

減圧沸騰噴霧を利用したナノ粒子合成

Nanosized Particle Synthesis by Flash Boiling Atomization

榊原 大和,
(Yamato SAKAKIBARA)
大阪大学
(Osaka Univ.)

林 潤,
(Jun HAYASHI)
大阪大学
(Osaka Univ.)

佐々木 宏二,
(Koji SASAKI)
大阪大学
(Osaka Univ.)

飯野 公夫,
(Kimio IINO)
大陽日酸株式会社
(Taiyo Nippon Sanso)

芝原 正彦,
(Masahiko SHIBAHARA)
大阪大学
(Osaka Univ.)

赤松 史光
(Fumiteru AKAMATSU)
大阪大学
(Osaka Univ.)

Expectations for nanosized metal particles as a new material have increased recently because of its characteristic features. From industrial aspect, the size controllability of nano particle, the inhibition of agglomeration and the inexpensively in large quantity are required for the particle synthesis method. In this paper, the efficient flame assisted nanosized fine metal particle synthesis method by flash boiling atomization in low-pressure condition is proposed. Methane-oxygen premixed flame is utilized as the heat source and the precursor water solution is sprayed at low-pressure field. The precursor water spray, which injected in low-pressure field, is secondary-atomized by flash boiling atomization. The zinc acetate water solution is used as the precursor, and ZnO nanosized particle is set as the objective material. In order to investigate the effect of flash boiling atomization for the nanosized particle synthesis, the flashing spray is visualized, measured and analyzed by the Mie scattering method, the high speed camera technique and PDA measurement. Furthermore, ZnO nanoparticles synthesized for investigating the effect of flash boiling atomization to the generated particles. It was found that the spray droplet was well atomized and dispersed when flash boiling occurred. In addition the higher the temperature of precursor solution became, the smaller the generated particles were.

Keywords: Nanosized particle, Spray pyrolysis, Flame assisted spray pyrolysis, Zinc oxide, Flash boiling atomization, Gas phase synthesis

1. 緒言

高い機能をもつ微粉体粒子は、構造体材料、セラミック材料、電気材料、電子材料、触媒材料、化粧品、薬品等へ応用され、重要な材料となっている。その中でも、粒子径が数 100 nm 以下の粒子をナノ粒子と呼ぶ。特に粒子径が 10 nm 程度以下のナノ粒子は、量子サイズ効果により、バルク体では見られない新たな熱的、光学的、電気的、機械的特性を示す⁽¹⁾ことから、様々な分野への応用が検討されており、付加価値が高いナノテクノロジーの基盤となる材料である。このことから、工業的には均一な粒子径分布を持つナノサイズの粒子を大量に合成可能な製造方法や、その生成粒子の粒径と形状を制御可能な粒子製造方法が求められている。

粒子の製造方法は、その生成過程により、粉砕法と成長法に分類される⁽²⁾。ナノ粒子の製造法としては、成長法が一般的であり、成長法は粉体粒子となる原材料の反応場により、気相プロセスと液相プロセスに分類される⁽³⁾。いずれの場合も、凝集性物質が過飽和の状態になり、核生成によるクラスターの発生とその後の凝縮、凝集、焼結、結晶化などによりナノ粒子となる。気相プロセスにおける粒子合成法としては化学蒸着 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法が代表的である。CVD 法は、原料を気相の状態 で反応室に導入し、粒子を合成

する手法であり⁽⁴⁾、特徴として、量子サイズ効果の期待できるナノ粒子の製造が比較的容易、凝集体が生成されるがその構造が制御可能、高純度の微粒子を製造することができる、といった利点がある。しかしながら、原料が高価であることや、基本的にバッチ処理であるため、粒子の連続合成には適していないという欠点をもつ。粒子の連続合成が可能な手法としては、液相プロセスの一つである噴霧熱分解 (Spray Pyrolysis; SP) 法^{(5), (6)}が有効である。この手法には、他にも生成粒子径の制御性が高いことや組成比が均一な複合材料の合成が可能であることなどの利点がある。しかしながら、一般的に SP 法では電気ヒータを熱源として使用するために局所の熱負荷が低く、噴霧に含まれる液滴は緩やかに蒸発し、目的の粒子は噴霧液滴内に析出する。このため、生成粒子の粒子径は、噴霧中の液滴径および原料溶液濃度に依存する。つまり、微細な粒子を合成するためには、微細な液滴の噴霧もしくは極端に濃度の低い原料溶液を用いることが効果的である。微細な液滴を噴霧する手法として、静電噴霧を利用した噴霧熱分解法が報告されている⁽⁷⁾が、噴霧量が極端に少ないという問題がある。また、濃度の低い原料溶液を使用した場合、供給溶液あたりの合成粒子量は低下する。以上のように、いずれの手法においてもナノサイズ粒子の大量合成に適した粒子合成手法は、未だに確立されていないと言える。

著者らは、上記の課題を解決する手法として、噴霧熱分解法に低圧燃焼場を利用した粒子合成法を提案した⁽⁸⁾。この手法

は、熱源に局所の熱負荷が高い純酸素予混合火炎を用いることで、原料溶液噴霧を蒸発および熱分解させて目的の粒子を得るものである。この手法は、噴霧熱分解法を基本としているため、連続合成が可能である。さらに燃焼場を利用することで、電気炉では難しい高温場(今回の実験条件における断熱火炎温度は約 2800 K)を形成することが容易であり、効率よく噴霧液滴を加熱、蒸発させることが可能である。また、反応場を低圧とすることで、噴霧の蒸発を促進させ、高速に反応を完了させることができ、結果として粒子径が約 20 nm のナノ粒子を合成することに成功した。しかし、合成された粒子径の分布は不均一であり、量子サイズ効果を得るためには粒子径をさらに減少させる必要がある。

