

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13308

研究課題名(和文) クラスター級ナノ粒子の高速サイズ選別技術の研究

研究課題名(英文) Study on high-speed size-selection technique for unstable nanoparticles using a novel tandem Differential Mobility Analyzer System

研究代表者

折井 孝彰 (ORID, TAKAAKI)

国立研究開発法人理化学研究所・イノベーション推進センター・上級研究員

研究者番号：60321741

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：微小ナノ粒子の蒸発現象に起因するサイズ選別の不確実性の問題を解決するために、クラスター級ナノ粒子の高速サイズ選別技術の研究を行った。まず単層の平行平板型の電気移動度分析器(DMA)の非常に良好なサイズ選別精度を実現し、その知見より本研究代表者が提案する2層式DMAにおいて微小ナノ粒子の蒸発速度の測定が十分可能な精度を実現した。これらを用いて未踏領域である20nm以下のナノ粒子の20ミリ秒から1秒の間に起きる蒸発速度が測定可能な装置を構築した。また新たに不純物が混入しない不安定なナノ粒子エアロゾルの発生法を開発し、高級アルコール等の微小で不安定なナノ粒子の速い蒸発速度の測定に成功した。

研究成果の概要(英文)：It is known that nanoparticles become unstable due to the Kelvin effect as the size decreases. Unstable nanoparticles can shrink only by the operation of sorting the size. We studied how much the nanoparticle becomes smaller at the evaporation rate by size sorting by the differential mobility analyzer (DMA). For the purpose, we developed a novel double-layer DMA and a tandem DMA system that can measure the evaporation rate occurring in less than 1 second. Both devices demonstrated satisfactory performance and made it possible to measure the fast evaporation rate of fatty alcohol nanoparticles.

研究分野：ナノ材料

キーワード：ナノ粒子 サイズ選別 電気移動度分析器 蒸発速度 ケルビン効果 表面張力

## 1. 研究開始当初の背景

微小なナノ粒子のサイズ選別法においては、高い拡散性や移動度に起因する難しさに加えて、サイズの減少に伴い不安定化する物性上の困難が存在する。クラスターの安定性は、単分子反応理論 (RRK 理論など) を用いて説明することができるが、巨大クラスターに対しては計算が行き詰る。一方、サブミクロンの液滴の安定性はバルクの表面張力 (表面エネルギー) を用いた古典核生成理論により説明されてきた。しかし、表面エネルギーのサイズ依存性に関する議論は未だ解決されていないため、クラスターとナノ粒子の中間領域の粒子成長を説明する理論は未だ確立していない。

Fig. 1 に示す円筒型電気移動度分析器 (Cylindrical Differential Mobility Analyzer: c-DMA) は、層流ガス中の電気移動度が粒径に依存することを利用した精密なサイズ選別装置である。これをタンデムにして用いれば、実験的に成長・蒸発速度を見積もり、ナノ粒子の成長 (蒸発) 機構を明らかにできるが、1~10nm のクラスター級ナノ粒子に対して殆ど行われていない。その主な理由として、c-DMA は内部構造上滞留時間が長いことに加え、微小なナノ粒子の通過率が低いことに加え、サイズの減少に伴い不安定化するナノ粒子の分級が破壊分析的になる可能性があるという方法論上の問題点があった。折井等は、上記の問題点を解決する新しい平板型 2 層式 DMA (Double Layer DMA: DL-DMA) を考案した (日本国特許第 5652851 号 (P5652851)、米国特許第 8698076 号 (23172)、中国特許第 ZL201110033972.7 号 (23271))。

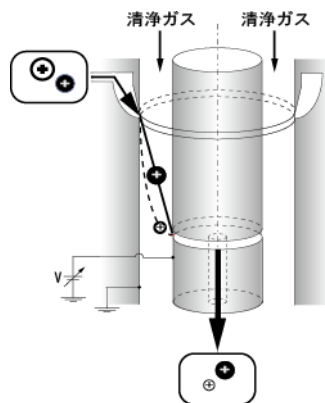


Fig. 1. c-DMA の概略図。入口スリットより清潔なガス流中に取り込まれた帯電した安定なナノ粒子はサイズに依存する電気移動度により選別できる (非破壊分析) が、不安定なナノ粒子は清潔なガス中で蒸発すること (破壊分析) もあり、不正確な分級の一因となりえる。

