

本資料は 97 年 6 月 20 日付で登録区分、  
変更する。

[技術情報室]

# 金属塩造粒過程の解析に 関する研究（Ⅲ）

（動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書）

1997年3月

慶應義塾大学

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)



社内資料

PNC I 1636 97-002

1997年3月

# 金属塩造粒過程の解析に関する研究(Ⅲ)

徳岡 直静\*, 小林 守\*\*\*, 佐野 弘幸\*\*\*\*

## 要旨

本研究は、試料液滴の粒径分布の狭い狭分散噴霧を用いて、噴霧熱分解法により硝酸セリウム溶液から二酸化セリウム粒子を生成した。そして、その熱分解過程、または、生成粒子に影響を及ぼす要因を明らかにすることを目的とし、生成条件が生成粒子の粉体特性に及ぼす影響に関して検討した。特に、試料の初期液滴径、初期濃度、気流温度に着目し、それらが生成粒子の粒度分布、および、その形状に及ぼす影響を明らかにした。

生成粒子の粒径を、画像処理法により測定した結果、硝酸セリウム溶液の熱分解過程において、試料液滴は一段または二段階の発泡による飛散、または分裂により、生成粒子の粒度分布は初期液滴の分布に対して広く、その粒度分布には、二つのピークが存在し、そのピーク値は生成条件によらず、頻度のみが変化する。そして、その平均粒径は、初期液滴径および初期濃度の増加にともない大きくなり、気流温度の上昇にともない小さくなる。また、電子顕微鏡により生成粒子を観察した結果、生成粒子の形状は、表面に空孔を有し、表面の粗いものであるが、中空状でその外殻は多孔状である。

---

本報告書は、慶應義塾大学が動力炉・核燃料事業団の委託により実施した研究の成果である。  
契約番号：060D0210

事業団担当部課室および担当者：核燃料技術開発部 転換技術開発室 都所 昭雄

\*慶應義塾大学理工学部機械工学科, \*\*慶應義塾大学理工学研究科, \*\*\*慶應義塾大学理工学部



OFFICIAL USE ONLY

PNC IJ1636 97-002

MARCH, 1997

## Analysis of Metallic Salt Granulation Process(III)

Naochika TOKUOKA\*, Mamoru KOBAYASHI\*\*, Hiroyuki SANO\*\*\*

### Abstract

In this study, for production technique of fine particles by spray pyrolysis method, the purpose is to elucidate the production process that cerium nitrate solution changes into cerium dioxide particles with pyrolysis, and the effects of the production conditions on the pyrolysis process and the powder characters of the produced particles were examined.

As a result of the observation on suspended droplet, the pyrolysis process of the cerium nitrate droplet was categorized into four phases: evaporation, foaming, formation of solid-phase and pyrolysis. Considering this result, cerium dioxide particles were prepared by spray-pyrolysis from cerium nitrate solution. As a result of the measurement of the produced particle diameter by image processing, the size distribution of the produced particles was wide in comparison with that of initial droplets. As a result of this, it was estimated the sample droplets scattered or divided due to foaming in the production process. And with increase of air temperature, the scattering or dividing of droplets due to foaming was promoted, the frequency of fine particles was increased, and mode diameter of produced particles was decreased. And as a result of the observation with SEM and TEM, the external shape of the produced particles had holes, and section shape was porous. This holes was ventilator of gas which was formed in the process. And with the increase of air temperature, S. S. A. was decreased, so it was estimated that with the decrease of air temperature, produced particles had many pores.

---

Work performed by KEIO UNIV. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison: Conversion and Chemical Process Development Section TODOKORO, Akio

\*Science and Technology faculty Mechanical Engineering Department, KEIO Univ.

\*\*Graduate School of Science and Technology, KEIO Univ.

\*\*\*Science and Technology faculty, KEIO Univ.



# 目次

第1章 緒言 .....	1
1・1 社会背景 .....	1
1・2 研究目的 .....	2
1・3 研究方針 .....	2
 第2章 関連研究 .....	 4
2・1 噴霧乾燥法 .....	4
2・1・1 単一液滴の乾燥 .....	4
2・1・2 液滴群からの乾燥 .....	5
2・2 噴霧熱分解法 .....	7
2・3 本研究の位置づけ .....	9
 第3章 理論 .....	 11
3・1 噴霧熱分解法による微粒子生成機構 .....	11
3・1・1 純水液滴の蒸発 .....	11
3・1・2 固溶分を含む液滴の蒸発 .....	11
3・1・3 液滴の温度 .....	12
3・1・4 固溶分を含む液滴の温度 .....	12
3・1・5 液滴内での溶質の拡散 .....	13
3・1・6 溶質の濃度 .....	14
3・1・7 乾燥 .....	15
3・2 液柱分裂に関する理論 .....	16
3・3 硝酸セリウムの諸性質 .....	18
3・3・1 硝酸セリウムおよび二酸化セリウムの諸性質 .....	18
3・3・2 硝酸セリウムの熱分解反応 .....	19
 第4章 硝酸セリウム単一液滴による熱分解過程の追跡 .....	 21

4・1 実験装置および方法 .....	21
4・2 実験条件 .....	22
4・3 実験結果および考察 .....	23
4・3・1 気流温度と発泡開始時間および外皮形成時間の関係 .....	23
4・3・2 試料液滴の温度履歴 .....	25
4・3・3 気流温度および溶媒の硝酸濃度と液滴内の残留硝酸割合 の関係 .....	26
4・3・4 液滴温度と液滴内の残留硝酸割合の関係 .....	27
4・3・5 反応終了時間 .....	28
4・3・6 生成粒子の形状 .....	29
4・3・7 硝酸セリウムの熱分解過程 .....	31
 第5章 実験装置および方法 .....	32
5・1 実験装置 .....	32
5・1・1 狹分散噴霧生成装置 .....	33
5・1・2 反応炉 .....	35
5・1・3 狹分散噴射装置と反応炉の設置 .....	36
5・1・4 温度制御装置 .....	37
5・1・5 生成粒子捕集装置 .....	37
5・2 装置特性 .....	38
5・2・1 狹分散噴霧生成装置の特性 .....	38
5・2・2 反応炉の特性 .....	40
5・3 生成粒子粉体特性の測定方法 .....	41
5・3・1 生成粒子の粒子径測定 .....	41
5・3・2 生成粒子の比表面積 .....	42
5・3・3 生成粒子の嵩密度 .....	43
5・3・4 生成粒子の形状 .....	44
5・4 実験条件 .....	45
 第6章 解析方法 .....	46

6・1 生成粒子の粒度分布	46
6・2 化学量論式により算出される粒子径	46
6・3 生成粒子の嵩密度および粒子密度	46
6・4 生成粒子の比表面積と空孔	47
 第7章 解析結果および考察	49
7・1 生成粒子の組成分析	49
7・2 初期液滴と生成粒子	50
7・3 生成粒子の粒度分布	52
7・3・1 測定個数の検討	52
7・3・2 気流温度と生成粒子の粒度分布	52
7・3・3 試料初期濃度と生成粒子の粒度分布	54
7・3・4 初期液滴径と生成粒子の粒度分布	55
7・4 生成粒子の代表粒径	57
7・5 生成粒子の嵩密度	59
7・6 生成粒子の比表面積	63
7・6・1 気流温度と比表面積	63
7・6・2 試料初期濃度と比表面積	64
7・6・3 初期液滴径と比表面積	64
7・7 生成粒子の比空孔面積	65
7・8 生成粒子の形状	67
7・8・1 生成粒子の外表面形状	67
7・8・2 生成粒子の断面形状	68
7・9 二酸化セリウム粒子の生成機構	70
 第8章 結言	73

## 要因図

## 記号表

参考文献

謝辞

付録

## 図目次

図 2. 1 乾燥液滴の形状変化 .....	4
図 2. 2 乾燥液滴に及ぼす初期濃度および気流温度の影響 .....	5
図 2. 3 嵩密度に及ぼす気流温度の影響 .....	6
図 2. 4 噴霧熱分解法による CoO 粒子の生成モデル .....	7
図 2. 5 平均粒径に及ぼす生成条件の影響 .....	9
図 3. 1 硝酸セリウムの TG および DTA 曲線 .....	20
図 4. 1 実験装置図 .....	21
図 4. 2 イオンセンサの検定曲線 .....	22
図 4. 3 発泡現象の写真 .....	24
図 4. 4 発泡開始時間に及ぼす試料濃度の影響 .....	25
図 4. 5 外皮形成時間に及ぼす試料濃度の影響 .....	25
図 4. 6 液滴温度に及ぼす試料濃度の影響 .....	26
図 4. 7 硝酸残留割合に及ぼす気流温度の影響 .....	26
図 4. 8 残留硝酸割合に及ぼす規定濃度の影響 .....	27

図 4. 9 CeO <sub>2</sub> 粒子の生成段階 .....	28
図 4. 10 反応時間に及ぼす試料濃度の影響 .....	29
図 4. 11 反応時間に及ぼす規定濃度の影響 .....	29
図 4. 12 生成粒子の電子顕微鏡写真 .....	29
図 4. 13 生成粒子の電子顕微鏡写真 .....	30
図 4. 14 CeO <sub>2</sub> 粒子の生成機構 .....	31
図 5. 1 実験装置図 .....	32
図 5. 2 可聴発振式狭分散噴霧生成装置図 .....	33
図 5. 3 電歪振動式狭分散噴霧生成装置図 .....	34
図 5. 4 シリンジポンプ検定曲線 .....	34
図 5. 5 反応炉 .....	36
図 5. 6 噴射装置の設置 .....	36
図 5. 7 ヒータ制御装置図 .....	37
図 5. 8 フィルタ .....	37
図 5. 9 光学系 .....	38

図 5. 10 初期液滴の粒度分布.....	39
図 5. 11 初期液滴の写真.....	39
図 5. 12 気流速度および RMS .....	40
図 5. 13 温度分布.....	40
図 5. 14 生成粒子の顕微鏡写真.....	41
図 5. 15 嵩密度に及ぼすタップ回数の影響.....	43
図 6. 1 空隙および空孔.....	47
図 7. 1 重量減少に及ぼす気流温度の影響.....	49
図 7. 2 初期液滴と生成粒子の粒度分布.....	50
図 7. 3 生成粒子の電子顕微鏡写真.....	51
図 7. 4 粒度分布に及ぼす測定個数の影響.....	52
図 7. 5 粒度分布に及ぼす気流温度の影響.....	53
図 7. 6 粒度分布に及ぼす試料初期濃度の影響.....	54
図 7. 7 生成粒子の粒度分布.....	55
図 7. 8 粒度分布に及ぼす初期液滴径の影響.....	56

図 7. 9 モード粒径に及ぼす気流温度の影響 .....	57
図 7. 10 モード粒径に及ぼす試料初期濃度の影響 .....	57
図 7. 11 モード粒径に及ぼす初期液滴径に及ぼす影響 .....	58
図 7. 12 嵩密度に及ぼす気流温度の影響 .....	59
図 7. 13 嵩密度に及ぼす試料初期濃度の影響 .....	60
図 7. 14 嵩密度に及ぼす初期液滴径の影響 .....	61
図 7. 15 生成粒子径と嵩密度の関係 .....	62
図 7. 16 比表面積に及ぼす気流温度の影響 .....	62
図 7. 17 比表面積に及ぼす試料初期濃度の影響 .....	63
図 7. 18 比表面積に及ぼす初期液滴径の影響 .....	64
図 7. 19 比空孔面積に及ぼす気流温度の影響 .....	65
図 7. 20 生成粒子径と比空孔面積の関係 .....	66
図 7. 21 生成粒子の電子顕微鏡写真 .....	67
図 7. 22 生成粒子の電子顕微鏡写真 .....	68
図 7. 23 硝酸セリウムの結晶粒界 .....	69

図 7. 24 発泡段階の模式図 ..... 70

図 7. 25 熱分解過程の模式図 ..... 71

## 表目次

表 2. 1 噴霧乾燥法および噴霧熱分解法に関する研究で用いられた試料	8
表 4. 1 試料溶液条件	23
表 5. 1 生成条件	35
表 5. 2 フィルタ性能	38
表 5. 3 篩分け条件	44
表 5. 4 実験条件	45
表 5. 5 硝酸セリウムの物性値	45

# 第1章 緒言

## 1・1 社会背景

近年、粉体は様々な分野で利用されいる。古くから食品、洗剤、医薬品などに幅広く利用されてきたが、近年では各種セラミック、高活性触媒、酸化物超伝導微粒子などに利用され、新材料として注目されている。一方、エネルギー分野において、エネルギーの有効利用が、産業革命以来の大規模な生産活動、高度の輸送、生活水準の向上に大きな役割を果たしてきた。しかしながら、エネルギー供給の最大の担い手である化石燃料の有限性や、地球環境に対する配慮から、安定した供給が可能で且つクリーンな新しいエネルギー利用技術の開発が、二十一世紀に向けて人類に課せられた重要な任務である。このようなエネルギー不安、地球環境問題に起因し、産業界を中心に製造工程、または製品自体の高効率化、高出力化、および、安全性を実現することが大きな課題となっている。

このように、粉体の利用範囲が広がり、地球環境問題が重視されるとともに、粉体に対し様々な性質が要求され、さらにその製造法が議論されるようになった。特に、結晶構造と組成が十分に制御され、緻密で粒径と組成に分布のない均質性が求められるようになった。そのような性質を満たす粉体を生成する方法として、各種の製造法が挙げられるが、それらの製造法は Breaking-down process と Building-up process の二つに大別される。Breaking-down process は、衝撃力や剪断力により、粒子を生成する方法である。また、これに対し、Building-up process は、気体や溶液の化学反応などにより、原子もしくは分子から核生成と成長を経て、粒子を生成する方法であり、粒子径が  $1\mu\text{m}$  以下の超微粒子を製造することが可能である。近年、粉体が様々な分野で利用されるとともに、粒子径が  $1\mu\text{m}$  以下の超微粒子の優位性が議論され、その製造法として Building-up process が注目されている。この Building-up process の液相法に分類される噴霧熱分解法は、各種の製造法の中でも、製造工程の高効率化、生成粒子の組成制御の容易さなどの工業上の様々な利点から、酸化物粉末の製造法として注目されている。

噴霧熱分解法は、液体試料を微粒化し、炉中で溶媒の蒸発と金属塩の熱分解

反応を同時に起こす操作である。そのため、プロセスを連続処理することが可能であり、初期の液滴径、試料濃度、または反応温度などを操作することにより、粉体の性状を制御することが可能である。しかし、これら操作条件が生成粒子の粉体特性に及ぼす影響はその生成過程の複雑さから未だ明らかにされていない。そのため、これら操作条件の一つ一つが、生成粒子の粉体特性に及ぼす影響を明らかにすることが必要である。さらに、その生成過程で起きている現象を把握し、その現象に影響を及ぼす因子を明らかにすることが必要である。その結果、操作条件を任意に設定することで、目的とする性質の粉体を容易に生成することが可能となる。

## 1・2 研究目的

噴霧熱分解法による微粒子生成技術は、酸化物粉体などの製造法として工業上、幅広く利用されている。しかし、操作条件が、その熱分解過程、または生成粒子にどの様な影響を及ぼすかは不明瞭な部分が多い。試料液滴から酸化物粉体に至る過程で起こる様々な現象を解析することは、乾燥装置の合理的な設計および機能性粒子の製造を実現するうえで重要である。そして、その過程で起こる現象を的確に記述できる指標を確立することが必要である。

本研究では、噴霧熱分解法による微粒子生成技術において、液体試料から生成粒子に至る微粒子生成機構を明らかにすることを目的とする。まず、懸垂法により、単一液滴の熱分解過程の大局的な現象を明らかにする。さらに、高温気流中に噴霧を噴射し、酸化物粉末を生成することにより、生成条件が生成粒子の粉体特性に及ぼす影響を明らかにする。その懸垂液滴の生成過程の結果を鑑み、噴霧熱分解法による生成条件と生成粒子の粉体特性との相関を明らかにするとともに、試料液滴から生成粒子に至る生成過程の推定をおこなう。

## 1・3 研究方針

本研究では、液体試料として、硝酸セリウム溶液 ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) を用い、噴霧熱分解法により二酸化セリウム粒子 ( $\text{CeO}_2$ ) を生成する。ここで、硝酸セリウムは、核燃料物質の代替物質として用いられ、核燃料物質と類似の性質を有す。

液体試料である硝酸セリウムから二酸化セリウム粒子へ至る生成過程の大局部的な現象を明らかにするために、懸垂法により硝酸セリウム单一液滴の熱分解過程の追跡をおこなう。ここで、生成条件として、気流温度、試料初期濃度および溶媒硝酸濃度に着目し、生成条件が熱分解過程の特徴的な現象である発泡、外皮形成に及ぼす影響を明らかにする。この結果から、生成過程の推定をおこなう。

また、噴霧熱分解法による二酸化セリウム粒子生成において、生成条件として、気流温度、試料初期濃度、および初期液滴径に着目し、それらが生成粒子の粉体特性である、粒度分布、比表面積、粒子密度および形状に及ぼす影響を明らかにする。ここで、初期液滴径、およびその生成過程で生じる現象が、生成粒子の粉体特性に及ぼす影響を明確にするために、初期液滴として粒径分布の狭い狭分散噴霧を用いる。そして、生成条件と生成粒子の粉体特性との相関から、懸垂液滴による熱分解過程の追跡結果と併せて、二酸化セリウム粒子の生成機構の推定をおこなう。

## 第2章 関連研究

### 2・1 噴霧乾燥法

噴霧熱分解法は、噴霧乾燥法から派生した微粒子生成技術であり、溶媒の蒸発だけでなく、金属塩の熱分解反応をともなうため、現象は一層複雑になる。そこで、噴霧熱分解法による微粒子生成機構を解明する前段階として、噴霧乾燥法に関する研究を参考にすることは有益である。噴霧乾燥法に関する研究は、古くから数多く報告されている。以下にその報告例を示す。

#### 2・1・1 単一液滴の乾燥<sup>(1)~(3)</sup>

噴霧乾燥法による粒子生成機構を明らかにするために、懸垂单一液滴を用いた固溶分を含む液滴の蒸発に関する研究がおこなわれている。その一例として、Charlesworth ら<sup>(1)</sup>の研究を以下に示す。

Charlesworth ら<sup>(1)</sup>は、固体が溶解している单一液滴の蒸発および乾燥に関する研究をおこなった。Charlesworth ら<sup>(1)</sup>の研究は、ガラス細線の先端に試料液滴を懸垂し、高温気流中における試料液滴の重量変化または形状変化の測定および観察をおこなったものである。そして、それらの結果から試料溶液による生成粒子の形状の分類をおこなった。その結果を図 2. 1 に示す。

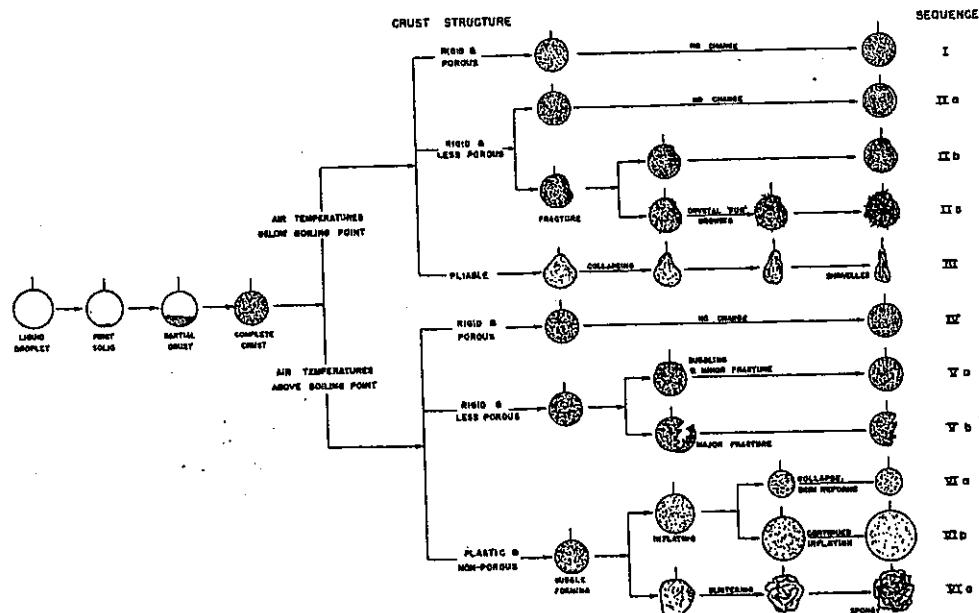
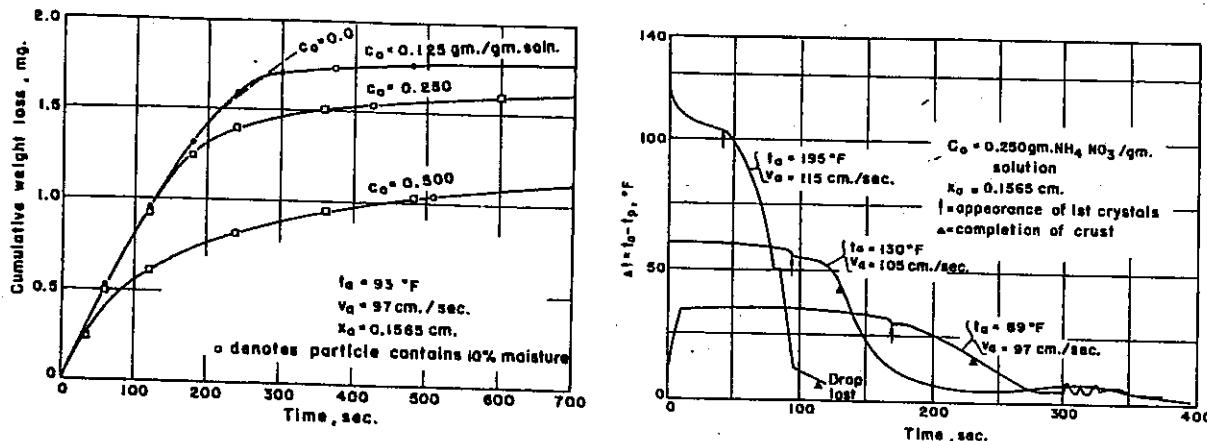


Fig. 2. 1 Appearance changes in drying droplets

また、試料溶液として硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸銅、硫酸アンモニウム、塩化カルシウム、酢酸ナトリウム、コーヒー抽出液など、様々な溶液を用い、その単一液滴の重量変化および温度変化の測定をおこなっている。図2.2にその一例を示す。その結果から、試料濃度が小さいほど、乾燥速度は大きく、液滴温度は結晶が析出すると同時に急激に上昇することを明らかにしている。

また、Charlesworthら<sup>(1)</sup>は、試料によりその生成過程は大きく異なることを示している。



(a) Effect of concentration on the drying drops of ammonium nitrate solution

(b) Effect of temperature on the drying of drops of ammonium nitrate solution

Fig. 2.2 Effect of initial concentration and temperature on the drying droplets

## 2・1・2 液滴群からの乾燥<sup>(4)~(5)</sup>

单一液滴の乾燥実験の継続的な研究の一環として、加熱炉中に噴射弁により微粒化した液体試料を投入し、固体粒子を生成し、生成条件と生成粒子の粉体特性に着目した噴霧乾燥法に関する研究が報告されている。その一例として、J. A. Duffieら<sup>(4)</sup>の研究を以下に示す。

J. A. Duffieら<sup>(4)</sup>は、出発物質として数種の試料を用い、空気温度、出発物質の温度、および試料の初期濃度が生成粒子の嵩密度に及ぼす影響を明らかにした。さらに、生成粒子の物理的性質を、顕微鏡により観察し、その形状による

分類をおこなった。

図2. 3に染料および珪酸ナトリウムの空気温度に対する嵩密度の変化を示す。同図から、空気温度が高くなると嵩密度が減少することがわかる。これは、生成粒子の厚みまたは粒子密度の減少により、粒径が大きくなることに起因していると考察している。

さらに、多くの試料から固体粒子を生成し、その生成粒子の殆どが中空状となることを報告している。中空状の粒子が生成される要因として下記の三つを挙げている。

- (a) 粒子の破裂または膨張の原因となる薄膜の形成により中空粒子が形成される。
- (b) 生成過程において、溶液の蒸発速度が拡散速度より大きいために、中空粒子が形成され、乾燥後、粒子内部に空間を有する。
- (c) 毛管現象による液滴表面への溶媒および固溶分の移動、または粒子内の大気圧との差を引き起こすために、中空粒子が形成される。

これらと併せて、四つめの要因として、試料溶液中の空気の存在を挙げている。

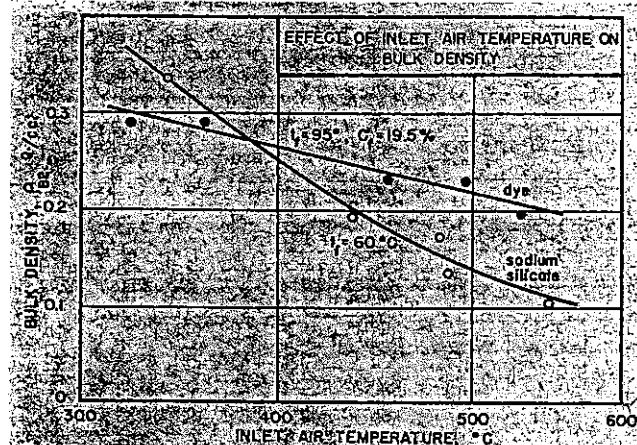


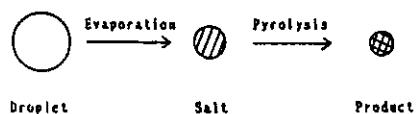
Fig. 2. 3 Effect of inlet air temperature on bulk density

## 2・2 噴霧熱分解法<sup>(6)~(19)</sup>

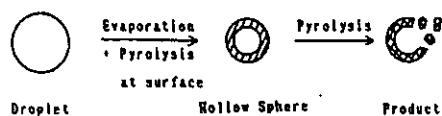
噴霧熱分解法に関する研究は数多く報告されているが、そのうちの幾つかを以下に示す。また、その固体粒子生成機構は、試料溶液により大きく異なると考えられる。その噴霧乾燥法および噴霧熱分解法に関する研究で用いられた試料の一覧を表2.1に示す。

松田ら<sup>(6)</sup>は、四種類のコバルト塩の水溶液を試料溶液として、高温気流中に二流体ノズルを用いて微粒化し、CoO微粒子を製造した。生成CoO粒子の形状、粒径分布は各出発物質ごとに異なり、その出発物質ごとに異なる生成機構に基づいているとし、数種のモデルを提唱した。そのモデルを図2.4に示す。Model-1では、噴霧液滴は蒸発、熱分解の過程で分裂または合体することなく、单一液滴から单一球粒子が生成する。そして、内部に空隙を有するCoO粒子が生成される。Model-2では、熱分解温度が低く、液滴の加熱により、溶媒の蒸発および試料の熱分解が殆ど同時に起こり、熱分解が急速に進行するため、生成粒子は、破片中空とその破片となる。Model-3では、熱分解温度が比較的低温であるため、溶媒の蒸発と試料の熱分解は殆ど同時に進行し、液滴表面に殼は形成されず、粒子全体としてしづ状に収縮したCoO母粒子の表面から微粒子がはがれる形で超微粒子が生成する。

Model-1-1 ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )



Model-1-2 ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )



Model-1-3 ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )



Fig. 2.4 Models of formation of CoO fine particles by spray pyrolysis

**Table 2. 1** Sample solutions of other works on spray dry<sup>(1)~(5)</sup> and spray pyrolysis<sup>(6)~(19)</sup>

Single Droplet		Spray Droplets	
D. H. Chalesworth and W. R. Marshall, Jr. <sup>(1)</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> Cl, NaCl, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CuSO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> , NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> , coffee extract, LiClO, C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> , whole milk, polyvinyl acetate	J. A. Duffie and W. R. Marshall, Jr. <sup>(4)</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KNO <sub>3</sub> , corn syrup, whole milk, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaCl, AQD 585A, gelatin, dispersing agent
Miura et al. <sup>(2)</sup>	NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> Cl, CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , fertilizer, gelatin, skim milk, bentonite	E. J. Crosby and W. R. Marshall, Jr. <sup>(5)</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , coffee extract, attapulgus clay slip
Sano and Nishikawa <sup>(3)</sup>	P. V. A.	Matuda et al. <sup>(6)</sup>	CoSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O, Co(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O, Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O, Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O
		Tokunaga et al. <sup>(7)</sup>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
		Kato and Tokunaga <sup>(8)</sup>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O, FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O, FeCl <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O, Fe(OH)(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O, Fe(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OHCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 3H <sub>2</sub> O
		Nogami et al. <sup>(11)</sup>	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
		Hirata and Kato <sup>(12)</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O, NaNO <sub>3</sub> , Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O
		Imai and Orito <sup>(13)</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O, La(OH) <sub>2</sub>
		Ooi et al. <sup>(14)</sup>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , NiCl <sub>2</sub>
		Shi-Chang Zhang and Gary L. Messing <sup>(18)</sup>	ZrO(OH)Cl, ZrOCl <sub>2</sub> 8H <sub>2</sub> O, ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> xH <sub>2</sub> O, Zr(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> , ZrO(OH) <sub>0.5</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>1.5</sub>
		Senzaki et al. <sup>(19)</sup>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O

このように、松田ら<sup>(6)</sup>は、試料により異なる熱分解過程を有し、生成粒子の諸性質は同一の生成条件においても異なることを明らかにした。

小林ら<sup>(16)</sup>は、四種類の酢酸塩を試料溶液として、各試料に関して、生成粒子に及ぼす試料濃度および反応温度の影響を考察している。その結果を図2.5に示す。同図(a)から、水溶液濃度が大きいほど、生成粒子の平均粒径も大きくなることがわかる。また、同図(b)から、気流温度が大きいほど生成粒子の平均粒径も大きくなることがわかる。そして、生成粒子の特性は、出発物質塩の陽イオンあるいは陰イオンの種類によって決まるのではなく、反応温度が大きな影響を与えることを示した。