そこで本研究では、減圧環境下において微細な液滴径を持つ噴霧を形成することが可能な、減圧沸騰微粒化現象⁽⁹⁾を利用したナノ粒子の合成手法の確立を目指した。減圧沸騰微粒化現象とは、加熱された液体が飽和蒸気圧以下の低圧環境下に噴霧されることで、液体中で急激な沸騰が起こり、気泡の成長により噴霧の微粒化、蒸発が促進される現象である。減圧沸騰微粒化現象では通常の機械的な微粒化と比較して、より微細な粒度分布が得られることが知られており⁽⁹⁾、供給量を確保したまま、噴霧液滴がより速やかに蒸発することによる合成粒子の粒子径の減少、さらに反応濃度場がより均一となることによる粒子径の均一化が期待できる。

本報では、低圧燃焼場における原料溶液の減圧沸騰微粒化特性に対して、高速度カメラを用いた直接観察、Mie 散乱法による噴霧断面像の可視化および位相ドップラー粒子計測装置 (Phase Doppler anemometry; PDA) を用いて噴霧特性の計測を行い、減圧沸騰現象が原料溶液噴霧へ与える影響の定量的な評価を行った。また、減圧沸騰微粒化現象が合成粒子に与える影響を明らかにするために、減圧沸騰微粒化が発生する条件において酸化亜鉛粒子の合成実験を行った。

2. 実験装置及び方法・実験条件

2.1 実験装置及び方法

実験装置全体の概略図を図 1 に示す。装置は大きく分けて、ガス供給系、原料水溶液供給系、バーナー部、燃焼炉、粒子回収・ガス排気系の 5 つからなる。燃料には都市ガスの主成分であるメタンを、酸化剤には低圧場での着火性・保炎性を考慮して酸素を採用した。純酸素を酸化剤として用いることで、通常の前混合火炎と比較して高い火炎温度を形成することが可能である。メタンおよび酸素は別々のマスフローコントローラにより流量を制御し、混合部において予混合気を形成する。その後、アルミナボールが充填されたバーナー下部の整流部へ予混合気を導入する。このとき、メタン-酸素の混合割合により、希薄燃焼では酸化雰囲気、過濃燃焼では還元雰囲気を形成することが可能であり、希薄燃焼では酸化金属粒子、過濃燃焼では純金属粒子が得られる可能性を有している。本研究では、ITO に替わる液晶パネルディスプレイの透明電極や、発光デバイスなどへの応用が期待される材料である⁽¹⁰⁾、酸化亜鉛粒子 (ZnO) を目的の粒子とした。原料水溶液としては、人体への有毒性などを考慮し、酢酸亜鉛水溶液を採用した。

原料水溶液は、圧力容器から窒素ガスを用いて圧送する。圧送される原料水溶液は、ホースヒータによって供給温度の調整を行い、液体マスフローコントローラを用いて流量の制御を行い、バーナー部に設置した噴射弁に供給される。噴射弁は幅広い流量範囲で良好な微粒化特性を示す圧力噴射弁である、戻り式噴射弁 (EVERLOY : BN 2.6-68) を採用した。原料水溶液の噴霧量の制御は浮遊式微小流量計でニードルバルブの開度による供給量と戻り流量の調整によって行った。減圧沸騰微粒化現象には、原料水溶液の過熱度が重要なパラメータとなる⁽⁹⁾。

