金属酸化物粉末の生成機構に関する研究*

(第2報, 噴霧熱分解法による二酸化セリウム粒子の生成)

佐野 弘幸^{*1}, 小林 守^{*2}, 都所 昭雄^{*3}
高橋 芳晴^{*3}, 川瀬 啓一^{*3}, 徳岡 直静^{*4}

Analysis of Production Process of Oxidized Metallic Powder

(2nd Report, Preparation of Cerium Dioxide Particles by Spray Pyrolysis Method)

Hiroyuki SANO, Mamoru KOBAYASHI, Akio TODOKORO,
Yoshiharu TAKAHASHI, Keiichi KAWASE and Naochika TOKUOKA

The purpose was to elucidate the production process of cerium dioxide particles, and the influence of the production conditions on the pyrolysis process of cerium nitrate droplet and the powder characteristics of the produced particles were examined. Particularly, initial droplet diameter, initial metal concentration and air temperature were attracted as the production conditions and the influence of them on the size distribution, specific surface area, bulk density and shape of the produced particles were investigated. The mono-dispersed spray with narrow droplet size distribution was injected into a hot air stream and cerium dioxide particles were collected. The size distribution of produced particles was wide in comparison with the initial droplet size distribution, because the sample droplets were scattered or broken up by foaming in the process. The scattering or breakup of droplets due to foaming was promoted with increase of air temperature, the frequency of fine particles increased and mode diameter of produced particles decreased. From the observation with SEM and TEM, the produced particles were porous.

Key Words: Atomization, Drying, Chemical Reaction, Spray Pyrolysis, Pyrolysis, Foam, Solid Phase, Porous.

1. 緒言

噴霧熱分解法は、酸化物粉体などの製造法として工業上、幅広く用いられており、噴霧熱分解法に関する多くの研究^{(1)~(4)}が行われている。しかし、生成条件が、その熱分解過程や、生成粒子の粉体特性に与える影響は不明瞭な部分が多い。本研究では、試料として硝酸セリウム水溶液を用い、噴霧熱分解法による微粒子生成の研究を行った。

前報⁽⁵⁾において、生成過程を明らかにするため、懸垂法により硝酸セリウム水溶液の単一液滴の熱分解過程の追跡を行った。その結果、硝酸セリウム液滴の熱分解過程には発泡、外皮形成の特徴的な現象が見られ、それらは気流温度やセリウム濃度により変化することが明らかとなった。本報では噴霧熱分解法により、気流温度、試料初期濃度、初期液滴径を変化させ、二酸化セリウム粒子を生成し、それらの生成条件が、生成された粒子の粉体特性である粒度分布、比表面積、かさ密度および形状に及ぼす影響

を検討した。そして、前報⁽⁵⁾の結果と併せて二酸化セリウム粒子の生成機構の推定を行った。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置 実験装置の概略を図1に示す。本装置は、粒度分布の狭い噴霧を生成する狭分散噴霧生成装置、噴霧を乾燥、熱分解する反応管、生成粒子を捕集する粒子捕集部からなる。

Fig. 1 Experimental Apparatus

図2に噴霧の乾燥、熱分解を行った反応管を示す。反応管は内径 78.1mm, 外形 89.1mm のステンレス管からなり、その周囲をセラミックヒータで保温し

* 原稿受付 1997年9月24日。

^{*1} 学生員, 慶應義塾大学大学院 (☎223-8522 横浜市北区日吉3-14-1)。

^{*2} 正員, 新日本製鉄(株) (☎299-1171 君津市君津一丁目)。

^{*3} 動力炉・核燃料開発事業団 (☎319-1112 茨城県那珂郡東海村村松4-33)。

^{*4} 正員, 慶應義塾大学理工学部。

た．反応管上部より狭分散噴霧を投入し，反応管内で乾燥，熱分解を行った．生成した粒子は下部でフィルタにより捕集した．

Fig. 2 Electric Furnace

2・2 実験方法 実験条件は，気流速度を 0.1m/s で一定とし，試料初期濃度，初期液滴径，気流温度を実験条件として変化させた．表 1 に実験条件を示す．表中 [] で示す条件は，それ以外のパラメータを変化させる場合の基準とした値である．

