

学 位 論 文 要 旨

ナノ粒子の凝縮成長装置の開発と
エアロゾル湿式捕集への応用

Development of condensation growth device of nanoparticles
and its application to aerosol wet sampling

金沢大学大学院自然科学研究科
自然システム学専攻

伊藤 絵里香

Abstract

In recent years, it is important to measure the particle number concentration of aerosol, especially smaller than 10 nm in diameter, in the fields of nanotechnology and the atmospheric environment, and so on. Also, in order to detect of the airborne viruses, analyze the chemical components of atmospheric aerosols, and analyze the cell responses of fine particles, the development of air-liquid interface (ALI) for aerosol wet sampling is important. However, the size is too small to detect or collect nanoparticles. Therefore, in this study, we focused on the condensation particle growth due to heterogeneous nucleation and designed two new particle size magnifiers (PSM) to try to detect and collect particles in liquid.

The PSM designed in this study can precisely control the supersaturation ratio by the improved evaporator and mixing part. Using the new PSM, nanoparticles smaller than 10 nm in diameter were grown by heterogeneous condensation of ethylene glycol vapor, and we have achieved a detection limit (the particle diameter when nucleation efficiency was 50%) of 4.5 nm. Then, on the wet sampling of aerosol, it was found that over 80% of the test particles (>30 nm) successfully grew into droplets larger than 2.3 μm with water vapor. In addition, by measuring the mass of particles collected in the liquid by ion chromatography, it was possible to detect particles with a particle size of 30 nm or more collected in water with a time resolution of 10 min.

1. 緒論

気相中に浮遊する微粒子、すなわちエアロゾルの研究開発において、現在最も重要な課題のひとつは、直径 10 nm 以下のナノ粒子、すなわち sub10 nm 粒子の個数濃度測定法の開発である。sub10 nm 粒子では量子効果による特異な効果が発現し、材料としての応用が期待されているとともに、逆に半導体の回路のコンタミ粒子としての対象粒子径も 10 nm 以下である。また、大気環境中ではガスから粒子へと転換する過程における sub10 nm 粒子の生成過程が着目されている。このような、エアロゾルの特性を調べるためには、まず sub10 nm 粒子を気相浮遊状態のまま、その個数濃度を測定することが必要であるが、このような光の波長よりも小さい粒子を、気相浮遊状態のまま直接検出することは非常に困難である。

一方、気相中ウイルスの濃度計測や、大気エアロゾルの化学成分分析、微粒子の細胞応答解析などでは、気相中の微粒子を、液体中、特に水中に取り込む必要がある。これは、PCR やクロマトグラフィーなど、ほとんどの高精度分離、分析装置が、液体中で動作するためである。つまり、これらに示すエアロゾルの様々な動態を明らかにするためには、気

体と液体とのインターフェースの開発が最も重要となっている。

このような個数濃度測定や湿式捕集という二つの目的に共通して、本論文で着目した物理現象は、微粒子の凝縮成長、つまり不均一核化過程である。微小なエアロゾル粒子を核として、その表面に蒸気が凝縮すれば、直径数 μm の液滴へ成長させることが可能であり、この現象を利用して、大気中の sub10 nm 粒子の個数濃度測定へと応用することができる。本研究で開発した、このプロセスを実現する装置を PSM (Particle Size Magnifier) と呼ぶ (図 1-1)。一方、図 1-1 の右に示すようにエアロゾルを凝縮成長させたのちに、得られる液滴を液体表面に慣性衝突させれば、化学分析や細胞培養が行われる液体中へと粒子を効率的に取り込むことができる。このインターフェースは、ALI (Air Liquid Interface) と呼ばれる。

本研究では、これら PSM と ALI を組み合わせて、sub10 nm 粒子を含むエアロゾルを凝縮成長させ、その個数濃度を計測するとともに、液中への取り込みを行った。

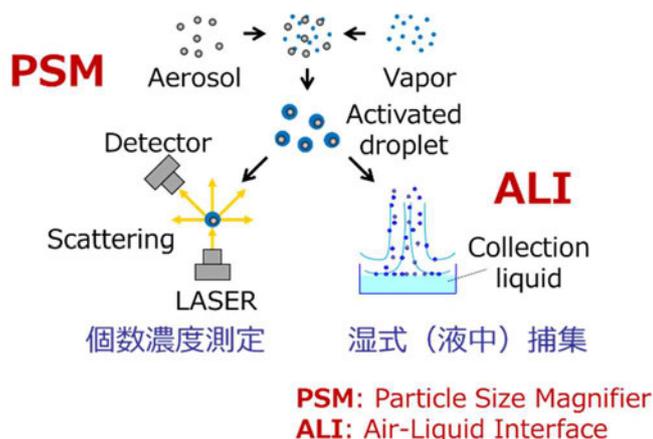


図 1-1 粒子サイズ拡大器 (PSM) による個数濃度測定原理と気液界面 (ALI) における湿式粒子捕集

2. sub10 nm 粒子の核化成長と個数濃度計測

sub10 nm 粒子を凝縮成長させるには、装置内の過飽和度の制御が課題である。この課題を解決するため、過飽和度すなわち蒸気発生量を厳密に制御する方法を開発し、PSM に適用することで sub10 nm 粒子の凝縮成長を行ったので、その評価結果を説明する。

