

減圧沸騰噴霧の火炎内ナノ粒子合成法への展開

Development of Flame Synthesis Method for Nanoparticles by Flash Boiling Spray

福島 大地,
(Daichi FUKUSHIMA)
同志社大学大学院
(Doshisha Univ.)

宮本 英典,
(Hidenori MIYAMOTO)
同志社大学大学院
(Doshisha Univ.)

大嶋 元啓,
(Motohiro OSHIMA)
福井工業大学
(Fukui Univ. of Technology)

石田 耕三,
(Kozo ISHIDA)
堀場製作所
(HORIBA, Ltd.)

千田 二郎
(Jiro SENDA)
同志社大学
(Doshisha Univ.)

1. はじめに

粒径が 100nm 以下の超微粒子(以下, ナノ粒子)は, 同じ物質でありながらもバルク体とは異なる電子的, 光学的, 電気的, 磁氣的, 化学的, 機械的特性を持つことが明らかにされており, 将来を担うキー材料として注目されている⁽¹⁾. ナノ粒子の工業的な製造の観点からは, 粒子の形態および粒径を任意に制御した均一な粒径分布を持つナノ粒子を大量かつ連続的に合成できる手法の構築が必要とされている. 加えて近年では, ナノ粒子の付加価値を高めるためのコンポジット化に対応する生成手法の確立が求められている.

現在, ナノ粒子の工業的な製造法は気相法と液相法に大別でき, 両手法において火炎を熱源として用い, 気相または液相の原料を火炎に通すことで粒子を合成する火炎法が広く用いられている. 火炎法は従来の電気炉に比べて高温場が得られやすい, 連続的な製造が可能である, さらに装置が簡易である特徴を持つ. ここで, 気相法は気化した原料の凝縮による核生成により粒子を発生させる手法で, 高純度, 高結晶性のナノ粒子合成が容易である. しかし, 多成分系ナノ粒子の合成には 2 つ以上の原料が必要であり, 蒸気圧が異なるため均一な組成の粒子合成が困難である. 一方, 液相法は蒸発に伴う原料液滴の過飽和から生じる核生成から粒子を発生させる手法で, 化学量論的に組成を制御した多成分系微粒子の合成が容易である. しかし, 粒子径は液滴径に依存する⁽²⁾ため小粒径の粒子合成が困難, 高純度なナノ粒子の合成が困難である. このように, 気相法と液相法は相反する特徴を持ち, いずれの手法においても所望のナノ粒子を得るためには多くの課題が残されている.

そこで本研究では, 当研究室が提案している減圧沸騰を用いた薄膜形成手法(Flash Spray CVD 法, 以下 FS-CVD 法)⁽³⁾を気相法的な火炎法に適用し, 液相法の特徴を有しつつ高純度, 高結晶性を持つナノ粒子の合成手法を提案する. 本手法の概略図を図 1 に示す. 本手法は, 低圧燃焼場に原料溶液を自動車用インジェクタにより直接噴射し, 減圧沸騰を用いて完全気化させ均一な蒸気濃度分布を形成させることで所望のナノ粒子を合成する手法である. また, 飽和蒸気圧が低い原料溶液を用いる際, 原料溶液に低沸点溶剤を分子レベルで溶解することで減圧沸騰の促進を図る.

大阪大学の佐々木ら⁽⁴⁾は減圧沸騰現象を利用し粒子の合成を行っており, 減圧沸騰を用いた気相合成によりナノサイズの粒子合成に成功している. しかし, 本手法は赤松らのバ

ーナ部と同平面から原料を供給する手法と異なり, 粒子合成が行なわれるバーナ部の下部に原料供給部を設置している. そのため, 蒸気圧の異なる複数の原料を気化供給させ, 気相法の短所である多成分系のナノ粒子合成が可能となる.

本手法では火炎特性や燃焼形態が合成粒子に影響を与えるため, 本報では火炎の当量比および空気の供給方法を変化させ, ナノ粒子合成の実証実験および評価を行った.

