

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18265

研究課題名(和文) 新規な熱プラズマ反応場「多相交流アーク」による非白金系触媒ナノ粒子の創製

研究課題名(英文) Fabrication of Catalyst Nanoparticles by an Innovative Multiphase AC Arc

研究代表者

田中 学 (Tanaka, Manabu)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：10707152

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、特異的な時間変動特性、空間分布特性を有する新規な熱プラズマ発生手法である「多相交流アーク」の基礎現象を解明し、非白金系触媒ナノ粒子の製造プロセスを構築することを目的とし、多相交流アークを用いた酸化物ナノ粒子、窒化物ナノ粒子を合成し、その生成機構の解明につながるナノ粒子前駆体の可視化に成功した。高速度カメラを用いたナノ粒子前駆体可視化システムを構築することで、熱プラズマ中の酸化物ナノ粒子前駆体の動的挙動を可視化した。さらに、ナノ材料合成を阻む熱プラズマ電極由来の不純物混入を防ぐため、電極消耗機構を解明し、その知見を基に低消費熱プラズマ発生システムを構築した。

研究成果の概要(英文)：Fundamental phenomena in a multiphase AC arc as an attractive thermal plasma source has been successfully understood on the basis of a high-speed visualization technique. Optical band-pass filter and the high-speed camera was combined to visualize nanoparticle precursor in thermal plasmas. In the present work, metal oxide nanoparticles such as aluminum oxide and titanium oxide and metal nitride nanoparticles were successfully synthesized. Moreover, their oxide molecular which are precursor of the nanoparticles and temperature field of the multiphase AC arc were visualized. In addition, an innovative generating system of AC arc system has been developed to improve electrode erosion characteristics in the multiphase AC arc on the basis of the understanding of the electrode erosion mechanism in the thermal plasma. Electrode erosion was drastically reduced by new generating system due to the diode-rectification.

研究分野：プラズマ化学

キーワード：熱プラズマ 交流アーク 交流放電 多相交流 ナノ粒子 高速度カメラ ダイオード整流 電極消耗

1. 研究開始当初の背景

熱プラズマの発生技術としては、直流放電、交流放電、高周波放電を利用した発生手法などが挙げられる。電気エネルギーを熱・化学エネルギーに変換することで、10,000 K 以上の高温、高化学活性、急峻な温度勾配といった特異的高温反応場を容易に得ることができる。そのため、従来にはない組成や結晶構造を有する新機能性ナノ材料創成への応用が期待されている。しかし、従来の熱プラズマを用いたナノ材料合成プロセスでは、熱プラズマを発生させる際のプラズマ発生効率や、物質処理にかかるエネルギー効率が低いなどの面から、工業的に実用化されている例は多くない。そこで本研究では、従来の熱プラズマと比較してエネルギー効率に優れ、物質の大量処理が可能な多相交流アークに着目する。

多相交流アークは新規な熱プラズマ発生手法であるため、アークの変動現象や電極現象などの重要な基礎現象の理解が充分でない。これまでの研究において、多相交流アークは独自の時空間特性を有していることがわかっており、その特性が酸化物ナノ粒子の生成機構に大きな影響を与えることが予想される。そのため、多相交流アークを用いた効率的な酸化物あるいは窒化物ナノ粒子合成プロセスの構築には、その生成機構の理解および制御が不可欠である。しかし、酸化物・窒化物ナノ粒子は、生成機構に複雑な酸化・窒化反応を含むため、生成機構の計測・解析方法が少ないのが現状である。

2. 研究の目的

近年では、プラズマ中の酸化物ナノ粒子前駆体の可視化に関する新規性の高い手法が報告されている。高速度カメラとイメージング分光器を組み合わせることで、TiO₂ ナノ粒子の前駆体である熱プラズマ中の Ti、TiO 蒸気を可視化し、高周波熱プラズマ中の原料蒸発機構や酸化物生成機構、輸送機構を明らかにしている。

本研究では、多相交流アークによる酸化物ナノ粒子の生成機構を解明することを目的とした。酸化物ナノ粒子前駆体である、原料金属蒸気および酸化物蒸気の動的挙動の高速度カメラによる可視化を試みた。また、反応雰囲気中の酸素濃度が生成機構に及ぼす影響について評価した。

