

平成 30 年 5 月 27 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04171

研究課題名(和文)機能キャリアとしての多価帯電ミストの蒸発・分裂ダイナミクス

研究課題名(英文)Evaporation and fission dynamics of highly charged mist as functional carrier

研究代表者

瀬戸 章文 (Seto, Takafumi)

金沢大学・自然システム学系・教授

研究者番号：40344155

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：機能キャリアとしての多価帯電ミストを起源としたイオンとナノ粒子の生成過程(=蒸発・分裂過程)を明らかにするツールとモデルの開発を行った。高速に変化する多価帯電ミストの粒径分布と帯電量をその場計測できる計測装置を開発し、帯電液滴の蒸発過程の解析に適用した。その結果、ミストの蒸発・分裂による粒径分布変化を装置内でダイレクトに計測することが可能となり、また、分子動力学シミュレーションを用いてイオン放出、ナノ粒子析出過程を分子レベルで解析し、従来の帯電液滴の分裂理論(限界帯電量モデル)の適用限界を明らかにした。このことによりナノ液滴の実験、分子動力学シミュレーション、理論との直接比較を可能とした。

研究成果の概要(英文)：Formation mechanism of ions and nanoparticles originated from highly charged mist is analyzed by newly developed experimental tool and the molecular simulation model. Advanced instrument, in-situ mobility analyzer, was developed to measure the rapid change of size and charge distribution during evaporation and breakup of the electrosprayed nanodroplets. As a result, change in the size distribution can be analyzed as a function of size, number of charges and molecular confirmation. The experimentally obtained results were compared with the molecular dynamics simulation. The limit of the classical breakup theory was clarified by the direct comparison between experiments, theory, and molecular simulation for the first time.

研究分野：化学工学

キーワード：薄膜・微粒子形成操作 静電噴霧 イオン 液滴 分子シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

「ミスト」は自然界における霧や水しぶきなど、身近な存在であると同時に、工学的にも重要な物質系である。ミストの応用範囲は多岐にわたり、加湿、ガス吸収や噴霧乾燥、燃焼反応など化学・機械工業においても多くのプロセスで利用されている。ミスト生成における近年の最も大きな発明は、静電スプレーによるマクロ分子の非破壊イオン化法である (Fenn, 2012 年ノーベル化学賞)。静電スプレーでは、多価に帯電した液滴 (以下、多価帯電ミスト) が蒸発と分裂 (クーロン爆発) 過程を繰り返しながら、最終的に分子イオンとナノ粒子を生成する。この過程で得られる多価に帯電した分子イオンは、生体マクロ分子の質量分析法に革新的な進歩をもたらした。これは 2014 年までに 40,000 報を超える論文 (SCI) が electrospray のキーワードを用いて発表されていることから明らかである。

一方で、静電スプレーの「副生成物」として生成するナノ粒子に着目した論文は、材料合成法としての応用がいくつか報告されているものの、静電スプレーのナノ粒子精製法としての適用は限定的であるといえる。また、静電スプレーで生成直後の多価帯電ミスト自体も、機能の搬送が実現できる魅力的な物質系であり、すでに空気浄化やドラッグデリバリーなどへ応用されつつある。そこで、本研究では、静電スプレーで生成する多価帯電ミストを「機能物質を内包するキャリア」として、搬送・機能発現する次世代空気浄化法に着目した。

2. 研究の目的

静電スプレーで噴霧された多価帯電ミストは、蒸発、レイリー分裂、イオン放出等の過程を経て、分子イオンとナノ粒子を生成する。このために多価帯電ミストの蒸発・分裂ダイナミクスの解明は、ターゲットへのミストの効率的な搬送と、搬送先での機能発現のタイミング制御のために最も大きな課題である。そこで、多価帯電ミストのダイナミクスを解析するための計測ツールとして、これらの in situ 測定を可能とする新規モビリティアナライザの開発を行う。また、分子動力学を援用した液滴分裂モデルを構築し、静電スプレーの高度空気質制御法としての応用を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、機能キャリアとしての多価帯電ミストを起源としたイオンとナノ粒子の生成過程 (= 蒸発・分裂過程) を明らかにするツールとモデルの開発を行った。具体的には、以下の 2 つを研究ターゲットとし、民間企業を含む共同研究チームを形成して課題に取り組んだ。

