する粒子の粒径は微細化される。試料液体として DOP

(ジオクチルフタレート) または、PAO (ポリ $\alpha$ -オレフィン) などが用いられ、圧縮空気 35-350 KPa で、粒径 0.3 - 0.5  $\mu\text{m}$  の液滴粒子で発生させる装置も市販されている。しかし、この噴霧装置における帯電粒子の生成に関してはあまり報告されていない。

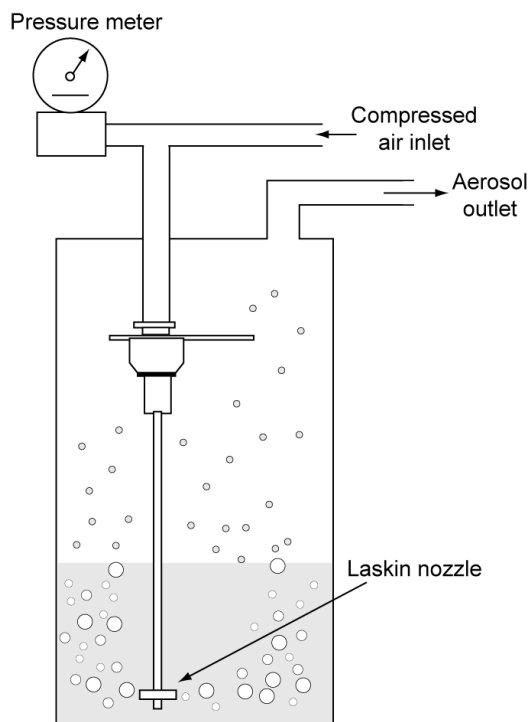


Fig. 2-5 Schematic diagram of Laskin nozzle.

## 2-4 静電霧化による帯電ナノ液滴の生成

### 2-4-1 静電霧化現象

静電噴霧現象とは、帯電した液滴または液面に電氣的不安定現象が発生し、液滴や液面が分裂して噴霧が発生する現象をいう。Bose (Bose, 1748)は、水のジェットに帯電棒を接近させると静電気力でジェットが細かく分裂し、液滴の噴霧が発生する現象を見出した。その後 Zeleny ら(Zeleny, 1914)は Fig. 2-6 に示す装置を用いて、ガラス毛細管から流出するアルコールまたはグリセリンの水溶液液滴に高電圧を印加させ、10 $\mu$ m 以下の液滴が霧化する現象を観測した。Taylor ら(G. Taylor, 1964)は静電噴霧する電圧を計算し、Fig. 2-7 に示す装置を用いて噴霧の先端を観測した。噴霧時の液滴の先端図を Fig. 2-8 に示す。その結果、先端の角度が 98.6°の条件において完全な円錐形上の安定噴霧が達成されることを報告した。現在では、その円錐形状はテイラーコーンと呼ばれている。

Vonnegut( Vonnegut,1952) , Drozin (Drozin, 1955)らは、液滴の霧化条件を実験的に考察し、液体の導電率が  $10^{-11} \sim 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$  の範囲になれば霧化が起こりえないことを検討している。一方、静電噴霧によって発生した液滴は、レイリー限界による液滴の分裂が起こることが知られており、噴霧後の液滴のサイズや帯電量は複雑に変化し続ける。近年では、静電噴霧によって生成された液滴の帯電量、液滴径、蒸発速度についての解析も行われており(Wilhelm, 2003 Keqi Tang, 1999)、Hirabayashi、Manil らは実験的にレイリー限界付近での液滴の分裂を確認している(Hirabayashi, 1998 Manil, 2003)。静電噴霧の工業的な観点から見ると、2002年ノーベル化学賞を受賞した Fenn ら(Yamashita, 1984)が、静電噴霧の現象を用いてエレクトロスプレーイオン化質量分析法を開発している。従来では、化合物の質量分析を行うことが不可能であったタンパク質や生体高分子などを、エレクトロスプレーを用いてソフトな条件でイオン化できることを見出し、バイオ関連の分析機器として市販され、広く用いられている。さらに静電噴霧は

ナノファイバーの生成にも用いられている。Ioannis ら(Chronakis, 2005 Frenot, 2003 He, 2008)は溶融したポリマーを静電噴霧によって噴霧させることでナノファイバーの生成が可能であることも報告している。

このように静電噴霧に関して多くの研究が報告されているが、本研究で着目するナノ粒子を含む溶液系における、静電噴霧による液滴の生成・蒸発・分裂過程やまたその帯電状態の制御に関してはあまり検討されていない。

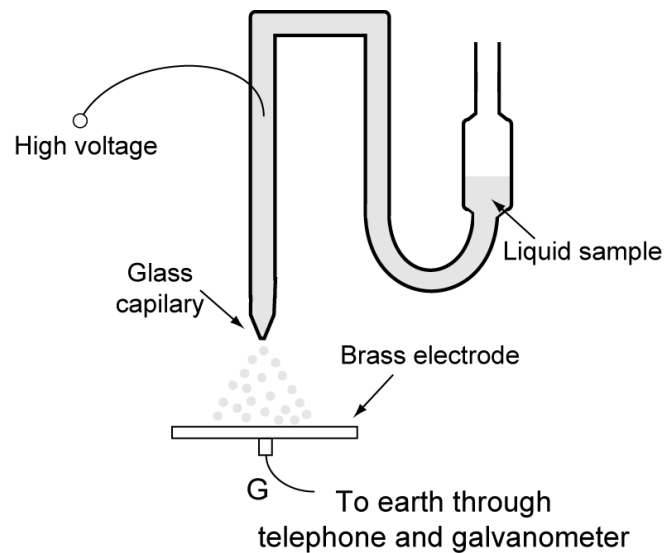


Fig. 2-6 Experiment setup for electrostatic atomization(Zenely., 1914).

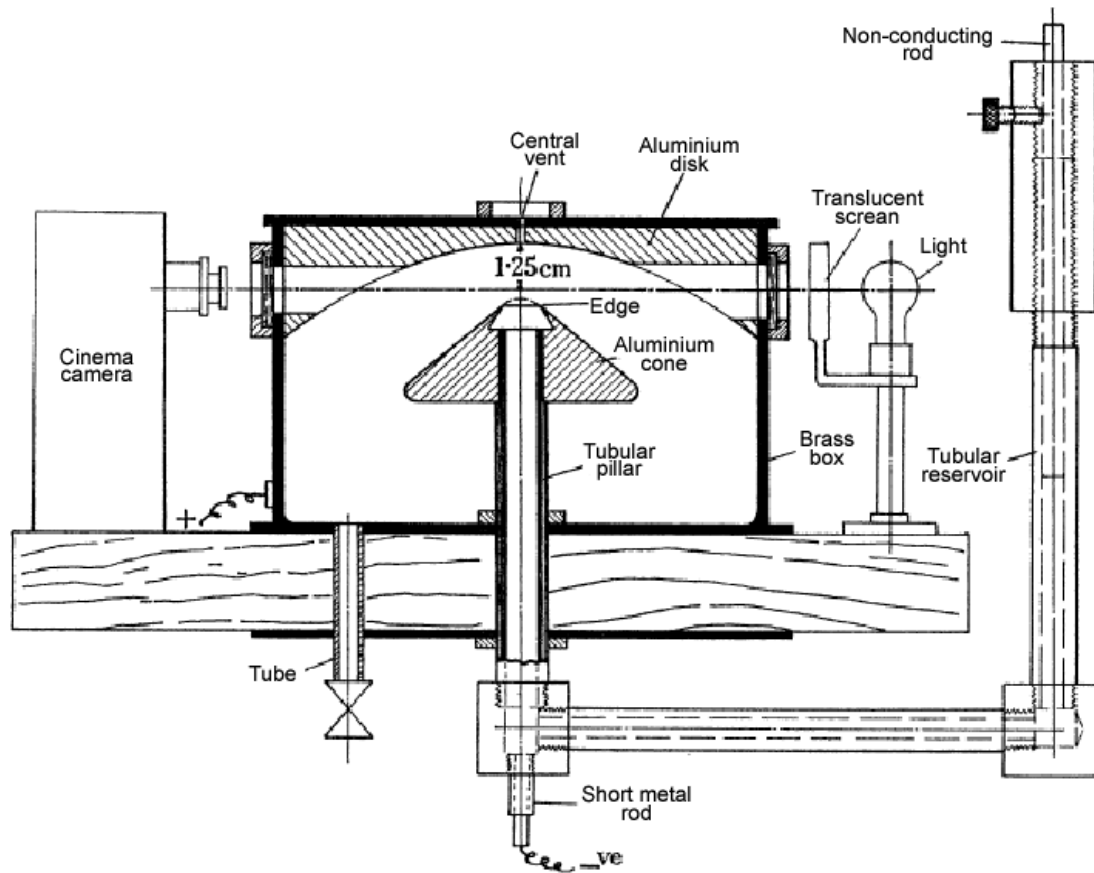


Fig. 2-7 Experiment setup for electrostatic atomization(Taylor., 1964).



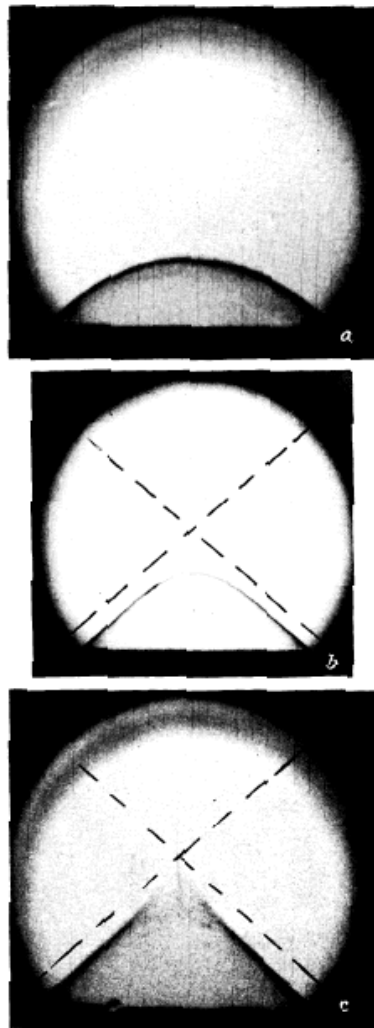


Fig. 2-8 Broken lines at angle  $98.6^\circ$ . (a) Before oscillation, (b) oscillation beginning, (c) exposure covering time of jet formation.

## 2-4-2 誘電帯電

静電噴霧では、液体の分裂の際に外部電界を加えることにより、分裂した液滴を帯電させることができる。Fig. 2-9 にその原理を示す。帯電電極と液体の間に電圧を加えた場合、その液体の電荷の緩和時間が分裂の周期に比べて十分短ければ、液体側の電荷は全て表面に現れ、図に示すような分布状態となる。それゆえ、液滴がもつ電荷量は、分裂直前の液滴表面上の電荷密度により決定される。帯電電極版の形状としては、Fig. 2-10(a)に示すような垂直な平板のもの、(b)に示すような円筒型、その変形の2枚の平行版がよく用いられている。(a)の形は、構造が簡単であることや、分裂状態がよく観察できるなどの利点がある反面、液滴を穴に通し難いことや、帯電量が同一電圧では低いなどの欠点がある。(b)は帯電量を増やせる利点があるが、分裂点が見えないことや、液滴を穴に通し難いなどの欠点があり、(c)の平行板が有利である。しかし、解析的取り扱いをする際は、(a)もしくは(b)の方が有利である。表面の電荷密度は電界強度に比例するため、大きな電荷量を得るには、なるべく高い電圧を印加し、電極と液滴の間隔を狭くすればよいが、最大値は空気の絶縁破壊強度で左右される。

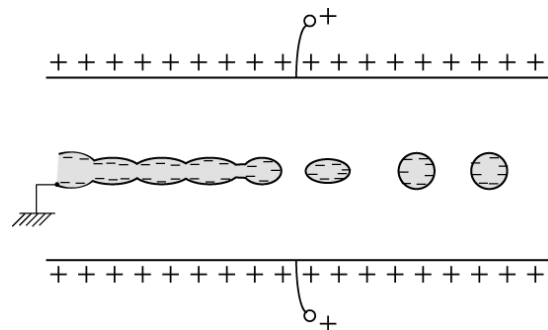


Fig. 2-9 Schematic diagram of dielectric charging.

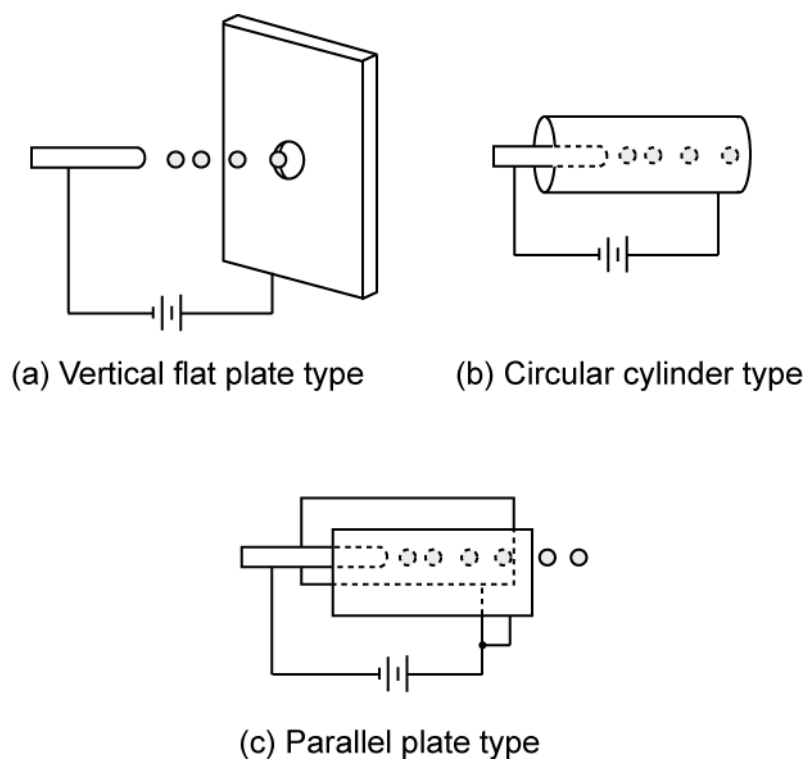


Fig. 2-10 Various type of the electrode.

(a) Vertical flat type, (b) Circular cylinder type, (c) Parallel plate type.

### 2-4-3 静電噴霧現象を応用した帯電ナノ液滴の生成

以下に述べる噴霧法は、上述した静電噴霧現象を利用した多価帯電ナノ液滴の生成法であり、いずれも液体に高電圧を印加させることで微小な液滴を噴霧する手法である。本節では、(a)後述する Suh, Hogan らが用いていたキャピラリーを用いた静電噴霧および、環境浄化に用いられている(b)大気中の水分を用いた静電噴霧法について説明する。

#### (a) キャピラリーを用いたエレクトロスプレー

前述したように、エレクトロスプレーは Zeleny と Taylor によって独創的な研究がなされて以来、液体に高電場を印加することで、液体が不安定となり小さな液体となることが知られている。Fig. 2-11 にキャピラリーを用いたエレクトロスプレーの概略図を示す。液体試料を供給するキャピラリーとその対向極との間に電圧を印加することで多価に帯電した液体を噴霧する。キャピラリー先端では、液体が蒸発することで電荷密度が大きくなり、その反発力が表面張力よりも大きくなると液体が分裂現象を起こし、図のように溶液はキャピラリー先端から噴霧される。噴霧される液体は溶媒の蒸発に伴って初期の電荷が保存されたまま粒径が減少し、分裂・蒸発を繰り返すことで多価に帯電した液滴が得られる。ここで、噴霧される液体の中にナノ粒子が含まれると多価に帯電したナノ粒子を生成することができる。以下にこの方法を用いて多価に帯電したナノ粒子を生成した研究について述べる。

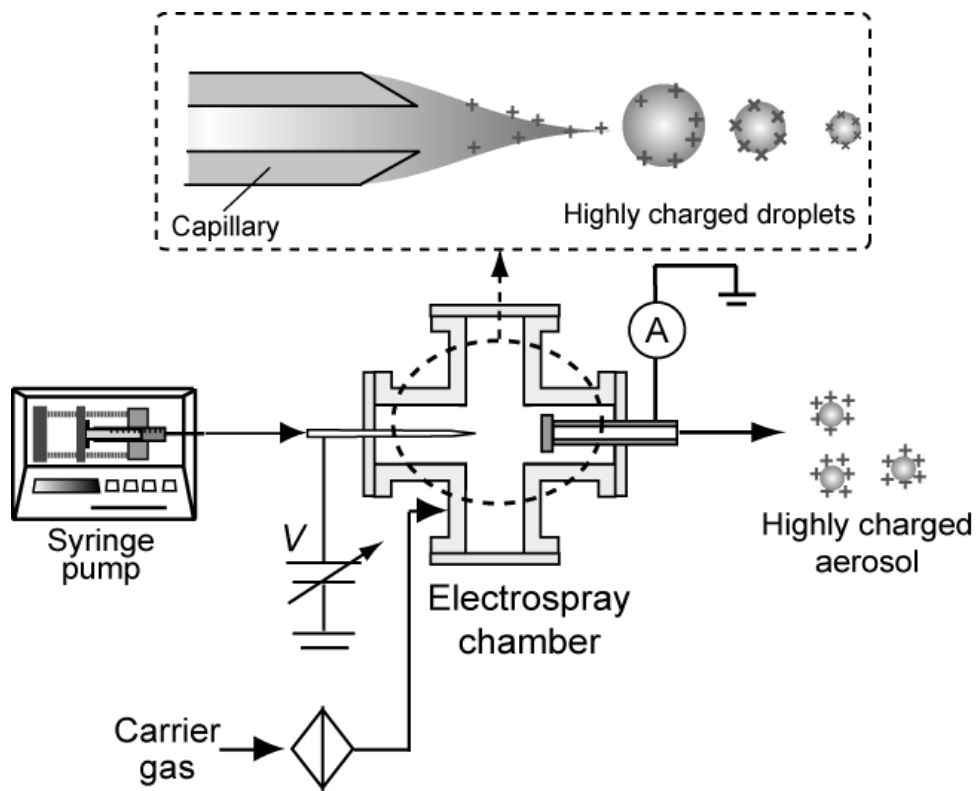


Fig. 2-11 Schematic diagram of electrostatic atomizer using capillary.

(b) 大気中の水分を用いた静電噴霧

この噴霧法は、大気中の水分を用いて液滴を噴霧させる手法であり、山内ら(山名, 2009)によって開発された。Fig. 2-12 に大気中の水分を用いた静電噴霧デバイスの概略図を示す。発生法として、ペルチェ冷却素子によって放電極を冷却し、大気中の水分を放電極に凝縮させ、放電極に水分を供給する。放電極にマイナス約 5000 V 程度の高電圧を印加させることで、対向極との間に電場が形成され、放電極先端に電界が集中する。その結果、テイラーコーンが形成され、

その先端から多価に帯電した液滴が、マイクロ秒のオーダーの周期で繰り返し噴霧される。多価に帯電した液滴は気体中で水の蒸発に伴って粒子サイズが小さくなり、液滴内の電荷密度が大きくなる。電荷同士の反発力が液滴の表面張力よりも大きくなると液体が分裂現象を起こす。この蒸発・分裂過程を繰り返すことで、最終的に多価に帯電したナノメートルオーダーの液滴が形成される。この手法で噴霧させた液滴の粒径は 10-20 nm 程度であり(渡邊, 2009)、帯電数が十数価(Yamauchi, 2008)であることが報告されている。この手法で発生させられる帯電したナノメートルオーダーの液滴は、除菌や脱臭、ダニ・花粉のアレルゲンの不活性化など(須田, 2005)、空気清浄に効果があるとされており、次世代のナノ技術として期待されている。

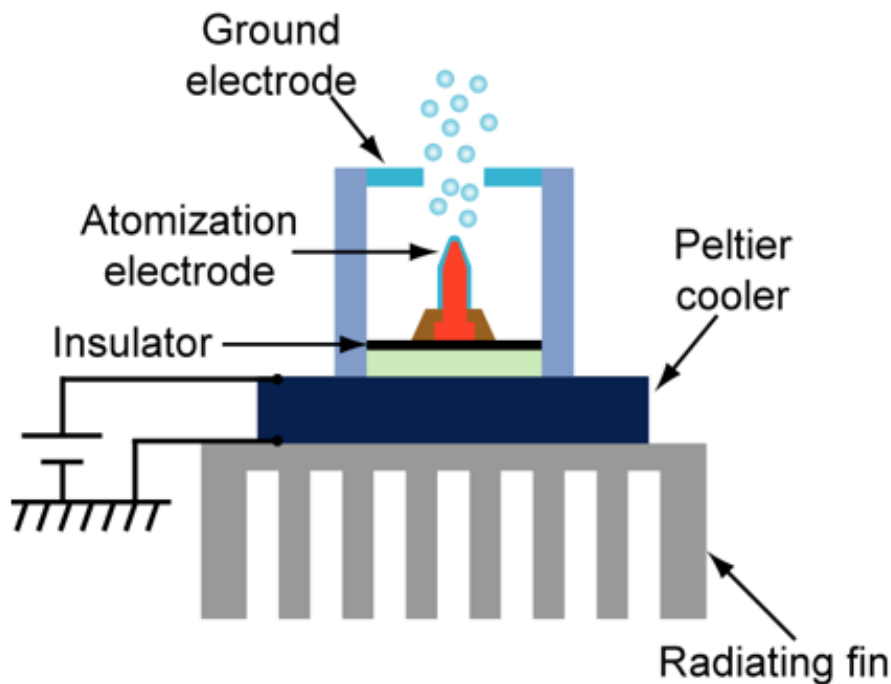


Fig. 2-12 Schematic diagram of electrostatic atomizer using atmospheric moisture.

#### 2-4-4 エレクトロスプレー法を用いた多価に帯電したナノ粒子の生成

Suh( Suh, 2005)らは、Fig. 2-13 に示すように単分散金粒子含む懸濁液をエレクトロスプレーによって噴霧させることで多価に帯電したナノ粒子生成できることを報告した。懸濁液の溶媒として水とエタノールを体積比 1 : 1 で調製したものをを用いている。この手法によって、限界帯電数の平均は、4.2 nm で 4.6 価、10.5 nm で 23.5 価、25 nm で 122 価と非常に微小な領域において多価に帯電した金ナノ粒子の生成に成功している。彼らの実験結果から、Kim らと同様、電子限界による電荷の放出が起こっており、その電界強度は約  $1.2 \text{ V m}^{-1}$  であると報告している。

また Hogan( Hogan, 2009)らの研究においても、Suh と同様の噴霧法によって ~90 nm の銀粒子を含む懸濁液を噴霧させ、その帯電状態を評価していることが報告されている。懸濁液の溶媒として、メタノールと水を体積比 1 : 1 で調製し、電気伝導度を増加させる為に 1 mM のアンモニウムアセテイトを添加している。ここで、Hogan らとの実験データから得られた粒径に対する限界帯電量の関係を Fig. 2-14 に示す。Hogan らの実験結果から 40 nm 以下の粒径においては電子限界、40 nm 以上の粒径においては、液滴内の電荷同士の反発によって電荷を放出する Rayleigh 限界による電荷変化プロセスを示している。電子限界における電界強度は約  $1.1 \text{ V m}^{-1}$  であり、レイリー限界では表面張力  $0.050 \text{ N m}^{-1}$  とすることで理論と一致すると示している。彼らの実験条件では懸濁液の溶媒として水とメタノールを用いているため、水の蒸気圧の 5~6 倍のメタノールが蒸発し、溶媒が完全に蒸発する前の溶媒成分は概ね水と考えられる。ここで、水の表面張力は  $0.072$

$\text{N m}^{-1}$ 、メタノールの表面張力は  $0.022 \text{ N m}^{-1}$  程度である。しかしながら、実験データは表面張力  $\gamma = 0.050 [\text{N m}^{-1}]$  のレイリー限界の理論線で一致していることから、理論と良い一致を示しているとは言い難い。それに加え、帯電数のばらつきが大きいことから、ナノメートル領域での粒子の限界帯電数の解析は非常に困難であると言える。

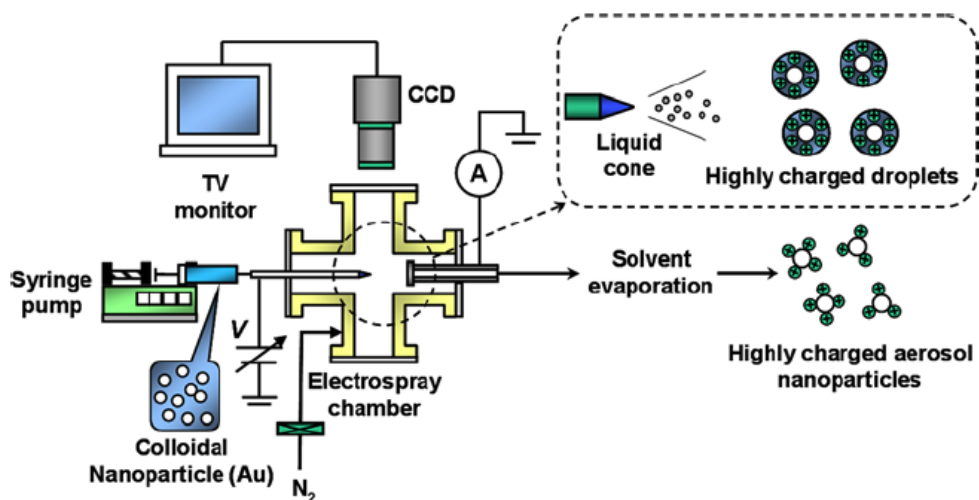


Fig. 2-13 Electro spray of colloidal suspension contains monodisperse particles and drying for highly charged monodisperse aerosol nanoparticles.



