

令和 5 年 5 月 10 日現在

機関番号：37116

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05189

研究課題名（和文）帯電ナノ液滴の蒸発ダイナミクスおよび生成イオンの動態解析

研究課題名（英文）Dynamic analysis of evaporation of charged nanodroplets and formed ions

研究代表者

東 秀憲（Higashi, Hidenori）

産業医科大学・産業生態科学研究所・教授

研究者番号：40294889

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本提案では、静電噴霧法を利用した各種装置の最適設計および操作条件の最適化の指針を得ることと帯電液滴蒸発過程の学理の深化を目的とし、実験・理論・分子シミュレーションの3つの方法により得られる知見を相互に活用し、現象の解明に取り組んだ。各方法から得られる情報により、生成する多価帯電液滴の蒸発・分裂過程とそれに伴い発生するイオンやナノ粒子の生成過程や発生したイオンの形態ならびに動的挙動（電気移動度等）について解析した。理論計算やシミュレーションから微小時間の液滴の挙動を、実験から液滴変形の影響等を考慮することで、分子と粒子をつなぐユニバーサル理論の構築を試みた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

静電噴霧法は、質量分析器におけるイオン化装置やインクジェットプリンタ、あるいは農薬散布等に应用されている。静電噴霧法により生成した多価帯電液滴は、蒸発、Rayleigh分裂、イオン放出等の過程を経て、単一分子イオンやナノ粒子を生成する。本研究により生成する多価帯電液滴の蒸発・分裂過程のダイナミクスとそれに伴い発生するイオンやナノ粒子の生成過程、生成イオンの動態解析、つまり、より実際の現象に則した解析が可能となり、多価帯電液滴の効率的な搬送および生成イオンとナノ粒子からの機能発現の制御および帯電液滴の蒸発・分裂過程の定量的な理論的考察が可能となり、装置および操作条件の最適化につながる。

研究成果の概要（英文）：In the present work, we have tried to elucidate the phenomenon by mutually utilizing the knowledge obtained from (1) experiments, (2) theory, and (3) molecular simulations, aiming to obtain guidelines for the optimal design of various equipment using the electrostatic atomization method. Then, in order to optimize the operating conditions, we have deepen the science of the charged droplet evaporation process. Using the information obtained from each method, we analyzed the evaporation and splitting processes of the generated multiply charged droplets, the formation process of ions and nanoparticles generated by the evaporation and splitting processes, and the morphology and dynamic behavior (such as electrical mobility) of the generated ions. We attempted to construct a universal theory linking molecules and particles by considering the behavior of droplets at small times from theoretical calculations and simulations, and the effects of droplet deformation from experiments.

研究分野：化学工学、エアロゾル科学技術、労働衛生工学

キーワード：帯電液滴 静電噴霧 蒸発 イオン ナノ粒子 荷電

1. 研究開始当初の背景

静電噴霧法は、液体表面の静電反発力を利用した溶液噴霧法であり、質量分析、農薬の噴霧、静電塗装、粒子の発生、マイクロ反応系、薄膜の形成や空気清浄あるいは農薬散布など様々な分野に用いられている。なかでも溶質イオンの質量分析を目的とした静電噴霧イオン化 (Electrospray Ionization, ESI) 法では、大気圧下かつ非破壊操作において、多価に荷電した高分子イオンを気中分散状態で得ることができる。このため、近年では、質量分析装置への試料導入インターフェイスとして、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) などと組み合わせることで、生体高分子などの構造解析のための不可欠な技術となっている。

