工業ナノ粒子のフィルタ性能試験に関する手順書

ver.1 (2009.5.20)

金沢大学理工研究域自然システム学系
大谷　吉生・瀬戸　章文

工業ナノ粒子のフィルタ性能試験に関する手順書

目次

第 1 章 フィルタ捕集効率評価実験システムの概要
第 2 章 試験粒子発生装置
2-1 ナノサイズ粒子の発生装置
2-2 気中分子イオンの発生装置
2-3 コリソンアトマイザ
2-4 単分散 CNT エアロゾル粒子の連続発生装置
第 3 章 分級装置
3-1 ナノ粒子用 DMA
3-2 高分解能 DMA
第 4 章 個数濃度測定装置
4-1 ナノ粒子濃度測定装置
4-1-1 CPC
4-1-2 PSM
4-2 イオン濃度測定装置
4-2-1 Ion Counter
4-2-2 FCE
第 5 章 ろ過理論
・一般繊維フィルタの捕集効率
・円管内沈着量
第 6 章 フィルタ性能評価測定
6-1 従来のフィルタの性能評価方法
6-2 新フィルタ試験方法の開発
・局所導入型フィルタ性能評価装置
・粒子充填層の透過率測定
第 7 章 ナノ粒子のフィルタ捕集効率測定の実例
7-1 10nm 以下のナノ粒子の捕集効率
7-2 CNT エアロゾルの捕集効率

第１章　フィルタ捕集効率評価実験システムの概要

ナノサイズ粒子をフィルタ等のテスト用標準粒子として用いる場合、粒径の揃った高濃度、大流量のエアロゾルが必要である。Fig.1-1、Fig.1-2 にフィルタに対する単分散のナノ粒子や気中分子イオンの捕集効率評価のための標準的な実験経路図を示す。主な操作としては、まず、１）ナノ粒子発生装置で多分散粒子を発生させ、２）分級装置で粒径の揃った粒子を得る。得られた単分散粒子を用いて３）テストフィルタに通過させ、CPC や Ion counter 等の計測装置で、その荷電量や散乱光から個数濃度を測定することにより４）フィルタ前後の粒子の個数濃度を測定し、透過率（すなわち、導入した粒子がフィルタ表面に沈着せずに通過した割合）を求める。本手順書ではフィルタの捕集効率評価のための実験で用いられるこれらの装置の原理、構造、性能について述べ、さらにこれらの装置を用いたナノサイズ粒子の捕集効率の実験結果を示す。

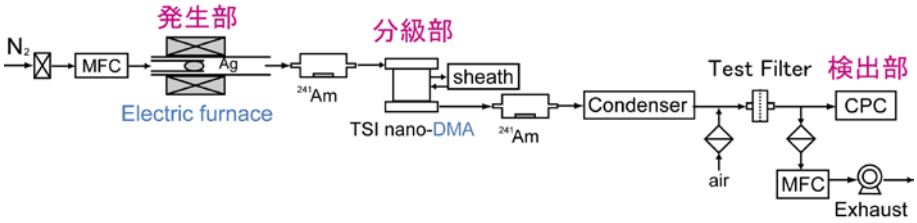


Fig.1-1　Schematic diagram of experimental apparatus for measurement of particle penetration

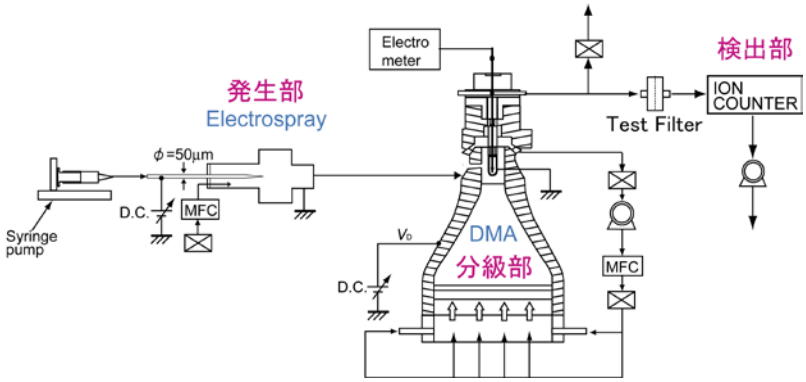


Fig.1-2　Schematic diagram of experimental apparatus for measurement of ion cluster penetration

第 2 章　試験粒子発生装置

本章では現在用いられているナノ粒子や分子イオンなどのエアロゾル発生装置について述べる。

2-1 ナノ粒子発生装置

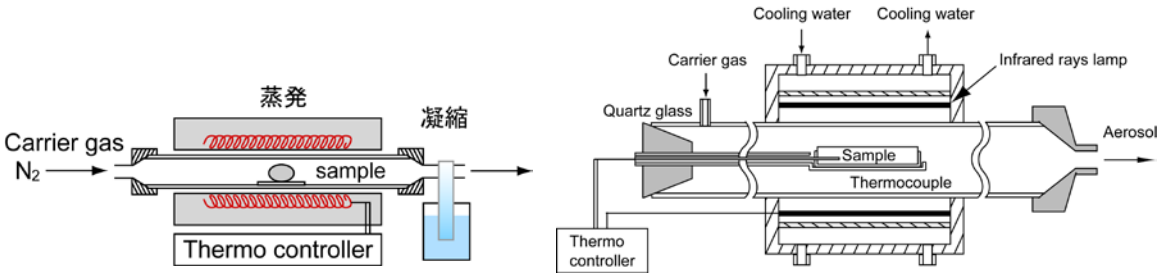
Table.2-1 に種々の粒子発生方法を示す。その中でナノ粒子（1～100nm）の発生方法である蒸発凝縮法を利用した電気炉やイメージ炉について述べる。

Table.2-1 Test Particle Generation Method

区分	発生装置（方法）例	適用粒径（μm）
液体噴霧法	コリソンアトマイザ、ラスキンノズル、噴霧型ネブライザ、超音波ネブライザ、振動オリフィス	1～10
粉体分散法	エジェクタ、シキサ、流動層	0.2～100
蒸発凝縮法	赤外線イメージ炉、高周波誘導加熱炉、金属線通電加熱、シンクレアーラメール	0.001～1

・電気炉、赤外線イメージ炉による加熱蒸発による方法

Fig.2-1 に蒸発凝縮法を利用した粒子発生器である電気炉とイメージ炉の概略図を示す。



(a) The method Electric furnace　　(b) The method Infrared furnace

Fig.2-1 Schematic diagram of Particle generator

電気炉及び赤外線イメージ炉は大きく分けると加熱部と冷却部で構成されている。電気炉の加熱部のことを炉体と呼んでおり、この炉体は温度を上げる発

熱体と、それを保温する断熱材の組み合わせで成っている。それに温度制御装置と組み合わせて用いる。加熱部で蒸発された材料（Ag, NaCl など）はキャリアガスによって冷却部に搬送され、均一凝縮することでナノサイズの粒子が得られる。

基本原理は同じであるが、Fig2-1(b)に示している赤外線イメージ炉は、高エネルギ密度の赤外線ランプを熱源とした輻射加熱炉で、装置内のゴールドコーティングした水冷反射面に赤外線を反射させ集光することにより、高温域を短時間にかつ高精度に実現できる。また、赤外線イメージ炉は管状電気炉に比べ熱容量が小さいので、短時間で設定温度を変えることができる。

これらの粒子発生器で得られた粒子はそれぞれの大きさが異なるため、分級器である DMA と組み合わせることで、ある程度大きさが揃った粒子を得ることができる。

Fig.2-2 に粒子発生器として電気炉を用いて Ag 粒子の場合は 960℃、NaCl 粒子の場合は 650℃で温度設定したときの得られる粒子の粒度分布の例を示す。

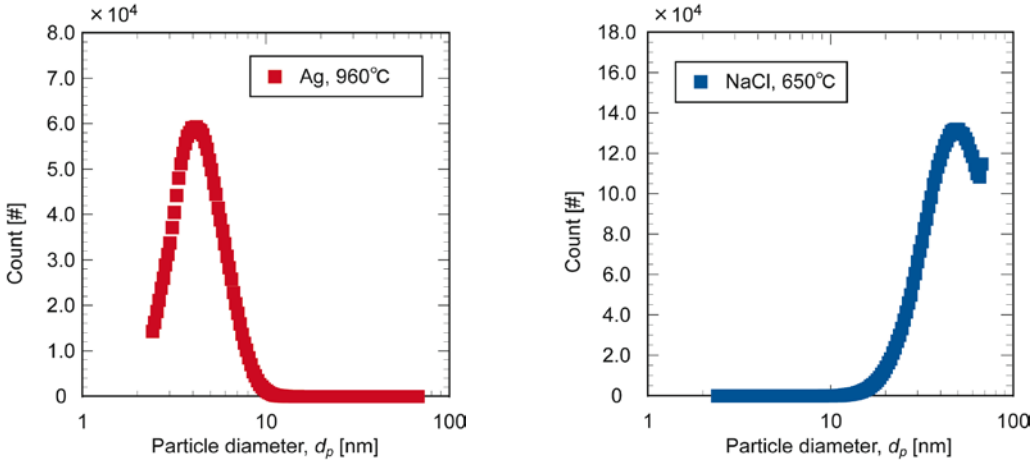


Fig.2-2 Size distribution of Ag particle and NaCl particle

2-2 静電スプレー法（エレクトロスプレー法）を用いた気中分子イオンの発生

溶液中のイオンを気中に取り出す方法は、その計測やハンドリングのために重要であり、現在まで様々な方法が考察されて来た。特にエレクトロスプレーイオン化法は以下の特徴を有する。

- 分子を大気圧下で非破壊にイオン化することができる。
- 液相中の物質を分子構造を保ったまま気相中に取り出せる。
- 溶質を選ぶことで、目的のサイズや構造を有する分子を連続的にイオン化できる。

近年、エレクトロスプレーは、エアロゾル発生法としても注目されており、TSI 社から製品化されている。Kaufman ら[5)]はエレクトロスプレーを用いてタンパク質のイオン化に成功し、さらに静電分級装置(Differential mobility analyzer : DMA)との組み合わせで、アルコールデヒドロゲナーゼ、アルブミン、インスリンなどの電気移動度を分子量 5kDa～1400kDa の範囲で測定した。しかしながら、分子量が 100～数 100 程度の低分子量の分子には適用できていない。

分子イオンクラスタの移動度は，イオン種の分子構造に依存する。液中に存在する種々の分子を非破壊で、かつ効率的にイオン化させて気中に取り出し、その移動度を高分解能で計測すれば、液中の分子の状態を反映した分子構造ならびにイオンの輸送物性に関する情報を得ることができると考えられる。また、このようなイオンは溶質分子を選択することにより発生させる分子イオンクラスタのサイズを制御でき、ナノメートルオーダーの標準粒子としても応用することができる。Fig.2-3 にエレクトロスプレーの概念図を示す。エレクトロスプレー装置は、キャピラリーチューブ、サンプリング管、キャリアガス導入部、高電圧印加部、キャピラリー先端観察部で構成される。内径 50 μm の SUS316 製のキャピラリーチューブに最大 3000 V の高電圧を印加する。キャピラリーに印加する高電圧は正イオンの生成には正の電圧を印加する。キャピラリーの周りに導入するキャリアガスは生成したイオンを搬送する。キャリアガスはキャピラリー先端部での放電を抑制するために窒素ガスが用いられる。一方、負イオンを発生させる場合は、キャリアガスとしてコロナ放電を生じにくい二酸化炭素ガスが有効であることが知られている。分子イオンを含む試料溶液を定流量で送液する方法としてシリンジポンプ(HARVARD,MODEL198)が用いられる。

・エレクトロスプレーイオン化法の原理

ある一定の電圧をキャピラリー先端に印加すると溶液はテイラーコーンと呼ばれる円錐状の形状を形成する(Fig.2-3)。テイラーコーンの先端では溶媒が蒸発することで溶液中の電荷密度が濃くなり，イオン同士の反発が生じる。このイオン同士の反発力が溶液の表面張力よりも大きくなると，溶液はキャピラリー先端から噴霧され，帯電液滴となって分散される。帯電液滴は，溶媒が蒸発することでレイリー分裂を繰り返し，最終的に気相中に溶質分子のイオンクラスタが分散される。生成するイオンクラスタの大きさは液中での溶質の物理的な大きさや構造に依存するため，溶質の種類・分子量を変えることで種々の移動度を有するイオンを生成することができる。

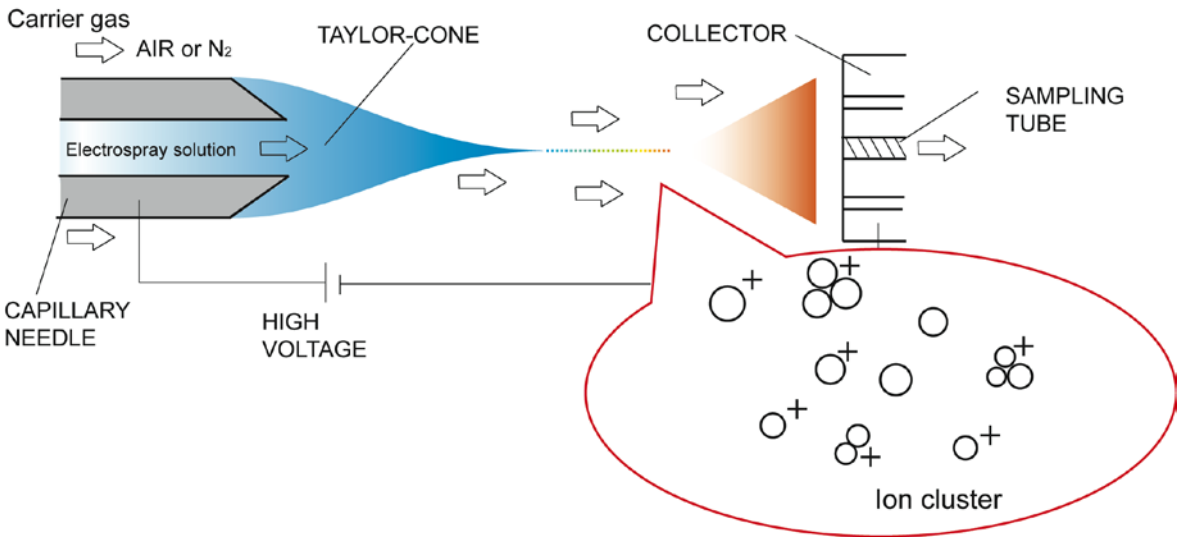


Fig.2-3 Schematic of ion cluster generation by Electrospray.