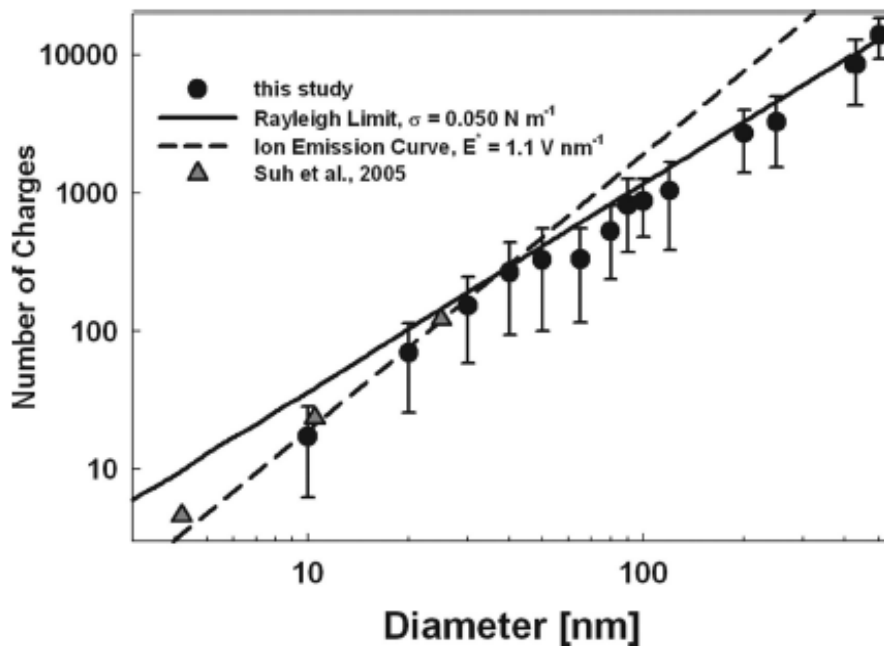


Fig. 2-14 Relationship between particle diameter and saturated number of charges .

(Hogan et al., 2009)

#### 2-4-5 凝縮を用いた帯電ナノ粒子の帯電制御

Kim(Kim, 2006)らは、エチレングリコールによる凝縮でナノ粒子の粒径を変化させることでナノ粒子の帯電をコントロールできることを報告した。彼らを用いた実験経路図を Fig.2-15 に示す。この実験系は、エレクトロスプレー、拡大器 (Particle magnifier)、コロナ放電装置、乾燥器によって構成されている。粒子は単分散の金粒子およびポリスチレン粒子 (PSP) を用いている。エチレングリコール蒸気をエレクトロスプレーで噴霧させたナノ粒子表面に凝縮させ粒径を増大させ、コロナ放電によって荷電後、乾燥させることで多価に帯電したナノ粒

子を得た。この手法によって、12 nm、25 nm の金粒子はそれぞれ約 15 価、57 価で、22 nm のポリスチレン粒子は 43 価にまで荷電させることに成功し、誘電体、導電体どちらの粒子も多価に荷電できることを示した。この結果より、粒子表面の電荷が作り出す電界（電子限界）によって電荷が放出されており、その電界強度は約  $0.5 \text{ V m}^{-1}$  であることを報告している。これは、前述した Hogan、Suh らのデータと異なることから電荷数の変化プロセスに関して未だ明確な解析が行われていない。

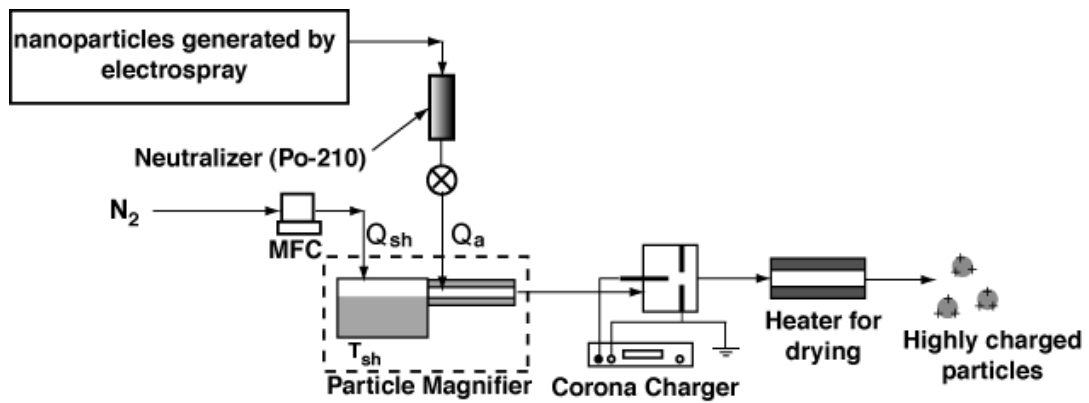


Fig. 2-15 Experimental setup for nanoparticles charging via condensation.

### 第3章 静電噴霧法による液滴分裂、イオンの生成の解析

静電噴霧におけるイオン生成過程は、一般的に液滴分裂モデルによって表される (Kebarle and Tang, 1993; Hiraoka, 2010)。この過程では液滴の蒸発と静電反発による液滴の分裂 (Rayleigh 分裂; Rayleigh, 1882) を繰り返すことで液滴が微小化され、最終的に液滴表面から単一分子イオンが最終生成物として放出される。ここで、溶液中に溶質成分が過剰量含まれていると、溶質の蒸発に伴い液滴中の溶質濃度が過飽和となり、溶質が析出することで液滴の分裂過程が停止し、多価に帯電した固体ナノ粒子が生成される。このナノ粒子のサイズは、液滴径と溶液濃度に依存し、一般的に数 nm～数  $\mu\text{m}$  の範囲である (Chen *et al.*, 1995)。ナノ粒子の合成を目的と考えれば、このような溶液濃度で粒子生成をおこなえばよいが、逆に、質量分析のために単一分子の状態まで分裂された分子イオンを生成する場合には、固体粒子の析出はイオン放出過程の停止、すなわち生成イオン濃度の低下につながる。したがって、このような液滴の分裂過程とナノ粒子析出に及ぼす溶液濃度依存性を明らかにすることは、イオンあるいはナノ粒子の生成効率を向上させるために重要である。

#### 3-1 限界帯電量

エアロゾル粒子は、その粒径に応じて最大帯電量に制限がある。粒子表面に多くの電荷が蓄積されて外部に強い電場が存在すると、エアロゾル粒子表面において絶縁破壊すなわち放電が生じる。この過程による帯電量の損失によって、

その粒径での帯電量の上限が決定される。この種の放電は、実験室内あるいは、雷雨時の雨滴などで観測される。本研究で着目した噴霧による液滴の生成過程においては、種々の噴霧機構によって生成した液滴が、噴霧装置から剥離する際に多価に帯電し、これらの液滴が蒸発によって粒径が減少すると上述の限界帯電量に達することが予想される。この限界帯電量は粒子表面から電子またはイオンが放出される電子限界・イオン限界と、液滴自体が破壊（クーロン爆発）されるレイリー限界に分けられる。これらの過程を表す理論について次節以降で述べる。

### 3-1-1 電子限界

荷電されている粒子が固体、もしくは数 nm から数十 nm と非常に小さな粒子の場合、その粒子の限界帯電量は、粒子表面から電荷が自然放出されるのに必要な電場を粒子自らつくり出したときの帯電量となる。この限界帯電量を超えると、粒子表面に密集している電荷間に働く斥力が大きくなり、粒子表面から電荷が放出される。球形粒子の場合、この限界帯電数  $P_M$  は Eq. (3-1) で与えられる(荒川, 1992)。

$$P_M = \frac{\pi \epsilon_0 D_p^2 E_s}{e} \quad (3-1)$$

ここで、 $e$ は電荷素量( $=1.6\times 10^{-19}$ )[C]、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率( $=8.9\times 10^{-12}$ )[F m<sup>-1</sup>]、 $D_p$ は粒子の直径[m]、 $E_s$ は電荷の放出が始まる電界強度で、 $10^9$  V m<sup>-1</sup>である。この電子限界による限界帯電数と粒径の関係を Fig. 3-1 に示す。Eq. (3-1)からも明らかのように、電子限界による限界帯電量は、粒子の表面積に比例する。

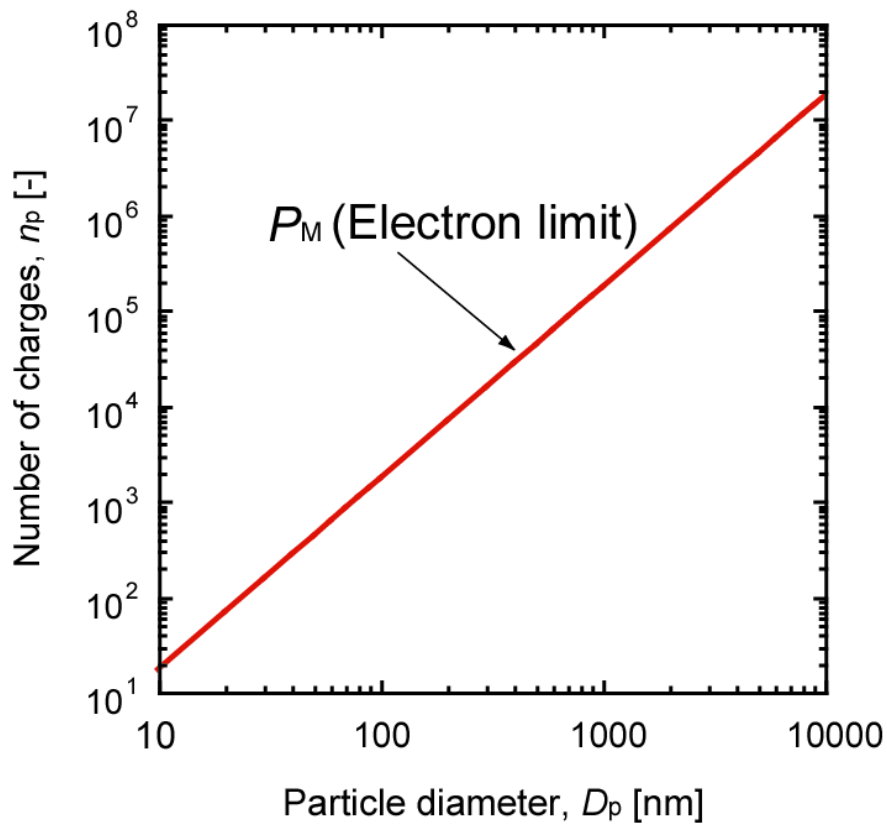


Fig. 3-1 Number of charges on particles by electron limit.

### 3-1-2 Rayleigh 限界

液滴の場合には、電子限界とは異なった限界帯電量があり、これが Rayleigh 限界と呼ばれる。Fig. 3-2 に示したように、帯電した液滴は蒸発することで液滴内の電荷密度が大きくなる。液滴内の電荷間の反発力が液滴の表面張力よりも大きくなると、液滴は分裂し、小さな液滴となる。

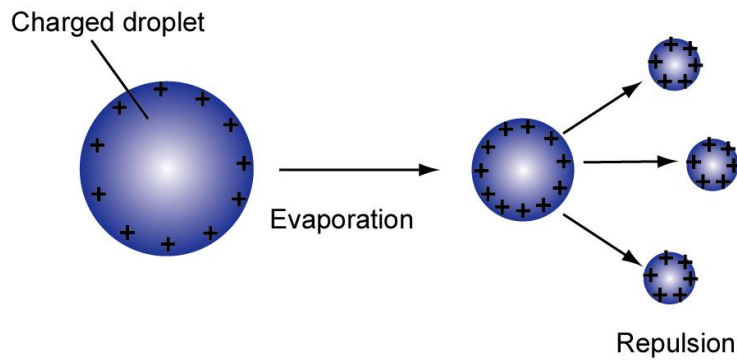


Fig. 3-2 Schematic diagram for fission of droplets by Rayleigh limit.

この場合、Rayleigh 限界による限界帯電数  $P_M$  は Eq. (3-2) で与えられる<sup>37)</sup>。

$$P_M = \frac{2\pi\sqrt{2\gamma\epsilon_0}D_p^{1.5}}{e} \quad (3-2)$$

ここで、 $\gamma$ は液体の表面張力[N/m]、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率( $=8.9 \times 10^{-12}$ )[F m<sup>-1</sup>]、 $D_p$ は液滴の粒径[m]である。水の液滴の場合について ( $\gamma=0.072$ [N/m])、Rayleigh 限界による限界帯電数と粒径の関係を Fig. 3-3 に示す。中程度帯電した液滴も、蒸発に伴ってやがて飽和帯電状態となる。最終的に液滴の帯電量は Rayleigh 限界に達し、液滴は分裂する。液滴が分裂した場合でも、その破片の帯電量が Rayleigh 限界を超えることはない。これは、分裂によってより表面積が大きくなるためである。

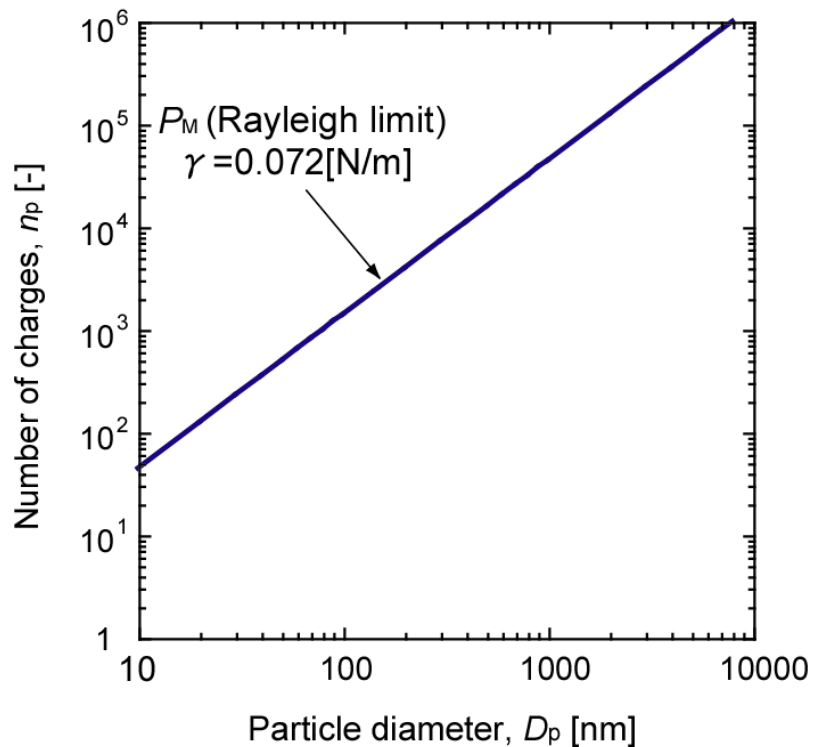


Fig. 3-3 Number of charges on droplets by Rayleigh limit.

### 3-2 エレクトロスプレーによる多価帯電液滴の分裂モデル

エレクトロスプレーなどの液滴噴霧プロセスでは、非常に多価に帯電した液滴を噴霧できることが明らかとなっている(Yamashita, 1984)。エレクトロスプレーは、Fig. 3-4 に示すように、金属製キャピラリーに試料溶液を導入し、キャピラリー先端部の試料溶液と対向電極との間にある一定の高電圧を印加することで、先端部の試料溶液は電界により対向電極に誘引され、円錐型のテイラーコーンが形成される。テイラーコーンの先端では、溶媒が蒸発することで電荷密度が大きくなり、電荷同士の反発が生じる。電荷同士の反発が溶液の表面張力よりも大きくなると、溶液はキャピラリー先端から噴霧され、帯電液滴となって噴霧・分散される。噴霧により生成されるイオン量の印加電圧依存性を Fig. 3-5 で模式的に示す。ここで、安定な噴霧には、Eq. (3-3)のように近似されるしきい値電圧  $V_{on}$  があり、しきい値電圧より 200 V 程度高い電圧を印加すると安定した噴霧が得られることが多い。



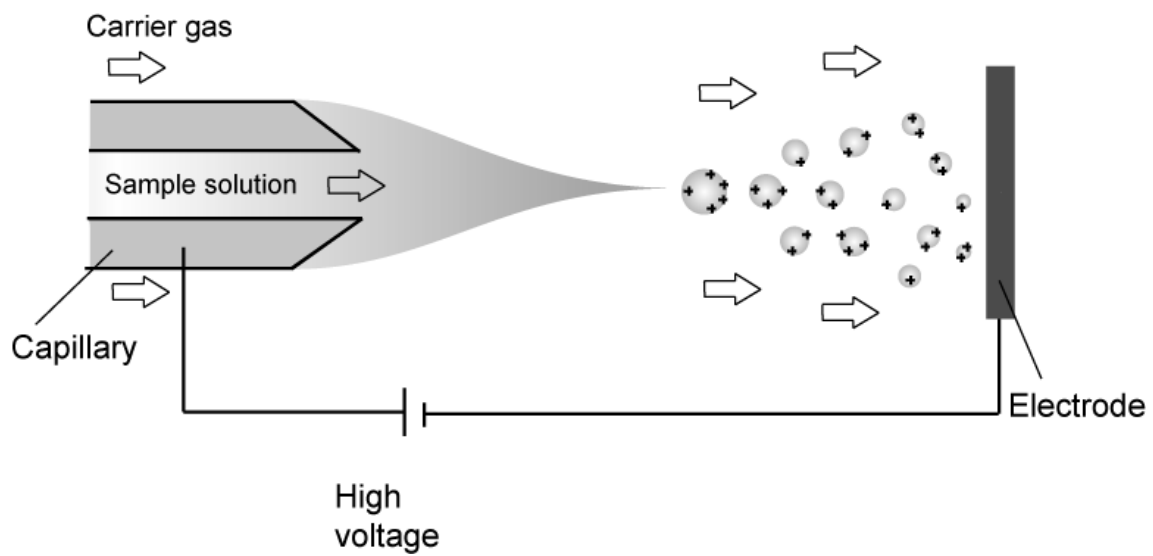


Fig. 3-4 Schematic diagram for highly charged droplets atomized by electro spray.

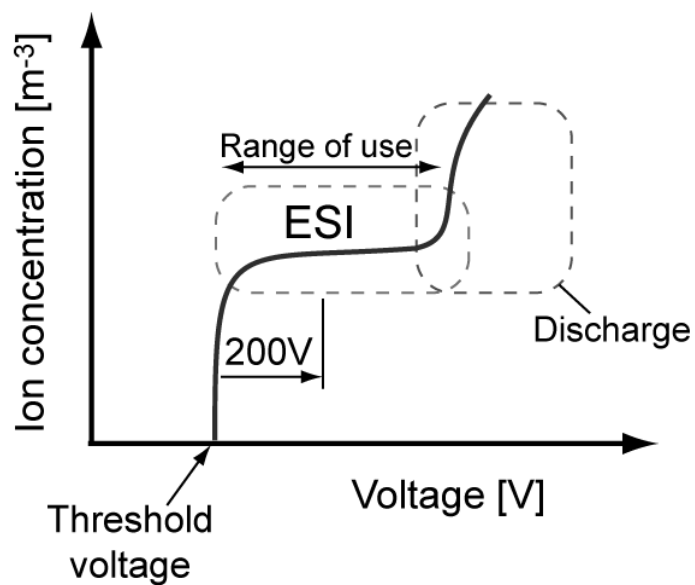


Fig. 3-5 Relationship between Ion concentration and voltage.

$$V \approx 1.4 \times 10^5 \sqrt{\gamma d_{out}} \ln\left(\frac{2L}{d_{out}}\right) \quad (3-3)$$

ここで、 $\gamma$  は試料溶液の表面張力[N m<sup>-1</sup>]、 $d_{out}$  はキャピラリーの外径[m]、 $L$  はキャピラリー先端から対向極までの距離[m]である。

Eq.(3-3)から、水、エタノール、水とエタノールを体積比 50 : 50 で調製した混合液を試料溶液と用いた場合のしきい値電圧を Fig. 3-6 に示す。ここで、水の物性値は、 $\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ 、 $\gamma = 7.2 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$ 、エタノールの物性値は $\rho = 789 \text{ kg m}^{-3}$ 、 $\gamma = 2.25 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$  を用いた。水とエタノールの混合液はその平均値 $\rho = 894 \text{ kg m}^{-3}$ 、 $\gamma = 4.73 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$  を用いた。

キャピラリー先端から対向極までの距離が遠くなるにつれて、安定した噴霧を行うためには高い電圧が必要となり、表面張力の大きな水はさらに高い電圧が必要となる。

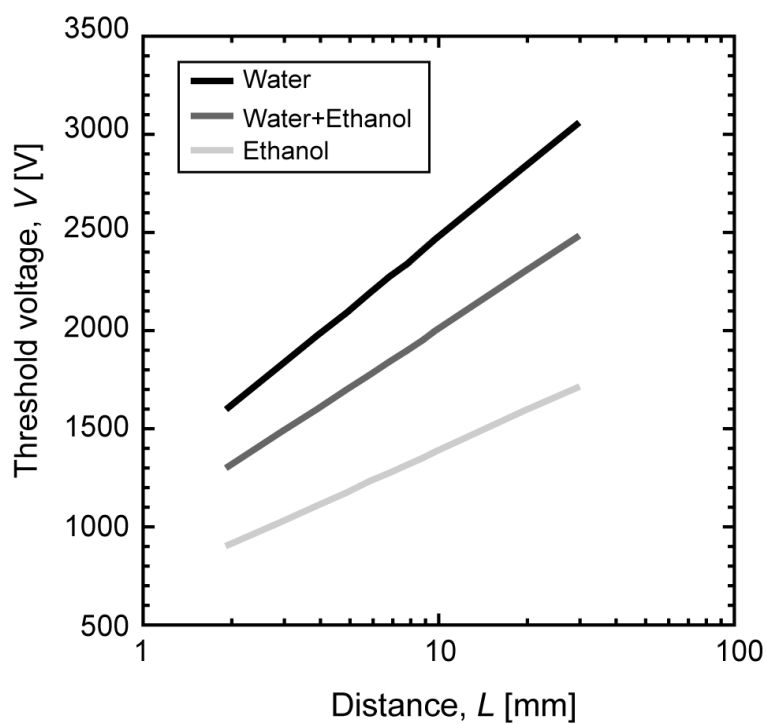


Fig. 3-6 Relationship between threshold voltage and distance.

適当な電圧を印加させ、エレクトロスプレーが安定した噴霧を行っている場合、噴霧によって最初に生成される帯電した液滴の直径  $d_0$  は Eq. (3-4) によって表される (Gnan-Calvo, 1997)。

$$d_0 = \left( \frac{\gamma \epsilon_0^2}{\rho K^2} \right)^{1/3} \quad (3-4)$$

ここで、 $\gamma$ は試料溶液の表面張力 $[\text{N m}^{-1}]$ 、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率 $(=8.9 \times 10^{-12})[\text{F m}^{-1}]$ 、 $\rho$ は液滴の密度 $[\text{kg m}^{-3}]$ 、 $K$ は電気伝導度 $[\text{S m}^{-1}]$ である。

Eq. (3-4)を用いて、水、エタノール、水とエタノールを体積比 50 : 50 で調製した混合液を試料溶液としてエレクトロスプレーで噴霧させた場合の初期液滴径を Table.3-1 にまとめる。

Table.3-1 Initial droplet diameter generated by electrospray.

	Water	Ethanol	Water+Ethanol
Initial droplets diameter, $d_0$ [ $\mu\text{m}$ ]	17.8	16.5	17.8

ここで、水の物性値は、 $\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ 、 $K = 1.00 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ 、エタノールの物性値は $\rho = 789 \text{ kg m}^{-3}$ 、 $K = 7.00 \times 10^{-7} \text{ S m}^{-1}$ を用いた。水とエタノールの混合液はその平均値 $\rho = 894 \text{ kg m}^{-3}$ 、 $K = 8.50 \times 10^{-7} \text{ S m}^{-1}$ を用いた。予想される水の初期液滴径は  $17.8 \mu\text{m}$ 、エタノールは  $16.6 \mu\text{m}$  となった。また、水とエタノールの混合液は  $17.9 \mu\text{m}$  となった。噴霧液滴径の制御として、酢酸アンモニウムなどを用いて電気伝導度を大きくし噴霧液滴径を微細化することも可能である。

エアロゾル状態で生成された初期液滴  $d_0$  の帯電液滴は溶媒の蒸発により、液滴サイズが減少し、Fig. 3-7 に示すように電荷密度の反発によって分裂する。こ

の際、試料溶液中に固体粒子が含まれていれば、この蒸発・分裂プロセスを経て最終的に多価帯電した粒子が生成される。しかしながら、溶媒の蒸発に伴う粒子表面の電荷の変化プロセスは、特にナノ領域において明らかになっていないのが現状である。

本研究では、この蒸発・分裂プロセスによって多価に帯電したナノ粒子生成させ、電荷の変化プロセスの解析を試みた。

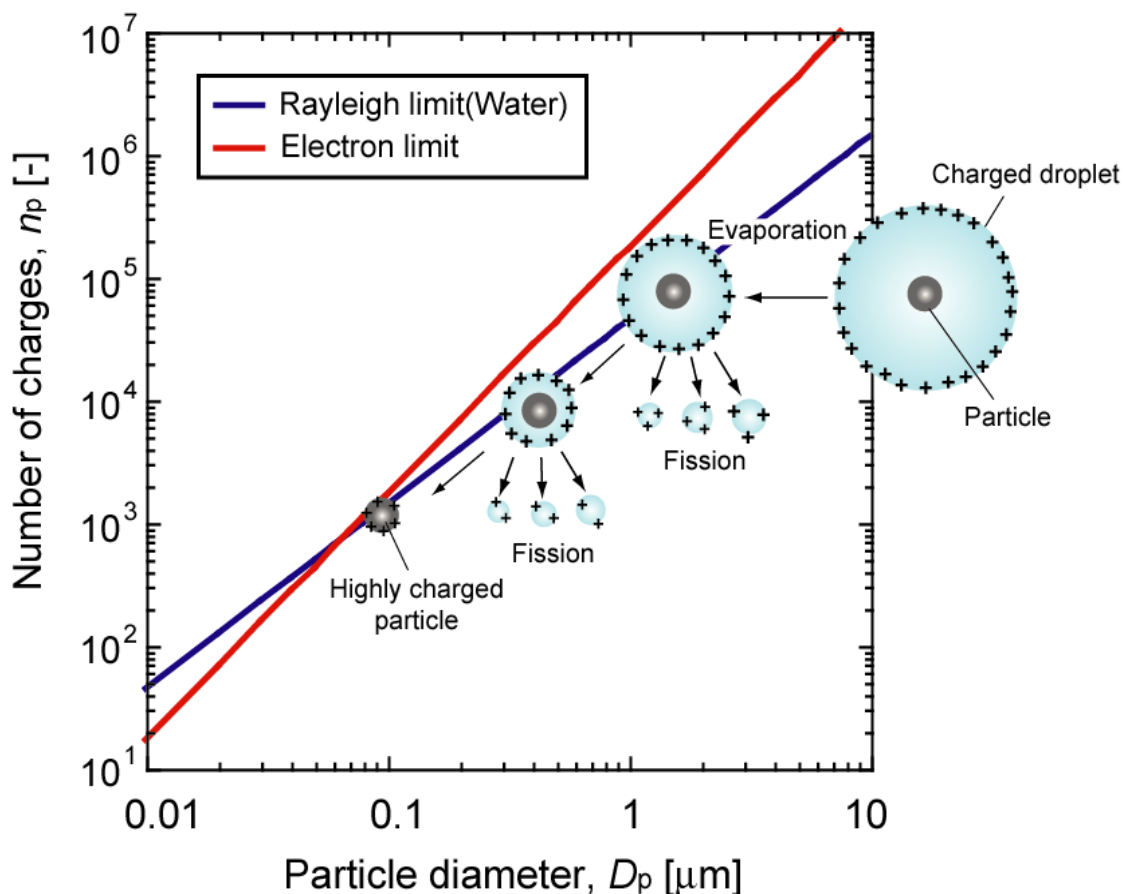


Fig. 3-7 Schematic diagram for generation process of highly charged nano-particle.