静電噴霧法では、多価に帯電した液滴が噴射され、蒸発によってそのサイズが減少する。その結果、Rayleigh 分裂を経て液滴は微細化され、ナノサイズとなり、表面電界の作用により溶質イオンが放出 (イオン放出: Ion Evaporation Mechanism, IEM) される。イオン放出は、液滴中の溶媒がほぼ完全に蒸発するまで継続し、その最終生成物は溶質 1 分子からなる分子イオンか複数の溶質が会合した固体ナノ粒子となり、主に低分子量の単一分子イオンの生成に寄与している。一方、帯電ナノ液滴の中に溶質成分が一つだけ残留する場合のイオン化機構は、帯電残渣機構 (Charged Residue Mechanism, CRM) と呼ばれており、高分子イオンの主要な生成機構として知られている。このような静電噴霧法により生成する帯電液滴の動的挙動は古くから研究されている (Kearle and Verkerk, *Mass Spectrum. Reviews*, 28, 898 (2009)) にもかかわらず、その詳細は未だに明らかとなっていない。これは、多価帯電ナノ液滴は、その蒸発過程において液滴径および帯電数が高速に変化し、Rayleigh 分裂による液滴の微細化、IEM や CRM によるイオンの生成、残渣粒子の析出によるイオン生成過程の停止や粒子の生成といった種々の現象の動的挙動が複雑で、実験的に計測することが非常に困難であることに加え、実験・理論・分子動力学シミュレーションの各アプローチにはそれぞれ適用範囲に個別の限界があるためである。

2. 研究の目的

図 1 に静電噴霧法などにより生成する sub 10 nm 多価帯電液滴の蒸発・分裂過程の模式図と本提案のアプローチの概念を図 2 に研究計画と方法を示す。本提案では、静電噴霧法を利用した各種装置の最適設計および操作条件の最適化の指針を得ることと帯電液滴蒸発過程の学理の深化を目的とする。本研究では、実験・理論・分子シミュレーションの 3 つの方法により得られる知見を相互に活用する。そして、各方法から得られる情報により、静電噴霧法により生成する多価帯電液滴の蒸発・分裂過程とそれに伴い発生するイオンやナノ粒子の生成過程、および発生したイオンの形態および動的挙動 (電気移動度等) について解析し、実験では得られない微小時間の液滴の挙動や、理論に反映できていない液滴変形の影響等を考慮することで、分子と粒子をつなぐユニバーサル理論を構築する。

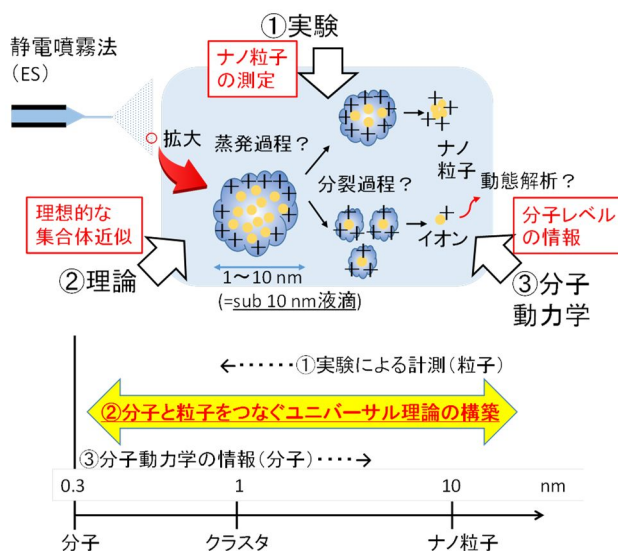


図 1 sub 10 nm 液滴の蒸発・分裂プロセス解明へのアプローチ

3. 研究の方法

<実験および理論計算>

ナノ粒子とイオンの動的解析 分子量の異なるポリエチレングリコール (PEG) を用いて、液体クロマトグラフ質量分析器 (現有備品) によりマススペクトルを測定し、帯電数のデータを得るとともに、平行平板型微分型静電分級器および凝縮核計数器を用いて、静電噴霧法により生成した帯電ナノ液滴から生じる多価帯電 PEG イオンおよび多価帯電ナノ粒子の電気移動度を測定

した。得られた結果を PEG イオンの形態を仮定した理論計算の結果と比較し、帯電数と PEG イオンの形態の関係、さらにそれらが電気移動度に及ぼす影響について考察した。また、分子シミュレーションの結果を理論へ反映し、静電噴霧法により生成する帯電ナノ液滴の蒸発・分裂過程の解析とその結果として生じるイオンとナノ粒子の帯電量と電気移動度の相関を試みた。