2-1 PSM の装置概要

本研究で新たに設計・試作した PSM の構造を図 2-1 に示す。PSM は大きく蒸気発生部、混合部、凝縮部に分けられる。本研究では蒸気圧や安全性などを総合的に考慮し、エチレングリコールを作動流体として用いた。エチレングリコールは常温で液体であるため、シリンジポンプを用いて蒸気発生部に定量供給し、フィルタにしみ込ませ、加熱・気化させることで蒸気量を制御している。蒸気発生部で発生した蒸気は、内蔵されたヒーターにより温度を維持したまま混合部に導入される。一方、エアロゾルはペルチェ素子を用いて冷却された後にスリットから流入し、壁のない空間で蒸気と混合される。エアロゾル

と混合された蒸気は凝縮部において、ヒーターで混合平均温度に維持されることで過飽和状態となり、粒子表面に蒸気が凝縮し、粒子が成長する。ここで、断熱過程における混合平均温度 T_m [°C] は以下の式により与えられる。

$$T_m = \frac{G_a T_a + G_e T_e}{G_a + G_e} \quad (2-1)$$

ここで、 T_a および T_e はそれぞれエアロゾルおよび蒸気の温度 [°C] であり、 G_e および G_a はそれぞれ蒸気とエアロゾルの質量流量 [kg-dry gas s⁻¹] である。また粒子の凝縮成長において重要なパラメータである過飽和度 S [-] はエチレングリコールの飽和蒸気圧 p_s [Pa] に対する混合後の実際の蒸気圧 p [Pa] の比として、次の式で与えられる。

$$S = \frac{p(Q)}{p_s(T_m)} \quad (2-2)$$

本研究において PSM の操作条件は、蒸気発生部温度 $T_e = 100^\circ\text{C}$ 、エアロゾル冷却温度 $T_a = 9^\circ\text{C}$ 、蒸気流量 $Q_e = 0.5 \text{ L min}^{-1}$ 、エアロゾル流量 $Q_a = 2.5 \text{ L min}^{-1}$ で一定として実験を行った。このことにより、混合後の蒸気圧 P はエチレングリコール流量 Q_{EG} のみの関数となる。更に混合温度 T_m も一定となることから式(2-2)のエチレングリコールの飽和蒸気圧も p_s 一定となるため、図 2-2 に示すように過飽和度はエチレングリコール流量 Q_{EG} のみで厳密に制御することができる。

