

## 減圧沸騰噴霧を用いたナノ粒子の燃焼合成法および分散法の構築 (粒子移動速度が粒子特性へ及ぼす影響)

### Development of Burner Flame Synthesis Method and Dispersion Method for Nanoparticles using Flash Boiling Spray (Effect of Changes in Movement Velocity of TiO<sub>2</sub> Particle on Characteristics of TiO<sub>2</sub> Particle)

米田 安那,  
(Anna YONEDA)  
同志社大学大学院  
(Doshisha Univ.)

松村 恵理子,  
(Eriko MATSUMURA)  
同志社大学  
(Doshisha Univ.)

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

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

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

Flame synthesis method is commercially important because of its relative low cost, one-step process and it can be operated as continuous processes. Recently, several kinds of new flame synthesis method for nanoparticles have been proposed to solve several kinds of problem regarding to vapor-to-particles and droplet-to-particles formation processes. For improving their problems, the novel nanoparticle synthesis method by applying the flash boiling spray to flame synthesis method is proposed in this study. This method is expected that a uniform sized particles with composition and non-agglomerated state can be generated in high purity. In the construction of this method, it is important to control the particle nucleation and growth processes. The particle residence time in the field is a significant parameter affecting the particle nucleation and growth processes. Thus, particle residence time is tried to change through the variation of the N<sub>2</sub> carrier gas flow rate. The objective of this report is to investigate the influence of N<sub>2</sub> carrier gas flow rate on the TiO<sub>2</sub> particle characteristic. In consequence, as the N<sub>2</sub> carrier gas flow rate increase, the primary particle diameter decreases due to the short particle residence time. And the agglomeration is inhibited by elongating mean free path due to the pressure drop. Moreover, since particle growth is performed quickly by getting higher N<sub>2</sub> carrier gas flow rate, the transformation of anatase to rutile phase was inhibited.

Keywords: Nanoparticle, Flame Synthesis Method, Flash Boiling Spray, Two Phase Region, Injector, Burner Flame, Nanoparticle Dispersion

## 1. 緒言

近年、環境およびエネルギーなどの広範な分野においてナノテクノロジーが着目されている。この技術の基盤となるナノ粒子は、粒径 100nm 以下の超微粒子のことである。ナノ粒子は量子サイズ効果というバルク状態にはない特異な性質を示し、現在この性質を利用した高機能製品の開発が進んでいる。ナノ粒子の特性において、微小かつ高純度で均一な粒径分布を有することが重要であり、それらを任意に制御可能な工業的合成手法の構築が必要とされている。また、合成した粒子に工業的利用価値を持たせるため、粒子間の相互作用を利用した配列技術が重要となる。そこで、合成した粒子の分散手法の構築が必要とされている<sup>(1)</sup>。以上より、ナノ粒子の合成から分散までの、一連のナノ粒子材料開発は非常に重要であり、今後の光触媒材料および精密電子部品の開発に大きな影響を及ぼすと考えられる<sup>(2)</sup>。

粒子合成法には粒子を連続的に合成可能な、火炎による燃焼合成法が多用されている。燃焼合成法は、火炎に出発原料を気体として供給する気相法と液体として供給する液相法に分類される。しかし、微小かつ均一な粒径を有する粒子合成、

連続的な合成、および多成分系ナノ粒子の合成においては双方の手法にはそれぞれ利点および欠点がある。したがって、両手法の利点を全て有した手法はまだ確立されていない。

そこで本研究では、気相法および液相法、双方の利点を有

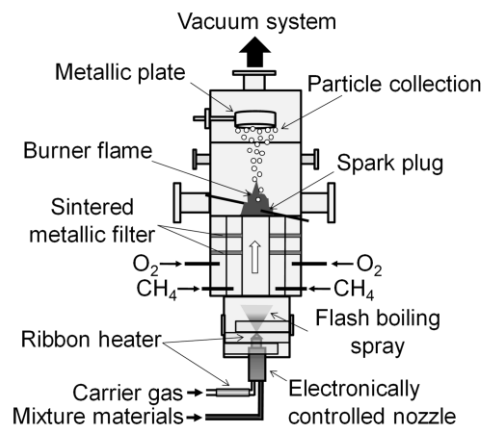


Fig.1 Schematic image of nanoparticle production apparatus with flame synthesis using flash boiling spray

する、減圧沸騰噴霧を利用したナノ粒子合成手法を提案する。図 1 に本合成手法における装置概略図を示す。本合成手法では、ナノ粒子の原料溶液を減圧場に噴霧し減圧沸騰により気化させ、原料ガスをバーナ火炎の高温場を通過させることでナノ粒子の連続的な燃焼合成を行なう<sup>(3)</sup>。さらに、蒸気圧の低い原料溶液に低沸点有機溶剤を混合することで減圧沸騰を促進し、広範囲なナノ粒子原料の選定が可能となる。

