

管状火炎システムによる微粒子合成

Fine Particle Synthesis in Tubular Flame Systems

平野 知之*

Tomoyuki Hirano

1. はじめに

燃焼現象を利用した微粒子の気相合成法（気相燃焼合成法, Flame Aerosol Synthesis）は、燃焼反応により生じる高温場を用いることにより、高結晶・高純度の微粒子材料の生産が可能であり、さまざまな機能性微粒子の合成方法として利用されている。

本研究では、燃焼エネルギーの効率的な利用と燃焼過程を詳細に把握することを目的として、管状火炎システムを用いた微粒子合成法を開発した。管状火炎は、円筒座標系の火炎素として見出された回転伸長流中に形成される火炎である。管状火炎のユニークな燃焼形態から達成される断熱性・制御性・安定性を利用して、ナノ粒子の省エネルギー合成、金属微粒子合成、液体燃料燃焼を実施した。

2. 主な研究成果

2.1 管状火炎燃焼を用いたナノ粒子合成 [1,2]

微粒子合成用管状火炎バーナを設計し、燃焼エネルギーを効率的に利用した酸化タングステンナノ粒子の合成を検討した。原料溶媒に水を用いた気相燃焼合成法により微粒子を合成する場合、原料液滴のサイズに起因したサブミクロン～ミクロンサイズの粒子が析出しやすい。本研究では、断熱性の高い管状火炎の内部を反応場に利用することで原料種のガス化を促進させ、ナノサイズの酸化タングステン粒子を合成した。Fig. 1 に従来のバーナ（ブンゼンバーナ）と管状火炎バーナを用いて合成した WO_3 粒子の SEM 画像を示す。ここでは同様のガス種・流量を使用している。ブンゼンバーナを用いて合成した場合、ミクロンサイズの粗大な粒子が多く析出している。一方、管状火炎バーナを用いた場合、粗大な粒子は確認されず、ナノ粒子のみが確認された。管状火炎は、火炎の外部が低温の未燃ガス、内部が高温の燃焼ガ

スで構成されているため、流れの回転に対して非常に安定であり、熱伝導による熱損失がほとんど無視できる。さらに、旋回流によって微粒子と燃焼ガスの混合が促進され、粒子に効率的にエネルギーが供給される。したがって、同様の燃焼条件であったとしても、管状火炎バーナを用いることで、高いエネルギー効率のもとナノ粒子の合成が可能であることが明らかになった。

2.2 管状火炎燃焼を用いた金属微粒子合成 [3]

気相燃焼合成法は火を使った合成法であるため、合成粒子のほとんどは金属酸化物やカーボンである。従来法では、前駆体および粒子は未燃燃料を通過し、その後、火炎面を通過したのち、酸化剤および燃焼ガス中を通過して捕集される。つまり、燃料過剰燃焼にして還元炎を形成したとしても、その燃焼ガス中に含まれる還元性ガスのみを利用することはできず、燃料や酸化剤、燃焼反応、大気流入の影響を大きく受けるため、酸化しやすい金属ナノ粒子の直接合成は困難である。

管状火炎は、熱的・空気力学的に非常に安定であり、燃焼ガス組成が容易に制御できる。また、管状火炎内部の燃焼ガス領域を選択的に粒子合成に用いることで、生成する微粒子は未燃ガスの影響を受けずに制御された組成・温度を有する燃焼ガス中で反応する。本研究では、燃焼現象を用いて金属微粒子を合成することを目的とし、原料溶液を含む液滴を管状火炎燃焼ガス中に導入し、

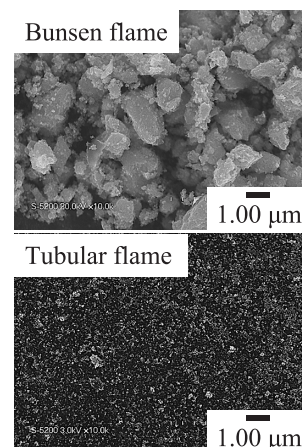


Fig. 1 SEM images of WO_3 particles prepared with the use of Bunsen flame and tubular flame

2022年10月4日受付
広島大学大学院先進理工学科学研究科化学工学プログラム
(〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1)
Chemical Engineering Program, Graduate School of Advanced Science
and Engineering, Hiroshima University
(1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8527, Japan)