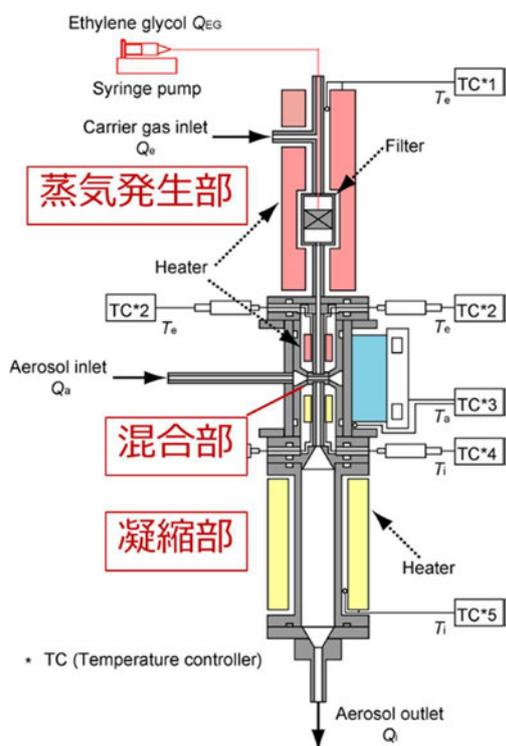


図 2-1 PSM の構造

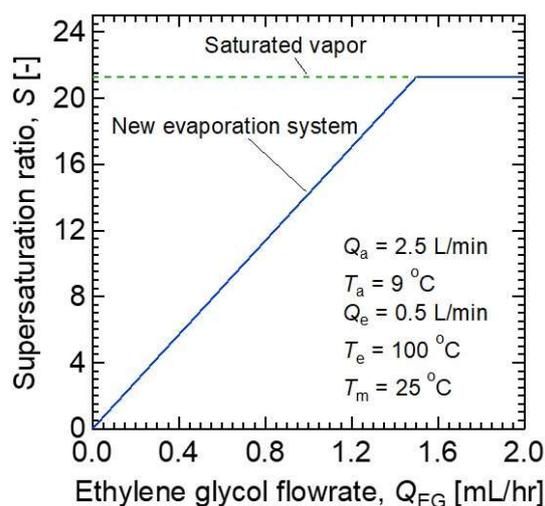


図 2-2 エチレングリコール流量による過飽和度制御

2-2 核化効率評価実験

2-2-1 実験経路

粒子の核化効率評価に用いた実験経路を図 2-3 に示す。試験粒子には蒸発凝縮法により発生させた NaCl の単分散粒子を用いた。そのエアロゾルを二分岐し、基準器となる CPC と PSM に同時に導入した。PSM ではエアロゾル試験粒子と、蒸気発生部からシリンジポンプを用いて発生させた蒸気が混合され、粒子が凝縮成長する。

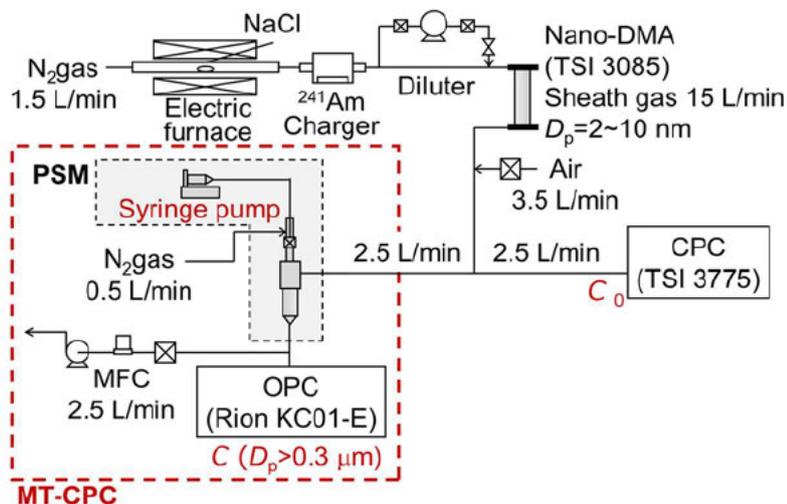


図 2-3 核化効率評価の実験経路

そして、成長した粒子の個数濃度を光学的パーティクルカウンタ (OPC; Optical particle counter) で測定した。なお、OPC の検出下限粒径は $0.3 \mu\text{m}$ であるため、それ以上のサイズまで成長した粒子が計測される。PSM の核化効率 η [-] は PSM に導入した全粒子濃度 C_0 に対する、OPC で検出された粒子濃度 C の比として次の式で与えられる。

$$\eta = \frac{C \left[\frac{(Q_a + Q_e)}{Q_a} \right]}{C_0} \quad (2-3)$$

PSM の操作条件は、過飽和度 $S = 4.3 \sim 5.7$ である。実験では、試験粒子の粒径 D_p [m] と過飽和度 S [-] を変えて、核化効率 η [-] がどのように変化するかを求めた。

2-2-2 核化効率の実験結果

核化効率の粒径依存性の実験結果を図 2-4 に示す。いずれの過飽和度においても粒径 10 nm 以下の粒子が検出できていることが確認できた。また、過飽和度が高くなると、より小さな粒子が核化成長し、核化効率が向上する傾向が見られた。なお、過飽和度 5.7 以上の条件では均一核生成により無核で粒子発生が起こるため、過飽和度 5.7 で核化効率 50% となる粒径 4.5 nm が検出下限粒径であるといえる。次にこの結果が妥当であるかを

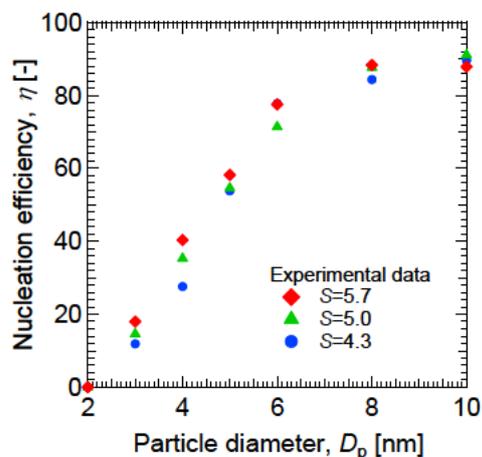


図 2-4 核化効率の粒径依存性

調べるため、古典的核生成理論との比較を行った。

2-2-3 古典的核生成理論と実験との比較と過飽和分布の推定

古典的核生成理論によれば、核生成が生じる粒径 D_p [m]とそのときの臨界過飽和度 S^* [-]の関係は以下の Kelvin-Thomson の式で与えられる。

$$S^* = \exp \left[\frac{v_1}{kT} \left\{ \frac{4\gamma}{D_p} - \frac{q^2(1-1/\epsilon)}{2\pi\epsilon_0 D_p^4} \right\} \right] \quad (2-4)$$