本合成手法の構築において、任意の特性を有するナノ粒子を合成するため、粒子合成過程の制御が重要となる。ここで、合成場の滞留時間は粒子合成過程の一つである粒子成長に大きな影響を及ぼす因子と考えられる。本報では、キャリアガス流量を調整し、装置内の粒子移動速度を変化させナノ粒子合成実験を行ない粒子特性への影響を評価した。

粒子分散法は、気相場および液相場における分散に大別される。気相場での分散は、気流による急加速・減速、および障害物への衝突等によって凝集粒子を分散する。しかし、気相中における粒子の個数濃度が高い場合、ブラウン運動等により再凝集する恐れがある。一方、液相場での分散は、静電気力等によって凝集粒子を分散させる。界面活性剤の選定が適切であれば、安定的な分散状態の保持が可能である。しかし、粒子表面のぬれ性の悪化、および過剰な界面活性剤の添加によって、粒子再凝集の恐れがある。

そこで本研究では、減圧沸騰噴霧を利用した新規ナノ粒子分散手法を提案する。図 2 に本分散手法における装置概略図を示す。本分散手法では、本合成手法により得られたナノ粒子を、分散媒へ混合し、ホモジナイザーによって超音波照射する。その後、得られた溶液をインジェクターにより減圧場へ噴霧する。

本報では、減圧沸騰噴霧が、凝集体での粒子間の付着力に与える影響を検証する。本分散手法における初期実験として、本合成手法にて合成された粒子の、乾燥状態（合成直後）における SEM 画像と、本分散手法を施した後における SEM 画像とを比較する。

## 2. 減圧沸騰噴霧の適用および低沸点有機溶剤の混合

### 2.1 減圧沸騰噴霧現象の適用

図 3 の圧力-温度線図上に単一成分の溶液の飽和蒸気圧曲線を示し、減圧沸騰プロセスを模式的に示す。溶液が一定温度  $T_l$  のもとに、噴射圧力  $p_{inj}$  から飽和蒸気圧  $p_{st}$  以下の減圧場である雰囲気圧力  $p_{amb}$  まで減圧される。溶液は図に示す雰囲気圧力  $p_{amb}$  と飽和蒸気圧  $p_{st}$  の差である減圧度  $\Delta p$  を持つことにより瞬時に気化する<sup>(4)</sup>。この気化現象を減圧沸騰と呼び、減圧度  $\Delta p$  は一定圧力での加熱沸騰現象において定義される液体

の温度  $T_l$  と沸点  $T_{st}$  の差である過熱度  $\Delta\theta$  と同等の熱エネルギーを持つ。

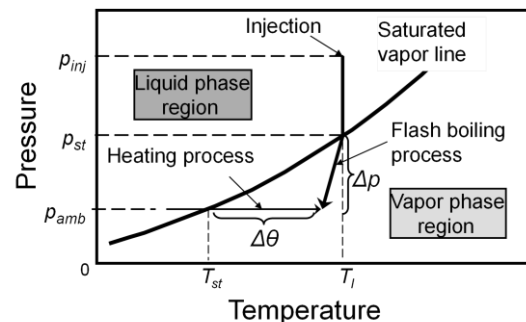
減圧沸騰噴霧を本合成手法に適用することにより反応室内に液体状態で供給された原料溶液の完全気化が可能となる。また、飽和蒸気圧と雰囲気圧力の差である減圧度  $\Delta p$  の増大につれ減圧沸騰の影響が次第に拡大し、噴孔近傍において微粒化と蒸発が進行して瞬時に半径方向に拡散する。その結果、広範囲に均一な蒸気濃度場を形成可能となるため粒子の凝集を抑制し、非凝集かつ高純度なナノ粒子の合成が可能となる。

また、本分散手法において、ナノ粒子および分散媒の混合溶液を減圧場へ噴霧することにより、蒸気キャビテーション気泡群が急激に成長し、凝集粒子が分散されると考えられる。さらに、減圧沸騰により分散媒のみを気化させることで、粒子の再凝集を防ぐことも期待される。

### 2.2 低沸点有機溶剤の混合による蒸発特性の改善

一般的にナノ粒子の原料溶液は高沸点であるため、完全気化が困難である。そこで、原料溶液に低沸点有機溶剤を混合することで、蒸発特性を改善する。

図 4 に二成分混合溶液における飽和蒸気圧曲線を圧力-温度線図上で模式的に示す。図 4 のように高沸点成分の飽和蒸気圧曲線は低沸点成分側へ、低沸点成分の飽和蒸気圧曲線は高沸点成分側へそれぞれシフトし、一点で合致して二相領域を形成する。この合致点は臨界点と呼ばれ、臨界圧力  $p_c$  および臨界温度  $T_c$  で示される。二相領域内では、各成分の気相および液相が圧力と温度に依存する分率で混合されている。この概念を適用すると、原料溶液の減圧沸騰が促進され、広範囲な原料選定が可能となる。



$p_{inj}$ : Injection pressure  $p_{amb}$ : Ambient pressure  
 $p_{st}$ : Saturated vapor pressure  
 $\Delta\theta$ : Degree of superheat

