

# 超音波霧化によるナノ液滴の発生

矢野 陽子<sup>1\*</sup>

## Nanodroplets Generated by Ultrasonic Atomization

Yohko F. YANO<sup>1\*</sup>

Received 28 November 2010

Accepted 13 January 2011

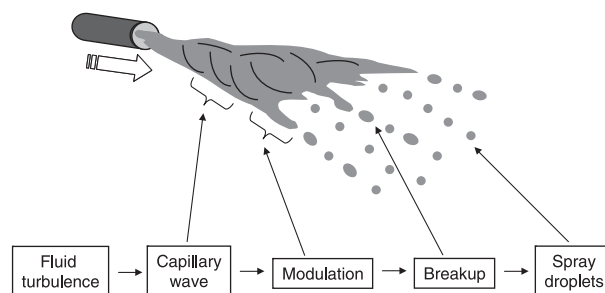
**Abstract** Ultrasonic atomization, in general, generates mist of liquid droplets with the diameter of micrometer order. Recently, our measurements with small-angle X-ray scattering (SAXS) at SPring-8 have revealed that the droplets of 1 nm dominate the whole population of atomized mist of ethanol. This article describes the details of SAXS measurements and discuss the mechanisms of the nano-sized droplet generation.

**Keywords** : Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS), SPring-8, Ultrasonic Atomization, Aerosol, Size Distribution.

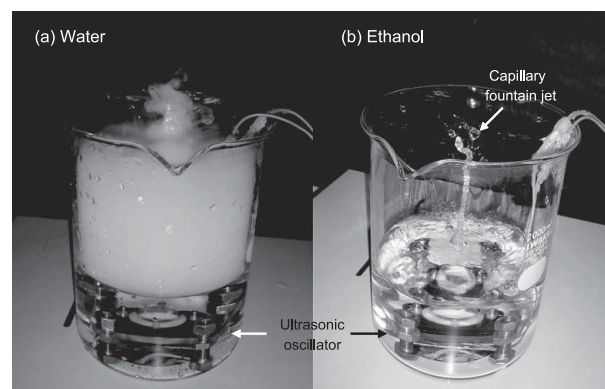
### 1. はじめに

液体の塊に外部エネルギー（圧力，遠心力，気流，振動，電気，熱など）を加えて液膜あるいは液柱に変形させると，不安定になった界面から液滴が分裂し易くなる。このような液体の微粒化には，**Fig. 1**のように連続液体内の乱れ，表面波動の発生，界面の変形，分裂，液滴の形成という過程が存在する<sup>1)</sup>。分裂の段階では，連続流体に作用する運動量よりも，分子間力がその現象を支配するようになる。

超音波霧化法は振動エネルギーを利用した微粒化法である。生成する液滴径は超音波の周波数と液体の表面張力と密度で決まるといわれている。理論によれば，2 MHzの超音波で生じる液滴のサイズは，水でもエタノールでもさほど変わらず数マイクロメートル程度と予測されている。ところが，超音波霧化の様子は**Fig. 2**のように水とエタノールではまったく異なっている。水では真っ白な霧が発生しているのに対し，エタノールではまったく見えないが，明らかに母液の量は減少するので“見えない液滴”が多数発生していることに



**Fig. 1** General mechanism of atomization.



**Fig. 2** Views of ultrasonic atomization of water (a) and ethanol (b). A visible mist is produced from the capillary fountain jet for water in contrast with ethanol. Reprinted with permission from [3], copyright (2007) American Institute of Physics.

<sup>1</sup> 立命館大学総合理工学研究機構

(〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1)

<sup>1</sup> Research Organization of Science & Engineering, Ritsumeikan University

1-1-1, Noji-Higashi, Kusatsu-shi, Shiga 525-8577, Japan

\* Corresponding Author.

