

液滴乾燥のQCM観測に関する予備検討

清田佳美*

Preliminary study for QCM observation of water droplets drying

Yoshimi SEIDA*

Abstract

QCM can be used as a tool for highly sensitive monitoring of changes in the mass of substances loaded onto it at the molecular level. In this study, the QCM was applied to the *in-situ* measurement of the drying rate of spray droplets. A preliminary experimental study to investigate the applicability of the QCM for the measurement of the drying rate of spray droplets was performed. Visual observations of microdroplets on the QCM during the drying at room conditions were performed along with the monitoring of the QCM response. The *in-situ* measurements of the dry rate of the spray mists were also performed to evaluate the applicability of the QCM in the *in-situ* measurement of the dry rate in the simulated spray-dry tower.

Keywords : Spray dry, dry rate, QCM

1. 緒言

液滴の乾燥はインクジェット、スプレードライなど様々な工学分野で利用されている。乾燥速度の制御に向けて、微小液滴の乾燥速度を正確に*in-situ*モニタリングする手法が種々検討されている。液滴が小さくなるほど精度良い観測が要求されるが、カメラ撮影、共焦点顕微鏡、重量天秤、赤外もしくは蛍光測定等により乾燥パターンの特定、乾燥速度の測定とモデル化が試みられている^{1~6)}。これまでに液滴乾燥の画像情報も多数報告されているが、インクジェット法で生成された微小液滴の基板上における乾燥挙動について、液滴サイズ、濡れ性の異なる基板、液の揮発性などの要因による相違をMicrojet Lab.

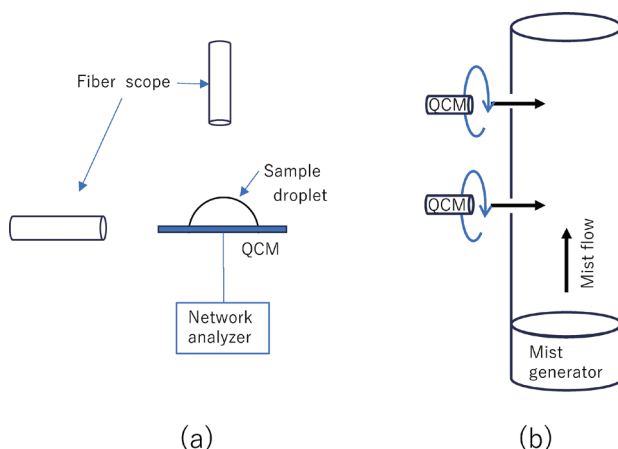
社が動画で紹介している⁷⁾。

筆者はこれまで、クライオ条件で水滴の凍結融解過程の粘弾性変化を観測するQCM測定を行っている⁸⁾。QCMは分子レベルでこれに負荷する物質の質量変化を高感度にモニタリングするツールとして使用でき、マイクロ量以下の微小な液滴の物性評価において有効なツールである。そこで、噴霧液滴の乾燥観測に適用し、応答特性評価への適用性に関する予備的な実験的検討を行った。QCMを用いた測定では、液滴の種類、サイズ、QCMの発振特性、電極の物理化学的な構造・種類と表面特性の影響があることは言うまでもない。このうち、電極の種類については、種々の電極を備えたQCMを用いた予備実験により、Au電極を備えたQCMにおいて安定な観測が可能であった。そこで、Au電極を備えたQCMを用いて、QCM上における水滴の乾燥挙動の視覚的観察とQCM応答分析、ならびに、噴霧塔内の*in-situ*測定の可否について把握する予備的な実験を行った。電極表面の性質の影響を考慮し、場合によってはその影響を排除するため表面処理した電極を用いることも検討課題であるが、表面構造の影響については別紙にて報告する。

2. 実験方法

2.1 QCM電極上の水滴乾燥挙動の把握

超純水を用いてマイクロピペットにより水滴量を調整した。室温（25℃、RH45%）にてAuを蒸着したQCMを水平台上に設置し、電極平面中央に所定量の水滴（0.5～10 μL ）を形成した。ファイバーカメラ（DEPSTECH社製、極細内視鏡カメラWF070、解像度1080P）を用いて水滴乾燥過程の水滴形状（上面および側面）を観察した（Fig. 1 (a)）。同時に、QCM応答（共振周波数 f_r 及び共振抵抗値 R ）をアドミッタンス法によりモニター



Figs. 1 Schematic experimental configurations for (a) the measurements of the drying behavior and (b) the *in-situ* measurement of the drying rate in the simulated spray-dry tower.

