

令和元年6月17日現在

機関番号：33910

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05843

研究課題名(和文) 微小火炎群による火炎合成反応場の制御技術の開発

研究課題名(英文) Development of control technology for flame synthesis by clustered microflame

研究代表者

平沢 太郎 (HIRASAWA, Taro)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：30350987

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：火炎合成場の制御を微小火炎群により実現するため、燃料ガス噴流間の距離、燃料および空気噴流の流量をパラメータとして様々な条件で、合成場の温度、時間、ガス組成の計測を実施したところ、制御方法の主要部分について明らかにすることができた。特に、温度分布ならびに速度分布を計測し導入した原料粒子の温度履歴が得られたこと、火炎面からの化学発光に対してCT法を適用して火炎の複雑な三次元構造を明らかにできたことが、その解明に繋がった。さらに、還元力の高いガス組成を実現し、そこへ材料粒子を導入することで火炎合成によって微粒子の還元合成に成功し、その技術的意義を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

拡散が支配的となる微小スケールでの燃焼現象の解明に関する進展は、本研究成果の学術的意義と言える。また、その解明により成された燃焼制御は燃焼利用の高度化につながり、例えば本研究では、火炎により酸化チタンから低次酸化チタンの還元合成に成功し、その技術的・社会的意義の一端が示された。低次酸化チタンは、省エネ効果のある外壁塗料、肌に優しく安全な化粧品原料、燃料電池やバッテリーなどの電極材料としても期待されている。この新たな合成手法を用いることで、従来の手法では合成できなかった様々な新材料の開発につながると期待される。

研究成果の概要(英文)：In order to achieve the control of flame synthesis by clustered microflames, the temperature, time and gas composition during particle travel in the synthesis field were measured at varied parameters of the distance between the fuel gas jets and the flow rate of the fuel and air jets. Then, the main part of the method of controlling flame synthesis was clarified in the present research project, particularly owing to obtaining the temperature histories of the raw material particles by measuring the velocity and temperature distribution, and revealing the complex three-dimensional structure of the clustered microflames by applying the CT method to the chemiluminescence from the flame front. Furthermore, by achieving highly reductive gas composition where material particles were introduced, the present project succeeded in the reduction synthesis of fine particles, which demonstrated its technical achievements most clearly.

研究分野：燃焼工学

キーワード：還元合成 合成条件制御 温度履歴計測 火炎構造計測 加熱時間制御 加熱温度制御

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

実用燃焼器では、燃焼の高負荷化のため乱流燃焼が利用されているが、その制御は容易ではない。単位体積あたりの火炎面積が大きく、発熱密度が高いという特徴を持つ微小拡散火炎は、層流燃焼であっても燃焼の高負荷化が可能であるが、1) 一本のマイクロフレームバーナでは実用的な火力に満たない、2) 火炎は常にバーナ先端付近に形成されるため、バーナへの熱損失が大きい、という問題があった。1)の問題は、マイクロフレームを多数配列（アレイ化）することで、実用的な火力を得られることを、申請者は600本のアレイ化により実証した。また、バーナの径、薄肉化により、バーナへの熱損失を解決した。これらの解決により、「燃焼騒音レス」「火炎長短縮による、燃焼器の小型化」「最高火炎温度低下によるサーマルNOx抑制」という特長を活かした新たなバーナの研究開発を、企業との共同研究・委託研究で行ってきた。この際、微小拡散火炎の相互干渉の研究は、火炎の融合によって微小拡散火炎の特長が失われることを防止する目的で行われた。火炎の融合は発熱密度を低下させ、不完全燃焼を助長するためである。しかし、火炎の融合によりCO濃度が高く還元性の高い低温自立火炎を形成することが明らかとなった。火炎融合の程度はその間隔などによって制御できることから、これを逆に利用し、不完全燃焼すなわち不完全反応を積極的にコントロールするという着想に至り、微小拡散火炎による機能性粒子の合成反応器としての可能性を見出した。

