

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246050

研究課題名(和文) スマート変調制御高熱流メゾプラズマシステム開発による革新的高効率ナノ材料生成

研究課題名(英文) Innovative high production synthesis method for nanoparticles using smart-control modulated induction plasmas

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) 37,300,000円、(間接経費) 11,190,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的では、申請者が独自開発している時空間制御した変調型高熱流プラズマに、さらに原料・ガスを間歇的に同期制御して投入する手法を新しく開発し、高品質ナノ粒子の高効率・高速生成に応用することである。本研究により上記システムを開発し、例としてTiO<sub>2</sub>ナノ粒子生成を対象として変調・原料間歇導入効果を明らかにした。これらの手法を検証し、TiO<sub>2</sub>ナノ粒子を20kWプラズマにより500 g/hという超高収率で生成することに成功した。

研究成果の概要(英文)：This study focused on development of a modulated induction thermal plasma system with time controlled feedstock feeding method to synthesize high-quality functional nanoparticles with a high production rate. As an example, TiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized using the developed system, and the effect of coil current modulation and time-controlled feedstock feeding were investigated. Finally, we found that this method can produce TiO<sub>2</sub> nanoparticles with a very high production rate of 500 g/h at a 20 kW induction thermal plasma.

研究分野：工学

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：電気有効利用 熱プラズマ ナノ粒子 スマート制御 量産技術 メゾプラズマ

### 1. 研究開始当初の背景

様々な技術革新により、ハイパワー高熱流プラズマは従来プロセス源に替わる超高速材料プロセス源として注目されている。高熱流プラズマはガス温度が極めて高いため、これまでこの熱を利用して溶接・溶射などに応用されてきた。高熱流プラズマの中でも近年は無電極でクリーンな高熱流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、高熱流プラズマは高いガス温度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、反応を高次制御し、高速プロセスを実現できる新手法の確立が切望されてきた。

申請者らはこの問題の解決のため、大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した。また、基材表面改質に PMITP を用いればプラズマ下流部での熱流を低減させると同時に、ラジカル密度を増加できることを見出した。この「熱流低減+ラジカル密度増加」現象は、局所熱平衡理論に相反する現象で、高熱流プラズマでの反応論的非平衡性から発現することを示しており、学術面意義は非常に大きい。一方、高熱流プラズマの熱流制御と高ラジカル密度とを実現するために、圧力 0.1-10 torr 程度、入力 50 kW の「メゾプラズマ」状態を作り出し、その材料プロセスへの応用を提案され、実際シリコン微結晶膜を従来手法の 1000 倍程度の超高速生成を成功されている。メゾプラズマは熱プラズマと低温プラズマの遷移領域で、「電子運動論が支配する低圧プラズマ」と「重粒子衝突支配の熱力学的環境である熱プラズマ」に対し、「電子/ラジカル/イオン運動が支配する化学種制御プラズマ」と位置づけられる。その特徴はガス温度が 1000~3000 K、電子温度が数 eV となる熱的非平衡性を実現したまま、ラジカル密度を十分高くできることである。このメゾプラズマの高次制御は「ガス流(拡散と対流)と電磁場(電子衝突反応場)」の両者を介し詳細に行える可能性がある。

### 2. 研究の目的

本申請研究の大きな目的は①メゾプラズマと時空間制御高熱流プラズマ PMITP & AMITP とを組み合わせて、さらに原料・ガス供給の変調制御まで含めた「スマート変調制御高熱流メゾプラズマ源(SMC-MP)」を開発すること、②開発した SMC-MP を用いた選択的急加熱・急冷「ナノ材料超高速プロセス」へ応用展開することである。高品質ナノ粒子の高効率・高速生成は燃料電池・医療・電子材料分野で切望されている。申請者はこれまで PMITP を酸化チタンナノ粒子生成に用い、ナ