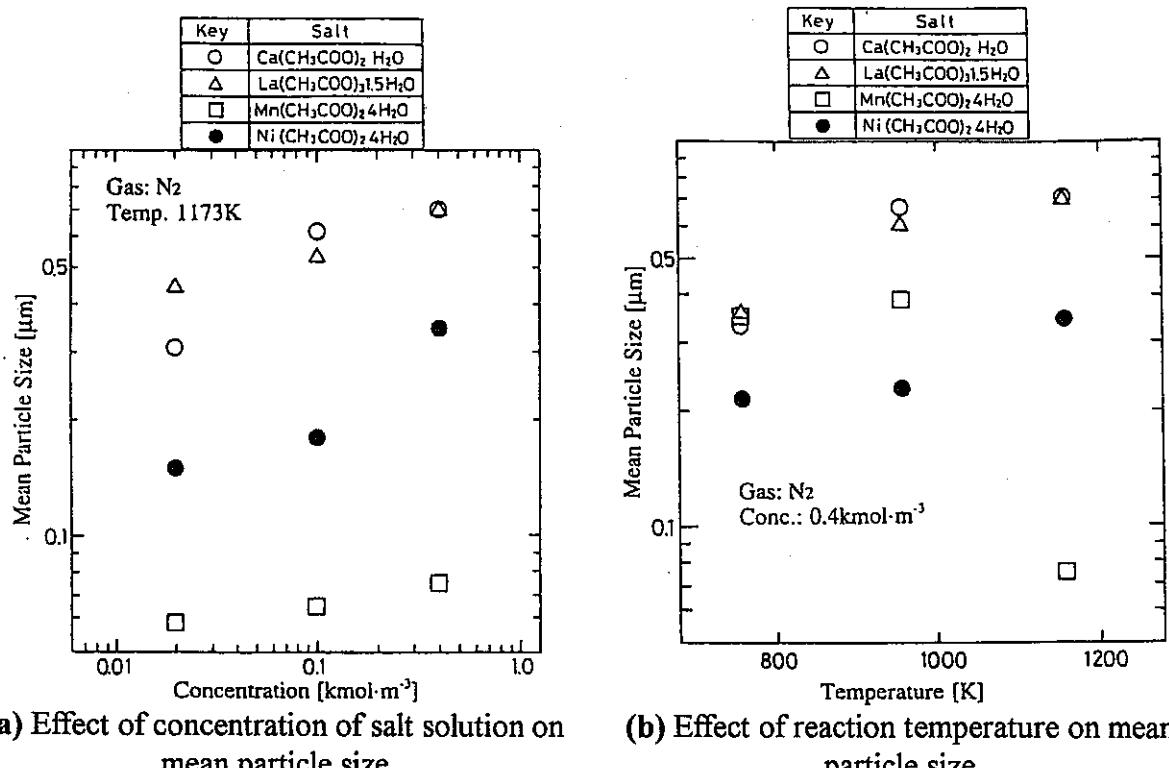


Fig. 2.5 Effect of produced conditions on mean diameter

## 2・3 本研究の位置付け

噴霧熱分解法に関する研究は数多くおこなわれているが、その噴射装置は圧力噴射弁、または、超音波噴射弁を用いているため、初期の液滴群の粒径分布は広く、初期液滴径が生成過程または生成粒子に及ぼす影響に言及した研究は殆どおこなわれていない。また、その粒径範囲も数  $\mu\text{m}$ ～数十  $\mu\text{m}$  と本研究で扱

う粒径範囲と大きく異なる。さらに、試料溶液に硝酸セリウムを用いた研究もうこなされておらず、生成条件と生成粒子の粉体特性との関係にのみ着目し、その結果から、粒子生成機構を推定している。本研究では、懸垂法により生成過程を追跡し、その生成過程における特徴的な現象を明らかにする。さらに、噴霧熱分解法により二酸化セリウム粒子を生成し、懸垂法による結果を鑑み、生成条件と生成粒子の粉体特性との相関を明らかにする。

また、噴霧熱分解法による微粒子生成機構は、出発物質により、その生成機構は異なると考えられる。しかしながら、酸素酸塩が等しい金属塩を出発物質とした場合、その生成機構は等しくなることが報告<sup>(6)</sup>されている。そのため、本研究により、他試料の硝酸塩からの生成機構を類推することができると考えられる。

## 第3章 理論

### 3・1 噴霧熱分解法による微粒子生成機構<sup>(18)</sup>

噴霧熱分解法において、試料液滴から生成粒子に至る過程は、溶媒の蒸発および熱分解反応が半同時的に起きているため、定量化することは非常に難しい。しかし、生成過程を各段階に分けて定式化することができ、いくつかのモデルが提唱されている。

#### 3・1・1 純水液滴の蒸発

純粹液滴と固溶分を含んだ液滴の蒸発速度および温度変化を比較することは、噴霧熱分解法による粒子形成に及ぼす溶質の影響を明らかにするうえで有益である。純粹液滴の蒸発は広く研究され、燃焼および気象現象のためにモデル化されてきた。そのモデルは温度および噴霧熱分解法における初期の蒸発段階の相対湿度の関数として、噴霧熱分解法における試料液滴の粒径変化を計算する基礎を確立した。周囲気流と同じ運動をする液滴の蒸発速度は、次式<sup>(3)</sup>で与えられる。

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi RD_v M}{R_g} \left( \frac{p_\infty}{T_\infty} - \frac{p_d}{T_d} \right) \quad (3.1.1)$$

ここで、 $p_\infty$ および $T_\infty$ は、周囲気流の蒸気圧および反応温度である。添字の $d$ は液滴表面でのパラメータであり、 $M$ はガスのモル重量、 $R_g$ はガス定数、 $R$ は液滴半径、および $m$ は液滴の質量である。

#### 3・1・2 固溶分を含む液滴の蒸発

乾燥の初期段階において、固溶分を含む液滴の表面からの蒸発は、液滴内の溶質による蒸気圧の減少を除いて、純粹溶媒の液滴と同様である。蒸気相が理想気体であると仮定すると、溶液の蒸気圧 $p_d$ は次式で与えられる。

$$\frac{p_d}{p_{sat}} = \gamma_A \chi_A \quad (3.1.2)$$

ここで、 $p_{sat}$ は溶媒の飽和蒸気圧、 $\chi_A$ は液滴表面での溶質のモル分率、 $\gamma_A$ は溶質の性質に依存する活動係数である。理想溶液または希釈溶液において、 $\gamma_A$ は 1 とみなすことができる。

### 3・1・3 液滴の温度

液滴は蒸発に必要な熱を潜熱として失い、周囲気流の温度が液滴の温度より大きい場合には熱を得る。温度の変化率は次式で与えられる。

$$4\pi R K(T_\infty - T_d) + \lambda \frac{dm}{dt} = mS \frac{dT_d}{dt} \quad (3.1.3)$$

ここで、 $K$ は周囲の熱伝導率、 $\lambda$ は溶媒の蒸発潜熱、 $S$ は溶液の比熱である。しかしながら、式(3.1.3)は次式で示される輻射による熱移動を考慮していない。

$$\frac{4R\sigma_{sb}T_\infty^3}{K} \ll 1 \quad (3.1.4)$$

ここで、 $\sigma_{sb}$ は Stefan-Boltzmann 定数である。輻射による熱移動は、周囲気流温度が高い場合、伝導および対流による熱移動と類似している。

### 3・1・4 固溶分を含む液滴の温度

式(3.1.3)は、比熱および溶液の潜熱が、純粋溶媒の値と著しく異なる場合、固溶分を含む溶液に対しても用いることができる。固溶分を含む液滴の温度は純水の湿球温度 ( $T_{wb}$ ) よりも高い。それは溶媒の蒸気圧が純水の蒸気圧よりも小さいからである。自由表面での蒸発期間において、液滴表面温度が飽和溶液の温度 ( $T_s$ ) と等しく、そのため  $T_s - T_{wb}$  は固溶分の存在のために液滴温度が上昇することを表している。噴霧熱分解法において、液滴温度は試料の初期温度から飽和溶液の温度  $T_s$  に上昇し、その温度は加熱炉の湿度および温度によ

って決まる。

### 3・1・5 液滴内の溶質の拡散

固溶分の平均濃度  $C_m$  は、次式のように液滴の収縮とともに増加する。

$$C_m = C_0 \left( \frac{R_0}{R} \right)^3 \quad (3.1.5)$$

ここで、 $C_0$  および  $R_0$  は、初期濃度および初期液滴半径である。また、液滴内の固溶分の濃度は、蒸発期間を通して一定ではなく、溶媒は溶質の拡散よりも速い速度で液滴表面から減少していく。そのため溶質の濃度は、液滴の中心よりも表面のほうが大きくなる。液滴中心で球座標系を用い、また、溶液の濃度  $C$  が半径  $r$  および時間  $t$  のみに依存すると仮定すると、溶液の濃度は一部異なる式を解くことによって得られる。

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3.1.6)$$

以下に初期条件および境界条件を示す。

$$C = C_0 \quad \text{at } t=0$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r=0 \quad (3.1.7)$$

$$D_s \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dm}{dt} \quad \text{at } r=R(t)$$

液滴が周囲気流と相対運動をしている場合、蒸発速度は液滴表面ではより大きく、そのため溶液の濃度も大きくなる。この場合、液滴内部で濃度がいかに変化するかを決定することは、拡散方程式内の球座標系の濃度依存性を要する。さらに、van der Lijn<sup>(4)</sup>は、溶質の濃度変化、液滴半径の減少、境界条件の時

間依存性を考慮し、次式の拡散方程式で示した。

$$u = \frac{C_A}{C}, \quad z = \int Cr^2 dr, \quad s = D_s C^2 \quad (3.1.8)$$

これから式(3.1.6)は次式で示せる。

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( r^4 s \frac{\partial u}{\partial z} \right) \quad (3.1.9)$$

ここで境界条件を以下に示す。

$$u = u_0 \quad \text{at } t=0$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} = 0 \quad \text{at } z=0 \quad (3.1.10)$$

$$-r^2 s \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dm}{dt} \quad \text{at } z = \int_0^R Cr^2 dr$$

式(3.1.1), (3.1.3), (3.1.9)は、中心より液滴表面に向かって、数値計算により解くことができる。

### 3・1・6 溶質の濃度

噴霧熱分解法の蒸発段階において乾燥条件の関数として溶質の濃度がいかに変化するかを決定するために、Gary ら<sup>(18)</sup>は、溶質の拡散および溶媒の蒸発に対し、二つの異なる式を解いた。液滴内の濃度を乾燥条件の関数として示すと、溶質が析出する時間を確立することができる。異なる溶液に対し、表面で溶質の濃度が過飽和  $C_{ss}$  に達したとき、同種の結成核が起きることを示した。粒子の形状を比較すると、二つの析出のパターンがある。

- (a) 液滴中心の溶質の濃度が、ある液滴温度において飽和濃度  $C_s$  より大きい、または等しい場合、表面で核生成が起きる。

(b) 液滴中心で溶質濃度がある液滴温度において飽和濃度より小さい場合、液滴の一部でのみ析出が起こり、その濃度は飽和濃度より高い。粒子の形状は溶質濃度の勾配および粒子形成に対する基準モデルから予測することができる。

試料濃度  $C$ 、密度  $\rho$  の析出した固溶分の体積率  $\varphi$ 、溶液のモル重量  $MW$  は以下の関係がある。

$$\varphi = \frac{CMW}{1000\rho} \quad (3.1.11)$$

したがって、液滴中心での濾過基準を上回るのに必要な溶液濃度は次式で与えられる。

$$C^* \geq \frac{1000\rho\varphi^*}{MW} \quad (3.1.12)$$

この析出量および濾過基準に基づき、臨界過飽和と飽和平衡との大きな差異および大きな飽和平衡、すなわち大きい溶解度を持つ溶液が、噴霧熱分解法の蒸発段階において粒子を産出しやすいと結論づけた。さらに、高い初期濃度では、固溶分が析出しやすい。また、本モデルは、表面での析出が初期液滴径に依存しないことを示している。

さらに、液滴内に析出した結晶の大きさは、液滴の大きさと比べて小さいことがわかる。過飽和の度合いが高い溶液はナノメータの結晶を形成しやすく、そのため粒子の形状は球形となる。過飽和の度合いが小さい場合、核生成速度は成長速度と比べ小さく、そのため大きい結晶はほとんどなく、その場合単一結晶が形成される。結晶の大きさおよび個数は、気孔の大きさおよび分布を決定し、さらに液滴の乾燥に影響を及ぼす。

### 3・1・7 乾燥

固溶分を含む液滴の乾燥は、蒸発とは大きく異なる。Nesic と Vodnic<sup>(5)</sup>によれば、液滴表面で固溶分の存在するための溶媒の移動速度は、次式で与えられる。

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi R_c D_v}{1 + \frac{D_v}{D_{cr}} \frac{\delta}{R_c - \delta}} (\gamma_d - \gamma_\infty) \quad (3.1.13)$$

ここで  $R_c$  は析出し始めた点での液滴半径,  $\delta$  は外皮の厚さ,  $D_{cr}$  は外皮を透過する蒸気の拡散速度,  $\gamma$  は溶媒蒸気の質量濃度 (表面および蒸气体積と比較して  $d$  および  $\infty$ ) . 外皮中の気孔を通しておこなわれる蒸気の拡散は, ガス層における溶媒蒸気の拡散よりも小さいために, 物質移動の抵抗は増加し, 蒸発速度は減少する.

溶質が析出し始めたとき, 蒸発速度は減少し, 液滴温度は気流温度に達するまで緩やかに上昇する. 固溶分が存在する場合, 热移動の変化を次式で表すことができる.

$$\frac{4\pi R_c K (T_\infty - T_d)}{1 + \frac{K}{K_{cr}} \frac{\delta}{R_c - \delta}} + \lambda \frac{dm}{dt} = mS \frac{dT_d}{dt} \quad (3.1.14)$$

ここで  $K_{cr}$  は外皮の熱伝導率である.

液滴表面の固溶分の存在は, 溶媒蒸気の物質移動の抵抗を増加する原因となるが, 热移動の抵抗を減少させている. これから液滴温度は上昇し, 蒸発速度は小さくなる. 溶媒の溶解率が大きく, 粒子温度が上昇する場合, 溶質はさらに溶解する. これは, どのモデルにおいても考慮することのできない影響である. 外皮の透水度が低く, 気流温度が溶液の沸点よりも高い場合, 溶媒は蒸発し, 液滴の膨張または分裂の原因となる気泡を形成する. 溶液が沸点に達するまでの時間および気流温度を予測することは, 噴霧熱分解法の乾燥段階を支配する式を必要とする. 気孔が小さく乾燥速度が高い場合, 溶質および溶媒の間に及ぼす毛管引力は, 粒子を分裂させる大きな圧力の原因となる.

### 3・2 液柱分裂に関する理論

液柱の中心軸を  $Z$  軸とする円柱座標 ( $r, \theta, z$ ) を想定し, 表面乱れの振幅を

次式のように仮定する。

$$\delta = \delta_0 \exp(\beta t + ikz) \quad (3.2.1)$$

ここで、 $\delta$ は液柱平均半径  $r=a$  の位置からの  $r$  方向の変位を表し、 $\delta_0$  はノズル出口で与えられた初期乱れの振幅、 $t$  は時間を表し、時間とともに乱れが指数関数的に成長していくことを示す。 $\exp(\beta t)$  は時間  $t$  における振幅の変化、 $\beta$  は乱れの成長率を表す。また、 $\exp(ikz)$  は、 $z$  方向の位置による振幅の変化を表す。ここで  $k$  は、 $k=2\pi/\lambda$  である。液柱半径方向の変位  $\delta$  は時間とともに大きくなっている、その値が液柱半径  $a$  と等しくなったとき分裂が生じる。

そのときの分裂長さは、

$$L = \left( U / \beta_{opt} \right) \cdot \ln(a / \delta_0) \quad (3.2.2)$$

で表せる。ただし、 $\beta_{opt}$  は乱れの成長速度の最大値、 $U$  は液体速度を表す。

Rayleigh<sup>(6)</sup>は、液柱の表面エネルギーを考慮に入れ、ノズルの縦振動による均一液滴の生成において、液流が不安定になる強制振動の最小波長  $\lambda_{min}$  を以下のように導き出した。

$$\lambda_{min} = \pi D_j \quad (3.2.3)$$

Rayleigh<sup>(6)</sup>はさらに、最大不安定振動を

$$\lambda_{max} = 4.508 D_j \quad (3.2.4)$$

として求めており、さらに、Schneider<sup>(7)</sup>らは、均一液滴群が

$$3.5 D_j < \lambda < 7 D_j \quad (3.2.5)$$

の周波数領域で得られることを確認した。

さらに、液柱先端に形成された一つの波から、一つの液滴が形成されるとすると、質量保存から、球形とした液滴直径  $D$  は、次式<sup>(22)</sup>により導かれる。

$$D = \left( \frac{6Q}{\pi f} \right)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{3D_j^2 U}{2f} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.2.6)$$

### 3・3 硝酸セリウムの諸性質

#### 3・3・1 硝酸セリウムおよび二酸化セリウムの諸性質

硝酸セリウムおよび二酸化セリウムの諸性質<sup>(20)</sup>に関して、以下に述べる。純粋な硝酸セリウム ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ) は、分子量 326.15、無色板状で潮解性結晶であり結晶水を 6 分子持つ。この結晶を加熱すると、100°C から 150°C で結晶水を 3 分子失い融解し、200°C で分解し始める。水、エタノールによく溶け、酸に可溶である。また、二酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) は、分子量 172.13、純物質は等軸晶系で萤石型構造の結晶である。また、常温で白色または淡黄色、加熱中で燈色の固体であり、水に溶けず、塩酸、硝酸、硫酸に難溶で、熱濃硫酸に可溶である。そして、過塩素酸、過酸化水素水に溶けて、セリウムが還元される。粉末は、多量の酸素を吸収することができ、様々な触媒作用を有する。さらに、レンズ研磨などに大量に使用される。

また、本研究では溶媒として硝酸水溶液を用いている。そこで、硝酸の諸性質に関して以下に述べる。硝酸は、強酸であると同時に希硝酸でも強力な酸化剤である。塩酸には溶解しない多くの金属をも良く溶かす。硝酸イオンと金属イオンからなる硝酸塩は、いずれも水に可溶性である。一般に、硝酸は、濃度によって希硝酸と濃硝酸に分けられる。通常、実験室で取り扱う濃硝酸は 68wt% の硝酸を含む水との強沸混合物であり、その沸点は 120°C である。また、光や熱によって容易に次式に示すように分解し、褐色の二酸化窒素を生じる。



また、脱硝反応とは、硝酸が酸化剤として振る舞い、相手の物質を酸化し自

身は窒素酸化物の気体となる反応である。この脱硝における反応の挙動は、硝酸イオンの濃度により異なる。通常、希硝酸における半反応式は、



となり、濃硝酸における半反応式は、



と表される。しかし、実際にはこの両者の反応が同時に起きていると考えられ、生成する窒素化合物の成分組成は不明であり、NO や NO<sub>2</sub> の他に、N<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、NH<sub>2</sub>OH などを生じることもある。

### 3・3・2 硝酸セリウムの熱分解反応

本研究では、示差熱分析により硝酸セリウムの熱分解反応の分析をおこなった。図3.1に硝酸セリウムの結晶および水溶液を示差熱分析により測定したTG、およびDTA曲線を示す。ここで、測定条件としては、試料として硝酸セリウム水溶液の濃度 1.4kmol/m<sup>3</sup>、硝酸セリウム結晶の純度 99.9%、また、昇温速度 5°C/min.、雰囲気は空気である。

同図から、硝酸セリウムの水溶液および結晶の両者とも、100°C付近での水分の蒸発、200°C付近での硝酸の蒸発、250°C付近での硝酸塩の熱分解反応の三段階に分類することができ、すべての反応は吸熱反応であることがわかる。また、800°Cまでの減量率は、水溶液で 67%，結晶で 50%であることがわかる。

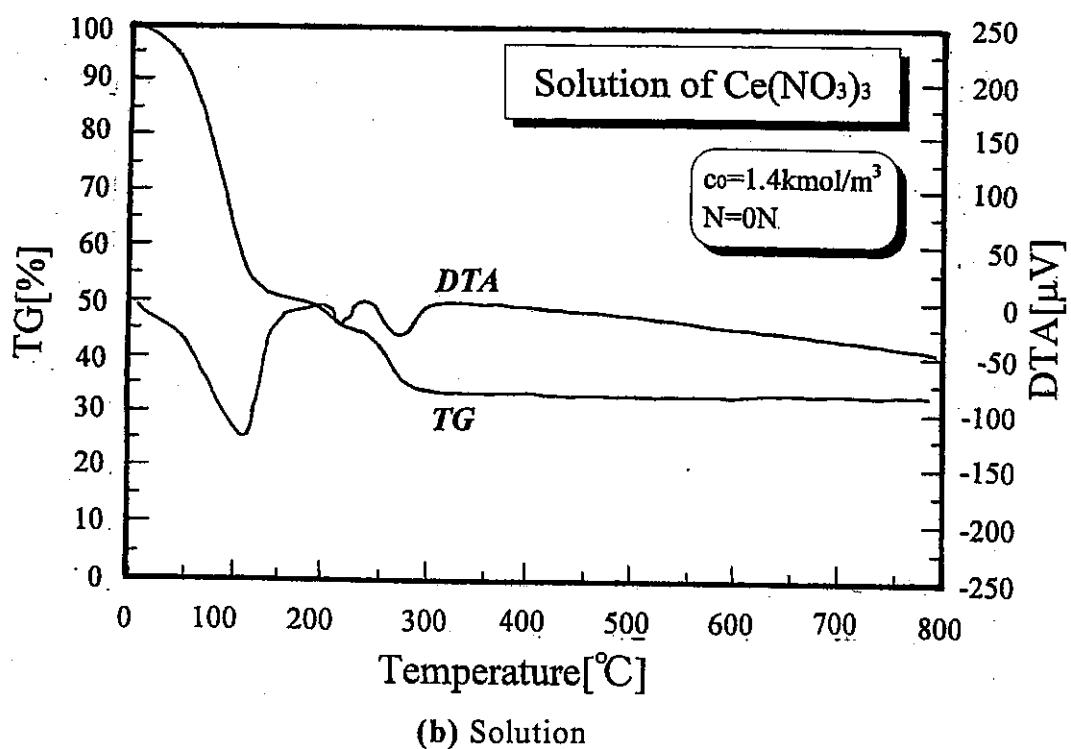
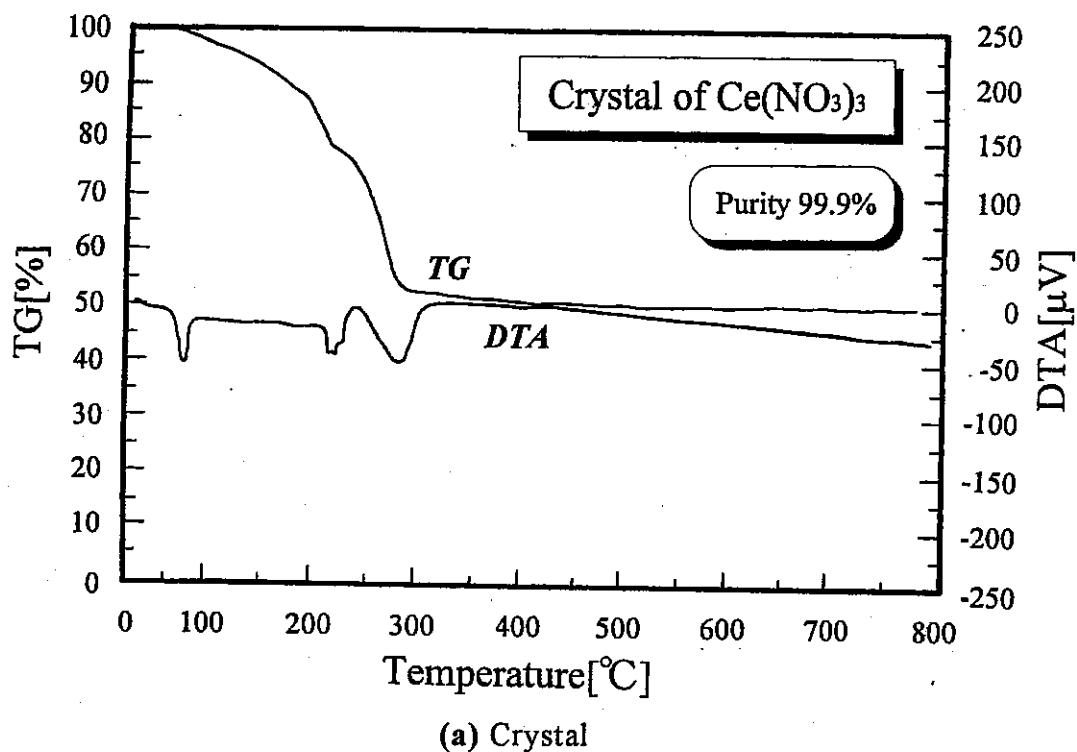


Fig. 3. 1 TG and DTA curve of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

## 第4章 硝酸セリウム单一液滴による 熱分解過程の追跡

生成条件と生成粒子の粉体特性との相関を明らかにする上で、その生成過程で生じる現象を把握することは非常に重要であると考えられる。そこで、本研究では、第一段階として、その生成過程の追跡が容易な单一液滴に着目し、懸垂法により硝酸セリウム单一液滴の熱分解過程の追跡をおこなった。

### 4・1 実験装置および方法

本研究で用いた実験装置の概略図を図4.1に示す。実験では、熱電対先端に試料液滴を大気開放の加熱気流中に懸垂し、試料液滴が乾燥体に変化するまでの試料の形状変化を観察し、温度履歴および液滴内の残留硝酸濃度の変化を測定した。また、生成した粒子の形状を走査型電子顕微鏡により観察した。

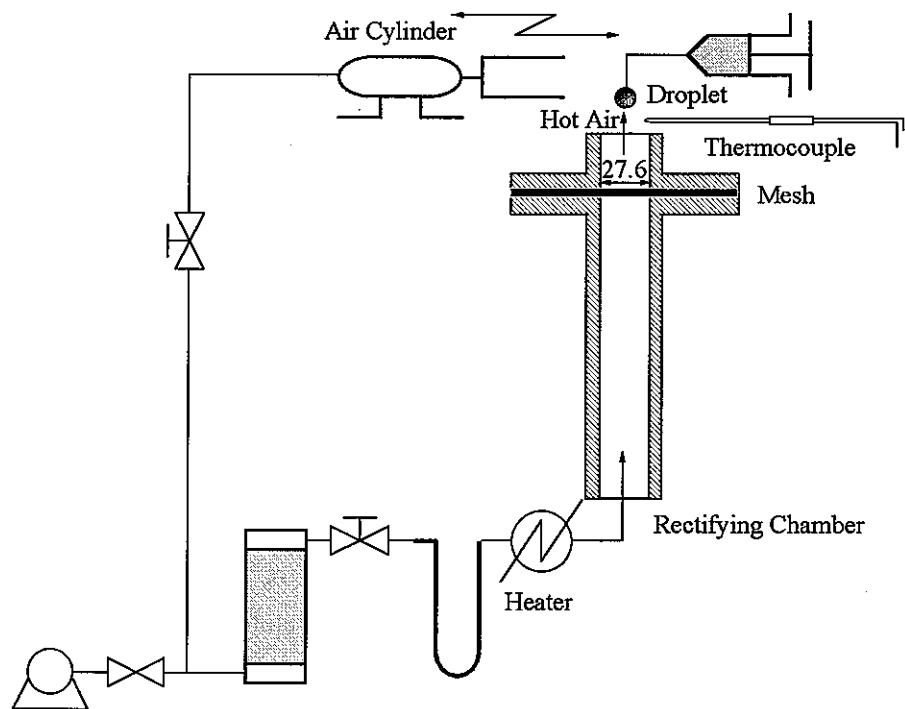


Fig. 4.1 Experimental apparatus

コンプレッサからの空気は、ヒータにより所定の温度まで加熱し、整流用のメ

ツシュを通り整流され、測定部に噴出される。試料である硝酸セリウム溶液の単一液滴は、素線径 50 $\mu\text{m}$  の自製の R 型熱電対の先端に懸垂した。懸垂する量は、マイクロシリンジを用いて 1 $\mu\text{l}$  とした。また、画像処理法により投影面積径を測定した結果、懸垂液滴の初期粒径（水平方向）は 1.3mm であった。実験の開始に当たっては、懸垂液滴は高温空気から遮断する目的で金属製の遮断管内に収められており、プリセットカウンタからの電気信号により遮断管を移動させ、溶媒の蒸発および熱分解反応が開始される。この時点からの経過時間と熱電対により計測される液滴の温度をコンピュータに取り込み、液滴の温度履歴を測定した。また、液滴内の残留硝酸濃度は、乾燥開始から一定時間ごとに遮断管により反応を止め、懸垂液滴を一定量の超純水に溶解し、この溶液の硝酸濃度をイオンセンサを用いて測定した。本研究で用いたイオンセンサは、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>に応答し、そのイオン濃度により膜電位が変動する。このイオン選択性膜の膜電位により試料溶液のイオン濃度が測定される。図 4. 2 に本研究で用いたイオンセンサの検量線を示す。ここで、横軸はイオン濃度、縦軸は膜電位である。この検量線により、測定値である電位差から、溶液の試料濃度を算出した。