Fig. 2 に示すように DL-DMA は、2 つの分級層がタンデムに直結した一体構造を持ち、各分級層を通過したサイズを比較することにより、分級操作中にサイズが変化した不安定なナノ粒子の存在を検出することが可能である。通常の c-DMA によるタンデムシステムが 10 秒から数十秒の間に起きるサイズ

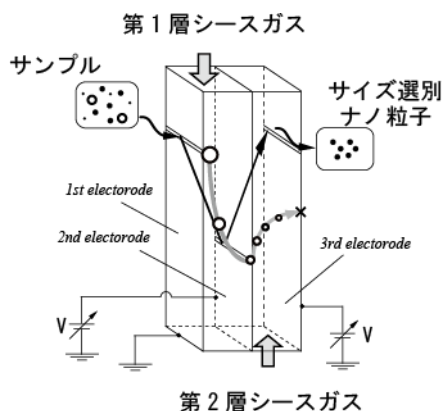


Fig. 2. DL-DMA の概略図。DL-DMA は 2 つの分級層がタンデムに構成されているので、分級中にサイズが変わったナノ粒子を検出することが出来る。

変化を測定できるのに比べ、およそ 1/1000 に相当する数十ミリ秒の分解能を持ち、更に微小なクラスター級ナノ粒子に対しても高い分級効率を保つ等の特徴を持っている。

## 2. 研究の目的

本研究では、上記の様な特徴を持つ DL-DMA をさらに高精度化して、清潔なガスに取り込まれるだけで不安定化するナノ粒子の数十ミリ秒の蒸発によるサイズの変化を検出可能にし、不安定化を前提としたクラスター級ナノ粒子の高速サイズ選別技術の確立を目的とする。

更に、ほとんど実験データのない 20nm 以下のナノ粒子の蒸発速度を測定し、古典核生成理論による説明が可能な範囲を明らかにする。

## 3. 研究の方法

### 1) DL-DMA の高精度化

ナノ粒子の高速なサイズ選別を目的とした DL-DMA の高精度化のために、まず基本となる単層の平行平板型 DMA (SL-DMA) の分級性能の検討を行う。SL-DMA を設計・製作し、サイズが単分散で既知のフローレン (C60) を標準粒子として、必要なサイズ選別の精度と効率が達成される様に改良を行う。十分な性能を確認したら、得られた知見を応用して DL-DMA の設計と製作を行い、同様に C60 を用いて精度と効率の確認し改良する。また、分級に必要なナノ粒子の帯電を行う中和器と、ナノ粒子を検出するファラデーカップ (FC) も高速化に対応した性能に設計して製作し、測定装置の整備を行う。

### 2) タンデム DMA システムの構築

不安定なナノ粒子の蒸発速度を測定するとき、蒸発時の温度と時間は重要なパラメータになる。100 ミリ秒より早い高速分析は DL-DMA のみにしか実現できないが、DL-DMA 中での蒸発温度を任意に制御するには、分析系全体を恒温槽内に設置するなど大掛かりな装置と制御が必要になり、実験上

の不確実性も増す。本研究では、期間内での実現可能性を考慮し、DL-DMA を用いた極めて速い蒸発速度の測定は室温条件下の測定に限定し、100 ミリ秒以上安定的に計測可能な微小ナノ粒子については、2 台の SL-DMA と蒸発管を用いたタンデム DMA システムを構築することにした。当初は、2 台の DL-DMA を使ったタンデムシステムを構想していたが、予算と検出効率等を考慮し、第 1 段階として 2 台の SL-DMA によるタンデム DMA システムを構築する。

### 3) 不安定なナノ粒子の発生法

不安定なナノ粒子として、バルク状態の蒸気圧と表面張力が既知である有機物から、10 ~ 50nm 程度のナノ粒子が、室温から 100 の任意の温度の清浄ガス中（高純度窒素ガス）に取り込まれたときに、50 ミリ秒 ~ 1 秒程度の中に蒸発によるサイズの減少が起き、かつ完全蒸発して消滅しない様なナノ粒子を想定して古典各生成理論に基づいたシミュレーションを行い、適当な物質を決定した。候補として、高級アルコール類の中から蒸気圧が  $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4}$  Pa である 1-テトラデカノール(1-TD)、1-ヘキサデカノール(1-HD)、1-オクタデカノール(1-OD)を研究対象とし、また、50nm 程度までの蒸発速度の既報データが存在する蒸気圧が  $2 \times 10^{-5}$  Pa のオレイン酸を用いて測定系の妥当性の比較を行うのが適当と考えた。