2. 減圧沸騰噴霧火炎内ナノ粒子合成法

本手法は原料の間欠噴射を可能とする自動車用インジェクタ, 原料の蒸気化を図るための減圧沸騰現象, 原料の蒸発特性を改善し減圧沸騰を促進させる二相領域の概念, 火炎形態の制御が可能な三重円環バーナを取り入れた手法である. この 4 つのコンセプトを取り入れることで, 気相法の特徴である量子サイズ効果を維持できる小粒径化および高純度化を保持しつつ, 液相法の特徴である非凝集化, 多成分化したナノ粒子の合成が可能であると考えられる. 以下に, 本手法のコンセプトである自動車用インジェクタ, 減圧沸騰の現象, 二相領域の概念, 三重円環バーナについて具体的に説明する.

2.1 自動車用インジェクタによる原料の間欠噴射

本手法では, 自動車用インジェクタにより原料溶液を減圧場である反応室内へ液体状態のまま直接噴射する. これにより, 精密な噴射制御が可能な自動車用インジェクタを複数個用いて噴射量および噴射周期などの噴射系を設定し間欠噴射

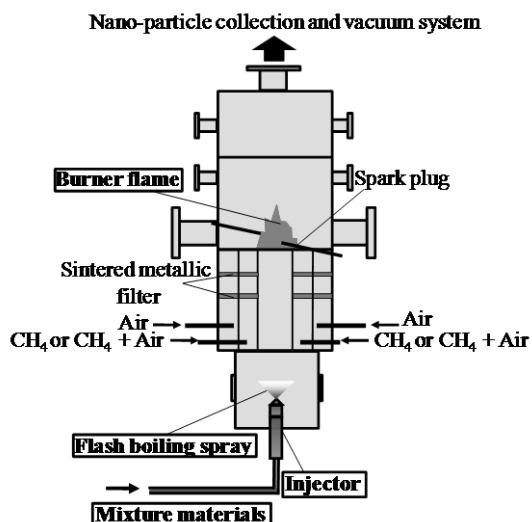


Fig.1 Schematic image of synthesis method

することにより粒径および組成を任意に制御したナノ粒子を効率的に合成できると考えられる。さらに、インジェクタの設置位置を調整し噴射系を設定することで、粒子の合成形態の物理的制御が可能となりナノ粒子の任意なコンポジット化構造の選択が期待できる。

2.2 減圧沸騰による原料の完全気化

液体が一定温度のもとに、溶液の圧力から飽和蒸気圧以下の減圧場へ供給されると、溶液は一定温度での加熱沸騰現象において定義される液体の温度と沸点の差である過熱度を持ち瞬時に気化する。この現象を減圧沸騰といい、本手法に適用することにより反応室内に液体状態で供給された原料溶液の完全気化が可能となる。また、飽和蒸気圧と雰囲気圧力の差である減圧度の増大につれ減圧沸騰の影響が次第に大きくなり、噴孔近傍において微粒化と蒸発が進行して瞬時に半径方向に拡散する。その結果、広範囲に均一な蒸気濃度場を形成できるため粒子の凝集を抑制でき、非凝集かつ高純度なナノ粒子の生成が可能となる。さらに、原料に熱量を与えることなく気化できるため、蒸気圧の異なる材料を用いてコンポジット化構造のナノ粒子合成が可能となる。

2.3 二相領域の概念

原料溶液の多くは一般に沸点が高いため低沸点の溶剤を混合することにより蒸発特性の改善を図る。高沸点と低沸点の溶液を混合すると、高沸点である原料溶液の飽和蒸気圧曲線は低沸点側に、低沸点原料の飽和蒸気圧曲線は高沸点側に互いにシフトすることにより気液混在の二相領域が形成される。これにより、原料溶液の蒸発特性は改善され、従来の気相法への適用が困難であった高沸点原料溶液の選択が可能となる。さらに、低沸点溶剤にペンタンやヘキサンなどのアルカン系の液体を用いる場合、低沸点溶剤の混合量によりバーナ火炎の当量比分布が変化し、バーナ火炎内に局所的に高温の領域が形成されるため高純度なナノ粒子を容易に形成できると期待できる。しかしながら、形成される二相領域のプロファイ