Fig.3 Schematic image of flash boiling process

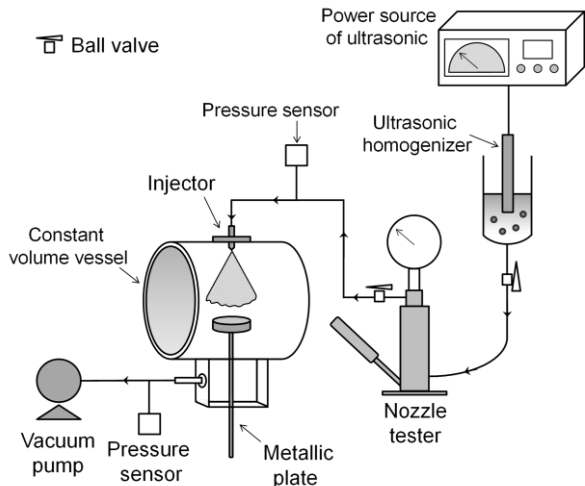
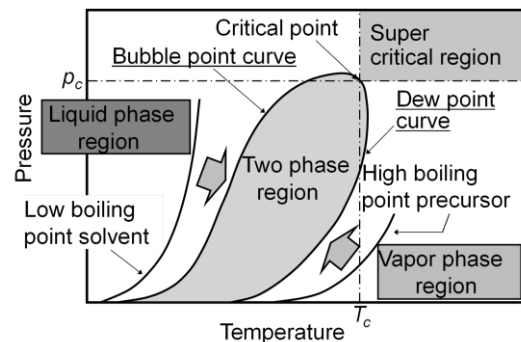


Fig.2 Schematic image of nanoparticle dispersion apparatus using flash boiling spray



$T_c$ : Critical temperature of mixed material solution  
 $p_c$ : Critical pressure of mixed material solution

Fig.4 Schematic diagram of two phase region

### 3. 本報におけるナノ粒子材料選定

本合成手法では、色素増感太陽電池や光触媒の材料として今後需要が見込まれる、アナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  粒子の合成を目的とした。 $\text{TiO}_2$  粒子には正方晶系のアナターゼ、正方晶系のルチル、斜方晶系のブルカイトの3種の結晶形態がある。工業的に用いられる  $\text{TiO}_2$  粒子にはアナターゼとルチルの2種類があり、アナターゼはルチルと比較し一般的に光触媒活性が強いと言われている<sup>(5)</sup>。一方、ルチルは主に顔料として使用される。ここで、 $\text{TiO}_2$  粒子の出発原料としては、ハロゲン系の  $\text{TiCl}_4$  とアルコキシド系の TTIP (テトライソプロポキシチタン： $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ ) が主流となっている<sup>(6)</sup>。双方とも常温で液体であり水と反応して加水分解を起こすが、 $\text{TiCl}_4$  に関しては毒性を有するため取扱いが困難である。よって、本実験においては TTIP を使用した。

### 4. 実験装置および実験条件

#### 4.1 ナノ粒子合成実験

##### 4.1.1 実験装置

本研究では、大嶋ら<sup>(7)</sup>が提案している減圧沸騰噴霧を用いた薄膜形成手法 (Flashing Spray CVD 法) を火炎燃焼合成法に適用し、気相法および液相法双方の利点を有する新規ナノ粒子燃焼合成法を提案する。図 5 に本合成手法における装置系の概略図を示す。本装置は燃料供給系、原料供給系、バーナ部 (最内円環直径  $\phi 20[\text{mm}]$ , 中円環直径  $\phi 36[\text{mm}]$ , 最外円環直径  $\phi 68[\text{mm}]$ )、反応・成長および捕集系、排気系から成り立つ。 $\text{CH}_4$  および  $\text{O}_2$  をそれぞれマスフローコントローラ (HORIBA STEC : SEC-E50) を用いて流量制御した後、三重円環バーナ部の最外円環からは  $\text{O}_2$ , 中円環から  $\text{CH}_4$  をそれぞれ供給し、拡散火炎を形成させる。原料ガスは三重円環バーナの最内円環からキャリアガス  $\text{N}_2$  とともに供給され、バーナ火炎の熱エネルギーにより化学反応し、ナノ粒子が合成される。合成された粒子は、上部に設置したステンレス板に付着させることにより捕集する。燃焼ガスは排気系へと導かれ真空ポンプにより排気される。ここで、燃焼室内の圧力は、ニードルバルブの開閉度により真空ポンプの吸引量を調整することで制御する。噴射場の雰囲気温度およびキャリアガスである  $\text{N}_2$  の温度は、リボンヒータを噴射場の容器およびキャリアガスの配管にそれぞれ設置することで制御する。また図 5 に示すように、キャリアガスはノズル周囲より供給する。