ナノ粒子の発生法は、ネブライザー法と、ガス中蒸発法を用いた。ネブライザー法は有機物のナノ粒子の発生法として代表的な方法であり、ルツボを用いるガス中蒸発法はむしろ溶液の作り難い主に無機物を対象としたナノ粒子発生法である。

### 4) 不安定なナノ粒子の速い蒸発速度の測定

構築されたタンデム DMA システムおよび DL-DMA を用いて不安定なナノ粒子の蒸発速度の測定を行う。まず、比較的安定と予想される蒸気圧が低い物質の大きなナノ粒子のサイズ分布がタンデム DMA システムを用いて測定可能なことを確認しながら、蒸発速度を測定する。更に、微小サイズのナノ粒子や蒸気圧の高い物質に対象を変えながら、タンデム DMA システムによる測定が困難になったら DL-DMA を用いて、より速い蒸発現象の観測を行い、蒸発速度のサイズ依存性を古典核生成理論に基づくシミュレーションと比較し考察する。

## 4. 研究成果

### 1) DL-DMA の高精度化

まず SL-DMA の高精度化を検討した。分級層内の滞留時間（分級時間）を 20 ~ 50 ミリ秒とし、20nm 以下を中心に 50nm 程度までを分級可能とする仕様で設計し、製作した。また、C60 を標準粒子として検定を行うことから、低压条件で動作させる必要があり、真

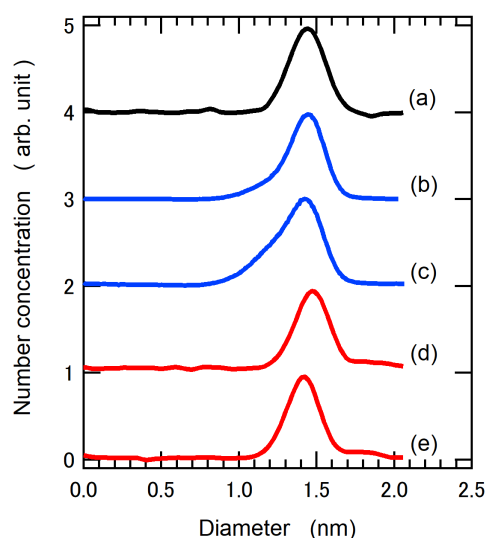


Fig. 3. 各 DMA で測定した C60 のサイズ分布 . (a) c-DMA, (b) SL-DMA#2, (c) SL-DMA#3, (d) DL-DMA の第 1 分級層, (e) 第 2 分級層 .

空容器としても十分な密閉性を確保した仕様とした。SL-DMA を検定した結果、広い動作条件に範囲で中心粒径に対して  $\pm 1\%$  未満の高い分級精度を示した。Fig. 3 に C60 を測定した結果の一例を、従来型の c-DMA による測定例(a)と 2 台の SL-DMA を用いたそれぞれの結果(b), (c)とともに示す。約 1.45nm のピークが C60 のサイズ分布である。SL-DMA の場合、ピークの 1.2nm 辺りに裾を引いている様子が見られるが、これは使用した高純度窒素ガスに含まれる微量の不純物イオンと推定され、平行平板型 DMA がクラスター級ナノ粒子に対して高感度であることを示すものである。また分解能も c-DMA と比較しても良好であった。

得られた知見を基に DL-DMA を設計・製作し、同様に C60 を用いた検定を行った。Fig. 3(d), (e) に示すように、DL-DMA においては、2 つの分級層の間に多少のばらつきと分級精度の僅かな低下が見られたが、これは標準粒子としてのフラーレンが理想的な単一粒径を持つものであり、また DL-DMA が十分な分解能を有することにより明らかになったもので、以前の試作機と比べると完全されている。以後の実験を行う上で致命的ではないと判断し、測定誤差として処理することにした。

また、不安定なナノ粒子の DMA による分級においては、DMA がサイズ選別した後にもナノ粒子の蒸発は進行すると考えられ、完全に蒸発して消滅する前に検出器によって計数する必要がある。本研究で開発した平行平板型の DMA と従来型の FC の組み合わせでは、DMA の出口スリット通過後、計数されるまでに 2 秒以上の輸送時間が必要と見込まれる。そこで、平行平板型 DMA の直線のスリット形状に合わせた直結一体型の FC を設計・製作した。これにより出口スリット通過後 100 ミリ秒程度で計数されるまで高速化さ