Table 1 Experimental Conditions

Sample Solution	Cerium Nitrate Solution
Initial Droplet Diameter	100, [150], 200 μm
Initial Metal Concentration	7.1×10^2 , 3.6×10^1 , [1.4] kmol/m^3
Atmosphere	Heated Air, Atmospheric Pressure
Air Temperature	773, 873, 973, [1073] K
Air Velocity	0.1m/s

生成粒子の粒径は，生成粒子の顕微鏡写真を画像処理装置により，粒子の投影面積から測定した．顕微鏡による写真撮影の際，凝集を防ぐため，生成粒子をシリコンオイル中に分散させた．比表面積測定は気体吸着法の一つである BET 法を用いた．また，容量 5ml のメスシリンダに生成粒子を一定容積充填し，その重量を電子天秤を用いて測定し，生成粒子のかさ密度を算出した．その際，生成粒子の粒径を揃えるため，各条件で得られた生成粒子をそれぞれふるいにかけ，その粒子群のモード粒径付近の粒子のみを取り出して測定を行った．また，粒子群の充填構造を揃え，空間率を一定とするため，生成粒子

を充填したメスシリンダをタップし，その体積を収束させた．かさ密度は，粒子径が揃った等大球モデルで，常に同じ空間率で粒子が配列しているとする，次の式のような関係が得られる．ここで，かさ密度を ρ_B ，粒子密度を ρ_P ，空間率を ε とする．

$$\rho_P = \frac{\rho_B}{(1 - \varepsilon)} \quad (2.1)$$

したがって，かさ密度を測定することで粒子個々の粒子密度を推定することができる．

3. 実験結果および考察

3・1 初期液滴と生成粒子 図 3 に初期液滴と生成粒子の体積基準粒度分布の一例を示す．ここで，図中 T_A ， D_0 ， c_0 は，それぞれ気流温度，初期液滴径，試料初期濃度を表す．初期液滴の粒度分布において，モード粒径より大きな粒径の部分に三つの小さなピークがあるが，これは液滴が複数個合体したものと推定される．同図より，生成粒子の粒度分布は，狭分散噴霧生成装置により生成された初期液滴の粒度分布に比べ広いことがわかる．これは，粒子生成過程において，液滴が発泡により分裂，飛散しているためと考えられる．

Fig. 3 Size Distributions of Initial Droplets and Produced Particles

3・2 生成粒子に及ぼす気流温度の影響

3・2・1 気流温度と粒度分布 図 4 に気流温度が変化した場合の生成粒子の体積基準粒度分布を示す．気流温度が高いほど，生成粒子のモード粒径は小さく，小粒径側の粒子の頻度は大きい．これは，気流温度の上昇にともない，発泡が促進され，液滴の分裂，飛散の頻度が増加したためと考えられる．

図 5 に気流温度と生成粒子のモード粒径の関係を示す．気流温度が高くなるほどモード粒径が小さくなることがわかる．また，図中の D_{cal} は，一個の液滴

から、分裂や飛散、膨張をとまわずに、一個の中実な粒子が生成されたとした場合に、化学量論式より算出される化学量論的粒子径である。この化学量論的粒子径は次式より算出できる。

$$D_{cal} = (c_0 M / \rho_p)^{1/3} D_0 \quad (3.1)$$

D_{cal} : 化学量論的粒子径, D_0 : 初期液滴径

c_0 : 試料初期濃度, M : 二酸化セリウムの分子量

ρ_p : 粒子密度

初期液滴径, 試料初期濃度がそれぞれ $150\mu\text{m}$, 1.4kmol/m^3 の場合, 化学量論的粒子径は $48.2\mu\text{m}$ となる。このとき, ρ_p として, 二酸化セリウムの結晶密度を用いた。この化学量論的粒子径と各温度で生成された粒子のモード粒径を比べると, 粒子への生成過程で試料液滴が, 発泡により分裂しているのにもかかわらず, モード粒径は化学量論的粒子径よりも大きい。これは, 生成粒子が発泡により膨張し, 生成粒子の粒子密度が結晶密度よりも小さくなるためと考えられる。また, 試料初期濃度や初期液滴径を変化させた場合においても, 化学量論的粒子径よりも, 各条件で生成された粒子のモード粒径は大きいことがわかった。

