減圧沸騰噴霧を利用した火炎内ナノ粒子燃焼合成法の構築 (TiO₂ 微粒子特性におよぼす原料噴射条件, 当量比の影響)

大嶋 元啓^{*1}, 米田 安那^{*2}, 浅川 野人^{*2}, 松村 恵理子^{*3}, 千田 二郎^{*4}, 石田 耕三^{*5}

Proposal of flame synthesis method for nanoparticles using flash boiling spray (TiO₂ particle characteristics influenced by injection condition and equivalence ratio)

Motohiro OSHIMA^{*1}, Anna YONEDA^{*2}, Noto ASAKAWA^{*2}, Eriko MATSUMURA^{*3}, Jiro SENDA^{*4}
and Kozo ISHIDA^{*5}

^{*1}Department of Mechanical System Engineering, Toyama Prefectural University
5180 Kurokawa, Imizu-shi, Toyama 939-0398, Japan

^{*2, *3, *4}Graduate School of Mechanical Engineering, Doshisha University
1-3 miyakodani, Tatara, Kyotanabe-shi, Kyoto 610-0394, Japan

^{*5}HORIBA Ltd.

2 Miyano Higashi-tyo, Kissyoin, Minami-ku, Kyoto 601-8510, Japan

Received 4 March 2016

Abstract

The nanoparticles whose diameter is less than 100 nm are used as the ceramics, electrical material and cosmetics. It is important to produce homogeneous characteristics of the particles for high performance property. The particle generation method to form homogeneous characteristics is difficult. The nanoparticle generation method with the flame has several advantages such as easy to accomplish high temperature by using simple apparatus construction and continuous produce. The authors proposed that the novel nanoparticle synthesis method by using flashing spray with flame in order to improve the problems. In this method the precursor and low boiling point organic solvent mixed solution is used as the start solution to improve the characteristics of the precursor evaporation characteristics. The injected solution from the nozzle is evaporated by flash boiling and form the homogeneous vapor. The nanoparticles are produced by the combustion energy of the flame. In this paper, the relationship between the flame and injection characteristics, and TiO₂ particle characteristics were investigated to demonstrate the method. As the result, the particle distribution has two peaks as 0.1 and from 1 to 3 μm when the low injection frequency and the anatase phase of mass fraction increases by increasing injection frequency. The particle diameter distribution has wide distribution in the case of high equivalence ratio because the aggregation is promoted. The anatase phase of mass fraction changes at the equivalence ratio equal to 0.4, drastically.

Key words : Nanoparticles, Flame synthesis method, Flash boiling spray, Injection frequency

1. 緒 言

微粒子は電子部品, 光通信デバイス, 半導体, 化粧品などに用いられている. 特に粒径が 100 nm 以下のナノ微粒子は量子サイズ効果といわれるバルクでは見られない特異な性質を示すことが知られている (奥山, 2008). 現在, 高性能な電子部品, 半導体の実現のため, ナノ微粒子を利用した研究が進められている. ナノ微粒子を用いた製品においては均一な物理的, 化学的特性が要求されるため, ナノ微粒子の合成手法が非常に重要となる.

No.16-00082 [DOI:10.1299/transjsme.16-00082], J-STAGE Advance Publication date : 28 July, 2016

^{*1} 正員, 富山県立大学 (〒939-0398 富山県射水市黒河 5180)

^{*2} 正員, 同志社大学大学院 (〒610-0394 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3)

^{*3} 正員, 同志社大学 理工学部

^{*4} 正員, フェロー, 同志社大学 理工学部

^{*5} 正員, 永年会員, (株)堀場製作所 (〒601-8510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2)