そのため、流量計と噴射弁をホースヒータにより接続し、原料水溶液を加熱することで供給温度を変化させることにより加熱度を制御した。

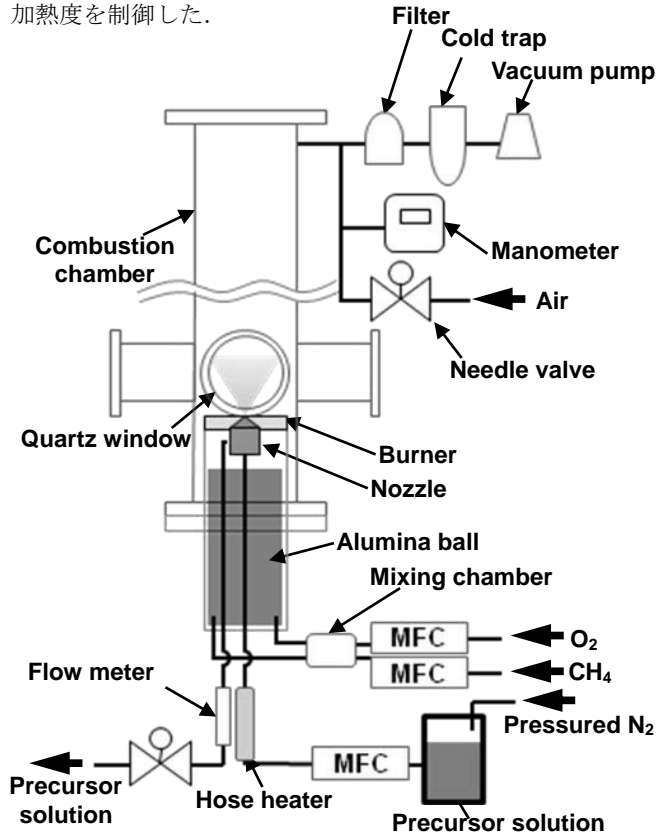


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

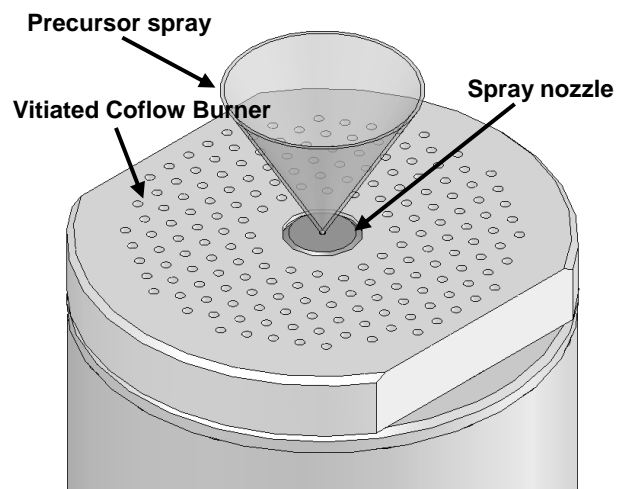


Fig.2 Schematic diagram of Vitiated Coflow Burner

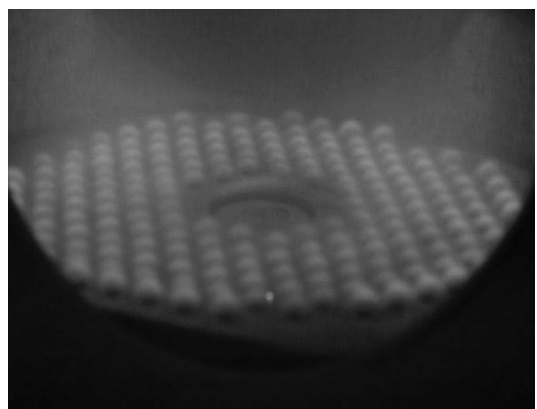


Fig.3 Photograph of methane-oxygen premixed flame

バーナーには直径 75 mm、厚み 10 mm の金属板に、直径 1.5 mm の穴を等間隔に空けた Vitiated Coflow Burner⁽¹¹⁾を使用した。バーナーの概略図を図 2 に、燃焼時の写真を図 3 に示す。Vitiated Coflow Burner は、燃焼時には多数の微小な予混合火炎が形成されるため、バーナー上において燃焼炉半径方向に均一な温度場を形成することができる(図 3 参照)。噴射弁は図 2 のようにバーナー中央に設置し、バーナーの上部にホロコーン型に原料水溶液を噴霧する。バーナー部は下部から冷却水を供給することで、シール部分の劣化および熱による変形を抑制している。燃焼炉は 3 本のステンレス管を真空フランジにより接続したものであり、下部からバーナー部を差し込む構造となっている。燃焼炉下部から 175 mm の位置には 3 方向に内径 65 mm の火炎・噴霧観察用の窓を設置し、残りの 1 方向に点火プラグを設置した。バーナーの位置はバーナー上部が観察窓下端と同じ高さになるように調節した。その状態でバーナーから燃焼炉先端までの長さは 620 mm である。また、バーナーから高さ 50 mm ~ 550 mm の範囲の管中央に合計 9 つの熱電対を設置して、燃焼炉内温度の計測を行った。

生成粒子を含む燃焼ガスは燃焼炉上部の排気管から排出し、金属焼結フィルタ(光栄モスフィルタ工業: JMCW-01-002-V)により生成粒子を分離捕集した。その後、排気中の水蒸気をコールドトラップで除去し、真空ポンプ(ULVAC:VD401)によって大気中に排出した。燃焼炉内の圧力制御は、捕集フィルタ上流側にあるニードルバルブの開度による真空ポンプの吸引量、および外気取り込み口に取り付けられたニードルバルブの開度による外気導入量の調整によって行った。また、燃焼炉内圧力の測定は、外気取り込み管から分岐して取り付けられたデジタルマノメータによって行った。なお、本装置では粒子回収を一つの金属焼結フィルタによって行ったが、粒子回収系を並列構造にすることや、粒子の堆積による圧力損失の小さい捕集法を用いるなどの工夫により、装置の連続運転が可能となる。

3. 減圧沸騰噴霧特性の観察

3.1 実験条件

本研究において、減圧沸騰微粒化の状態を把握することは、粒子合成に与える噴霧特性の影響を明らかにするために重要である。そこで、減圧沸騰微粒化現象の発生を確認するため、高速度カメラ(Vision Research Inc.: Phantom V12.0)を用いた直接観測、レーザーシートによる Mie 散乱法を用いた噴霧断面像の可視化を行った。表 1 に、各計測の実験条件を示す。なお、減圧沸騰噴霧特性計測において酢酸亜鉛水溶液を用いて粒子を合成した場合、噴霧観察用窓に粒子が堆積して正常な観察を行うことができないため、噴霧の直接観察および可視化においては純水を用いた。

Table 1 Experimental conditions of Spray visualization

Direct Observation by using high speed camera	
Test liquid	Water
Pressure [kPa]	10
Flow rate of water [g/s]	0.33
Temperature of water [K]	303 ~ 347
Spray visualization by Mie scattering method	
Test liquid	Water
Pressure [kPa]	18
Flow rate of water [g/s]	0.61
Temperature of water [K]	312 ~ 343
Flow rate of premixed gas [L/min]	12
Equivalence ratio [-]	0.8

ここで、粒子合成に用いた濃度 13.9 wt% の酢酸亜鉛水溶液と純水の飽和蒸気圧曲線を図 4 に示す。図 4 中における酢酸亜鉛水溶液の飽和蒸気圧はラウールの法則⁽¹²⁾から求めた。図 4 から分かるように、濃度 13.9 wt% の酢酸亜鉛水溶液の飽和温度と純水の飽和温度との相違は 1 K 以下であるため、噴霧の直接観察および可視化での純水の使用は問題ないと考えられる。また、高速度カメラを用いた直接観察に際しては、バーナー上に形成される火炎による撮影像への影響を排除するために下向きに噴射可能な低圧炉を別途制作し実験を行った。また、レーザーシートを用いた Mie 散乱法による噴霧断面像の可視化の際には、供給液体に純水を用いること以外は、粒子合成実験と同様の手法で実験を行った。

3.2 高速度カメラによる噴霧の直接観察

図 4 中に、供給温度の異なる条件における減圧沸騰噴霧の発生の有無を記号で示す。また、図 5 に、純水供給量が 0.33 g/s、炉内圧力が 10 kPa での、各条件における高速度カメラによる噴霧の直接観察画像をそれぞれ示す。図中 T は供給する純水の温度を示し、 ΔT は、飽和温度(本実験条件での飽和温度は $T=319$ K)からの差(過熱度)を示す。 ΔT が正の値を持つ条件は、減圧沸騰微粒化が生じると考えられる。また、図 5 の噴孔の横に写っている黒い影はノズル本体およびノズル本体に付着した液滴である。

