

令和五年度 博士（工学）論文

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～

(**Studies on** the synthesis of metal oxide powder

using dry method

～ Relationship between condition setting and particle size

for metal oxide synthesis ~)

山陽小野田市立山口東京理科大学大学院

工学研究科工学専攻

石川研究室

F121701

SAIKI, Keiji

佐伯 慶二

目次

第1章 緒論	5
1.1 研究の背景	5
1.2 本研究の目的と概要	7
参考文献	10
第2章 金属酸化物合成方法の概論	12
2.1 緒言	12
2.2 実験方法	14
2.3 湿式法で合成された球状シリカ粒子	15
2.4 乾式法で合成された球状シリカ粒子	20
2.5 シリカ粒子径の制御因子	24
2.6 まとめ	25
参考文献	26
第3章 バーナ燃焼条件とシリカ粒子径の関係	28
3.1 緒言	28
3.2 実験方法	29
3.2.1 シリカ合成用原料種	29
3.2.2 シリカ合成装置	31
3.2.3 分析方法	32
3.2.4 実験条件	33
3.3 実験結果と考察	37
3.3.1 合成したシリカの回収	37

3.3.2	シリカ粒子径に対する原料種の影響	44
3.3.3	バーナガス条件と粒子径の関係	45
3.3.4	原料種と粒子径の関係	48
3.4	まとめ	53
	参考文献	54
第4章	火炎周囲の温度環境とシリカ粒子径の関係	57
4.1	緒言	57
4.2	実験方法	58
4.2.1	シリカ合成用原料種	58
4.2.2	シリカ合成装置	58
4.2.3	分析方法	59
4.2.4	実験条件	60
4.3	実験結果と考察	62
4.3.1	粒子径に対する4次ガス流量の影響	62
4.3.2	反応器塔内流速の影響(4次ガス流量を固定)	68
4.3.3	4次ガス流量の影響(反応器塔内流速を固定)	70
4.3.4	温水の吸熱量と粒子径の関係	74
4.4	まとめ	82
	参考文献	83
第5章	シリカ・チタニア複合酸化物粒子の乾式法合成と特性評価	85
5.1	緒言	85
5.2	実験方法	86

5.2.1	シリカ・チタニア複合酸化物合成用原料種	86
5.2.2	シリカ・チタニア複合酸化物合成装置	86
5.2.3	分析方法	88
5.2.4	実験条件	89
5.3	実験結果と考察	91
5.3.1	組成比	91
5.3.2	屈折率	93
5.3.3	結晶構造	95
5.3.4	粒子径	99
5.4	まとめ	107
	参考文献	108
第6章	総括	110
	研究業績	116
	発表論文（査読有り）	116
	謝辞	117

第 1 章 緒論

1.1 研究の背景

乾式で金属酸化物を合成する手法、特に火炎中で原料を反応させて合成する製法は世界中で広く用いられており、工業的にはシリカ、アルミナ、チタニアなどが製造されている (1-2)。このうち、シリカは結晶性シリカと非晶質シリカに分類される。Fig. 1.1.1 にシリカの分類を示す。Fig. 1.1.1 の中において非晶質シリカは塗料や樹脂組成物の増粘剤、沈降防止剤、補強用フィラーなどとして工業的に広く利用される材料である (3-4)。

非晶質シリカの工業的な製造方法は乾式法と湿式法に大別される。Fig. 1.1.2 に代表的な合成非晶質シリカの製法を示す。乾式法では、用途に応じて 1 次粒子径が数 nm から数 μm までの幅広い製品が製造されている。一般的に乾式法は湿式法と比較して作業工程が短く、原料由来以外での不純物の混入が少ないため、高純度な非晶質シリカを安価で効率的に合成することが可能な製法である。よって世界的な地球温暖化防止や、低炭素社会が叫ばれている昨今、効率的にエネルギーを使用して非晶質シリカを製造できる乾式法は重要な製法である。



Fig. 1.1.1 シリカの分類

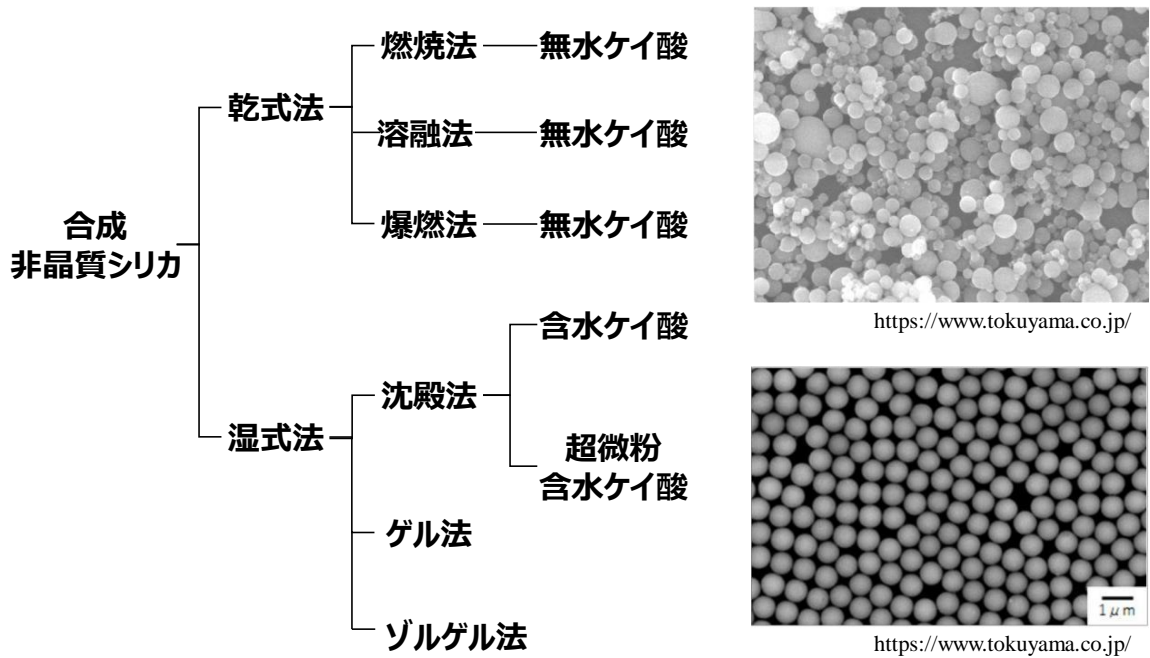


Fig. 1.1.2 代表的な合成非晶質シリカの製法

株式会社トクヤマでは乾式法を用いてレオロシール®やシルフィル®といったシリカ製品の製造・販売を行っている(5)。例えばレオロシール®は四塩化ケイ素を原料として燃焼反応にて製造する5~50nmの大きさの一次粒子が強く凝集した立体構造を持つフェームドシリカである。フェームドシリカでは凝集による立体構造を含む粒子形状や1次粒子の粒子径によって、フィラーとして溶媒や液体樹脂に充填した時の性能が決まる。このようにシリカの粒子形状や粒子径はフィラーとしての機能を定める重要な要素となるため、工業的に製造する際には燃焼条件により粒子形状や粒子径を精度良く調整することが求められる。

乾式法でシリカを合成する方法は、Fig. 1.1.2に示すように、原料をガス状で火炎中に供給し反応させる燃焼法(1,6)、粉末状シリカを火炎中で熔融して球状化させる熔融法(7-8)、金属ケイ素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(9)、等がある。これらの中でも燃焼法は原料の選択肢が多いという点、および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いう点から、工業的に広く用いられる製法である。

1.2 本研究の目的と概要

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た。具体的には火炎の燃焼条件と得られる金属酸化物粒子の物性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。

上記目的のために、原料や火炎を安定燃焼させるための可燃性ガス、支燃性ガスおよび火炎を冷却するための冷却ガスを含めたガスの供給条件に加えて、火炎中で原料を燃焼させるためのバーナやバーナを設置する反応器といった火炎周辺の機械構造も含めた研究を行った。加えて原料の種類と金属酸化物の物性についても詳細な検討を行った。ま

たシリカ以外の金属酸化物の合成方法の検討として、組成比によって粒子の屈折率を調整できるという興味深い特性を持ったシリカ・チタニア複合酸化物についても着目した。こちらについては合成条件と粒子径の関係だけでなく組成比や粒子の特性との関係性についても研究を行った。

なお今回の研究において最も重視した点は、同じ設備を用いて複数の原料の比較や各種燃焼条件の調整を行うことで、燃焼法による金属酸化物の合成について体系的にまとめた点である。これまでに、乾式法を用いた金属酸化物合成に関して多くの研究例が存在するが、設備条件を含めて体系的にまとめた研究は非常に貴重と言える。

次に本論文の各章で述べる内容に付いて概説する。以下に、各章の内容を簡単に述べる。

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、実例を基に説明した。

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。また原料種を選択によっては、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考察した。

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考察した。

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示した。

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。

参考文献

1. Pratsinis S E. Flame aerosol synthesis of ceramic powders. *Progress in Energy and Combustion Science*. 1998;24 (3) :197-219. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(97\)00028-2](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00028-2)
2. NIPPON AEROSIL CO., LTD. Product information. <https://www.aerosil.jp/ja/products/attachment/173600?rev=5cc33b89347dd145b136e5fef6020e0f>
3. Ochiai M. Fumed Silica. *Journal of aerosol research*. 1990;5 (1) :32-43. <https://doi.org/10.11203/jar.5.32>
4. Kuzuu N. Silicon Dioxide Industry: Silica Glass Manufacturing Methods and Applications. *Chemistry & Education*. 2012;60 (9) :398-401. https://doi.org/10.20665/kakyoshi.60.9_398
5. Tokuyama Corporation. Product information. https://www.tokuyama.co.jp/products/advanced_materials/reolosil.html
6. Kammler H K, Madler L, Pratsinis S E. Flame Synthesis of Nanoparticles. *Chemical Engineering Technology*. 2001;24 (6) :583-596. [https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200106\)24:6<583::AID-CEAT583>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200106)24:6<583::AID-CEAT583>3.0.CO;2-H)
7. Miyake S, Kinomura N, Suzuki T. Technology of Producing Spherical Oxide Particles and Composites. *Inorganic Materials*. 1998;5 (277) :612-621. <https://doi.org/10.11451/mukimate1994.5.612>
8. Miyake S, Suzuki T, Suwa T. The Preparation of Spherical Silica by Flame-Method. *Inorganic Materials*. 1996;3 (262) :219-224. <https://doi.org/10.11451/mukimate1994.3.219>

9. Abe A. Ota K, Synthesis of Spherical Oxide particles by Metal Combustion Method. TOYOTA Technical Review. 1996;46 (1) :185.

第 2 章 金属酸化物合成方法の概論

2.1 緒言

非晶質シリカの製造方法は、湿式法と乾式法に分類される (1-5)。このうち湿式法は、規則的な粒子形状と狭い粒度分布とともに粒子径を厳密に制御できるが、比較的長い製造時間を必要とする。また粒子径は時間に依存して成長することにより、より大きな粒子径を持つシリカ粒子を生成することが可能になる。一方乾式法は、火炎温度や原料供給量、酸素濃度、冷却条件などを考慮したプラント設計は比較的難しい (6、7) が、湿式法と比較して効率的に大量生産しやすい合成方法である。

Fig. 2.1.1 に代表的なシリカ粒子の製造工程を示す。Fig. 2.1.1 に示すように、湿式法は強アルカリ剤や強酸剤を用いた反応工程が多く、反応工程以外にも洗浄工程や焼成工程など複数の工程が必要になる。一方乾式法は、乾燥や焼成などの工程なしに高純度の微粒子を得ることが可能である。このように、乾式法は湿式法よりも製造工程が簡潔であり、効率的な大量生産が可能な製造方法である。

前述のように湿式法、乾式法いずれも、製造方法および得られるシリカ粒子に特徴があるが、どちらも工業的には重要であり、粒子形状や粒子径の厳密な管理が重要となる。本章ではシリカ粒子の製造方法の概略として、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説明する。

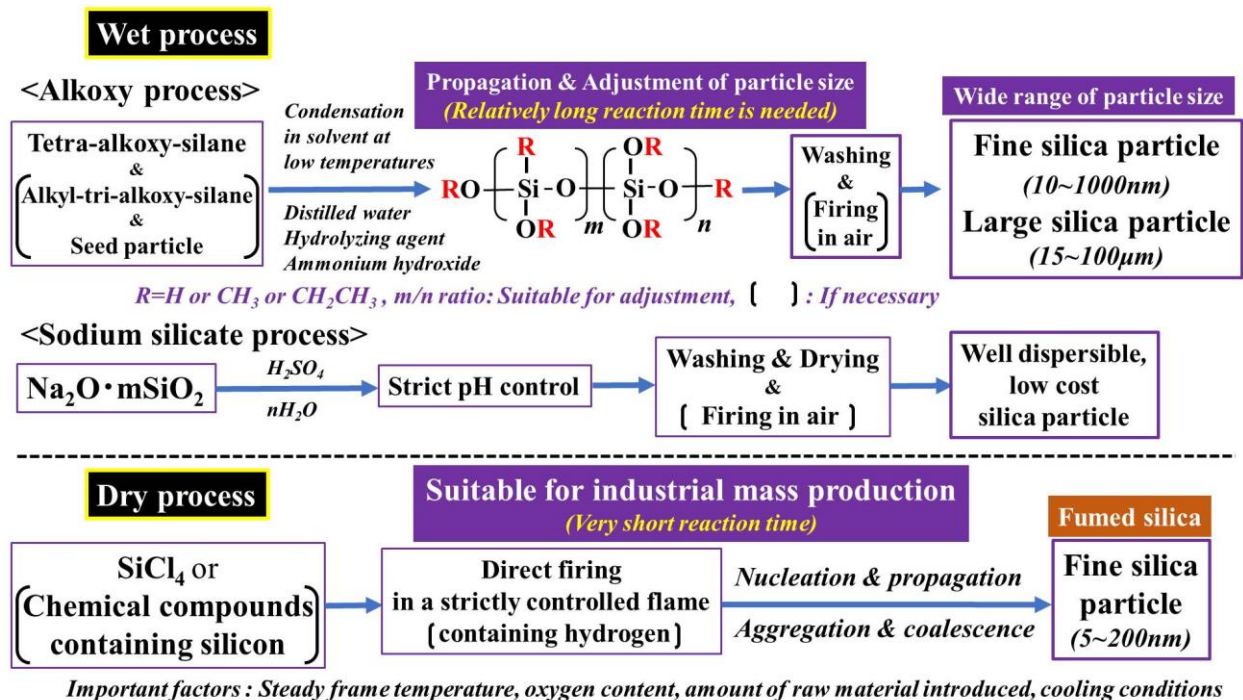


Fig. 2.1.1 代表的なシリカ粒子の製造工程

2.2 実験方法

本章におけるシリカ粒子は湿式法および乾式法の2種類の方法で合成した。

湿式法では、メチルトリメトキシシランを出発原料とするゾルゲル法を適用した。メチルトリメトキシシラン ($\text{CH}_3\text{Si}[\text{OCH}_3]_3$, MTMS, 99.999%)、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99%)、および水酸化アンモニウム溶液 (NH_4OH , 28%) は、富士フィルム和光純薬株式会社製の試薬を使用した。全ての試薬は、精製することなく購入したままの状態で使用した。

湿式での合成方法として反応溶液の温度は $0\sim 5^\circ\text{C}$ の温度範囲に保った。前駆体として MTMS、溶媒としてエタノール、加水分解剤として蒸留水、およびアルコキシドの加水分解と縮合のための触媒として、水酸化アンモニウムを含む反応混合物を使用した。まず MTMS 1.8ml とエタノール 20ml を含む溶液①をスターラーにて攪拌し、その後熱交換器を使用して冷却した。蒸留水 8ml に水酸化アンモニウム 5.5ml を含む溶液②を調整し、先の溶液①と同じ温度まで冷却した。シリカの合成反応は、溶液②を溶液①にゆっくりと滴下することにより行った。合成後、得られた前駆体ポリマー粒子を混合溶液から分離し、蒸留水で十分に洗浄した。洗浄された前駆体ポリマーを空气中、 550°C で1時間焼成してシリカ粒子を得た。更に粒子径の大きなシリカを調製する場合は、上述した合成方法において、溶液①に $8\mu\text{m}$ のシリカ種粒子を追加して合成した。この合成方法は、過去の情報を参考として使用した (8)。

乾式法では、メチルトリメトキシシラン ($\text{CH}_3\text{Si}[\text{OCH}_3]_3$, MTMS、モル質量: 36g/mol、沸点: 102°C)、テトラエトキシシラン ($\text{Si}[\text{OC}_2\text{H}_5]_4$, TEOS、モル質量:208g/mol、沸点: 168°C)、オクタメチルシクロテトラシロキサン ($[\text{CH}_3]_2\text{OSi}$)₄, OMCTSO、モル質量:297g/mol、沸点: 176°C) を原料として使用した。いずれの原料も富士フィルム和光純薬株式会社製の試薬を使用した。

シリカは上記原料 (0.12~0.13kg/h)、空気 ($0.7\text{Nm}^3/\text{h}$) および窒素 ($0.02\text{Nm}^3/\text{h}$) の混合ガスを水素 ($0.2\text{Nm}^3/\text{h}$) と酸素 ($0.15\text{Nm}^3/\text{h}$) および整流調整用空気 ($6.0\text{Nm}^3/\text{h}$) で形

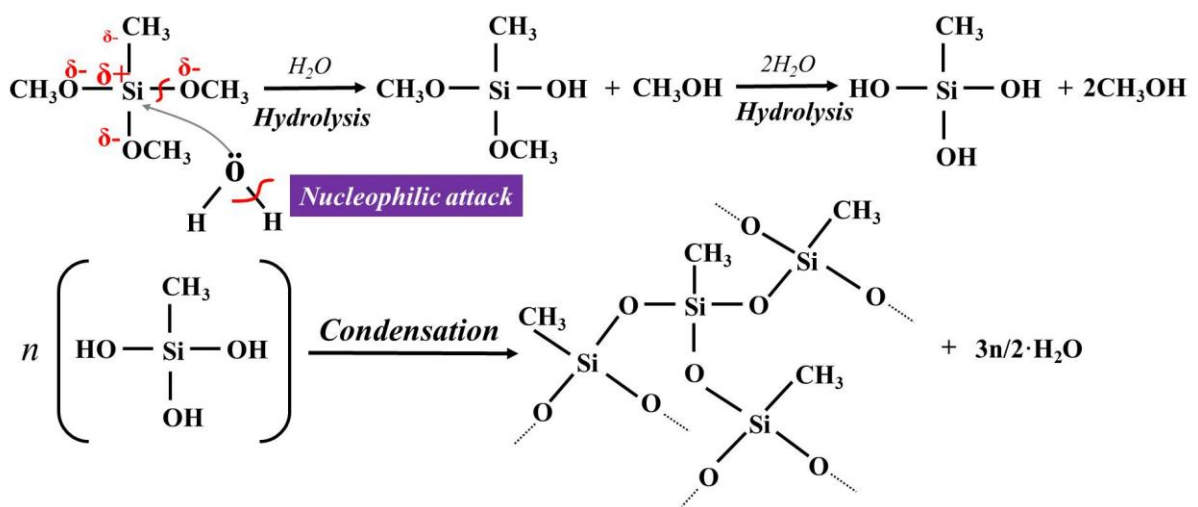
成した水素火炎中に供給して合成した。シリカはバーナーノズル（内径:2mm）から原料が火炎に供給されて合成された後、冷却空気（1.6Nm³/h）で冷却されたのちフィルターで捕集した。

湿式法および乾式法で得られたシリカの結晶構造は Cu K α 線を使用した X 線回折装置（XRD、Smart Lab、株式会社リガク）を、粒子形状は電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM、JSM-7800F、日本電子株式会社）をそれぞれ使用して分析した。粒度分布はレーザー粒度分析装置（LPA-3000/3100、大塚電子株式会社）にて測定した。

2.3 湿式法で合成された球状シリカ粒子

球状シリカ粒子を得る方法として、これまでにいくつかの種類の湿式法が開発されているが、本研究では MTMS を用いたアルコキシド法を適用した。

Fig. 2.3.1 に MTMS の加水分解反応と生成した $\equiv\text{Si-OH}$ 基同士の縮合反応の概略図を示す。最初のステップでは、MTMS のシリコン原子に対する水分子中の酸素（ $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ ）の求核攻撃により加水分解反応が起こり、ヒドロキシシランが形成される。その後、 $\equiv\text{Si-OH}$ 基間の縮合反応が起こり、 $(-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{O})-\text{O}-)_n$ からなるシロキサン構造が生成される。これはシリコンの電気陰性度（1.90）が、炭素（2.55）や酸素（3.44）の電気陰性度よりもはるかに低いためである。したがって、MTMS のシリコン原子は酸素の非共有電子対によって容易に攻撃されてシロキサン構造を生成する。なお、縮合反応によりシロキサンポリマー（前駆体ポリマー）粒子の成長反応は遅くなる。



Electronegativity: Si(1.90) < C(2.55) << O(3.44)

Fig. 2.3.1 MTMS の加水分解反応と生成した≡Si-OH 基同士の縮合反応の概略図

Fig. 2.3.2 に縮合反応中の前駆体ポリマーの粒子径変化の様子を示す。Fig. 2.3.2 より 50 時間後の粒子径では顕著な成長が確認される。この結果より得られる粒子径は反応時間によって容易に制御できるが、より大きな粒子径を持つシリカを合成するには長い時間が必要になることを示唆した。なお Fig. 2.3.2 に示すように、得られた前駆体ポリマー粒子はメチル基を含んでいるため、シリカ粒子を得るためには最終的に空气中 550°C で焼成する必要がある。焼成後は粒子径 $D_{50}=3\mu\text{m}$ のシリカを得た。

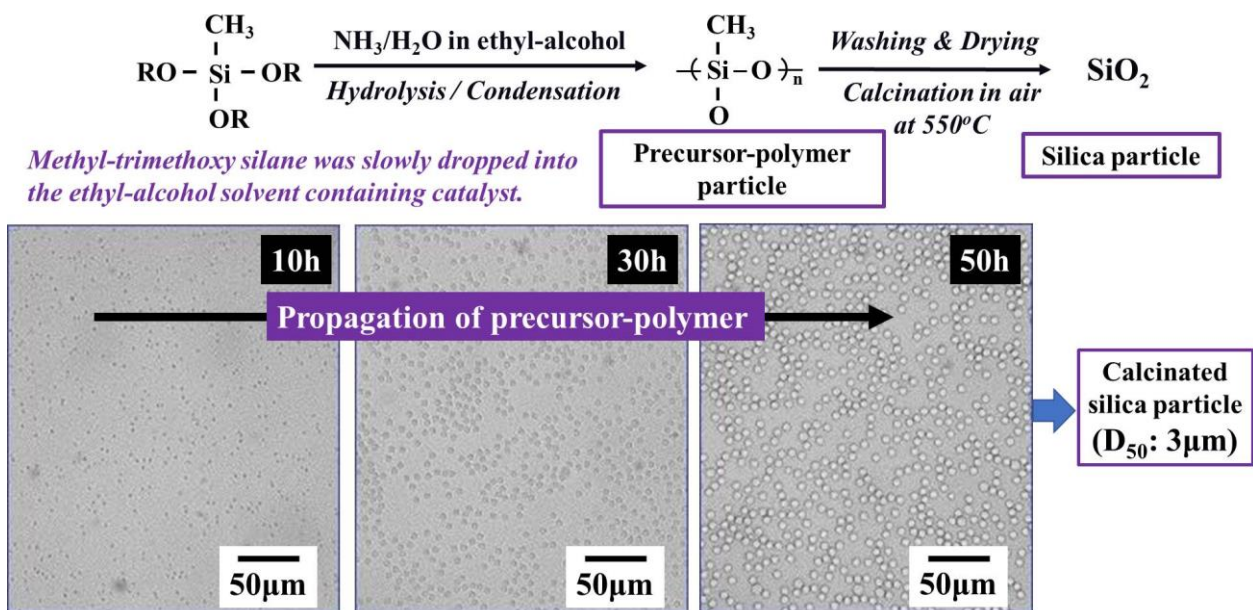


Fig. 2.3.2 縮合反応中の前駆体ポリマーの粒子径変化の様子

Fig. 2.3.3 に MTMS を用いた湿式法で得られたシリカ粒子の X 線回折パターンを示す。

Fig. 2.3.3 より得られたシリカ粒子は非晶質シリカの構造を示した。

前述のように、MTMS の縮合反応には比較的長い時間がかかるため、より粒子径の大きなシリカを合成するために新しい合成方法を検討した。

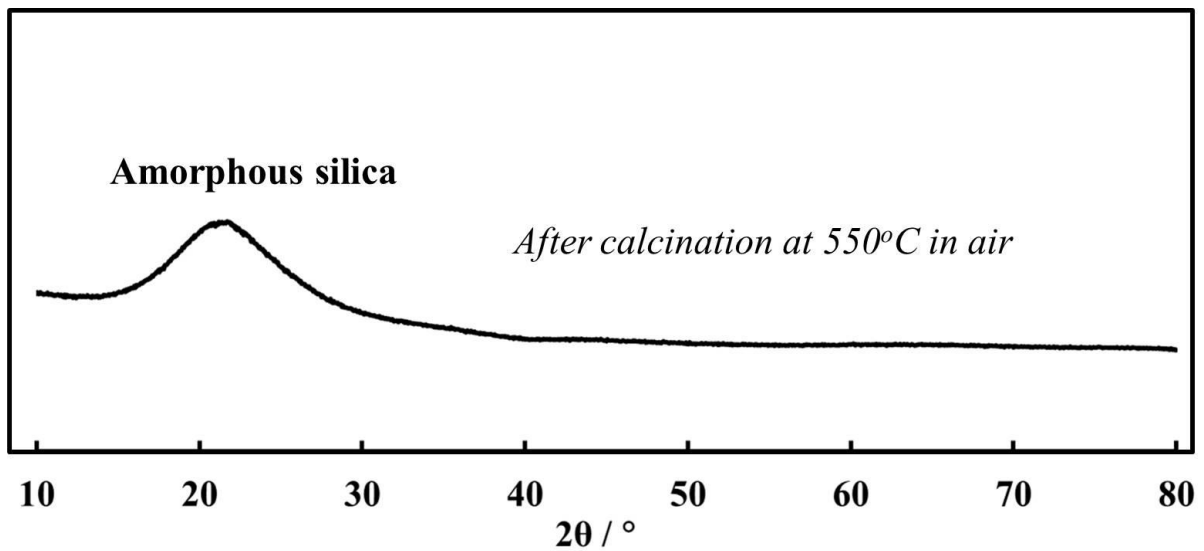
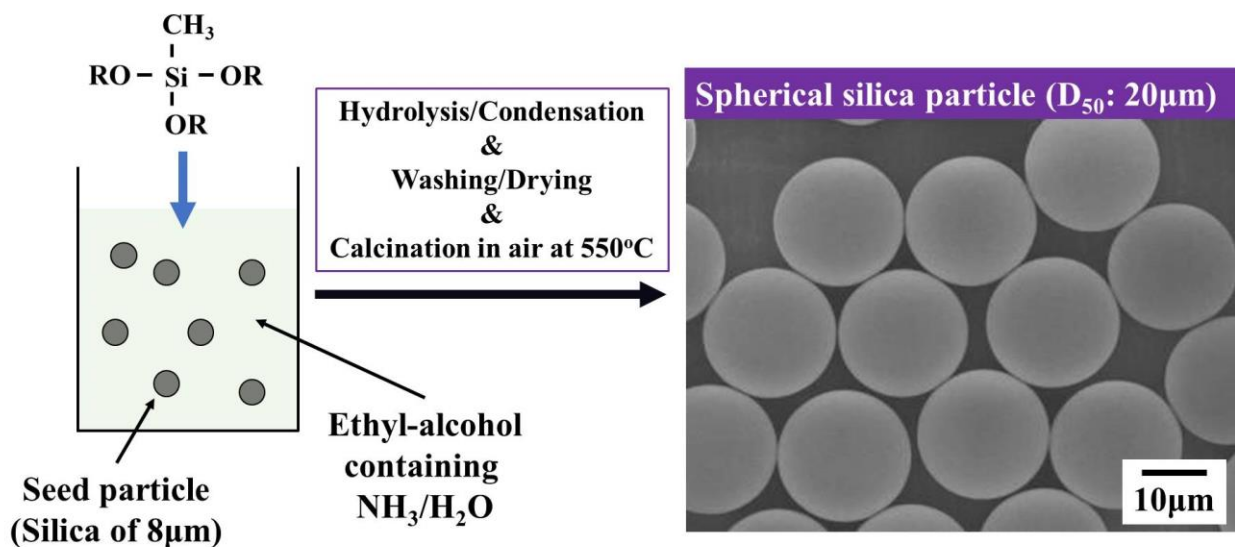