Fig. 4 Change of Frequency Curves with Air Temperature

Fig. 5 Change of Mode Diameter with Air Temperature

3・2・2 気流温度と比表面積 図6に気流温度と生成粒子の比表面積の関係を示す。気流温度が高

いほど, 比表面積は小さい。比表面積は, 単位質量当りの粒子の表面積を表し, 内部に空孔がない場合には, 粒子径が小さくなるほど値は大きくなる。しかし, 本研究結果のように粒子内部に空孔がある場合には, 比表面積は粒子の外表面と内部空孔の表面の和となる。図4, 5より, 気流温度が高くなると生成粒子径は小さくなるにもかかわらず, 気流温度が高くなると比表面積も小さくなっている。これは, 気流温度が低いほど生成粒子は, 内部に多くの空孔を有し, 温度が高くなるほど, 粒子一つの全体積に対する空孔の割合が減少し, 低温のときに比べ緻密な粒子が生成されるためと考えられる。

Fig. 6 Change of S. S. A with Temperature

3・2・3 気流温度とかさ密度 図7に気流温度と生成粒子のかさ密度の関係を示す。図に示すかさ密度は, 生成粒子のモード粒径近傍の粒子のみを集め測定した結果である。気流温度が高くなると, かさ密度は増加している。式(2.1)より, かさ密度の測定値から, 粒子密度を推定することができる。したがって, 気流温度が低いほど生成粒子は内部に多くの空孔を有し, 粒子密度が小さくなることがわかる。生成粒子内の空孔は, 滴内部の溶媒の蒸発や熱分解反応による NO_x が要因となり, 滴が膨張するために生じると考えられる。気流温度が高くなると, 蒸発や熱分解反応の速度が増加するため, 滴表面の固体殻化が低温のときと比べ急速に進行する。したがって内部で生じた気体である蒸気, NO_x は, 滴を膨張させることができないため, 外皮の空孔から噴出すると考えられる。それに対し気流温度が低い場合は, 滴表面の固体殻化が遅くなり, 内部で生じた気体は, 滴を膨張させることができるために, 内部の空孔は増加すると推定できる。

Fig. 7 Change of Bulk Density with Air Temperature

3・3 生成粒子に及ぼす試料初期濃度の影響

3・3・1 試料初期濃度と粒度分布

図8に試料初期濃度が変化した場合の生成粒子の体積基準粒度分布を示す。試料初期濃度が高くなるほど、生成粒子のモード粒径は大きくなり、粒度分布が広がっている。試料初期濃度の上昇にともないモード粒径が大きくなるのは、試料初期濃度が高いほど液滴内に含まれる硝酸セリウムの分子数が増加し、熱分解後の二酸化セリウム分子も多いためと考えられ、また、試料初期濃度が高くなるほど粒度分布が広くなることから、試料初期濃度が高いほど液滴の分裂、飛散する頻度が高くなることがわかる。前報⁶⁾で、試料初期濃度が高くなると発泡開始時間は短くなるが、外皮形成時間は変わらないことを報告した。その結果から、試料初期濃度が高くなると発泡している時間が長くなるため、分裂、飛散の頻度が増加し、生成粒子の粒度分布が広くなると考えられる。