E-mail: y-yano@fc.ritsumeik.ac.jp (Y. F. Yano)

なる。

われわれは SPring-8 の高輝度 X 線を用いた X 線小角散乱法により, “見えない液滴” のサイズを明らかにした<sup>2-4</sup>。X 線小角散乱法は, 本誌でよく取り上げられる微分型電気移動度分級装置 (DMA)<sup>5</sup> と比較すると, サブナノサイズの粒子まで判別でき, その場観察が可能で, サイズ分布だけでなく粒子の形状もわかる, といったメリットがある。また, 通常, ほかの測定法では 1 つ 1 つの粒子のサイズを測定するのに対し, 小角散乱法は X 線照射体積中にある粒子の統計平均が観測結果に表れる。その一方で, 解析が煩雑であり, 低密度試料の測定が困難で放射光を利用しなければならないなど, 手軽さを欠いた側面ももつ。本稿では, X 線小角散乱法を用いた超音波霧の粒径分布解析について解説するとともに, 霧化条件と粒径分布の相関から, 超音波霧化機構について考えてみたい。

## 2. 超音波霧化法

ここでは, 千葉近著『超音波噴霧』<sup>6</sup> を参考にして, 超音波による液体の微粒化機構と発生する液滴径について解説する。

周波数の高い音波は高い指向性を持ち, 振動面の正面方向に集中放射される。また音の強さがある一定の閾値を超えると, 媒質粒子は超音波振動によって移動するようになる。これは超音波の一部が液体に吸収され液温が上昇するが, 音波の進行方向の位置によって差があるため, その結果, 直進流 (放射圧と呼ぶ) を生じることによる。Fig. 2 からも放射圧によって液面上に液柱が生じているのを見ることができる。

液柱から液滴が発生する機構にはおもに 2 つの説が唱えられている。キャピラリ波 (毛細表面波, capillary wave) 説とキャビテーション説 (空洞現象, cavitation) である。両者の違いを Fig. 3 に示した。キャピラリ波説では, 液体表面に超音波振動によってキャピラリ波が生成し, その波頭が分裂して液滴を生じる。よって, 液滴径  $D$  はキャピラリ波の波長  $\lambda$  (cm) に比例し, ラングの式

$$D = x\lambda = x \{ 8\pi\gamma / (\rho F^2) \}^{1/3} \quad (1)$$

に従う。 $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) と  $\gamma$  (mN/m) は液体の密度と表面

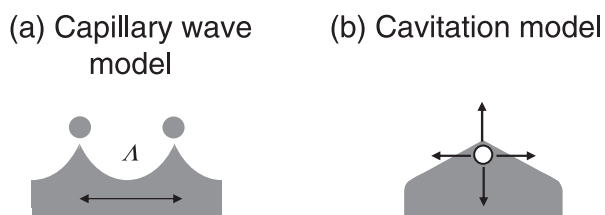


Fig. 3 Possible mechanism of the ultrasonic atomization: (a) capillary wave model and (b) cavitation model.

張力,  $F$  (Hz) は超音波の周波数である。 $x$  は比例定数で実験的に求められる。ラングは水および油の  $F = 10 \sim 800$  kHz について測定を行い,  $x = 0.34$  と導いた<sup>7</sup>。

一方, キャビテーション説では, 液体中に溶存している空気やほかのガスが, 超音波によって膨張と圧縮を繰り返すうちに高圧高温の微小気泡となり, ついに破壊する際に液滴を生じる。キャビテーションによって生じる液滴のサイズを記述した理論式はないが, キャピラリ波と同様に, 周波数が小さいほど気泡が大きく, 液滴径も大きくなることが報告されている。キャピラリ波説とキャビテーション説のどちらが正しいか, ということについては, いまだに議論の続くところであるが, 一般的には, 数十 kHz ではキャビテーション気泡の発生が認められ, 高周波数になるとキャビテーション強度が弱くなり, キャピラリ波による分裂が主体となると考えられている。

Eq. (1) を用いて, 水およびエタノールの 2 MHz の超音波で生じる液滴のサイズを求めてみるとおのおの 2.8  $\mu\text{m}$  および 1.9  $\mu\text{m}$  となる。

