

機関番号：13301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2010

課題番号：21686027

研究課題名（和文）高次時間制御高熱流メゾプラズマによる革新的熱流・反応場制御とナノ材料生成応用

研究課題名（英文）Innovative Control of Heat Flux and Reaction Field in Advanced Modulated Induction Meso-Plasmas and its Application to Nano-Materials Synthesis

研究代表者

田中 康規（TANAKA YASUNORI）

金沢大学・電子情報学系・教授

研究者番号：90303263

研究成果の概要（和文）：

本研究では、研究代表者はこれまでに開発した「パルス変調誘導熱プラズマ PMITP」に基づいて、20kW オーダのナノ粒子生成用大電力 PMITP を開発し、熱プラズマへの変調が生成ナノ粒子に与える影響を検討した。テストナノ粒子として TiO₂ ナノ粒子を対象とした。生成ナノ粒子の検討した結果、熱プラズマのパルス変調率により、生成ナノ粒子の平均粒径を制御できること、生成 TiO₂ ナノ粒子の 80-90%は Anatase 相のものができ変調率にほとんど依存しないこと、反応容器内の平均温度が、パルス変調により低下することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In this work, we developed a 20kW-class high-power pulse-modulated induction thermal plasma system for nanoparticle synthesis. Using this system, the effect of pulse modulation of the coil current sustaining induction thermal plasmas on synthesized nanoparticles. This work targeted TiO₂ nanoparticle synthesis. Results showed that the pulse modulation enables us to control the mean diameter of the synthesized nanoparticles, and that it also provides 80-90% anatase phase in mass fraction of synthesized TiO₂ nanoparticles, and finally that the control on the diameter of the synthesized nanoparticles might be based on the decrease in averaged temperature in the reaction chamber by the pulse modulation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	15,400,000	4,620,000	20,020,000
2010年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
総計	21,300,000	6,390,000	27,690,000

研究分野：熱プラズマ工学，ナノ粒子生成

科研費の分科・細目：電気電子工学 電力工学・電力変換・電気機器

キーワード：熱プラズマ，ナノ粒子生成

1. 研究開始当初の背景

大電力高熱流プラズマは近年の技術革新により、従来のプロセス源に変わる超高速材料プロセス源として注目されつつある。高熱流プラズマはエンタルピーが極めて大きく、古くはこの「熱」を利用して溶接・溶射などの分野で応用されてきたが、近年は無電極でクリーンな高熱プラズマ空間を形成できる誘導結合型高熱流プラズマが材料分野・プラ

ズマ化学プロセス分野で注目されている。しかし、高熱流プラズマはガス温度が極めて高く、さらにその制御が困難であり、基板や生成物に熱的なダメージを与える欠点がある。このため、プラズマのガス温度・流速、反応を制御し、高速プロセスを実現できる新手法の確立が強く望まれている。申請者らはこの制御問題を解決するために、大きな擾乱を時間的に与える「パルス変調高熱流誘導プラズ

マ PMITP」を独自開発した。これにより数十 kW オーダの高熱流プラズマを意図的に時間変動させ、熱流・イオン/ラジカル密度の時間平均値を制御する新手法を実現するとともに、基材の表面改質に PMITP を用いれば、プラズマ下流部における熱流の低減と活性種密度の増加現象と同時に実現できることを見出した。この二現象は局所熱平衡理論に相反する現象で、高熱流プラズマにおける反応論的非平衡性から発現することを示しておりその意義は学術面で非常に大きい。さらに上記は PMITP 下流部の熱流・反応場とを同時制御できることを示し、応用面的でも非常に意義深い。また申請者は PMITP を発展させた「任意波形変調高熱流誘導プラズマ AMITP」を世界で初めて実現させた。これはコイル電流を、矩形波だけでなく外部与信号に追従して変動変調させるもので、詳細なプラズマ熱流・反応制御が可能となった。

2. 研究の目的

本申請研究は①大きな潜在能力を秘めたメゾプラズマと時空間制御高熱流プラズマ PMITP&AMITP とを融合させた「高次時間制御誘導プラズマ源 HTMCP」を開発すること、さらに②開発した HTMCP をナノ材料超高速プロセスへ応用展開することを目的としている。申請者はこれまでに熱プラズマを用いたナノ粒子生成についても研究を進めており、特に酸化チタン TiO_2 のナノ粒子生成を行っている。酸化チタンは光触媒、ガスセンサ、バイオセンサのほか、光触媒による強い酸化力から水素製造に利用する試みが燃料電池分野からも大いに期待されている。高次時間制御誘導メゾプラズマにより急加熱、急冷過程、前駆体 TiO の輸送などを高次制御できれば、生成 TiO_2 ナノ粒子の粒径、組成分布、形状が高度に制御しうる可能性がある。熱プラズマ手法の欠点の低い制御性が解決され、単段で高効率なナノ粒子生成法として期待できる。

