

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24年 5月 22日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2011

課題番号：20360098

研究課題名（和文） 液中プラズマの放電特性に関する研究

研究課題名（英文） Discharge characteristics of in-liquid plasma

研究代表者

野村 信福 (NOMURA SHINFUKU)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20263957

研究成果の概要（和文）：

大気圧以上の圧力環境下で高周波液中プラズマを発生させ、その気泡挙動と放電特性を調べた。液中プラズマの電離度は0.4MPaのとき約0.1%であるが、気泡内の電子は、高周波による荷電粒子の激しい運動によって気泡内に数千Kの化学反応場を提供する。液中プラズマはプラズマ自身を熱源とした沸騰現象であるので高過熱度の沸騰現象を液体中に維持することができる。液中プラズマ内に金属棒を導入すると金属ナノ粒子を合成することができる。

研究成果の概要（英文）：

The behavior of bubbles and discharge characteristics generated by a high frequency in-liquid plasma was investigated in liquids under higher pressure than atmospheric pressure. The degree of ionization of the in-liquid plasma is approximately 0.1% at 0.4MPa, as estimated from the electron density, however, the electrons remain in the plasma reaction field within the bubbles where temperatures of several thousand degrees are created as a result of the harsh vibration by the high frequencies. The in-liquid plasma maintains a high superheated because a boiling phenomenon in the in-liquid plasma uses the plasma itself as a heating source. Metric nanoparticles can be synthesized by feeding a metallic rod a source material into in-liquid plasma.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
総計	13,100,000	3,930,000	17,030,000

研究分野：熱工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：熱工学, プラズマ加工, プラズマ・核融合, ナノ材料, 水素

1. 研究開始当初の背景

従来の気相プラズマ化学蒸着法では、成膜時に基材表面温度が上昇するため、熱に弱い材料への蒸着が困難であるという欠点を有し、成膜速度にも限界があった。これらの問題を解決する目的で、著者らは液体中の気泡

中にマイクロ波や高周波を照射してプラズマを発生させる液中プラズマ法を開発し、従来の気相プラズマプロセス技術に変わる手法として提案した。液体中にプラズマを発生させる方法は古くから知られていたが、それまではアーク放電やパルス放電を使った絶

縁工学の観点から研究されていた。プラズマの高温度の加熱によって高速に液体が気泡内部に蒸発し、プラズマの化学反応を促進させる。これまでに、高速低温成膜や燃料ガスの生成などの分野で一定の成果をあげていた。液中プラズマは、液中の気泡内に発生する気相プラズマや蒸気プラズマの一種であることが明らかになってきたが、その内部の放電形態はよくわかっていなかった。

2. 研究の目的

研究の最終目的は、液体中でプラズマを発生させる新しいプラズマ技術を利用した製造技術を確立することである。このための基礎研究として、本研究では、27.12MHzの高周波液中プラズマを発生させ、電子温度、電子密度などのプラズマパラメーターを実測し、プラズマの放電特性やその挙動を調べた。次に、2.45GHzのマイクロ波を使ってナノ粒子合成実験を実施した。

3. 研究の方法

(1) 液中プラズマ放電特性

高周波液中プラズマの実験装置の概略を図1に示す。実験では直径3mmのタングステン棒の先端を鈍角に尖らせて、肉厚1.5mm、外径6mmの石英管に挿入したものを電極として使用した。対向電極は直径6mmのアルミ棒を使用し、電極間距離は約20mmである。容器内を純水(約520mL)で満たした後、高周波電源(27.12MHz)から電力を供給し、反射電力が極力小さくなるように整合をとり電極先端でプラズマを発生させた。各圧力での入射と反射電力は表1に示している。入射と反射電力の差は電気出力として記録した。

(2) ナノ粒子の合成実験

ナノ粒子の合成実験では2.45GHzのマイクロ波を使用した。図2は実験装置の概略図である。同軸型電極はCuの内導体、テフロン誘電体、真鍮製の外導体からなり、反応容

