

その場資源有効利用としての自己熱循環型燃焼合成技術

東京工大総理工 小田原修

Self-Heat Recycling Combustion Synthesis Applied to *In-situ* Resource Utilization

Osamu Odawara

Tokyo Institute of Technology, J2-48, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8502

E-Mail: odawara@materia.titech.ac.jp

Abstract: The new technology characterized with systems of self-heat recycling and wall rotating has been originally proposed through the combinational technologies of solution and/or emulsion combustion synthesis, which performs not only fine powders production but also highly efficient resource utilization with the aid of water, resulting in somewhat system-pressure-controlled energy saving before/after combustion propagation.

Key words; *In-situ* Resource Utilization, Self-heat recycling

簡便性と経済性を兼ね備えた高融点無機化合物の合成方法である「燃焼合成」は、熱爆理論の創始者であるセミョーノフ（1956年ノーベル化学賞受賞）の継承者のメルジャーノフが中心に提案したSHS(Self-Propagating High-Temperature Synthesis)法に端を発している。SHS法は、1982年に米国から広く世界に紹介されたことにより、日米はじめ世界で活発に研究されるようになった。研究開発の多くは、不純物の少ない炭化物や窒化物などの合成ばかりでなく、燃焼波伝播に伴う急速超高温加熱を利用する超高温加熱炉としての活用など、凝縮系固相燃焼の均一伝播制御技術の確立を目指して推進された。さらに、1992年に不均一燃焼による機能性化合物急速合成がサイエンス誌に掲載され、不連続な燃焼波面の下でのプロセスまで包含した燃焼合成研究へと進展し、高温反応化学に関わる他分野とも融合し裾野が広がった。

20年以上に亘る数多くの世界的な研究開発により、燃焼合成研究の体系化へ向けて大きく進展している。しかし、不均一燃焼の典型である「溶液燃焼合成」は、酸化ナノ化合物合成に有効な方法として応用研究的魅力は十分あるが、燃焼波伝播機構を温度と圧力の複雑な相関として扱わなければならない、燃焼反応伝播を制御し目的に適合する合成の達成は難しく、燃焼合成の体系化においても残された克服すべき課題の一つとして重要な研究対象である。本研究では、その場資源有効活用を展開する上での課題解決の鍵となる「燃焼に伴い生成する自己熱の活用による反応系の活性化促進技術」を対象としているが、この課題を克服することにより「燃焼合成」の体系化（Fig. 1参照）を完成させ「宇宙燃焼合成」研究の展開に資するとともに、本研究で培う新規な技術を駆使した「溶液燃焼合成」を有効に活用するシステム構築を、「従来の溶液燃焼合成プロセスに自己熱循環機能

を組み込み反応機構の最適制御を確立する」という構想の具現化を目指す。

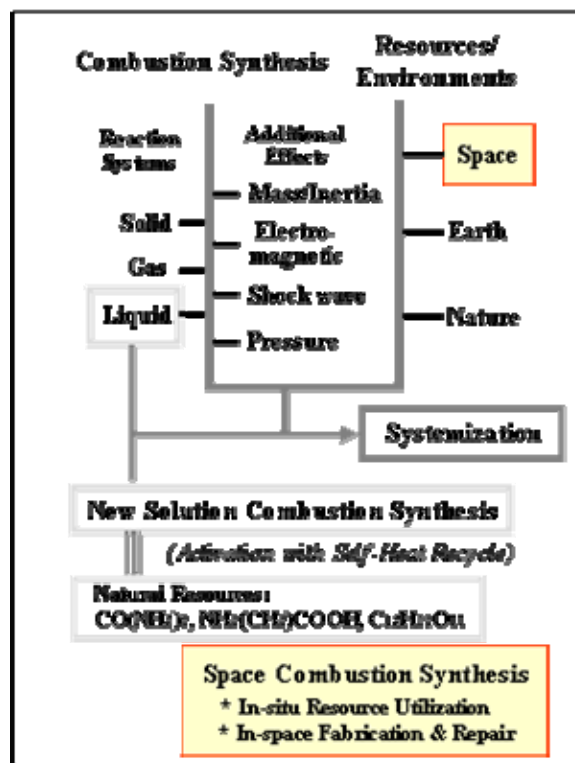


Fig. 1 Combustion Synthesis Systemization Map

これまで、遠心力と燃焼反応を融合させた金属-セラミック複合構造管の製造法、いわゆる”遠心テルミット法”の提案を皮切りに、液体窒素の応用を特徴とする窒化物燃焼合成技術や高機能性微粒子半導体化合物合成に成功してきた。また、微小重力場での燃焼合成を特徴とした「宇宙燃焼合成」分野を開拓するとともに、様々な資源・環境との融合を図る、いわゆる“その場資源有効活用”に資する燃焼合成研究を進めてきた。さらに、燃焼炎を用いたダイヤモンド合成及びナノダイヤモンド

