

[研究論文]

## 水の超音波霧化時に発生する帯電霧

下川博文<sup>1</sup>・佐藤隆浩<sup>2</sup><sup>1</sup> 電気電子情報工学科 (shimo@ele.kanagawa-it.ac.jp)<sup>2</sup> 博士前期課程電気電子専攻修了

## Charged Fog Generated by Ultrasonic Atomization of Water

Hirofumi SHIMOKAWA<sup>1</sup>, Takahiro SATO<sup>2</sup>

## Abstract

This study examined the electrification quantity of the fog in doing ultrasonic atomization of pure water. In the water of low purity, the electrification fog in proportion to the induced voltage polarity arose. However, in the water of high purity, the electrification fog of the negative polarity arose with no relation to the application of negative induced voltage. Especially, it was found that the negative charged fog arose, even when the induced voltage was not applied in the high-pure water. From this fact, when the purity of the water rises, the electric double layer which exists in air/water interface, seems to have firmly been formed. This fact was supported from the measurement results in mixing the surfactant. In addition, the generation of the electrification fog was promoted, when the chemical compound with hydroxyl group dissolved.

Keywords: Negative Charged Fog, Electric Double Layer, Air/Water Interface, Ultrasonic Atomization, Pure Water

## 1 はじめに

自然界に漂うイオンは、紫外線、太陽光線などの光電効果、放射性物質などにより生成される。これらの多くが正、負の両イオンが対で発生するのに対して負イオンだけを生成する現象としてレナード効果がある<sup>1)</sup>。滝や上流河川では大量の負イオンが発生していることが知られている。水が流れ落ちるとき、岩や水同士が衝突し破碎されることによって負イオンが発生する。空気と水の界面では水分子内のOが表面に、Hがバルク水側に配列すると考えられている<sup>2), 3)</sup>。つまり、水分子の配向双極子は正電荷を表面側に、負電荷を水のバルク側に向けて配向する。空気-水界面にバルク内の負イオンの一部が束縛される。正イオンは比較的自由で、界面付近のバルク内に拡散して界面電気二重層を形成する<sup>2)-5)</sup>。そのため、水が機械的に破碎すると、微小な水滴は表面の負電荷を寄り多く取り込むため負イオンが過剰となり、大きい水滴は正イオンが過剰な状態となって帯電する。大きい水滴は重力の作用で早く沈降するため、生成された電荷雲は負電荷が優勢となる。この現象は古くから提唱されているが、実際に電気二重層の存在を検証した報告は

ほとんどみあたらない。

本研究は水を超音波霧化したときに発生する帯電霧について実験的に調べたものである。帯電霧の極性と発生量の水の純度依存性と不純物濃度依存性から、界面電気二重層についての知見を得ることを試みた。その結果、帯電霧の発生量は水の純度に大きく依存する結果が得られた。このことから界面電気二重層の形成は水中の不純物に大きく依存することが示唆された。

## 2 測定

図1に帯電霧の測定装置を示す。使用した超音波霧化器は発振周波数2.4MHz、霧化粒子約3 $\mu$ m、霧化量250m $\ell$ /hのものである。1.5 $\ell$ のステンレス製の容器に霧化器を投入し作動させると振動子面上に水柱が立ち、霧が発生する<sup>6)</sup>。真ちゅう製の $\phi$ 20mmのリング型誘導電極を水柱の中心に設置し、誘導電圧は $\pm$ 1kVまで印加した。霧化器から水面までは27mm、水面から電極までを25mmとした。この条件下で誘導電圧印加時の帯電霧の発生量が最大になることを確かめた。発生した霧は内径80mm、長さ470mmの亚克力パイプを通してファ

