

論文の要旨

令和 5年 10月 25日

氏名 佐伯 慶二



論文題名

乾式法を用いた金属酸化物粉末の合成に関する研究
～金属酸化物合成のための条件設定と粒子径の関係～

(序) 乾式法で金属酸化物を合成する方法は、原料化合物をガス状で火炎中に供給し反応させる燃焼法、粉末状金属酸化物を火炎中で熔融して球状化させる熔融法、原料金属粉末を火炎中に供給し爆燃現象を利用して微粒子を合成する爆燃法に大別される。これらの中において特に燃焼法は、原料の選択肢が多いという点で自由度が高く、燃焼反応における燃焼温度や冷却温度、バーナ等の機械条件の組み合わせ次第で粒子形状および粒子径を調整可能となることから、工業化に適した製法と言える。

本研究では上記燃焼法に着目し、火炎の燃焼条件と得られる金属酸化物粒子、特にシリカの粒子形状および粒子径の関係について詳細な検討を実施し、社会的にニーズが高い数十 nm～数百 nm のサブミクロン領域の粒子径を任意に調整しながら工業的に製造するための指針を打ち出すことを目的とした。

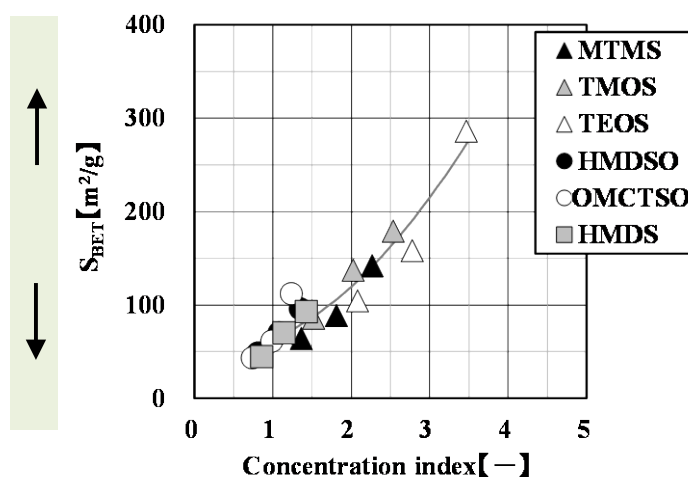
(本論) 本研究では、まず初めに金属酸化物としてシリカに着目し、粒子形状と粒子径に対する原料種の影響およびバーナ燃焼条件に関する研究を行った。具体的には、乾式法におけるシリカ合成の原料種として 6 種類の有機ケイ素化合物 (メチルトリメトキシシラン (MTMS)、テトラメトキシシラン (TMOS)、テトラエトキシシラン (TEOS)、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTSO)、ヘキサメチルジシラザン (HMDS)) を使用して検討を行った。粒子形状に関しては、有機ケイ素化合物を燃焼させることで全て球状のシリカを得られることが確認された。Fig. 1 に濃度指数と粒子径(比表面積)の関係を示す。粒子径に関しては、原料種の原単位とバーナ中心管に流

通させる 1 次ガス組成を表わす指標である RO (Required Oxygen) を組み合わせた濃度指数によって調整可能であることが明らかとなった。RO は下式の通りである。

$$(RO) \text{ 必要酸素比} = \{ \text{原料に混入する酸素量 (Nm}^3/\text{h)} \} / \{ \text{原料の完全燃焼に必要な酸素量 (Nm}^3/\text{h)} \}$$

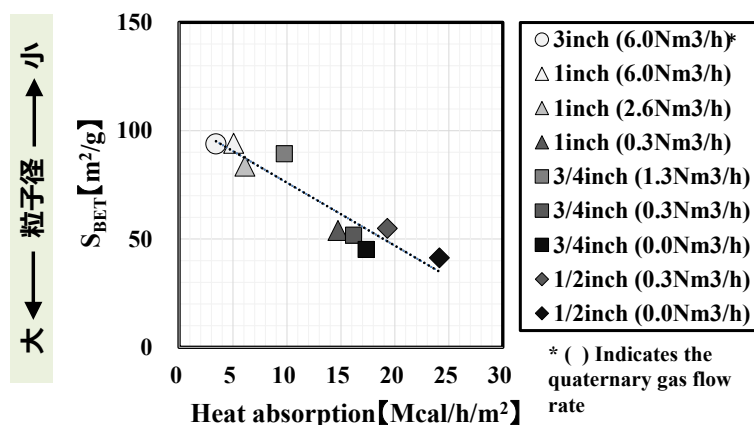
ここで原料種の前単位は 1kg のシリカを製造するのに必要な原料量 (kg) を、RO は供給した原料種の完全燃焼に必要な酸素量に対する 1 次ガス中の酸素供給量の比率をそれぞれ表わす。さらに言えば、原料種の前単位は原料中の Si 濃度だけでなく官能基の高さを、また RO は断熱火炎温度を、それぞれ反映する指標となる。つまり、前単位と RO の組み合わせによって、反応初期における反応速度、核の数、および滞留時間が決まり、最終的に粒子径が決まる、というメカニズムが明らかとなった。結果として、有機ケイ素化合物を原料として使用し、原料種の前単位とバーナ中心管に流通させる 1 次ガス組成を表わす指標となる RO を組み合わせることで、粒子径を任意に調整可能であることが確認された。

