

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26249034

研究課題名(和文)原料間歇同期投入を伴う任意波形変調熱プラズマを用いた高純度ナノ粒子の革新量産技術

研究課題名(英文) Mass production of pure nanoparticles using pulse-modulated induction thermal plasma with intermittent feeding of feedstock

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、申請者が独自開発した原料同期間歇導入を伴う変調型誘導熱プラズマにより、機能性ナノ粒子の大量生成手法を開発することである。機能性ナノ粒子として金属ドーパド酸化物ナノ粒子を対象として、その大量生成に取り組んだ。その結果、Al-doped TiO₂ナノ粒子を400 g/hの高いレートで生成することに成功した。さらに誘導熱プラズマでの原料の蒸発過程を明らかにするために、二次元分光観測を行い、原材料の蒸発の場所、タイミングを明らかにし、さらに高レートナノ粒子生成するための知見を得た。

研究成果の概要(英文)：This study focused on development of an innovative high production synthesis method for pure functional nanoparticles using modulated induction thermal plasmas with intermittent feeding of feedstock. This method was originally developed by our group and modified for high-production of various nanoparticles. As target functional nanoparticles, Al-doped TiO₂ nanopowder was tried to be synthesized. Using the developed method, Al-doped TiO₂ nanopowder was successfully fabricated with a high production of 400 g/h at 20 kW. In addition, to study the evaporation process of injected feedstock, two-dimensional spectroscopic observation was carried out. Results showed the position and timing of the feedstock evaporation, which would be important to improve the production rate of nanopowder further.

研究分野：熱プラズマ工学

キーワード：電気有効利用 熱プラズマ 誘導熱プラズマ ナノ粒子 大量生成 量産技術

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子とは、直径が 100 nm 以下の超微粒子を指す。粒径が極端に小さく比表面積が著しく大きい表面反応が促進されるほか、バルク材にはない特有の化学的・光学的・電気磁気学的性質が発現する。そのためナノ粒子は化学・物理・生物などの基礎研究や、電気電子・情報通信機器、化成品、医薬・化粧品などの産業応用で、技術ブレークスルー材料として期待されている。特に、電子部品・環境・エネルギー・バイオ・医療分野におけるナノ粒子のニーズが確実に高まっており、2020 年には金属ナノ粒子に限ってもその市場は 3800 億円程度との試算もある。ナノ粒子応用の社会普及のための技術課題の一つに、機能性ナノ粒子の大量生成・量産化がある。すなわち機能性ナノ材料を「大量に」、「高速に」かつ「高精度に」、「安価に」、「選択的に」「高純度に」生成する技術の確立が求められる。ナノ粒子生成法は様々にあり、申請者らの手法は誘導熱プラズマ気相反応法に属す。誘導熱プラズマをナノ粒子生成に応用する利点は、(1)不純物のない高純度ナノ粒子生成が可能で、医療用ナノ粒子生成に適す、(2)雰囲気ガスを選ばず、純金属・酸化物・窒化物などのナノ粒子生成が可、(3)プラズマの状態を外部電磁場で容易に制御可、(4)温度勾配が 10^5 - 10^6 K/s と非常に大きく、準安定相や非平衡組成の機能性ナノ粒子の合成可、(5)単段で、2段3段の処理が不要で高速にナノ粒子生成可、などが挙げられる。しかし、従来の誘導熱プラズマ手法では、(A)ナノ粒子の粒径分布制御が難、(B)生産エネルギー効率(kg/kW)が液相法より低く量産化がやや難、という課題があった。逆に(A)(B)を解決すれば、高純度ナノ粒子を大量生成する法を確立できる。

近年、申請代表者らは開発した「変調熱プラズマ(MITP)」を用いれば、生成ナノ粒子の粒径制御できることを見出した。MITP は申請者独自開発技術であり、熱プラズマを維持する数百 A のコイル電流を、パワー半導体を用いて ms オーダで変調させるものである。これにより従来困難であった熱プラズマの熱流とラジカル種密度の同時制御を実現した。さらにこの MITP をナノ粒子生成に利用すると熱プラズマ温度と反応活性種密度とを調整でき、ナノ粒子成長速度を制御しうることが判明した。