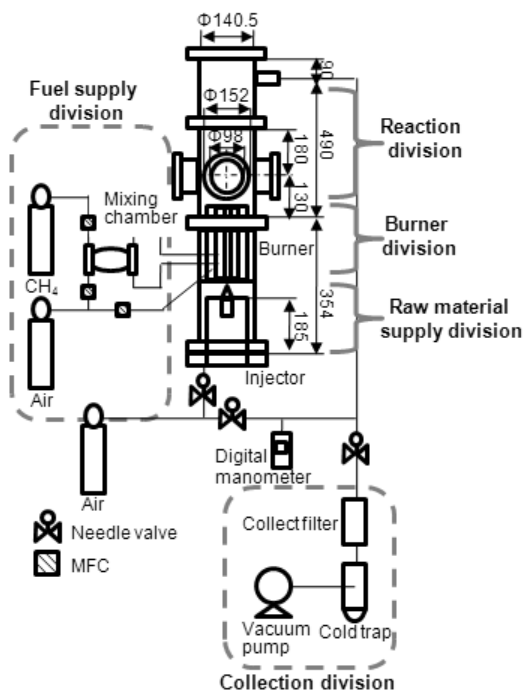


Fig.2 Schematic image of experimental apparatus

ルは混合する低沸点溶剤の物性および混合割合によって変化するため、原料溶液の蒸発特性を効果的に改善し、かつバーナ火炎特性に与える影響を考慮した適切な低沸点溶剤を最適な混合割合で混合した溶液を設計する必要がある。

2.4 三重円環バーナの採用

本手法では、三重円環から成るバーナを用いている。バーナの中心部より外側にそれぞれ原料ガス、メタンもしくはメタンと空気の予混合気、拡散燃焼用・酸化剤用空気が供給される。この中環および最外環のメタンおよび空気の供給量を調整することで拡散火炎、予混合火炎およびハイブリッド火炎(予混合火炎に拡散燃焼用・酸化剤用空気を供給し形成する火炎)といった燃焼形態が選択でき、さらに当量比を調整することで火炎形態および火炎温度などの火炎特性を制御できる構造になっている。これらの選択により合成粒子の形態および粒径の任意な制御が実現できると考えられる。さらに、原料ガスが火炎内を通過するため高純度のナノ粒子を連続的に合成できると考えられる。

3. 実験装置および条件

3.1 粒子合成装置系

図2に本手法に用いる装置系全体の概略図を示す。装置は大きく分けて燃料供給系、原料供給系、バーナ部、反応・成

Table1 Experimental conditions

	case①	case②	case③
Material	TEOS (Si(OC ₂ H ₅) ₄)		
Nozzle type	Swirl		
Injection pressure P_{inj} [MPa]	0.42		
Injection quantity Q_{inj} [mg/pulse]	6		
Injection frequency F_{inj} [Hz]	5		
Ambient pressure P_{amb} [kPa]	50		
Methane flow rate Q_{CH_4} [L/min]	2.05		
Equivalent ratio ϕ	0.8	1.0	0.8
Air flow rate of inside line Q_{air} [L/min]	28.0	22.4	22.4
Air flow rate of outside line $Q_{air-out}$ [L/min]	0.0	0.0	5.6
Carrier gas	N ₂		