< 分子動力学シミュレーション >

帯電液滴の蒸発ダイナミクス 真空中に配置したモデル帯電液滴の蒸発過程の分子動力学 (MD) シミュレーション (図 2 参照) により、蒸発速度の検討を行った。過熱状態で蒸発を促進し、液滴径の経時変化を計測することで、帯電液滴の蒸発速度を見積もり、実験結果と比較した。帯電が液滴の蒸発速度に及ぼす影響について、理論式には考慮されていない変形や電荷の偏り等の因子について考察した。

ナノ粒子とイオンの動態解析 大気圧窒素雰囲気下で、帯電した鎖状高分子イオンの MD シミュレーションを行い、気相中のイオン形態の可視化と電気移動度の算出を行った。大気圧窒素雰囲気 (温度 298 K) を想定した周期境界立方体セル (図 3 参照) 中に、溶質分子を 1 個配置し、xyz 方向に 10 kV/cm の電界を印加した。まず、モデル溶質 (アミノ酸) 1 個帯電分子で計算手法および結果の妥当性を評価した後、溶質を PEG に変更して計算し、電気移動度の実験値と比較し、気相中電気移動度に及ぼす PEG の形態変化の影響について考察した。その後、帯電液滴の蒸発・分裂過程から、イオン放出、さらに生成した分子イオンの気相中での移動度にわたる動態解析を試みた。

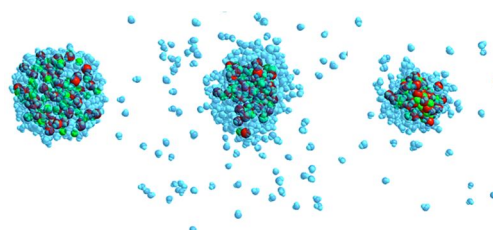


図 2 モデル液滴の蒸発過程計算例

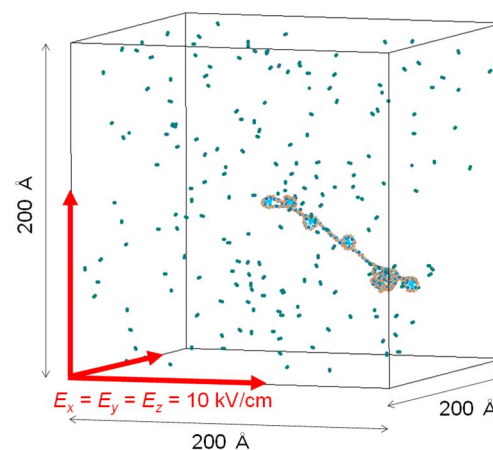


図 3 PEG イオンの移動度計算用セル

4. 研究成果

初年度は、帯電液滴の蒸発ダイナミクスとして、真空中に配置したモデル帯電液滴の蒸発過程の分子動力学 (MD) シミュレーションにより、蒸発速度の検討を行った。過熱状態で蒸発を促進し、液滴径の経時変化を計測することで、帯電液滴の蒸発速度を見積もり、実験結果と比較した。また、ナノ粒子とイオンの動態解析として、大気圧窒素雰囲気下で、帯電した鎖状高分子イオンの MD シミュレーションを行い、気相中のイオン形態の可視化と電気移動度の算出を行った。大気圧窒素雰囲気 (温度 298 K) を想定した周期境界立方体セル中に、溶質分子を 1 個配置し、xyz 方向に 10 kV/cm の電界を印加したシミュレーションを行い、電気移動度の実験値と比較し、気相中電気移動度に及ぼす PEG の形態変化の影響について検討した。さらに、所属機関の異動に伴い、噴霧乾燥法による発生装置および計測装置などの実験系の構築と帯電液滴の蒸発速度 (= 液滴径変化) の理論計算についてモデルの検討を行った。