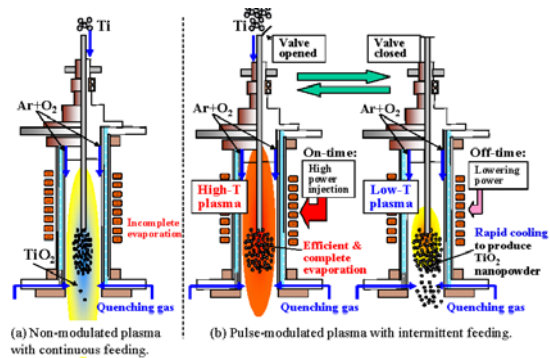


Fig.1 原料間歇供給投入を伴うナノ粒子生成法の概念図

ノ粒子径を小さく制御でき高効率生成できることを見出している。酸化チタンナノ粒子は光触媒、ガスセンサ、バイオセンサ、光触媒による強酸化力から水素製造に利用する試みが燃料電池分野で期待される。本申請の SMC-MP システムにより急加熱、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<sub>2</sub> ナノ粒子の粒径、組成分布、形状が高度に制御し、高効率に生成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、複合ナノ粒子生成手法の可能性も秘めている。

### 3. 研究の方法

PMITP においては、コイル電流をミリ秒オーダー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とが、今回の目的である。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、従って入力される電力も大きくなっている。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ー

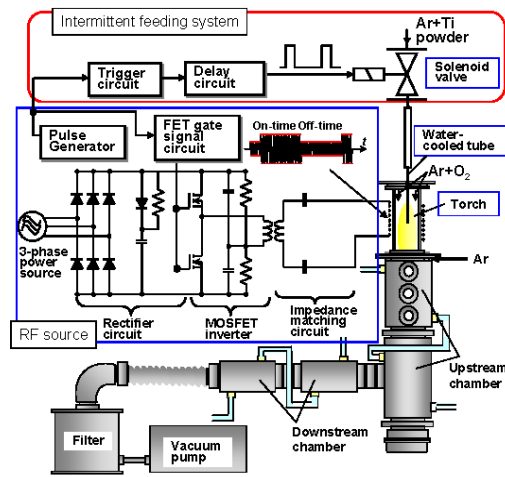


Fig.2 原料間歇導入を伴う変調誘導熱プラズマによるナノ粒子実験装置概要

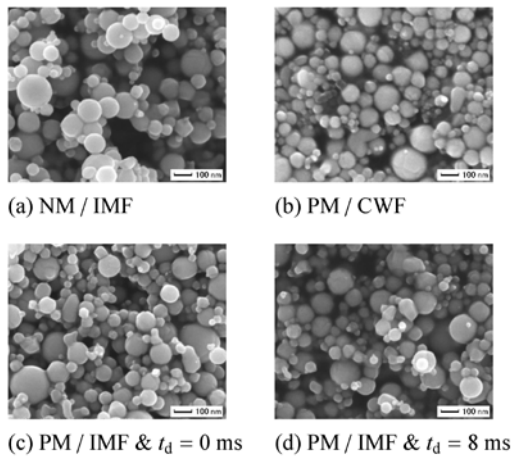


Fig.3 各実験条件で生成した粒子の FE-SEM 像 (原料間歇の有無, 変調の有無依存性)

で熱プラズマは急激に減衰できる。本手法によりナノ粒子生成を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 原料間歇供給の生成粒子への影響

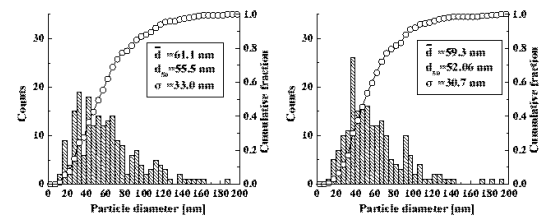
###### ①実験条件

Fig.2 に原料間歇導入を伴う変調誘導熱プラズマによるナノ粒子実験装置概要を示す。プラズマへの入力電力を 20 kW とし、シースガスとして 90%Ar+10%O<sub>2</sub> を用いて総流量 100 L/min とし、反応容器圧力を 300 torr とした。原料 Ti 粉体の粒径は 45 μm 以下とした。原料間歇的に導入する場合には、そのタイミングを変更した。コイル電流を変調する場合には、変調周期を 15 ms とした電流の変調率 SCL は 80%, Duty factor は 80% とした。生成粒子を FE-SEM, XRD, BET などにより分析した。