3. 研究の方法

Fig.1 にナノ粒子生成用高周波誘導熱プラズマ装置の概略図を示す。この装置は大きく分けて□高周波 MOSFET インバータ電源、□熱プラズマトーチ、□反応チャンバの3つの部分から構成されている。高周波電源は基本周波数 450 kHz, 最大電力 50 kW, 定格電圧 150 V, 定格電流 460 A の MOSFET インバータ電源である。また、この電源はコイル電流はコイル電流の振幅を矩形波変調できる機能を有している。Fig.2 はパルス変調時のコイル電流概略図を示したものである。コイル電流に対し、電流振幅の高値を HCL (Higher Current Level), 低値を LCL (Lower Current Level) と定義する。変調一周期中で HCL をとる時間を On-time, LCL をとる時

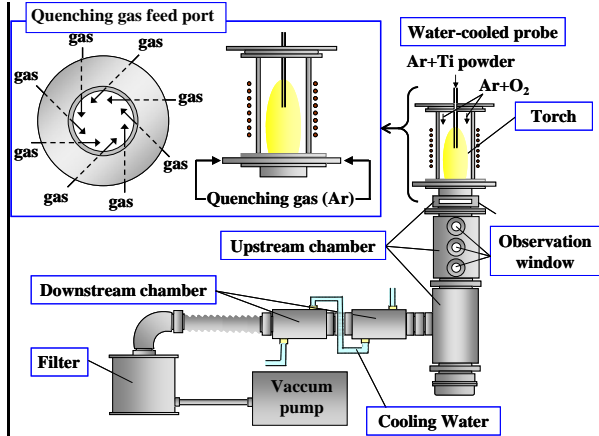


Fig.1 Experimental setup for nano particle synthesis

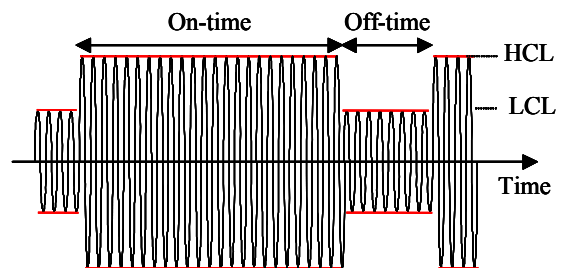


Fig.2 Concept of pulse modulation of coil current.

間を Off-time と定義する。さらに一周期における On-time の割合 $\text{On-time} / (\text{On-time} + \text{Off-time}) \times 100 [\%]$ を DF (Duty Factor), 電流振幅の比 $\text{LCL}/\text{HCL} \times 100 [\%]$ を電流変調率 SCL (Shimmer Current Level) と定義する。プラズマトーチには内径 75 mm, 長さ 330 mm の比較的大きいものを用い、トーチ中央から中空状水冷プローブを挿入し、原料粉体を熱プラズマ中に投入できるようにしている。またプラズマ発生用誘導コイルにはコイル長 155 mm, 8 turn と一般的なものに比べ約 3 倍程度長いものを採用することで、軸方向に長く強い電磁場を発生させることができる。それにより発生するプラズマも軸方向に長くなり、投入される原料を加熱・蒸発させるのに有利な構造となっている。トーチ下流部には水冷反応チャンバを接続している。プラズマトーチ下部にクエンチングガス導入口を設けており、図に示すように周回方向にガスを投入できるようにしている。Fig.1 のようにトーチに近い方から上流チャンバをトーチと同軸方向に取り付けている。上流チャンバと垂直に下流チャンバを設け、さらに下流には粒子回収用フィルタを設けている。実験で生成した粒子の回収場所としては、上流チャンバ、下流チャンバ、フィルタの3箇所としている。