さらに、液滴の形状の変化の様子は、1 秒間に 500 コマの記録速度をもつ高速度ビデオカメラにより撮影し、経過時間と形状の変化の様子を観察した。

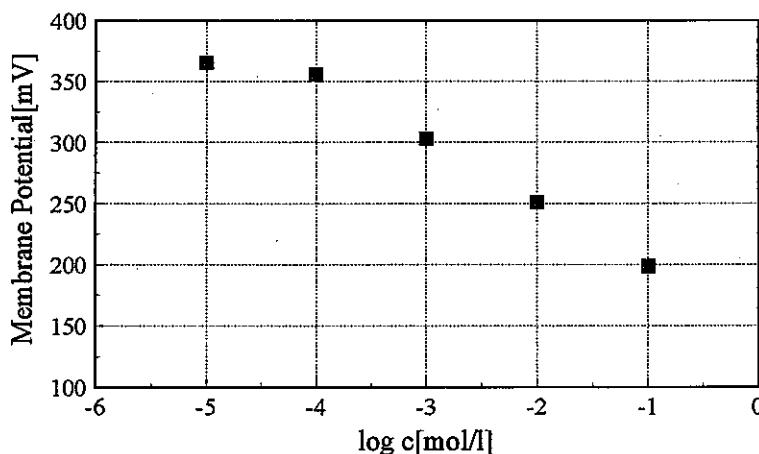


Fig. 4. 2 Calibration curve of ion meter

#### 4・2 実験条件

主な実験条件は、気流速度 1.0m/s で一定とし、雰囲気温度を 473~723K の範囲

で変化させた。また、懸垂液滴試料として、セリウム濃度および溶媒硝酸濃度の異なる硝酸セリウム溶液を用いた。ここで、本研究で用いた試料条件を表4. 1に示す。同表に示す範囲でセリウム濃度および溶媒硝酸濃度をそれぞれ変化させ、同表中の丸印の試料を用いた。

**Table 4. 1 Conditions of sample solutions**

Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		Normality of solvent[N]			
Ce concentration [kg/m <sup>3</sup> ]	Ce molarity [kmol/m <sup>3</sup> ]	0	1	2	3
10	0.071	○			
50	0.36	○			
100	0.71	○			
200	1.4	○	○	○	○
400	2.9	○			

#### 4・3 実験結果および考察

##### 4・3・1 気流温度と発泡開始時間および外皮形成時間の関係

高速度ビデオカメラにより液滴の形状変化を観察した結果を Appendix に示す。試料液滴を高温気流中にさらすと、純水液滴の場合には、単純に液滴直径が減少しやがて消滅する。一方、硝酸セリウム液滴の場合には、初期の段階では球形を保ったまま液滴径が減少し、一定時間を経過すると突然内部から発泡が生じ、熱電対の先端で激しく運動し、形状が大きく変化する。さらに時間が経過すると、内部では発泡しているが周囲に外皮が形成される。この期間では、激しい運動は停止するが、時折内部で発生した気泡が外皮を破って吹出す現象が観察される。充分時間が経過すると、全体が不透明となり発泡も観察されず、形状も変化しなくなり、最終的には黄色味を帯びた固体粒子が形成される。これらの観察から、硝酸セリウム溶液の熱分解過程は、溶媒の蒸発、発泡、外皮形成、熱分解反応の四つの段階に分けることができる。図4. 3に、高速度ビデオカメラにより撮影した、発泡段階における試料液滴の形状変化を示す。同図(a)から(d)の時間間隔は、

2/500s である。また、生成条件は、気流温度 723K、試料初期濃度  $2.9\text{kmol/m}^3$ 、溶媒硝酸濃度 0N である。同図から、試料液滴は、膨張、収縮を繰り返すとともに、主滴から分裂、または飛散した微小液滴の存在を確認することができる。

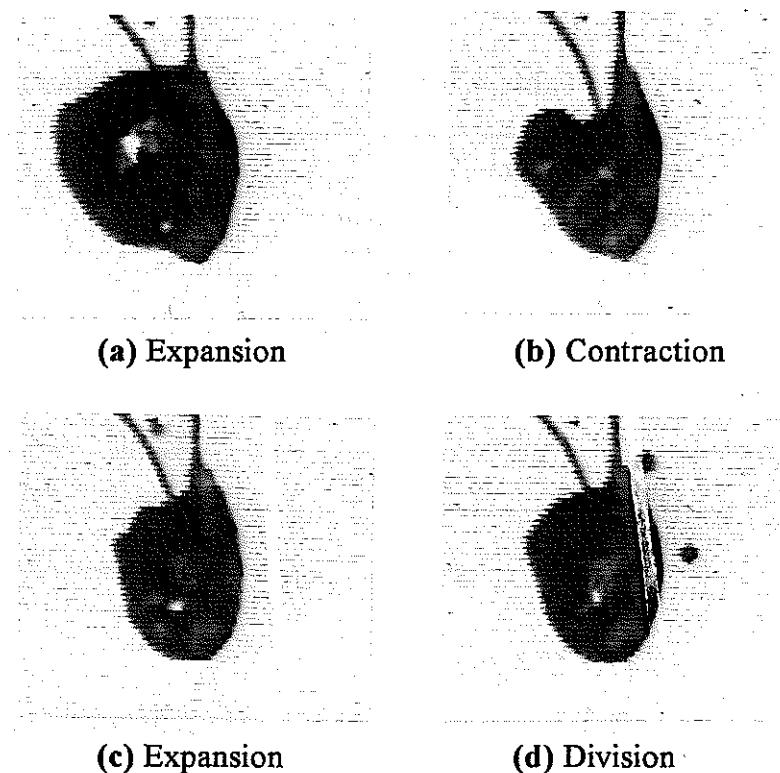


Fig. 4. 3 Photographs of foaming phenomenon

発泡が認められた時点を発泡開始点、実験開始から発泡開始点までの経過時間を発泡開始時間 ( $t_f$ ) と定義し、気流温度と発泡開始時間の関係を図4. 4に示す。また、外皮の形成が認められた時点を外皮形成点、実験開始から外皮形成点までの経過時間を外皮形成時間 ( $t_s$ ) として、気流温度と外皮形成時間の関係を図4. 5に示す。図4. 4より発泡開始時間は気流温度が上昇するにしたがい指数関数的に減少し、セリウム濃度が高いほど発泡開始時間は短くなる。また、図4. 5より外皮形成時間も気流温度の上昇にともない指数関数的に減少するが、セリウム濃度による違いはほとんど見られない。すなわち、熱分解過程は気流温度に大きな影響を受けることがわかる。また、図4. 4および図4. 5から、試料初期濃度が大きいほど、外皮形成時間と発泡開始時間の差である発泡期間  $t_s - t_f$  は、大き

くなることがわかる。

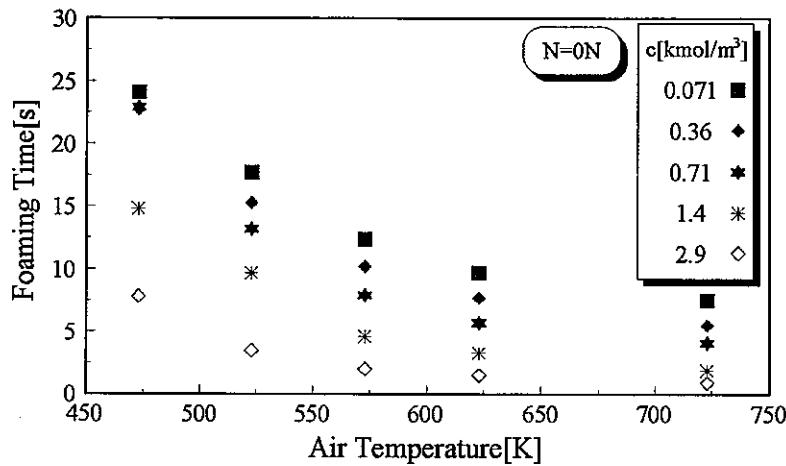


Fig. 4. 4 Effect of the concentration on foaming time

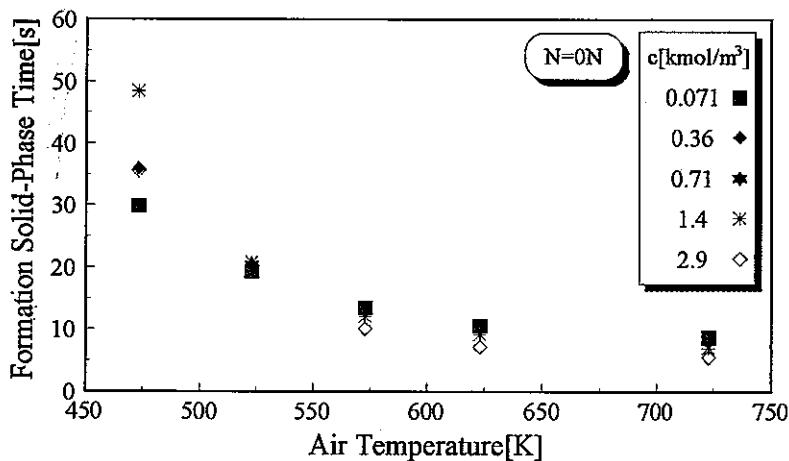
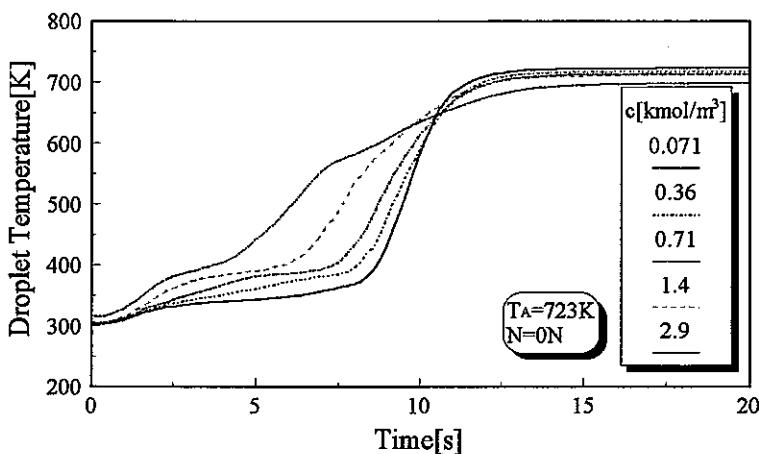


Fig. 4. 5 Effect of the concentration on formation solid-phase time

#### 4・3・2 試料液滴の温度履歴

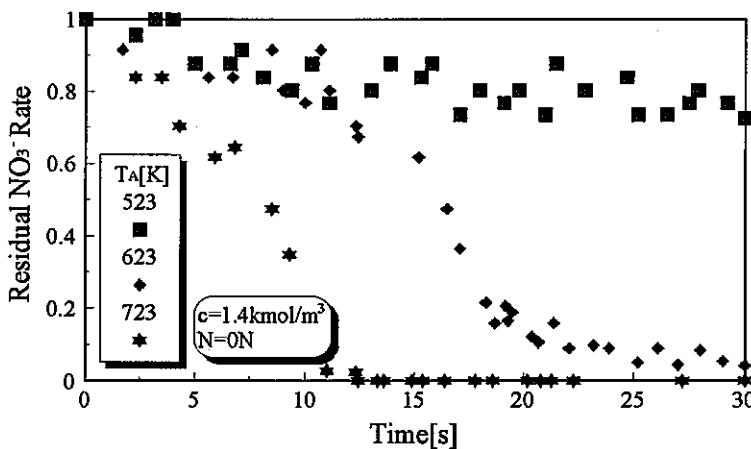
図4. 6に気流温度723K, 溶媒硝酸濃度ONで、試料初期濃度を変化させた際の試料液滴の温度履歴を示す。これから、硝酸セリウム液滴の温度履歴は、予熱期間、一定期間、上昇期間に分けられ、気流温度に収束することがわかる。セリウム濃度が高いほど、予熱期間、一定期間は、短くなり、それに続く液滴の温度上昇の傾きは小さくなる。



**Fig. 4. 6** Effect of the concentration on droplet temperature

#### 4・3・3 気流温度および溶媒の硝酸濃度と液滴内の硝酸残留割合の関係

セリウム濃度 1.4kmol/m<sup>3</sup>, 溶媒硝酸濃度 0N の試料を用いた場合の液滴内の硝酸残留割合の時系列変化を図 4. 7 に示す。ここで、残留硝酸割合は、測定点での液滴内に含まれる硝酸濃度と初期の液滴内に含まれる硝酸濃度の比である。



**Fig. 4. 7** Effect of air temperature on residual  $\text{NO}_3^-$  rate

同図から、気流温度が 623K および 723K の場合には、ある時間が経過すると硝酸残留割合は急激に減少し 0 に近づく。この急激に減少する時間は、気流温度が高いほど、短くなる。これに対し、気流温度が 523K の場合には、硝酸残留割合は時間とともに緩やかに減少するが 0 にはならず、ある一定値に収束する。すなわ

ち、充分長い時間が経過しても全てが二酸化セリウムには変化せず、硝酸分が残留することを意味する。このことから、気流温度 600K 付近が、硝酸セリウムが熱分解反応の後に、完全に二酸化セリウムに変化する境界温度と考えられる。

図 4. 8 に気流温度 623K、セリウム濃度  $1.4\text{kmol/m}^3$  で溶媒硝酸濃度を変化させた場合の液滴中の硝酸残留割合の変化を示す。溶媒硝酸濃度が大きいほど、硝酸残留割合の減少率は大きくなる。これは、溶媒硝酸濃度が高い液滴ほど、溶媒の蒸発する段階で、大気中に  $\text{NO}_x$  として放出される硝酸量が多いためである。さらに、熱分解反応により硝酸分が減少していく。そのため、溶媒硝酸濃度が大きいほど、硝酸残留割合の減少率が大きくなると考えられる。

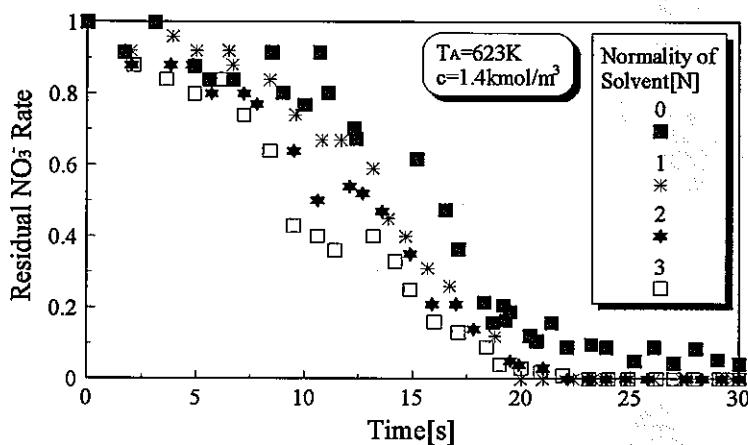
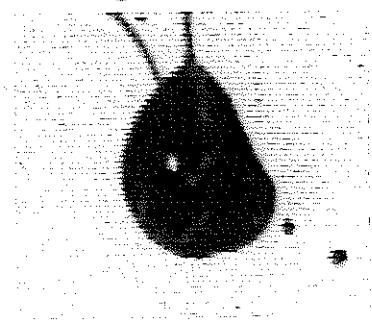
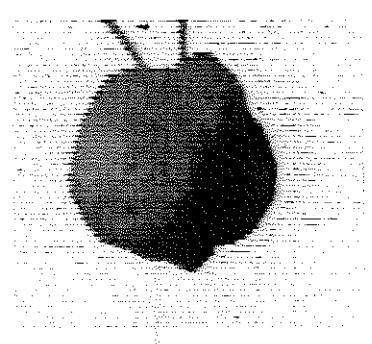
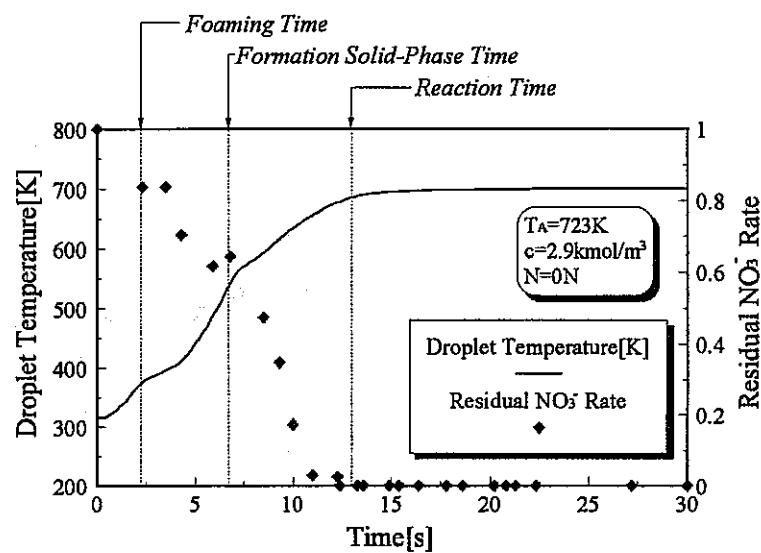
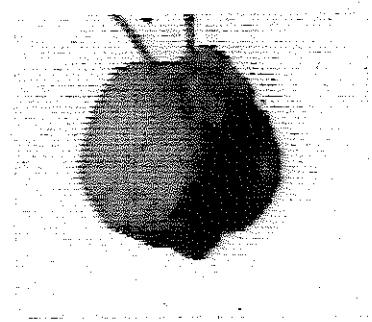


Fig. 4. 8 Effect of normality on residual  $\text{NO}_3^-$  rate

#### 4・3・4 液滴温度と液滴内の残留硝酸割合の関係

気流温度 723K、セリウム濃度  $2.9\text{kmol/m}^3$ 、溶媒硝酸濃度 0N の硝酸セリウム液滴の温度および残留硝酸割合の時間変化の例を図 4. 9 に同時に示す。さらに、高速度ビデオカメラにより撮影した、発泡開始点、外皮形成点、熱分解反応終了点の各段階の試料の形状の様子を同図に示す。同図から、液滴温度が一定値に達する時刻と残留硝酸割合が 0 になる時刻、すなわち、熱分解反応が終了する点はよく一致することがわかる。ここで、気流温度が境界温度以上の場合には、図 4. 9 の条件に限らずこの両者は一致する。このことから硝酸セリウムが二酸化セリウムに変化する熱分解過程は、温度履歴から予測することができる。

**Foaming Point****Formation Solid-Phase Point****Reaction End Point****Fig. 4. 9 Stages of production process of CeO<sub>2</sub> particle****4・3・5 反応終了時間**

液滴の温度履歴が平衡に達するまでの時間を反応終了時間 ( $t_r$ ) と定義し、反応終了時間に与える各パラメータの影響を評価した。

図4.10にセリウム濃度と反応終了時間の関係を示す。反応終了に要する時間は、液滴のセリウム濃度が低いほど、また、気流温度が高いほど短くなることがわかる。

また、図4.11に溶媒硝酸濃度と反応終了時間の関係を示す。溶媒硝酸濃度

が変化しても反応終了時間にはほとんど影響せず、ほぼ一定値を示す。

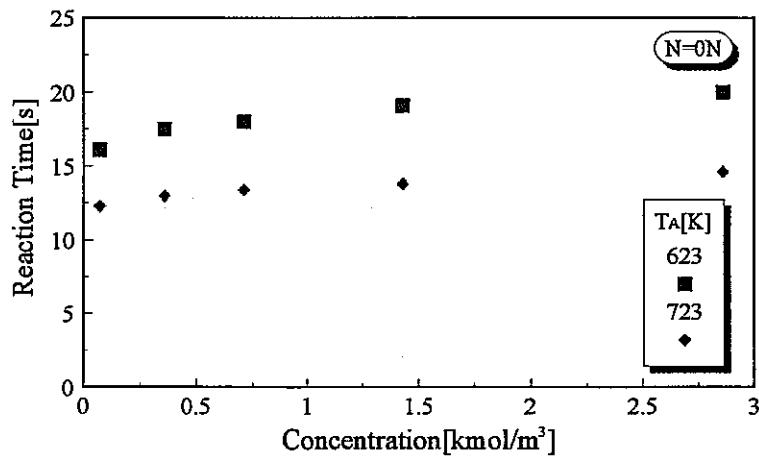


Fig. 4. 10 Effect of the concentration on reaction time

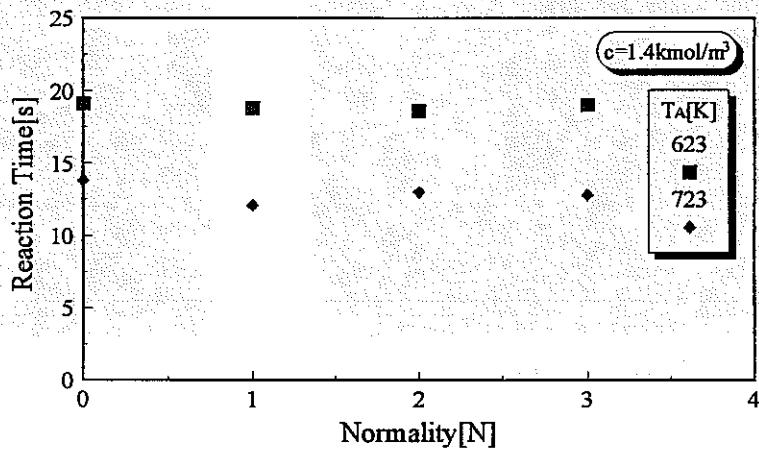


Fig. 4. 11 Effect of normality on reaction time

#### 4・3・6 生成粒子の形状

図4.12にセリウム濃度 $2.9\text{ kmol}/\text{m}^3$ 、溶媒硝酸濃度 $0\text{N}$ 、気流温度 $623\text{ K}$ で生成した生成粒子を、走査型電子顕微鏡により撮影した形状の様子を示す。同図から、生成した粒子は中空状であることがわかる。ここで、図中のスケール

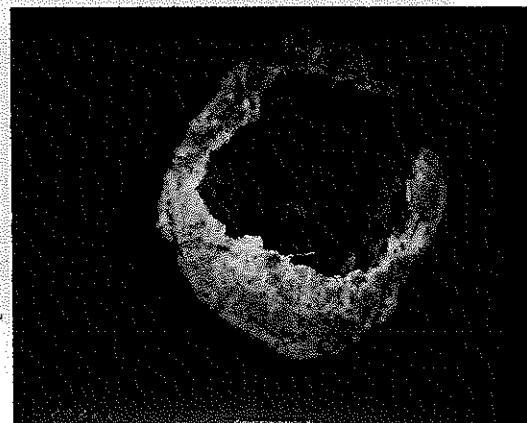
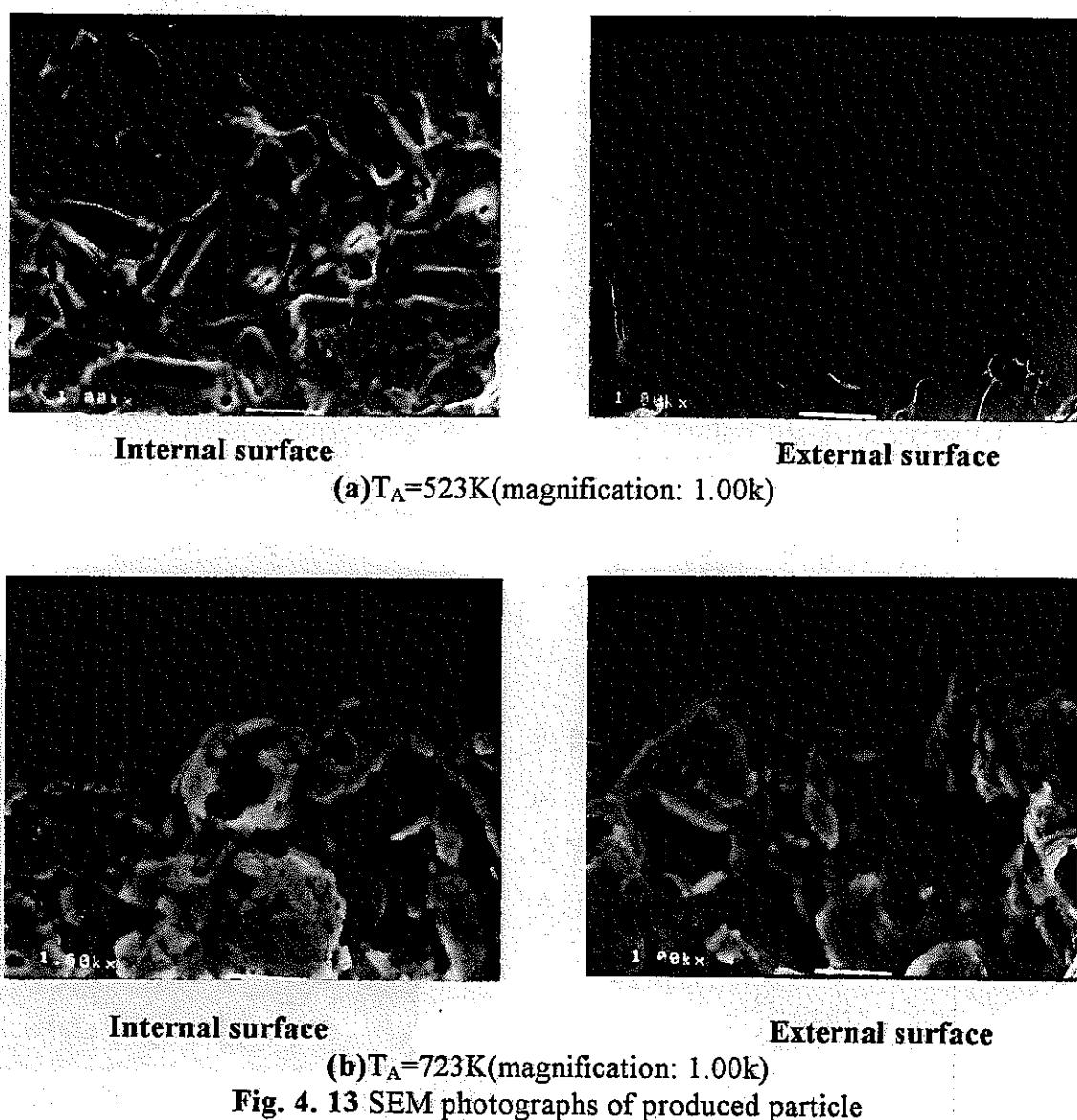


Fig. 4. 12 SEM photograph of produced particle

は 0.25mm である。

また、生成粒子の外表面および内表面の形状の様子を図 4. 13 に示す。図中のスケールは、 $10\mu\text{m}$  である。同図から、気流温度 723K で生成した粒子の形状は、表面および内部形状ともに網目状の立体構造を有している。これは、溶媒の蒸発および熱分解反応により生成したガスの発生に起因していると考えられる。これに対し、気流温度 523K で生成した粒子は、内部形状は網目状の立体構造であるが、表面は一部に空孔を有し、全体は滑らかな形状となっていることがわかる。これから、気流温度は生成粒子の形状に大きな影響を及ぼすことがわかる。



**Fig. 4. 13 SEM photographs of produced particle**

#### 4・3・7 硝酸セリウムの熱分解過程

図4.14に硝酸セリウム溶液から二酸化セリウム粒子が生成されるまでの過程を前項までに述べた結果をもとに、模式的に表現したモデル図を示す。Phase 1において、溶媒の蒸発が進み、液滴内の試料濃度が増加するとともに、滴の粘性が大きくなる。さらに、Phase 2において、発泡現象による滴の飛散、分裂が起きる。この飛散液滴も同様な生成過程を経て二酸化セリウム粒子となると考えられる。さらに、Phase 3において、滴表面に硝酸セリウムが析出し外皮が形成される。ここで、滴内に存在する溶媒の蒸発および熱分解反応が外皮を通じておこなわれるため、生成粒子は内部に空孔を有し、その外皮は多孔状となると考えられる。また、滴内部の圧力の上昇により中空状の粒子が生成されると考えられる。そして、Phase 4において、熱分解反応は滴表面から内部に進み、二酸化セリウム粒子が生成される。その間、内部には多数の空孔が形成され、生成したガスは表面の孔を通じて外部へ排出されるものと推定される。

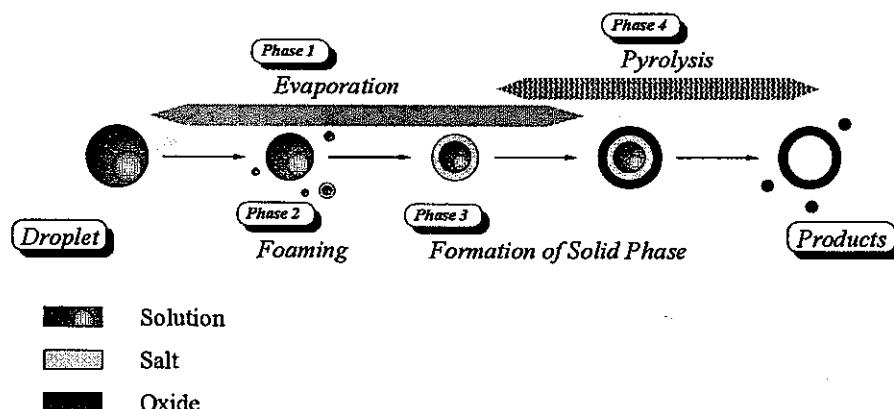


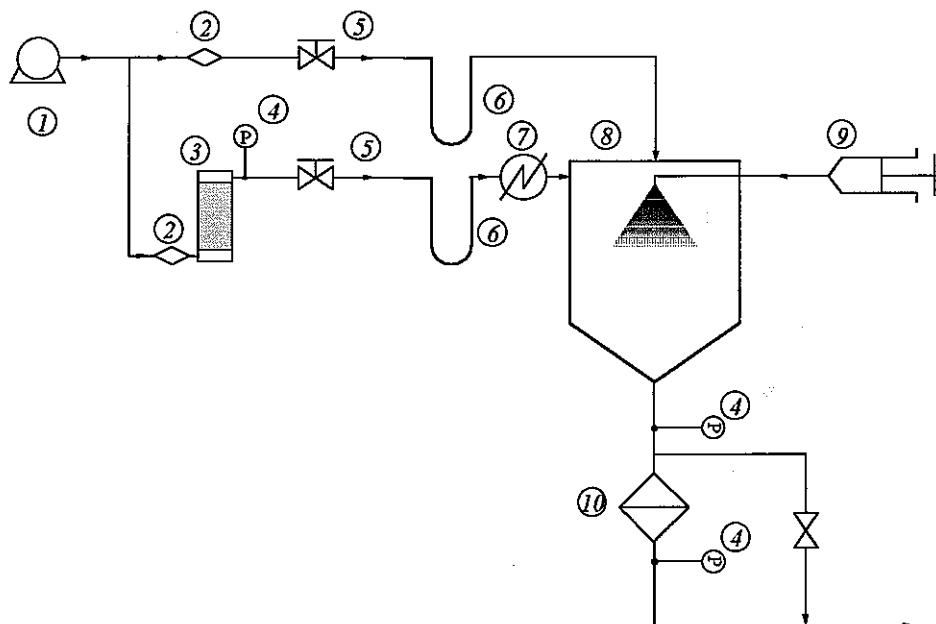
Fig. 4.14 Stages of production process of  $\text{CeO}_2$