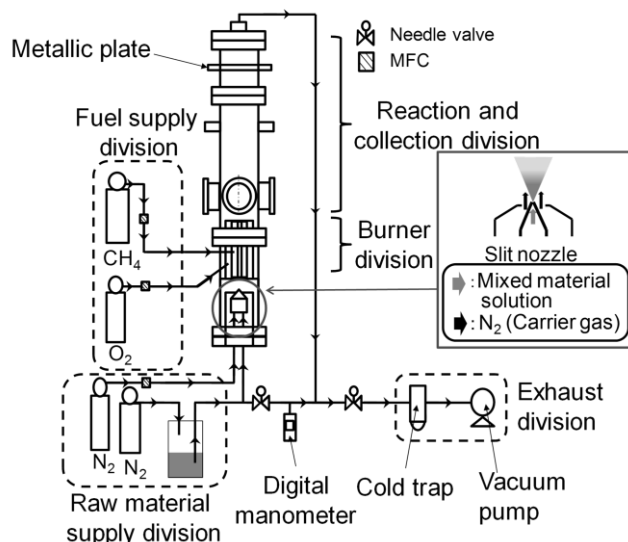


Fig.5 Schematic image of experimental apparatus

##### 4.1.2 実験条件

実験条件を表 1 に示す。供試溶液には  $\text{TiO}_2$  粒子の原料溶液である TTIP (テトライソプロポキシチタン： $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ ) に低沸点有機溶剤として cyclohexane を混合した溶液を用いた。cyclohexane の混合割合は、供試溶液に対してモル分率で 0.9 とした。供試溶液は  $\text{N}_2$  加圧により試料タンクから原料供給系に設置したスリットノズルへ導かれ噴射される。本報では、装置内の粒子移動速度が粒子特性に及ぼす影響を検証するため、キャリアガス流量を変化させ実験を行った。雰囲気条件  $T_{\text{amb}} = 390[\text{K}]$ ,  $p_{\text{amb}} = 6[\text{kPa}]$ , 当量比  $\phi = 0.25$  のもとでキャリアガス流量を  $Q_{\text{N}_2} = 1.5, 1.8, 2.1, 2.4, 2.7, 3.0$  [L/min] の 6 条件に設定した。

なお、図 6 より本実験における雰囲気条件は二相領域外であるため TTIP は完全気化すると考えられる。

捕集した粒子の表面形態は走査型電子顕微鏡 (以下, SEM) (HITACHI : S-4300N) により観察し、結晶構造は粉末 X 線回折 (以下, XRD) (Rigaku : MiniFlexII), 粒径分布はレーザ回折/散乱式粒径分布測定装置 (HORIBA : Partica LA-950V2) により測定した。粒径分布測定では、分散媒として 0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を使用し、ホモジナイザーにて 5 分間超音波照射した後、測定を行なった。

#### 4.2 ナノ粒子分散実験

##### 4.2.1 実験装置

本研究では、減圧沸騰噴霧を用いた新規ナノ粒子分散方法を提案する。本装置はナノ粒子混合系、超音波照射系、噴射部、捕集系から成り立つ。本合成手法において生成したナノ粒子を、分散剤であるエタノールと混合する。混合溶液を、超音波ホモジナイザー (日本精機製作所 : US-150E) にて 5 分間超音波照射し、一時的に凝集状態にある粒子を分散させる。その後、混合溶液をインジェクターによって減圧場へ噴霧する。噴射方向に捕集板を設置するため、混合溶液中のナ

Table 1 Experimental conditions of particle production experiment

Mixture material	TTIP+cyclohexane							
Molar fraction	$X_{\text{cyclohexane}}$	[-]					0.9	
Nozzle type	Slit							
Injection pressure	$p_{\text{inj}}$	[MPa]					0.32	
Injection duration	$t_{\text{inj}}$	[ms]					3.8	
Injection frequency	$F_{\text{inj}}$	[Hz]					4	
Ambient pressure	$p_{\text{amb}}$	[kPa]					6	
Ambient temperature	$T_{\text{amb}}$	[K]					390	
Equivalent ratio	$\phi$	[-]					0.25	
Adiabatic flame temperature	$T_{\text{ad}}$	[K]					2613	
$\text{CH}_4$ flow rate	$Q_{\text{CH}_4}$	[L/min]	0.75	0.90	1.05	1.20	1.35	1.50
$\text{O}_2$ flow rate	$Q_{\text{O}_2}$	[L/min]	6.00	7.20	8.40	9.60	10.8	12.0
$\text{N}_2$ carrier gas flow rate	$Q_{\text{N}_2}$	[L/min]	1.5	1.8	2.1	2.4	2.7	3.0

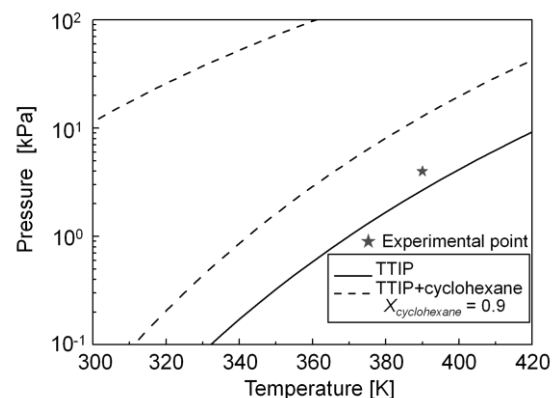


Fig.6 Two phase region of TTIP+cyclohexane

ノ粒子は捕集板上に付着し、その際、分散剤は減圧沸騰により気化し、捕集板上にはナノ粒子のみが残ると考えられる。捕集板上には、あらかじめカーボンテープを貼り付けた SEM 試料台 (φ15) を設置し、噴霧後の粒子が付着した試料台を走査型電子顕微 (HITACHI : S-4300N) にて観察する。