さらに申請者らはこれまでに「変調誘導熱プラズマ MITP」にさらに原料を同期させて間歇的に導入する新手法を考案した。これは、これまで一定であった原料粉末を、MITP の電力周期変調の大電力時のみに断続的に供給することで効率的な原料蒸発とそれに続く急冷を高次に制御する手法である。これにより準安定アナターゼ相を含む高純度 TiO_2 ナノ粒子を入力 20 kW で 500 g/h の収率で大量生成できる(従来の 15-20 倍)ことが判明した。準安定アナターゼ相 TiO_2 ナノ粒子は色

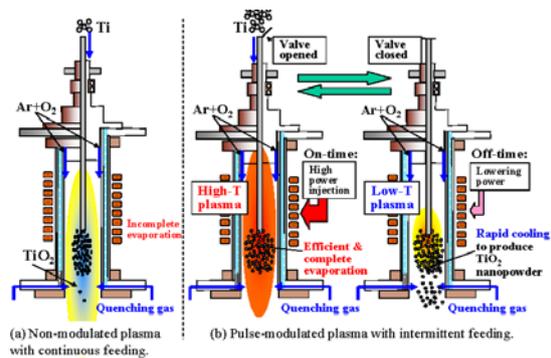


Fig.1 原料間歇投入を伴う変調型誘導熱プラズマによるナノ粒子生成の概念図

2. 研究の目的

本申請研究の大きな目的は独自開発した「原料間歇同期投入+変調熱プラズマ」により、医療応用が期待される高純度・金属ドープ酸化物ナノ粒子の大量生成・量産法を以下のように開発する：(1)熱プラズマを維持するコイル電流の変調度、原料の間歇投入の有無が Al doped TiO_2 ナノ粒子生成とその特性に与える影響を検討し、大量生成条件(500g/h@20kW を目標)を探索する。(2)分光観測を駆使した実験的手法とプラズマ熱流体数値解析から、本法での原料蒸発とナノ粒子生成過程を明らかにする。

3. 研究の方法

パルス変調誘導熱プラズマ PMITP においては、コイル電流をミリ秒オーダで低値と高値に繰り返し、それにより高温状態・低温状態の熱プラズマを繰り返し発生させることができる。この高温状態の熱プラズマにのみ、原料を投入させ、低温状態の場合に原料供給を停止させて、PMITP に原料供給を同期させることで、投入原料を完全蒸発させ、さらに急冷させる。この手法を PMITP+TCFF 法と呼んでいる。Fig.1 は、原料を連続・間歇的に供給する際の概念図を表している。誘導熱プラズマには、トーチヘッドから挿入した水冷パイプから原料をトーチ軸に沿って導入する。同図(a)に示すように、通常の連続運転する誘導熱プラズマに原料を連続供給させる場合には、導入した粒子が熱プラズマのトーチ軸上で蒸発する。一方同図(b)は、熱プラズマに変調を加え、かつそれに同期して原料を間歇的に導入する PMITP+TCFF 法概念図である。熱プラズマを PMITP とし、かつ高温状態の熱プラズマに向けてのみ原料を投入する。変調熱プラズマにおいてはコイル電流が高値の場合、連続運転の熱プラズマに比較してコイル電流の実効値が大きくなっており、入力電力も大きくなる。そのため熱プラズマ温度も高くなっている。このときに原料を導入すれば、より多くの原料を確実に蒸発できると考えられる。さらに、原料の蒸発を生じさせた後、原料供給を止めコイル電流を低値に下げること、トーチ部分のミリ秒オーダで熱プラズマは急激に減衰できる。本手

