

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560922

研究課題名(和文) 新型のゼータ電位の粒子径依存測定装置及び分級機の創生

研究課題名(英文) New zeta-potential measurement apparatus capable to estimate dependency of particle size and develop particle classification

研究代表者

吉田 英人 (Hideto, Yoshida)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30116694

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：粒子の帯電状態を測定するために市販の装置では、ゼータ電位の粒子径依存性を測定することはできなかった。本研究では沈降天秤法を改良して、ゼータ電位の粒子径依存性を詳細に知る方法を開発した。この装置を使用して、サブミクロンのシリカ粒子の測定結果より、ゼータ電位は粒子径の変化により変わることが明確になった。またゼータ電位の絶対値は粒子分散直後において最大となり、時間の経過とともに小さくなり最終的には一定値となった。

またこの特性を利用すると、サブミクロンのシリカ粒子を高精度で分級することが可能であることがわかった。さらに電場を印加できる湿式分級装置も試作して良好な粒子分級が可能であるとの知見を得た。

研究成果の概要(英文)：In order to know particle charge level in liquid state, zeta-potential measurement is usually used in practical process. However, conventional apparatus is difficult to know the dependency of zeta-potential change with particle diameter. This research presents new measurement method which is based on sedimentation balance method. The absolute value of zeta-potential shows the maximum value after particle dispersion process, but the value decreases with time and finally shows a constant value. For submicron silica particles, zeta-potential changes with particle diameter. New particle classification apparatus of continuous vertical type separator is also developed and high particle separation performance was obtained.

研究分野：化学工学 粉体工学

キーワード：湿式分級 電気泳動 沈降法

1. 研究開始当初の背景

液中に存在する粒子の帯電状態はゼータ電位計を用いることにより測定することが一般的である。しかしながら、これまでの研究においてゼータ電位は粒子径に依存せず、一定値を示すと考えられていたが、最近の申請者(吉田)らの研究により、この知見は必ずしも正しくないことが明確になってきた。サブミクロン及びナノ粒子の粒子径による分級操作は太陽電池や半導体製造工程において極めて重要であり、液中粒子において静電場の利用は材料調整法として有効な手段と考えられる。しかしながら、現状において世界的にもゼータ電位の粒子径依存性を正確に測定できる装置が存在しないため、液体中の粒子の帯電現象は必ずしも明確になっていなかった。本研究では世界的にも存在しない新規な装置を試作すると共に、測定値の理論的な評価を検討した。

2. 研究の目的

(1) 液中に存在する粉末は正又は負帯電している場合が多く、帯電量の計測にはゼータ電位計が利用されている。しかしながら最近の申請者らの研究において液中粒子のゼータ電位は粒子径によりかなり変化することがわかってきた。そこで申請者はこの液中粒子のゼータ電位が粒子径により変化する特性を利用して、液中スラリーにおいて装置内部に局所的な電場を印加することで、粒子の分級径が約 $0.2 \mu\text{m}$ 程度にまで小さくなることを新たに見出している。本研究の目的は世界的にも存在していない、液中粒子のゼータ電位の粒子径依存性を測定するための新規な装置を開発することである。

(2) 次に液中に局所的に電場を印加することで、高精度な分級が可能な湿式の分級装置を試作しその特性を評価することも研究目的である。

3. 研究の方法

(1) 試作した装置を図1に記す¹⁻³⁾。測定装置は従来の沈降天秤法の沈降セル部分を改良することで、各粒子径における粒子ゼータ電位の計測が可能である。沈降セルの上には多孔性金属板を、下部にも同様な電極板を設けて上下間に直流電圧を印加した。

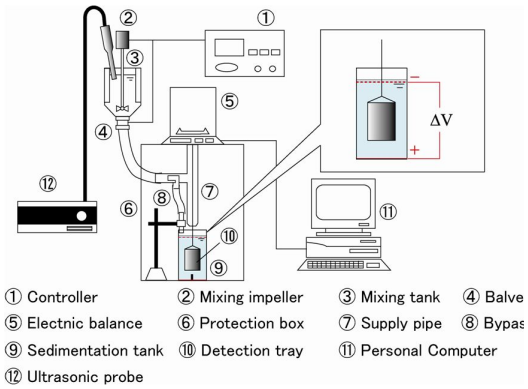


図1 新型のゼータ電位測定装置

データ処理は精密電子天秤とパソコンを直結機能させて実施した。試験粉体にはサブミクロンの球形シリカを、分散媒には伝導度が $0.1-0.3 \text{ mS/m}$ の脱イオン水を使用した。実験手順として粉体をペースト法で処理した後に超音波分散を実施した。次に沈降槽に原料溶液を注入した後に電圧を印加した。粒子が沈降すると、検出血が質量変化を検知しそのデータは逐次パソコンに取り込まれ、一連の沈降曲線を得た。

