静電微粒化法によるシリカ粒子の作製

Production of Silica Particles by Electrostatic Atomization

森 康維, 福本 友祐

Yasushige Mori, Yuusuke Fukumoto

Electrostatic atomization is a typical method to produce fine liquid droplets with diameter from ten to some hundreds micrometers and a relatively narrow size distribution. This method is simple but its mechanism is not fully understood yet.

In this paper, fine silica particles were produced through dehydration and removal of sodium ions from droplets of water glass No. 3 formed by electrostatic atomization. The atomization state could be classified into three modes according to the applied voltage, that is dripping, uniform cone-jet, and discharged modes. Uniformly sized droplets were produced only under the uniform cone-jet mode at a positive high voltage. The mean volume size of silica particles could be estimated as a function of flow rate and applied voltage as well as surface tension, viscosity and conductivity of water glass solution.

Key Words : Electrostatic atomization, Silica particles, Sodium silicate solution, Uniformly sized particles, High voltage field

1. 緒 言

液体から微粒子を得る方法に、まず液体を微小液滴にし、その後乾燥操作などで溶媒を除去し、固形粒子を得る方法がある。液体を微粒化するには、二流体ノズルやネブライザーなどの圧力エネルギーを使用する方法や、超音波噴霧法や振動オリフィス法などの機械的振動エネルギーを加える方法が代表的である。これに対して静電微粒化法^{1, 2)}は、電気エネルギーをノズル先端の液体に加え、ノズルから流出する液柱を微細液滴に分裂させる方法である。サブミクロンから数ミリメートルまで生成液滴径を幅広く変えることができ、しかも比較的単分散の液滴が得られるが、処理量の増加が見込めないのが現状である。静電微粒化法は、溶液の表面張力や電氣的物性の影響を受け、その特性は大きく変化することが知られている。例えば、高導電率や高粘性係数を持つ溶液を微粒化した例は少ない³⁾。

一方、球形シリカ粒子を溶液から作製する方法として界面反応法⁴⁾や膜乳化法⁵⁾がある。界面反応法でシ

リカ粒子を作製するには、ベンゼン中に水ガラス（ケイ酸ナトリウム水溶液）を混合攪拌し、得られた液滴界面で固化させる。しかしながら、液滴生成段階のみならず固化段階でも液滴の合一・分裂が生じ、粒子径分布の広い粒子が得られる。一方、膜乳化法では、疎水化処理をした無機膜に水ガラスを通し、径の揃った液滴を作製することで球形単分散シリカを得ているが、操作が煩雑で、10 μm 以上の粒子を得ることは困難である。静電微粒化法でシリカ粒子を作製した例に佐藤らの報告^{6, 7)}があるが、物性の影響をあまり検討していない。

そこで本報では、高導電率かつ高粘性係数の水ガラスを用いて、静電微粒化に及ぼすこれらの物性や供給流量、印加電圧の影響を検討し、数百ミクロン径の大きさの揃った球形シリカ粒子の作製条件を検討した。

2. 実験方法

試料には、水ガラス（水ガラス3号、富士化学）と呼ばれるケイ酸ナトリウム水溶液を用いた。水ガラス3号は、珪素を SiO_2 として 29% 含み、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が 3.2 の組成を持つ。水溶液の物性値を変えるために水ガラスに純水を添加した。水溶液の表面張力はウィルヘルミー式表面張力計（協和科学、CBVP-A3）、粘性係数はコーンプレート型粘度計

2000年9月29日受付

同志社大学工学部物質化学工学科

(〒610-0321 京田辺市多々羅郡谷1-3) TEL 0774-65-6626

Department of Chemical Engineering and Materials Science,
Doshisha University

(1-3 Miyakodani Tatara, Kyotanabe 610-0321)

Table 1 Physical properties of sample solutions measured at 293 K.