## 3. X 線小角散乱法

### 3.1 原理

X 線小角散乱法 (small-angle X-ray scattering, SAXS) は, Fig. 4 のように回折角が数度以下に現れる散漫散乱プロファイルを解析することによって, 散乱体の大きさや形状などの情報を得る手法である。最近ではナノ材料などの構造, 溶液中の生体分子の形状評価などに威力を発揮している。試料が粒子の場合, 散乱強度  $I(q)$  は,

$$I(q) = N(\Delta\rho_e V)^2 |\Phi(q)|^2 \quad (2)$$

と表される<sup>8</sup>。ここで  $q$  は散乱ベクトルの大きさ  $q$  ( $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ,  $\theta$  は散乱角,  $\lambda$  は X 線の波長),  $N$  は粒子数,  $\Delta\rho_e$  は媒質に対する粒子の電子密度差,  $V$  は粒子の体積,  $\Phi(q)$  は粒子の形状因子である。粒子が直径  $D$  の球の場合, 形状因子  $\Phi(qD)$  は

$$\Phi(qD) = 3 \frac{\sin(qD/2) - (qD/2) \cos(qD/2)}{(qD/2)^3} \quad (3)$$

となる。Eq. (3) は  $q = 0$  で 1 となる関数である。Fig. 5 のような振動関数であり, 粒径  $D$  が大きくなるほど振動周期が短くなってその包絡線は  $q^{-4}$  に一致する。 $q > 0$  の最初の極大は

$$qD = 1.152/\text{nm} \quad (4)$$

となり<sup>8</sup>, 極大の位置から  $D (= 1.152/q \text{ nm})$  を見積もることができる。一方, 粒径に分布があると,  $D$  が異なる形状因子が重ね合わさり振動構造が鈍る。

$$I(q, D_0) = (\Delta\rho_e)^2 \int_0^\infty P_{D_0}(D) |\Phi(qD) V|^2 dD \quad (5)$$

$P_{D_0}(D)$  は平均粒径  $D_0$  をもつ粒径分布であり、非対称な分布を表すことのできるガンマ分布関数が良く用いられている<sup>9,10</sup>。

### 3.2 小角散乱測定

小角散乱では、Fig. 5 からわかるように、観測可能な粒径は測定  $q$  レンジに依存する。 $q$  は、X 線の波長と散乱角に依存するパラメータであるが、通常は波長を固定して散乱角をパラメータとする。今回われわれは、2つの異なる回折計を用いて測定を行った。Fig. 6 に SPring-8 BL15XU の高精度粉末 X 線回折計および BL40B2 の X 線小角散乱測定装置の写真および光学系の概略図を示す。(a) は角度走査型の粉末回折計である。検出器 (YAP) を散乱角  $0.2^\circ < 2\theta < 5^\circ$  の範囲で走査することによって X 線小角散乱プロファイルを得た。波長  $1.5 \text{ \AA}$  の X 線を用いた場合、観測粒径範囲は  $1 \text{ nm} < D < 100 \text{ nm}$  である。一方、(b) の小角散乱専

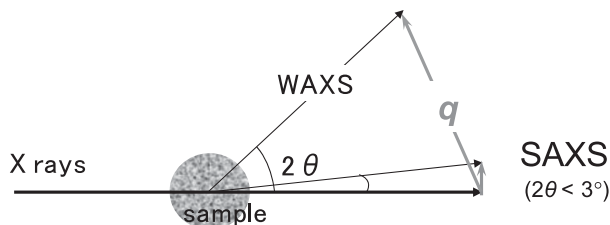


Fig. 4 Geometry of small-angle X-ray scattering (SAXS) and wide-angle X-ray scattering (WAXS).

用装置では、2次元検出器 (IP) を用いることによって角度走査をする必要がないため、短時間で測定が可能である。最大カメラ長  $4.1 \text{ m}$ 、波長  $1.5 \text{ \AA}$  の X 線を用いた場合は  $10 \text{ nm} < D < 500 \text{ nm}$  の粒径を観測することができる。真空パスの交換によってカメラ長を短くすれば、 $10 \text{ nm}$  の以下の粒径も観測可能である。しかし、真空パスの X 線窓 (カプトンフィルム) によるバックグラウンド散乱が大きく、高  $q$  領域では装置 (a) の方がよい S/N のデータが得られることがわかった。よって、実際は、低角側には装置 (b) で得られたデータ、高角側は、装置 (a) で得られたデータを用いることにした。