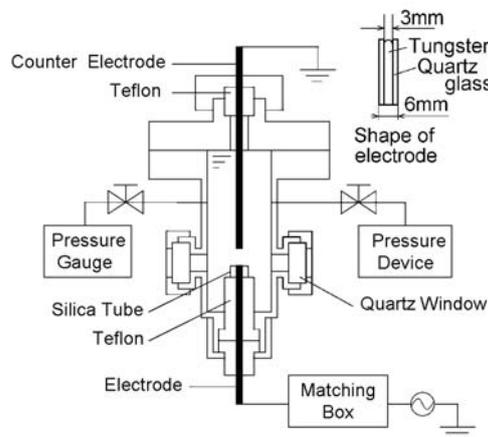


図1 高周波プラズマ実験装置

器の底面に垂直に設置されている。同軸型電極の上部には中心に穴を開けたアルミのプレートが取り付けられている。内導体の先端とプレートとの距離は4.0mmである。ナノ粒子を合成したい金属ワイヤーを上部から挿入し、ワイヤー先端が内導体の先端中心に向かい合うようにしている。反応容器は内径55mm、外径60mmのポリカーボネート管を使用し導波管の上部に設置した。反応容器内の圧力は純水が注入された後、アスピレーターによって減圧調整した。スタブチューナーとプランジャーを調節しプラズマをワイヤー先端で発生させナノ粒子を合成した。ナノ粒子が合成されると溶液が着色される。この溶液をTEM、電子回折、吸光、XRDによって調べた。XRDでは、合成後の溶液を減圧して蒸発させ、残った粉末を分析した。プラズマへの供給電力は、マイクロ波発振装置から投入した入射電力と反射電力から計算した。

4. 研究成果

(1) 液中プラズマの放電特性結果

27.12MHzの高周波電源を用いて液中および気相中でプラズマを発生させ、プラズマ発生前後の電流-電圧波形をオシロスコープで測定した。図3は液中プラズマ発生前後の等価回路である。液中プラズマは、気泡の中でプラズマが発生しているので、気泡内ではコンデンサと抵抗の並列回路、液体の部分では、純水が誘電体の役割を果たしたコンデンサからなり、これらが直列につながった等価回路であると仮定すると、電流電圧波形を定性

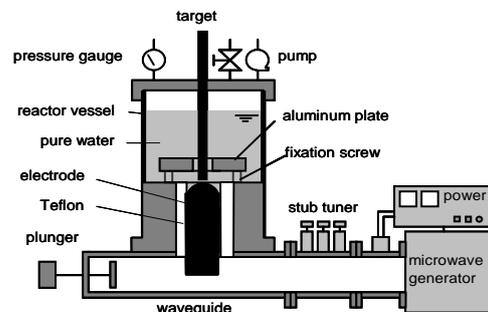
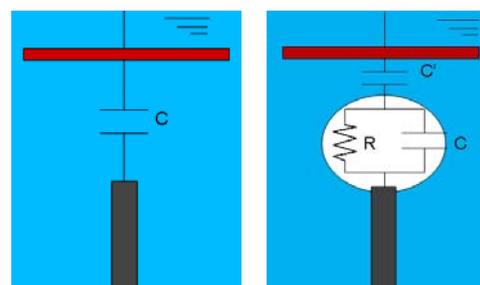


図2 ナノ粒子合成実験



(a)プラズマ発生前 (b)プラズマ発生後

図3 液中プラズマの等価回路

的に説明できることを明らかにした。

次に、圧力 10hPa~400kPa までの水中プラズマの内部特性が調べられた。図 4 は電子温度と圧力の関係を調べた結果である。電子温度は分光測定から得られる H_α と H_β の発光の強度比から求めた。大気圧での電子温度を比べると出力の違いにより電子温度に 5%程度の差があるものの、雰囲気圧力を増加させることによりプラズマの電子温度が下降する様子がわかる。圧力が上昇するにつれて電子とイオン、中性粒子との衝突回数が多くなるため電子の運動エネルギーが小さくなり電子温度は低くなる。気相でのプラズマと比較を行うと気相プラズマの電子温度は圧力 101~500kPa において約 8000K であることから液中プラズマでは電子温度は気相の場合の 1/2 以下となっている。これは液中プラズマではプラズマのすぐ傍に液相があるためにプラズマの熱が拡散するためである。

図 5 は圧力が 0.4MPa のときの発光スペクトルをスペクトルシュミレーターの LIFBASE を用いて、OH 温度の推定を行った結果である。温度を 5080K とすると計算値と実験値はよく一致する。図 6 は OH の回転温度である。温度は系圧力の増加とともに高くなり、大気圧で 3500K、その後圧力が上昇し、4 気圧で約 5000K に到達する。図 7 は分光測定から得られる H_β の半値幅から求めた電子密度である。雰囲気圧力を増加させることによりプラズマの電子密度は約 $3.5 \times 10^{20} \text{m}^{-3}$ から約 $5.8 \times 10^{21} \text{m}^{-3}$ に上昇している。これは圧力が上昇するにつれて気泡内の水分子が増えるため電子