ここで、 v_1 は分子容 [m³]、 k はボルツマン定数 [J K⁻¹]、 T は温度 [K]、 γ は表面張力 [mN m⁻¹]、 q は粒子の帯電数 [-]、 ϵ_0 は真空の誘電率 [F m⁻¹]、 ϵ は比誘電率 [-]である。図 2-5 に示す通り、1 価帯電 ($q=1$) の場合の Kelvin-Thomson の式 (式(2-4)) から得られる臨界過飽和度と粒径の関係と実験結果を比較すると、理論では粒径 3 nm 程度の粒子まで検出可能な過飽和度であるはずが、実際に成長しているのは粒径 4.5 nm までであることから、蒸気とエアロゾルが完全に混合されておらず、装置の内部に過飽和度の分布ができていたため、一部の粒子が核化成長できなかつたと考えられる。そこで、熱流体シミュレーションによって凝縮部の過飽和度分布および粒子の通過位置を求め、式(2-4)から得られるある臨界過飽和度と粒径の関係を用いて、理論的に

核化効率の推算を行った。図 2-5 の理論線 (マゼンタ) は核化効率 50%となる過飽和度を示している。この理論計算結果と実験結果を比較すると、核化効率の粒径依存性は一致しており、これらの結果から過飽和度の高い部分を通じた粒子は凝縮成長するが、過飽和度の低い領域では成長しないため、凝縮成長する粒子の割合に過飽和度の分布が大きく関係していることがわかった。すなわち、さらに微小粒径まで核化成長させるためには、装置内部の混合状態を向上させる必要があるということが示唆された。

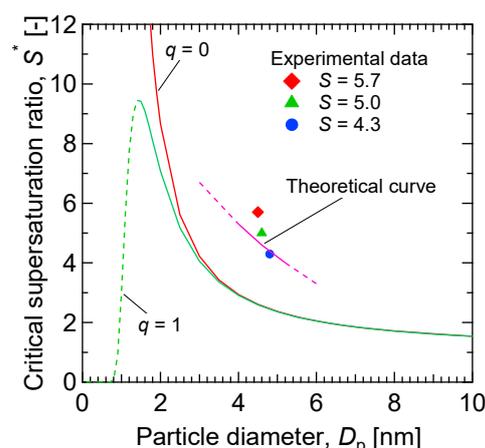


図 2-5 核となる粒子のサイズと臨界過飽和度の関係

3. 水を作動流体とした PSM によるエアロゾル湿式捕集

空中ウイルスの捕集やエアロゾル粒子の化学成分分析、エアロゾル粒子の細胞曝露などを目的とした粒子の湿式捕集においては、凝縮成長に用いる作動流体を水とし、それを液体、特に水中へ捕集することが重要となる。そこで、作動流体を水とした PSM の装置開発と成

長したエアロゾル粒子の湿式捕集、特に水へ捕集する方法について検討を行ったので、その結果を説明する。

3-1 水を作動流体とした PSM の装置概要

PSM の作動流体を水に変更する場合、水はエチレングリコールとは異なり熱よりも分子の拡散が早いので、装置壁面へ水蒸気が移動しやすく、蒸気が損失し目的の過飽和度が得られない可能性がある。そこで、本研究では、シンプルな T 字型の混合部を用い、乱流で瞬時に温かい蒸気と冷たいエアロゾルを混合させる構造とし、凝縮管内で均一な過飽和状態を形成することを試みた。

T 字型混合部を用いた PSM の構成を図 3-1 に示す。図 2-1 に示す sub10 nm 粒子用の PSM と同様の蒸気発生部を用い、ペリスタルティックポンプによって超純水を供給、気化させた。蒸気とエアロゾルの混合部には 1/16 インチのスエジロック T を用いた。粒子の凝縮成長は凝縮成長管内の短い滞留時間で生じていると考えられ、その後、凝縮部において余剰の水蒸気を壁面に凝縮させてドレインとして排出させた。これにより、捕集部でのインパクターノズルの詰まりを防ぎ、長時間安定して運転することができると考えられる。成長後の液滴はこのノズルから水を満たしたペトリ皿に向けて噴射させ、水中に慣性捕集する。捕集部における 50%カットオフ径 D_{p50} [m] は次の式により与えられる。

$$Stk_{50} = \frac{\rho_p U D_{d50}^2 C_c}{9\mu D_j} \quad (3-1)$$

ここで、 Stk_{50} はカットオフ径 50% のときのストークス数 [-]、 ρ_d は粒子（成長した液滴）の密度 [kg m^{-3}]、 U はインパクターノズルにおける流速 [m s^{-1}]、 C_c はカニンガム補正係数 [-]、 μ は流体の粘度 [Pa s]、 D_j はインパクターノズルの内径 [m] である。ノズルにおいて $500 < Re < 3000$ の条件であるとき、 $Stk_{50} = 0.24$ であり、本研究での実験条件では $D_{p50} = 2.3 \mu\text{m}$ となる。つまり、凝縮成長によって粒子が $2.3 \mu\text{m}$ 以上の液滴に成長すれば捕集部で液中捕集することができる。この装置を用いて、まず粒子の核化効率の評価を行った。

