

機関番号：13301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560700

研究課題名（和文） シングルナノ粒子の高効率イオン化によるエアロゾル解析

研究課題名（英文） High efficiency ionization and analysis of single nanometer aerosol

研究代表者

瀬戸 章文（SETO TAKAFUMI）

金沢大学・自然システム学系・准教授

研究者番号：40344155

研究成果の概要（和文）：直径が10ナノメートル以下の気中に浮遊するナノ粒子（シングルナノ粒子）の荷電（イオン化）に関して、マイクロプラズマ素子をイオン源として採用した新たな荷電装置を開発し、直径3nmの粒子に対して約50%、10nmでは80%以上と極めて高い荷電効率を得ることに成功し、当初の目標値（2nmで10%）をほぼ達成した。また本装置を種々のナノ粒子の大気中での挙動解析に応用することで静電分級や荷電粒子の検出効率を大幅に向上した。

研究成果の概要（英文）：Novel electrical charger for aerosol nanoparticles with diameter less than 10 nm was developed. Employing new microplasma ion source, higher charging efficiencies (50% for 3-nm particles and 80% for 10-nm particles) than existing chargers were obtained. This instrument enables us to enhance the performance of electrical classification devices and the sensitivity of detector of aerosol nanoparticles.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：粉粒体、エアロゾル、ナノ粒子、イオン化

1. 研究開始当初の背景

物質（例えば分子）をイオン化し、高精度、高感度に分離計測する手法は、2002年のノーベル化学賞の授賞課題である静電スプレーやMALDIなど、多くの化学分析において重要なプロセスである。このイオン化効率の向上は高スループットでの分離や高感度計測において不可欠な要素技術である。気相中のエアロゾル・ナノ粒子の分級、計測、ハンドリングならびに捕集など、静電気を利用した単位操作においても、荷電プロセスは鍵となる操作のひとつである。例えば、最近

では、大気環境中ならびに機能性材料の気相合成プロセスにおいて、走査型モビリティ粒子計（Scanning mobility particle sizer; SMPS）などの電気移動度法による粒径分布の計測法が主流となりつつあるが、10nm以下のシングルナノ粒子への適用が未だ不十分であることの一因として、ナノ粒子の荷電効率が低いことが挙げられる。

エアロゾルの荷電には、従来から²⁴¹Am、²¹⁰Po、⁸⁵Krなどの放射性同位元素が用いられており、媒体ガスへの放射線照射による電離・イオン化によって、エアロゾルの荷電中

和を行う拡散荷電法が用いられてきた。この方法は比較的簡便に平衡荷電状態のエアロゾルが得られる反面、線源の取扱や管理には十分な注意が必要であり、また単極荷電や正負のイオンバランスの制御にはあまり適していないという課題があった。一方、コロナ放電などの低温プラズマを用いるイオン化法もエアロゾルの荷電・捕集に用いられてきたが、一般的に高電圧が必要で、長期間使用時の電極の摩耗による劣化や、スパッタリングによって生成する粒子による汚染、さらには電場による粒子の捕捉などが問題となり、エアロゾルの荷電法としてはあまり用いられていなかった。これらの原理を用いたナノ粒子の高効率荷電装置が数例報告されているが、直径 5nm の粒子で 10%、3nm では 7% が荷電効率の限界であった。

本研究では、マイクロスケールのプラズマ（マイクロプラズマ）によるイオン発生メカニズムに着目し、これまで研究代表者らが中心となって開発を進めてきたエアロゾル荷電装置を空中に存在する 10nm 以下の超微小粒子（シングルナノ粒子）の高効率荷電に適用することを試みた。