## 第5章 実験装置および方法

本研究では、生成条件と生成粒子の粉体特性との相関に着目し、噴霧熱分解法により硝酸セリウム溶液から二酸化セリウム粒子を生成した。そして、その相関を検討し、二酸化セリウム粒子生成機構の推定をおこなった。

### 5・1 実験装置

図5.1に、本研究で用いた実験装置の配管図を示す。実験装置は、液滴径の分布の狭い噴霧を生成する狭分散噴霧生成装置、試料液滴の溶媒の蒸発および金属塩の熱分解反応をおこなう反応炉、生成した粒子を捕集するための生成粒子捕集装置からなる。



1	Compressor	6	Manometer
2	Cock	7	Heater
3	Desicator	8	Electric furnace
4	Pressure gage	9	Syringe pump
5	Valve	10	Filter

Fig. 5. 1 Flow sheet of experimental apparatus

コンプレッサからの空気は、狭分散噴霧の拡散およびニードルの閉塞を防止

するための空気と、高温周囲気流を形成するための空気に分けられる。周囲空気は、7から電気ヒータにより所定の温度に加熱され、反応炉に供給した。また、反応炉は、さらに高温場を形成し、流れに沿った温度変化を最小限にするために周囲にヒータが取り付けられている。また、反応炉の下部にフィルタを取り付け、生成粒子を捕集した後に、加熱空気を排気口から排気した。

### 5・1・1 狹分散噴霧生成装置

本研究では、初期液滴径を任意に変化させるために、可聴発振式および電歪振動式の二つの異なる狭分散噴霧生成装置を用いた。

図5.2に可聴発振式狭分散噴霧生成装置の概略図を示す。スピーカーの中心にニードルを取り付け、シリソジポンプにより、一定流量の試料をニードルに供給し、ニードルの内径と同等の直径を有す液柱を形成する。ここで、ニードルの先端は、オイルストーンにより研磨し、先端形状が平滑となるようにした。さらに、信号発生器により任意に設定した周波数を有する矩形波状の電気信号をスピーカーに印加した。

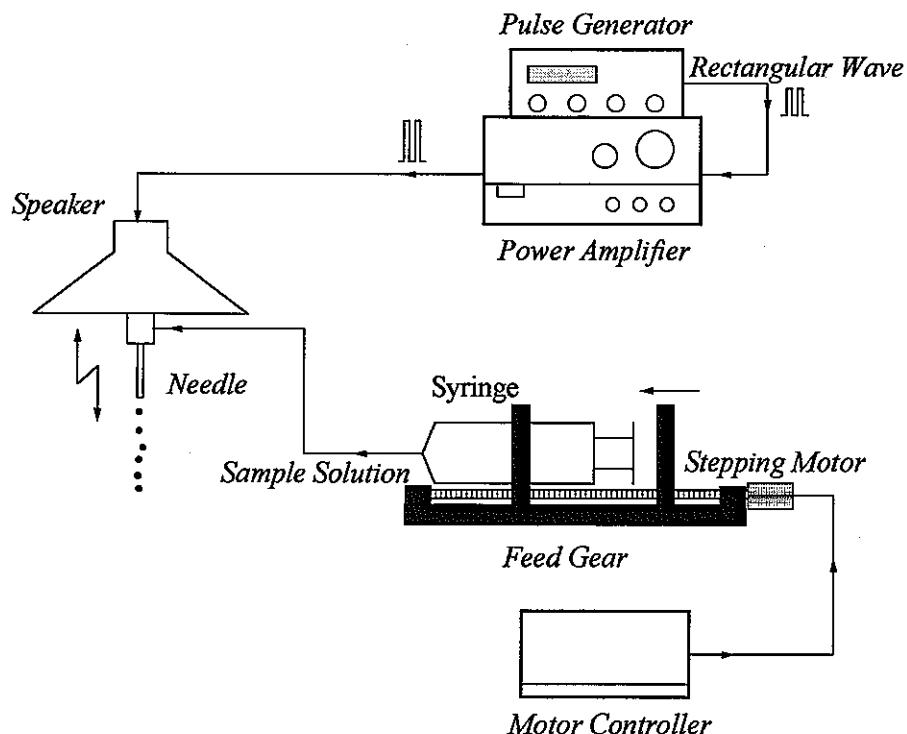


Fig. 5.2 Flow sheet of atomization by audio frequency

また、図 5. 3 に、電歪振動式狭分散噴霧生成装置<sup>(21)</sup>の概略図を示す。試料供給管の先端にオリフィスを設置し、試料溶液を図 5. 2 に示したシリジンポンプを用いて、試料供給管を経てオリフィスに供給することにより、オリフィス口径と同等の直径を有する液柱を形成する。また、信号発生器により送られる矩形波状の電気信号は、信号供給ピンを介し、薄い円筒状の電歪素子の上側の電極板に伝えられ、下側のアースされている電極板との間に電場を生じさせる。ここで用いた電歪素子は、円筒の軸方向に電場を負荷することにより変形を生じる。すなわち、円筒の軸方向に電場を負荷することにより、電場と同方向に収縮、膨張を繰り返し、付加される電気信号に対応した周波数で振動する。振動子には、円筒型電歪素子 N61 (TOKIN 製) を用いた。この周期的な振動により液柱が振動し、粒度分布の狭い狭分散噴霧が生成される。また、拡散空気供給管から拡散空気を供給し、分裂後の液滴同士の合体を防止した。

また、本研究では、液体試料を図 5. 2 に示したシリジンポンプにより、噴射弁に供給した。容量 50ml のシリジン 8 本を送り装置に取り付け、モータコントローラから任意のパルスをモータに加え、一定圧力をシリジンに与えることにより一定流量の試料を供給し

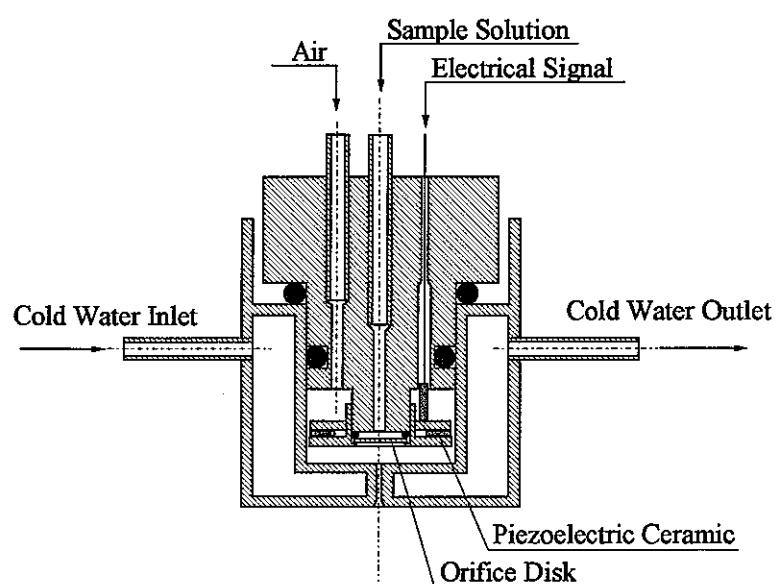


Fig. 5. 3 Atomizer by piezoelectric ceramic

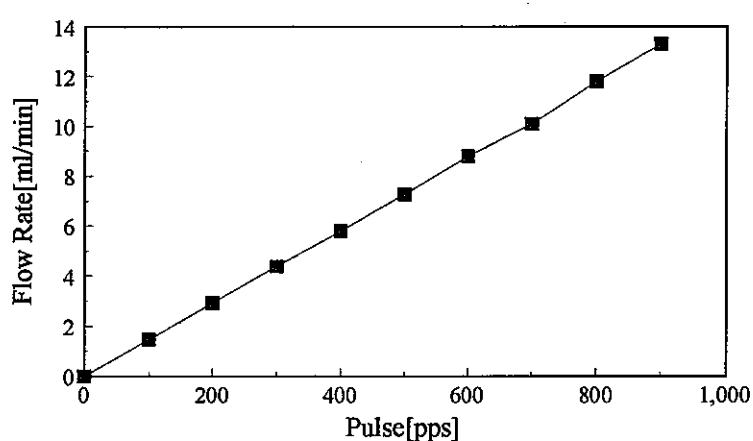


Fig. 5. 4 Calibration curve of syringe pump

た。図5.4に流量とパルス数の検定曲線を示す。これから、任意のパルス数で任意の流量を設定することができる。

表5.1に、ニードルの内径およびオリフィス径と、供給流量、印加周波数を示す。同表に示す設定条件により、液滴径分布の狭い狭分散噴霧を生成することができた。

Table 5.1 Generating conditions

$D_0$ [μm]	Orifice diameter [μm]	Flow rate [ml/min.]	Impressed frequency [Hz]
100	50	1.1	34800
150	80	2.8	26300
200	100	3.5	14100
$D_0$ [μm]	Needle diameter [μm]	Flow rate [ml/min.]	Impressed frequency [Hz]
254	143	2.2	1070
286	143	2.2	2970
371	143	2.2	4110

### 5・1・2 反応炉

図5.5に反応炉の概略図を示す。内径78.1mm、管長2067mmのステンレス管の外周に電気ヒータを取り付け、この電気ヒータにより供給空気の再加熱および保温をおこなった。さらに、断熱材により、ステンレス管からの放熱を防いだ。また、反応炉上部には、試料液滴を加熱空气中に投入する点を明確にするために保護管を取り付け、保護管内に試料液滴と冷却空気を供給した。また、反応炉下部には、生成粒子を捕集するためのフィルタを取り付け、粒子捕集部での生成粒子の凝集を防ぐため、電気ヒータにより保温した。さらに、フィルタにより生成粒子を捕集した後、空気のみを排気口から排気した。

また、反応炉には十ヶ所の測定窓を設け、この測定窓から空気流の速度、温度の測定をおこなった。さらに、反応炉の熱膨張による軸方向の伸縮を緩衝するため、スプリングを介して反応炉を設置した。

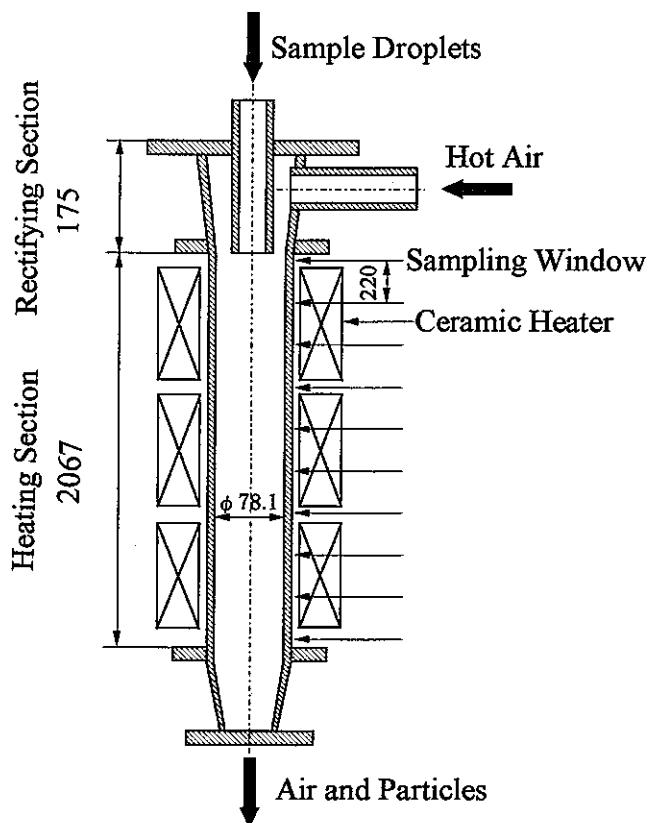


Fig. 5. 5 Electric furnace

### 5・1・3 狹分散噴射装置と反応炉の設置

反応炉最上部には、電歪振動式狭分散噴射装置を反応炉に設置するために、反応炉に噴射装置固定器を取り付けた。噴射装置取り付け部の詳細を図5.6に示す。また、ヒータによる噴射装置の加熱を防ぐために、噴射装置に二重構造を有する保護管を取り付け、その内部に水道水を循環させることにより冷却した。

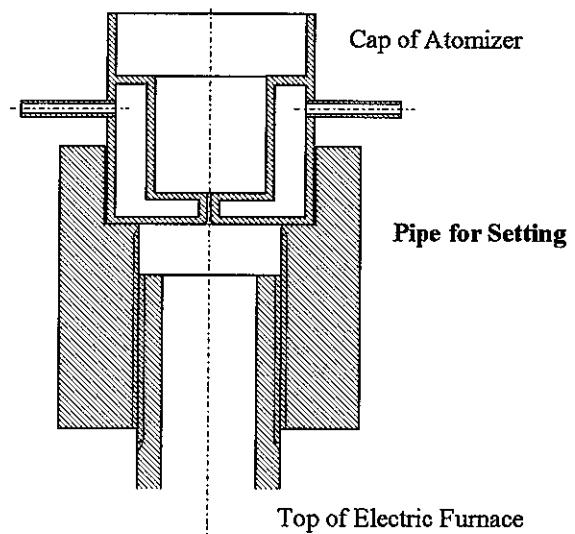


Fig. 5. 6 Setting of atomizer

### 5・1・4 温度制御装置

図 5. 7 に、気流の温度を任意に制御するための温度制御装置の系統図を示す。本研究では、気流温度を任意に設定するために、電気ヒータの出力を PID 制御方式により制御した。ここで、PID の各定数は、予備実験により各気流温度に対応する値を求め、これらを用いて温度調節器からの電流出力信号をサイクルコントロールユニットに供給し、SSR を駆動させることにより、反応炉中の気流温度を任意に設定した。また、PID の各定数を決定する際、および実験における気流の温度測定は、シース径 1.6mm、長さ 200mm の R 型熱電対を用い、吸引式によりおこなった。吸引管は、内径が 6mm のステンレス管を用い、図 5. 6 中の測定窓から反応炉中に吸引管を挿入し、真空ポンプにより、反応炉中の気流を吸引管に吸引し、反応炉中の気流温度の測定をおこなった。

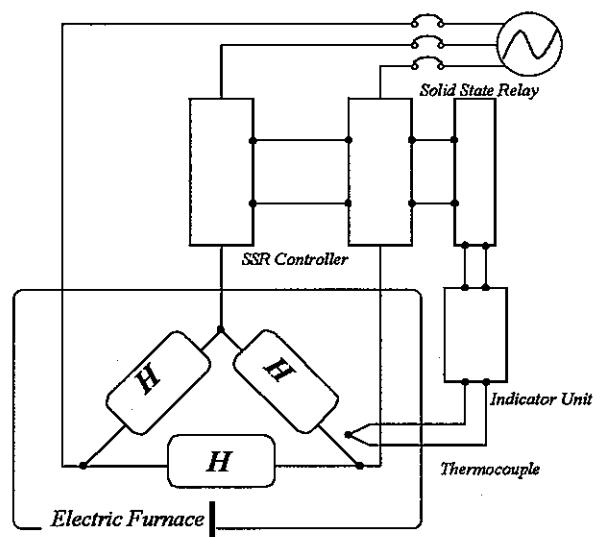


Fig. 5. 7 Heater control unit

### 5・1・5 生成粒子捕集装置

図 5. 8 に生成粒子捕集装置の概略図を示す。外径 110mm のガラス纖維濾紙 (ADVANTEC 製 GA-100) をリングに挟み、O リングとともに反応炉下部に取り付けた。また、捕集部での生成粒子の凝集を防ぐため、捕集部を電気ヒータにより保温した。表 4. 2 に本研究で用いたガラス纖維濾紙の標準性能を示す。同表から、本研究で生成した二酸化セリ

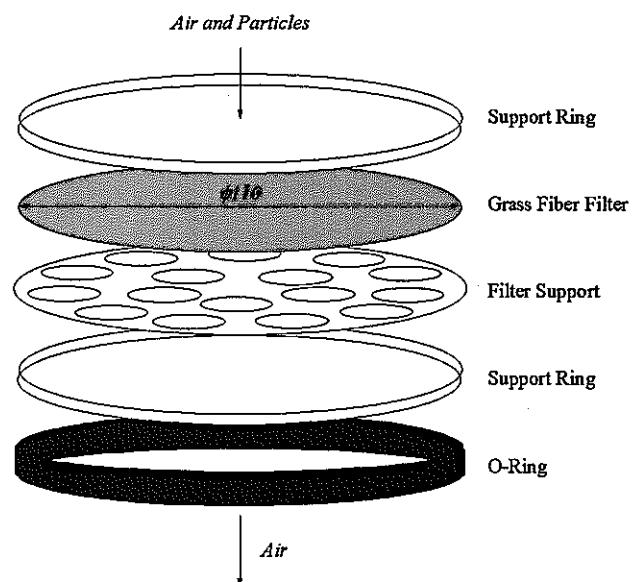


Fig. 5. 8 Filter

ウム粒子を充分に捕集できることがわかる。

**Table 5. 2 Efficiency of filter element**

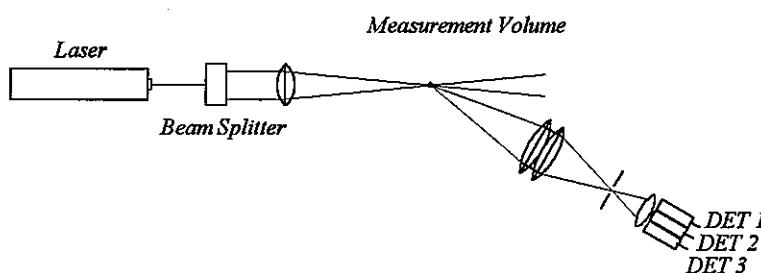
Weight	110[g/m <sup>2</sup> ]
Thickness	0.45[mm]
Pressure resistance	0.20[kPa]
Particle distribution	99.99[0.3μmDOP%]
Heat-residence temperature	500[°C]

## 5・2 装置特性

本研究では、硝酸セリウム水溶液を狭分散噴霧生成装置により、狭分散噴霧を生成し、これを反応炉に投入し、二酸化セリウム粒子を生成した。以下に、本研究で用いた狭分散噴霧生成装置、および反応炉の装置特性を示す。

### 5・2・1 狹分散噴霧生成装置の特性

可聴振動式および電歪振動式狭分散噴霧生成装置から生成される試料液滴群の粒度分布を、位相ドップラ粒子解析装置により測定した。位相ドップラ粒子解析装置の光学系を図 5. 9 に示す。



**Fig. 5. 9 Optical diagram**

また、その測定結果を図 5. 10 に示す。同図(a)は、電歪振動式噴射装置、また、同図(b)は、可聴発振式噴射装置により生成した初期液滴の体積基準の分布である。同図から、可聴振動式および電歪振動式狭分散噴霧生成装置により

生成した初期液滴の粒径分布は非常に狭いことがわかる。但し、位相ドップラ粒子解析装置の測定原理から、物性値として試料溶液の屈折率を要する。しかし、各濃度の硝酸セリウム水溶液の屈折率が明らかでないため、測定の際には水の屈折率を用いた。したがって、図5。

10の粒子径の絶対値は異なる。しかし、本測定において、生成された噴霧の粒度分布が非常に狭いことを確認し、受け止め法により各条件で生成した狭分散噴霧の粒径を測定した。受け止め液には、1000cStのシリコンオイルを用い、噴射装置から300mm下方において、噴霧を受け止め皿に採取し、光学顕微鏡により写真撮影し、この顕微鏡写真から、狭分散噴霧の粒径を測定した。図5.11に受け止め法により受け止めた液滴の顕微鏡写真を示す。同図から、均一な液滴が生成されることが確認できる。また、式(3.2.6)を用いて算出した計算値と測定値を比較した結果、計算値と測定値はほぼ一致し、本研究で用いた噴射装置は、粒度分布の非常に狭い狭分散噴霧を、任意に生成可能であることが確認された。

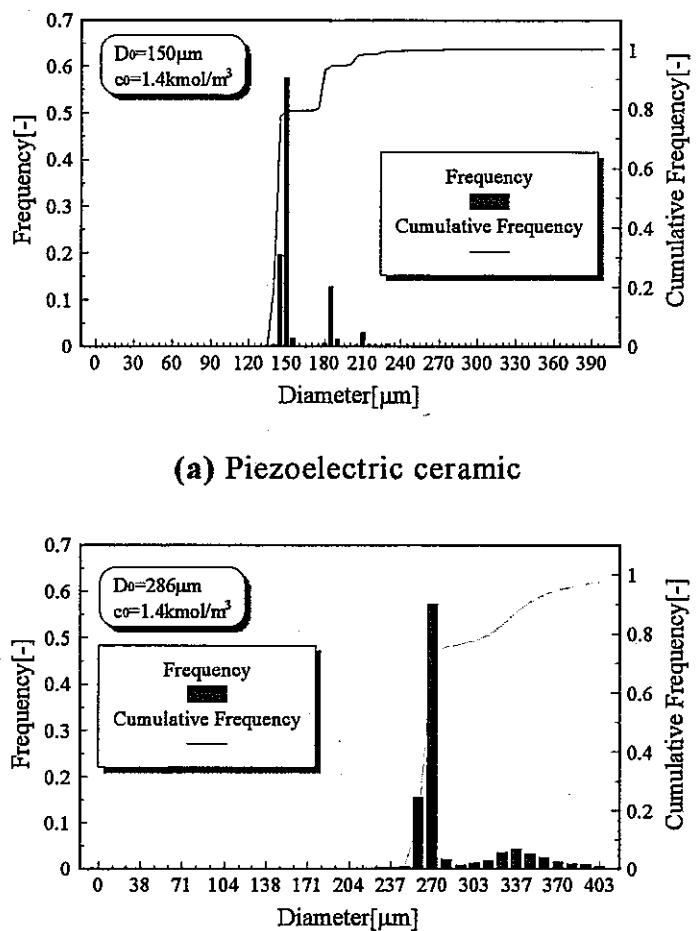


Fig. 5. 10 Size distribution of initial droplet

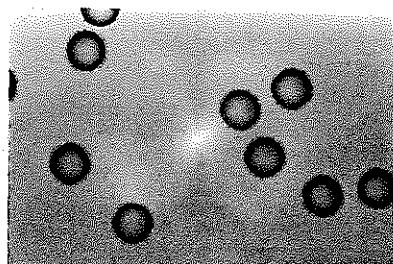


Fig. 5. 11 Photograph of initial droplets

### 5・2・2 反応炉の特性

本研究で設計および製作をおこなった反応炉の特性を明らかにするために、管炉中における軸方向の空気流速および空気温度の測定をおこなった。

空気流速の測定は、常温場で反応炉に設けた 10 個の測定窓から管内に熱線流速計を挿入し、軸方向の速度分布および RMS 分布の測定をおこなった。気流温度 294K における測定結果を図 5. 12 に示す。同図(a)に流速分布、同図(b)に RMS 分布を示す。図中の  $z$  および  $x$  は、反応炉の軸方向、および半径方向を示す。反応炉上部ではその上流に位置する保護管の影響を受け、軸方向速度は小さく、RMS は大きいが、およそ 500mm より下流では RMS は急激に減少し、軸方向速度は一定値に収束していることがわかる。また、最下端の測定窓から LDV により、各気流温度において気流速度が 0.1m/s になるよう

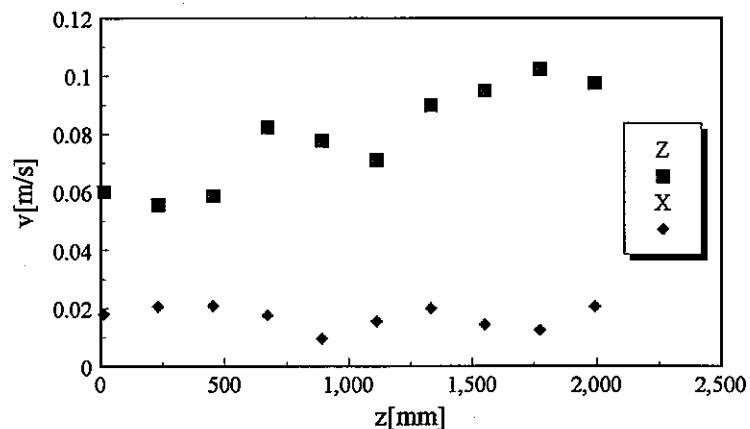
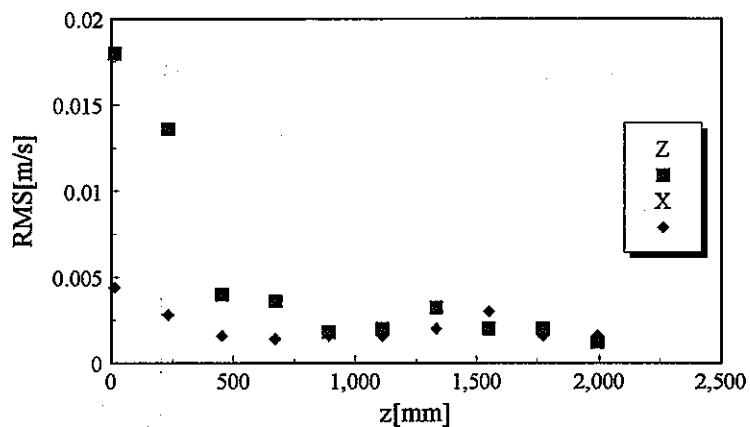
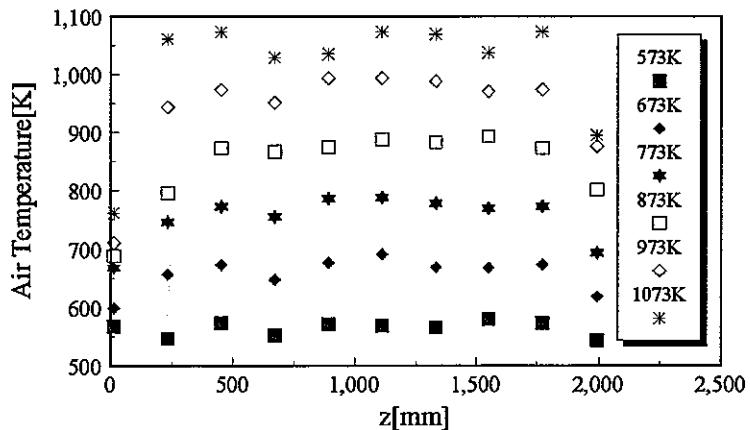
(a) Air velocity profile along  $z$  direction(b) RMS profile along  $z$  direction

Fig. 5. 12 Air velocity and RMS

Fig. 5. 13 Air temperature profile  $z$  direction

に空気流量を設定した。なお、LDVによる測定の際には、トレーサとして酸化マグネシウムを用いた。

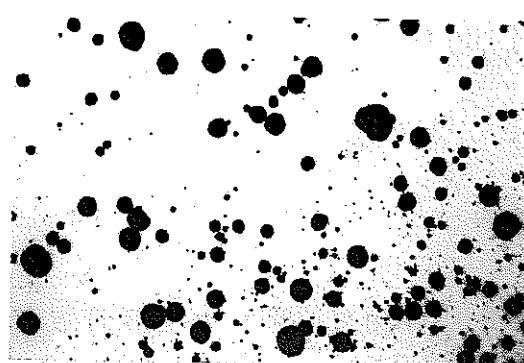
また、軸方向の温度分布の測定は、シース径1.6mm、長さ200mmのR型熱電対を用いて、管内の空気流を吸引することによりおこなった。その測定結果を図5.13に示す。これから、反応炉上部では冷却空気の影響により設定温度より低く、さらに660mm毎に設けられた測定用窓付近では、ステンレス管からの放熱のために、設定温度よりも低くなる傾向があるが、本研究で扱った温度範囲においては、 $z=500\text{mm}$ より下流では、軸方向にほぼ均一な温度分布となっていることが確認された。