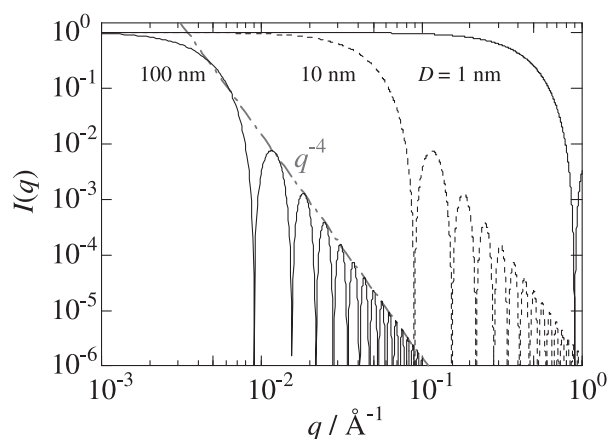


Fig. 5 Simulation curves of scattering intensity profiles obtained from spherical structures with diameters of  $1 \text{ nm}$ ,  $10 \text{ nm}$  and  $100 \text{ nm}$ .

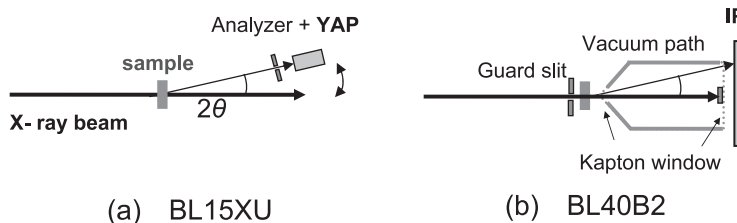
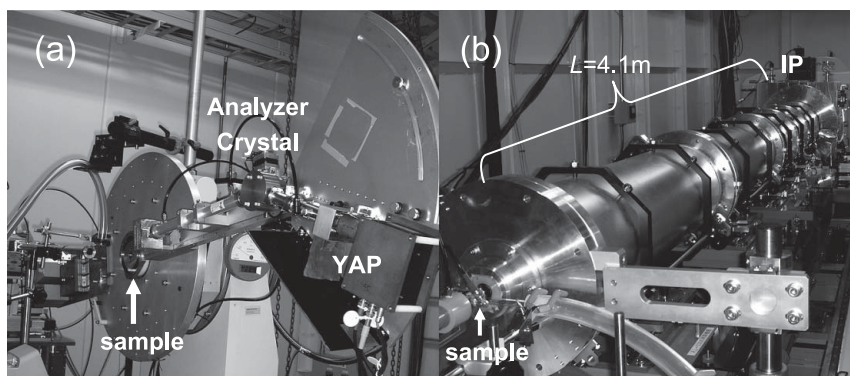
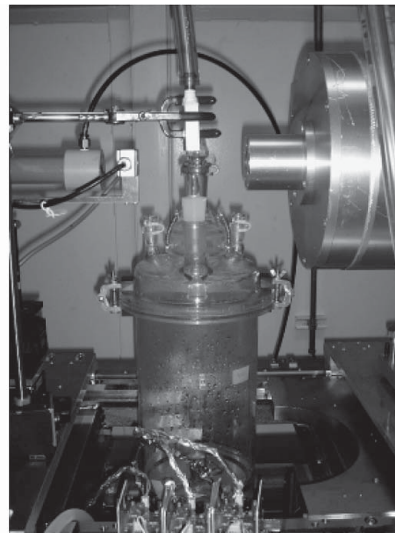
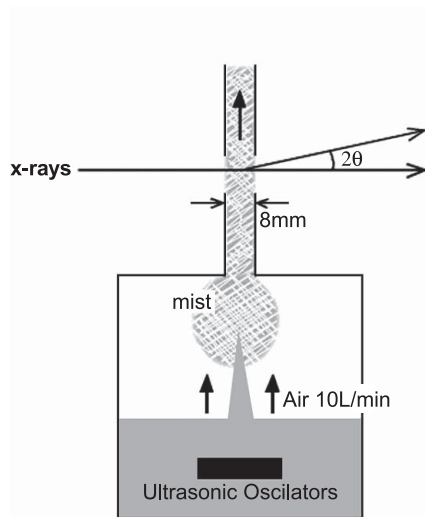


Fig. 6 (a) High precision powder diffractometer at the BL15XU beamline. (b) Small-angle X-ray scattering system at the BL40B2 beamline.