なお、噴射圧力はノズルテスター (東洋テック : DI-50B) にて調整し、噴射場の圧力はニードルバルブの開閉度により真空ポンプの吸引量を調整することで制御可能である。

4.2.2 実験条件

実験条件を表 2 へ示す。試料として、本合成手法において合成した TiO<sub>2</sub> 粒子を用い、分散剤にはエタノールを選定した。なお、 $T_{amb} = 298[K]$  に対するエタノールの飽和蒸気圧は 7.8[kPa] であるため、減圧沸騰が生じエタノールは完全気化すると考えられる。

本分散手法における初期実験として、本報では粒子捕集部までの位置を 80[mm] で一定として、本合成手法で合成した粒子を用い分散実験を行った。その際、実験後の分散した粒子の SEM 画像を、分散前の SEM 画像と比較し、本分散手法の有効性を検証した。

5. 実験結果および考察

5.1 ナノ粒子合成実験

5.1.1 SEM 画像による粒子表面形態の観察

図 7 に各条件において合成された TiO<sub>2</sub> 粒子の SEM 画像を示す。なお、捕集時に粒子が逐次堆積する影響を排除し、かつ超音波などの外力によって分散させていない状態の粒子を観察している。したがって、SEM 画像の観察は火炎内の凝集度合を評価している事に近いと考えられる。図 7 より、キャリアガス流量の上昇に伴い、凝集度が減少している。ここで、キャリアガス流量が増加すると、装置内の粒子速度は上昇し、火炎内滞留時間は減少する。その結果、火炎内滞留時間の減少に伴い、粒子の衝突頻度は減少する<sup>(9)</sup>。したがって本実験では、キャリアガス流量の上昇に伴い、粒子の衝突頻度は減少し凝集が抑制されたと考えられる。

また本実験では、当量比一定のもとで実験を行なったが、気体の熱容量の変化により合成場である火炎の温度は変動すると考えられる。つまり、キャリアガス流量の上昇に伴い合成場の温度が低下することで、粒子の衝突頻度はさらに減少する。これは、前述の火炎滞留時間による凝集度の傾向を強める要因になると考えられる。

5.1.2 キャリアガス流量が粒径分布に与える影響

図 8 に各条件において合成された TiO<sub>2</sub> 粒子の粒径分布を示す。図 8 より、キャリアガス流量の上昇に伴い、小粒径の頻度が上昇し、大粒径の頻度が減少している。これは、前節 5.1.1 同様、キャリアガス流量の上昇に伴う凝集度の低下によって、粒子の成長が抑制され、微小な粒子が合成されたためと考えられる。

Table 2 Experimental conditions of particle dispersion experiment

Mixture material		TiO <sub>2</sub> particles + Ethanol
Ultrasonic irradiation	$t_{uit}$ [min]	5
Ultrasonic electric output	$P_{uit}$ [W]	150
Tip diameter of Ultrasonic homogenizer		φ18
Nozzle type		Slit
Injection pressure	$p_{inj}$ [MPa]	0.3
Injection duration	$t_{inj}$ [ms]	5
Ambient pressure	$p_{amb}$ [kPa]	50
Ambient temperature	$T_{amb}$ [K]	298
Position of particle collection	[mm]	80

5.1.3 キャリアガス流量が結晶構造に与える影響

図 9 に各条件において合成された TiO<sub>2</sub> 粒子の XRD 回析結果を示す。図 9 より、全条件においてアナターゼ相がルチル相の回析ピークを上回っている。ここで、一般的にアナターゼからルチル相への相転移温度は 1173[K] 程度である<sup>(9)</sup>。本実験における断熱火炎温度は 2613[K] であり、合成場における雰囲気温度は相転移温度に十分到達している。しかし、アナターゼ相からルチル相への層転移は完全に行われなかった。ここで、アナターゼ相からルチル相への相転移は雰囲気酸素濃度に依存し、酸素濃度の高い条件においては酸素空孔の少ないアナターゼ相粒子が形成される<sup>(10)</sup>。本実験においては希薄燃焼による高い雰囲気酸素濃度のもと粒子が合成され、さらに酸化剤としては高純度 O<sub>2</sub> を使用した。その結果、全条件においてアナターゼ相からルチル相への相転移が抑制されたと考えられる。