ンドの研究開発の展開として、「光・熱エネルギー変換物質としての機能性微粒子合成に効果的な溶液燃焼合成」に着目し、その確立を目指した研究も行ってきた。本研究では、環境適応性の向上に必要な新しい基盤技術を達成するために、以下のような取組みを中心に進めている。

(1) 燃焼波の伝播が非常に速く合成転換と生成熱量との時間的相関が一次式で扱えないために、従来の燃焼合成研究では生成化合物としての範疇とはならなかった機能性酸化物微粒子合成を、燃焼補助剤を混合した溶液中での燃焼合成技術により達成する。

(2) 現象の複雑さから従来実験的取組みの少ない反応過程での熱収支と反応帯幅の相関を溶液燃焼合成研究で明らかにし、循環社会で要求されるエネルギーや資源のリサイクルに対応できる熱制御機能を備えた燃焼合成技術を確立し、天然物や鉱物を直接原料とするその場資源活用技術としての燃焼合成技術を構築する。

(3) 機能性微粒子合成研究を展開し、特に希土類添加酸化物を主たる対象として、新規な複合微粒子で構成した光・熱エネルギー変換物質を研究開発し、環境適応型システムを構築する。

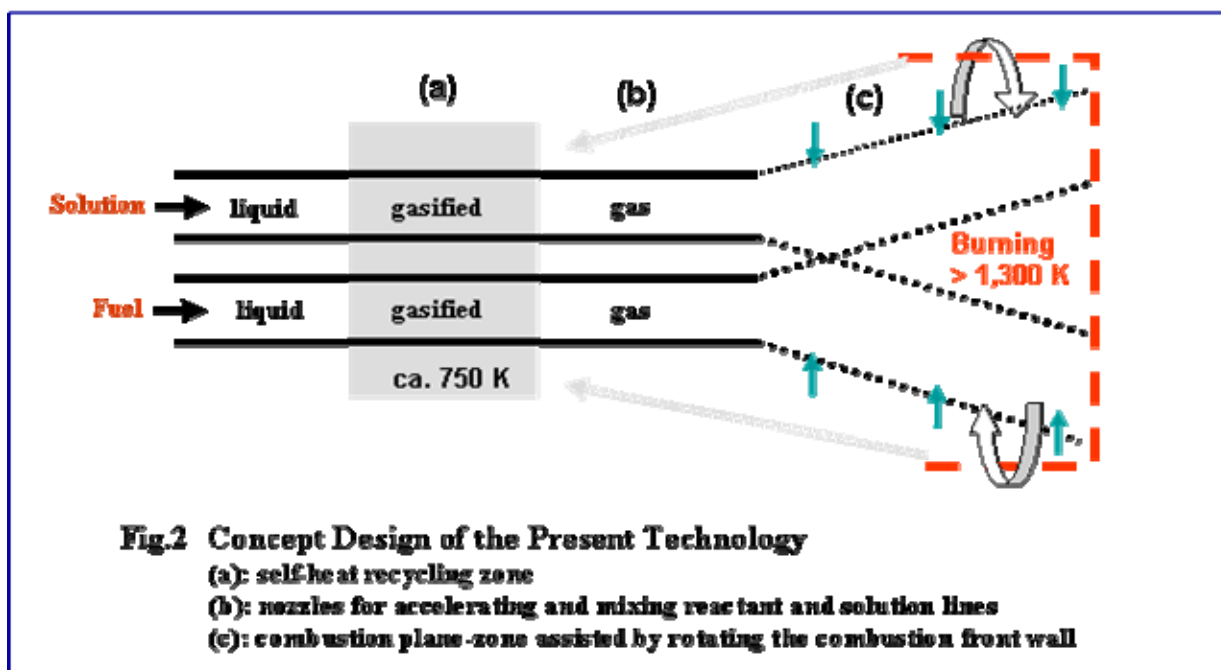
灯油の高騰が続く昨今、効率的で経済的な燃焼システムとして噴霧燃焼やエマルジョン燃焼などの効率的燃焼技術が多く研究されている。本研究では、「燃焼生成熱で原料溶液系を気化することに

よる燃焼効率の良い完全燃焼合成の達成」を可能にするシステムの具現化を特徴とし、新規なシステムでの「溶液燃焼合成」の制御を目指すことを主な解決課題としている。したがって、基礎的観点としての反応伝播機構の解明、及び応用的観点としての新規な燃焼システムや高度機能性酸化物の効率的合成法の両面からの研究遂行を基盤に、学際的な分野の体系化のみならずエネルギー問題に関わる分野などにも十分貢献する。すなわち、