### 3.3 試験粒子の発生

本研究では、静電噴霧過程における分裂過程を明らかにするためのモデル物質として、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®）を用いた。PEGは直鎖状の高分子であり、静電噴霧によって多価に帯電した単一の分子イオンを気中浮遊状態で得ることができることが知られている（Nohmi and Fenn, 1992）。気中分散状態でのPEG分子の構造は表面の帯電状態によって変化し、多価に帯電していれば電荷間の相互作用により直鎖状（stretched）となり、電荷数の減少とともに分子が折りたたまれた球形（spherical, globular）まで変化することが電気移動度と質量分析によって明らかにされている（Ude *et al.*, 2004; Larriba and de la Mora, 2012）。さらにごく最近では分子シミュレーションによって、PEG分子が液滴から放出される際の電荷移動に関する基礎的な検討がおこなわれている（Chung and Consta, 2012; Ahadi and Konermann, 2012）。

気相分散状態のPEG分子イオンクラスターの分子量 ( $M_w$ ) と電気移動度 ( $Z_p$ ) の関係に関して、Saucyらは、以下の実験式を求めた（Saucy *et al.*, 2004）。

$$\left(\frac{1}{Z_p}\right)^{1/2} = 0.0936(M_w n)^{1/3} + 0.355 \quad (3-5)$$

ここで、 $n$ は一つの分子クラスターに含まれる分子数である。分子量4600のPEGに対して、それぞれ単一分子イオン ( $n=1$ ) の気中での電気移動度の逆数  $1/Z_p$  は、 $3.65 \text{ V s cm}^{-2}$  となる。この試料をPEG濃度が0~2.5 wt%になるように、

水 - メタノール 50 vol% 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。

### 3-4 静電噴霧生成物の電気移動度分布測定

実験経路を Fig. 3-8 に示す。試料溶液を、シリンジポンプを用いて静電噴霧器に導入し、イオンならびに粒子の生成をおこなった。静電噴霧に用いたキャピラリーは内径 50  $\mu\text{m}$  の SUS 管であり、噴霧状態は CCD カメラを用いて観察し、安定したテイラーコーンが形成されるように試料溶液流量と印加電圧を調整した。

得られたイオンならびにナノ粒子の粒度分布を測定するために、微分型静電分級器 (DMA; Differential Mobility Analyzer) を用いた。DMA では、印加する電圧  $V$  を変化させることで、次式によって電気移動度 ( $Z_p$ ) が揃った粒子が分級される。

$$Z_p = \frac{Q_s \ln(r_1/r_2)}{2\pi L V} \quad (3-6)$$

ここで、本研究では、ウィーン型 DMA ( $L=85.5 \text{ mm}$ ,  $r_1=32.5 \text{ mm}$ ,  $r_2=27.5 \text{ mm}$ ) を用いることで、イオンとナノ粒子の同時計測を可能とした。また、シースガス流量  $Q_s$  は  $15 \text{ L min}^{-1}$  とした。ここで、静電噴霧で生成する粒子は一般的に多価に帯電している。本研究では、まず検出器としてエアロゾル電流計 (AE) を使い、多価帯電の粒子の電気移動度分布を計測した。次に、放射性同位元素で

ある  $^{241}\text{Am}$  を用いた荷電中和器を用いて、 $\alpha$  線によって電離した両極イオンの拡散衝突により粒子の電荷を中和し、同様の電気移動度分布を計測した。ここで、ナノ粒子の荷電中和では、ほとんどの粒子は無帯電となり、ごく一部の粒子のみが1価に帯電し、本研究の粒径範囲 (<80 nm) では多価に帯電した粒子の比率は十分低いと考えられる (Sato *et al.*, 2007)。これは粒径の減少とともに、1価の粒子とイオンとの衝突確率が低下するためである。したがって、荷電中和前後の電気移動度分布を比較することで、静電噴霧で生成した粒子がおよそ何価であったかを推測することができる。ここで、荷電中和によって分級・検出できる粒子個数濃度が低下するため、荷電中和後の電気移動度分布測定には、超微粒子用凝縮核粒子計数器 (CPC; Condensation Particle Counter, TSI model 3776) を用いた。

以上より、単分散 PEG について、溶液濃度を変化させて、イオン及び粒子の粒度分布を同時測定することで、静電噴霧によるイオンとナノ粒子の生成比率を実験的に明らかにするとともに、液滴分裂過程に関して基礎的な検討をおこなった。



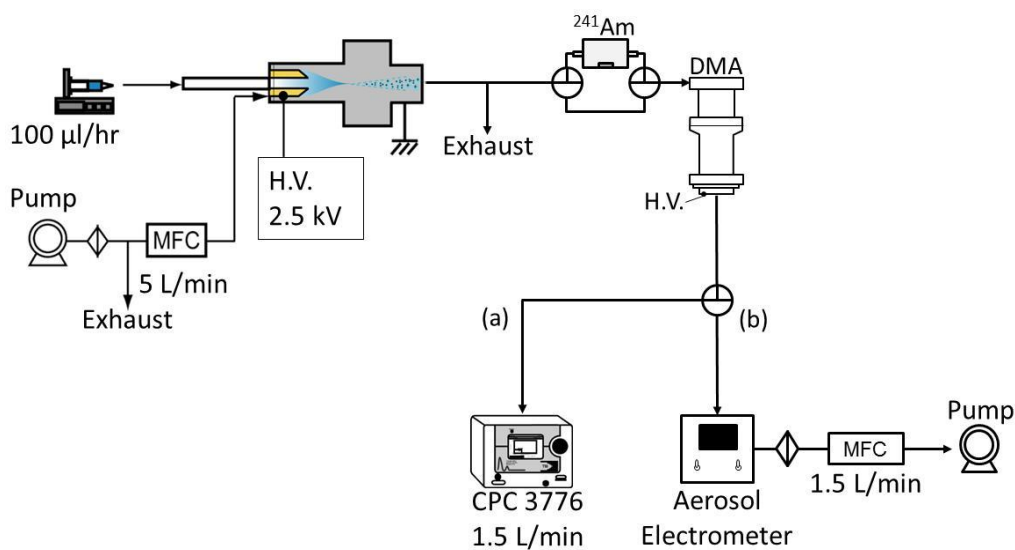


Fig. 3-8 Experimental setup

Fig. 3-9 に溶液濃度 0.5 wt% に対する中和前後の PEG<sub>4600</sub> の電気移動度分布を示す。ここで電気移動度  $Z_p$  は粒径の減少とともに増加するため、Fig. 3-9 の横軸は、その逆数、 $1/Z_p$  に対してプロットした。まず荷電中和前の電気移動度分布をみると、 $1/Z_p$  が約 3 のところに単峰性のピークがみられることが分かる。左軸に示した電流値を見ると、ピーク値は 1.115 pA 程度である。

粒子が一価に帯電していると仮定すると、これは  $2.78 \times 10^5$  個  $\text{cm}^{-3}$  程度の個数濃度に相当する。しかし実際には後述する通り、これらの粒子は多価に帯電しており、実際には個数濃度はこれらの値よりも低い。一方、荷電中和をおこなうと、電気移動度は少なくとも 3 つのピークに分離することが分かる。ここで、前述したとおり、荷電中和によって検出できる個数濃度が低下するため、検出には CPC を用いた。まず、 $1/Z_p$  が最も小さいピークは、図中に示す通り、単一分子の一価のイオンに関して実験式(3-5)より求めた値とほぼ一致しているため、

PEG4600 分子イオンのピークであると考えられる。この  $1/Z_p$  値を以下の Millikan-Fuchs の式(3-7)によって  $n_p=1$  として粒径  $D_p$  に換算すると、2.73 nm である。

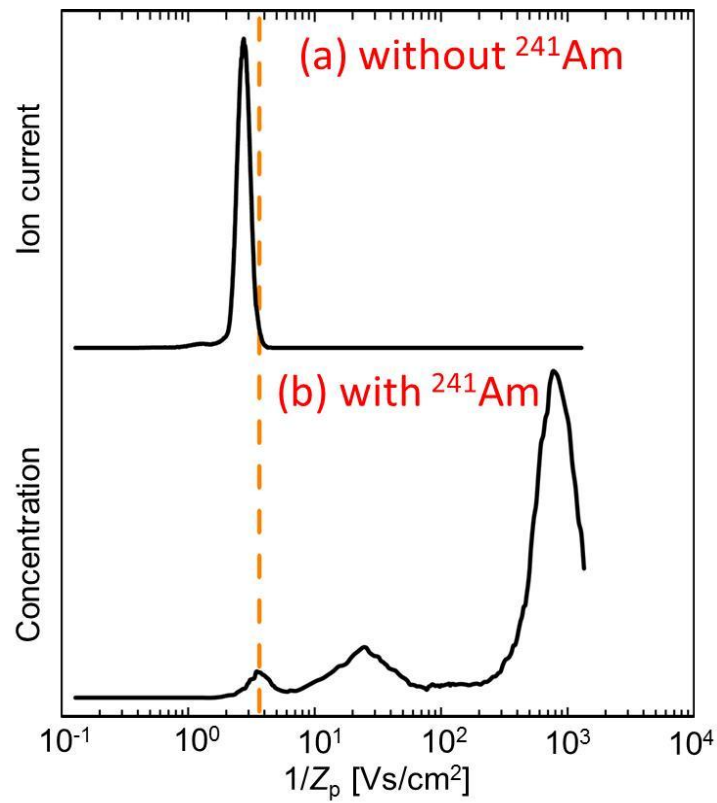


Fig. 3-9 Mobility distribution of electro spray products with concentration of 0.5 wt% PEG4600.

$$Z_p = \frac{n_p e C_c}{3\pi\mu D_p} \quad (3-7)$$

ここで、 $n_p$  は電荷数、 $\mu$  は気体の粘度、 $C_c$  はカニンガムの補正係数である。PEG<sub>4600</sub> の単一分子イオンの粒径は CPC の検出限界 (2 nm) とほぼ同じであるため、CPC によって検出可能であることが分かる。

また図中の  $1/Z_p$  が大きい 2 つのピークは、いくつかの溶質が凝集したナノ粒子であると考えられる。そこで、これらの由来を調べるために、溶液濃度を変えた実験をおこなった。

Fig. 3-10 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 Fig. 3-10(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実験式(3)より求めた値よりも左側に比較的電気移動度が揃った単峰性のピークが見られる。このピークの由来は、後述するように、同等の電気移動度を有する多価に帯電した固体ナノ粒子に起因すると考えられる。すなわち、レイリー分裂やイオン放出過程においては、より大きな粒子ほど多価に帯電しているため、見かけ上極めて狭い範囲に電気移動度が集中したためであると推測できる。ここで、低濃度領域で見られる一番左のピークは、PEG を加えない場合 (0 wt%) でも見られており、その由来は不明だが、おそらく超純水中の不純物あるいはイオン化促進剤として加えた硝酸アンモニウムのピークであると考えられる。

つぎに、Fig. 3-10 (b) のグラフは、これらを荷電中和したときの結果である。前述と同様、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。仮にこれらのナノ粒子が多価に帯電して、Fig. 3-10 (a)の単峰性のピークを形成していると考えれば、0.5 wt%の濃度において、以下の手順により、これらの帯電数を求めることができる。まず、荷電中和後の帯電数は1と考えられるので、式(5)において  $n_p=1$  を代入し、Fig. 3-10 (b)のピーク位置の電気移動度より粒径を求めることができる。一方、荷電中和前は多価に帯電しており、粒径は荷電中和後と等しいため、電気移動度は式(5)で求められる。つまり、平均帯電数  $n_p$  は、荷電中和前後の電気移動度の比より算出することができる。このようにして算出した平均帯電数はそれぞれ(2)が約10価、(3)が約300価となる。こうして求めた平均帯電数と粒径の関係は、後述するように式(1)、(2)で示される Rayleigh 限界、イオン放出限界と比較することができる。

つぎに、上記の過程で算出したナノ粒子(2)および(3)のピーク粒径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 Fig. 3-11 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。

$$D_p = \left( \frac{\rho_d}{\rho_p} \right)^{1/3} D_d \times C^{1/3} \quad (3-8)$$

ここで、 $\rho_d$  および  $\rho_p$  はそれぞれ溶液および溶質の密度である。Fig. 3-13 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、溶液濃度に依らずおよそ 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。

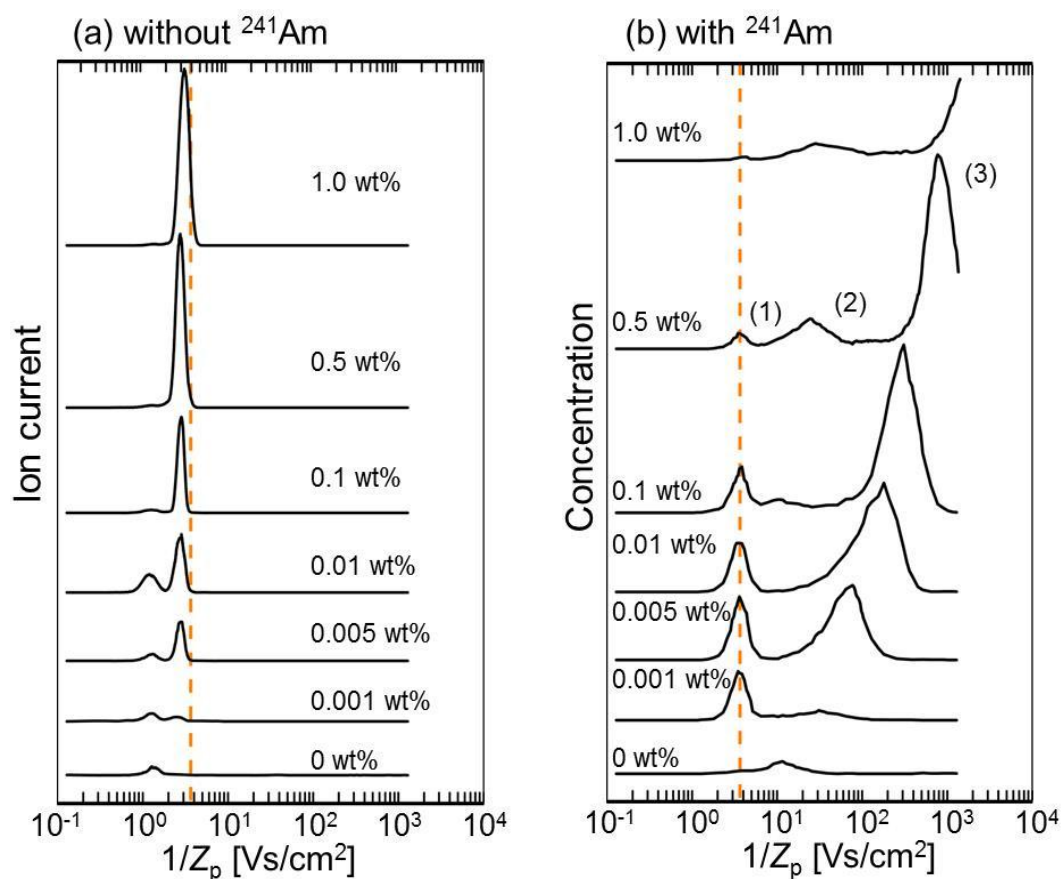


Fig. 3-10 Mobility distribution of electrospray products with varying PEG4600 concentration measured (a) without <sup>241</sup>Am and (b) with <sup>241</sup>Am.

以上の結果から、Fig. 3-12 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、Fig. 3-10 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粒径になる前に固体粒子として析出している。一方、低濃度の条件では、濃度が低いため固体粒子として析出する前に、乾燥してイオン放出をおこなう粒径まで液滴径が減少すれば、粗大液滴であったものも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。

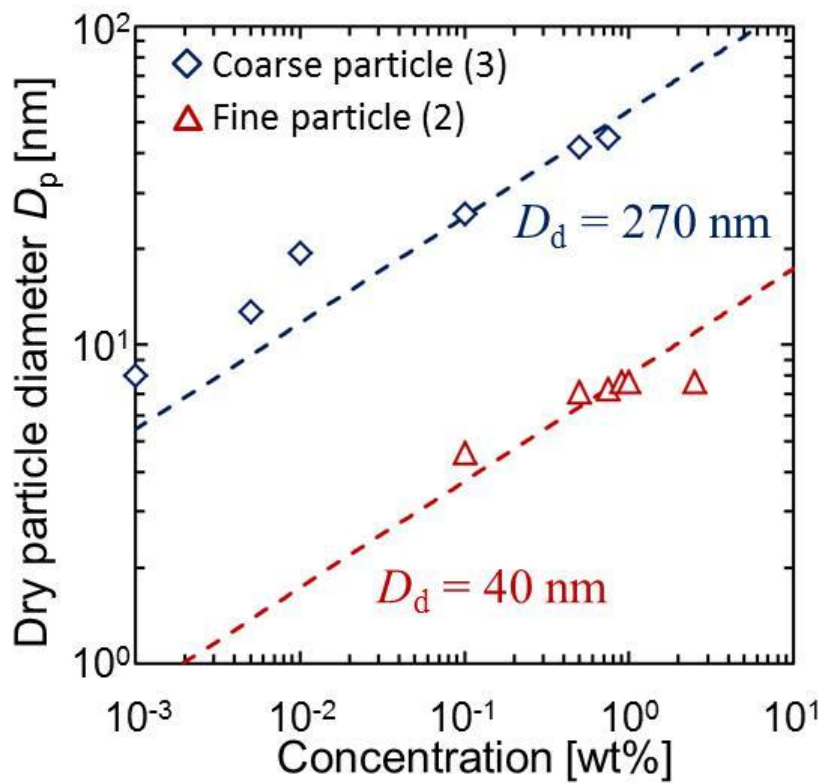


Fig. 3-11 Relationship between dry particle diameter and concentration of solution.

実際に、先述のイオンのピークにおける個数濃度を溶液濃度に対してプロットすると Fig. 3-13 となる。図より、溶液濃度の低下に伴い、1.0 wt%あたりからイオンの生成量が増加し、0.1 wt%あたりで飽和していることが分かる。

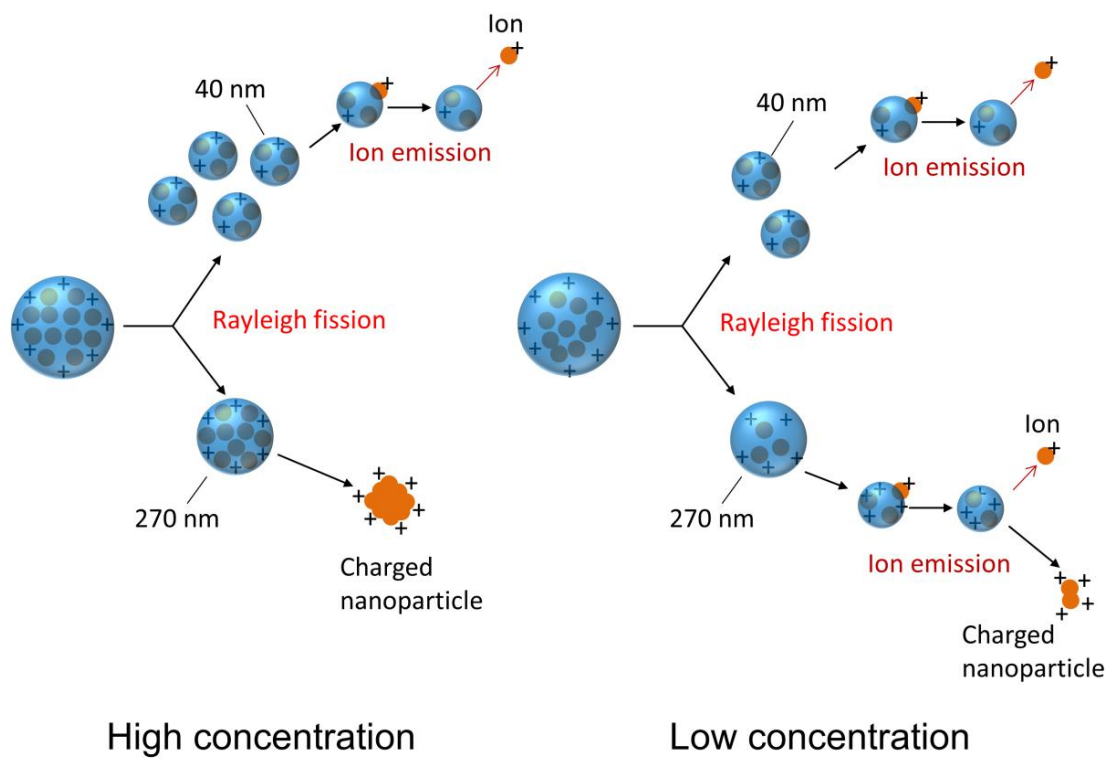


Fig. 3-12 Model for ion and nanoparticle generation by electrospray process.



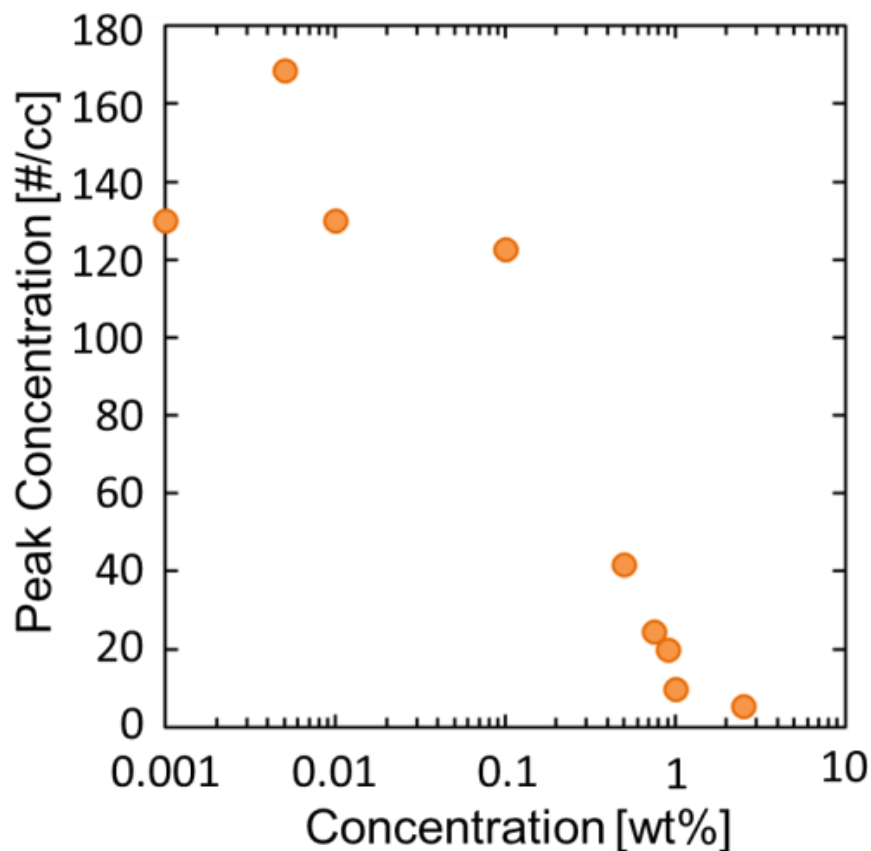


Fig. 3-13 Variation of peak concentration of ions as a function of concentration of PEG4600 solution.

前述の方法により、粗大液滴のピーク（3）における平均帯電数を荷電中和の有無の比較によって求め、Fig. 3-14 に平均帯電数を粒径に対してプロットし、Rayleigh 限界、イオン放出限界の理論線と比較した。溶液濃度がおよそ 1.0 wt% 以上の高濃度領域では、50 nm 以上の粗大粒子が固体として析出するために、液滴の Rayleigh 分裂過程が停止していることが予測できる。したがって、この場合は、イオンの生成は微小液滴（2）のみで生じていると考えられ、Fig. 3-15 で示したようにイオンの生成量は低濃度であったことが予測できる。

つぎに、溶液濃度を低下させ、およそ 0.5 wt% よりも低濃度では 50 nm 以下のイオン放出の領域に入っても液滴の状態を保つことができるために、粗大液滴からもイオンの生成がおこなわれることがわかる。このことは、Fig. 3-15 においてもこれらの濃度範囲においてイオンの生成量が増加していることから裏付けられる。

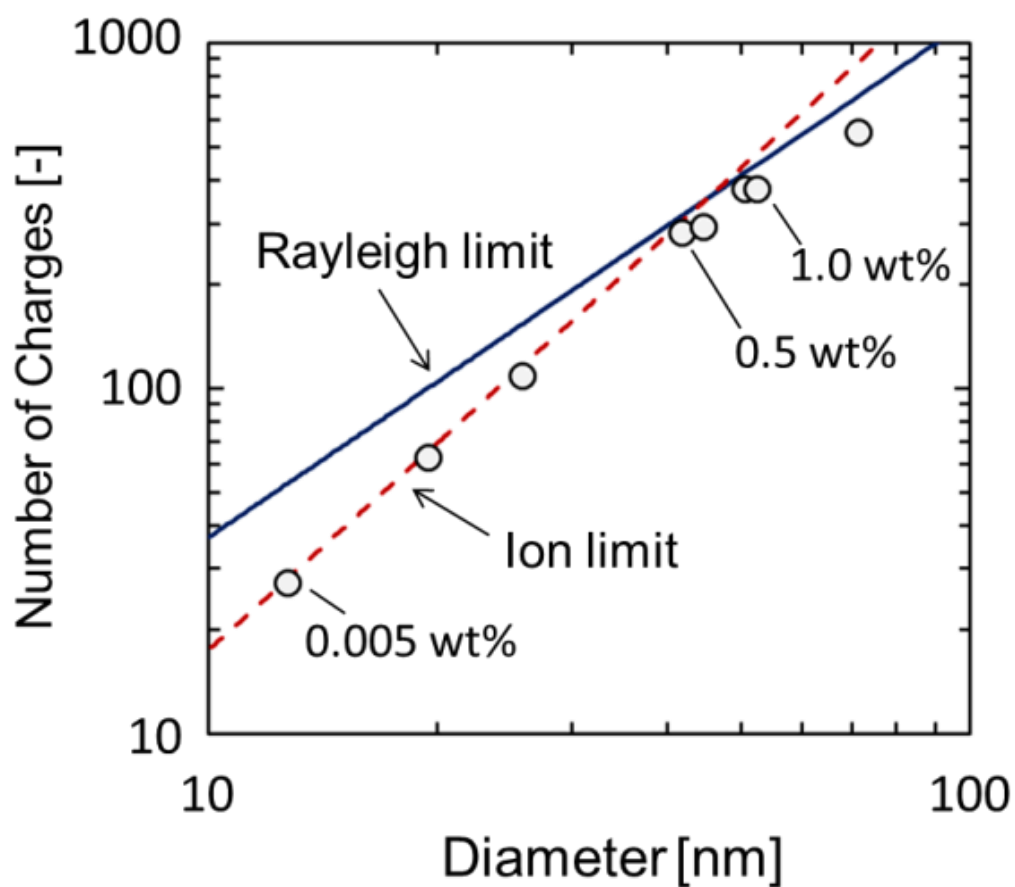


Fig. 3-14 Comparison of experimental data with theoretical limits of number of charge.