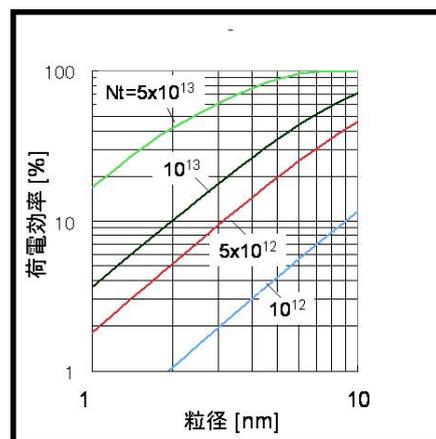
2. 研究の目的

直径が 10 ナノメートル以下のシングルナノ粒子は、その特異な電子状態に起因する種々の量子力学的効果や表面効果により、次世代の機能性材料として注目されている。シングルナノ粒子の合成法としては、プロセスの連続性や生成される粒子の純度の点から気相中での物理プロセス（例えばレーザーアブレーション）が用いられるが、その生成過程や動力学挙動に関しては未だ不明な点が多い。そこで、ナノ粒子に対して電荷を与え、イオン化することで、静電気力の作用により分級操作やハンドリングを行う方法が有効となる。気相中でのナノ粒子の帯電現象は、拡散荷電機構によって支配されるが、従来提案されている荷電装置において、荷電効率（＝荷電粒子数／全粒子数）はシングルナノ粒子に対して数%が限界であり、このことがプロセス中のナノ粒子の計測感度を低減させる要因の一つとなっている。本研究では、マイクロプラズマ素子をイオン源として採用した新たな荷電装置を開発し、ナノ粒子の大気中での挙動に関する知見を得ることを目指した。

3. 研究の方法

研究代表者らがこれまでに開発したマイクロプラズマ荷電装置（SMAC; Surface-discharge Microplasma Aerosol Charger）では、他の原理に基づく従来の荷電装置とほぼ同じ程度の荷電効率（直径 5nm の粒子で 10%、3nm では 7%程度）が限界で

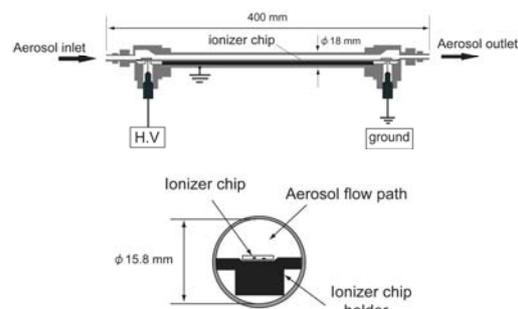
あった。ここで、ナノ粒子と単極イオンとの拡散衝突による荷電プロセスでは、イオン濃度 $N[\text{m}^{-3}]$ とそのイオン濃度の雰囲気中に粒子が曝される混合時間 $t[\text{s}]$ の積、 Nt によって荷電効率が決定される。図 1 に理論的に求められる荷電効率の粒径依存性を示す。10nm 以下のシングルナノ粒子の領域において十分な荷電効率（2nm で 10%以上）を得るためには、 Nt が 10^{13} 以上となる必要がある。しかしながら、これまでの荷電装置では、静電拡散によるイオンの損失と、静電沈着、ブラウン拡散沈着によるナノ粒子の損失などによって十分なイオン濃度と時間を得ることは困難であった。



(図 1) 荷電効率の粒径依存性

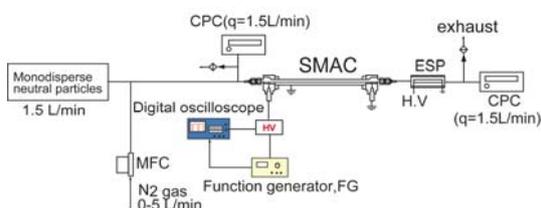
そこで本研究では、 Nt を増加できる新たな荷電装置を設計・試作するとともに、イオン発生のための高電圧波形を最適化することによって装置内部の粒子の荷電、輸送状態を制御し、従来の荷電装置を上回る性能を有するシングルナノ粒子の高効率荷電法の開発を試みた。

新たに開発した荷電装置は、誘電体（マイカ、厚さ 0.2mm）の表面に微細電極（SUS 製）を貼り付けた後、エッチング加工した素子（長さ 250mm）を内径 15.6mm、長さ 330mm のステンレス管内に設置したものである（図 2）。



(図 2) 新たに開発したナノ粒子荷電装置 (SMAC)

微細電極にパルス状の高電圧を印加すると、誘電体表面においてマイクロプラズマが形成し、雰囲気ガスをイオン化する。生成したイオンと気中粒子の拡散衝突によって粒子は荷電される。図3に示すように、試験粒子として、単分散無帯電のAg粒子(2~12nm)を生成し、SMACに導入した。SMAC前後の粒子個数濃度を凝縮核計数器(CPC)によって計測するとともに、電気集塵器(ESP)を通過させ、電場の有無によって帯電粒子の割合を測定した。荷電効率の評価には、実質的荷電効率 η_{intr} (=全荷電粒子数/導入粒子数) と非実質的荷電効率 η_{extr} (=出口から排出される荷電粒子数/導入粒子数) によって評価した。プラズマ生成用の高電圧電源として、波形発生器(FG)によって種々の波形を発生し、高電圧増幅器(HV)を用いて増幅させた。増幅前後の波形は、オシロスコープによって確認した。