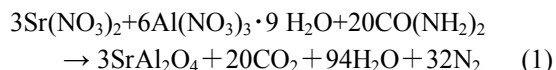
A. 燃焼合成は、原料種の燃焼による反応伝播過程と波面後方の高温域での構造化過程で構成されていることが基本であり、それぞれの過程での伝播特性に支配される特性時間が最終化合物の相、構造、粒径を決定する。

B. 燃焼波伝播を支配する因子としての熱移動と物質移動（凝縮相内拡散、気体）の移動方向と燃焼波伝播方向との関係を明確にするためには、それぞれの因子に微視的尺度から直接作用する慣性力を外力因子として導入することが最も望ましく、慣性力は生成化合物の制御要素としても直接その形成過程に効果的に作用する。

本研究で取組む新溶液燃焼合成システムの研究開発 (Fig. 2 参照) では、従来の燃焼の不安定性の解決を燃料と水の噴霧の流路の壁及び燃焼部壁を回転させることで達成させる。例えば、燃料として尿素あるいはショ糖溶液を用い、水の代わりに蓄光化合物の成分で構成する硝酸塩溶液を用いる。



尿素 (CO(NH₂)₂) と硝酸ストロンチウムと硝酸アルミニウムを用いた場合の反応式は(1)式のごとくであり、生成物の SrAl₂O₄ に希土類元素が加わることで蓄光体となる。



本研究では、Fig. 3 に示すように、従来の個別に研究開発してきた要素の優位点を結集し、新溶液燃焼合成システムを研究開発したものである。反応開始初期では 500℃以上原料溶液が加熱気化させ流路端から噴霧する気化した混合原料を燃焼させるが、その後燃焼域近傍での熱による原料液の気化による自発的な燃焼システムを形成することにより、いわゆる「自己熱循環型燃焼合成」による変換効率の良い完全燃焼が達成される。流量調節と温度制御の安定性の克服が大きな課題であるが、燃焼場の周囲に回転壁を配置し、所定の回

転数を与えることにより、内部の燃焼場の安定性及び継続性の向上を目指している。また、発熱反応をベースにした連続的反応伝播を特徴とする燃焼合成の範疇としての溶液燃焼合成により、すでにバッチ式で成功している蓄光材料のマトリックスであるストロンチウム-アルミニウム酸化合物のナノ粒子などの連続的な合成システムが可能となる。また燃焼補助剤として、従来の尿素 (H₂NCONH₂) に加え、グリシン (H₂NCH₂COOH)、カルボヒドラジド (NH₂NHCONHNH₂)、蔗糖 (C₁₂H₂₂O₁₁) を検討し、燃焼過程での反応安定性などの諸特性を構成炭素数との相関が得られていて、新しい燃焼合成システムと組み合わせることにより、一層効率の良い合成プロセスの提供が可能となり、従来合成が複雑あるいは困難であった微細分散を特徴とする新しい機能を有する酸化合物などの合成に取組みを展開することができる。