E-mail of corresponding author: m-oshima@pu-toyama.ac.jp

これまで微粒子生成の合成例では静電微粒化により原料を微粒化蒸発させ高温炉によりキトサンナノ微粒子を生成した例 (Jayasinghe and Edirisinghe, 2003), 超音波により原料を気化させ, 高温炉により $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}_3$ +蛍光ナノ微粒子を生成した例 (Shimomura and Kijima, 2004) などがあげられる. いずれの手法においても微粒子の合成は高温炉によるものが多く, 簡易な装置構成ではない. よって, 簡易な装置構成で用意に高温場を実現することが出来る火炎による燃焼合成法が注目されている. 横森らは燃焼合成法により $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Eu/SiO}_2$ コアシェル微粒子の生成において火炎状態とコアシェルの関係を明らかにした (Hasegawa et al., 2012). また, 佐々木らは燃焼火炎と減圧沸騰微粒化により ZnO ナノ微粒子生成において噴霧条件と微粒子特性の関係を明らかにした (Sasaki et al., 2009). 本研究は原料を減圧沸騰噴霧で蒸発し, 燃焼熱によりナノ微粒子を生成する手法を提案している. 本手法は著者らがこれまで行ってきた減圧沸騰噴霧による CVD 成膜手法の Flashing Spray CVD (Oshima et al., 2015) を微粒子生成に応用したものである. 本手法の概略を図 1 に示す. 本手法は出発原料に微粒子原料の蒸発特性の改善のために低沸点有機溶剤を混合した溶液を用いて, 減圧沸騰噴霧により原料を気化させ, バーナー火炎の燃焼熱により微粒子を生成する. 本論文では光触媒に用いられる TiO_2 ナノ微粒子生成に注目し, 防汚特性のあるアナターゼ相生成のための火炎特性および噴射条件の影響を明らかにした. なお, 火炎特性として当量比を, 噴射条件として噴射周期を変化させた.

Fig. 1 Schematic image of flame synthesis method by using flashing spray

2. 減圧沸騰噴霧による火炎内ナノ粒子合成法の特徴と微粒子生成のための制御因子との関係

2・1 電子制御ノズルによる原料溶液の間欠供給

反応室内へ原料ガスを供給するには一般的にはバブリングによる気化供給があるが, 混合溶液の場合, 時間経過により低沸点の原料が蒸発し, 原料濃度が変化する. 本手法では反応室に直接設置した電子制御ノズルから原料溶液を直接, 反応室内に間欠供給する. よって, 時間経過に伴う原料濃度の変化を回避することが出来る. また, 電子制御ノズルを用いることで噴射量および噴射周期の精密な制御を実現し, 任意の粒径および組成を有したナノ粒子を効率的に合成することが可能になる. 複合組成の微粒子の生成にはノズルの設置位置を制御することで実現が可能になると期待される.

2・2 減圧沸騰噴霧による原料溶液の気化

図 2 は単一成分における溶液の減圧沸騰プロセスを圧力-温度線図上に示したものである. また, 減圧沸騰噴霧と非減圧沸騰噴霧の噴霧形状も付記した. ノズルより溶液の蒸気圧以下の減圧場に噴射された溶液は溶液温度 T_l に対する p_{st} に到達すると減圧沸騰を起こし, 蒸発する. 蒸発速度は雰囲気圧力 p_{amb} と蒸気圧 p_{st} の差である減圧度 Δp に比例する. 減圧沸騰噴霧はノズル噴孔近傍において微粒化と蒸発が進行するため, 非減圧沸騰噴霧と比較して噴霧は半径方向に拡散し, 広範囲に均一な蒸気濃度分布を形成する. その結果, 微粒子の粒径および組成の均一化と高純度なナノ粒子の合成を達成する (Senda et al., 1992).

2・3 低沸点有機溶剤を微粒子生成原料に混合することによる蒸発特性の改善

微粒子生成に使用される液体の原料は一般に高沸点であることが多く、原料の気化を効率的に行うことは非常に困難である。本手法では高沸点の微粒子生成原料に低沸点有機溶剤を混合した出発原料を用いる。図3は沸点の異なる溶液を混合したときの蒸発特性の変化を圧力-温度線図上に示したものである。微粒子生成原料に低沸点有機溶剤を混合すると、微粒子生成原料の蒸気圧曲線は低沸点、高圧側に、低沸点有機溶剤の蒸気圧曲線は高沸点、低圧側にそれぞれ移動し、臨界点で合致して蒸気圧曲線で囲まれた二相領域を形成する。なお、二相領域内では各成分の気相、液相が気液平衡理論により存在する (Poling et al., 2000)。よって、混合溶液の蒸気圧は微粒子生成原料と比較すると大きくなり、減圧沸騰による溶液の蒸発の促進が期待される。

Fig. 2 Flash boiling process on pressure-temperature diagram

Fig. 3 Improvement of the precursor evaporation characteristics by mixing the low boiling point organic solvent with two phase region on pressure-temperature diagram

