



研究論文

気相燃焼ナノ粒子合成法における粒子成長の CQMOM を用いた数値シミュレーション

Numerical Simulation of Nanoparticle Growth in Gas-Phase Flame Synthesis Using the CQMOM

松下 晴樹, 瀧川 晃太郎, 横森 剛*
(Haruki MATSUSHITA) (Kotaro TAKIGAWA) (Takeshi YOKOMORI)
慶應義塾大学 慶應義塾大学 慶應義塾大学
(Keio Univ.) (Keio Univ.) (Keio Univ.)

Gas-phase flame synthesis is a useful method for manufacturing metal oxide fine nanoparticles. In order to investigate the particle growth mechanism in detail, we conducted a numerical analysis of laminar flame and particle growth in gas-phase flame synthesis. The analysis focused on the synthesis of Y_2O_3 nanoparticles from $Y(DPM)_3$. Particle growth was described using the conditional quadrature method of moment (CQMOM) approach, which can represent local distribution of particle volume and surface area. In terms of particle growth process, nucleation, collision-based aggregation, and sintering were considered. Additionally, in order to describe them precisely, we applied Gauss-Radau quadrature to the CQMOM. The simulation results showed that there are both spatial and local dispersion of particle size. The simulations also revealed the detailed mechanism of collision which particles undergo, and collisions between large particles and small ones were proved to have a large effect to particle growth. Increasing precursor partial pressure increased not only particle concentration, but also flame height and the spatial dispersion of primary particle diameter.

Keywords: Flame Synthesis, CQMOM, Nanoparticle, Gauss-Radau Quadrature, Numerical Simulation, Y_2O_3

1. 序論

物質をナノサイズまで小さくすると、比表面積の大きさや量子サイズ効果等により、バルクとは異なる性質を持つようになる。ナノ材料の一つであるナノ粒子は、その機能性により、医療やエレクトロニクスなど幅広い分野への応用が進んでいる。粒子の特性は粒径に大きく左右されるため、粒径の制御が可能な合成法の開発が課題となっている。

気相燃焼ナノ粒子合成法は、粒子の前駆物質蒸気を火炎中で反応させ、粒子を合成する手法である。本手法は、ワンステップで連続的にナノ粒子を合成できるため、工業的利用に高い期待が寄せられている。また、高温反応場を有するため、準安定相の結晶構造や、多成分の粒子を作り出すことができるという利点も存在する。一方で、粒径の精緻な制御が困難であるという点が、解決すべき課題として存在している。粒子成長過程は高温場において短時間で進行するため、実験的手法により詳細に把握することは困難である。そこで、合成手法の最適化に向けて、粒子合成を数値計算により解析する手法が発展しつつある。最も単純なモデルとして、粒子のサイズが局所的に均一であると仮定する単分散モデル⁽¹⁾が存在する。この手法では、粒子成長の流れを大まかに再現することはできるものの、詳細な粒子成長の様子を反映しているとはいえない。Sung ら⁽²⁾は、Conditional Quadrature Method of Moment (CQMOM) を用いて TiO_2 粒子の成長過程の数値解析を実施した。なお、ここで用いている CQMOM では粒子成長を対象としており、体積と表面積、および数密度(重み)によって離散化された連続な粒度分布関数からモーメントを算出し、このモーメントを用いて少な

い計算量で粒子成長過程を追跡することができる。また、Salenbauch ら⁽³⁾は、一つの離散化された点(ノード)を初期生成粒子の大きさに固定する Gauss-Radau QMOM を用いてすすの成長過程の数値解析を実施し、この手法が高い信頼性を有する Monte Carlo 法による計算結果と良く一致することを示した。

Gauss-Radau QMOM の手法は、初期生成粒子の分布を表すことができるとともに計算量の削減が可能であることに加えて、CQMOM では粒子表面積の変化を考慮できるため、本研究では、Gauss-Radau quadrature を適用した CQMOM を用いて数値計算を実施し、粒子成長過程を詳細に解析するとともに、前駆物質分圧の変化が粒子成長に与える影響を調査する。

2. 数値計算手法

気相燃焼ナノ粒子合成法の粒子合成過程に関する数値シミュレーションとして、燃焼と粒子成長に関する数値計算をそれぞれ行った。数値計算には汎用流体解析ソルバ・ライブラリコード群 OpenFOAM を用い、合成対象粒子は燐光体の母体結晶として用いられる Y_2O_3 、前駆物質はトリス(ジピバロイルメタナト)イットリウム ($Y(DPM)_3$, $YC_{33}H_{57}O_6$) とした。

2.1 燃焼の数値シミュレーション

燃焼および前駆物質の分解に関する熱流体計算には、OpenFOAM 用の層流拡散火炎ソルバ laminarSMOKE⁽⁴⁾を使用した。反応モデルは、C4 反応モデル⁽⁵⁾に前駆物質分解反応およびイットリウム酸化反応を加え、感度解析による簡略化を施した 71 種 136 段反応モデルを使用した。なお、簡略化前後の反応モデルにおいて一次元対向流拡散火炎による化学反応計算を行ったところ、両者の最高温度の値と位置は、それぞれ約 1.4%、約 0.02% の精度で一致した。これらは本研究における重要な条件

原稿受付: 2017年3月2日

* 責任著者: 正会員, 慶應義塾大学

(〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1)

