

# ミスト CVD の排気処理および排ガス中含有燃料からのエネルギー回収に関する基礎研究

システム工学群

材料革新サステイナブルテクノロジー研究室

1180036 岡田 雄哉

## 1. 背景, 目的

本研究室では, 大気圧下で溶液を利用し, 本質的に環境負荷の小さな機能膜作製法「ミスト CVD」という技術開発を行っている. このミスト法では, 超音波などを用いて溶液を霧状にし, 生成されたミストをキャリアガスによって基板上まで搬送し成膜を行う方法である. ミスト CVD 装置のミスト生成から成膜, 排気までの流れを図 1 に示す.

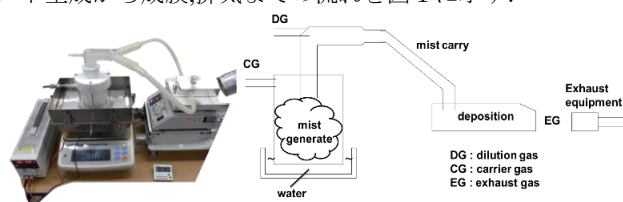


Fig. 1 schematic image of mist CVD system

この技術は 1970 年代より開発が始まり, 2003 年頃から大面積均一かつ高品質な機能膜を作製しようと原材料供給手法や成膜部に関する研究が進められてきた一方, 従来の技術とはまったく異なる技術のため, パルプや排ガス処理も従来の技術をそのまま適用させることが出来ないという問題がある. そこで私は, 排ガス処理の問題点に注目しその解決を行いたいと考えた.

ミスト CVD では, 溶質, 溶媒, およびそれらを供給するためのガスが用いられ, 排気ガスには, 気体だけでなく微粒子, 反応物, 未反応物などが混入しているため, 排気処理装置によって処理されている. また, 溶媒には水だけでなくメタノールなども利用されていることから, 使用可能エネルギーも含まれている. 本研究では, こうした問題点を解決すべく, 排気に含まれるエネルギーを有効活用しつつ, 可能な限り有害物質の発生を抑えることを目的として排気を用いた熱回収機関(エンジン)の開発を目指す.

本開発を達成させるためには,

- ①排ガス成分の特定.
- ②排ガス回収手段.
- ③熱回収機の設計.

を行う必要がある. 本論では①を行う. しかしながら, 実際のプロセスから排出されるガスを直接用いて実験を行うと, 問題点の特定が困難になるため, まずは, 純物質を対象としてエンジンを駆動し, 熱回収可能であるか調査することとした. ミスト CVD ではメタノール溶液が利用されることが多いため, 今回は水とメタノールを用いた.

## 2. CVD 装置内の速度分布

流体解析ソフト ANSYS を用いて, 噴霧器内の速度分布を可視化した. 噴霧器内においてシミュレーション不可な条件が多数存在するため, 速度分布を導き出すことのみの特化して解析を行った. 条件を表 1 に示し, 解析結果例として 40 mm と 100 mm の解析結果を図 2.1 に示す. 最適条件での結果は図 2.2 に示す.

Table 1 Condition

CG(/min)	4.5
DG(/min)	2.5
solution	methanol
condition	vapor
voltage(V)	24
current(A)	1.8
EG(/min)	70
physical property	methanol
physical model	streamline flow
time	steady
mesh	510,000

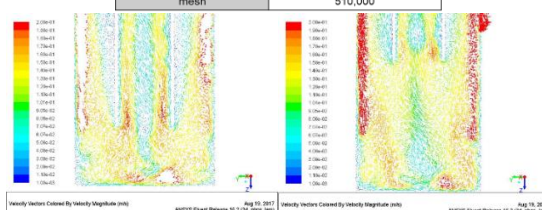


Fig. 2.1 result (40 mm and 100 mm)

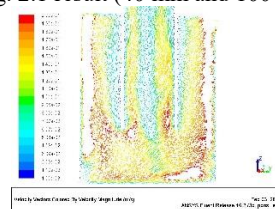


Fig. 2.2 optimum conditions

パイプ位置を変更することによって噴霧器内の流れに変化があることがわかる. 噴霧器内にはガラスパイプとパイレックス管を伝う 2 種類の流れが存在しており, この 2 種類の流れ方, バランスによって, 生成されたミストの搬送量に変化があると考えられる.