Fig. 8 Change of Frequency Curves with Initial Concentration

3・3・2 試料初期濃度と比表面積

図9に試料初期濃度と生成粒子の比表面積の関係を示す。試料初期濃度が高いほど生成粒子径は大きくなるにもかかわらず、試料初期濃度が変わっても、比表面積はほぼ一定の値を示している。これは、試料初期濃度が高いほど発泡が盛んに行われ、その結果、生成粒

子は試料初期濃度が高いほど空孔を多く含み、粒子径が大きくなり外表面積が減少しても、内部空孔の表面積が増加するためである。したがって試料初期濃度が高いほど粒子密度が小さくなると推定できる。

Fig. 9 Change of S. S. A with Initial Concentration

3・3・3 試料初期濃度とかさ密度

図10に試料初期濃度と生成粒子のかさ密度の関係を示す。試料初期濃度が高いほど、生成粒子内に多くの空孔が存在し、粒子密度は減少する傾向であることがわかる。前報⁶⁾で、試料初期濃度が高くなると反応終了時間が長くなることが明らかとなった。したがって、試料初期濃度が高いほど滴表面の固体殻化は遅くなり、表面がまだ軟らかいうちに内部で蒸気やNO_xが発生するため、ポーラス状になり、粒子密度は小さくなると考えられる。

Fig. 10 Change of Bulk Density with Initial Concentration

3・4 生成粒子に及ぼす初期液滴径の影響

3・4・1 初期液滴径と粒度分布

図11に初期液滴径を変化させた場合の生成粒子の体積基準粒度分布を示す。初期液滴径が大きくなるほど、生成粒子のモード粒径は大きく、その粒度分布は広がる。初期液滴径の増加にともないモード粒径が大きくなるのは、試料初期濃度が同じ場合、初期液滴径の大きな液滴の方が、硝酸セリウムの分子を多く含んで

いるためである。また、初期液滴径が大きいほど粒度分布が広くなることは、初期液滴径の増加にともない、発泡による液滴の分裂、飛散の頻度が高くなることを表す。初期液滴径が大きいほど、液滴一つに含まれる硝酸セリウムの分子数や水分が多いため、外皮形成時間が長くなると推定できる。したがって、初期液滴径の増加にともない発泡している時間が長くなり、液滴の分裂、飛散の頻度が増加すると考えられる。

Fig. 11 Change of Frequency Curves with Initial Diameter

3・4・2 初期液滴径と比表面積 図 12 に初期液滴径と生成粒子の比表面積の関係を示す。初期液滴径が大きいと生成粒子径は大きくなるにもかかわらず、初期液滴径が変化しても、比表面積はほぼ一定の値を示している。このことより、試料初期濃度が増加した場合と同様に、生成粒子は初期液滴径が大きいほど空孔を多く含み、粒子密度は小さくなると考えられる。

Fig. 12 Change of S. S. A with Initial Droplet Diameter

3・4・3 初期液滴径とかさ密度 初期液滴径と生成粒子のかさ密度の関係を図 13 に示す。初期液滴径が大きいほど、生成粒子は空孔を多く含み、粒子密度が小さくなることがわかる。初期液滴径が大きいと滴内部に含まれる硝酸セリウムの量が多いため、

試料初期濃度の場合と同様に、滴表面の固体殻化が遅くなり内部に多くの空洞が生成され粒子密度は減少すると考えられる。

Fig. 13 Change of Bulk Density with Initial Droplet Diameter

3・5 生成粒子の粒子径とかさ密度 同一生成条件で生成された粒子の粒子径と粒子密度の関係を調べるため、同一生成条件で生成された粒子のかさ密度を、粒子径別に測定した。

粒子の生成条件は、気流温度 1073K、初期液滴径 150μm、試料初期濃度 1.4kmol/m³ とし、生成した粒子群を、0~45μm, 45~75μm, 75~106μm, 106~150μm の公称目開きのふるいを用いて、各粒子毎にふるい分けし、かさ密度をそれぞれ測定した。図 14 に、同一生成条件で生成された粒子における、生成粒子の粒子径とかさ密度の関係を示す。ここで、各ふるいで分級した生成粒子の代表粒径は、ふるいの公称目開きの算術平均で代表させた。同図において、粒子径が大きいほど、かさ密度は小さくなっている。ここから、粒子径が小さいほど生成粒子は緻密であることがわかる。これは、生成過程の発泡段階において主滴より飛散、分裂した微小液滴は、主滴よりも発泡の頻度が小さく、粒子内部に形成される空孔が少なくなるためであると考えられる。