E-mail: yokomori@mech.keio.ac.jp

であり、この値に相違がないことから、この簡略化反応を採用した。本研究で用いている前駆物質分解反応は非常に複雑な反応であるが、粒子成長過程においては、詳細な化学種濃度よりも燃焼による熱が大きな影響を持つと考え、先行研究⁽⁶⁾を参考に以下の不可逆1段反応を考慮した。



この反応の頻度因子 $A = 2.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギー $E = 1.44 \times 10^5 \text{ J/mol}$ とした⁽⁷⁾。また、気相中におけるイットリウム酸化反応については、下記の式(2)に示す反応速度の文献値が存在しなかったが、Raja ら⁽⁸⁾はこの反応を非常に速い反応として扱えるとしている。そこで、本研究では、式(2)を十分速い反応として扱うために、便宜上、2000Kで式(2)の速度定数が式(1)の値の約 10^5 倍となり、かつ温度依存性を持たないように設定した ($A = 2.2 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $E = 0 \text{ J/mol}$)。なお、ここで得た Y_2O_3 の生成量を後述する核生成項に用いている。



2.2 粒子成長の数値シミュレーション

2.2.1 Gauss-Radau CQMOM

粒子の挙動は流れ場に影響を与えないと仮定し、熱流体の数値計算により得られた結果(温度、速度、 Y_2O_3 生成量等)を用いて粒子成長のシミュレーションを実施した。粒子の体積と表面積のばらつきを表す手法として、Gauss-Radau CQMOMを用いた。以下、本手法の概要を示す。

形状の変化も考慮した粒子成長を再現するため、粒子の体積 v および表面積 a の2つを変数とする粒度分布関数 $n(v, a, \mathbf{x}, t)$ を考慮する。 n に関するPopulation Balance Equation (PBE)は以下の通りである。

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{u}n - \nabla \cdot \Gamma \nabla n = \frac{\partial S_a n}{\partial a} + J \delta(v - v_0) \delta(a - a_0) + B_c - D_c \quad (3)$$

ここで t は時間、 \mathbf{x} は位置、 \mathbf{u} は気体速度、 Γ は拡散係数、 S_a は焼結による表面積の変化速度、 J は核生成速度、 δ はデルタ関数、 v_0 は初期生成粒子体積、 a_0 は初期生成粒子表面積をそれぞれ表しており、この式は左から順に、左辺は時間変化、対流、拡散項、右辺は焼結、核生成、凝集による増加・減少を考慮した項によりそれぞれ構成されている。

PBEは直接解くことができず、粒度分布関数は未知の連続関数となる。そこで、有限個のモーメント保存式を解き、粒度分布関数を近似する。粒度分布関数を変数で重み付けしたモーメントは以下のように定義される。

$$m_{kl} = \int_0^\infty \int_0^\infty v^k a^l n(v, a) dv da \quad (4)$$

モーメントに対してCQMOMを適用することで、図1のように、粒度分布関数を離散化することができる。ガウス求積法に基づく粒度分布関数の離散化式と、式(3)の n を式(4)に基いてモーメントに変換することで得られるモーメント保存式をそれぞれ以下に示す。

$$n(v, a) = \sum_{i=1}^{N_v} \sum_{j=1}^{N_a} w_i w_j \delta(v - v_i) \delta(a - a_{ij}) \quad (5)$$

$$\frac{\partial m_{kl}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{u} m_{kl} - \nabla \cdot \Gamma \nabla m_{kl} = S_{kl} + J_{kl} + B_{kl} - D_{kl} \quad (6)$$

ここで N_v は粒子体積について、 N_a は粒子表面積についての

離散化数を表す。また、 w_i は体積 v_i の粒子数密度、 w_{ij} は体積 v_i のもとで表面積が a_{ij} の粒子についての表面積(図1における a 軸方向)に関する離散化された重みをそれぞれ表す。すなわち、これらの積 $w_i w_{ij}$ は、体積 v_i かつ表面積 a_{ij} の粒子の数密度を表す。また、 S_{kl} は焼結項、 J_{kl} は核生成項、 B_{kl} は凝集(増加)項、 D_{kl} は凝集(減少)項である。

体積および面積の離散化数は以下のように決定した。体積については、Sung らの研究⁽²⁾における離散化数にモノマーのノードを加えた $N_v = 4$ とし、面積については計算資源を考慮して $N_a = 1$ とした。そのため、本研究では面積のばらつきまで考慮した詳細な粒度分布を得ることができないが、粒度分布の特徴的な形状については体積のばらつきによって示す事が可能である。なお、 $N_a = 1$ のため、以下表面積のノード番号 j は省略する。したがって、以下では w_i は体積 v_i 、表面積 a_{ij} の粒子数密度を表す。

気相燃焼法においては、粒子生成時の過飽和度がきわめて高いため⁽⁹⁾、本研究では、生成粒子の大きさをモノマーとした。そこで、ノードの一つをモノマーの大きさに固定するため、Gauss-Radau quadrature を適用した。すなわち、 $v_1 = v_0$ となる。これにより、計4つのノードを算出するために、計11個のモーメントを使用する。また、凝集・焼結の特性時間は、粒子数密度や温度の高い領域で非常に短くなるため、Gauss-Radau CQMOMにより都度ノードを更新しながらセルごとに反復計算を行い、輸送の時間刻み幅 (10^{-6} s) に達したところで輸送方程式を解いた。

