

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360339

研究課題名(和文) マクロ分子イオンを用いたナノ粒子フィルタ捕集性能試験法の開発

研究課題名(英文) Development of filter test methods for nanoparticle removal efficiency with macromolecular ions

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円、(間接経費) 4,350,000円

研究成果の概要(和文)：ガス分子に近い大きさを持つナノ粒子をエアフィルタで捕集できるかどうかは、ナノ粒子製造工程における有害なナノ粒子への曝露に関連し、労働衛生の分野で大きな関心事である。本研究では、マクロ分子を単分散ナノ粒子代替粒子として使用し、エアフィルタのナノ粒子捕集効率を測定する試験法を提案し、その評価を行った。その結果、エレクトロスプレーと微分型静電分級器(DMA)を用いてポリエチレングリコール(PEG)分子を発生させ、荷電中和後、DMAで分級すれば、PEG分子量を変えることにより、粒子径2.6 μ m以上で、マクロ分子イオンをフィルタ試験用ナノ粒子として使用できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Removal efficiency of air filters for nanoparticles is of great concern in relation to risk management of functional nanomaterials in various manufacturing process. The present work investigated the application of monodispersed macromolecular ions as a substitute of nanoparticles for testing the performance of air filters. As a result we found out that poly-ethylene-glycol (PEG) ions can be used to test air filters for nanoparticles larger than 2.6 nm when they are sprayed by electrospray following by the neutralization and classification with a differential mobility analyzer.

研究分野：プロセス工学

科研費の分科・細目：化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：エアフィルタ ナノ粒子 マクロ分子イオン 試験粒子 帯電状態 静電噴霧 粒子の跳ね返り 静電分級

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子の工業的利用が加速的に進みつつある中で、ナノ粒子を取り扱う作業現場でのナノ粒子への作業者の暴露が大きな問題となっている。ナノ粒子の毒性が明らかでない現時点では、アスベストのような悲劇を繰り返さないためにも十分な暴露防止対策を講じる必要がある。ナノ粒子への最終的な暴露防止策として、マスクの着用はもっとも効果的で有効な手段と考えられる。しかし、ナノ粒子が小さくなってガス分子と同等の大きさになると熱運動速度が大きくなるため、マスクに用いられるフィルタの繊維表面での粒子が跳ね返りが生じ、捕集されないのではないかという不安がある。このため、ナノ粒子に対するフィルタの捕集効率を測定する試みが申請者ら (Otani et al., Advanced Power Technol., 1995) をはじめとして多くの研究者でなされてきているが、試験用ナノ粒子発生 の困難さ、ナノ粒子測定 の困難さのため、信頼できるデータが乏しいのが現状である。したがって、本研究は、テスト用ナノ粒子の発生法、およびナノ粒子測定法の問題を解決し、フィルタ性能評価法を確立する研究と位置付けられる。これまで申請者らは、フィルタによる粒子ろ過に関する研究を行ってきており、2006年に発表したマスクに使用される帯電繊維の捕集メカニズムに関する機構に関する論文 (Kim et al., 2006) およびフィルタの新たな用途としてフィルタをナノ粒子の分級に使用する研究論文 (Eryu et al., 2009) で、日本エアロゾル学会より2回の論文賞を受賞している。さらに、後者のフィルタによるナノ粒子の分級装置はナノサンプラー[®]として大気塵の分級サンプリング装置として2010年6月に市販されるようになった。

申請者らのこれらのフィルタに関する研究成果を踏まえ、ナノ粒子のフィルタによる捕集効率測定の問題を考えると、ナノ粒子になると熱運動によってブラウン拡散が活発となり、サブミクロン粒子より捕集されやすくなる。しかし、フィルタ捕集効率測定用単分散ナノ粒子を得るため、電気移動度分級装置 (DMA) によりナノ粒子を分級すると、粒子の拡散の影響によって粒子の単分散性が悪くなる。このため、分級されたナノ粒子に粗大粒子が混入し、フィルタ捕集効率が低く測定される結果になる。したがって、正確にナノ粒子の捕集効率を測定するためには、粒径の揃った任意の大きさのナノ粒子を発生する必要がある。これに関し、申請者らは、気中に浮遊するマクロ分子イオンは分子量が大きいこと、単一分子で nm サイズの大きさを持つことに着目した。さらに好都合なことに、マクロ分子はその分子量を変化させることによって分子の大きさ、すなわち粒子の大きさを任意に変えることができるという