###### ②実験結果

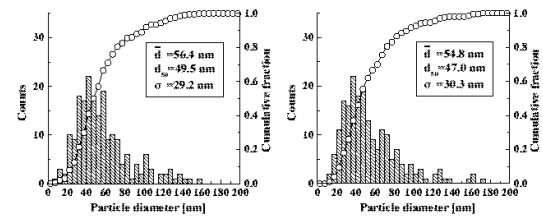
##### <FE-SEM 観察結果>

Fig.3 に、生成粒子の FE-SEM 画像を示す。



(a) NM / IMF

(b) PM / CWF



(c) PM / IMF &  $t_d = 0$  ms

(d) PM / IMF &  $t_d = 8$  ms

Fig.4 各実験条件で生成した粒子の粒径度数分布 (原料間歇の有無, 変調の有無依存性)

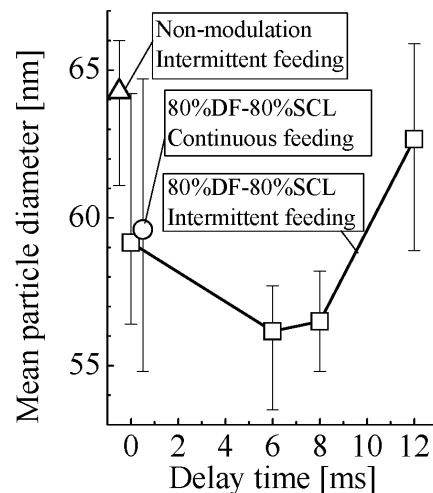


Fig.5 各実験条件で生成した粒子の平均粒径の原料供給タイミング依存

原料供給量はいずれも 3-4 g/min である。この供給量は通常の誘導熱プラズマ法と比較すると 3-4 倍程度多い。変調の有無と (a) は無変調 NM かつ原料間歇供給 IMF, (b) は変調 PM かつ連続供給 CWF, (c) は変調 PM かつ原料間歇 IMF 導入タイミング  $t_d$  を 0 ms としたもので、(d) は変調 PM かつ原料間歇 IMF 導入タイミング  $t_d$  を 8 ms とした場合のものである。同図から、いずれの条件においても球形のナノ粒子が生成できていることが確認できる。また、コイル電流の変調の有無や原料間歇導入の有無・タイミングにより粒径が異なることもわかる。

##### <粒径度数分布および平均粒径>

これらそれぞれの像から 200 個の粒子を無作為に抽出し粒径度数分布を求めた。その結果が Fig.4 である。同図には平均粒径、粒径

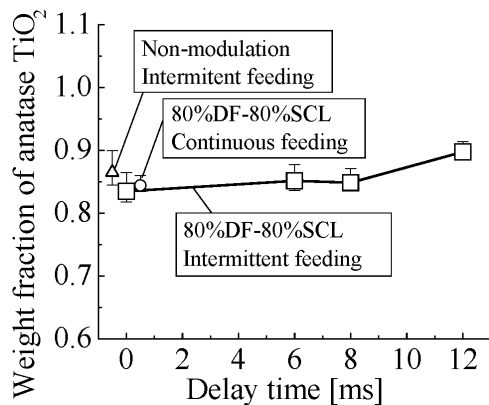


Fig.6 各実験条件で生成した粒子のアナターゼ相 TiO<sub>2</sub> の質量分率の原料供給タイミング依存性

のメジアン、標準偏差も掲載している。一方、無変調 NM かつ原料連続供給 CWF の場合には平均粒径 63.2 nm、メジアン 54.5 nm、標準偏差は 30.6 nm であった。まず変調無 NM/連続供給 CWF の場合と比較すると、変調 PM することで平均粒径が小さくなるのがわかる。これは、変調することでプラズマトーチとその下流における平均温度勾配が大きくなるのがわかっており、そのため原料蒸気が急冷されるために粒径が成長しないと考えている。また変調せず(NM), 原料間歇導入 IMF だけを導入すると、原料連続導入 CWF の場合と比較して粒径が小さくなる。さらに変調かつ原料間歇導入した場合(PM/IMF)で特に原料間歇導入タイミング  $t_d=8$  ms とした場合には平均粒径が最も小さくなっている。この原料間歇導入タイミング  $t_d$  に対する平均粒径の依存性を求めたのが Fig.5 である。同図から  $t_d=6-8$  ms の場合に、最も平均粒径が小さくなっているのがわかる。この原料供給タイミング  $t_d=6-8$  ms は、プラズマへの電力が大きくなる時同期して原料がプラズマに投入されるタイミングである。そのため、原料が完全に一度にプラズマ中で蒸発でき、その後プラズマへの電力が小さくなり、原料蒸気が下流で急冷されるため粒径が小さくなったものと考えている。

<アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の割合>

各条件において生成したナノ粒子の XRD 分析を行った。その結果、アナターゼ相の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子とルチル相の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子のみが生成されていることが分かった。この XRD の結果から、アナターゼ相ナノ粒子の質量割合を算出した。その結果が Fig.6 である。同図からいずれの条件においても、アナターゼ相 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の割合は 85%程度と高い割合で生成できている。すなわち本法を使用することにより、アナターゼ相の割合を変更することなく、粒径のみを制御して大量に TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を生成できることを示している。

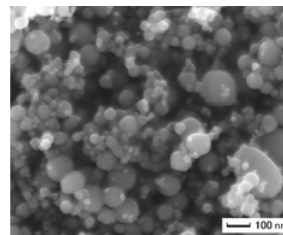


Fig.7 大量に原料 Ti 粉体を間歇同期供給した場合の生成ナノ粒子の FE-SEM 像(原料供給量 12 g/min)

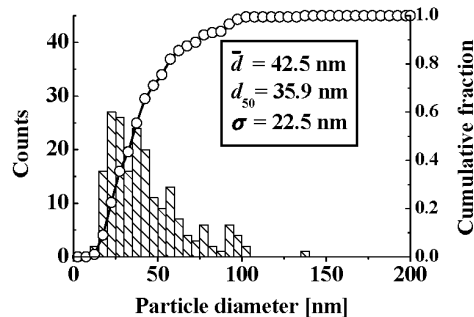


Fig.8 大量に原料 Ti 粉体を間歇同期供給した場合の生成ナノ粒子の粒径度数分布(原料供給量 12 g/min)

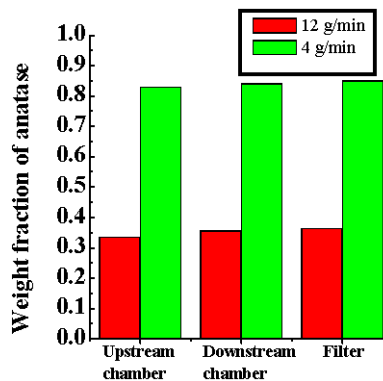


Fig.9 原料 Ti 粉体を間歇同期供給した場合の生成ナノ粒子のアナターゼ相の質量分率

(2)原料同期間歇導入によるナノ粒子の大量生成

①実験条件

原料間歇してプラズマの変調に同期させて投入できれば、原料をさらに大量に導入してもそれらを完全蒸発できる可能性がある。そこで、今回は原料の供給量を前節の 3-4 g/min から、12 g/min と 3-4 倍としてナノ粒子大量生成実験を行った。原料投入量が多くなると材料蒸気量が増え、生成されるナノ粒子の粒径が大きくなるのが分かっている。そのため、プラズマトーチの下流からクエンチングガスを導入してナノ粒子の粒径を抑えながら実験した。その他の条件は、前節の条件と同じであり、原料間歇的に導入するタイ

ミングは  $t_d=7\text{ms}$  として固定した。電流の変調率 SCL は 80%, Duty factor は 80% とした。生成粒子を FE-SEM, XRD, BET などにより分析した。

## ②実験結果

### <FE-SEM 観察結果および粒度数分布>

Fig.7 に、大量生成したナノ粒子の FE-SEM 画像を示す。原料供給量は  $12\text{ g/min}$  と極めて大量に投入している。この供給量は通常の誘導熱プラズマ法と比較すると 10-15 倍程度多い。この図から、大量に原料を投入しているにも関わらず、ナノ粒子が生成できていることがわかる。この粒子の FE-SEM 像から粒度数分布を求めたのが Fig.8 である。同図から粒径  $100\text{ nm}$  程度の粒子も生成されているが、平均粒径は  $42.5\text{ nm}$ 、メジアン  $35.9\text{ nm}$ 、標準偏差  $22.5\text{ nm}$  のナノ粒子が生成できていることがわかる。この時、ナノ粒子の生成収率は  $500\text{ g/h}$  に達している。この生成収率は、通常の変調を加えない  $20\text{ kW}$  級誘導熱プラズマ法のものと比較して、20 倍程度であり、極めて大量に生成できている。