図2は沈降セル部分を記してあり、上部の多孔板は検出血の支持系の干渉を防止するため、中央部が円孔となっている。沈降セル内部に電場を印加すると、粒子の有効沈降速度は次式に従い、重力沈降速度と電気泳動速度の和となる。

$$v(D_p) = \frac{(\rho_p - \rho_f) D_p^2 g}{18 \mu} + \mu_e E \quad (1)$$

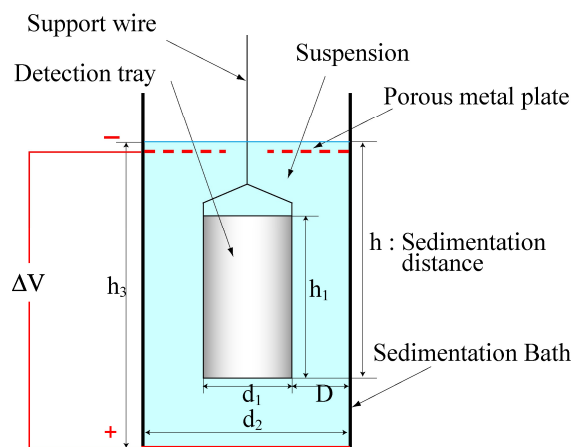


図2 粒子沈降セル部分

原料粉体の粒子径分布を事前に測定後、一定の直流電位を印加した場合の沈降曲線をデータ解析することにより、ゼータ電位の粒子径依存性を計算した。

(2) 静電場を利用した湿式分級装置を図3に記す。原料粒子は装置中央部から導入された後に反転して上昇流となる。粗大な粒子は装置下部から、また微粒子は装置上部から排出される。装置の上下に金属多孔板を設置して、2枚の金属電極板に電場を印加することでサブミクロンの高精度な分級操作が可能かについて検討した。

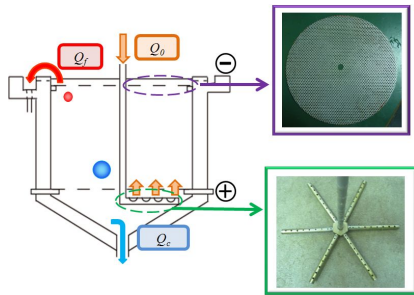


図3 試作した湿式分級装置

4. 研究成果

(1) 新型装置によるゼータ電位測定

球形シリカ微粒子のゼータ電位の粒子径依存性を評価した結果を図4に記す。シリカ粒子は粒子径が50-300nmに分布するため、重力沈降のみではかなり長時間を要するが、静電場を印加することで約2000秒程度で粒子沈降が終了となる。ただし粒子の前処理としてピ-ズミル分散を実施した。また印加電圧としては70V一定条件で実験した。得られた沈降曲線の実験値と計算値に関して最小自乗法を利用して、図中に記載する結果を得た。本法の結果は原料粒子を遠心分離器にて分級して計測した従来法の結果(赤丸)とほぼ同じ傾向を示すことがわかる。

実験において粒子径が小さい程、ゼータ電位の負の絶対値が大きくなった。この理由は微小粒子ほど、ピ-ズや壁面との衝突回数が多くなるために生じたと考えられる。

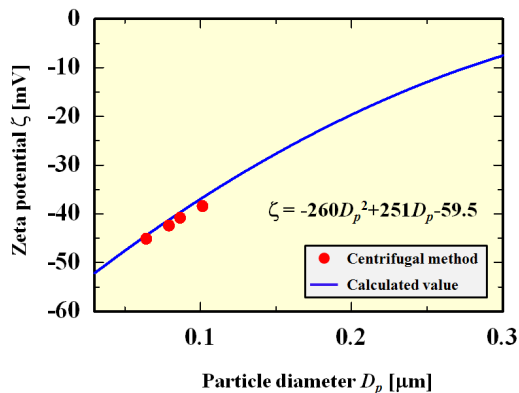


図4 ゼータ電位の測定結果

次にピ-ズミル処理からゼータ電位の測定までの待ち時間がゼータ電位測定結果に及ぼす影響を検討した。待ち時間が長くなると、ゼータ電位の負の絶対値が小さく、また粒子径によるゼータ電位変化が少なくなることが予想される。

実験ではピ-ズミル処理からゼータ電位測定までの待ち時間を0.5, 24時間と変化させた。実験結果は予想と一致して、待ち時間が長くなるとゼータ電位の粒子径依存性が少なくなり、一定値に近づく傾向が得られた。