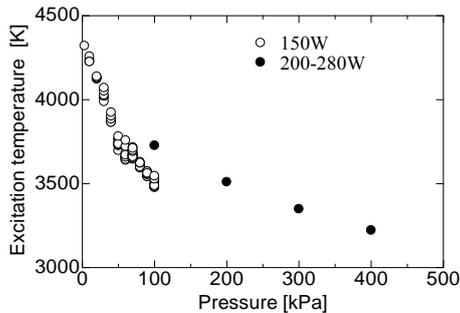


図 4 電子の励起温度。

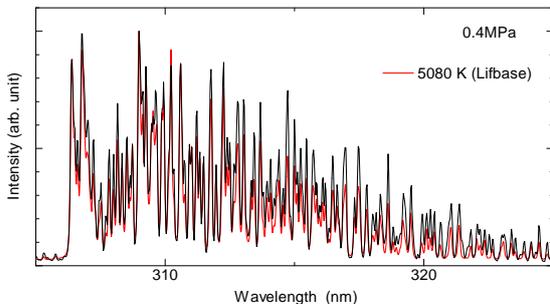


図 5 スペクトルシュミレーター-LIFBASE による OH (A-X) 発光のフィッティング結果

の衝突回数が増え、その結果、単位体積当りの α 作用による電離が多く起こったためだと考えられる。

高速ビデオカメラで撮影された気泡の挙動を画像処理することにより、気泡発生頻度 f と気泡が電極から離れるときの離脱直径 d を導き周期と離脱直径の関係調べた。気泡が電極から離脱してから次の気泡が電極から離脱するまでを 1 周期とし、1 周期における最大直径を離脱直径として記録した。図 8 は離脱直径と離脱周期の関係である。圧力が増加すると、離脱直径、離脱周期ともに小さくなっている。一般に核沸騰では、 $f \cdot d = 80 \sim 110$ であるので、従来の核沸騰での値より 3~4 倍程度大きい。圧力を増加させることにより $f \cdot d$ の値は約 250 から約 350 と増加している。また、すべての実験データが fd

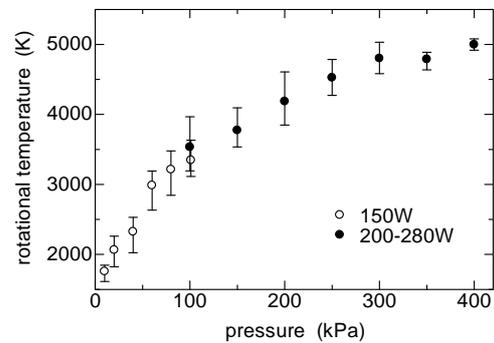


図 6 OH の回転温度

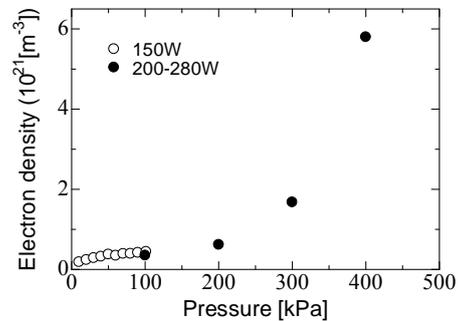


図 7 電子密度の測定結果

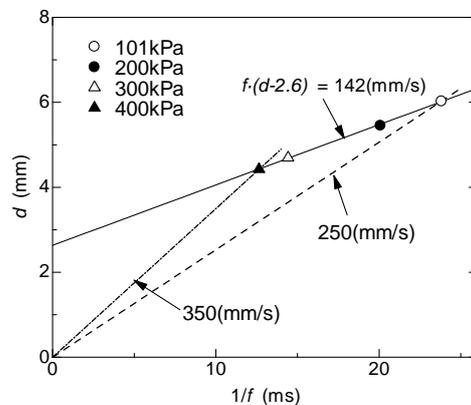


図 8 気泡直径と離脱周期の関係

関数とする直線上にある。

従来、沸騰現象は加熱壁から発生するが、液中プラズマでは液体中のプラズマを熱源として沸騰が発生する。図 9 は 400kPa で発生するプラズマの様子である。写真からは放電が発生している箇所を除いて電極は液体に接している。放電している部分は電極の一部であり、電極全体の表面温度はそれほど高くなっていないことを示唆している。また、沸騰は電極から離れた位置で発生しているように見える。