以下では、粒子成長の主要な過程である凝集・核生成および焼結と、輸送方程式について説明する。

2.2.2 凝集および核生成

核生成とは、化学反応によって気相中からモノマーが生成する現象である。本研究では、式(2)で表される反応によって Y_2O_3 が生成した時点で核生成が起こり、粒子が誕生するとした。したがって、核生成によるモーメント変化は Y_2O_3 粒子生成速度をモノマーの体積と表面積で重み付けすることで、以下の式のように表される。

$$J_{kl} = 1.1 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} [Y][O_2] N_a v_0^k a_0^l \quad (7)$$

ここで、 $[Y]$ と $[O_2]$ はそれぞれイットリウムと酸素のモル濃度、 N_a はアボガドロ数であり、反応速度定数は式(2)の係数関係を考慮して速度定数に0.5を乗じたものを用いた。

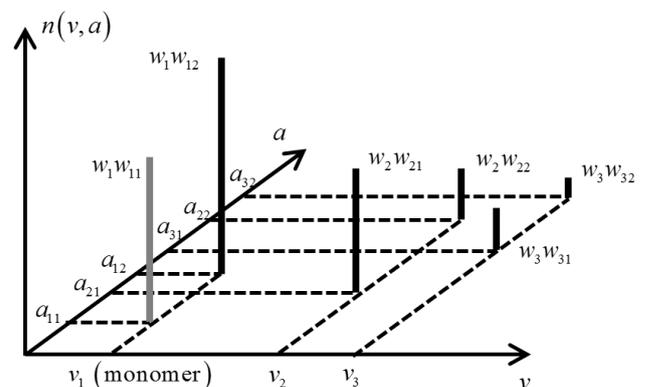


Fig. 1 Example of CQMOM discretization ($N_v = 3$, $N_a = 2$)

凝集とは、ブラウン運動によって拡散した粒子同士がファンデルワールス力による相互作用によって衝突する現象である。したがって、凝集頻度は、二次の化学反応と同様に、粒子数密度と凝集頻度係数 β から $w_i w_j \beta$ と求められる。2つの粒子が消え、新たに大きな粒子1つが生まれる過程をモーメントの変化として表すと、以下の式となる。

$$B_{kl} - D_{kl} = \sum_i \sum_j^{N_i N_j} w_i w_j \beta_{ij} \left[(v_i + v_j)^k (a_i + a_j)^l - v_i^k a_i^l - v_j^k a_j^l \right] \quad (8)$$

凝集頻度係数 β は以下のように求められる⁽¹⁰⁾。

$$\beta_{ij} = 2\pi (d_{c,i} + d_{c,j}) (\Gamma_i + \Gamma_j) \left[\frac{d_{c,i} + d_{c,j}}{d_{c,i} + d_{c,j} + 2\sqrt{g_i^2 + g_j^2}} + \frac{8(\Gamma_i + \Gamma_j)}{\sqrt{c_j^2 + c_i^2} (d_{c,i} + d_{c,j})} \right]^{-1} \quad (9)$$

ここで d_c は衝突直径、 g は遷移パラメータ、 c は熱速度であり、それぞれ以下のように定義される。

$$d_c = d_p n_p^{1/1.8} \quad (10)$$

$$g = \left[(d_c + l)^3 - (d_c^2 + l^2)^{1.5} \right] / (3d_c l) - d_c \quad (11)$$

$$l = \frac{8\Gamma}{\pi c} \quad (12)$$

$$c = \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi \rho_p \nu}} \quad (13)$$

2.2.3 焼結

焼結とは、凝集した粒子間で起きる粒界拡散等によって粒子表面積が減少し、球形に近づく現象である。したがって、焼結過程は各ノードの表面積の変化として表すことができ、次式で表される⁽¹¹⁾。

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = -\frac{a_i - a_{s,i}}{\tau_i} \quad (14)$$

ここで a_s は完全焼結粒子の表面積、 τ は焼結特性時間である。焼結特性時間は、粒界拡散による焼結を考慮したパラメータ⁽¹²⁾を用い、また極めて小さい粒子の焼結に対する粒径依存性を考慮した先行研究⁽¹³⁾を参考にした、以下の式により求められる。

$$\tau = 8.347 \times 10^{12} d_p^4 T \exp \left(\frac{49300}{T} \left(1 - \left(\frac{3.4 \times 10^{-9}}{d_p} - \frac{T}{4100} \right)^{3.76} \right) \right) \quad (15)$$

ここで d_p は一次粒子径、 T は温度である。数値計算においては、焼結によって変化した各ノードの粒子表面積を式5に用いることで、モーメントの変化として反映される。

2.2.4 輸送方程式

式(6)左辺のモーメント輸送方程式を解くにあたり、物理的妥当性の問題から、対流項には1次精度風上差分、あるいは粒子数密度のみ高次差分を行う準高次(quasi-high-order)スキームのみ適用が可能である⁽¹⁴⁾。しかし、粒子成長過程にこれを適用した場合、粒子体積や粒子表面積について有界性が保たれず、物理的に実現不可能な結果となる。これを回避するため、モーメントから逆変換して得られた各量に関する対流拡散方程式に高

次スキームを導入して解くことで精度を高めた。各ノードの数密度および体積に関する方程式は以下の通りである。

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{u} w_i + \nabla \cdot (\Gamma_i \nabla w_i) \quad (16)$$

$$\frac{\partial w_i v_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{u} w_i v_i + \nabla \cdot (\Gamma_i \nabla w_i v_i) \quad (17)$$