Sample No.	Volume ratio of water glass No.3 and water	Viscosity ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	Surface tension (mN m^{-1})	Conductivity (S m^{-1})
30	100 : 0	139.3	71.0	3.46
31	90 : 10	37.3	66.7	3.79
32	80 : 20	21.7	64.0	3.83
33	70 : 30	10.8	55.7	4.09
34	60 : 40	6.7	52.3	4.11
35	50 : 50	4.3	48.5	4.05

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.
 HV : high voltage power supply, N : nozzle,
 E : earth electrode, S : stroboscope,
 R1 : vessel with water glass and silicone oil,
 R2 : container of alcohol solution

(トキメック, ED), 導電率は導電率計 (堀場製作所, ES-12) で測定した。**Table 1**にこれらの測定値を示す。純水の添加量を増すと、表面張力は直線的に減少し、粘性係数は指数関数的に減少する。しかし導電率は、純水を 40vol.% 添加したときが最大となった。これは、ケイ酸ナトリウム (水ガラス) の濃度低下とそれに伴う解離度の変化で説明できる。

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。液滴生成部であるノズル (N) には外径 0.7mm, 内径 0.4mm のステンレス製パイプを用い、その先端を研磨し、直角端面に仕上げた。対向するアース電極 (E) は直径 60 mm, 厚さ 2mm の真鍮製円盤で、中心に微粒化液滴が通過できるように直径 10mm の穴を開けた。ノズル先端からアース電極までの距離は 6mm とした。高電圧発生装置 (HV : 松定プレジジョン, HEOPS-10B2-PV) を用いて、ノズルとアース電極間に正または負の直流電圧を印加した。漏電防止のため、マイクロフィーダー (古江サイエンス, JP-S) で、シリコンオイル (信越化学工業, KF-96-100CS) を密閉容器 (R1) に供給することで、水ガラス溶液を R1 からノズルへと定量的に送り出した。静電微粒化で生成

した液滴はアルコールの入ったポリエチレン容器 (R2) で受けとめ、表面を瞬間的に脱水・固化した。微粒化の様子は TV カメラ, TV モニターおよびストロボスコープ (S) を用いて観察した。

アルコール中で固化した水ガラス粒子 (ケイ酸ナトリウムの固体粒子) を脱ナトリウム化してシリカ粒子にするため、アルコールと分離後、 500mol/m^3 希硫酸水溶液に 5 分間浸漬した。このようにして作製したシリカ粒子を光学顕微鏡で 200 個以上数え、粒子径分布を求めた。なお、平均径には個数基準平均体積径を用いた。

3. 実験結果および考察

3. 1 捕集溶液

水ガラスは、脱水・脱ナトリウム反応を経てシリカ粒子となる。そこで、微粒化した水ガラス液滴を直接 500mol/m^3 希硫酸中に滴下して、脱水・脱ナトリウム化する方法を試みた。希硫酸と水ガラスの反応は速く、直ちに固化したが、球形粒子は得られず、フロック状になった。これは、水ガラスと希硫酸との界面張力が小さいためと考えられる。そこで、水ガラスと界面を形成し、脱水作用のあるアルコールで脱水・固化後、 500mol/m^3 希硫酸に浸し脱ナトリウムを行って球形シリカ粒子を得ることにした。

球形を保持したまま固化するに適したアルコールを選択するため、メタノール、エタノールおよび 2-プロパノールを用いて検討した。捕集したシリカ粒子の顕微鏡写真を **Fig. 2** に示す。2-プロパノール (**Fig. 2a**) やエタノール (**Fig. 2b**) を用いると、球形粒子が得られなかった。一方、メタノールを用いると、最も球形に近い粒子が得られた (**Fig. 2c**)。佐藤ら⁷⁾ も水ガラス 3 号からシリカ粒子を作製する際、60vol.% エタノールを使用している。メタノールで脱水・固化した粒子は、**Fig. 2c** のようにほとんど同心円が観察された。液滴表面から脱水・固化が起こり、その後内部の水が流出するため、中空状の粒子になるためと推

Fig. 2 Effects of particle shape on various alcohols used as collection liquids. Experimental condition is the same as the uniform cone-jet mode in Fig. 4. (a) 2-propyl alcohol, (b) ethyl alcohol, (c) methyl alcohol