2. 研究の目的

マイクロ径のバーナには単独では火炎を形成できないが、複数配置すると火炎と火炎の相互干渉によって微小火炎群が形成できる。すなわち、単独での消炎下限を下回る条件で燃焼させるため通常の火炎とは異なり、対流の影響が少ない低Peclet数流れ場に、CO濃度が高く還元性の高い低温自立火炎を形成する。この特徴的な燃焼場を、従来の火炎では実現できない特定の化学合成に適した反応場として利用するため、その反応場の制御技術を開発することを目的とする。具体的には、火炎合成に用いる火炎構造内の、中間生成物の濃度分布および分布層の厚さ、滞留時間、温度分布等の直接的に反応に影響を与える合成パラメータを、噴出口間隔や流速等の実験パラメータによってどのように変化させられるか明らかにし、如何に目的の合成に適した温度場、濃度場、加熱時間へ制御するか、その制御方法を明らかにし、火炎合成反応場の制御技術の基礎を確立する。

3. 研究の方法

(1) 火炎合成用に設計したバーナを図1に示す。中央の内径0.7mmのノズルからは、空気とともに反応物粒子を噴出させた。また、周囲の6つの内径0.23mmのノズルからは、メタンを噴出させ微小拡散火炎群を形成させた。その際に形成される火炎の直接写真の一例を図1の右上に示す。中央の黄色い発光は、加熱された添加した粒子からのふく射で、粒子を噴出させているときのみ観測される。図1左上のPの長さにあたるノズル間隔が2.0mmから4.0mmの範囲で異なる6種類のバーナのうち、主としてノズル間隔2.0mm、2.5mm、3.0mmの3種類のバーナに形成された微小拡散火炎群について詳細に検討を行った。

(2) 微小拡散火炎群は、その火炎面の融合状態の変化により、火炎形状が3次的に大きく変化する。そこで、その火炎面からの化学発光（電子的に励起されたCHラジカルからの発光）を多方向から撮影した投影画像を、CT(Computed Tomography)法により解析することにより、3次元的な火炎面形状を得た。

(3) 合成を制御するにあたって重要な要素が、加熱温度、加熱時間、加熱雰囲気である。加熱温度と加熱時間を計測するためには、火炎に導入した粒子の温度履歴を計測する必要がある。温度履歴は、空気ノズルから空気とともに噴出された二酸化ケイ素微粒子を粒子画像流速測定法(PIV)により計測した速度分布と、同じく空気ノズルから空気とともに噴出された窒化タンタル微粒子からのふく射スペクトルをプランク曲線との比較から温度を算出した温度分布に基づき、温度履歴を算出した。

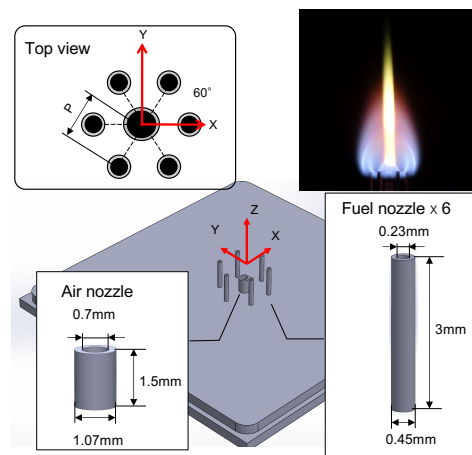


図1 火炎合成用バーナのノズル構成

4. 研究成果

(1) CH ラジカルの化学発光を元に火炎面形状を捉えた写真と CT 法による 3 次元形状の解析結果の一例を図 2 に示す。様々なノズル間隔 (2.0mm、2.5 mm、3.0mm)、燃料流量 (15~55cm³/min) および空気流量 (15~75cm³/min) について、火炎形状を計測した。以下のその一例を示しながら、主要な研究成果について述べる。

微小拡散火炎群の火炎形状は、6 つの微小拡散火炎の火炎面の接近により、火炎面の融合やそれに伴う消失が生じることから、噴流ガス流量やノズル間隔によって、火炎形状・構造が大きく変化する。図 2 には、ノズル間隔 2.5mm の際に、流量条件の変化で見られる主要な 3 形態を示した。

