

高周波誘導結合プラズマ流を用いたナノ粒子創製の数値シミュレーション

東北大学・機械システムデザイン工学専攻 茂田 正哉 (Masaya Shigeta)
Department of Mechanical Systems and Design,
Tohoku University

1 はじめに

高周波誘導結合プラズマ流 (RF-ICP 流) とは, 耐熱性の高い石英管でできた水冷トーチ内にガスを流し, 外側に設置した銅コイルにより数 MHz の高周波電流を印加, それによる誘導電磁場により発生・維持させるプラズマ流である. その重要な特徴として, 高エンタルピーおよび変物性を有する, 化学的に高活性である, 外部電磁場によって制御が可能である, などが挙げられる. またプラズマ自体の直径が大きく, さらに流速がアークプラズマ流に比べ一桁程度低いため, プラズマ内における反応物質の滞留時間が長くなり, 化学反応などの進行を充分に行うことができる. さらに, 無電極放電であるため, 電極物質の混入もなく, 酸化・還元雰囲気を選択することもできる. それ故, 近年, PCB やフロン分解, 溶融飛灰の無害化, 低レベル放射性廃棄物の処理などの廃棄物処理分野や, 従来にはない形態・結晶構造・化学組成を持つ材料の合成, 高融点金属やセラミックスの溶融, 高温超伝導体の合成, ナノ粒子の創製などの材料合成分野への応用を目指し, 広く研究がなされている⁽¹⁾⁻⁽¹²⁾.

そこで本研究では, RF-ICP 流を用いたナノ粒子の創製プロセスに着目する. プラズマ流内に供給された原料粉体はプラズマの高エンタルピーにより瞬時に蒸発し, 下流に運ばれた原料の蒸気は急激な温度降下に伴い過飽和状態に達する. これによる均一核生成および不均一凝縮によって蒸気はナノ粒子と変換される. さらにナノ粒子間の凝集による2次的な粒子成長も大きな寄与を果たすと考えられる. しかしながら, RF-ICP 流は急激な温度変化や密度変化が伴う熱流動場と誘導電磁場の相互干渉系であり, ナノ粒子創製過程は数ミリ秒オーダーの伝熱・物質移動過程であるため, 実験による定量的な評価は困難であった. そこで RF-ICP 流を用いたナノ粒子創製プロセスに伴う複雑流体现象に対して物理モデルを構築し, 数値シミュレーションを行うことで, プラズマ流動場や生長するナノ粒子の空間分布を明らかにすることを本研究の目的とする.

2 モデリング

2.1 プラズマ流の熱流動場

プラズマ流の温度場・速度場といった熱流動場は, プラズマ流を電磁場の影響を受ける熱流体として扱い, 基礎方程式として電磁流体力学に基づく保存方程式を連立させて解くことによって求めることができる.

$$\text{質量保存式:} \quad \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (1)$$

$$\text{運動量保存式:} \quad \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (2)$$

$$\text{エネルギー保存式:} \quad \rho \mathbf{u} \cdot \nabla h = \nabla \cdot \left(\frac{\lambda}{C_p} \nabla h \right) + \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} - \dot{q}_r \quad (3)$$

ここで、 ρ は密度、 $\mathbf{u}$ は速度、 p は圧力、 $\boldsymbol{\tau}$ は応力テンソル、 h はエンタルピー、 λ は熱伝導率、 C_p は定圧比熱、 $\dot{q}_r$ は放射損失である。式(2)および式(3)には、プラズマ中に発生する誘導電流密度 $\mathbf{J}$ 、磁束密度 $\mathbf{B}$ 、電場 $\mathbf{E}$ に起因するローレンツ力 ($\mathbf{J} \times \mathbf{B}$) およびジュール熱 ($\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}$) といった電磁流体特有の項が付与される。これらは Maxwell の式を解くことによって決定され、本研究ではベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ によって集約された次式を用いた。

$$\text{誘導電磁場:} \quad \nabla^2 \mathbf{A} - \mu_0 \sigma_e \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

ここで、 μ_0 は真空の透磁率、 σ_e は導電率、 t は時間である。

以上により、プラズマ流の熱流動場および誘導電磁場が決定されるが、物性値が温度依存性や濃度依存性を有するため、特に注意を払う必要がある。今回は特にアルゴンを母ガスとしたプラズマ流を取り扱うため、文献(13)において求められているデータを用いた。プラズマ流は定常2次元軸対称として取扱い、数値計算に際しては、計算領域を有限体積法により離散化し、SIMPLER (Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equation - Revised) アルゴリズムに基づいて行った⁽¹⁴⁾。