2・4 三重円管バーナーの適用

図4に本手法で用いる三重円管バーナーの概略を示す。本手法ではバーナーの最内円環から減圧沸騰噴霧により気化させた原料ガス、中円環から燃料および予混合気を、最外円環から酸化剤を供給する。中円環および最外円環から供給される O_2 の供給量を変化させることにより拡散火炎、予混合火炎の火炎形態を変更させることが可能になる。当量比の調整により火炎形態、火炎温度を制御し、微粒子性状、粒径などを任意に制御することが可能になる。

2・5 微粒子生成における本手法の制御因子

図5は本手法における制御因子と微粒子特性の関係を示したものである。本手法において考えられる制御因子は出発原料、ノズル、減圧沸騰噴霧、火炎特性であり、相互に関係しながら、微粒子特性に影響を及ぼしている。微粒子特性は粒径分布、結晶特性、組成などが考えられるが、粒径分布は減圧沸騰噴霧による出発原料の蒸発特性、噴霧形状に大きく影響されると思われる。また、結晶特性、組成は火炎の燃焼温度や低沸点有機溶剤の混合に影響される。各制御因子は混合溶液では低沸点有機溶剤の混合による減圧沸騰噴霧の蒸発特性の変化および火炎特性に影響を及ぼし、ノズル形状は噴射量、減圧沸騰噴霧の蒸発特性に影響を及ぼし、火炎特性はノズルとの距離が関係する。本手法構築のため、これらの各制御因子を最適化する必要がある。

Fig. 4 Schematic image of triple annual burner

Fig.5 The relationship between particle characteristics and controlling factor of this method

3. 実験装置

図6は微粒子生成に用いた実験装置の概略を示したものである。本装置は燃料供給部、原料供給部、バーナー部微粒子生成および捕集部、排気部から成り立つ。出発原料は N_2 により加圧され試料タンクからバーナー部下部に設置されたスリットノズルから噴射される。原料供給部の壁面は微粒子生成を防止するため、リボンヒータにより壁面温度を制御した。また、噴射ノズルの周囲にはキャリアガスの N_2 が制御された温度で供給されている。噴射された出発原料は減圧沸騰により気化され、キャリアガスにより三重円管バーナーの最内円環から供給される。バーナー部では中円環から供給された CH_4 および最外円環から供給された O_2 により拡散火炎が形成され、燃焼火炎の熱エネルギーによりナノ微粒子が生成される。生成されたナノ微粒子は装置上部に設置した微粒子捕集装置により捕集される。燃焼終了ガスは排気系へ導かれ真空ポンプにより排気される。燃焼室内の圧力はニードルバルブを操作することにより制御される。なお、 CH_4 、 O_2 、 N_2 の流量はマスフローコントローラ(HORIBASTEC: SEC-E50)で制御した。

Fig. 6 Experimental apparatus

4. 噴射周期が及ぼす微粒子性状への影響

4・1 実験条件

表1は実験条件を示したものである。出発原料には微粒子生成原料と低沸点有機溶剤を混合した溶液を用いた。微粒子生成原料には TiO_2 微粒子の原料として常温で取り扱いが容易なテトライソプロポキシチタン(TTIP, $Ti(i-$

OC₃H₇)₄)を用いた。低沸点有機溶剤にはシクロヘキサン (C₆H₁₄)を用いた。シクロヘキサンの混合割合はモル分率で 0.9 である。出発原料は噴射圧力の 0.42 MPa に加圧されバーナー下部の蒸発チャンバに設置したスリットノズルから噴射期間 3.8 ms で 5 kPa の雰囲気気場へ噴射される。また、キャリアガスの N₂を噴射ノズルの周囲に 3.0 L/min で供給した。蒸発チャンバの雰囲気気温度は噴射チャンバ中心部に設置した K 型熱電対を用いて 380 K 一定になるようにキャリアガスの温度を制御した。バーナー下部の噴射周期は 2, 4, 6, 8, 10 Hz に変化させた。火炎の当量比を 0.3 に設定するため、CH₄, O₂ 流量を 2.1, 14.3 L/min にそれぞれ設定した。なお、火炎の断熱火炎温度は 2393 K である。