Fig. 2.3.3 MTMS を用いた湿式法で得られたシリカ粒子の X 線回折パターン

Fig. 2.3.4 に粒子径の大きいシリカ合成方法の概略図を示す。Fig. 2.3.4 に示すように、この合成方法では最初にシリカ種粒子 (8 μm) を $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 触媒を含むエチルアルコール溶液に添加した。次に前述の溶液①をエチルアルコール溶液にゆっくりと滴下した。結果として Fig. 2.3.4 に示す合成方法を使用することで、粒子径の大きい球状シリカ粒子 ($D_{50}=20\mu\text{m}$) を合成することができた。この理由としてシリカの臨界面張力は非常に大きい (200~400mN/m) ため、シリカは非常に高い濡れ性を示すことが挙げられる。これはシリカの表面に-OH 基が存在する為であるが、高い濡れ性の影響で反応中は新たに滴下した MTMS がシリカ表面の-OH 基と反応して縮合反応が伝播しやすく、粒子成長が促進されたと推察する。



Critical surface tension of silica: 200 ~ 400mN/m ← Very high wettability

Fig. 2.3.4 粒子径の大きいシリカ合成方法の概略図

以上のように、湿式法は粒子径を広範囲で調整しつつ球状シリカ粒子を合成できる有用な合成方法であるが、粒子径によっては長い反応時間を必要することが課題である。

2.4 乾式法で合成された球状シリカ粒子

火炎を使用する乾式法は、シリカをはじめ様々なセラミックス材料合成のために使用されており、合成可能な粒子径は数 nm から数 μm の範囲で可能となる製法である。この乾式法では、乾燥焼成や粉碎などの追加工程を行うことなく、高純度の粒子を連続的に合成できることから、工業的な大量生産に適した製法と言える。

今回は実験手順に記載したように、沸点が比較的低く、 200°C 未満である 3 種類の原料種 (MTMS、TEOS、OMCTSO) を使用してシリカ粒子を合成した。原料はバーナーノズル (内径:2mm) から火炎に供給された後、同じく供給された酸素との酸化縮合反応により非常に短時間で凝縮粒子を形成すると考える。これらの縮合反応は原料の分子構造の影響を受けることが推察された。

Table 2.4.1 に使用した原料の分子構造と物性を示す。Table 2.4.1 から、MTMS と TEOS の Si 原子数は同じ (1 個) であるが、置換基の種類が異なることが分かる。一方、OMCTSO は原料の分子構造中に 4 つの Si 原子を持っている。

Table 2.4.1 使用した原料の分子構造と物性

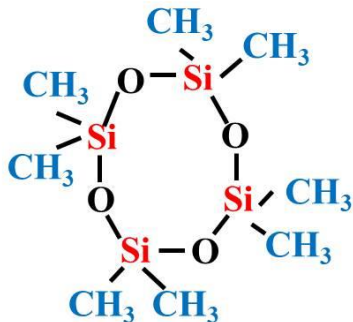
Used monomers	Molecular structure	Number of Si atom	Boiling point (°C)
Methyl-trimethoxy-silane (MTMS)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O} - \text{Si} - \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} $	1	102
Tetra-ethoxy-silane (TEOS)	$ \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \text{Si} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} $	1	168
Octamethyl-cyclotetrasiloxane (OMCTSO)	 <p>The structure shows a cyclic ring of four silicon atoms (Si) connected by oxygen atoms (O). Each silicon atom is bonded to two methyl groups (CH₃), resulting in a total of eight methyl groups. The silicon atoms are arranged in a square-like pattern, with oxygen atoms at the corners of the ring.</p>	4	176

Fig. 2.4.1 に Si 含有原料を用いた乾式法の模式図を示す。Fig. 2.4.1 に示すように、火炎中に投入された原料は酸化縮合反応、シリカ微粒子の形成、微粒子の衝突・合一を経てシリカ粒子が得られる。得られるシリカ粒子の大きさは、原料の分子構造によって決定される。酸化縮合反応では $\equiv\text{Si-R}$ 基は供給された酸素と水素によって攻撃され、 $\equiv\text{Si-OH}$ 基を形成する。その後、焼成によりシリカ粒子が形成される前に脱水縮合反応が起こり、凝集粒子（前駆体物質）が形成される。上記の反応のメカニズムは詳細に研究されている (9)。Si 含有原料からシリカ粒子への変換過程において、酸化縮合反応によって形成される前駆体物質は得られるシリカ粒子の粒子径に大きく影響する。特にこの粒子径は原料に含まれる Si 原子の数と置換基の高さに影響を受けると考える。

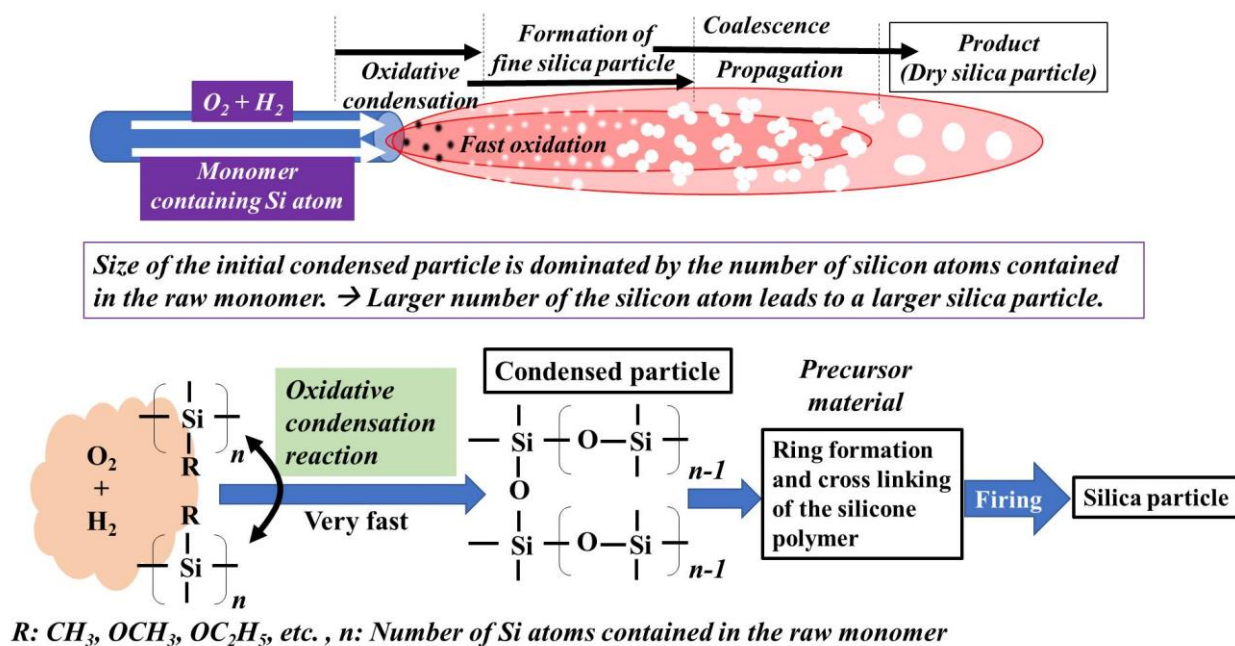


Fig. 2.4.1 Si 含有原料を用いた乾式法の模式図

Fig. 2.4.2 に原料種ごとの得られたシリカの FE-SEM 画像を示す。Fig. 2.4.2 の中で最も粒子径の大きい場合のシリカ粒子 ($D_{50}=105\text{nm}$) は OMCTSO から合成された。置換基が比較的高高い TEOS は、MTMS から合成されたシリカ粒子 ($D_{50}=85\text{nm}$) よりも粒子径が小さかった。このように粒子径は原料に含まれる Si 原子の数と置換基の嵩高さの影響を受けることが示唆された。

以上のように、乾式法は湿式法と比較して製造工程が簡潔であり短時間の反応でシリカ粒子を得ることができるが、粒子径の調整のためには原料や燃焼条件等を適切に組み合わせる必要がある。

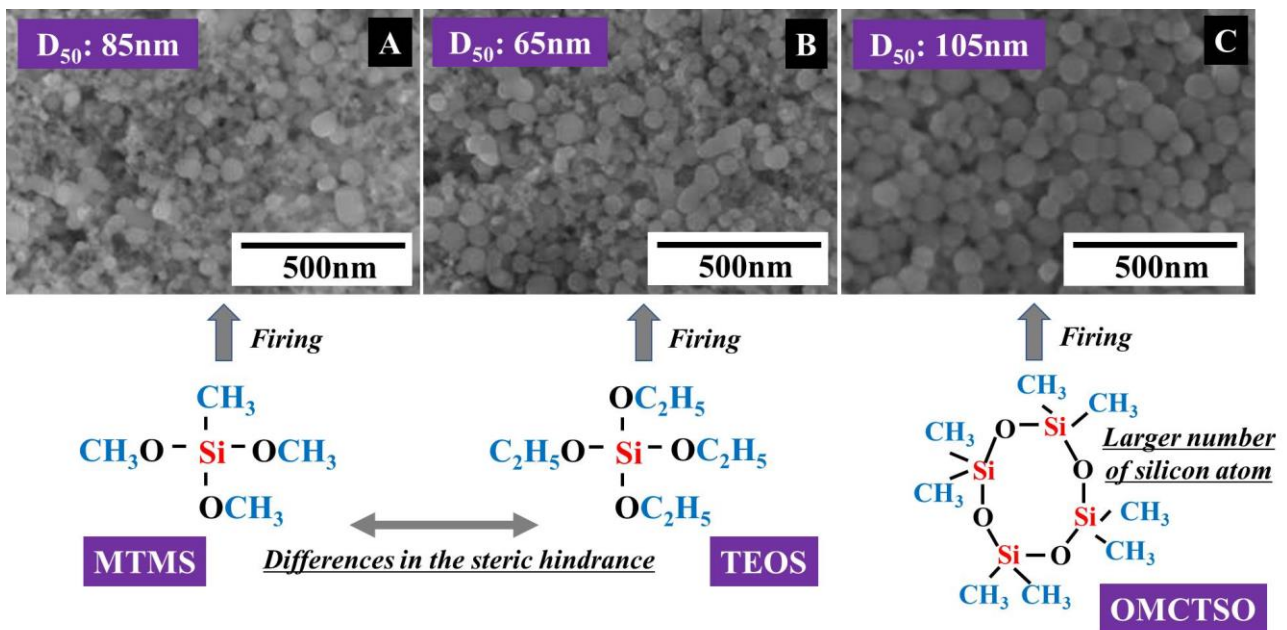


Fig. 2.4.2 原料種ごとの得られたシリカの FE-SEM 画像

2.5 シリカ粒子径の制御因子

本章では湿式法と乾式法によって合成されたシリカの粒子径にとって重要な制御因子となる事項を説明した。

Fig. 2.5.1 に湿式法と乾式法それぞれの粒子径制御因子の違いを示す。湿式法は比較的長い反応時間を必要とするが、規則的な粒子形状と狭い粒度分布とともに粒子径を厳密に制御できる。更に追加で種粒子を使用することにより、大きな粒子径を持つシリカ粒子を合成できる。一方乾式法は、供給する原料の構造、特に原料に含まれる Si 原子の数と原料に含まれる置換基の高さや燃焼条件によって得られるシリカの粒子径が変化する。また乾燥、焼成および粉碎などの追加処理工程を行わなくても連続的に高純度の粒子を製造できるため、工業的な大量生産に適している。

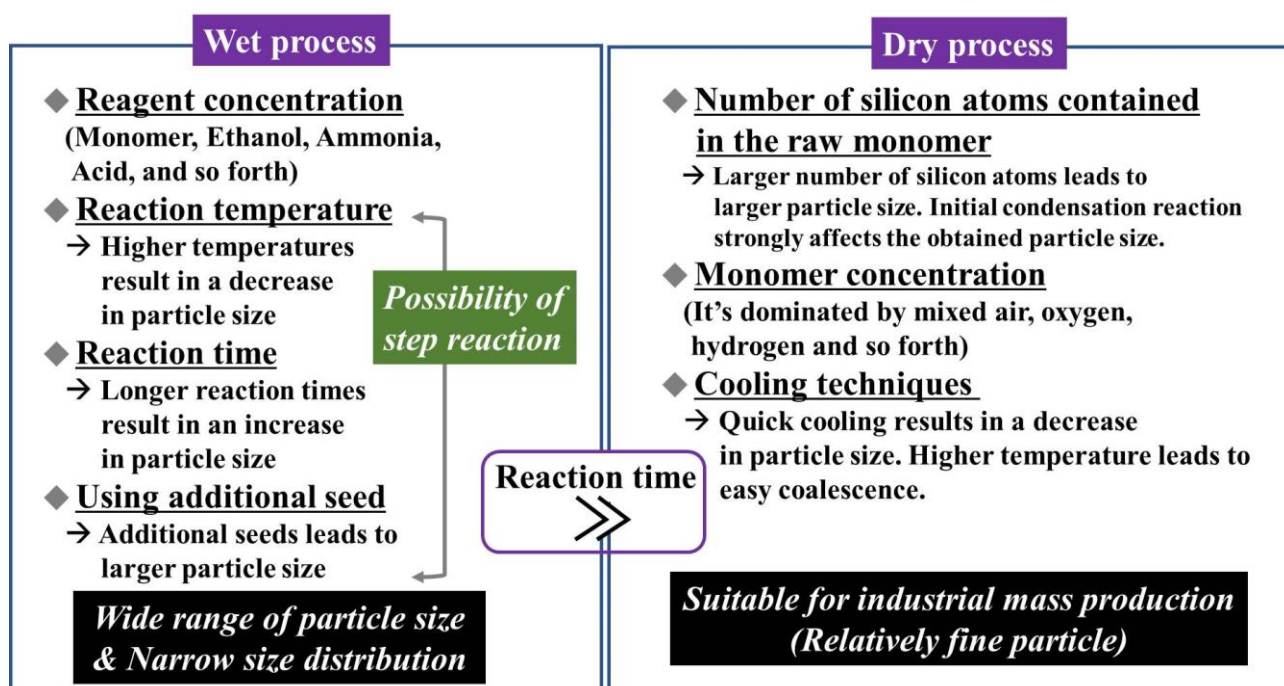


Fig. 2.5.1 湿式法と乾式法それぞれの粒子径制御因子の違い

2.6 まとめ

本章では湿式法と乾式法の2種類の製法で非晶質シリカを合成した。湿式法では、MTMSを原料としてゾルゲル法にてシリカ粒子を合成した。この製法では、反応時間の経過に従い、縮合シロキサンポリマーの粒子径の顕著な成長が観察された。得られる粒子径は、反応時間を変更することで調整可能であった。さらに種粒子を使用すれば、より粒子径の大きいシリカ粒子を合成できた。一方、乾式法では3種類の原料(MTMS、TEOS、OMCTSO)からシリカ粒子を合成した。得られたシリカの粒子径は、原料の分子構造、特に原料に含まれるSi原子の数と置換基の嵩高さが影響した。

本章で紹介したように湿式法、乾式法どちらの製造方法および得られるシリカ粒子にも特徴があり、いずれも工業的には重要である。特に乾式法は乾燥、焼成および粉碎などの追加処理工程を行わなくても連続的に高純度の粒子を製造できるため、工業的な大量生産に適しており、低炭素社会が叫ばれている昨今、省エネルギーの観点から重要な製法であると考えられる。乾式法をさらに工業的に適用させるためには粒子形状や粒子径の調整が必要であり、そのためには原料や燃焼条件等の適切な組み合わせが求められる。次章以降では原料や燃焼条件について、さらに詳細な検討を行うことにより、燃焼法による金属酸化物の合成についての知見を説明する。

参考文献

1. Kamiya H, Mitsui M, Takano H, Miyazawa S. Influence of particle diameter on surface silanol structure, hydration force, and aggregation behavior of alkoxide-derived silica particles. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000;83(2):287-293.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01187.x>
2. Kim K D, Kim H T. New process for the preparation of monodispersed, spherical silica particles. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002;85(5):1107-1113. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00230.x>
3. Ji Y, Sohn H Y, Jang H D, Wan B, Ring T A. Computational fluid dynamic modeling of a flame reaction process for silica nanopowder synthesis from tetraethylorthosilicate. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007;90(12):3838-3845. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02080.x>
4. Aoki M, Chikashige Y, Komatsubara T, Ueda M. Surface structure of fumed silica. *The Imaging Society of Japan*. 2015;54(2):140-147.
<https://doi.org/10.11370/isj.54.140>
5. Kim T G, An G S, Han J S, Hur J U, Park B G, Choi S C. Synthesis of Size Controlled Spherical Silica Nanoparticles via Sol-Gel Process within Hydrophilic Solvent. *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2017;54(1):49-54.
<https://doi.org/10.4191/kcers.2017.54.1.10>
6. Gurav A, Kudas T, Pluym T, Xiong Y. Aerosol processing of materials. *Aerosol Science and Technology*. 1993;19:411-452. <https://doi.org/10.1080/02786829308959650>
7. Kammler H K, Madler L, Pratsinis S E. Flame Synthesis of Nanoparticles. *Chemical Engineering Technology*. 2001;24(6):583-596.
[https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200106\)24:6<583::AID-CEAT583>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200106)24:6<583::AID-CEAT583>3.0.CO;2-H)

8. Adachi T, Silica microparticles used for LCD spacer. *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*. 2006;57(6):396-400. <https://doi.org/10.4139/sfj.57.396>
9. Zhu W, Pratsinis S E, Synthesis of SiO₂ and SnO₂ particles in diffusion flame reactions. *A.I.Ch.*

第3章 バーナ燃焼条件とシリカ粒子径の関係

3.1 緒言

第2章では非晶質シリカ粒子の製造方法として乾式法と湿式法の概略について紹介した。乾式法は、湿式法と比較して乾燥や焼成などの処理なしに簡潔に高純度の微粒子を得ることができるという特徴があり、省コスト・省エネルギーという観点から工業的な大量生産に適している。本章ではさらに乾式法に踏み込んで研究を行った。具体的には原料種として有機ケイ素化合物を用いて、原料種およびその他バーナから供給されるガス条件とシリカ粒子径の関係性について研究した。

乾式法において、特に火炎中でシリカ粒子を合成する手法については、原料種として四塩化ケイ素といったクロロシランを用いた研究(1-10)や、有機ケイ素化合物を使用した研究(11-17)が多く行われてきた。原料種として有機ケイ素化合物を用いると、四塩化ケイ素を用いた場合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。また原料種を選択によっては、塩素を使用せずにシリカ粒子を得ることが可能となる。ただし原料として有機ケイ素化合物を用いた場合に関しては、工業的な大量生産を考慮した研究や、同じ装置を用いて異なる種類の有機ケイ素化合物を比較した研究はほと

んどない。

塩素分を含む原料であるクロロシランは、世界中で大量生産されている乾式法シリカであるヒュームドシリカの原料種として使用されている (18)。ただしクロロシランを使用し製造されたフュームドシリカには少量の塩素が粒子内に残存することもあるため、用途によっては望ましくない。特に半導体向けアプリケーションなどの高純度、高品質の材料を必要とする用途では塩素を含まないシリカが好ましいが、有機ケイ素化合物を原料種とする乾式法でのシリカの量産例は少ない。したがって、乾式法において原料種として有機ケイ素化合物を使用する非晶質シリカ合成を研究することは重要となる。本章では乾式法にて 6 種類の原料種を使用し、粒子形状と粒子径に対する原料種の影響を研究した。合わせてバーナから供給されるガス条件、つまり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とシリカ粒子径の関係性について考察した。

3.2 実験方法

3.2.1 シリカ合成用原料種

Table 3.2.1 に 3 章での実験に使用した原料種を示す。今回の検討では原料種がシリカ粒子形状および粒子径へ与える影響を確認するため、分子中のケイ素原子数が異なる有機ケイ素化合物で、かつ工業的な製造を想定して大量に入手可能な 6 種類の原料種を選定し、用いた。

Table 3.2.1 使用した原料種

No.	Used raw monomers	Chemical formula	Molar mass (g/mol)	Boiling point (°C)	Number of Si atoms	Basic unit (kg/kg)
1	MTMS (methyltri-methoxysilane)	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	136	102	1	2.3
2	TMOS (tetramethoxy-silane)	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	152	121	1	2.5
3	TEOS (tetraethoxy-silane)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	208	168	1	3.5
4	HMDSO (hexamethyl-disiloxane)	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$	162	100	2	1.4
5	OMCTSO (octamethyl-cyclotetrasiloxane)	$[(\text{CH}_3)_2\text{OSi}]_4$	297	176	4	1.2
6	HMDS (hexamethyl-disilazane)	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$	161	127	2	1.3

原料種は全て富士フイルム和光純薬株式会社製の有機ケイ素化合物を使用した。Table 3.2.1 には、各原料種の前単位も併せて示している。前単位はシリカ 1kg を製造するのに必要な原料種の量 {原料種 (kg) /シリカ (kg)} として定義される。シリカは原料種と酸素の燃焼反応により得られるが、原料種単位重量あたりのシリカ生成量は原料種の前単位に依存する。

3.2.2 シリカ合成装置

Fig. 3.2.1 に 3 章での実験で使用したシリカ合成装置とバーナの概略図を示す。

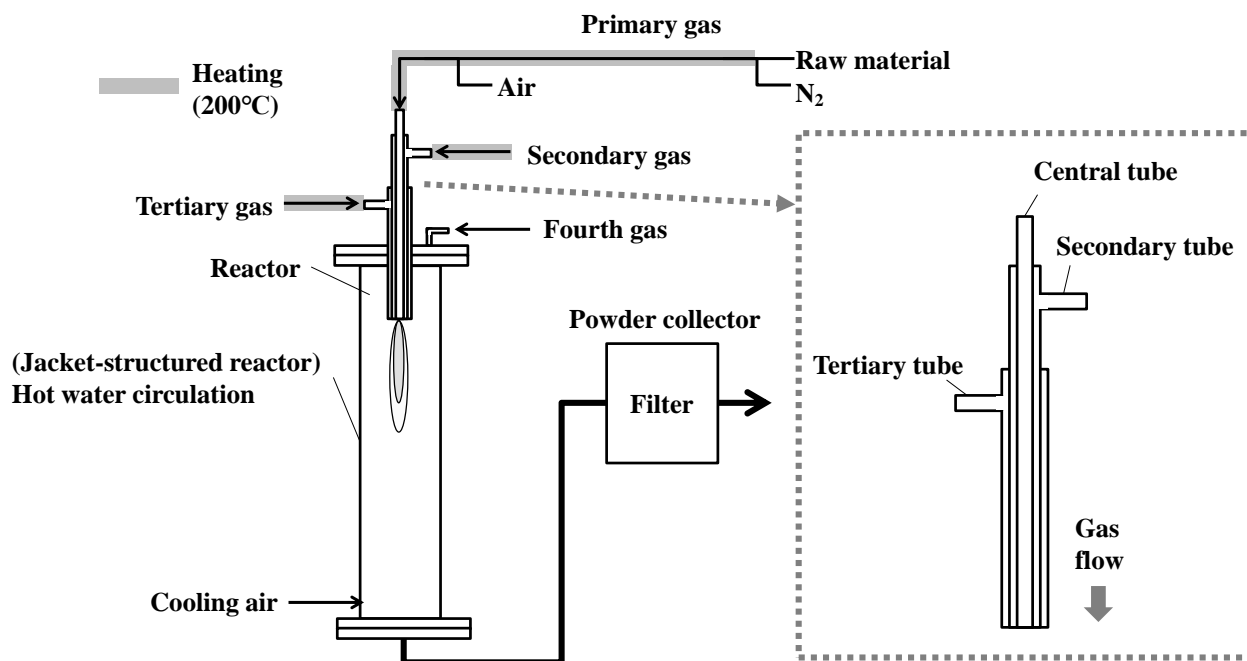


Fig. 3.2.1 使用したシリカ合成装置とバーナの概略図

バーナは同心三重管構造となっており、バーナの各管にガスを供給し、原料を燃焼させてシリカを得た。具体的には気化した原料および酸素、窒素を混合し 200℃に加熱して 1 次ガスとして同心三重管の中央管に供給した。中心管に最も近い外管である第一環状管には水素と窒素を混合して 2 次ガスとして供給した。さらにその外側に位置する第二環状管には酸素を 3 次ガスとして供給した。さらには火炎燃焼の安定性とガス冷却のため、バーナ周囲から 4 次ガスとして空気を供給した。ガス冷却は、原料燃焼後の高温ガスから反応器と配管材料を保護するために実施した。加えて 4 次ガスとして供給される空気だけではガスを十分に冷却することは困難であるため、反応器出口部から空気を供給してガスを冷却した。反応器保護に関して、今回はジャケット付き反応器を使用し、ジャケット部に冷媒（温水、70℃）を循環させた。燃焼によって発生した熱は冷媒に吸収され、効率的に除去される。実験中において問題なく燃焼ガスが冷却されているか確認するため、シリカ合成中は反応器出口のガス温度を測定し、常に観察しながら実験を行った。

3.2.3 分析方法

Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積 $\{S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)}\}$ は、窒素吸着 1 点 BET 法 (SA-1000、柴田理化学株式会社) により測定した。

粒子径は、遠心沈降式粒度分布計を用いて測定した。今回はディスク遠心式粒子径分布測定装置 (DC24000、CPS Instruments Inc) を使用して、シリカ濃度 1.5wt% の水性懸濁液の質量基準の粒子径分布を測定した。得られた質量基準の粒度分布に、累積度数が 10 質量%以上 90 質量%以下の範囲で対数正規分布を当てはめることにより累積 50%質量径 (D_{50}) を算出した。

粒子形状は、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM: S-5500 Hitachi High Technologies Corporation) を使用して分析した。

3.2.4 実験条件

Table 3.2.2 (A) ~ (C) に実験条件ならびに実験結果の一覧を示す。なお、表中の RO (1次ガスの調整パラメータ) は各原料の理論的な完全燃焼に必要な酸素量に対する実際に供給した酸素量の比を表す。

Table 3.2.2 実験条件と実験結果一覧

(A)			No.	1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3
			Raw monomer species		MTMS	MTMS	MTMS	TMOS	TMOS
Primary gas	Raw monomer	kg/h	0.131	0.131	0.131	0.167	0.167	0.167	
	N ₂	Nm ³ /h	0.017	0.013	0.010	0.017	0.014	0.011	
	Air	Nm ³ /h	0.667	0.533	0.400	0.702	0.562	0.421	
Secondary gas	H ₂	Nm ³ /h	0.162	0.162	0.162	0.162	0.162	0.162	
	N ₂	Nm ³ /h	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	
Tertiary gas	O ₂	Nm ³ /h	0.149	0.149	0.149	0.149	0.149	0.149	
Fourth gas	Air	Nm ³ /h	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	
Cooling air	Air	Nm ³ /h	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	
Basic unit		kg/kg	2.3	2.3	2.3	2.5	2.5	2.5	
Primary gas index	RO	-	1.0	0.8	0.6	1.0	0.8	0.6	
	Raw monomer concentration	-	3.1	3.8	5.0	3.3	4.1	5.4	
S _{BET}	Specific surface area	[m ² /g]	142	89	65	179	137	86	
D ₅₀	Median diameter	[nm]	52	65	85	55	56	76	