2. 2 プラズマ流中における原料粒子の熱伝達過程

ナノ粒子創製プロセスでは、原料としてミクロンオーダーの粒子を熱プラズマ中に供給する場合が多い。供給された原料の粒子はプラズマ流の高温にさらされ熔融し、やがて蒸発する。その過程で原料の粒子が外界とやり取りする熱量は熱流束の形で次のように書ける。

$$\dot{Q} = \pi d_p^2 h_t (T - T_p) - \pi d_p^2 \epsilon_p \sigma_{St} (T_p^4 - T_a^4) \quad (5)$$

ここで、 d_p は原料粒子の直径、 h_t は熱伝達率、 T はプラズマ温度、 T_p は粒子温度、 ϵ_p は放射率、 σ_{St} はStephan-Boltzmann 定数、 T_a は外界の温度である。右辺の第1項はプラズマ流との熱の収支である。また高温に達した粒子においては放射損失が無視できなくなるため、第2項が付加される。

蒸発過程で粒子は沸点近傍に達するが、それでもプラズマとの温度差はおおよそ 6000 K あり、境界層の存在を無視できない。境界層内の温度勾配は大きく、それは同時に物性値の大きな変化を意味する。また蒸発によって粒子径は小さくなり、やがてプラズマの平均自由行程と同程度になる。この状況においてプラズマは粒子にとって連続体とは見なせなくなり始める。以上を踏まえて、熱伝達率は以下のように補正される⁽¹⁵⁾。

$$h_t = \frac{\lambda_f}{d_p} \text{Nu}_f \left\{ 1 + \left(\frac{2-\alpha}{\alpha} \right) \left(\frac{\gamma}{1+\gamma} \right) \frac{4}{\text{Pr}_s} \text{Kn} \right\}^{-1} \quad (10^{-3} < \text{Kn} < 1) \quad (6)$$

Nu は Nusselt 数、Pr は Prandtl 数、 α は熱適応係数、 γ は比熱比であり、Kn は粒子径とプラズ

マの平均自由行程の比として定義される Knudsen 数である。また添え字 s および f は、それぞれ粒子表面温度およびフィルム温度によってその値が算出されることを意味する。さらに Knudsen 数が 1 を大きく超過する場合には、自由分子流の立場から上記とは別にプラズマ粒子間の伝熱量を算出するよう、計算スキームの中に組み込む必要がある⁽¹⁶⁾。またプラズマ流中の粒子の飛行軌道を計算する際にも、上記と同様の補正効果が効力係数の算出に組み込まれる⁽¹⁷⁾。以上を踏まえ、プラズマ流内における原料粒子の挙動は、4 次精度の Runge-Kutta-Gill 法によって計算された。

2. 3 ナノ粒子の生長過程

プラズマ流によって蒸発した原料の気体は下流に輸送される。下流では温度が急激に減少するため、原料の飽和蒸気圧も急激に降下する。それによって原料の蒸気は過飽和に達し、均一核生成が起きる。すると直ちに周りの蒸気がその核に不均一凝縮を起こし、ナノ粒子が生長する。さらに生長過程においてナノ粒子同士の凝集も大きな効果を持つと考えられている。またブラウン運動による拡散や、急な温度勾配に起因する熱泳動の効果も生長過程に寄与する⁽¹⁸⁾。これらを考慮し、ナノ粒子の粒度分布関数に対する 0 次、1 次および 2 次のモーメント M_k ($k=0, 1, 2$) の保存則を連立して解く。

$$\begin{aligned} \mathbf{u} \cdot \nabla M_k = & [\dot{M}_k]_{\text{nucleation}} + [\dot{M}_k]_{\text{condensation}} + [\dot{M}_k]_{\text{coagulation}} \\ & + [\dot{M}_k]_{\text{diffusion}} + [\dot{M}_k]_{\text{thermophoresis}} \quad (k=0, 1, 2) \end{aligned} \quad (7)$$

右辺の $[\dot{M}_k]$ はモーメントの各効果による正味の増加率を示す。一方、ナノ粒子の生長に伴い、既存の原料蒸気は消費される。すなわち、さらに式(7)と原料蒸気の保存則を連立しなければならない。

$$\rho \mathbf{u} \cdot \nabla Y_{\text{vapor}} = \nabla \cdot (\rho D_{\text{vapor}} \nabla Y_{\text{vapor}}) + \dot{S}_{\text{vapor}} \quad (8)$$

ここで Y_{vapor} は原料蒸気の質量分率、 $\dot{S}_{\text{vapor}}$ は蒸発・粒子生長による正味の蒸気生成率、 D_{vapor} は拡散係数である。