- 課題 1: 多価帯電ミストのダイナミクス (蒸発・分裂・帯電量変化) の計測ツール開発
- 課題 2: 多価帯電ミストからのイオン放出と、ナノ粒子生成過程のモデル化

課題 1 では、高速に変化する多価帯電ミストの粒径分布と帯電量を、オンラインではなく、その場 (in situ) 計測できる計測装置を開発し、帯電液滴の蒸発過程の解析に適用した。これまでの先行研究では、最終生成物のイオンとナノ粒子を計測することで、多価帯電ミストの分裂過程を「推定」していたが、本提案ではミストの蒸発・分裂による粒径分布変化を装置内でダイレクトに計測することが可能となった。

課題 2 では、従来の帯電液滴の分裂理論 (限界帯電量モデル) の適用限界を明らかにし、分子動力学シミュレーションを用いてイオン放出、ナノ粒子析出過程を分子レベルで解析し、モデル化した。このことにより課題 1 で求めた実験結果を分子動力学シミュレーション、理論と比較することがはじめて可能となった。

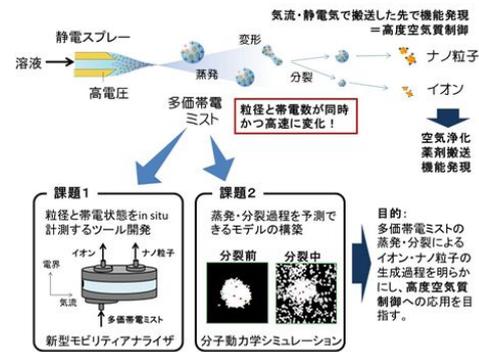


Fig.1 Target of this study

4. 研究成果

1) 多価帯電ミストの蒸発分裂ダイナミクス
イオン生成過程の中でも特にナノ液滴の蒸発やイオン放出過程といった早い特性時間を有する現象のダイナミクスを理解するためには、実験的検討は極めて困難である。そこで、コンピューターを用いたシミュレーションによる解析が有効である。分子動力学シミュレーションでは、Lennard-Jones ポテンシャルなどの任意の相互作用ポテンシャル条件下で、系内の各原子について下式に示す Newton の運動方程式を時間刻み毎に解くことで、それぞれの原子の動力的挙動を計算する。

$$-\nabla_i \sum_j \varphi(r_{ij}) = F_i = M_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (1)$$

ここで、 r_{ij} は原子 i と j の距離を φ は i 番目および j 番目の原子間相互作用ポテンシャルを、 M_i は原子 i の質量をそれぞれ示している。

本研究では、汎用の MD 計算ソフトである Materials Explorer 5.0 (Fujitsu 社製) を用い、原子間ポテンシャルエネルギーとして、Eq.(2) で与えられる Lennard-Jones ポテンシャル関数に電荷間相互作用を加えた式を用い

た。このポテンシャルの下で、それぞれの原子について Eq.(1)の運動方程式を解くことで系の動的挙動に関する計算を行った。

$$\phi(r_{ij}) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2)$$

本研究では水にイオン結合性の溶質成分として、NaClを加えた帯電ナノ液滴をモデルとして用いて計算を行った。水は剛体分子と仮定し、SPC/Eモデルを適用し、正の電荷としてNaイオンを添加した。時間刻みを1 fsとし、各原子についてEq.(1)を解くことで液滴のMDシミュレーションを行った。周期境界条件の施された立方体セルにおいて1,000個の水分子で構成された約3.3 nmの液滴に、イオン結合性の溶質成分として、まず、Naイオンを65個、Clイオンを60個加えた系についてシミュレーションを行った。また、温度460 Kで、100 psの計算を繰り返し行うことで、各時間における液滴径を算出し、合計でおよそ2.5 ns秒間の帯電ナノ液滴の蒸発速度を求めた。さらに、MDシミュレーションから得られた蒸発速度をもとに、液滴表面からのイオン放出過程の解析を行った。Figure 2に、5価、3.3nmの液滴に対するMDシミュレーション結果のスナップショットを示す。Fig.2に示すように、およそ400 psにおいて、蒸発による液滴径の減少がみられた。その後、最終的にNaClが析出し、蒸発はおよそ2400 psで停止している。また、MDシミュレーションにおいて、約800 psにおいて、Naイオンの放出が確認された。また、8価、4.25 nmの液滴に対しても同様の検討を行ったところ、およそ1000 ps ~ 1900 psの間に4度のイオン放出を確認した。