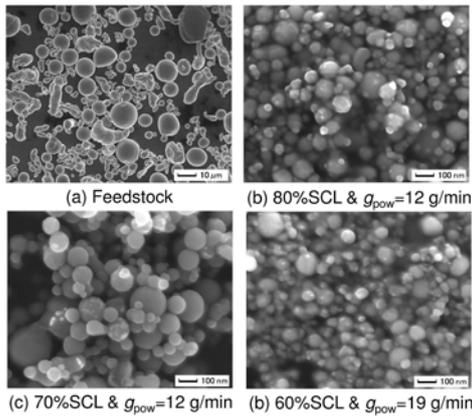


Fig.2 原料粉体および生成粒子の SEM 画像

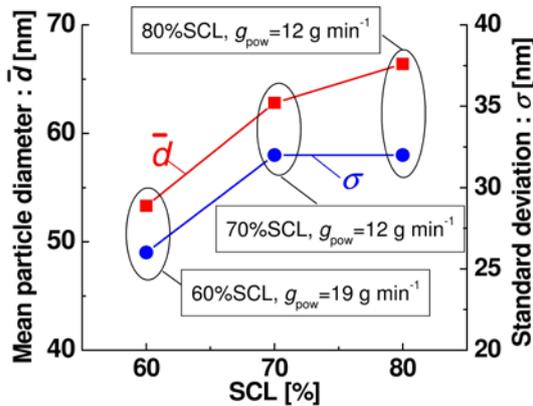


Fig.3 平均粒径と標準偏差の変調度依存性

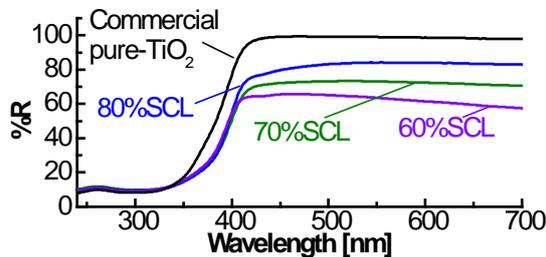


Fig.4 生成ナノ粒子の拡散反射率

法により Al-doped TiO₂ ナノ粒子生成を行い、Al-doping がなされるか、Al-doped TiO₂ ナノ粒子が大量に生成可能であるかを検討した。

4. 研究成果

(1) Al-doped TiO₂ ナノ粒子の大量生成

①実験条件

ナノ粒子生成における実験条件として、熱プラズマへの時間平均投入電力を 20 kW 一定とした。シースガスとして、Ar と O₂ の混合ガスを用い、総流量 100 slpm、流量組成 90mol%Ar+10mol%O₂ とした。チャンバー内の圧力を 300 torr 一定とした。クエンチングガスとして Ar を 50 slpm 供給した。原料として、Al と Ti を質量比で 5:95wt.% の割合で混合した粉体を用いた。原料のキャリアガスとして Ar を 4 slpm 供給した。熱プラズマの変調周期を 15 ms, Duty 比 DF を 80% 一定とした。

変調度 SCL および原料供給 g_{pow} を、80% ($g_{pow}:12$ g/min), 70% ($g_{pow}:12$ g/min) および 60% ($g_{pow}:19$ g/min) とした。電磁バルブの開閉周期を 15 ms 一定とした。電磁バルブに与える遅れ時間を 6 ms 一定とした。電磁バルブの Open/Close-time を 12 ms/3 ms とした。