3. 研究の方法

図 1 に多相交流アーク発生装置を示す。装置は炉側面からプラズマトーチおよび複数の電極を放射状に均一に挿入し、各電極に位相のずれた 60Hz の交流電圧を印加し放電させる。本研究では 6 本の電極間にアークを発生させる 6 相放電での実験を行った。炉内には Air を約 300 L/min で流しているため、主なプラズマガスは Air であり、酸化雰囲気である空気プラズマを電極間で安定に発生さ

せた。また、W 電極の酸化防止のために Ar シールドガスを各電極 5 L/min 流している。酸化物ナノ粒子前駆体の挙動に及ぼす酸素分圧の影響を検討するため、雰囲気ガス中の酸素分圧を 18 ~ 29% の範囲で変化させ実験を行った。

装置上部から、平均粒径 10 μm の金属粉体をキャリアガス(Ar, Air)によりプラズマ中に導入した。金属粉体は蒸発し、下流の低温領域で過飽和状態になった蒸気が均一核生成、不均一凝縮することにより酸化物ナノ粒子が生成する。金属粉体の供給条件として、キャリアガス流量を 5 ~ 10 L/min、粉体供給量を 2 g/min とした。

多相交流アーク中では、プラズマガスや原料蒸発由来の金属蒸気の発光に加え、原料粒子、電極、装置壁面からの熱放射が同時に観測される。そのため、特定の成分のみの発光を観察することは従来困難である。そこで本研究では、特定の波長のみを透過するバンドパスフィルター(BPF)を用いた高速度カメラ計測を試みた。BPF の透過波長域は、発光分光計測の結果から選定し、高速度カメラの計測条件としては撮影速度を 1000 ~ 5000fps、露光時間を 0.2 ~ 1.0 ms とした

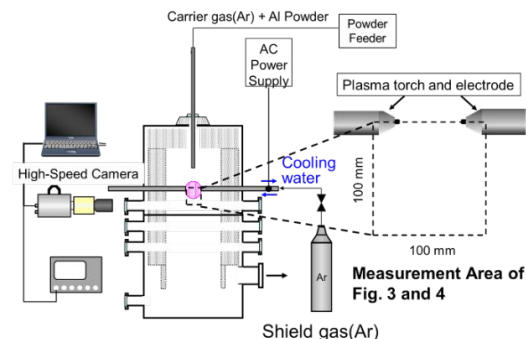


図 1 多相交流アークを用いたナノ粒子生成装置の全体図

4. 研究成果

(1) 熱プラズマの発光分光

分光計測により、酸化物蒸気の可視化に適した原料金属の選定をおこなった。図 2 に Ti、Al、Cu、Ni を原料に用いた際の、分光計測結果を示す。原料を Ti とした場合は TiO 蒸気からの、Al を原料とした場合には AlO 蒸気からの非常に強い発光が計測された。Cu が原料の場合にも、CuO 蒸気からの発光は観測できたが、TiO や AlO よりも発光強度は弱かった。また、Ni が原料の場合は NiO 蒸気からの発光は全く確認されなかった。以上より酸化物からの発光が強く、高速度カメラでの観察に適した Ti、Al を原料として選定した。BPF の透過波長として、Ti 蒸気観察用に 453.5 nm、TiO 蒸気に 621.5 nm、Al 蒸気に 670.0 nm、また AlO 蒸気に 514.5 nm の波長をそれぞれ選定した。

(2) 酸化物ナノ粒子の生成機構

選定した BPF と高速度カメラを組み合わ

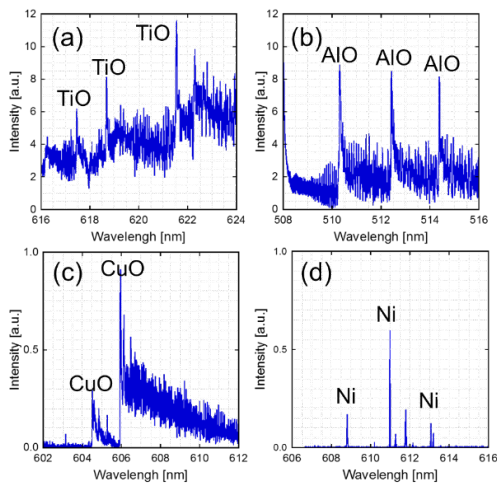


図2 多相交流アークの下流部における発光スペクトル(a) Ti, (b) Al, (c) Cu, および (d) Ni 系.