2-3　コリソンアトマイザー

コリソンアトマイザーの概略図 Fig.2-4 に示す。このアトマイザーは医学分野で広く使用されて来た。加圧空気を供給し、ノズル部で空気を加速させる。これによりノズル部は減圧状態になり、試料液体に浸した吸い上げ部より液体は吸い上げられる。そして加速された加圧空気と吸い上げられた液体を混合してノズルより噴霧することで液滴粒子を発生させる。ノズル径を小さくすれば噴霧される粒子の粒径は小さくなると考えられる。ただし、ノズル部により目詰まりが懸念される。またノズルの数を増やせば粒子発生量を増やすことができる。特にノズル部の製作には 0.1mm 以下の工作精度が要求される。

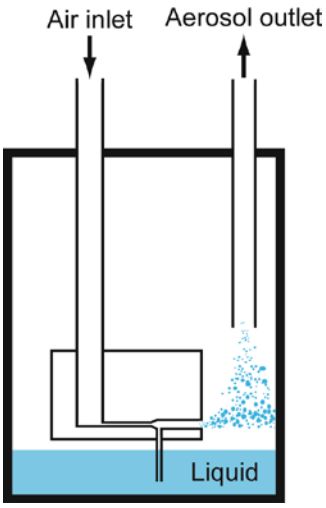


Fig.2-4 Collison atomizer

2-4 単分散 CNT エアロゾル粒子の連続発生装置

懸濁液を噴霧・乾燥する手法では、最も小さい繊維径で約 60nm の MWCNT の調整が限界であり、また SWCNT はむしろ切断・凝集により球形粒子とほぼ同じ分散状態で生成される。そこで、より直径を制御した CNT 試験エアロゾルを調整するために、レーザー法、DMA 法と気相流動触媒 CVD を組み合わせた、単分散 CNT 試験エアロゾル連続発生装置を用いることができる。Fig.2-5 に実験システムを示す。

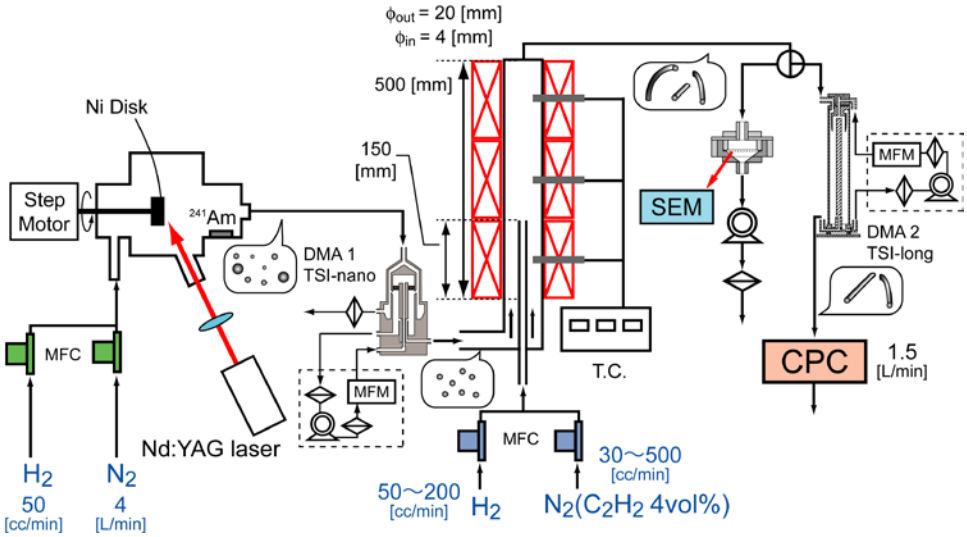


Fig.2-5　Experimental apparatus for generating monodispersed CNT aerosol

本装置は、炭素源としてアセチレン（C_2H_2）を用いた。また、縦型の電気炉を用いた CVD 反応管では、中心部まで二十管構造とすることで、触媒の活性化（球形化）と混合温度の制御性を向上させた。操作手順は以下の通りである。

１．窒素雰囲気中（1.25%H_2）において、レーザーアブレーションによって Ni 触媒ナノ粒子を合成する。レーザーには Nd:YAG レーザーの３倍波(波長 355nm)を用い、その出力は 250mW（10Hz）程度である。窒素及び水素の流量はマスフローコントローラーで制御し、それぞれ 4L/mins、50cc/min である。装置出口に 241-Am による荷電中和器を設置する。

２．得られた触媒ナノ粒子の粒径分布を制御するために１段めの DMA（TSI model 3085）によって制御する。この際、シースガス流量は 10～15L/min、エアロゾル流量は 1L/min 程度とし、残りのガスは HEPA フィルタによって粒子を捕集後、大気放出される。

３．得られた単分散粒子を縦型の管状電気炉に導入する。反応部において、温度を 600～700℃まで変化させて、アセチレンを 4%含む窒素ガス（30～500cc/min）、水素(200cc/min)と混合し、反応させ、CNT を析出する。

４．電気炉出口においてメンブレンフィルタ、もしくは静電捕集器によって生成物をサンプルし、SEM 観察用試料を作成する。

５．２段めの DMA と CPC によって気中浮遊状態の生成物の粒径分布を計測する。

まず、DMA-1 の設定粒径 26nm（印加電圧 1100 [V]、H_2 流量 200 [cc/min]、C_2H_2(4%)/N_2 流量 を 500 [cc/min]として、反応温度を変えて得られた粒子のサイズ分布を Fig.2-6 に示す。

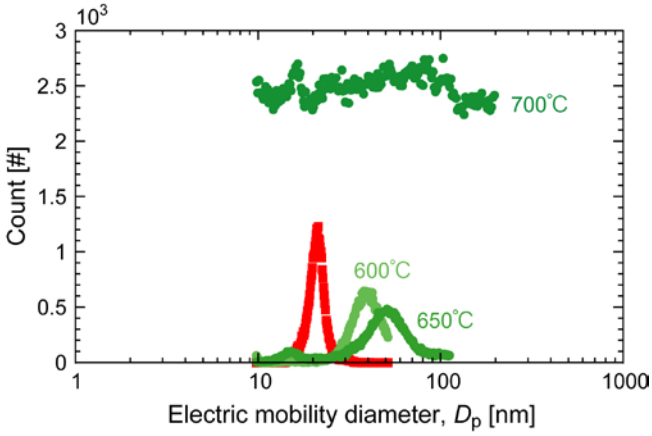


Fig.2-6 Size distribution of generated particles with changing furnace temperature

図より、初期粒径は 20nm 程度で単分散の粒子（赤プロット）が、反応温度を 600～650℃に上昇することによって粗大粒径側にシフトし、成長していることが分かる。また、700℃においては、触媒の有無に関わらず、スス（アモルファスカーボン）と考えられる高濃度の粒子が生成した。

次に反応温度を 650℃で一定として、アセチレンの濃度を変化させて得られた生成物の粒径分布を Fig.2-7 に示す。

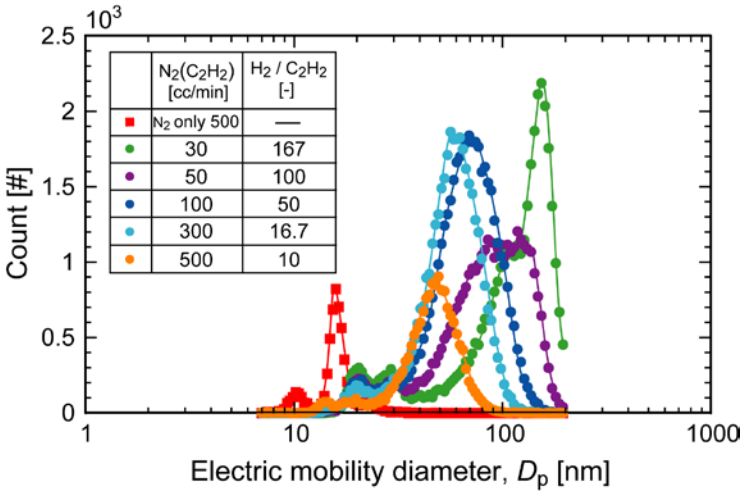
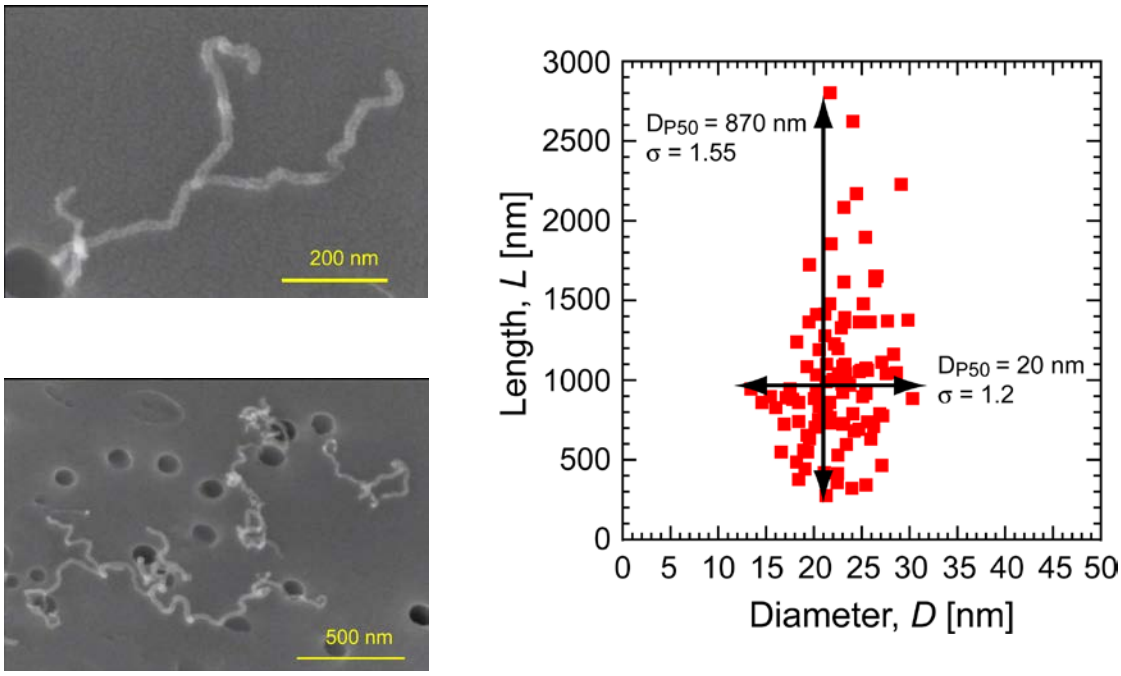


Fig.2-7 Size distribution of generated particles with changing C2H2 concentration

図から、アセチレン濃度が低いほうが、また水素との濃度比が大きいほうがより大きい粒子が得られた。これは、水素の触媒エッチング効果が、アセチレンによって一部阻害されているためであると考えられる。(アセチレンの導入流量を増加すると，アセチレンに対する水素量が低下し，触媒がコークス化すると考えられる)

次に得られた生成物の SEM 像を Fig.2-8 に示す。Fig.2-8 の右図は、SEM 写真から求めた長さ及び直径を二次元的にプロットしたものである。図より、直径が約 20nm とほぼ触媒の直径と等しく、かつ目標値である標準偏差が 1.2 以下の CNT が生成していることが分かった。



DMA1:1100 [V] (26 [nm]), H2:200 [cc/min], N2(C2H24vol%):30 [cc/min]

Fig.2-8 SEM image of generated CNT (left) and their distribution (right)

さらに、Fig.2-9 に示す式を用いて，SEM 像より等投影面積球相当径の分布を算出し，気相浮遊状態で測定した電気移動度径基準の CNT 粒度分布と比較した結果を Fig.2-10 に示す。

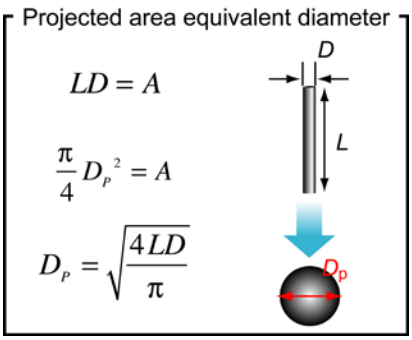


Fig.2-9 Calculation method of projected area equivalent diameter

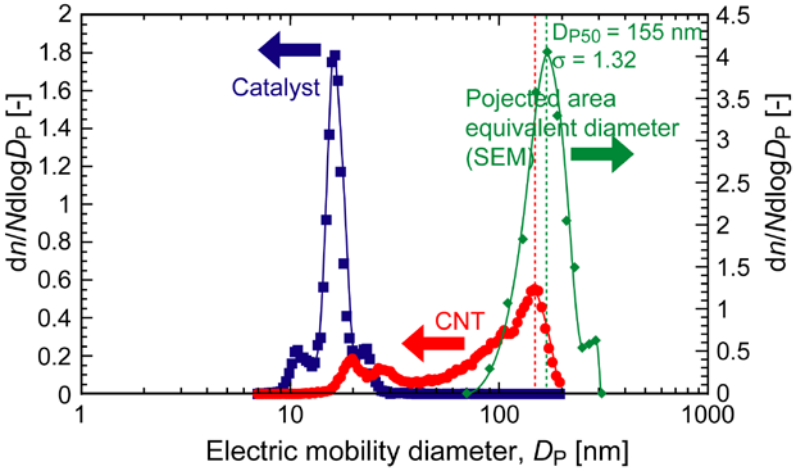


Fig.2-10 Comparison between electric mobility diameter (measured by DMA and CPC) and projected area diameter (measured by SEM).

上のグラフより，電気移動度径に基づく CNT の粒度分布のピークと，SEM から算出した等投影面積相当径に基づく粒度分布のピークが，ほぼ一致することから, CNT の電気移動度は，投影面積によって決定されることが示唆された。

投影面積径が電気移動度径と等しいと仮定して、生成条件ならびに触媒粒径を変えて算出される CNT の直径及び長さの範囲を Fig.2-11 に示す。図中に各条件における CNT の SEM 像も併せて示す。図より、直径が 7～26nm で、長さが 60～1.4 ミクロン程度の CNT が試験エアロゾル状態で得られることが分かる。

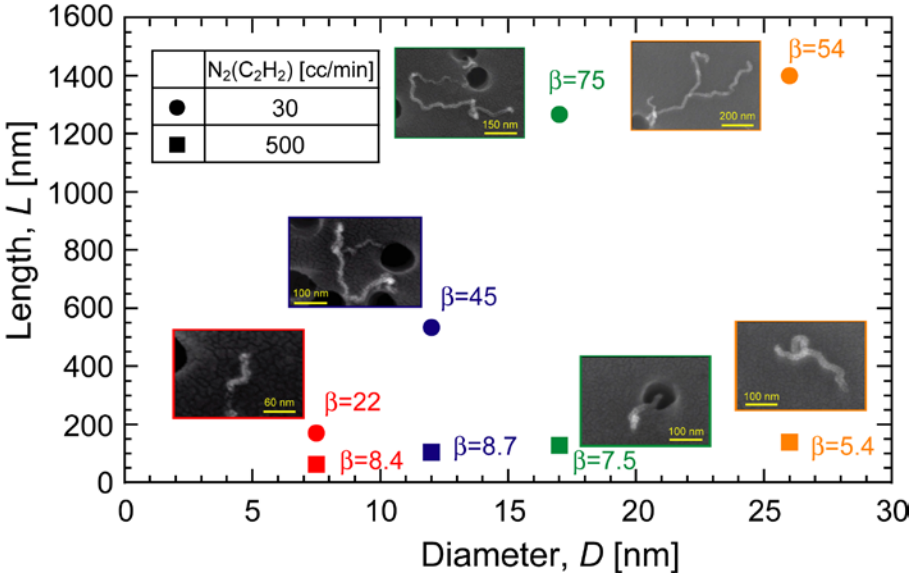


Fig.2-11 Length against diameter of generated CNT aerosol.