図 5 より、供給する純水の温度が飽和温度以下である図 5 (a) の条件を除いたすべての条件において過熱度をもつことが分かる。そのため、減圧沸騰微粒化現象が起こることが考えられる。しかしながら、図 5 (b) のように過熱度が小さい条件では図 5 (a) の噴霧と大きな差異が認められない。これは、図 5 (b) の条件は、飽和温度付近であるために、減圧沸騰微粒化現象が安定して生じなかったことに起因すると考えられる。一方、図 5 (c) および図 5 (d) においては、過熱度以外の条件が等しいにもかかわらず、図 5 (a) の噴霧と比較して、液膜長さが著しく減少し、形成された噴霧が広範囲に分散していることが分かる。また、液膜の破断位置は、過熱度の増加に伴いノズル近傍に近づく傾向を示した。これは、減圧沸騰微粒化現象によって液膜中において気泡が形成、成長することによって液膜の破断位置がノズル近傍に近づいたことを示している。また、この傾向は、純水供給量によらず同様の傾向を示した。

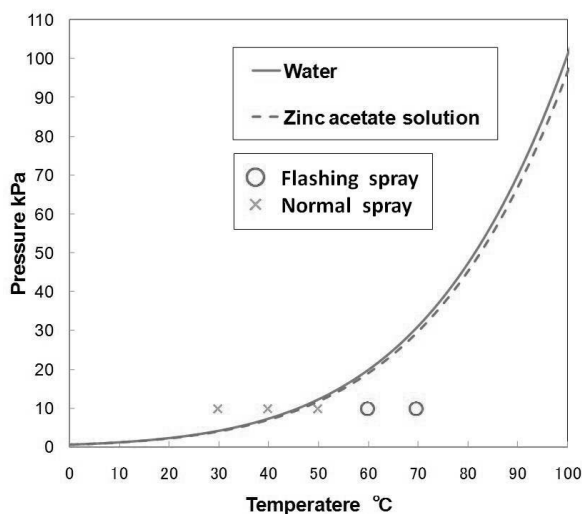


Fig.4 Saturated vapor pressure curve of pure water and zinc acetate solution and occurrence condition of flashing spray

3.3 Mie 散乱法による噴霧断面像可視化

図 6 に、純水供給量が 0.61 g/s、炉内圧力が 18 kPa の条件における噴霧可視化画像を示す。図 6 中に、それぞれの純水の供給温度 T と、それに対する過熱度 ΔT を示した。図 6 から分かるように、純水の温度が飽和温度（本実験条件では、飽和温度 T=331 K）以下の条件である条件 (a), (b) では、通常のコロコーン形の噴霧が観察され、噴霧角の内部に液滴が存在していないことが分かる。一方、純水の温度が飽和温度以上となる条件 (c) では、減圧沸騰微粒化現象が発生し、噴霧の拡散が促進されていることが分かる。特にコロコーン形の噴霧角の内側に液滴が多数存在していることが分かる。これは 3.2 節に示した噴霧の直接観察の結果から明らかのように、減圧沸騰微粒化現象によって、コロコーン状に形成された液膜が破断され、急激に微粒化された噴霧が噴霧角内部に分散した結果である。また、コロコーン噴霧の外側に分散した液滴は、燃焼によって形成された排気の上昇流および液膜破断によって誘引され、コロコーン噴霧内側方向に移動したと考えられる。この傾向は、純水供給量にかかわらず同様であり、供給される噴霧は、減圧沸騰微粒化が起きない条件と比較して炉内に均一に分散していることが明らかとなった。

Table 2 Experimental conditions of PDA measurements

Case number	①	②	③
Test liquid	Water		
Pressure [kPa]	10		
Temperature of water [K]	303	323	343
Flow rate of water [g/s]	0.25		
Flow rate of premixed gas [L/min]	12		
Equivalence ratio [-]	0.8		

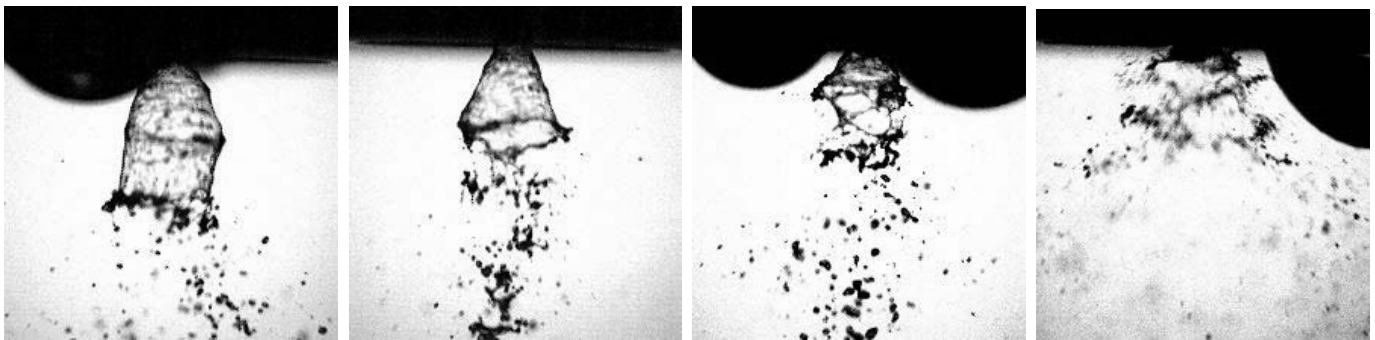
4. PDA を用いた噴霧特性計測

4.1 実験条件

減圧沸騰の微粒化に対する定量的な評価するために、PDA を用いて噴霧特性の計測を行った。表2 にPDA による計測実験の実験条件を示す。本実験は燃焼場において行い、直接撮影実験と同様の理由から、供試液体としては純水を使用した。炉内圧力を 10 kPa、噴霧供給量を 0.25 g/s とし、純水の供給温度を 303 K, 323 K, 343 K と変化させて実験を行った。ここで本研究では、供試液体の温度を変化させているため、温度変化による供試液体の粘性や表面張力の変化に伴う微粒化特性の変化を考慮する必要がある。周囲気体の影響がある液体噴流の分裂の場合、その微粒化特性は分裂を促進するせん断力と分裂を抑制する表面張力の比から求められる無次元数であるウェーバー数