れた。

## 2) タンデム DMA システムの構築

タンデム DMA システムの模式図を Fig. 4 に示す。加熱可能な蒸発管は 2 台の SL-DMA の出口スリットと入口スリットに挟まれる形で直結されるが、DMA の分級層内は標準状態を維持する必要があるため、蒸発管の両端の温調部は温調可能な冷却水循環装置によって 25℃ に保たれる。この温調部と蒸発管の間の流路の長さは、蒸発温度と滞留時間の誤差に繋がるため、可能な限り短い方が望ましい。そこで、温調部と蒸発管の間に更に短距離での熱交換を可能にする熱交換部をそれぞれ設けることとした。設計は、有限要素法をベースとした汎用物理シミュレーションソフト COMSOL MULTIPHYSICS を用いて最適化した。その結果、蒸発管内の滞留時間が 0.1 秒以上で調整可能なのに対して、蒸発管入口の冷却部、熱交換部、出口の熱交換部、冷却部の中の滞留時間はそれぞれ概算で 0.02、0.01、0.01、0.03 秒を実現した。

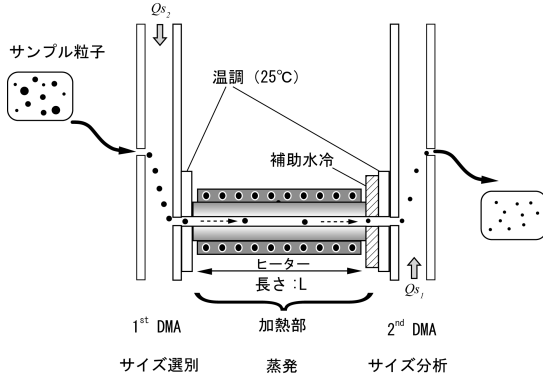


Fig. 4. 2 台の SL-DMA によるタンデム DMA システムの模式図。

## 3) 不安定なナノ粒子の発生法

まず、ネブライザー法により 1-TD, 1-OD の 20nm 程度のナノ粒子の発生が可能か検討した。この方法では、ターゲット物質（高級アルコール等）を揮発性の溶媒（エタノール等）に溶かして噴霧すると、生成された液滴から溶媒のみが蒸発してエアロゾルとしてターゲット物質の粒子を得ることが出来る。このとき液滴のサイズ分布はネブライザーの性能と溶媒の物性等により概ね決まるため、溶液をより低濃度にする事で生成されるナノ粒子のサイズをより小さくすることが可能である。

Fig. 5 (a) にネブライザーにより生成された 1-TD のナノ粒子のサイズ分布を、(b) に同じく 1-OD のサイズ分布を示す。測定には DL-DMA を用いており、点線は第 1 分級層のみを使った通常のサイズ選別法を用いた結果であり、実線は 2 つの分級層を同期させて測定した結果である。点線は従来の DMA と同様に安定性が不明のナノ粒子のサイズ分布を示すが、DL-DMA の特徴として実線は少なくとも DL-DMA での分級中にサイズが安

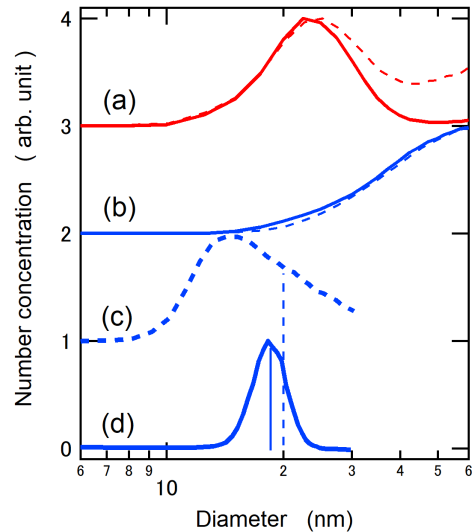


Fig. 5. 高級アルコールナノ粒子のサイズ分布測定。ネブライザーにより生成され DL-DMA により測定された (a) 1-TD ナノ粒子、(b) 1-OD ナノ粒子、ガス中蒸発法により生成され (c) SL-DMA により測定された 1-TD ナノ粒子、(d) タンデム DMA システムにより測定された 20 nm の 1-OD ナノ粒子の蒸発現象。