第 3 章　分級装置

一般にナノ粒子の粒度測定には DMA（Differential Mobility Analyzer）が用いられる。DMA(微分型静電分級器)とは、帯電粒子の粒径および帯電量によって決定される粒子の電気移動度（電気易動度）の違いを利用した粒子の分級を行う装置である。DMA を用いて分級可能な粒径範囲はおよそ 1nm~1μm である。また、DMA は CNC (Condensation nucleus counter)や FCE (Faraday cage electrometer)と組み合わせることによって粒度分布測定装置として用いられる。本章では DMA による粒子の分級理論や高分解能分級器について述べる。

3-1 DMA の分級原理

Fig.3-1 に DMA の概略図を示す。DMA は二重円筒からなっており、これらの円筒は電極として働く。DMA に導入する前に、分級するためには荷電装置などによって粒子を荷電する必要性があり、一般的には放射線源によって両極荷電を行う。その後、帯電粒子を含む流れを装置の外周部から流入し、内側を流れる清浄空気と供に層流状態で流下する。このとき帯電粒子は二重円筒間にかけられた電界により、その極性と電気移動度に応じて内外の電極に向かって移動する。内側の電極下方にあるスリットから一定流量でエアロゾルをサンプリングするため、そのスリットに達した粒子のみが取り出される。したがって、外周部から内円筒まで移動する電気移動度を持つ粒子のみがスリットより分級されることになる。

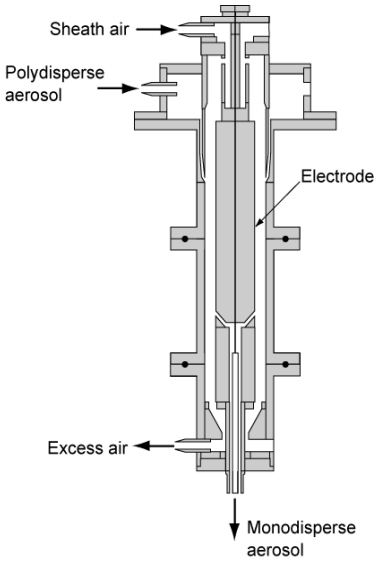


Fig.3-1 Schematic diagram of DMA.

3-2 粒子の荷電

DMA に粒子を導入し分級を行うためには、粒子を荷電しなければならない。粒子の荷電方法には、コロナ放電などで生成した単極イオンによる単極荷電と、放射線源(^{241}Am など)で生成する両極イオンによる両極荷電がある。粒度分布を測定するとき、帯電状態が安定しており帯電量分布が予測しやすいという利点から、DMA では主に放射線源による荷電方法を用いる。放射線源を用いて荷電した場合、その平衡帯電量分布は粒径が 0.1μm 以上の粒子については Boltzmann 分布になることが知られており、無帯電粒子の個数濃度 N_0 に対する帯電数 p の粒子個数濃度 N_p の割合は、

$$\frac{N_p}{N_0} = \exp\left(-\frac{p^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 d_\mathrm{p} kT}\right) = R\left(p, d_\mathrm{p}\right) \qquad (3\text{-}1)$$

また、全粒子濃度 N_t に対する割合は

$$\frac{N_p}{N_\mathrm{t}} = \frac{R\left(p, d_\mathrm{p}\right)}{1 + 2\sum_{\nu=1}^{\infty} R\left(\nu, d_\mathrm{p}\right)} \qquad (3\text{-}2)$$

ここで、ε_0 は真空の誘電率（=8.855×10^{-9}F/m）、e は電気素量（=1.6×10^{-19}C）、T は絶対温度、k はボルツマン定数（=1.3805×10^{-23}J/(mol・K)）、である。また、粒径が 0.1μm 以下の粒子に対しては、(3)式の Fuchs の式を用いて(1)式の d_p を d_p’ に置き換えたものを用いれば粒子の平衡帯電量分布を推定できる。

$$\ln d_\mathrm{p}' = 0.1648 + 0.9819 \ln d_\mathrm{p} - 0.0132 \ln^2 d_\mathrm{p} - 0.0082 \ln^3 d_\mathrm{p} \qquad (3\text{-}3)$$

Fig.3-2 に(1)~(3)式を用いたボルツマン分布のグラフを示す。グラフから分かるように、粒径が大きくなると多重帯電粒子の割合が増える。このため、0.1μm 以上の粒子も電気移動度によって分級することはできるが、電気移動度の等しい大きな粒子が多く含まれることになる。また、どの粒径においても最も多い粒子は無帯電粒子であり、DMA では無帯電粒子を利用できないので、発生させた粒子の大半を排出してしまっていることが分かる。よって、発生させた粒子をより効率良く利用するために、より良い帯電方法の開発が必要とされている。

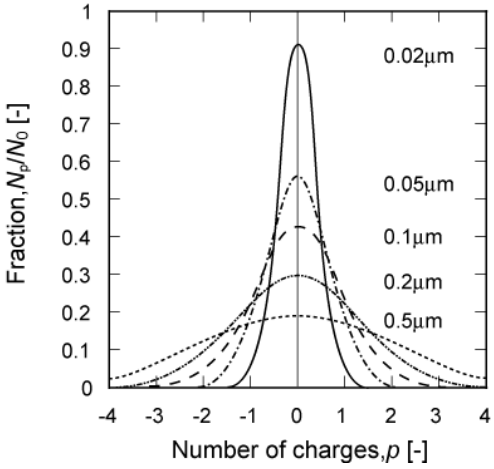


Fig.3-2 Boltzmann distribution.

3-3 DMA 内部の二重円筒型電極による電場内での粒子の動き

粒子の電気移動度 (単位電界中の粒子の移動速度)は、帯電粒子の粒径および帯電量の関数であるため、帯電量が等しい粒子である場合には電気移動度の差によって多分散の粒子を単分散の粒子に分級することが可能である。このような原理を利用した粒子の分級装置が DMA である。一般に用いられている DMA の概略図を Fig.3-3 に示す。DMA は内筒の外半径 R_1、外筒の内半径 R_2 の二重円筒からなっており、内筒は中心ロッドとも呼ばれる。通常は、外筒を接地して内筒に電圧 V を印加することにより内筒と外筒の間に電界を生じさせる。外筒、内筒にはそれぞれエアロゾル入口用と出口用としてスリットが設けられており、エアロゾルは入口スリットから流量 Q_a で流入する。また、シースガス(清浄空気)が、上部シースガス入口部より流量 Q_c で供給されて、エアロゾル入口スリットから流入したエアロゾルと供に二重円筒間を層流状態で流下する。このとき、粒子は電界とシースガスの流れの影響をうけながらその極性と電気移動度に応じて電極に向かってドリフトし、特定の電気移動度 Z_p を有する粒子のみが流量 Q_m で出口スリットを通過して分級される。出口スリットに入らなかった粒子は、シースガスとともにシースガス出口部から流量 Q_m で排出される。ここで、入口スリット中心から出口スリット中心までの軸方向の長さ L は、有効分級長さと呼ばれる。電気移動度と印加電圧 V の関係は、(4)式で表すことができる。ここで、L、R_2、R_1 は DMA の形状によって決定される定数であるため、Q_c や V を変化させることにより目的の電気移動度 Z_p の単分散粒子を得ることができる。

$$Z_p = \frac{Q_c}{2\pi LV}\ln(R_2 / R_1) \qquad (3\text{-}4)$$

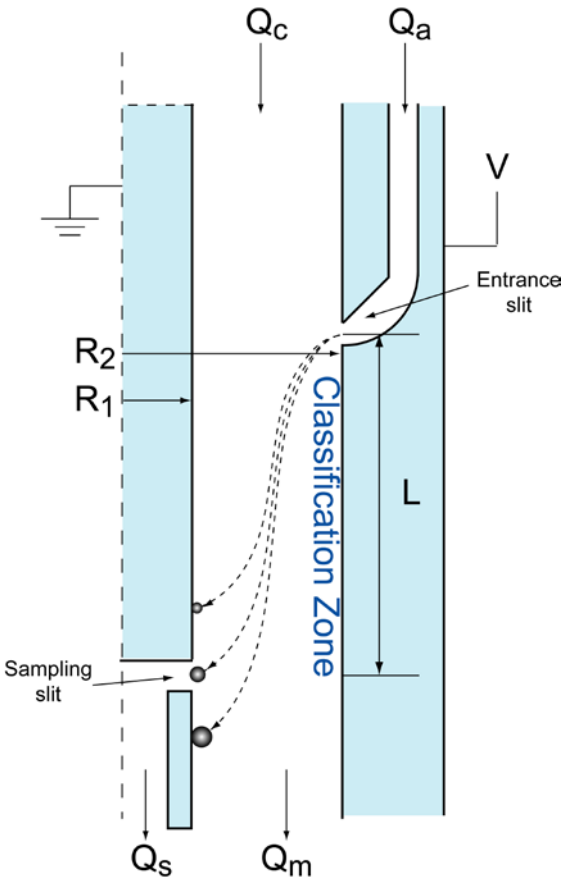
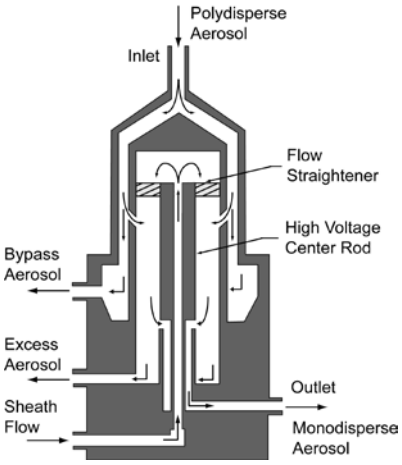
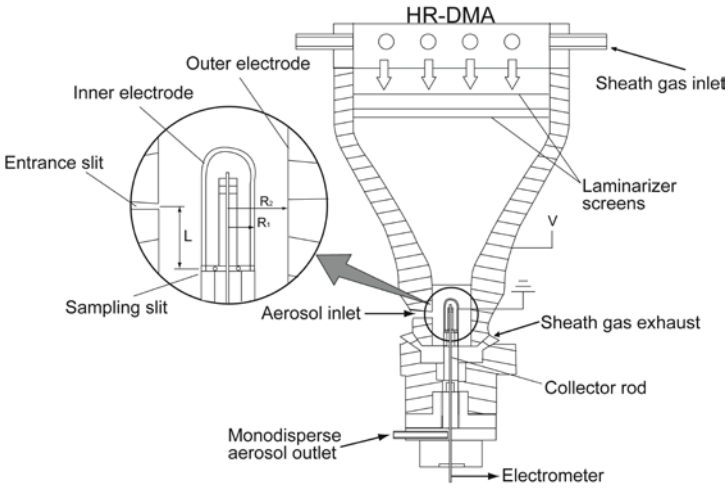


Fig.3-3 Schematic diagram of particle classification with DMA.

3-4 高分解能 DMA

シングルナノ粒子やイオンを高分解能で分級するために開発された TSI 製 Nano DMA や高分解能 DMA(High Resolution Differential Mobility Analyzer: HR-DMA)について述べる。その概略図を Fig.3-4 に示す。





(a) TSI Nano DMA　　(b) HR-DMA

Fig.3-4 Schematic diagram of DMA

Fig.3-4(a)の TSI 製ナノ DMA は有効分級長さ L = 49.87mm，内筒の外半径 R_1 = 9.37 mm，外筒の内半径 R_2 = 19.05 mm である。シース流量及び印加電圧によって得られる単分散粒子の粒径は異なるが、印加電圧 10V の時、約 2nm の単分散粒子を分級することができ、比較的に小さい粒径の粒子を分級する場合に用いられる。Fig.3-4(b)の HR-DMA は、Yale 大学において設計されたもので，有効分級長さ L = 10mm，内筒の外半径 R_1 = 4 mm，外筒の内半径 R_2 = 9 mm である。通常の DMA ではナノ粒子や分子イオンに対してブラウン拡散による分解能の低下が問題となる。その抑制には、シースガスを数百 L/min の大流量で流すことが有効であることが提案されている。しかしながら、従来の DMA ではシースガス入口部から出口部にかけて直線の形状であるため、大流量でシースガスを流通させた場合、レイノルズ数 *Re* が 2000 以上となり、流れに乱れが生じる可能性がある。そのため、シースガス流量は 3～20 L/min 程度に限られていた。一方、HR-DMA 上部には整流板（ナイロンメッシュ）が挿入されており、また上部シースガス流入部はカーブがかかった縮流構造を有しているため、シースガスの整流効果が発揮され流れの乱れが生じにくくなっている。ここで、代表長さを外筒の内直径（$2R_2$ = 18 mm）としてシースガスを 350 L/min で流入させた場合のレイノルズ数 *Re* は 10000 であり、乱流域にあるが、縮流部から分級までの距離が十分短いため、乱流は発達しないと予測される。Rosell-Llompart ら[12)]は、高い分解能を得るためにはエアロゾル出口スリット（サンプリングスリッ

ト）幅と有効分級長さ L の比が 1%以下になるよう定める必要があるとしている。そこで、本装置ではその比を 0.5%として L = 10mm、エアロゾル出口スリット幅 0.05 mm とした。この装置では、分級された荷電粒子を内蔵したコレクタロッドに捕集し、エレクトロメータ (KEITHLEY,model6514)を用いて電流値として検出した。そして、その電流値から式(5)を用いて、分級されたエアロゾルの濃度を求められる。

$$C = \frac{I}{e \cdot Q_a} \tag{3-5}$$

ここで、C はエアロゾルの濃度 [particle/cc]、I は電流値 [A]、e は電気素量 [C]、Q_a はエアロゾルの出口流量 [m^3/s]である。例えば、エアロゾル出口流量が 5 L/min、測定された電流値が 3 fA のときにはエアロゾル濃度は 20 particle/cc となる。

例のように、計測される電流値のオーダーはフェムトアンペア(10^{-15}A) オーダーであるため、感度の高い計測を行うためには、エレクトロメータ接続部に対して外部からのノイズ除去が必要となる。そのため、Fig.3-5 に示すノイズ除去用真鍮製のキャップの製作を行われている。このコードの特徴として、グラウンドを二層にすることで外部からのノイズの影響を受けにくいことが挙げられる。

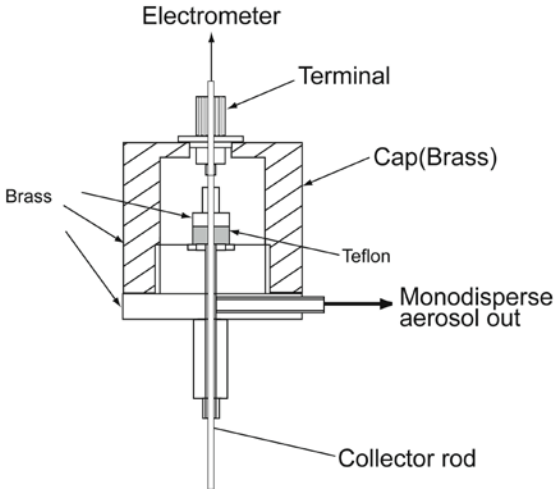


Fig.3-5 Brass cap for noise removal.

