

称号及び氏名 博士（工学） 木本 成

学位授与の日付 平成 23 年 3 月 31 日

論文名 「コロナ放電を用いた混合型ナノ粒子エアロゾル荷電装置の開発」

論文審査委員 主査 足立 元明

副査 小西 康裕

副査 岩田 政司

## 論文要旨

近年のナノテクノロジーの急激な発展に伴い、ナノ粒子・ナノマテリアル、特に気相中に浮遊するナノ粒子エアロゾルの環境・健康への影響が懸念されることから、その計測技術の開発に重大な関心が集まっている。本研究では、ナノ粒子エアロゾルの計測方法として信頼性の高い、粒子の電荷を用いた Differential Mobility Analyzer (DMA), Faraday-cup electrometer (FCE) などの計測機器の開発に欠かせない、ナノ粒子エアロゾル荷電装置の開発を目的とした。開発した荷電装置は、両極イオンを用いる両極荷電装置と単極イオンを用いる単極荷電装置の 2 種類である。前者は、古くから用いられている放射線源を用いた荷電装置が、放射線源の法規制強化にともない安易に使用できなくなることから、その代替え装置として開発した。また、後者は粒子のもつ帯電量を増やすことにより、電荷測定による粒子検出法の感度を向上させることを目指して開発をおこなった。これら両極および単極荷電装置の開発にあたり、高濃度のイオンがあれば短時間で、高濃度の粒子に対しても安定した荷電ができる利点に着目し、高濃度イオンが発生できる高圧コロナイオン発生器をイオン源として採用した。さらに、この高圧コロナイオン発生器から供給される高濃度イオンを含む気流（イオン流と呼ぶ）とナノ粒子エアロゾルを含む気流（エアロゾル流と呼ぶ）を、外部電場を遮断した容器（荷電室と呼ぶ）内で瞬間的に混合することにより、熱運動や静電拡散による粒子沈着を最小限に抑え、かつ高い電荷を粒子に与えるという全く新しい概念に基づく装置を提案し、その開発を試みた。

第 1 章では、本研究の背景および本研究と非常に関連の深い両極荷電ならびに単極荷電に関する既往の研究について報告した。

第 2 章では、両極荷電装置を開発し、その荷電特性について検討した。コロナ放電場にエアロゾル流を通して粒子を荷電する従来法では、ナノ粒子はコロナ放電場でその大部分が沈着してしまうことから、その設計代案としてエアロゾル流とイオン流を、外部電場を遮断した容器内で混合する混合法を荷電技術として採用した。高圧コロナ放電により生成した高濃度両極イオンを用いる高周波交流高圧コロナ放電式混合型両極荷電装置（Mixing-type Bipolar Charger using Corona-discharge at High Pressure: MBCCHP）を開発し、実験ならびに理論の両面から評価した。

両極荷電装置はエアロゾル粒子に電氣的に安定な平衡帯電量分布の電荷を与えることを目的として使用される。そのために、第 2.1 節では、MBCCHP が(1)平衡帯電量分布を与えることができるかどうか、(2)装置内で粒子が沈着しないか、および、(3)装置内で粒子発生が起こらないか実験により評価した。実験により得られた平衡帯電量分布の総粒子個数濃度に対する正帯電と負帯電粒子個数濃度の比、および負帯電粒子と正帯電粒子の電流値の比は、理論的に求めた平衡帯電量分布の値と良く一致した。荷電装置内での粒子沈着については粒径 5 nm 粒子でも 15%と低く抑えられた。また、イオンの電極への衝突（スパッタリング）による電極からの粒子の発塵や、SO<sub>x</sub>等の大気環境に存在する反応性ガスと放電により生成する活性化学種との反応による粒子発生は、無視できる程度か観察されず、提案する両極荷電装置の有用性が示された。

第 2.2 節では、MBCCHP の操作条件（滞留時間、負イオンと正イオンの数の比および粒子とイオンの数の比が帯電状態に与える影響を明らかにするために、MBCCHP の荷電モデルを提案し数値シミュレーションをおこなった。モデルにおいては、1) 単分散エアロゾル粒子である、2) エアロゾル粒子と両極イオンの完全混合は、荷電室で行われる、3) イオンと粒子は静電拡散によってのみ失われる、そして 4) 凝集による粒子個数濃度の減少は無視できる、と仮定した。本荷電モデルの妥当性は、種々の負イオンと正イオンの数の比における正帯電粒子に対する負帯電粒子の比を測定し、結果を数値計算結果と比較することで行った。これら結果は互いによく一致した。次に、粒子とイオンの数の比および帯電状態に与える影響を明らかにするため、高濃度エアロゾル粒子発生器を用いて発生した多分散ナノ粒子エアロゾルを、荷電装置として MBCCHP を用いた Broadband-DMA / FCE と放射線イオン発生器を使う Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)により測定し得られる全粒子数濃度を互いに比較した。2つの測定結果が一致したことから、実験濃度領域 ( $3.0 \times 10^{12} \text{ m}^{-3}$  以下)において、MBCCHP は従来の放射線イオン発生器と同じ性能を持つことがわかった。以上の結果から、MBCCHP は、粒径 10~500 nm および  $3.0 \times 10^{12} \text{ m}^{-3}$  以下のエアロゾル粒子に 10%以内の誤差で平衡帯電量分布を与える能力を持っていることが明らかとなった。