### 3-5 結言

本章では、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、単分散の PEG4600 を試料として液滴の分裂過程を実験的に検討し、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すことができるモデルを提案した。本研究の実験範囲では、溶液濃度が 1.0 wt% より高いときは、溶質がナノ粒子として析出することで、十分なイオン生成がおこなわれず、また、溶液濃度が 1.0 wt% より低いときは、粗大液滴からもイオン放出が生じるため、イオンの生成量が増大している可能性が示された。しかしながら、これらを証明するためには、溶質がナノ粒子として析出することおよび粗大液滴からもイオン放出が生じることを示すさらなる実験が必要である。

## 第4章 噴霧法による多価帯電ナノ粒子の生成

これまでに述べたように、ナノメートル領域で多価に帯電した粒子を生成するには噴霧法が有効である。そこで本章では、エレクトロスプレーおよび、Collision atomizer 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。

### 4-1 実験装置および方法

#### 4-1-1 PSL 標準粒子

ナノメートル領域での荷電プロセスを解析するため、試験粒子は、球形でかつ、単分散性に優れた粒子が要求される。乳化重合反応等により合成される高分子ラテックス粒子は、真球度が高く粒径の揃ったものが比較的容易に作成できることが知られている。その中でも代表的なポリスチレンラテックス(PSL)粒子は、粒径に正確な値づけを行った上で様々な粒子測定器の校正やエアロゾル試験粒子として市販されている。この値づけは産総研や米国の NIST によって行われ、100 nm 以上の PSL 粒子は計数ミリカン法、100 nm 以下の粒子では電気移動度分析法を用いて、標準粒子の評価が行われている。近年では、30 nm の粒径

標準も供給することが可能となっている。本研究では、JSR 社から市販されている PSL 標準粒子 (STADDEX; 粒径 48~207 nm) を用い、種々の噴霧装置から生成する液滴の帯電状態の変化を評価した。

#### 4-1-2 噴霧法

##### (a) Collision atomizer

Fig. 4-1 に本研究で用いた Collision atomizer の概略図を示す。Collision atomizer では、圧縮空気が形成する負圧によって吸い上げられた液体が、気流によって分裂され液滴として噴霧される。本装置で液体を噴霧すると、噴霧時に液体はノズル表面との電荷の授受により、表面から分離する際に多価に帯電した液滴が得られる。

本実験で用いた PSL 標準粒子の懸濁液を噴霧させる場合は Fig. 4-1 に示すように、生成したミクロンオーダーの液滴を形成する溶媒が蒸発していく過程において粒子表面の電荷は保存されたまま乾燥され、結果として液滴中に含まれる PSL 標準粒子が多価に帯電した状態で析出する。このための液滴の乾燥プロセスとして本研究では乾燥空気と Diffusion dryer を用いた。

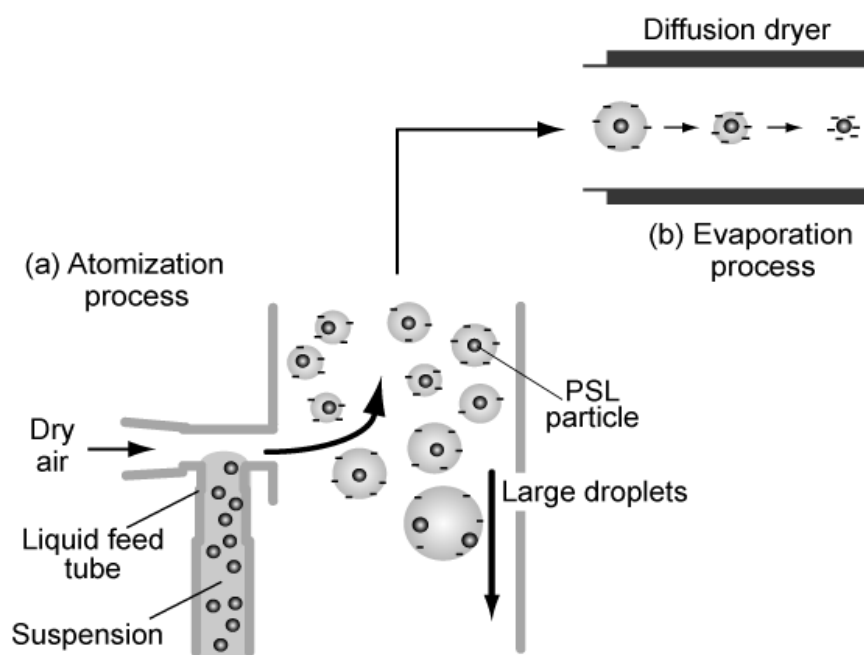


Fig. 4-1 Schematic diagram for atomization of PSL standard particles by Collison atomizer.

(b) エレクトロスプレー

Fig. 4-2 に本研究で用いたエレクトロスプレーの概略図を示す。エレクトロスプレーでは液体の噴霧時に、非常に多価に帯電した液滴を形成することが明らかとなっている。これは Fig. 4-1(b)に示すように、多価に帯電した粗大液滴が蒸発することで粒子サイズが減少し、電荷数を保存したまま多価に帯電したナノ粒子を生成するためである。

本実験では、Fig. 4-2 に示すように PSL 標準粒子の懸濁液をシリンジポンプ [HARVARD; 型式 70-2205]により  $500\mu\text{L hr}^{-1}$  の流量で、シリカキャピラリーチューブ(0.1 mm I.D., 0.2 mm O.D.)を通してエレクトロスプレーに供給した。懸濁液

はエタノールを溶媒として用い、PSL 粒子濃度が  $10^{11}$  個  $\text{cc}^{-1}$  となるよう調整した。エレクトロスプレーに印加する電圧は約 2.0~2.5 kV で、放電を抑制するためにキャリアガスとして窒素ガス (流量  $5.0 \text{ L min}^{-1}$ ) を用いてエレクトロスプレーノズル(0.05 mm I.D., 0.2 mm O.D., L=100 nm)先端から PSL 標準粒子を含む懸濁液を噴霧させた。

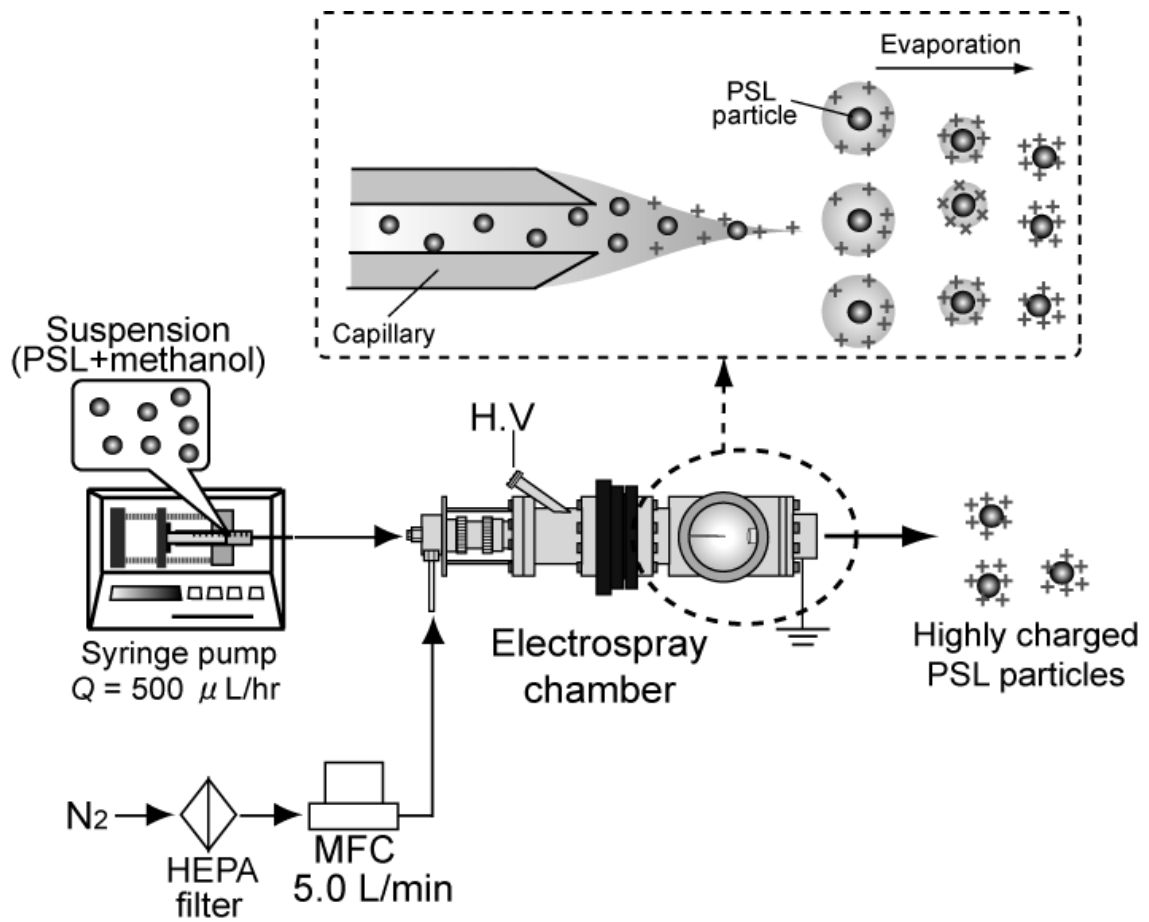


Fig. 4-2 Schematic diagram for atomization of PSL standard particles by electro-spray.

#### 4-1-3 単分散粒子を対象としたナノ粒子の粒度分布および帯電数の評価

前述の2種の噴霧装置を用いて得られたPSL標準粒子の粒度分布を、微分型静電分級器DMA（TSI社製; model 3085, model 3081）と凝縮核計数器CPC（TSI社製; model 3776）を組み合わせたDMA/CPCシステムを用いて計測し、粒度分布と帯電状態の評価を行った。Fig. 4-3に本実験で用いた実験経路図を示す。①の経路はCollision atomizer、②の経路はエレクトロスプレーを用いた実験系を示している。得られたPSL標準粒子をそのまま、もしくは $^{241}\text{Am}$ によって荷電中和し、DMAおよび、CPCに導入して粒度分布を測定した。

ここで、本節で述べる実験で用いたPSL標準粒子の粒径は100 nm[STADEX; SC-0100-D]で一定とした。実験に用いた懸濁液には純水中に微量の不純物も含まれるため、エアロゾルの粒度分布測定ではPSLに相当する100nmのピークの他に、不純物が乾燥・析出して生成する残渣粒子のピークも検出されることが予測される。また、荷電中和器（ $^{241}\text{Am}$ ）を通過させない場合は、噴霧時の帯電状態に応じて、高い電気移動度（見かけ上、小粒径側）に複数のピークが検出されると考えられる。従って荷電中和器の有無によって得られる粒子の電気移動度を比較することで、簡易的にPSL粒子の帯電数を予測することができる。ここで、電気移動度 $Z_p[\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{m}^{-1}]$ はEq. (4-1)で与えられる。

$$Z_p = \frac{n_p e C_c}{3\pi\mu d_p} \quad (4-1)$$

ここで、



$$C_c = 1 + \frac{\lambda}{d_p} \left[ 2.414 + 0.880 \exp\left(-\frac{0.39d_p}{\lambda}\right) \right] \quad (4-2)$$

$$q = \frac{Z_{pq}}{Z_{p1}} \quad (4-3)$$

$n_p$  は粒子の帯電数[-]、 $e$  は電荷素量( $=1.6 \times 10^{-19}$ )[C]、 $C_c$  はすべり補正係数[-]、 $\mu$  は流体の粘度[Pa s]、 $d_p$  は粒子の粒径[m]、 $\lambda$  は流体分子の平均自由行程[m]である。もし、Fig. 4-4 で示したように、同じ粒径を持った粒子が異なる帯電数 ( $n_p$ ) を持っており、それぞれの電気移動度を  $Z_{p1}$ 、 $Z_{pq}$  とすると、帯電数  $q$  は Eq. (4-3) によって得られる。この手法を用いて、Collison atomizer およびエレクトロスプレーの噴霧によって得られたナノ粒子の粒度分布から PSL 粒子の帯電数を予測した。

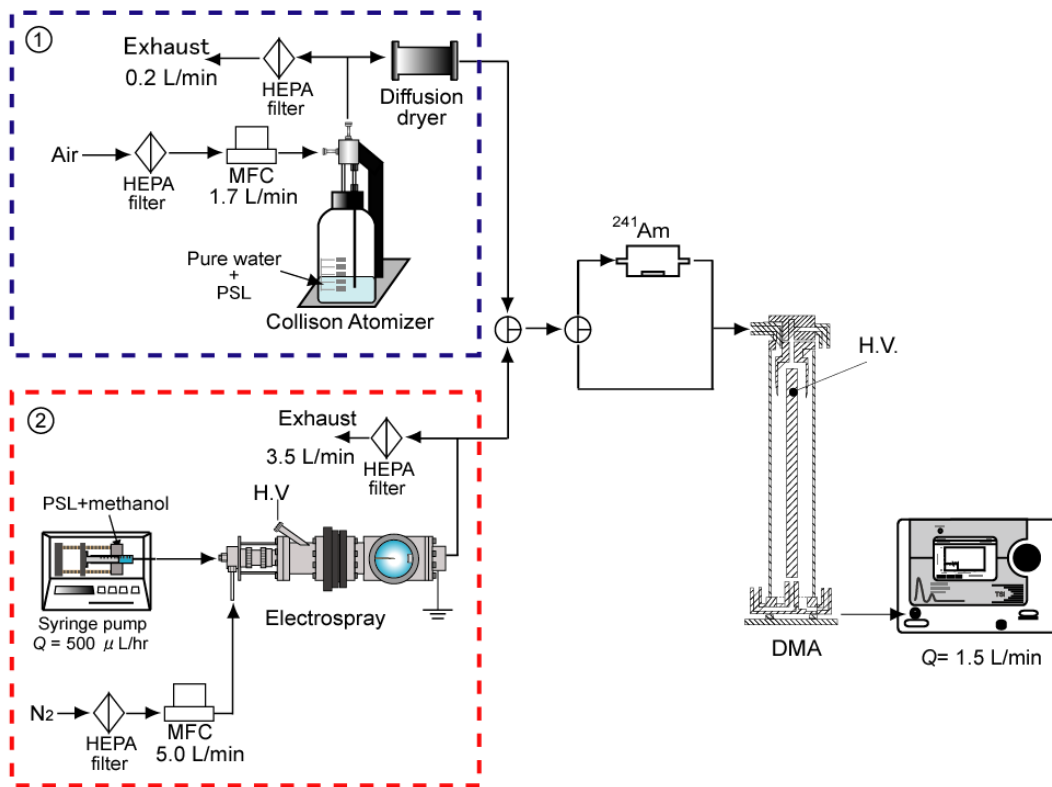


Fig. 4-3 Experimental setup for measuring size distribution of PSL particles generated by Collison atomizer and Electro spray.

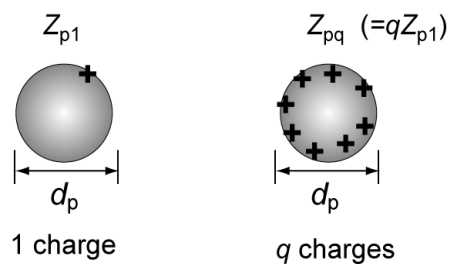


Fig. 4-4 Schematic diagram for 1 or q charged particles.

#### 4-1-4 Tandem DMA を用いた単分散粒子を対象としたナノ粒子の帯電数の詳細評価

前節で述べた方法では、純水中の不純物による影響が考えられるため、本節では、2 台の DMA を用いた Tandem DMA 法により、エレクトロスプレーによって噴霧させた PSL 標準粒子の帯電状態を詳細に評価した。

Fig. 4-5 に Tandem DMA を用いた実験経路図を示す。エレクトロスプレーによる PSL 標準粒子の噴霧・乾燥は前述した条件と同条件で行い、多価に帯電した PSL 標準粒子をエアロゾル状態で生成する。帯電数の粒径依存性を検討するため、PSL 標準粒子は 100 nm 以外にも 48 nm[JSR 社製; STADDEX,SC-0050-D]、70 nm[JSR 社製; STADDEX, SC-0070-D]、207 nm[JSR 社製; STADDEX, SC-022-S]を用いた。

本実験では、まず、1 台目の DMA(TSI 社製; model 3085)に印加する電圧を固定し、ある特定の電気移動度の粒子のみを単分散状態で選別し、その後荷電中和器 ( $^{241}\text{Am}$ ) を通過させたのち、2 台目の DMA (TSI 社製, model 3081) と CPC を用いて粒度分布変化を計測した。

ここで、Fig. 4-6 に示すように、1 台目の DMA で分級された帯電粒子は、 $^{241}\text{Am}$ によって荷電中和されることでほとんどの粒子が無帯電もしくは1価帯電となる。もし1台目の DMA で分級後の粒子に多価に帯電した PSL 粒子が含まれていれば、1 価帯電に相当する電気移動度（直径 48,70,100,207nm のいずれかに対応）にピークが検出されるはずである。逆に、これらのピークが検出され

ない場合は、その範囲には PSL 粒子は存在していないことを示す。実験では、多価荷電の電気移動度に相当する電圧に 1 台目の DMA の電圧を設定し、2 台目の DMA によって初期粒径のピークが確認できる範囲を調べた。導入した PSL 標準粒子の粒径にピークを確認できた時の、1 台目の DMA の電気移動度を  $Z_{pq}$ 、初期 PSL 標準粒子（1 価）の電気移動度を  $Z_{p1}$  とすると、Eq. (4-3)を用いることで PSL 標準粒子の詳細な帯電数分布が確認できる。このようにして、各 PSL 標準粒子の帯電数分布を詳細に求めた。

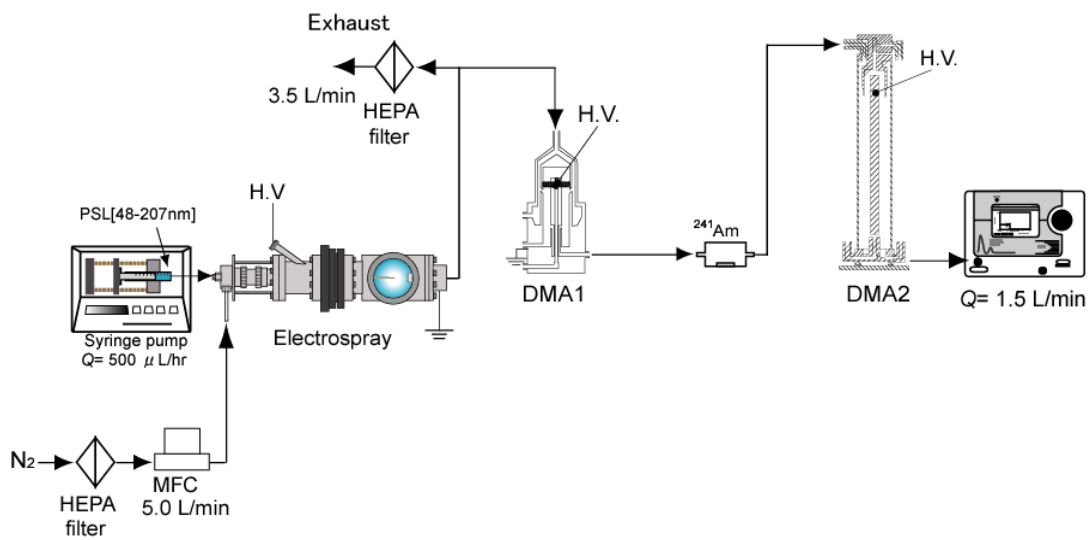


Fig. 4-5 Experimental setup for measuring charge distribution of PSL particles generated by Electro-spray.

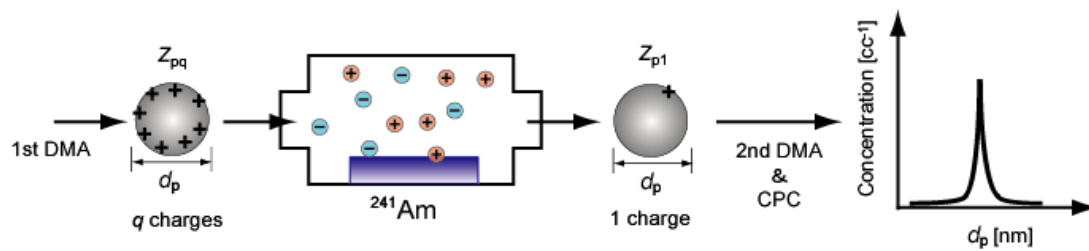


Fig. 4-6 Schematic diagram for particles before and after neutralization by  $^{241}\text{Am}$ .

## 4-2 Collision atomizer による多価帯電 PSL 標準粒子の生成

### 4-2-1 実験結果および考察 (DMA/CPC による帯電数の評価)

Collision atomizer によって得られたナノ粒子の粒度分布を DMA/CPC によって測定した結果を Fig. 4-7 に示す。(A)は中和荷電を行わなかった場合、(B)は  $^{241}\text{Am}$  によって中和荷電したときの粒度分布をそれぞれ示している。

ここで、グラフの横軸は1価に換算した粒径を示しており、粒子が多価に荷電していると見かけ上小粒径側にピークが検出される。図 4-7(A)より、100nm に見られる1価帯電のピークの外に、2価、3価と複数荷電した粒子と思われるピークが見かけ上小粒径側に確認できた。しかし、4価以上の多価帯電粒子に相当するピークは明確に見られなかった。これは PSL 標準粒子以外に純水中に含まれる不純物 (不揮発性溶解成分) のピークが混在しているためであると考え

られる。したがって **Collison atomizer** で生成する液滴は多価に帯電しているものの、その直径が大きいために不純物の影響が大きいことが予測される。

一方、(B)のグラフに示す荷電中和後の粒度分布では、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、**Collison atomizer** を用いた噴霧・乾燥によって単分散の PSL ナノ粒子が得られることが確認できる。ここで、小粒径側に見られるピークは前述の多価帯電粒子のものであり、さらに大粒径側にもピークが見られるが、これは PSL 粒子が 2 個凝集した粒子に相当すると考えられる。一方、20nm 付近を中心として不純物由来と考えられるピークが見られ、これらが(A)に見られた 4 価以上の粒子と混在していることが予測される。

ここで、純水中の不純物濃度を  $C$ 、液滴径を  $d_d$  とすると、乾燥後に析出する残渣粒子の粒径  $d_p$  は以下の式で与えられる。

$$d_d = \left( \frac{\rho_p}{c\rho_d} \right)^{1/3} d_p \quad (4-4)$$

本研究で用いた **Collison atomizer** から生成する液滴径は 2 $\mu$ m 程度であることが分かっているので、上式の乾燥後の粒径に、Fig. 4-7 (B) に見られた 20 nm を代入すると、不純物濃度は 1 ppm 程度であることが予測される。また Fig. 4-7(A) のピークが多価に帯電した 100nm の PSL 粒子由来だとしても、その電荷数はせいぜい数十価程度である。従ってさらに多価に帯電したナノ粒子を生成し、ま

た同時に不純物の影響を低減するためには、より微細な液滴を生成し、さらに他の噴霧メカニズムによる粒子生成が必要となる。このために次節以降ではエレクトロスプレーを用いた多価帯電粒子の生成を試みる。

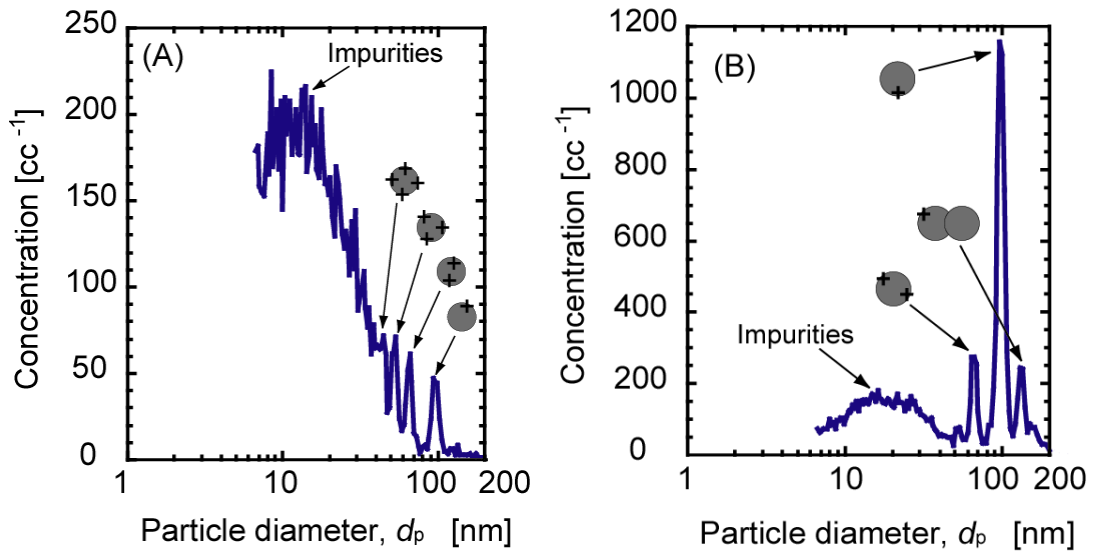


Fig. 4-7 Size distribution of PSL particles generated by Collison atomizer,

(A) without <sup>241</sup>Am and (B) with <sup>241</sup>Am.