まず、流量条件(i)で見られるように、微小火炎が 6 つに別れておりそれぞれ独立した状態が、ノズル間隔が広く低燃料流量の条件において見られる。

低ペクレ数場であるため、燃料流量を増加させると火炎面は拡散により外側に広がり、流量条件(ii)で見られるように、火炎面が融合する。その結果、融合初期の段階においては、トーラス形状になる。さらに燃料流量が増加すると流量条件(iii)に見られるように、中央の空気ノズル上方で内側の火炎面が接続した状態となった火炎面を持った火炎構造となる。この際、中央の空気ノズルから噴出された空気流は、周囲の 6 つのノズルから供給された燃料との界面に逆拡散火炎面を形成し、空気流中の O₂ はその火炎面でほぼ全て消費される。しかし、空気流とともに噴出された粒子はこの火炎面を超えて、O₂ を含まない燃焼ガスや熱解離した燃料ガスからなる高温雰囲気の中を通過する。

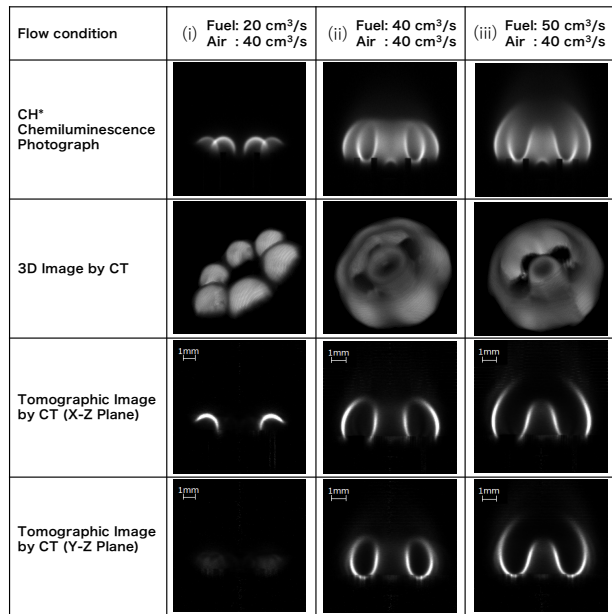


図 2 CH*発光に基づく CT 法による 3 次元火炎形状解析に基づく火炎形状の分類

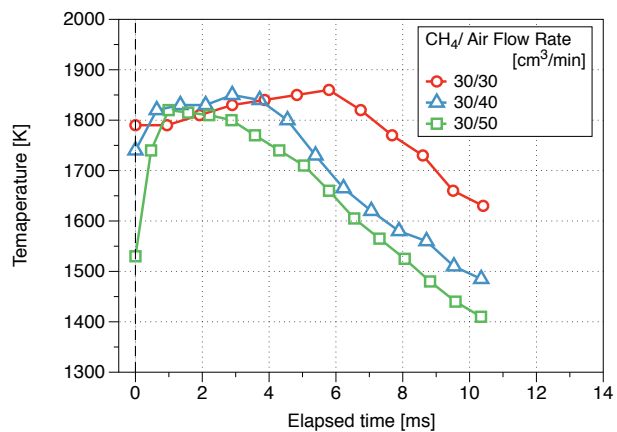


図 3 空気流とともに中央ノズルから噴出された粒子の温度履歴

(2) 様々なノズル間隔 (2.0 mm、2.5 mm、3.0 mm)、燃料流量 (20~50 cm³/min) および空気流量 (30~50 cm³/min) について、流速分布および温度分布を計測して、空気とともに噴出された窒化タンタル微粒子の温度履歴を得た。図 3 にその一例を示しながら、主要な研究成果について述べる。図 3 の流量条件における火炎形状は図 2 の流量条件(ii)に見られるようなトーラス形状である。このようなトーラス形状が保たれる燃料流量条件では、空気流量を増加させ、噴流流速を増加させた場合、噴流流速の増加に伴い粒子の高温域での滞留時間が減少し、その結果、加熱時間が減少することを図 3 の結果は示している。このように、トーラス形状の火炎が保たれる条件で、空気噴流流速を変化させることで、粒子の加熱時間を制御できることがわかった。また、燃料流量の変化は、前述のように主に火炎構造を変化させ粒子の温度履歴に影響を与えるが、粒子の最高温度は、燃料流量の減少により低下する傾向にある。