### <アナターゼ相 $\text{TiO}_2$ の質量分率>

Fig.9 に、大量生成したナノ粒子のアナターゼ相  $\text{TiO}_2$  の質量分率を示す。同図には 3 つの異なる回収場所での結果と、原料供給量が  $4\text{ g/min}$  の場合も掲載している。同図から、原料供給量を大量  $12\text{ g/min}$  にした場合には、ナノ粒子の回収箇所にかかわらず、アナターゼ相の割合が 35% となり、 $4\text{ g/min}$  の場合の 85% より低くなることがわかる。これは原料 Ti 粉体の供給が多い場合、 $\text{TiO}_2$  を形成する際に酸素が相対的に少なくなる。アナターゼ相  $\text{TiO}_2$  は酸素リッチ雰囲気生成されることが判明しており、その影響でアナターゼ相  $\text{TiO}_2$  の割合が小さくなったものと考えられる。

## 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 4 件)

- [1]. N. Kodama, Y. Tanaka, K. Kita, Y. Uesugi, T. Ishijima, S. Watanabe and K. Nakamura, A method for large-scale synthesis of Al-doped  $\text{TiO}_2$  nanopowder using pulse-modulated induction thermal plasmas with time-controlled feedstock feeding, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol.47, 195304, 2014.4  
doi:10.1088/0022-3727/47/19/195304
- [2]. Y. Tanaka, Y. Tsubokawa, Y. Uesaka, Y. Uesugi, Development of a quasi-direct temperature control system of modulated induction thermal plasmas for advanced materials processings, Plasma Sources Sci. Technol., Vol.22 065016, 2013.11,  
doi:10.1088/0963-0252/22/6/065016

- [3]. Y. Tanaka, T. Tsuke, W. Guo, Y. Uesugi, T. Ishijima, S. Watanabe, K. Nakamura, A large amount synthesis of nanopowder using modulated induction thermal plasmas synchronized with intermittent feeding of raw materials, J. Phys. Conf. Ser., Vol.406, 012001, 2012.11  
doi:10.1088/1742-6596/406/1/012001
- [4]. Y. Tanaka, H. Sakai, T. Tsuke, Y. Uesugi, Y. Sakai, K. Nakamura, Influence of coil current modulation on  $\text{TiO}_2$  nanoparticle synthesis using pulse-modulated induction thermal plasmas, Thin Solid Films, Vol.519, pp.7100-7105, 2011

[学会発表] (計 14 件)

- [1]. Y. Tanaka\*, N. Kodama, W. Guo, Y. Uesugi, T. Ishijima, S. Watanabe, K. Nakamura, Al-doped  $\text{TiO}_2$  Nanopowder Synthesized with High Production Rate using Modulated Induction Thermal Plasmas with Intermittent Feedstock Injection, Symp. Plasma Sci. Mater. 25, 2013.09, Fukuoka, Japan
- [2]. Y. Tanaka, W. Guo, N. Kodama, Y. Uesugi, T. Ishijima, S. Watanabe, K. Nakamura, A Novel Approach for Large Amount Synthesis of  $\text{TiO}_2$  Nanopowder using Modulated Induction Thermal Plasmas with Time-Controlled Feeding of Feedstock -Effect of Quenching Gas Conditions-, Int. Symp. Plasma Chem. ISPC-21, No.52(4pp), 2013.08, Cairns, Australia
- [3]. N. Kodama, W. Guo, Y. Tanaka, Y. Uesugi, T. Ishijima, S. Watanabe, K. Nakamura, Development of Large Amount Synthesis Method of Al-doped  $\text{TiO}_2$  Nanopowder using Modulated Induction Thermal Plasmas, Int. Symp. Plasma Chem. ISPC-21, No.56(4pp), 2013.08
- [4]. Y. Tanaka, N. Kodama\*, W. Guo, Y. Uesugi, T. Ishijima, S. Watanabe, and K. Nakamura, A large amount synthesis of Al-doped  $\text{TiO}_2$  nanopowder using pulse-modulated induction thermal plasmas with time-controlled feeding of feedstock, The 6th Int. Conf. Plasma Nanotechnol. & Sci. (IC-PLANTS2013), P-C2, 2013.2, Gero, Japan
- [5]. Y. Tanaka\*, W. Guo, T. Tsuke, N. Kodama, Y. Uesugi, T. Ishijima, S. Watanabe, K. Nakamura, Size Control and Heavy Rate Production Method of Nanoparticles using Modulated Induction Thermal Plasma with Time-Controlled Powder Injection, Asia-Pacific Conf. Plasma & Technol. Symp. Plasma Sci. Mater. APCPST-11 & SPSM-25.4G-O07, 2012.10, Kyoto, Japan
- [6]. Y. Tanaka\*, W. Guo, T. Tsuke, Y. Uesugi, T. Ishijima, S. Watanabe, K. Nakamura,