上記の結果をさらに発展させるため、同じくシリカ合成において、バーナで形成される火炎の周囲環境、具体的には火炎周囲のガス温度に影響を与える要因として、4 次ガス流量と燃焼場である反応器の直径に着目した。また高温環境下ではガス温度を正確に測定することが困難であったため、火炎周



$$\text{Concentration index} = RO \times \text{Basic unit}$$

1. Relationship between the concentration index specific surface area.



$$\text{Heat absorption [Mcal/h/m}^2\text{]} = \{ \text{Temperature difference (}^\circ\text{C)} \times \text{Hot water flow rate (kg/h)} \times \text{Specific heat of water (Mcal/kg}\cdot^\circ\text{C)} \} / \text{Heat absorbed area (m}^2\text{)}$$

Fig.2, Relationship between the amount of heat absorbed per unit heat transfer area of hot water and specific surface area.

囲の温度環境を反映する因子として反応器冷媒に使用する温水の吸熱量にも着目し、バーナ周囲の温度環境がシリカの粒子形状および粒子径に与える影響について研究を行った。この研究では原料種とバーナから供給させるガス量を固定することにより、4次ガスと反応器径の影響のみを考慮した。その結果、4次ガス流量と反応器径を調整することで火炎周囲の温度環境が変化し、その変化が単位伝熱面積当たりの温水吸熱量に反映されることが明らかとなった。その結果、単位伝熱面積当たりの温水吸熱量と粒子径には強い関係性が存在することが確認された。Fig. 2に単位伝熱面積当たりの温水吸熱量と粒子径(比表面積)の関係を示す。例えば、単位伝熱面積当たりの温水吸熱量が大きい場合は吸熱量が小さい場合と比較して相対的に火炎周辺の温度が高い状態となっており、高温下におけるシリカ粒子の成長時間が長くなるため、結果として粒子径は大きくなる。この結果より、原料種やバーナに供給するガス条件に加えて、火炎周辺の温度環境も適切に管理することで、シリカ粒子径をさらに精度よく調整することができることが明らかとなった。特に工業的な製造の場合には、設備規模が大きくなることで、今回の研究のような小型設備以上に火炎周辺のガス量や温度環境に配慮しなければならないことが想定される。そのような状況において今回得られたバーナだけでなく火炎周囲を含めた温度管理に関する知見を活用することで所望の粒子形状および粒子径が調整可能となる。

さらに、ここまでのシリカ合成における研究結果を活用し、シリカ以外への乾式法の展開として金属酸化物の複合体である複合酸化物の合成検討を行った。具体的には有機ケイ素化合物と有機チタン化合物を用いてシリカ・チタニア複合酸化物の合成検討を実施した。これまでのシリカにおける研究と同様に条件調整と得られたシリカ・チタニア複合酸化物の粒子径との関係性を確認した。また前記関係以外にも、条件調整と結晶構造をはじめとした諸特性の関係についても調査した。結晶型に関しては、組成比としてTiモル比が0~20mol%の範囲において非晶質の複合酸化物粒子が得られた。Tiモル比が20mol%を超えると粒子中にチタニア由来の結晶相が観察された。また結晶相が確認された場合の結晶型については断熱火炎温度によって変化し、断熱火炎温度が高い場合はアナターゼが、断熱火炎温度が低い場合はルチルが形成された。この点に関しては火炎温度が高い場合においては Si^{4+} と Ti^{4+} が融液中で混合しやすくルチルの形成が抑制された一方で、火炎温度が低い場合には Si^{4+} と Ti^{4+} が融液中で混合しにくく Si^{4+} がチタニア相に十分に拡散できないためルチルが形成されたと推察した。屈折率に関しては、Tiモル比を調整することでシリカ・チタニア複合酸化物粒子の屈折率を任意に調整できることが確認された。以上の結果によ

り、シリカ・チタニア複合酸化物粒子の結晶型、屈折率および粒子径は組成比と断熱火炎温度の設定次第で調整可能であり、シリカにおけるバーナ条件やバーナ周囲の温度管理に関する知見を活用することで、シリカと同様に工業化への展開も可能であることが示唆された。

