中空で均一なシリカ粒子の電氣的生成法

Producing Uniformly Sized Hollow Silica Particles by Applying Electrostatics

佐藤 正之

Masayuki Sato

Keywords : Electrostatic atomization, Uniformly - sized particle, Silica particle, Silica hollow particle

はじめに

従来の微粒化方法は、古くから知られているように確率現象による分裂であり、その結果として生ずる液滴群の粒径は必ず分布を持つ。電氣的な方法を使うと、その粒度分布を狭くすることができ、さらにはまったく分布のない粒子の生成も可能になる。直流電圧の利用によって、分布幅の狭い粒子が生成され、その粒径は電圧の調節によって3桁にわたって制御できる。一方、交流電圧を重ねると、そのサイクル変化に一致した液滴生成がなされることによって、超均一な液滴ができる。

現在、シリカ粒子は大面積液晶画像表示用のスプレー、高温場での流体の流れトレーサ、高速液体クロマトグラフィーの充填剤、化粧品への添加物など多くの用途に用いられている。従来、シリカ粒子の生成法としては、攪拌分散・硬化法が主流であったが、攪拌による合一や再分裂が生じ、粒度分布を狭めることは不可能であった。そこで膜乳化・硬化法¹⁾が用いられるようになり、均一度の高いシリカ粒子が得られる画期的方法とされているが、生成粒子の直径が数 μm 前

後に限定されており、粒径の大幅な制御に問題点が残される。

均一度ならびに粒径の制御幅を増加させるために静電微粒化方式を用い、生成した水ガラスの均一な液滴を再凝集・再分裂を起こさないようにアルコール硬化法によって一時的に固定、その後脱ナトリウムにより硬化する方法を試みた²⁾。これにより、直流電圧を調節することによって、粒径にして30~500 μm にわたって制御された、粒度分布の狭いシリカ粒子を、また、直流重畳交流電圧によって超均一な粒子生成を行うとともに³⁾、アルコールによる硬化速度の調節によって中空シリカ粒子の生成を可能とした。本稿では、静電微粒化法のいくつかの例と、水ガラスの静電微粒化特性、アルコールの種類による脱水特性、生成粒子の粒径および表面状態等について実験的検討を行った結果について解説する。

1. 電氣的な分散系生成のための種々方法の比較

通常、液体を微粒化するためには、細いノズルから圧力をかけた液体を噴出する方法、液柱を高速ガスで吹きちぎる方法などが代表的なものであるが、そのほかにも種々の方法が提案され用いられている。それらはすべて確率現象に基づいており、生成する液滴群の粒径は必ず分布を持つことは避けられない。

電氣的方法は、処理液体量に限界があるという欠点があるため、広範囲に用いられてはいないが、通常の微粒化方法に比較して粒度分布が狭いという利点がある。空気中で液体を直流電圧を用いて微粒化する方法は古くから研究され、報告も多数みられる。しかし、そのほかの流体の組み合わせに対する電氣的方法に関する研究は少ない。表1に、それらの特徴をまとめた。この中で、「均一」と「超均一」を正確な定義の

2003年7月3日受付
第40回粉体に関する討論会(2002年11月、宇都宮)にて特別講演
群馬大学工学部生物化学工学科
(〒376-8515 桐生市天神町1-5-1) TEL 0277-30-1468

<著者紹介>

1965年群馬大学工学部化学工学科卒業、日本加工製紙(株)研究開発事業部、1968年群馬大学工学部助手、1988年助教授、1992年教授、1984年工学博士、1984年博士研究員(フロリダ州立大学物理学科)、1987年IEEE/IAS最優秀論文賞(第3位)、1999年静電気学会功績賞
専門：電磁界効果の化学および生物工学への応用を主研究テーマとしている