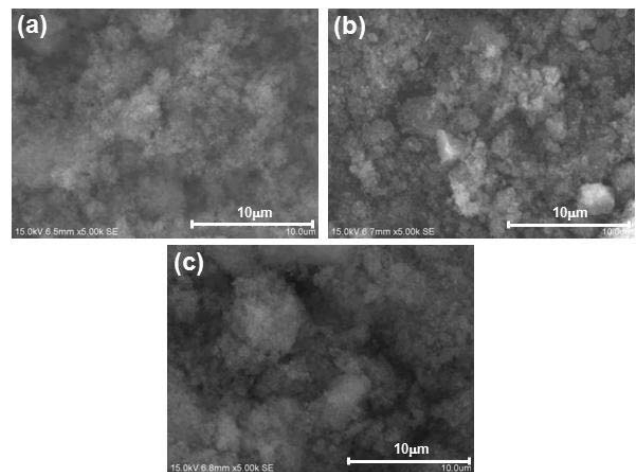


Fig.3 SEM images of SiO₂ particle;

- (a) Case①($\phi=0.8$, $Q_{air}=28.0$ L/min),
- (b) Case②($\phi=1.0$, $Q_{air}=22.4$ L/min),
- (c) Case③($\phi=0.8$, $Q_{air}=22.4$ L/min, $Q_{air-out}=5.6$ L/min)

長室，粒子捕集・排気系の5つから成り立つ。燃料にはメタン，酸化剤には酸素を用いそれぞれマスフローコントローラによりバーナ部へ供給される。バーナ部は三重円環バーナとなっており，中心部からそれぞれ合成原料ガス，メタンもしくはメタンと酸素予混合気，酸素が供給される。この三重円環バーナを用いることで火炎の燃焼形態を自由に選択できる。合成原料供給系においてインジェクタにより間欠噴射され減圧沸騰により完全気化した合成原料ガスは三重円環バーナの中心円環から供給され，火炎の熱エネルギーにより化学反応しナノ粒子へと合成される。合成した粒子は真空ポンプにより粒子捕集・排気系へと導かれ金属焼結フィルタにより回収される。ここで，燃焼室内の圧力制御は，焼結金属フィルタの下流側にあるニードルバブルの開閉度による真空ポンプの吸引量および窒素の導入量により行う。

3.2 実験条件および方法

本実験の合成条件を表1に示す。本手法による粒子合成を実証するため，原料溶液には SiO_2 粒子の原料であるTEOS(テトラエトキシシラン： $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ，標準沸点：441K)単体を用いた。噴射弁にはスワールノズルを用い，噴射圧力 $P_{inj}=0.42\text{MPa}$ ，噴射周期 $F_{inj}=5\text{Hz}$ で雰囲気圧力は火炎が安定的に存在できる $P_{amb}=50\text{kPa}$ に減圧した火炎形成場に噴射した。また，一回当たりのTEOS噴射量は $Q_{TEOS}=6\text{mg/pulse}$ とした。メタンの供給流量は $Q_{CH_4}=2.05\text{L/min}$ 一定とし，バーナの中環および外環からのAirの供給流量を変化させることで当量比 ϕ および燃焼形態を調整しバーナ火炎を形成させた。バーナ火炎には， $\phi=0.8$ ($Q_{air}=28.0\text{L/min}$ ；case①)， $\phi=1.0$ ($Q_{air}=22.4\text{L/min}$ ；case②)の予混合火炎，case②の予混合火炎にバーナの外環からAirを $Q_{air-out}=5.6\text{L/min}$ 供給したハイブリッド火炎(case③)の3種類を用いた。ここで，本実験はTEOS単体を用いているため常温での減圧沸騰による気化が不十分になると考えられる。そこで，キャリアガスとして窒素をノズルと同平面上より供給した。回収された粒子の形態は走査型電子顕微鏡(以下，SEM)により観察し，組成はエネルギー分散X線分光法(以下，EDX)，粒子径は動的光散乱式粒径分布測定装置により測定した。

4. 実験結果および考察

図3にcase①からcase③の各条件において合成された粒子のSEM画像，図4にEDXによる合成粒子の成分分析結果，図5に粒径および粒度分布を示す。SEM画像から全ての条件において粒子が凝集していることが確認される。この現象は，火炎法において，焼結特性時間が凝集特性時間を超え粒子間にネッキングが進み，一次粒子が不完全に焼結した凝集体となったと考えられる⁽⁵⁾。