### 4-3 エレクトロスプレーを用いた多価帯電 PSL 標準粒子の生成

#### 4-3-1 実験結果および考察 (DMA/CPC による帯電数の評価)

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前節と同様に DMA/CPC で計測した結果を Fig. 4-8 に示す。(A)は中和荷電を行わなかった場合、(B)は  $^{241}\text{Am}$  によって中和荷電を行った結果をそれぞれ示す。

前節の結果と異なり、グラフ(A)では、100 nm 付近において粒子の存在は確認できなかった。しかし、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。また、小粒径側に見られる不純物由来と考えられるピークに着目すると、Collison atomizer のときよりも小さい約 10 nm 付近にピークが見られた。したがって不純物濃度を仮に同じとすれば、エレクトロスプレーでは Collison



atomizer よりも噴霧液滴径が微細化 (Eq. (3-4)から予測すると約 $1\mu\text{m}$ ) されていることが分かる。

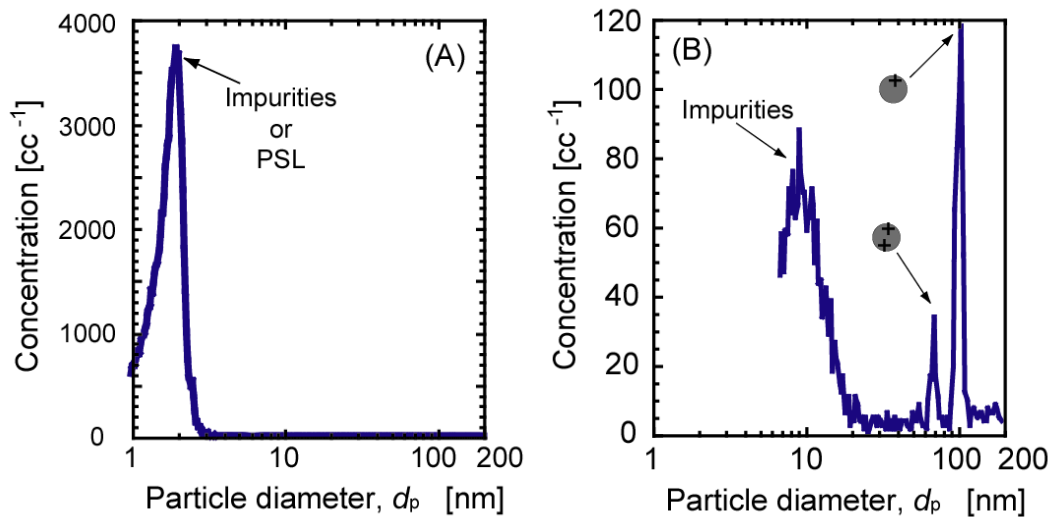


Fig. 4-8 Size distribution of PSL particles (100nm) generated by electro spray,  
(A) without  $^{241}\text{Am}$  and (B) with  $^{241}\text{Am}$ .

#### 4-3-2 理論との比較

Collison atomizer およびエレクトロスプレーによって得られた粒度分布を比較し、どちらの噴霧デバイスが多価帯電ナノ粒子を生成しているか検討した。

まず、荷電中和を行った粒度分布 Fig. 4-7 (B)と Fig. 4-8 (B)を比較すると、どちらも粒径 100 nm においてシャープなピークが見られることから、どちらの噴霧デバイスにおいても PSL 標準粒子の噴霧が可能であることが確認できた。

また、荷電中和を行っていない粒度分布 Fig. 4-7 (A)と Fig. 4-8 (A)を比較すると、エレクトロスプレーで噴霧させた粒子の方が小粒径側にピークが存在することから、非常に多価に帯電した粒子を生成していることが予想される。しかしながら前述のように不純物由来のピークと区別することは現段階では困難である。そこで、Fig. 4-8 (A)のピークが多価に帯電した PSL100 nm 標準粒子であると仮定し、その帯電数を限界帯電理論と比較することで、その仮定が妥当か検討した。

エレクトロスプレーによって得られた粒度分布から予想される帯電数を Eq. (4-1)を用いて、粒径 100 nm で 1 価帯電の粒子の電気移動度を算出すると、 $Z_{P1}=2.71 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、Fig. 4-8 (A)のピークの電気移動度が  $5.07 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  である。エレクトロスプレーによる噴霧で得られた Fig. 4-8 (A)のピークが多価に帯電した 100 nmPSL 標準粒子と仮定し、Eq. (4-3)を用いると、100 nm PSL 標準粒子は約 1870 価に帯電していることになる。この実験データを限界帯電量のグラフにプロットしたものを Fig. 4-9 に示す。

噴霧時には PSL 標準粒子は、まわりに溶媒が存在している状態で噴霧される。完全に溶媒が乾燥するまで PSL 標準粒子の表面は溶媒で覆われているため、溶媒による Rayleigh 分裂によって電荷が減少していく。そのため、Rayleigh 限界の線に沿って粒径と帯電数は減少し、最終的には、Rayleigh 限界の線上の帯電数

を持った粒子が得られるはずである。そのことを踏まえた上で、実験結果と理論を比較する。

本実験によって得られた 100 nm PSL 標準粒子の帯電量は、レイリー限界の帯電量を上回る結果を示している。上述の通り理論上、本実験で得られる 100 nm PSL 標準粒子の帯電数がレイリー限界の限界帯電数を上回ることはなく、レイリー限界の理論線上、もしくはそれよりも低い帯電数を持つはずである。そのため、Fig. 4-4 (A)のピークが 100 nm PSL 粒子であるという仮定が妥当ではないと考えられる。荷電中和を行った Fig. 4-8 (B)に小粒径側に不純物と思われるピークが見られることから、Fig. 4-4 (A)のピークには少なからず不純物由来の粒子が影響していると考えられる。しかし、上記に述べたように、Fig. 4-7 (A)と 4-8 (A)の不純物のピークについて比較すると、エレクトロスプレーで噴霧された不純物の方が小粒径側に存在することから、Collison atomizer よりも多価に帯電した粒子の生成が可能であると考えられる。これらを区別して議論するために次節では Tandem DMA を用いて、PSL 標準粒子の詳細な帯電状態を評価した。

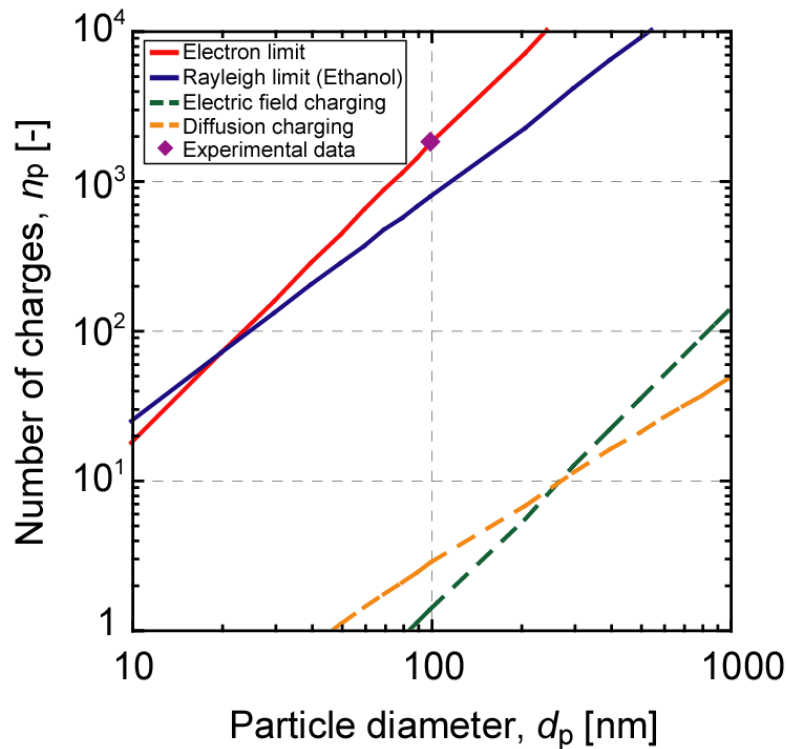


Fig. 4-9 Comparison between experimental data and theoretical line.

#### 4-3-3 実験結果および考察 (Tandem DMA による帯電数の評価)

4-1-4 節で述べた実験装置を用い、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にもう 1 台の DMA と CPC によって粒度分布を計測した。結果を Fig. 4-10(A) - (D)に示す。ここで、もし 1 台目の DMA で分級した粒子群に 100nm の PSL が含まれていれば、2 台目

の DMA/CPC によって 100nm にピークが見られるはずであり、逆に不純物のみであれば、ピークは検出されない。

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、Eq. (4-3)より 948 価となり、これよりも大きな帯電数をもった 100nm PSL 標準粒子は存在しないことを表している。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。

同様に、タンデム DMA 法を用いて、異なる粒径の PSL 標準粒子の帯電状態を解析した結果を Fig. 4-11–Fig. 4-13 に示す。Eq. (4-3)を用いてそれぞれ PSL 標準粒子の帯電数を算出したところ、PSL 48 nm では 253-261 価、PSL 70 nm では 362-507 価、PSL 207 nm では 22001-2571 価に帯電していることが分かった。この結果を Table. 4-1 にまとめた。

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、48 から 207 nm の粒径範囲においても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。

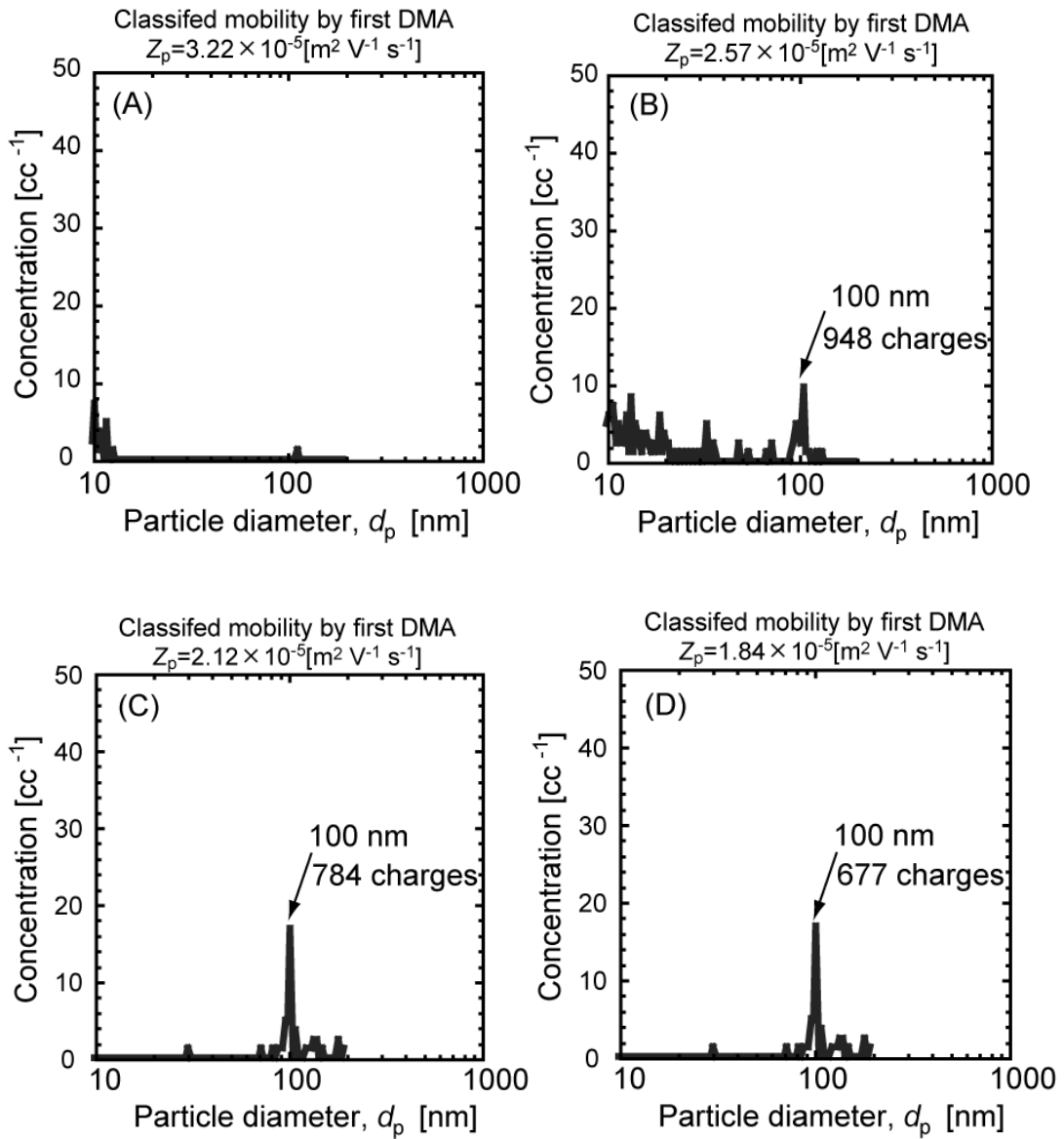


Fig. 4-10 Distributions of 100 nm PSL particles measured by the 2nd DMA.

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.

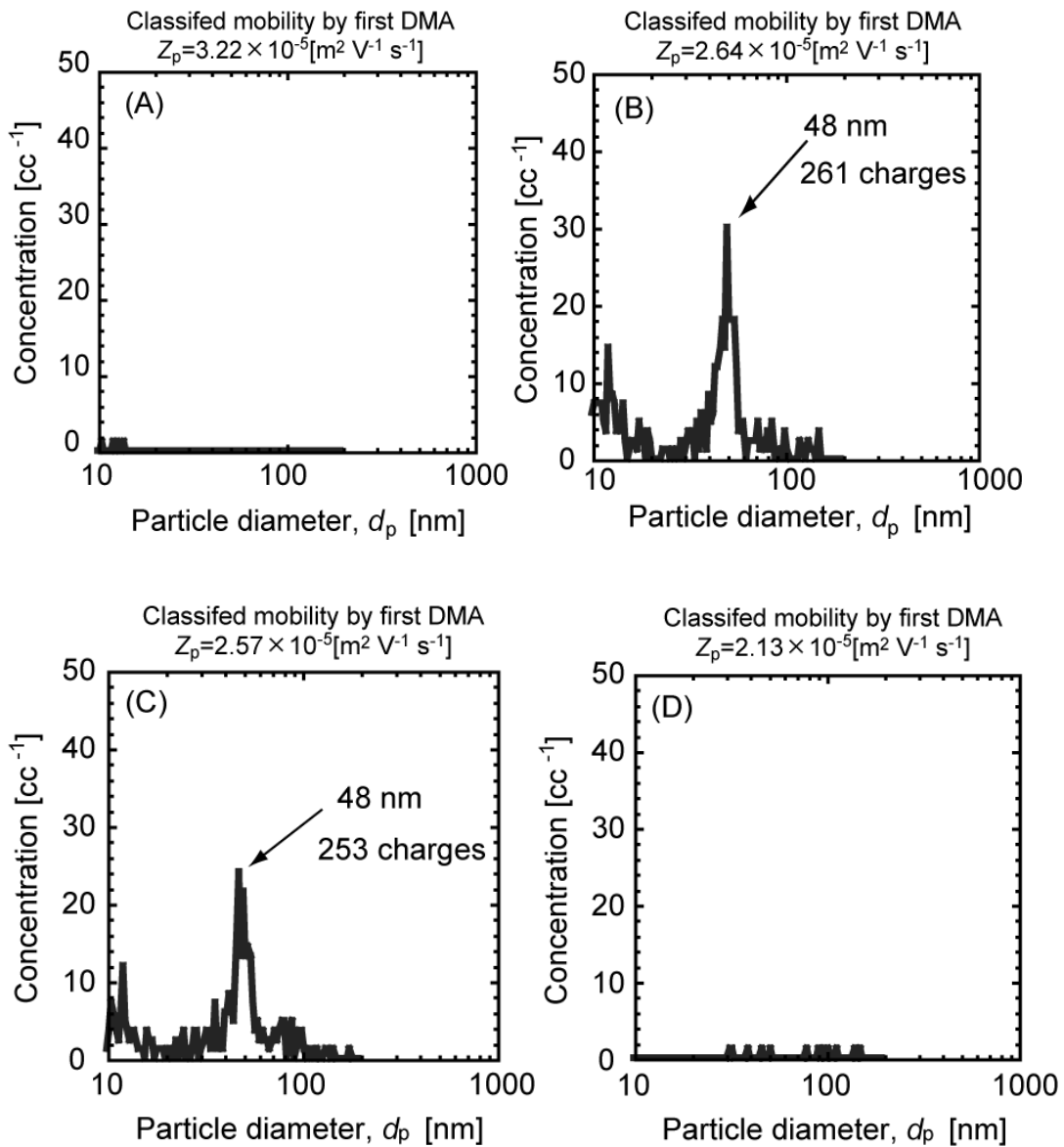


Fig. 4-11 Distributions of 48 nm PSL particles measured by the 2nd DMA.

The 48 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)  $2.64 \times 10^{-5} [\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$ , (C)  $2.57 \times 10^{-5} [\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$  and (D)  $2.13 \times 10^{-5} [\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$  by the 1st DMA.



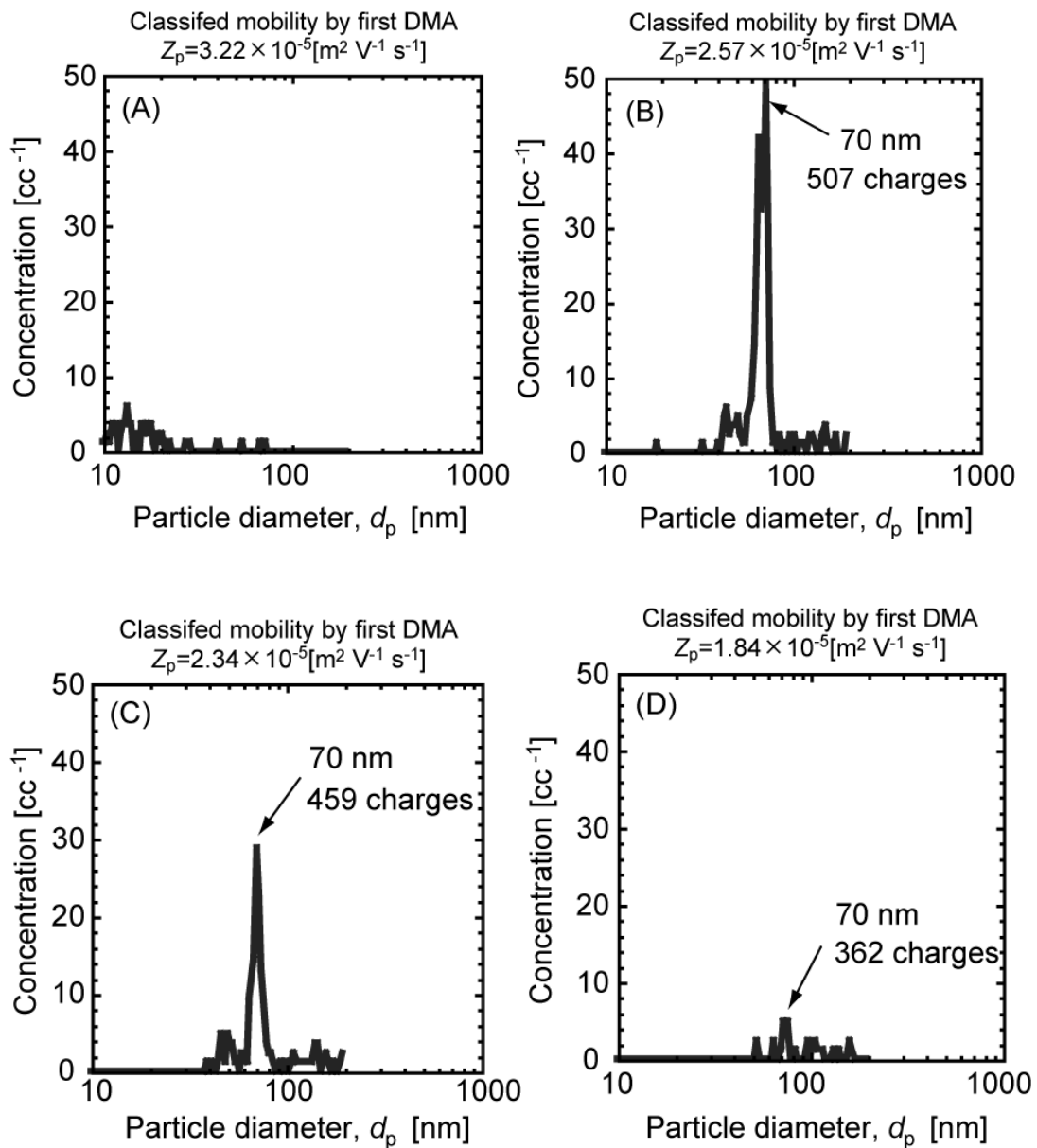


Fig. 4-12 Distributions of 70 nm PSL particles measured by the 2nd DMA.

The 70 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)  $2.34 \times 10^{-5} [\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$  and (D)

$1.84 \times 10^{-5} [\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$  by the 1st DMA.

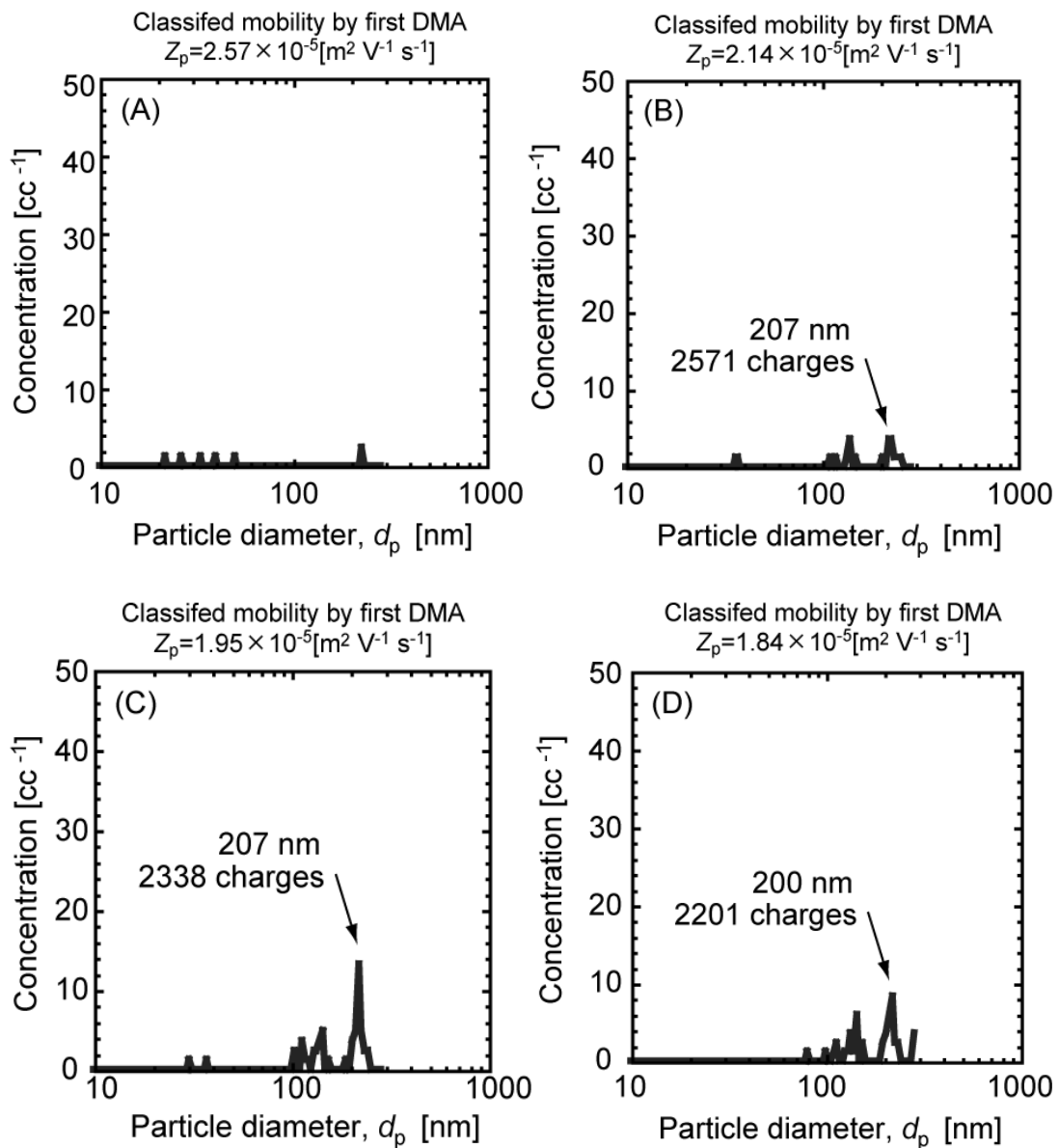


Fig. 4-13 Distributions of 207 nm PSL particles measured by the 2nd DMA.

The 207 nm PSL particles were classified to be the mobility of

(A)  $2.57 \times 10^{-5} [\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$ , (B)  $2.14 \times 10^{-5} [\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$ , (C)  $1.95 \times 10^{-5} [\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$  and (D)  $1.84 \times 10^{-5} [\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$  by the 1st DMA.

Table. 3-1 PSL diameter and number of charges.

Diameter of PSL [nm]	48	70	100	207
Number of charges [-]	253-261	362-507	677-948	2201-2571

#### 4-4 結言

Tandem DMA 法によって得られた実験データと第 3 章で述べた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 Fig. 4-14 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。

第 2 章で述べた Hogan らのデータと比較すると、本実験で得られたデータの方が帯電数のばらつきが小さいことから、エレクトロスプレーによって生成

したナノ領域の粒子の電荷変化に関して妥当な結果が得られていることが分かる。

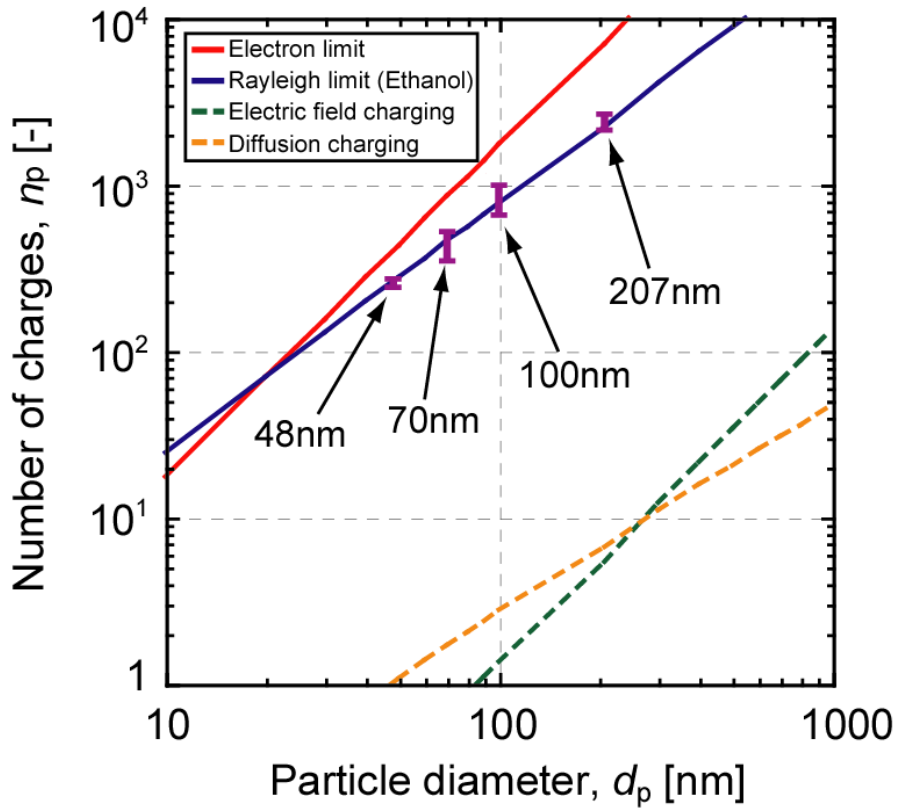


Fig. 4-14 Comparison between experimental data and theoretical line of electron limit, Rayleigh limit, electric field charging and diffusion charging.