②実験結果

Fig.2 に、原料粉体および生成粒子の SEM 画像を示す。同図から、原料粉体には球形以外の粒子に歪な形をしたマイクロサイズの粒子が多い。一方で、生成粒子の SEM 画像には多数の球形の粒子が見られる。また、一次粒径が 100 nm 未満の粒径の粒子が多数生成されている。これらの SEM 画像から、粒子を 200 個測長することで粒子の平均粒径 d および標準偏差 σ を導出した。生成粒子の d および σ の SCL 依存性を、Fig.3 に示す。同図から、SCL を下げるほど(より大きく変調させるほど)、 d が小さくなっている。このことから、変調度 SCL に依存して d が変化するという。生成粒子を XRD 分析することで、粒子の結晶組成を測定した。その結果、60% SCL の生成粒子にのみ原料由来の Ti や Al の結晶ピークが検出された。これは、60% SCL 条件時の原料供給量が非常に多かったために、反応容器内における Ti 原子に対する O 原子の割合が低下してしまったためであると考えられる。一方で、80% SCL および 70% SCL の粒子に、Rutile-TiO₂ および Anatase-TiO₂ の結晶ピークが検出されたものの、Ti や Al および Al₂O₃ の結晶ピークは検出されなかった。さらに、80% SCL および 70% SCL の粒子を TEM/EDX mapping 分析した結果、粒子にはほぼ均一に Al が分布していた。Fig.4 に、生成粒子の拡散反射スペクトル %R を示す。同図から、市販の TiO₂ NPs と比較して、Al-doped TiO₂ NPs における光の反射率が低い。これは、TiO₂ のバンドギャップが狭域化していることを示す。以上から、TiO₂ NPs 中に Al がドーピングされているといえる。回収された粒子の総重量から、本実験における Al-doped TiO₂ NPs の生成効率を求めた。その結果、 $g_{pow}=12$ g/min において、約 400 g/h の生成効率であった。この値は従来法を用いた場合と比較して 10-20 倍高い生成効率である。

(2) TiO₂ ナノ粒子生成過程の分光観測からの検討

①二次元分光観測条件

NPs の生成条件は、前節とほぼ同様である。ただし変調および原料間歇供給の影響のみを検討するために、クエンチングガスを未供給とした。原料として Ti 粉末を用いた。変調条件および原料供給条件を、無変調・原料連続供給(NM-CF)および 80% SCL・原料間歇供給(PM-IF)とした。この様なナノ粒子生成時におけるコイル終端下の二次元分光観測を行った。熱プラズマからの発光を、カメラレンズを通した後にビームスプリッターで二つ

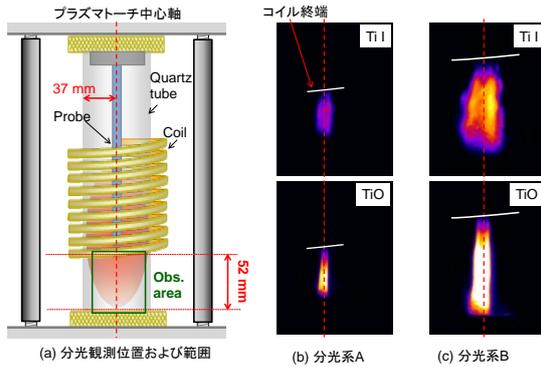


Fig.5 分光観測位置および範囲

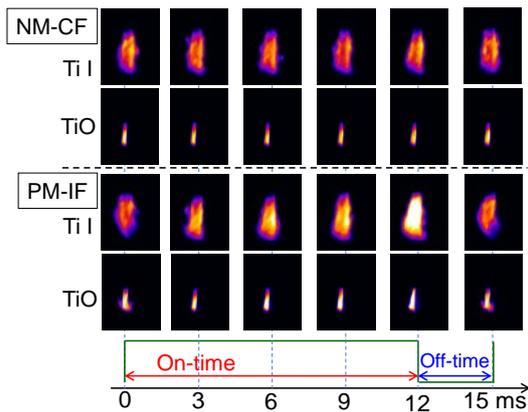


Fig.6 プラズマトーチにおける2次元分光観測結果

に分岐させた。分岐された光をそれぞれ画像分光器(分光系 A および B)および高速度ビデオカメラを用いて分光観測することで、2波長の分光画像を同時に測定した。分光系 A で TiO (621 nm) を観測し、分光系 B で Ti I (453.32 nm) および O I (777.54 nm) を観測した。TiO および Ti I は同時に観測を行った。二次元分光観測位置および観測範囲を、Fig.5 に示す。観測位置はコイル終端下 52 mm の領域である。同図(a)および(b)が、Ti I および TiO の観測結果である。分光系 B に対して分光系 A で得られる画像が小さくなっている。これは分光系の焦点距離の違いによるものである。