また、表面積は体積によりとり得る値の範囲が決まるため、以下のように規格化した形状パラメータ σ を用い、輸送方程式を解いた。

$$\sigma = 3 \left(1 - \frac{\ln(a_i/a_0)}{\ln(v_i/v_0)} \right) \quad (18)$$

$$\frac{\partial w_i \sigma_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{u} w_i \sigma_i + \nabla \cdot (\Gamma_i \nabla w_i \sigma_i) \quad (19)$$

2.3 計算条件

同軸二重円管バーナを有する実際の粒子合成装置⁽¹⁵⁾を対象場とし、図2のような二次元軸対称の楔形計算領域を構築した。なお、見やすさのため各長さは図と一致していないことに注意されたい。図中の e はセルの拡大率であり、分割された各領域内における各方向の最小セルと最大セルのサイズ比を表す。セル数は32450であり、特に火炎帯付近は一辺0.2 mmの格子となっている。また、境界条件は、左端の軸は二次元軸対称、斜線部は入口および出口、黒い面は滑りなし壁面、灰色の面は滑り有り壁面とした。流入気体は、内管からは CH_4 、 N_2 および Y(DPM)_3 が573 Kで、外管からは O_2 が293 Kで、それぞれ流速0.3 m/sで供給されるとした。また、周囲圧力は大気圧とした。対流項、拡散項はそれぞれvan Leer制限関数を使用した二次精度風上TVDスキームおよび中心差分により離散化を行った。輸送方程式の時間差分スキームは、燃焼計算については陰的オイラー法、粒子計算については陽的オイラー法とした。合成条件として、前駆物質 Y(DPM)_3 の分圧 p_p を0.44, 0.89, 1.77, 3.54 kPaと変化させた。

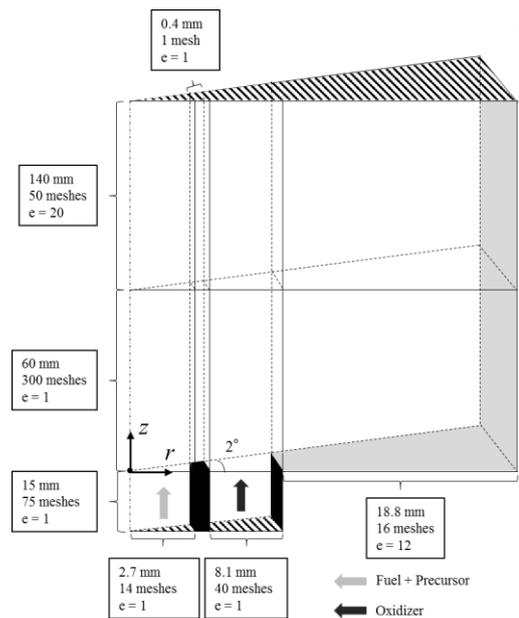


Fig. 2 Computational domain

3. 結果および考察

3.1 粒子成長過程の詳細

まず、 $p_p = 0.44$ kPa の結果を用い、粒子成長過程について詳細に検討する。図3は、中心軸上における各ノードの粒子数密度の変化を表している。ノードの番号は、粒子が小さい方から順に1, 2, 3, 4である。

図3から、 $z = 0.002$ m付近で粒子が大量に生成していることがわかる。一方で、バーナ出口より上流側 ($z < 0$) においても粒子の生成が見られる。これは、燃料流が高温で流入することで火炎が形成される前に反応が起こり、モノマーが生成されるためであると考えられる。また、その直後で凝集により粒子数は減少している。特に、 w_1 が大きく減少し、 $z = 0.004$ m付近で w_2, w_3 を下回っていることから、モノマーが支配的な領域は非常に狭いということがわかった。このようなノードごとの粒子数密度の差異は、凝集頻度係数が粒子サイズによって異なり、それによってノードごとの粒子数密度変化量が異なるために生じたと考えられる。また、 $z < 0$ で w_2 がピークを持つことが読み取れる。これは、核生成によって増加したモノマーが凝集することで、一段階サイズの大きいノード2の粒子数が増加したことに加えて、その直後に再び凝集が起こり、さらに大きなノードへ遷移したためであると考えられる。粒子が生成する領域を除き、最も値が大きいのは w_2 であり、 w_3 と比べ10倍程度である。このため、2番目のノードが粒度分布の最頻値に相当する大きさの粒子を表していると考えられる。

図4は、中心軸上における温度 T と各ノードの一次粒子径 $d_{p,i}$ および平均一次粒子径 d_p の変化を表している。なお、 $d_{p,i}$ と d_p は以下のように定義される。

$$d_{p,i} = \frac{6v_i}{a_i} \quad (20)$$

$$d_p = \frac{6m_{10}}{m_{01}} \quad (21)$$

各ノードにおける一次粒子径は体積と表面積から算出される。また、平均一次粒子径は粒子の総体積と総表面積を表すモーメントから算出しており、この値は Sauter 径に相当する。また図5は、中心軸上における各ノードの二次粒子1個あたり体積の変化を表している。

図4からは、 $z = 0.004$ m付近で急激に一次粒子径が増大している様子が見られる。これは火炎の高温領域に粒子が入り、焼結を起こしたためである。その後、各ノードの一次粒子径に差異が生じている様子が見られる。図4と図5を比較すると、各ノードにおける一次粒子径に差異がない段階で、粒子体積には既に差異が存在する。したがって、この領域では各二次粒子は同じサイズの一次粒子で構成されており、体積の差異は一次粒子の凝集数の差異に起因していると考えられる。また、それらの二次粒子が完全に焼結することで、各々の粒子体積に応じた一次粒子となり、大きさのばらつきが生じると考えられる。