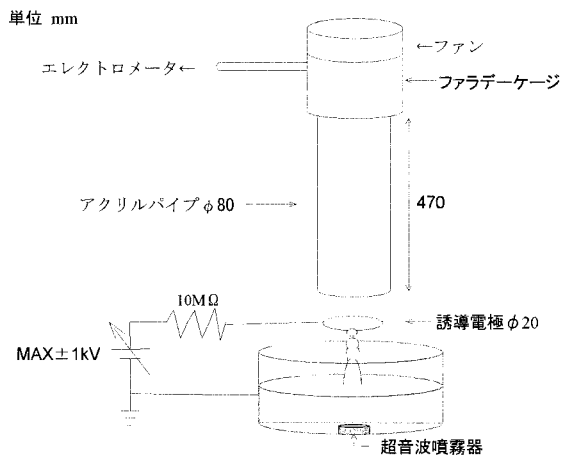


図1 測定装置

ラダーケージで吸引した。アクリルパイプの吸入口の風速は約1.5m/sである。長さ470mmのアクリルパイプを用いたのは、霧化器から大きな水滴が直接ファラデーケージに達するのを防ぐためである。ファラデーケージは内径50mm、外形75mm、長さ160mmの真ちゅう製で、内筒の入口と出口にはメッシュ50の金網（真ちゅう製）を取り付けた。ファラデーケージとエレクトロメータで測定した電荷量の時間変化から帯電霧の発生電流を算出した。

水の抵抗率は約8kΩcm（水道水）から約2MΩcmの高純水まで変化させた。水の抵抗率の調整にはCO<sub>2</sub>ガスを使用した。また空気－水界面の状態を変えるために、非イオン性界面活性剤を用いた。さらに、イオン性化合物を溶解させ、その影響を調べた。なお、帯電霧の発生量に与える温度効果を測定する以外は、水温は20℃程度の室温である。

### 3 結果と検討

#### 3.1 発生電流の誘導電圧依存性

帯電した霧の発生電流の誘導電圧依存性の一例を図2(a)、(b)に示す。誘導電圧は±1kVまで200Vずつ変化させた。図2(a)から、水道水や75kΩcmの抵抗率の水では発生電流の誘導電圧依存性に違いはほとんどみられず、誘導電圧に応じた極性の帯電霧が発生していることがわかる。また、その値は誘導電圧に対してほぼ点対称である。200kΩcmから400kΩcmまでの抵抗率では、曲線は全体的に負の方向に偏っていることがわかる。

図2(b)から、水の純度が上昇しさらに抵抗率が高くなると、負電流が発生する誘導電圧の範囲が負電圧の方向にますます広がることがわかる。600kΩcm以上の高い抵抗率では－400Vの誘導電圧を印加してもなお負電流が発生している。抵抗率が2MΩcmの高純水になると、－600Vの誘導電圧を印加してもなお負電流が発生した。また、それ以上の負の誘導電圧では正電流が発生するが、

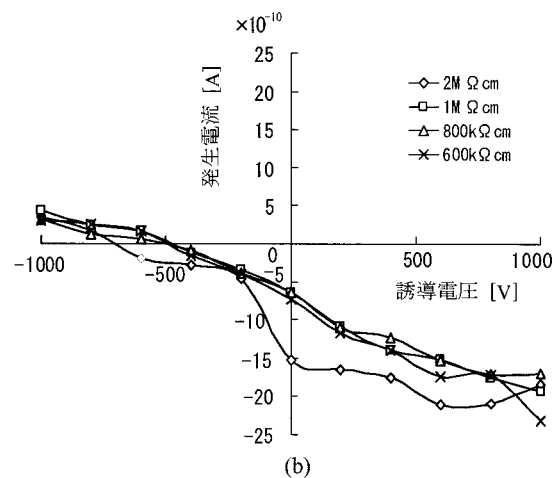
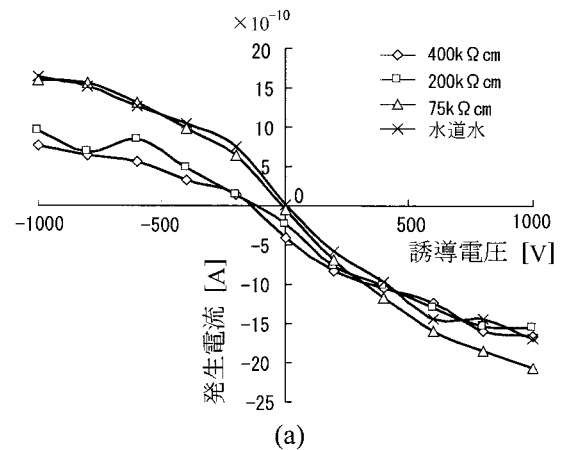