### 5・3 生成粒子粉体特性の測定方法

噴霧熱分解法により生成した二酸化セリウム粒子の特性を明らかにするために、生成粒子の粒子径、比表面積、嵩密度および形状の測定、観察をおこなった。

#### 5・3・1 生成粒子の粒子径測定

本研究では、各条件で生成した粒子の顕微鏡写真を画像処理法により投影面積を測定し、投影面積径を算出した。光学顕微鏡の対物および接眼レンズの倍率は $5\times 10$ である。ここで、写真撮影にはデジタルカメラ(NEC製PC-DC401)を用いた。また、画像データの保存形式は、JPEGファイルとした。図5.14に生成粒子の顕微鏡写真の一例を示す。顕微鏡写真の撮影の際には、粒子の凝集による粒径の誤認を防ぐため、生成粒子を一定量のシリコンオイルに分散させ、それを試料として用いた。画像処理の際の画像一画素あたり $1.54\mu\text{m}$ であった。また、



$$T_A = 1073\text{K}$$

$$c_0 = 1.4\text{kmol/m}^3$$

$$D_0 = 286\mu\text{m}$$

Fig. 5.14 Photograph of produced particles

測定結果のうち、9画素以下の粒子は検定の結果取り除いた。

### 5・3・2 生成粒子の比表面積

本研究では、各条件で生成した粒子の比表面積の測定を気体吸着法である BET 法（フロソープ II 2300）によりおこなった。気体吸着法は試料表面に大きさのわかった分子やイオンを吸着させて、その量から試料の比表面積を測定する方法である。気体吸着法の測定原理<sup>(23)</sup>を以下に示す。

気体分子の運動エネルギーが、粒子表面のポテンシャルエネルギーの谷より小さければ、気体分子は粒子表面に吸着することができる。温度を上げると、分子の運動エネルギーは谷の深さより大きくなり、脱着する。吸着力は圧力が高いほど大きく、温度一定で圧力を上げながら平衡吸着量を測定すると、吸着等温線と呼ばれる吸着パターンが得られる。この吸着等温線は、BET 式により近似することができる。BET 式は、気体圧力を  $P$ 、吸着ガスの飽和蒸気圧を  $P_s$ 、吸着量を  $V$ 、気体分子が粒子全表面積に一層だけ吸着したと想定される吸着量（単分子層吸着量）を  $V_m$ 、 $C$  を吸着エネルギーに関係した定数とすると次式で表される。

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_s} \quad (5.1)$$

試料単位質量当たりの単分子層吸着量  $V_m$  をモル数で求め、吸着分子 1 個の占有断面積  $N$  がわかっていれば、アボガドロ数を  $A$ 、標準状態でのガス分子 1mol の占める体積を  $M$  とするとき、比表面積  $S_w$  は、次式で求められる。

$$S_w = \frac{V_m A N}{M} \quad (5.2)$$

上述の測定原理を有す BET 法により、各条件で生成した二酸化セリウム粒子の比表面積を測定した。ここで、フロソープ II 2300 の諸仕様として、吸着ガスは窒素、セルの内容積は 4.8cm<sup>3</sup> である。

### 5・3・3 生成粒子の嵩密度

容量 5ml のメスシリンダに、各条件で生成した二酸化セリウム粒子を一定容積充填する。その重量を電子天秤（読み取り限度 0.1mg）により測定し、その嵩密度を算出した。ここで、生成粒子の容積は充填方法により変化するため、生成粒子を充填したメスシリンダをタップし、収束した容積を用いて嵩密度を算出した。図 5. 15 に、タップ回数と嵩密度の関係を示す。同図に示すように、タップ回数の増加とともに嵩密度は増加するが、タップ回数は約 400 以上でほとんど変化せず、一定値に収束する。本研究では、タップ回数を 1000 回とし、そのときの嵩体積を嵩密度を算出する際に用いた。

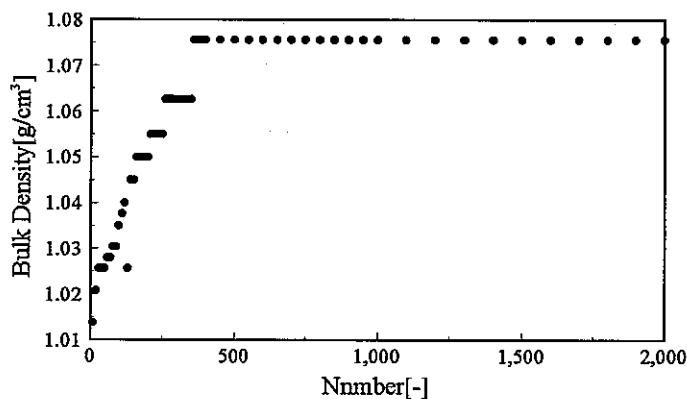


Fig. 5. 15 Effect of tapping number on bulk density

また、本研究では、各条件で生成した粒子のモード粒径付近の二酸化セリウム粒子を篩い分けにより分級し、その性状を明らかにした。篩い分けの方法としては、各条件で生成した二酸化セリウム粒子の原料粉末を内径 50mm の篩に入りし、その篩に一定時間振動を与え、原料粉末を一定の粒子径区分で分級した。表 5. 3 に篩分け条件を示す。

さらに、各篩により分級した二酸化セリウム粒子の代表粒径として、次式に示す篩の目開きの算術平均を用いた。

$$D_p = \sqrt{Ds1 \cdot Ds2} \quad (5. 3)$$

**Table 5. 3 Conditions of sieve analysis**

Production conditions			Nominal opening of sieve	
$T_A$ [K]	$c_0$ [kmol/m <sup>3</sup> ]	$D_0$ [μm]	$D_{s1}$ [μm]	$D_{s2}$ [μm]
1073	1.4	150	45	45
			75	75
			106	106
973	1.4	150	75	106
873	1.4	150	75	106
773	1.4	150	75	106
1073	0.071	150	20	45
1073	0.36	150	45	63
1073	0.71	150	45	75
1073	1.4	100	45	75
1073	1.4	200	90	125

#### 5・3・4 生成粒子の形状

各条件で生成した二酸化セリウム粒子の形状観察は、電子顕微鏡写真によりおこなった。

生成粒子の外表面の観察は、走査型電子顕微鏡（JSM-5200）によりおこなった。試料の調製は、試料台に貼付したカーボンテープ上に、各条件で生成した二酸化セリウム粒子を分散させることによりおこなった。ここで、加速電圧15kV、撮影倍率は200～10,000倍とし、100～1μm程度の粒子径の二酸化セリウム粒子の外表面形状を観察した。

また、生成粒子の内部形状の観察には、薄膜化した試料の断面を、透過型電子顕微鏡（JEM-2000FX）により観察した。試験片は、各条件で生成した二酸化セリウム粒子をエポキシ樹脂（ET高透明注型用樹脂）中に混入し、硬化した試料をミクロトーム装置を用い、薄膜化することにより製作した。ここで、その試験片の膜厚は、50nm程度とした。これを透過型電子顕微鏡の試験片として用い、加速電圧200kV、撮影倍率500～50,000倍で写真撮影し、生成粒子の断面形状の観察をおこなった。

## 5・4 実験条件

本研究の実験条件を表 5. 4 に示す。気流速度は 0.1m/s で一定とし、初期液滴径、試料初期濃度、気流温度を同表に示す範囲で変化させた。また、初期液滴径 150μm、試料初期濃度 1.4kmol/m<sup>3</sup>、気流温度 1073K を基準とし、それぞれを変化させ実験をおこなった。

**Table 5. 4 Experimental conditions**

Sample solution	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O
Ce concentration[kmol/m <sup>3</sup> ]	0.071, 0.36, 0.71, 1.4
Diameter[μm]	100, 150, 200, 254, 286, 371
Ambient current	Air
Ambient pressure	Atmospheric pressure
Current temperature[K]	773, 873, 973, 1073
Current velocity[m/s]	0.1

また、本研究で用いた硝酸セリウム水溶液の各初期濃度における、各物性値を表 5. 5 に示す。

**Table 5. 5 Properties of cerium nitrate solutions**

Ce concentration[g/l]	10	50	100	200
Molarity[kmol/m <sup>3</sup> ]	0.071	0.36	0.71	1.4
Density[g/cm <sup>3</sup> ]	1.11	1.19	1.28	1.45
Kinematics viscosity[cSt]	1.04	1.15	1.36	2.07
Viscosity[cP]	1.16	1.37	1.74	3.00

## 第6章 解析方法

### 6・1 生成粒子の粒度分布

噴霧熱分解法により生成した二酸化セリウム粒子の粒子径  $D_p$  を画像処理法により測定し、その粒径の分布を幾つかの形で表現した。各生成条件により生成した二酸化セリウム粒子の粒度分布に及ぼす生成条件の影響を明らかにするために、体積基準の頻度分布曲線、および、体積基準の累積頻度分布曲線により、生成した二酸化セリウム粒子の粒径の分布を表現した。

### 6・2 化学量論式により算出される粒子径

硝酸セリウム液滴から二酸化セリウム粒子を生成する場合、一つの液滴から一つの粒子が生成されるとし、以下を仮定する。

- (a) 液滴は発泡による飛散、分裂または合体しない。
- (b) 生成粒子は球形である。
- (c) 生成粒子は均質で内部に空孔を有しない。

この仮定から、初期液滴径、試料初期濃度を用いて、式(6.1)により生成粒子径を算出することができる。

$$D_p = \left( \frac{c_0 M}{\rho_p} \right)^{\frac{1}{3}} D_0 \quad (6.1)$$

ここで、生成粒子径、試料初期濃度、二酸化セリウムの分子量、生成粒子の粒子密度、初期液滴径を、それぞれ  $D_p$ ,  $c_0$ ,  $M$ ,  $\rho_p$ ,  $D_0$  とした。試料初期濃度、初期液滴径が既知の場合、上式により算出される粒子径  $D_{cal}$  を実際に生成される粒子径の基準とした。

### 6・3 生成粒子の嵩密度および粒子密度

粒子密度は、生成粒子が空孔を有す場合、その粒子の性状を示す指標として重要である。しかし、粒子密度を測定することは困難であるため、本研究では、

嵩密度から粒子密度を予測し、粒子の状態を推定した。球の充填構造において、等大球モデルを仮定すると、粒子密度  $\rho_p$ 、嵩密度  $\rho_B$ 、空間率  $\varepsilon$ には、以下の関係がある。

$$\rho_p = \frac{1}{1-\varepsilon} \rho_B \quad (6.2)$$

そこで、本研究では、篩い分けにより、モード粒径付近の生成粒子を分級し、嵩密度を算出した。

#### 6・4 生成粒子の比表面積と空孔

粉体を粉碎すると新たな表面が生成されるため、粉体の比表面積は、粉碎が進行し粒子が細かくなるにつれ大きくなる。したがって、比表面積も粒子の大きさを表す指標として用いられることが多い。ここで、生成粒子が、粒子径  $D_p$  で、密度  $\rho_p$  の  $n$  個の球よりなると考えると、全粒子外表面積は  $n\pi D_p^2$ 、粉体の質量は  $\rho_p n D_p^3 / 6$  となるので、比表面積  $S_w$  は、次式で表せる。

$$S_w = \frac{6}{\rho_p D_p} \quad (6.3)$$

しかしながら、図 6. 1 に示すように、生成粒子が内部に空孔を有する場合、全粒子表面積は、粒子の外表面だけでなく内部の空孔の面積も含む。生成粒子径が等しいと仮定すると、生成粒子の全表面積を  $S_{all}$  とし、内表面積である空孔面積を  $S_p$ 、粒子径を  $D_p$ 、粒子数を  $n$  とすると、粒子全表面積は、次式で表せる。

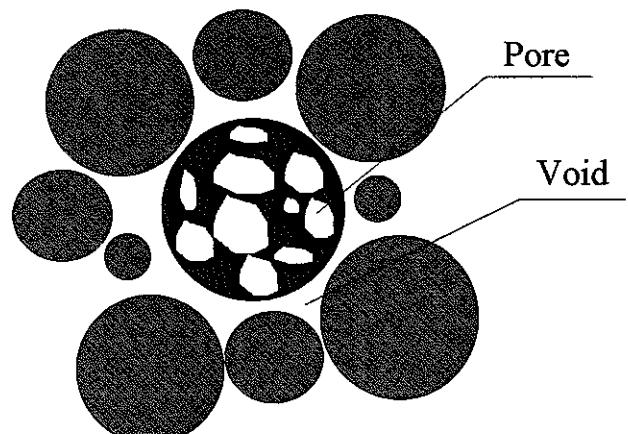


Fig. 6. 1 Pore and void

$$S_{all} = S_p + n \cdot \pi D_p^2 \quad (6.4)$$

さらに、比表面積  $S_w$ 、粒子 1 個の重量を  $m_p$ 、粒子密度を  $\rho_p$  とすると、気体吸着法で測定した比表面積は次式で表せる。

$$S_w = \frac{S_{all}}{n \cdot m_p} = \frac{S_p}{n \cdot m_p} + \frac{1}{n \cdot m_p} \cdot n \cdot \pi D_p^2 \quad (6. 5)$$

また、比空孔面積を  $S_p'$  とすると、比表面積は次式のように表せる。

$$S_w = S_p' + \pi \cdot \frac{1}{D_p} \cdot \frac{1}{\rho_p} \quad (6. 6)$$

ここで、嵩密度  $\rho_B$ 、空間率  $\varepsilon$  とすると、式(6. 2)を用いて、比空孔面積は以下のように表せる。

$$S_p' = S_w - \frac{\pi}{D_p} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\rho_B} \quad (6. 7)$$

さらに、一つの粒子が有す空孔の面積  $S_p''$  は次式で表せる。

$$\begin{aligned} S_p'' &= S_p' \cdot m_p \\ S_p'' &= S_p' \cdot \frac{\rho_B}{1-\varepsilon} \cdot D_p^3 \end{aligned} \quad (6. 8)$$

上式から、空孔を有す生成粒子の空孔の状態を推定することができる。

## 第7章 解析結果および考察

### 7・1 生成粒子の組成分析

硝酸セリウム溶液から二酸化セリウム粒子を生成する過程では、熱分解反応により、出発物質である硝酸セリウムから、生成物質である二酸化セリウムへと組成が変化する。そこで、目的とする物質である二酸化セリウムが生成されていることを同定する必要がある。本研究では、熱重量分析法により、各条件で生成した生成粒子の重量変化の測定をおこなった。各条件で生成した固体粒子が、二酸化セリウムであればその重量変化は微少であると考えられる。

図7. 1に初期液滴径  $286\mu\text{m}$ 、試料初期濃度  $1.4\text{kmol/m}^3$  で、気流温度を変化させ、各条件で生成した二酸化セリウム粒子を示差熱天秤により測定した測定結果の一例を示す。ここで、示差熱天秤の条件として、昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ 、到達温度  $800^\circ\text{C}$ とした。そして、同図中の測定点は  $800^\circ\text{C}$ までの減量分である。同図から、その重量減少率が 5%以内であることから、本研究で生成した固体粒子が二酸化セリウムに組成変化していると考えられる。さらに、図7. 2に気流温度  $1073\text{K}$ 、試料初期濃度  $1.4\text{kmol/m}^3$ 、初期液滴径  $286\mu\text{m}$  の生成条件で生成した二酸化セリウム粒子の示差熱分析の結果を示す。同図から、DTA曲線はほぼ一定値を示していることがわかる。その結果、本研究の実験範囲において、噴霧熱分解法により硝酸セリウム溶液から二酸化セリウム粒子が生成されることを確認した。

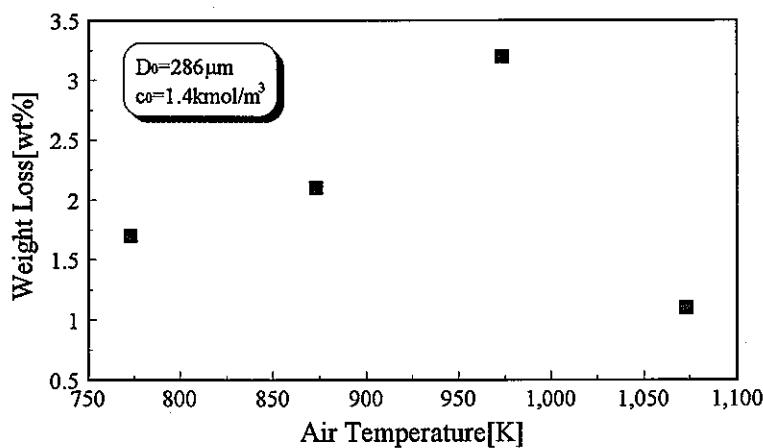


Fig. 7. 1 Effect of air temperature on weight loss

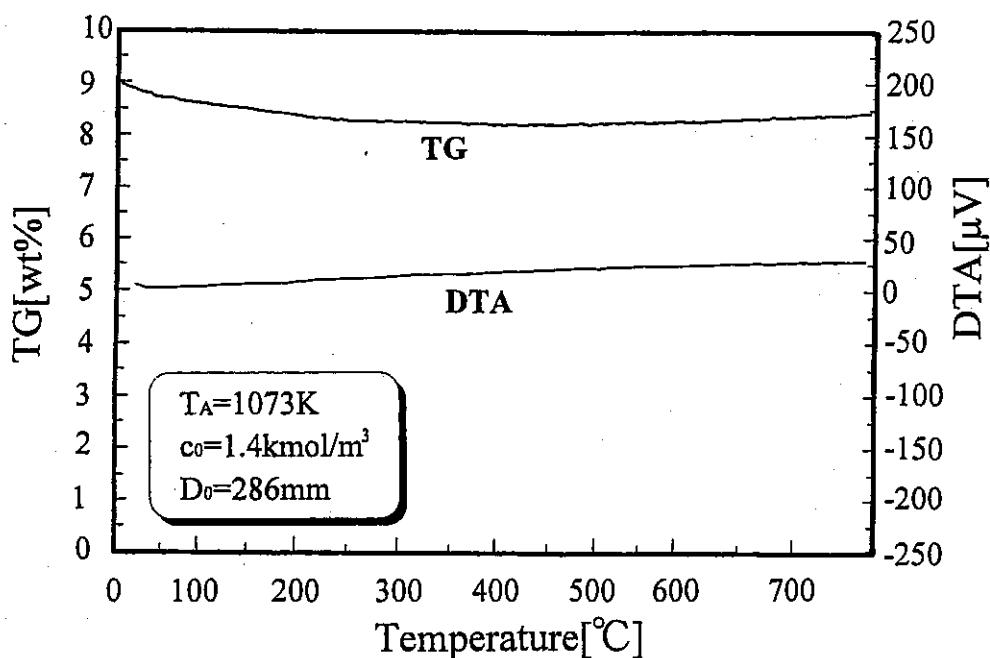


Fig. 7. 2 TG and DTA curve of produced particles

## 7・2 初期液滴と生成粒子

狭分散噴霧を用いた噴霧熱分解法により、硝酸セリウム溶液から多くの空孔を有し、広い粒度分布を持つ二酸化セリウム粒子群が生成された。

図7.3に初期液滴と生成粒子の体積基準の粒度分布を同時に示す。ここで、生成条件は、気流温度 1073K, 初期液滴径 150μm, 試料初期濃度 1.4kmol/m<sup>3</sup>である。同図から、生成粒子の粒度分布は、初期液滴の分布に対し広く、小粒径側に移行していることがわかる。これは、溶媒が蒸発することにより、液滴内に溶解した金属塩のみが析出するため、初期液滴よりも小さい粒子が生成される。また、生成粒子の粒度分布が広いのは、二酸化セリウム粒子の生成過程で生じる発泡現象によるものであると考えられる。懸垂液滴による生成過程の追跡から、発泡現象は、試料液滴が膨張、収縮を繰り返すとともに、滴の分裂、飛散が生じる現象であることが確認された。この結果、反応炉中を落下する液滴群の熱分解過程においても、発泡現象が生じていることが推定される。

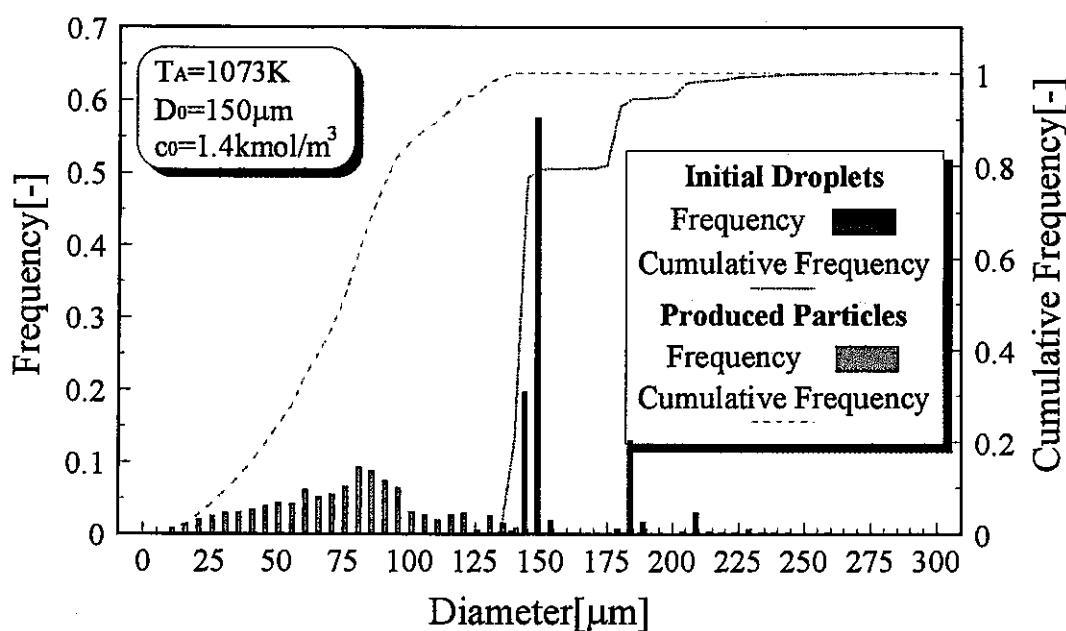


Fig. 7.3 Size distribution of initial droplets and produced particles

また、図 7.4 に、気流温度 1073K、初期液滴径 150μm、試料初期濃度 1.4kmol/m<sup>3</sup> の生成条件で生成した二酸化セリウム粒子の走査型電子顕微鏡写真を示す。同図からも、生成粒子の粒度分布が広く、生成粒子が多くの空孔を有していることが確認できる。

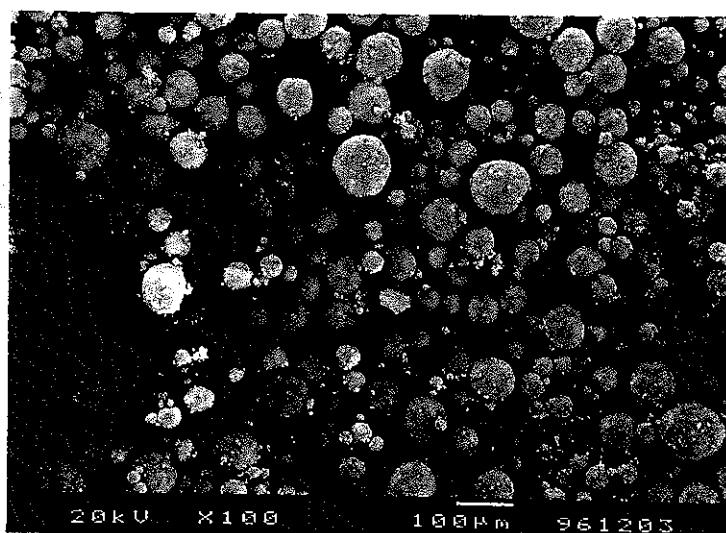


Fig. 7.4 SEM photograph of produced particles

### 7・3 生成粒子の粒度分布

生成条件として気流温度、試料初期濃度、および初期液滴径を変化させ、噴霧熱分解法により二酸化セリウム粒子を生成した。この生成条件が、生成粒子の粒度分布に及ぼす影響を以下に示す。

#### 7・3・1 測定個数の検討

本研究では、生成粒子径を画像処理法により測定し、統計処理することで頻度分布を算出した。その際、測定個数により、その分布は異なり、測定個数を一意に決定することが必要である。図7.5に、気流温度 1073K、試料初期濃度  $1.4\text{kmol/m}^3$ 、初期液滴径  $150\mu\text{m}$  で生成した二酸化セリウム粒子の、測定個数による体積基準の累積頻度分布曲線の変化を示す。同図から、累積頻度分布曲線は測定個数の増加とともに一定の形に収束することがわかる。本研究では、測定個数を 10,000 個程度に決定し、各条件で生成した二酸化セリウム粒子の投影面積の測定をおこなった。

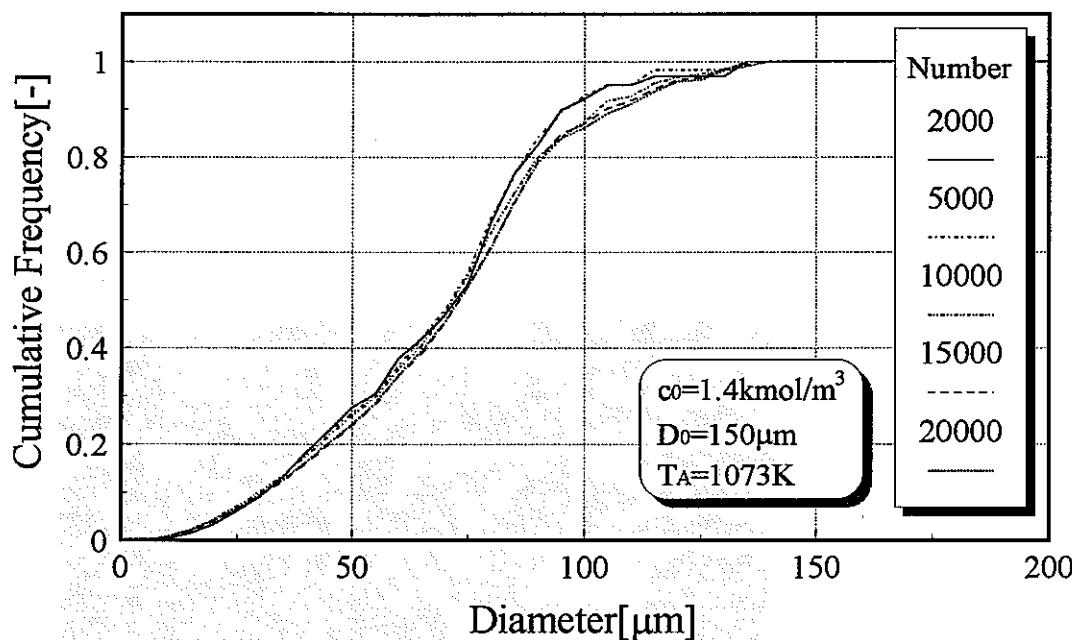
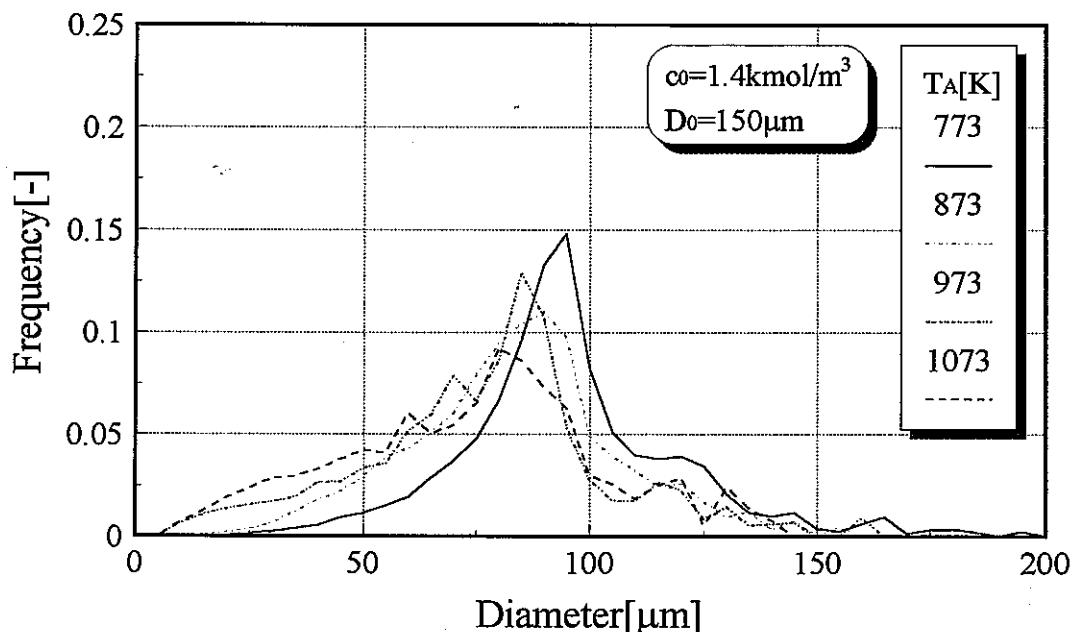


