

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550131

研究課題名(和文) 超音波霧化によって発生したナノ液滴の粒径制御

研究課題名(英文) Control the size of nano-droplets in mist generated by ultrasonic atomization

研究代表者

矢野 陽子(藤原陽子) (Yohko F. Yano)

立命館大学・総合理工学研究機構・チェアプロフェッサー

研究者番号：70255264

研究成果の概要(和文): エタノール水溶液に超音波を照射してミスト化すると、ミストの中にエタノールが濃縮する。この超音波霧化分離は、発生するミストの粒径がナノサイズである場合に効率良く起こる。本研究では、最も分離効率の良い霧化条件を見つけるために、X線小角散乱法によって霧化条件と発生するミストの粒径を相関づけたところ、ナノ液滴の発生を促進させるには3つの要因(1)溶液構造、(2)気液平衡、(3)供給エネルギー、があることがわかった。

研究成果の概要(英文): The liquid droplets produced from ethanol-water mixtures by ultrasonic atomization are enriched with ethanol which are as small as 1 nm. In this project, we revealed that the generation of the nano-sized droplet enhances by the three factors: microstructure of the liquid, the liquid/gas equilibrium and the energy input.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：超音波霧化・X線小角散乱・溶液構造

1. 研究開始当初の背景

超音波を液体表面に照射すると、音圧により液面が噴水状に盛り上がり、噴水の側面から霧状の液滴が発生する。この現象は「超音波霧化」と呼ばれ、マイクロメータオーダーの液滴を効率的に生成する手法として加湿器などに利用されてきた。ところが最近、研究協力者である超音波醸造所の松浦らは、エタノール水溶液を超音波霧化させると霧の

中にエタノールが濃縮されていることを見出した。この時、霧化所要エネルギーは蒸発熱のたった数分の1であることから、この「超音波霧化分離技術」は従来の蒸留法に代わる可能性を持つ、非加熱・省エネルギーなエタノールの分離精製技術として実用化されようとしている。ところが、何故、霧の中にエタノールが濃縮されるのか？という疑問はベールに包まれたままであった。

そこで我々は 2005 年から SPring-8 の高輝度 X 線を用いた X 線小角散乱測定を行い、ミストの粒径および分子レベルでの構造研究を行ってきた。その結果、エタノールからは平均粒径が 1 nm の液滴が発生していることがわかり、これまでマイクロメータオーダーだとされていた超音波霧の常識を覆すこととなった。さらにエタノール水溶液からは、サイズとエタノール濃度の異なる 2 種類の液滴 (水リッチなマイクロメータオーダー液滴とエタノールリッチな 1nm 液滴) が発生していることが、エタノールの分離の原因であることもわかった。

2. 研究の目的

粒径分布の濃度依存性から、超音波霧の粒径は母液であるエタノール水溶液の分子レベルでの会合状態に大きく依存していると考えられる。一方、松浦らは、希ガス雰囲気下で超音波霧化を試みたところ、空気中では白煙のようだった霧が、He 雰囲気下では目に見えなくなったことから、共存する気相によっては超音波霧の 2 次蒸発が起こり、粒径が小さくなることを提唱している。このことは、液体の物性だけでなく、外的要因によって粒径を制御できることを示唆している。よって、本研究では、母液のエタノール濃度、温度、超音波の周波数と投入パワー、キャリアガスの種類と流速を変えながら超音波霧の粒径分布を X 線小角散乱によって測定することで「粒径を決めるファクター」を明らかにし、粒径の制御につなげることを目的とする。霧状のナノ液滴の大きさが制御できれば、超音波霧化分離の高効率化のみならず、様々な応用技術への展開が期待される。

3. 研究の方法

図 1 は、水およびエタノールの超音波霧化

の様子である。水は霧が白く見えるのに対し、エタノールは見えないことから、エタノールから発生した霧の粒径は小さいことがわかる。よってナノメータからマイクロメータの幅広い粒径分布を測定する必要がある。ここでは、X 線小角散乱 と X 線広角散乱を併用した。