図 10 は大気圧下で得られる典型的な沸騰曲線である。例えば、電気出力を電極の断面積で割って得られる熱流束を使って、実験点を図中にプロットすると、バーンアウト熱流束を越えて、数千 K の過熱度を持つ沸騰現象が実現していることになる。これは、通常の加熱壁からの沸騰では実現困難な現象である。電子密度から推測される液中プラズマの電離度は 0.1% 程度であるが、液中プラズマはこの荷電粒子の運動によって気泡内に数千 K の化学反応場を液中に提供できる。

(2) ナノ粒子の合成実験の結果

Mg($\phi 1.6\text{mm}$), Zn($\phi 1.0\text{mm}$), Ag($\phi 1.0\text{mm}$)ワイヤーでの各実験により合成されたナノ粒子の TEM 写真を図 11 に示す。容器内の圧力は 20kPa である。それぞれのナノ粒子におい

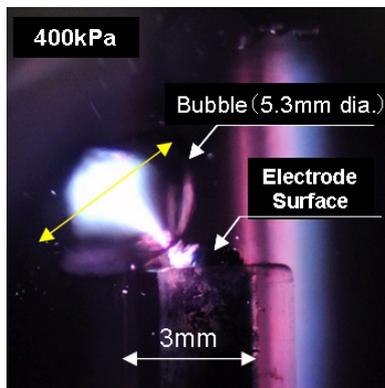


図 9 400kPa で発生する液中プラズマ

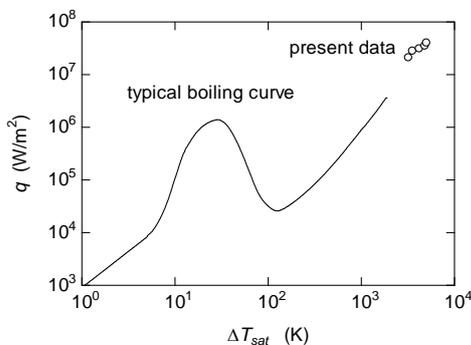


図 10 典型的な沸騰曲線と液中プラズマの熱流束の比較

て、吸光度測定や XRD 測定を用いて、金属ナノ粒子の同定を行った。Mg ワイヤーでは Mg ナノ粒子が合成された。合成後は溶液が白色に着色された。粒子の形は六角形、切頂六角形、三角形をしていた。図 11(a)の右上に、一つの粒子の電子回折像を示す。電子回折像から入射方位を計算し、[0001]入射であることが分かる。複数のナノ粒子においても同じ電子回折像で、同様の指数付けができた。すべての粒子において、特定の二面は成長せずに他の面が成長し、六角形や切頂六角形、三角形のプレートとして成長していく。粒子分布を調べると、六角形が一番多く、約 50nm の粒子が多く存在していた。Zn ワイヤーでは Zn と ZnO ナノ粒子が合成できる。Zn/ZnO ナノ粒子は、長さ約 100nm の先端の尖った柱型の粒子が大量に凝集し、花びら型をしていた。実験後の溶液は灰色に着色された。Ag ワイヤーでは Ag ナノ粒子が合成され、直径 6nm ほどの球形のナノ粒子で、合成後の溶液は黄色に着色された。

直径 1mm の W ワイヤーを用いて合成を行った場合、圧力によって合成後の溶液の着色に違いが出た。そこで、圧力が 20kPa の場合と 101kPa の場合とで比較した。それぞれ合成されたナノ粒子の TEM 写真を図 12 と図 13 に、粒径分布を図 14 に示す。20kPa で合成した場合、実験後の溶液は濃い青色に着色され、直径 8nm ほどの球形の粒子が多く存在し、わずかに長方形の粒子が確認された。101kPa で合成した場合、白みを帯びた青色の溶液となる。直径 14nm の粒子が多く存在し、50nm の大きなサイズの四角形や、ひし形の粒子も確認された。20kPa に比べ 101kPa で合成した場合の方が大きなナノ粒子が多く存在し、四角