定される。2-プロパノールの場合は、写真から粒子が中実状態と見て取れる。すなわち、水の流出が遅く固化が穏やかに起こると、液滴形状が保てないが、空孔のない粒子ができ、固化速度が速いと、中空の球形シリカ粒子が得られると考えられる。しかし、中空粒子の場合、内部水の流出時に、粒子を破壊する場合もあり、適切な捕集液の選択にはさらに検討する必要があると考えられる。

3. 2 印加電圧の影響

対向電極板を接地し、ノズルに正の高電圧を印加して作製したシリカ粒子の平均体積径と印加電圧の関係をFig. 3に示す。印加電圧が4.6kVまでの領域Aは、印加電圧と共に滴下液滴径が次第に小さくなる静電滴下状態である。4.6kVで急に小さな液滴が発生する均一微粒化状態に移行する(領域B)。液滴の表面に蓄えられた電荷による静電気力が、表面張力に打ち勝ち、大きさの揃った小さな液滴が発生する。このとき、ノズル先端の液滴が引き延ばされ、Taylor cone⁸⁾と呼ばれる円錐体が観察された。この均一微粒化状態は流量が0.13ml/minの場合は5.0kV付近まで続き、0.32ml/minと流量の大きい場合は5.2kV付近までその状態が継続した。さらに印加電圧を増加させると、電流量が急に多くなる放電微粒化状態(領域C)が見られた。この状態では大きな液滴が混ざるため、平均粒子径は若干大きくなるが、粒子径分布は大きく広がり、領域Bと領域Cの相違は明瞭である。両領域の粒子径分布をFig. 4に、顕微鏡写真をFig. 2c(領域B)とFig. 5(領域C)に示す。均一微粒化状態(領域B)である4.8kVにおける粒子径分布は非常に

Fig. 3 Effect of applied voltage on mean volume diameter. A : dripping mode, B : uniform cone-jet mode, C : discharge mode

狭いが、放電微粒化状態(領域C)である5.5kVの場合は、非常に幅広い粒子径分布を持っている。本報では大きさの揃ったシリカ粒子を得ることを目的としているので、以下では均一微粒化状態のみについて検討した。

次に、ノズルに印加する電圧の極性の影響を検討した。正の電圧を印加した場合は、4.6kVから5.2kVの範囲で均一微粒化状態が観測された。しかし、負の電圧を印加した場合、4.6kVを印加すると、領域Aの状態から直ちに領域Cの状態へと遷移し、均一微粒化状態は観測できなかった。森ら⁹⁾や佐藤ら⁶⁾も、電極間に正の電圧を印加したときの方が、負の電圧を印

Fig. 4 Comparison of particle size distribution in uniform cone-jet mode (4.8kV) with that in discharge mode (5.5kV)

Fig. 5 Photograph of silica particles produced in discharge mode. Experimental condition is the same as Fig. 4

加した場合よりも均一微粒化状態が達成されると報告しており、本報と同様の結果を得ている。これは、静電微粒化に伴いノズル先端とアース電極板との間でコロナ放電が生じ、その正・負の放電特性が異なるためと推定される。すなわち、正極のコロナ放電では、窒素や酸素分子がイオン化しアース電極に向かうと考えられるが、負極のコロナ放電では、移動度の大きい電子そのものが移動するため、結果として絶縁破壊が起

Fig. 6 Effects of applied voltage and flow rate on mean volume diameter in uniform cone-jet mode

こり、安定したコロナ放電を得にくいためであろう。ノズル・平板間の電界強度は次式で求められる¹⁰⁾。

$$E_0 = 4\phi / \{d_0 \ln(8L/d_0)\} \quad (1)$$

Fig. 3の電極形状条件で、5kVを印加するとノズル先端での電界強度 E_0 は、6.7MV/mと計算される。空気の絶縁破壊強度3MV/mを上回る大きさであり、負の高電圧を用いると静電微粒化は困難であると推定される。以下では、正の高電圧を印加した結果を示す。