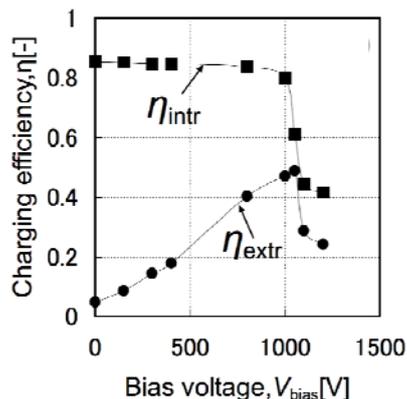


(図3) 荷電効率評価の実験系

まず放電極に印加する波形として、電圧 V_{bias} のバイアス成分を有する AC 電圧 ($V_{pp}=4kV$) を、周波数 1.5 kHz で印加し、 V_{bias} が 0 V から 1.2 kV まで変化させたときの荷電効率の変化を評価した。また、種々の電圧波形(矩形波、三角波など)についても同様の計測を行った。

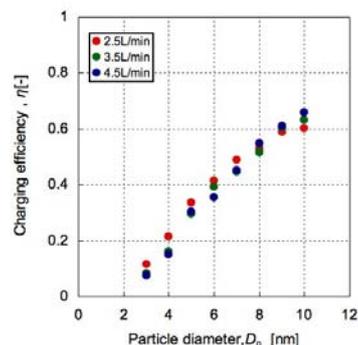
4. 研究成果

まず、粒径を 10 nm で一定(流量 3.5L/min)として、バイアス電圧が実質・非実質荷電効率に与える影響を図4に示す。素子に印加する高電圧波形としては、種々の波形を試行したところ、数十マイクロ秒程度のパルス波形が最も効率が高いという結果が得られた。この波形に直流のバイアス成分を負荷したところ、実質的荷電効率 (η_{intr}) は、 $V_{bias}<1kV$ においてほぼ一定で 85% と高い効率を示したのに対し、非実質的荷電効率 (η_{extr}) は、 $V_{bias}=0$ では 10% 以下と荷電粒子の大部分が装置内で捕集されていることが分かった。バイアス成分を増加させると装置外へ排出される荷電粒子が増加し、1 kV 程度では 48% と、導入粒子の約半数を荷電粒子として取り出すことに成功した。一方、 V_{bias} を 1 kV 以上とすると、イオン発生量が減少するために、 η_{intr} 、 η_{extr} ともに減少した。

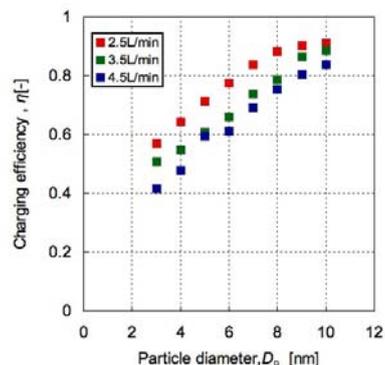


(図4) バイアス電圧による荷電効率の変化 (直径 10nm、流量 3.5L/min)

つぎに、 $V_{bias}=0.8kV$ の条件において、非実質荷電効率の粒径依存性を図5に、実質荷電効率の結果を図6にそれぞれ示す。流量は、2.5~4.5L/min の範囲で変化させた。まず、非実質的荷電効率は粒径が大きいほど、また流量が高いほど荷電効率が上昇しており、流量 4.5 L/min の条件では粒径、5 nm では 24%、10 nm では 48% の荷電効率を得られた。



(図5) 非実質荷電効率の粒径依存性



(図6) 実質的荷電効率の粒径依存性

次に実質荷電効率は、3nm で 50% 以上、10nm では 80% 以上と極めて高い荷電効率を

得ることに成功した。

これまで報告されている文献値と本研究において最適化された電圧波形での荷電効率を表1にまとめた。表より、5nmにおいては極近年報告された Kimoto らの結果には及ばないものの、10nm ではこれまで報告されたなかで最も高い荷電効率を得られていることが分かる。以上より、本研究で開発した高効率・高スループット荷電装置を今後応用することによって、これまで不可能であった10nm 以下の領域における粒子生成過程の解明や、量子機能を有するナノ粒子の合成における収率向上につながることを期待される。