## 3. 噴霧の安定化の結果及び考察

ミストのエンジンへの導入や均一な薄膜の作製において, 噴霧量の安定化は非常に重要なファクターであると考えている. 噴霧状況を観察し, 安定噴霧の条件を導き出す. 最も噴霧量の変化に影響のある条件として噴霧による溶液残量の変化にともなう液面高さの変化を考えている. 基本条件にてメタノールを噴霧させた場合の噴霧量の変化を図 3.1 に示す. (比較として, 100 ml と 50 ml)

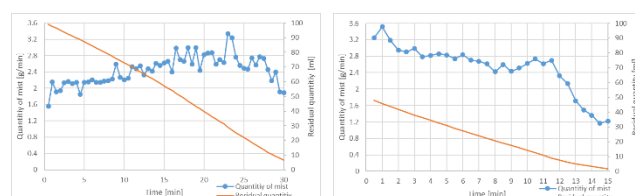


Fig. 3.1 spray quantity(left 100 ml right 50 ml)

噴霧において比較的安定した噴霧が得られる部分は, 溶液残量約 50 ml 時より約 5 分間, 15 ml の変化の中だと考えられる, 実験に使用した噴霧器だと液面高さにして 4.917~7.024 mm の間である. よって, 液面高さをこの約 2 mm の

間に収めることが現状最も効率的な安定噴霧方法だと考えられる。

#### 4. ミスト粒径計測の結果及び考察

ミスト法によって生成されるミスト粒径は基本的に 10 μm とされているが、詳しい値については溶液によって異なる。粒径の大きさはエンジン内での燃焼に大きな影響を持っており、ミストの粒径を明確にすることにより、燃焼室内での燃焼状態の解明に近づけていきたいと考えている。この粒径測定は、スプレーテック、マイクロSCOPE、理論と大きく分けて3つの方法で行っている。

まず、スプレーテックによる測定の結果を図 4.1, 図 4.2 に示す。

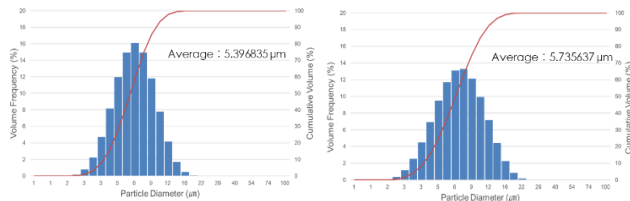


Fig.4.1 particle diameter (methanol)

Fig.4.2 particle diameter (H<sub>2</sub>O)

スプレーテックは散乱光パターンを解析することにより測定する方法で、測定結果はメタノールミスト粒径約 5.4 μm となった。次に、接着剤を塗ったプレートにミストを直接噴霧し、ミストの型を取りマイクロSCOPEによって測定した結果を図 4.3, 表 4.2 に示す。

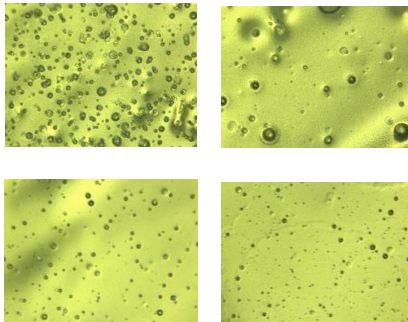


Fig. 4.3 deionized water & methanol mist mold

Table 4.2 particle diameter

	methanol	deionized water
in mist generator	4.11984	4.61548
after transfer	4.3393	7.42053