(B)			No.	3-1	3-2	3-3	4-1	4-2	4-3
Raw monomer species			TEOS	TEOS	TEOS	HMDSO	HMDSO	HMDSO	
Primary gas	Raw monomer	kg/h	0.120	0.120	0.120	0.086	0.086	0.086	
	N ₂	Nm ³ /h	0.019	0.015	0.011	0.017	0.014	0.010	
	Air	Nm ³ /h	0.737	0.590	0.442	0.678	0.542	0.407	
Secondary gas	H ₂	Nm ³ /h	0.162	0.162	0.162	0.162	0.162	0.162	
	N ₂	Nm ³ /h	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	
Tertiary gas	O ₂	Nm ³ /h	0.149	0.149	0.149	0.149	0.149	0.149	
Fourth gas	Air	Nm ³ /h	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	
Cooling air	Air	Nm ³ /h	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	
Basic unit		kg/kg	3.5	3.5	3.5	1.4	1.4	1.4	
Primary gas index	RO	-	1.0	0.8	0.6	1.0	0.8	0.6	
	Raw monomer concentration	-	1.7	2.1	2.8	1.7	2.1	2.8	
S _{BET}	Specific surface area	[m ² /g]	286	158	105	96	70	49	
D ₅₀	Median diameter	[nm]	74	75	65	62	77	103	

(C)			No.	5-1	5-2	5-3	6-1	6-2	6-3
Raw monomer species			OMCTSO	OMCTSO	OMCTSO	HMDS	HMDS	HMDS	
Primary gas	Raw monomer	kg/h	0.116	0.116	0.116	0.079	0.079	0.079	
	N ₂	Nm ³ /h	0.017	0.013	0.010	0.016	0.013	0.010	
	Air	Nm ³ /h	0.667	0.534	0.400	0.666	0.533	0.399	
Secondary gas	H ₂	Nm ³ /h	0.162	0.162	0.162	0.162	0.162	0.162	
	N ₂	Nm ³ /h	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	
Tertiary gas	O ₂	Nm ³ /h	0.149	0.149	0.149	0.149	0.149	0.149	
Fourth gas	Air	Nm ³ /h	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	
Cooling air	Air	Nm ³ /h	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	
Basic unit		kg/kg	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3	
Primary gas index	RO	-	1.0	0.8	0.6	1.1	0.8	0.6	
	Raw monomer concentration	-	1.3	1.6	2.1	1.6	2.0	2.6	
S _{BET}	Specific surface area	[m ² /g]	112	61	44	93	70	45	
D ₅₀	Median diameter	[nm]	55	76	105	60	74	97	

Fig. 3.2.2 に原料供給量と発熱量の関係を示す。

各原料種の供給量は、全ての原料種の燃焼発熱量が同じになるように調整した。具体的には全ての条件で総発熱量が 1.1Mcal/h となるように原料供給量を調整した。ここで本章の実験における発熱量は各原料種および水素の燃焼発熱量と供給量から算出している。ただし本章の実験では水素供給量は全条件で同一流量に設定したため、総発熱量は各原料種の燃焼発熱量と供給量に依存することになる。なお、今回の実験で総発熱量を揃えた理由は発熱量が工業規模での生産プラント建設コストに影響するためである。発熱量に関して、この実験で使用される全ての原料種は有機ケイ素化合物であり高い発熱量を持っていることから、燃焼によってシリカが生成されると同時に多大な熱量が発生する。捕集フィルターでシリカを回収するには、ガス温度をフィルター材質の耐熱温度以下に冷却する必要がある。ガス冷却のためには大量の空気を用いて反応ガスと混合させることで冷却する必要があるが、この冷却用空気の必要量によって配管径を含む装置全体のサイズが決定することになる。ここで、仮に燃焼によって発生する熱量が同じであれば、冷却用空気必要量は全ての原料種で同量となることから、この場合の生産プラントの規模および建設費は同じと見なすことができる。このように、今回は総発熱量を一定に保つことで工業的な生産プラントの規模および建設費が同じ、つまり投資金額が同じと仮定した上で研究を行った。

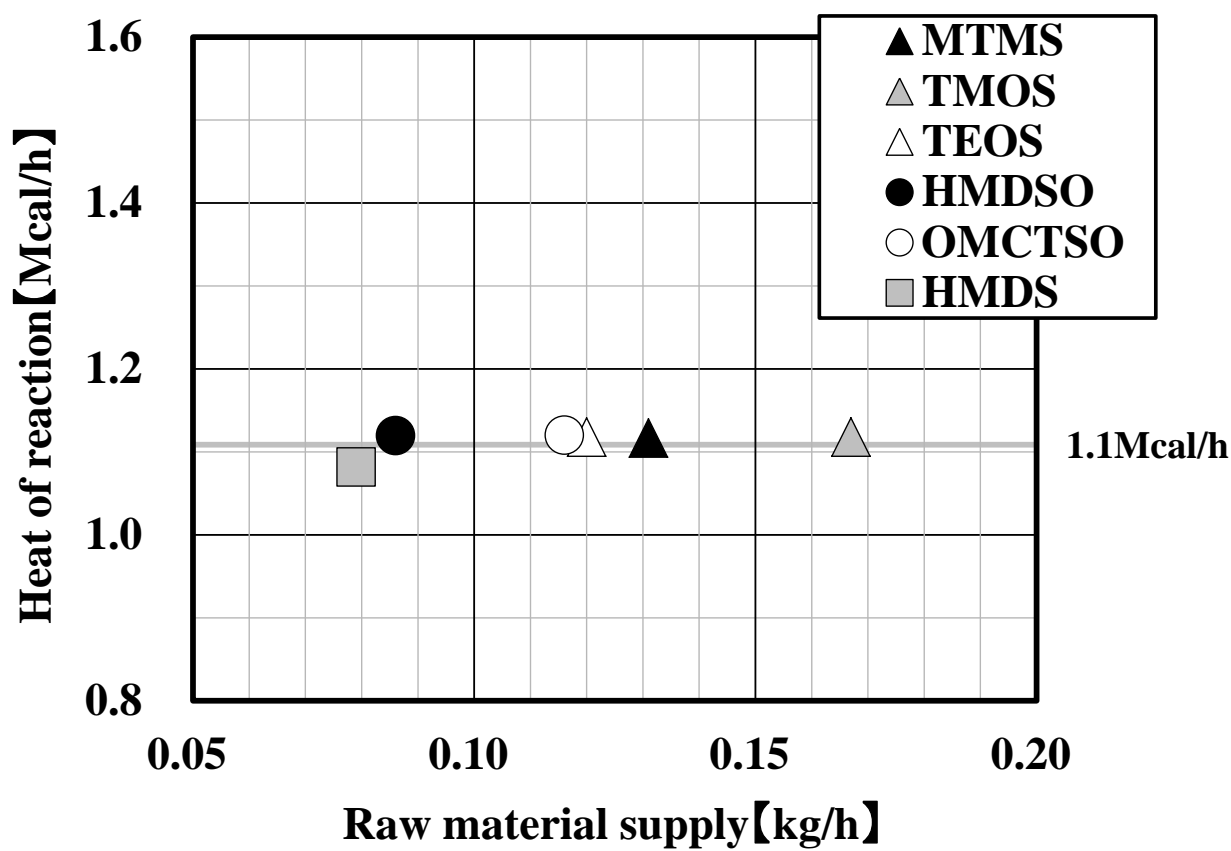


Fig. 3.2.2 原料供給量と発熱量の関係

3.3 実験結果と考察

3.3.1 合成したシリカの回収

Table 3.2.1 に示した原料種はいずれも容易に燃焼し、得られた白色シリカ粒子は捕集フィルターにて回収した。回収したシリカ粒子の比表面積に関して、再現性を同条件での試験を 3 回繰り返して評価した。得られた比表面積の標準偏差は $1\text{m}^2/\text{g}$ であり、再現性は良好であった。

Fig. 3.3.1 に RO=0.6 の条件で得られたシリカ粒子の SEM 画像を示す。

Fig. 3.3.1 より、原料としてアルコキシシラン系原料種 (MTMS、TMOS、および TEOS) を使用した場合は、シロキサン系原料種 (OMCTSO および HMDSO) とシラザン系原料種 (HMDS) を使用した場合と比較して、比表面積が大きく粒子径は小さいことが確認された。加えて大部分の粒子形状は球状だが、不規則な形状の粒子も一部存在した。これとは対照的に、原料として OMCTSO、HMDSO、および HMDS を使用した場合には、いずれの原料種においても粒子径が同程度の球状粒子が得られた。Fig. 3.3.1 には原料種の構造も示しているが、SEM 画像から確認される粒子径は、原料種の Si 含有量と置換基の種類が粒子形状と粒子径に影響を与える可能性を示唆した。

Fig. 3.3.1 RO=0.6 の条件で得られたシリカ粒子の SEM 画像

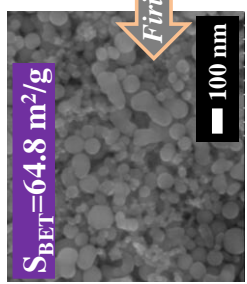
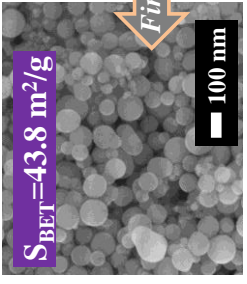
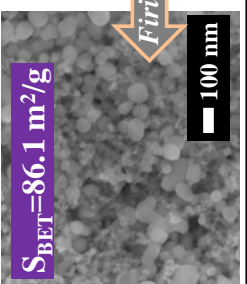
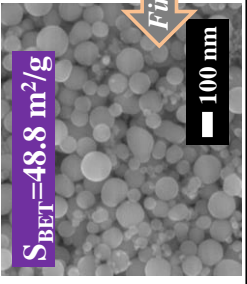
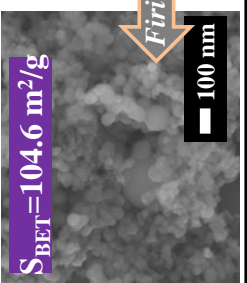
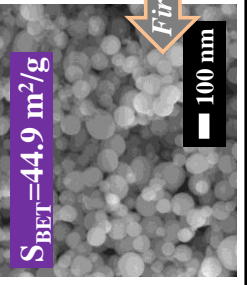
Raw monomers	SEM image	Molecular structure	Raw monomers	SEM image	Molecular structure
MTMS		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	OMCTSO		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
TMOS		$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	HMDSO		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
TEOS		$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	HMDS		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$

Fig. 3.3.2 に各原料種を用いて得られたシリカ粒子の遠心沈降粒度分布を示す。

Fig. 3.3.2 よりシロキサン系原料種とシラザン系原料種を使用して合成された粒子は同様の粒度分布を有していることが分かる。これとは対照的に、アルコキシシラン系原料種を使用して合成された粒子の粒度分布は、他の 2 種類の原料種を使用して合成された粒子の粒度分布と比較して、分布幅が狭く全体的に粒子径が小さいことが確認された。さらにアルコキシシラン系原料種の場合、粒度分布は使用する原料種に依存しており、原料種ごとに異なる粒度分布を持つことも確認された。この結果は、Fig. 3.3.1 で確認した SEM 画像と一致している。

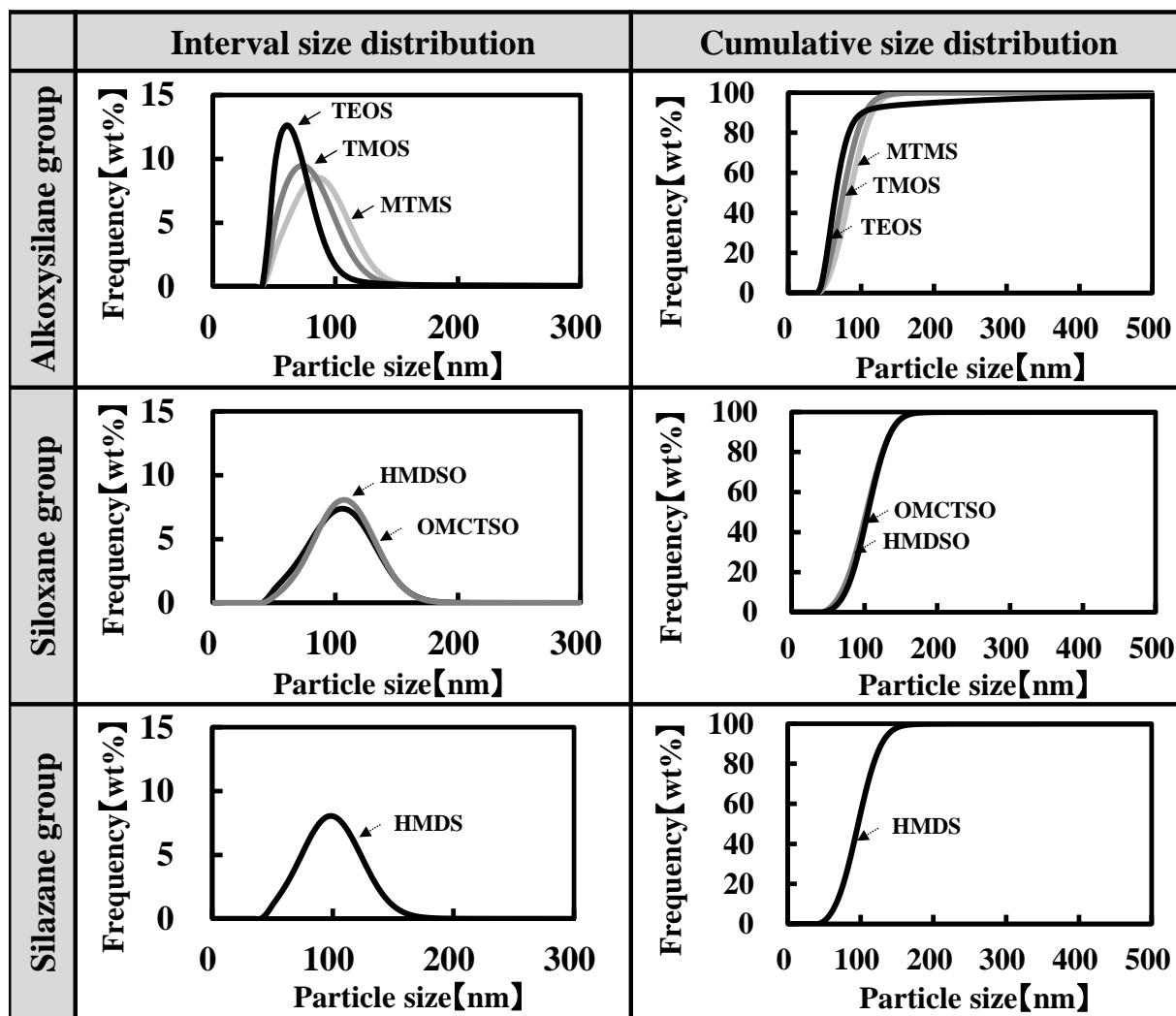


Fig. 3.3.2 各原料種を用いて得られたシリカ粒子の遠心沈降粒度分布

Fig. 3.3.3 に比表面積と粒子径（メジアン径、 D_{50} ）の関係を示す。

粒子径について、今回は遠心沈降式粒度分布計で測定されたシリカ粒度分布を対数正規分布にフィッティングさせて算出した。一般的に比表面積と粒子径には、 $S \times \rho \times a = 6$ { S : 比表面積 (m^2/g)、 ρ : シリカ比重 (g/cm^3)、 a : 粒子径 (μm)} という関係が存在する。この式の通り、比表面積と粒子径は反比例の関係にある。

Fig. 3.3.3 より原料種に関係なく比表面積と粒子径には反比例の関係性が存在することが確認された。ただし TEOS と TMOS に関しては比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ を超えると挙動が異なっている。この挙動の違いの理由として、比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ を超える条件では TEOS と TMOS を適切に燃焼させることができなかった、あるいは粒子径があまりにも小さいために遠心沈降式粒度分布計を使用して適切に粒子径が測定できなかった可能性が考えられる。

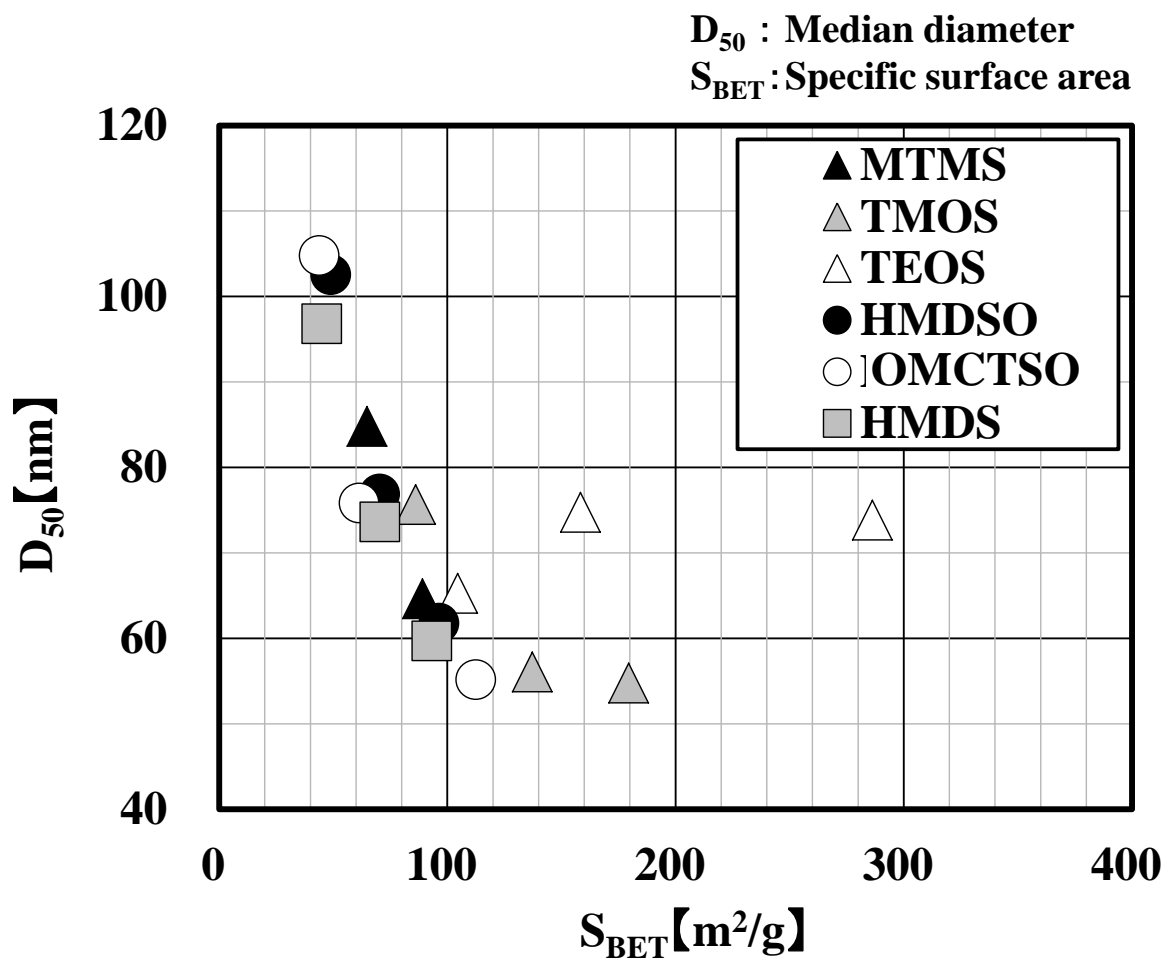


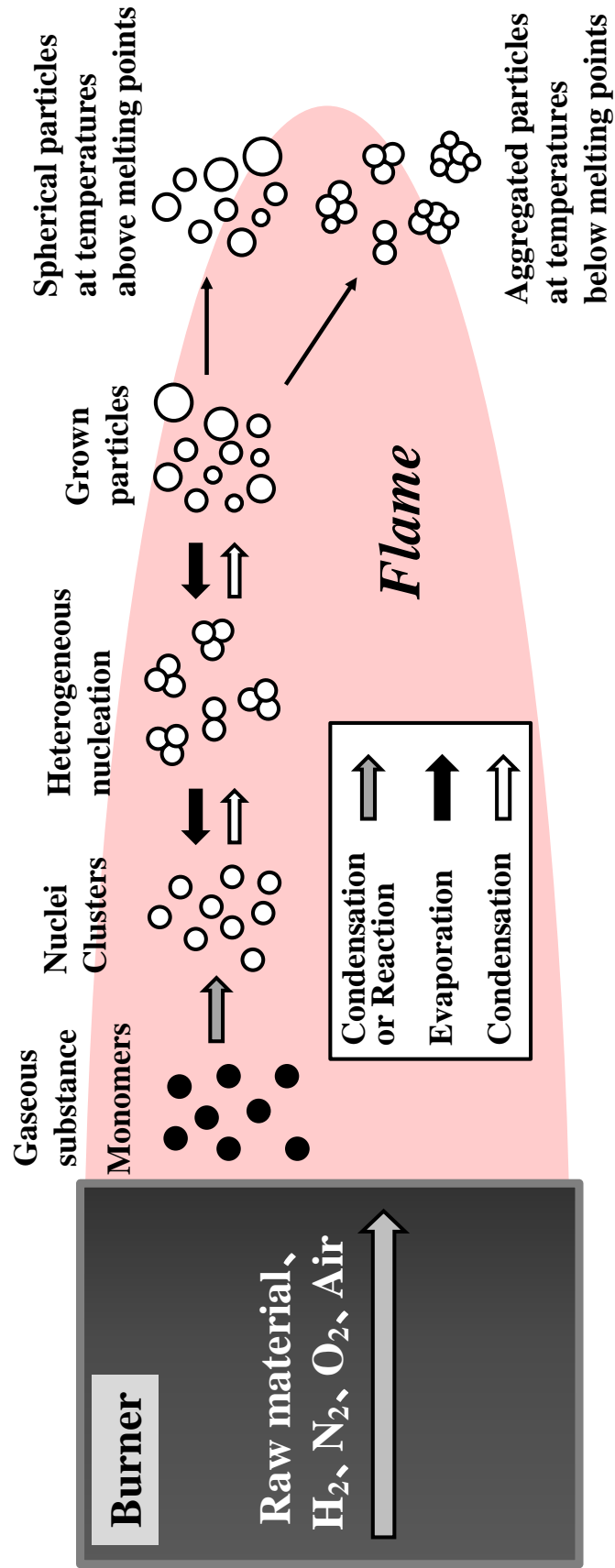
Fig. 3.3.3 比表面積と粒子径 (メジアン径、 D_{50}) の関係

Fig. 3.3.4 に粒子生成プロセスの概略図を示す (8,19)。

粒子が成長する過程において、最初に核とクラスターが物理的な冷却または化学反応によって形成される。その後、反応場で蒸発と凝集を繰り返すことにより、球状の一次粒子が成長する。さらに温度などの反応条件も蒸発と凝集に影響を与える。今回の実験の結果を考慮すると、原料種として OMCTSO、HMDSO、HMDS を用いた場合、粒子形状は球状であり、粒子径も MTMS、TMOS、TEOS よりも大きいことから、OMCTSO、HMDSO、HMDS の 3 種は MTMS、TMOS、TEOS の 3 種よりも高温下で粒子成長したと考える。対照的に MTMS、TMOS、TEOS の 3 種の場合、得られた粒子の一部は不規則な形状をしており、OMCTSO、HMDSO、HMDS の 3 種よりも粒子径は小さいことから、MTMS、TMOS、TEOS の 3 種を使用した場合は、OMCTSO、HMDSO、HMDS の 3 種よりも低い温度の下で粒子成長したと考える。

さらには、反応温度に加えて原料種中の Si 濃度と置換基の種類が粒子成長、つまり粒子径に影響を与える可能性がある。これらの関係については次節で説明する。ただし Fig. 3.3.3 における結果のように、TEOS および TMOS から得られたシリカの粒子径について、遠心沈降式粒度分布計を使用した場合には懸念があることから、次節以降では比表面積の値を粒子径の対応値とみなして考察することとした。

Fig. 3.3.4 粒子生成プロセスの概略図



3.3.2 シリカ粒子径に対する原料種の影響

前節で示した結果は、原料種が粒子径に影響を与える可能性について示唆した。本節では原料種と粒子径の関係、およびその他の影響が想定される要素と粒子径の関係について考察する。前節で述べたように、今回の実験結果においては比表面積と粒子径は反比例するという関係を基にして、比表面積を粒子径の対応値とみなして以降の考察を進めた。

今回の実験では、各原料種に対して RO として 3 種類 (RO=1.0、0.8、0.6) のバーナガス組成を使用した。このことから原料種の違いと 1 次ガス組成の違いを同時に考慮してそれらの影響を考察するのは困難であった。したがって、各要素と粒子径の関係を個別に考察することにした。まずは 1 次ガス組成と粒子径の関係を考察した。

1 次ガス流量は、RO (Required Oxygen) と定義した指標に従って調整した。RO は原料種の完全燃焼に必要な酸素量に対する供給酸素量の比率を表す。具体的には次のように計算される。

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

例えば、RO=1.0 は、1 次ガスに供給する酸素量が原料の完全燃焼に必要な酸素量に等しいことを示す。完全燃焼に必要な酸素量は燃焼反応式から計算できる。RO<1.0 の場合、1 次ガスに供給される酸素量は、原料種の完全燃焼に必要な酸素量よりも少ないということを表す。この実験では、同一原料種間における各条件の原料供給量はそれぞれ一定に保ち、かつ RO を 0.6~1.0 の間で変化させて実験した。また 1 次ガス以外のガスの流量は、全条件で同一に設定した。

3.3.3 バーナガス条件と粒子径の関係

Fig. 3.3.5 (A) に RO と比表面積の関係を、Fig. 3.3.5 (B) に断熱火炎温度と比表面積の関係を示す。

ここで断熱火炎温度とは、断熱状態での完全燃焼を仮定した場合の燃焼ガス温度である(20)。実際には実験装置の外側からは放熱による熱損失が発生するため、実際の燃焼ガス温度は断熱火炎温度よりも低くなる。しかしそれでも燃焼ガス温度を実測するのは困難であるため、今回は燃焼ガス温度を断熱火炎温度で代用することとした。必要な熱力学的特性値は「NIST-JANAF 熱化学表 (21)」から取得した次の式を使用して、断熱火炎温度を計算した。

$$T_b = T_u + Q / C_m$$

T_b : 断熱火炎温度 (°C)

T_u : 燃焼前ガス温度 (°C)

Q : 燃焼熱 (Mcal/h)

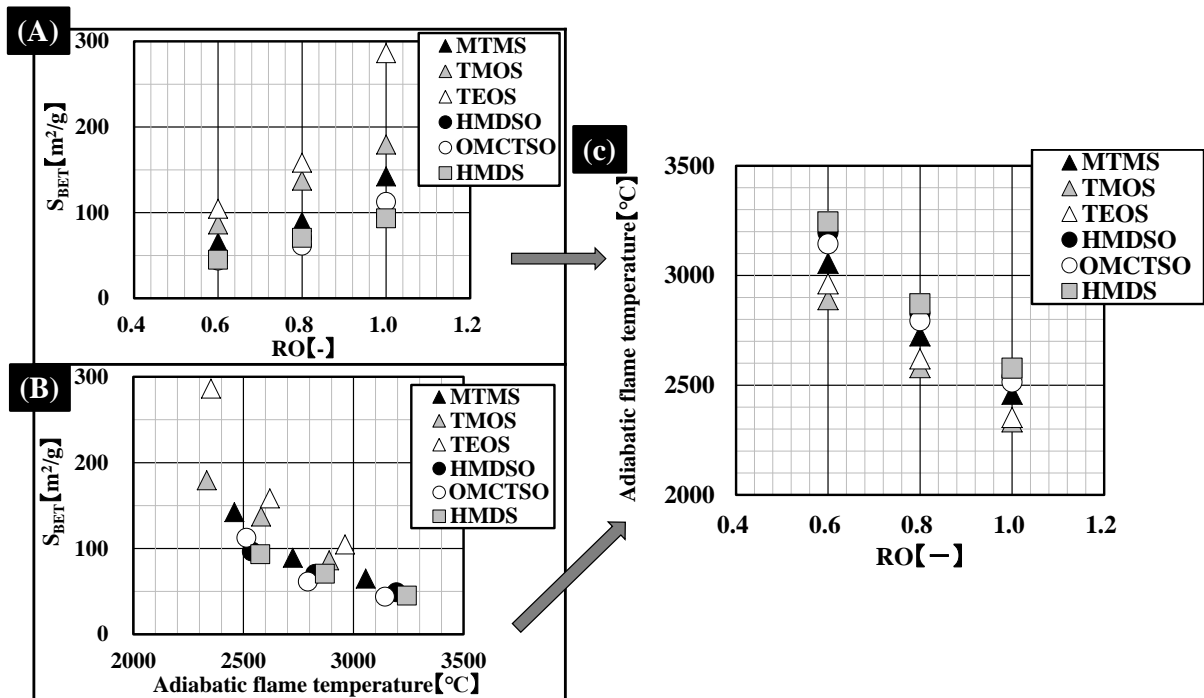
C_m : T_u と T_b 間の平均熱容量 (Mcal/°C · h)

Fig. 3.3.5 (A) (B) の結果よりシリカ粒子径は、各原料種ごとに RO と断熱火炎温度の影響をそれぞれ受けることが確認された。

Fig. 3.3.5 (C) には RO と断熱火炎温度の関係を調べた結果を示す。今回、断熱火炎温度は 1 次、2 次および 3 次ガスの各流量を考慮して計算した。ここで 2 次および 3 次ガス組成は固定されているので、1 次ガス組成のみが条件によって変化することになる。したがって断熱火炎温度は、RO と関連する 1 次ガス組成の変化の影響を受ける。つまり断熱火炎温度は RO と関係すると言える。例えば RO が増加するにつれて 1 次ガスとして供給される窒素および空気の量が増加する。1 次ガス中の窒素および空気の量が増加すると、ガス全

体の熱容量が増加し断熱火炎温度は低下する方向なので、結果的に RO の増加で断熱火炎温度は低下することになる。このように RO と断熱火炎温度には Fig. 3.3.5 (C) に示すような関係性が存在する。

以上より、バーナに供給するガス条件と粒子径の関係をまとめる。各原料種の粒子径は断熱火炎温度に依存するが、これは今回の条件設定において断熱火炎温度は RO、つまり 1 次ガス組成の影響を受けることを意味する。また Fig. 3.3.5 (C) からはシロキサン原料種およびシラザン原料種の断熱火炎温度が、アルコキシシラン原料種の断熱火炎温度よりも高いことも併せて確認された。このように断熱火炎温度および粒子径は 1 次ガス組成だけでなく原料種の影響も受けることとなる。



Adiabatic flame temperature and S_{BET} }
 RO and S_{BET} } **correlations**

Silica particle size is related to RO and adiabatic flame temperature in each raw monomer.