Fig. 14 Change of Bulk Density with Particle Diameter

3・6 生成粒子の形状 図15に気流温度 1073K, 初期液滴径 150 μ m, 試料初期濃度 1.4kmol/m³において生成した粒子を走査型電子顕微鏡(SEM)により撮影した顕微鏡写真を示す。生成粒子の表面には空孔を有している。これは、生成過程において発生した蒸気およびNO_xの通気口として形成されたものと推定される。

Fig. 15 SEM Photograph of Produced Particles

図16に生成粒子をミクロトーム装置により50nmの厚さにスライスした粒子を、透過型電子顕微鏡(TEM)で撮影した生成粒子の断面写真を示す。粒子内には多数の空孔が存在し、粒子は中空状となっているのがわかる。これは滴内部で、溶媒の蒸発や熱分解反応により生じたガスのために形成された空孔である。

Fig. 16 TEM Photograph of Produced Particles

4. 結言

本研究では、粒度分布の狭い狭分散噴霧を用いた噴霧熱分解法により、硝酸セリウム水溶液から二酸化セリウム粒子を生成した。そして、生成条件であ

る気流温度、試料初期濃度、初期液滴径が、生成粒子の粉体特性である粒度分布、比表面積、かさ密度に与える影響を明らかにした。また、電子顕微鏡による生成粒子の観察から、以下の知見を得た。

- (1) 生成過程において、発泡による液滴の分裂および飛散が生じ、生成粒子の粒度分布は広くなる。
- (2) 気流温度が高いほど、発泡による液滴の分裂および飛散は促進され、小粒径側の生成粒子の頻度は大きくなる。
- (3) 気流温度の減少、試料初期濃度および初期液滴径の増加にともない、生成粒子のモード粒径は大きくなる。
- (4) 試料初期濃度および初期液滴径の増加にともない、生成粒子の粒度分布は広くなる。
- (5) 気流温度の減少、試料初期濃度および初期液滴径の増加にともない、生成粒子の粒子密度は小さくなる。
- (6) 同一生成条件で生成された粒子は、小粒径側の粒子の方が粒子密度が高い。
- (7) 生成粒子は、表面に空孔を有す多孔体で、内部にも複数の空孔を含む中空状の粒子である。

また、以上の結果から、粒径が小さく、粒子密度の高い緻密な粒子群を噴霧熱分解法により生成する場合には、そのときの生成条件として、気流温度は高く、試料初期濃度と初期液滴径は小さくすることが必要となる。

参考文献

- (1) D. H. CHARLESWORTH and W. R. MARSHALL, JR., EVAPORATION FROM DROPS CONTAINING DISSOLVED SOLIDS, A. I. Ch. E. Journal, 6-1, (1960), 9-23
- (2) 松田仁樹・ほか4名, 噴霧熱分解法による各種コバルト水溶液からの酸化コバルト微粒子の製造, 化学工学論文集, 16-2(1990), 286-294
- (3) 小林敬幸・ほか2名, 噴霧熱分解法を用いた微粒子生成機構に及ぼす各種製造条件の影響に関する一考察, 化学工学論文集, 18-3(1992), 368-371
- (4) 桜井修・ほか2名, 金属アルコキシドの超音波噴霧熱分解法によるSrTiO₃球状粒子の微構造, 窯業協会誌, 94-8(1986), 813-817
- (5) 小林守・ほか6名, 金属酸化物粉末の生成機構に関する研究(第1報, 硝酸セリウム単一液滴の熱分解過程に関する実験的研究), 機論, 63-611, B(1997-7), 2551-2556