Development of Nanoparticle Synthesis Method by Flash Boiling Spray

学 ○宮本 英典 (同志社大) 学 松下 雅哉 (同志社大) 正 大嶋 元啓 (福井工大)
正 千田 二郎 (同志社大) 正 石田 耕三 (堀場製作所)

Hidehiko MIYAMOTO, Masaya MATSUSHITA, Jiro SENDA, Doshisha University, 1-3, Tataramiyakodani, Kyotanabe-shi, Kyoto
Motohiro OSHIMA, Fukui University of Technology
Kozo ISHIDA, HORIBA, Ltd.

1 緒 言

本研究では、付加価値の高いナノ粒子を連続的に合成するため、減圧沸騰を火炎合成法に適用した新たなナノ粒子合成法を提案している。ナノ粒子合成手法の構築において、合成場での核生成の制御が重要となる。原料濃度は、粒子生成・成長プロセスに大きな影響を及ぼすパラメータである。よって本報では、原料濃度を噴射周期の制御により変化させ TiO_2 粒子の合成実験を行ない、粒子特性への影響を評価した。

2 実験条件

表 1 に実験条件を示す。供試溶液には TTIP 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 N_2 加圧により試料タンクからスリットノズルへ導かれ噴射される。合成場における原料濃度を変化させるため、噴射周期を零雰囲気条件 $T_{\text{amb}} = 380\text{K}$, $p_{\text{amb}} = 5\text{kPa}$ のもとで $F_{\text{inj}} = 2, 4, 6, 8, 10\text{Hz}$ の 5 条件に設定した。 CH_4 および O_2 をそれぞれマスフローコントローラ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 O_2 、中円環から 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 N_2 により供給され、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。

3 結果および考察

図 1 に各条件において合成された TiO_2 粒子の粒径分布、図 2 にモード径を示す。図 1 より、全条件の粒径分布において、小粒径と大粒径の二山構造になっている。これは、大粒径の粒子群は強固な凝集体であるため、超音波照射により完全に分散されなかったと考えられる。また、噴射周期の上昇に伴い大粒径側の個数濃度が減少していることが確認できる。

図 2 より、噴射周期の上昇に伴い粒径分布におけるモー

Table1 Experimental conditions of particle generation

Mixture material			TTIP+cyclohexane
Molar fraction	X	[-]	0.9
Nozzle type			Slit
Injection pressure	P_{inj}	[MPa]	0.42
Injection duration	t_{inj}	[ms]	3.8
Injection frequency	F_{inj}	[Hz]	2, 4, 6, 8, 10
Ambient pressure	p_{amb}	[kPa]	5
Ambient temperature	T_{amb}	[K]	380
Equivalent ratio	ϕ	[-]	0.3
CH_4 flow rate	Q_{CH_4}	[L/min]	2.1
O_2 flow rate	Q_{O_2}	[L/min]	14.3
N_2 carrier gas flow rate	Q_{N_2}	[L/min]	3.0
Adiabatic flame temperature	T_f	[K]	2393

ド径は減少傾向にある。これを粒子合成プロセスの観点から考察する。原料蒸気は化学反応によりモノマーを形成する。モノマーは、気相中で接触・衝突を繰り返してクラスターを形成し、分子数の増加に伴い安定な集合状態に移行する。臨界核半径以上になると原子・分子は離散しない核を形成する。このように粒子合成は、核生成と核に原子・分子が付着することによる核の成長段階に大別される。ここで気相における核生成理論より、原料濃度の増加は核生成数および核生成速度を上昇させる。原料濃度の高い条件では、核生成数が増加するため、原料は主に核生成に消費される。よって、粒子成長に使用される原料が少ないため粒子成長が抑制され微小な粒子が合成される。一方、原料濃度の低い条件では核生数が低いため、多くの原料が粒子成長に使用され粒子径は増大する。ゆえに、本実験において噴射周期の上昇により原料濃度が増加したため粒子径は減少傾向を示したと考えられる。

4 結 言

- (1) 原料濃度の増加は、粒子の凝集を抑制する。
- (2) 噴射周期を制御することで、粒径を変化させることが可能である。

Fig.1 Particle size distribution of the TiO_2 particles in each condition

Fig.2 Effect of injection frequency on mode diameter