## 第5章 静電霧化によって生成するナノ液滴の性状と評価

静電霧化によって発生させた帯電ナノ液滴の効果として、脱臭、除菌、ダニアレルゲンの不活性化、花粉抗原の失活、毛髪に瑞々しさを取り戻すことなどが挙げられる。また粒径が約 10-20nm と微小であるにも関わらず、8-12 価と多価に帯電していることが知られている。そこで本章では、静電霧化の原理及び、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を現行静電霧化デバイスと同等にしながら、オゾン発生量を現行静電霧化デバイスの 1/3 にするラジカル発生量高効率化デバイスの開発を目的とし、技術開発を行った。

### 5-1 静電霧化による帯電ナノ液滴の発生

静電霧化法を用いた静電霧化デバイスの模式図を Fig.5-1 に、先端図を Fig.5-2、噴霧の流れを Fig.5-3 に示す。模式図より大気中に含まれている水分を、ペルチェ冷却素子を用いて放電極に結露させる。ここで放電極に高電圧を印加すると対向極であるグラウンドとの間に電界が形成され、放電極先端に電界が集中する。その結果、Fig.5-2 のようにテーラーコーンが形成される。この時テーラーコーン先端ではマイナスの電荷が集中し、電荷同士の反発力が増加する。

この力が水の表面張力に勝ったときに、先端から帯電ナノ液滴が噴霧される。また、この時、放電極先端ではコロナ放電によるプラズマも生じ、それによりイオンも生成する。このイオンとの衝突により、噴霧した液滴はさらに多価に荷電される。その後、荷電された液滴が空気中で蒸発、分裂を繰り返すことで、最終的にナノメートルオーダーの多価に帯電した液滴が生成される。これが静電霧化法の原理である。

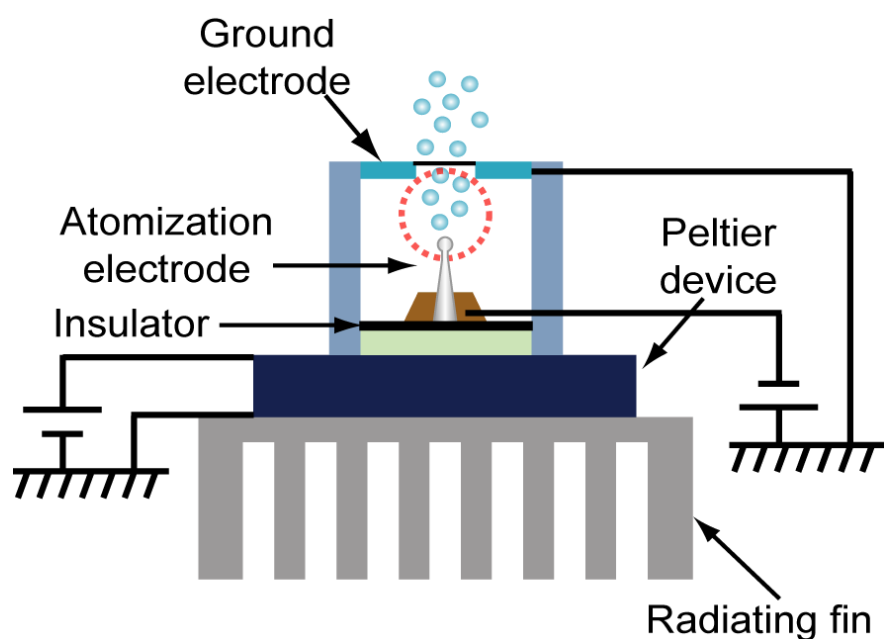


Fig.5-1 Schematic diagram of an electrostatic atomizer.



Fig.5-2 Diagram of the top of an electrostatic atomizer.

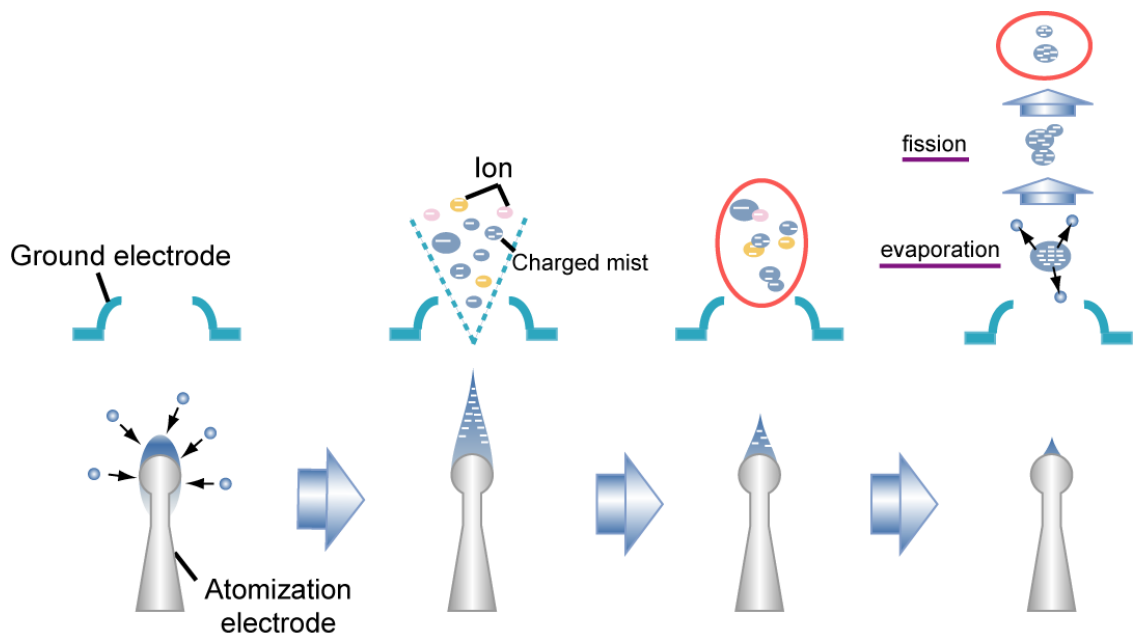


Fig.5-3 Pattern diagram of electrostatic atomization.

## 5-2 帯電ナノ液滴の脱臭効果

帯電ナノ液滴には脱臭効果があることが分かっている。コロナ放電によるベンゼンの分解(Satoh,2003)や、誘導性バリア放電によるトルエンの分解(Seto,2005)など、芳香族を分解させるという既往の研究がなされているが、これらはイオンを用いての分解である。帯電ナノ液滴は水滴にイオンが含まれているため、イオンのみに比べて空間内での滞留時間が長く、帯電ナノ液滴の方が空間内での脱臭においては有利であると考えられる。中合(Nakaae,2008)の実験より、タバコ煙ガス状物質を吸着させたフィルタを用いて、帯電ナノ液滴を作用させ、炭化水素濃度の変化を FID 形 VOC 分析計で測定している。その結果として、帯電ナノ液滴はタバコ煙ガス状物質を揮散させる効果があると述べている。また Fig.5-4 に示す経路図でクォーツフィルタに一定時間タバコ煙ガス状物質を吸着させ、Fig.5-5 で示した経路図で GC-MS(島津製作所製 model QP5000)を用いた帯電ナノ液滴の空気浄化特性の評価を行った。ここでは、タバコ煙ガス状を吸着させたフィルタに帯電ナノ液滴を作用させることで、フィルタに吸着しているタバコ煙ガス状物質に含まれるニコチン量を約 1/10 にまで減少させることが報告されている。

また同様にして、川村は Fig.5-4 で示した経路図を用いて、フィルタにタバコ煙ガス状物質を吸着させ、それに帯電ナノ液滴を作用させた時の脱離成分を Fig.5-6 で示す経路図で GC-MS による成分分析を行った。その結果を Fig.5-7 に示す。脱離成分も帯電ナノ液滴を作用させることで、大気中の空気のみを通過させたときのニコチン量と比較し、約 1/10 にまで減少させることが確認できた。



また、低分子量の分子と思われるピークも複数検出された。このことから、帯電ナノ液滴はニコチン量の低減に効果があるだけでなく、タバコ煙ガス状物質と何らかの分解反応を起こしているということが示唆された。

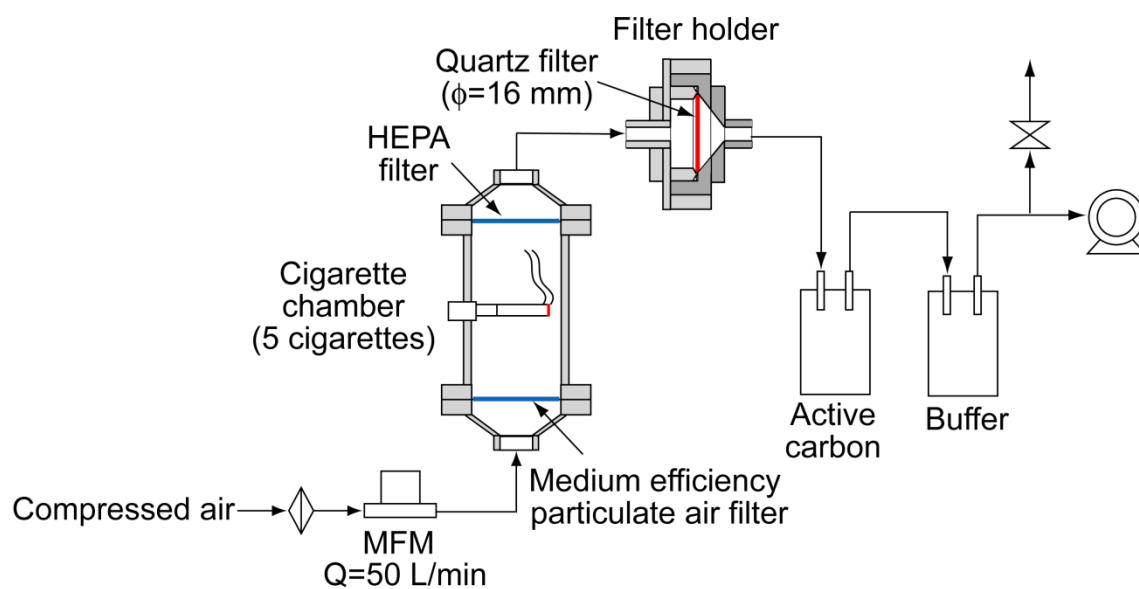


Fig.5-4 Experimental setup for cigarette smoke gaseous matters adsorption.

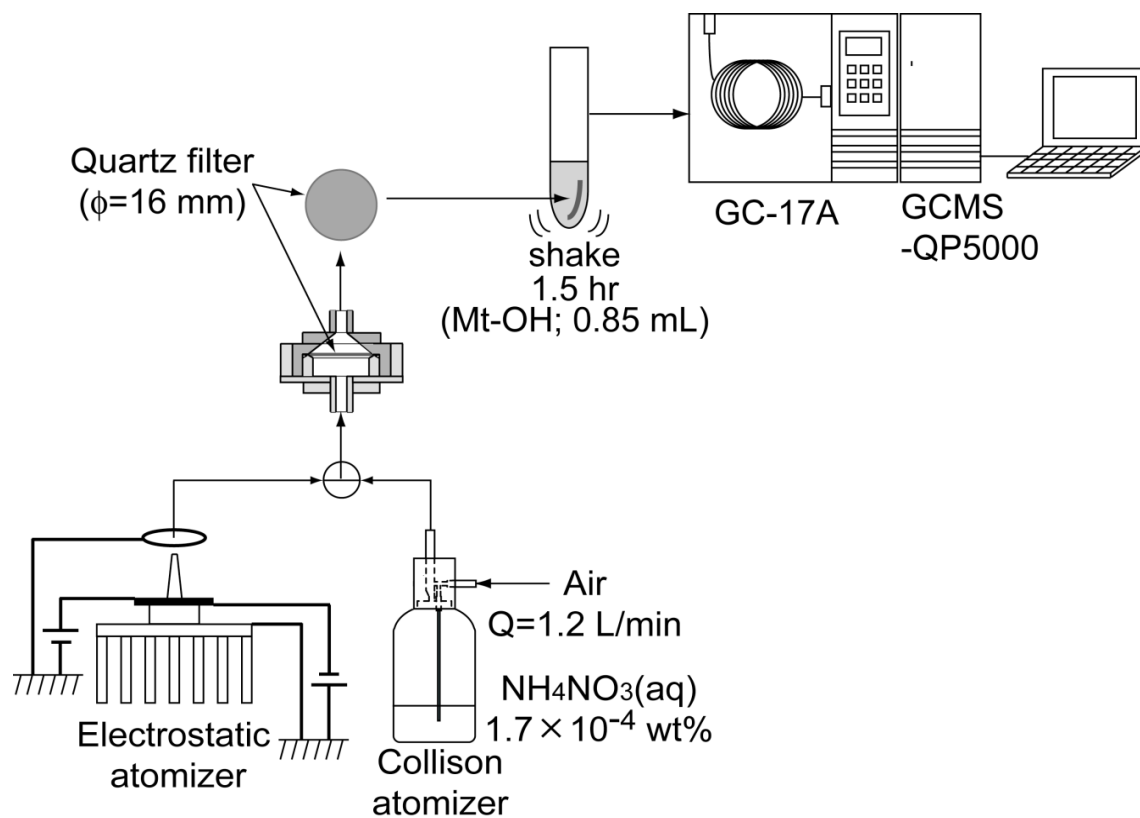


Fig.5-5 Experimental setup for measuring the chemical ingredient.

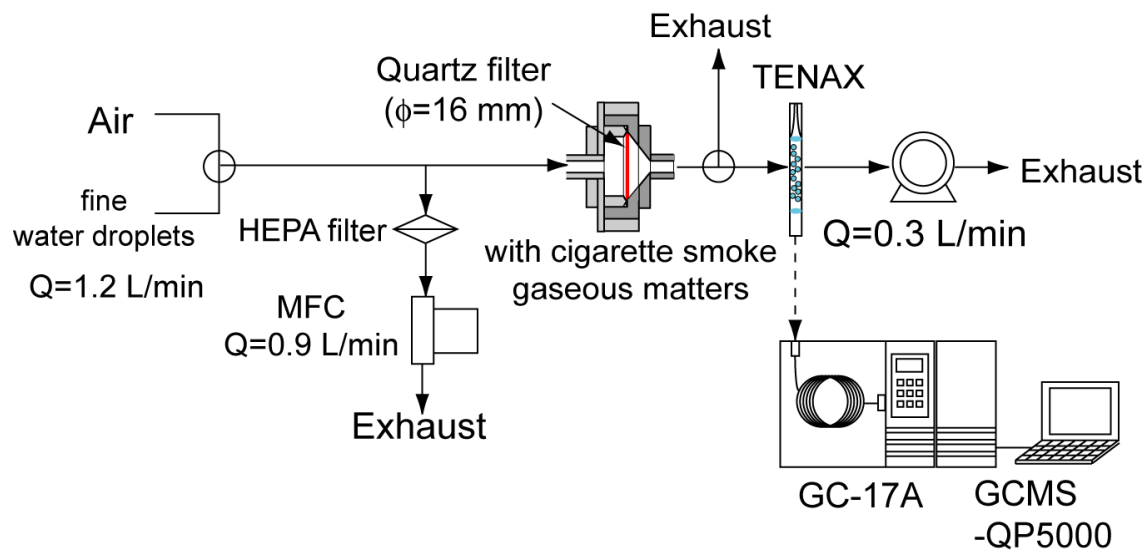


Fig.5-6 Experimental setup for evaluating desorbed components from the quartz filter.

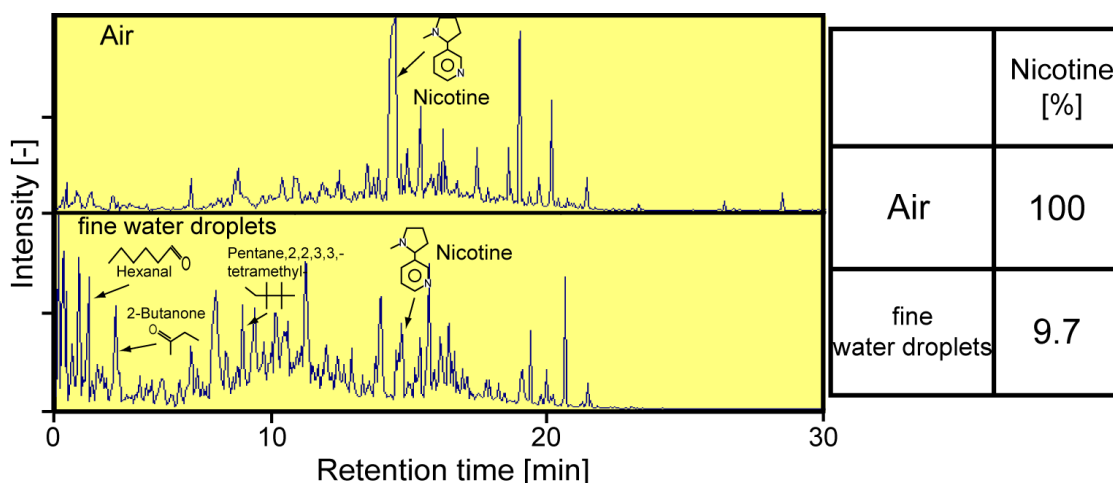


Fig.5-7 Gas chromatogram of desorbed components.

### 5-3 粒度分布測定

旧型と、今回用いた新型の静電霧化デバイスによって生成したナノ液滴の粒度分布を Fig.5-8 で示す経路図を用いて測定した。発生した帯電ナノ液滴を  $^{241}\text{Am}$ (中和器)で平行帯電状態にし、微分型静電分級器(nanoDMA; TSI 社製 model 3085)で分級後、凝縮核計数器 (CPC; TSI 社製 model 3776)で粒子個数濃度を測定して粒度分布を求めた。

その結果を Fig.5-9 に示す。この結果より、従来のデバイス及び新型デバイスによって発生させた帯電ナノ液滴の粒径は約 10nm とほとんど変化がないものの、新型デバイスの方が、噴霧量が増加していることが確認できる。よって静電霧化デバイスの発生量の向上がみられた

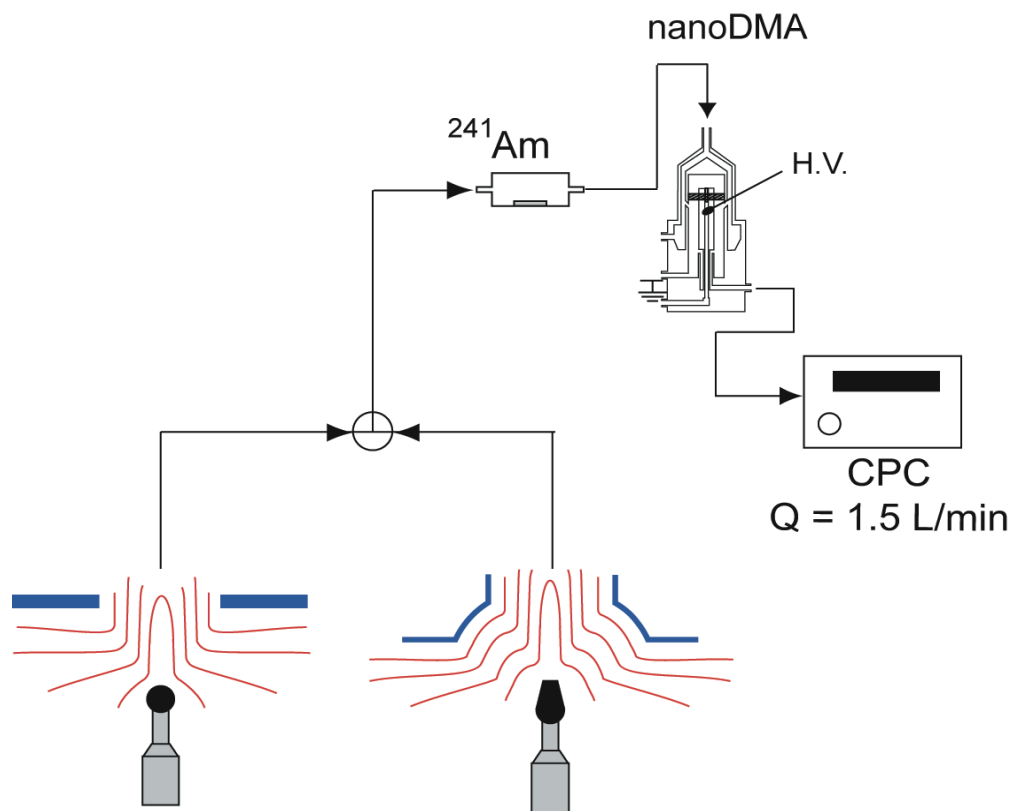


Fig.5-8 Experimental setup for measuring size distribution

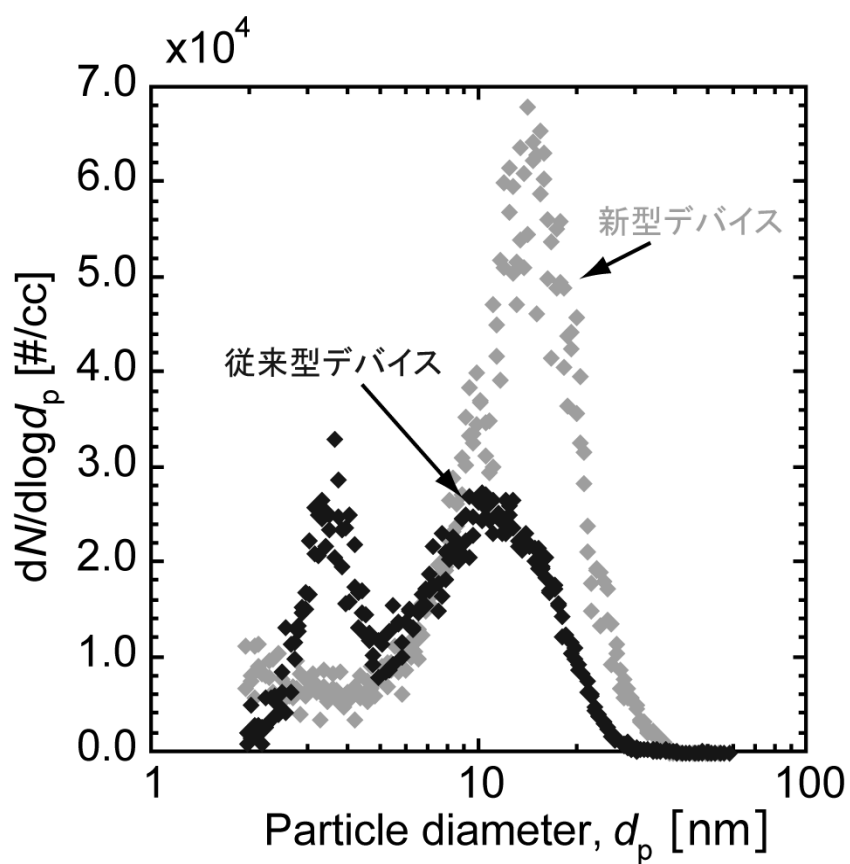


Fig.5-9 Size distribution of old and new model device.

#### 5-4 荷電分布測定

次に従来の静電霧化デバイス及び新型静電霧化デバイスによって得られた帯電ナノ液滴の帯電状態を Fig.5-10 に示すタンデム DMA 法を用いて測定した。その方法の原理を Fig.5-11 に模式的に示す。まず、帯電ナノ液滴を発生させ、1つ目の DMA に導入し、電圧を印加させることで粒子を分級する。ここで分級された、1 価の粒子、それより粒径の大きい 2 価、さらに大きな 3 価、4 価の粒子は

同じ電気移動度で分級され、その電気移動度の式を Eq.5.1 に示す。次に  $^{241}\text{Am}$  で中和すると、粒径が微小であるので粒子は無帯電あるいは1価帯電となる。そして2つ目のDMAで分級し、CPCにより個数濃度を測定すると、元々1価である粒子のピーク、元々2価のものが1価となったより粒径の大きい粒子のピーク、3価、4価とそれぞれの元の粒径に対応したピークが得られ、粒子が最初に有する電荷の分布を求めることができる。

旧型デバイスの測定結果を Fig.5-12、新型デバイスの測定結果を Fig.5-13 に示す。実線は対数正規分布で各帯電数のピークをフィッティングしたものであり、グラフ左から、1価、2価、3価となる。この結果より、従来の静電霧化デバイスでは平均帯電数-8 価であるのに対し、新型静電霧化デバイスは平均帯電数-12 価と帯電数の向上が見られた。

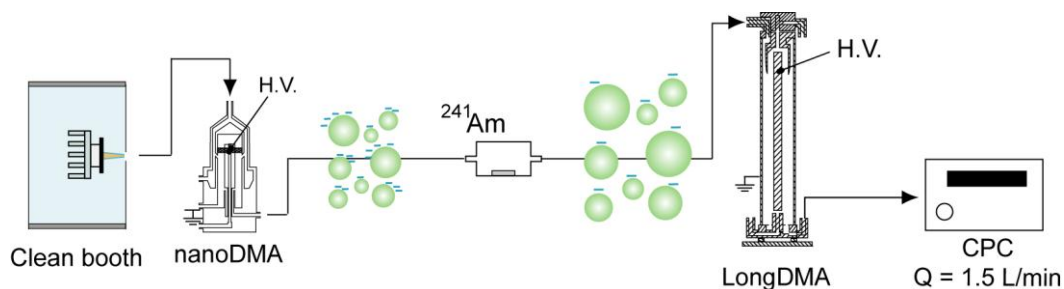


Fig.5-10 Experimental setup for measuring electric charge distribution

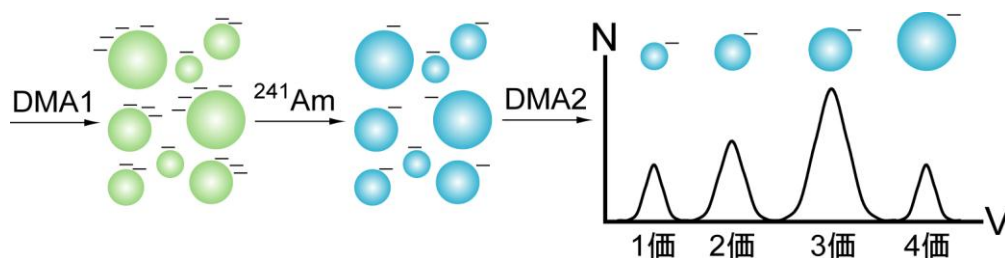


Fig.5-11 Pattern diagram of measuring electric charge distribution.