$T = 460 \text{ K}, D_0 = 3.3 \text{ nm } 5\text{Na}^+$

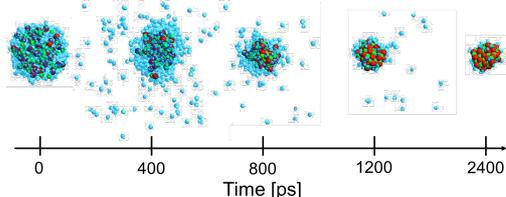


Figure 2 Snapshot images of simulated results of molecular dynamics simulation.

2) 液滴の蒸発過程の解析

これらのスナップショットより、液滴の重心からの各原子の距離の分布、すなわち、動径分布を求めた。この動径分布の積分値が50%となる位置を液滴のサイズとして定義し、各時間における液滴径を算出した。この方法で求めた液滴直径の時間変化を蒸発理論と比較した。蒸発理論では、自由分子領域における液滴半径 dR_d の時間変化 dR_d/dt は、分子拡散係数 D_{AB} 、曲面における飽和蒸気圧 P_{AS} およびクヌーゼン数 Kn の関数として Eq.(3) で与えられる。

$$\frac{dR_d}{dt} = \frac{D_{AB} M_w}{\rho_d R_G T R_d} (P_{A\infty} - P_{AS}) \frac{1 + Kn}{1 + 1.71Kn + 1.333Kn^2} \quad (3)$$

Eq. (3)を積分することによって、液滴半径の時間変化を求め、さきほどのMDの結果と比較を行った。ここで、曲面における飽和蒸気圧 P_{AS} は下式によって求められる。

$$P_{AS} = P_s \exp \left[\frac{M_w}{\rho_d R_G T} \left\{ \frac{2\gamma}{R_d} - \frac{(qe)^2 (1 - 1/\epsilon_r)}{32\pi^2 \epsilon_0 R_d^4} \right\} \right] \quad (4)$$

Eqs.(3), (4)に示すように、蒸発速度は液滴径だけでなく帯電状態にも依存して変化しているため、理論計算では、イオン放出による帯電数の変化も考慮した。計算結果を、Figure 3中に実線および破線で示す。Fig.3中の縦軸は液滴径、横軸は時間であり、プロットは前述したMDシミュレーションより求めた各時間における液滴のサイズを示している。MDシミュレーションの結果と理論式による推定線は、異なる2つのサイズと帯電数を持つ液滴の蒸発において良好に一致していることが分かる。このことから、Eq.(3)はシングルナノ液滴の蒸発速度のサイズ依存性および帯電数依存性を良好に表すことができ、シングルナノ領域においても有効であることが分かった。また、MDシミュレーションの結果においては1000-2000 psあたりでNaClが析出することによって、液滴径はそれ以上変化しなくなっている。

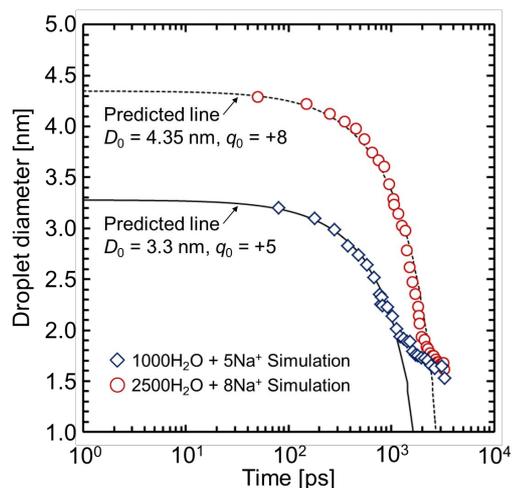


Figure 3 Comparison of theoretical prediction with simulated droplet diameter.