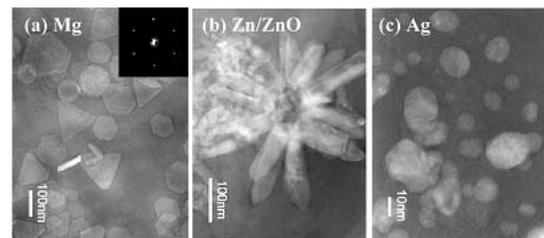


図 11 ナノ粒子の TEM 写真, 20kPa

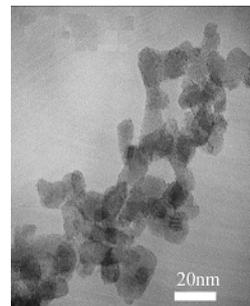


図 12 タングステン (W) ナノ粒子の TEM 写真, 20kPa

形やひし形の粒子の数も増加した。XRD 測定からどちらの場合も WO_3 ナノ粒子であると同定されたが、20kPa に比べ、101kPa の場合はピークの幅が狭くなった。ひし形や四角形の粒子の数が圧力の増加に伴って増加したことや、粒子径が大きくなったことが考えられる。また、粒子に格子縞が確認できた。格子縞の幅からも、単結晶の単斜晶構造をした WO_3 であることが明らかになった。101kPa で増加した四角形やひし形の粒子の詳しい形を分析した結果を図 13 に示す。ひし形の柱の形をしている為、角度によってはひし形や長方形に見える。

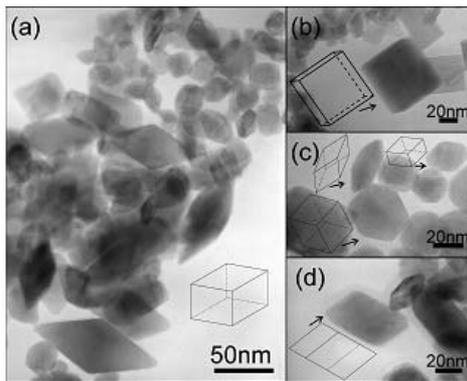


図 13 W 粒子の TEM 画像, 101kPa

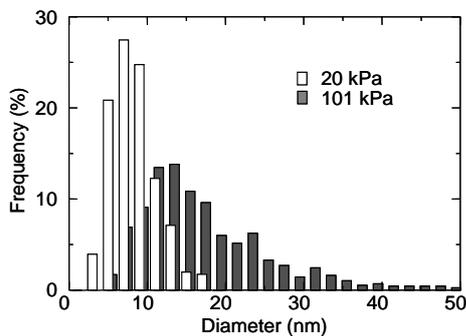


図 14 W ナノ粒子の粒径分布

最後に、ナノ粒子の合成速度を調べるため、W ワイヤを用いて純水中で合成を行った。まず、ワイヤ直径による影響を調べるため、直径が 1.0mm と 2.0mm の W ワイヤを圧力 10kPa で実験した。結果を図 15 に示す。直径が大きくなると、合成が開始される電力は 100W 程度増加したが、曲線の軌道はほとんど変化しなかった。次に、圧力の影響を調べるため、使用するワイヤを直径 1.0mm とし、圧力を 80kPa の場合で実験した。圧力を変えても合成速度はほとんど変わらないという結果を得た。

ワイヤ直径が大きいと、合成が開始される電力は大きくなるが、圧力による合成速度への影響は小さい。

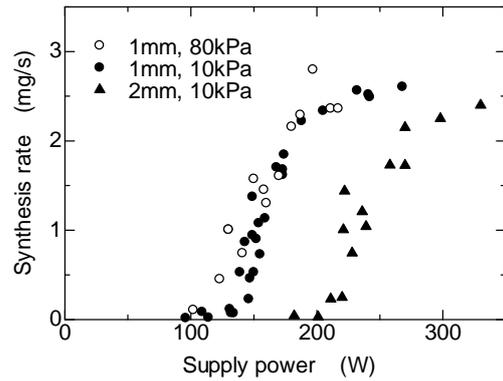


図 15 ナノ粒子の合成速度

(3) 今後の研究の推進方策

液中プラズマの放電特性やプラズマパラメータが明らかになった。また、ナノ粒子の合成が容易にできることから、今後は、プラズマ CVD による成膜実験やナノテク材料合成などの応用研究に展開していく。このため、アルコール系有機溶媒中でのプラズマの放電特性を明らかにしていくと同時に、半導体材料や燃料電池用材料の合成、およびプラズマの熱や分解技術を利用した難分解物質からのエネルギー生成技術へと研究を展開していく。

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 6 件)