Fig. 7.5 Effect of sampling number on cumulative frequency curve

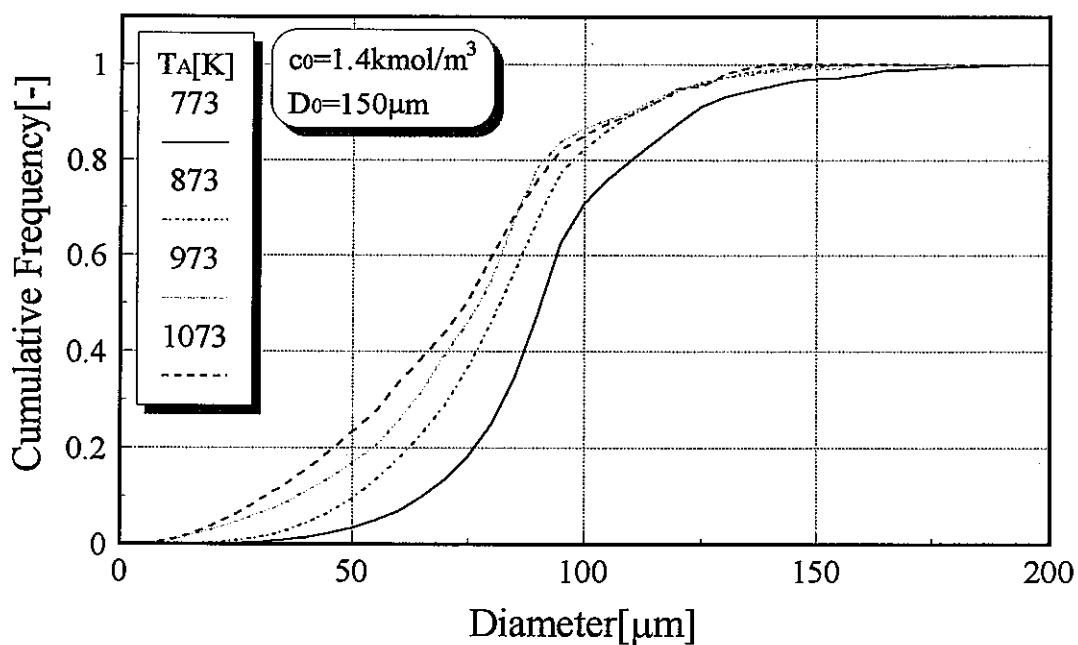
#### 7・3・2 気流温度と生成粒子の粒度分布

図7.6に試料初期濃度  $1.4\text{kmol/m}^3$ 、初期液滴径  $150\mu\text{m}$  で、気流温度を変化

させた際の、生成粒子の体積基準の頻度分布曲線(a)および累積頻度分布曲線(b)を示す。



(a) Frequency curve



(b) Cumulative frequency curve

Fig. 7. 6 Effect of air temperature on size distribution

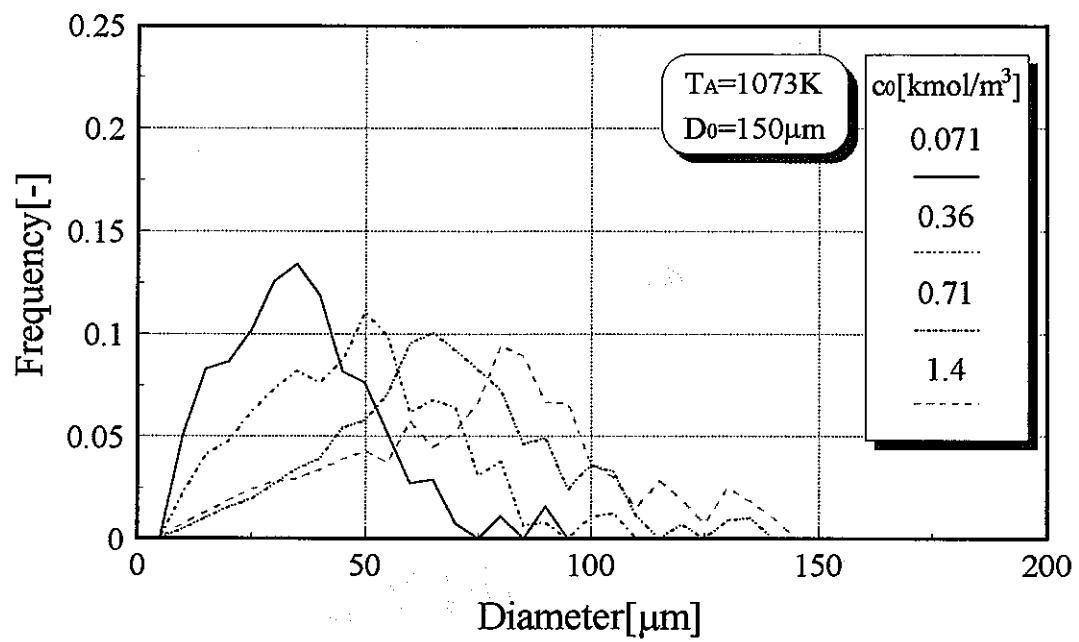
同図から、気流温度が高いほど、生成粒子径は小さくなることがわかる。これは、気流温度が高いほど、発泡が促進され、多くの微小粒子が生成されるためであると考えられる。

さらに、同図(a)から、生成粒子の体積基準のモード粒径が初期液滴に対し小さくなるのは、溶媒の蒸発だけでなく、発泡による分裂、および飛散により主滴の体積も減少するためである。また、気流温度が高いほど、モード粒径は小さくなることがわかる。これは、気流温度が高いほど、発泡の頻度が大きくなるためであると考えられる。

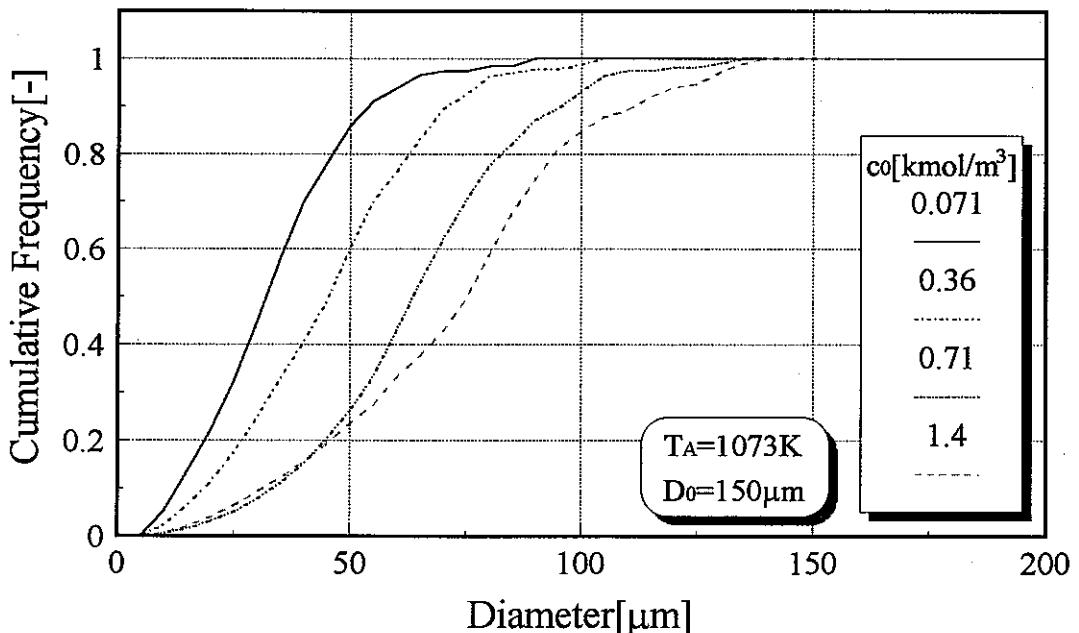
### 7・3・3 試料初期濃度と生成粒子の粒度分布

図7. 7に気流温度 1073K、初期液滴径 150μm で、試料初期濃度を変化させた際の、生成粒子の体積基準の頻度分布曲線および累積頻度分布曲線を示す。

同図から、試料初期濃度が大きいほど、生成粒子径は大きくなることがわかる。これは、試料初期濃度が大きいほど、初期の段階で、一つの液滴内に含まれる Ce 量が多いいためであると考えられる。また、試料初期濃度が大きいほど、その分布が広いのは、濃度が大きいほど、発泡による滴の分裂、および飛散の頻度が大きいためであると考えられる。また、前述の図4. 4 および図4. 5 から明らかな通り、試料初期濃度が大きいほど、発泡期間 ( $t_s - t_f$ ) が増加することがわかる。これは、試料初期濃度が大きいほど、発泡核を形成すると考えられる固溶分である硝酸セリウム、または、熱分解反応により生成される気体の量が多いいためであると考えられる。



(a) Frequency curve



(b) Cumulative frequency curve

Fig. 7. 7 Effect of initial concentration on size distribution

#### 7・3・4 初期液滴径と生成粒子の粒度分布

図 7. 8 に、初期液滴径 150 μm および 286 μm の噴霧から、噴霧熱分解法によ

り生成した二酸化セリウム粒子の体積基準の粒度分布を同時に示す。

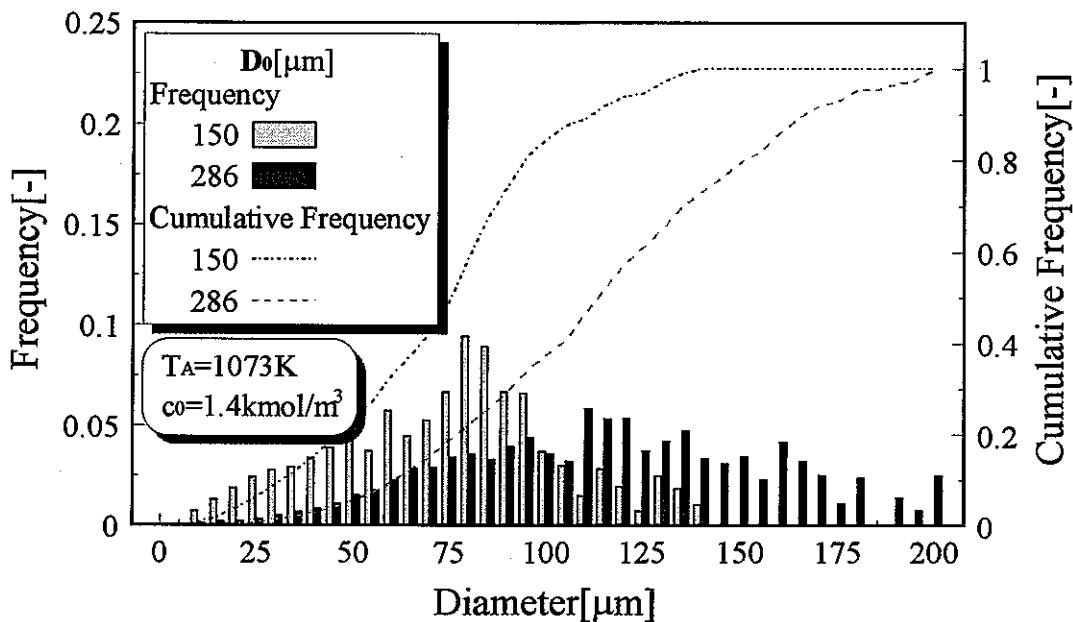
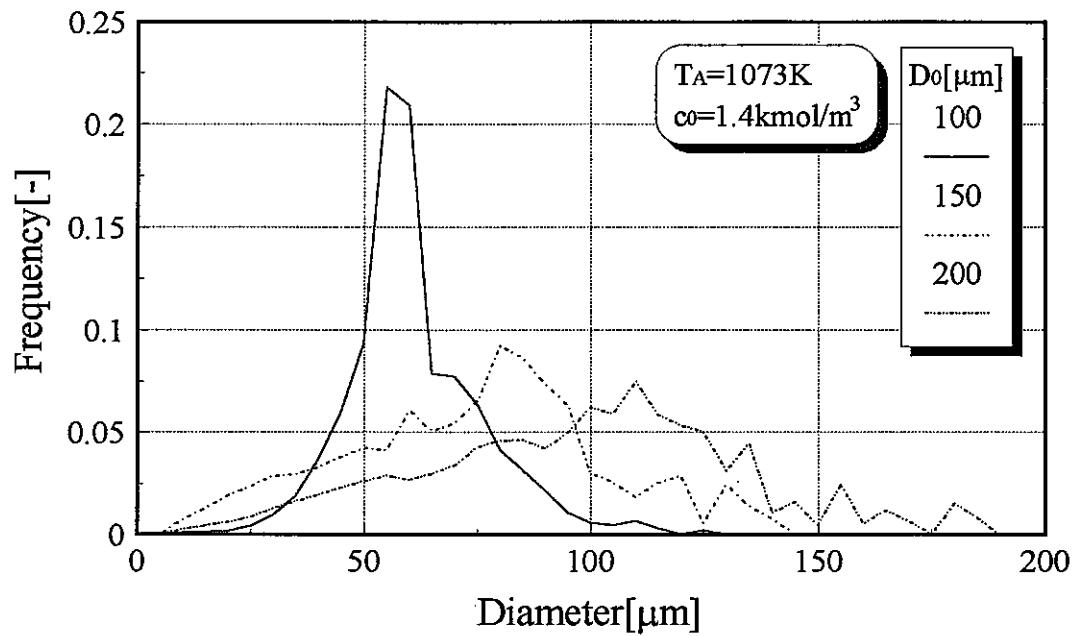
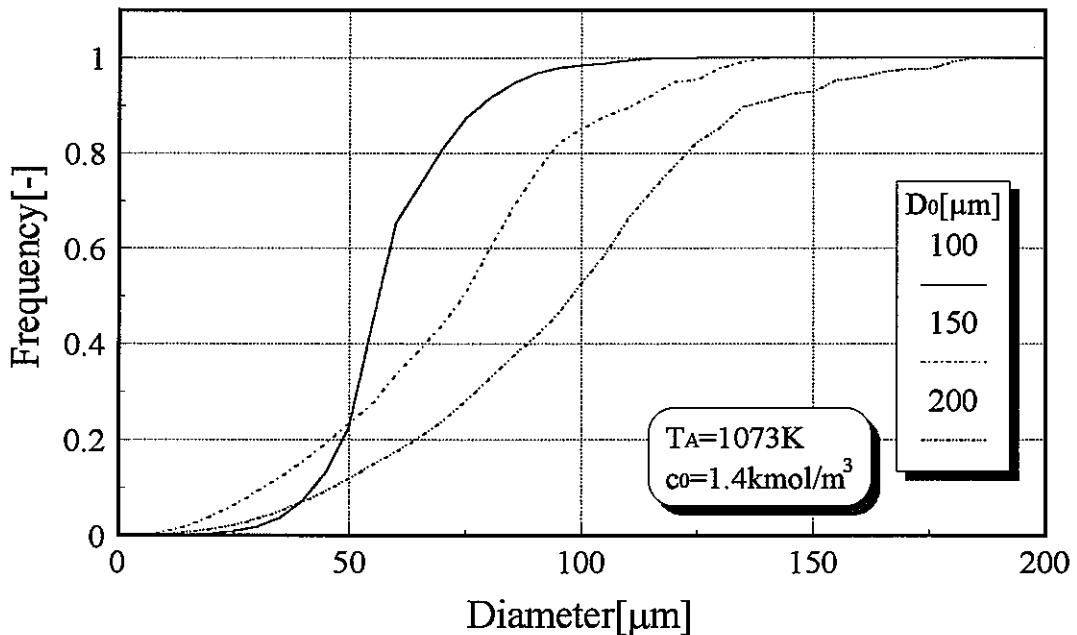


Fig. 7. 8 Size distribution of produced particles

さらに、図7. 9に試料初期濃度  $1.4\text{kmol}/\text{m}^3$ 、気流温度  $1073\text{K}$ で、初期液滴径を変化させた際の、生成粒子の体積基準の頻度分布曲線および累積頻度分布曲線を示す。図7. 8および図7. 9から、初期液滴径が大きいほど、生成粒子径は大きくなることがわかる。これは、初期液滴径が大きいほど、一つの液滴内に含まれる Ce 量が多いいためである。さらに、初期液滴径が大きいほど、生成粒子の分布が広いのは、初期液滴径が大きいほど、個々の粒子について蒸発量、および反応量が多く、発泡核を形成する頻度が増加し、発泡の頻度が大きくなるものと考えられる。



(a) Frequency curve



(b) Cumulative frequency curve

Fig. 7. 9 Effect of initial droplet diameter on size distribution

#### 7・4 生成粒子の代表粒径

二酸化セリウム粒子の生成過程において、発泡による滴の分裂や飛散が生じ

ず、一つの液滴から一つの二酸化セリウム粒子が生成されると仮定すると、式(6.1)から、化学量論的粒子径  $D_{cal}$  を算出することができる。各条件において実際に生成された二酸化セリウム粒子の体積基準のモード粒径  $D_{mod}$  とこの計算値を以下に示す。ここで、粒子密度として二酸化セリウムの結晶密度 ( $7.26 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ) を用いて算出した

図7.10に気流温度を変化させた場合の結果を示す。同図から、生成粒子径は気流温度が高いほど小さくなることがわかる。また、測定値と計算値を比較すると、実際には発泡による滴の飛散または分裂が生じているにもかかわらず、測定値の方が大きい。これは、生成粒子がその生成過程において膨張し、中実な粒子ではなく、中空状の粒子が生成されていることを示している。

図7.11に試料初期濃度を変化させた場合の結果を示す。同図から、測定値と計算値の試料初期濃度に対する曲線の概形は類似し、試料初期濃度が増加すると、生成粒子径は大きくなる。

また、計算値に対し測定値の方が大きく、さらに、試料初期濃度が増加すると、測定値と計算値との比は大きくなることがわかる。これから、試料初期濃度が大きいほど生成粒子の膨張率は大きく、多くの空孔を有していることが推定される。

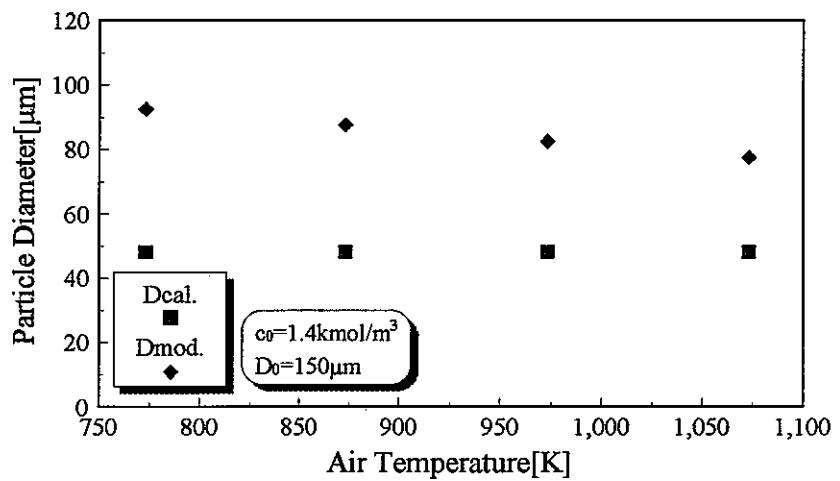


Fig. 7. 10 Effect of air temperature on mode diameter

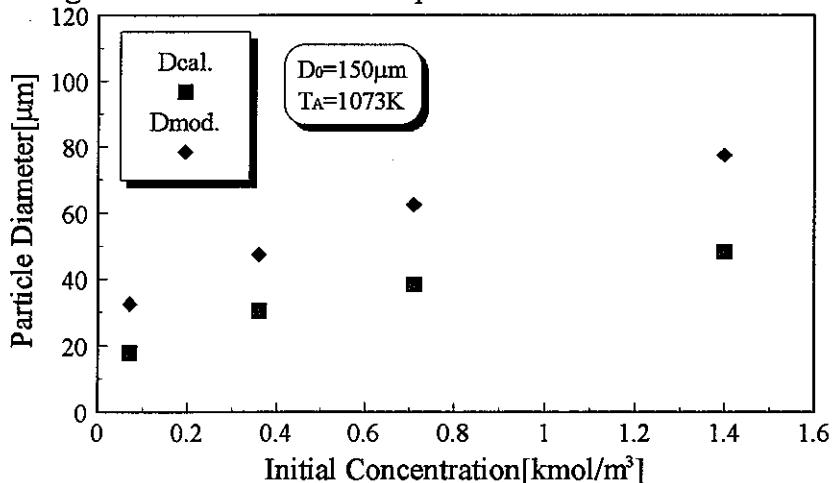


Fig. 7. 11 Effect of concentration on mode diameter

図7. 12に初期液滴径を変化させた場合の結果を示す。同図から、初期液滴径が大きいほど、生成粒子径は大きくなり、その概形は類似していることがわかる。さらに、液滴径が大きいほど生成粒子の膨張率は大きく、生成粒子は多くの空孔を有していることが考えられる。

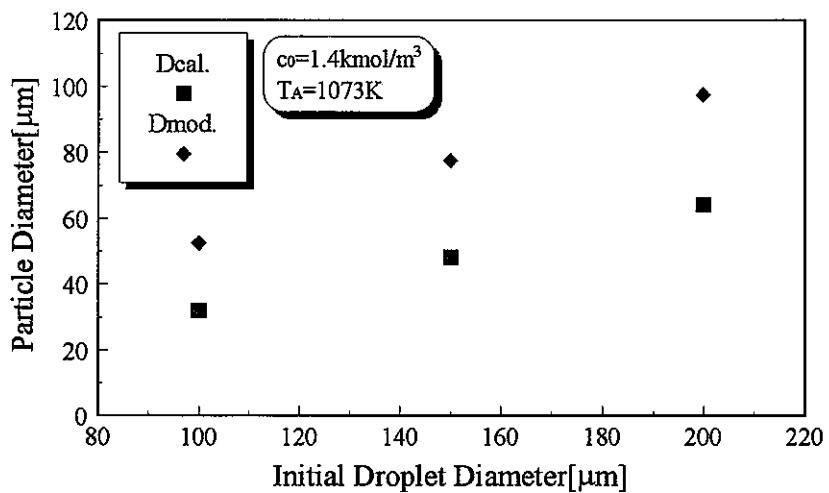


Fig. 7. 12 Effect of initial droplet diameter on mode diameter

## 7・5 生成粒子の嵩密度

本研究では、各条件で生成した粉体を原料粉体とし、その原料粉体の嵩密度、および篩により原料粉体を分級したモード粒径付近の分級粒子の嵩密度を測定した。また、嵩体積は粒子間の空間である空隙を含み、充填方法によりその体積は変化する。本研究で生成した二酸化セリウム粒子の体積は、タッピング回数とともに減少し、その収束値を、嵩密度を算出する際の体積として用いた。

図7. 13に、気流温度と生成粒子の嵩密度の関係を示す。同図(a)に原料粉体、同図(b)に分級粒子の嵩密度を示す。同図(a)から、気流温度が高くなると生成粒子の嵩密度は大きくなることがわかる。さらに、モード粒径付近の分級粒子の嵩密度も同様に大きくなることがわかる。分級粒子が等大球モデルであると仮定すると、空間率は一定となり個々の粒子密度は、式(6. 2)から、気流温度が高いほど大きくなる。すなわち、気流温度が高いほど、生成粒子は緻密な粒子であると考えられる。

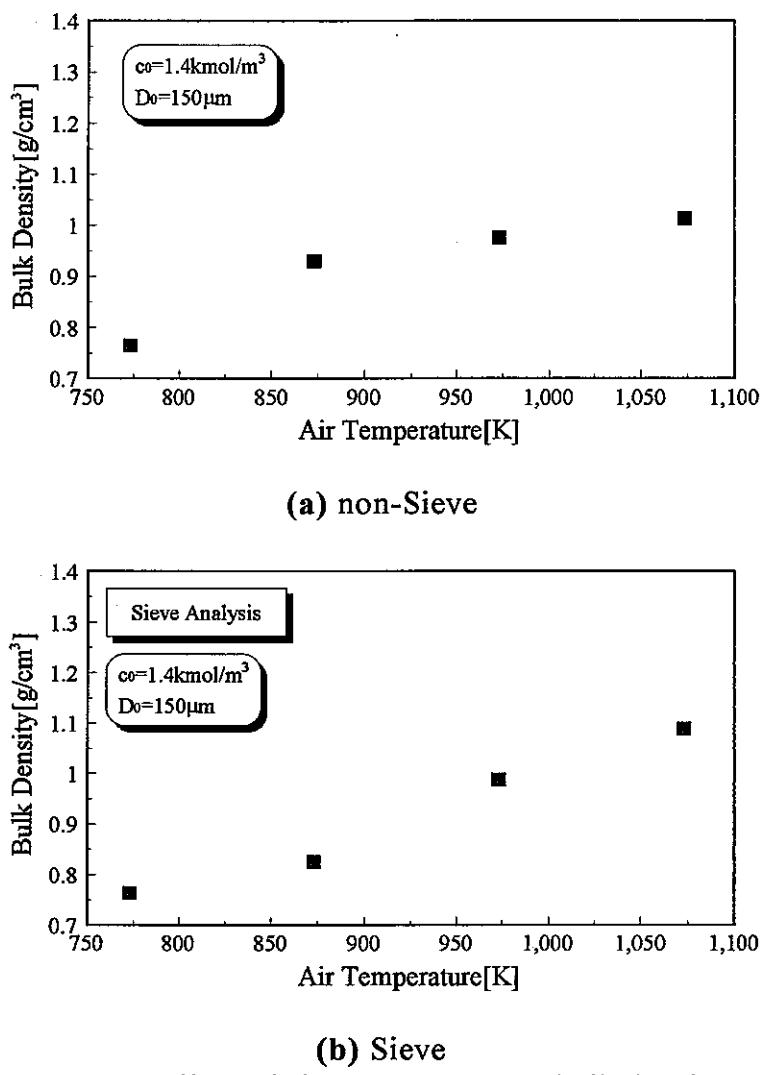
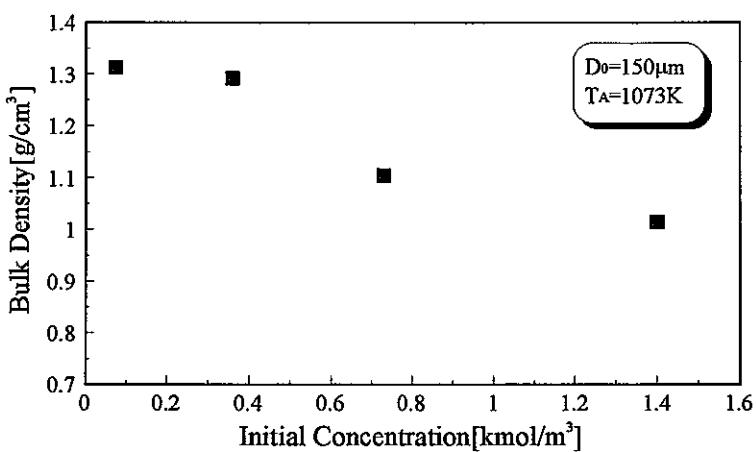
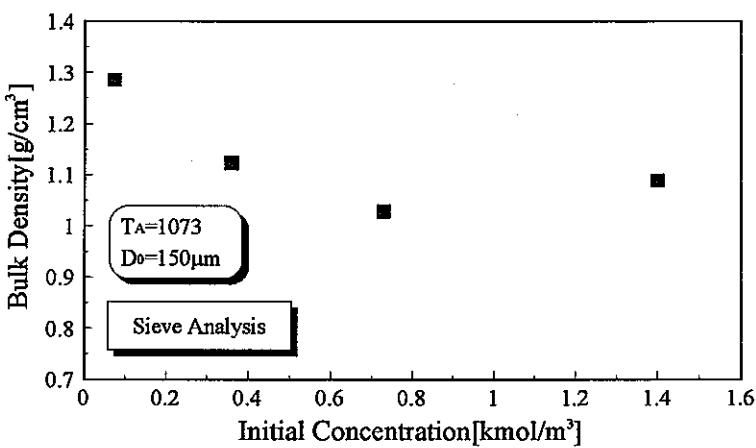


Fig. 7. 13 Effect of air temperature on bulk density

図 7. 14 に、試料初期濃度と嵩密度の関係を示す。同図(a)から、試料初期濃度が大きくなると、生成粒子の嵩密度は小さくなることがわかる。さらに、同図(b)から、モード粒径付近の分級粒子の嵩密度も試料初期濃度が大きくなると小さくなることがわかる。これから、試料初期濃度が大きいほど生成粒子は内部に多くの空孔を有していることが推定できる。



(a) non-Sieve



(b) Sieve

Fig. 7. 14 Effect of initial concentration on bulk density

図 7. 15 に、初期液滴径と嵩密度の関係を示す。同図(a)から、初期液滴径を変化しても、生成粒子の嵩密度は、ほぼ一定値を示すことがわかる。また、同図(b)から、モード粒径付近の生成粒子の嵩密度は、初期液滴径が大きくなると小さくなることがわかる。これから、初期液滴径が大きいほど生成粒子は内部に多くの空孔を有していることが推定される。

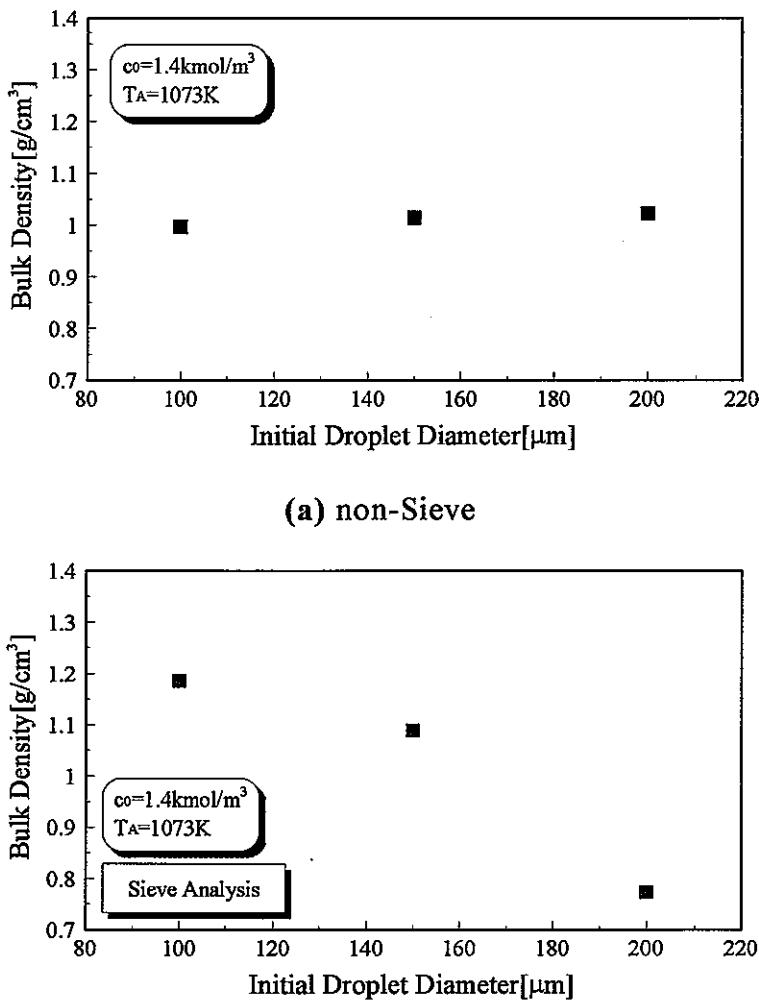


Fig. 7. 15 Effect of droplet diameter on bulk density

さらに、気流温度 1073K、試料初期濃度  $1.4 \text{ kmol}/\text{m}^3$ 、初期液滴径  $150 \mu\text{m}$  で生成した二酸化セリウム粒子を篩により分級し、生成粒子径による嵩密度の変化を図 7. 16 に示す。ここで、各篩で分級した生成粒子の代表粒径は、篩の公称目開きの算術平均で代表させた。同図から、生成粒子径が大きいほど嵩密度は小さくなることがわかる。さらに、式(6. 2)から、粒子径が小さいほど生成粒子は緻密であることがわかる。これは、生成過程である発泡段階において主滴より飛散、分裂した微小液滴は、主滴よりも発泡の頻度が小さく、粒子内部に形成される空孔が少なくなるためであると考えられる。