**Fig. 7** Liquid droplets flow cell for SAXS measurements. The ultrasonic oscillators were installed in the cell. The liquid droplets in the mist were formed and pumped out to obtain a stable stream with a diameter of 8 mm at the center of the diffractometer without any X-ray windows.

### 3.3 試料セル

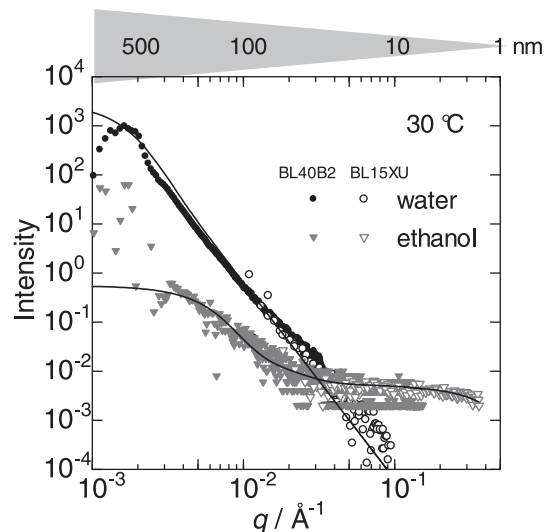
Fig. 7は測定に用いた試料セルである。セパラブルフラスコに液体（水またはエタノール）を入れ、液面から35 mm下方に2.4 MHz, 13 Wの超音波振動子（本多電子HM2412）を設置した<sup>2,3</sup>。霧の密度は $0.1 \text{ mg/cm}^3$ （平均粒径を $1 \mu\text{m}$ とした時 $10^7$ 個/ $\text{cm}^3$ ）と非常に微量であるため、霧以外からくるバックグラウンド散乱を極力減らす工夫をする必要がある。よって、試料セル内に空気を送ることで発生した霧を上方に吹き上げ、さらに下流側から吸引して直径8 mmの安定なミスト流を作った。このようにX線照射部分のみを開放系にすることによって、微弱なシグナルを得ることに成功した<sup>2</sup>。

### 3.4 小角散乱プロファイルと粒径分布解析

Fig. 8に得られたX線小角散乱プロファイルを示す。BL15XUおよびBL40B2のデータは、オーバーラップしている $q$ 領域でスムーズにつながった。これよりFig. 9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。なお、水は150 nm以上は減少するような分布が得られているが、これは150 nm以上の粒径を解析するには、測定した最小 $q$ 値が不十分だったために生じたアーティファクトなので、注意されたい。

## 4. 霧化条件と粒径分布

Fig. 9の粒径分布は、水はエタノールよりも100倍粒径が大きく、そのピーク個数は $10^{-10}$ 小さいことを示している。これは、X線小角散乱強度がEq. (2)より $NV^2$ に比例するため、1個の100 nm粒子からの散乱は1 nmの粒子よりも $10^{12}$ 強くなることによる。得られた



**Fig. 8** Scattering intensity profiles for water and ethanol droplets in mist measured at the BL15XU (the open symbols) and the BL40B2 (the closed symbols) beamlines. The solid curves are calculated for the size distributions shown in Fig. 9.