均一核生成速度は Girshick らによって補正された古典理論に基づく式から算出した⁽¹⁹⁾。

本研究では、特に自動車排ガス用触媒や化粧品に応用される白金ナノ粒子の創製に着目した。計算領域は有限体積法で離散化され、支配方程式は SIMPLER アルゴリズムに準じた手法で解かれた。

3 数値計算結果

以下に、前述の手法によって得られる計算結果を示す。図1は高周波誘導結合プラズマ流（RF-ICP 流）の熱流動場である。プラズマトーチ内においてジュール熱に起因する 8000 K 以上の高温領域が生成されている様子がわかる。注入されたナノ粒子の原料はこの領域の高エンタルピーによって蒸発する。またローレンツ力によるピンチ効果によりコイル領域上流で再循環流が生じることも高周波誘導熱プラズマの特徴である。また下流部では、徐々に温度が下がり、それに伴って密度が増大するため、速度が小さくなっていく。半径方向に急冷ガスを導入すると、急激に温度が下がることも見受けられる。これによって、トーチ部から輸送される原料蒸気が過飽和状態に達することで均一核生成と不均一凝縮が促進され、ナノ粒子が生長すると予想される。

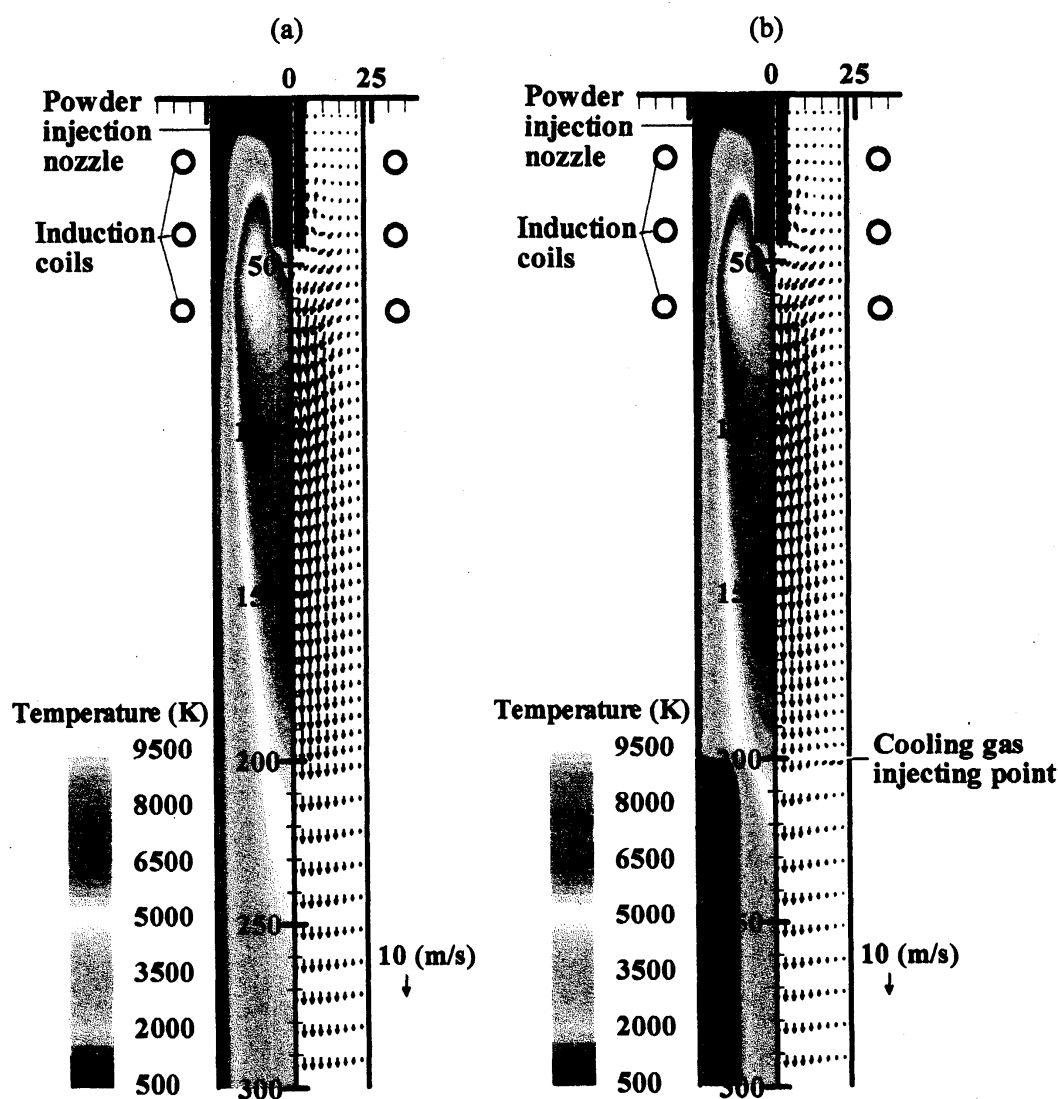