表1 電氣的均一粒子生成方法の比較

	液体／気体	気体／液体	液体／液体
従来方法	<ul style="list-style-type: none"> ・加圧噴霧，二流体噴霧などに代表される。 ・あらゆるところで利用。 ・多分散液滴。[*] 	<ul style="list-style-type: none"> ・圧力をかけて噴出。 ・多分散気泡。 ・粒径制御に難。 	<ul style="list-style-type: none"> ・攪拌法が主。 ・多分散液滴。 ・粒径制御に難。
直流電圧印加	<ul style="list-style-type: none"> ・古くから多くの研究報告あり。^{*1} ・mm からサブミクロン液滴生成。 ・電界による界面張力の低下が一因。 ・噴霧に電荷をのせて静電塗装その他多数に応用。(4-9) 	<ul style="list-style-type: none"> ・数 10 μm から数 mm まで粒径制御が可能。^{*2} ・EHD (電気流体力学) 流れによる微粒化が一因。 ・液流可視化トレーサ，オゾンの水中溶解などに応用。(10-13) 	<ul style="list-style-type: none"> ・EHD (電気流体力学) 流れによる微粒化が一因。 <p>□有機液体／水系：</p> <ul style="list-style-type: none"> ・数 μm から数 mm まで粒径制御が可能。 ・均一粒子の生成。 ・均一プラスチックビーズ，電子写真トナーなど。 <p>□水溶液／有機液体体系：</p> <ul style="list-style-type: none"> ・数 10 μm から数 mm まで制御可能。 ・均一粒子の生成。 ・マイクロカプセルなど。(14-16)
交流電圧印加	<ul style="list-style-type: none"> ・超均一液滴の生成。^{*1} ・交流電圧による周期的な力で規則的に液体をちぎる。(17, 18) 	<ul style="list-style-type: none"> ・超均一気泡の生成。^{*2} ・周期的に働く EHD 流れ。 ・周期的に働く電氣的圧力変化。(19, 20) 	<ul style="list-style-type: none"> ・超均一液滴の生成。^{*3} ・周期的に働く EHD 流れ。 ・周期的に働く電氣的圧力変化。 ・マイクロリアクターなど。(18, 21)
交流重畳直流	<ul style="list-style-type: none"> ・超均一液滴の生成。^{*1} ・直流電圧の作用で液柱を伸ばして細くする。 ・交流電圧による周期的な力で規則的に液体をちぎる。(3, 18, 22-25) 	—	—

^{*} 多分散：粒度分布の広い分散系，均一：均一分散系，超均一：全く均一な分散系

^{*1} 例えば，水溶液／空気，導電性を高めた有機液体／空気

^{*2} 例えば，空気／蒸留水，空気／有機液体

^{*3} 例えば，有機液体／蒸留水，有機液体／水溶液，水溶液／有機液体

ないまま用語として使っているが，それらは用途によっても異なるため一概にいけない。ここでは目安として，相対標準偏差（標準偏差を平均粒径で割った値）が 3 % 以下を超均一，それ以上を均一と見なすことにする。

2. 液体の均一微粒化方法とアルコール硬化法

上記表 1 に示した中で，液体／気体系で直流電圧あるいは交流重畳直流電圧を印加した場合，導電率が極めて大きく粘度も高い液体である水ガラスでも，条件によって均一微粒化が可能である。

実験装置の概略図を図 1 に示した。ノズルは外径

0.34mm，内径 0.17mm のステンレス製皮下注射針を用い，端面が直角になるように仕上げた。アース電極は直径が 50mm のアルミニウム製円板で，中心に直径 20mm の穴が開けてある。ノズルとアース電極間には 0～9kV を印加した。試料容器中の水ガラスを窒素ガスで加圧し，ニードルバルブにより流量調節後，ノズルから流出させた。その後生成液滴をアルコール中に導入し硬化させた。

本研究における水ガラスからシリカ粒子への生成機構は次の通りである。

(1) アルコールによる脱水：アルコールは脱水作用を持っており，水ガラスと接すると，水ガラス中の水

図1 静電微粒化装置の概要

を脱水することにより極めて短時間に硬化させることが出来る。本研究で用いたアルコールは、メタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールの4種類である。しかし、この段階ではまだケイ酸ナトリウムの固体であるので、さらに脱ナトリウムをする必要がある。

(2) 希硫酸による硬化：脱ナトリウムには希硫酸を使用し、その反応は次の通りである。

これによりナトリウムが除去されシリカとなる。本研究では0.5～1mol/lの希硫酸を用いた。反応は異なるが重碳酸アンモニウム溶液によっても同様に硬化させることができる。

3. 結 果

空气中でノズルに直流電圧をかけると、図2に示すように微粒化パターンが変化する。電圧を上昇させるとⅠからⅢに変化するが、このうち、Ⅱが均一微粒化状態で、粒度分布の狭い液滴が得られる。これらの微粒化パターン変化は、電圧極性、水ガラス流量、電極間距離によっても異なる。均一生成領域内では、電圧によって粒径は大きく変化せず、水ガラス流量を変えることによって30～500 μm と1桁以上(容積にして3桁以上)にわたって制御することができる。

前述のように、シリカビーズの生成方法にはいくつかあるが、図3に示すように、静電微粒化の後アルコール硬化させる方法がもっとも均一度が高く、相対標準偏差が0.099である。なお、直流重畳交流電圧によって液滴生成をその周波数に同期させると、相対標準偏差が0.017という極めて均一度の高い液滴が生成される³⁾。