せることで、 Al_2O_3 ナノ粒子前駆体である、Al, AlO 蒸気の可視化を試みた。図3に、酸素濃度が18%における、Al 蒸気と AlO 蒸気の発光をとらえたスナップショットを示す。どの時間においても、Al 蒸気からの強い発光が観察部の上流で観察され、AlO 蒸気からの発光は観察部上流から下流にかけても観察された。発光強度は、その発光種の温度と数密度に大きく依存する。そこで、Al 原子、AlO 分子と、同じ温度の異なる発光種(Ar)との発光強度比を算出することで、Al, AlO 蒸気の相対濃度を評価した。

図4(a), (b)に、異なる酸素濃度におけるAl, AlO 蒸気の、時間平均した相対濃度分布を示す。18%および29%のいずれの酸素濃度条件においても、Al 蒸気がアーク放電領域に近い観察部上流に分布しており、AlO 蒸気はより下流領域に分布していることが確認できた。これは、上流の高温領域では、原料蒸発由来の Al 蒸気が分布しているが、下流の低温領域に輸送されることで Al 蒸気の酸化反応が進行し、AlO 蒸気が生成したためだと考えられる。また、酸素濃度の変化によって Al 蒸気, AlO 蒸気 の存在領域が大きく異なっていることが確認できた。

図5(a), (b)に、図4から得られた、半径方向が0 mmにおける軸方向の相対濃度値とプラズマ温度の分布を示す。AlO 蒸気が支配的になっている温度域に着目すると、酸素濃度が18%の時は3000~4000 K, 29%においては4000~5000 K程度であった。酸素濃度の増加に伴い、より高温領域に AlO 蒸気が分布していることがわかる。

図6(a), (b)に、酸素濃度が18%および29%の条件における平衡組成から求めた Al, AlO 蒸気 のモル分率を示す。酸素濃度の増加に伴い、より高温で AlO のモル分率が増加している。これは、酸素濃度の増加により、より高温域においても AlO が安定に存在できることを意味する。この傾向は計測結果と同様の

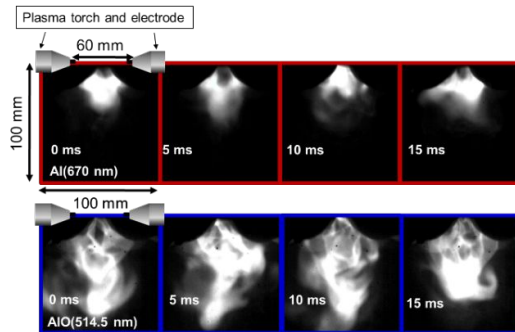


図3 高速度カメラを用いて可視化した Al 蒸気と AlO 分子の発光画像のスナップショット. 酸素濃度: 18%.

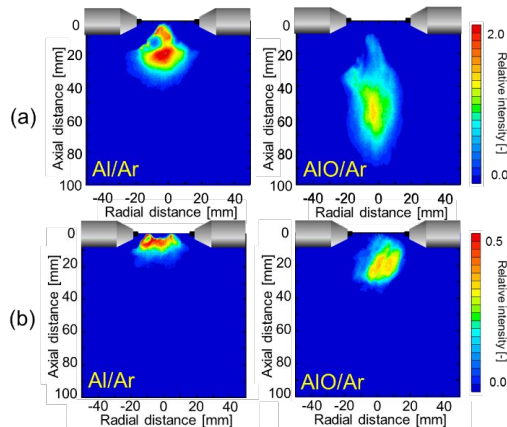


図4 Al 蒸気と AlO 蒸気の時間平均発光強度分布. (a)酸素濃度 18%. (b)酸素濃度 29%.

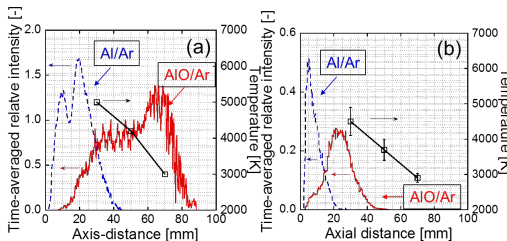


図5 Al 蒸気と AlO 蒸気の軸方向相対強度分布. (a)酸素濃度 18%. (b)酸素濃度 29%.

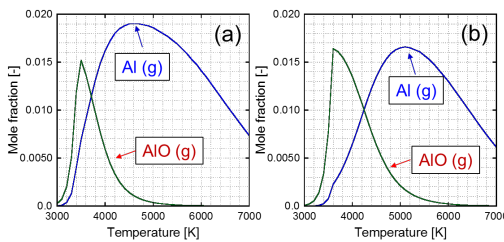


図6 AlO と Al の平衡組成. (a)酸素濃度 18%. (b)酸素濃度 29%.