粒子の総数と粒径から液滴の総体積を求めたところ、エタノールは水の10倍となった。水もエタノールも測定後の重量減少が同程度であったことから、水は観測最大粒径（500 nm）以上の粒径が多数存在していることが示唆される。実際、光散乱法によって、同条件下の水は $2 \mu\text{m}$ 付近に分布のピークをもつことが観測されているので<sup>11,12</sup>、われわれの測定では、 $2 \mu\text{m}$ 付近に中心粒径をもつ分布のテールの部分を観測していると思われる。そこで、大雑把に $q^{-4}$ に載る部分をマイクロ液滴からの散乱、傾き0で近似できる部分をナノ液滴からの散乱とみなして小角散乱プロファイルのフィッティングを行い、得られた係数の値から粒子数の評価

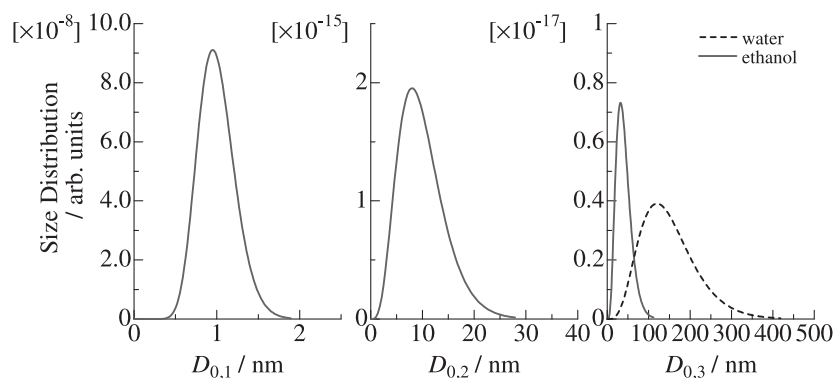


Fig. 9 Size distribution function obtained using  $\Gamma$ -distribution function.

Table 1 The relationship between droplet size and experimental condition  
 $\uparrow$ , increase;  $\downarrow$ , decrease

Experimental condition	Microdroplet	Nanodroplet	Factor
Ethanol concentration $\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	Microscopic phase separation
Temperature $\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	Liquid-vapor equilibrium
Air flow $\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	Liquid-vapor equilibrium
Power input of ultrasonic oscillator $\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	Energy consumption for atomization

を行った。エタノール水溶液について霧化条件と発生粒子数の関係を Table 1 にまとめた。それによれば、

- (1) 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
- (2) 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
- (3) 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
- (4) 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、(1) 母液のエタノール濃度<sup>13)</sup>、(3) キャリアガス流量<sup>14)</sup>、(4) 超音波振動子の入力パワー<sup>15)</sup> が挙げられる。(1) については、矢野による解説<sup>16)</sup> や本特集の脇坂による解説に記されているように、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。(3) 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。(4) 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。

## 5. ま と め

これまで超音波霧化法によって発生した液滴は、液体の表面張力および密度と超音波の周波数によって決まり、マイクロメートルオーダーだとされてきたが、われわれは SPring-8 の高輝度 X 線を用いた X 線小角散乱法により、霧化条件によって、ナノメートルオーダーの液滴(ナノ液滴)の発生が支配的になることを見出

した。また、ナノ液滴の発生には母液のエタノール濃度、キャリアガス流量、超音波振動子への入力パワーが関与していることがわかった。これら3つのファクタは、これまで用いられてきたラングの式には考慮されていない。よって発生する液滴径を議論するには、分子レベルで現象を理解することが必要である。

## 謝 辞

本研究は平成 16-17 年度 NEDO 研究開発型技術開発助成事業「揮発性有機化合物高度分離のための省エネルギープロセスの開発」、平成 18-19 年度四国経産省新規産業創造技術開発費補助金「バイオエタノールミストの省エネルギー回収装置の開発」の補助を受けて行われた。また X 線小角散乱実験は文部科学省の重点ナノテクノロジー課題として SPring-8 の(独)物質・材料研究機構ビームライン BL15XU (Proposal No. 2005A0722-ND1d-np-Na, 2005B0579, 2006A1610)、重点ナノテクノロジー支援課題として(財)高輝度光科学研究センター BL40B2 ビームライン (Proposal No. 2007A1982, 2007B1722, 2008A1655)、および一般課題として理化学研究所 BL45XU ビームライン (Proposal No. 2007A1633) において実施された。