また、DMA に電圧 V を印加するとき通常は内筒に印加するが、HR-DMA で同

様な操作を行うと問題点がある。第一に、Fig.3-4 および Fig.3-5 において示してあるコレクタロッドは電流計に接続するため接地する必要があり、内筒に電圧を印加するとエアロゾル出口スリットからサンプリングされた荷電粒子が内筒の内壁に捕集されてしまうと考えられる。第二に、コレクタロッドと内筒との距離が約 1.5 mm と至近であるため、高電圧を印加した場合この間で放電が起こりやすく、電流計が破損する恐れがある上、ノイズが発生しやすい。これら二点の問題点を抑制し検出感度を上げることが、外筒に電圧 V を印加する理由である。

以上の改良により、HR-DMA はブラウン拡散の影響を最大限抑制できるよう、大流量のシースガスを流すことで高精度、かつ高感度の計測が期待できる。したがって、この装置を用いればイオンのような微小粒子に対しても感度よく分級できると考えられる。

第 4 章　測定装置

4-1 ナノ粒子濃度測定装置

4-1-1 CPC (Condensation Particle Counter)

凝縮粒子カウンタ（CPC：Condensation Particle Counter）は、光源からの光を一点に集中させ、その測定体積を通過する各粒子の散乱光パルスを計測し、粒子濃度を測定することができる。こういった装置は、浮遊微粒子の粒径分布に関する情報が迅速に得られることから、エアロゾルの研究には欠かせないものである。　CPC は散乱光が小さく検出が困難な微少粒子を過飽和蒸気中に通し、微小粒子を核として蒸気を凝縮させることにより散乱光が十分大きくなるまで粒子を成長させ、光学検出器によって粒子を検出し個数濃度を測定する装置である。しかしながら、粒子を凝縮成長させているため、粒径を測定することはできない。現在、使用されている CPC（例えば TSI model3776）では、最小粒子径が 2.5nm、最大粒径が 3μm の範囲の径を持つ粒子を検出でき、粒子濃度の検出範囲は個数濃度 0～$3x10^5$ 個/cc である。

4-1-2 CPC の構造

Fig.4-1-1 に TSI 社製の CPC（Model 3776）の構造図を示す。サンプリングされたエアロゾルは、加熱されたアルコール(n-ブタノール)蒸気を含んだサチュレータを通過する。この蒸気によってエアロゾル流が飽和する。蒸気で飽和したエアロゾルは、その後垂直のコンデンサチューブに流れ込み、電子冷却装置によって冷却され過飽和状態になり、粒子上に蒸気が凝縮して大きな液滴になる。この液滴はコンデンサチューブからノズルを経由して光学検出器に導入される。光学検出器によって検出された散乱光強度は電気パルスに変換され、この電気パルスをカウントすることにより、粒子個数濃度を測定している。

4-1-2 粒子の計数方法

・シングル粒子実時間カウント

1000 個/cm^3 以上の粒子濃度では、フォトディテクタで検出された個々の液敵からの散乱光によるパルスと実際の時間から粒子濃度を測定する。パルスが存在している間カウンタは機能しない。すなわち、現在のパルスが終了し次のパルスをカウントするまでの間である。

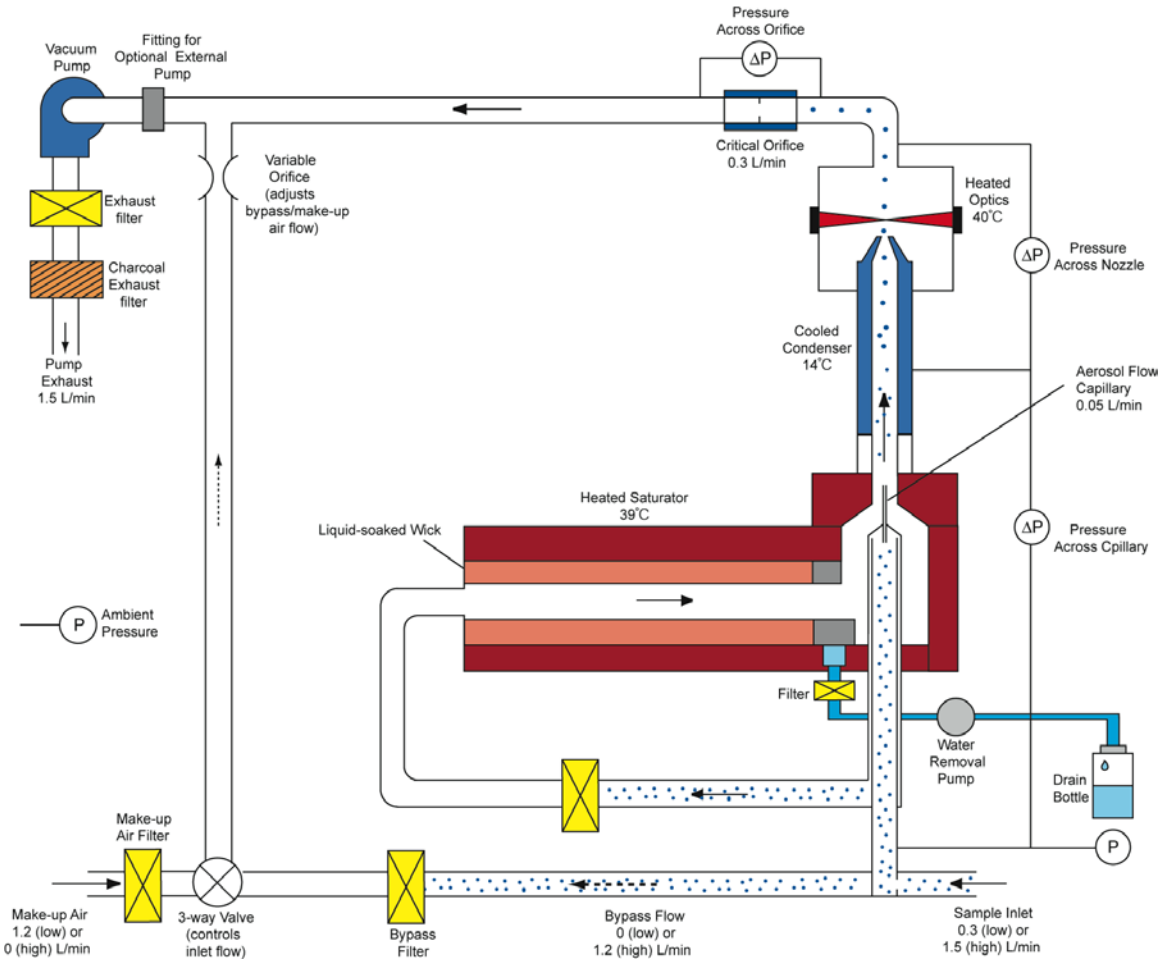


Fig.4-1-1 Schematic of CPC（TSI 3776 マニアルより）

・シングル粒子ライブ時間カウント

1000～10000 個/cm^3 の濃度範囲では、カウンタは時間 t に影響を受けずにシングル粒子を計数する。粒子が測定部を通過している時間 t は、カウンタを実質使

用不能状態にするため、サンプル時間には含まれない。実際の粒子数はカウントされた粒子数を測定時間中のパルスが全く存在しなかった時間で割ったものに等しくなる。

・フォトメトリック校正

粒子濃度が 10000 個/cm^3 以上になる場合は、液滴による散乱の総量がフォトディテクタの電圧として計測され、その際の濃度値に換算され個数濃度を測定する。

4-1-2 PSM（Particle Size Magnifier）

気中で浮遊しているナノ粒子の個数濃度の計測には、一般に凝縮核計数器（CNC、又は CPC）が用いられているが、10nm 以下のシングルナノ粒子に関しては、検出効率の低下によって正確な測定ができないことが課題となっている。現在市販されている最高性能の装置で、検出限界は 2.5nm であり、2nm 以下の粒子は検出が困難となっている。また、粒子成分や帯電状態による検出効率の変化も指摘されている。そこで、凝縮性蒸気とエアロゾルの乱流混合を利用してシングルナノ粒子（2～10nm）を光学的に検出できるサイズまで、安定して成長させる装置である粒子サイズ拡大器（PSM：Particle Size Magnifier）が提案された。

・PSM 内の粒子の成長

Fig.4-1-2 に PSM を CPC と組み合わせた概略図を示す。

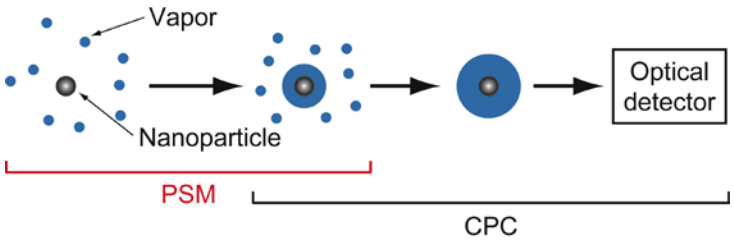


Fig.4-1-2 Magnifying of Nano size Particle by PSM

サンプリングされたナノ粒子はエアロゾル導入部で 10℃に冷却された後、サチュレータで発生した高温のエチレングリコールの飽和蒸気と混合される。この時生じる温度降下により過飽和の蒸気雰囲気を作り、3nm 以下のナノ粒子を核とした液敵を、効率よく凝縮成長させる。その後、コンデンサ部での自然冷却で過飽和度がさらに大きくなり、液敵を光散乱法で測定可能な大きさに迅速成長させている。成長した液敵は市販 CPC に運ばれ、その光学系のみを利用した粒子の個数が計測される。

・PSM の検出効率検討

産総研の個数濃度標準に準じた個数濃度計測装置の校正システムとして、

Fig.4-1-3 に示すような実験系を作製した。実験では基準器として、産総研が有する国家基準器と校正済みのエアロゾル電流計（ＡＥ）を用いた。試験粒子として、蒸発凝縮法によって生成した Ag ナノ粒子を用い、希釈器で任意の濃度に調整後、DMA を用いて単分散の試験粒子を得た。また、同じ手法を用いてフラーレン(C60)も試験用ナノ粒子として用いることができるようになっている。基準器と試験対象装置(PSM+CPC)の流路間での沈着損失による誤差を低減するために、DMA 以降の配管の長さを同じとし、また同じ流量でエアロゾルを同時に導入した。

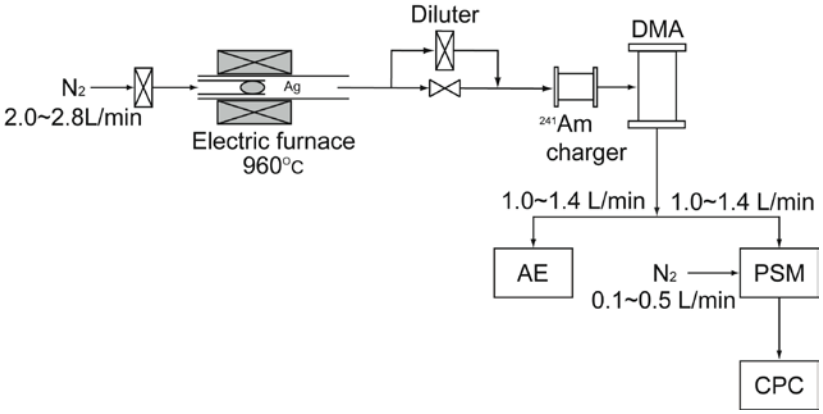


Fig.4-1-3 Schematic diagram of experimental apparatus
for the measurement of efficiency of PSM

・PSM の検出効率

PSM の試作器を製作し、その検出効率の実験的評価を行ったところ、Fig.4-1-4 に示すように過飽和度 S=7.37 において、2nm で約 10%の検出効率を達成し、従来の CPC(S=0)よりも検出下限粒子径を 2nm 程度小さくすることが検討された。しかしながら、これ以上の過飽和度においては、均一（無核）核生成によって装置内で粒子が生成し、また長期間の運転において壁面への蒸気の凝縮によって安定した計測を行うことが困難であるという課題が挙がった。

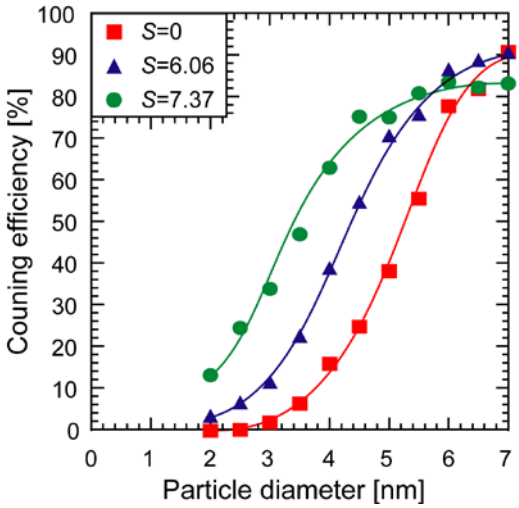


Fig.4-1-4 試作した PSM の検出効率

そこで、Fig.4-1-5,Fig4-1-6 に示すような装置を新たに設計・試作した。新装置の設計では、数値流体シミュレーションを用いて装置内部の温度場と速度場を計算し、均一に蒸気とナノ粒子が混合され、かつ過飽和度が中心部分近傍に局在化するような装置構造を求めた。

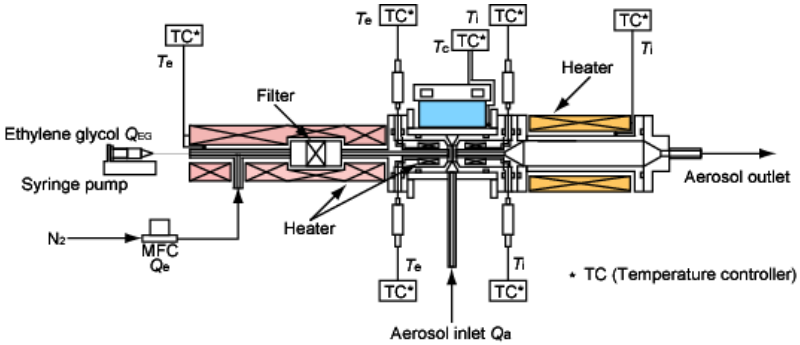


Fig.4-1-5 Schematic diagram of PSM (Particle Size Magnifier)

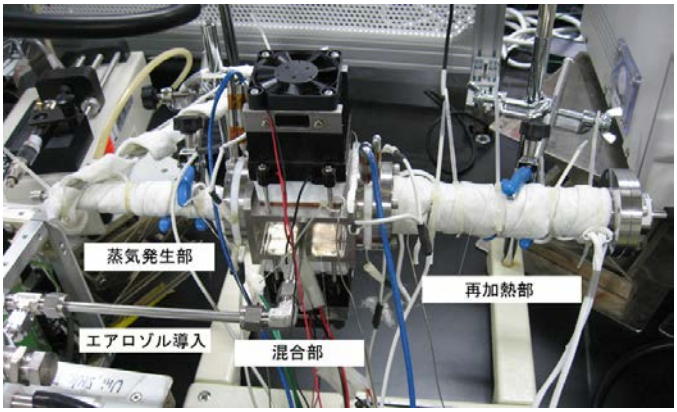


Fig.4-1-6 新たに設計・試作したシングルナノ粒子個数濃度計測装置(PSM)
（上：概略図、下：実機の写真）

新たに試作した装置では、凝縮性蒸気としてエチレングリコールを用い、シリンジポンプによって定量送液することで、過飽和度の厳密な調整が可能となっている他、混合部においては蒸気、エアロゾル、及びその混合物の温度がそれぞれ独立して制御できるようになっている。