印加電圧や供給流量の、シリカ粒子の平均体積径への影響をFig. 6に示す。粘性の高いSample 31は、粒子径の大きいシリカ粒子が得られ、高印加電圧で粒子径はわずかに小さくなった。これに対し、粘性係数が4分の1になるSample 33では、印加電圧の影響が顕著になった。また、いずれのサンプルでも、供給流量が小さい方が印加電圧による粒子径の変化は小さくなった。

3.3 供給流量

Fig. 6は供給流量の影響も示している。流量を減少させる程、粒子径の小さいシリカ粒子が生成した。しかし、流量の減少とともに、均一微粒化状態の領域が狭くなることが判明した。0.06ml/minと本報での最小流量の条件では、Sample 31は4.6kVから4.8kV、Sample 33は4.5kVから5.0kVの範囲となった。

印加電圧5kVにおけるシリカ粒子径の分布をFig. 7に示す。供給流量が大きいほど分布の幅は狭くなった。一方、供給流量が少なくなると、平均粒子径は小さくなるが、分布幅が広がった。これは、流量が少な

Fig. 7 Particle size distributions in uniform cone-jet mode with applied voltage of 5kV.

Fig. 8 Particle size distributions of various samples with applied voltage of 5kV and flow rate of 0.13ml/min

くなると流量制御が難しくなり、わずかな流量変化も微粒化現象に大きく寄与してしまうためと考えられる。

3. 4 純水の添加

水ガラスと純水の混合比を変えた水溶液からシリカ粒子を作製した結果を Fig. 8 に示す。印加電圧 5kV、供給流量 0.13ml/min とした場合である。水ガラスのみの溶液 (Sample 30) では、2 峰性の分布が得られた。水の添加量が増すにつれて平均体積径は小さくなり、分布も鋭くなった。粒子径の小さいシリカ粒子を得るには、流量を減少させることもひとつの方法であるが、水を添加して粘度を低くした水ガラスを使用することが有効である。

含水量が多いと、脱水時に液滴の収縮割合が増加すると予想される。微粒化滴を直接シリコンオイルで捕

Fig. 9 Dimensionless correlation of mean volume diameter of silica particles produced under conditions in this study

集する実験と比較することで、液滴が粒子に変化する際の収縮率を調べた。純水を 10vol.% 添加した水ガラス溶液 (Sample 31) では 5.8 %, 純水を 30vol.% 添加した水ガラス溶液 (Sample 33) では 7.8 % 直径が収縮した。平均粒子径の変化はこの変化よりはるかに大きく、溶液の物性値の影響の方が大きいことが分った。

3. 5 生成粒子径の推定

水ガラスを純水で希釈することにより、微粒化現象の大幅な変化が見られた。しかし、溶液の物性が同時に変化するため、どの物性の影響が大きいかは不明である。そこで、流量が 0.06 ~ 0.32ml/min、印加電圧 4.5 ~ 5.8kV の条件で均一微粒化状態であったデータに対して、流量、印加電圧、表面張力、粘性係数、および導電率の多重回帰分析を行ったところ、次のような相関式を得た。

$$d_v = 5.06 \times 10^4 \phi^{-1.56} Q^{0.383} \gamma^{0.861} \eta^{0.313} \kappa^{2.29} \quad (2)$$

この式から求めた平均体積径 $d_{v,calc}$ と実測値 $d_{v,obs}$ との関係を Fig. 9 に示す。重回帰係数は 0.986 と高く、回帰は有意である。粒子径は導電率の影響を最も受け、流量や粘性係数の影響は少ないことが分かる。

森ら⁹⁾は、蒸留水、エタノールおよびグリセリン水溶液を用いて相関式を求めている。また、緒方ら^{11, 12)}は蒸留水、エタノール、プロパノールおよびグリセリン水溶液を用い、130mPa・s までの溶液に対して相関式を導出している。さらに、山口ら¹³⁾は、塩化カリウム水溶液、グリセリン水溶液、キシレンに流動パラフィンや帯電防止剤を添加した溶液を用いて、微粒