$z = 0.01$ m 付近以降より、温度が低下したために焼結が停止し、平均一次粒子径がほぼ一定となった。図6に中心軸上における温度と、気体単位質量あたりの総粒子表面積を示す。総粒子表面積は、気体の温度変化に伴う膨張・収縮の影響を取り除くため、気体単位質量あたりの値を示している。焼結は表面積の減少として表現されるため、総粒子表面積が一定になってい

ることから焼結が停止していることが確認できる。このときの温度は1500–1700 K程度である。焼結が停止した後も凝集は引き続き進行するため、図5の各グラフは単調増加である。

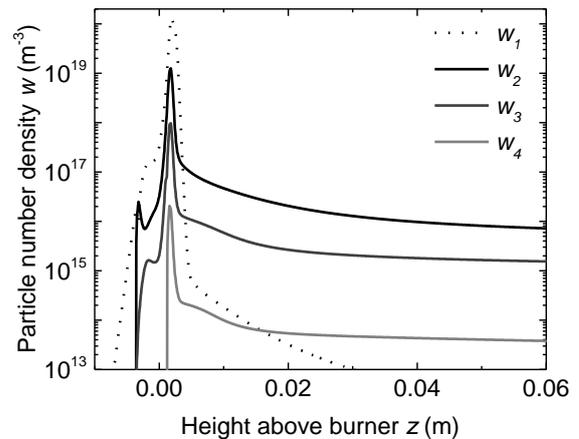


Fig. 3 Particle number density of each nodes along the center line

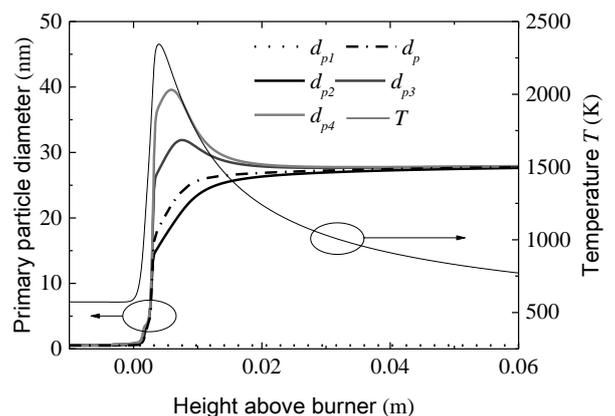


Fig. 4 Temperature and primary particle diameter of each nodes along the center line

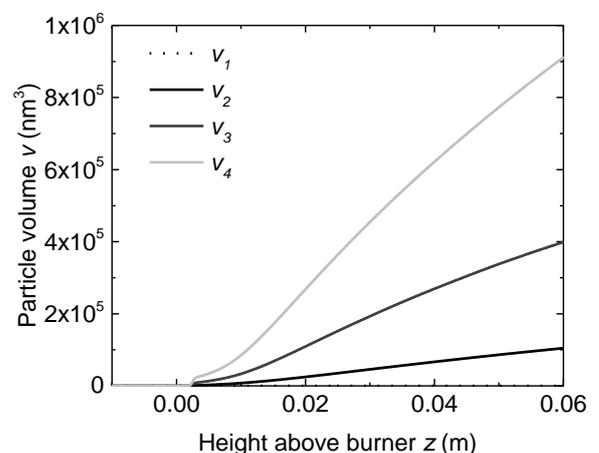


Fig. 5 Particle volume of each nodes along the center line

さらに、図5では焼結が支配的である $z=0.004\text{m}$ 付近で傾きが緩やかになる傾向が観察できる。粒子が焼結し球形に近づくと、衝突直径が減少するため、粒子同士の衝突頻度が減少する。焼結の進行が停止し、凝集が支配的となるにつれて、その傾きが急になる。この現象は、最終的な粒子の大きさに影響を与える重要な因子であると考えられる。

凝集が支配的となったからは、各ノードの一次粒子径も平均値に近づいてゆく傾向を示している。これは、数値計算において二次粒子単位での体積と表面積をもとにしているため、凝集の進行により二次粒子中の一次粒子径が平均化されていくことが原因である。したがって、本手法により最終的に得られる粒子の一次粒子径のばらつきを知ることはできない。しかしながら、凝集より焼結が支配的である間は、一次粒子径のばらつきが結果に表れるため、最終的に得られる粒子の中に含まれる大きな一次粒子の存在をある程度予測することは可能であるといえる。

総粒子表面積が最終値の101%になったとき、焼結の終了とみなし、焼結終了時の各ノードの一次粒子径と、一次粒子および二次粒子の数密度の関係を図7に示す。二次粒子は一次粒子が凝集・焼結することで形成される。したがって、一次粒子数密度 w_p は、二次粒子中の一次粒子数 n_p に二次粒子数密度を乗じることで計算される。

$$n_{p,i} = \frac{6v_i}{\pi d_{p,i}^3} \quad (22)$$

$$w_{p,i} = n_{p,i} w_i \quad (23)$$

焼結が終了した後凝集した粒子は、分散させることが可能であるが、それ以前に凝集した粒子は強く結合しているため、分散させることができない。すなわち、焼結終了時の n_p は、得られる粒子の形状の歪度合いを表しており、二次粒子中の一次粒子数 $n_p=1$ のときは単体粒子を、 n_p が増大するほど、より多数の粒子が結合した凝結体であることを示す。図7から、最終的な粒子が、2番目のノードが示すように一次粒子径25nm前後の粒子が単体もしくはやや歪な状態、もしくは3番目のノードが示すように数個結合した歪な形状で得られることを示している。