3) イオン放出過程の解析

Iribarne と Thomson は、イオン放出が1次反応であると仮定し、イオン放出速度は、イオン放出過程における単位時間あたりに液滴表面から放出されるイオン個数 q を表す式として、遷移状態の反応速度論(Transition

state theory)を用いて Eq. (5)のように記述できることを報告している。

$$-\frac{d}{dt} \ln z = K = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (5)$$

ここで、 q は、液滴に含まれるイオンの個数、 t は時間、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 h はプランク定数、そして Δ はエネルギー障壁をそれぞれ表している。このモデルでは、Figure 4 に示すようにエネルギー障壁 Δ を超えたときにイオンが放出されるとしている。

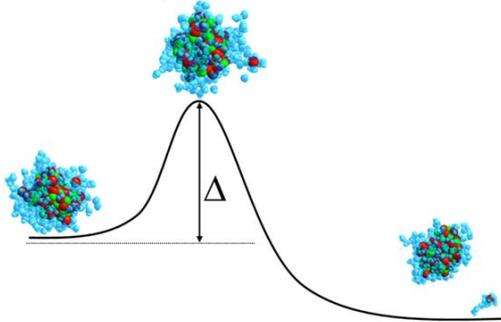


Figure 4 Reaction coordinate diagram for the ion evaporation.

エネルギー障壁の左側では、液中の溶媒和イオンが液滴表面近傍で自由運動しており、可逆的な過程である。一方、エネルギー障壁よりも右側はイオンが液滴から脱離する不可逆的な過程である。このエネルギー障壁 Δ に関しては、Eq.(6)で示す、Labowsky らが提案した実験および理論に基づいた推定法を用いた。

$$\Delta = \Delta G_S - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\gamma R_d} (F(q) + \alpha) \quad (6)$$

Eq.(6)中の ΔG_S は溶媒和エネルギー、 $F(q)$ は相互作用を考慮した時の液滴の正味の電荷を与える補正項、 α は液滴の曲率に関する表面エネルギーの補正パラメータであり、本研究では α の値を 0.645 とした。ここで、式中の液滴の半径を表す R_d は、先ほど述べた蒸発速度式から時間の関数として求めた。以上の Eqs.(3)-(5)より、液滴の電荷数 q の時間 t に対する変化を求めた。その結果を Figure 5 に示す。グラフの縦軸は液滴の帯電数、横軸は時間をそれぞれ示している。また、実線および破線は理論計算の結果を表している。例えば、8 価、4.35nm の液滴においては、理論計算では、初め 8 価の電荷をもつ液滴が、蒸発して R_d が減少すると、 Δ が小さくなる。その結果、およそ 700 ps あたりでイオンを放出して 7 価となっていることがわかる。さらに 900 ps で 6 価、1,100 ps で 5 価と電荷数が小

さくなっている。一方、Fig.5 中に示したプロットは MD シミュレーションの結果である。MD シミュレーションでは、帯電ナノ液滴の帯電数の変化のタイミングをほぼ理論通り表すことができている。しかし、MD シミュレーションにおいては、2 ns 程度でナノ粒子の析出が生じて、イオン放出が停止するためにこれ以上のイオン放出はみられなかった。すなわち、このようなナノ粒子の生成は、イオン生成の収率低下につながると言える。一方で、このような過程で生成したナノ粒子はイオン放出過程の帯電ナノ液滴の状態を保持していると考えられる。

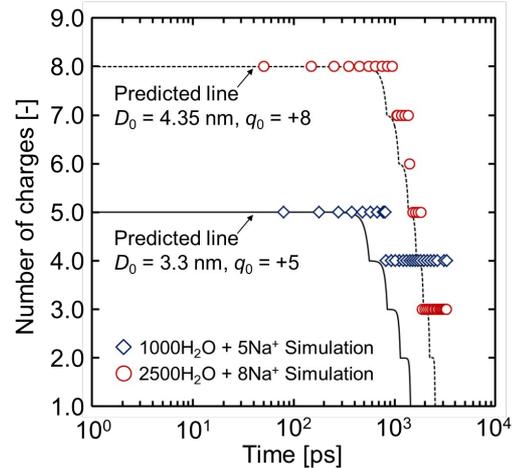


Figure 5 Comparison of theoretical prediction with simulated droplet charges.