図2 発生電流の誘導電圧依存性

発生電流の値は低抵抗率の場合と比べると大きく減少する。低抵抗率の場合とは異なり、高抵抗率の水では負極性に偏っているのが顕著にみられる。

このように水の純度が上昇し2、3百kΩcm以上に抵抗率が大きくなると、負の誘導電圧を印加してもなお負の帯電霧が発生する。この現象は水を金属のような導体と考えたときの誘導帯電現象では説明は困難である。

#### 3.2 発生電流の抵抗率依存性

図3は誘導電圧を印加しない場合の帯電霧の発生電流の水の抵抗率依存性を示したものである。水の抵抗率は約8kΩcm（水道水レベル）から約2MΩcmまで変化させた。抵抗率は高純水にCO<sub>2</sub>を用いて調整した。抵抗率が水道水レベルの水を超音波霧化しても、その発生電流はほぼ0になり、帯電霧は発生しないことがわかる。また、数十kΩcm付近から発生電流が負になり始め、抵抗率が増加するにつれて負電流、つまり負の帯電霧の発生量が増加していることがわかる。2MΩcmになると発生電流は $-15 \times 10^{-10}$ Aに達し、このとき負イオン数は約160万个/ccに相当する。その値は図2(a)と比較するとわかるように、水道水に+1kVの誘導電圧を印加したときとほ

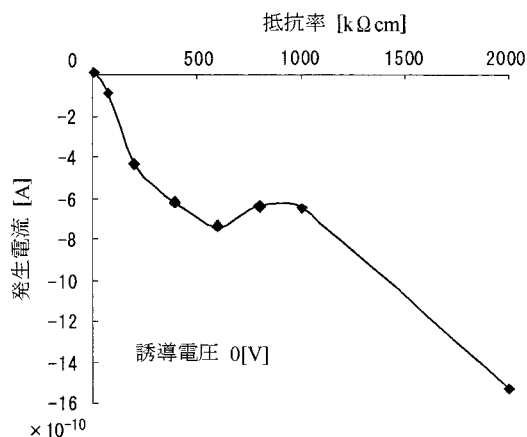


図3 発生電流の抵抗率依存性（誘導電圧0V）

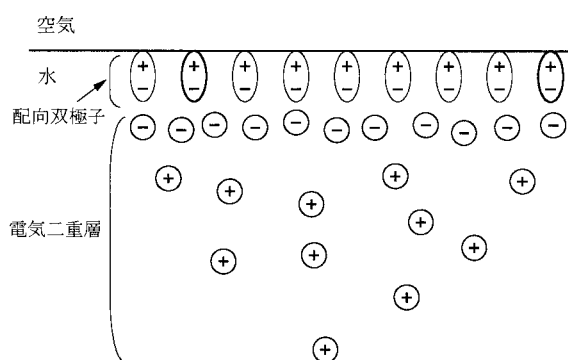


図4 空気－水界面の電気二重層のモデル図

ば同じ値となる。これは、純度の高い水を超音波霧化器によって霧化させた場合に、誘導電圧を印加しなくても大量の負の帯電霧を発生させることができることを意味している。

2MΩcm以上の高純水による測定も試みたが、通常の空气中で測定を行ったため2MΩcmよりも高い抵抗値を保つことができなかった。超純水を空気にさらすと数分間の短時間で抵抗率が減少してしまうため、測定を行うことは困難であった。

### 3.3 負の帯電霧の発生機構

図4は空気－水界面に形成される電気二重層のモデル図である。極めて純度の高い水の場合には、空気－水界面には水分子の配向双極子が配置される。水中で解離した負イオン（たとえば、OH<sup>-</sup>）が界面側に寄り、バルク中の正イオン（たとえば、H<sup>+</sup>）は拡散層を形成する。超音波霧化時に水の表面層が微小な水滴となって空气中に飛び出すので、水滴に負イオンが多く含まれると考えると、負の帯電霧発生の機構を説明することができる。