生成した水ガラス液滴は、すぐ下に置かれたアル

図2 水ガラスの静電微粒化パターン
0：電圧無印加，Ⅰ：滴下領域，
Ⅱ：均一生成領域，Ⅲ：放電領域

コールの中に飛び込んで脱水作用によって硬化する。硬化速度はメタノール、エタノール、プロパノールの順に遅くなるが、生成粒子を観察すると、メタノールの場合はひび割れたり角張っていたりしており、エタノールの場合は球が少し歪んでいた。それに対して、プロパノールの場合は最も整った球形であった。また、1-プロパノールと2-プロパノールとの違いはみられず、ブタノールではなかなか硬化しなかった。ア

図3 生成方法によるシリカビーズ粒度分布の違い
(A) 静電微粒化 (4.2kV), 硬化 (2-propanol); 液体流量: 5.31 $\mu\text{l}/\text{min}$, 平均粒径: 35.3 μm , 相対標準偏差: 0.099
(B) n-hexane 中で攪拌分散 (700rpm), 硬化 (ammonium bicarbonate); 平均粒径: 41.9 μm , 相対標準偏差: 0.34
(C) n-hexane 中で静電微粒化 (5kV), 硬化 (上記(B)と同様); 流量: 6.42 $\mu\text{l}/\text{min}$, 平均粒径: 23.1 μm , 相対標準偏差: 0.41

表2 中空シリカ粒子生成条件

水ガラス濃度 (%)	Methanol	Ethanol	2-propanol	1-butanol
100	○	○	○	○
80	○	○	○	○
60	×	○	○	◎
40	×	○	○	◎
20	×	×	○	◎
10	×	×	×	◎

◎中空粒子, ○稠密粒子, ×生成不可

図4 中空粒子のSEM写真

水ガラス濃度: 5% (v/v), 硬化:
100% butanol (4.5kV 印加)

図5 中空粒子のSEM写真

水ガラス濃度: 3% (v/v), 硬化:
100% butanol (4.5kV 印加)

ルコールによって生成粒子の形状が異なる理由としては、脱水速度や浸透圧が関係していると考えられ、粒子の生成条件を整理すると表2のようになる。メタノールなどの脱水速度の速いアルコールの場合、水ガラス濃度が低いときには粒子を得ることができず、粒子とならずにアルコール内に分散してしまう。水ガラス濃度が低く、かつ、硬化剤がブタノールの場合のみ中空粒子を得ることができる。水ガラス濃度が低くなると、中空粒子の壁が薄くなる。中空粒子生成の機構

として、アルコール中に水ガラス液滴が浸されると脱水作用のため外側から徐々に硬化する。そのため半径方向に濃度差が生じ、内側の水ガラス分子が濃度勾配により外側へ移動する。ここで、水ガラス濃度が低く、硬化速度が水ガラスの拡散速度よりも遅いと、粒子は中空になるものと考えられる。

濃度が5%の水ガラス液滴を100%ブタノールで硬化したときの、粒子SEM写真を図4に示す。粒子の表面はなめらかで、薄い壁に囲まれた中空になって

図6 多孔壁を持つ中空粒子のSEM写真
水ガラス濃度：10% (v/v), 1% NaCl 添加,
硬化：100% butanol (4.5kV 印加)

いることがわかる。水ガラス濃度を上げると壁は厚く

なる。

水ガラス濃度を3%にすると、図5のように非常に薄い壁を持った中空粒子となる。この条件が本実験での最も低い濃度であり、粒子の機械的強度が弱くなるため割れやすい。同じ濃度の水ガラスでも、粒子直径が大きいと壁は薄くなる。

図6は、10%の水ガラスに1%の食塩を加えた場合であり、多孔質の壁を持った中空粒子が生成する。食塩濃度を変えることによって壁の多孔性を変えることができ、それによって壁の透過性を制御できる。

おわりに

水ガラスを静電微粒化することにより、均一な液滴を生成し、その後アルコール硬化によって液滴が合体・分散する前に固体粒子とすることができる。最終的に希硫酸で脱Naを行ってシリカ粒子となる。アルコールの種類と濃度により粒子内部が中空となり、徐放性が期待できる。

直流重畳交流電圧を利用すると、その周波数に同期した状態で液滴が生成するため、結果として直径がまったく均一な粒子が生成される。しかしながら、これらは一つのノズルから液滴が直列に（一つずつ）生成するため、大量生産のためにはノズルの本数を増す必要があるという問題点が残されている。そのため、なるべく高付加価値を持つ用途への応用が期待される。