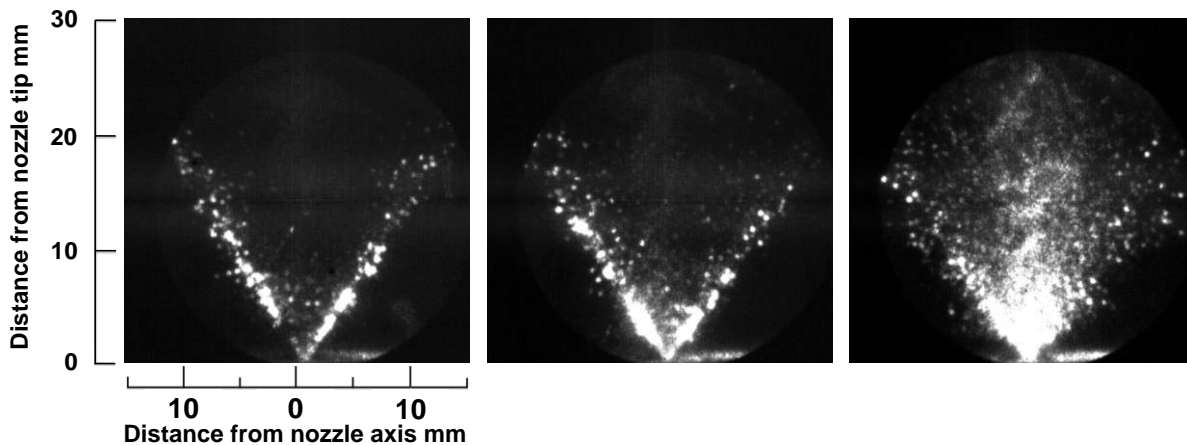
$$We = \frac{\rho_A U_R^2 d_0}{\sigma} \tag{1}$$

によって表現できることが知られている。ここで、 ρ_A : 周囲気体の密度、 U_R : 液滴と周囲気体の相対速度、 d_0 : 代表長さ、 σ : 表面張力係数である。燃焼ガス組成から $\rho_A = 0.035 \text{ kg/m}^3$ 、計測された液滴速度と推算される周囲気体速度から $U_R = 27.5 \text{ m/s}$ 、計測された液滴径から $d_0 = 30 \times 10^{-6} \text{ m}$ とした。供給温度が 303 K, 323 K, 343 K の各条件でそれぞれ、表面張力を 0.071, 0.068, 0.064 N/m とし We 数の計算を行ったところ、 $We = 0.018, 0.019, 0.020$ となり、供給温度による変化は小さいため、PDA 計測によって得られる噴霧特性の変化は、減圧沸騰微粒化現象による噴霧特性の変化であると考えられる。



(a) T=304K ΔT=-15K (b) T=323K ΔT=4K (c) T=332°C ΔT=13K (d) T=347K ΔT=28K

Fig.5 Visualization of flashing spray by high speed camera (furnace pressure = 10 kPa, saturation temperature = 319 K, T: temperature of water, ΔT: degree of superheat)



(a) T=312K ΔT=-19K (b) T=323K ΔT=-8K (c) T=343K ΔT=12K

Fig.6 Visualization of flashing spray by Mie scattering (furnace pressure = 18 kPa, saturation temperature = 331K, T: temperature of water, ΔT: degree of superheat)

計測は高さ方向にノズルより 3 mm から 10 mm まで 1 mm 刻みで、半径方向にノズル中心軸から 1 mm 刻みで計測不可能となる点まで計測を行った。ただし、減圧沸騰微粒化が発生しない条件では、噴霧角上のみ液滴が存在するため、各高さにつき噴霧流線上の一点のみ計測を行った。また、一つの計測点につき 10000 サンプルの計測を行い、1 分以内に 10000 サンプルの取得が行われなかった場合、計測を終了した。

4.2 実験結果

図7にノズルからの高さH=5 mmの位置における噴霧の平均液滴径の半径方向への変化を示す。図7より、減圧沸騰微粒化によって、過熱度が大きいほど半径方向の変化が少なくなる傾向を示していることが分かる。過熱度を持たないため、減圧沸騰微粒化が起きない303 K (ΔT=-16 K) の条件においては、噴霧角上の一点のみ結果が得られており、過熱度を持ち減圧沸騰微粒化が生じている323 K (ΔT=4 K), 343 K (ΔT=24 K) の条件においては、303 Kにおける噴霧角の内側および外側にも液滴が存在していることが分かる。また、平均液滴径は噴霧角上で約40%減少していることが分かる。以上の結果から、減圧沸騰微粒化現象によって供給する純水の効果的な微粒化が達成され、さらに過熱度が高い条件では噴霧の分散性が向上することが明らかとなった。前述のとおり、純水と酢酸亜鉛水溶液の性質には大きな違いは見られないため、減圧沸騰微粒化現象による効果は、酢酸亜鉛水溶液を使用した場合でも同等の効果が見られると考えられる。

次に各条件における粒度分布の変化に注目する。図8 (a), (b), (c)にノズルからの高さ 8 mm, 噴霧角上における, T=303 K, 323 K, 343 Kにおける粒度分布を示す。図8 (a) から、過熱度を持たない原料水溶液の供給温度が303 Kの条件では、8 μmから70 μmに及ぶ広い粒度分布を持つことが分かる。一方、図8 (b), (c) より、過熱度を持つ原料水溶液の供給温度が323 K, 343 Kの条件における粒度分布は8 μmから50 μmと粒度分布の幅が減少していることが分かる。また、過熱度の増加に伴い粒度分布が小粒径側に移動し、同時に粒度分布の幅が狭くなっていることが分かる。