2 年目は、引き続き帯電液滴の蒸発ダイナミクスとして、真空中に配置したモデル帯電液滴の蒸発過程の分子動力学 (MD) シミュレーションにより、帯電液滴の蒸発速度について検討した。また、ナノ粒子とイオンの動態解析として、大気圧窒素雰囲気下で帯電した鎖状高分子イオンの MD シミュレーションを行い、気相中のイオン形態の可視化と電気移動度の算出を行った。さらに、高圧電源装置とマイクロシリジポンプを組み合わせた噴霧乾燥法による発生装置および計測装置などの実験系の構築と帯電液滴の蒸発速度 (= 液滴径変化) の理論計算についてモデルの検討を行った。

結果の一例として、8 価帯電 PEG イオンの MD シミュレーション結果を図 4 に示す。このスナップショットは、等速運動開始後の PEG イオンを示しており、図中の赤い丸は電荷の配置部分である。8 価帯電 PEG イオンは、電場の向きと直行して大きく伸長している。これは、既往の研究における真空中における MD シミュレーションによる PEG 分子のコンフォメーションの解析と一致している。また、その移動の方向は電場方向であり、実験結果および電場に対して垂直

方向に大きく伸長し、電場方向へ移動していると仮定したときの理論計算と同様の傾向である。この理由として、電荷同士の反発により PEG 分子は伸長状態となり、8 個の各電荷が電場からの影響を一様に受けるためと考えられる。

PEG の電気移動度は、単位時間当たりの溶質の移動距離よりを電界強度で割ること求めた。

$$Z_p = \frac{r}{tE} \quad (1)$$

ここで、 r は移動距離、 t は時間、 E は電界強度を示している。移動距離は 200,000 ステップ (100 ps) 毎に算出し、平均値より電気移動度を決定した。以上より求めた電気移動度と実験値およびコンフォメーションを仮定した計算値との比較結果を図 5 示す。

図中三角で示すプロットは、電場を印加した MD シミュレーションの結果から式 (1) を用いて計算した電気移動度であり、黒は 1 価帯電 PEG イオン、赤は多価帯電 PEG イオンの電気移動度の計算結果をそれぞれ示している。いずれの結果も、実験結果と比較すると電気移動度の逆数は小さく (電気移動度は大きく) なっている。この原因として、シミュレーションにおける電場の影響が実際よりも大きく作用している可能性が考えられる。また、1 価帯電および多価帯電 PEG イオンの実験とシミュレーションによる電気移動度の差 (色塗りプロットの電気移動度差と三角プロットの電位移動度差) はおおむね同程度である。さらに、前述のように、コンフォメーションを仮定した移動度の計算結果とシミュレーションでの可視化の結果は、PEG4,600 においてはいずれも多価帯電 PEG イオンが電場と垂直方向に伸張し、電場方向に移動している分子が多い傾向を示唆しており、シミュレーション結果は電場中における多価帯電 PEG イオンのダイナミクスおよびコンフォメーションをおおむね表現できている。

最終年度は、本課題採択直後の所属機関の異動により遅れていた実験の部分を中心に検討を実施した。特に、実験および解析に使用できる機器等が大きく制限されたために、新たに試作した静電噴霧装置の設計と塩化ナトリウム水溶液を用いた静電噴霧実験による最適操作条件の検討を中心に行った。

図 6 に新たに試作した静電噴霧装置の概略図を示し、表 1 と図 7 に得られた結果の一例として、静電噴霧装置への印加電圧と静電噴霧により生成した帯電ナノ液滴から生じた微粒子の粒子径分布の関係を示す。表 1 に示すように、印加電圧の増加 (0.5 1.0 kV) とともに生成する粒子個数濃度は極端に減少し (52 20 個/cm³)、それ以降ほぼ一定である。一方、図 7 に示すように、粒子径分布も印加電圧の増加 (0.5 1.0 kV) とともに数ナノメートルサイズの微小粒子の割合が極端に減少し、大粒子径側にシフトしていく様子が観測された。つまり、印加電圧が比較的小さい場合には、帯電数が小さくナノサイズのうちでもより微小な液滴が多数生成していたのに対し、印加電圧が大きくなると液滴サイズおよび帯電数の大きな粒子の発生が促進されるこ