引用文献

- 1) 中島忠夫, 清水正高: “多孔質ガラス膜による単分散O/Wエマルジョンの調整”, 化学工学論文集, **19**, 984-990 (1993)
- 2) Sato, M. et al.: “Formation of Hollow Silica Particles by Electrostatic Atomization in Combination with Alcohol Solidification”, ICLASS '2000, pp. 400-406, July, 2000, Pasadena, CA, USA
- 3) Sato, M. et al.: “Production of ultra-uniformly sized silica particles by applying ac superimposed on dc voltage”, *J. Electrostatics*, **46**, 171-176 (1999)
- 4) Drozin, V. G.: “The electrical dispersion of liquids as aerosols”, *J. Colloid Sci.*, **10**, 158-163 (1955)
- 5) Vonnegut, B. and R. L. Neubauer: “Production of monodisperse liquid particles by electrical atomization”, *J. Colloid Sci.*, **7**, 616-622 (1952)
- 6) Inculet, I. I. and G. S. P. Castle: “Deposition studies with a novel form of electrostatic crop sprayer”, *J. Electrostatics*, **10**, 65-72 (1981)
- 7) Inculet, I. I., et al.: “Spraying of electrically charged insecticide aerosols in enclosed spaces, Part I”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **IA20**, 677-681 (1984)
- 8) 佐藤正之, 羽鳥敏洋, 他: “大幅な粒径制御が可能な均一シリカ粒子の生成法”, 静電気学会誌, **20** (5), 294-300 (1996)
- 9) Sato, M. and Kudo, et al.: “Surface tension reduction of liquid by applied electric field using vibrating jet method”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **34** (2), 294-300 (1998)
- 10) 佐藤正之, 黒田正和, 他: “気泡生成に対する高電圧印加の効果”, 化学工学論文集, **5** (4), 380-384 (1979)
- 11) Sato, M.: “Cloudy bubble formation in a strong non-uniform electric field”, *J. Electrostatics*, **8** (3), 285-287 (1980)
- 12) Sato, M., and Y. Takano et al.: “A new cloudy-bubble tracer generated under electrostatic field”, *J. Chem. Eng. Japan*, **13** (4), 326-328 (1980)
- 13) 佐藤正之, 村井健二, 他: “静電微泡化による高濃度オゾン水の生成”, 静電気学会誌, **21** (4), 176-180 (1997)
- 14) Watanabe, A. et al.: “Studies on electrocapillary emulsification”, *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 278-289 (1978)
- 15) Sato, M., M. Saito and T. Hatori: “Emulsification and

- size control of insulating and/or viscous liquids in liquid-liquid systems by electrostatic dispersion", *J. Colloid Interface Sci.*, **156** (2), 504-507 (1993)
- 16) Sato, M., T. Hatori and M. Saito : "Experimental investigation of droplet formation mechanisms by electrostatic dispersion in a liquid-liquid system", *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **33** (6), 1527-1534 (1997)
 - 17) Hendricks, C. D. and J. B. Y. Tsui : "Production of uniform droplets by means of an ion drag pump", *Rev. Sci. Instr.*, **39**, 1088-1089 (1968)
 - 18) Sato, M. : "The production of essentially uniform-sized liquid droplets in gaseous or immiscible liquid media under applied A. C. potential", *J. Electrostatics*, **15** (2), 237-247 (1984)
 - 19) Sato, M. : "The formation of gas bubbles synchronized with AC potential", *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **13** (1), L1-L2 (1980)
 - 20) Sato, M. and S. Miyazaki et al. : "Formation of uniform-sized bubbles in synchronization with an AC frequency", *Int. Chem. Eng.*, **23** (1), 72-77 (1983)
 - 21) Sato, M., S. Kato and M. Saito : "Production of O/W type uniformly sized droplets using AC convergent electric field", *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **32** (1), 138-145 (1996)
 - 22) Cloupeau, M. and B. Prunet-Foch : "Electrostatic spraying of liquids in cone-jet mode", *J. Electrostatics*, **22**, 135-159 (1989)
 - 23) Sample, S. B. and R. Bollini : "Production of liquid aerosols by harmonic electrical spraying", *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 185-193 (1972)
 - 24) Sato, M. and H. Miyazaki et al. : "Production of uniformly-sized liquid droplets under applied AC field by means of rotating multi-nozzle system", ICLASS '88, B3-1, pp. 161-165 (Sendai, August, 1988)
 - 25) Sato, M. : "Formation of uniformly sized liquid droplets using spinning disk under applied electrostatic field", *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **27** (2), 316-322 (1991)

四分法原稿

募集中

会誌がお手元に届くと、まず「四分法」という方が多いようです。
この人気ある四分法に気軽に投稿されませんか！
文字数 500～550 字以内で、内容はできるかぎり“粉”に関連したものが
望ましいのですが、限定はいたしません。
ご投稿を心よりお待ちしております。