Table 1 Experimental conditions

Mixture material		TTIP+cyclohexane
Mole fraction of the low boiling point organic solvent 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_{CH4} [L/min]	2.1
O ₂ flow rate	Q_{O2} [L/min]	14.3
N ₂ carrier gas flow rate	Q_{N2} [L/min]	3.0
Adiabatic flame temperature	T_f [K]	2393

4・2 噴射周期と微粒子性状の関係

4・2・1 噴射周期と微粒子形状の関係

図 7 に TiO₂ 微粒子の SEM 画像を示す。図 7 より、 $F_{inj}=2, 4\text{Hz}$ においては、微粒子の凝集度が非常に高く、凝集粒子がそのまま焼結をしているため孤立した微粒子が見られない。 $F_{inj}=6, 8, 10\text{Hz}$ においては孤立した粒子が見られる。本実験においては減圧沸騰により蒸発された原料ガスは火炎の熱エネルギーによる化学反応で、モノマーが生成し核生成により形成されたクラスターは凝集、焼結を経て微粒子が生成される。微粒子の凝集および焼結による形状は温度、一次粒子径により決定される焼結時間と微粒子の活性化エネルギー、頻度因子から決定付けられる凝集時間との関係により決定付けられる(中曾他, 2000)。このことから噴射周期が低い $F_{inj}=2, 4\text{Hz}$ の条件ではモノマーから生成された凝集微粒子が十分成長した後、焼結により緻密化され、塊状の微粒子が合成されたと考えられる。噴射周期が高い $F_{inj}=6, 8, 10\text{Hz}$ の条件では噴射周期の上昇に伴うガス濃度の増加により一次粒子径が増加し、その後、凝集に要する時間が十分に確保されないまま、焼結が進行し、孤立した微粒子が生成されたと考えられる。

図 8 は TiO₂ 微粒子の粒径分布を測定したものである。本実験では生成微粒子を分散媒である 0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に分散させ、超音波ホモジナイザーにて 5 分間超音波を照射した後、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置(堀場製作所, Partica LA-950V2)を用いて測定を行なった。この図より、噴射周期が高い $F_{inj}=8, 10\text{Hz}$ では $0.1\text{ }\mu\text{m}$ にピークを持ち、噴射周期の低い $F_{inj}=2, 4, 6\text{Hz}$ では粒径分布は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のピークの他に $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の幅広いピークをもつ。この結果から $F_{inj}=8, 10\text{Hz}$ では一次粒子の凝集により微粒子が成長した

後に焼結が進行するが、 $F_{inj}=2, 4, 6$ Hz では凝集より焼結が進行した結果、 $0.1\mu\text{m}$ と $1\sim 3\mu\text{m}$ に粒径のピークを持つ微粒子が生成されたと考えられる。また、 $F_{inj}=2, 4, 6$ Hz では一次粒子の凝集による成長が $F_{inj}=8, 10$ Hz と比較して十分に確保され、焼結にかかる時間が少なくなった結果、二つの粒径ピークをもつ微粒子が生成されたとはいえる。

Fig.7 Particle morphology change with injection frequency change taken by SEM

Fig.8 Particle distribution with injection frequency change

4・2・2 噴射周期と微粒子組成の関係

図 9 に TiO_2 粒子の XRD 回析結果を示す。図 9 より、すべての条件においてアナターゼ相およびルチル相の回析ピークが表れており、本条件においてはアナターゼ相とルチル相が混在した TiO_2 ナノ微粒子が生成されることが分かる。噴射周期が少ない $F_{inj}=2$ Hz ではアナターゼ相のピークは小さくなり、ルチル相のピークが大きくなる傾向となった。さらに TiO_2 ナノ微粒子の成分を評価するため、図 9 の結果を基に式(1)よりアナターゼ相の重量割合を算出した(Spurr and Myers, 1957)。

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

ここで、 Y_A はアナターゼ相の重量割合、 I_A はアナターゼ相の $2\theta=25.3^\circ$ における回析強度、 I_R はルチル相の $2\theta=27.5^\circ$ における回析強度である。図 10 はアナターゼ相の質量割合と噴射周期との関係を示したものである。図 10 より $F_{inj}=2$ Hz ではアナターゼ相の質量割合 Y_A は 65%程度で、 $F_{inj}=4\sim 10$ Hz では Y_A は 85%以上となった。Morooka らによると TiCl_4 を出発原料に使用した場合、モノマーが凝集したクラスタにおいてルチル相はアナタ