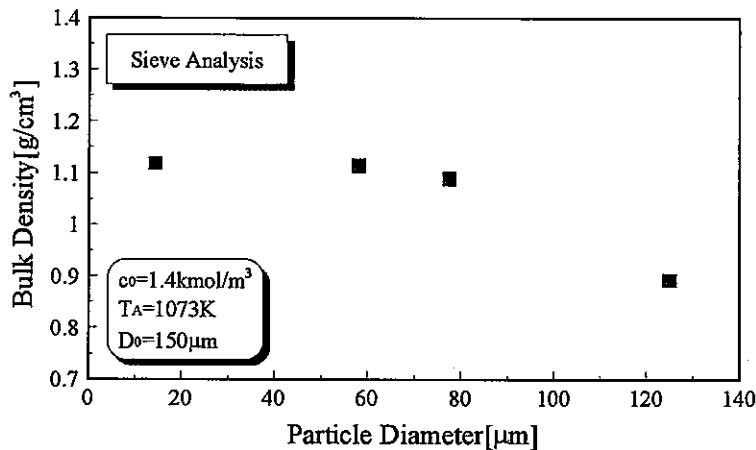


Fig. 7. 16 Change of bulk density with particle diameter

## 7・6 生成粒子の比表面積

本研究では、各条件で生成した生成粒子の比表面積を、BET法により測定した。気体吸着法である BET 法では、生成粒子が空孔を有す場合、その測定値に粒子外表面の面積だけでなく内表面である空孔の面積も含む。

### 7・6・1 気流温度と比表面積

図 7. 17 に試料初期濃度  $1.4\text{kmol}/\text{m}^3$ 、初期液滴径  $150\mu\text{m}$  で気流温度を変化させた際の、気流温度と比表面積の関係を示す。

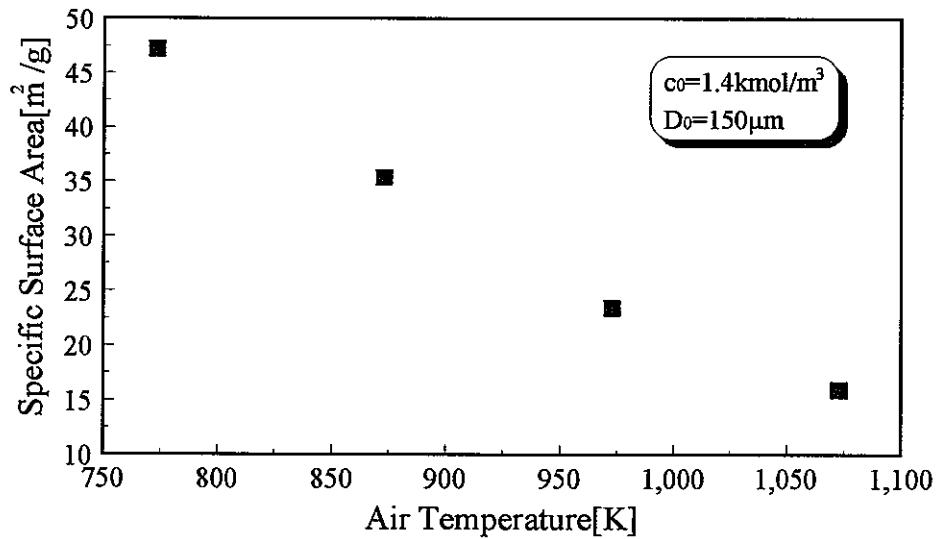


Fig. 7. 17 Effect of air temperature on S. S. A

同図から、気流温度が高くなると比表面積は小さくなることがわかる。比表面積値は、粉体の空隙と空孔の両者を含み、一般に、粒子径が小さくなると比表面積値は大きくなる。しかしながら、本研究で生成した二酸化セリウム粒子は、気流温度が高くなると、生成粒子径が小さくなるのに対し、比表面積も小さくなる。これは、気流温度が低いほど、生成粒子が通気性のある多くの空孔を有するためであると考えられる。

### 7・6・2 試料初期濃度と比表面積

図7.18に、試料初期濃度と比表面積の関係を示す。同図から、比表面積値は、試料初期濃度に対し、ほぼ一定値を示していることがわかる。前述の図7.7から、試料初期濃度が大きいほど生成粒子径は大きくなるにもかかわらず、比表面積は一定値を示す。このことから、初期濃度が大きいほど、生成粒子内部の空孔は増加することが推定される。

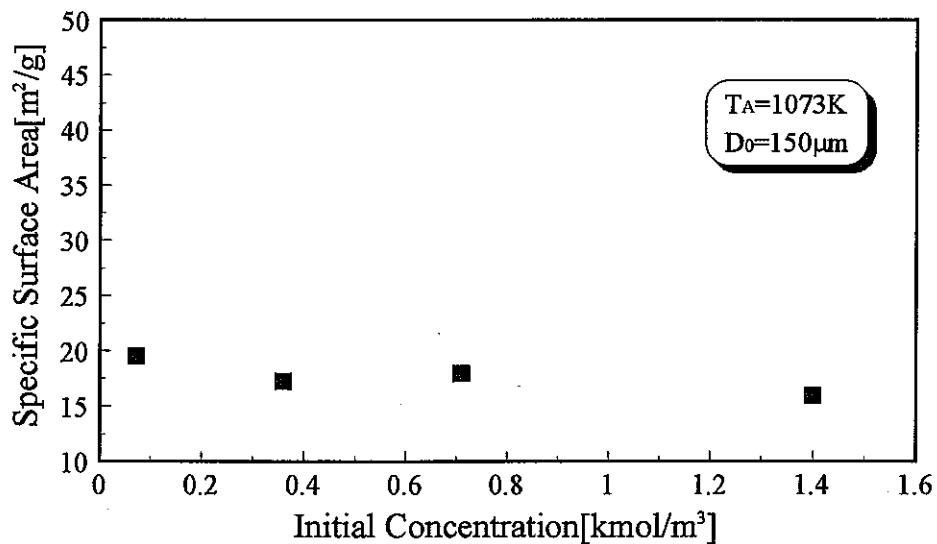


Fig. 7.18 Effect of initial concentration on S. S. A.

### 7・6・3 初期液滴径と比表面積

図7.19に、初期液滴径と比表面積の関係を示す。同図から、初期液滴径が大きいほど、比表面積値は大きくなることがわかる。前述の図7.9より、初期液滴径が大きいほど生成粒子は大きくなるにもかかわらず、初期液滴径が

大きくなると比表面積値も大きくなる。このことから、初期液滴径が大きいほど、生成粒子が多くの空孔を有していると考えられる。

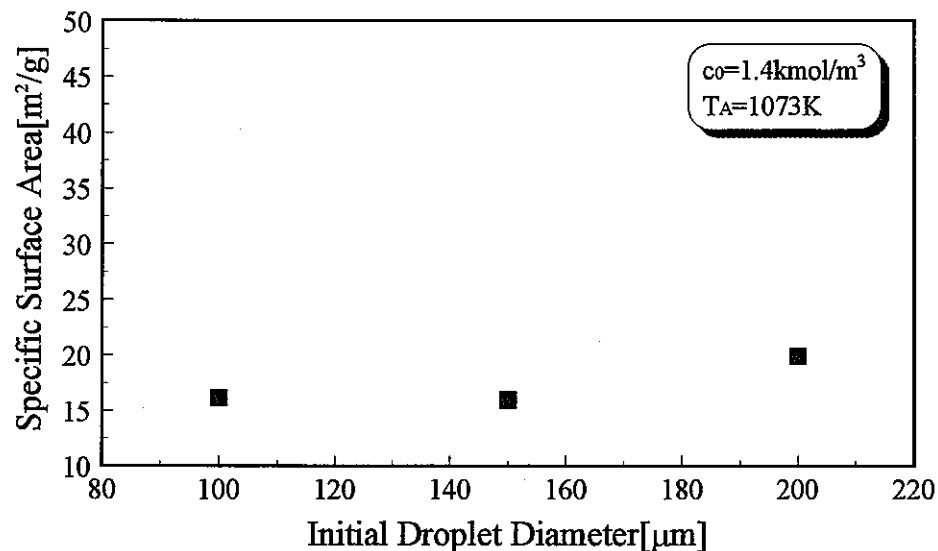


Fig. 7. 19 Effect of initial droplet diameter on S. S. A.

### 7・7 生成粒子の比空孔面積

各条件で生成した二酸化セリウム粒子を篩分けにより分級し、モード粒径付近の分級粒子の嵩密度および比表面積より、式(6.7)を用いて、比空孔面積を算出した。図7. 20に、気流温度と比空孔面積の関係を示す。

同図から、気流温度が低いほど比空孔面積は大きくなることがわかる。すなわち、気流温度が低いほど、粒子内部の空孔の表面積の占める割合が、外表面に比して大きくなることを意味する。これから、各条件で生成したモード粒径付近の二酸化セリウム粒子は、気流温度が低いほど多くの空孔を有していることがわかる。これは、その生成機構に起因し、発泡現象が空孔の状態を支配的に入っていると考えられる。気流温度が高いほど発泡の頻度は大きく、激しい分裂や飛散を生じることが推定され、分裂や飛散による主滴の体積減少率が増加し、主滴の反応量が減少する。そのため、気流温度が高いほど緻密な粒子が生成されると考えられる。ここで、比表面積と比空孔面積の比が1に近い値を示すのは、本研究では立方充填を仮定し、空間率にその立方充填体の値を用いているためであると考えられる。したがって、実際の充填状態を考えるとその値

はより小さくなると推定されるが、比表面積の多くは空孔により支配されていると考えられる。

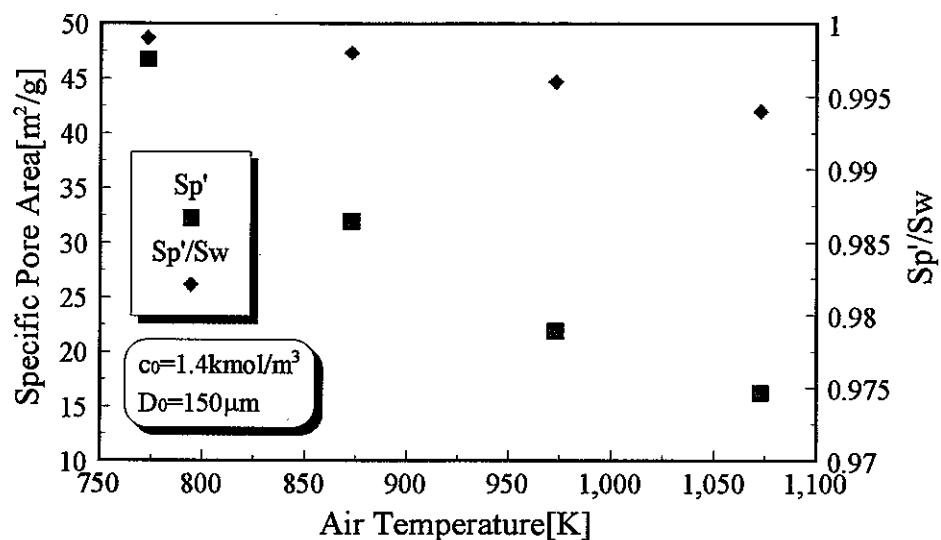


Fig. 7. 20 Effect of air temperature on pore surface area

本研究で生成した二酸化セリウム粒子の粒度分布は、初期液滴径の分布に対し、広くなることが図7. 3から明らかとなった。これは、発泡によるものであると考えられる。このことから、各粒径範囲に含まれる粒子の特性を明らかにするために、篩により各粒子径毎に分級し、各粒子径毎の比空孔面積を算出した。図7. 21に、気流温度 1073K、試料初期濃度  $1.4 \text{ kmol/m}^3$ 、初期液滴径  $150 \mu\text{m}$  で生成した二酸化セリウム粒子の粒子径と比空孔面積の関係を示す。

同図から、粒子径に対し、比空孔面積はほぼ一定値を示すことがわかる。それに対し、比空孔面積と全表面積の比である  $Sp'/Sw$  は、粒子径が大きくなると大きくなることがわかる。このことから、粒子径が大きいほど生成粒子が有する空孔は、相対的に大きくなることがわかる。これは、その生成機構、特に発泡現象に起因し、発泡による飛散、分裂した微小粒子と比して、主滴の発泡の頻度が大きいために、生成粒子径が大きいほど多くの空孔を有するものと推定される。

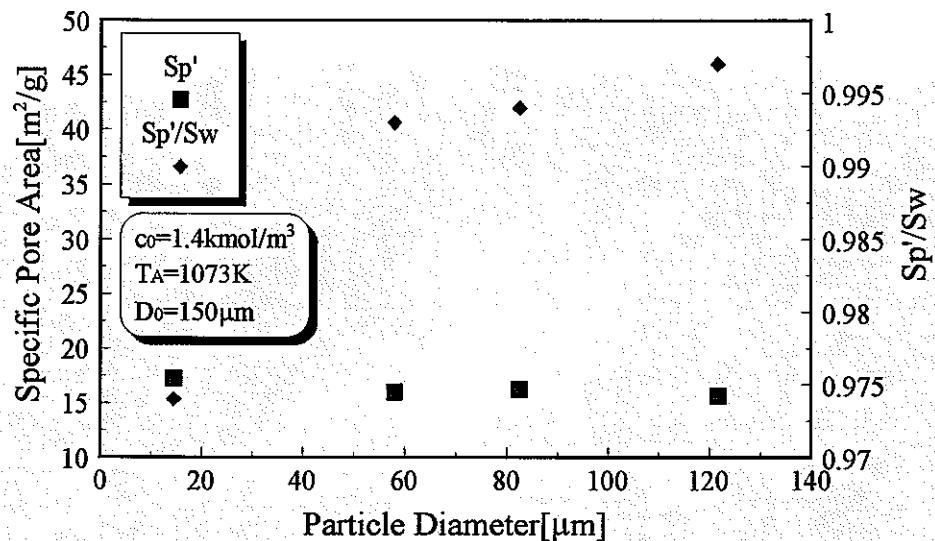


Fig. 7. 21 Change of specific pore area with particle diameter

## 7・8 生成粒子の形状

生成された粒子の外表面および内部構造の観察を、走査型および透過型電子顕微鏡によりおこなった。以下に、生成粒子の外表面および断面形状の顕微鏡写真を示す。

### 7・8・1 生成粒子の外表面形状

図7. 22に、気流温度 1073K, 試料初期濃度  $1.4 \text{ kmol/m}^3$ , 初期液滴径  $150 \mu\text{m}$  で生成した粒子を、走査型電子顕微鏡により撮影した顕微鏡写真を示す。

同図から、粒子径によらず、生成粒子は空孔を有し、多孔状であることがわかる。生成粒子が多孔状となるのは、この空孔が生成過程で生じる気体の通気口を形成するためであると考えられる。また、微小粒子においても空孔を有していることから、微小粒子を形成すると考えられる飛散液滴においても、発泡していることが推定される。

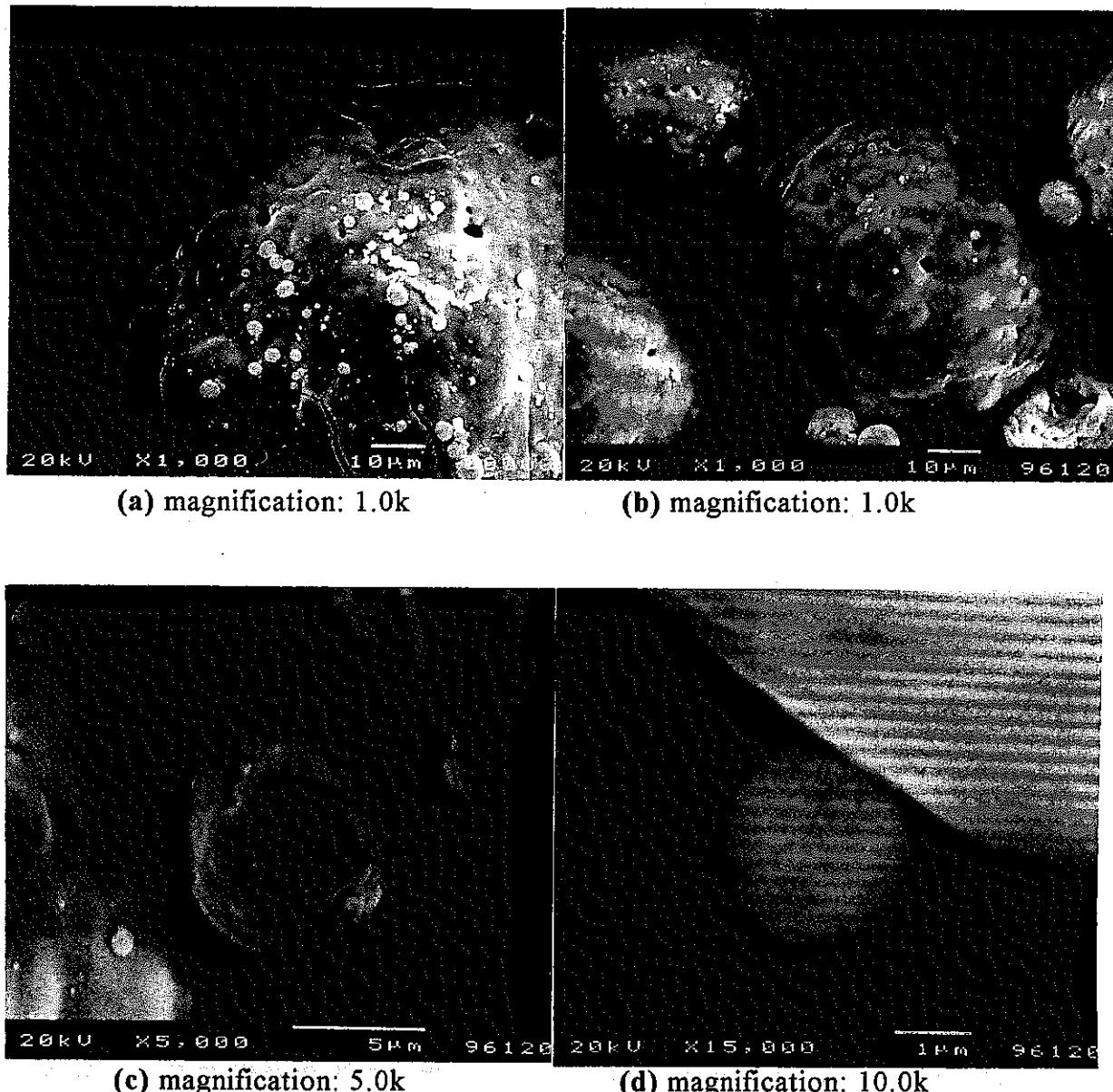


Fig. 7. 22 SEM photographs of produced particles

### 7・8・2 生成粒子の断面形状

図7.23に、生成粒子の断面形状を透過型電子顕微鏡により撮影した顕微鏡写真を示す。

同図から、粒子断面は多孔状となっていることがわかる。これから、生成粒子は、外部と通気性のある多くの空孔を有することがわかる。さらに、生成粒子が多孔体となるのは、表面に外皮が形成された滴の内部で、不規則に発泡核が

形成され、滴内部の各所で発泡が生じているためであると考えられる。また、前述の結果から、その空孔の状態も生成条件により異なることが考えられる。

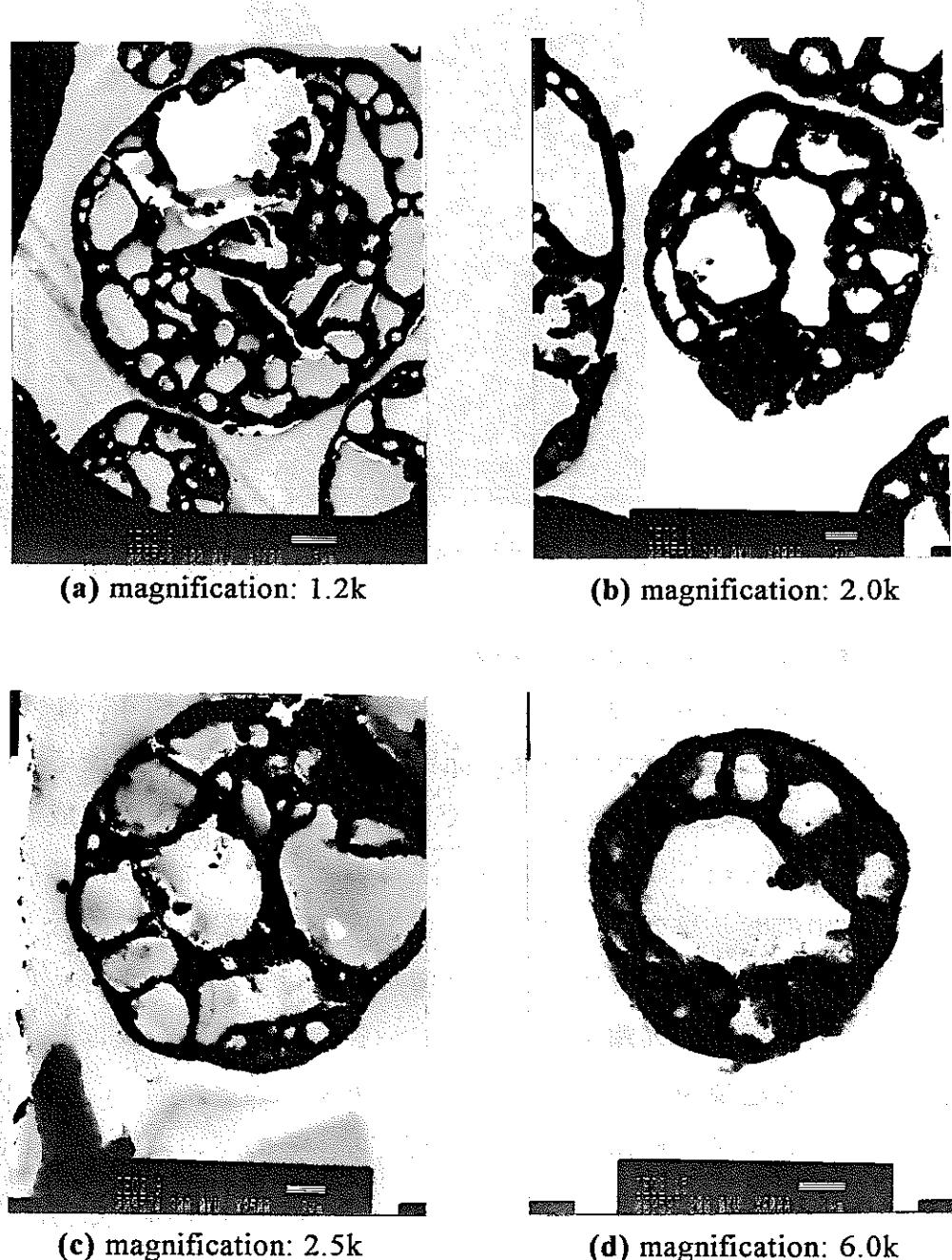


Fig. 7. 23 TEM photographs of produced particles

さらに、二酸化セリウム粒子を透過型電子顕微鏡により高倍率で撮影した顕微鏡写真を図7.24に示す。同図から、二酸化セリウムの結晶粒と考えられ

る結晶粒界を確認することができる。

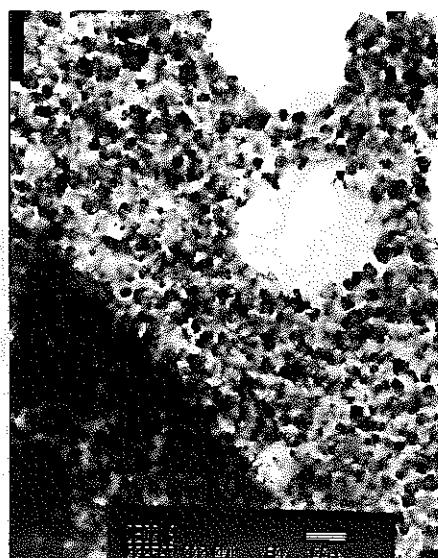


Fig. 7. 24 TEM photograph of CeO<sub>2</sub> grains

### 7・8 二酸化セリウム粒子の生成機構

硝酸セリウム単一液滴の熱分解過程の追跡をおこない、図4. 14に示したように、その生成過程を溶媒の蒸発、発泡、外皮形成、熱分解反応の各段階に分類した。そして、噴霧熱分解法による二酸化セリウム粒子の生成過程においても、同様な過程を経ていることを推定することができた。しかしながら、本研究で用いた硝酸セリウムは、熱分解反応温度が200°Cと比較的低温であるために、溶媒の蒸発と熱分解反応が、ほぼ同時に進行することが考えられる。そのため、各期間は互いを疊ぐるとともに、各期間に影響を及ぼし、熱分解反応温度の低さが発泡現象の大きな要因であると考えられる。

生成条件と生成粒子の粉体特性との相関から、その発泡期間、および熱分解反応期間を模式的に表すことができる。ここで、図7. 25に発泡期間の模式図を示す。

試料液滴は溶媒の蒸発とともに、滴表面の粘性が上昇し膜が形成される。そして、滴の内圧が上昇し分裂や飛散をともなう発泡が生じる。ここで、生成粒子は、その粒子径によらずほぼ球状であることから、液滴の状態で発泡が生じていると考えられる。これは、懸垂液滴の観察からも確認されている。さらに、

試料液滴は、膨張や収縮を繰り返しながら、溶媒の蒸発が進行し、滴表面に硝酸セリウムが析出する。その分解温度の低さから、析出した硝酸セリウムはただちに分解し、滴表面に二酸化セリウムの固体殻を形成する。ここで、生成粒子の粒度分布が初期液滴に対し広くなるのは、この発泡期間での液滴の飛散および分裂により、微小粒子が形成されるためであると考えられる。また、生成条件により分布の広さが変化するのは、発泡期間を示す外皮形成時間と発泡開始時間の差である  $t_s-t_f$  が、各生成条件により変化するからである。特に、試料初期濃度および初期液滴径が大きいほど、 $t_s-t_f$  が大きくなるために、分布が広くなると考えられる。また、気流温度が高いほど、激しい発泡が生じるために分布は広くなり、粒子径が小さくなると考えられる。

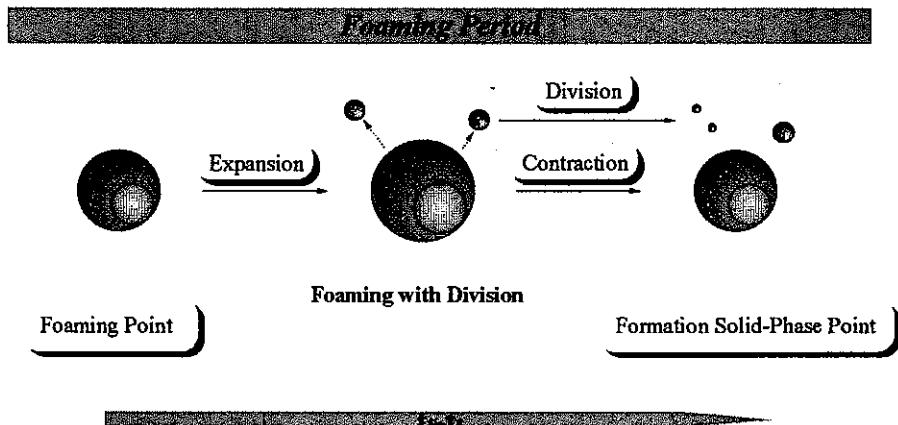


Fig. 7. 25 Model of foaming phenomenon

また、図 7. 26 に熱分解反応期間の模式図を示す。

本研究で生成した二酸化セリウム粒子が通気性のある空孔を有すのは、滴内に存在する溶媒の蒸発が外皮を通じておこなわれるためである。この段階で空孔が形成される。しかしながら、その反応温度の低さから、溶媒の蒸発による外皮形成とともに熱分解反応が同時に進行するため、表面に外殻となる二酸化セリウムが形成された後も内部においては、この期間においても発泡は継続して進行する。そして、その蒸気、および熱分解反応により生じる  $\text{NO}_x$  が滴外へ噴出し、熱分解反応が内部まで進行することにより多孔状の二酸化セリウム粒子が生成される。特に、気流温度が低いほど、また、初期濃度および初期液滴