図1 プラズマ流の熱流動場（左：温度，右：速度）：(a) 急冷ガス無，(b) 急冷ガス有。

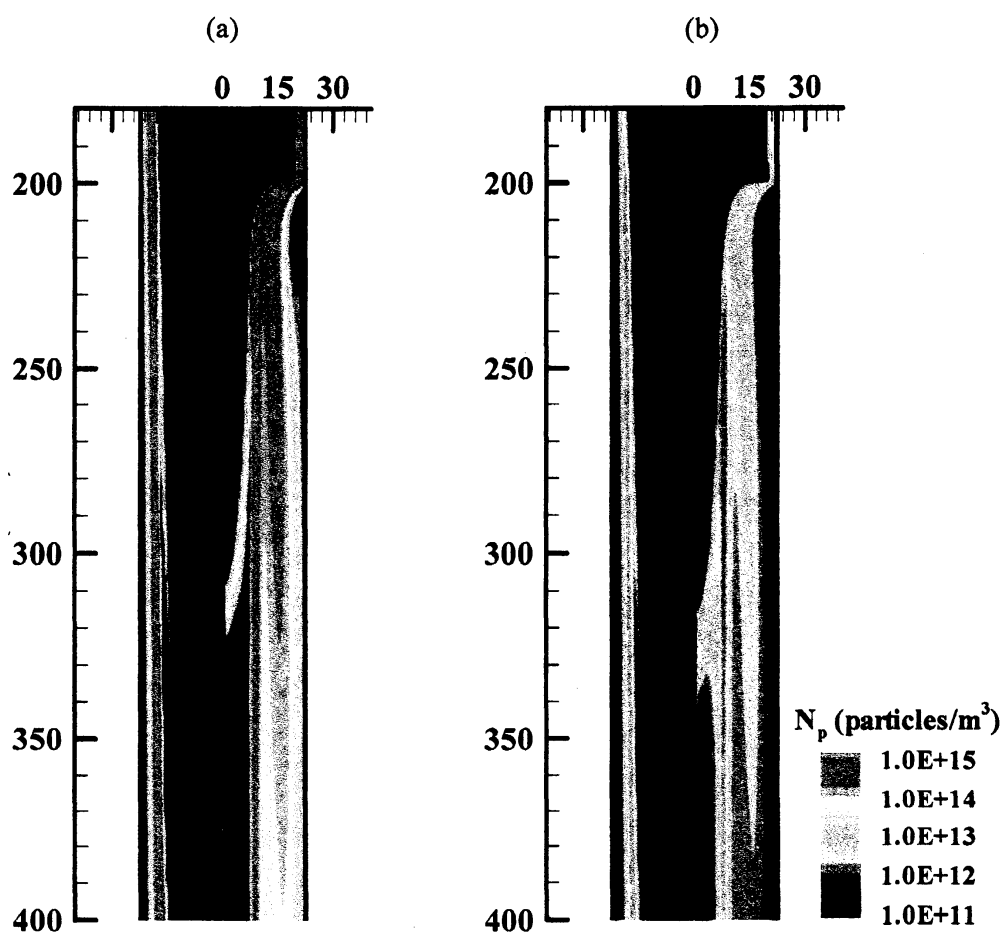


図2 ナノ粒子の数密度 (左：急冷ガス無，右：急冷ガス有.)：

(a) 粒子径 $10.0 \pm 0.5 \text{ nm}$, (b) 粒子径 $20.0 \pm 0.5 \text{ nm}$.

そこで数値計算から得られた創製ナノ粒子の空間分布を図2に示す。急冷ガスを導入しない場合には、ナノ粒子が壁面付近にしか存在しないのに対して、急冷ガスを導入すると注入部付近で温度が降下し、ナノ粒子が多く生成していることがわかる。また粒子径が 10 nm のナノ粒子の分布を見ると、下流に輸送されるに従って数が減少している。これは不均一凝縮と粒子間凝集によってナノ粒子が成長していることを示唆する。対応するように粒子径が 20 nm のナノ粒子の分布を見ると、軸方向位置が $250\text{--}300 \text{ mm}$ の領域で増加傾向を示している。さらに下流で数密度が減少するのは、粒子間凝集等により粒子がさらに成長を続けているからであると考えられる。