定だったナノ粒子のみのサイズ分布を示す。これを比べると蒸気圧の高い 1-TD には約 23 nm をピークとする安定なナノ粒子の分布と、より大きい領域に不安定なナノ粒子の分布が存在することがわかる。溶媒は入手可能な最高純度のエタノールであるが、溶媒のみで噴霧した場合にも、25nm 近傍をピークとする安定なナノ粒子の分布が観測された。高純度エタノールには極微量の不揮発性不純物（金属）が 2ppm (0.034mM) 程度含まれていることが確認されており、この不揮発性物質が析出したナノ粒子と推測される。したがって、1-TD で観測された小さいにも関わらず安定なナノ粒子の分布はこの不揮発性不純物に由来する可能性が高い。一方、1-OD の場合は、その低い蒸気圧から予想されるとおり安定なナノ粒子のみが観測されているが、微小ナノ粒子を生成するためには溶液濃度を 1mM 以下にする必要があった。このとき、不揮発性不純物の濃度がサンプル物質の濃度に対して無視できない量となり、蒸発速度に対する不純物の影響が懸念される。そのため、微小ナノ粒子の発生法としてネブライザー法が適当かという疑念が生じる結果となった。

そこで、通常は金属などの高融点な無機材料に使われるガス中蒸発法を改良して試みた。Fig. 5 (c) にガス中蒸発法により生成された 1-OD のナノ粒子のサイズ分布を示す。測定にはタンデム DMA システムの第 1 の SL-DMA のみを用いており、この時点で安定性については不明(点線で示す)であるが、15 nm 近傍に十分な濃度の微小ナノ粒子の分布を確認することが出来た。このとき、使用したガスは高純度窒素ガス(純度: > 99.9998%)を用いており、この方法によれば使用した試

薬の純度 (>99.0%) が概ね保たれているものと推測できる。これにより、従来の方法では困難であった高純度で十分な濃度の微小な有機物ナノ粒子を発生させることが可能になった。

#### 4) 不安定なナノ粒子の蒸発速度の測定

上記の様に、新たに開発された装置を用いて発生させたナノ粒子の蒸発速度をタンデムDMAシステムおよびDL-DMAを用いて測定した。Fig. 5 (d) にタンデムDMAシステムを用いて測定した1-ODナノ粒子の蒸発現象の一例を示す。20 nmの1-ODナノ粒子は25の蒸発管を約0.2秒で通過した後約1 nmほどサイズが減少している。1-ODの20 nmのナノ粒子がこの程度の短時間に室温中で蒸発する様子を観測した例は無いと思われる。1-HD, 1-ODについては、10~50nmの範囲のナノ粒子の蒸発現象の観測を行っており、概ね古典各生成理論に基づいて計算された蒸発速度のサイズ依存性と同じ傾向を示しているとみられるが、一部にやや速い蒸発速度も測定されている。また、より蒸発の速い1-TDナノ粒子についてはDL-DMAを用いた測定を行っている。これら理論値との微妙な差異や、より微小なナノ粒子について得られた結果の詳細は慎重に検討中であるが、不踏領域であった不安定な有機物の微小ナノ粒子の生成法とそれらクラスター級ナノ粒子の20ミリ秒~1秒間の蒸発速度の測定を可能にする高速サイズ選別技術を開発することが出来た。今後も引き続き実験とデータの解析を進め、クラスターとナノ粒子の中間領域の成長・蒸発機構を明らかにしていきたい。

### 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 1件)

折井孝彰, 平行平板型DMAを用いたタンデムシステムによる微小ナノ粒子の速い蒸発現象の観測, 第35回エアロゾル科学・技術研究討論会, 2018年7月31日, 名古屋

〔その他〕

折井孝彰, 2層式電気移動度分析装置(Double-Layer Differential Mobility Analyzer: DLDMA), 日中大学フェア&フォーラム in CHINA 2017, 2017年5月15日, 杭州, 中国

### 6. 研究組織

#### (1)研究代表者

折井 孝彰 (ORII TAKAAKI)

国立研究開発法人理化学研究所・イノベーション推進センター・上級研究員

研究者番号: 60321741