利点がある。本研究では、分子量の揃ったマクロ分子イオンを静電噴霧法によって液中から気中へ取り出し、それを試験用単分散ナノ粒子として使用することにより、大きさの揃った任意の大きさのナノ粒子によるフィルタ捕集効率測定を実現するものである。

2. 研究の目的

ナノ粒子の工業的利用が推進される中で、ナノ粒子の製造現場で働く作業員へのナノ粒子の暴露が問題となっている。作業現場におけるマスクの着用は、最も有効かつ最終的な暴露防止手段であるが、マスクに使用されるエアフィルタのナノ粒子に対する捕集性能の評価法が確立されていないため、ナノ粒子に対するマスクの捕集効率に対して不安があることは否めない。そこで本研究では、エレクトロスプレー法によって発生させた大きさおよび物性の揃った気中マクロ分子をテスト用ナノ粒子として用いることにより、ナノ粒子のフィルタ捕集効率評価法を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

エアフィルタによるエアロゾルのろ過理論において、繊維に衝突した粒子は分子間力によって100%繊維に付着するとされている。しかし粒径が小さくなると、ガス分子と同様に熱運動速度が大きくなり、繊維に衝突した粒子は跳ね返り、結果として捕集効率は理論値より低下すると考えられる。これまでに、この粒子・ガス分子の境界における捕集挙動に関する研究が行われてきた。しかし計測機器や利用できる試験粒子に限りがあり、さらに粒子帯電の捕集効率への影響など明らかでない部分も多い。そこで本研究では、試験粒子として静電噴霧によってマクロ分子イオンを発生し、サブ10nm PEG粒子の特性を明らかにして、捕集効率測定を実施した。

(1) PEG エアロゾルの発生

本実験で用いた試験試料であるポリエチレングリコール (PEG) の分子構造を Fig. 1 に示す。PEG は様々な分子量の製品が入手可能であり、分子量を変化させることで粒径を容易に調節できる。試料として分子量が異なる4種類のPEG (4,600、10,000、21,300、75,200 g/mol) を用いた。これらを用いて調製した試料溶液を PEG4600、PEG10000、PRG21300、PEG75200 と表記する。この4つの試料をエレクトロスプレー (ES) によって噴霧することにより、分子イオンをエアロゾル化した。

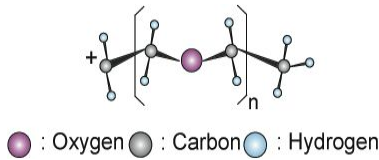


Fig. 1. Chemical structure of Polyethylene Glycol (PEG)

(2) DMA 分級 PEG 粒子の電気移動度分布の測定

実験装置の概要を Fig.2 に示す。まず ES により発生した PEG 粒子を Wien 型 DMA に導入した。

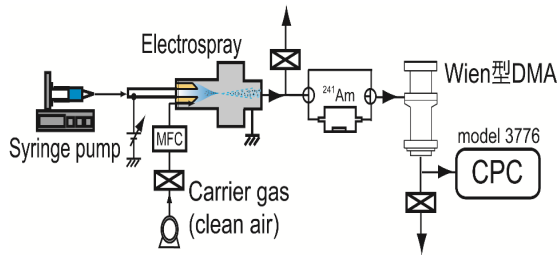


Fig.2. Experimental setup for measuring electrical mobility distribution of PEG aerosol.