ここで、PDA 計測においては純水を使用したため、ここで得られた計測結果を粒子合成実験に対応させて考える場合、純水と水溶液の表面張力の違いによる We 数の変化を考慮する必要がある。今回は酢酸亜鉛水溶液の表面張力をパラコールの式、

$$\sigma^{\frac{1}{4}} = \sum_{i=1}^n P_i \rho_i x_i \quad (2)$$

により推算した⁽¹²⁾。ここでσ: 表面張力係数, P_i: i成分のパラコール, ρ_i: 混合液体の分子密度, x_i: i成分のモル分率である。純水のパラコールを 52.3, 酢酸亜鉛のパラコールを 238.6, 酢酸亜鉛水溶液の分子密度を 0.052 mol/cm³, 純水のモル分率を 0.98, 酢酸亜鉛のモル分率を 0.02 として計算を行ったところ、表面張力は水溶液温度が 303 K の条件において 0.069 N/m となり、純水の表面張力 0.071 N/m と比較して変化が少ない。このことから、純水を使用して行った PDA 計測結果を、酢酸亜鉛水溶液を使用した粒子合成実験に対応させても問題は無いと考えられる。

以上の PDA 計測による噴霧特性計測実験から、減圧沸騰微粒化現象の発生による噴霧特性の変化が詳細に観察された。次に PDA での実験条件と同様の水溶液供給量条件において、酸化亜鉛粒子の合成実験を行った。

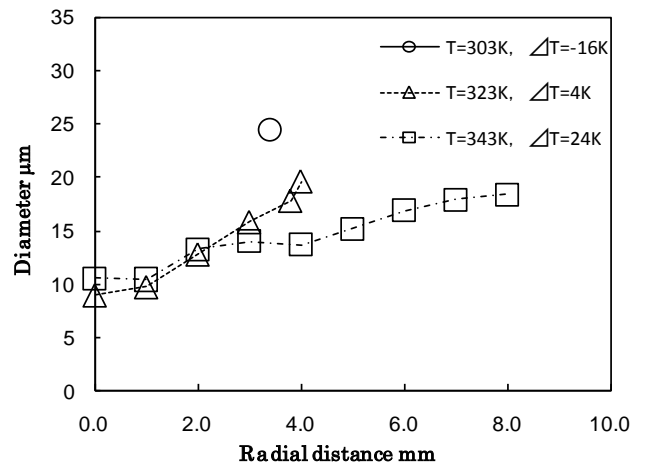
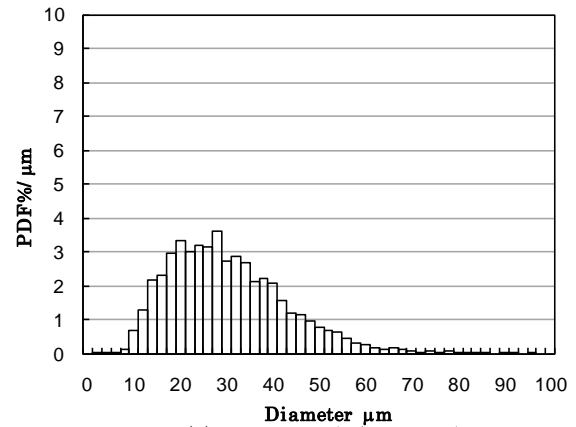
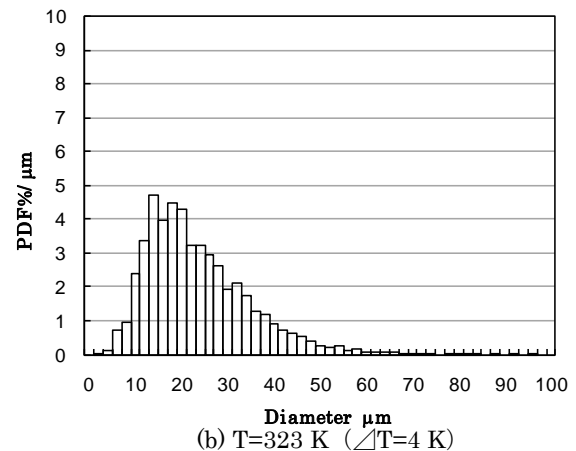


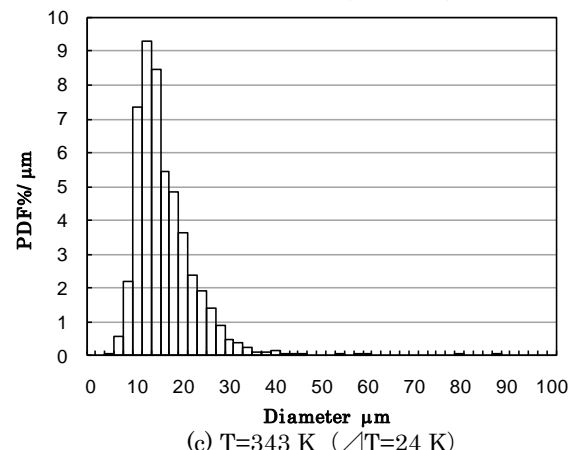
Fig.7 Droplets diameter for radial direction, H=5mm



(a) T=303 K (ΔT=-16 K)



(b) T=323 K (ΔT=4 K)



(c) T=343 K (ΔT=24 K)

Fig.8 Effect of the temperature of the precursor solution on droplet size distribution at 8mm on the streamline

5. 減圧沸騰微粒化が合成粒子に与える影響

5.1 実験条件

表 3 に酸化亜鉛粒子の合成実験における実験条件を示す。水溶液供給量と水溶液供給温度を PDA による噴霧計測実験と同様にそれぞれ 0.25 g/s, 303 K, 323 K, 343 K, 燃焼炉圧力, 予混合気流量, 当量比, 酢酸亜鉛水溶液濃度に関しては, 前報⁽⁶⁾において行った実験条件のうち, 原料水溶液の供給量に対して供給熱量が足りないために, 粒子の合成に失敗した条件(表 3 中, 条件①)を基準とした。この条件に対し, 原料水溶液に過熱度を持たせ, 減圧沸騰微粒化現象が生じる条件において粒子合成実験を行うことで, 減圧沸騰微粒化現象が合成粒子に与える影響を明らかにすることを目的とした。