図8には、中心軸上における各位置の、全凝集頻度に対する各ノード間の凝集頻度の割合を示す。割合の少ない組み合わせは表示していない。この図からは、凝集に3つの段階があることが示されている。まず、生成したモノマー同士(1-1)が凝集していき、粒子がある程度の大きさになると、それらにモノマーが衝突していく(1-2, 1-3)表面成長のような過程を経る。そしてモノマーが減少すると、成長した粒子同士(2-2, 2-3)が凝集し、粒子成長していく。図3に示す通り、3番目のノードは2番目のノードに比べ数が少ない。それに対し、凝集頻度では差が小さくなっている。凝集頻度係数を算出する式(10)より、大きい粒子と小さい粒子の凝集は、等しい大きさの粒子同士の凝集よりも凝集頻度が高くなる。そのため、粒子の大きさのばらつきは、凝集による粒子成長過程においては無視できない影響を持っているといえる。

以上のように気相燃焼ナノ粒子合成法における粒子成長過程が明らかとなった。

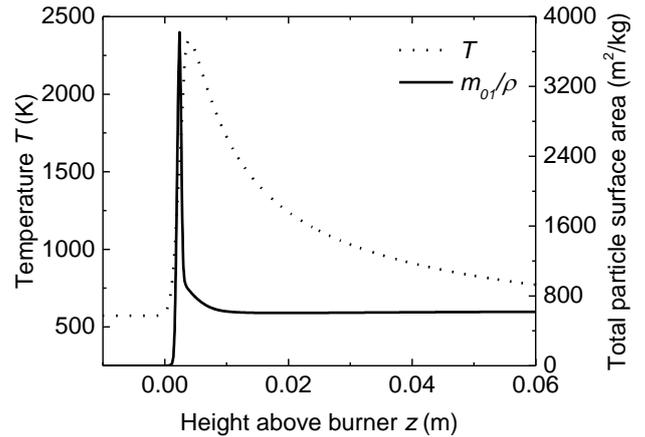


Fig. 6 Temperature and Total particle surface area along the center line

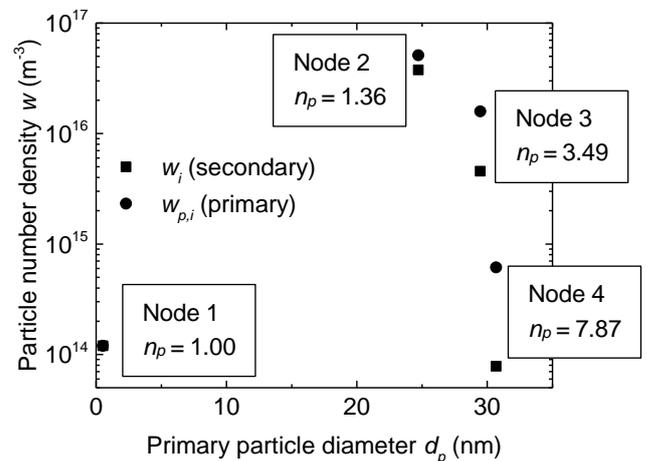


Fig. 7 Primary and secondary particle number density of each node at the end of sintering on the center line

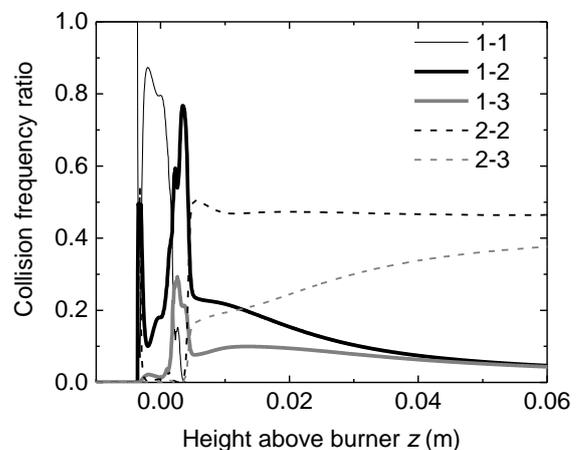


Fig. 8 Collision frequency ratio of each pair along the center line

3.2 前駆物質分圧変化の影響

ここからは、前駆物質分圧の変化が、火炎と粒子成長に与える影響を検討していく。図9に、前駆物質分圧を変化させたときの温度分布を示す。図は計算領域内火炎付近を拡大したものである。前駆物質は有機錯体であり、副生成物も燃料となる。図9が示す通り、前駆物質分圧を増加させることにより、火炎高さが増大し、高温領域も拡大する。そのため、前駆物質分圧が粒子合成過程に与える影響は、粒子濃度だけでなく温度場にもあるということがわかった。

図10に、前駆物質分圧を変化させたときの粒子生成速度の分布を示す。本研究では、ガスとして存在するイットリウムが酸素と反応することで Y_2O_3 となり、核生成するという仮定をおいているため、厳密な議論は避けるが、図10からは、前駆物質分圧が高い条件においては中心軸付近に比べバーナ内管出口壁面付近の方が生成速度の値が大きいことがわかる。この領域では酸素が十分に存在するため、酸化反応が進行しやすく、粒子濃度にばらつきができることが示唆される。