次に、DMA の印加電圧を変化させながら凝縮核計数器(CPC-3776, TSI Inc.)で粒子濃度を計測し、電気移動度分布を得た。さらに DMA 導入前に中和器を設置し、ES による発生粒子の帯電中和の電気移動度分布への影響を調べた。

(3) マクロ分子イオンを用いた捕集効率の測定

PEG 粒子を用いた捕集効率測定装置を Fig.3 に示す。本実験では図中の経路(a) ~ (c) で示すように、荷電中和器(241Am)の位置により、3つの異なる荷電状態の試験粒子を用いてテストフィルタの捕集効率測定を実施した。(a)の経路は荷電中和器が無い場合、経路(b)では Wien 型-DMA の前に荷電中和器を設置し、DMA 出口より得られる 1 価帯電粒子、そして経路(c)は、経路(b)の 1 価荷電粒子をさらにもう一度荷電中和した単分散平衡帯電粒子である。フィルタは繊維径 30nm の SUS メッシュを使用し、試験流量は 0.25 ~ 0.45m/s の範囲とした。

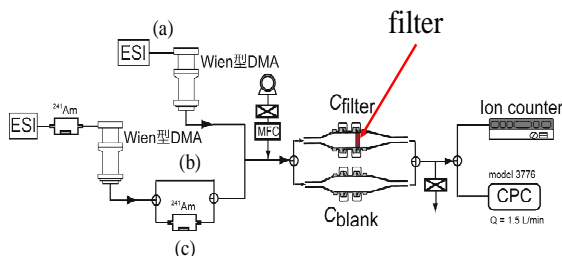


Fig.3. Experimental setup for measuring collection efficiency of a test filter using PEG aerosol in three different charge states.

4. 研究成果

(1) DMA 分級 PEG 粒子の電気移動度分布

Fig.4 に PEG4600 の電気移動度分布測定結果を示す。帯電中和されていない PEG4600 の電気移動度分布には、二峰性の分布が見られた。この大きなピークを PEG4600 由来のピークで 1 価と仮定し、Millikan-Fuchs の式(1)から粒子径を求めるとその粒径は、2.2 nm になる。

$$\frac{d_p}{C_c} = \frac{pe}{3\pi\mu Z_p} \quad (1)$$

d_p : 粒径、 C_c : すべり補正係数、 p : 帯電数、 e : 電気素量、 Z_p : 電気移動度、 μ : 粘度

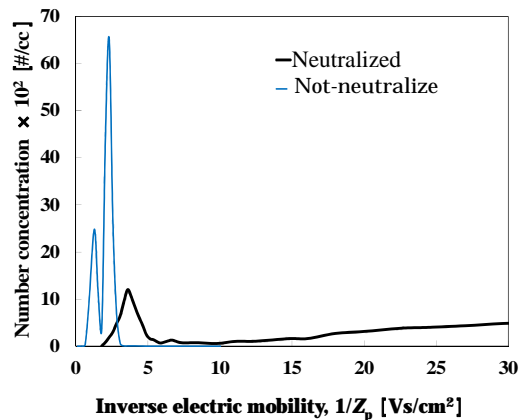


Fig.4. Influence of neutralization for PEG4600 aerosol on electrical mobility distribution.

一方、発生粒子の電荷を中和した後に DMA に導入した場合の PEG4600 のピークは、帯電中和していない場合と比べてその位置が右に移動した。式(1)から帯電量を 1 価と仮定して粒径を求めたところ 2.7 nm となった。このような微小粒子は、両極イオンによる平衡帯電状態では、最大 1 個の電荷しか持つことができないため、PEG4600 の粒径は正しくは、2.7 nm であると考えられる。また粒子濃度は中和装置を通すことで 1/5 程度まで低下した。

同様に、異なる分子量の PEG を用いて得られた電気移動度分布のピーク値から、式(1)を用いて粒子の帯電数を 1 価と仮定して求めた粒径 d_p と、粒子を密度 1 g/cm^3 の球形と仮定して Eq. (2) で算出した分子量と粒子径の関係を Fig.5 にプロットした。図に示すように、荷電中和していない場合のデータ () は、分子量を変化させても粒子径は 2nm 付近でほとんど変化していないが、荷電中和することで今回検討した分子量における粒子径は 2.7 ~ 6.9nm の範囲となり、式(2)で求めた理論線に比較的近い値となった。

$$d_p = \left(\frac{6M_w \times 10^{-6}}{\pi N_A \rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