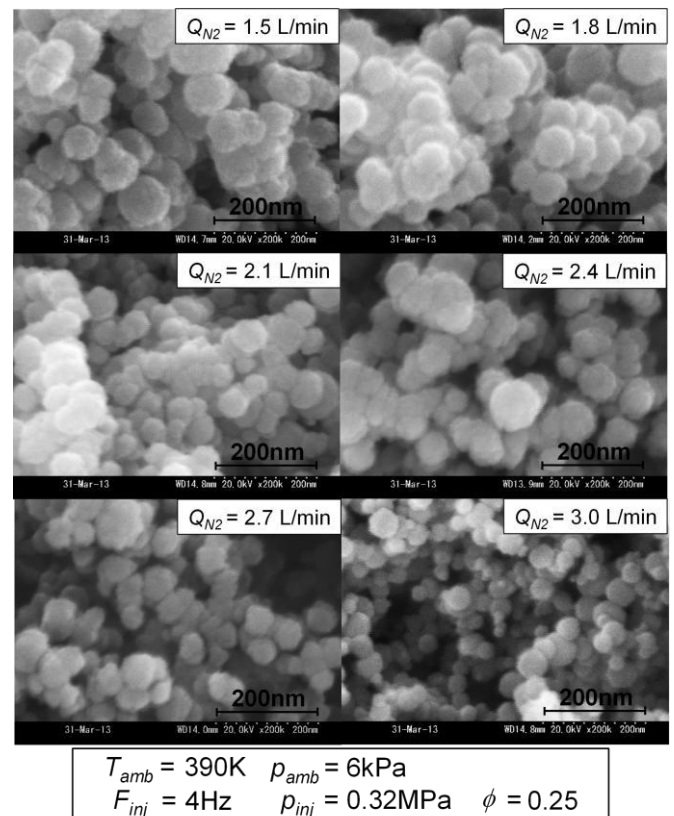


Fig.7 SEM micrographs of TiO<sub>2</sub> particles in each N<sub>2</sub> carrier gas flow rate

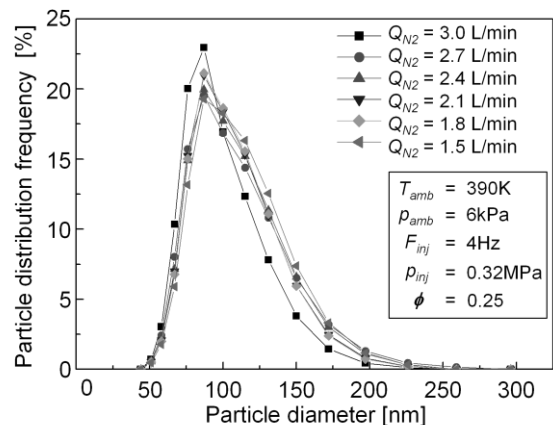


Fig.8 Particle size distribution of the TiO<sub>2</sub> particles in each N<sub>2</sub> carrier gas flow rate

図10にキャリアガス流量によるアナターゼ重量割合の変化を示す。なお、アナターゼの重量割合はXRD回折結果を用いて次式により算出した<sup>(11)</sup>。

$$Y_A = \frac{1}{1 + 1.26(I_R / I_A)} \quad (1)$$

ここで、 $Y_A$ はアナターゼの重量割合、 $I_A$ は $2\theta = 26.0^\circ$ 付近におけるアナターゼの第一ピークの回折強度、 $I_R$ は $2\theta = 28.0^\circ$ 付近におけるルチルの第一ピークの回折強度を示す。

図10より、全条件で90%以上のアナターゼ重量割合を示しており、各条件によって大きな変化は見られない。ここで、一般的にアナターゼからルチルへの相転移は原子再配列を伴うため、転移温度下における粒子滞留時間の影響を受けると言われている<sup>(12),(13)</sup>。しかし、本実験では火炎内滞留時間を変化させているにも関わらず、アナターゼ重量割合は大きく変化していない。ここで本実験では、酸素流量およびキャリアガス流量の比を4で一定とした。Yehら<sup>(12)</sup>は、燃料酸化剤として $O_2$ と $N_2$ の混合気を使用して $O_2/N_2$ 比を変化させ粒子燃焼合成実験を行ない、 $N_2$ に対する $O_2$ の割合の上昇に伴い、アナターゼ相の割合が増加すると報告した。以上より、本合成手法において、合成粒子の結晶構造は、キャリアガス流量の変化による影響は少なく、 $N_2$ に対する $O_2$ の割合に依存すると考えられる。