図2で示したように、純度の高い水では負の誘導電圧を印加しても負の帯電霧が発生する。このことは電圧印加の伴い移動する水中の正イオンは水表面に達することができないことを示している。した

がって、純度が高く不純物が少ない水では、図4のように配向双極子は規則正しく配列されると考えられる。負イオンは配向双極子に強く引き寄せられ、電気二重層は強固に形成されている。それにより負の誘導電圧を印加しても電気二重層は乱れにくいと考えられる。

純度の低い水には、いろいろな不純物イオン、極性物質、非極性物質が溶解している。誘導電圧を印加しない場合、帯電霧の発生が水の抵抗率の減少と共に抑制される原因は以下の2つが考えられる。

(1)溶解する不純物が増加するにしたがい配向双極子の構造が乱れるため、電気二重層が形成されにくくなる。

(2)電気二重層の厚さ（デバイ長 $\delta$ ）は抵抗率の1/2乗に比例するため、低抵抗率の水では負イオンと同程度の正イオンが霧化された水滴に含まれる。

デバイ長 $\delta$ は次式で与えられる<sup>2)</sup>。

$$\delta = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r D \rho} \quad (1)$$

ここで、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $\epsilon_r$ は水の比誘電率で約80、 $D$ は拡散係数、 $\rho$ は抵抗率である。拡散係数の報告例は多くないが、n-ヘキサンの値を参考<sup>7)</sup>に、 $D=1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ とすると、

$$2\text{M}\Omega\text{cmの高純水} : \delta = 0.36 \mu\text{m}$$

$$8\text{k}\Omega\text{cmの水道水} : \delta = 0.003 \mu\text{m}$$

となる。使用した霧化器の霧化粒径の約3 $\mu\text{m}$ に比べてどちらも小さい値である。デバイ長の厚さ $\delta$ の大きさが帯電霧の発生量に影響するかどうかははっきりしない。

### 3.4 発生電流に与える界面活性剤の影響

純水に界面活性剤を混入すると、界面活性剤分子は空気－水界面に移行し、親水基を水中に疎水基を空気の方方向に向けようとする。活性剤の濃度を増加させると、ある濃度で界面では活性剤分子が飽和し、それ以降バルク中でミセルを形成するようになる。このときの濃度をミセル形成臨界濃度（CMC）という。つまり、界面活性剤を混入することで水－空気界面に配向する水分子を活性剤分子に置き換えることができると考えられる。

使用した界面活性剤は非イオン性3種類である<sup>8)~10)</sup>。ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル（C<sub>34</sub>H<sub>62</sub>O<sub>11</sub>；POE）のCMCは0.15g/ℓ、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（C<sub>58</sub>H<sub>114</sub>O<sub>26</sub>；Tween20）のCMCは3.31g/ℓ、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート（C<sub>64</sub>H<sub>124</sub>O<sub>26</sub>；Tween80）のCMCは1.44g/ℓである。

使用した界面活性剤は非イオン性であるが、数MΩcmの高純水に溶解させたとき抵抗率が低下した。CMC濃度まで添加したとき、いずれの活性剤も抵抗率が約200kΩcm程度まで低下する。同じ抵抗率で比較するために、無添加の水は高純水にCO<sub>2</sub>ガスを用いて約200kΩcmに調整した。