5.2 実験結果

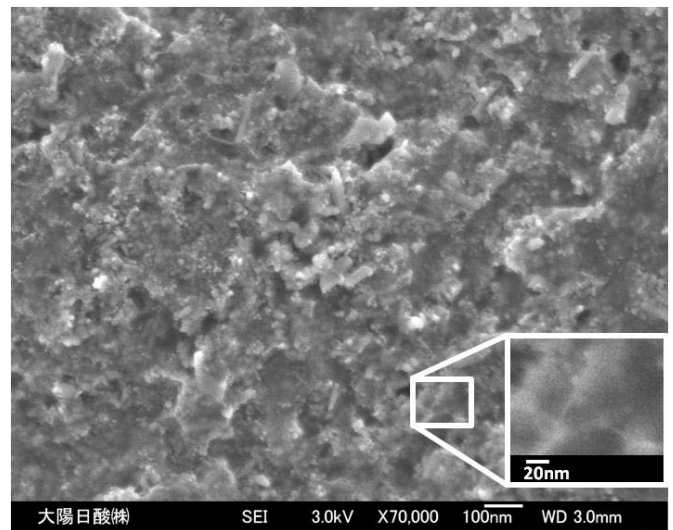
図9に各条件において合成された酸化亜鉛粒子のSEM観察像を示す。右下の枠内に拡大図を示す。前報と同様に, 過熱度を持たない条件①においては, 粒子が合成されず板状の凝集体が形成された。それに対して, 減圧沸騰微粒化が発生する条件②と条件③においては, ナノサイズの酸化亜鉛粒子が合成されていることが分かる。特に, 過熱度が大きく, 減圧沸騰微粒化が顕著に発生する条件③では, 合成粒子の粒子径が約20 nmであり, かつ合成される粒子の粒径のばらつきが小さいことが分かる。前報⁽⁶⁾で示した通り, 条件①において粒子が合成に失敗する原因は, 前駆体水溶液の供給量に対して燃焼によって原料水溶液に供給される熱量が不足していたためであると考えられる。一方, 燃焼によって原料水溶液に供給される熱量が等しいにもかかわらず, 条件②, 条件③ではナノ粒子が合成されている。これは, 減圧沸騰微粒化によって液滴径が減少したことにより, 液滴の蒸発速度が増加し, 予混合火炎が形成する高温場において反応が完了することに起因すると考えられる。ここで, 過熱度を持つ条件②, 条件③においては, 水溶液に対してホースヒータと火炎の両者から熱量が供給される。水溶液1 gに対する炉内に投入した燃料の発熱量は, 約8.2 kJ/gである。これに対して, ホースヒータにより水溶液に与えられる熱量を, 水溶液の温度上昇から概算した。水溶液1 gに対するホースヒータから与えられる熱量をQ, 水溶液の比熱をc, 供給温度をT, 水溶液の初期温度T_{int}とすると,

$$Q = c (T - T_{int}) \quad (3)$$

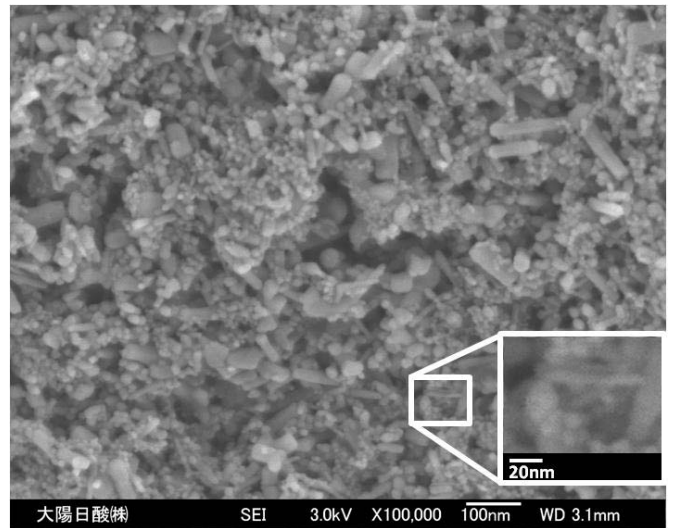
となる。ここで, $c = 4.2 \times 10^{-3} \text{ kJ/gK}$, $T = 323, 343 \text{ K}$, $T_{int} = 303 \text{ K}$ とすると, Q はそれぞれ $8.4 \times 10^{-2} \text{ kJ/g}$, $13.7 \times 10^{-2} \text{ kJ/g}$ となり, これは火炎による投入熱量と比べて非常に小さい。本研究における粒子合成過程では, はじめにホースヒータによって原料水溶液に与えられた熱量を駆動力として, 水溶液の一部が蒸発し減圧沸騰微粒化が発生する。その後, 予混合火炎からの熱の供給を受けて噴霧液滴が蒸発し, 火炎から原料水溶液に供給される熱量が少ない条件においてもナノ粒子が合成されると考えられる。また, 過熱度の上昇に伴い, 噴霧の分散性が向上し, 前駆体水溶液の蒸気が空間的に均一に分布することによって, 均一な粒子の合成される傾向を示した。

Table 3 Experimental conditions of particle synthesis

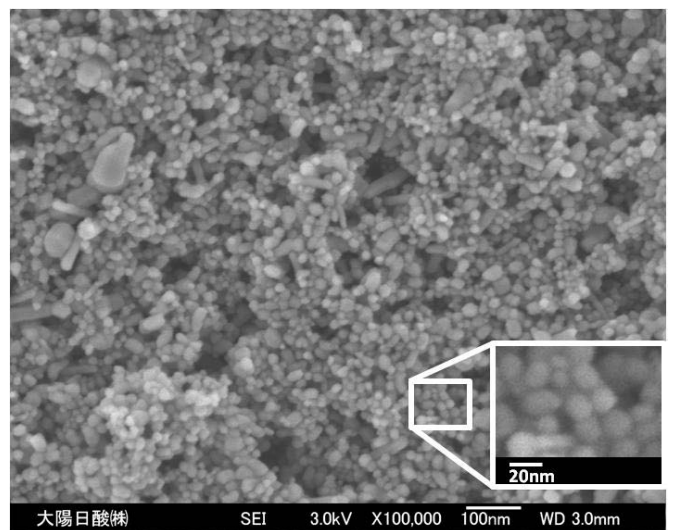
Case number	①	②	③
Test liquid	Zinc acetate solution (13.9w%)		
Pressure [kPa]	10		
Temperature of water [K]	303	323	343
Flow rate of water [g/s]	0.25		
Flow rate of premixed gas [L/min]	12		
Equivalence ratio [-]	0.8		