Silica particle size is affected by the primary burner gas composition. *RO = The primary burner gas

Fig. 3.3.5 (A) 各原料モノマーの必要酸素 (RO) と比表面積の関係、(B) 各原料モノマーの断熱火炎温度と比表面積の関係、(C) RO と断熱火炎温度の関係

3.3.4 原料種と粒子径の関係

Fig. 3.3.6 (A) に原料濃度と比表面積の関係を、Fig. 3.3.6 (B) に原単位と比表面積の関係を示す。原料濃度は、1次ガス中における原料の体積割合での濃度を表す。

Fig. 3.3.6 (A) からはいずれの RO においても原料濃度と比表面積に関係性は確認されない。一方、Fig. 3.3.6 (B) からは、原単位と比表面積の間に相関関係が存在することが確認された。ここで原単位とは 1kg のシリカを製造するのに必要な原料量 (kg) として定義される。すなわち原単位は原料種中の Si 濃度を表す。具体的には Si 濃度が高いほど原単位における必要原料量は少なくなるため原単位の値は小さくなり、逆に Si 濃度が低いほど必要原料量は多くなるため原単位の値は大きくなる。Fig. 3.3.6 (B) のように原単位と比表面積の間に関係性が存在するのは原単位が原料中の Si 濃度を表し、その Si 濃度が粒子径に影響を与えるためであると推察した。具体的には原料中の Si 濃度が高いほどシリカ粒子の火炎中で衝突頻度が高まり、凝集成長を繰り返しやすいため、粒子径は大きくなる。対照的に Si 濃度が低い場合には粒子径は小さくなる。

また Si 濃度に加えて、官能基の嵩高さも粒子径に影響を与える可能性がある。Fig. 3.3.1 の分子構造を改めて確認すると、原料構造中の Si 原子の数と官能基の嵩高さが粒子径および比表面積に影響を与えている可能性も示唆される。例えば粒子径が異なる TMOS と TEOS を比較すると Si にメトキシ基が結合しているか、あるいはエトキシ基が結合しているかという違いが存在する。一方で粒子径の大きいシロキサン原料種およびシラザン原料種では Si に結合する C 系の官能基として全てメチル基が結合している。このように原料中の Si 濃度と嵩高さは粒子径に影響を与えることが推察されるが、今回の結果からは原料中の Si 濃度と嵩高さは集約して原単位として反映されたと考える。

まとめると Fig. 3.3.6 は次の 2 つの結果を示す。同 RO 下での 1 次ガス中の原料濃度は原料種の選択次第で異なるが、粒子径との関係性は存在しない。対照的に原料の原単位、つまり原料中の Si 濃度は粒子径に影響を与える。すなわち RO 一定の場合では粒子径は原料

の原単位に反比例する関係性が存在する。

以上の結果より、1次ガス組成と原料種はどちらも粒子径に影響を与える。よってバーナ
燃焼条件とシリカ粒子径の関係を考えるためには1次ガス組成と原料種の両方の観点を考
慮する必要がある。これまでの結果より、1次ガスの組成で決まるROと、また原料種で決
まる原単位のそれぞれの要素が粒子径と関係性があることが確認された。つまりROと原
単位を一緒に考慮することで、さらに精度よく粒子径との関係を示すことができるのでは
ないかと考えた。

Fig. 3.3.6 (A)原料濃度と比表面積、(B)原単位と比表面積の関係

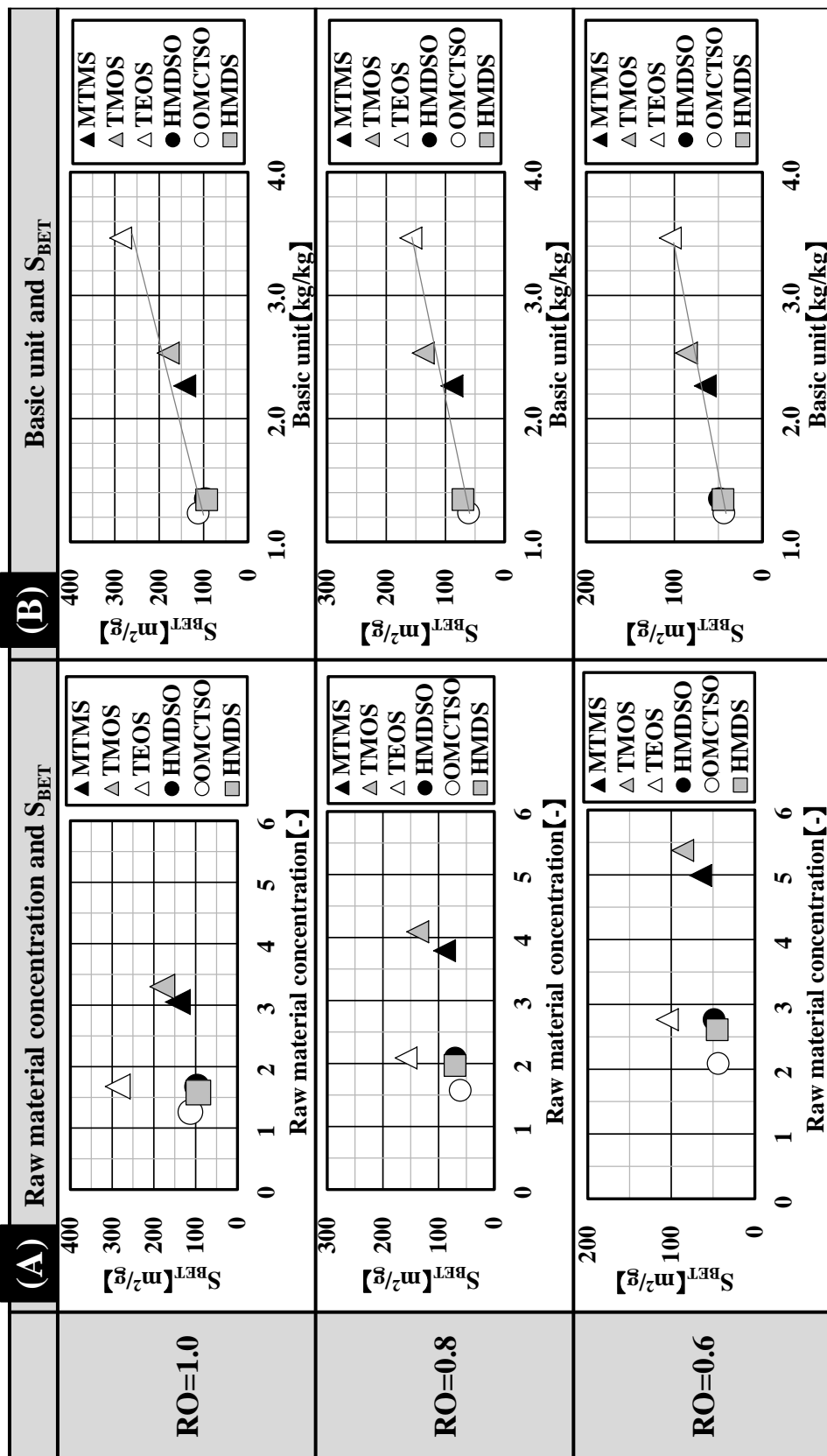


Fig. 3.3.7 に濃度指数と比表面積の関係を示す。ここで濃度指数は RO と原単位の積と定義する。

Fig. 3.3.7 より、濃度指数と比表面積の間には強い関係性を確認できた。この結果より RO と原単位、つまり 1 次ガス組成および原料種から粒子径を調整することが可能になると言える。

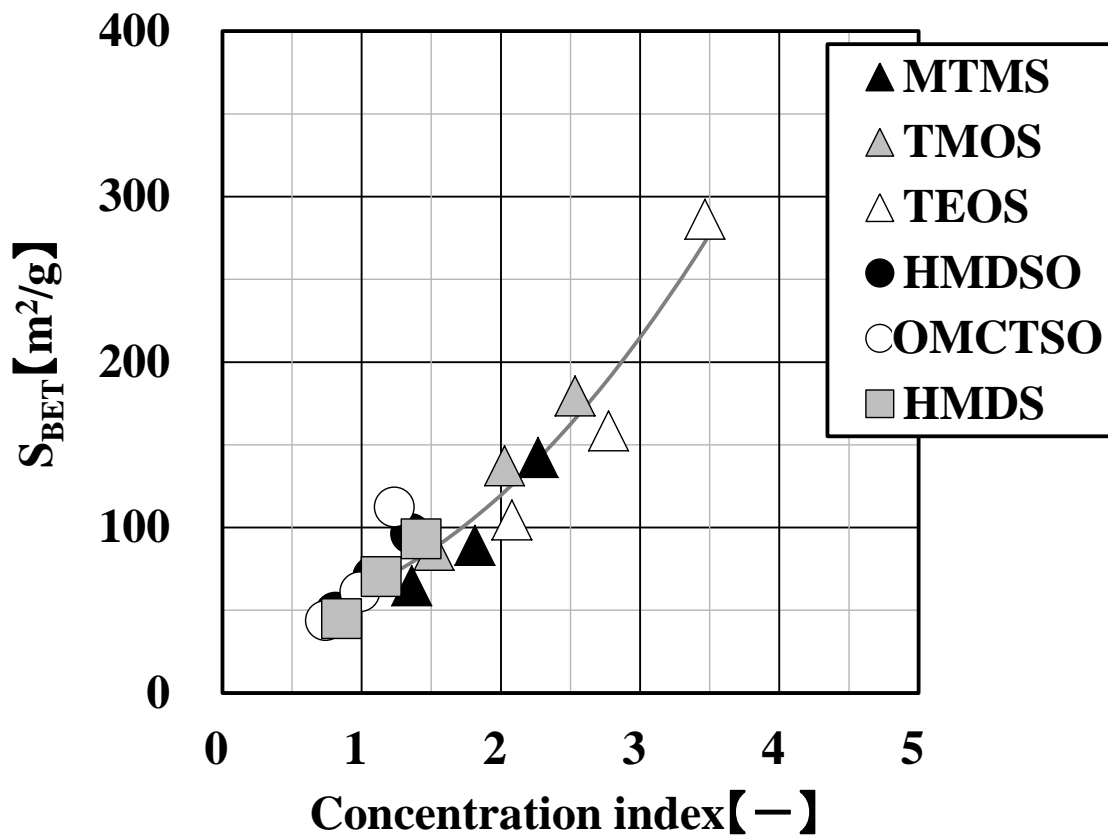


Fig. 3.3.7 濃度指数と比表面積の関係

Fig. 3.3.8 に原料種と 1 次ガス組成が粒子径に及ぼす影響の概略図を示す。Fig. 3.3.8 に示すように粒子径は原料種および 1 次ガス組成の影響を受ける。つまり RO と原単位の両方が粒子径に影響することとなる。この関係性を利用することで RO と原単位の組み合わせ次第で粒子径を所望の値に調整することが可能となる。

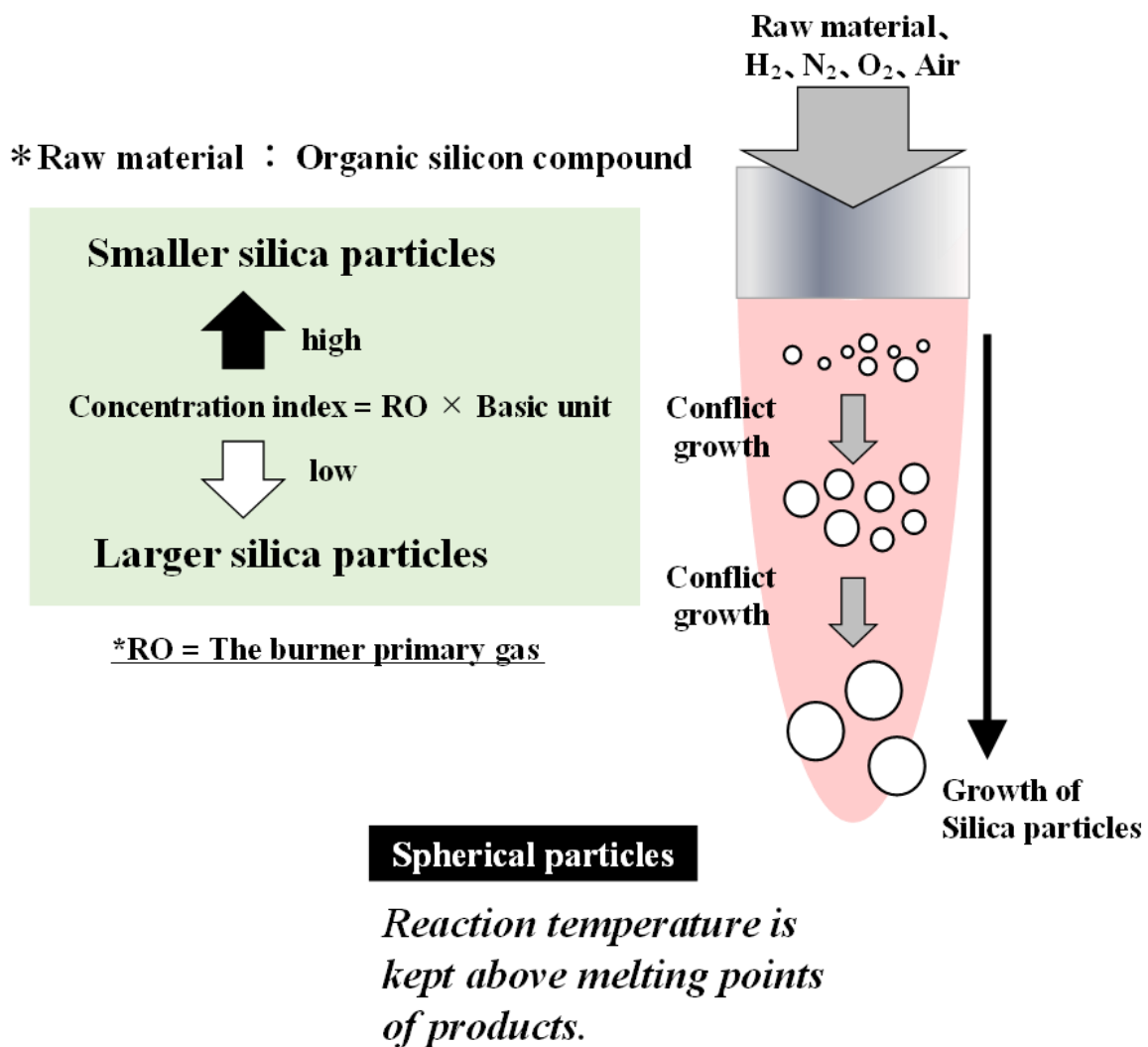


Fig. 3.3.8 原料種と 1 次ガス組成が粒子径に及ぼす影響の概略図

3.4 まとめ

本章における研究では 6 種類の原料種 (MTMS、TMOS、TEOS、HMDSO、OMCTSO、HMDS) を用い、乾式法にて球状シリカ粒子を得た。本章では原料種および 1 次ガス組成が球状シリカ粒子の粒子径に与える影響について研究した。粒子径は原料種の前単位と 1 次ガス組成を表わす RO の組み合わせによって決定される。原料種の前単位は原料中の Si 濃度および官能基の高さ、また RO は断熱火炎温度を表す指標となる。本章の結果より、前単位と RO の組み合わせによって粒子径が決まるというメカニズムが明らかとなった。このように 3 章では球状シリカ粒子の粒子径を調整するための要素を解明することができた。

参考文献

1. Ulrich G D. Theory of Particle Formation and Growth in Oxide Synthesis Flames. *Combustion Science and Technology*. 1971;4 (1) : 47-57.
<https://doi.org/10.1080/00102207108952471>
2. Formenti M, Juillet F, Meriaudeau P, Teichner S J, Vergnon P. Preparation in a hydrogen-oxygen flame of ultrafine metal oxide particles. Oxidative properties toward hydrocarbons in the presence of ultraviolet radiation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1972;39 (1) :79-89.
3. Ulrich G D, Milnes A, Subramanian N S, Particle Growth in Flames. II: Experimental Results for Silica Particles. *Combustion Science and Technology*. 1976;14:4-6.
4. Ulrich G D, Rieh J W. Aggregation and growth of submicron oxide particles in flames. *Journal of Colloid and Interface Science* Volume. 1982;87 (1) :257-265.
5. Ulrich G D. Flame synthesis of fine particles. *Chem. Eng. News*. 1984;62 (32) :22-29.
6. Ochiai M. Fumed Silica. *Journal of aerosol research*. 1990;5 (1) :32-43.
<https://doi.org/10.11203/jar.5.32>
7. Chung S L, Sheu Y C, Tsai M S. Formation of SiO_2 Al_2O_3 and $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ Particles in a Counterflow Diffusion Flame. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992;75 (1) :117-123. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05452.x>
8. Pratsinis S E. Flame aerosol synthesis of ceramic powders. *Progress in Energy and Combustion Science*. 1998;24 (3) :197-219.
[https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(97\)00028-2](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00028-2)
9. Control of Surface modification and dispersion, aggregation of silica particles.

Technical Information edited by Institute Co., Ltd. 2009: 23-28.

10. Aoki M, Chikashige Y, Komatsubara T, Ueda M. Surface Structure of Fumed Silica. 2015;54 (2) :140-147. <https://doi.org/10.11370/isj.54.140>
11. Lipowitz J. Flammability of poly (dimethylsiloxanes) . A model for combustion. J. Fire Flammability. 1976;7:482-503
12. Briesen H, Fuhrmann A, Pratsinis S E. The effect of precursor in flame synthesis of SiO₂. Chemical Engineering Science. 1998;53 (24) :4105-4112. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00219-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00219-X)
13. Kammler H K, Madler L, Pratsinis S E. Flame Synthesis of Nanoparticles. Chemical Engineering Technology. 2001;24 (6) :583-596. [https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200106\)24:6<583::AID-CEAT583>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200106)24:6<583::AID-CEAT583>3.0.CO;2-H)
14. Tsantilis S, Briesen H, Pratsinis S E. Sintering Time for Silica Particle Growth. Aerosol Science and Technology. 2001;34 (3) :237-246. <https://doi.org/10.1080/02786820119149>
15. Wegner K, Pratsinis S E. Scale-up of nanoparticle synthesis in diffusion flame reactors. Chemical Engineering Science. 2003;58 (20) :4581-4589. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.07.010>
16. Mueller R, Kammler H K, Pratsinis S E, Vital A, Beaucage G, Burtscher P. Non-agglomerated dry silica nanoparticles. Powder Technology. 2004;140 (1-2) :40-48. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.01.004>
17. Wegner K, Pratsinis S E. Gas-phase synthesis of nanoparticles scale-up and design of flame reactors. Powder Technology. 2005;150 (2) :117-122. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.11.022>
18. Hannebauer B, Menzel F. The Combustion of SiCl₄ in Hot O₂/H₂ Flames. Z.

Anorg. Allg. Chem. 2003;629:1485-1490. <https://doi.org/10.1002/zaac.200300053>

19. Okuyama K, Masuda H, and Morooka S. Biryushi Kogaku published by Ohmsha, Ltd. 1992;79-88

20. Niioaka T, Kouno M, and Satou J. Nenshougenshou no Kiso published by Ohmsha, Ltd. 2001;176-180

21. NIST-JANAF Thermochemical Tables <https://janaf.nist.gov/>

第 4 章 火炎周囲の温度環境とシリカ粒子径の関係

4.1 緒言

第 3 章では乾式法を用いた球状シリカ粒子の合成に関して、有機ケイ素化合物である原料種とバーナ 1 次ガス組成、つまりバーナでの燃焼条件が粒子径へ与える影響について研究した。結果として粒子径は原料種の前単位と 1 次ガス組成を表わす RO の組み合わせによって決定されることが確認された。本章では粒子径に影響を与える要因としてバーナで形成される火炎ではなく、バーナ周囲の燃焼環境に着目した。

前章では、シリカの粒子形状と粒子径の調整に影響を及ぼす重要な要因として原料種と 1 次ガス組成に焦点を当てた。これは過去の研究 (1-8) と同様に原料種やバーナでの燃焼状態、具体的には燃焼温度や滞在時間がシリカの粒子径に影響を与えると考えたためである。一方でバーナでの燃焼状態以外にも、バーナ周囲の温度環境が燃焼状態に影響を及ぼせば必然的にシリカの粒子形状や粒子径にも反映されることが想定された。しかしながら、これまで火炎周囲の温度環境としてバーナ周囲を流れるガスに着目した研究はほとんどない。

よって本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（以下、反応器径と記載）に着目して研究を行った。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、今回は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併せて着目した。

4.2 実験方法

4.2.1 シリカ合成用原料種

本章の研究では原料として富士フイルム和光純薬株式会社製のオクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)を用いた。オクタメチルシクロテトラシロキサンを用いたのは実験上のハンドリング性が良好であったためである。

4.2.2 シリカ合成装置

Fig. 4.2.1 に、本章の研究で使用したシリカ合成装置とバーナの概略図を示す。

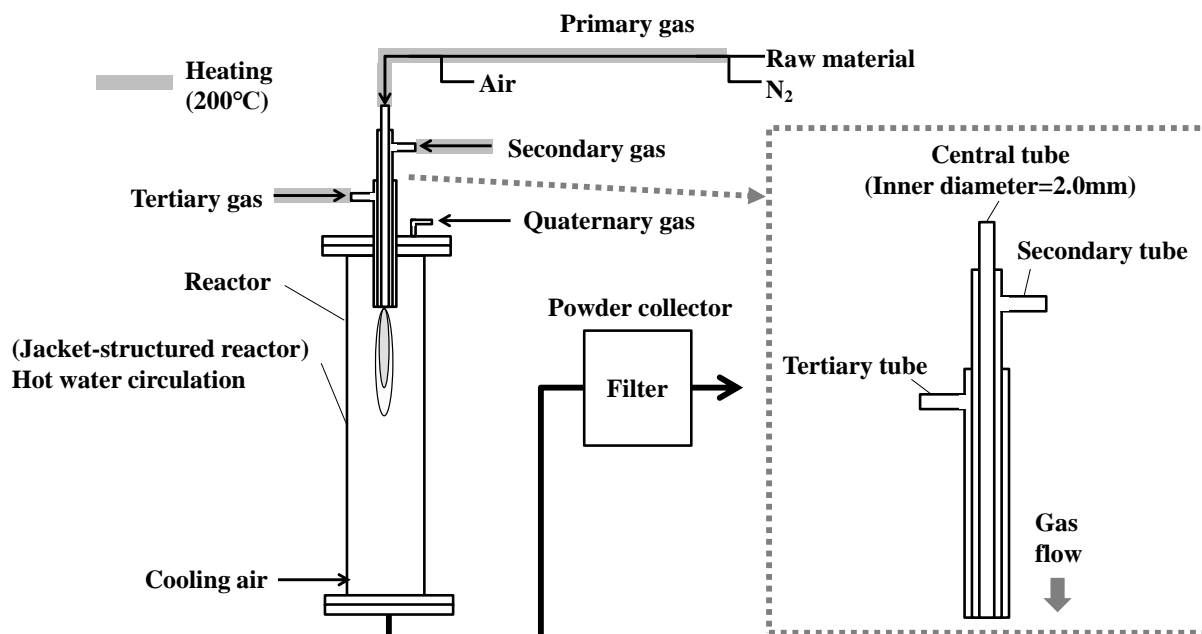


Fig. 4.2.1 使用したシリカ合成装置とバーナの概略図

バーナは同心三重管構造となっており、バーナの各管にガスを供給し、原料を燃焼させてシリカを得た。具体的には、気化した原料および酸素、窒素を混合し 200℃に加熱して 1 次ガスとして同心三重管の中央管に供給した。中心管に最も近い外管である第一環状管には水素と窒素を混合して 2 次ガスとして供給した。さらにその外側に位置する第二環状管には酸素を 3 次ガスとして供給した。さらには火炎燃焼の安定性とガス冷却のために、バーナの周囲から空気を 4 次ガスとして供給した。ガス冷却は、原料燃焼後の高温ガスから反応器と配管材料を保護するために実施した。加えて 4 次ガスとして供給される空気だけではガスを十分に冷却することは困難であるため、反応器出口部から空気を供給してガスを冷却した。反応器保護に関して、前章の研究に引き続きジャケット付き反応器を使用し、ジャケット部に冷媒（温水、70℃）を循環させた。加えて今回はバーナ周辺の燃焼環境を反応器の冷媒が吸収した熱量から見積もるため冷媒の反応器の入口温度と出口温度をそれぞれ測定した。

4.2.3 分析方法

Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面積[$S_{BET}(m^2/g)$]は、窒素吸着 1 点 BET 法(SA-1000、柴田理化学株式会社)により測定した。

粒子径は、遠心沈降式粒度分布計を用いて測定した。今回はディスク遠心式粒子径分布測定装置 (DC24000、CPS Instruments Inc) を使用して、シリカ濃度 1.5wt%の水性懸濁液の質量基準の粒子径分布を測定した。得られた質量基準の粒度分布に、累積度数が 10 質量%以上 90 質量%以下の範囲で対数正規分布を当てはめることにより累積 50%質量径 (D_{50})を算出した。

粒子形状は、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM: S-5500 Hitachi High Technologies Corporation)を使用して分析した。

4.2.4 実験条件

Table 4.2.1 と Table 4.2.2 に実験条件を示す。Table 4.2.1 は今回の実験におけるガス条件を示す。今回の実験ではバーナガス組成の影響を排除するために、1次ガス組成の指標である RO(Required Oxygen)を 0.8 に固定した。また原料である OMCTSO の供給量およびバーナの 2次ガス組成、3次ガス組成も全条件で固定した。Table 4.2.2 には 4次ガス流量と使用した反応器径の組み合わせを示す。Table 4.2.2 に示すように今回の実験では 4次ガス流量と反応器径の組み合わせにより種々の燃焼環境を設定した。

Table 4.2.1 今回の実験におけるガス条件

Raw monomer species			OMCTSO
Primary gas	Raw monomer	kg/h	.160
	N ₂	Nm ³ /h	.014
	Air	Nm ³ /h	.736
Secondary gas	H ₂	Nm ³ /h	.162
	N ₂	Nm ³ /h	.065
Tertiary gas	O ₂	Nm ³ /h	.149
Primary gas index	RO	–	.8

Abbreviation: OMCTSO, octamethyl-cyclo-tetra-siloxane; RO, required oxygen.