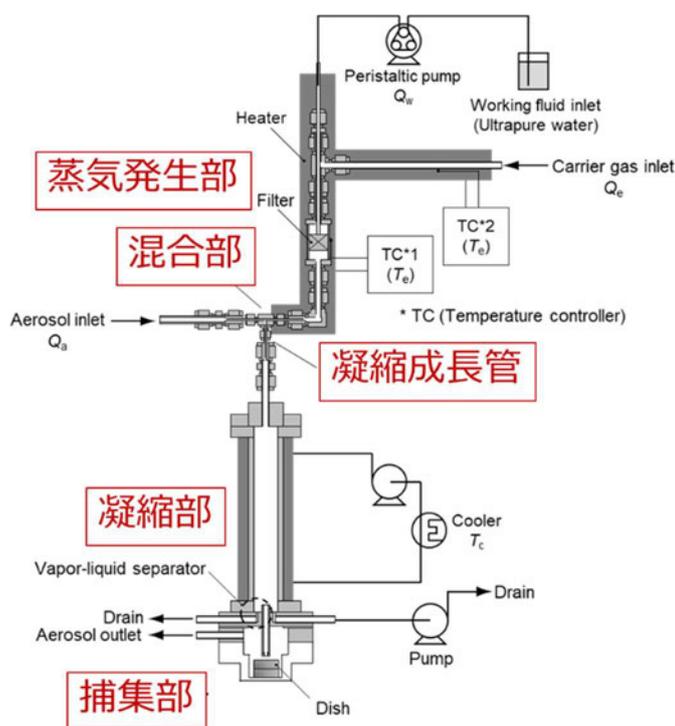


図 3-1 T 字型 PSM の装置図

3-2 T字型 PSM の核化効率評価

3-2-1 実験経路

核化効率を評価するための実験経路を図 3-2 に示す。試験粒子には噴霧乾燥法で発生させた硫酸リチウム (Li_2SO_4) と蒸発凝縮法で発生させた塩化ナトリウム (NaCl) の単分散試験粒子を用いた。そのエアロゾル試験粒子を PSM へ導入することで、蒸気と混合され、凝縮成長する。そして、液滴径 $2.3 \mu\text{m}$ 以上に成長した粒子は捕集部で水に捕集される。

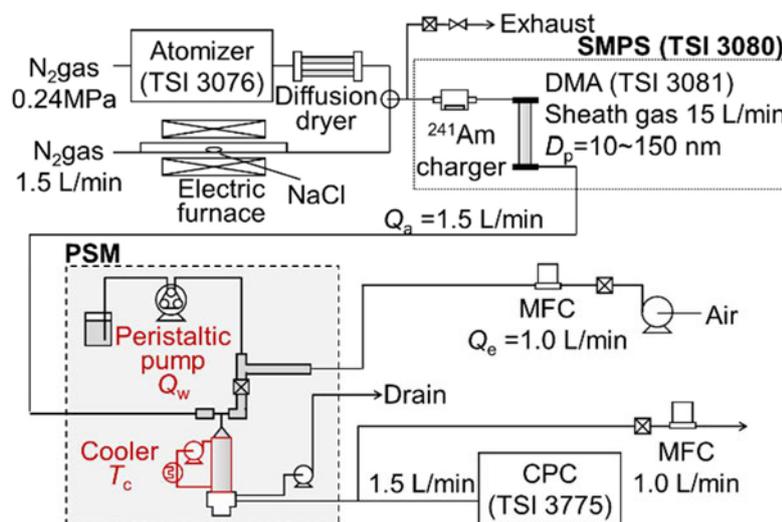


図 3-2 核化効率評価の実験経路

一方、 $2.3 \mu\text{m}$ まで成長しなかった粒子は捕集部を通過して、PSM 出口に設置した CPC により検出した。

核化効率 η' [-] は捕集されずに PSM 出口の CPC で計測された粒子の個数濃度の変化から求められ、PSM に水を供給していないときの粒子個数濃度 C_{off} [mL^{-1}] と、ある流量で水を供給しているときの粒子個数濃度 C_{on} [mL^{-1}] の比によって以下の通り定義した。