(a) Case ① (ΔT=16 K)



(b) Case ② (ΔT=4 K)



(c) Case ③ (ΔT=24 K)

Fig.9 Effect of the flash boiling atomization on the generated particles

6. 結 言

合成ナノ粒子の粒径の均一化,さらなる粒径の減少を達成するために, 低圧燃焼場を利用した粒子合成法に対して減圧沸騰微粒化現象を導入した. 減圧沸騰微粒化現象が噴霧特性, 及び合成粒子に与える影響を明らかにするため, 高速度カメラによる噴霧の直接撮影, Mie散乱法による噴霧断面像の撮影, PDAによる液滴径の計測, 減圧沸騰時の酸化亜鉛粒子合成実験を行い以下のような結論を得た.

減圧沸騰微粒化により, 噴霧流線上の平均液滴径は, 40%減少し, 噴霧角内部にも液滴が分散し, 噴霧の粒径分布は原料水溶液への供給温度の増加に伴い単分散の噴霧に近づいた. これにより, 原料水溶液の蒸発に要する時間が短くなるとともに蒸気濃度の空間分布が均一に近づくために, 合成粒子の粒子径が小さくなるとともに, 粒子径が均一化される傾向を示す.

文 献

- (1) 野崎 清, 細川 益男, ナノパーティクルテクノロジー, 日刊工業新聞社, (2006).
- (2) 粉体工学会編, 粉体工学叢書 粉体の生成, 日刊工業新聞社, (2005), 7.
- (3) 粉体工学会編, 粉体工学叢書 粉体の生成, 日刊工業新聞社, (2005), 68.
- (4) 大嶋 元啓, 米田 有紀子, 富永 浩二, 中尾 基, 清水 哲, 千田 二郎, 石田 耕三, フラッシングスプレー-CVD 法におけるノズル形状の最適化, 同志社大学理工学研究報告, 48-2(2007), 78.
- (5) 粉体工学会編, 粉体工学叢書 粉体の生成, 日刊工業新聞社, (2005), 114.
- (6) Wuled Lenggoro, 奥山喜久夫, 静電噴霧法によるナノ粒子の合成および計測, *Journal of Aerosol Research*, 20-2(2005), 116-122.
- (7) Vanheusden, K., C. H. Seager, et al., Green photoluminescence efficiency and free-carrier density in ZnO phosphor powders prepared by spray pyrolysis, *Journal of Luminescence* 75 (1997), 11-16.
- (8) 佐々木 宏二, 小田 智啓, 林 潤, 飯野 公夫, 芝原 正彦, 赤松 史光, 低圧燃焼場を利用したナノ粒子合成, 微粒化 Vol.17, No.59 (2008) 104-109.
- (9) 千田 二郎, 錦織 環, 北条 義之, 塚本 時弘, 藤本 元, 減圧沸騰噴霧の微粒化・蒸発過程のモデリング(第1報, 噴霧特性の背圧による変化), 日本機械学会論文集(B編), 60-578(1994), 3551-3555.
- (10) Chen, M., Z. L. Pei, et al., ZAO: an attractive potential substitute for ITO in flat display panels, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 85 (2001), 212-217.
- (11) Cabra, R. et al, Simultaneous Laser Raman-Rayleigh-LIF Measurements and Numerical Modeling Results of a Lifted Turbulent H₂/N₂ Jet Flame in a Vitiated Coflow, *Proceeding of the Combustion Institute*, 29 (2002), 1881-1888.
- (12) 大江修造, 物性推算法, データブック出版社, (2002).



榊原 大和
大阪大学 大学院
工学研究科 機械工学専攻
大阪府吹田市山田丘 2-1
Tel : 06-6879-4489
Fax :06-6879-4489

略歴：2009年3月大阪大学工学部卒業，2009年より大阪大学大学院工学研究科博士前期課程に在籍。



芝原 正彦
大阪大学大学院工学研究科
機械工学専攻，
原子分子イオン制御理工学センター
准教授
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1
Tel & Fax: 06-6879-4488

略歴：1997年 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了，
博士（工学）。主として，分子熱工学に関する研究に従事。



佐々木 宏二
大阪大学 大学院
工学研究科 機械工学専攻
大阪府吹田市山田丘 2-1
Tel : 06-6879-4489
Fax :06-6879-4489

略歴：2010年3月大阪大学大学院工学研究科博士前期課程修了。



赤松 史光
大阪大学大学院工学研究科
機械工学専攻 教授
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1
電話：06-879-7252
Fax：06-879-7247
Mail：akamatsu@mech.eng.osaka-u.ac.jp

略歴：1991年 大阪大学大学院工学研究科機械工専攻博士前期課程修了，1996年 博士（工学），主として燃焼流の光学計測，数値解析に関する研究に従事。



林 潤
大阪大学 大学院
工学研究科 機械工学専攻
大阪府吹田市山田丘 2-1
Tel : 06-6879-4489
Fax :06-6879-4489

略歴：2004年慶応義塾大学大学院工学研究科修士課程修了，
2006年より大阪大学大学院工学研究科後期博士課程に在籍



飯野 公夫
太陽日酸（株）
山梨研究所 燃焼技術課 課長
山梨県北杜市高根町下黒沢 3054-3
Tel : 0550-42-4553
Fax : 0551-42-2384

略歴：1989年東京農工大学大学院工学研究科修士課程修了，
1992年太陽日酸（株）に入社。2005年，大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了 博士（工学）。これまでに酸素燃焼に関する研究および燃焼装置の開発に従事。