Table 4.2.2 4次ガス流量と使用した反応器径の組み合わせ

	Outer diameter (mm)	Inner diameter (mm)	Quaternary gas (Air)					
			Nm ³ /h					
			6.0	2.6	1.3	.3	.0	
Reactor size	3 inch	89.1	81.1	○	–	–	–	–
	1 inch	34.0	28.0	○	○	–	○	–
	3/4 inch	27.2	22.2	–	–	○	○	○
	1/2 inch	21.7	16.7	–	–	–	○	○

○: Implementation; – No implementation.

4.3 実験結果と考察

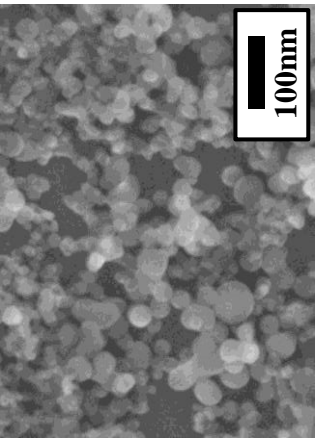
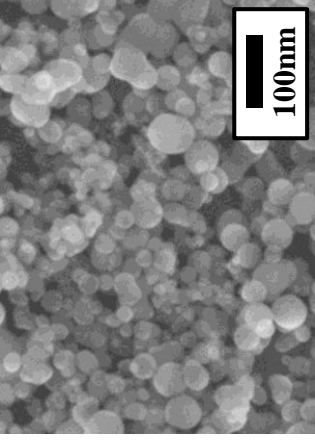
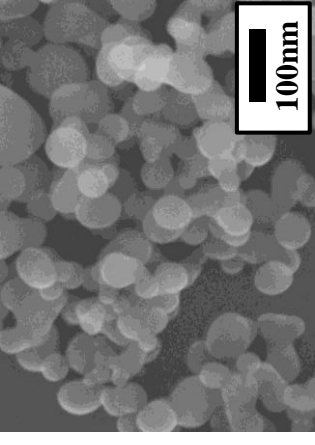
4.3.1 粒子径に対する 4 次ガス流量の影響

はじめに反応器径を 1 インチに固定した場合における 4 次ガス流量とシリカ粒子形状および粒子径の関係を調べた。

Fig. 4.3.1 に反応器径 1 インチ固定時の FE-SEM 画像を示す。Fig. 4.3.1 の結果より全条件で球状のシリカが得られたことが確認された。つまり粒子生成・成長のメカニズムとしては、いずれの条件においてもシリカは高温下で熔融して表面張力により表面積が減少することで球状になり、その後急速に冷却されることで、球状のシリカが得られたと推察される。

Fig. 4.3.2 に反応器径 1 インチ固定時の遠心沈降粒度分布を示す。Fig. 4.3.2 より 4 次ガス流量が減少するにつれて、粒子分布は粒子径が大きくなる側にシフトすることが確認された。

Fig. 4.3.1 反応器径1インチ固定時のFE-SEM画像

Quaternary gas	6.0 Nm ³ /h	2.4 Nm ³ /h	0.3 Nm ³ /h
S _{BET}	94 m ² /g	83 m ² /g	54 m ² /g
D ₅₀	65 nm	65 nm	106 nm
SEM image			

D₅₀ : Median diameter, S_{BET} : Specific surface area

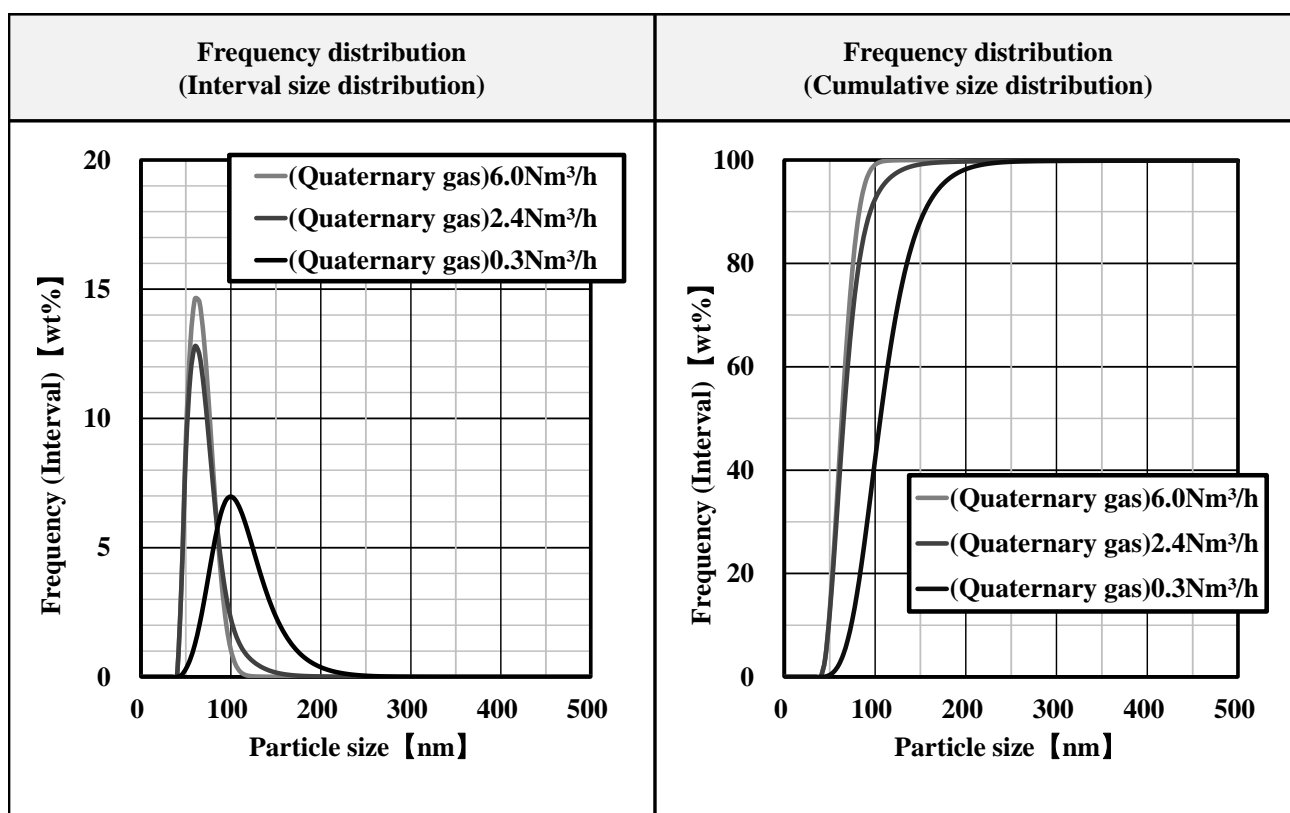


Fig. 4.3.2 反応器径 1 インチ固定時の遠心沈降粒度分布

Fig. 4.3.3 に 4 次ガス条件と比表面積および粒子径の関係を示す。Fig. 4.3.3(A)には 4 次ガス流量と比表面積および粒子径の関係を、Fig. 4.3.3(B)には反応器塔内流速と比表面積および粒子径の関係を示す。ここで、本研究では反応器塔内流速を「バーナからの 1 次～3 次ガスと 4 次ガスの合計量を用いて計算したバーナ先端位置における反応器塔内のガス流速」と定義する。この定義に従えば、反応器径と 4 次ガス流量を調整することにより、反応器塔内流速を調整することができる。本節の実験のように反応器径を固定して 4 次ガス流量を調整した場合、反応器塔内流速は 4 次ガス流量次第で変化する。なお、Fig. 4.3.3 では反応器内の 4 次ガス流量および反応器塔内流速のどちらが粒子径に支配的な影響を与えるかを確認するため、(A)と(B)それぞれを分けて結果を示した。

結果として、Fig. 4.3.3 (A)に示すように 4 次ガス流量を $0.3\text{Nm}^3/\text{h}$ から $2.4\text{Nm}^3/\text{h}$ に増加させると、比表面積は大きくなり、粒子径は小さくなった。ただし 4 次ガス流量を $2.4\text{Nm}^3/\text{h}$ から $6.0\text{Nm}^3/\text{h}$ に増加させても、比表面積と粒子径はわずかにしか変化しなかった。また Fig. 4.3.3 (B)においては、反応器塔内流速が $0.7\text{Nm}/\text{s}$ から $1.7\text{Nm}/\text{s}$ に大きくなった場合に粒子径は小さくなったが、反応器塔内流速が $1.7\text{Nm}/\text{s}$ から $3.2\text{Nm}/\text{s}$ とさらに大きくなっても粒子径はほとんど変化しなかった。

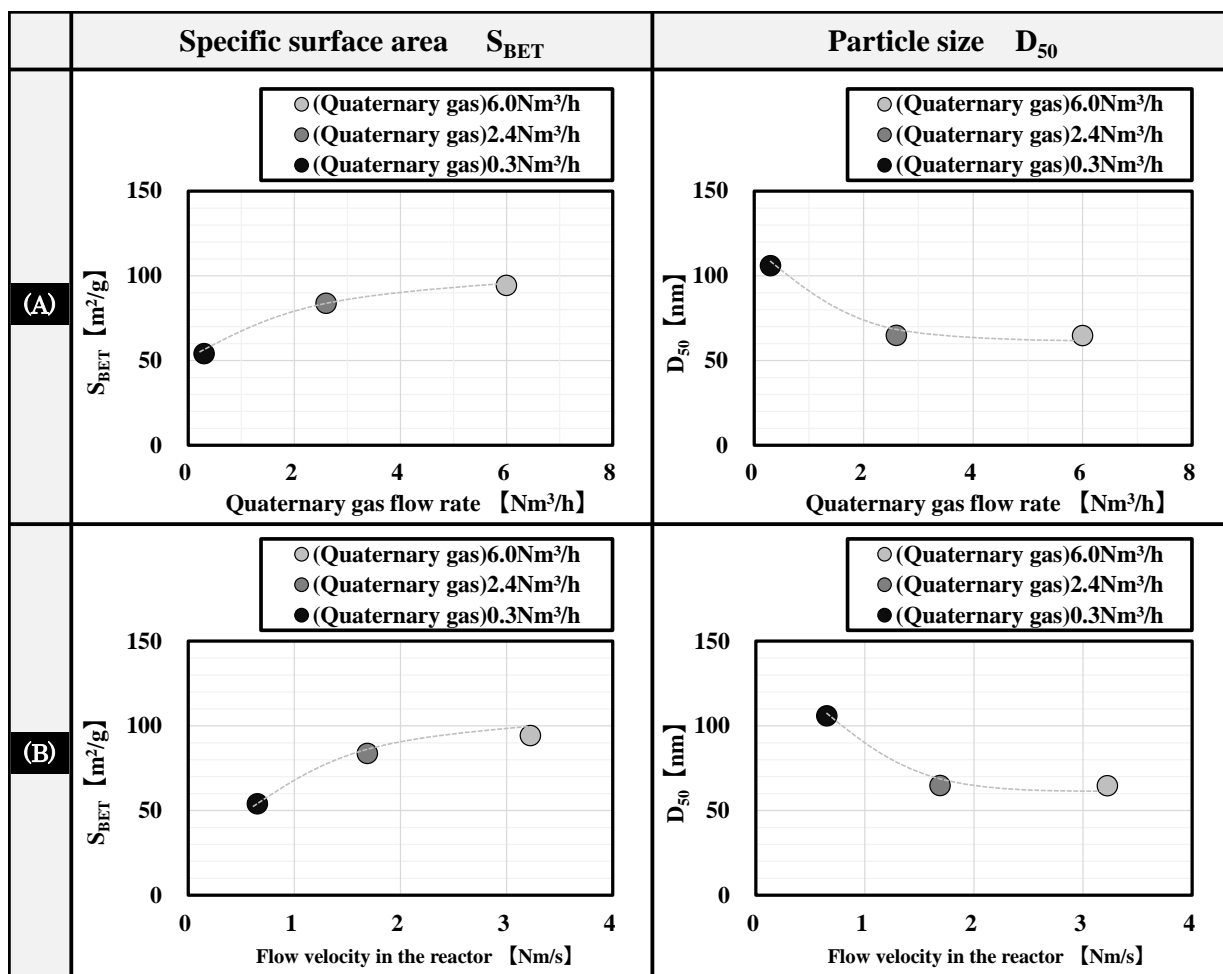


Fig. 4.3.3 (A) 4 次ガス流量と比表面積および粒子径の関係、(B) 反応器内の流速と比表面積および粒子径の関係

この結果から、反応器径を固定して 4 次ガス流量を調整すると粒子径が変化することが確認された。ただし 4 次ガス流量が $2.4\text{Nm}^3/\text{h}$ 、反応器塔内流速が $1.7\text{Nm}/\text{s}$ をそれぞれ超えると、粒子径は変化しなかった。つまり、粒子径は 4 次ガス流量がある閾値を超えるまでは火炎周囲のガス環境の影響を受けるが、閾値を超えると影響を受けなくなることが示唆された。4 次ガス流量の影響で粒子径が変化したのは火炎周囲の温度環境が変化したためであり、特に 4 次ガス流量あるいは反応器塔内流速が小さく、火炎周囲の温度が高温になる場合には、火炎周囲の温度環境が粒子径に与える影響が大きいことが推察された。

今回の実験結果より、火炎周囲の温度環境によってシリカの成長領域である高温ガス中の粒子の熔融状態が変化したと考える。特に 4 次ガス流量あるいは反応器塔内流速が小さい場合には粒子径は大きくなる方向となることから、この状態では相対的に粒子成長が促進される環境になっている。一方で 4 次ガス流量あるいは反応器塔内流速が閾値を超えて粒子径が変化しなかったのは、4 次ガスによって火炎が十分に冷やされた場合、それ以上火炎周囲の温度環境は粒子成長に影響を与えず、粒子径はバーナガス条件のみで決まるためと考える。

前章と本章におけるここまでの研究結果を併せて考えると、シリカ粒子径は原料種、バーナガスの状態、および火炎周囲のガス環境の影響を受けることが予想される。今回の研究では原料種とバーナガス条件を固定し、火炎周囲のガス環境の影響のみを変化させてその影響を確認した。結果として 4 次ガス流量が小さい場合は粒子が成長しやすい環境であるため粒子径は大きくなるが、4 次ガス流量が一定以上大きくなると火炎周囲の温度環境の影響を受けなくなるほど火炎周囲が十分に冷却されるため、粒子径は原料種とバーナガス条件のみで決まると推察した。

本章の研究では、1 次ガス、2 次ガス、3 次ガスに該当するバーナガス条件は全条件で同一であり、原料と水素の燃焼に由来する熱量は変化しない。従って火炎周囲のガス温度は 4 次ガスの熱容量に大きく影響を受ける。例えば 4 次ガス流量が小さい場合、熱容量も小さ

いことから火炎周囲のガス温度は相対的に高くなり粒子が成長しやすくなる。また反応器塔内流速に関しては、反応器塔内流速が小さい場合に粒子径は大きくなった。これは反応器塔内流速が遅いほどガスの対流が小さくなり、火炎周囲のガス温度の冷却速度が遅くなること、つまり高温状態が長く維持されることでシリカ粒子は成長したと考えられる。逆に反応器塔内流速が増加すると、ガスの対流が大きくなることで火炎周囲のガス温度の冷却速度も大きくなるため、相対的に粒子成長が困難になり粒子径は小さくなる。

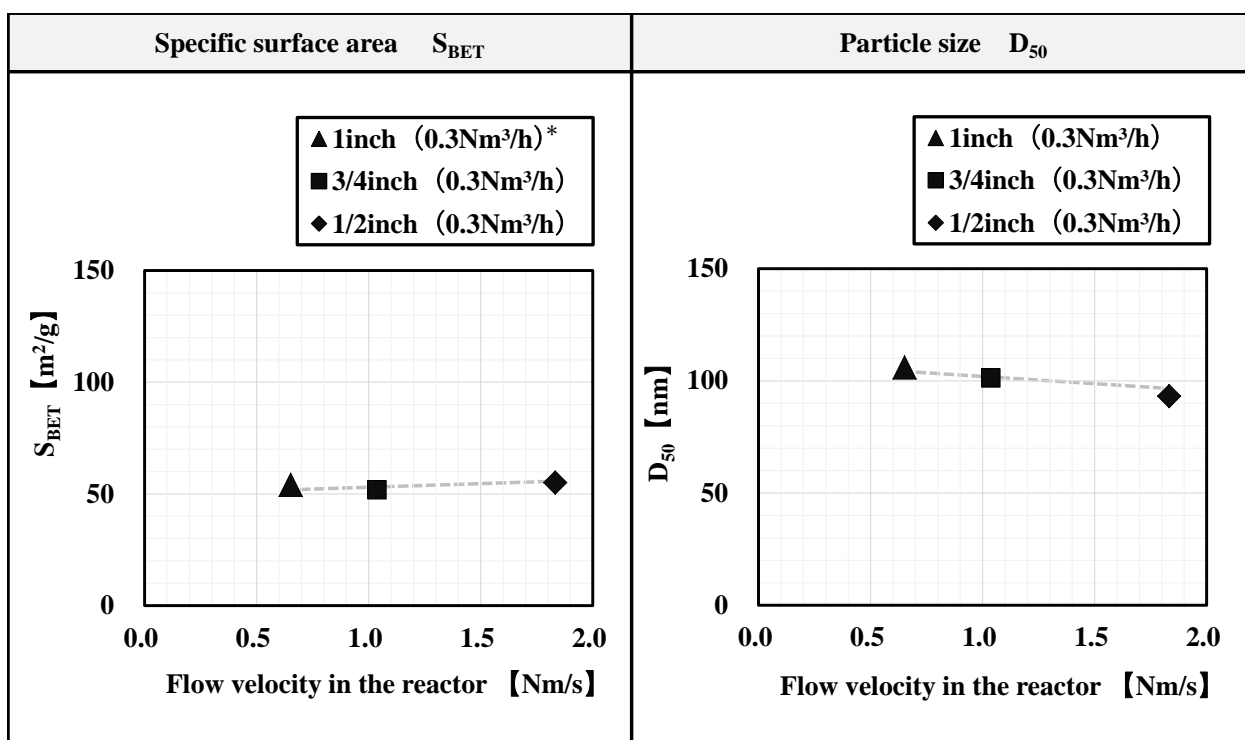
ただし本節の実験結果からは4次ガス流量と反応器塔内流速は同時に変化したため、4次ガス流量と反応器塔内流速のどちらが粒子径に支配的な影響を与えたのかは解明できなかった。よって、次節からは4次ガス流量と反応器塔内流速の影響をそれぞれ分離して実験することにより、どちらが粒子径に支配的な影響を与えるのかを確認した。

4.3.2 反応器塔内流速の影響（4次ガス流量を固定）

本節における実験では4次ガス流量を固定した場合の反応器塔内流速と粒子径の関係を調べた。具体的には4次ガス流量を0.3Nm³/hに固定して、反応器径を調整することによって反応器塔内流速を変化させた。

Fig. 4.3.4 に反応器塔内流速と比表面積および粒子径の関係を示す。

Fig. 4.3.4 に示す結果より、反応器塔内流速が粒子径へ与える影響は小さいことが確認された。なお、いずれの条件でも安定した燃焼状態によりシリカが得られた。当初は反応器塔内流速が大きいと火炎の冷却速度が速くなることで粒子径は小さくなると想定していた。具体的には反応器塔内流速が大きいほど、火炎を形成するガスと4次ガスの混合が速く進むため、火炎は冷却されやすくなり、結果としてシリカ粒子は成長しにくいと想定した。しかし想定とは異なり反応器塔内流速の粒子径への影響は小さかった。これは反応器塔内流速よりも4次ガス流量の方が火炎周囲の温度に大きな影響を与えるためであると推察した。次節ではこの推察に関する結果について詳しく説明する。



* () Indicates the quaternary gas flow rate

Fig. 4.3.4 反応器塔内流速と比表面積および粒子径の関係

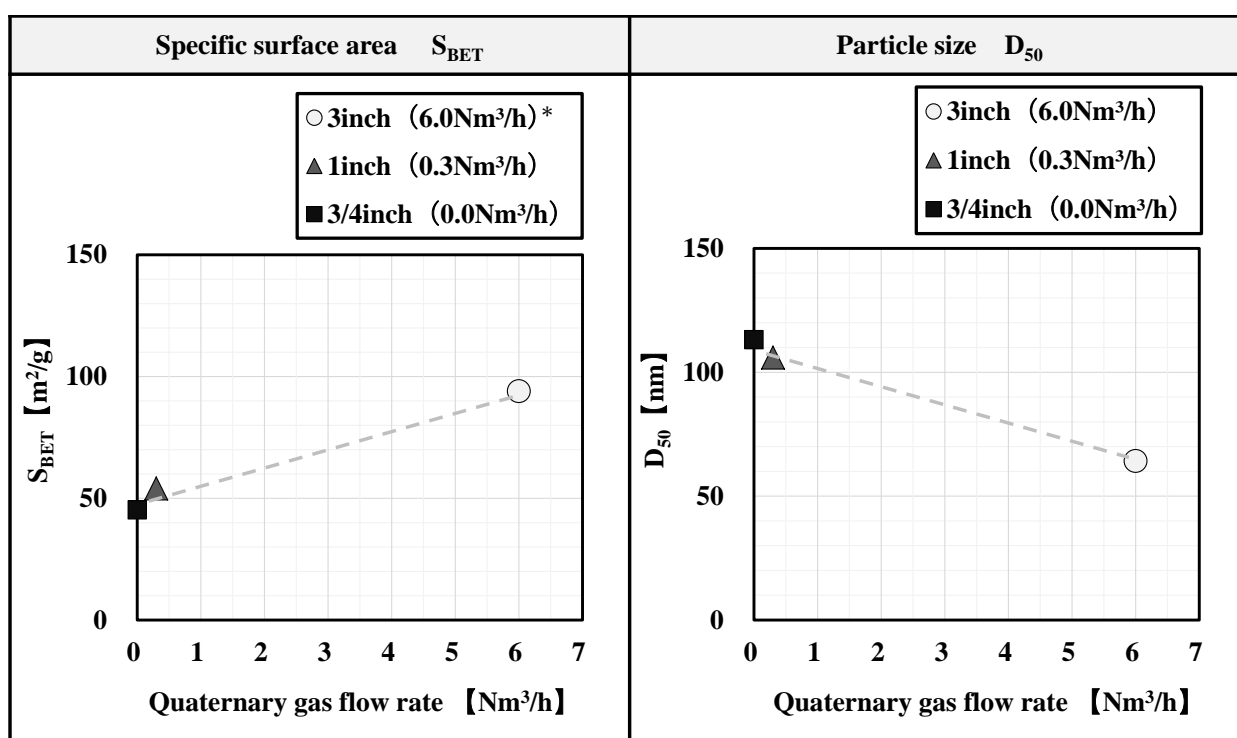
4.3.3 4次ガス流量の影響（反応器塔内流速を固定）

前節の結果より、反応器塔内流速が粒子径に与える影響は小さいことが確認された。本節では反応器塔内流速を一定に設定した場合に、4次ガス流量が粒子径に与える影響を確認した。

本節での実験においては反応器塔内流速が0.4~0.8Nm/sの範囲内で概ね一定になるように、反応器径と4次ガス流量を調整した。ただし反応器塔内流速は反応器径とバーナガス条件の関係で完全に一定にすることはできなかった。これは反応器の製作可能なサイズや流量計の設定に限界が存在する為である。

Fig. 4.3.5に4次ガス流量と比表面積および粒子径の関係を示す。Fig. 4.3.5に示す結果から、4次ガス流量と粒子径の間には明確な相関関係が存在することが確認された。特に4次ガス流量が増加すると粒子径は減少し、4次ガス流量が減少すると粒子径は増加した。この実験では4次ガスの流量によって反応器塔内流速を一定に調整していることから、4次ガス流量が火炎周囲の温度と粒子径に影響を与えたと推察する。

今回の研究では火炎周囲の温度環境として4次ガス流量と反応器塔内流速に着目し、どちらが粒子径に支配的な影響を与えるかを明らかにすることを目的として実験を進めた。ここまでの結果では4次ガス流量と比較すると反応器塔内流速の影響は小さいということが確認された。ただし反応器塔内流速が火炎周囲の温度環境に与える影響が全く無いということではない。さらに言えば、4次ガス流量と反応器塔内流速以外にも火炎周囲の温度環境に影響を与える要因が存在する可能性もある。



* () Indicates the quaternary gas flow rate

Fig. 4.3.5 4次ガス流量と比表面積および粒子径の関係

Table 4.3.1 に実験結果一覧を示す。Table 4.3.1 の実験結果より 4 次ガス流量と反応器内塔内流速を変数として比表面積との関係を重回帰分析で確認した結果、相関係数は 0.86、決定係数(R^2)は 0.65 であった。4 次ガス流量および反応器塔内流速と比表面積の間の相関は高かった。しかしながら、決定係数の値は 4 次ガス流量と反応器塔内流速に加えて粒子径に影響を与える他の要因があることを明らかにした。そこで火炎周囲の温度環境に影響を与える要因を更に詳しく調べるために、反応器冷却用の冷媒である温水の吸熱量に着目した。

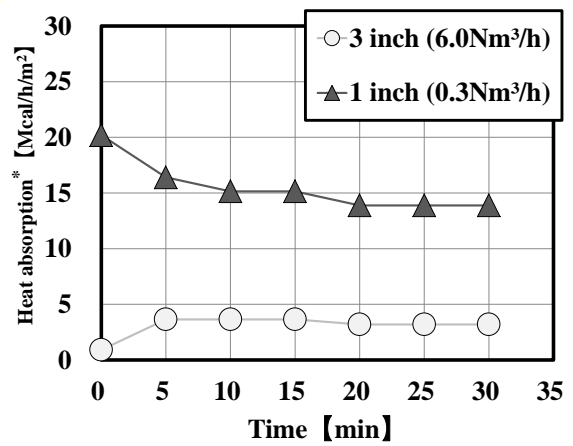
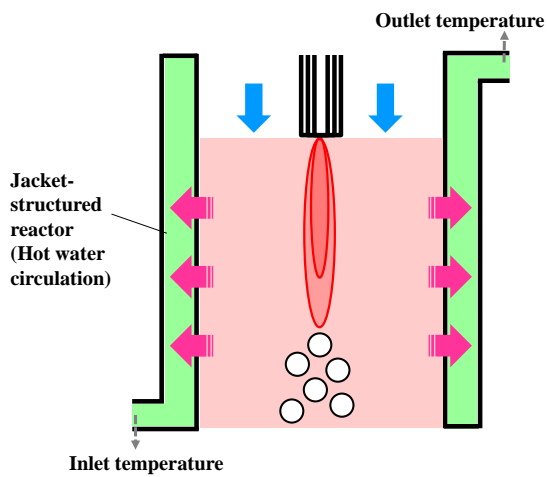
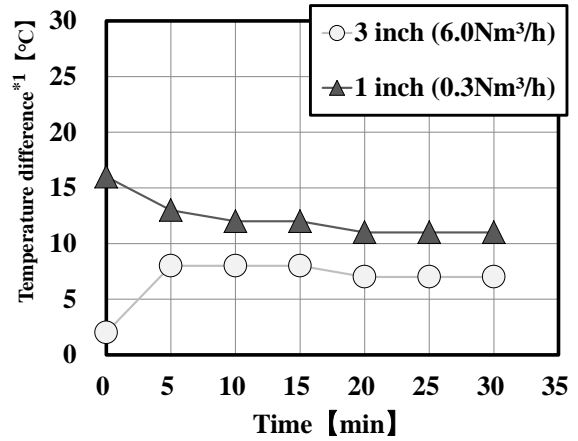
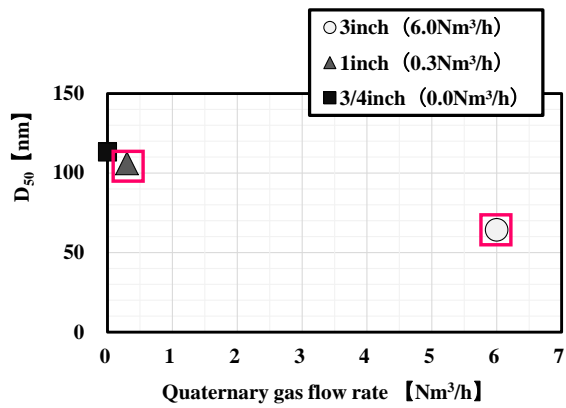
Table 4.3.1 実験結果一覧