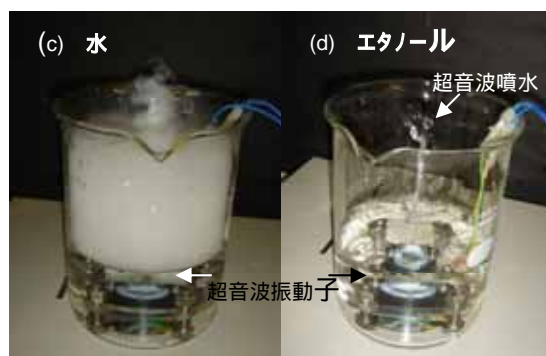


図 1 超音波霧化の様子

X 線小角散乱 / X 線広角散乱

X 線小角散乱および広角散乱は図 2 のように散乱角 2θ の大きさが異なる。得られる構造情報は散乱ベクトル $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (λ は X 線の波長) の逆数に相当するため、小角散乱では 1-100 nm の分子集合体の構造、広角散乱では 0.1-1 nm の原子間距離の情報が得られる。よって、本研究では小角散乱からミストのサイズ分布、広角散乱からは分子がどのように配位してミストを形成しているのか (液体とは異なる安定構造があるのか) を観測する。超音波で発生したミストの霧化量は 0.1 mg/cm^3 程度しかない。X 線の散乱強度は、散

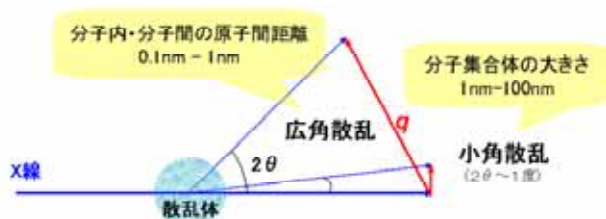


図 2 X 線小角散乱および広角散乱

乱体の密度に依存するため、このような低密度の物質からの有意な散乱を得るためには SPring-8 のような高輝度 X 線を用いることが必須である。実験室の X 線強度では、約 1000 倍の時間がかかると予測され、現実問題として測定不可能である。

4. 研究成果

(1) エタノール水溶液の場合

図3に純粋な水とエタノールについて得られた X 線小角散乱プロファイルを示す。これより図4のような粒径分布を得た。エタノールは 1, 10, 50 nm の 3 種の平均粒径の周囲に分布し、その個数は 1 nm のもの（以下ナノ液滴と呼ぶ）が大多数を占めているが、水は 100 nm 以下の粒径はほとんどないことがわかった。

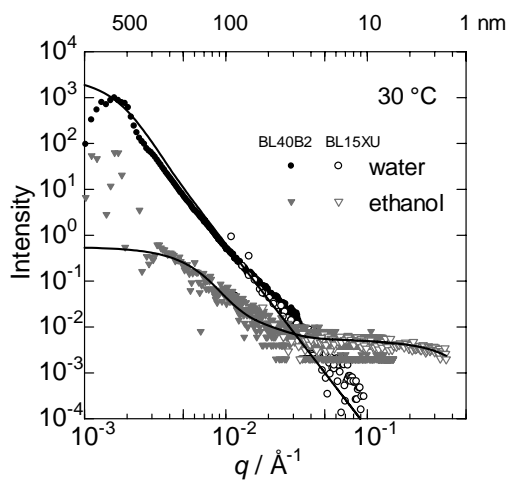


図 3 X 線小角散乱強度

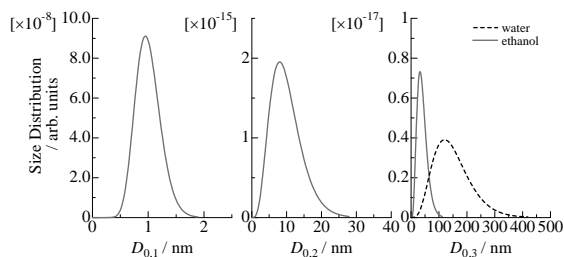


図 4 得られた粒径分布

Table 1 にエタノール水溶液について霧化条

件と発生粒径の関係をまとめた。それによれば、

母液のエタノール濃度を上げると、マイクロ液滴数は減少、ナノ液滴数は増加

母液の温度を上げると、マイクロ液滴数は増加、ナノ液滴数は減少

キャリアガス流量を上げると、マイクロ液滴、ナノ液滴数ともに増加

超音波振動子の入力電圧を上げると、マイクロ液滴、ナノ液滴数ともに増加となった。ナノ液滴の発生を促進させる要因として、母液のエタノール濃度、キャリアガス流量、超音波振動子の入力パワーが挙げられる。については、溶液内（表面）にエタノール濃度の偏りがあるためだと考えられている。については、キャリアガスを流すことによって、気相のエタノール濃度が下がり、ミストの発生が促進されると考えている。については、微粒化に費やされるエネルギーが増加したため、粒径が小さくなると考えている。

Table 1

The relationship between droplet size and experimental condition.