4. 研究成果

(1) 生成粒子に対する電力変調効果

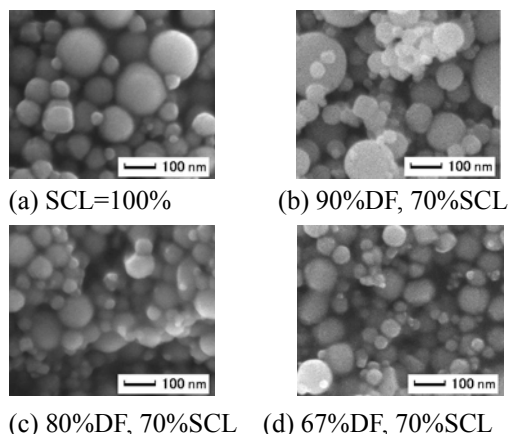


Fig.3 SEM photograph of nanoparticles collected in Filter.

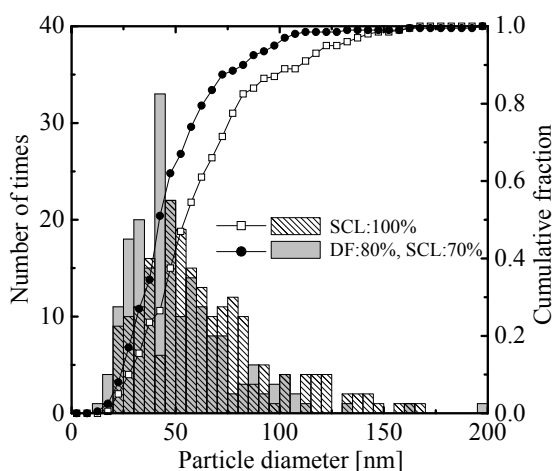


Fig.4 Size distribution of particles collected in filter.

① 実験条件

Fig.1の装置により、パルス変調誘導熱プラズマにTi原料粉体投入しTiO₂ナノ粒子生成実験を行った。実験条件はプラズマへの入力電力を20kW一定として、シースガスとしてAr+O₂を用いて総流量100slpm、流量組成90%Ar+10%O₂とした。反応容器内圧力は300torrに固定し、原料として平均直径45μmのTi粉体を用いてその供給量を3.5~4.0g/minとした。以上の共通条件の下、PMITPの条件としてDuty比を90, 80, 67, 60% (変調周期15ms)と変化させて、かつそれぞれコイル電流変調率SCLの値を100, 90, 80, 70, 65%と変化させ実験を行った。これらの実験条件により、生成したナノ粒子の大きさ・表面組成に対する電力変調の影響を検討するため、生成粒子をSEM, XRDおよびBET法による比表面積測定により分析した。

② 実験結果

<SEM観察結果>

Fig.3に各実験条件で生成実験を行い、フィ

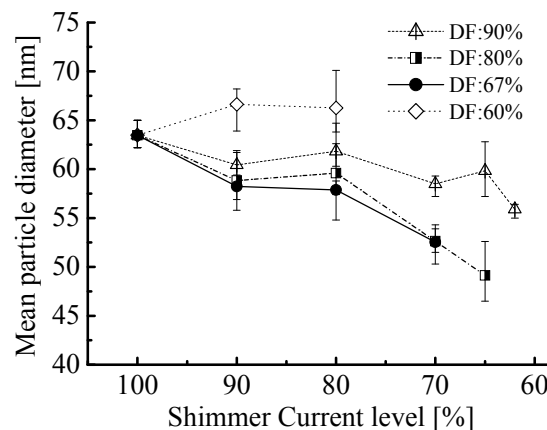


Fig.5 Dependence of mean particle diameter on SCL.

ルタ部で回収した粒子のSEM画像を例として示す。同図(a)100%SCLに比べ、(b)90%DF, (c)80%DF, (c)67%DFでSCLの値を70%として変調させた条件での生成粒子の粒径が小さくなっていることが確認できる。この結果により、ナノ粒子生成の際に電力変調を加えることで粒径の小さい粒子が生成できることが考えられる。また、Al₂O₃ナノ粒子生成においても同じように、電力変調により粒径の小さな粒子が生成される傾向が確認できている。