した。QCMはセイコーEG&G社製のAu電極を備えた基本振動数9 MHzのものを用いた。電極は使用前に表面をアセトンにて洗浄したものを用いた。アドミタンス測定はセイコーEG&G社製のQCM922Aを用いて行った。測定スキャンレートは1 Hz/sとした。アドミタンス法の詳細については既報⁸⁾を参照されたい。

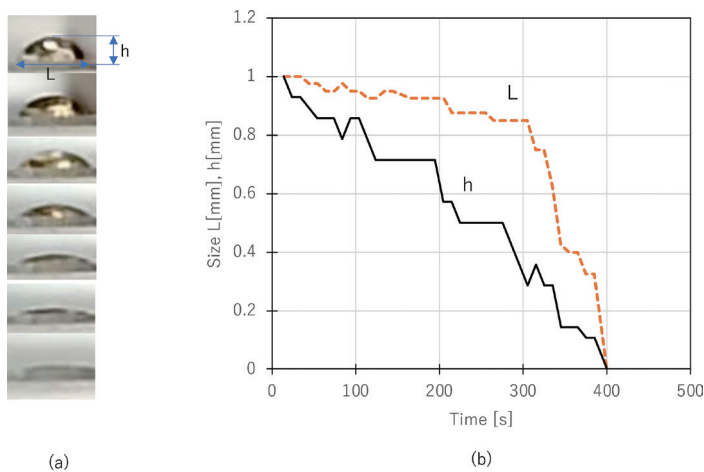
2.2 噴霧塔を用いた予備実験

Fig. 1 (b) に示すアクリルパイプを用いた噴霧塔 (150 ϕ \times 1000mm) を用いてQCMを用いた水滴乾燥速度の*in-situ*測定について適応可否を見極める予備的な検討を行った。噴霧塔の所定高さにQCM挿入口をくり抜き、これに片面をカバーしたQCM固定プローブを挿入して噴霧塔内の*in-situ*測定を行った。室温 (25 $^{\circ}$ C、RH45%) にて超音波噴霧器を用いて塔内に水蒸気 (< 数十 μ m ϕ) を噴霧し (噴霧量300mL/), この間、QCMを固定したプローブを180 $^{\circ}$ ステップワイズに回転させて測定を行った。QCMの応答は、ネットワークアナライザを用いて共振周波数 f_r 及び共振抵抗値 R をモニタした。

3. 結果と考察

3.1 液滴乾燥過程の形状変化

本系の乾燥において特徴的な乾燥挙動が観察された。適用した電極は鏡面研磨された電極表面を有する。Fig. 2 (a) に0.5 μ L液滴の乾燥過程の液滴側面観察の結果を示す。Fig. 2 (b) は、Fig. 2 (a) の画像データをもとに測定した液滴中央の高さ (h) と電極接触面における液滴径 (L) をそれぞれ初期値で規格化した値の経時変化を示している。乾燥と

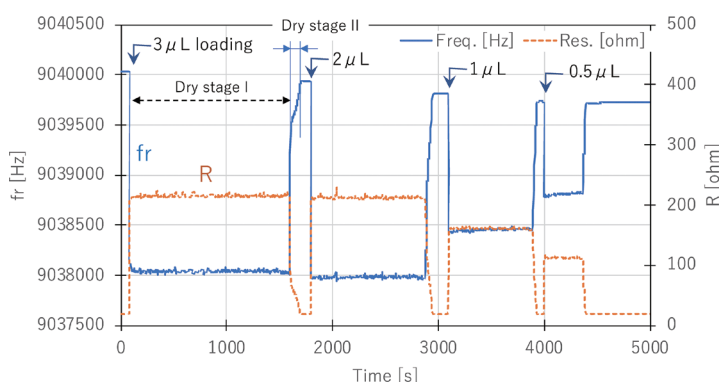


Figs. 2 (a) The change in the side view of the water droplet and (b) the time courses of the center height and bottom diameter of the water droplet (0.5 μ L) on the QCM during the dry process