4) 最終生成物の計測実験

最後に、MD シミュレーションと同様の系によって生成するナノ粒子のサイズ分布と電荷数を実験的に評価した。Figure 6 は実験装置の概略図である。まず、0.005 ~ 0.05 wt% に調整した NaCl の水溶液をシリンジポンプで定量供給し、静電スプレーにより噴霧した。生成した帯電ナノ液滴は、先ほど説明した通り、ナノ秒以下の時間で蒸発し、最終生成物として NaCl のナノ粒子を生成する。このナノ粒子を静電分級器 DMA により分級した。ここで、DMA では電気移動度の差を利用して分級を行うために、多価に帯電したサイズが大きな粒子は、それよりも電荷数が少なく、サイズが小さい粒子と同じ電気移動度になる。そのため、1 台目の DMA で多価帯電粒子を分級した後に放射性同位元素 ^{241}Am を用いた荷電中和器を通過させ、電気的に中和した。その後、もう 1 台の DMA と CPC によって、粒度分布を測定することで、初期状態の粒子の粒径と帯電量の関係を実験的に求めた。

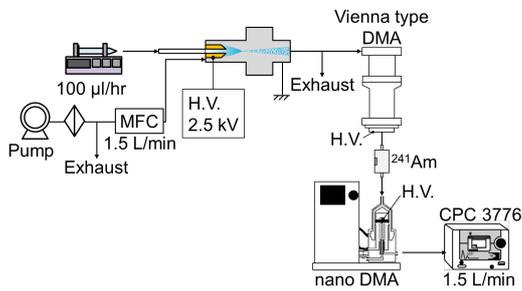


Figure 6 Experimental setup for measurement of charge number and diameter of NaCl nanoparticle.

溶液濃度が 0.005 wt% の時の実験結果を Figure 7 に示す。グラフの縦軸は、電荷数、横軸は粒径であり、濃度は色分けで示している。たとえば、4 nm でおおよそ 5 価からと 7 価と MD シミュレーションと同じ程度のサイズ、電荷数を有するナノ粒子が計測されている。また粒径が大きいほど、計測される電荷数も大きいことがわかる。

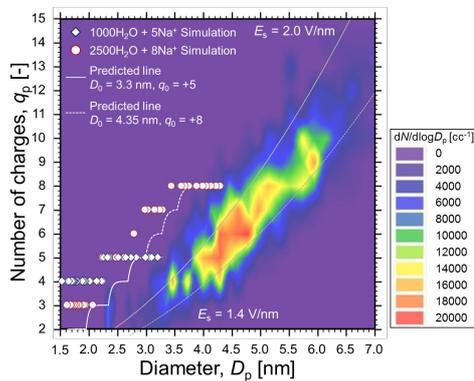


Figure 7 Comparison of experimental result with MD simulation and theoretical calculation.

図中の灰色の実線および点線は Eq. (7) で与えられるイオン放出限界に関する古典的理論に基づく推定線であり、 $E_s=1.4$ および 2.0 V/nm の 2 つの表面電界強度を用いて計算した結果である。

$$n = \frac{\pi \epsilon_0 D_p^2 E_s}{e}$$

これより、イオン放出過程における表面電界強度は、おおよそ $1.5 \sim 2.0$ V/nm であり、これは Hogan らによる報告ともほぼ一致している。図中の白抜きプロットは、先ほど述べた理論計算および MD シミュレーションの結果から求めた、イオン放出過程における帯電液滴の電荷数の粒径依存性の結果である。MD シミュレーションおよび理論計算によって求めた電荷数と粒径の関係は、実験値と比較して 1 nm 程度小粒径側でイオン放出が生じているが、粒径依存性の傾向やステップ的な帯電数変化を良く表している。MD シミュレーションおよび理論計算と実験結果に 1 nm 程度の差が見られる原因としては、1) 実験によって計測した粒子径にガス分子が与える影響、2) 実験

において溶液中に混入した金属イオンなどの不純物の影響、3) 特に溶液濃度などにおけるシミュレーションと実験結果の条件の違い 4) 今回行ったシミュレーションよりも大粒径側によりイオンの放出を起こしやすい領域が存在する可能性があることなどが挙げられる。これらの原因を特定するためには今後、さらなる検討が必要である。

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)

[雑誌論文](計 3 件)

1) T. Tamadate, T. Fujimoto, H. Choi, H. Higashi, Y. Otani, T. Seto, How does packing density of a metal screen affect the mechanism for catching highly charged nanoparticles?, *Journal of Aerosol Science*, 119, 22-30 (2018)