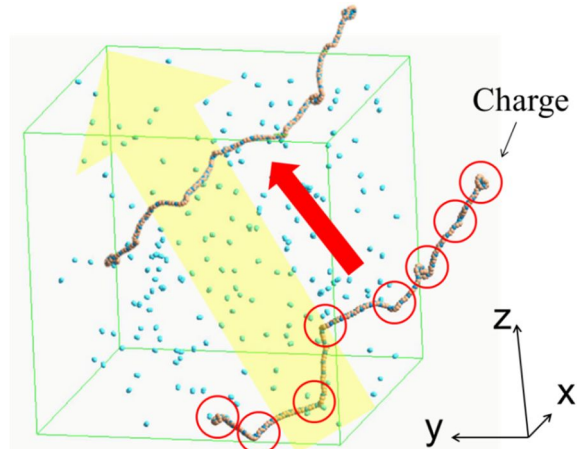


図 4 8 価帯電 PEG イオンの電場中でのコンフォメーション (MD シミュレーションの結果)

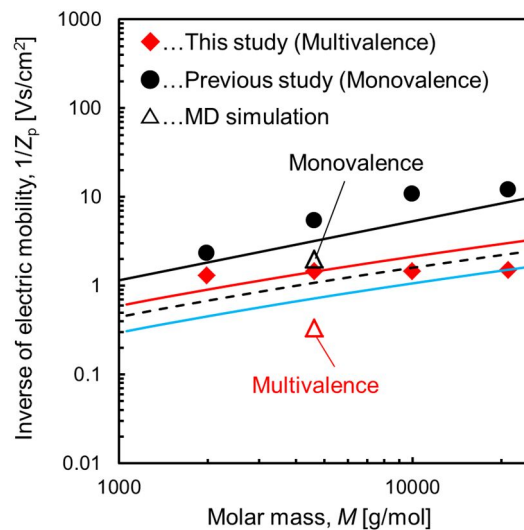


図 5 PEG イオンの電気移動度 (実験値と MD 計算値の比較)

とで、総粒子個数濃度の減少が観測される。一方、液滴の蒸発ダイナミクス検討の結果から微小液滴の方が蒸発速度はより促進されていると予想される。つまり、1次生成後の液滴の分裂を考慮することで生成液滴からの粒子の発生現象を十分に説明可能であり、本研究の成果は、帯電液滴の蒸発、イオン化現象を広範囲にわたって表現可能なユニバーサルモデルの構築の礎となると考えられる。