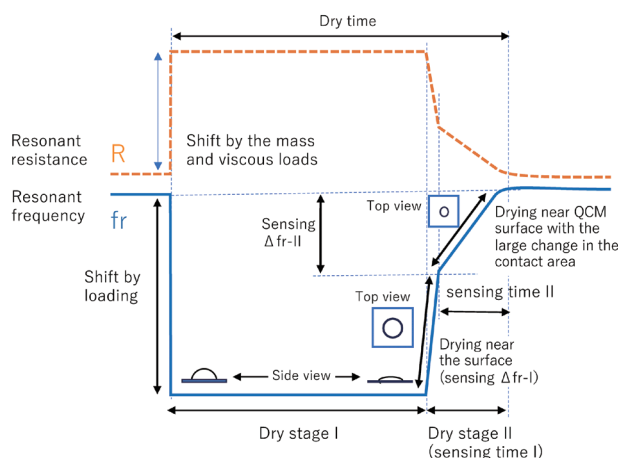
ともに液滴の高さは単調に減少し、一方、液滴の電極接触面における径は乾燥プロセスの終盤まで大きな変化はなく、液滴が消滅する終盤に急激に減少することがわかる。液滴の蒸発速度は、液滴の表面積と外気の湿度及び蒸気圧の関数で記述するのが一般的であり、また、乾燥速度を表す現象論的数理モデルにおいては液滴内の対流を考慮する複雑なモデルが提唱されている^{1~6)}。

3.2 QCM応答

Fig. 3 (a) に $3 \sim 0.5 \mu\text{L}$ の水滴を負荷した場合について、水滴乾燥過程のQCM応答 (f_r および R 値) の経時変化を示す。電極に液滴を負荷(滴下)した直後に水滴の質量負荷によって f_r 値は減少し、水滴の粘性により R 値は急増する。その後、一定時間 f_r および R 値はほ



(a) Time courses of the f_r and R values in response to loading and drying of the water droplets ($3, 2, 1, 0.5 \mu\text{L}$)



(b) Schematic diagram of the QCM response

Figs. 3 QCM responses

は変わらず、乾燥が終盤を迎え液滴径が小さくなり始める時刻から fr および R 値の急激な変化がみられる。水滴の負荷後、 fr および R 値の大きな変化が見られない一定の期間をここではDry stage Iと呼び、乾燥終盤にQCMが急激に大きく応答する期間をDry stage IIとする。液滴量が少ないほど、Dry stage Iの時間は短くなる。Dry stage IIは fr と R 値が急激にシフトする期間と、これに続く少しなだらかに変化する期間が見られる。この少しなだらかな変化を示す領域は、水滴の負荷量が $0.5 \mu\text{L}$ に減少すると fr および R 値の両方で見られなくなった。Fig. 3 (b) に水滴乾燥過程のQCM応答パターンを模式的に示す。QCMの応答挙動はFig. 2に示したような視覚的な水滴の乾燥パターンと対応している。水滴の高さが優先的に減少する乾燥期間はDry stage Iに対応している。QCMは、そのずり振動が伝播する領域の負荷（すなわち共振する負荷）を感知する。ずり振動の伝播は負荷中で振動の浸透深さと共に減衰し、この距離（浸透深さ）は電極表面からせいぜい百nm程度である。このため、多量に水滴を負荷してもQCMが感じる負荷は電極面から百nm程度の範囲までであって、これ以上の水滴を付加として感知しにくい。このため、負荷量が多いほど、QCMの応答が変化しないDry stage Iは長いことになる。

Fig. 3 (a) に示した fr および R 値の変化から求めた乾燥時間（Dry time）、質量負荷変化量 Δfr 、粘性負荷変化量 ΔR 、乾燥感知時間（Sensing time I, II）および乾燥感知時間IIにおける質量負荷変化量 $\Delta fr-II$ と水滴負荷量の関係をそれぞれFig. 4に示す。各変数の定義はFig. 3 (b) を参照されたい。水滴の負荷量に応じて各値は変わるものの、単純に、水滴負荷量が減少するにつれて Δfr 、 ΔR 、乾燥時間は減少する。乾燥感知時間IIにおける Δfr 値は負荷量の依存性は小さいことがわかる。この結果から、QCMは $0.5 \mu\text{L}$ 以下の微小水滴の乾燥速度の測定可能性が示唆される。水滴が小さい場合は乾燥過程のQCM応答はシングルモードの応答になると推察され、有効な乾燥速度センサとして応用が期待できそうである。チタンなどの他の電極においてもFig. 4と同様の傾向であるが、変化幅は電極

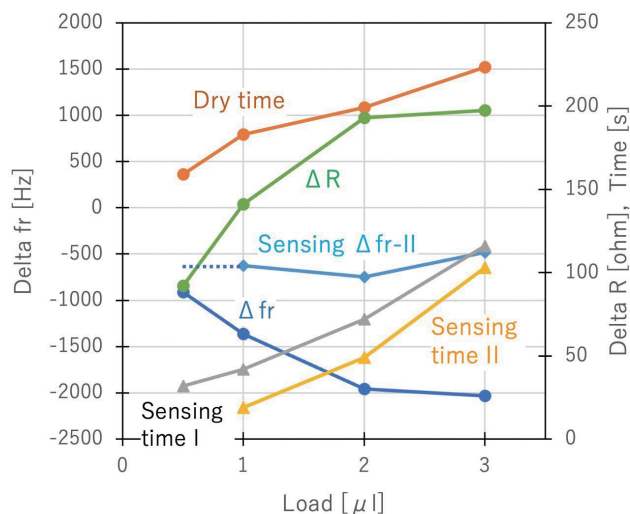


Fig. 4 The shifts of fr and R values in the dry process of water droplets as the function of loading amount.