(3) この微小拡散火炎群を用いて微粒子の還元合成が可能であることを示すため、酸化チタンを空気流に導入し還元合成試験を行った。図 4 の凡例に示すとおり、4 つの流量条件にて行った。流量条件 A~C はいずれも空気ノズル上方に逆拡散火炎面を形成する火炎構造で、比較対象の流量条件 D は、トーラス形状の火炎構造である。ガスクロマトグラフを用いて火炎内部のガス組成を分析した結果を図 4 に示す。流量条件 A~C では、いずれも一酸化炭素や水素が検出された。一方、流量条件 D では、一酸化炭素と水素のいずれも検出されなかった。また、酸素濃度は流量

条件 A~C では 0.6%未満とかなり低濃度であったが、流量条件 D では 3.5%以上の酸素濃度となった。図 4 に示した流量条件以外のガス分析結果を含め、一酸化炭素や水素は、空気ノズル上方に逆拡散火炎面を形成する火炎構造では検出され、トーラス形状の場合はほぼ検出されないことがわかった。

酸化チタンは白色であるが、低次酸化チタンは青みがかった黒色である。酸化チタン粒子を空気とともに噴出させ、プローブの捕集孔を火炎内に設置して粒子を捕集したところ、流量条件 A~C では黒色の低次酸化チタンが得られた。プローブには捕集した粒子を速やかに空冷できる構造をもったプローブを用いた。これらの捕集された粒子については、シンクロトロン光を用いた XAFS 法により分析し、流量条件 A~C では酸化チタンの配位構造から変化していることも確認した。比較のため行った流量条件 D では、同様に粒子を採取したが、得られたのは白色の粒子で、低次酸化チタンは得られなかった。以上の結果より、空気ノズル上方に逆拡散火炎面を形成する火炎構造を得ることで、還元合成が可能となること、ならびに、この微小火炎群を用いることにより微粒子の還元合成が可能であることが示された。

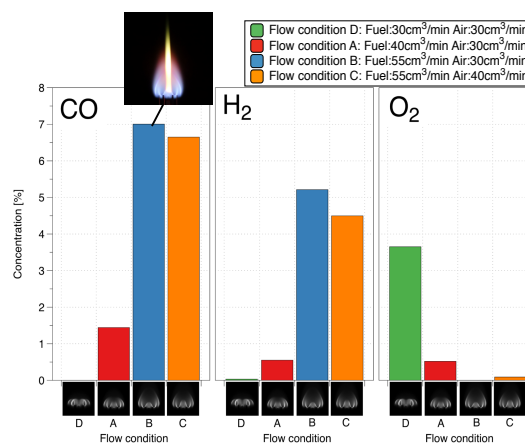


図 4 火炎内部(中心軸上、高さ 4mm)におけるガス組成

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Zhaojin Diao, Michael Winter, Taro Hirasawa, Yuichi Kato, Yojiro Ishino, Kozo Saito, Characterization of six clustered methane-air diffusion microflames through spectroscopic and tomographic analysis of CH* and C2* chemiluminescence, *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 102, 2019, pp. 20-27 (査読有り)
DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2018.10.032
- ② Zhaojin Diao, Michael Winter, Taro Hirasawa, Kozo Saito, Characterization of the thermal structure of six clustered microflames seeded with TaN particles through emission spectroscopy, *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 96, 2018, pp. 295-302 (査読有り)
DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2018.03.022
- ③ 平沢太郎, 松岡常吉, 中村祐二, 微小径ステンレス管および銅管バーナ上に形成されるメタン拡散マイクロフレームの加熱特性, *実験力学*, 2017, pp. 320-325 (査読有り)
DOI: 10.11395/jjsem.17.320

[学会発表] (計 12 件)