②原子・分子スペクトル発光強度の二次元分光観測結果

Fig.6 に、コイル終端下における放射強度の二次元分布を示す。NM-CF から、Ti I の放射強度が時間的に若干変動している。これは、原料粉体の連続供給時であってもトーチ内に供給される Ti 原料粉体の量が完全には一定にならないことを示している。また、広い範囲で Ti I 放射強度が検出されている。このことから、Ti 原料が蒸発することで生成された Ti 原子は、軸方向のガス流によりトーチ下流域へ輸送されると共に、径方向に拡散すると推定される。トーチ上流域と比較してトーチ下流域の TiO 放射強度が強く検出されてい

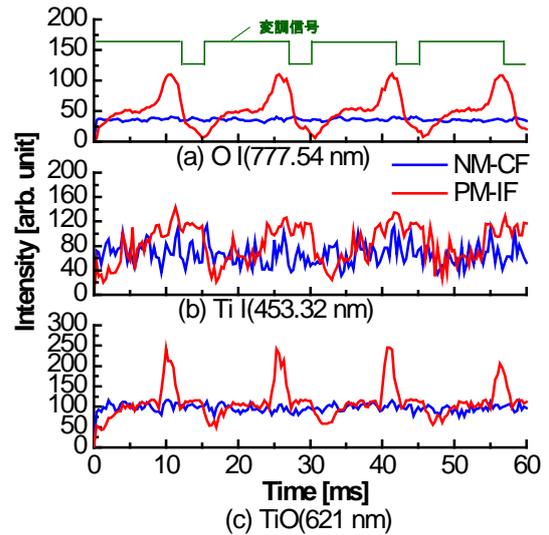


Fig.7 コイル下 5 mm 位置における Ti および TiO スペクトル強度の時間変化

る。このことから、トーチ下流域において多数の TiO 分子が生成されているといえる。また、トーチ内の温度が TiO 分子が優位に生成され得る数千 K の温度領域まで低下していると考えられる。PM-IF では、Ti I 放射強度が時間的に変動している。これは、熱プラズマの変調および原料間歇供給の影響である。9 ms 近傍で Ti および TiO 放射強度が著しく増加している。これは、原料間歇投入時にのみ見られる特徴的な Ti I および TiO の放射強度変化であり、この変化がナノ粒子の大量生成に大きく関係していると考えられる。Fig.7 に、コイル終端下 5 mm における放射強度の時間変化を示す。NM-CF 時の O I に時間的な変化がほぼないことから、NM-CF では定常的な熱プラズマがトーチ内に生成されているといえる。一方で、PM-IF では O I の放射強度が熱プラズマの変調に同期して変化している。このことから、トーチ内の温度場が熱プラズマの変調に同期して変化していると考えられる。PM-IF では TiO 放射強度も変調に追従して変化している。さらに、On-time 後約 9 ms 経過後に TiO 放射強度が急激に増加している。このことから、変調・原料間歇供給時では On-time の終盤から Off-time にかけて TiO 分子が優位に生成されると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- [1]. Naoto Kodama, Yasunori Tanaka, K. Kita, Y. Ishisaka, Y. Uesugi, T. Ishijima, S. Sueyasu, K. Nakamura, Fundamental study of Ti feedstock evaporation and precursor formation process in inductively coupled thermal plasmas during TiO₂ nanopowder synthesis, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol.49(30), 305501, 2016.8, DOI:

- 10.1088/0022-3727/49/30/305501(査読有)
- [2]. N. Kodama, K. Kita, Y. Tanaka, Y. Uesugi, T. Ishijima, S.Watanabe, K. Nakamura, Two-dimensional spectroscopic observation of a pulse-modulated induction thermal plasma torch for nanopowder synthesis, J. Phys.: Conf. Ser., Vol. 550, 012026, 2014.12(10pp) (査読有)
doi:10.1088/1742-6596/550/1/012026
- [3]. N. Kodama, Y. Tanaka, K. Kita, Y. Uesugi, T. Ishijima, S. Watanabe and K. Nakamura, A method for large-scale synthesis of Al-doped TiO₂ nanopowder using pulse-modulated induction thermal plasmas with time-controlled feedstock feeding, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol.47, 195304, 2014.4 (11pp) (査読有)
doi:10.1088/0022-3727/47/19/195304
- [学会発表] (計 18 件)
- [1]. Yasunori Tanaka, N. Kodama, Y.Ishisaka, Y.Uesugi, T.Ishijima, S.Sueyasu, S.Watanabe and T.Nakamura, Nanopowder synthesis processes using the time-controlled induction thermal plasmas, Joint 13th Asia Pacific Physics Conference and 22nd Australian Institute of Physics Congress, Brisbane, Australia (Invited lecture), 2016.12.7
- [2]. Yasunori Tanaka*, Non-Equilibrium Simulation of 'Thermal' Plasmas, Gordon Research Conference (Invited talk), 2016.7.27, Andover, USA
- [3]. N. Kodama*, K. Kita, Y. Ishisaka, Y. Tanaka, Y. Uesugi, T. Ishijima, K. Nakamura, S. Sueyasu (Oral&Poster), 2-D temperature estimation in Ar-O₂ induction thermal plasmas for TiO₂ nanopowder synthesis, 14th High-Tech Plasma Processes, S6-17, 2016.7.5, Munich, Germany
- [4]. Y. Tanaka*, Y.Ishisaka, N.Kodama, K.Kita, Y. Uesugi, T. Ishijima, S. Sueyasu, K. Nakamura (Oral&Poster), High rate synthesis of Si/SiOx nanoparticles/nanowires using modulated induction thermal plasmas with controlled feedstock feeding, 14th High-Tech Plasma Processes, S6-8, 2016.7.5, Munich, Germany
- [5]. N.Kodama*, K. Kita, Y. Ishisaka, Y. Tanaka, Y. Uesugi, T. Ishijima, S. Sueyasu, K. Nakamura (Oral), Estimation on two-dimensional distribution of Ti excitation temperature during Ti feedstock injection into Ar induction thermal plasma torch, 18th Int.Congress on Plasmas Physics (ICPP2016), B3P1-4, 2016.6.28, Kaoshung, Taiwan
- [6]. Y.Tanaka*, Development of various types of induction thermal plasma source and their applications to materials processings, 18th Int.Congress on Plasmas Physics (ICPP2016), B1A2-3, 2016.6.27 (Invited lecture), Kaoshung, Taiwan
- [7]. Y.Tanaka*, Modulated Induction Thermal Plasmas for Large-Scale Nanopowder Synthesis, 13th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology (APCPST2016), 2016.5.21, Shanghai, China (Plenary Invited lecture)
- [8]. Yousuke Ishisaka*, Kentaro Kita, Naoto Kodama, Yasunori Tanaka, Yoshihiko Uesugi, Tatsuo Ishijima, Shiori Sueyasu, Keitaro Nakamura(Poster), Comparison of intermittent synchronized feeding and continuous feeding of feedstock during Si nanoparticle synthesis using pulse modulated induction thermal plasmas, 13th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology (APCPST2016), PC1, 2016.5.20, Shanghai, China
- [9]. Y.Ishisaka*, K.Kita, N.Kodama, Y.Tanaka, Y. Uesugi, T.Ishijima, S.Sueyasu, K.Nakamura (Poster), Silicon nanoparticles synthesized by pulse-modulated induction thermal plasmas with intermittent feedstock feeding, ISPlasma2016/ICPLANTS2016, 10P23, 2016.3.8, Nagoya, Japan
- [10]. Kentaro Kita*, Yousuke Ishisaka, Naoto Kodama, Yasunori Tanaka, Yoshihiko Uesugi, Tatsuo Ishijima, Shiori Sueyasu, Keitaro Nakamura (Oral), Two-Dimensional Spectroscopic Observation from Ar/H₂ Modulated Induction Thermal Plasma for Si Nanopowder Synthesis, APSPT-9/ SPSM-28, 13PM-C-3, 2015.12.12, Nagasaki, Japan
- [11]. Yasunori Tanaka*, Yousuke Ishisaka, Kentaro Kita, Naoto Kodama, Tatsuo Ishijima, Yoshihiko Uesugi, Shiori Sueyasu, Keitaro Nakamura (Oral), Silicon Nanoparticle Synthesis using Pulse-Modulated Induction Thermal Plasmas with Intermittent Feedstock Feeding, APSPT-9/ SPSM-28, 13AM-C-1, 2015.12.12, Nagasaki, Japan
- [12]. Naoto Kodama*, Kentaro Kita, Yosuke Ishisaka, Yasunori Tanaka, Yoshihiko Uesugi, Tatsuo Ishijima, Shiori Sueyasu, Keitaro Nakamura (Oral), Investigation on evaporation of Ti feedstock and formation of precursor TiO molecules during TiO₂ nanopowder synthesis in induction thermal plasma with time-controlled feedstock injection, GEC-68/ICRP-9/SPP-33, FT4.00004, 2015.10.13, Honolulu, USA
- [13]. Yasunori Tanaka*, Weixuan Guo, Naoto Kodama, Kentaro Kita, Yoshihiko Uesugi, Tatsuo Ishijima, Shu Watanabe, Keitaro Nakamura (Oral), Influence of quenching gas injection on the temperature field in