Reactor size	Quaternary gas	Flow velocity in the reactor	Heat absorption	Specific surface area S_{BET}	Particle size D_{50}
inch	Nm ³ /h	Nm/s	Mcal/h/m ²	m ² /g	nm
3	6.0	0.4	3.4	94	64
1	6.0	3.2	5.0	94	65
1	2.6	1.7	6.1	84	65
1	0.3	0.7	14.7	54	106
3/4	1.3	1.8	9.8	89	65
3/4	0.3	1.0	16.2	52	101
3/4	0.0	0.8	17.3	45	113
1/2	0.3	1.8	19.3	55	93
1/2	0.0	1.5	24.1	41	109

4.3.4 温水の吸熱量と粒子径の関係

本研究では反応器を冷却するための冷媒である温水が吸収する熱量が反応器径、4次ガス流量および反応器塔内流速の影響を反映していると考えた。まず反応器を冷却するための温水について説明する。本研究では燃焼に伴う高温ガスから反応器材質を保護するために反応器冷却用の温水を循環させた。冷却用温水流量は全条件で一定とした。温水の吸熱量は反応器ジャケットの入口部と出口部で温水温度を測定することによって算出が可能である。

Fig. 4.3.6に反応器入口部と出口部の温水温度差および温水の単位伝熱面積当たりの吸熱量を示す。Fig. 4.3.6に示すデータはFig. 4.3.5に示す2つの実験条件（反応器径3インチ-4次ガス流量6.0Nm³/h、および反応器径1インチ-4次ガス流量0.3Nm³/h）時に得られたものである。Fig. 4.3.6の結果より、実験条件によって反応器入口部と出口部の温水温度差が異なる、つまり温水吸熱量が異なることが確認された。具体的には、単位伝熱面積あたりの温水吸熱量は、反応器径1インチ（4次ガス流量:0.3Nm³/h）の場合の方が反応器径3インチ（4次ガス流量:6.0Nm³/h）の場合よりも高いことが確認された。さらに温水吸熱量の大きい反応器径1インチ（4次ガス流量:0.3Nm³/h）の場合の方が得られたシリカの粒子径が大きいことから、単位伝熱面積あたりの吸熱量と粒子径との間に関係性が存在することが示唆された。この関係を確認するために、温度シミュレーションを用いて反応器内の火炎周囲の温度環境が単位伝熱面積当たりの吸熱量に与える影響について解析した。



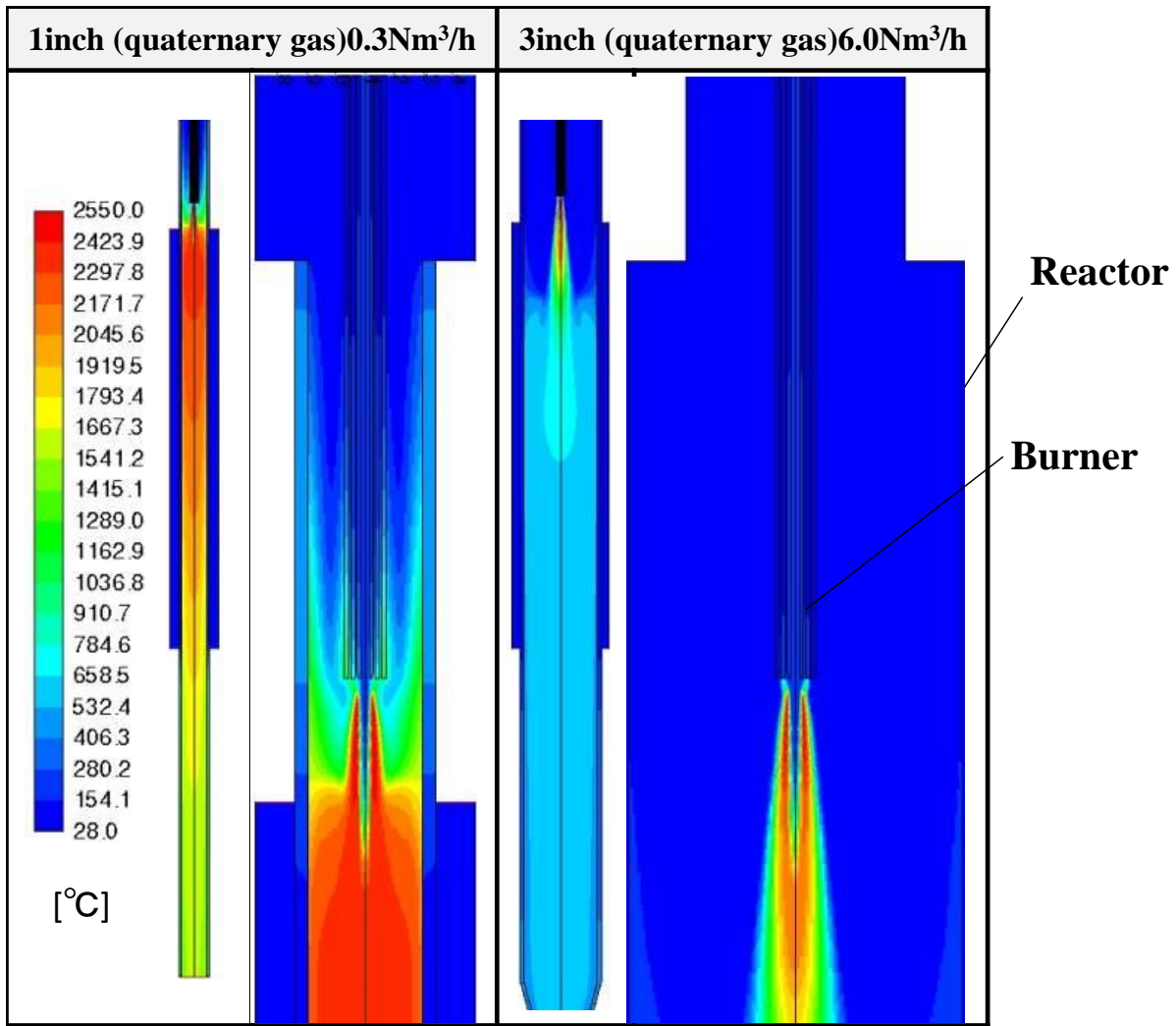
*1 : Temperature difference [°C] = Outlet temperature(°C) - Inlet temperature (°C)

*2 : Heat absorption [Mcal/h/m²] = { Temperature difference (°C) × Hot water flow rate (kg/h) × Specific heat of water (Mcal/kg · °C) } / Heat absorbed area(m²)

Fig. 4.3.6 反応器入口部と出口部の温水温度差および温水の単位伝熱面積当たりの吸熱量

Fig. 4.3.7 に火炎周囲温度分布のシミュレーション解析結果を示す。この温度シミュレーションには、南カリフォルニア大学の Hai Wang 教授によって提案された燃焼モデル (9) を使用した。シミュレーションに必要な物性データとして、水素ガスと反応速度のデータを用いたが、OMCTSO のデータは存在しなかった。そこで、OMCTSO をブタンに置き換えて疑似的に評価を行った。今回は実験で得られた運転データを基に解析を行った。評価する実験条件は、Fig. 4.3.6 での解析に用いた反応器径と 4 次ガス流量がそれぞれ 3 インチと 6.0Nm³/h、および 1 インチと 0.3Nm³/h の 2 種類の組み合わせを用いた。これらの条件では 4 次ガス流量は異なるが、反応器塔内流速は概ね同程度である。

Fig. 4.3.7 の温度シミュレーション結果より、反応器径が 1 インチで 4 次ガス流量が 0.3Nm³/h の場合の方が火炎温度は高く、また高温領域は広いことが確認された。Fig. 4.3.6 と Fig. 4.3.7 を合わせて考えると、火炎周囲の温度が高いほど、反応器壁面に流通する温水と反応器内の高温ガスとの接触面積が大きくなるため温水の温度変化、つまり温水の吸熱量が大きくなった。つまり逆に考えれば、温水の吸熱量が高いということは火炎周囲の高温領域が相対的に広く、シリカ粒子径が大きくなることに繋がっていると推察した。実際に反応器径が 1 インチで 4 次ガス流量が 0.3Nm³/h の場合と反応器径が 3 インチで 4 次ガス流量が 6.0Nm³/h の場合を比較すると、前者の方が温水吸熱量は高く、温度シミュレーションの結果での高温領域が広く、かつ粒子径も大きい。以上の結果から、温水吸熱量は火炎周囲の温度環境を反映していると考えた。



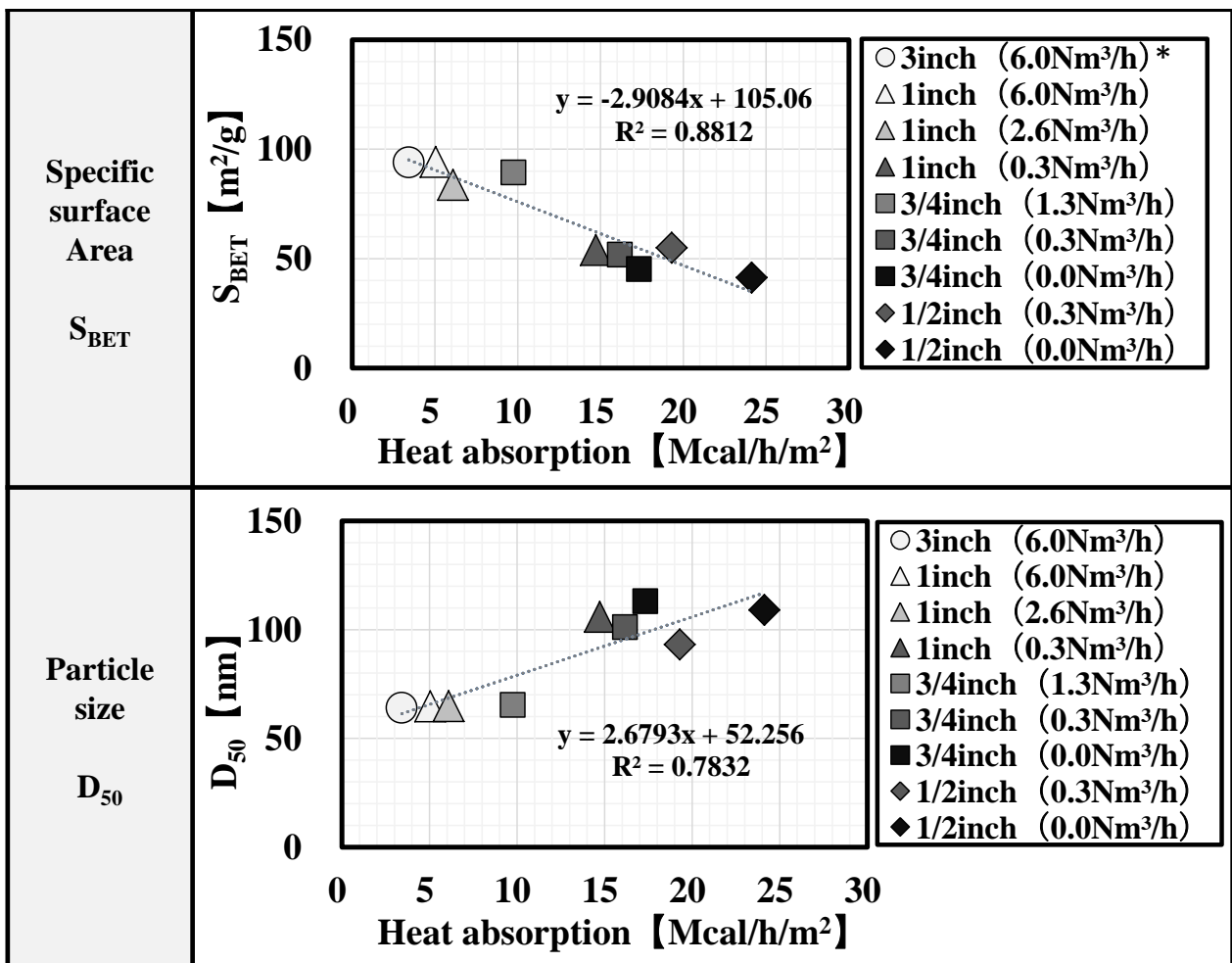
Simulator: ANSYS Fluent 17.0

Fig. 4.3.7 火炎周囲温度分布のシミュレーション解析結果

この仮定を確認するために、他の条件で実験した場合の単位伝熱面積当たりの温水吸熱量と粒子径も含めて、改めて関係を整理した。

Fig. 4.3.8 に単位伝熱面積当たりの温水吸熱量と粒子径の関係を示す。Table 4.3.1 には単位伝熱面積当たりの温水吸熱量および粒子径の詳細を示す。

Fig. 4.3.8 および Table 4.3.1 に示す単位伝熱面積あたり温水吸熱量は、実験開始以降 5 分後から 30 分後までの平均値から算出した。Fig. 4.3.8 に示した結果から、単位伝熱面積当たりの温水吸熱量と粒子径には高い相関があることが確認された。単位伝熱面積当たりの温水吸熱量と比表面積の関係について回帰分析した結果、相関係数は 0.94、決定係数は 0.88 であった。この決定係数 0.88 は 4 次ガス流量および反応器塔内流速と比表面積との関係における決定係数 0.65 よりも高い。



* () Indicates the quaternary gas flow rate

Fig. 4.3.8 単位伝熱面積あたりの温水吸熱量と比表面積および粒子径の関係

以上の結果から、単位伝熱面積あたりの温水吸熱量と比表面積および粒子径には強い関係性があることが確認された。この結果は単位伝熱面積あたりの温水吸熱量を考慮することで、火炎周囲の温度環境と粒子径の関係を推測できると言える。当初は 4 次ガス流量と反応器塔内流速のみで粒子径との関係を見出すことを考えたが、実際には困難であった。Fig. 4.3.8 に示す結果より、単位伝熱面積あたりの温水吸熱量は、火炎周囲の温度環境として反応器径や 4 次ガス流量、反応器塔内流速などの複数の要因を反映することが示唆された。

Fig. 4.3.9 に火炎周囲の温度環境が粒子径に及ぼす影響の概略図を示す。Fig. 4.3.9 に示すように、火炎周囲の温度が低い場合は高温領域が狭くシリカが成長しにくく、粒子径は小さくなる。逆に火炎周囲の温度が高い場合は高温領域が広くシリカが成長しやすく、粒子径は大きくなる。ここで、火炎周囲の温度は 4 次ガス流量と反応器径に応じて変化し、その火炎周囲の温度は反応器冷却用温水の吸収熱量に反映されると考えた。例えば火炎周囲の温度が高い場合は相対的に単位伝熱面積あたりの温水吸熱量が大きくなり、粒子径も大きくなるという関係性が存在した。この結果より、温水吸熱量に着目して火炎周辺の温度を調整することでシリカ粒子径を調整可能であると結論付けた。

なお単位伝熱面積あたりの温水吸熱量は実験で求められるので、粒子径の調整を行うためには事前にデータ収集のための実験を行うことが必要となる。しかし前章で研究したバーナに流通させるガス条件だけでなく、今回明らかにした火炎周囲の温度環境によっても粒子径を調整することが可能となるため、単位伝熱面積あたりの温水吸熱量のようなデータを収集して解析することは工業規模での生産を考慮した際には非常に重要と考える。

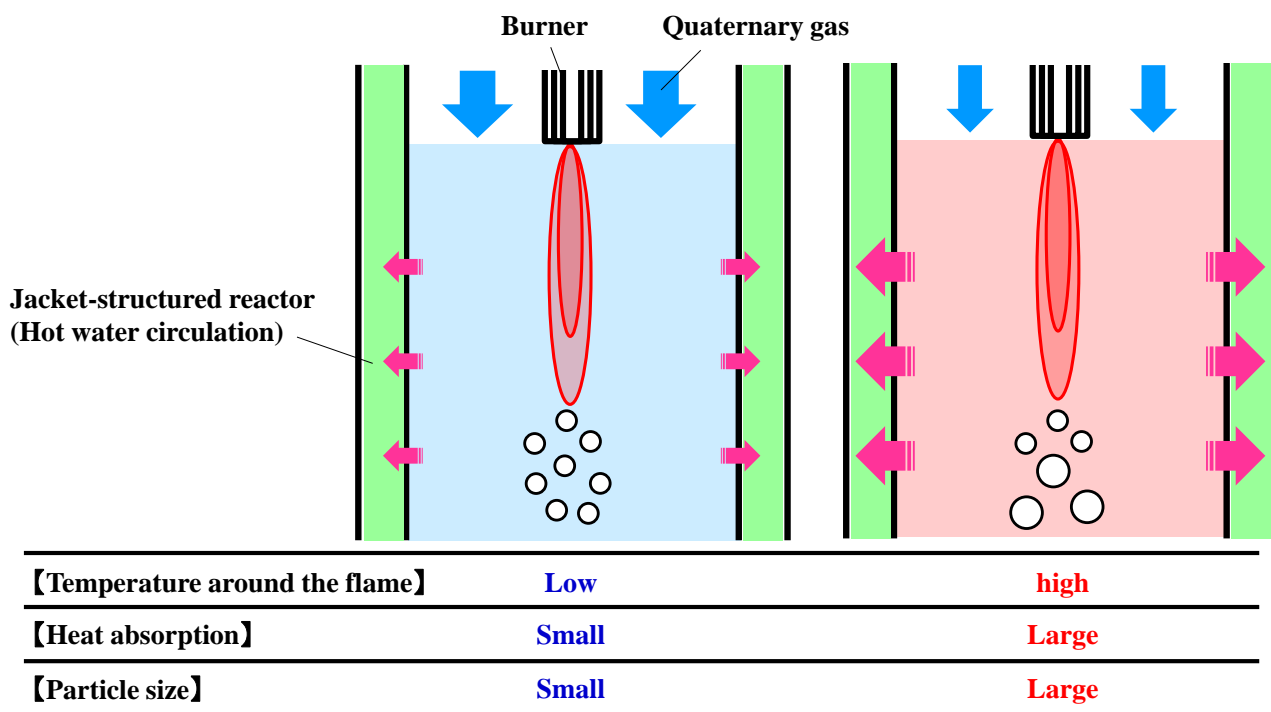


Fig. 4.3.9 火炎周囲の温度環境が粒子径に及ぼす影響の概略図

本章の研究では、4次ガス流量および反応器径とシリカ粒子径における関係性を実験により明らかにした。前章の研究で報告したように、原料種とバーナに供給するガス条件は粒子径に影響を与えることが確認された。さらに本章の研究では、シリカ粒子径は原料種とバーナに供給するガス条件に加えて火炎周囲の温度環境の影響も受けることが確認された。これらの結果は、工業的にシリカ粒子径を精度よく調整するためには、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を適切に調節することが重要であることを示唆した。

4.4 まとめ

本章では火炎周囲の温度環境、具体的には反応器冷却用の温水吸熱量とシリカ粒子径に存在する関係を明らかにした。火炎周囲の温度環境に影響を与える要素として、火炎周囲に流通させる4次ガスに着目した。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た。そして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。例えば、単位伝熱面積当たりの温水吸熱量が大きい場合、吸熱量が小さい場合よりも相対的に火炎周辺の温度が高い状態となり、結果として粒子径は大きくなる。

以上、本章の結果より、第3章で示した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良く調整可能であ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状況が想定される。そのような状況においても、原料種やバーナに供給するガス条件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、所望の粒径形状および粒子径に調整することが可能となる。

参考文献

1. Ulrich G D. Theory of Particle Formation and Growth in Oxide Synthesis Flames. *Combustion Science and Technology*. 1971;4 (1) : 47-57.
<https://doi.org/10.1080/00102207108952471>
2. Ulrich G D, Milnes A, Subramanian N S, Particle Growth in Flames. II: Experimental Results for Silica Particles. *Combustion Science and Technology*. 1976;14:4-6.
3. Ulrich G D, Rieh J W. Aggregation and growth of submicron oxide particles in flames. *Journal of Colloid and Interface Science* Volume. 1982;87 (1) :257-265.
4. Chung S L, Sheu Y C, Tsai M S. Formation of SiO_2 Al_2O_3 and $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ Particles in a Counterflow Diffusion Flame. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992;75 (1) :117-123. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05452.x>
5. Briesen H, Fuhrmann A, Pratsinis S E. The effect of precursor in flame synthesis of SiO_2 . *Chemical Engineering Science*. 1998;53 (24) :4105-4112.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00219-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00219-X)
6. Kammler H K, Madler L, Pratsinis S E. Flame Synthesis of Nanoparticles. *Chemical Engineering Technology*. 2001;24 (6) :583-596.
[https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200106\)24:6<583::AID-CEAT583>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200106)24:6<583::AID-CEAT583>3.0.CO;2-H)
7. Wegner K, Pratsinis S E. Scale-up of nanoparticle synthesis in diffusion flame reactors. *Chemical Engineering Science*. 2003;58 (20) :4581-4589.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.07.010>
8. Wegner K, Pratsinis S E. Gas-phase synthesis of nanoparticles scale-up and design of flame reactors. *Powder Technology*. 2005;150 (2) :117-122.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.11.022>

9. UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA Combustion Kinetics laboratory

http://ignis.usc.edu/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC_Mech%20II.htm

第5章 シリカ・チタニア複合酸化物粒子の乾式法合成と特性評価

5.1 緒言

本章ではシリカ・チタニア複合酸化物粒子の乾式法による合成について研究した。シリカ・チタニア複合酸化物粒子は低い熱膨張係数と、屈折率を Ti 含有量により調整可能という特性を持つ (1-2)。この特性を利用することで、例えば、シリカ・チタニア複合酸化物粒子の屈折率を樹脂と同程度に調整した場合に透明な複合材料を作製することができる。この透明な複合材料は、光学半導体の封止材や反射防止膜の屈折率調整材料として使用することができる。ただし Ti 含有量が増加するとシリカ相とチタニア相が分相しやすくなり、この影響によりチタニア成分がアナターゼまたはルチル結晶として析出する可能性がある (3)。これは複合酸化物粒子として不均一な屈折率をもたらす可能性があるため、分相を回避しながら非晶質のシリカ・チタニア複合酸化物を合成することは重要である。これまで研究を行ってきた乾式法にてシリカ・チタニア複合酸化物を合成した場合、火炎での燃焼合成後に粒子が急冷されることで分相を回避できる可能性があることから、本章ではシ

リカ・チタニア複合酸化物を乾式法で合成することを考えた。

これまで乾式法を用いた複合酸化物の合成に関しては、四塩化ケイ素や四塩化チタンガスを原料として火炎中で加水分解させる手法や有機ケイ素や有機チタン化合物を原料として燃焼させる手法について研究されてきた(4-11)。しかし結晶構造や粒子径の調整に着目した研究は少ない。一方、我々は前章までの研究において有機ケイ素化合物を用いて乾式法でシリカを合成する際の粒子径調整に関する知見を得た。今回はその知見を基にシリカ・チタニア複合酸化物粒子の粒子径調整だけでなく組成比や結晶構造にも着目して研究を実施した。具体的には、本章では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粒子を合成し、得られたシリカ・チタニア複合酸化物粒子の結晶構造をはじめとした諸特性や粒子径調整について研究した。

5.2 実験方法

5.2.1 シリカ・チタニア複合酸化物合成用原料種

シリカ原料として有機ケイ素化合物であるオクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTSO)を、チタニアの原料として有機チタン化合物であるチタンテトライソプロポキシド(TTIP)を用いた。いずれも富士フイルム和光純薬株式会社製の試薬を用いた。なおOMCTSO、TTIPはいずれも工業的に入手容易であり、かつ沸点はどちらも**250**以下で加熱により気化させて燃焼させることが可能である原料であるため、選定した。

5.2.2 シリカ・チタニア複合酸化物合成装置

Fig. 5.2.1 にシリカ・チタニア複合酸化物合成に使用した装置とバーナの概略図を示す。

バーナは前章までと同様に同心円状の三重管構造のものを使用した。原料はガス状で中

心管に供給し、燃焼させることでシリカ・チタニア複合酸化物を得た。具体的には気化した原料と窒素を混合し、300°Cで同心三重管の中心管に供給した。

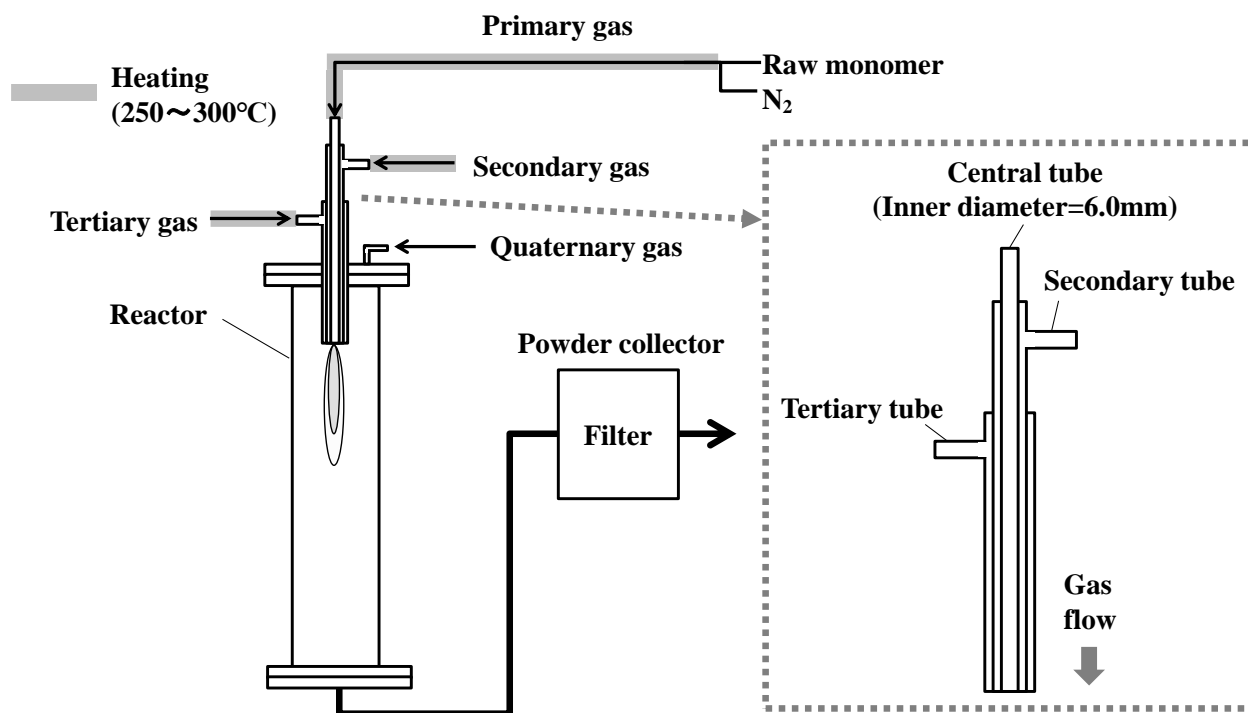


Fig. 5.2.1 シリカ・チタニア複合酸化物合成に使用した装置とバーナの概略図

中心管に最も近い外管である第一環状管には水素と窒素を混合して 2 次ガスとして供給した。さらにその外側に位置する第二環状管には酸素を 3 次ガスとして供給した。さらに火炎燃焼の安定性とガス冷却のために、空気を 4 次ガスとして供給した。ガス冷却は、原料燃焼後の高温ガスから反応器と配管材料を保護するために実施した。ただし 4 次ガスとして供給される空気だけでは燃焼後のガスを十分に冷却することは困難であるため、さらに反応器出口部から空気を供給してガスの冷却を行った。合成中は反応器出口部のガス温度を測定し、ガスの冷却状態を確認しながら実験を行った。