$$\eta' = \frac{C_{\text{off}} - C_{\text{on}}}{C_{\text{off}}} \quad (3-2)$$

3-2-2 核化効率の評価結果

まず、試験粒子として粒径 100 nm の硫酸リチウム粒子を用い、蒸気発生部への水の供給流量を変えて核化効率の変化を求めた。図 3-3 に結果を示す。この時の PSM の操作条件は蒸気発生部温度 $T_c = 150^\circ\text{C}$ 、蒸気流量 $Q_e = 1.0 \text{ L min}^{-1}$ 、エアロゾル温度は室温 ($T_a = 23^\circ\text{C}$)、エアロゾル流量 $Q_a = 1.5 \text{ L min}^{-1}$ である。どの凝縮部温度条件においても、水流量の増加、つまり過飽和度の上昇により核化効率が向上していることがわかる。また、凝縮部温度 T_c [$^\circ\text{C}$] が室温のときに着目すると、式(2-1)より混合平均温度 T_m は 73.8°C となる。図 3-3 より、この条件において水流量を 20 mL hr^{-1} 程度まで増加しても粒子は核化されないが、それ以上の水流量では核化成長して捕集され、核化効率が増加していくことがわかる。核化効率が 50% となる点の液流量は 26.4 mL hr^{-1} であり、この流量から求められる水蒸気分圧 p と混合平均温度 T_m が 73.8°C の場合における飽和水蒸気圧 p_s の比から過飽和度 S を求めると、0.35 となり、理論上は核化成長が起こらない条件であることがわかる。しかし、実際に

は系は完全には断熱されていないため、周囲からの熱伝導により混合部の温度が低下していると考えられるため、逆にこのときの温度を核化温度 T_n [°C]として理論(式(2-4))から推算した。

核化温度の推算結果を表 3-1 に示す。凝縮部温度を 23°C から 10°C まで低下させると、核化率が 50% となる液流量が 26.4 mL hr⁻¹ から 8.5 mL hr⁻¹ まで低下した。この時の核化温度を計算すると 37.7°C であり、凝縮部の冷却効果によりおよそ 20°C 程度減少していると推定された。

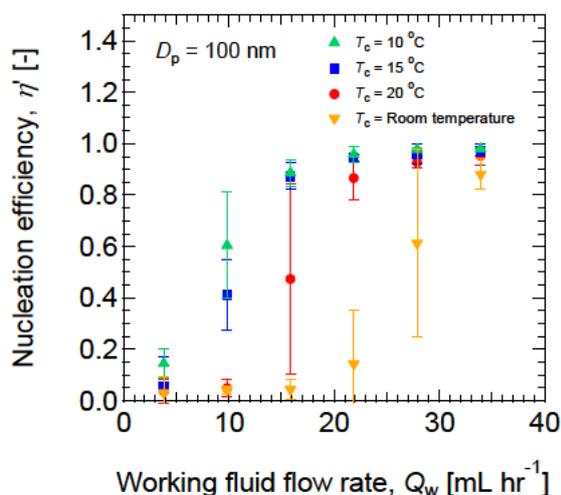


図 3-3 水の供給流量に対する核化効率変化

表 3-1 核化効率 50% の時の水の供給量から推算した核化温度と臨界過飽和度

Particle diameter, D_p (nm)	100			
Condenser temperature, T_c (°C)	23	20	15	10
Water flow rate at the critical nucleation efficiency ($\eta = 50\%$), Q_{w50} (mL hr ⁻¹)	26.4	16.3	11.0	8.5
Nucleation temperature, T_n (°C)	57.7	49.1	42.2	37.7
Critical supersaturation ratio, S^*	1.019	1.020	1.020	1.020

次に、核化効率の粒径依存性について評価を行った。図 3-4 は凝縮部温度を 10°C としたときの、粒径 10~150 nm の粒子に対する核化効率の実験結果を示している。この図から粒径 30 nm 以上では核化効率約 80% と高い値が得られているが、粒径 20 nm 以下では急激に核化効率が低下している。この結果から核化効率が 50% となる粒径を求めると 23 nm となる。これを古典的核生成理論と比較すると、実験条件から求められる過飽和度は 1.81 であり、これは理論上の臨界粒径 3.3 nm に相当する。この差の原因は、これまで議論した過飽和度の分布や水蒸気の分子拡散による損失が原因であると考えられる。一方で粒径 30 nm 以上の