pulse-modulated induction thermal plasma for large scale nanopowder synthesis, GEC-68/ICRP-9/SPP-33, PR1.00003,2015.10.15, Honolulu,USA

- [14]. N.Kodama*, K.Kita, Y.Tanaka, Y.Uesugi, T.Ishijima, S.Watanabe, K.Nakamura (Poster), Spectroscopic study on evaporation of Ti feedstock intermittently supplied and formation of precursor TiO in TiO₂ nanopowder synthesis in the induction thermal plasma torch, 22nd Int. Sym. Plasma Chem. (ISPC-22), P-II-12-10, 2015.7.7
- [15]. N.Kodama*, K.Kita, Y.Tanaka, Y.Uesugi, T.Ishijima, S.Watanabe, K.Nakamura (Oral), Feedstock evaporation and precursor formation in TiO₂ nanoparticle synthesis processes in pulse-modulated induction thermal plasmas torch, ISPlasma/IC-PLANTS 2015, C1-O-02, 2015.3.28
- [16]. K. Kita, N. Kodama, Y.Tanaka, Y.Uesugi, T.Ishijima, S.Watanabe, K. Nakamura (Poster), High Production Rate Synthesis of Fe-doped TiO₂ nanopowder using Pulse-Modulated Induction Thermal Plasmas with Time-Controlled Feedstock Feeding, 12th Asia Pacific Conf. Plasma Technol. & 27th Symp. Plasma Sci. for Materials (APCPST12/SPSM27),2014.9.1, Adelaide, Australia
- [17]. N. Kodama*, K.Kita, Y.Tanaka, Y.Uesugi, T.Ishijima, S.Watanabe, K.Nakamura (Poster), Two-Dimensional Spectroscopic Observation in the Plasma Torch for Pulse-Modulated Induction Thermal Plasmas for Nanopowder Synthesis, High-Tech Plasma Processes HTTP-2014,PS2-39, 2014.6.25, Toulouse, France
- [18]. Y. Tanaka*, N.Kodama, K.Kita, Y.Uesugi, T.Ishijima, S.Watanabe, K.Nakamura (Oral), Adoption of Pulse-Modulated Induction Thermal Plasmas with Time-Controlled Feedstock Feeding to High Production Rate Synthesis of Metallic Ion Doped TiO₂ Nanopowder, High-Tech Plasma Processes HTTP-2014, 2014.6.25, Toulouse, France (Keynote lecture)

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

(2)研究分担者

上杉 喜彦 (UESUGI, Yoshihiko)
金沢大学・電子情報学系・教授
研究者番号 : 90213339

石島 達夫 (ISHIJIMA, Tatsuo)
金沢大学・サステナブルエネルギー研究センター・教授
研究者番号 : 00324450