* 連絡先 tomoyuki-hirano@hiroshima-u.ac.jp

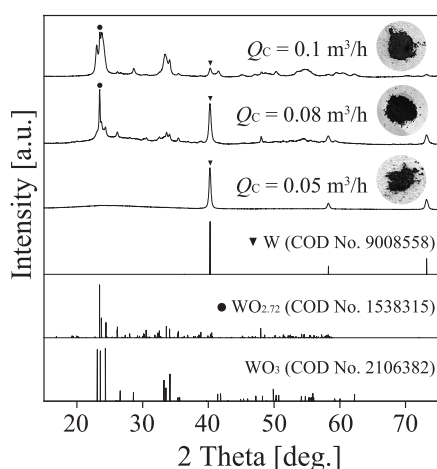


Fig. 2 XRD patterns of particles produced at various carrier-gas flow rates

当量比 ϕ やキャリアガス流量 Q_C が合成粒子の化学組成へ与える影響を詳細に調べた。

燃焼ガス中に還元化学種が多く存在する燃料過剰条件 (ϕ) のもとで酸化タングステン粒子を合成したところ、三酸化タングステン (WO_3) に加えて、亜酸化タングステン ($WO_{2.72}$) と金属タングステン (W) の結晶相が析出した。さらに、Fig. 2 の XRD に示すように、微粒子が管状火炎中を滞留する時間を増加させることで (Q_C : $0.1 \rightarrow 0.05 \text{ m}^3/\text{h}$), 還元作用が促進され、 WO_3 と $WO_{2.72}$ 相が消失し、W 相のみが確認された。管状火炎燃焼による制御された反応雰囲気を利用し、滞留時間を調整することで、燃焼合成粒子の酸化状態を制御できることを示した。

2.3 直接噴霧型管状火炎バーナの開発 [4]

管状火炎バーナを用いた可燃性液体原料の直接燃焼による微粒子合成システムの確立に向けて、直接噴霧型管状火炎バーナの開発と火炎構造解析を行った。原料液体を高流量で輸送できる二流体ノズルを用いて、管状火炎バーナに軸方向からエタノールを噴霧し、形成された火炎の特性を評価した。管状火炎が形成されたバーナに対してエタノールを噴霧したところ、均一な管状の火炎帯が形成された。また、エタノールとメタンの総括当量比 ϕ_{total} を変化させたところ、Fig. 3 に示すように、広い当量比範囲において安定に火炎が形成されることが確認された。さらに、形成された火炎をラジカル自発光強度測定により解析し、火炎が安定に形成される条件を明らかにした。バーナ基部から安定に形成される管状火炎を用いることで、火炎温度や合成雰囲気を制御した微粒子合成が可能になると期待される。

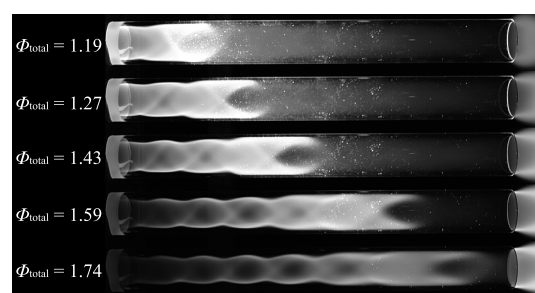


Fig. 3 Photographic images of flames generated at $Q_{CH_4} = 0.40 \text{ m}^3/\text{h}$ and $\phi_{TF} = 1.0$ using various ϕ_{total}

3. 今後の展開

本研究では、管状火炎を用いて初めて粒子合成を行い、各種のパラメータが合成粒子に与える影響や安定燃焼条件を見出した。今後は、粒子生産速度の向上や、管状という扱いやすい幾何形状を活かした2段燃焼プロセスの利用なども重要な課題である。

4. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始ご懇篤なるご指導、ご鞭撻を賜りました広島大学大学院先進理工系科学研究科 萩 崇 教授に心より感謝申し上げます。

文献リスト

- [1] T. Hirano, J. Kikkawa, F. G. Rinaldi, K. Kitawaki, D. Shimokuri, E. Tanabe, T. Ogi, Tubular flame combustion for nanoparticle production, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 7193–7199.
- [2] T. Hirano, T. Ogi, Tubular flame synthesis of fine particles, *Eurozoru Kenkyu* 35 (2020) 265–271.
- [3] T. Hirano, J. Kikkawa, D. Shimokuri, A. B. D. Nandiyanto, T. Ogi, Sinter-necked, mixed nanoparticles of metallic tungsten and tungsten oxide produced in fuel-rich methane/air tubular flames, *J. Chem. Eng. Japan* 54 (2021) 557–565.
- [3] T. Hirano, D. Tomonaga, D. Shimokuri, T. Ogi, Direct spray combustion in a tubular flame burner toward fine particle synthesis, *J. Therm. Sci. Technol.* 16 (2021) JTST0035.

(学位取得は 2022 年 3 月, 広島大学)

<著者紹介>



1995 年生まれ。2022 年 3 月広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程後期化学工学プログラム修了 (飛び級による早期修了), 博士 (工学)。2020 年 4 月~2022 年 3 月日本学術振興会特別研究員 DC1。2022 年 4 月広島大学大学院先進理工系科学研究科 助教に就任。
専門: 微粒子工学, 化学工学