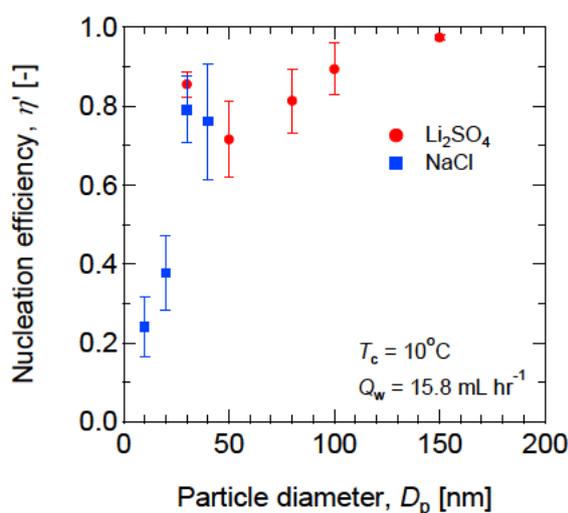


図 3-4 核化効率の粒径依存性

粒子はほぼ核化しており、これらは捕集部で水中に取り込むことができていると考えられる。

3-3 PSM の湿式での捕集効率評価

3-3-1 実験経路

PSM を用いた液中への粒子の捕集効率を求めた。実験経路を図 3-5 に示す。PSM の捕集部に超純水を入れたペトリ皿を設置し、捕集後の粒子質量を、リチウムイオンをターゲットとしたイオンクロマトグラフィーによって定量した。実験条件は 3-2-2 と同様であるが水の流量を 18.9 mL hr^{-1} まで上げた。ここで、捕集効率 $E_{ALI} [-]$ は次の式で与えられる。

$$E_{ALI} = \frac{C_{Li^+} V_w}{M_p(Li^+)} \quad (3-3)$$

ここで、 $M_p(Li^+)$ は入口のエアロゾル個数濃度から求めたリチウムイオン量 $[\mu\text{g}]$ 、 C_{Li^+} と $M_p(Li^+)$ はイオンクロマトグラフィーで検出された捕集液中のリチウムイオン量 $[\mu\text{g m}^{-3}]$ およびリチウムイオン量 $[\mu\text{g}]$ 、 V_w はペトリ皿に入れた超純水量 $[\text{mL}]$ であり、本研究では 1.5 mL とした。

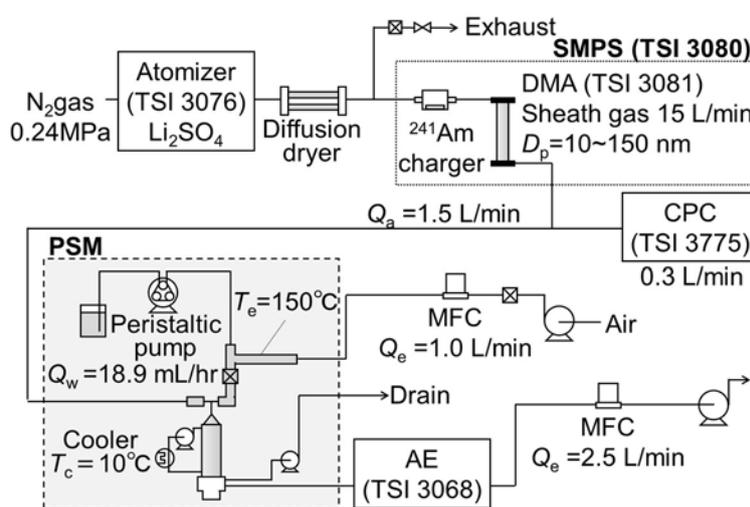


図 3-5 湿式での捕集効率評価実験経路

3-3-2 水中への捕集効率評価実験結果

粒子捕集実験の結果を図 3-6 に示す。縦軸は液中のリチウムイオン質量あるいはその濃度、横軸は入口から導入したエアロゾルの質量および 10min サンプルングに対応する質量濃度である。また、図中の青の実線は 100% 捕集されたときの気中粒子と液中粒子の関係を示している。図中のプロットは粒径並びに捕集時間を変えて実験を行ったものであり、パラメータを変えてもおよそ 20% に相当する赤の実線で縦軸と横軸の相関が得られている。この捕集効率の低下は、PSM 内でドレイン側