<粒径度数分布・平均粒径>

前節でのSEM画像を用いて、200個の粒子を無作為に選択し生成粒子の粒径度数分布を算出した。Fig.4にそれぞれ100%SCLおよび80%DF・70%SCLの実験条件で生成したフィルタ回収粒子の粒径度数分布を例として示す。同図には粒径度数分布の累積割合の値も付記している。同図から100%SCLのと比較して80%DF・70%SCLの方が分布が粒径の小さい範囲に集中して、平均粒径も小さくなっていることがわかる。また粒径のばらつきをあらわす標準偏差の値も小さくなるという結果も得られた。Fig.5に各実験条件における生成粒子の平均粒径に対する電流変調率依存性を示す。同図より90%, 80%DFの条件において、100%SCLと比較して、SCLの値を小さくして変調の度合いを徐々に大きくしていくと、それに伴って平均粒径の値も小さくなる傾向が確認できる。またDuty比の値で比較を行うと、いずれSCLの値においても、Duty比80%の条件で最も平均粒径が小さくなっている。これは投入される原料がプラズマ中に晒されている滞在時間に対して、今回の実験条件の中ではOn-time:Off-time = 12ms : 3msのDuty比80%の条件が最も効率よく蒸発蒸気を急冷し、生成される粒子の成長を抑えたためであると考えられる。今後さらなる最適な実験条件の検討の

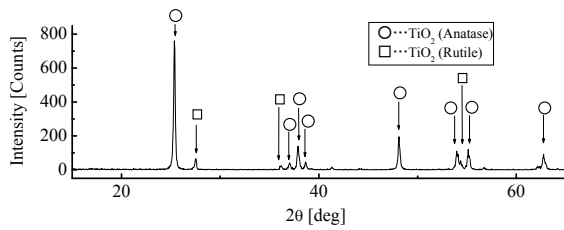


Fig.6 XRD measurement of fabricated particles with pulse modulation of 80%DF, 70%SCL.

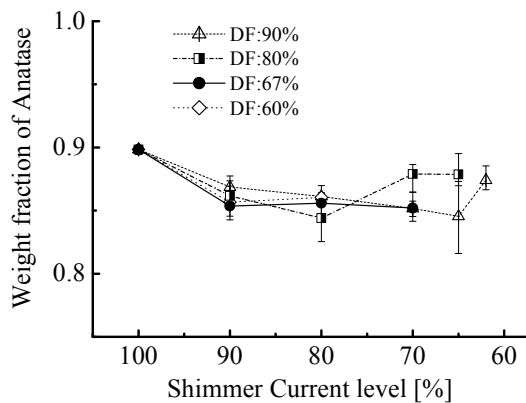


Fig.7 Dependence of weight fraction of Anatase TiO₂ on Duty factor and SCL.

ためには、今回固定していた変調周期 15 ms を変化させ、最適な On-time および Off-time の検討を実験により行う必要がある。

〈XRD による表面組成分析〉

生成粒子の結晶構造を調べるために XRD 分析を行った。Fig.6 に DF80%・SCL70% の条件においてフィルタ部で回収した粒子の XRD 分析結果を例として示す。同図より原料の Ti のピークは見られず、TiO₂ のピークが多数検出され、生成粒子は原料の Ti がほぼ全て酸化して TiO₂ となっていることがわかった。TiO₂ の結晶構造には大きく分けて Anatase 型と Rutile 型の 2 種類があり、Anatase 型 TiO₂ は主に光触媒、Rutile 型は白色顔料・UV 吸収剤などに使用される。XRD 分析の際に検出される回折線の強度比は試料に含まれる物質の構成特性に関係しているため、本研究では分析結果により得られた回折線ピーク値を用いて生成粒子に含まれる Anatase 型 TiO₂ の重量分率を算出した。その結果、いずれの電力変調条件においても重量分率 0.8~0.9 程度の値となる結果になった。これは Anatase 型 TiO₂ の重量分率は酸素混入率に大きく依存するためと考えられる。

(2) 分光測定および TiO 分子の回転・振動温度

① 分光観測結果

Ar-O₂ 誘導熱プラズマに原料 Ti 粉体を投入し、酸化チタンナノ粒子生成実験を行うと同

時に下流位置において分光測定を行った。分

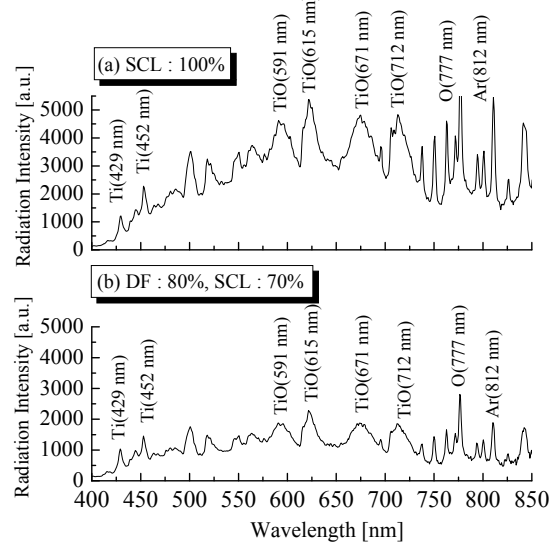


Fig.8 Spectra observed at 460 mm below the coil-end.