- ① 加藤祐一, 平沢太郎, 加藤圭一, 微小拡散火炎群による低次酸化チタン粒子の還元合成, 化学工学会第 50 回秋季大会, 2018
- ② Yuta UCHIDA, Yuichi KATO, Taro HIRASAWA, Silicon Carbide as Seed Particle for Flame Temperature Measurement Based on Emission Spectroscopy, 13th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (13th ISEM'18), 2018
- ③ 加藤祐一, 平沢太郎, 加藤圭一, 6 つの燃料噴流と 1 つの空気噴流で形成される微小拡散火炎群による微粒子の還元合成, 第 56 回燃焼シンポジウム, 2018
- ④ Zhaojin Diao, Michael Winter, Taro Hirasawa, Kozo Saito, Characterization of different microflame burner designs seeded with TaN particles through emission spectroscopy, 10th US National Combustion Meeting, 2017
- ⑤ Zhaojin Diao, Kozo Saito, Michael Winter, Taro Hirasawa, Structure of Six Clustered Methane-Air Diffusion Microflames, The 8th International Symposium on Scale Modeling (ISSM-8), 2017
- ⑥ Yuichi Kato, Taro Hirasawa, Zhaojin Diao, Michael Winter, Yojiro Ishino, Three-Dimensional Flame Structure and Characteristics of Heating Particles in Methane Clustered Microflames on Six Fuel and One Air Jets, The Ninth JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC9), 2017
- ⑦ 加藤祐一, 平沢太郎, Zhaojin Diao, Michael Winter, 6 つの燃料噴流と 1 つの空気噴流で形成される微小火炎群による添加粒子の酸化特性, 第 55 回燃焼シンポジウム, 2017

- ⑧ 加藤祐一, 平沢太郎, Michael Winter, Zhaojin Diao, 石野洋二郎, 6つの燃料噴流と1つの空気噴流で形成される微小火炎群の三次元火炎構造と微粒子の加熱特性, 第26回日本エネルギー学会大会, 2017
- ⑨ 平沢 太郎, DIAO, Zhaojin, WINTER, Michael, 6つの燃料噴流と1つの空気噴流で形成される微小火炎群のCH*発光および熱的特性, 第54回燃焼シンポジウム, 2016
- ⑩ 平沢 太郎, Zhaojin Diao, Michael Winter, メタン微小火炎群による微粒子加熱とその火炎構造に関する検討, 熱工学コンファレンス 2016, 2016
- ⑪ 平沢太郎, Characterization of a Methane-Air Diffusion Microflame with Seeding Particles through Emission Spectroscopy, WiPP at 36th international symposium on combustion, 2016
- ⑫ Zhaojin Diao, Michael Winter, Taro Hirasawa, Kozo Saito, Characterization of a Methane-Air Diffusion Microflame with Seeding Particles through Emission Spectroscopy, 2016 Spring Technical Meeting Central States Section of the Combustion Institute, 2016

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 1件)

名称:還元性無機酸化物の火炎合成による製造方法

発明者:平沢太郎, 加藤祐一, 内田裕太, 岩ヶ谷進介, 服部絵美, 加藤圭一

権利者:学校法人中部大学, 三商株式会社

種類:特許

番号:特願 2018-107327 号

出願年:平成 30 年

国内外の別: 国内

- 取得状況 (計 0件)

〔その他〕

- ① プレスリリース(中部大学)2018年10月29日掲載「炎で機能性材料を合成する新技術を開発—塗料や化粧品生産から応用— (平沢太郎教授ら)」
<https://www3.chubu.ac.jp/research/news/24327/>
- ② fabcross for エンジニア 2018年10月30日掲載「中部大学、炎の中で酸化と逆の還元反応を起こす技術を開発——機能性材料の合成に応用」
https://engineer.fabcross.jp/archieve/181030_chubu-u.html
- ③ 化学工業日報 2018年11月1日掲載「中部大、一酸化炭素利用し低次酸化チタンを合成、化粧品原料に」
- ④ 日刊工業新聞 2018年11月15日掲載「中部大、炎で機能性材料合成 低次酸化チタン、塗料・化粧品に応用」

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名: WINTER Michael

ローマ字氏名: (WINTER, Michael)

研究協力者氏名: SAITO Kozo

ローマ字氏名: (SAITO, Kozo)

研究協力者氏名: 石野 洋二郎

ローマ字氏名: (ISHINO, Yojiro)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。