Fig.9 XRD pattern with injection frequency change

Fig.10 Mass fraction of anatase phase with injection frequency change

一ゼ相から相変化の後に生成されることが判明しており，他の研究者らも同様の傾向を報告している．その相変化が活発に行われる温度は 1373K とされている (Morooka et al., 1989)．また，Rulison らによるとアナターゼ相からルチル相の変化は雰囲気酸素濃度に依存し，酸素濃度が高い条件では酸素空孔の少ないアナターゼ相が生成される (Rulison et al., 1996)．この結果を踏まえ，出発原料が異なるものの，同様の現象が発生していると仮定すると本実験の断熱火炎温度は 2393 K であり，ルチル相が大量に析出されると思われる．しかし，酸素濃度が高い $\phi=0.3$ の条件で微粒子を生成したため，ルチル相への転移が抑制されると考えられる．よって， $F_{inj}=4\sim10$ Hz においてアナターゼ相の質量割合 Y_A は 85% 以上になったと考えられる．また， $F_{inj}=4$ 以降のアナターゼ相の質量割合 Y_A の増加は噴射周期の増加によって供給される TTIP の濃度が増加したためである．この結果は異なる出発原料の $TiCl_4$ を用いた Morooka らの結果と同様の傾向を示す (Morooka et al., 1989)． $F_{inj}=2$ Hz では他条件と比較してクラスタ生成に要する時間が十分に確保されたため，ルチル相が生成されたと考えられる．

5. 当量比が及ぼす微粒子性状への影響

5・1 実験条件

表 2 に実験条件を示す．溶液には 4 章と同様に TTIP-シクロヘキサン混合溶液を用いた．出発原料を噴射圧 0.42 MPa，噴射期間 3.8 ms，噴射周期 4 Hz でスリットノズルから噴射させた．雰囲気温度および圧力は 390 K，10 kPa である．火炎の当量比を 0.25，0.30，0.35，0.40，0.45 に設定するために総流量 10 L/min として CH_4 ， O_2 の流量比を変化させた．各当量比における断熱火炎温度は 2318，2453，2535，2593，2635 K である．キャリアガスの流量を 2.0 L/min とした．

Table 2 Experimental conditions

Mixed solution		TTIP+cyclohexane				
Molar fraction of cyclohexane	X [-]	0.9				
Nozzle type		Slit				
Injection pressure	p_{inj} [MPa]	0.32				
Injection duration	t_{inj} [ms]	3.8				
Injection frequency	F_{inj} [Hz]	4				
Ambient pressure	p_{amb} [kPa]	10				
Ambient temperature	T_{amb} [K]	390				
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				

5・2 当量比と微粒子性状の関係

5・2・1 当量比と微粒子形状の関係

図 11 は当量比を変化させたときの TiO_2 粒子の形状を SEM で撮影したものである．この図より当量比の増加に伴い，微粒子同士が結合し粒子塊を形成する様子がみられた．当量比を変化させると雰囲気中における酸素濃度が増加し，バーナーの燃焼温度が増加する．微粒子形状は燃焼温度が，微粒子の凝集，焼結過程に大きく影響を及ぼす．低い燃焼温度では凝集に要する時間は短くなり，焼結に要する時間は長期化する (粉体工学会, 2005)．よって低い当量比では低い燃焼温度により凝集に要する時間が短期化し，焼結に要する時間が長期化する．高い当量比では燃焼温度が増加し，焼結に要する時間が短期化したため微粒子の形状が変化したものと考えられる．その結果，当量比の変化により微粒子形状が変化したと思われる．図 12 は当量比の変化による粒径分

布の推移を示したものである。微粒子の粒径分布測定には4・2・1節同様の処理を行った。この図より当量比の増加により粒径分布の幅は増加する。特に $\phi=0.45$ は他の当量比と比較して、広い粒径分布を持つ。 $\phi=0.45$ では短い焼結時間により微粒子の成長が促進されたといえる。他の当量比条件では長い焼結時間により微粒子が生成されたと考えられる。