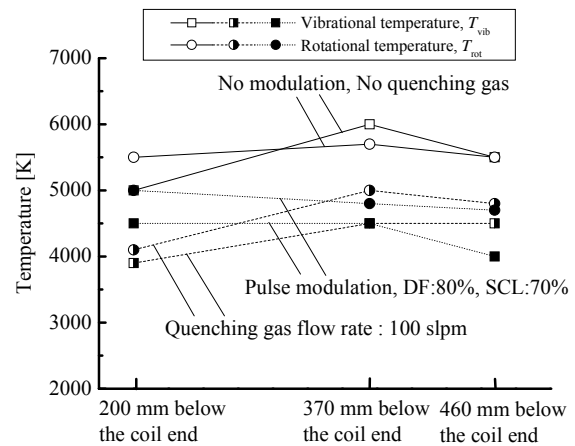


Fig.9 Averaged vibrational and rotational temperature at different axial position.

光観測位置としてはコイル下 200 mm, 370 mm, 460 mm の 3 箇所としている。本実験においては露光時間を 30 ms コイル電流変調周期に対して長くとり、変動するスペクトル強度の二周期積算値を観測した。Fig.8 にコイル下 460 mm において分光観測を行った際に得られた観測スペクトルを示す。まず同図 (a)100%SCL と比較して、(b)の電力変調時の方が放射強度が全体的に小さくなっている。またいずれの条件でも 500~750 nm において TiO 分子スペクトルが大きく見られる。TiO は TiO₂ の前駆体と考えられ、チャンバ内の気相で生成されていることがわかる。また Ar, O, Ti 原子のスペクトルも確認できる。

② TiO 分子放射係数の計算と温度算出
並進運動のみの原子と異なり、分子には並

進に加えて振動・回転運動がある。理論的に分子の観測スペクトルを再現できれば、その分子の振動・回転励起状態を把握でき、したがってその背景のプラズマのエネルギー状態を知る手立てとなる。励起・回転・振動準位への励起粒子の密度分布が、それぞれ励起温度 T_{ex} , 回転温度 T_{rot} , 振動温度 T_{vib} が規定する Boltzmann 分布をなしていると仮定すると、分子定数および Franck-Condon 因子より TiO 分子スペクトルの放射強度を計算することができる。分子スペクトルの形状は分子の振動・回転のエネルギー状態、すなわち回転温度 T_{rot} および振動温度 T_{vib} に大きく依存する。この性質から、計算より得られる TiO 分子スペクトルと分光観測から得られるスペクトルをフィットさせることにより、TiO 分子の T_{rot} , T_{vib} を算出した。Fig.9 に 100%SCL, 80%DF・70%SCL, およびクエンチングガス流量 100 slpm の 3 条件における TiO 分子の振動・回転温度の軸方向分布を示す。同図からいずれの実験条件でも振動温度および回転温度はほぼ同じ温度で分布していることがわかる。また、実験条件で温度の比較を行うと、100%SCL に比べ、70%SCL の電力変調およびクエンチングガス投入時の方が T_{rot} , T_{vib} とともに 500~1000 K 程度低下していることが確認できる。これはコイル電流矩形波変調またはクエンチングガス投入により反応容器内の温度場を急激に変動させることで、TiO 分子の平均的な振動温度・回転温度を低下させたと考えられる。よって、2 つの急冷方法により、反応容器内の温度が低下していることが確認でき、前節までのナノ粒子生成実験ではこの温度低下現象により生成粒子の成長が抑えられ、粒径の粒子が生成されたことが考えられる。今後は、さらなる反応容器内の TiO 分子の挙動解明のために、変動する観測スペクトルの時間変化を測定し、時間スケールでの TiO 分子のスペクトル放射強度・生成割合・温度などの詳細な評価が必要である。

