

Team CVD 減圧沸騰噴霧による火炎内ナノ粒子合成法の構築

担当者

大嶋元啓(SA) 米田安那(MI) 浅川野人(B4) 深見駿 (B4)

2013 年度班紹介資料

1. 緒言

ナノ粒子は粒径 100nm 以下の超微粒子であり、量子サイズ効果という特異な性質をもつことが知られている。この性質によりナノ粒子は次世代の半導体、太陽電池、燃料電池など広範な分野で劇的な機能性向上を実現する材料として期待されている。近年工業的なナノ粒子合成において、高純度で均一な粒径と組成を有す粒子を、大量かつ連続的に合成可能な手法が必要とされている。また、付加価値の高い多成分系材料にも対応した手法が求められている。

現在、ナノ粒子合成手法は気相法と液相法に大別される。気相法では、高純度かつ微小な粒子の合成が可能であるが、粒子形態は凝集体となり易く、原料蒸気圧の相違より多成分系材料の合成は困難である。一方液相法では、多種の液体原料を混合することにより多成分系材料の合成が可能であり、添加剤による粒子の凝集抑制も可能である。しかし、合成粒子径は液滴径に依存するため、微小な粒子の合成という点では気相法に劣る。このように、気相法および液相法双方にはそれぞれ課題が残る。

そこで本研究では、液体原料を減圧沸騰噴霧により気化させ、バーナ火炎による高温場を通過させるナノ粒子燃焼合成手法を提案している。図 1 に本手法の装置概略図を示す。本手法は、気相法および液相法双方の利点を有し、大量かつ連続的な粒子合成を可能とする。本報では、バーナ火炎の当量比を変化させナノ粒子合成実験を行ない、合成場の温度が粒子特性に与える影響を検証した。

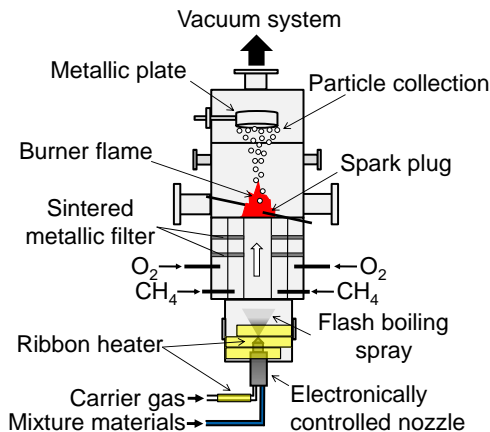


Fig.1 Schematic image of new synthesis method

2. 本手法のコンセプト

2.1 電子制御式ノズルの適用

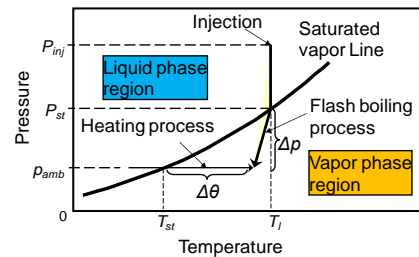
原料溶液を電子制御式ノズルにより間欠噴射することで、噴射量や噴射周期などの噴射系が制御可能となる。これより、粒径および組成を任意に制御した粒子合成が今後期待される。

2.2 減圧沸騰による気化

図 2 に液体から蒸気への相変化特性を圧力—温度線図上で模式的に示す。原料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 Δp を持つことにより瞬時に気化する。この気化現象が減圧沸騰であり、 Δp により原料溶液は加熱沸騰現象による過熱度 $\Delta\theta$ と同等の熱エネルギーを持つ。このプロセスの下では原料溶液は温度一定で気化するため、多成分原料溶液の気化および粒子合成が可能である。

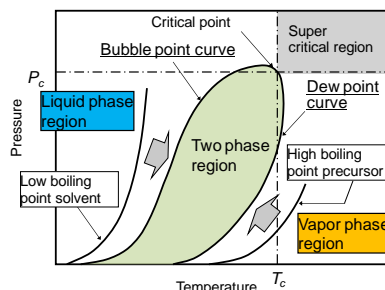
2.3 二相領域の形成による蒸発特性の改善

ナノ粒子合成に使用する原料溶液は高沸点なものが多いため、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して蒸発特性を改善する。図 3 に二成分系溶液における飽和蒸気圧曲線を模式的に示す。二成分における低沸点成分側の飽和蒸気圧曲



P_{inj} : Injection pressure p_{amb} : Ambient pressure
 P_{st} : Saturated vapor pressure
 $\Delta\theta$: Super heating degree

Fig.2 Schematic image of phase change process in flashing spray



T_c : Critical temperature of mixed material solution
 P_c : Critical pressure of mixed material solution

Fig.3 Schematic image of two-phase region on P-T diagram

線は右へ、高沸点成分側の飽和蒸気圧曲線は左へそれぞれシフトし二相領域を形成する。減圧過程において、原料溶液の圧力が二相領域に達すれば減圧沸騰が生じ気化する。この概念の適用により、減圧沸騰の促進および原料選定の幅の拡大が可能となる。

3. ナノ粒子合成実験および考察

表1に実験条件を示す。本報では、合成場の温度が粒子特性に及ぼす影響を検証するため、雰囲気圧力を $p_{amb} = 10\text{kPa}$ 一定とし、火炎当量比を $\phi = 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45$ の5条件に設定した。