5・2・2 当量比と微粒子組成の関係

図13は各当量比におけるTiO₂粒子のXRD回折測定結果である。また、この結果から式(1)よりアナターゼ相の質量割合を算出した。各当量比におけるアナターゼ相質量割合を図14に示す。図14より、アナターゼ相質量割合は当量比0.25~0.35で95%一定となるが、当量比 $\phi=0.35$ を境に50%以下とアナターゼ相の割合が減少する。前述のとおり反応温度が増加するとアナターゼ相からルチル相への相変化が促進される傾向がみられ1373 Kでは最大になることが明らかになっている。本実験条件では断熱火炎温度は1373 Kより高いものの、燃焼場におけるルチル相の相変化が促進される温度場の条件が整ったため、当量比 $\phi=0.40$ 以上の条件でアナターゼ相の質量割合が低下したと考えられる。

6. 結 言

本報では著者らが提案している減圧沸騰噴霧を用いた火炎ナノ微粒子合成手法を用いて、防汚特性のあるアナターゼ相生成のための火炎特性および噴射条件が微粒子特性に及ぼす影響を明らかにした。微粒子生成原料に

Fig.11 SEM image of TiO₂ nanoparticle with equivalence ratio change

Fig.12 Particle distribution of TiO₂ nanoparticle with equivalence ratio change

Fig.13 XRD pattern with equivalence ratio change

Fig.14 Mass fraction of anatase phase with equivalence ratio change

TTIP, 低沸点有機溶剤にシクロヘキサンを混合した溶液を用いて TiO_2 ナノ微粒子を生成した。本研究で得られた成果を以下に示す。

- (1) 噴射周期を変化させて TiO_2 ナノ微粒子を生成し、微粒子形状、粒径分布およびアナターゼ相の質量割合を評価した。その結果、噴射周期の低い $F_{inj}=2, 4, 6 \text{ Hz}$ では $0.1 \mu\text{m}$, $1\sim3 \mu\text{m}$ の粒径分布を持つ微粒子が生成され、噴射周期の高い $F_{inj}=8, 10 \text{ Hz}$ では $0.1 \mu\text{m}$ の粒径分布の微粒子が生成される。また、微粒子組成は噴射周期の増加によりアナターゼ相の質量割合も増加する。噴射周期 $F_{inj}=2 \text{ Hz}$ ではクラスタ生成に要する時間が確保されたため、他の噴射周期よりアナターゼ相の質量割合が少なくなる。
- (2) 当量比を変化させて TiO_2 ナノ微粒子を生成し、微粒子形状、粒径分布およびアナターゼ相の質量割合を評価した。その結果、当量比が増加すると燃焼温度が増加し、凝集に要する時間は長期化し、焼結に要する時間が短期化するため、粒径分布の幅が広がる。また、アナターゼ相の質量割合はアナターゼ相からルチル相の相変化が促進される温度場が形成されるため当量比 $\phi=0.4$ を境に変化する。