(3) 結果まとめ

本研究では高周波誘導熱プラズマを用いて機能性ナノ粒子を生成した。その際、電力矩形波変調機能およびクエンチングガス投入がナノ粒子生成にどのような影響を与えるかを、生成粒子の分析と TiO 分子の回転・振動温度評価により検討した。その結果、次のことが確認できた。

- ・ナノ粒子の大きさ：電力矩形波変調を加えたプラズマで TiO₂ ナノ粒子を生成すると、無変調時と比較して粒径が小さく、標準偏差の値が小さい粒子が生成される。これは蒸発した金属蒸気がプラズマ収縮による急激な温度変化で急冷されるため、核成長時間が短くなるからであると考えられる。

- ・TiO 分子の回転・振動温度：無変調時と比

較して、電力変調時およびクエンチングガス投入時には下流部において平均的な温度低下現象がみられ、電力変調の TiO 分子に対する冷却特性が見いだされた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

[1] Y.Tanaka, H.Sakai, T.Tsuke, Y.Uesugi, Y.Sakai, K.Nakamura, Influence of coil current modulation on TiO₂ nanoparticle synthesis using pulse-modulated induction thermal plasmas, *Thin Solid Films* 2011 (in press) doi:10.1016/j.tsf.2010.11.063, 査読有

[2] Y.Tanaka, T.Nagumo, H.Sakai, Y.Uesugi, Y.Sakai, K.Nakamura, Nanoparticle synthesis using high-powered pulse-modulated induction thermal plasma, *J.Phys.D:Appl.Phys.*, Vol.43, 265201, 2010.7 (12pp), 査読有

[学会発表] (計 8 件)

[1] Y.Tanaka, H.Sakai, T.Tsuke, Y.Uesugi, Y.Sakai, K.Nakamura, Nanoparticle synthesis using high-power modulated inductively coupled thermal plasmas, iPlasmaNano-II, 2010.12.13, (Invited talk, Australia)

[2] 坂井寛明, 附達也, 田中康規, 上杉喜彦, 酒井義文, 中村圭太郎, PMITP を用いたナノ粒子生成における原料間歇投入の効果と回転・振動温度変化, 電気学会 基礎・材料・共通部門大会 IV-8, 2010.9.13 (沖縄)

[3] Y.Tanaka, H.Sakai, T.Tsuke, Y.Uesugi, Y.Sakai, K.Nakamura, Time variation in rotational and vibrational temperature of TiO during TiO₂ nanoparticle synthesis using PMITP, *Asia Pacific Conf. Plasma Sci. Technol.* APCPST-10, OEM-31, 2010-041, 2010.7.6 (Korea)

[4] 坂井寛明, 附達也, 田中康規, 上杉喜彦, 酒井義文, 中村圭太郎, パルス変調誘導熱プラズマを用いたナノ粒子生成時におけるスペクトル放射強度変化, 電気学会プラズマ研究会 PST-10-005, 2010.5.7 (兵庫)

[5] Y.Tanaka, T.Nagumo, H.Sakai, Y.Uesugi, Y.Sakai, K.Nakamura, Trial applications of modulated thermal plasmas to nanoparticle synthesis, *The 18th Nisshin Eng. Particle Tech. Int. Seminar, NEPTIS-18*, pp.50-57, Hakone, Japan, 2009.12.7 (Invited talk, 静岡)

[6] 坂井寛明, 附達也, 田中康規, 上杉喜彦, 酒井義文, 中村圭太郎, パルス変調誘導熱プラズマによる酸化チタンナノ粒子生成と生成粒子径のデューティ比依存性, 電気学会プ

ラズマ研究会 PST-09-115, pp.9-14, 2009.11.13
(東京)

[7] Y.Tanaka, T.Nagumo, H.Sakai, Y.Uesugi,
Y.Sakai, K.Nakamura, Effect of current
modulation on nanopowder synthesis using
induction thermal plasmas, Proc. of 19th Int. Sym.
Plasma Chem., ISPC-19, O11.02, 2009.7.28
(Germany)

[8] Y.Tanaka, T.Nagumo, H.Sakai, Y.Uesugi,
Y.Sakai, K.Nakamura, Influence of modulated
coil current on synthesis of nanoparticles using
inductively coupled thermal plasmas, Symp. on
Plasma Sci. Mater., B4-1, p.20, 2009.6.16
(Tokyo)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中康規 (TANAKA YASUNORI)

金沢大学・電子情報学系・教授

研究者番号：90303263