2) Y. Omori, H. Choi, Y. Mukai, T. Fujimoto, T. Tamadate, T. Seto, Y. Otani, M. Kumita, Experimental evidence of a strong image force between highly charged electrosprayed molecular ions and a metal screen, *Aerosol and Air Quality Research*, 16, 3055-3062 (2017)

3) H. Higashi, T. Tokumi, C. J. Hogan Jr., H. Suda, T. Seto, Y. Otani, Simultaneous ion and neutral evaporation in aqueous nanodrops; experiment, theory, and molecular dynamics simulations, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (24), 15746-15755 (2015)

[学会発表](計 10 件)

1) 玉館知也、折井孝彰、東秀憲、汲田幹夫、瀬戸章文、大谷吉生、分子シミュレーションによる分子イオンの電気移動度、化学工学会金沢大学、金沢(2017.12)

2) 玉館知也、東秀憲、汲田幹夫、瀬戸章文、大谷吉生、分子動力学シミュレーションによる分子イオンの電気移動度の計算、第 31 回分子シミュレーション討論会、金沢(2017.11)

3) T. Tamadate, H. Higashi, M. Kumita, T. Seto, Y. Otani, Molecular dynamics simulation of electrical mobility of molecular cluster ions, 34th International symposium "International collaboration research base for reaction of atmosphere marine-ecosystem caused by aerosol, Noto (2017.10)

4) 玉館知也、向井康晃、東秀憲、汲田幹夫、瀬戸章文、大谷吉生、多価に帯電したマクロ分子イオンのダイナミクス、第 34 回エアロゾル科学・技術研究討論会、東京(2017.8)

5) T. Tamadate, H. Choi, T. Fujimoto, T. Seto, Y. Otani, M. Kumita, Y. Otani, H.

Higashi, Effect of an image force on the collection of highly charged molecular ions by metal screen, Asian aerosol conference 2017, Jeju (2017.7)

6) H. Higashi, N. Nakamura, T. Tamadate, Y. Mukai, M. Kumita, T. Seto, Y. Otani and T. Orii, Evaporation of Multiply charged nanodroplets generated by electrospray, The 11th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC2016), Yokohama (2016.10)

7) 東秀憲、中村夏実、玉館知也、向井康晃、汲田幹夫、瀬戸章文、大谷吉生、折井孝彰、化学工学会第 81 年会、大阪(2016.3)

8) H. Higashi, T. Tokumi, Y. Mukai, C. J. Hogan Jr., H. Suda, M. Kumita, T. Seto, Y. Otani, Molecular dynamics of evaporation and ion emission process of aqueous nanodroplet, American Association for Aerosol Research (AAAR) 34th Annual conference, Minneapolis, USA (2015.10)

9) 前川哲也、徳美拓也、東秀憲、瀬戸章文、大谷吉生、静電噴霧による液滴分裂とイオン放出過程に及ぼす溶液濃度の影響、化学工学会第 47 回秋季大会、北海道(2015.9)

10) 東秀憲、徳美拓也、前川哲也、汲田幹夫、瀬戸章文、大谷吉生、帯電ナノ液滴の蒸発分裂過程に関する分子動力学計算、2015 年度粉体工学回春危険球発表会、東京(2015.5)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

瀬戸 章文 (SETO, Takafumi)

金沢大学・自然システム学系・教授

研究者番号：4 0 3 4 4 1 5 5

(2)研究分担者

大谷 吉生 (OTANI, Yoshio)

金沢大学・自然システム学系・教授

研究者番号：1 0 1 5 2 1 7 5

東 秀憲 (HIGASHI, Hidenori)

金沢大学・自然システム学系・准教授

研究者番号：4 0 2 9 4 8 8 9

折井 孝彰 (ORII, Takaaki)

国立研究開発法人理化学研究所・イノベーション推進センター・上級研究員

研究者番号：6 0 3 2 1 7 4 1

(3)連携研究者

(4)研究協力者

Christopher J. Hogan Jr. (Christopher J. Hogan Jr.)

ミネソタ大学・機械工学科・准教授

須田 洋 (SUDA, Hiroshi)

松下家電研究開発(杭州)有限公司