まず，case①とcase②を比較し，当量比 ϕ の違いが合成粒子に与える影響を把握する。図4より，両条件において SiO_2 粒子が合成されたと考えられる。しかし，case②において，不純物であるCの濃度が，case①に高い割合を示している。これは，case①とcase②の当量比の相違から，case②において反応に必要なOが少なかったため熱分解反応が不十分であったことが原因であると考えられる。また，図5よりcase②に比べcase①の条件において小粒径な粒子が合成された。

次に，case①とcase③を比較し，Airの供給方法の違いが

合成粒子に与える影響を把握する。図5より，case①はcase③の条件に比べ小粒径な粒子が合成されたことがわかる。これは，case①とcase③における燃焼ガスの供給方法が影響を与えていると考えられる。まず，case①では，Airが全て中環より供給され， $\phi=0.8$ の火炎を形成する。一方，case③では， $\phi=1.0$ であるcase②の火炎に，外環よりAirが供給され， $\phi=0.8$ の火炎を形成する。よって，case③における原料の合成工程は，初めに $\phi=1.0$ の火炎を通過し，その後 $\phi=0.8$ を通過することになる。これより，case③における粒径は，case①より大きい。case②より小さい結果を示したと考えられる。また，両条件において，SEM画像とEDX結果における相違はほとんどなく，両条件ともに SiO_2 粒子が合成されていると確認できる。case①とcase③では当量比が同じであるため，粒子の成長過程において，核に付着するモノマーが同等であると考えられる。また，EDXによる結果は粒子表面の組成であるため，図4よりEDXによる組成結果が類似したことか

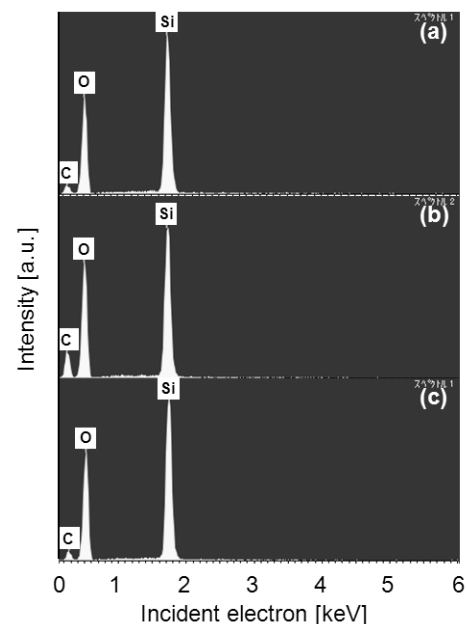


Fig.4 EDX patterns of SiO_2 particles: (a)Case①, (b)Case②, (c)Case③

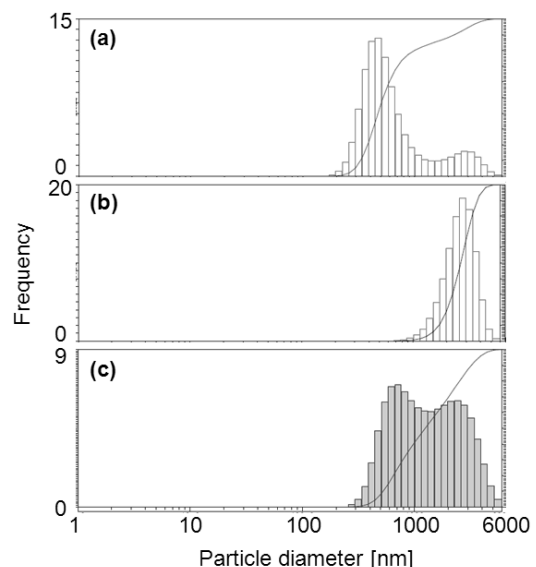


Fig.5 Diameter distribution of SiO_2 particles: (a)Case①, (b)Case②, (c)Case③

ら、上記のように同等のモノマーが凝縮したと考えられる。

5. おわりに

- (1) 本手法において、ナノ粒子合成実験より、当量比が小さい条件において不純物の少なく小粒径の SiO₂ 粒子が合成される。
- (2) 本手法において、予混合火炎による粒子合成は、ハイブリッド火炎と比較して、小粒径の粒子が合成される。