(2) 湿式分級の実験結果

湿式プロセスにおいて粒子分散直後においてはゼータ電位が各粒子径によって変化することが明確になったので、新規に垂直流型の分級装置を試作してその分級性能を評価した。

図3の試作した分級装置において、原料溶液は中心部を流下した後、装置下部より上昇流となって供給される。また装置の上部と下部には金属の多孔板電極を設置して直流電圧を印加した。下方を正極、上方を負極とすることで、サブミクロン粒子でも高速沈降を実現することができる。また分級された粗大な粒子は装置下部から、一方微小な粒子は装置上部から連続的に捕集することが可能である。試験粒子として質量中位径1.87 μmのシリカ粒子を用いた場合の実験結果を図5に記す。印加電圧を大きくすると50%分離径が小さくなり、30Vの電圧印加の場合には50%分離径が約0.6 μm程度にまで変化することがわかる。

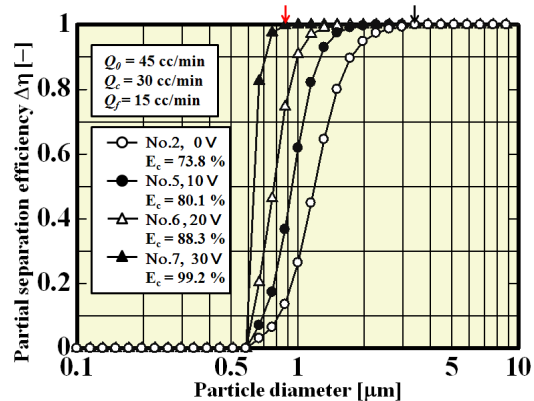


図5 湿式分級実験の結果

(3) 結 言

沈降天秤法を改良することで、粒子のゼータ電位計測が可能であり、測定値は従来法の結果とほぼ一致した。またデータ処理操作により、ゼータ電位の粒子径依存性を推算することができる。

開発した装置による測定結果から、ゼータ電位は粒子径に依存して変化することが明確になった。

ピ-ズミル分散からゼータ電位計測までの待ち時間を長くすると、ゼータ電位の粒子径依存性が小さくなる傾向がある。

新規な垂直流型の分級装置において、直流電場の強さを変化させることにより、サブミクロン領域の分級操作が可能である。

湿式分級装置において上下方向に印加する電位を変化させることで、サブミクロン領域の分離径可変操作が可能である。

(4) 研究成果の国内外における波及効果

湿式の液中に浮遊する粒子のゼータ電位は粒子径に依存しないと報告されていたが、本研究結果から、これまでの説明が必ずしも正しくないことが明確になった。この知見は粒子物性を扱う国内外分野の研究の進展に大きく貢献することが期待される。また今回の研究で試作した新型湿式分級装置はサブミクロン領域の分級径可変操作が可能であり、国内外の粉体が関与する産業において、その付加価値を高めることに大きく貢献することが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

N. Yuta, H. Yoshida, K. Fukui, The effect of particle size distribution on effective zeta-potential by use of the sedimentation method, *Advanced Powder Technology*, 査読有, 2015, Accepted

松澤光晴, 高井健次, 坂本祐太郎, 福井国博, 山本徹也, 吉田英人, 電場印加型の垂直流水篩による微粒子の高精度分級, *討粉体工学会誌*, 査読有, Vol. 51, 2014, pp. 68-76

H. Yoshida, T. Tatekawa, K. Fukui, T. Yamamoto, A new method of zeta-potential measurement by use of the sedimentation balance method,

Powder Technology, 査読有, Vol. 237, 2013, pp. 303-308

〔学会発表〕(計 7件)

吉田英人, 局所的流動制御及び静電場を利用した微粒子の高精度分級に関する検討, 化学工学会第80年会, 研究賞受賞講演, 2015年3月21日, 芝浦工業大学(東京)

吉田英人, 坂本祐太郎, 福井国博, 山本徹也, “静電場を利用した湿式サブミクロン分級特性”, 化学工学会第46回秋季大会, 2014年9月18日, 九州大学(福岡)

吉田英人, 中塚裕太, 坂本祐太郎, 福井国博, 山本徹也, “沈降天秤法を利用した新型のゼータ電位測定装置の試作及び湿式分級への利用”, 世界濾過会議, 2013年11月1日, TIME24ビル(東京)

H. Yoshida, Y. Nakatuka, K. Fukui, T. Yamamoto, New method of zeta-potential measurement by use of the sedimentation balance method, *Agglos10*, Kobe, Sep.2-4 2013, Kobe Gakuin University (Hyogo)

吉田英人, 中塚裕太, 立川貴久, 福井国博, 山本徹也, 沈降天秤法を利用した新型のゼータ電位測定装置の試作, 第50回粉体に関する討論会, 2012年10月30日, 京都大学(京都)

〔図書〕(計 2件)

吉田英人, 化学工業社, 化学装置, 2014, pp. 21-25

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hiroshima-u.ac.jp/chemeng/>

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/powder/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 英人 (YOSHIDA HIDETO)
広島大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 30116694

(2) 研究分担者

福井 国博 (FUKUI KUNIHIRO)
広島大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 60284163

山本 徹也 (YAMAMOTO TETSUYA)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 10432684