(表1) 既往の荷電装置との比較

Research groups	Ion source	extrinsic charging efficiency	
		5 nm	10 nm
Buscher et al. (1994)	Corona	2.9%	23%
Chen and Pui (1999)	Radioactive	12%	18%
Kruis and Fissan (2001)	Corona	5.5%	30%
Sierra et al. (2003)	Corona	5.2%	29%
Kwon et al. (2006)	Plasma	9%	25%
Qi et al.(2007)	Corona	10%	34%
Kimoto et al.(2010)	Corona	46%	53%
This work	Plasma	30.7%	65.4%

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

- ① E. Ito, T. Seto, Y. Otani, and H. Sakurai, "Nucleation and growth of ethylene glycol vapor onto sub-10nm particles in a nanoparticles size magnifier", Aerosol Science and Technology, in press (2011)
- ② S. Yamada, T. Seto, and Y. Otani, "Influence of filter inhomogeneity on air filtration of nanoparticles", Aerosol and Air Quality Research, 11 (2), 155-160 (2011)
- ③ J. Klanwan, T. Seto, T. Furukawa, Y. Otani, T. Charinpanitkul, M. Kohno and M. Hirasawa, "Generation and size classification of single-walled carbon nanotube aerosol using atmospheric pressure pulsed laser ablation (AP-PLA)", J. Nanoparticle Res., 12, 2747-2755 (2010)
- ④ T. Seto, T. Furukawa, Y. Otani, K. Uchida, S. Endo, "Filtration of Multi-Walled Carbon Nanotube Aerosol by Fibrous Filters", Aerosol Science and Technology, 44 (9), 734 - 740 (2010)
- ⑤ 江竜和信、瀬戸章文、水上陽介、名倉瑞紀、古内正美、田島菜穂子、加藤孝晴、榎原研正、大谷吉生、"PM0.1 分級のための慣性フィルタの設計", エアロゾル研究, 24 (1), 24-29 (2009)

- ⑥ Y. Hozumi, T. Seto, M. Hirasawa, M. Tsuji, A. Okuyama, "Kinetics of microplasma atmospheric ion generation correlated with discharge current", J. Electrostat., 67 (1), 1-6 (2009)
- ⑦ 大谷吉生、瀬戸章文、横川周司、Seokkeun Jung, 大垣豊、瀧澤清一、"一般換気用エアフィルタ試験粒子への JIS-11 粉体の適用", エアロゾル研究, 24(1),5-11 (2009)

〔学会発表〕(計10件)

- ① Manirakiza Eric, 大曾根 早帆, 瀬戸 章文, 大谷 吉生, マイクロプラズマイオン化素子を用いたナノ粒子の荷電制御, 化学工学会第76年会, 2011年3月23日, 東京農工大学(東京都)
- ② 伴 康寛, 瀬戸 章文, 大谷 吉生, エアフィルタのCNT粒子捕集特性, 化学工学会第76年会, 2011年3月23日, 東京農工大学(東京都)
- ③ K. Fujimura, S. Ohson, Y. Otani and T. Seto, "Unipolar charging of nanoparticles using surface-discharge microplasma", American Association for Aerosol Research 28th Annual conference, 2009.10.30, Minneapolis (USA)
- ④ イ へリ, 吉川文恵, 瀬戸章文, 大谷吉生, 種々の固体表面における気中分子イオンの動的挙動, 第26回エアロゾル科学・技術研究討論会, 2009年8月20日, 岡山大学(岡山県)
- ⑤ 吉村 洸, 伊藤絵里香, 瀬戸章文, 大谷吉生, 遠藤哲夫, 浦野 明, クリーンルーム内発塵粒子の粒径・帯電量同時計測装置の開発, 第26回エアロゾル科学・技術研究討論会, 2009年8月20日, 岡山大学(岡山県)
- ⑥ 大曾根早帆, 瀬戸章文, 大谷吉生, マイクロプラズマイオン化素子を用いたナノ粒子荷電装置の開発とその評価, 化学工学会第40回秋季大会, 2008年9月24日, 東北大学川内北キャンパス(宮城県)

6. 研究組織

(1)研究代表者

瀬戸 章文 (SETO TAKAFUMI)
金沢大学・自然システム学系・准教授
研究者番号：40344155

(2)研究分担者

大谷 吉生 (OTANI YOSHIO)
金沢大学・自然システム学系・教授
研究者番号：10152175

(3)連携研究者

平澤 誠一 (HIRASAWA MAKOTO)

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製
造プロセス研究部門・研究院
研究者番号：30321805