4-2 イオン濃度測定装置

大気イオンクラスターの濃度を測定する一般的な方法は、イオンを捕集し、その電荷を電流値に換算する方法である。次にイオンの捕集法が異なるイオンカウンタと FCE（Faraday Cup Electrometer）について述べる。

4-2-1 イオンカウンタ

・主な特徴

大気イオンカウンタは、イオン捕集部にゲルディエンコンデンサを採用した高性能イオンカウンタである。ポンプにより空気を吸引し、1cc 当たりのプラス（またはマイナス）イオン数を測定・表示する。Fig.4-2-1 に大気イオンカウンタの全体構成図を示す。

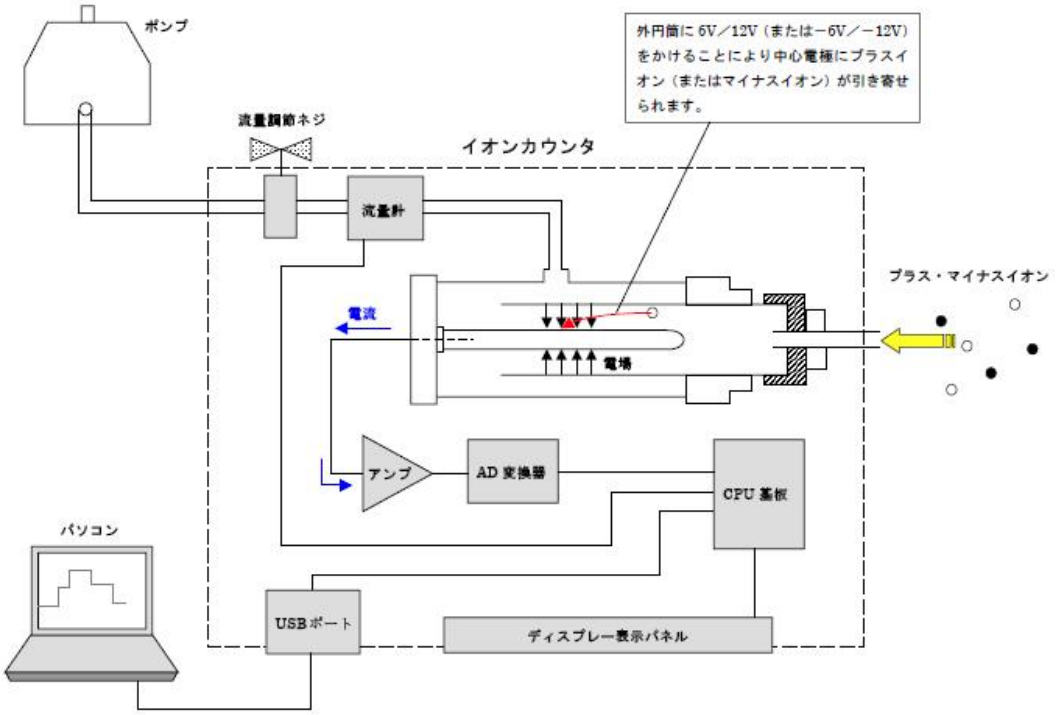


Fig.4-2-1 Ion counter

イオン捕集部は、センサの外円筒と中心電極の間に電場をつくり、中心電極にイオンを引き寄せ捕集するゲルディエンコンデンサ方式を採用されている。中心電極にイオンが付着すると、結果として非常に微少な電流が流れることになる。測定されたこの微少な電流 I から、イオン濃度 N への換算は、流量 Q の場合、次式と同様に与えられる。

$$N = \frac{I}{e \cdot Q} \tag{4-1}$$

サンプリング流量は 3～18［L/min］の範囲で調節することができる。これにより、小流量での局所的な空間のイオン測定から、大流量での広い空間に散らばっているイオンの測定まで、幅広い測定が行える。

・ イオンの移動度

イオンの移動度とは、単位電界中にイオンを置いたとき、そのイオンの移動速度を表す数値である。移動度はイオンの持つ電気量とその質量の比によって決まるが、一般的な大気中のイオンである小イオンの移動度は 0.4～0.8［cm^2/V・

sec］以上と言われている。

・臨界移動度とは

大気イオンカウンタのイオン捕集部は、センサの外円筒と中心電極の間に電場をつくり、中心電極にイオンを引き寄せ捕集するゲルディエンコンデンサ方式を採用している。Fig.4-2-2 にゲルディエンコンデンサの簡略図を示す。

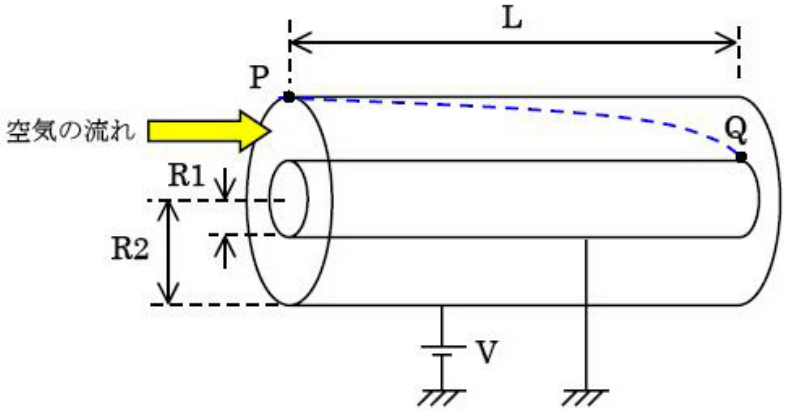


Fig.4-2-2 Schematic of Gerdien Condenser

今、イオンが外円筒に沿って点 P から入ってきたとする。このイオンが電界に引っ張られ、ちょうど中心電極の最終端部分である点 Q で捕捉されたとする。この時の点 Q で捕捉されたイオンの持つ移動度を臨界移動度と呼ぶ。点 P から入ってきたイオンは、移動度が臨界移動度より大きければ中心電極にぶつかり、移動度が臨界移動度より小さければ中心電極にぶつからずにゲルディエンコンデンサを通過する。したがって、ゲルディエンコンデンサ方式では、臨界移動度より大きい移動度のイオンを確実に捕集する。臨界移動度はゲルディエンコンデンサの各サイズと電場の大きさ、空気の流れる量（流量）の３要因により値が決まり、イオン捕集能力を示す１つの目安となっている。臨界移動度が小さいほど、小さい移動度のイオンまで捕捉できるので、イオン捕集能力は高いと言える。

・大気イオンカウンタの臨界移動度

大気イオンカウンタでは電場を 6V／12V、流量を 3～18［L／min］の範囲で設定することができ、この電場と流量の設定値により臨界移動度が決まる。結

果的に大気イオンカウンタは臨界移動度を 0.06～0.75［cm^2/V・sec］の範囲で設定可能となっている。

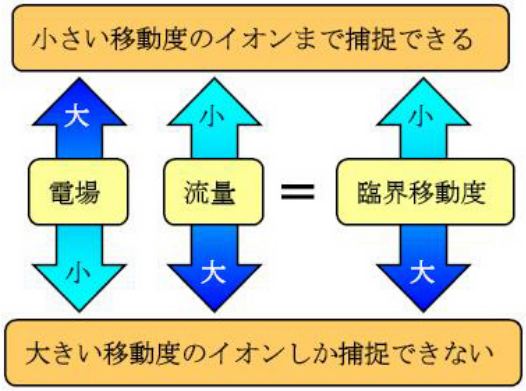
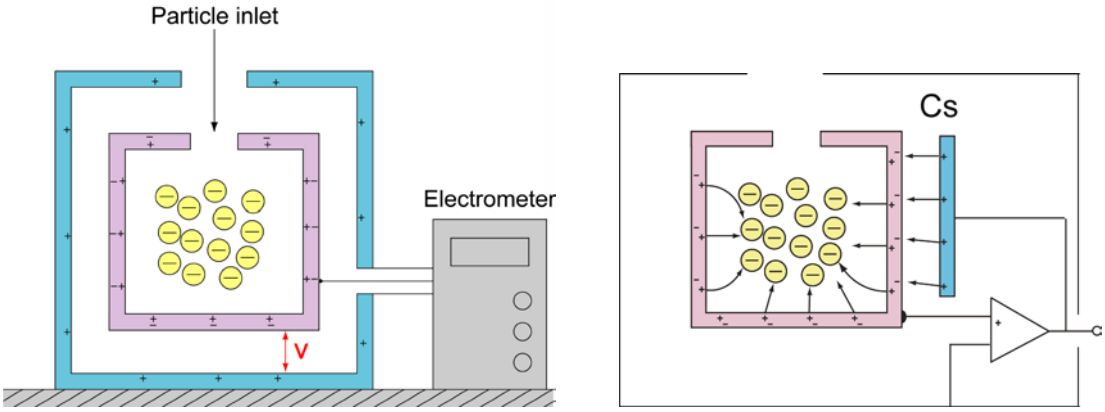


Fig.4-2-3 電場・流量・電気移動度の関係

4-2-2 FCE (Faraday Cage Electrometer)

エアロゾル粒子の帯電量を測定する方法としては、粒子全体の作る電界強度を測定して推定する方法もあるが、ファラデーケージ (Faraday cage ; FC)を用いたエアロゾル電流計(AE)が最も簡単で信頼できる方法である。FC の基本形は Fig.4-2-4 に示すように、互いに電気的に絶縁された金属製の二重円管容器等で構成される。



(a) Standard type　　(b) High sensitive type

Fig.4-2-4 Conception of Faraday cage

外側の容器をアースし、内側の容器に目的とする帯電粒子を何らかの方法で導入しその容器の電位を測定すると、その電位 V は電荷量 Q に比例する。つまり

$$Q = C \cdot V \tag{4-2}$$

上式中の C は静電容量で、内筒と外筒容器間の容量とケーブル等の容量の和である。導入された粒子が正負いずれの場合においても、内容器内面にはそれらの電荷と同じ大きさで逆符号また同時に、外容器内面には等量で逆符号の電荷が大地から供給される。つまり、内外容器は、内容器に導入された粒子の総電荷で充電されたコンデンサとなる。測定系の静電容量は、Fig.4-1(b)に示すように既知の容量 C_s（>>C）を持つコンデンサを FC と並列に接続すると、

$$Q = (C + C_s) \cdot V = C_s \cdot V \tag{4-3}$$

と近似することができ、測定系の静電容量 C が正確に分からない場合でも、粒子の帯電量を十分な精度で測定できる。

このような測定法を用いた装置として、TSI 製エアロゾルエレクトロメータ（Aerosol Electrometer Model 3068）がある。その概略図を Fig.4-2 に示す。装置は外乱からのシールドのため、金属カバーの中に設置されており、絶縁体（テフロン）を介してフィルタとルダを置いた構造となっている。エアロゾル入口から導入された粒子はこのフィルタにより分離、捕集され、粒子の電荷はフィルタホルダに接続されたエレクトロメータの演算増幅器（operation amplifier）に入力される。増幅器の帰還抵抗（feedback resistor）として抵抗 $10^{11}\Omega$ が組み込まれ、電圧を 10:1 に分配することで、帰還抵抗は 10^{12} となる。このエレクトロメータの出力電圧範囲は 0~10V で、それに相当する電流範囲は 0~10pA、ノイズレベルは 10^{-15} A である。エレクトロメータで測定された電流 I は、次式によりエアロゾル濃度に変換できる。

$$N = \frac{I}{p \cdot e \cdot q_e} \tag{4-4}$$

ここで、p は粒子の荷電数、e（=1.6x10^{-9}C）は電気素量、q_e はエレクトロメータに流入するエアロゾル流量である。Fuchs の拡散荷電理論では、粒径 10nm 以下の粒子は一個以上の電荷を持つことがないため、目的とするナノサイズ粒子にかんしては、次式のように簡略化することができる。

$$N = \frac{I}{e \cdot q_e} \tag{4-5}$$

ここでオームの法則より、I=Vx10^{-12} であるため、この装置で電位を測定することにより、荷電粒子の個数濃度に換算することができる。

第 5 章　ろ過理論

5-1 一般繊維への捕集理論

気相中に浮遊するナノ粒子や分子イオンは、周りの気体分子の熱運動による衝突によってブラウン運動しており、その輸送過程はブラウン拡散が支配的である。前章で述べた通り、粒子のブラウン拡散係数 D は、電気移動度と次の関係式で与えられる。

$$Z_p = \frac{Dq}{kT} \tag{5-1}$$

ここで、T[K]は温度、k はボルツマン定数である。
また、ワイヤスクリーンにおける透過率 P は対数透過式で与えられ、Cheng &Yeh ら [28]は、これに粒子の付着効率 η_a を考慮した次式を提案した。

$$P = \exp\left(-\frac{4}{\pi}\frac{\alpha}{1-\alpha}\frac{h}{d_f} n_{screen} \cdot \eta_s \right) \tag{5-2}$$

$$\eta_s = \eta_c \cdot \eta_a \tag{5-3}$$

式中の n_{screen} はスクリーン枚数、η_s は単一繊維捕集効率、h[m]はスクリーンの厚み、α は充填率を表す。また、充填率 α [-]は式 (5-4)で表される。

$$\alpha = \frac{m_s}{h \cdot d_s \cdot \rho_s} \tag{5-4}$$

ここで、m_s，d_s，ρ_s は各々スクリーンの質量[kg]、面積[m^2]、密度[kg/m^3]を代入する。また、粒子が壁表面に捕集される過程は、表面への粒子の輸送過程と表面での付着過程よりなっている。従って、単一繊維捕集効率 η_s は、式(5-3)で示したように、衝突効率 η_c と付着効率 η_a の積で表される。

一般に、粒径が数 nm から数 μm の粒子は付着力（van der Waals 力）が強く、付着効率 $\eta_a = 1$ とみなすことができるために、単一繊維捕集効率は衝突効率と等しくなる。また、本章で取り上げたナノ粒子や分子イオンは拡散支配域にあるから、拡散による単一繊維捕集効率は次式で与えられる。

$$\eta_s = 2.7 Pe^{-\frac{2}{3}} \tag{5-5}$$

ここで、Pe は Peclet 数であり、式(5-6)で表される。

$$P_e = \frac{d_f u_0}{D} \tag{5-6}$$

d_f [m]はワイヤスクリーンの繊維径、u_0 [m/s]は、ワイヤスクリーンにおけるろ過流速、D [m^2/s]は粒子の拡散係数を表す。また、拡散計数 D は式(5-7)に表される。

$$D = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d} \tag{5-7}$$

ここで、T は温度[K]、k はボルツマン定数(=1.38x10^{-23} [J/K])、η は空気の粘度(=1.8x10^{-5} [Pa･s])、d はエアロゾルの粒径になる。また、C_c は Cunningham の補正係数（Cunningham correction factor）と呼ばれており、直径 0.1 μm 以下の粒子（シングルナノ粒子や気中分子イオン）に対しては式(5-8)が利用される。

$$Cc = 1 + \frac{\lambda}{Dp}\left[2.414 + 0.880\exp\left(-\frac{0.39Dp}{\lambda}\right)\right] \tag{5-8}$$