(結論) 本論文では、乾式法で主にシリカを合成する方法に関して、火炎の燃焼条件と得られるシリカの粒子形状および粒子径に着目して研究を実施した。粒子形状に関しては有機ケイ素化合物を燃焼させることで全て球状のシリカを得られることが確認された。粒子径に関しては、原料種やバーナに供給するガス条件だけでなく、火炎周辺の温度環境が大きく影響することが明らかとなった。今回得られた結果を活用することで、バーナに流通させるガス条件だけでなく火炎周囲を含めた温度管理を適切に設定することで、精度の高い粒子調整が可能となる。この知見は将来の工業化レベルでの製造を想定した際の、シリカを始めとする金属酸化物合成における粒子の形状および粒子径の調整方法の重要な指針となる。

(別紙 2)

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 佐伯 慶二

本論文は、「乾式法を用いた金属酸化物粉末の合成に関する研究」と題し、全 6 章よりなっている。乾式法で金属酸化物を合成する方法は、原料化合物をガス状で火炎中に供給し反応させる燃焼法、粉末状金属酸化物を火炎中で熔融して球状化させる熔融法、原料金属粉末を火炎中に供給し爆燃現象を利用して微粒子を合成する爆燃法に大別される。これらの中において特に燃焼法は、原料の選択肢が多いという点で自由度が高く、燃焼反応における燃焼温度や冷却温度、バーナ等の機械条件の組み合わせ次第で粒子形状および粒子径を調整可能となることから、工業化に適した製法と言える。

本研究では上記燃焼法に着目し、火炎の燃焼条件と得られる金属酸化物粒子、特にシリカの粒子形状および粒子径の関係について詳細な検討を実施し、社会的にニーズが高い数十 nm～数百 nm のサブミクロン領域の粒子径を任意に調整しながら工業的に製造するための指針を打ち出すことを目的とした。

第 1 章では、金属酸化物粒子の中でも工業的に広く利用される材料である非晶質シリカを取り上げ、高純度で安価な非晶質シリカを効率的に合成することが可能な乾式法に着目し、本研究を始めた背景ならびに目的、概要について述べた。

第 2 章では、シリカ粒子の合成方法の概略として、湿式法および乾式法による球状シリカ粒子の合成と粒子径制御方法について、実例を基に述べた。

第 3 章では、乾式法でのシリカ合成の原料種として 6 種類の有機ケイ素化合物を使用して粒子形状と粒子径に対する原料種の影響を研究した。原料種として有機ケイ素化合物を用いると、従来のヒュームドシリカとは異なる粒子形状や粒子径に調整することが可能となる。また原料種の実験によっては、塩素を使用せずにシリカ粒子を得ることが可能となる。その他前記と合わせてバーナ燃焼条件についても研究を行い、原料種およびバーナ燃焼条件がシリカ粒子径に与える影響について述べた。

第 4 章では、火炎周囲の燃焼環境、具体的には火炎周囲のガス温度に影響を与える要因として 4 次ガス流量と燃焼場である反応器の直径に着目して研究を行った。なお、高温環境下ではガス温度を正確に測定することが困難であったため、火炎周囲の温度環境を反映する因子として反応器冷媒に使用する温水の吸熱量にも着目した。このように温水の吸熱量とシリカ粒子径の関係を調査することで、バーナ周囲の温度環境がシリカの粒子形状および粒子径に与える影響について述べた。

第 5 章では第 4 章までの研究結果を活用し、乾式法にて有機ケイ素化合物と有機チタン化合物を同時に供給して燃焼させることでシリカ・チタニア複合酸化物を合成した結果を示す。条件調整と得られたシリカ・チタニア複合酸化物の粒子径との関係性だけでなく、結晶構造をはじめとした諸特性について研究した結果についても述べた。

第 6 章では、これらの検討結果を総括し、乾式法を用いた金属酸化物粒子合成における条件設定と粒子の形状および粒子径の調整に関する指針を打ち出した。

このように、論文提出者は、乾式法を用いて主にシリカを合成する方法に関して、火炎の燃焼条件と得られるシリカの粒子形状および粒子径に着目して詳細な研究を実施した。粒子形状に関しては有機ケイ素化合物を燃焼させることで全て球状のシリカを得られることが確認された。粒子径に関しては、原料種やバーナに供給するガス条件だけでなく、火炎周辺の温度環境が大きく影響することを明らかとし、これらの結果を活用することで、バーナに流通させるガス条件だけでなく火炎周囲を含めた温度管理を適切に設定することで、精度の高い粒子調整を可能とした。本研究で得られた知見は、将来の工業化レベルでの製造を想定した際の、シリカを始めとする金属酸化物合成における粒子の形状および粒子径の調整方法の重要な指針となるものである。

以上のように、論文提出者は、金属酸化物粒子の製造において燃焼法に着目し、火炎の燃焼条件と得られる金属酸化物粒子、特にシリカの粒子形状および粒子径の関係について詳細な検討を実施し、社会的にニーズが高い数十 nm～数百 nm のサブミクロン領域の粒子径を任意に調整しながら工業的に製造するための指針を打ち出すことに初めて成功した。

これらの研究成果は、論文提出者が第一著者である査読付き国際学術論文として 4 報が公表されている。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認められる。