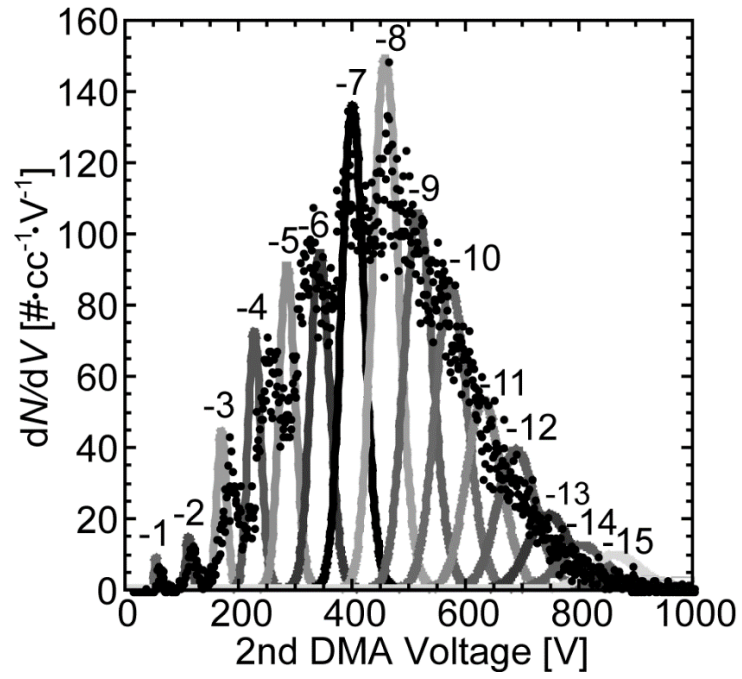


Fig.5-12 Electric charge distribution of old model device.

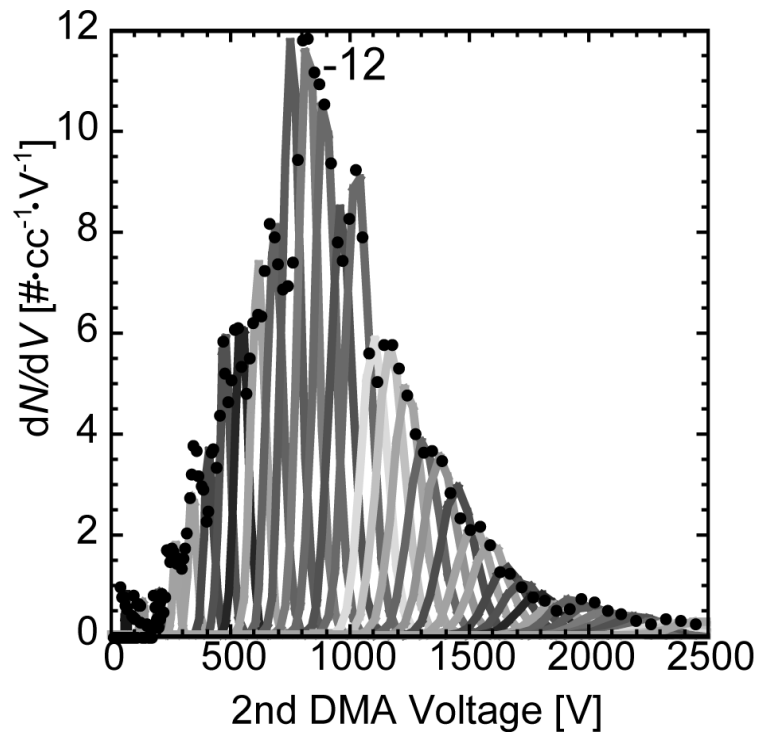


Fig.5-13 Electric charge distribution of new model device.

## 5-5 生成種に対する電極の影響

これまでに静電微粒子水発生メカニズムに関して数々の検討がされてきた。(Yamana,2006 ; Maekawa,2006) 静電微粒子水は、電極間の静電気力と結露水の表面張力のつりあいによって放電電極先端に形成される円錐形の水、テーラーコーン(Wuled,2000)が分裂することで発生すると考えられている。

付着臭脱臭等の効果を向上させるには、活性種（ラジカル、過酸化水素、イオン etc）の発生効率をあげる必要がある。本章では、発生効率を増大させるために対向電極形状及び放電極の形状を検討した。

### 5-5-1 実験系および実験方法

#### (a)ラジカル量計測方法

ラジカル量計測には、スピントラップ剤を用いた電子スピン共鳴（ESR）分析法により行った。スピントラップ剤は、5-(diethoxy-phosphoryl)-5-methyl-1-pyrroline-N-oxide (DEPMPO)を用いた。



静電霧化装置をシャーレ内の DEPMPO 水溶液に対し、近距離で 20 分間曝露しトラップした後にラジカル量を求めた。

(b) 硝酸量、オゾン濃度、イオン濃度の計測方法

硝酸量計測には、イオンクロマトグラフィー（東亜 DKK 社製，ICA-2000）を用いた。先述のラジカル計測と同様にシャーレ内の純水に対して近距離で 30 分曝露したトラップ量を計測した。オゾン濃度の計測にはオゾン量計測装置（Dylec 社製，MODEL1100）を用いて、70L チャンバー内に静電霧化装置を設置しチャンバー内のオゾン濃度の経時変化を計測した。イオン濃度の計測には、イオンカウンター（株式会社ダン科学製，83-1001B-II）を用いた。

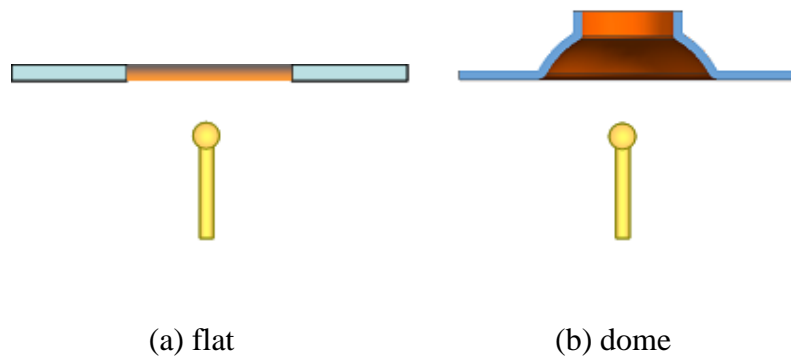


Fig.5-15 The structure of grounded electrodes

5-5-2 生成種に対する対向電極形状の検討

これまでの検討により、対向電極の幅厚み形状がラジカルの発生及び外部への放出に大きく影響することが判明したために、より影響度が高いと考えられるドーム形状を考案し上記活性種量、濃度を計測した。

### 5-5-3 生成種に対する放電電極形状の検討

放電電極形状がテーラーコーン形状に及ぼす影響を確認するために、Fig.5-16に示すような放電電極を用いて対向電極の場合と同様に活性種量、濃度を計測した。この時対向電極はドーム型電極を用いた。

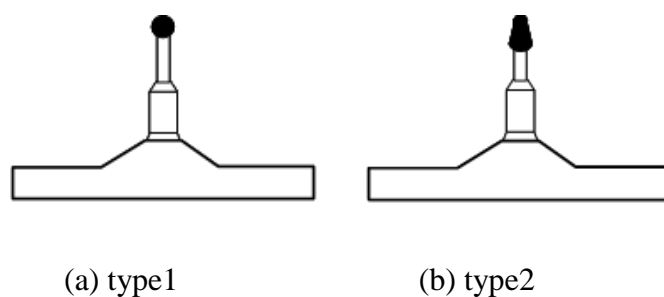


Fig.5-16 The structure of discharged electrodes

### 5-5-4 実験結果

#### ① 生成種に対する対向電極形状の検討

一定電流下での各対向電極におけるラジカル発生量の電圧依存性の検討結果を Fig.5-17 に示す。どちらの対向電極においてもある電圧まではラジカル発生量は増加し、その後電圧増で発生量が減少した。発生したラジカル量は、どの電圧範囲においてもドーム形状の方が多く結果となった。また、ラジカル量がピークとなる印加電圧において硝酸量、オゾン濃度、マイナスイオン濃度を計測した結果を table.5- 1 に示す。オゾン量及び硝酸量はほとんど変化していないもののドーム形状ではマイナスイオンが検出されなかった。これは Fig.5-18 に示したように電極先端の電気力線が大きく変化し、電気移動度の大きなマイナスイオンはこの電気力線にそって移動し対向電極に付着するため外部に放出されなくなったものと推測できる。一方でラジカル量がピークとなる電圧がドーム形状の方が若干下がっているにも関わらず、その量が多く検出されていることから対向電極をドーム型の形状にしたことにより発生したラジカル成分がより効率よく静電微粒子水に含まれて外部に放出されていること、硝酸についても同時に静電微粒子水中に含まれて外部に放出されているものと考えられる。

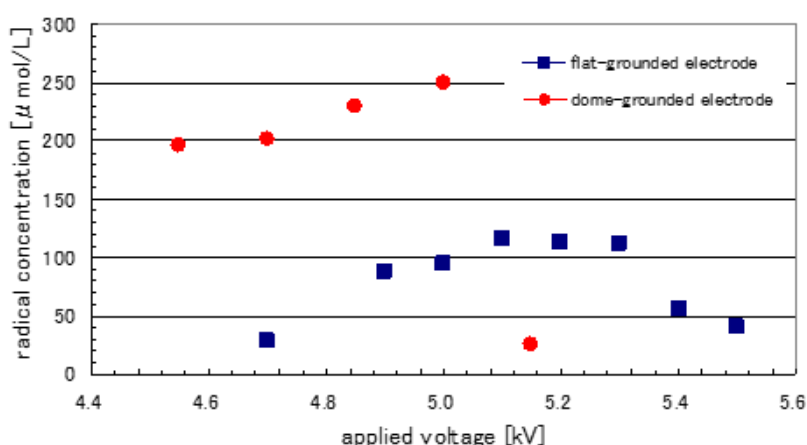
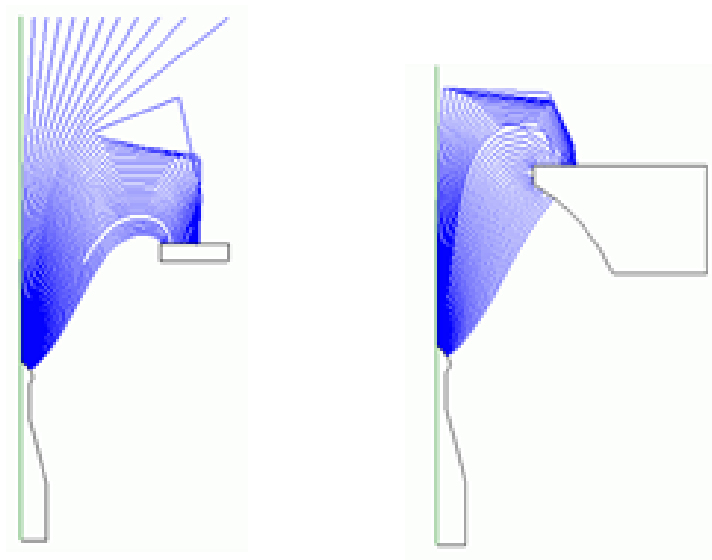


Fig.5-17 Relationship between radical concentration and applied voltage



(a) flat

(b) dome

Fig.5-18 Electric line of force from the tip of discharge electrodes.

table.5-1 Influence of grounded electrodes on generated species

	flat	dome
Radical ( $\mu$ mol/L)	115	200
Ozone (ppm)	0.4	0.4
Nitric acid (ppm)	2.2	2.1
Negative air ion (#/cc)	$6 \times 10^6$	ND

table.5-2 Influence of discharged electrodes on generated species

	type1	type2
Radical ( $\mu$ mol/L)	115	106
Ozone (ppm)	0.4	0.37
Nitric acid (ppm)	1.8	2.1
Negative air ion (#/cc)	ND	ND

## ② 生成種に対する放電電極形状の検討

放電電極形状が異なる場合の一定電圧、一定放電電流値におけるラジカル量、硝酸量、オゾン濃度、マイナスイオン濃度を計測した結果を table.5-2 に示す。ラジカル量、オゾン量については大きな変化はみられなかったものの硝酸量については type2 の方がより多く検出されている。この理由については、放電極の表面積が増大（1.8 倍）して電極先端の水の量が増えていることに起因しているのではないかと考えているが詳細は判明していないため今後の課題である。

### 5-5-5 考察

静電霧化において生成種に及ぼす対向電極及び放電極の形状の影響を確認した結果、新規なドーム型の対向電極を用いることによりオゾン量や硝酸量は変

化せずにラジカル量を増加させることができることがわかった。また本静電霧化装置においてドーム型の対向電極を用いた場合マイナスイオンが全く検出されないことから、ラジカルや硝酸などの放電に起因する活性種が静電微粒子水に含まれて外部に放出されている可能性が示唆された。

## 5-6 ラジカル発生量高効率化デバイスの開発

空気中の水分を針状の霧化電極の先端に結露させ、その部分に電圧を印加し静電霧化することによって発生する帯電微粒子水はカビ菌やニオイ、アレル物質などを抑制する効果があり、静電霧化デバイス(Fig.5-19)はエアコン、空気清浄機、ドライヤーなど、幅広い製品において搭載されている。カビ菌やニオイ、アレル物質を抑制する主成分は帯電微粒子水に含まれるラジカルであり、我々はこれまでの開発で静電霧化デバイスの電極構成や印加電圧の最適化を行い、帯電微粒子水に含まれるラジカルの発生量を増加させてきた。しかし、静電霧化を行うと、ラジカルが生成されるだけでなく、高濃度で有害物質となるオゾンが生成される。そのため、スチーマーやデイモイスター等の顔を近づけて使用するフェイスクケア製品に搭載する場合は、気流を加えてオゾンを拡散させる機構を商品に取り付ける必要がある。フェイスクケア製品の小型化、低コスト化を達成するためには、ラジカル発生量を確保しつつ、拡散が必要のないレベル（製品吐き出し口のオゾン濃度 0.05ppm 以下）までオゾン発生量を減少させる必要がある。

現行静電霧化デバイスを搭載したフェイシャル製品の吐き出し口のオゾン濃度は0.15ppmであるため、我々は、ラジカル発生量を現行静電霧化デバイスと同等にしながら、オゾン発生量を現行静電霧化デバイスの1/3にする、ラジカル発生量高効率化デバイスの開発を目的とし、技術開発を行った。

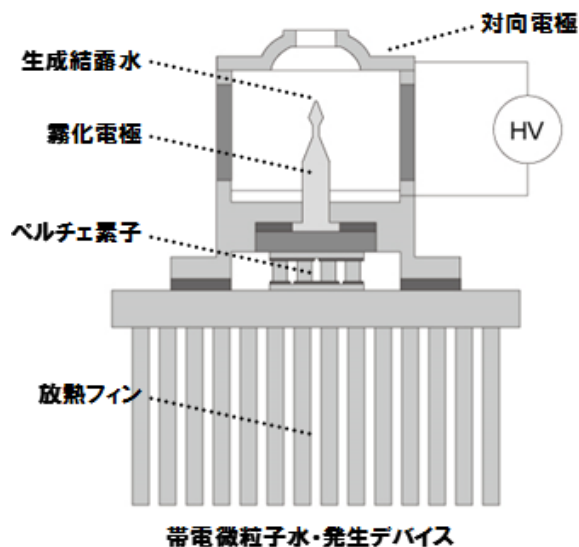


Fig.5-19 Schematic diagram of an electrostatic atomizer of new type.

#### 5-6-1 現状把握

はじめに、ラジカル発生量高効率化の仮説を立案するために、現行静電霧化デバイスの静電霧化の状態を分析することで現状把握を行った。現行静電霧化デバイスを稼働させ、帯電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、霧化電極の先端に結露した水(テイラーコー

ン) の挙動を高速カメラ(FastcamSA-5:photron 製)により同時に計測した。静電霧化時の放電電流波形を Fig.5-20 に、テイラーコーンの挙動を Fig.5-21 に示す。Fig.5-21 のそれぞれの形状①～③は Fig.5-20 の放電電流波形の①～③に対応し、それぞれの期間においては次に述べる現象が繰り返し生じている。

① 放電電極に電圧印加直後は放電電流パルスが発生せず、負電荷が放電電極先端の水の表面に集中し、水が対向電極方向に引き寄せられテイラーコーンを形成する

② テイラーコーンの鋭化が進行すると、水が分裂して最初の放電電流パルス（第一パルス）が生じ、レイリー分裂を繰り返して帯電微粒子水が発生する

③ 分裂後のテイラーコーンは対向電極方向に引き寄せられる力が弱くなり収縮するが、最初の放電パルス以降もコロナ放電（小パルス群）が生じ、空気負イオンが発生して空間中の電子がなくなると放電が停止する。

以降は①から③の現象を繰り返している。

これまでの検討で、第一パルスの電気量がラジカル発生に寄与していること 1)、小パルス群の電気量とラジカルの発生に相関はないことを確認している 1)。オゾンの発生量は放電の電流値により決まり、第一パルスの電気量と小パルス群の電気量の合計値がオゾン発生量と相関がある。つまり第一パルスの電気量を維持したまま、小パルス群の電気量を抑制すれば、ラジカル発生量を維持し、オゾン発生量を減少させることができる。



小パルス群の電気量を抑制するためには、第一パルス発生後に電界強度を低下させる必要がある。そのためにはテイラーコーンへの印加電圧を下げる、テイラーコーン先端を鈍くする、電極間距離を離す等の方法がある。特にテイラーコーンへの印加電圧を下げると、テイラーコーンに生じる静電気力を小さくでき、テイラーコーン先端を鈍く、電極間距離を離すことが可能である。これより第一パルス発生後に電界強度を低下させるには、テイラーコーンへの印加電圧を下げるのが一番効果的であると考えた。

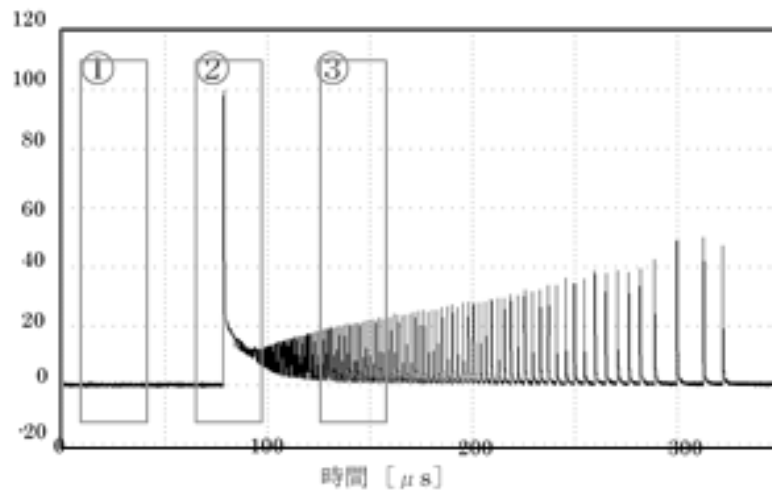


Fig.5-20 the waveform of discharge current

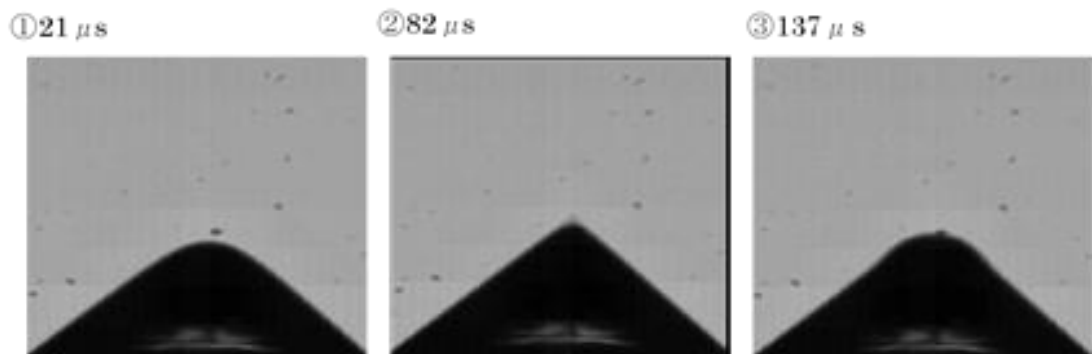


Fig.5-21 photographs of Taylor corn

以上の仮説を基に、第一パルス発生後に電界強度を下げる手段として、印加電圧を周期的に変動させる制御を行う。このときのラジカルおよびオゾン発生量を計測する。ここでラジカル発生量をオゾン発生量で割ったものをラジカル発生効率と定義し、それぞれの結果についてラジカル発生効率を算出した。

### 5-6-2 アプローチ

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 $\mu$ A (8 $\mu$ 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。捕集時間は5分、捕集距離は50mmとし、捕集溶液は5mlとした。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。

### 5-6-3 実験結果

ラジカル発生効率測定と印加電圧周波数の関係を Fig.5-22 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、ラジカル発生効率が現行比 2.2 倍になることが確認できる。我々は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、なぜ低周波放電でラジカル発生効率が向上したのかを確認するため、低周波放電の現象分析を行った。

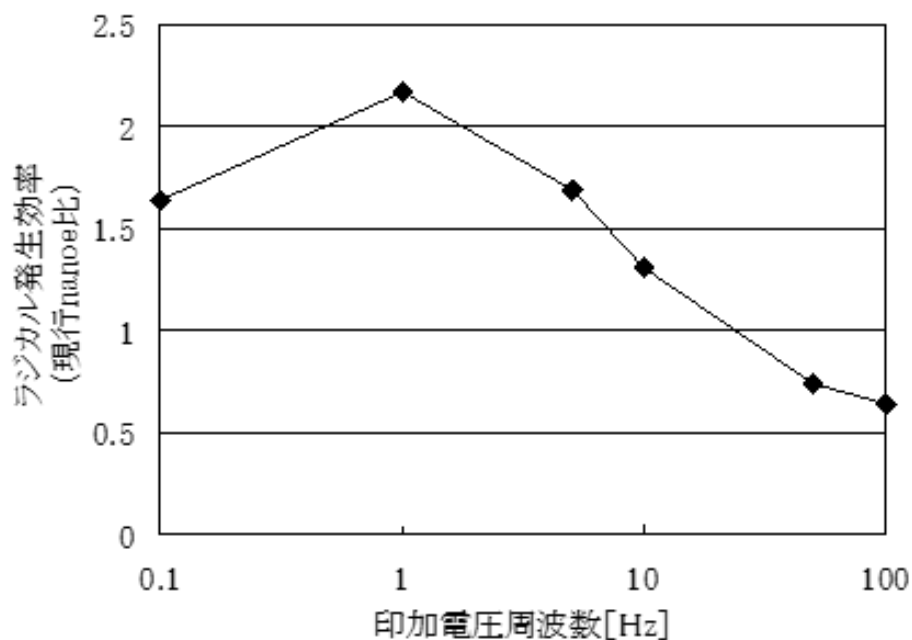


Fig.5-22 radical generation efficiency

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、現行（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 $\mu$ 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 $\mu$ A (8 $\mu$ 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カメラ(FastcamSA-5:photron 製)によりそれぞれ同時に計測した。

Table.5-3 に放電電流波形を①第一パルス、②小パルス群の2つに分類し、それぞれの電流値を積分することで電気量を算出した結果を示す。この結果より、低周波放電にすることで②小パルス群の電気量が小さくなっていることが確認された。

Fig.5-23 にテイラーコーンの電極先端からの最大変位および最小変位、Fig.5-24 にテイラーコーンの放電前後の速度を示す。Fig. 5-23 から低周波放電にすることでテイラーコーンの最大および最小変位が直流放電に比べ大きくなること、Fig. 5-24 から低周波放電にすることでテイラーコーンの収縮速度が直流放電に比べ速くなることが確認された。

Fig.5-25 に低周波放電の印加電圧の周波数と、テイラーコーンの変位差の関係を示す。ここでいう変位差とは、印加電圧が 3.7kV (電圧 MAX) のときのテイラーコーンの変位と、3.3kV (電圧 MIN) のときの変位の差である。この結果より、周波数 1.0Hz において変位量が最も大きくなることが確認された。

#### 5-6-4 考察

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、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。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。

Table.5-3 quantity electricity by Electric discharge form

	印加電圧 [kV]	放電電流 [ $\mu$ A]	①第一パルス 電気量 [pC]	②小パルス群 電気量 [pC]
低周波放電	-3.5 (0.4kVp-p)	-4 (8 $\mu$ Ap-p)	343	1030
直流放電	-3.5	-4	340	1527