↑, increase; ↓, decrease

Experimental condition	Micro-droplet	Nano-droplet	Factor
Ethanol concentration ↑	↓	↑	Microscopic phase separation
Temperature ↑	↑	↓	Liquid-vapor equilibrium
Air Flow ↑	↑	↑	Liquid-vapor equilibrium
Power input of ultrasonic oscillator ↑	↑	↑	Energy consumption for atomization

(2) アルコール水溶液の場合

アルコールは炭素数が長くなると理想溶液からのずれが大きくなる。図5はモル分率 0.02 の各アルコール水溶液の小角散乱強度と

非理想性を比較したものである。非理想性が大きくなるにつれ、マイクロドロプレット、ナノドロプレット両者の小角散乱強度が増加していることから、溶液のマイクロ構造が霧の発生に関与していると言える。

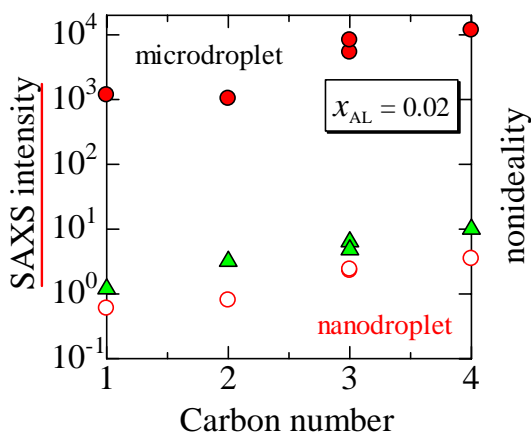


図 5 小角散乱強度および非理想性の炭素数依存性

(3) 静電霧化法との比較

ナノ液滴の発生が、超音波霧化法特有かどうかを確認するために、「静電霧化法」と比較した。図6のように、注射針と対向電極の間に数キロボルトの電圧をかけ、針の先端から噴出する液滴の粒径を測定したところ、水はマイクロメータ、エタノールはナノメータオーダーに中心粒径を持ち、超音波霧化法と同様の粒径分布を示すことがわかった。これにより、粒径は供給エネルギーの大きさに依存し、種類には依存しないことがわかった。

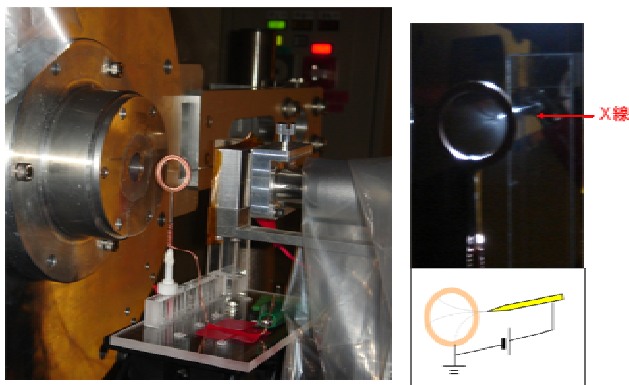


図 6 単一静電噴霧針の実験セットアップ

(4) まとめ

以上より、ナノ液滴の発生を促進させるには3つの要因 溶液構造、気液平衡、供給エネルギー、があることがわかった。

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)

矢野陽子、超音波霧化によるナノ液滴の発生、エアロゾル研究, **26**, 18-23 (2011), 査読有.

矢野陽子、松浦一雄、田中雅彦、井上勝晶 X線小角散乱法による霧の中の液滴の粒径分布測定, X線分析の進歩, **40**, 299-305 (2009), 査読有.

矢野陽子、松浦一雄、エタノール-水”ナノ”ミストの観測と超音波霧化分離のメカニズム, 超音波テクノ(日本工業出版), **20**, 82-85 (2008), 査読無.

[学会発表](計4件)

矢野陽子 分子レベルで見る超音波霧化現象(招待講演), 超音波霧化分離研究会主催「超音波霧化シンポジウム」2010年4月16日, 産業技術総合研究所臨海副都心センター(東京都)

矢野陽子 超音波霧化によって発生したミストの粒径は何によって決まるか?(招待講演), 超音波霧化分離研究会主催「超音波霧化シンポジウム」2009年4月24日, 産業技術総合研究所臨海副都心センター(東京都)

矢野陽子 X線小角散乱法による霧の中の液滴の粒径分布測定（招待講演）、第9回 SPring-8 環境評価研究会、2008年7月14日、メルパルク大阪（大阪府）

矢野陽子 超音波霧化によって発生したナノ液滴の粒径制御にむけて（招待講演）、超音波霧化分離研究会主催「超音波霧化シンポジウム」2008年3月27日、産業技術総合研究所臨海副都心センター（東京都）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢野 陽子（藤原陽子）（Yohko F. Yano）
立命館大学・総合理工学研究機構・チェア
プロフェッサー
研究者番号：70255264