傾向であることより、熱力学的な安定性が、ナノ粒子前駆体の空間分布特性に大きく影響を及ぼすことが見出された。

以上、平衡論により前駆体の分布特性を定性的に評価することに成功した。しかし厳密には、熱プラズマ中の反応非平衡性は無視できない現象である。酸化ナノ粒子前駆体の

反応非平衡性に関する検討の必要性が示唆された。

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5件)

1. Manabu Tanaka, et al.: Investigation of Temperature Characteristics of Multiphase AC Arc by High-Speed Visualization, *J. Fluid Sci. Technol.*, vol. 12, No. 3 No.17-00131, 2017.12. 査読有
2. Manabu Tanaka, et al.: Diode-rectified Multiphase AC Arc for Improvement of Electrode Erosion Characteristics, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 50, No. 46, 4656044, 2017.10 査読有
3. Taro Hashizume, Manabu Tanaka, and Takayuki Watanabe: Effect of Arc Current on Droplet Ejection from Tungsten-Based Electrode in Multiphase AC Arc, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 056101 (2017) 査読有
4. Manabu Tanaka, Taro Hashizume, Tomoyuki Imatsuji, Yushi Nawata, and Takayuki Watanabe: Investigation of Erosion Mechanism of Tungsten-Based Electrode in Multi-Phase AC Arc by High-Speed Visualization of Electrode Phenomena, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 07LC01 (2016) 査読有
5. Taro Hashizume, Manabu Tanaka, and Takayuki Watanabe: Investigation of Droplet Ejection Mechanism from Electrode in Multi-Phase AC Arc, *Quart. J. Jpn. Weld. Soc.*, **33**, p.44s-48s (2015) 査読有

[学会発表](計24件)

1. 田中学, 橋詰太郎, 渡辺隆行: 高速度カメラを用いた多相交流アークにおける電極現象の可視化, 化学工学会第83年会, I317 (2018.3.15 関西大学)
2. 丸山大貴, 橋詰太郎, 田中学, 渡辺隆行, 大熊崇文, 永井久雄, 小岩崎剛: 高速度カメラと二波長分光光学系を用いた多相交流アークの温度変動計測, プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部第21回支部大会研究発表論文集, p.63-64, P-23 (2017.12.16 佐賀大学)
3. 田中学, 橋詰太郎, 渡辺隆行: 高速度カメラを用いた多相交流アークの電極蒸発現象の可視化, Plasma Conference 2017, 21-Ep-07 (2017.11.21 姫路商工会議所)
4. 齋藤裕樹, 縄田雄志, 橋詰太郎, 田中学, 渡辺隆行: 多相交流アークを用いたAl₂O₃ ナノ粒子合成中の前駆体蒸気の可視化, 高速度イメージングとフォトンクスに関する総合シンポジウム 2017 講演論文集, 5-2 (2017.11.16 東海大学)
5. 田中学, 橋詰太郎, 渡辺隆行: 高速度カメラと二波長分光光学系を用いた多相交流アークの電極消耗現象の可視化, 高速度イメージングとフォトンクスに関する総合シンポジウム 2017 講演論文

集, 5-3 (2017.11.16 東海大学)