M_w : 分子量、 N_A : アボカドロ定数、 ρ : 密度

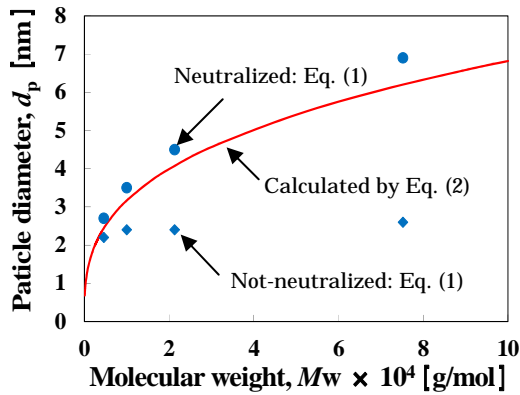


Fig. 5. Relationship between molecular weight and particle diameter

(2) マクロ分子イオンを用いた捕集効率試験

Fig. 3 の経路(a) ~ (c)で発生させた 3 通りの帯電状態の PEG 分子を試験粒子として用い、SUS ワイヤスクリーンからの透過率 P を測定した。その透過率を、対数透過則 Eq. (3) に代入して求めた単一繊維捕集効率 η と、Eq. (4) より求めた Pe 数の関係をプロットしたものを Fig. 6 に示す。

$$\eta = -\frac{\pi(1-\alpha)d_f}{4\alpha L} \ln P \quad (3)$$

$$Pe = \frac{ud_f}{D} \quad (4)$$

: 充填率、 d_f : 繊維径、 L : フィルタ厚み、 u : ろ過速度、 D : 拡散係数

図中の実線は拡散捕集による単一繊維捕集効率 Eq. (5) により求めた推定値である。

$$\eta = 2.7Pe^{-\frac{2}{3}} \quad (5)$$

試験経路(a)によるマクロ分子粒子の単一繊維捕集効率は、拡散捕集理論値よりも低くなった。また、DMA の手前で帯電中和を行った経路(b)及び(c)は、理論線と良い一致を見せた。これらの結果より、エレクトロスプレーで発生したエアロゾルが多価に帯電しており、DMA 導入前に帯電を中和しないと、1 価荷電と同じ電気移動度を持つ大粒子が計測値に含まれるため、粒子径を小さく見積もることがわかった。また経路(b)及び(c)の試験結果より、ナノ粒子の荷電は捕集効率の計測に影響しない、さらに粒子径範囲 2.7 ~ 6.9nm の PEG 粒子を用いて実験的に求めた単一繊維捕集効率は、拡散捕集理論値と一致し、熱運動による捕集効率の低下はないと結論付けることができる。