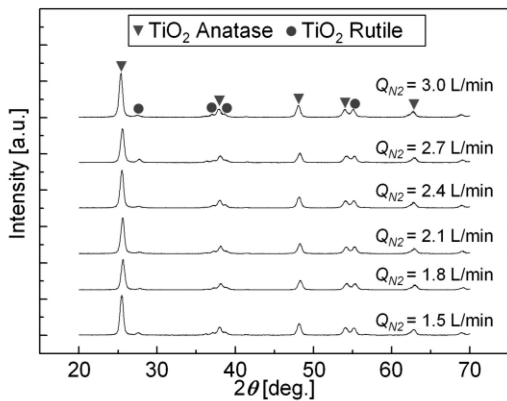


Fig.9 XRD patterns of  $TiO_2$  particles in each  $N_2$  carrier gas flow rate

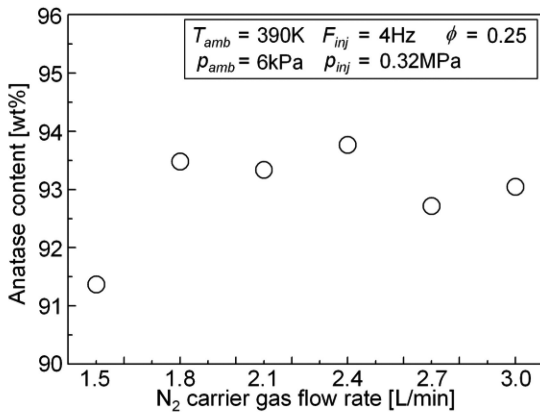


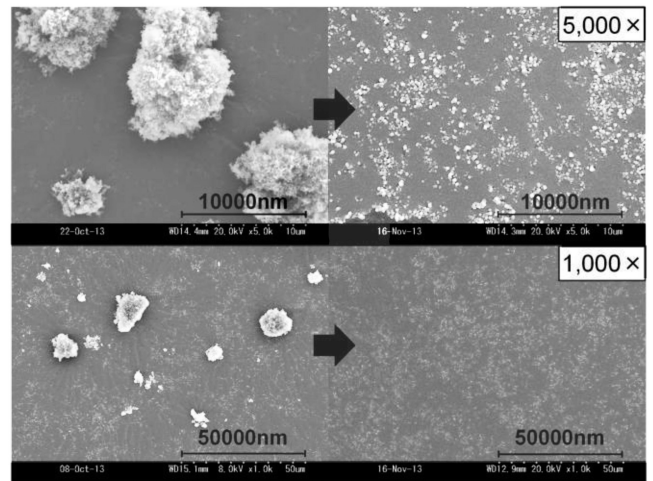
Fig.10 Effect of  $N_2$  carrier gas flow rate on anatase content

## 5.2 ナノ粒子分散実験におけるSEM画像による分散前後の粒子観察

図11に、本合成手法にて合成した $TiO_2$ 粒子の、分散前後のSEM画像を示す。分散条件としては、噴孔部から粒子捕集部までの距離を80[mm]で一定とし、表2の条件を用いた。なお、SEM画像は倍率を1000, 5000[倍]に変化させ観察した。倍率1000[倍]でのSEM画像では、分散後の粒子を巨視的に観察し、分散の均一性を検証する。また、倍率5000[倍]でのSEM画像では、単分散された粒子の有無を検証する。

倍率1000[倍]でのSEM画像において、分散前では強固な凝集体が確認されるが、分散後は強固な凝集体が解かれ、巨視的には粒子が均一に散らばっている。さらに、倍率5000[倍]でのSEM画像において、分散後は一次粒子同士が粒子間距離を十分に保った状態で観察される。これらは、減圧沸騰噴霧による本分散手法が、粒子分散へ有効に働いたことを示している。また、図12に減圧沸騰を適用せずに同様の分散実験を行なった場合の結果を示す。図12では分散剤が気化していないため、カーボンテープ(SEM画像を見る際に土台として必要なテープ)が溶けている。したがって図11, 12より減圧沸騰噴霧を適用することで、分散剤が気化し乾燥状態で粒子が分散可能であるといえる。また、乾燥後の静電気による再凝集も防ぐことも期待される。

ここで、本分散法における粒子分散過程について考える。ナノ粒子および分散剤の混合溶液を噴霧する際、噴射場の圧力を、分散剤であるエタノールの飽和蒸気圧以下に減圧する。その結果、混合溶液は噴射場の圧力と飽和蒸気圧の差である、減圧度を持つことで減圧沸騰する。そこで、減圧沸騰の効果により、溶液中の蒸気気泡群が急激に生成および成長し、溶液内部の圧力が局部的・瞬間的に上昇する。その際生じる圧



(a)  $TiO_2$  particles before dispersion experiment (b)  $TiO_2$  particles after dispersion experiment

Fig.11 SEM micrographs of  $TiO_2$  particles before and after dispersion experiment

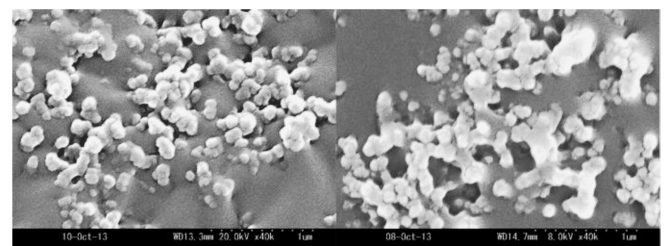


Fig.12 Dispersion experiment no using flash boiling spray

力波が、溶液中の粒子の凝集体へ作用することで分散されたと考えられる。すなわち、減圧沸騰噴霧により発生する衝撃波は、静電気力およびファンデルワールス力等の粒子間にはたらく付着力を上回り、粒子分散に有効であるといえる。