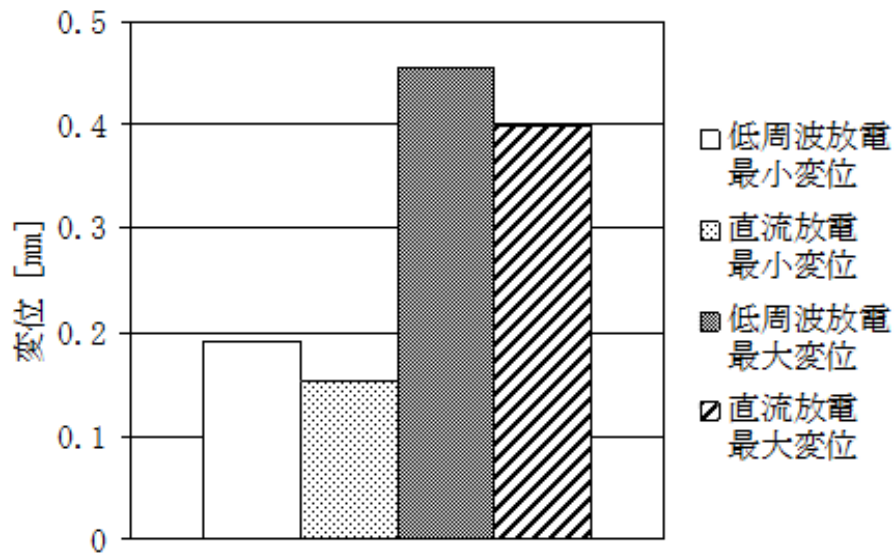


Fig.5-23 Displacement by electric discharge form

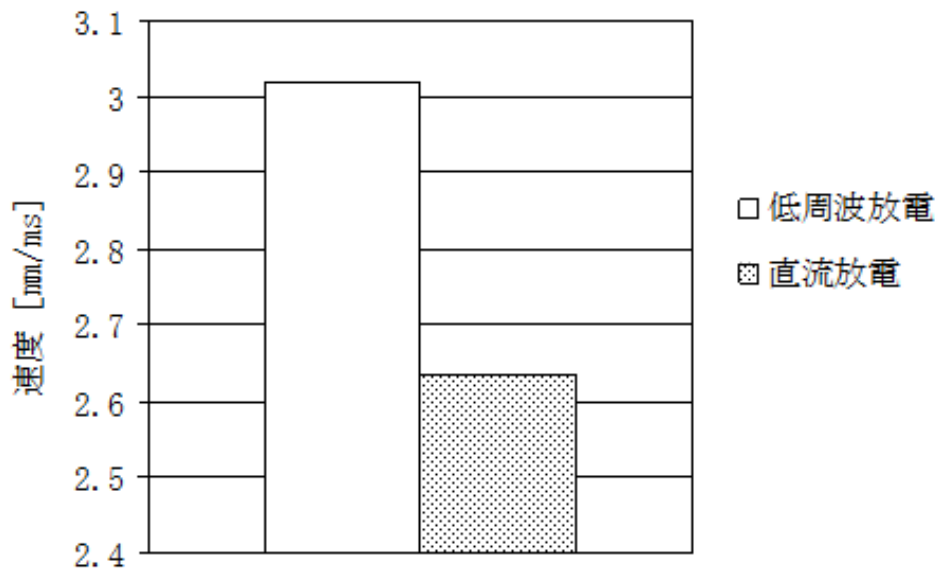


Fig.5-24 Contraction speed by electric discharge form

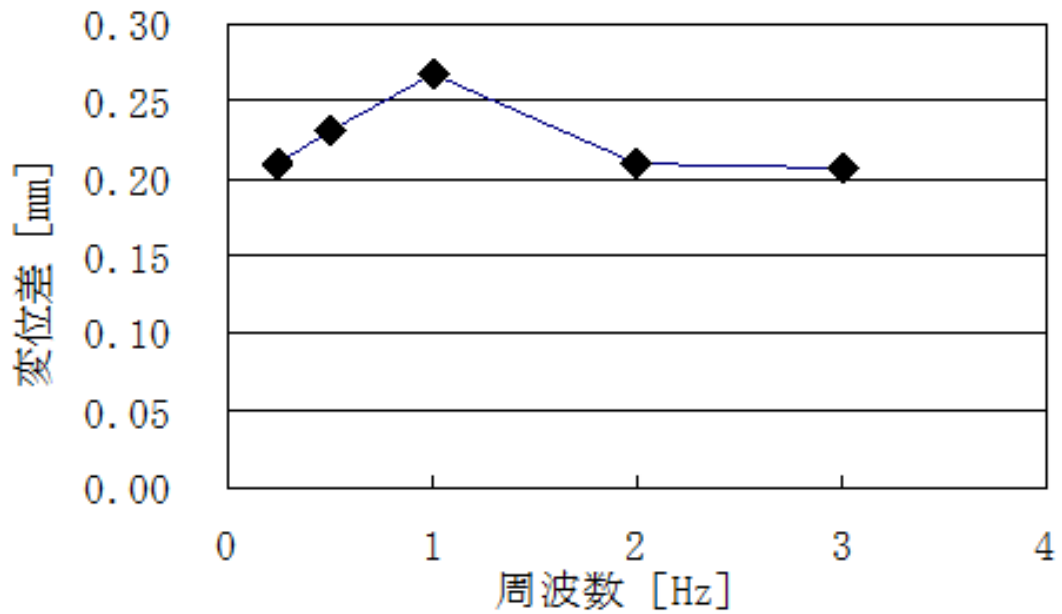


Fig.5-25 Displacement difference of Taylor corn

#### 5-6-5 パラメータ設計

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(松岡,2006)を実施した。ラジカル発生効率を特性値とし、誤差因子は環境温湿度とした。制御因子は静電霧化に影響すると考えられる下記7つの因子を取り上げ、水準を選定した。

A. 電極間距離 [mm] : 2.5、2.6

- B. 対向電極高さ [mm] : 3、3.4、3.8
- C. 対向電極穴径 [mm] : 2.6、3.1、3.6
- D. 対向電極取付位置 [mm] : 0、0.1、0.2
- E. 放電電極先端径 [mm] : 2.5、3、3.5
- F. 印加電圧振幅 [mm] : 0.2、0.3、0.4
- G. 印加電圧周期 [mm] : 0.5、1、2

この因子/水準を L18 直交表に割付け、評価実験と再現性の確認を実施した。

#### 5-6-6 結果

Fig.5-26 に SN 比の結果、Fig.5-27 に感度の結果を示す。この結果より SN 比が高い水準を最適条件として、感度が平均値に近い水準を比較条件として選定した。



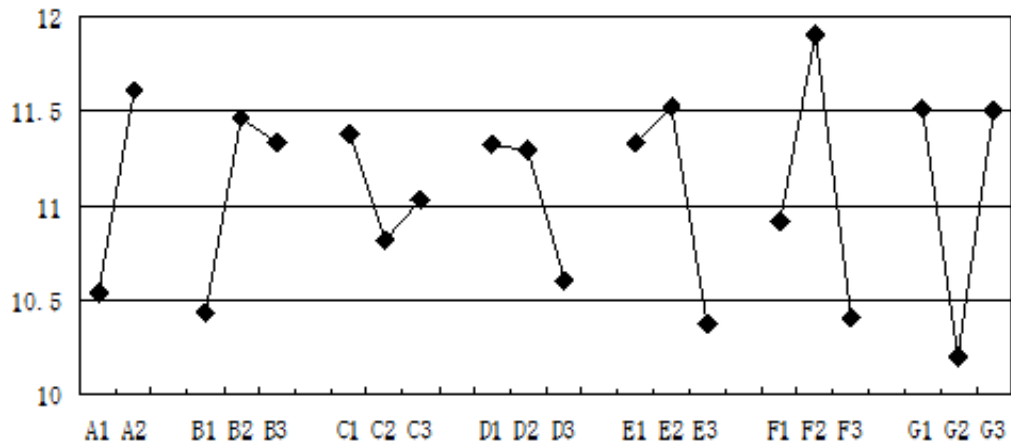


Fig.5-26 signal to noise ratio response graph

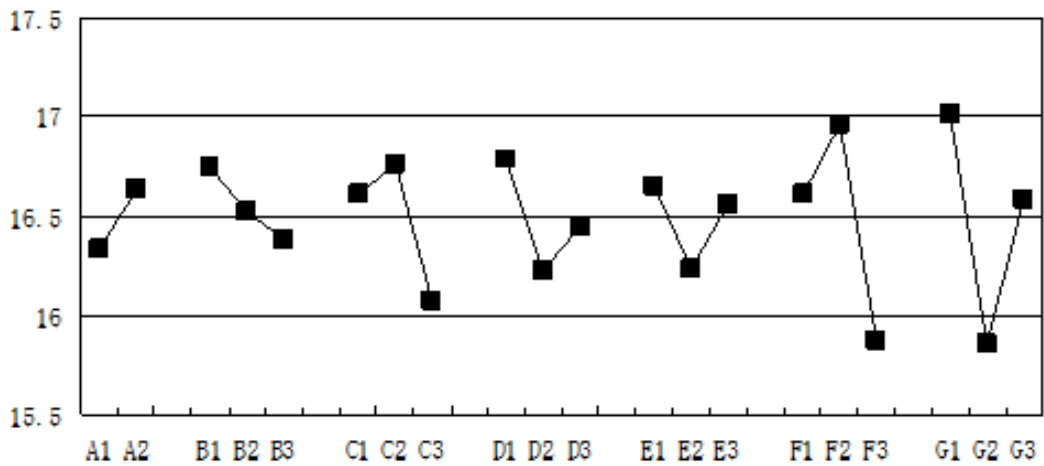


Fig.5-27 sensitivity response graph

選定した最適条件と比較条件で再現性の確認を行った。Table.5-4 に利得表を示す。SN 比、感度どちらも利得比が±30%以内となり、要因効果の再現性が確認できる。また、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。

また、低周波放電における制御因子の要因効果を把握し、水準による特性値の推定が可能となった。これにより仕様変更が生じた場合も短納期でフレキシブルな対応が可能である。

Table.5-4 gain ratio

	推定		実測		
	SN	S	SN	S	現行比
最適条件	13.5	19.0	13.6	20.5	3.07
比較条件	9.8	16.8	11.0	18.5	2.68
利得	3.66	2.23	2.65	2.02	-
利得比	-		0.72	0.90	-

## 5-7 結言

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。この開発により、スチーマーやデイモイスター等のフェイスケア製品に搭載する際、オゾンを拡散させる機構を製品に取り付ける必要がなく、商品の小型化、低コスト化を達成できる。

また、ラジカル発生効率を更に向上し、まったくオゾンが発生しないデバイスを実現することができれば、オゾン発生の規制が厳しいグローバルでの展開も可能である。

## 第6章 総括

液体に高電圧を印加すると液体が不安定になり、より小さな多数の液滴になることが知られている。キャピラリーに液体を通し、そのキャピラリーの出口を周囲よりも高電圧にすることにより、キャピラリーから出る複数の帯電した微小な液体が連続的な流れになる。2002年の田中氏とフェン氏がノーベル化学賞を受賞した静電スプレーイオン化法に代表されるように、それまで不可能だった生体高分子などの巨大分子の質量分析を可能とした。この電氣的な噴霧法は、一般的にエレクトロスプレーと呼ばれており、種々の用途に用いられている。本研究では、このエレクトロスプレーを中心とした噴霧法による帯電ナノ液滴の発生手法に着目した。静電噴霧法では液体が静電気による反発によって分裂・噴霧され、生成した液滴が気体中で蒸発・再凝縮などを繰り返してナノサイズの液滴を形成する。しかしながら、このような動的過程では、帯電数と粒径の変化が高速に、かつ同時に生じるため、ナノサイズの液滴の生成過程の把握と特性の制御を行うことは困難である。そこで、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目的とした。本論文において得られた結果に関して、以下に総括する。

第3章においては、分子量が単分散の標準試料が入手可能なPEGを溶質として、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。液滴の分裂・イオン生成過程に及ぼす溶液濃度の影響について検討することは、静電噴霧におけるイオン・ナノ粒子の生成効率を向上させるだけでなく、液滴の分裂機構の解析をおこなううえでも有効である。結果として、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すことができるモデルを提案することができた。本研究の実験範囲では、溶液濃度が1.0 wt%より高いときは、溶質がナノ粒子として析出することで、十分なイオン生成がおこなわれず、また、溶液濃度が1.0 wt%より低いときは、粗大液滴からもイオン放出が

生じるため、イオンの生成量が増大している可能性が示された。しかしながら、これらを証明するためには、溶質がナノ粒子として析出することおよび粗大液滴からもイオン放出が生じることを示すさらなる実験が必要である。

第4章においては、エレクトロスプレーおよび、**Collison atomizer** の噴霧によって、多価に帯電したナノ粒子を生成することができ、またエレクトロスプレーによって噴霧された粒子の方が多価に帯電していることが確認できた。エレクトロスプレーの噴霧によって、48 nm で 253~261 価、70 nm で 361~507 価、100 nm で 677~948 価、207 nm で 2201~2571 価の PSL 標準粒子を生成でき、各粒径において限界帯電量付近の電荷をもっていることが確認できた。エレクトロスプレーによる噴霧法を用いることで、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可能であると言える。また、エレクトロスプレーによって生成された PSL 標準粒子の帯電数はどの粒径においても **Rayleigh** 限界の理論と一致しており、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いることを実験的に検証することができた。

第5章においては、静電霧化において生成種に及ぼす対向電極及び放電極の形状の影響を確認した結果、ドーム型の対向電極を用いることによりオゾン量や硝酸量は変化せずにラジカル量を増加させることができることがわかった。また、このドーム型の対向電極を用いることにより噴霧量の増加とともに帯電量の増加も確認された。本静電霧化装置においてドーム型の対向電極を用いた場合マイナスイオンが全く検出されないことから、ラジカルや硝酸などの放電に起因する活性種が静電微粒子水に含まれて外部に放出されている可能性が示唆された。更に、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可能性が示唆された。最終的にパラメータ設計を実施し、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。ラジカル発生効率を更に向上し、まったくオゾンが発生しないデバイスを実現することができれば、オゾン発生規制が厳しいグローバルでの展開も可能であることが期待される。

## 引用文献

- Ahadi E. and L. Konermann; “Modeling the Behavior of Coarse-Grained Polymer Chains in Charged Water Droplets: Implications for the Mechanism of Electrospray Ionization” *J. Phys. Chem. B*, **116**, 104-112 (2012)
- Biddiscombe Martyn F., Omar S. Usmani, Peter J. Barnes, “A system for the production and delivery of monodisperse salbutamol aerosols to the lungs”, *International Journal of Pharmaceutics*, 254 243-253(2003)
- Biddiscombe Martyn F., P. J. Barnes, M.D., and Omars. Usmani, M.B.B.S., “Generating Monodisperse Pharmacological Aerosols Using the Spinning-top Aerosol Generator”, *Journal of aerosol medicine*, volume19, number 3, 245-253(2006)
- Biskos G. , K. Reavell, N. Collings, “Unipolar diffusion charging of aerosol particles in the transition regime”, *Aerosol Science*, 36, 247-265 (2005)
- Bose G. M., *Phil. Trans.*, 45, 187 (1748)
- Chen D.-R., D. Y. H. Pui and S. L. Kaufman; “Electrospraying of Conducting Liquids for Monodisperse Aerosol Generation in the 4nm to 1.8 $\mu$ m Diameter Range” *J. Aerosol Sci.*, **26(6)**, 963-977 (1995)
- Chronakis, Ioannis S. “Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process—A review”, *Journal of Materials Processing Technology*, 167, 283–293 (2005)
- Chung J. K. and S. Consta; “Release Mechanisms of Poly (ethylene glycol) Macroions from Aqueous Charged Nanodroplet” *J. Phys. Chem. B*, **116**, 5777-5785 (2012)

- Drozin V. G. "The electrical dispersion of liquid as aerosols", *Journal of Colloid Science*, Volume 10, Issue 2, 158-164 (1955)
- Fenn J. B.; "Electrospray Wing for Molecular Elephants (Nobel Lecture)" *Ang. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3871-3894 (2003)
- Frenot A., I. S. Chronakis, "Polymer nanofibers assembled by electrospinning", *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8, 64–75 (2003)
- Fuchs N. A. "On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere", *Geofis. Pure Appl.* 56, 185-193 (1963)
- Gallo C. F., W. L. Lama, "Some charge exchange phenomena explained by a classical model of the work function", *Journal of Electrostatics*, 2, 145-150 (1976)
- Gamero-Castaño M. and J. F. de la Mora; "Mechanisms of Electrospray Ionization of Singly and Multiply Charged Salt Clusters" *Anal. Chim. Acta*, **406**, 67-91 (2000)
- Gnan-Calvo A. M., J. Davila, A. Barrero, "Current and droplet size in the electro spraying of liquid scaling laws", *J. Aerosol Sci.*, vol. 18, No. 2, 249-275 (1997)
- He Ji-Huan ,Yu-Qin Wan, Jian-Yong Yu, "Effect of Concentration on Electrospun Polyacrylonitrile (PAN) Nanofibers", *Fibers and Polymers*, Vol.9, No.2, 140-142 (2008)
- Hirabayashi Atsumu, Juan Fernandez de la Mora, "Charged droplet formation in sonic spray", *International Journal of Mass Spectrometry*, 175, 277-282 (1998)
- Hiraoka K.; "Fundamentals of Mass spectrometry –Fundamentals of Electrospray–" *J. Mass Spectrom. Soc. Japan*, **58(4)**, 139-154 (2010)
- Hogan Jr. C. J., P. Biswas and D.-R. Chen; "Charged Droplet Dynamics in the Submicronmeter Size Range" *J. Phys. Chem. B*, **113**, 970-976 (2009a)



- Hogan Jr. C. J., J. A. Carroll, H. W. Rohrs, P. Biswas and M. L. Gross; “Combined Charged Residue-Field Emission Model of Macro molecular Electrospray Ionization” *Anal. Chem.*, **81**, 369-377 (2009b)
- Iwamoto M., et al.: エアロゾル科学・技術研究討論会 59-60, (2003)
- Katsuyama M., et al.: 日本化粧品学会学術大会・講演要旨 32, (2006)
- Kaufman Stanley L. “Electrospray diagnostics performed by using sucrose and proteins in the gas-phase electrophoretic mobility molecular analyzer (GEMMA)”, *Analytica Chimica Acta*, 406, 3-10 (2000)
- Kawamura K. : 卒業論文(2009)静電霧化によって発生した帯電ナノ液滴の特性評価と安定化
- Kebarle P. and L. Tang; “From Ions in Solution to Ions in the Gas Phase” *Anal. Chem.*, **65(22)**, 972A-986A (1993)
- Kim D. S. , D. S. Lee, C. G. Woo, M. Choi, “Control of nanoparticle charge via condensation magnification”, *Aerosol Science*, 37, 1876 – 1882 (2006)
- Kittaka S., N. Masui, Y. Murata, “A method for measuring the charging tendency of powder in pneumatic conveyance through metal pipes”, *Journal of Electrostatics*, 6, 181-190 (1979)
- Kousaka Y., and K. Okuyama, “Unipolar and bipolar diffusion charging of ultrafine aerosol particles”, *J. Aerosol Sci.*, vol. 16 No. 2 109-123 (1985)
- Kunkel W. B. “The static electrification of dust particles on dispersion into a cloud”, *J. Appl. Phys.* 21, 820 (1950)
- Larriba C. and J. F. de la Mora; “The Gas Phase Structure of Coulombically Stretched Polyethylene Glycol Ions” *J. Phys. Chem. B*, **116**, 593-598 (2012)

- Lenggoro Wuled I. et al.: J. Soc. Powder Technol., Japan, 37, 10, p.753-760, 2000 (in Japanese)
- Lenggoro I. W. and K. Okuyama; “Application of Electrosprays to Synthesis and Measurement of Nanoparticles” *Eurozoru Kenkyu*, **20(2)**, 116-122 (2005)
- Liu B. Y. H., A. Kapadia, “Combined field and diffusion charging of aerosol particles in the continuum regime”, J. Aerosol Sci., vol. 9, 227-242 (1977)
- Maekawa T. et al.: エアロゾル科学・技術研究討論会 5-6, (2006)
- Manil B., G. E. Ntamack, H. Lebius, B. A. Huber, D. Duft, T. Leisner, F. Chandezon, C. Guet, “Charge emission and decay dynamics of highly charged clusters and micro-droplets”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 205, 684-689 (2003)
- Masuda Y. et al.: エアロゾル科学・技術研究討論会 147-148, (2007)
- Nakaae H.: 卒業論文 (2008) 静電霧化によって発生した帯電ナノ液滴の特性評価
- Nohmi T. and J. B. Fenn; “Electrospray Mass Spectrometry of Poly (ethylene glycols) with Molecular Weights up to Five Million” *J. Am. Chem. Soc.*, **114(9)**, 3241-3246 (1992)
- Okuyama K. et al.: エアロゾル研究, 13, 83(1998)
- Pui D. Y. H., S. Fruin, P. H. McMurry, “Unipolar diffusion charging of ultrafine aerosols”, Aerosol Science and Technology, 8, 173-187 (1988)
- Rayleigh L.; “On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged with Electricity” *Philos. Mag.*, **14**, 184-186 (1882)
- Romay F. J. , D. Y. H. Pui, “Unipolar diffusion charging of aerosol particles at low pressure”, Aerosol science and Technology, 15, 60-68 (1991)

- Saucy D. A., S. Ude, I. W. Lenggoro, and J. F. de la Mora; “Mass Analysis of Water-Soluble Polymers by Mobility Measurement of Charge-Reduced Ions Generated by Electrospray” *Anal. Chem.*, **76** (4), 1045-1053 (2004)
- Sato Y., H. Sakurai and K. Ehara; “Construction of a Test and Calibration Station for the Aerosol Charge Neutralizer and an Example of Evaluation of an Americium Neutralizer” *Eaorozoru Kenkyu*, **22**(4), 302-309 (2007)
- Satoh K., N. Yoshizawa, H. Itoh, H. Tagashira, and M. Shimosuma: Decomposition Characteristics of Benzene in Flue Gas by Corona Discharge Plasma, 室工大紀要台 53 号(2003) 15-21
- Seto T., T. Maekawa, S. Osone, K. Kawamura, T. Yamauchi and Y. Otani; “Formation of Highly Charged Nanodroplets by Condensation-Electrospray Device” *Chem. Eng. Sci.*, **85**, 46-49 (2012)
- Suda H. et al.: 静電気学会講演論文集 237-238, (2003)
- Suh J., B. Han, D. S. Kim, M. Choi, “A method for enhanced charging of nanoparticles via condensation magnification”, *Aerosol Science*, 36, 1183–1193 (2005a)
- Suh J., B. Han, K. Okuyama, M. Choi, “Highly charging of nanoparticles through electrospray of nanoparticle suspension”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 135–140 (2005b)
- Szaro L., A. T. Szaynok, “Electrification of dust produced from silicon monocrystals”, *Journal of Electrostatics*, 6, 225-233 (1979)
- Tang K., R. D. Smith, “Theoretical prediction of charged droplet evaporation and fission in electrospray ionization”, *International Journal of Mass Spectrometry*, 185/186/187, 97-105 (1999)

- Taylor G., F. R. S., “Disintegration of water drops in an electric field”, Proceedings of the Royal Society of London, Series A, 280, 383-397 (1964)
- Vonnegut B. , R. L. Neubauer, “Production of monodisperse liquid particles by electrical atomization”, Journal of Colloid Science, Volume 7, Issue 6, 616-622 (1952)
- White H. J. “Particle charging in electrostatic precipitation”, Trans. Am. Inst. Elect. Engrs., 70, 1186 (1951)
- Wilhm O., L. Madler, S. E. Pratsinis, “Electrospray evaporation and deposition” Aerosol Science, 34 815-836 (2003)
- Yamana M., et al.: エアロゾル科学・技術研究討論会 145-146, (2006)
- Yamashita M., J. B. Fenn, “Electrospray Ion Source. Another Variation on the Free-Jet Theme”, J. Phys. Chem. 88, 4451-4459 (1984)
- Yamauchi T., M.Yamana,Y,Mitsutake,T.Maekawa,H.Suda and Kikuo Okuyama : Analysis of discharge mechanism onelectrostaticatomization.Earozol kenkyu,23,(4),263-268(2008)
- Yamauchi Toshiyuki, Maekawa Tetsuya, Seto Takafumi, Kwon Soon-Bark, Okuyama Kikuo, “Analysis of the Number of Charge in the Fine Water Droplets Produced by Electrostatic Atomization”, Journal of aerosol research 23(2), 108-113, 2008-06-20
- Ude S., J. F. de la Mora and B. A. Thomson; “Charge-Induced Unfolding of Multiply Charged Polyethylene Glycol Ions” *J. Am. Chem. Soc.*, **126(38)**, 12184-12190 (2004)
- Zeleny J. “The electrical discharge from liquid point, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces”, The Physical Review, Second Series, vol. 3, No. 2 (1914)

荒川正文, “粉体工学の基礎 2.4 帯電現象”, 日刊工業新聞 (1992)

須田洋, 中田隆行, 小豆沢茂和, 田中友規, 山口友宏, 山内俊幸, “静電噴霧化技術応用空気清浄機の付着除去とアレルギー不活化効果”, 松下電工技報 53(3), 16-19(2005-08)

平林集, “分子のイオン化法”

増田閃一, “静電気ハンドブック”, 静電気学会編, オーム社 (1981)

増田弘昭, “粒子の摩擦帯電現象と粒子集合体の帯電量測定”, 特集「測定技術Ⅱ」, 電氣的測定, vol. 2, No. 2 (1987)

増田, 足立, 東谷, 粉体工学会誌, vol. 22 No. 4 231-244 (1985)

松岡由幸: 製品開発のための統計解析学 共立出版(2006)

山名正人, 光武義雄, 前川哲也, 須田洋, 山内俊幸, “放電による帯電微粒子水の発生メカニズム”, 松下電工技報 vol. 55 No. 4

渡邊純一, 豊田憲治, 光武義雄, 山名正人, 山口重行, 浅野幸康, “静電霧化による帯電微粒子水の拡散度解析法”, 松下電工技報 vol.53 No.4

## 謝辞

本研究を行うにあたり、終始温かく丁寧なご指導、ご教授を賜りました金沢大学理工学域自然システム学類の瀬戸章文教授に心より感謝の意を表します。

また、適切なお指導と貴重なご助言を賜りました金沢大学理工学域自然システム学類の大谷吉生教授に厚くお礼を申し上げます。

また、論文の執筆や実験を行うにあたり、貴重なご助力をいただきました東秀憲助教に心より感謝いたします。

さらに、大学院前期課程を修了してから現在に至るまで、長年に渡り静電霧化に関する貴重なご指摘やアドバイスをいただきました広島大学工学部の奥山喜久夫特任教授に深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、数多くの実験を行っていただきました川村和生氏、中合弘樹氏、大曾根早帆氏には厚くお礼申し上げます。

さらに金沢大学大学院生の徳美拓也さんをはじめ、金沢大学微粒子プロセス研究室の皆様方には、研究のご協力とご支援をいただき、心より感謝いたします。

金沢大学大学院博士後期課程への入学許可と研究支援をしていただきました、パナソニック株式会社 アプライアンス社 技術本部 ホームアプライアンス開発センター 田坂勲所長、本橋良 GM、中山敏 TL、須田洋主幹技師と開発第三グループの関係者の皆様には、心より感謝の意を表します。

最後に、研究生生活を送るにあたり、私を励まし、心から支え、惜しみない援助をしてくださった両親、そして常に温かく見守って、支えとなってくれた妻に心より感謝します。