また、Cheng らは、式(5-5)が $0.02 < \alpha < 0.35$、$Pe > 0.2$ の範囲において有効であることを理論と実験の両方から検討し提唱している。さらに、Kirsch & Chechuev らは、$Pe < 0.2$ の領域において捕集効率を理論的に求め、自らの実験値と比較している。しかし、ナノサイズ粒子において、Wang & Kasper らは付着効率 $\eta_a = 1$ の仮定が 10nm 以下の粒径では成立せず、粒子の熱運動によって固体表面で跳ね返り(Thermal rebound)が生じ、付着効率が低くなることを指摘している。しかしながら、既往の研究では完全に単分散の粒子を用いた実験が困難であったため、粒径分布が実験における大きな誤差要因として指摘されていた。そこで、前述したエレクトロスプレーや高分解能 DMA を用いて得られた 4nm 以下の粒径範囲における捕集効率の検討が必要である。

5-2 円管内での拡散による粒子沈着に関する理論

ブラウン拡散による壁への粒子の沈着量は対流・拡散方程式を合わせ解くことで得ることができるが、本研究のように円管内を層流で流れている粒子の透過率 P [-]は、以下に示す Gormley & Kennedy の解より求められる。

$$P = \frac{N_{out}}{N_{in}} = 0.8191\exp(-3.657\beta) + 0.0975\exp(-22.3\beta) + 0.0325\exp(-57\beta) \quad : \beta \geq 0.0312 \tag{5-9}$$

$$P = \frac{N_{out}}{N_{in}} = 1 - 2.56\beta^{\frac{2}{3}} + 1.2\beta + 0.177\beta^{\frac{4}{3}} \quad : \beta \leq 0.0312 \tag{5-10}$$

ここで、β は沈着パラメータと呼ばれ、次式で与えられる。

$$\beta = \frac{\pi DL}{Q} \tag{5-11}$$

Q [m^3/s]は管内を流れる流量、L [m]は管長さ、D [m^2/s]は粒子の拡散係数を表す。β は単位時間あたりの粒子の壁面への衝突頻度（フラックス）を表しており、粒子の大きさや流量 Q、管の長さ L を変化させて透過率を測定することで、実験値と式(5-9)～(5-11)より求められる理論値を比較し、固体表面での粒子沈着率や跳ね返り現象を評価する事ができる。

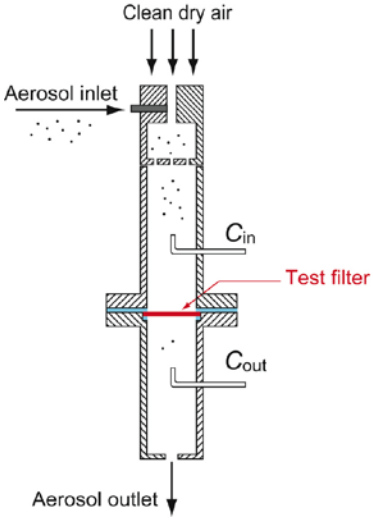
6 章　フィルタ性能評価方法

6-1 従来のフィルタの性能評価方法

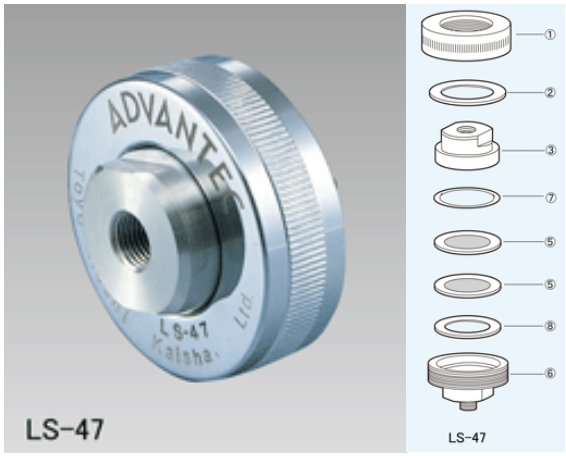
大気中の浮遊粒子を除去する方法で最も身近なものが、フィルタである。このフィルタの規格は国によって様々である。フィルタの性能は基本的に多分散粒子の透過率から評価されており、粒径別に厳密な評価はなされていない。防塵フィルタの性能評価方法はフィルタの前後の粒子濃度を測定し、捕集効率を求める方法であるが、ナノ粒子に対するフィルタ捕集効率を測定する際には以下の様な問題点がある。

ナノ粒子ではブラウン拡散が支配的になるため、フィルタの捕集効率はサブミクロン粒子に比べて極めて高くなると考えられる。このような高い捕集効率において、ナノ粒子に対してより高性能なフィルタを選択するための試験方法は確立されていない。高効率なフィルタの捕集効率を精度良く測定するためには、十分な量の粒子をフィルタ出口で測定する必要がある。このためには、高濃度で粒子径の揃ったナノ粒子を発生する必要がある。しかし、高濃度のナノ粒子を安定に発生する方法は確立されていない。粒子がブラウン拡散によって捕集される場合、ろ過速度が大きいほど捕集効率は低下する。このことから、ろ過速度を大きくしてナノ粒子をフィルタに通せば、高いフィルタ出口濃度が得られ、捕集効率の測定精度は向上し、各種フィルタの性能比較が可能になると考えられる。しかし、通常のフィルタ性能試験装置では、ろ過速度を大きくするとナノ粒子が希釈されてフィルタ入口濃度が低下し、フィルタ出口で十分な粒子量が得られない。これらの問題のために従来の方法ではフィルタ捕集効率を正確に求めることが出来ず、新らたな試験方法を確立する必要がある。

さらに、エアロゾルの入口からテストフィルタまで急に広がると、テストフィルタでのろ過流速が実際より小さくなるにつれて透過率が低下し理論線からのずれが生じることが確認された。そこでフィルタホルダ内に導入されるエアロゾルの流れを考慮した新フィルタホルダの製作が必要である。Fig.6-1 に従来から用いられているフィルタホルダの概略図を示す。



(a) introduction to whole surface



(b) Advantec filter holder (model LS-47)

Fig.6-1 Schematic of conventional filter test apparatus

6-2 新規ナノ粒子用フィルタ試験方法の開発

・局所導入型フィルタ性能評価装置

ナノ粒子に対するフィルタ性能試験において、フィルタの捕集機構はブラウン拡散が支配的であり、透過率が低いため、フィルタ出口で十分な粒子数をカウントして、一定以上の精度を得るためには、測定時間が長くなるという問題がある。そこで、本研究では局所導入法を用いた新規ナノ粒子フィルタ性能評価装置を試作し、高ろ過速度で透過率を大きくしてフィルタ性能を評価する方法について検討した。

ブラウン拡散の尺度として Eq.(6-1)に示す Peclet 数が用いられる。

$$Pe = \frac{ud_f}{D} \tag{6-1}$$

ここで、u はろ過速度、d_f は繊維径、D は拡散係数である。拡散による単一繊維捕集効率は以下の式で与えられ、Pe 数のみの関数である。

$$\eta_D = 2.7Pe^{-2/3} \tag{6-2}$$

フィルタ性能試験において、Pe を大きく、即ちろ過速度を大きくすれば、透過率は増加し、フィルタ出口において十分な粒子数を得ることができる。しかし、Fig.6-1(a)に示すような全面から流入する従来のフィルタ性能評価装置では、

ろ過速度を大きくすると、粒子が希釈され、エアロゾル濃度が低下する。そこで、Fig.6-2 に示す局所導入・局所サンプリングを用いた装置を開発した。この装置では内管（ノズル）からテスト粒子を導入し、内管のまわりにテスト粒子と等速な清浄空気を流すことにより、フィルタの一部のみに粒子を通過させることで、ほとんどのテスト粒子を希釈することなく、高ろ過速度での試験を実現できる。

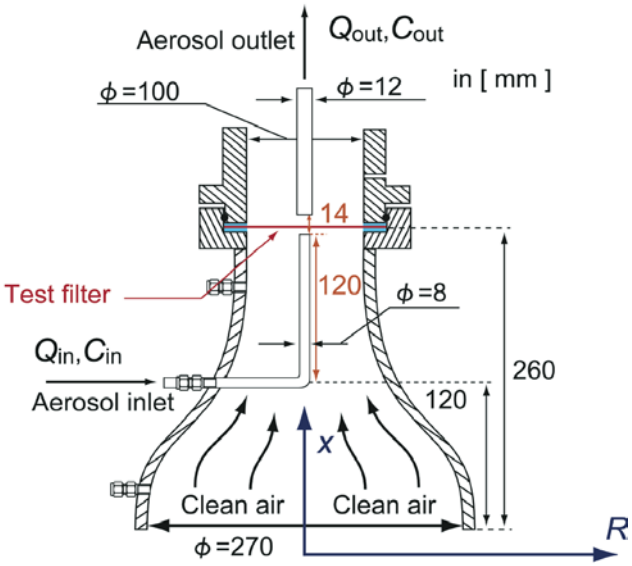


Fig.6-2 Schematics of proposed test apparatus for nanoparticles

実験系の概略図を Fig.6-3 に示す。試験粒子には NaCl 粒子を、キャリアガスには窒素を用いる。また、局所導入用のノズルには外径 8 mm のアルミ管を使用し、ろ過流速を 0.5 m/s~1.25 m/s まで変化させた。試験フィルタには、各種 HEPA フィルタや中性能フィルタを用い、圧力損失は 2.5 ~7.5kPa 程度の範囲で実験を行う。

蒸発・凝縮法によって発生させた NaCl 粒子を微分型静電分級器(Differential Mobility Analyzer;DMA)を用いて電気移動度径 10 nm に分級後、電荷の中和及び平行平板による荷電粒子の除去によって、得られた単分散・無帯電粒子を装置に導入し、フィルタ前後の粒子濃度を凝縮核計数器(Condensation Particle Counter;CPC)によって測定することで、フィルタ透過率を測定した一例を示す。

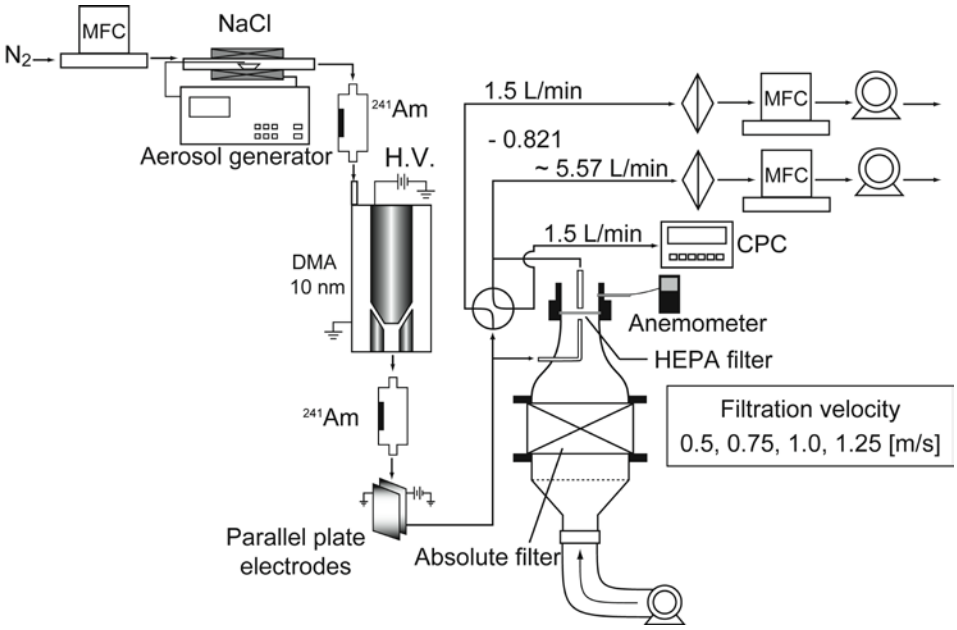


Fig. 6-3 Set up for filtration performance test.

Fig.6-4 に電気移動度径 10 nm の NaCl 粒子のフィルタ透過率を示す。横軸はエアロゾル導入流量 Q_{in} とサンプル流量 Q_{out} の比を表す。図より、流速 1.25 m/s 以外では、流量比が大きくなるに従って、透過率が大きくなっていることがわかる。これは流量比が小さい場合、導入粒子を十分に回収できていないため、透過率が小さい、即ち見かけ上捕集効率が大きくなっているためだと考えられる。また、流量比 2.7 以上とすれば透過率がほぼ一定になっていることより、ほぼ全量の粒子が回収できていると予測できる。

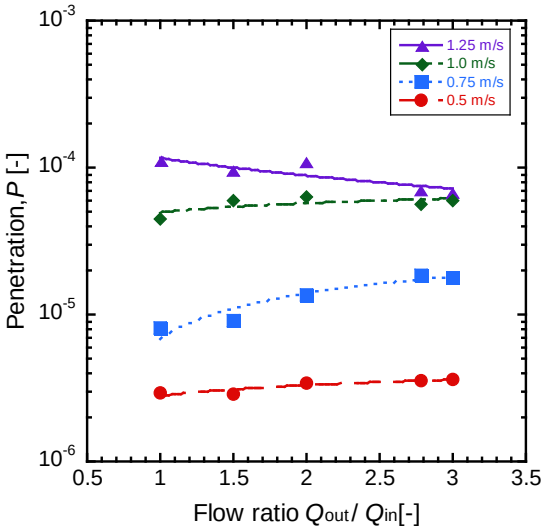


Fig.6-4 Penetration of 10-nm NaCl particles through HEPA filter.

Fig.6-5 に局所導入装置と従来の装置を用いて粒径 10 nm のフィルタ透過率を測定した結果を推定式と比較して示す。図より従来の装置では透過率 10^{-7} 以下を測定するのが困難であることがわかる。しかし、Fig.6-5(b)に示すようにろ過速度を大きくすると、透過率は 10^{-6} 程度となり十分な精度で透過率が測定できている。

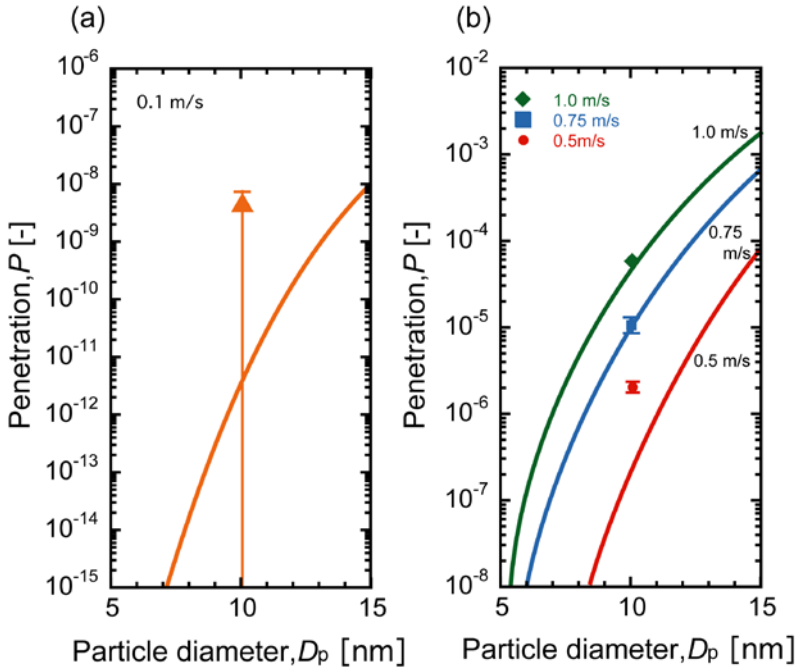


Fig.6-5 Comparison of the penetrations measured by (a) conventional apparatus with those by (b) proposed apparatus.