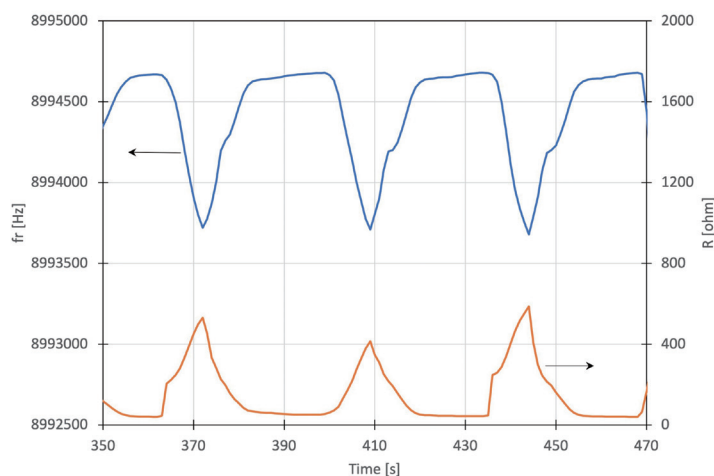


Fig. 5 QCM response in the simulated spray dryer

種に応じて異なることが確認できた。Au以外の電極種についての詳細は別紙にて報告する。

3.3 噴霧塔内におけるQCM応答

Fig. 5に噴霧塔におけるQCMの応答を示す。噴霧塔内でQCMを備えたプローブを回転させることによって、噴霧気流にQCM表面を露出する場合を「on」、プローブを反転してQCM表面に対する噴霧気流を遮蔽する場合を「off」として、ステップワイズにon-offして300mL/minの超音波噴霧気流中で計測を行った。Fig. 5からわかるように、気流と接すると十数秒で応答し、offにすると速やかに20数秒程度でfr値は接触前の値に戻る。ただし、2段階のfr応答が見られる。この理由については今後検討が必要であるが、Fig 3 (b) に示した応答に類似することが考えられる。

4. まとめ

QCMを利用した噴霧乾燥機内の*in-situ*乾燥速度測定の可能性について予備的な検討を行った。QCM上の水滴の乾燥挙動について可視化により確認するとともに、乾燥過程のQCMの共振周波数 f_r 及び共振抵抗 R の変化をモニタした。その結果、QCMは微小な水滴の乾燥速度測定が可能であること、乾燥過程の応答は水滴のサイズに応じたモードがあることを把握した。噴霧等を用いた*in-situ*測定により、QCMを用いた乾燥速度測定の可能性を確認した。今後、測定条件に応じたQCMの応答特性を体系的に取得し、その適用範囲並びに乾燥速度の数値化に向けた検討が課題である。

謝辞

本研究は科研費補助金課題（19K12404）の一部として行われた。

参考文献

- 1) 劉天泉・桜井修・加藤誠軌・水谷惟恭、単一液滴の乾燥過程と噴霧熱分解法による酸化物微粒子の生成機構の解析、日本セラミックス協会学術論文誌、98 [1]、71-76 (1990)
- 2) 土井正男、蒸発と乾燥の物理学:蒸発による液体の運動と構造形成、日本物理学会史、73 (8)、551-557 (2018)
- 3) 両角仁夫、李荣娟、濡れ性の異なる基板表面での液滴乾燥挙動の数値解析、高知工科大学紀要、7 (1)、71-79 (2010)
- 4) 安井、山中、相良、甲谷、桃井、空気中に噴霧された水粒子の挙動解析に関する基礎的研究、空気調和・衛生工学会近畿支部学術研究発表会論文集、A-87、173-176 (2010)
- 5) 濱中政爾、微小インク滴の溶媒の揮発挙動に関する研究、DNTコーティング技報、15、技術報文-2、10-16 (2015)
- 6) 山上達也、インクジェット液滴の乾燥固化過程の計測と解析、こべるにくす、34、7-11 (2008)
- 7) マイクロジェットラボHP、<https://www.inkjet-test.com/kansou> (令和5年11月1日現在)
- 8) Seida Y., Demonstration of QCM Measurement of Water during Its Freezing-Thawing Process, J. Chem. Eng. Jpn, 50 (3), 195-200 (2017)