Table 2 Power indexes of physical properties of sample solution and of operating condition in the empirical correlation for the size of particles produced by electrostatic atomization

	Flow rate Q	Applied voltage ϕ	Surface tension γ	Viscosity η	Conductivity κ
this study	0.383	-1.599	0.861	0.313	2.291
Mori ⁹⁾	0.43	-0.51	-0.022	0.124	—
Ogata ¹¹⁾	0.667	-1.111	0.111	0.444	-0.222
Ogata ¹²⁾	0.667	-1.111	0.208	0.25	-0.222
Yamaguchi ¹³⁾	0.47	-1.50	0.52	0.07	-0.08

化滴を作製し、液滴径と物性の関係をまとめている。彼らは無次元相関式を提出しているが、無次元量が研究者によって異なるため直接比較できない。そこで、これまでに提出された無次元相関式とEq. (2) とを比較するために、次のような簡略化を行った。

まず、本研究では1種類のノズルしか使用していないので、ノズルの内径と外径の比は一定とした。次に、今回誘電率は測定していないが、水が多く存在するため、誘電率の値はそれほど変化しないと考え、誘電率の寄与を一定とした。この仮定のもとで、既報の無次元相関式から、物性の依存性をまとめると、**Table 2**のようになった。森ら⁹⁾は、導電率の項を含んでいないため、空白にしてある。いずれにせよ、既報4報を含めて物性値の依存性はかなりばらついている。特に、本研究の導電率の項が大きく異なっている。この理由として、既報における導電率は0.2S/m以下であるのに対して、本研究では3~4S/mと高い値になっているためと考えられる。また、本研究特有の問題として、生成粒子の大きさととの相関を採っていることが挙げられる。すなわち、粒子径は液滴径より約5~10%収縮し、また、収縮率は添加水の量に依存する。このため、液滴径との相関式と若干異なることになると思われる。

Eq. (2) は実験式であるため、現象を理解する上では適切とはいえない。そこで、Eq. (2) から無次元相関式を導くことにした。誘電率の寄与を導入するには、溶液の比誘電率が必要である。そこで、水の比誘電率で一定と仮定して、山口ら¹³⁾が使用した無次元量で、無次元相関式を求めると次式となった。

$$\frac{d_v}{d_0} = 3.83 \times 10^{-9} \left(\frac{\epsilon_0 E_0 d_0}{\gamma} \right)^{-0.917} \left(\frac{\rho u^2 d_0}{\gamma} \right)^{0.65} \times \left(\frac{\eta u}{\gamma} \right)^{0.382} \left(\frac{\epsilon_f \epsilon_0 u}{\kappa d_0} \right)^{-1.3} \quad (3)$$

重相関係数は0.977と若干悪くなった。山口ら¹³⁾の無

次元量の範囲と比較すると、前述のように導電率の範囲が大きく異なるため、最後の無次元量の範囲が異なる。このため、この無次元量の指数値が異なる。さらに、流速 u の依存性を合わせるために、 u を含む無次元量の指数値も異なった。このことから、静電微粒化液滴径を推算する一般式を得るには、物性の異なるデータのさらなる蓄積が必要と思われる。

4. 結 言

高導電率かつ高粘性係数の水ガラスに純水を添加することで、溶液物性を変えて静電微粒化現象を調べたところ、次のような結論を得た。

- 1) 印加電圧を増加させると、静電滴下状態、均一微粒化状態、放電微粒化状態と変化した。大きさの揃った液滴が得られるのは、均一微粒化状態であった。
- 2) ノズルに印加する直流高電圧の極性を正にすると、均一微粒化状態が観察されたが、負にすると、滴下微粒化状態から放電微粒化状態へと遷移し、均一微粒化状態が観察されなかった。
- 3) 印加電圧を上げると、ノズル先端での電界強度が増加し、液滴放出頻度が高くなり平均体積径が小さくなったが、その影響は小さい。
- 4) 供給流量を少なくすると、平均体積径は小さくなったが、粒子径分布の狭いシリカ粒子を得るには流量を多くする必要がある。
- 5) 水ガラスを水で希釈することにより、平均体積径が小さく、粒子径分布幅の狭いシリカ粒子が得られた。
- 6) 本研究結果から、生成するシリカ粒子の平均体積径に関して次のような実験式を得た。

$$d_v = 5.06 \times 10^4 \phi^{-1.56} Q^{0.383} \gamma^{0.861} \eta^{0.313} \kappa^{2.29}$$