参考文献

- (1) 奥山喜久夫, ナノ粒子の合成と機能材料への応用, セラミックス, vol38, No.5, (2003), 356-361.
- (2) 奥山喜久夫, 萩宗, 汪偉寧: ナノ粒子の機能と合成技術, 成形加工, vol.19, No.18, (2006), 612-619.
- (3) 大嶋元啓: 減圧沸騰噴霧の適用による CVD 新気化供給法の構築, 同志社大学博士論文, 機械系学科, (2008).
- (4) Koji Sasaki, Jun Hayashi, Kimio Iino, Masahiko Shibahara and Fumiteru Akamatsu, Nanosized particle synthesis by Flash Boiling Atomization, Proceedings of the ICLASS 09, (2009), Paper Number : 254(CD-R).
- (5) 奥山喜久夫, ウレット レンゴロ: エアロゾルの生成とその工業利用—エアロゾルテクノロジーとセラミックスとの接点, セラミックス, Vol.34, No.2, (1999), 102-103.



福島 大地
同志社大学 大学院
工学研究科 機械工学専攻
博士課程前期課程 在学
〒610-0394
京都府京田辺市多々羅都谷 1-3
Tel : 0774-65-7742
Fax : 0774-65-7743

略歴 : 2009 年 同志社大学 工学部
機械システム工学科 卒業
現在 同志社大学大学院 工学研究科
機械工学専攻 博士前期課程 在学



宮本 英典
同志社大学 大学院
工学研究科 機械工学専攻
博士課程前期課程 在学
〒610-0394
京都府京田辺市多々羅都谷 1-3
Tel : 0774-65-7742
Fax : 0774-65-7743

略歴 : 2010 年 同志社大学 工学部
機械システム工学科 卒業
現在 同志社大学大学院 工学研究科
機械工学専攻 博士前期課程 在学



大嶋 元啓
福井工業大学 工学部
機械工学科 講師
〒910-8505
福井県福井市学園 3-6-1
Tel : 0776-29-2709
Fax : 0776-29-7891

略歴 : 2008 年 同志社大学大学院 工学研究科
機械工学専攻 博士後期課程 修了
噴霧を用いた薄膜・微粒子形成に関する研究に従事



千田 二郎
同志社大学 理工学部 教授
〒610-0394
京都府京田辺市多々羅都谷 1-3
Tel : 0774-65-6405
Fax : 0774-65-6405

略歴 : 1985 年 同志社大学大学院 工学研究科
機械工学専攻 博士後期課程 修了
同年 ヤンマーディーゼル株式会社 入社
1990 年 同志社大学工学部機械系学科専任講師
1992 年 同志社大学工学部機械系学科助教授
1994 年 米国ウィスコンシン大学客員助教授
1998 年 同志社大学工学部機械系学科教授
非常定噴霧や噴霧燃焼場の工学的計測, モデリング, 燃焼設計手法による低エミッション燃焼法の提案, 水素ディーゼル機関, バイオディーゼル燃料に関する研究に従事



石田 耕三
株式会社堀場製作所
取締役副社長
〒601-8510
京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2
Tel : 075-313-8121
Fax : 075-321-5648

略歴 : 1970 年 同志社大学大学院 工学研究科
機械工学専攻 博士前期課程 修了
同年 株式会社堀場製作所 入社
1986 年 同志社大学 博士号(工学博士) 取得
2002 年 現職就任