まとめ

本研究では、サブ 10nm の PEG エアロゾルを試験粒子としてテストフィルタの捕集効率試験を行い、以下の知見を得た。

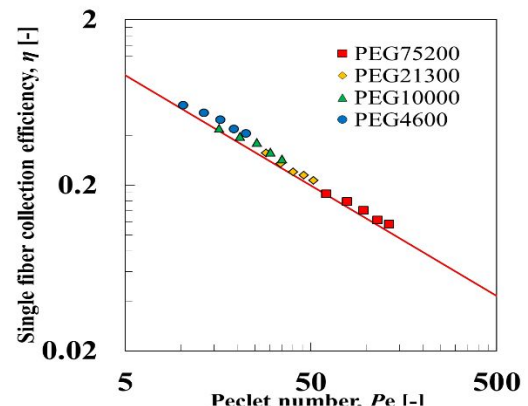
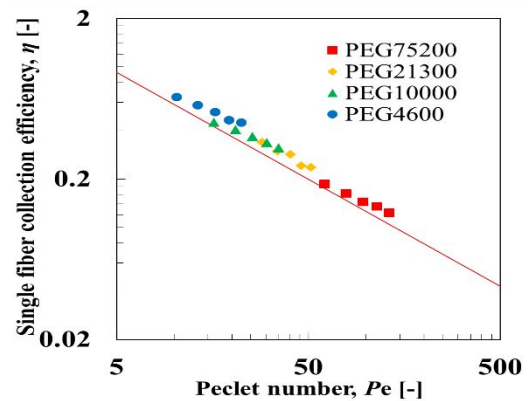
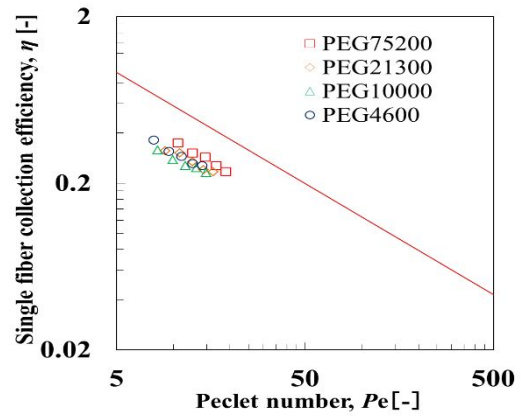


Fig. 6. Effect of particle charge on single fiber collection efficiency. Top: multiply charged particles, middle: singly charged particles, bottom: equilibrium charged particles.

- 1) エレクトロスプレーで発生した PEG 分子イオンは多価に帯電している。
- 2) ES で発生した PEG 分子イオンの帯電状態を制御することで 2.6 ~ 6.9nm の 1 価荷電粒子を発生できる。
- 3) 多価に荷電したエアロゾルが含まれることで見かけの粒子径を小さく見積もり、捕集効率試験結果に影響を及ぼす。
- 4) 帯電を制御した PEG 粒子の捕集効率試験結果より、1 個荷電及び平衡荷電における捕集効率はともに理論と一致し、荷電

- 状態は捕集効率に影響しない。
5) 2.7nm 以上の粒子に対して熱反発による跳ね返り現象は生じない。

5 . 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 15 件)

1. Maekawa, T.; Tokumi, T.; Higashi, H.; Otani, Y.; Seto, T., Effect of Solution Concentration on Breakup of Electro-Sprayed Droplets and Emission of Solute Ions, KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU, 40(1), pp.5-11 (2014)
<http://dx.doi.org/10.1252/kakoronbunshu.40.5>
2. Manirakiza, E.; Seto, T.; Osone, S., Otani, Y. et al., High-Efficiency Unipolar Charger for Sub-10 nm Aerosol Particles Using Surface-Discharge Microplasma with a Voltage of Sinc Function, AEROSOL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 47(1), pp.60-68 (2013)
DOI:10.1080/02786826.2012.725492
3. Seto, T., Maekawa, T., Osone, S., Kawamura, K., Yamauchi, T., Otani, Y. Formation of highly charged nanodroplets by condensation-electrospray device, Chem. Eng. Sci., 85, pp.46-49 (2013)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2012.01.062>
4. Sowichai, K., Supothina, S., Nimitrakoolchai, O.-u., Seto, T., Otani, Y., Charinpanitkul, T. Facile method to prepare magnetic multi-walled carbon nanotubes by in situ co-precipitation route, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18, pp.1568-1571 (2012)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2012.04.016>
5. Inoue A., Seto T., Otani Y. , Onion-like carbon nanoparticles generated by multiple laser irradiations on laser-ablated particles, Carbon, 50 (3) , pp.1116-1122 (2012)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.024>
6. Osone, S., Manirakiza, M., Seto, T., Otani, Y., Fujimoto, T., Potential of surface-discharge microplasma device as ion source for high-efficiency electrical charging of nanoparticles, Journal of Chemical Engineering of Japan 45 (1) , pp. 21-27 (2012)
<http://dx.doi.org/10.1252/jcej.11we135>
7. Tsuji, M., Seto, T., Otani, Y., Effect of surrounding gas temperature on the morphological evolution of TiO₂ nanoparticles generated by laser ablation in tubular furnace, Journal of Nanoparticle Research, 14 (1) , art. no. 674 (2012)
DOI 10.1007/s11051-011-0674-7
8. Wang, C.-S.; Otani, Y., Removal of Nanoparticles from Gas Streams by Fibrous Filters: A Review, Industrial & Engineering Chemistry Research, 52,(1), pp.5-17, 2012, DOI: 10.1021/ie300574m
9. Yamamoto H., Seto T., Otani Y., Generation of uniform tetrapod-shaped zinc oxide nanoparticles by gas phase reaction, Advanced Powder Technology, Advanced Powder Technology 23 (1) , pp.71-79 (2012)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2010.12.011>
10. Ito E., Seto T., Otani, Y., Sakurai H., Nucleation of Ethylene Glycol Vapor and Growth of Sub-10-nm Particles in Nanoparticle Size Magnifier, Aerosol Science and Technology, Vol.45, No.10, pp.1250-1259 (2011)
DOI:10.1080/02786826.2011.589481
11. Eryu, K., Seto, T., Furuuchi, M., Otani, Y., Tajima, N., Kato, T.: Effects of filter packing density and particle deposit on classification performance of inertial filter