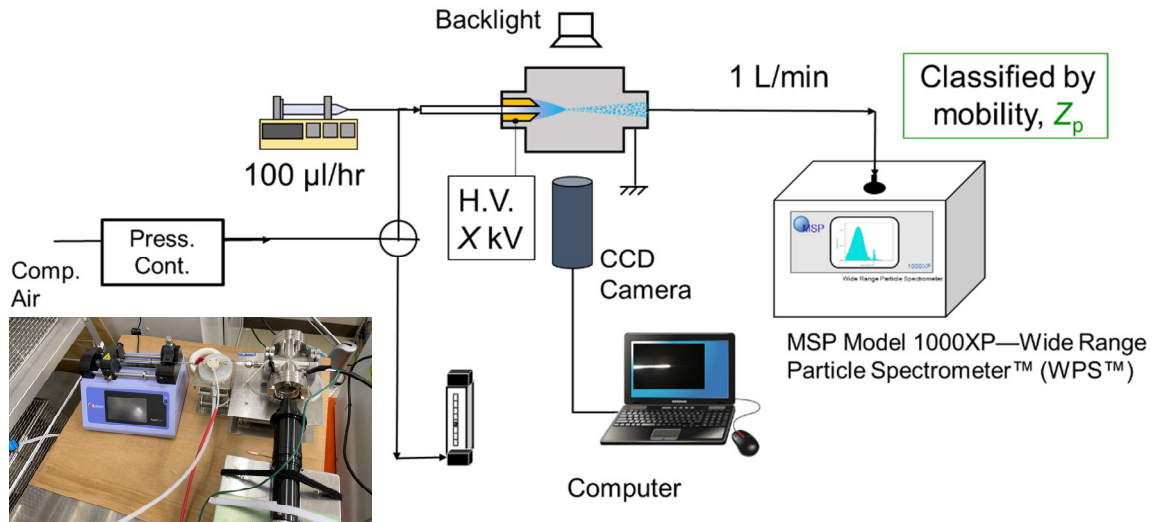


図6 新規静電噴霧装置の経路図（写真）

表1 静電噴霧実験結果（総粒子濃度の印加電圧依存性）

印加電圧 [kV]	総粒子濃度 [個/cm ³]
0.5	51.9
1.0	19.5
1.5	18.0
2.0	14.8
2.5	16.9

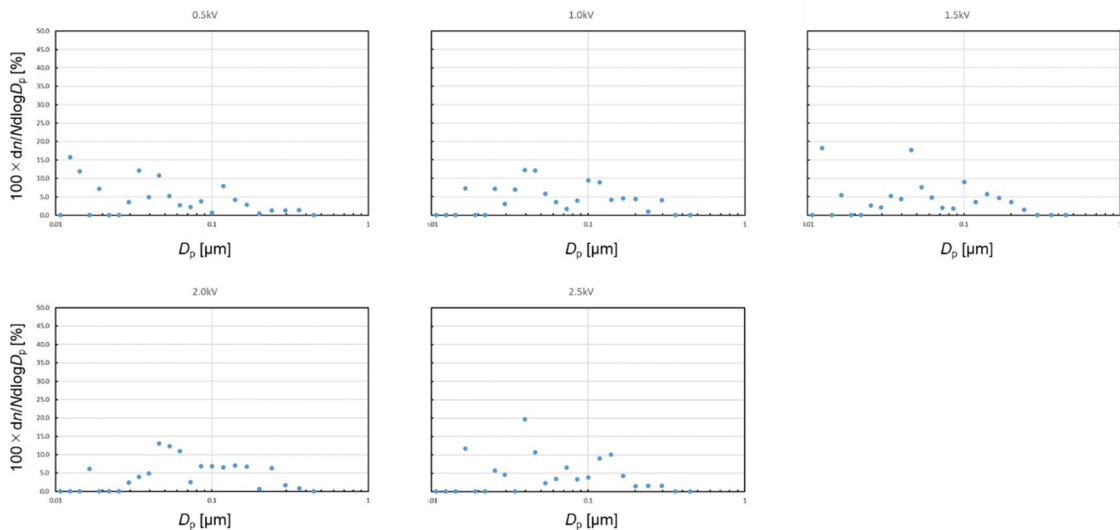


図7 静電噴霧実験結果（粒子径分布の印加電圧依存性）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tamadate Tomoya, Higashi Hidenori, Hogan Christopher J., Seto Takafumi	4. 巻 22
2. 論文標題 The charge reduction rate for multiply charged polymer ions <i>via</i> ion-ion recombination at atmospheric pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 25215 ~ 25226
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0cp03989f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ichihara Fumitaka, Lee Kwangyul, Sakamoto Masaki, Higashi Hidenori, Seto Takafumi	4. 巻 54
2. 論文標題 Aerosolization of colloidal nanoparticles by a residual-free atomizer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Aerosol Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1223 ~ 1230
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/02786826.2020.1770197	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 玉館知也, 東秀憲, 瀬戸章文
2. 発表標題 Continuum-Molecular Dynamics Simulation法を用いたイオン間衝突速度定数の推算
3. 学会等名 第37回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

(参考資料) 気相分子イオンの輸送と衝突過程の分子動力的解析

[https://kanazawa-](https://kanazawa-u.repo.nii.ac.jp/?action=pages_view_main&active_action=repository_view_main_item_detail&item_id=56620&item_no=1&page_id=13&block_id=21)

[u.repo.nii.ac.jp/?action=pages_view_main&active_action=repository_view_main_item_detail&item_id=56620&item_no=1&page_id=13&block_id=21](https://kanazawa-u.repo.nii.ac.jp/?action=pages_view_main&active_action=repository_view_main_item_detail&item_id=56620&item_no=1&page_id=13&block_id=21)

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------