6. Takafumi Ohkuma, Tomoyuki Imatsuji, Taro Hashizume, Manabu Tanaka, et al.: Effects of Working Pressure on Temperature Profiles in Multi-Phase AC Arc, The 14th International Conference on Fluid Dynamics (2017.11.2, Sendai International Center)
7. Manabu Tanaka, et al.: High-Speed Visualization of Fluctuation Phenomena in Multiphase AC Arc, The 9th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, (2017.10.30, Okinawa Convention Center)
8. 田中学, 縄田祐志, 齋藤祐樹, 橋詰太郎, 渡辺隆行: 多相交流アークを用いた酸化ナノ粒子生成プロセス中の前駆体蒸気の動的挙動, 化学工学会第49回秋季大会, BB206 (2017.9.21 名古屋大学)
9. Taro Hashizume, Manabu Tanaka, et al.: High-Speed Visualization of Erosion Phenomena of Tungsten-Based Electrode in Multiphase AC Arc, 23rd International Symposium on Plasma Chemistry, (2017.8.3. Montreal, Canada)
10. Manabu Tanaka, et al.: Improvement of Electrode Erosion Characteristics in Diode-Rectified Multiphase AC Arc, 23rd International Symposium on Plasma Chemistry, (2017.7.31 Montreal, Canada)
11. Manabu Tanaka, et al.: Diode-Rectified Multiphase AC Arc with Bipolar Electrodes for Industrial Applications, The 4th Joint Symposium of Kyushu-Univ.-Shanghai Univ.-Yeungnam Univ. on Chemical Engineering (2017.6.24, Shanghai University, China)
12. 田中学, 佐賀弘基, 橋詰太郎, 松浦次雄, 渡辺隆行: ダイオード整流により二相分割した多相交流アーク電極の消耗現象, 化学工学会第82年会, M222 (2017.3.7 芝浦工業大学)
13. 縄田祐志, 田中学, 今辻知幸, 橋詰太郎, 渡辺隆行: 多相交流アーク中の酸化ナノ粒子前駆体の可視化, プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部第20回支部大会研究発表論文集, p.109-110, P-47 (2016.12.17 九州大学)
14. Manabu Tanaka, et al.: Investigation of Temperature Fluctuation Phenomena in Multiphase AC Arc by High-Speed Camera with Bandpass Filter Optics, Proceedings of 31st International Congress of High-speed Imaging and Photonics, (2016.11.8 Osaka, Japan)
15. Manabu Tanaka, et al.: Visualization of metal vaporization from tungsten-based cathode in Ar-N₂ DC arc, Proceedings of International Conference on Trends in Welding Research 2016, (2016.10.13 Tokyo, Japan)

16. Taro Hashizume, Seiya Nagao, Manabu Tanaka, and Takayuki Watanabe: Influence of doped metal oxide on tungsten-based electrode evaporation in multiphase AC arc, Proceedings of International Conference on Trends in Welding Research 2016, (2016.10.13 Tokyo, Japan).
17. Manabu Tanaka, et al.: Investigation on Temperature Characteristics of Multiphase AC Arc by High-Speed Visualization, Proceedings of 13th International Conference on Flow Dynamics, p.704-705 (2016.10.11 Sendai).
18. Taro Hashizume, Manabu Tanaka, et al.: Influence of Doped Oxide on Tungsten-Based Electrode Evaporation in Multiphase AC Arc, S9-15, 14th High-Tech Plasma Processes (2016.7.6 Munich, Germany).
19. Manabu Tanaka, et al.: Diode-Rectified Multiphase AC Arc with Bipolar Electrodes for Degradation of Electrode erosion, S3-13, 14th High-Tech Plasma Processes (2016.7.4 Munich, Germany).
20. Tomoyuki Imatsuji, Manabu Tanaka, et al.: High-Speed Visualization of Temperature Fluctuation of Multi-Phase AC Arc, The 3rd Joint Symposium of Kyushu-Univ.-Shanghai Univ.-Yeungnam Univ. on Chemical Engineering, KU-9, p.152-153(2016.1.29 Kyushu University).
21. Manabu Tanaka, et al.: High-Speed Visualization of Electrode Evaporation Phenomena in Multi-Phase AC Arc, 68th Annual Gaseous Electronics Conference and 9th International Conference on Reactive Plasmas, (2015.10.14 Honolulu, USA)
22. Manabu Tanaka, et al.: Fluctuation Phenomena in Multi-Phase AC Arc for Nanoparticles Fabrication, Proceedings of 22nd International Symposium on Plasma Chemistry, (2015.7 Antwerp, Belgium).
23. Taro Hashizume, Manabu Tanaka, et al.: Droplet Ejection Mechanism from Tungsten Electrode in Multi-Phase AC Arc by High-Speed Visualization, Proceedings of 22nd International Symposium on Plasma Chemistry, (2015.7 Antwerp, Belgium)
24. Manabu Tanaka and Takayuki Watanabe: High-Speed Visualization of Electrode Phenomena in Thermal Plasma Processing, 5th International Conference on Microelectronics and Plasma Technology 2014, HEP-ThM-2 (2014.7 Gunsan, Korea)

名称：プラズマ発生装置及び方法並びにこれらを用いた微粒子製造装置及び方法
 発明者：田中学，渡辺隆行，橋詰太郎，松浦次雄
 権利者：国立大学法人九州大学，タソーアーク株式会社，福伸工業株式会社
 種類：特許権
 番号：特願 2016-203678，特開 2018-067391
 出願年月日：平成 28 年 10 月 17 日
 国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中学 (TANAKA MANABU)
 九州大学・工学研究院・助教
 研究者番号：10707152

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)