- Nanopowder Synthesis using High-Power Modulated Induction Thermal Plasmas with Heavy Rate Intermittent Feeding of Raw Material Powder, Int. Union Mater. Res. Soc. -Int. Conf. Electronic Mater. IUMRS-ICEM2012, D-4-O25-014 (1p), 2012.9, Yokohama, Japan
- [7]. Y.Tanaka\*, Innovative Applications of Modulated Induction Thermal Plasma Flow for Materials Processings, 9th Int.Conf. Flow Dynamics ICFD2012, pp. 694-695, 2012.9, Sendai, Japan
- [8]. Y. Tanaka\*, T. Tsuke, W. Guo, Y. Uesugi, T. Ishijima, S.Watanabe, K.Nakamura, A large amount synthesis of nanopowder using modulated induction thermal plasmas synchronized with intermittent feeding of raw materials, High-Temperature Plasma Processes, HTPP2012, Oral talk 3 (1p), 2012.6, Bologna, Italy
- [9]. T.Tsuke, W.Guo, Y.Tanaka, Y.Uesugi, S.Watanabe, K.Nakamura, Nanoparticle Synthesis of TiO<sub>2</sub> and Ni using Pulse-Modulated Induction Thermal Plasmas, Plasma Conference 2011 (PLASMA2011), 2011.11.24, 石川県立音楽堂 (石川県)
- [10]. W.Guo, T.Tsuke, Y.Tanaka, Y. Uesugi, S.Watanabe, K.Nakamura, Effect of Intermittent Supply of the Raw Material and Quenching Gas during Nanopowder Synthesis using Pulse Modulated Induction Thermal Plasmas, Plasma Conference 2011 (PLASMA2011), 2011.11.24, 石川県立音楽堂 (石川県)
- [11]. 附 達也\*, 郭韋萱, 田中康規, 上杉喜彦, 酒井義文, 中村圭太郎, ナノ粒子生成用変調誘導熱プラズマトーチ内におけるTi原料投入時の温度解析, 電気学会基礎材料共通部門大会, 2011.9.21, 東京工業大学 (東京都)
- [12]. Y.Tanaka\*, H.Sakai, T.Tsuke, W.Guo, Y.Uesugi, Y.Sakai, K.Nakamura, Nanoparticle synthesis using high-power modulated induction thermal plasmas with intermittent synchronized feeding of raw materials, Proc. 20th Int. Symp. Plasma Chem. ISPC-20, No.346,(4pp), 2011.7, Philadelphia, USA
- [13]. Y.Tanaka\*, W.Guo, H.Sakai, T.Tsuke, Y.Sakai, K.Nakamura, Numerical Simulation on Temperature Changes in Ar-O<sub>2</sub> Pulse Modulated Induction Thermal Plasmas for Nanoparticle Synthesis, Symposium on Plasma Science for Materials, SPSM-24 (招待講演), 2011.7, 大阪大学 (大阪府)
- [14]. 附 達也\*, 坂井寛明, 郭韋萱, 田中康規, 上杉喜彦, 酒井義文, 中村圭太郎, ナノ粒子生成用変調誘導熱プラズマトーチ・反応容器内の温度変化の電磁熱流体

解析, 電気学会プラズマ研究会, 2011.5, 富山大学 (富山県)

## 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・准教授  
研究者番号：00324450