従来の装置と局所導入装置のフィルタ透過率から求めた単一繊維捕集効率を Fig.6-6 に示す。図より従来の装置と局所導入装置の実験値がほぼ一致していることから、局所導入装置を用いて高流速での実験を行うことによって、流速が低い範囲の単一繊維捕集効率の推定ができると言える。

以上より、局所導入法を用いたナノ粒子のフィルタ性能評価装置は以下の特徴があることが分かる。

1)10 nm の NaCl 粒子に対し、流速 1.25 m/s 以外では流量比 2.7 以上の範囲において、導入粒子はほぼ 100%回収されている。

2)局所導入装置では、従来の装置に比べ、テスト粒子を希釈することなく、高ろ過速度で透過率を測定できるため、短時間で高精度の透過率測定が可能である。

3) 単一繊維拡散捕集効率推定式(Eq.(6-2))より求めた値と実験値がほぼ一致した

ため、高ろ過速度における実験から、低ろ過速度の単一繊維捕集効率の推定が可能である。

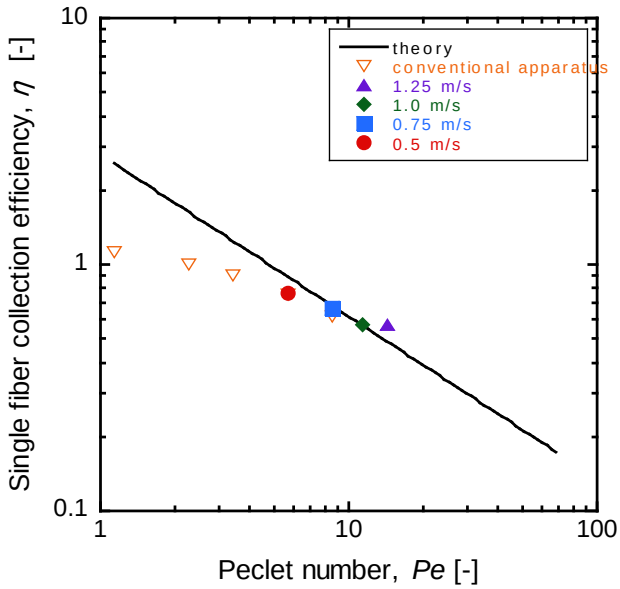
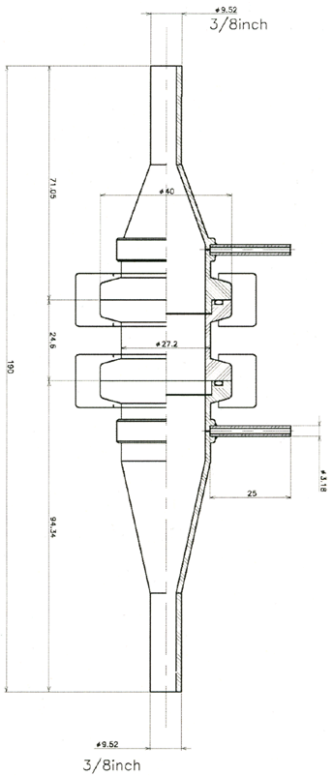


Fig.6-6 Single fiber collection efficiency of the 10 nm NaCl particles.

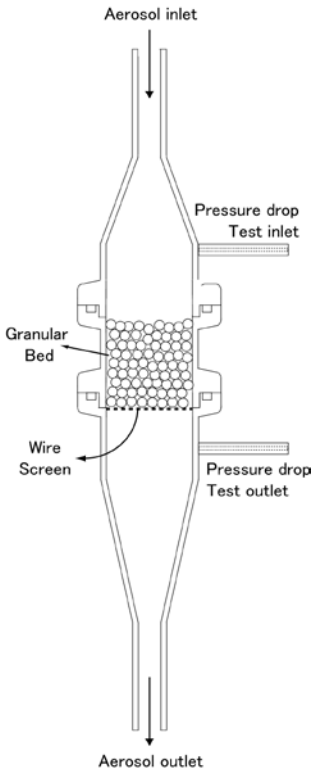
・ 粒子充填層の透過率測定

繊維層以外のフィルタ、例えば粉体充填層の透過率を測定するためのフィルタホルダの概略図を Fig.6-1.(a)に示す。フィルタ性能評価において問題でもあった、ろ過面積に対して、エアロゾルの入口からテスト部まで急に広がると、テスト部でのろ過流速が実際より小さくなるにつれて透過率が低下し理論線からのずれが生じると考えられる。そこでフィルタホルダ内に導入されるエアロゾルの流れを考慮した粒子充填層用新フィルタホルダを用いる。Fig.6-7 にフィルタホルダ（(株）司測研製）の概略図を示す。全体長さは 190mm、エアロゾル入口の横幅は 9.52mm(1/8inch)、粒子充填層部の横幅は 24mm であり、最大 24mm まで粒子を充填できるように設計されている。これらの新フィルタホルダは、大きく分けてエアロゾル導入部、粒子充填層部、エアロゾル出口で構成されており、クランプ（NW-25model）で簡単に閉めるようになっている。粒子充填層部はワイヤスクリーン（100mesh または 150mesh、厚さ 0.2mm）の上にテスト粒子を充填させるように設計されている。また、粒子充填部を外し、テストフィルタを入れると、フィルタの上下の 11mm 附近の直径 0.5mm の穴の管でエアロ

ゾルの入口とフィルタ後の圧力を測定し、フィルタの圧力損失を測定できるように設計されている。



(a) 詳細図



(b) 粒子充填後

Fig.6-7 Schematics of proposed test apparatus for penetration of Granular bed

第 7 章 ナノ粒子のフィルタ捕集効率測定の実例

本章ではナノ粒子として 50~500nm の粒径を持つ CNT や 10nm 以下の粒径を持つ Ag ナノ粒子及び気中分子イオンのフィルタ捕集効率を測定した結果の例を述べる。

7-1　10nm 以下のナノ粒子の捕集効率

(a) 実験試料及び電気移動度分布

分子の構造と電気移動度の相関を知る基礎実験のための実験試料としては以下のスペックを満たす必要がある。

1) 球状、柱状など分子構造が既知
2) 水、アルコールなどの溶媒に可溶
3) 極性分子（イオンの結合基をもつ）
4) 分子量が 100～1000Da 程度

そこで本実験では、実験試料としてイオン性液体であるテトラアルキルアンモニウムヨージドもしくは、テトラアルキルアンモニウムブロマイドを用いた。この分子の特徴として、イオン化しやすく安定な物質であり、イオン性液体として幅広く使用されていることが挙げられる。ヨウ素(I)や臭素(Br)が脱離したテトラアルキルアンモニウムイオンは窒素原子を中心として、そこから四方向にテトラポッド状にアルキル基が伸びた構造をしている。示性式では、$[CH_3(CH_2)_{n-1}]_4N^+$ で表すことができる。例としてアルキル基が四つ結合したテトラヘキシルアンモニウムイオン(n=5)の構造式を Fig.7-1 に示す。またアルキル基が三つ結合したテトラプロピルアンモニウムイオン(n=3)の分子構造を Fig.7-2 に示す。テトラアルキルアンモニウムイオンは、アルキル基(CH_2)の長さ(n の数)を変えた試料を入手することが可能であり、分子の物理的な大きさが変化する。その大きさの違いにより、電気移動度の変化を検証できると考えられる。

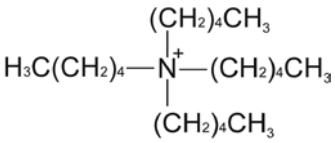


Fig.7-1 Structure of tetra pentyl ammonium ion

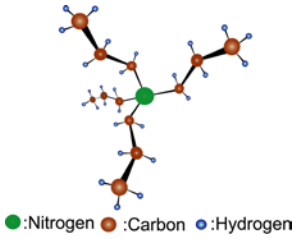


Fig. 7-2 Schematic diagram of tetra propyl ammonium ion

Table7. Chemical composition of tetra-alkyl ammonium series.

n	name	Strucrure	Molecular weight[Da]
2	Tetra ethyl ammonium Iodide	$[CH_3(CH_2)]_4NI$	257
3	Tetra propyl ammonium Iodide	$[CH_3(CH_2)_2]_4NI$	313
4	Tetra butyl ammonium Iodide	$[CH_3(CH_2)_3]_4NI$	369
5	Tetra pentyl ammonium Iodide	$[CH_3(CH_2)_4]_4NI$	425
6	Tetra hexyl ammonium Bromide	$[CH_3(CH_2)_5]_4NBr$	435
7	Tetra heptyl ammonium Bromide	$[CH_3(CH_2)_6]_4NBr$	491
8	Tetra octyl ammonium Bromide	$[CH_3(CH_2)_7]_4NBr$	547
10	Tetra decyl ammonium Bromide	$[CH_3(CH_2)_9]_4NBr$	659

(b) テトラアルキルアンモニウムイオンの電気移動度分布

Table.7 にテトラアルキルアンモニウムシリーズの分子量を示す。その中で n=2,4,6,8,10 の Tetra alkyl ammonium ion を用いて電気移動度分布を測定した。Fig.7-3 に実験経路を示す。

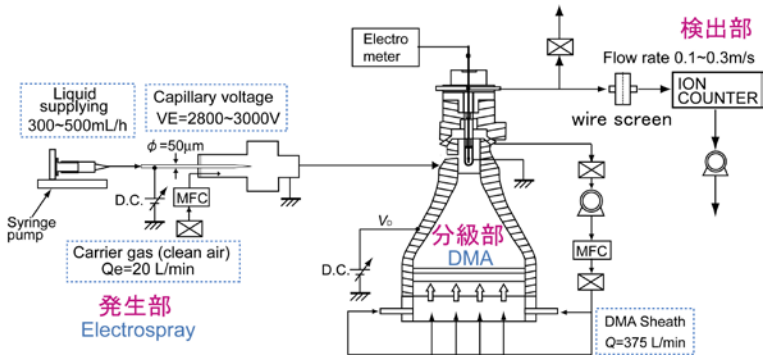


Fig.7-3 Schematic diagram of experimental apparatus for measurement size distribution of tetra alkyl ammonium ion

エレクトロスプレーを用いて、テイラーコーンが一番安定な形で形成されるようにシリンジポンプの送液量やキャピラリー先端の印加電圧を調節してテトラアルキルアンモニウムイオンを噴霧し、キャリアガス（20 L/min）で分級部に導入させた。HR-DMA で分級することで得られた分子イオンを用いて測定した電気移動度分布を Fig.7-4 に示す。その結果のピークがシャープでほとんどモノマーイオンしかないことで、単分散イオンを得られることを確認した。

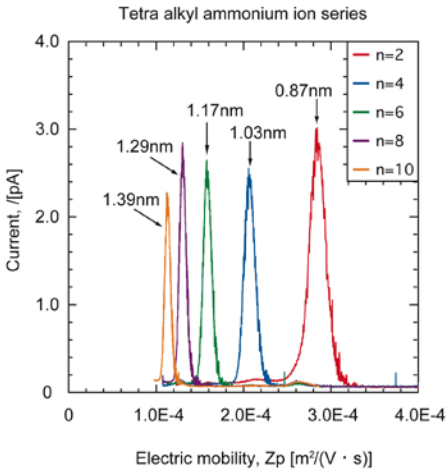


Fig.7-4 Mobility spectra of electro-sprayed cluster ions of Tetra alkyl ammonium ions with alkyl groups ranging from ethyl to decyl

(c) 実験システム概要

蒸発凝縮法や ESI-DMA 法によって発生された 10nm 以下のナノ粒子や気中分子イオンを用いて従来からモデルフィルタとして用いられているワイヤスクリーン(100mesh)の捕集効率を評価するために透過率を測定した。

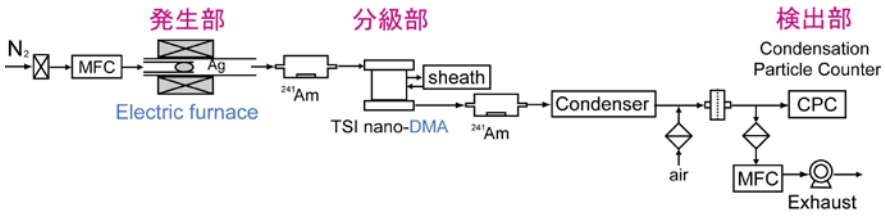


Fig.7-5 シングルナノ粒子のワイヤスクリーン透過率の測定実験装置の経路図

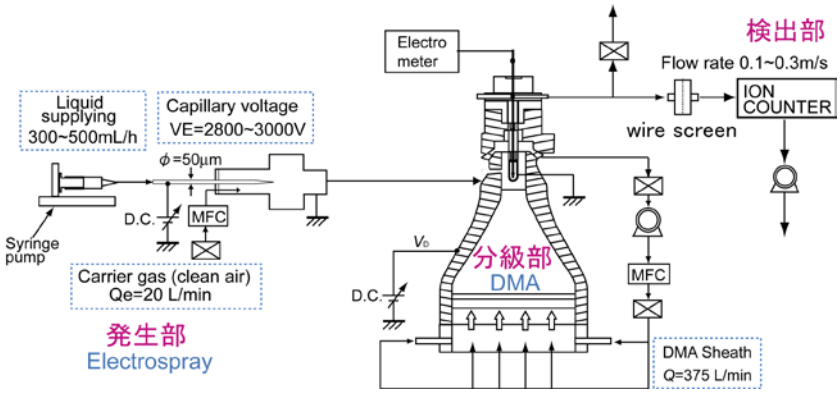
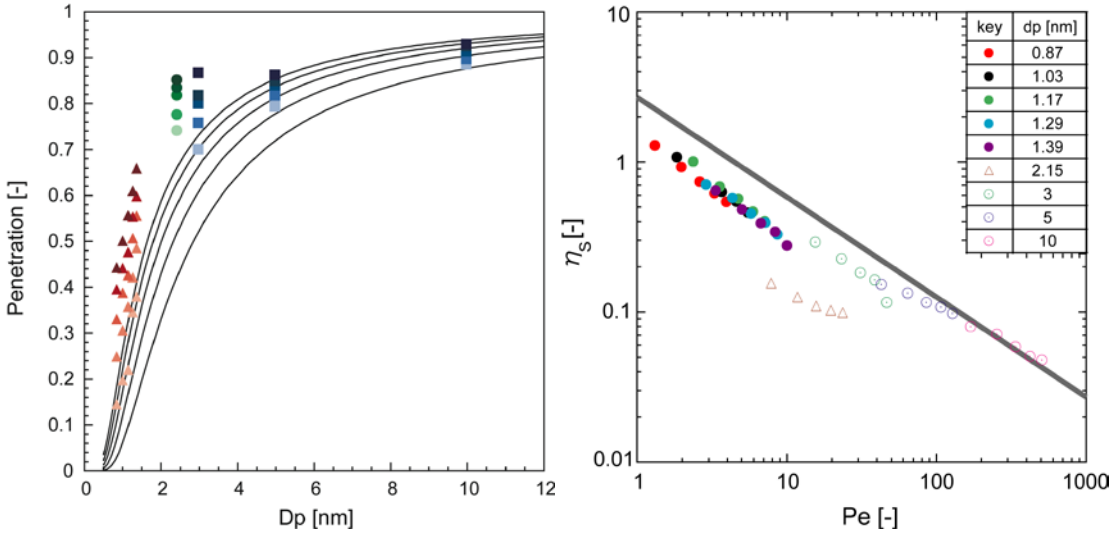