図5はCMC濃度まで添加した試料水と無添加の水と

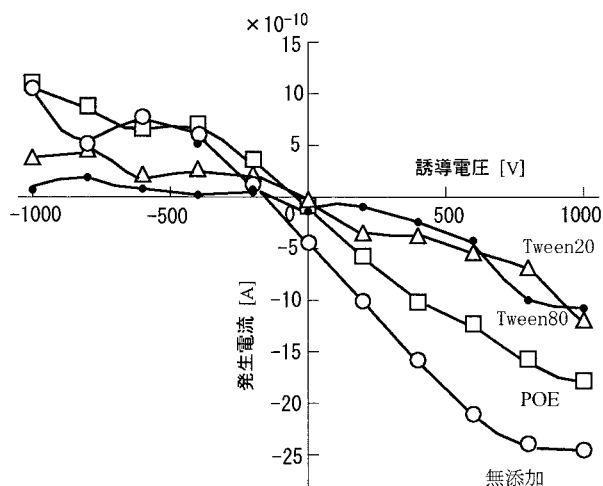


図5 界面活性剤の影響

の結果の比較を示したもので、発生電流の誘導電圧依存性である。誘導電圧を印加していない場合で比較すると、CMC濃度まで活性剤を添加すると負の帯電霧の発生が抑制されていることがわかる。この結果から、空気－水界面の水の配向双極子が界面活性剤分子に置き換えられ、電気二重層の形成が抑制されたことが示唆される。このことから、界面の配向双極子の構成が帯電霧の発生に大きく関係することがわかる。3.3節で述べたように、水に含まれる不純物が界面の配向双極子に影響を与えることが帯電霧の発生に大きく関係すると考えて良いと思われる。

### 3.5 発生電流に与えるイオン性化合物の影響

水は $H_2O$ が自己解離する性質があるため、不純物を極力取り除いた超純水であっても若干の $H^+$ と $OH^-$ が存在する。これらのイオンが水の界面電気現象へ大きく関わっていると考えられる。そこで、 $H^+$ と $OH^-$ に解離するイオン性化合物とそのどちらでもない化合物を高純水に混入した試料について帯電霧の発生量を比較した。その結果から空気－水界面に与える影響を調べた。

図6は高純水にHCl, NaCl, およびNaOHを混入し

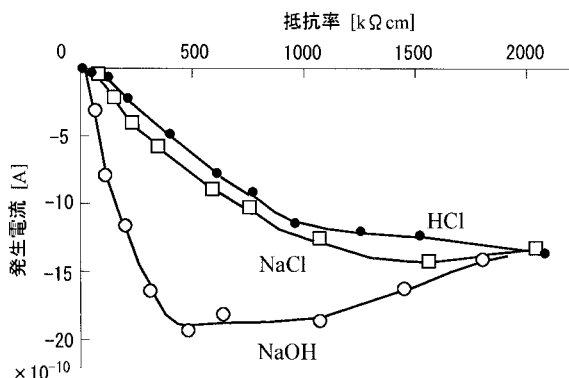
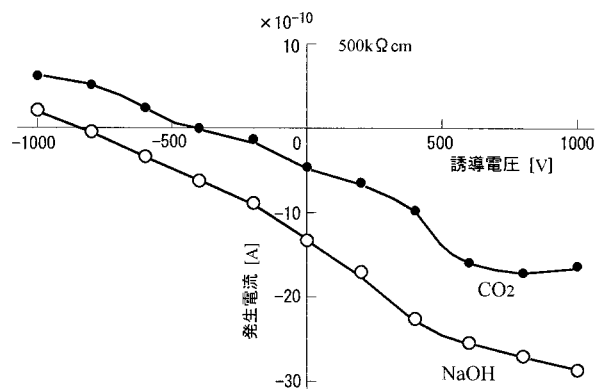


図6 イオン性化合物混入時の発生電流の抵抗率依存性

図7 NaOHとCO<sub>2</sub>の発生電流の誘導電圧依存性

た際の発生電流の抵抗率依存性を示したものである。誘導電圧は0Vである。抵抗率が最も高いプロット点は無添加の水の場合で、以降化合物を混入し抵抗率を減少させた。同図からHClとNaClの発生電流は抵抗率に依存し、図3で示したCO<sub>2</sub>ガスを混入した場合と同様の結果が得られた。また、HClとNaClでは本質的な違いはみられない。一方、NaOHの場合には抵抗率が500kΩcmまで減少しても発生電流は無添加の場合同じか、僅かに大きくなっている。500kΩcmより小さくなると発生電流は急激に減少し、約50kΩcmを下回ると他の試薬とほぼ同じ結果が得られた。