また、本実験ではナノ粒子の混合溶液を超音波照射しているため、あらかじめ溶液内に気泡が生じた状態で噴霧している。したがって、超音波による溶液内の気泡核の増加により、減圧沸騰が促進され、粒子分散へ好影響を及ぼしたと考えられる。

## 6. 結言

本研究では、減圧沸騰噴霧を利用した新たなナノ粒子燃焼合成法およびナノ粒子分散法を提案している。本報では、キャリアガス流量を変化させナノ粒子合成実験を行ない、粒子特性に与える影響を検証した。また、ナノ粒子分散実験を行い、液滴の微粒化が粒子分散過程へ及ぼす影響を検証した。

以下に得られた知見を示す。

- (1) 装置内粒子移動速度の増加に伴い、凝集が抑制され微小な粒子が合成可能である。
- (2) 本合成実験における  $\text{TiO}_2$  粒子の結晶構造は、装置内粒子移動速度から影響を受けない。
- (3) 減圧沸騰噴霧により粒子間に作用する圧力波は、凝集体の分散に有効である。

## 参考文献

- (1) 木村啓作：金属ナノ粒子の粒子間力の制御と粒子配列技術，日本結晶成長学会誌，36，(2009)，22-31.
- (2) 奥山喜久夫：ナノ粒子材料の合成・分散・機能化技術と実用化への課題，粉碎誌，51，(2008)，15-23.
- (3) 榊原大和，林潤，佐々木宏二，赤松史光：減圧沸騰噴霧を利用したナノ粒子合成，微粒化，19，(2010)，102-109.
- (4) 千田二郎：減圧沸騰噴霧の物性過程と蒸気濃度計測，第12回微粒化フォーラム，(2004)，46-76.
- (5) 丸井智敬他：表面と海面の不思議，工業調査会，(1995)，283.
- (6) Koichi Nakaso, Kikuo Okuyama, Manabu Shimade, Sotiris E. Pratsinis: Effect of reaction temperature on CVD-made  $\text{TiO}_2$  primary particle diameter, Chemical Engineering Science 58, (2003), 3327-3335.
- (7) M. Oshima, A. Komeda, T. Shimizu (Horiba STEC Co., Ltd.), J. Senda, K. Ishida (Horiba, Ltd.): New Supplying Evaporation Precursor Method with CVD, Asian Research, 38, (2009), 284-296.
- (8) 日本化学会編：超微粒子—科学と応用，学会出版センター，(1985)，109-120.
- (9) 清野学：酸化チタン—物性と応用技術—，技報堂出版，(1991)，53.
- (10) A.J. Rulison, P.F. Miquel, J.L. Katz: Titania and silica powders produced in a counterflow diffusion flame, J. Mater. Res. 11, (1996), 3083-3089.
- (11) C.L. Yeh, S.H. Yeh, H.K. Ma: Flame synthesis of titania particles from titanium tetraisopropoxide in premixed flames, Powder Technology, 145, (2004), 1-9.
- (12) R.A. Spurr, H. Myers: Quantitative analysis of anatase rutile mixtures with X-ray diffractometer, Anal. Chem., 29, (1957), 760-762.
- (13) S. Vemury, S.E. Pratsinis: Corona-assisted flame synthesis of ultrafine titania particles, Appl. Phys. Lett., 66, (1995), 3275-3277.



米田 安那  
同志社大学 大学院  
理工学研究科 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 : 2013年 同志社大学 理工学部  
エネルギー機械工学科 卒業  
現在 同志社大学大学院 理工学研究科  
博士課程前期課程 在学



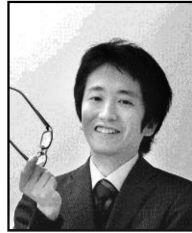
松村 恵理子  
同志社大学 理工学部 准教授  
〒610-0394  
京都府京田辺市多々羅都谷 1-3  
TEL : 0774-65-6466  
FAX : 0774-65-6466

略歴 :  
1999年 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 修了  
同年 トヨタ自動車(株)入社  
2007年 同志社大学 博士号取得  
2013年 同志社大学理工学部機械系学科准教授  
非定常噴霧や噴霧燃焼場の光学的計測、  
モデリング、燃料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。



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、工学博士  
同年 ヤンマーディーゼル(株)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  
非定常噴霧や噴霧燃焼場の光学的計測、  
モデリング、燃料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。



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、博士(工学)  
同年 福井工業大学 工学部  
機械工学科 講師

エネルギー変換、減圧沸騰噴霧のモデリング、  
減圧沸騰噴霧を用いた薄膜形成および微粒  
子形成手法の提案に関する研究に従事。



石田 耕三  
(株)堀場製作所 取締役副社長  
〒601-8510  
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  
博士前期課程 修了  
同年 (株)堀場製作所 入社  
1986年 同志社大学 博士号取得  
現在 現職