Fig.7-6 気中分子イオンのワイヤスクリーン透過率の測定実験装置の経路図

分子イオンの他に、固体ナノ粒子としては蒸発凝縮法で発生させた銀粒子を用いた。得られた多分散の銀粒子を Am で荷電させ、高分解能分級器に導入し粒径揃った銀粒子を得る。得られた単分散の銀粒子（粒径 3,5,10nm）は電荷を持っているためフィルタホルダ内で Charge up の原因になるため、Condenser を通過させて電荷を無くす。その後、サンプルフィルタ前後の粒子個数を CPC(Model 3776)で測定し、透過率を求める。気中分子イオンとしては Tetra alkyl ammonium ion（粒径 0.87～1.3nm）を用いてテストフィルタに通過させて、ナノ粒子と同じように透過率を求める。測定ろ過流速は両方とも 0.1～0.3m/s で行う。(2.7～8.6L/min)

(d) 実験結果及び考察

フィルタとしてワイヤスクリーン(100mesh)を用いた場合の銀粒子及びテトラアルキルアンモニウムイオンの流量別の透過率の測定結果のグラフを Fig.3-3 に示す。これらのグラフ中の実線は 5 章で述べた捕集理論の式より計算した理論推定線である。理論線上では、付着率が 1 であり、理論によってナノ粒子の透過率を予測することが可能であることを示している。



(a) (b)

Fig.7-7 ワイヤスクリーンへの銀粒子や Tetra alkyl ammonium ion の捕集

Fig.7-7(a)のデータにおいていずれの流量においても 5nm,10nm の銀粒子の場

合は推定線に良好な一致が見られた。一方、粒径が 3nm になると推定線からずれが生じていることを確認した。その原因の一つでは、計測器として用いた CPC の Counting Efficiency の問題がある。CPC の最小測定可能粒径は 2.5nm であるが、3nm 以下になると計測効率が非常に低くなり、3nm あたりの粒径を持つ粒子の場合は小さな粒径変化にも計測効率が急激に変わるので計測において困難である。そのため計測器として CPC の代わりに Ion counter を用いて測定する必要があると考えられる。次にテトラアルキルアンモニウムイオンに関しては、どの流量においても捕集効率は推定線より低くなり、また透過率は推定線よりも上回る傾向にあることがわかる。しかし、テトラアルキルアンモニウムの分子径の変化につれては推定線からのずれがあまり変わってないことで、同じ分子イオン種では、粒径の影響は受けてないと考えられる。

このように透過率が上昇した原因として、前述したように分子径の小さい分子は、壁面への衝突速度が非常に速いため運動エネルギーが付着エネルギーを上回り、はね返りが生じたと考えられる。

次に分子量が 4600Da で、2.14nm 程度の粒径を持つ高分子イオンである PEG(Poly ethylene glycol)の場合はテトラアルキルアンモニウムイオンよりもっと大きいずれが見られた。その原因の一つとして、PEG は分子量が 1000Da 以上の高分子で、正確な分子量を持ってないことを考えられる。さらに、それにつれて Fig.7-8 に示しているように幅広い電気移動度分布を持っているため、正確な粒径を決めることも困難になると考えられる。

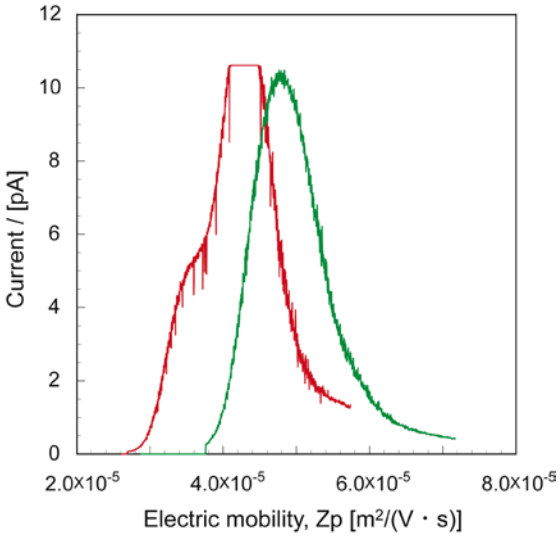


Fig.7-8 Mobility spectra of electro-sprayed cluster ions of PEG

（Red : 10000Da PEG, Green : 4600Da PEG）

次に、拡散の効果を検討するため、これらのデータを式(3-2)より単一繊維捕集効率に換算し、*Pe* 数に対してプロットしたものが Fig.7-7(b)である。グラフ中の理論線は Cheng&Yeh らの式である。5, 10 nm の銀粒子は理論線に良い一致が見られ、この粒径範囲では拡散が粒子捕集の支配的な機構であることが確かめられた。一方、テトラアルキルアンモニウムイオンは理論線より単一繊維捕集効率が下がる結果が得られた。これは、固体粒子である銀と異なり、分子イオンはより気体分子に近い性質を有するためだと考えられる。これは粒子の微小化による熱運動量の上昇によって、跳ね返りやすくなっていると考えられる。より厳密に分子イオンの跳ね返り現象を検討するためには、分子種や固体表面の材質を変えてより詳細な実験を行う必要がある。

7-2 CNT エアロゾルの捕集効率

(a) 実験システム概要

本実験で使用した実験装置図を Fig.7-9 に示す。実験装置は大きく分けて粒子発生部、粒子分級部、粒子捕集部で構成されている。透過率試験で使用した粒子は CNT、PSL、$ZnCl_2$ である。このうち PSL、$ZnCl_2$ は形状による透過率の差異を比較するためである。実験手順は以下の通りである。

１．粒子発生部において、コリソンアトマイザによって懸濁液を噴霧・乾燥することで CNT と PSL 粒子を発生させる。

２．さらに比較用粒子としてコリソンアトマイザによって PSL 標準粒子を、また赤外線イメージ炉(ULVAC E25)を用いた蒸発凝縮法により塩化亜鉛粒子($ZnCl_2$)を発生させる。

３．粒子発生部で発生した多分散 CNT 粒子、PSL 粒子、もしくは塩化亜鉛粒子をキャリアガス（窒素）によって搬送し、^{241}Am 放射線源により平衡帯電状態まで荷電する。

４．静電分級器である DMA(Differential Mobility Analyzer)を用いて単分散粒子

に分級する。今回は TSI のロングカラム（TSI model3081）を用いた。

５．分級後の荷電粒子の帯電状態をゼロにするために、再度 ^{241}Am を用いて平衡帯電状態まで荷電し、平行平板電極を用いて荷電粒子を除去する。

６．以上により得られた試験粒子を清浄乾燥空気と混合希釈した後に、試験フィルタを設置した捕集効率評価装置へ導入する。今回は、Fig.6.1(a)の従来タイプの装置を用いた。ここで、粒子捕集部の濾過速度の調整はマスフローコントローラー(SEC-510A STEC Inc)を用いて行った。フィルタのろ過面積は直径 38mm である。

７．フィルタ前後の粒子個数濃度を２台の凝縮核計数器である CPC(Condensation Particle Counter, TSI Model-3022A)を用いて同時に測定する。フィルタの部分捕集効率 $E(d_p)$は、装置入口および出口の粒径別の個数濃度 $(C_{in}(d_p), C_{out}(d_p))$を用いると、次式で求められる。

$$E(d_p) = 1 - \frac{C_{out}(d_p)}{C_{in}(d_p)} \tag{7-1}$$

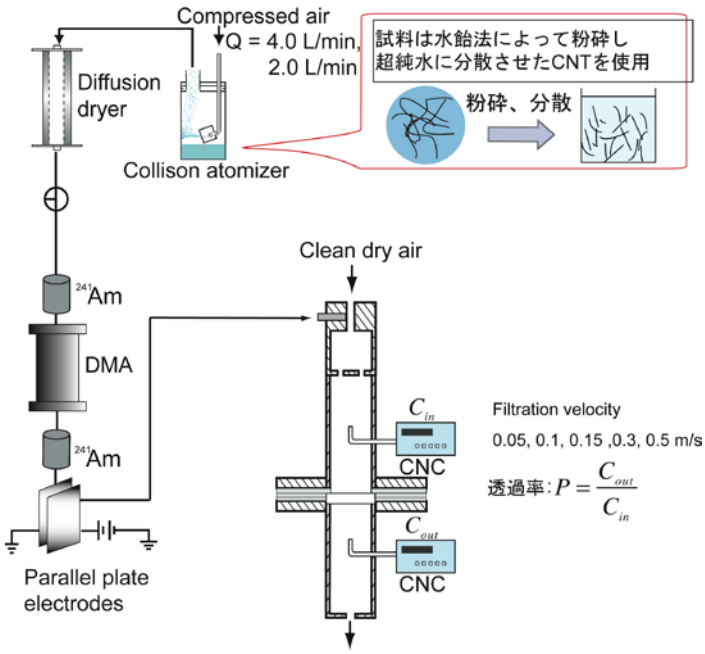
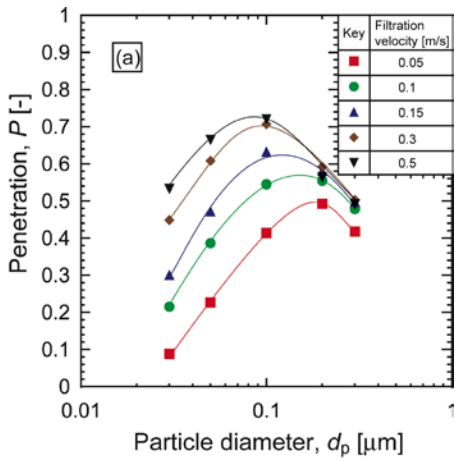


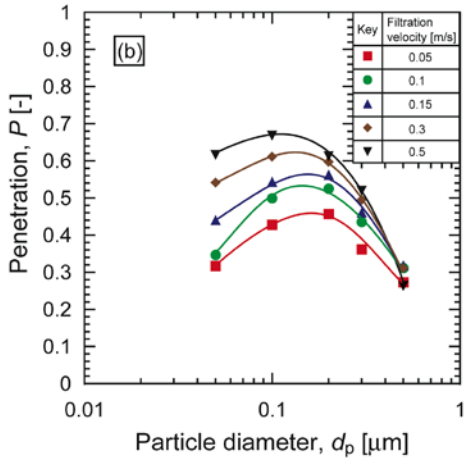
Fig.7-9 Schematic diagram of experimental setup for determining particle collection efficiency.

(b) 実験結果及び考察

Fig.7-10 に種々の粒子に対する中性能繊維層フィルタの透過率を比較して示す。図に示すように、$ZnCl_2$ や PSL といった球形粒子の場合、電気移動度径 0.1μm 以下の範囲において、ろ過速度が小さいほど透過率が低下していることから、これらの粒子に対しては拡散が支配的な捕集機構になっている。また、電気移動度径 0.2μm、0.3μm ではろ過速度によらず透過率が等しいことから、これらの粒子に対してはさえぎりが支配的な捕集機構であるといえる。一方、MWCNT 粒子の透過率（Fig.7-10（c））は、すべてのろ過速度において、球形粒子の透過率よりも低く、繊維状粒子は球形粒子よりも捕集されやすいことが分かる。また、粒径が大きな領域においても、ろ過速度依存性がみられ、ろ過速度が小さいほど透過率は小さくなっている。この傾向から、0.1μm 以上の MWCNT 粒子に対してさえぎりが主な捕集機構であるが、他のメカニズム、すなわち CNT の回転による配向が捕集に影響していることを示唆している。

一方、SWCNT 粒子の透過率は、$ZnCl_2$ や PSL といった球形粒子と同じような透過率であった。また、電気移動度径が 0.1μm 以下の粒径においては拡散による捕集が支配的に働き、透過率が低下している。これは、電気移動度径 0.2μm、0.3μm の粒径に関して SEM 観察したところ、繊維状粒子が切断され、凝集したほぼ球形粒子であったため、透過率の結果も球形粒子と同じ挙動を示していると考えられる。これまでのところ、懸濁液を噴霧する方法では、約 60nm 程度の直径の MWCNT が最も細い CNT であり、直径の影響をより詳細に検討するためには、今後より細い CNT 試験粒子を調整する手法が必要であることが分かった。





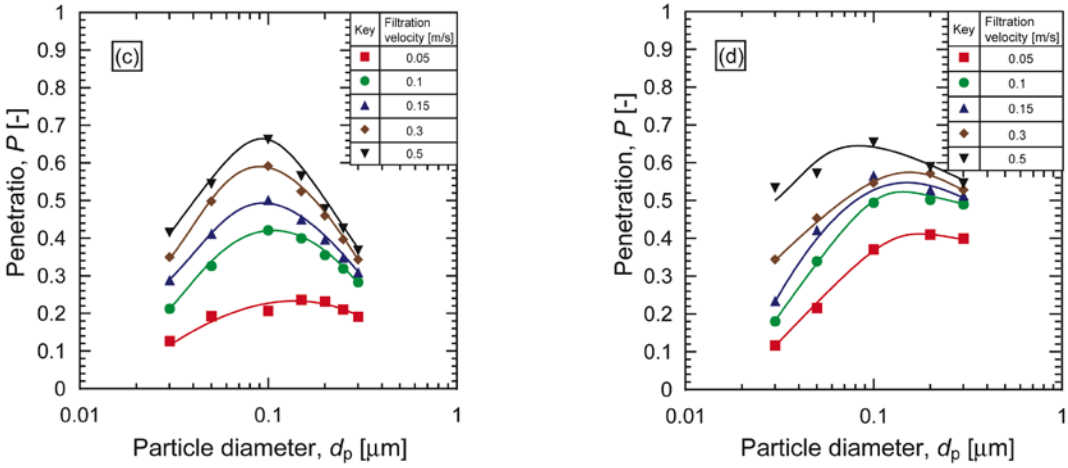


Fig.7-10 Penetrations of (a)$ZnCl_2$, (b)PSL, (c)MWCNT, (d)SWCNT through medium performance filter .