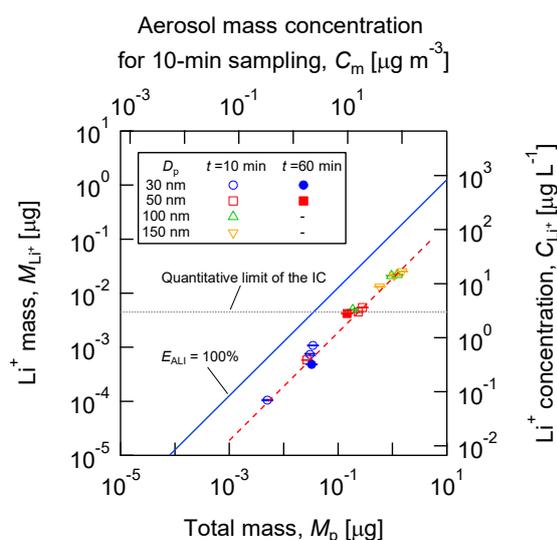


図 3-6 水中への粒子捕集量

に粒子が捕集されることなどによる液滴の損失や、捕集液の表面が波立つことによって理想的な捕集状態となっていないことが考えられる。一方で、この装置の大気エアロゾルのサンプリング装置としての能力について考えると、捕集時間 10 min で粒径 30 nm の粒子に対して $0.3 \mu\text{g m}^{-3}$ ($0.04 \mu\text{g-Li}^+ \text{m}^{-3}$) の硫酸リチウムが検出できている。これは、実大気のエアロゾルのバックグラウンドレベル以下の濃度であり、この PSM-IC システムは大気エアロゾルの湿式捕集や化学成分濃度のリアルタイム分析などへの応用が期待できると考えられる。

4. 結論

【sub10 nm 粒子の凝縮成長と個数濃度計測】

- 1) 厳密な過飽和度の制御を目的として、以下の特徴を持った PSM を設計した。
 - ・ シリンジポンプを用いて蒸気量制御を行った。
 - ・ 混合部内にヒーターを挿入し、温度制御を行った。
 - ・ 壁面から離れた場所における蒸気とエアロゾルを混合した。
- 2) 核化限界径（核化効率 50 % の粒径）は約 4.5 nm であり、sub10 nm 粒子を安定して核化成長させることができた。
- 3) 熱流体解析から推算した活性化効率、および実験結果の比較を行ったところ、傾向の一致がみられており、エアロゾルと蒸気の混合状態（過飽和度分布）が核化効率に大きく影響していることがわかった。

【水を作動流体とした PSM によるエアロゾル湿式捕集】

- 1) 前述の PSM と同じ蒸気発生部の機構を用いて、厳密な蒸気量制御を行うとともに、作動流体である水はエチレングリコールより分子拡散が早いという性質から、水の拡散の影響を抑えるため、シンプルな T 字型の混合部を採用した PSM を設計した。
- 2) 混合部で乱流混合しているものの、非断熱混合であることや凝縮部からの熱伝導により、核化温度 T_n は理想的な断熱混合温度 ($T_m = 73.8^\circ\text{C}$) よりも低く、凝縮部温度が 10°C の場合、 T_n は 37.7°C と推定された。
- 3) PSM により粒径 30 nm 以上の試験粒子のうち 80% 以上が凝縮成長していることがわかった。
- 4) PSM-IC システムにより評価した結果、捕集効率は約 20% であったが、捕集時間 10 min で粒径 30 nm の粒子に対して $0.3 \mu\text{g m}^{-3}$ ($0.04 \mu\text{g-Li}^+ \text{m}^{-3}$) の硫酸リチウムが検出できており、実大気のエアロゾルに対してもその湿式捕集や化学成分濃度のリアルタイム分析などへの応用が期待できると考えられる。

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

ナノ粒子の凝縮成長装置の開発とエアロゾル湿式捕集への応用

2. 論文提出者 (1) 所 属 自然システム学 専攻

(2) 氏 名 伊藤 絵里香

3. 審査結果の要旨（600～650字）

令和3年7月30日に口頭発表と質疑応答を行い、その後開催した学位論文審査会において以下のように決定した。本論文は、気相中のナノ粒子の計測・捕集のために、凝縮性蒸気の不均一核生成によって粒子を成長させる装置を新規開発し、その性能ならびに核生成過程を実験的・理論的に検討したものである。本論文に述べられている主要な研究成果は以下のとおりである。1) 新たに粒子サイズ拡大器（PSM）を開発し、エチレングリコール蒸気を作動流体として10nm以下のナノ粒子を高効率に核化成長できることを実験的に明らかにした。2) PSM装置内部の過飽和度分布を数値流体計算によって解析し、粒子の核化効率を理論的に予測したところ、実験で得られた核化効率の粒子径依存性を良好に説明できることを示した。3) 水を作動流体とする改良型PSMを開発し、エアロゾルの湿式捕集に適用した。試験粒子として硫酸リチウムナノ粒子を用い、これらが核化成長できることを実験的に示した。また、凝縮成長後の液滴を水中に捕集したところ、イオンクロマトグラフィーによって定量分析可能であることを示した。これらの結果は、半導体プロセスで問題となる直径10nm以下のエアロゾルの計測や、大気中の微粒子状汚染物質の粒径別化学組成の超高感度分析において重要な基礎的知見を与えるものであり、また様々なエアロゾルの環境中動態を予測するための新たな指針を与えるものである。よって、本論文の学術的、工学的価値は極めて高いと考えられ、博士（工学）の学位に相当すると判断する。

4. 審査結果 (1) 判 定（いずれかに○印） ○合格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博士（工学）