4 まとめ

高周波誘導結合プラズマ流を用いたナノ粒子創製プロセスに伴う複雑流体现象に対して物理モデルを構築し、数値シミュレーションを行うことで、プラズマ流の熱流動場や生長するナノ粒子の空間分布を明らかにした。

参考文献

- (1) 竹内順, プラズマによるフロン分解, プラズマ核融合学会誌, 73 (1997), 941-945.
- (2) Sakano, M., Tanaka, M. and Watanabe, T., Application of radio-frequency thermal plasmas to recover materials from fly ash, *Thin Solid Films*, Vol. 386, (2001), 189-194.
- (3) Nezu, A., Morishima, T. and Watanabe, T., Thermal plasma treatment of waste ion exchange resins doped with metals, *Thin Solid Films*, Vol. 435, (2003), 335-339.
- (4) Girshick, S. L., Chiu, C.-P., Munro, R., Wu, C. Y., Yang, L., Singh, S. K. and McMurtry, P. H., Thermal Plasma Synthesis of Ultrafine Iron Particles, *J. Aerosol Sci.*, Vol. 24, (1993), 367-382.
- (5) Bilodeau, J.-F. and Proulx, P., A Mathematical Model for Ultrafine Iron Powder Growth in a Thermal Plasma, *Aerosol Sci. Tech.*, Vol. 24, (1996), 175-189.
- (6) Desilets, M., Bilodeau, J.-F. and Proulx, P., Modelling of the Reactive Synthesis of Ultra-Fine Powders in a Thermal Plasma Reactor, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 30, (1997), 1951-1960.
- (7) 茂田正哉, 渡辺隆行, 西山秀哉, 高周波誘導プラズマ流によるナノ粒子創製の数値解析, 日本混相流学会 年会講演会 2003 講演論文集, (2003), 177-178.
- (8) Shigeta, M., Watanabe, T. and Nishiyama, H., Numerical Investigation for Nano-Particle Synthesis in an RF Inductively Coupled Plasma, *Thin Solid Films*, Vol. 457, (2004), 192-200.
- (9) Shigeta, M. and Nishiyama, H., Numerical Analysis of Metallic Nanoparticle Synthesis Using RF Inductively Coupled Plasma Flows, *Trans. ASME, J. Heat Transfer*, Vol. 127, (2005), 1222-1230.
- (10) Watanabe, T. and Fujiwara, K., Nucleation and Growth of Oxide Nanoparticles Prepared by Induction Thermal Plasmas, *Chem. Eng. Communication*, Vol. 191-10, (2004), 1343-1361.
- (11) Shigeta, M. and Watanabe, T., Numerical Analysis for Preparation of Silicon-Based Intermetallic Nano-Particles in Induction Thermal Plasma Flow Systems, *JSME Int. J., Series B*, Vol. 48-3, (2005) 425-431.
- (12) Shigeta, M. and Watanabe, T., Numerical Analysis for Co-Condensation Processes in Silicide Nanoparticle Synthesis Using an Induction Thermal Plasma under Atmospheric Pressure, *J. Materials Research*, Vol. 20-10, (2005) 2801-2811.
- (13) Atsuchi, N., Shigeta, M. and Watanabe, T., Modeling of Non-Equilibrium Argon-Oxygen Induction Plasmas under Atmospheric Pressure, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 49, No. 5-6, (2006), 1073-1082.
- (14) Patankar, S.V., Numerical Fluid Flow and Heat Transfer, Hemisphere, New York, 1980.
- (15) Chen, X. and Pfender, E., Unsteady Heating and Radiation Effects of Small Particles in Thermal Plasma, *Plasma Chem. Plasma Process.*, Vol. 2-3, (1982), 293-316.
- (16) Shigeta, M. and Watanabe, T., Multi-component co-condensation model of Ti-based boride/silicide nanoparticle growth in induction thermal plasmas, *Thin Solid Films*, (2006), in press.
- (17) Pfender, E. and Lee, Y. C., Particle Dynamics and Particle Heat and Mass Transfer in Thermal Plasmas. Part I The Motion of a Single Particle without Thermal Effects, *Plasma Chem. Plasma*

Process., Vol. 5-3, (1985), 211-237.

- (18) Friedlander, S.K., *Smoke, Dust and Haze, Fundamentals of Aerosol Dynamics* 2nd Ed., Oxford Univ. Press, New York, 2000.
- (19) Girshick, S.L and Yu, W., Radio-frequency induction plasmas at atmospheric pressure: mixtures of hydrogen, nitrogen, and oxygen with argon, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 10 (1990), 515-529.