前章までの研究においては、可燃性ガスである原料と支燃性ガスである酸素をバーナ内

で混合してから燃焼させる予混合燃焼を適用した。今回は実験上の安全面を考慮し、可燃性ガスと支燃性ガスを別々に供給してバーナから射出後に混合して燃焼させる拡散燃焼にて合成を行った。拡散燃焼を用いた理由は 2 種類の可燃性原料を使用した場合の燃焼挙動が不明であり、逆火(燃焼が不安定な場合にバーナ先端から内部へ火炎が引き込まれる現象)を防ぐためである。

5.2.3 分析方法

Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面積[$S_{BET}(m^2/g)$]は、窒素吸着 1 点 BET 法(SA-1000、柴田理化学株式会社)により測定した。今回の研究では比表面積を粒子径の対応値とみなした。

粒子形状は、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM、S-5500、株式会社日立ハイテク)および透過型電子顕微鏡(TEM、JEM-2100、日本電子株式会社)を使用して分析した。

シリカ・チタニア複合酸化物の組成比である Si モル比および Ti モル比は、蛍光 X 線分析装置 (XRF、ZSX Primus II、株式会社リガク) により分析した。

結晶型は X 線回折装置 (XRD、SmartLab、株式会社リガク) を用いて測定した。測定条件は Cu K α 線を用い、スキャン範囲 $2\theta=10\sim 90^\circ$ 、スキャンスピード $1^\circ/\text{min}$ 、ステップ幅 0.02 とした。

粒子の屈折率は液浸法によって測定した。異なる屈折率の溶媒 (例えば、トルエン、1-ブロモナフタレン、1-クロロナフタレン、ジヨードメタン、イオウ入りジヨードメタンなど) を適度に配合することにより任意の屈折率の混合溶媒を作り、その中に粒子を分散させて 25°C において最も透明な粒子分散溶液の屈折率を粒子の屈折率とした。溶媒の屈折率はアッペ屈折率計を用いて 25°C で 589nm の波長の光を用いて測定した。

5.2.4 実験条件

Table 5.2.1(a)～(d)に実験条件を示す。

実験ではバーナ中心管に供給する原料濃度を変化させて火炎温度と粒子径の関係を調査した。さらに原料と2次ガスとして供給する水素を完全燃焼させるために、十分な酸素を3次ガスとして供給した。そのため1次ガス～3次ガスの合計量におけるROは1.0に固定した。ここでROは原料および水素の完全燃焼に必要な酸素量と実際に供給した酸素量の比であるが、詳細は第3章を参照いただきたい。今回は3次ガスとして原料および水素の完全燃焼に必要な量の酸素を供給した。また2次ガス中の水素量は全条件で固定した。1次～3次ガスの総量は、総ガス量が火炎温度と粒子径の关系到影響を与えないように、全て3Nm³/hに固定した。バーナに供給する1次～3次ガスの総量は、2次ガスとして供給する窒素量によって微調整した。

Table 5.2.1 実験条件および実験結果一覧

No.						
(a)			S95T5-1	S95T5-2	S95T5-3	S95T5-4
Theoretical composition ratio	Si	mol%	95	95	95	95
	Ti	mol%	5	5	5	5
Primary gas	OMCTSO	kg/h	0.43	0.35	0.17	0.09
	TTIP	kg/h	0.09	0.07	0.03	0.02
	N ₂	Nm ³ /h	0.96	0.97	0.98	0.99
Secondary gas	H ₂	Nm ³ /h	0.50	0.50	0.50	0.50
	N ₂	Nm ³ /h	0.60	0.73	0.99	1.12
Tertiary gas	O ₂	Nm ³ /h	0.90	0.77	0.51	0.38
Quaternary gas	Air	Nm ³ /h	6.00	6.00	6.00	6.00
Burner gas index	RO	-	1.0	1.0	1.0	1.0
Adiabatic flame temperature	T	°C	3176	2890	2210	1801
Analysis composition ratio	Si	mol%	95	95	95	94
	Ti	mol%	5	5	5	6
Specific surface area	S _{BET}	m ² /g	47	75	180	207
No.						
(b)			S90T10-1	S90T10-2	S90T10-3	S90T10-4
Theoretical composition ratio	Si	mol%	90	90	90	90
	Ti	mol%	10	10	10	10
Primary gas	OMCTSO	kg/h	0.40	0.32	0.16	0.08
	TTIP	kg/h	0.17	0.14	0.07	0.03
	N ₂	Nm ³ /h	0.96	0.96	0.98	0.99
Secondary gas	H ₂	Nm ³ /h	0.50	0.50	0.50	0.50
	N ₂	Nm ³ /h	0.52	0.67	0.96	1.10
Tertiary gas	O ₂	Nm ³ /h	0.98	0.83	0.54	0.40
Quaternary gas	Air	Nm ³ /h	6.00	6.00	6.00	6.00
Burner gas index	RO	-	1.0	1.0	1.0	1.0
Adiabatic flame temperature	T	°C	3321	3020	2294	1850
Analysis composition ratio	Si	mol%	89	89	87	87
	Ti	mol%	11	11	13	13
Specific surface area	S _{BET}	m ² /g	23	38	128	161
No.						
(c)			S85T15-1	S85T15-2	S85T15-3	S85T15-4
Theoretical composition ratio	Si	mol%	85	85	85	85
	Ti	mol%	15	15	15	15
Primary gas	OMCTSO	kg/h	0.30	0.22	0.15	0.07
	TTIP	kg/h	0.20	0.15	0.10	0.05
	N ₂	Nm ³ /h	0.96	0.97	0.98	0.99
Secondary gas	H ₂	Nm ³ /h	0.50	0.50	0.50	0.50
	N ₂	Nm ³ /h	0.60	0.76	0.92	1.09
Tertiary gas	O ₂	Nm ³ /h	0.90	0.74	0.58	0.41
Quaternary gas	Air	Nm ³ /h	6.00	6.00	6.00	6.00
Burner gas index	RO	-	1.0	1.0	1.0	1.0
Adiabatic flame temperature	T	°C	3139	2782	2372	1896
Analysis composition ratio	Si	mol%	85	86	85	85
	Ti	mol%	15	14	15	15
Specific surface area	S _{BET}	m ² /g	37	66	100	143
No.						
(d)			S80T20-1	S80T20-2	S80T20-3	S80T20-4
Theoretical composition ratio	Si	mol%	80	80	80	80
	Ti	mol%	20	20	20	20
Primary gas	OMCTSO	kg/h	0.28	0.21	0.14	0.07
	TTIP	kg/h	0.27	0.20	0.13	0.07
	N ₂	Nm ³ /h	0.96	0.97	0.98	0.99
Secondary gas	H ₂	Nm ³ /h	0.50	0.50	0.50	0.50
	N ₂	Nm ³ /h	0.54	0.71	0.89	1.07
Tertiary gas	O ₂	Nm ³ /h	0.96	0.79	0.61	0.43
Quaternary gas	Air	Nm ³ /h	6.00	6.00	6.00	6.00
Burner gas index	RO	-	1.0	1.0	1.0	1.0
Adiabatic flame temperature	T	°C	3250	2877	2446	1940
Analysis composition ratio	Si	mol%	78	77	77	77
	Ti	mol%	22	23	23	23
Specific surface area	S _{BET}	m ² /g	31	48	87	141

5.3 実験結果と考察

5.3.1 組成比

今回の実験で得られたシリカ・チタニア複合酸化物は白色の粉末状の固体であり、得られた粒子はすべて球状であった。

今回の研究においてはシリカ・チタニア複合酸化物の組成比を Si モル比および Ti モル比で表す。Fig. 5.3.1 に Ti モル比の理論組成比と分析組成比の比較を示す。ここで理論組成比は原料調製時における目標組成比を表す。また分析組成比は粒子合成後に得られた複合酸化物を XRF にて分析することにより求めた。

Fig. 5.3.1 の結果より、一部試料の分析組成比が目標組成比から若干外れているが、軽微であるため今回の研究においては影響のない範囲と考える。ここで理論組成比と分析組成比を精密に一致させるには、原料供給方法や加熱条件を調整する必要があるが、今後の課題とする。

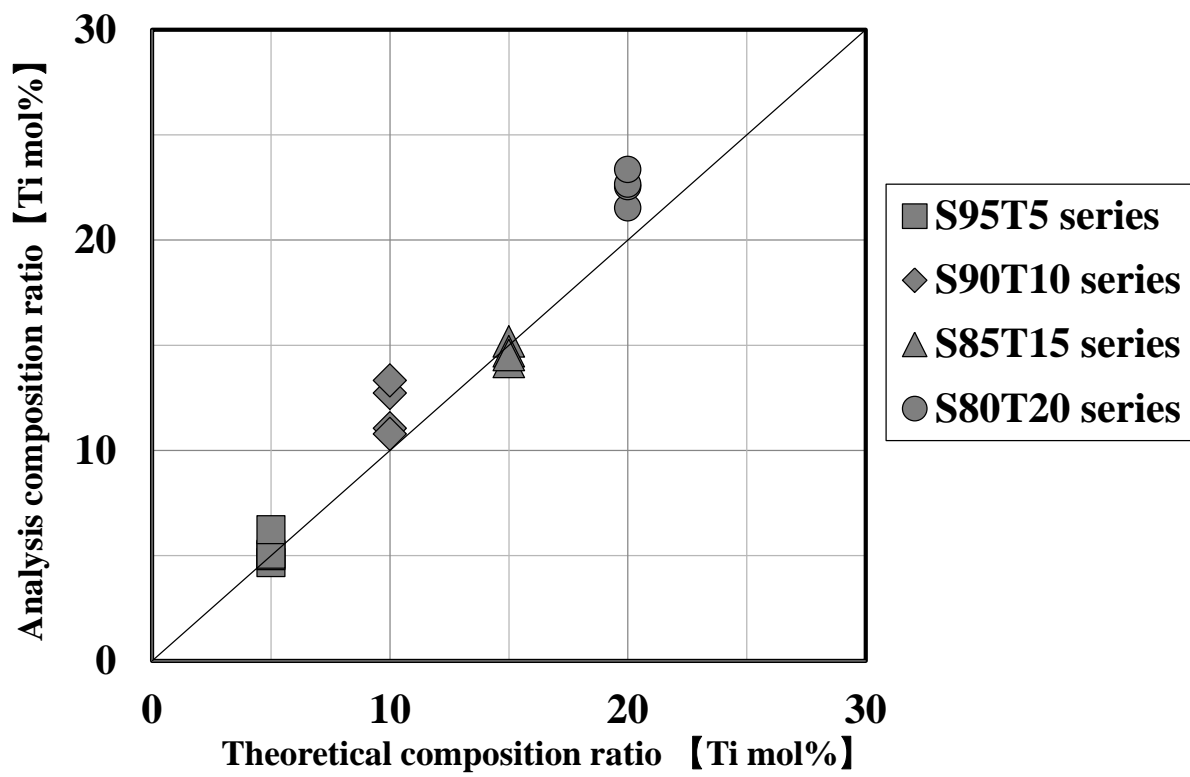


Fig. 5.3.1 Ti モル比の理論組成比と分析組成比の比較

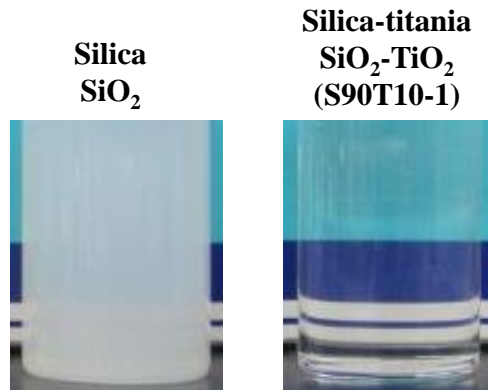
5.3.2 屈折率

Fig. 5.3.2 は Ti モル比と屈折率の関係を示す。Fig. 5.3.2 より得られた試料の屈折率はシリカ・チタニア複合酸化物粒子の Ti モル比によって変化することが確認された。なお、Fig. 5.3.2 中の写真のように粒子と溶媒の屈折率が一致した場合は目視上で透明となる。

過去に湿式法で得られたシリカ・チタニア複合酸化物にて Ti モル比と屈折率の関係について研究されている (2)。今回得られた複合酸化物粒子の屈折率は、過去の研究での値に近いが正確には一致しなかった。この点に関しては製法が乾式法と湿式法で異なることが影響していると推察した。具体的には粒子が高温からの急冷によって得られるか、焼成によって得られるかなど、熱履歴の影響を受けた可能性が想定される。ただし詳細については今回の研究の範囲外と考えており、今回の Ti モル比と屈折率の関係について過去の研究結果と正確に一致しないが、傾向や測定値の範囲は同レベルの結果が得られたと考える。

以上より、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調整可能であることが確認された。実際の用途では前記機能を利用して粒子と樹脂の屈折率を一致させることにより、粒子をフィラーとして樹脂に充填した後でも透明性の高い樹脂組成物を作製することが可能となる。

Appears transparent when the refractive index of the particle matches the refractive index of the solvent.



Solvent: Benzylalcohol and Methoxyethanol
(refractive index = 1.52)
Particle concentration: 1 vol%

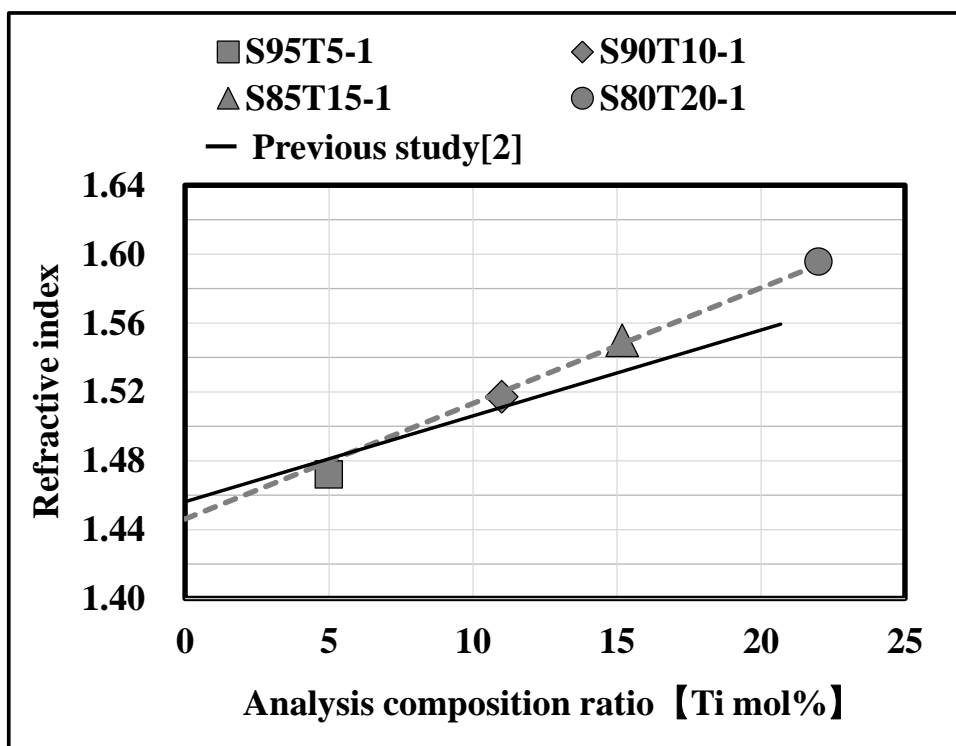


Fig. 5.3.2 Ti モル比と屈折率の関係

5.3.3 結晶構造

Fig. 5.3.3 に組成比および条件ごとの XRD パターンを示す。Fig. 5.3.3 の結果より今回の実験で得られた大部分の試料は非晶質であることが確認された。ただし Ti モル比が 20mol% を超える S80T20 シリーズではチタニア（ルチルあるいはアナターゼ）に由来する結晶構造が観察された。

過去の相図に関する研究結果より、Ti モル比が 0~20mol% の範囲では高温で一液相が形成され、Ti モル比が 20mol% を超えると二液相が形成されることが分かっている。さらに、チタニア結晶相の存在は乾式法を用いて高 Ti モル比のシリカ・チタニア複合酸化物粒子を合成した研究においても確認されている (8)。

今回の研究においては、Ti モル比が 0~20mol% の範囲の場合、合成直後の融液は一液相を形成し、冷却後も Si と Ti はランダムに混合された状態で固化することで非晶質の粒子として得られたと考える。一方、Ti モル比が 20mol% を超える領域では、融液の状態ですでに二液相であり、Si 成分と Ti 成分が分相したまま冷却されることで結晶相を形成しやすいチタニアのみで結晶構造が観察されたと推察した。

さらに、チタニアの結晶型の種類も断熱火炎温度によって変化することが確認された。具体的には火炎温度が高い場合は結晶型としてアナターゼが形成され、火炎温度が低いとルチルが形成された。一般的には高温の場合にルチルが、低温の場合にアナターゼがそれぞれ形成される。しかし今回の実験結果ではこの関係が逆転したことになる。

Akhtar ら (12) や Vemury ら (13) は Si^{4+} の存在がチタニア中のルチル形成を抑制することを示唆した。今回の研究においては、火炎温度が高い場合は 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やすい状況となったと推察した。なお火炎温度が低い場合としたが、S80T20 シリーズの中で断熱火炎温度が最も低い条件でも 1940°C であり、ルチルの形成には影響がない温度であると考えられる。

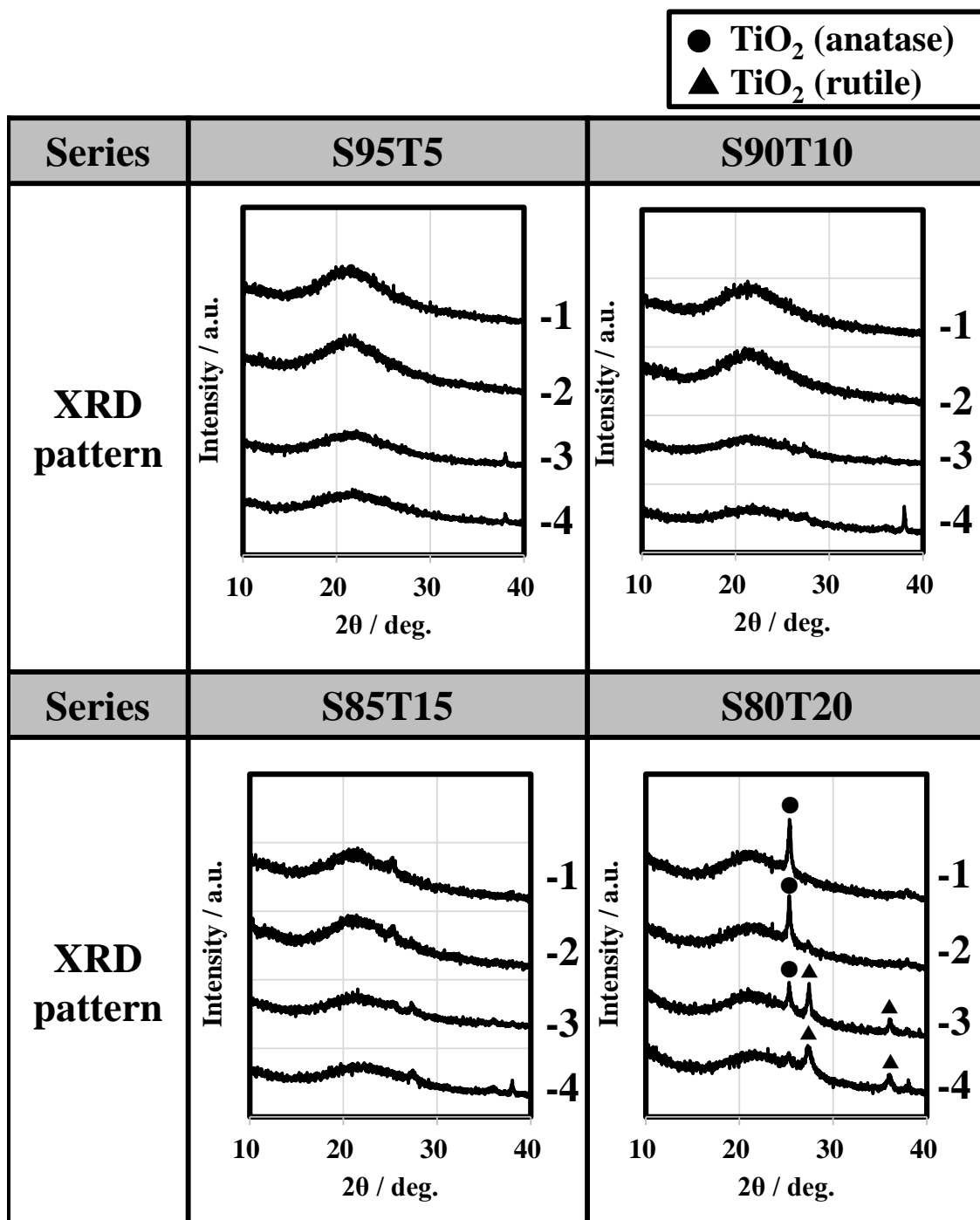
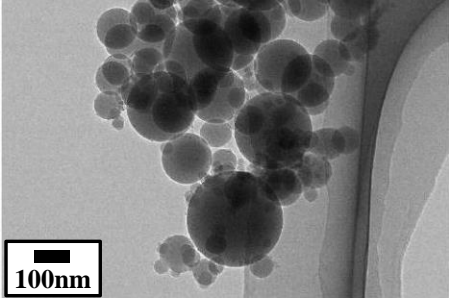
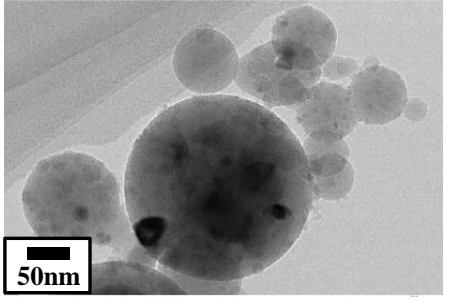
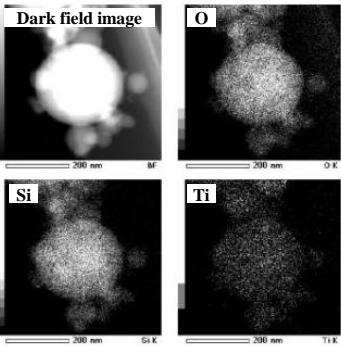
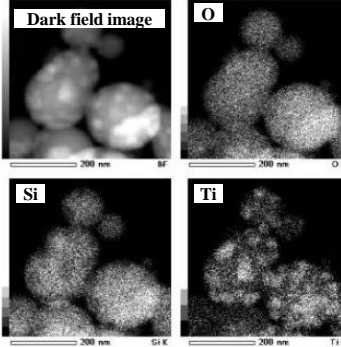


Fig. 5.3.3 組成比および条件ごとの XRD パターン

Fig. 5.3.4 に S90T10-1 と S80T20-1 の TEM 像と EDX 分析結果を示す。TEM 画像より S90T10-1 と S80T20-1 のいずれも球形であることが確認できた。Ti モル比が 10mol% の S90T10-1 について、TEM 画像より結晶相が確認されないことから非晶質であること、および EDX 分析結果より Si および Ti が粒子内でそれぞれ均一に存在していることがそれぞれ確認された。

一方、Ti モル比が 20mol% の S80T20-1 の場合、粒子内部に部分的な結晶相が観察されており、シリカ相とチタニア相が分相していることが示唆された。また EDX 分析結果より、粒子内にて Ti 濃度の局所的に高い箇所が存在することが明らかになった。この Ti 濃度の局所的に高い箇所は TEM 画像で結晶相と考えられる箇所と重なっていることから、チタニアに帰属される結晶相である。

以上より、結晶構造は組成比に応じて変化することが確認された。具体的には、Ti モル比が 0~20mol% の範囲では非晶質粒子が得られ、Ti モル比が 20mol% を超える場合はチタニアに帰属される結晶相が確認された。

No	S90T10-1	S80T20-1
S_{BET}	23 m ² /g	31 m ² /g
TEM Image		
EDX Analysis		

Si and Ti are homogeneously present in the same particles.

Ti concentration is locally high in the particles.