- for sampling of PM0.1, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.44, No.9, pp.609-615 (2011)
<http://dx.doi.org/10.1252/jcej.11we101>
12. Sangkhamanee, M., Tekasakul, S., Tekasakul, P., Otani, Y.: Performance of a combined cyclone-filter aerosol collector, Particulate Science and Technology, Vol.29, No.4, pp.345-355 (2011)
 DOI:10.1080/02726351.2010.503261
13. Yamada, S., Seto, T., Otani, Y.: Influence of filter inhomogeneity on air filtration of nanoparticles, Aerosol and Air Quality Research, Vol.11, No.2, pp.155-160 (2011)
 doi: 10.4209/aaqr.2010.12.0112
14. Klanwan, J., Seto, T., Furukawa, T., Otani, Y., Charinpanitkul T., Kohno M., Hirasawa M.: Generation and size classification of single-walled carbon nanotube aerosol using atmospheric pressure pulsed laser ablation (AP-PLA), Journal of Nanoparticle Research, Vol.12, No.8, pp.2747-2755 (2011) DOI 10.1007/s11051-010-9847-z
15. Seto, T., Furukawa, T., Otani, Y., Uchida, K., Endo, S.: Filtration of multi-walled carbon nanotube aerosol by fibrous filters, Aerosol Science and Technology, Vol.44, No.9, pp.734-740 (2011)
 DOI:10.1080/02786826.2010.487881

〔学会発表〕(計4件)

1. 大谷吉生, Evaluation of air filter performance for prevention of exposure to PM2.5, INTERNATIONAL CONFERENCE OF PM2.5 & ENERGY SECURITY, 2014.3.7,同志社大学(招待講演)
2. Sato, R., Seto, T. Otani, Y. Xue, M., Nakano, S., Collection and Measurement of Welding Fumes Generated in Construction Machinery Manufacturing Process, Asian Aerosol Conference, 2013.12.2 ~ 12.5, Sydney, Australia

3. Osone, S, Swada, K, Higashi, H, Hara, K, Matsuki, A, Seto, T. Otani, Y. Hirasawa, M., Laser Direct Deposition of Nano-Graphene on Quartz Substrate, Asian Aerosol Conference, 2013.12.2 ~ 12.5, Sydney, Australia
4. Matsushashi, H, Hirota, S, Kumita, M, Seto, T. and Otani, Y., Visualization of Restructuring of Oil Droplets Collected in Filter Media, American Association for Aerosol Research, 2013.9.29 ~ 10.4, Portland, USA

〔図書〕(計1件)
 粉体工学ハンドブック 2.1 粒子の運動 98-101, 大谷吉生他, 朝倉書店 2014年発行

〔産業財産権〕
 出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕
 ホームページ等

金沢大学 微粒子プロセス研究室
<http://aerosol.w3.kanazawa-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

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

(2)研究分担者

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

(3)連携研究者

なし