第 3 章では、Small Mixing-type Unipolar Charger (SMUC) と名付けた荷電室容積が  $0.5 \text{ cm}^3$  と非常に小さな混合型単極荷電装置を試作し、その性能を理論と実験より評価した。SMUC の荷電室は MBCCHP と同様、外部電場が遮断され、エアロゾル流とイオン流の気流混合によって粒子が荷電される。SMUC の荷電性能は、(1) イオン流によるエアロゾル流の希釈を考慮した Extrinsic charging efficiency (SMUC 入口での総粒子数に対する出口での帯電粒子数の比)、と (2) SMUC 入口での粒子個数濃度に対する出口における粒子個数濃度の比 (透過率) を測定することで実験的に評価した。帯電率および透過率は、荷電室での粒子損失への静電拡散の影響を明確にするために、静電拡散を考慮した場合および無視した場合の 2通りの理論計算により評価した。理論計算では、第 2.2 節の両極荷電装置と同様、完全混合モデルを用いた。粒径 5~50 nm における Extrinsic charging efficiency の測定結果は、おおむね、静電拡散がないことを仮定して計算した理論計算結果と一致した。容積  $0.5 \text{ cm}^3$  の非常に小さな荷電室は静電拡散による粒子損失を大幅に低減できることを示した。

第 4 章では、2 章および 3 章で開発した荷電装置、MBCCHP と SMUC をディーゼル車排ガスの測定に応用した。測定機器としてアクセルワークに追随する応答速度、実際の規制への適応を念頭に簡便、安価で、かつ再現性が高い Broadband-DMA/ FCE を用いた。本装置は、大気環境においてエアロゾル粒子の沈着が起こりにくく、大気中での蓄積が起るため都市大気環境において注目されている粒子サイズ領域である粒径 20~149 nm の粒子蓄積領域 (Accumulation mode) を選択的に一括分級する DMA である。本 DMA/FCE の荷電装置として MBCCHP と SMUC を使い、ディーゼル車排気粒子を測定し、その性能特性 (長時間荷電安定性、車の速度変化による粒子濃度変化に対する時間応答性) について検討した。評価は、定速走行および加減速走行の 2種類の試験で行った。定速走行試験結果から、MBCCHP および SMUC は約 30 min の長時間でも安定した荷電性能を有する、SMUC は MBCCHP より約 10 倍の測定値が得られることがわかった。加減速走行では、MBCCHP はリアルタイム測定においても従来の放射線荷電装

置と同等の荷電性能を示し、放射線荷電装置より時間応答性が良いことがわかった。これらの結果から、本研究で開発した MBCCHP および SMUC は、Broadband-DMA/ FCE と組み合わせることによりディーゼル車排気粒子測定装置として使用できることが分かった。特に、SMUC/Broadband-DMA/ FCE は検出感度、時間応答性に優れており、実用可能性の高い装置であることが明らかになった。

第 5 章では、本研究の結論を述べた。

## 審査結果の要旨

本論文は気相中に浮遊したナノ粒子（ナノ粒子エアロゾル）の運動制御技術および測定技術の進歩に不可欠な、ナノ粒子エアロゾルの荷電技術の確立を目的として、新しい荷電手法を提案し、その手法に基づき試作した装置の評価を理論と実験の両面より行ったものであり、以下の成果を得ている。

1) 両極イオン（正と負の両方のイオン）を用いる高周波交流高圧コロナ放電式混合型両極荷電装置（Mixing-type Bipolar Charger using Corona-discharge at High Pressure: MBCCHP）を開発した。本装置は、エアロゾル流とイオン流を、外部電場を遮断した容器内で混合する混合法を荷電技術として採用し、また、高濃度両極イオンを発生するために高圧ガス中での高周波交流コロナ放電を採用した。本装置の荷電特性を理論と実験の両面より評価したところ、本装置は両極荷電が目的とする帯電状態である平衡帯電量分布を粒径 5~100 nm のナノ粒子に与えることができることがわかった。

2) 単極イオン（正負どちらかのイオン）を用いる Small Mixing-type Unipolar Charger (SMUC) と名付けた荷電室容積が 0.5 cm<sup>3</sup> と非常に小さな混合型単極荷電装置を試作し、その性能を理論と実験より評価した。従来の装置では、荷電効率 10% が最高値である粒径 5 nm の粒子に対し、40% の荷電効率を与えることに成功した。また、理論計算結果から、本装置の高い効率は荷電容器の容積を 0.5 cm<sup>3</sup> と小さくしたことにより、イオンと粒子の静電拡散が抑えられたためであることが分かった。

3) 開発した MBCCHP と SMUC を、静電気力を用いた測定装置の荷電部として利用するため、微分型電気移動度測定装置の一種である Broadband-DMA/ FCE に搭載し、ディーゼル車排ガスの測定を行った。定速走行および加減速走行試験において、MBCCHP と SMUC は優れた時間応答性を示し、特に、単極イオンを用いた SMUC はずば抜けた検出感度を示した。これら結果より本研究で開発した MBCCHP と SMUC は、実用性の高い装置であることがわかった。

以上の結果はナノテクノロジーにおける気相浮遊ナノ粒子の運動制御・測定技術の進歩に貢献すること大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。