図11に、前駆物質分圧を変化させたときの平均一次粒子径の分布を示す。まず、前駆物質分圧の増加に伴い、全体的に平均一次粒子径が増大していることがわかる。これは、粒子生成量の増加と高温領域の拡大の双方が影響した結果であると考えられる。前者は粒子同士の凝集を、後者は焼結による粒径の増大をそれぞれ促進する。また、前駆物質分圧の高い条件では、 $r = 2.7$ mm付近で粒径が大きくなっていることが確認できる。これは、粒子生成速度の分布から、バーナ内管出口壁面付近で高い粒子濃度を持ち、この領域で粒子同士の凝集が促進された結果であると考えられる。

図12, 13に、 $p_p = 0.44$ kPaと 3.54 kPaにおいて、 $z = 0.1$ mの水平断面を単位時間あたりに通過する粒子の一次粒子径のヒストグラムをそれぞれ示す。このヒストグラムは各ノードの値から作成されているが、図4に示した通り、1番目のノードを除いて各ノード間の一次粒子径のばらつきは小さい。つまり、このヒストグラムは r 軸方向の一次粒子径の空間的ばらつきを示している。図12, 13からも、 $p_p = 0.44$ kPaに比べて $p_p = 3.54$ kPaにおける r 軸方向の一次粒子径のばらつきが大きいことが観察される。また、モノマーに近い粒子の数が多いため読み取れる。これらは $r > 2.7$ mmに見られ、これもバーナ内管出口壁面付近で粒子が多く生成するために、拡散して酸化剤側に粒子が流れやすく、あまり成長しない粒子が現れていると考えられる。

4. 結論

気相燃焼ナノ粒子合成法における粒子合成過程について、層流拡散火炎および粒子成長の数値シミュレーションを実施した。Gauss-Radau quadratureを適用したCQMOMを用いることで、計算において粒子の体積および表面積の局所的ばらつきが表現された。凝集による粒子成長においては、はじめはモノマー同士、続いてモノマーと粒子、そして粒子同士の凝集といった段階を経て進行することがわかった。加えて、大きさの異なる粒子同士の凝集が生じやすく、粒子成長に影響を与えていることが示唆された。また、前駆物質分圧を増加させると、粒子濃度のみならず火炎温度も上昇し、さらに酸素の多い部分に粒子の生成が偏った。これにより、一次粒子径の空間的ばらつきも増大することがわかった。

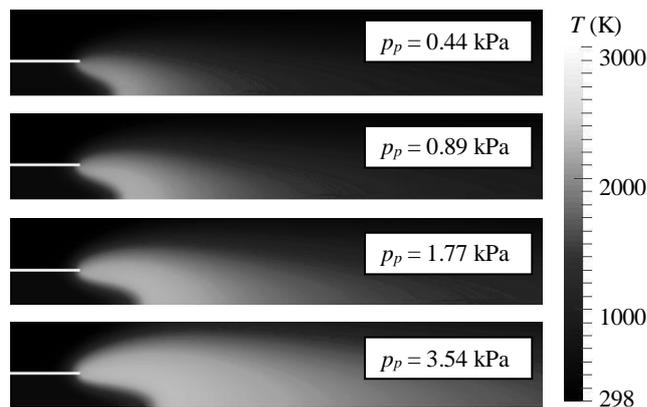


Fig. 9 Temperature distribution in various precursor partial pressure

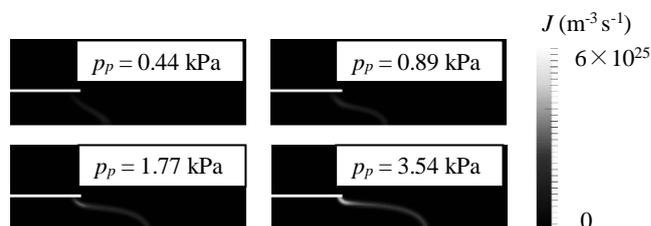


Fig. 10 Particle generation rate in various precursor partial pressure

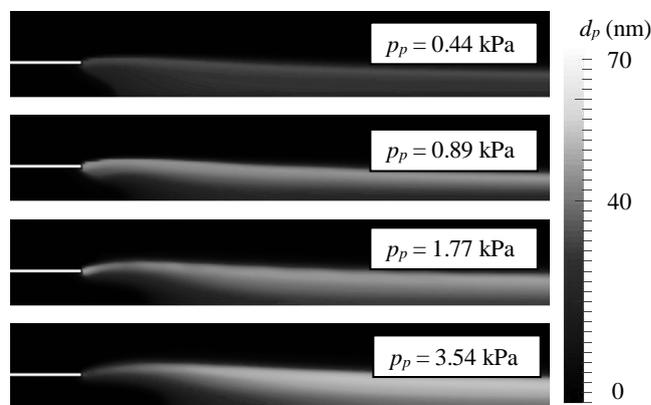


Fig. 11 Primary particle diameter distribution in various precursor partial pressure