[謝辞]

本研究を進めるにあたり、鈴木油脂工業(株)の水

口正昭氏に試料提供などの協力を頂きました。群馬大学工学部生物化学工学科の佐藤正之教授、および(財)地球環境産業技術研究機構の中原佳子主席研究

員には数々の助言を頂きました。また、本研究の一部は文部省の補助による同志社大学大学院 RCAST の支援を受けました。ここに記して感謝致します。

Nomenclature

d_0 : outer diameter of nozzle	(m)	γ : surface tension of sample solution	(N m ⁻¹)
d_v : mean volume diameter of silica particle	(m)	ϵ_0 : permittivity of vacuum	(F m ⁻¹)
E_0 : electric field strength of nozzle tip, defined in Eq. (1)	(V m ⁻¹)	ϵ_f : dielectric constant of sample solution	(F m ⁻¹)
L : electrode gap	(m)	η : viscosity of sample solution	(Pa · s)
Q : volumetric flow rate of sample solution	(m ³ s ⁻¹)	κ : electrical conductivity of sample solution	(S m ⁻¹)
u : linear velocity of sample solution through nozzle	(m s ⁻¹)	ρ : density of sample solution	(kg m ⁻³)
		ϕ : applied voltage	(V)

References

- 1) Cloupeau, M. and B. Prunet-Foch : "Electrostatic spraying of liquids : Main functioning modes", *J. Electrostat.*, **25**, 165-184 (1990)
- 2) Sato, M. : "Production of uniformly sized droplets by means of electrostatic methods", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **29**, 376-383 (1992)
- 3) Watanabe, H., T. Matsuyama and H. Yamamoto : "The formation of an immobilized enzyme particle by electrostatic atomization and its performance", *ibid.*, **34**, 679-683 (1997)
- 4) Nakahara, Y. and K. Miyata : "Preparation of spherical fine particles by interfacial reaction", *Kagaku Kogaku*, **46**, 541-546 (1982)
- 5) Nakashima, T. and M. Shimizu : "Preparation of monodispersed O/W emulsion by porous glass membrane", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 984-990 (1993)
- 6) Sato, M. et al. : "Production of uniformly sized silica particles with a wide controllable diameter range", *Proc. Inst. Electrostat. Japan*, **20**, 294-300 (1996)
- 7) Sato, M., H. Takahashi, M. Awazu and T. Ohshima : "Production of ultra-uniformly-sized silica particles by applying ac superimposed on dc voltage", *J. Electrostat.*, **46**, 171-176 (1999)
- 8) Taylor, G. : "Disintegration of water drops in a electric field", *Proc. R. Soc. London*, **A280**, 383-397 (1964)
- 9) Mori, Y., K. Hijikata and T. Nagasaki : "Fundamental study on electrostatic atomization", *Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu, B-hen*, **47**, 1881-1890 (1981)
- 10) The Institute of Electrostatics ed. : "Handbook of Electrostatics", p. 172, Ohm Sha (1983)
- 11) Ogata, S., T. Hatae, K. Shoguchi and H. Shinohara : "The dimensionless correlation of mean particle diameter in electrostatic atomization", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **3**, 132-136 (1977)
- 12) Ogata, S., K. Shoguchi, T. Hatae and H. Shinohara : "Average sizes of droplets electrostatically sprayed", *ibid.*, **4**, 656-658 (1978)
- 13) Yamaguchi, M., A. Matsui, H. Murakami and T. Katayama : "Formation of uniformly sized droplets of Newtonian liquids in a dc electric field", *ibid.*, **21**, 357-364 (1995)