- ① Y. Hattori, S. Mukasa, H. Toyota, T. Inoue, S. Nomura, Continuous synthesis of magnesium-hydroxide, zinc-oxide, and silver nanoparticles by microwave plasma in water, *Materials Chemistry and Physics*, **131**, 425-430, 2011. 査読有。
- ② S. Nomura, S. Mukasa, H. Toyota, H. Miyake, H. Yamashita, T. Maehara, A. Kawashima, F. Abe, Characteristics of in-liquid plasma in water under higher pressure than atmospheric pressure, *Plasma Sources Science and Technology*, **20**, 034012-1-034012-7, 2011, 査読有。
- ③ Y. Hattori, S. Mukasa, H. Toyota, T. Inoue, S. Nomura, Synthesis of zinc and zinc oxide nanoparticles from zinc electrode using plasma, *Material Letters*, **65**, 2010, 188-190, 2011, 査読有。
- ④ S. Mukasa, T. Maehara, S. Nomura, H. Toyota, A. Kawashima, Y. Hattori, Y. Hashimoto, H. Yamashita, Growth of bubbles containing plasma in water by high-frequency irradiation, *International journal of Heat and Mass Transfer*, **53**,

- 3067-3074, 2010, 査読有.
- ⑤ S. Mukasa, S. Nomura, H. Toyota, T. Maehara, F. Abe, A. Kswashima, Temperature distributions of radio-frequency plasma in water by spectroscopic analysis, Journal of Applied Physics, **106**, 113302(6p.), 2009, 査読有.
- ⑥ S. Nomura, H. Toyota, S. Mukasa, H. Yamashita, T. Maehara, A. Kawashima, Production of hydrogen in a conventional microwave oven, Journal of Applied Physics, **106**, 073306(4pp), 2009, 査読有.

[学会発表] (計 6 件)

- ① 野村信福, 鎌野陽大, 向笠忍, 豊田洋通, マイクロ波を用いたクラスレートハイドレート分解, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2011, 2011 年 10 月 30 日, 浜松.
- ② S. Nomura, S. Mukasa, H. Toyota, T. Maehara, Y. Hattori, Characteristics of the Boiling Phenomena in In-liquid Plasma, The 20th International Symposium on Plasma Chemistry, 2011 年 7 月 28 日, Philadelphia, USA.
- ③ S. Nomura, S. Mukasa, H. Toyota, Discharge Characteristics and Boiling Phenomena of In-liquid Plasma, The 3rd International Conference on Microelectronics and Plasma Technology (招待講演), 2011 年 7 月 7 日 Dalian, China.
- ④ 野村信福, 向笠忍, 豊田洋通, 液中プラズマによる沸騰現象, 第 48 回伝熱シンポジウム 2011 年 6 月 3 日, 岡山.
- ⑤ S. Nomura, H. Toyota, S. Mukasa, H. Yamashita, T. MAehara, A. Kawashima, Characteristics of in-liquid plasma in water and hydrocarbon liquids, Int. workshop on plasma with liquids, Mearch, 24, 2010, Matsuyama.
- ⑥ S. Nomura, H. Yamashita, H. Toyota, S. Mukasa, Y. Okamura, Simultaneous Production of Hydrogen and Carbon Nanotubes in a Conventional Microwave Oven, Int. Symposium on Plasma Chemistry(ISPC19), Bochum, Germany, July, 28, 2009.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

出願年月日: 2011 年 2 月 1 日

国内外の別: 国外

名称: ナノ粒子およびナノ粒子製造方法

発明者: 服部吉晃, 野村信福, 豊田洋通, 向笠忍

権利者: 国立大学法人愛媛大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-179186

出願年月日: 2011 年 8 月 1 日

国内外の別: 国内

名称: プラズマ用アンテナ電極及びプラズマ発生装置

発明者: 豊田洋通, 野村信福

権利者: 国立大学法人愛媛大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-267354

出願年月日: 2011 年 11 月 30 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: 液中プラズマ発生方法

発明者: 野村信福, 豊田洋通, 前原常弘

権利者: 国立大学法人愛媛大学

種類: 特許第 4517098 号

番号: 特願 2009-114083

取得年月日: 2010 年 5 月 28 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.me.ehime-u.ac.jp/labo/kikaiene/netubutu/achievements.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野村 信福 (NOMURA SHINFUKU)

愛媛大学・理工学研究科・教授

研究者番号: 20263957

(2) 研究分担者

向笠 忍 (MUKASA SHINOBU)

愛媛大学・理工学研究科・助教

研究者番号: 20284931

豊田 洋通 (TOYOTA HIROMICHI)

愛媛大学・理工学研究科・准教授

研究者番号: 00217572

(3) 連携研究者

山下 浩 (YAMASHITA HIROSHI)

愛媛大学・理工学研究科・准教授

研究者番号: 00182501