図7は抵抗率約500kΩcmにおけるNaOHとCO<sub>2</sub>の発生電流の電圧依存性を比較したものを示す。抵抗率はほぼ同じ値であるのに対して、CO<sub>2</sub>とNaOHの発生電流は大きく差がみられることがわかる。また、NaOHでは－800Vの電圧を印加してもなお負電流が発生した。OH基を持つ他の化合物(Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>)で同様の測定を行ったが、同じ結果が得られた。

これらの原因は次のように考えられる。超純水など純度の高い水は水中の不純物およびイオンが非常に少ない。また自己解離する水分子も少ないため、図4の電気二重層におけるOH<sup>-</sup>の密度が低いと考えられる。そこでNaOHを混入することにより、水中のOH<sup>-</sup>の濃度が増加する。他の不純物を混入した場合に比べ、電気二重層内のOH<sup>-</sup>の数が増加する。このことが帯電霧の発生量に寄与していることが考えられる。

### 3.6 水温の影響

近年、水表面の状態はレーザ高周波発生法<sup>11)</sup>により研究されており、空気－水界面の水の配向双極子は40℃以上の温度になると配向がランダムになることが報告されている<sup>3), 4)</sup>。図8は帯電霧の発生量に及ぼす水温の影響を調べたもので、抵抗率は1.5MΩcmである。水温は室温から50℃まで変化させた。図7からわかるように、50℃までの温度では水温による有為な変化はほとんどみられない。本研究からは、高温になると界面の水分子

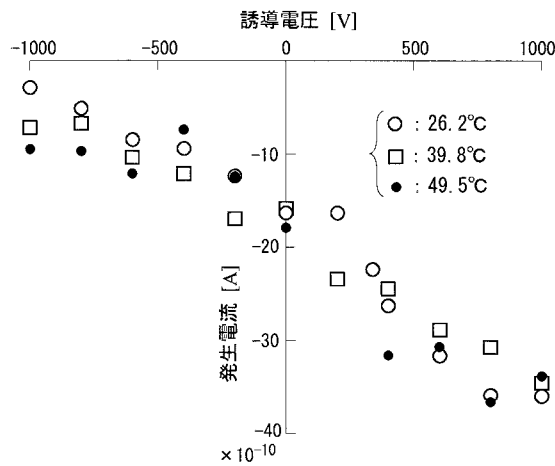
11)小川一郎：表面, **34**, p501(1996)

図8 水温の影響

の配向がランダムになることを支持する結果は得られなかった。より高温領域で測定する必要があるものと思われる。

#### 4 まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- (1)水の超音波霧化時に発生する帯電霧は水の抵抗率に大きく依存する。
- (2)水の純度が高くなると、誘導電圧を印加しなくても負の帯電霧が発生する。
- (3)空気－水界面の水の配向双極子の配列が乱されると帯電霧の発生が抑制される。
- (4)OH基を含む化合物が溶解した場合には帯電霧の発生が促進される。
- (5)室温から50℃までの温度範囲では帯電霧の発生量は温度に依存しない

#### 参考文献

- 1) P. Lenard : Ann. Phys., **47**, p463 (1915)
- 2) 静電気学会編：（新版）静電気ハンドブック, p 1052－1069, オーム社 (1998)
- 3) 上平恒：水の分子工学, p174, 講談社 (1998)
- 4) K. E. Eissenthal : Ann. Rev. Phys. Chem., **43**, p627 (1992)
- 5) 浅野和俊：電学論108巻4号, p362(1988)
- 6) 千葉近：超音波噴霧, 山海堂, p186(1990)
- 7) 電気学会放電ハンドブック出版委員会編：放電ハンドブック, 電気学会, p541(1974)
- 8) M.J.ローゼ：界面活性剤と界面現象, フレグランスジャーナル, p20-28(1995)
- 9) 日本油化学会編：油化学便覧, 丸善, p36, p42, p133 (1968)
- 10) 日本油化学会編：油化学事典, 丸善, p495, p497(2004)