図4に各条件における TiO_2 粒子のSEM画像を示す。図より当量比の上昇に伴い粒子が凝集している。ここで、粒子合成機構である凝集および焼結について考える。粒子の合成過程において、ブラウン運動により粒子同士が集合し、凝集体を形成する。その後焼結による緻密化が進行し、粒子は球状粒子となる。当量比の上昇に伴い火炎温度は上昇するので、ブラウン運動による粒子同士の衝突頻度は増加し、その結果凝集度は上昇する。また、火炎温度が上昇すると焼結特性時間が減少する。この焼結特性時間の減少により、凝集体での粒子間の緻密化が促進される。以上より、当量比の上昇に伴う火炎温度上昇により、粒子の凝集および焼結が促進されたと考えられる。

図5に各条件において合成された TiO_2 粒子の粒径分布を示す。図より当量比の上昇に伴い大粒径の個数頻度が上昇している。ここで、焼結は粒子同士の緻密化

Table1 Experimental conditions

Mixture material		TTIP+cyclohexane					
Molar fraction of cyclohexane	$X_{\text{cyclohexane}}$	[-]					
Nozzle type		Slit					
Injection pressure	p_{inj}	[MPa]					
Injection duration	t_{inj}	[ms]					
Injection frequency	F_{inj}	[Hz]					
Ambient pressure	p_{amb}	[kPa]					
Ambient temperature	T_{amb}	[K]					
Equivalent ratio	ϕ	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	
CH_4 flow rate	Q_{CH_4}	[L/min]	1.11	1.30	1.49	1.67	1.84
O_2 flow rate	Q_{O_2}	[L/min]	8.89	8.70	8.51	8.33	8.16
Adiabatic flame temperature	T_{ad}	[K]	2318	2453	2535	2593	2635
N_2 carrier gas flow rate	Q_{N_2}	[L/min]	2.0				

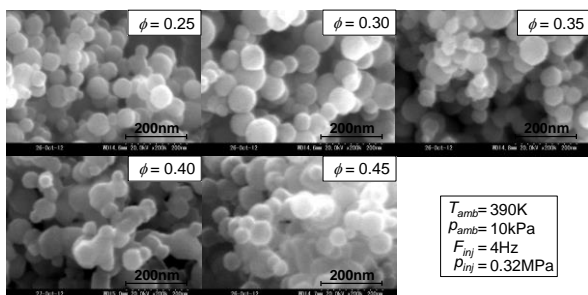


Fig.4 SEM micrographs of TiO_2 particles synthesized in each equivalent ratio

により形成され、あらゆる粒子間引力の中でも強力な結合力を示す。本実験では、当量比上昇に伴い焼結特性時間が減少し、短時間でネッキングが進行し、より強固な結合を形成した。そのため、当量比が高い条件では、超音波照射による粒子の分散性が減少し、その結果大粒径粒子の個数頻度が上昇したと考えられる。

図6に各条件における TiO_2 粒子のXRD回析結果を示す。図より当量比上昇に伴いアナターゼ相の割合が減少している。ここで、ルチル相はアナターゼ相に比べ熱力学的に安定構造であり、アナターゼ相からルチル相への相転移は高温で促進される。当量比上昇に伴い火炎温度は上昇するため、その結果、ルチル相の割合が増加したと考えられる。

4. 今年度の計画

- (1) 火炎滞留時間が粒子特性へ与える影響を評価するため、キャリアガス N_2 の流量を $Q_{\text{N}_2} = 1.5, 1.8, 2.1, 2.4, 2.7, 3.0\text{L/min}$ の6条件に設定し、ナノ粒子合成実験を行なう。
- (2) 本手法によって合成されたナノ粒子は、凝集および焼結した状態で捕集される。したがって、本年度は、減圧沸騰噴霧を利用したナノ粒子分散法の構築を行なう。

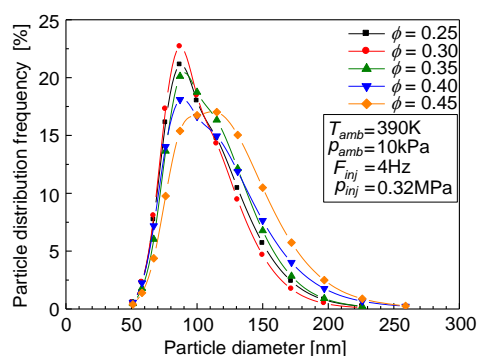


Fig.5 Particle size distribution of TiO_2 particles synthesized in each equivalent ratio

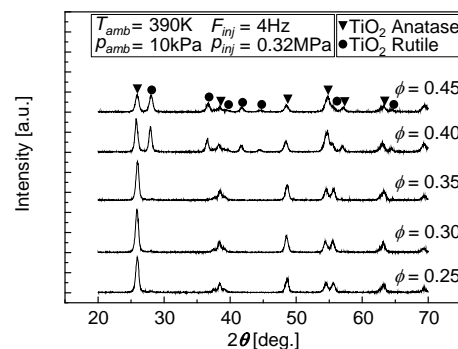


Fig.6 XRD patterns of TiO_2 particles in each condition