結果は、生成直後のメタノールミストで粒径約 4.12 μm となった。

最後に、理論では過去の論文を参考<sup>(1)</sup>とし、

$$d = 0.68 \left( \frac{\pi \sigma}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} = 0.68 \left( \frac{\pi \times 0.0221}{785 \times (2.4 \times 10^6)^2} \right)^{\frac{1}{3}} \approx 1.69 \mu\text{m}$$

となり、メタノールミストの粒径は約 1.69 μm となった。

以上をまとめると、スプレーテックによる結果が大きくなったが多重散乱などの影響は考えにくい。しかし、搬送中の影響なども考慮すると、生成直後の方が信頼性は高いと判断し、理論からの値も視野に入れると、メタノールミストの粒径は平均 4.12 μm に近いと考えている。また、搬送後のミストの型が大きくなってしまった原因は、速度を持ったミストが衝突することによって型が大きくなってしまったことが考えられる。よって、総合的に判断しても、平均 5 μm 以下は確実なのではないかと考えてい

る。

#### 5. 粒径変化による蒸発時間、燃焼およびライデンフロスト効果

粒径は蒸発時間、燃焼に深く関係している。ミストの蒸発時間は以下の式より求められる。

$$K_0 = \frac{8D_{AB}\rho_{v,s}}{\rho_a R_v T_m} = \frac{8k}{\rho_v \Delta H} (T_{air} - T_{d,b})$$

$$\tau_v = \frac{d_0^2}{K_0}$$

これより求められる関係は図 5.1 となる。

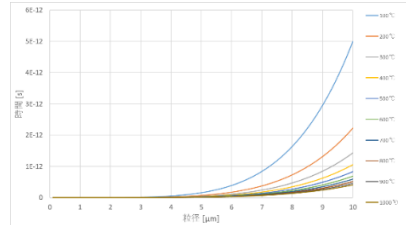


Fig. 5.1 mist evaporation time

上記のグラフにおいては、高温壁面への接触がないと仮定し、ライデンフロスト効果は加味していない。通常のインジェクターによる燃料噴霧では液滴径数十 μm であり、超音波振動子を用いて発生させる液滴径は数 μm であり非常に小さく蒸発時間も早い。エンジン内では燃料と空気の混合気が燃焼されるが、蒸発時間が早く混合気になる速度が速いため、エンジン内ではほぼ完全燃焼、燃焼の安定性も大幅に向上し、最高のパフォーマンスを発揮できると考えている。完全燃焼となることにより、出力向上、そして本研究の目的でもある有害物質の低減につながる。以上の通り、ミストをエンジンに投入し燃料とすることには十分なメリットがあると考えている。

#### 6. 結言

本研究により、現在使用している超音波振動による液滴発生は、液面をコントロールすることで比較的安定しての噴霧が可能であることが分かった。液面の変化に伴い、速度分布が変化することが一番の原因であると考えられ、液面調整機の開発を視野に入れ、さらなる長時間の安定化を図りたいと考えている。しかし、その他シミュレーションしきれていない部分も多くあるため、その他原因についての検討は今後の課題でもある。また、ミストの粒径に関しては、多少のばらつきはあるものの数 μm であることが分かった。インジェクターの噴霧に比べれば格段に小径であり、このメリットをしっかりと生かすことで、他のエンジンとの差別化をはかり、専用のエンジンを設計していきたいと考えている。エンジンの設計に関しては、噴霧器自体をインジェクターと仮定することにより、従来のエンジンを元に改良を行い専用エンジンとする方向性で考えていたが、全く別構造のエンジン開発を行い完全な専用機として設計していく方向でも検討し、今後進めていく予定である。

ミスト CVD 法による機能性薄膜は非常に大きな可能性を秘めている。成膜プロセスの発展とともに技術開発の発展も欠かせない。ミスト CVD 専用の熱回収機関の開発は、その発展の一歩だと考えている。

#### 文献

- (1) 川原村敏幸, “ミスト CVD 法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究”, 2008