## Nomenclature

- $D$  : particle diameter
- $D_0$  : mean particle diameter
- $\Lambda$  : capillary-wave wavelength (cm)
- $\rho$  : density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
- $\gamma$  : surface tension ( $\text{mN}/\text{m}$ )
- $F$  : ultrasound frequency (Hz)
- $I$  : X-ray scattering intensity
- $q$  : scattering wavevector

$\theta$  : scattering angle  
 $\lambda$  : X-ray wavelength  
 $N$  : particle number  
 $\Delta\rho_e$  : electron density difference  
 $V$  : particle volume  
 $\Phi$  : structure factor  
 $P_{D_0}$  : particle distribution function with mean particle diameter of  $D_0$

### References

- 1) 日本微粒化学会編：アトマイゼーション・テクノロジー， 森北出版（2001）
- 2) Yano, Y. F., Matsuura, K., Fukazu, T., Abe, F., Wakisaka, A., Kobara, H., Kaneko, K., Kumagai, A., Katsuya, Y., Okui, M. and Tanaka, M.: Small-Angle X-Ray Scattering Investigation of Water Droplets in Mist, *J. Appl. Cryst.*, **40**, 318–320 (2007)
- 3) Yano, Y. F., Matsuura, K., Fukazu, T., Abe, F., Wakisaka, A., Kobara, H., Kaneko, K., Kumagai, A., Katsuya, Y. and Tanaka, M.: Small-Angle X-Ray Scattering Measurement of a Mist of Ethanol Nonodroplets: An Approach to Understanding Ultrasonic Separation of Ethanol-Water Mixtures, *J. Chem. Phys.*, **127**, 031101 (2007)
- 4) Yano, Y. F., Matsuura, Tanaka, M. and Inoue, K.: Size Distribution of Liquid Droplets in Mist Investigated by Small-Angle X-Ray Scattering, *Adv. X-Ray. Chem. Anal. Japan*, **40**, 299–305 (2009) (in Japanese)
- 5) Nomura, T., Kousaka, Y. and Satake, M.: Size Measurement of Ultra Fine Powders Dispersed into Air, *J. Aerosol. Res., Jpn.*, **14**, 158–161 (1999)
- 6) 千葉近：超音波噴霧， 山海堂（1990）
- 7) Lang, R. J.: Ultrasonic Atomization of Liquids, *J. Acoust. Soc. Am.* **34**, 6–8 (1962)
- 8) 松岡秀樹：小角散乱の基礎～X線・中性子の小角散乱から何がわかるか～， 日本結晶学会誌， **41**， 213–226 (1999)
- 9) Omote, K., Ito, Y. and Kawamura, S.: Small Angle X-Ray Scattering for Measuring Pore-Size Distributions in Porous Low-K Films, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 544–546 (2003)
- 10) Nagao, O., Harada, G., Sugawara, T., Sasaki, A. and Ito, Y.: Small-Angle X-Ray Scattering Method to Determine the Size Distribution of Gold Nanoparticles Chemisorbed by Thiol Ligands, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 7742–7746 (2004)
- 11) Donnelly, T. D., Hogan, J., Mugler, A., Schommer, N. and Schubmehl, M.: An Experimental Study of Micron-Scale Droplet Aerosols Produced via Ultrasonic Atomization, *Phys. Fluids*, **16**, 2843 (2004)
- 12) Barreras, F., Amaveda, H. and Lozano, A.: Transient High-Frequency Ultrasonic Water Atomization, *Experiments in Fluids*, **33**, 405–413 (2002)
- 13) 矢野陽子ら：超音波霧化法によって発生したナノドロプレットの粒径制御， SPring-8利用報告書， 2007A1982（2007）
- 14) 矢野陽子ら：超音波霧化法によって生じたエタノール／水ミストのサイズ分布測定， SPring-8利用報告書， 2007A1633（2007）
- 15) 矢野陽子ら：超音波霧化法によって発生したナノ液滴の粒径制御， SPring-8利用報告書， 2008A1655（2008）
- 16) 矢野陽子， 松浦一雄：エタノール水溶液の物理化学と超音波霧化によって発生したミストの構造， 化学工学誌， **71**， 829–832（2007）