Fig. 5.3.4 S90T10-1 と S80T20-1 の TEM 像と EDX 分析結果

5.3.4 粒子径

本節では粒子径と組成比および断熱火炎温度の関係について考察した。

前章までに実施したシリカ粒子に関する研究では、断熱火炎温度と粒子径の間に相関関係が存在することが確認された。具体的には断熱火炎温度が高いほど粒子径が大きくなることを確認した。これは断熱火炎温度が高いほど粒子の成長領域が大きくなり、結果として粒子同士の衝突頻度が高くなることで成長が促進されるためである。さらに粒子径は原料種によって異なることが明らかとなったが、今回は全条件において原料種は同じであるため本章の研究では原料種による影響は考慮しないこととする。

今回の研究は前章までの研究とは 3 点異なる。燃焼方法としては拡散火炎を用いた点、原料供給量が各条件で異なる点、1 次ガスから 3 次ガスまでのガス総流量を全条件で揃えた点の 3 点である。このように条件設定は前章までの研究とは異なるが、断熱火炎温度と粒子径にはこれまでと同様に関係性が存在すると予想して解析を行った。

Fig. 5.3.5 に断熱火炎温度と比表面積の関係を示す。本研究において断熱火炎温度は 1 次ガス、2 次ガスおよび 3 次ガスの合計から計算された。計算方法は第 2 章を参照いただきたい。また今回は粒子径の指標として比表面積を採用した。Fig. 5.3.5 に示す結果より、比表面積は断熱火炎温度に応じて変化することが確認された。具体的には断熱火炎温度が高いほど比表面積は小さく、つまり粒子径は大きくなった。これは前章までの結果と一致する。

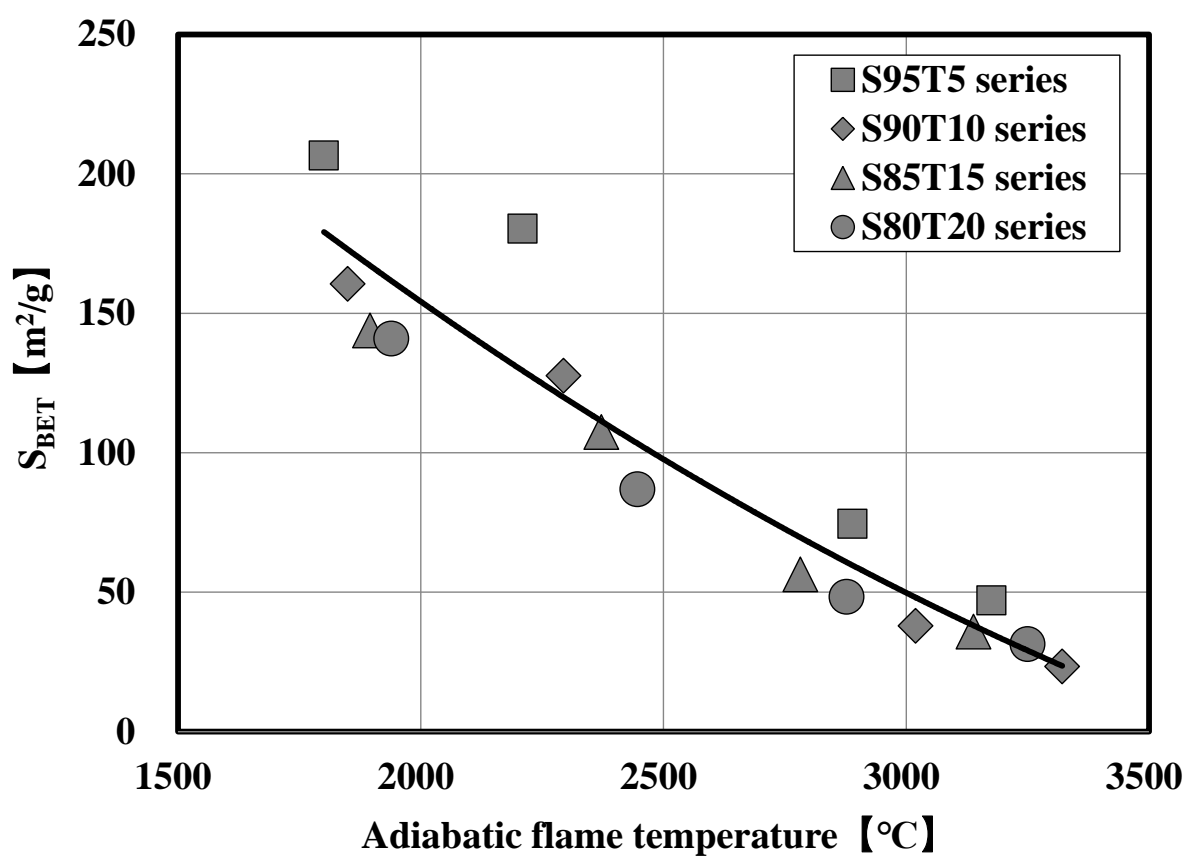


Fig. 5.3.5 断熱火炎温度と比表面積の関係

Fig. 5.3.6 に FE-SEM 画像を示す。Fig. 5.3.6 の FE-SEM 画像からは、燃焼条件によって粒子径が大きく異なることが確認された。さらに Fig. 5.3.6 よりこの実験で得られた粒子が全て球状であることを確認した。これは全ての条件における火炎温度が球状粒子を得ることができるほど十分に高かったことを表している。

ここで Fig. 5.3.5 と Fig. 5.3.6 の結果を併せて考慮すると、組成比ごとの違いは存在せず、断熱火炎温度と比表面積の関係は概ね 1 本の曲線として示すことができる。この結果は粒子径が組成比よりも断熱火炎温度の影響を強く受けることを示唆した。

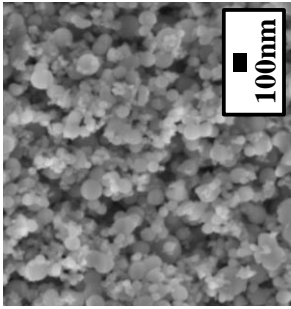
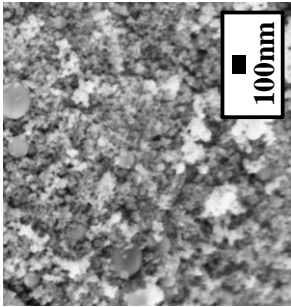
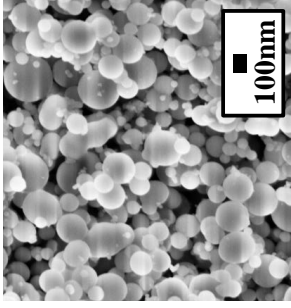
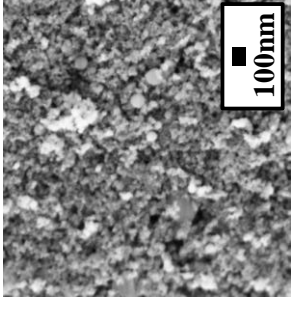
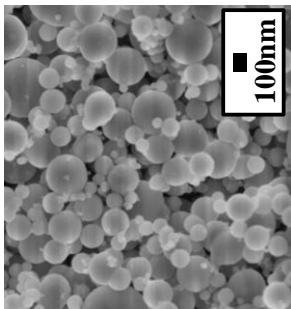
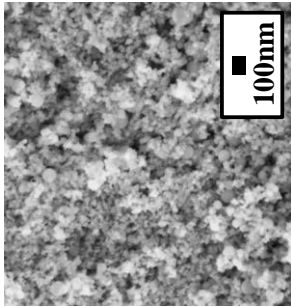
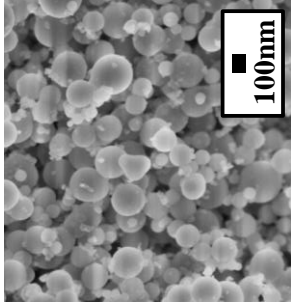
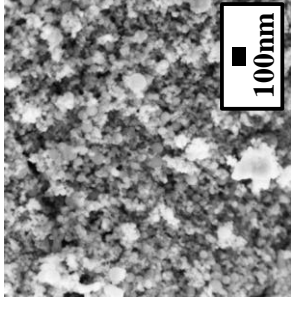
S_{BET} : Specific surface area					
No	S95T5-1	S95T5-4	S90T10-1	S90T10-4	
S_{BET}	47 m ² /g	207 m ² /g	23 m ² /g	161 m ² /g	
SEM Image					
No	S85T15-1	S85T15-4	S80T20-1	S80T20-4	
S_{BET}	36 m ² /g	144 m ² /g	31 m ² /g	141 m ² /g	
SEM Image					

Fig. 5.3.6 シリカ・チタニア複合酸化物粒子の FE-SEM 画像

Fig. 5.3.7 に原料供給量と断熱火炎温度の関係を示す。Fig. 5.3.7 より原料供給量が断熱火炎温度に大きく影響することが確認された。前章までの研究においては、原料供給量が一定の場合、断熱火炎温度は1次ガス中の N_2 量の増減によって変化した。一方、本研究におけるシリカ・チタニア複合酸化物の合成においては、原料供給量に応じて断熱火炎温度が変化した。したがって本研究における断熱火炎温度の変動要因は前章までのシリカに関する研究とは異なるが、断熱火炎温度と粒子径の関係自体は、前章までの研究結果と同様であると考えられる。

本章の研究の主な目的は、乾式法にて塩素を含まない有機金属化合物を原料として複合酸化物を合成し、結晶型や屈折率、粒子径など、その特性を調べることであった。よって本研究における条件設定思想は、前章までの研究とは異なる。ただし今後はシリカ合成との詳細な比較のために同じ条件設定で比較を行うことを考えている。

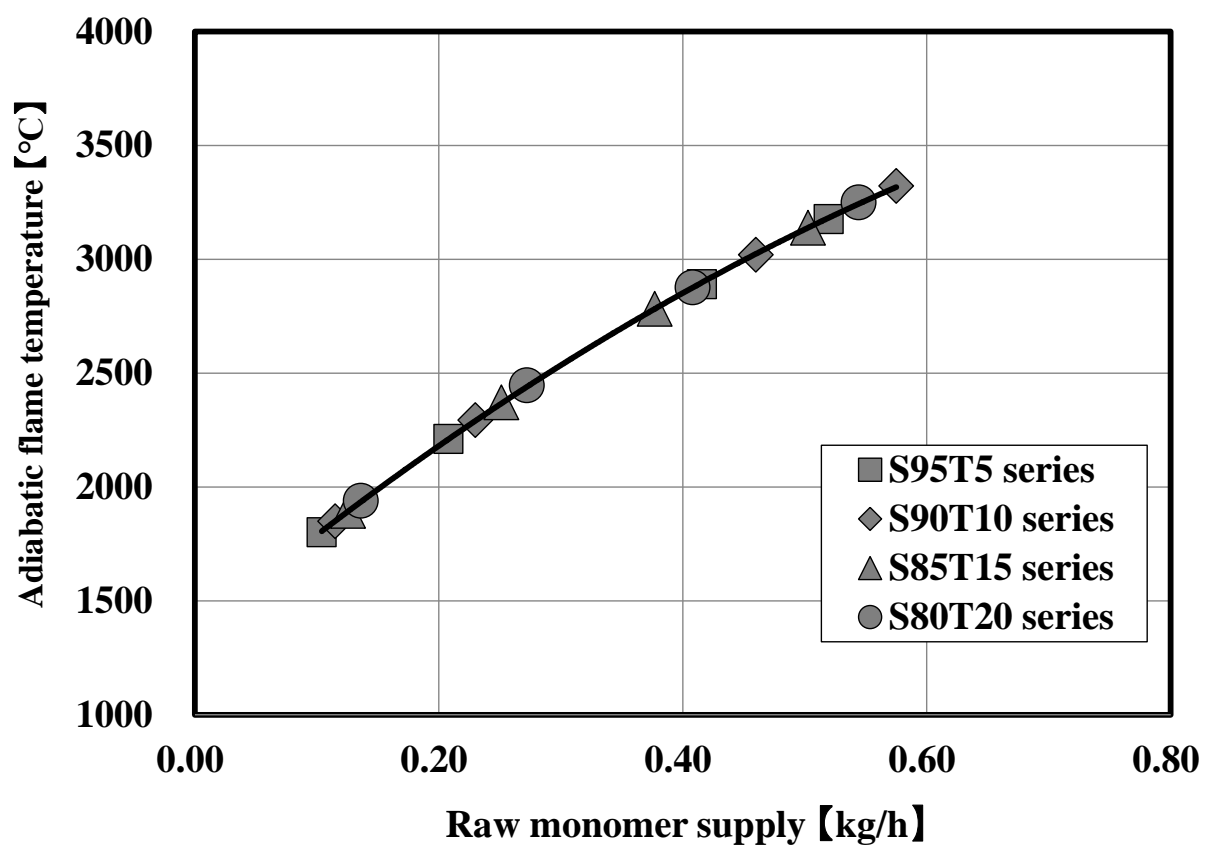


Fig. 5.3.7 原料供給量と断熱火炎温度の関係

Fig. 5.3.8 は、断熱火炎温度と Si モル比および Ti モル比が粒子径および結晶型に及ぼす影響を説明する概略図を示す。Fig. 5.3.8 の概略図では Ehrman らによって導入されたモデルを参考にした (8)。Fig. 5.3.8 に示すように、今回の研究によりシリカ・チタニア複合酸化物の結晶型と粒子径は組成比と断熱火炎温度の設定次第で任意に調整可能であることが示唆された。

以上より、今回の研究では有機ケイ素および有機チタン化合物を使用した火炎合成により、球状のシリカ・チタニア複合酸化物粒子を得た。球状シリカ・チタニア複合酸化物の結晶型と粒子径は組成比と断熱火炎温度の設定次第で任意に調整可能であると考えられる。

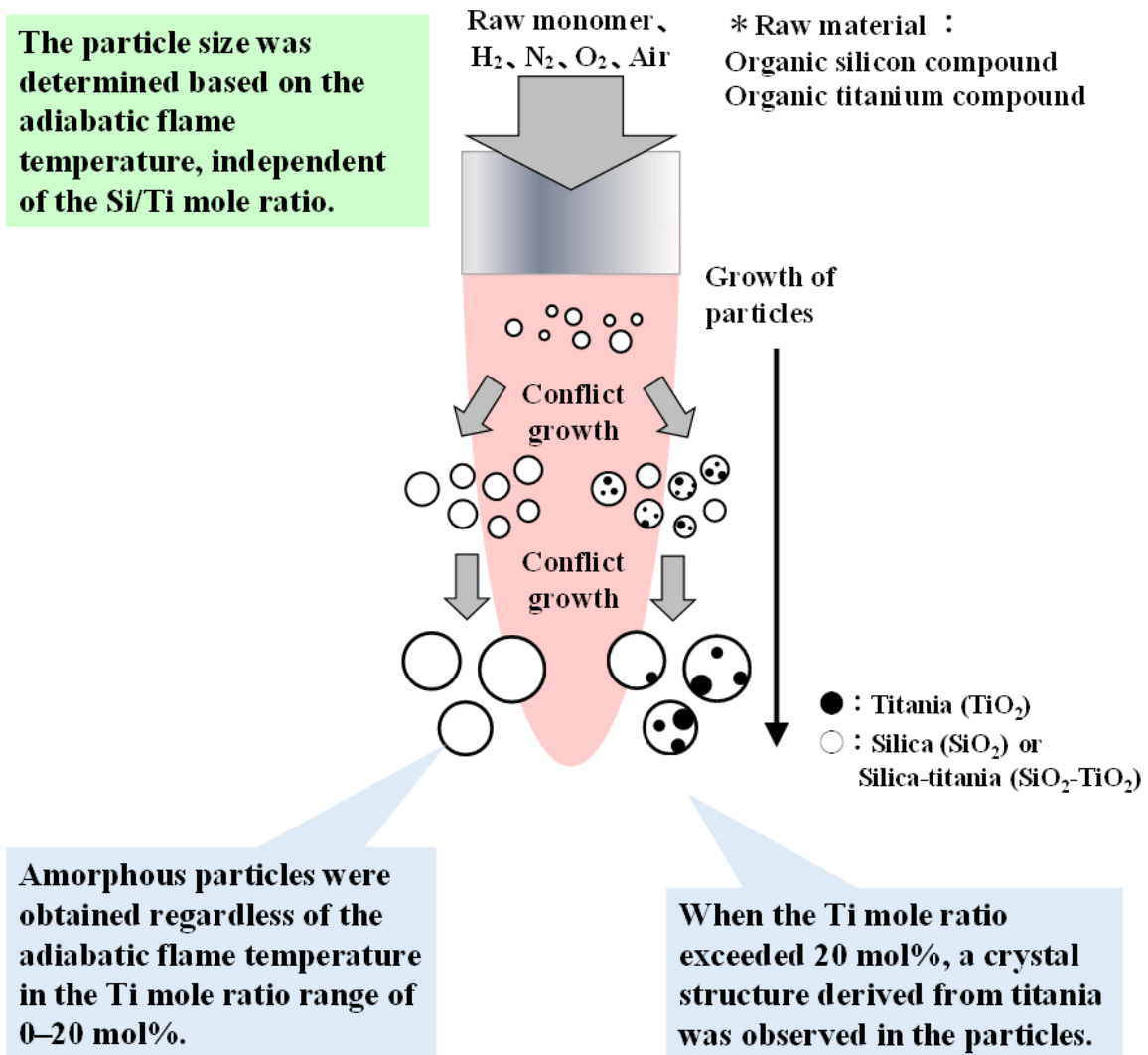


Fig. 5.3.8 断熱火炎温度と Si モル比および Ti モル比が粒子径および

結晶型に及ぼす影響を説明する概略図

5.4 まとめ

本章の研究では、乾式法を使用して合成された球状のシリカ・チタニア複合酸化物粒子について、組成比と断熱火炎温度が結晶型と粒子径に与える影響について確認した。原料は塩素を含まない有機金属化合物を使用した。

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考えた。

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。Ti モル比と屈折率の関係は過去の湿式法で得られたシリカ・チタニア複合酸化物の場合と正確には一致しなかったが、この点に関しては製法が乾式法と湿式法で異なることが推察された。なお、Ti モル比に対する屈折率の挙動や測定値の範囲は同レベルの結果が得られた。

以上、第 5 章の結果として、第 3 章および第 4 章におけるシリカでの研究例を基に、有機ケイ素および有機チタン化合物を使用して乾式法にて球状のシリカ・チタニア複合酸化物粒子を合成した。球状シリカ・チタニア複合酸化物の結晶型、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、シリカ同様に工業化への展開も可能であると考える。

参考文献

1. Kamiya K, Sakka S. Structure and properties of TiO₂-SiO₂ glasses prepared from metal alkoxides. *Chem Soc Jpn.* 1981;(10): 1571– 6.
<https://doi.org/10.1246/nikkashi.1981.1571>
2. Suzuki H, Taira M, Wakasa K, Yamaki M. Refractive-index-adjustable fillers for visible-light-cured dental resin composites: preparation of TiO₂-SiO₂ glass powder by the sol-gel process. *J Dent Res.* 1991; 70(5): 883– 8.
<https://doi.org/10.1177/0022034591070005040>
3. DeVries RC, Roy R, Osborn EF. The system TiO₂-SiO₂. *Trans J Br Ceram Soc.* 1954; 53: 525– 40.
4. Hung C H, Katz J L. Formation of mixed oxide powders in flames part I : TiO₂-SiO₂. *Journal of Materials Research.* 1992;7(7):1861–1869.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1861>
5. Ulrich GD, Rieh JW. Aggregation and growth of submicron oxide particles in flames. *J Colloid Interface Sci.* 1982; 87(1): 257– 65.
6. Pratsinis SE. Flame aerosol synthesis of ceramic powders. *Prog Energy Combust Sci.* 1998; 24(3): 197– 219. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(97\)00028-2](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00028-2)
7. Ehrman SH, Friedlander KF, Zachariah MR. Characteristics of SiO₂ TiO₂ nanocomposite particles formed in a premixed flat flame. *J Aerosol Sci.* 1998; 29(5-6): 687– 706. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(97\)00454-0](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(97)00454-0)
8. Ehrman SH, Friedlander KF, Zachariah MR. Phase segregation in binary SiO₂-TiO₂ and SiO₂-Fe₂O₃ nanoparticle aerosols formed in a premixed flame. *J Mater Res.* 1999; 14(12): 4551– 61. <https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0617>
9. Akurati KK, Dittmann R, Vital A, Klotz U, Hug P, Graule T, et al. Silica-based

- composite and mixed-oxide nanoparticles from atmospheric pressure flame synthesis. *J Nanopart Res.* 2006; 8: 379– 93. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-9024-y>
10. Roth P. Particle synthesis in flames. *Proc Combust Inst.* 2007; 13: 1773– 88. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.118>
11. Okada Y, Kubo T, Kinoshita T. Formation of TiO₂-SiO₂ composite oxide particles in a flame reactor with a rapid particle-cooling system. *Eurozoru Kenkyu.* 2019; 34(3): 168– 73. <https://doi.org/10.11203/jar.34.168>
12. Akhtar MK, Pratsinis SE. Dopants in vapor-phase synthesis of titania powders. *J Am Ceram Soc.* 1992; 75(12): 3408– 16. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04442.x>
13. Vemury S, Pratsinis SE. Dopants in flame synthesis of titania. *J Am Ceram Soc.* 1995; 78(11): 2984– 92. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb09074.x>

第6章 総括

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た。具体的には火炎の燃焼条件と得られる金属酸化物粒子の物性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。

上記目的のために、原料や火炎を安定燃焼させるための可燃性ガス、支燃性ガスおよび火炎を冷却するための冷却ガスを含めたガスの供給条件に加えて、火炎中で原料を燃焼させるためのバーナやバーナを設置する反応器といった周辺機械構造を含めた検討を行った。

加えて原料の種類と金属酸化物の物性の関係についても詳細な検討を行った。またシリカ以外の金属酸化物として、組成比によって粒子の屈折率を調整可能という興味深い特性を持ったシリカ・チタニア複合酸化物について着目した。こちらについては合成条件と粒子径の関係だけでなく組成比や粒子の特性との関係性についても検討した。ここでは得られた主たる知見を総括して述べる。

第1章は、本研究の緒論として、背景および目的について述べた。

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述べた。湿式法は比較的長い反応時間を必要とするが、規則的な粒子形状と狭い粒度分布とともに粒子径を厳密に制御できる。更に追加で種粒子を使用することにより、大きな粒子径を持つシリカ粒子を合成できる。一方乾式法は、供給する原料の構造、特に原料に含まれるSi原子の数と原料に含まれる置換基の高さや燃焼条件によって得られるシリカの粒子径が変化することが示唆された。また乾燥、焼成および粉碎などの追加処理工程を行わなくても連続的に高純度の粒子を製造できるため、工業的な大量生産に適していることを示した。

第3章では、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。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) 必要酸素比 = {原料に混入する酸素量 (Nm³/h)} / {原料の完全燃焼に必要な酸素量 (Nm³/h)}

ここで原料種の原因単位は 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、原料種の原因単位は原料中の Si 濃度だけでなく官能基の嵩高さを、また RO は断熱火炎温度をそれぞれ反映する指標となる。つまり原因単位と RO の組み合わせによって粒子径が決まるというメカニズムが明らかとなった。

以上、第 3 章の結果より、有機ケイ素化合物を原料として使用し、原因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明らかとなった。

第 4 章では、第 3 章の結果をさらに発展させるため、バーナで形成される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調査した。

第 4 章の研究では原因単位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。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った。

以上、第4章の結果より、第3章で示した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良く調整可能であ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状況が想定される。そのような状況においても、原料種やバーナに供給するガス条件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、所望の粒径形状および粒子径に調整することが可能となる。

第5章では、第4章までの研究結果を活用し、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。

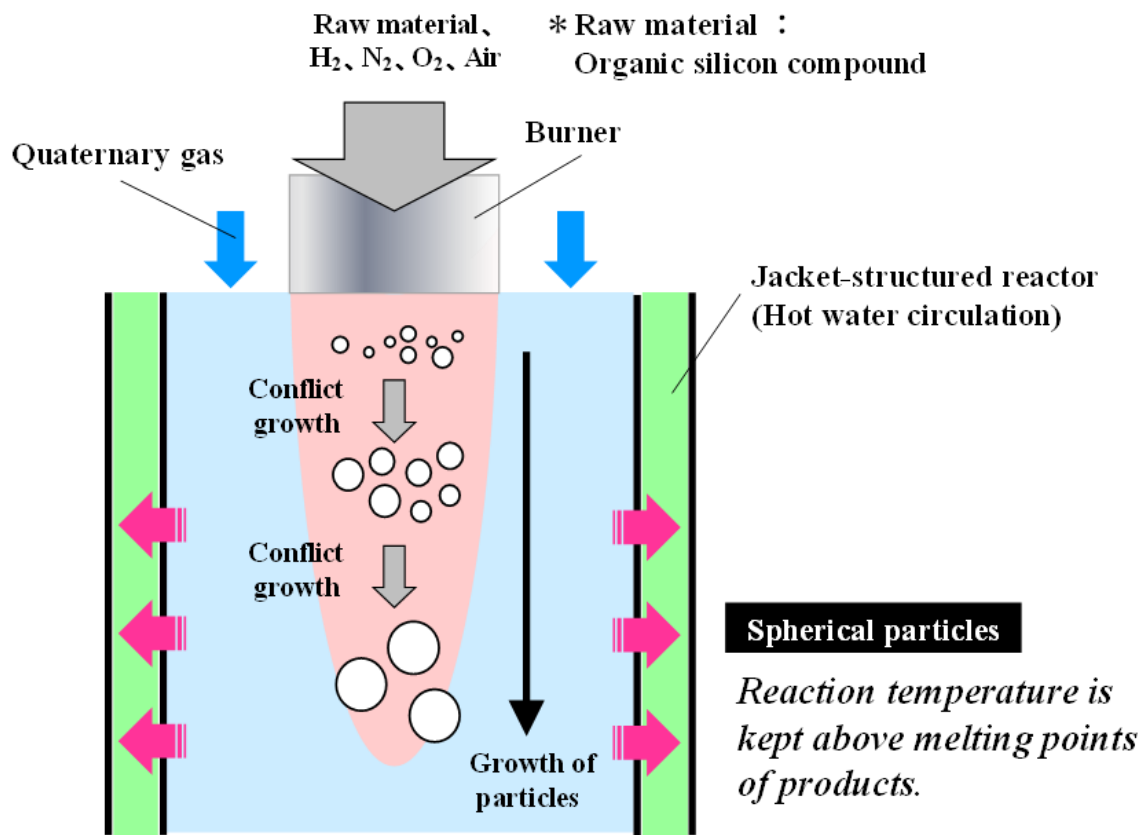
結晶型に関しては、組成比としてTi モル比が0~20mol%の範囲において非晶質の粒子が得られた。Ti モル比が20mol%を超えると粒子中にチタニア由来の結晶相が観察された。また結晶相が確認された場合の結晶型については断熱火炎温度によって変化し、断熱火炎温度が高い場合はアナターゼが、断熱火炎温度が低い場合はルチルが形成された。この点に関しては火炎温度が高い場合は Si^{4+} と Ti^{4+} が融液中で混合しやすく、ルチルの形成が抑制された一方で、火炎温度が低い場合には Si^{4+} と Ti^{4+} が融液中で混合しにくく、 Si^{4+} がチタニア相に十分に拡散できないためル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。Ti モル比と屈折率の関係は過去の湿式法で得ら

れたシリカ・チタニア複合酸化物の場合と正確には一致しなかったが、この点に関しては製法が乾式法と湿式法で異なることが推察された。なお、Ti モル比に対する屈折率の挙動や測定値の範囲は同レベルの結果が得られた。

以上、第 5 章の結果として、第 3 章および第 4 章におけるシリカでの研究例を基に、有機ケイ素および有機チタン化合物を使用して乾式法にて球状のシリカ・チタニア複合酸化物粒子を合成した。球状シリカ・チタニア複合酸化物の結晶型、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、シリカ同様に工業化への展開も可能であると考える。

最後に今回の研究を通して得たシリカ合成に関わる知見について、概略図を用いて整理する。Fig. 6.1.1 にシリカの乾式合成に関する概略図を示す。このメカニズムを適用することで、工業規模での生産においてもシリカの粒子形状および粒子径を任意に調整することが可能となる。なお、シリカ・チタニア複合酸化物も追加の検討は必要であるが、粒子形状および粒子径に関するメカニズムは Fig. 6.1.1 の概略図に準ずると考える。以上、今回の研究によって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粒子合成における、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。



	Smaller silica particles	Larger silica particles
<u>Burner gas conditions</u>		
Concentration index = RO × Basic unit	high	Small
<u>Temperature conditions around the flame</u>		
Temperature around the flame	Low	high
Heat absorption	Small	Large

Fig. 6.1.1 シリカの乾式合成に関する概略図

研究業績

発表論文（査読有り）

1. **Saiki K**, Ishikawa T, “Controlling factors of the particle size of spherical silica synthesized by wet and dry processes”, *Eur J Eng Technol Res.* 2021; 6(7): 118–121. <https://doi.org/10.24018/ejeng.2021.6.7.2631> (2章)
2. **Saiki K**, Ishikawa T, “Controlling factors of the particle size of spherical silica synthesized by a dry process”, *Int J Appl Ceram Technol.* 2022; 19(4): 1894–1903. <https://doi/abs/10.1111/ijac.14011> (3章)
3. **Saiki K**, Ishikawa T, “Controlling the particle size of spherical silica by adjusting the gas flow environment around the flame”, *Int J Appl Ceram Technol.* 2022; 19(5): 2450–2460. <https://doi.org/10.1111/ijac.14101> (4章)
4. **Saiki K**, Ishikawa T, “Characterization of spherical silica–titania mixed oxide particles synthesized by using a dry process”, *Int J Appl Ceram Technol.* 2023; 20(3): 1388–1397. <https://doi.org/10.1111/ijac.14338> (5章)

謝辞

本論文を執筆するにあたり、終始あたたかい励ましと御指導、御鞭撻を賜りました山陽小野田市立山口東京理科大学、石川敏弘教授に心から感謝いたします。

本研究の遂行にあたり励ましを頂き、御指導、御鞭撻を賜りました、株式会社トクヤマ・上田雅英様（電子先端材料開発グループ）および縄田輝彦様（研究開発企画グループ）に深く感謝いたします。

著者が本研究に携わった当時、研究を御指導下さいました株式会社トクヤマ・青木博男様（電子先端材料開発グループ）および梶本芳彦様（人事グループ）に深く感謝いたします。

本研究を行う中で、共に石川研究室で励まし合いながら研究を進めてきた台木祥太氏（株式会社トクヤマ・放熱アプリグループ）、新留亮也氏（大阪大学大学院 博士後期課程に在学中）に深く感謝いたします。

最後に社会人博士課程への進学および研究を陰ながら応援してくれた家族に心から感謝いたします。

2024年3月 佐伯 慶二