文 献

- Hasegawa, H., Ueda, T. and Yokomori, T., $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Eu/SiO}_2$ core shell phosphor particles prepared by flame spray pyrolysis, *Proceedings of Combustion Institute*, Vol. 34 (2012), pp.2155-2162.
- Jayasinghe, S. N. and Edirisinghe, M. J., Electrostatic atomization of chitosan, *Journal of Material Science Letters*, Vol. 22 (2003), pp.1443-1445.
- Morooka, S., Yasutake, T., Kobata, A., Ikemizu, K. and Kato, Y., A mechanism for the production of ultrafine particles of TiO_2 by a gas-phase reaction, *International Chemical Engineering*, Vol. 29, No. 1 (1989), pp.119-126.
- 中曾浩一, 島田学, 奥山喜久夫, 凝集粒子の生成・成長過程のシミュレーション, *エアロゾル研究*, Vol. 15, No.3 (2000), pp.226-233.
- 奥山喜久夫, ナノ粒子材料の合成・分離・機能化技術と実用化への課題, *粉砕*, Vol. 51 (2008), pp.15-22.
- Oshima, M., Senda, J. and Ishida K., Thin-film formation by using flash-boiling spray, *Atomization and Sprays*, Vol. 25, No.1 (2015), pp.23-45.
- Poling, E. B., Prausnitz, M. J. and Connell, O. J., *The Properties of Gases and Liquids* (2000), pp.8.12-8.32, Mc-Grow Hill.
- Rulison, A. J., Miquel, P. F. and Katz, J. L., Titania and silica powders produced in a counterflow diffusion flame, *Journal of Material Research*, Vol. 11, No. 12 (1996), pp.3083-3089.
- Sasaki, K., Hayashi, J., Iino, K., Shibahara, M. and Akamatsu, F., Nanosized particle synthesis by flash boiling atomization, *Proceedings of the 11th ICLASS 2009 (ICLASS '09)* (2009), Paper Number: 254 (CD).
- Senda, J., Nishikori, T., Tsukamoto, T. and Fujimoto, H., Atomization of spray under low-pressure field from pintle type gasoline injector, *SAE Technical paper* (1992), 920382.
- Shimomura, Y. and Kijima, N., High-luminance $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ phosphor synthesis by high temperature and alkali metal ion-added spray pyrolysis, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.151 (2004), pp.H86-94.
- Spurr, R. A. and Myers, H., Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with X-ray diffractometer, *Analytical Chemistry*, Vol. 29, No. 5 (1957), pp.760-762.
- Suyama, Y. and Kato, A., TiO_2 produced by vapor-phase oxygenolysis of TiCl_4 , *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 59 (1976), p.146.
- 粉体工学会, 粉体の生成 (2005), pp.68-81, 日刊工業新聞社.

References

- Hasegawa, H., Ueda, T. and Yokomori, T., $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Eu/SiO}_2$ core shell phosphor particles prepared by flame spray pyrolysis, *Proceedings of Combustion Institute*, Vol. 34 (2012), pp.2155-2162.
- Jayasinghe, S. N. and Edirisinghe, M. J., Electrostatic atomization of chitosan, *Journal of Material Science Letters*, Vol. 22 (2003), pp.1443-1445.
- Morooka, S., Yasutake, T., Kobata, A., Ikemizu, K. and Kato, Y., A mechanism for the production of ultrafine particles of TiO_2 by a gas-phase reaction, *International Chemical Engineering*, Vol. 29, No. 1 (1989), pp.119-126.
- Nakaso, K., Shimada, M. and Okuyama, K., Simulation of generation and growth processes of agglomerate particles, *Eurozoru Kenkyu*, Vol. 15, No.3 (2000), pp.226-233(in Japanese).

- Okuyama, K., Nanoparticles synthesis, dispersion and functionalization for industrial application, The micromeritics, No. 51 (2008), pp.15-22 (in Japanese).
- Oshima, M., Senda, J. and Ishida K., Thin-film formation by using flash-boiling spray, Atomization and Sprays, Vol. 25, No.1 (2015), pp.23-45.
- Poling, E. B., Prausnitz, M. J. and Connell, O. J., The Properties of Gases and Liquids (2000), pp.8.12-8.32, Mc-Grow Hill.
- Rulison, A. J., Miquel, P. F. and Katz, J. L., Titania and silica powders produced in a counterflow diffusion flame, Journal of Material Research, Vol. 11, No. 12 (1996), pp.3083– 3089.
- Sasaki, K., Hayashi, J., Iino, K., Shibahara, M. and Akamatsu, F., Nanosized particle synthesis by flash boiling atomization, Proceedings of the 11th ICLASS 2009 (ICLASS '09) (2009), Paper Number: 254 (CD).
- Senda, J., Nishikori, T., Tsukamoto, T. and Fujimoto, H., Atomization of spray under low-pressure field from pintle type gasoline injector, SAE Technical paper (1992), 920382.
- Shimomura, Y. and Kijima, N., High-luminance $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor synthesis by high temperature and alkali metal ion-added spray pyrolysis, Journal of The Electrochemical Society, Vol.151 (2004), pp.H86-94.
- Spurr, R. A. and Myers, H., Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with X-ray diffractometer, Analytical Chemistry, Vol. 29, No. 5 (1957), pp.760-762.
- Suyama, Y. and Kato, A., TiO_2 produced by vapor-phase oxygenolysis of TiCl_4 , Journal of American Ceramic Society, Vol. 59 (1976), p.146.
- The Society of Powder Technology, Funtainoseisei (2005), pp.68-81, Nikkan kogyo Shimbun (in Japanese).