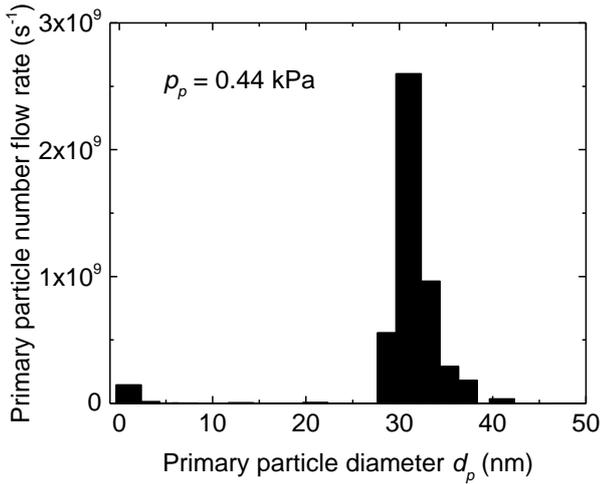


Fig. 12 Primary particle diameter distribution at $z = 0.1$ m
 $p_p = 0.44$ kPa

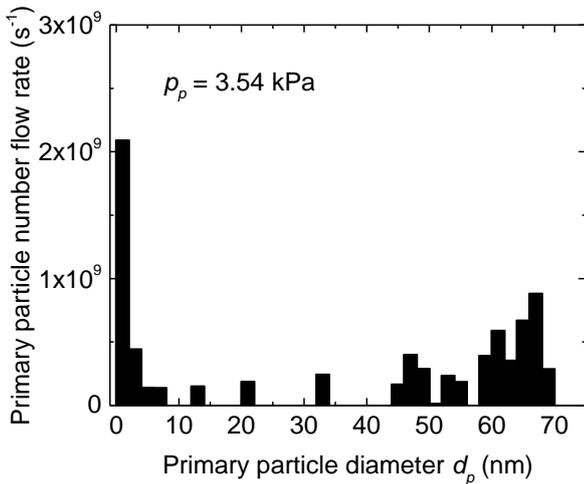


Fig. 13 Primary particle diameter distribution at $z = 0.1$ m
 $p_p = 3.54$ kPa

文 献

- (1) Kruis, F.E., Kusters, K.A., Pratsinis, S. E., Scarlett, B., A Simple Model for the Evolution of the Characteristics of Aggregate Particles Undergoing Coagulation and Sintering, *Aerosol Sci. Technol.*, 19 (1993), 514-526.
- (2) Sung, Y., Raman, V., Koo, H., Mehta, M., Fox, R. O., Large-Eddy Simulation Modeling of Turbulent Flame Synthesis of Titania Nanoparticles Using a Bivariate Particle Description, *AIChE J.*, 60 (2014), 459-472.
- (3) Salenbauch, S., Cuoci, A., Frassoldati, A., Saggese, C., Faravelli, T., Hasse, C., Modeling Soot Formation in Premixed Flames Using an Extended Conditional Quadrature Method of Moments, *Combust. Flame*, 162 (2015), 2529-2543.
- (4) Cuoci, A., Frassoldati, A., Faravelli, T., Ranzi, E., A Computational Tool for the Detailed Kinetic Modeling of Laminar Flames: Application to C_2H_4/CH_4 Coflow Flames, *Combust. Flame*, 160 (2013), 870-886.
- (5) Zhao, P., Yuan, W., Sun, H., Li, Y., Kelley, A. P., Zheng, X., Law, C. K., Laminar Flame Speeds, Counterflow Ignition, and Kinetic Modeling of the Butane Isomers, *Proc. Combust. Inst.*, 35 (2015), 309-316.
- (6) Russell, D. K., Yee, A., Laser Pyrolysis Studies of β -diketonate Chemical Vapour Deposition Precursors. Part 1: β -diketones, *New J. Chem.*, 29 (2005), 485-492.
- (7) Bykov, A. F., Semyannikov, P. P., Igumenov, I. K., Mass Spectrometric Study of Gas-Phase Thermal Stability of Yttrium(III) Tris(dipivaloylmethanate), *J. Therm. Anal.*, 38 (1992), 1477-1486.
- (8) Raja, L. L., Kee, R. J., Petzold, L. R., Computational Algorithm for Dynamic Optimization of Chemical Vapor Deposition Process in Stagnation Flow Reactor, *J. Electrochem. Soc.*, 147(2000), 2718-2726.
- (9) Buesser, B., Grohn, A. J., Multiscale Aspects of Modeling Gas-Phase Nanoparticle Synthesis, *Chem. Eng. Technol.*, 35 (2012), 1133-1143.
- (10) Fuchs, N. A., *The Mechanics of Aerosols*. New York: Pergamon Press (1964).
- (11) Koch, W., Friedlander, S. K., Effect of Particle Coalescence on the Surface Area of a Coagulating Aerosol, *Journal of Colloid and Interface Science*, 140 (1990), 419-427.
- (12) Wang, X. H., Chen, P. L., Chen, I. W., Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, I. Y_2O_3 , *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006), 431-437.
- (13) Buesser, B., Grohn, A. J., Pratsinis, S. E., Sintering Rate and Mechanism of TiO_2 Nanoparticles by Molecular Dynamics, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011), 11030-11035.
- (14) Vikas, V., Wang, Z.J., Fox, R.O., Realizable high-order finite-volume schemes for quadrature-based moment methods applied to diffusion population balance equations., *J. Comput. Phys.* 249 (2013), 162-179.
- (15) Yokomori, T., Tajima, J., Iwako, Y., Mizomoto, M., Ueda, T., Flame Synthesis of Y_2O_3 : Yb, Er Nanophosphors with Vapor Precursors, *Proceedings of 7th Asia-Pacific Conference on Combustion*, Chinese Taipei Section of the Combustion Institute, 2009, ID: 1018