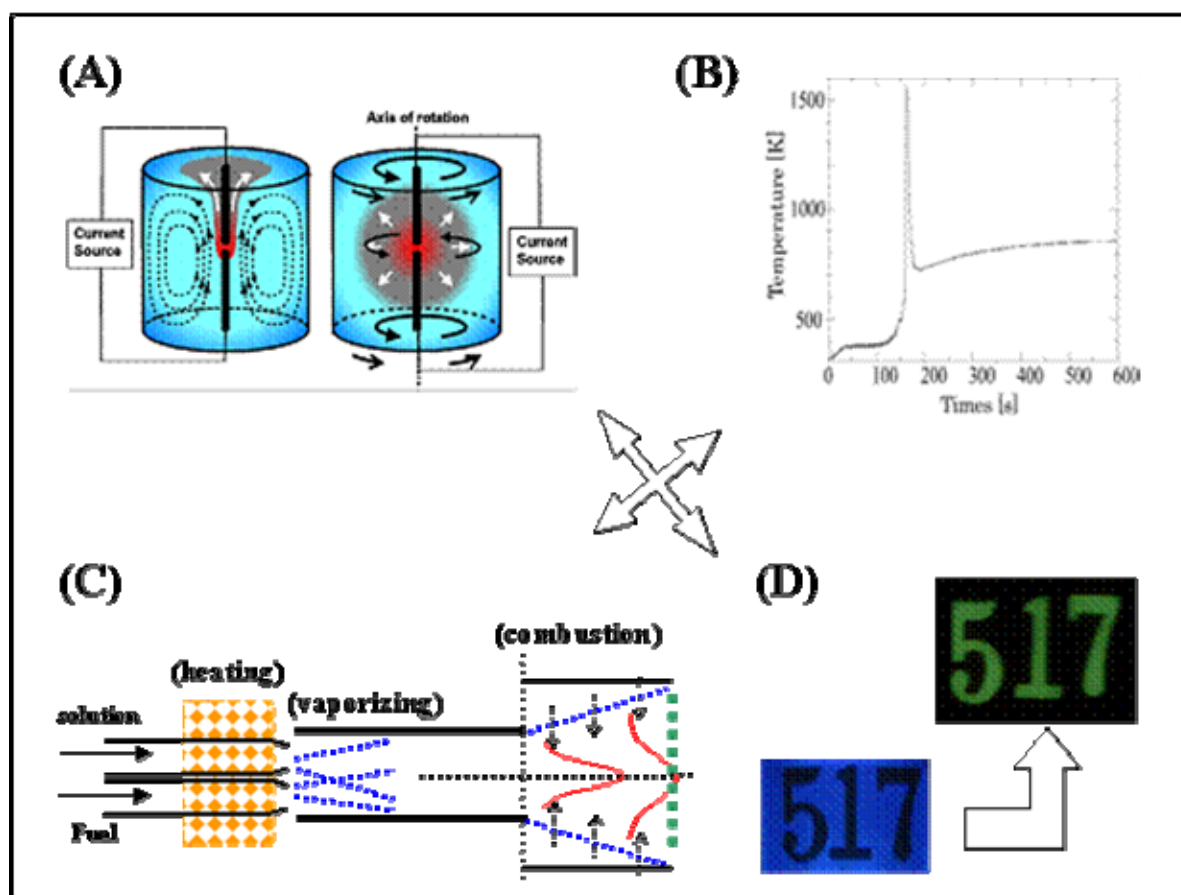


Fig. 3 Technical Combination for Establishing Self-heat Recycling Combustion Synthesis System
 (A): Convection control with wall-rotations, which assist stable combustion propagation.
 (B): Solution combustion synthesis characterized with natural resource utilizations
 (C): New combustion system designed with self-heat recycling systems
 (D): Performance of long-duration luminescent materials

その場資源有効利用 (ISRU: *In-situ* Resource Utilization)への応用に効果的な燃焼合成の実現を目指して結成された「宇宙燃焼合成研究班」は、小田原修をリーダーとして、燃焼合成研究会(1988年設立)の有志【山田修(大阪産大)、大柳満之(龍谷大)、秋山友宏(北大)、薄葉州(産総研)、牧野敦(JAXA)、友重竜一(崇城大)、大谷茂樹(物材機構)】と東京工業大学イノベーション研究推進体(フロンティア分野)のメンバー【矢野豊彦、吉本護、大竹尚登(現:名古屋大)、原和彦(現:静岡大)】で構成されている。本研究班のこれまでの燃焼合成に関する取組みでは、日米科学技術宇宙応用プログラム(JUSTSAP: **Japan-US Science, Technology and Space Application Program**)の活動として日米共同を推進するとともに、ロシアのマクロカイネティクス研究所(主な対象:SHS研究と熱爆現象の解明)との協働体制を充実させている。「宇宙燃焼合成研究班」では、研究開発の展開として、微小重力のみならず、高真空や無酸素環境での燃焼現象(燃焼誘導、燃焼伝播、反応転換、など)を系統的に研究し、様々な環境での燃焼合成技術の制御システムを構築する予定である。また、燃焼現象に特異的に作用する環境における支配因子を抽出することにより、複雑系である燃焼現象での優先過程を明らかにし、加速的に進展する場における反応素過程を究明する。応

用研究開発としては、ISRUへの応用のみならず、その場修復技術(ISFR: *In-situ/In-space* Fabrication and Repair)としての燃焼利用の優位性は周知であるが、信頼でき安心・安全に活用するためには燃焼現象の高度制御技術の確立は必須であり、その達成の技術的意義は非常に大きい。ISRUあるいはISFRを対象としての燃焼合成研究開発には、燃焼伝播挙動と燃焼波後方の高温領域での構造化についての知見が必要であり、短時間と長時間の両方からの研究の取組みが効果的である。さらに、微小重力のみならず高真空あるいは無酸素な環境での実験が効果的であり、現状の様々な宇宙環境利用が意義ある成果に繋がる支えとなり得る取組みである。世界に先駆けて宇宙燃焼合成の提案と研究開発を行い、遠心力場を活用した遠心テルミット法の提案を皮切りにしての産学官連携による研究開発での大きな実績により、この分野での我国の優位性及び取組みの独自性に対する世界的評価は高い。本取組みは、国内外の他の研究機関を主導する独創的な研究開発であり、学際的な分野の体系化のみならず、直近の緊急課題である危機管理も含めた安心・安全社会の構築及び環境に適応した循環社会の構築での環境保全やエネルギー問題に関わる分野の発展にも十分貢献し得ると期待できる。