径が大きいほど、生成粒子が多くの空孔を有し嵩密度から算出できる粒子密度が小さいのは、この熱分解反応期間である  $t_r-t_s$  が大きいからであると考えられる。

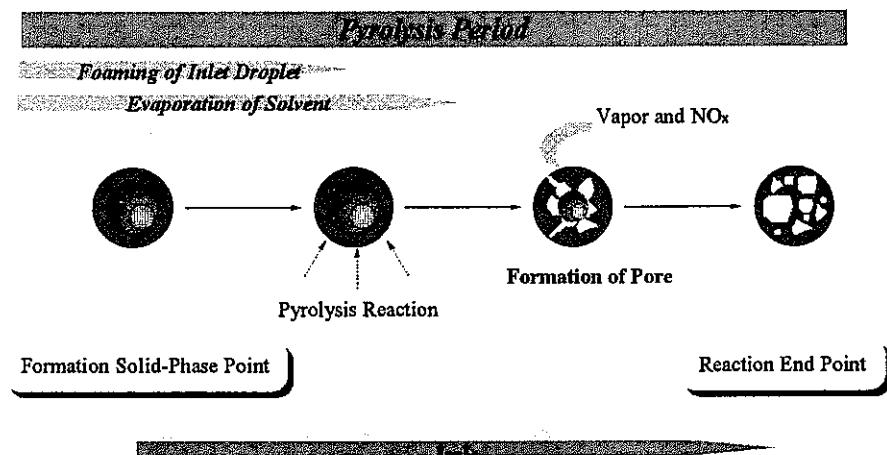


Fig. 7. 26 Model of pyrolysis process

## 第8章 結言

本研究では、懸垂法による硝酸セリウム单一液滴の熱分解過程の追跡をおこなうとともに、狭分散噴霧を用いた噴霧熱分解法により、硝酸セリウム溶液から二酸化セリウム粒子を生成した。生成条件が生成粒子の粉体特性およびその生成過程に及ぼす影響を検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) 硝酸セリウム溶液からの二酸化セリウム粒子の生成過程は、溶媒の蒸発、発泡、外皮形成、熱分解反応の四つの段階に分類することができる。
- (2) 噴霧熱分解法により生成した二酸化セリウム粒子の粒度分布は、発泡現象により初期液滴の分布に比し広くなり、通気性のある空孔を有する多孔状の粒子となる。
- (3) 生成粒子径は、気流温度が高いほど小さく、初期濃度および初期液滴径が大きいほど大きくなる。
- (4) 生成粒子の比表面積は、気流温度が高いほど小さく、初期液滴径が大きいほど大きくなる。また、試料初期濃度に対し、比表面積はほぼ一定となる。
- (5) 生成粒子の粒子密度は、気流温度が高いほど大きくなり、初期濃度および初期液滴径が大きいほど小さくなる。
- (6) 同一条件で生成された二酸化セリウム粒子群は、粒径の小さい粒子ほど粒子密度が大きく緻密である。

# 記号表

$a$	:液柱平均半径	[m]
$A$	:アボガドロ数	[mol <sup>-1</sup> ]
$c_0$	:硝酸セリウム溶液の初期濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C$	:溶液の濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
	:吸着エネルギーに関係した定数	[-]
$C_0$	:初期濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_m$	:固溶分の平均濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_s$	:飽和濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_{ss}$	:臨界飽和濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
$D_0$	:初期液滴径	[m]
$D_p$	:生成粒子径	[m]
$D_{cr}$	:外皮を透過する蒸気の拡散速度	[m <sup>2</sup> /s]
$D_j$	:液柱半径	[m]
$Dsn$	:篩の目開き	[m]
$D_{cal.}$	:化学量論的粒子径	[m]
$D_{mod.}$	:生成粒子の体積基準モード粒径	[m]
$D_v$	:空气中での溶媒蒸気の拡散係数	[m <sup>2</sup> /s]
$f$	:周波数	[Hz]
$K$	:周囲の熱伝導率	[W/m·K]
$K_{cr}$	:外皮の熱伝導率	[W/m·K]
$m_p$	:生成粒子 1 個の重量	[kg]
$M$	:ガスのモル重量	[kg/mol]
	:標準状態でのガス分子 1mol の占める体積	[m <sup>3</sup> ]
$M_{CeO_2}$	:二酸化セリウムの分子量	[kg/mol]
$MW$	:溶液のモル重量	[kg/mol]
$n$	:粒子数	[-]
$N$	:溶媒の硝酸濃度	[N]

	:吸着分子 1 個の占有断面積	[m <sup>2</sup> ]
$p_\infty$	:周囲気流の蒸気圧	[Pa]
$p_d$	:溶液の蒸気圧	[Pa]
$p_{sat}$	:溶媒の飽和蒸気圧	[Pa]
$P$	:気体圧力	[Pa]
$P_s$	:吸着ガスの飽和蒸気圧	[Pa]
$Q$	:流量	[m <sup>3</sup> /s]
$r$	:半径	[m]
$R$	:液滴半径	[m]
$R_0$	:初期液滴径	[m]
$R_c$	:固溶分が析出し始めた点での液滴半径	[m]
$R_\infty$	:ガス定数	[J/kg·K]
$S$	:溶液の比熱	[J/kg·K]
$S_{all}$	:生成粒子の全表面積	[m <sup>2</sup> ]
$S_P$	:空孔面積	[m <sup>2</sup> ]
$S_p'$	:比空孔面積	[m <sup>2</sup> /kg]
$S_w$	:比表面積	[m <sup>2</sup> /kg]
$t$	:時間	[s]
$t_f$	:発泡開始時間	[s]
$t_s$	:外皮形成時間	[s]
$t_r$	:熱分解反応終了時間	[s]
$T_A$	:気流温度	[K]
$T_s$	:飽和溶液の温度	[K]
$T_\infty$	:反応温度	[K]
$V$	:吸着量	[m <sup>3</sup> ]
$V_m$	:気体分子が粒子全表面に一層だけ吸着したと想定される吸着量	[m <sup>3</sup> ]
$U$	:液体速度	[m/s]
$\beta$	:乱れの成長率	[-]
$\chi_A$	:液滴表面での溶質のモル分率	[-]

$\gamma_A$	:活動係数	[ - ]
$\lambda$	:溶媒の蒸発潜熱	[ J ]
$\lambda_{min}$	:最小波長	[ m ]
$\sigma_{sb}$	:Stefan-Boltzmann 定数	[ - ]
$\rho$	:密度	[ kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_p$	:粒子密度	[ kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_B$	:嵩密度	[ kg/m <sup>3</sup> ]
$\phi$	:析出した固溶分の体積率	[ - ]
$\delta$	:外皮の厚さ	[ m ]
$\delta_0$	:初期乱れの振幅	[ m ]
$\gamma$	:溶媒蒸気の質量濃度	[ kmol/m <sup>3</sup> ]
$\varepsilon$	:空間率	[ - ]

## 参考文献

- (1) D. H. CHARLESWORTH and W. R. MARSHALL, JR., EVAPORATION FROM DROPS CONTAINING DISSOLVED SOLIDS, *A. I. Ch. E. Journal*, **6**-1(1960), 9-23.
- (2) 三浦邦夫・ほか3名, 固形分をふくむ单一滴の乾燥特性に関する研究, 化学工学論文集, **35**-6(1971), 643-649.
- (3) 佐野雄二・西川新三, 高分子溶液の乾燥機構, 化学工学論文集, **29**-5(1965), 294-300.
- (4) J. A. Duffie and W. R. Marshall, Jr. Factors Influencing the Properties of Spray-Dried Materials, *Chemical Engineering Progress*, **49**-8(1953), 417-423.
- (5) E. J. Crosby and W. R. Marshall, Jr. Effects of drying conditions on the properties of spray-dried particles, *Chemical Engineering Progress*, **54**-7(1958), 56-63.
- (6) 松田仁樹・ほか4名, 噴霧熱分解法による各種コバルト水溶液からの酸化コバルト微粒子の製造, 化学工学論文集, **16**-2, (1990), 286-294.
- (7) 徳永文博・ほか2名, 火炎噴霧法における生成条件と生成物の性質-Znフェライト粉体, 粉体および粉末冶金, **24**-2(1977), 11-15.
- (8) 加藤昭夫・徳永文博, 噴霧熱分解法による微粉体合成, II 酸化鉄粉体, 粉体および粉末冶金, **24**-8,(1977), 219-222.
- (9) 加藤昭夫・ほか2名, 噴霧熱分解法による微粉体合成(第3報), 粉体および粉末冶金, **26**-4(1979), 131-135.
- (10) 神崎修三・ほか5名, 噴霧熱分解法により合成したスピネル粉体の性状, 窯業協会誌, **91**-2(1983), 37-42.
- (11) 野上勝憲・ほか3名, 金属アルコキシド噴霧熱分解法で合成した  $\text{SiO}_2$  球状粒子の微構造に及ぼす原料溶液の影響, 窯業協会誌, **95**-7(1987), 682-685.
- (12) 平田好洋・加藤昭夫, 噴霧熱分解法による  $\beta$ 型アルミナ粉体の合成, 日本化学会誌, **10**(1979), 1309-1315.
- (13) 今井久雄・折戸文夫, ミスト熱分解法による  $\text{CoLaO}_3$ 触媒微粒子の調製, 日本化学会誌, **6**(1984), 851-855.

- (14) 桜井修・ほか 2 名, 金属アルコキシドの超音波噴霧熱分解法による  $\text{SrTiO}_3$  球状粒子の微構造, 窯業協会誌, 94(1986), 117-121.
- (15) 大井浩・ほか 3 名, 噴霧熱分解法による  $\text{Ni/SiO}_2$  触媒の調製, 化学工学論文集, 15-2(1989), 349-355.
- (16) 小林敬幸・ほか 2 名, 噴霧熱分解法を用いた微粒子生成機構に及ぼす各種 製造条件の影響に関する一考察, 化学工学論文集, 18-3(1992), 368-371.
- (17) 小林敬幸・ほか 3 名, 噴霧熱分解法を用いるチタニア系多成分微粒子の製 造とその特性, 化学工学論文集, 18-3(1992), 371-375.
- (18) Shi-Chang Zhang and Gary L. Messing, Synthesis of Solid, Spherical Zirconia Particles by Spray Pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73-1(1990), 61-67.
- (18) Gary L. Messing, Shi-Chang Zhang, and Gopal V. Jayanthi, Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76-11(1993), 2707-2726.
- (19) Yoshihide Senzaki et al., Preparation of Strontium Ferrite Particles by Spray Pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78-11(1995), 2973-2976.
- (20) 大木道則・ほか 5 名, 化学大事典, (1989), 東京化学同人.
- (21) Richard N. Berglund and Benjamin Y. H. Liu, Generation of Monodisperse Aerosol Standards, *Environmental Science & Technology*, 7-2(1973), 147-153.
- (22) Takeshi SAKAI and Norimasa HOSHINO, PRODUCTION OF UNIFORM DROPLETS BY LONGITUDINAL VIBRATION OF AUDIO FREQUENCY, *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, 13-4(1980), 263-268.
- (23) 久保輝一郎・神保元二, 粉体－理論と応用－, (1978), 丸善.

#### その他の参考文献

- (1) 小林守・ほか 6 名, 金属塩造粒過程の解析に関する研究, 第 4 回微粒化シ ンポジウム講演論文集, (1995-12), 232-237.
- (2) 小林守・ほか 6 名, 金属塩造粒過程の解析に関する研究(第 2 報), 第 5 回微 粒化シンポジウム講演論文集, (1996-12), 57-61.
- (3) W. C. Hinds, *Aerosol Technology*. Wiley, New York, 1982.
- (4) J. van der Lijn, Simulation of Heat and Mass Transfer in Spray Drying, *Agricultural Research Reports*, 845(1976).

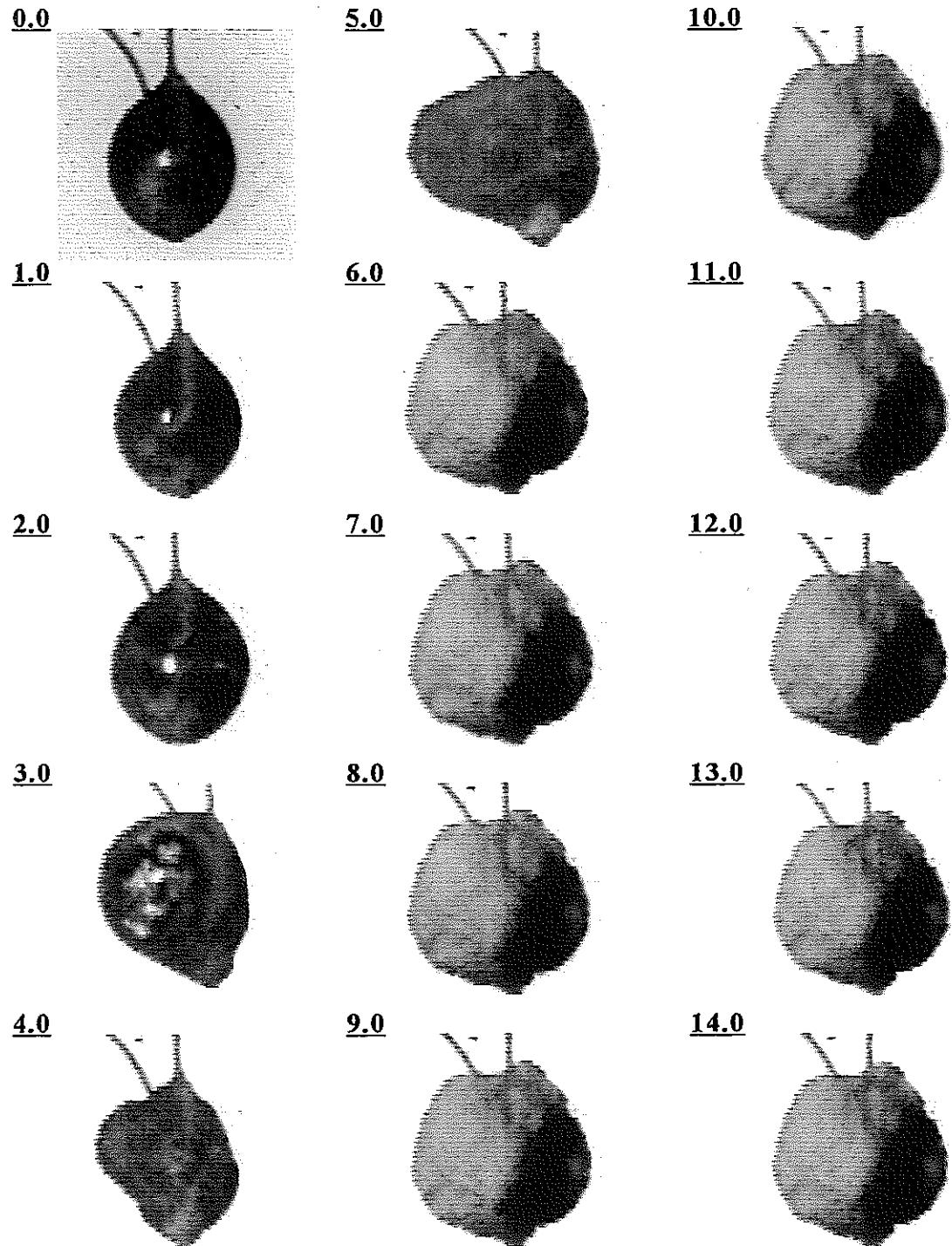
- (5) S. Nestic and J. Vodnic, Kinetics of Droplet Evaporation, *Chem. Eng. Sci.* , **46**(1991), 527-537.
- (6) J. W. S. Rayleigh, *Theory of Sound*, Vol. 2, 2nd(1878), 363.
- (7) Schneider, J. M. and Hendricks, C. D. , *Rev. Sci. Instrum*, **10**-10, 1349-1350.
- (8) 鳥居 直樹, 硝酸セリウムの蒸発と固化に関する研究, 慶應義塾大学修士論文, (1994).
- (9) 神山 隆, 噴霧熱分解法による金属塩造粒の基礎研究, 慶應義塾大学卒業論文, (1995).

# **Appendix**

**Changes of Cerium Nitrate Droplet Shape 1-2**

**SEM Photographs of Produced Particles 1-3**

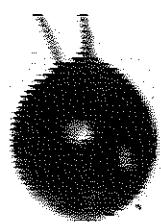
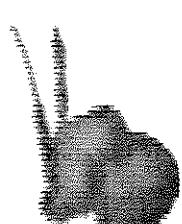
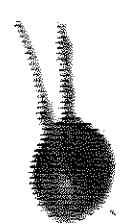
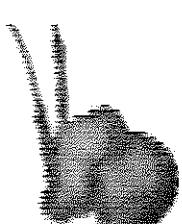
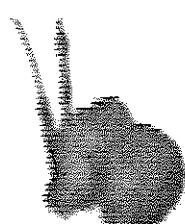
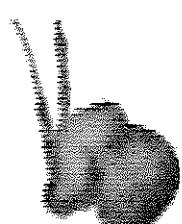
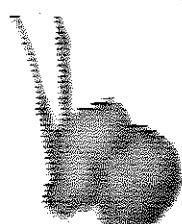
time[sec. ]



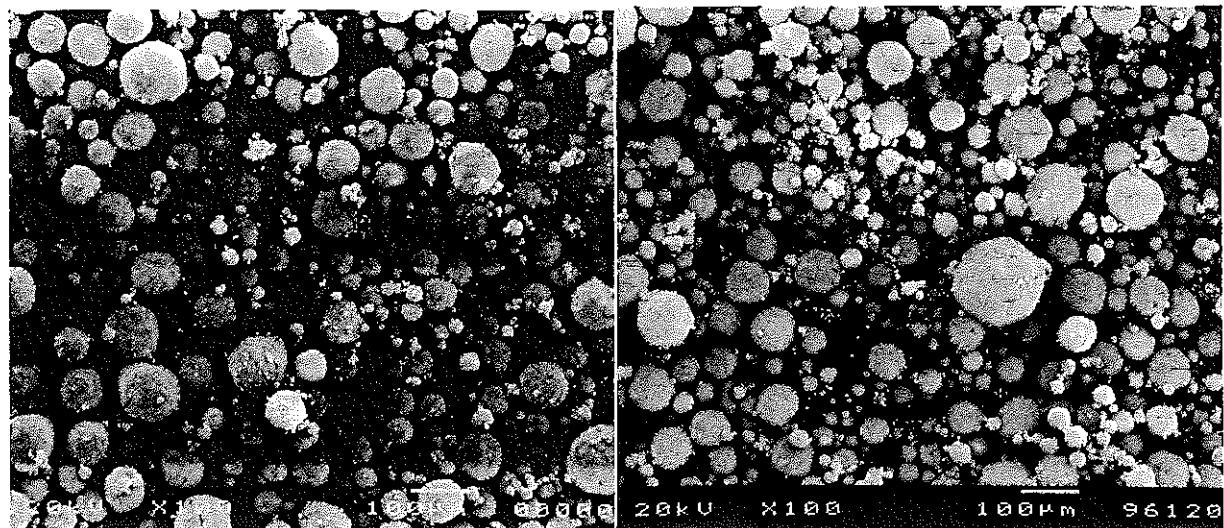
$$T_A = 723\text{K}, c_0 = 2.9\text{kmol/m}^3, N = 0\text{N}$$

### Change of Cerium Nitrate Droplet Shape 1

time[sec.]

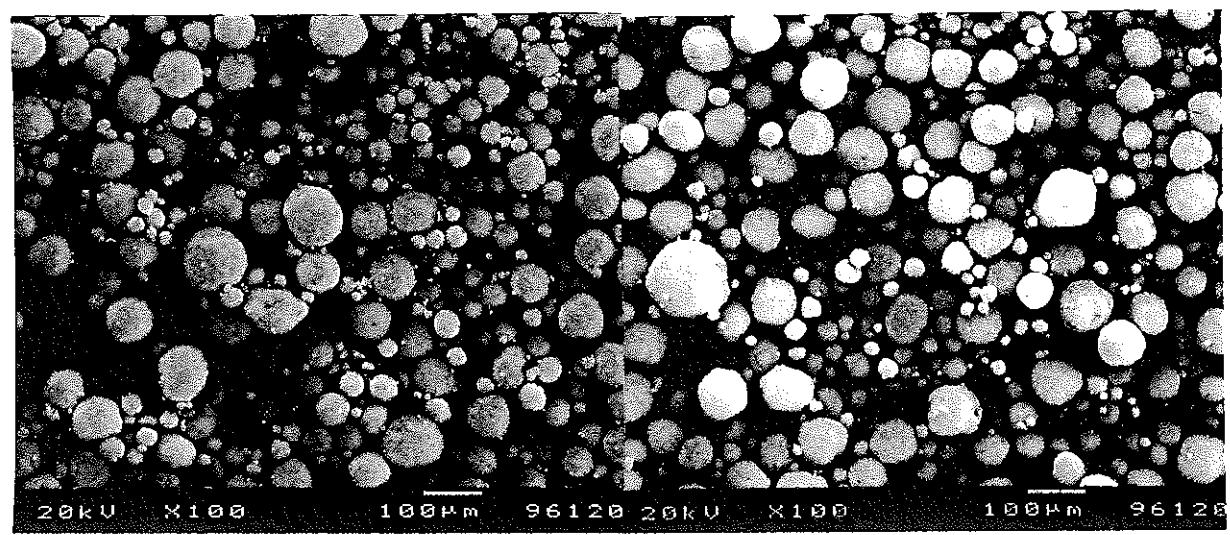
0.05.010.01.06.011.02.07.012.03.08.013.04.09.014.0 $T_A = 723\text{K}$ ,  $c_0 = 0.71\text{kmol/m}^3$ ,  $N = 0\text{N}$ 

## Change of Cerium Nitrate Droplet Shape 2



(a) $T_A=1073K$

(b) $T_A=973K$

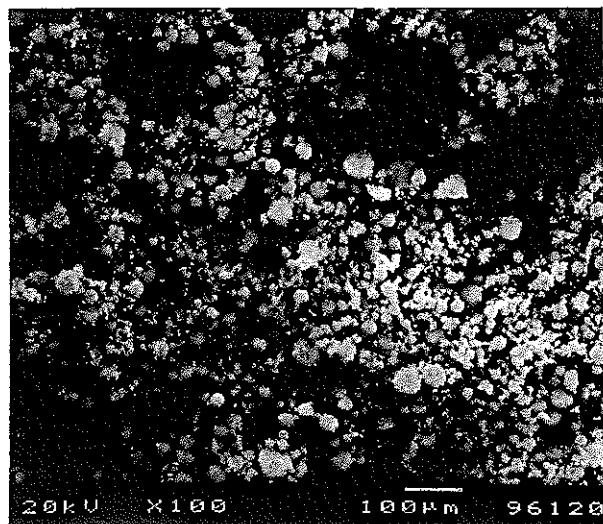


(c) $T_A=873K$

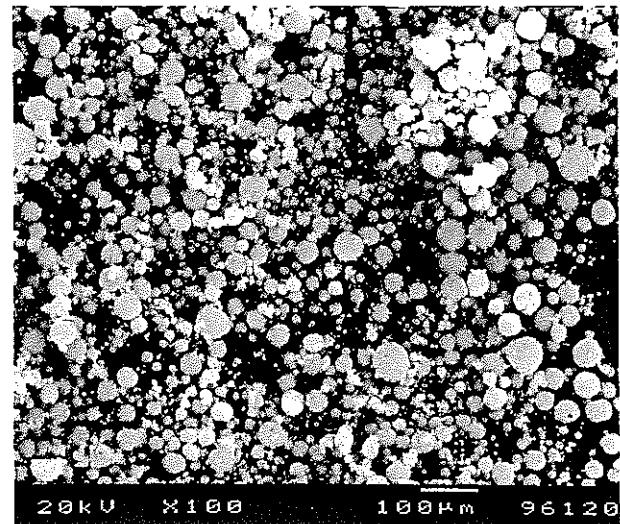
(d) $T_A=773K$

$$c_0=1.4\text{kmol/m}^3, D_0=150\mu\text{m}$$

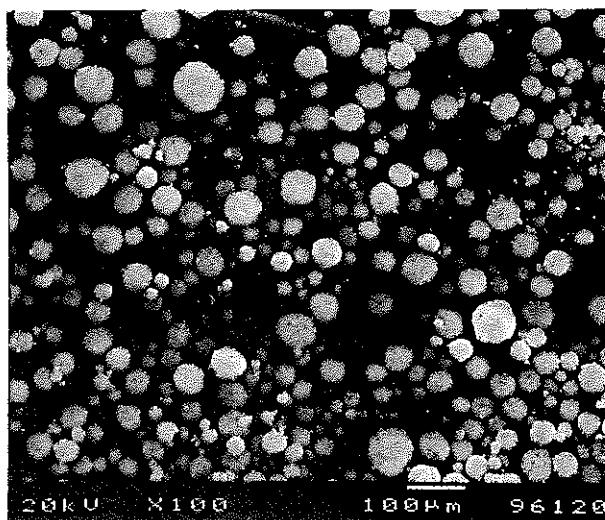
**SEM Photographs of Produced Particles 1**



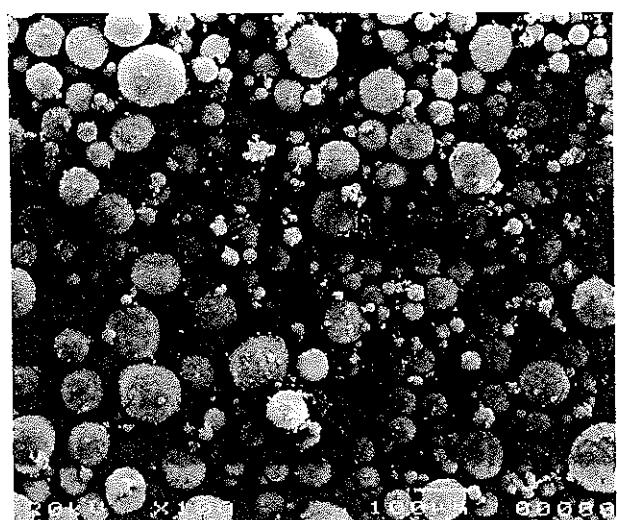
(a)  $c_0=0.071\text{kmol/m}^3$



(b)  $c_0=0.071\text{kmol/m}^3$



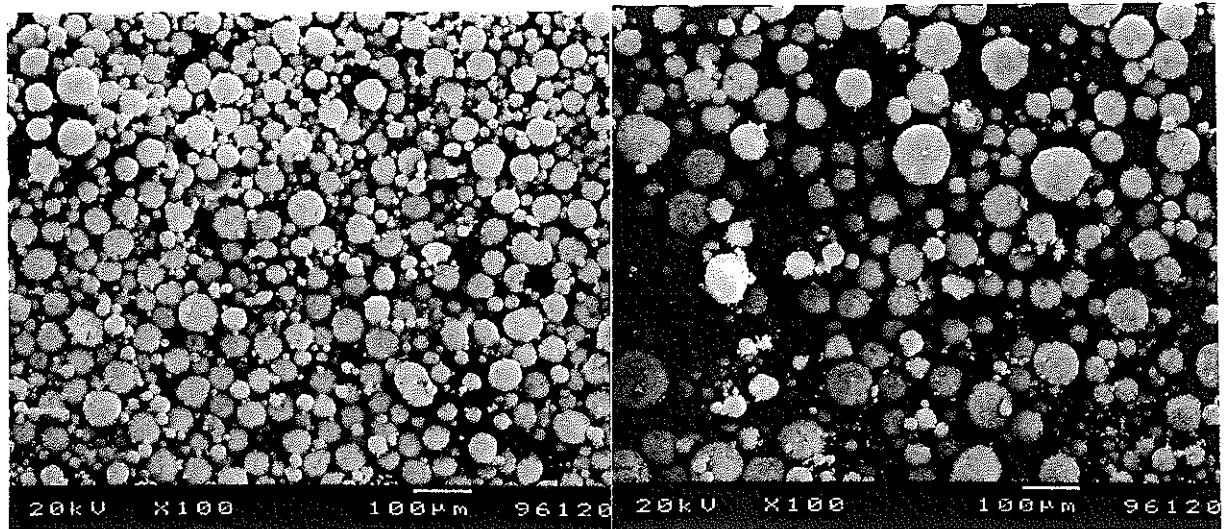
(c)  $c_0=0.36\text{kmol/m}^3$



(d)  $c_0=1.4\text{kmol/m}^3$

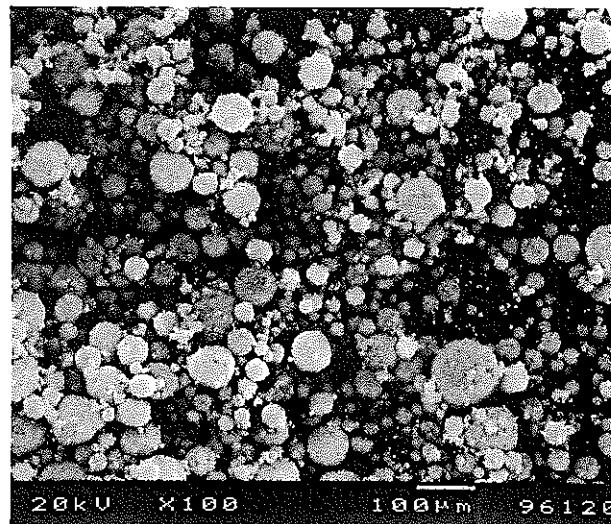
$T_A=1073\text{K}$ ,  $D_0=150\mu\text{m}$

### SEM Photographs of Produced Particles 2



(a) $D_0=100\mu\text{m}$

(b) $D_0=150\mu\text{m}$



(c) $D_0=200\mu\text{m}$

$T_A=1073\text{K}$ ,  $c_0=1.4\text{kmol/m}^3$

**SEM Photographs of Produced Particles 3**