

2021 年 3 月 22 日

応用化学・生命工学専攻	学籍番号	第 179402 号	指導教員	小口 達夫
氏名	佐場 雅俊			高島 和則

## 論文内容の要旨 (博士)

博士学位論文名	高温気相中における酸化アルミニウム生成反応モデルの研究
---------	-----------------------------

(要旨 1,200 字程度)

アルミニウム粉末の燃焼は、高純度かつ微小な酸化アルミニウム粒子を容易に合成できることから酸化アルミニウム粉末合成方法の 1 つとして利用されている。生成する酸化アルミニウム微粒子の物性はアルミニウムが燃焼する様々な条件により左右される。しかしながら、所望の物性を満たす最適な反応条件を模索することはコスト・時間・安全性の観点から容易ではない。この問題を解決する手段として、詳細化学反応モデルを用いた燃焼反応シミュレーションが考えられる。詳細化学反応モデルに必要な反応速度定数は実験により測定された値、もしくは量子化学計算によって推定・算出された値が通常用いられる。残念なことにアルミニウムの燃焼反応についての、特に燃焼反応で重要な 2000 K を超える高温における反応速度定数測定はまったくおこなわれていない。また量子化学計算による検討も少数の反応系についておこなわれているにすぎない。すなわち酸化アルミニウム合成において用いることが可能な詳細化学反応モデルは存在しないのが現状である。

そこで本研究では、量子化学計算を活用し起こりうる素反応を網羅的に検討することでアルミニウム気相燃焼についてのユニバーサルな詳細反応モデルを構築することを目標とした。始めに  $O_2/H_2O/CO_2$  を酸化剤として想定し、アルミニウム気相燃焼において起こりうる約 30 の反応ダイアグラムについて量子化学計算を活用して構築した。そして得られたデータへ RRKM 理論を適用することで各反応経路の任意温度・任意圧力における反応速度定数を算出した。実験値の存在する  $Al + O_2$ 、 $AlO + O_2$ 、 $Al + CO_2$ 、 $Al + H_2O$  については反応速度定数の比較をおこない、量子化学計算の計算精度の範囲内でよく一致していることを確認した。構築した詳細化学反応モデルは、反応シミュレーションに用いてその挙動を検証した。様々な反応条件における反応経路、反応生成物組成、酸化アルミニウム生成時間を既報の実験結果と比較することで、反応系内に  $O_2$  が十分存在する場合にはどのような反応温度であっても、反応系内に  $O_2$  が全く存在しない場合でも反応温度が 1400 K 以上であれば、現実的な挙動を示すことを確認した。同様に流体シミュレーションに用いることで、流体シミュレーション中での反応挙動や計算時間、計算安定性について検証し、その実用性を確認した。

本研究の結果、アルミニウム気相燃焼反応についての高精度かつ実用的なユニバーサル詳細化学反応モデルを構築することができた。

Date of Submission (month day, year) : March 22<sup>nd</sup>, 2021

Department of Applied Chemistry and Life Science	Student ID Number D179402	Supervisors Tatsuo Oguchi Kazunori Takashima
Applicant's name Masatoshi Saba		

**Abstract (Doctor)**

Title of Thesis	A study on the reaction model for the formation of aluminum oxide in the high-temperature gas-phase
-----------------	---

Approx. 800 words

<p>Combustion of aluminum powder is used as one of the production methods for aluminum oxide powder because it can easily synthesize high-purity and fine aluminum oxide particles. The physical properties of the produced aluminum oxide particles depend on various combustion conditions. Unfortunately, it is not easy to find the optimum combustion conditions that produce aluminum oxide powder with the desired physical properties from the viewpoint of cost, time, and safety. As a means to solve this problem, there is a combustion simulation using a detailed chemical kinetic model. Generally, the reaction rate coefficients required for the detailed chemical kinetic model are values measured by the experiments or values estimated and calculated by quantum chemical calculation. Unfortunately, particularly important reaction rate coefficients above 2000 K about aluminum combustion have not been measured. Besides, studies by quantum chemical calculation have been performed only on a small number of reaction systems. That is to say, at present, there is no detailed chemical kinetic model that can be used for the production of aluminum oxide powder.</p> <p>Therefore, in this study, I aimed to construct a universal detailed chemical kinetic model for aluminum gas-phase combustion by comprehensively examining possible elementary reactions using quantum chemical calculations. First, assuming <math>O_2 / H_2O / CO_2</math> as an oxidant, approximately 30 possible reaction diagrams for aluminum gas-phase combustion were constructed using quantum chemical calculations. Then, by applying the RRKM theory to the obtained data, the reaction rate coefficients of each elementary reaction path at arbitrary temperature and pressure were calculated. For <math>Al + O_2</math>, <math>AlO + O_2</math>, <math>Al + CO_2</math>, and <math>Al + H_2O</math>, the calculated reaction rate coefficients were compared with the experimental values and were matched well with them within the calculation accuracy of the quantum chemical calculation. This detailed chemical kinetic model was used for reaction simulation to validate its reaction behavior. By comparing the simulation results with the experimental results, this detailed chemical kinetic model was confirmed to behave realistically in any combustion environment if the reaction temperature is 1400 K or higher. Similarly, by using this detailed chemical kinetic model in a fluid simulation, the reaction behavior, the calculation time, and the calculation stability were validated, and the practicality of this detailed chemical kinetic model was confirmed.</p> <p>As a result of this study, a highly accurate and practical universal detailed chemical kinetic model for the aluminum gas-phase combustion was constructed.</p>
--