

原料を同期間歇導入した変調熱プラズマでの
原料蒸発とナノ粒子生成モデリング

**Modeling on Evaporation of Feedstock Particles Fed Intermittently and
Nanoparticle Formation in Pulse-Modulated Induction Thermal Plasmas**

田中康規
Yasunori Tanaka

金沢大学
Kanazawa University

1. まえがき

機能性ナノ粒子は、比表面積が大きくバルク材とは異なる特異な性質を示すことから、次世代の電子材料、医薬・バイオ材料、電池材料などへの応用が活発である。そのため、これらの機能性ナノ粒子を大量に生成することが求められている。筆者らはこれまでに機能性ナノ粒子の大量生成を目的として、パルス変調誘導熱プラズマ (PMITP; Pulse-Modulated Induction Thermal Plasma) に、原料を同期して間歇導入する時間制御供給法 (TCFF; Time-Controlled Feeding of Feedstock) を組み合わせた PMITP+TCFF 法を独自に開発してきた[1]-[2]。PMITP はコイル電流の変調に合わせて誘導熱プラズマへの入力電力が周期的に変化し、10000 K を超える高温場と、4000-5000 K 程度の比較的低温の低い熱プラズマとを繰り返す。この高温場に対してのみ原料を同期して間歇的に導入するのが TCFF 法である。高温状態の熱プラズマに投入された原料は効率的に蒸発する。さらにそれに続く比較的低温状態では、蒸発蒸気の温度が低下し過飽和状態を作り出す。これにより効率的に核生成が生じる。これが下流に輸送されるに伴い凝縮・凝集を繰り返しナノ粒子が生成する。

この PMITP+TCFF プロセスは非常に複雑であるため、数値解析的モデルによりその詳細が明らかにできれば、さらなるナノ粒子大量生成に対するアプローチに非常に有用である。本稿では、PMITP+TCFF 法に対する数値解析モデル開発について紹介する[3]。

2. PMITP+TCFF 法の数値解析モデル

PMITP+TCFF 法を数値解析するためには、(i) 時間変化する熱プラズマの電磁熱流体解析、(ii) 間歇導入される原料粉体の挙動と温度・蒸発解析、(iii) ナノ粒子の生成をモデル化する必要が

ある。これら(i)-(iii)において、それぞれの相互作用を考慮する必要がある。さらにこれらが時間的に変化するPMITPの場合において生じる。これらを考慮できるモデルの構築を行った。今回はAr PMITPへのSi原料粉体の導入時におけるSiナノ粒子生成を対象とした。

本計算での(i)-(iii)においては次のようにモデル化している。

(i) 変調誘導熱プラズマ解析部 この部分では、変調熱プラズマPMITPを電磁熱流体とみなし、時間依存の質量・運動量・エネルギー保存式と、コイル電流が作る誘導電磁場を表すベクトルポテンシャルに対するポアソン方程式、原料Si蒸気の輸送方程式を立てた。Si蒸気を Si_3 , Si_2 , Si , Si^+ , Si^{2+} の混合ガスとした。原料粒子の蒸発に伴う熱プラズマの質量生成、ナノ粒子の核生成・凝縮に伴う蒸気の消失、原料粒子の流体抗力による熱プラズマ流の運動量変化、原料粒子の溶融・蒸発に伴う熱プラズマのパワーロスを、熱プラズマの時間ステップ Δt_F 内で計算する。それらを熱プラズマ流への生成項(S_p^C, S_p^M, S_p^E)として考慮し、熱プラズマ電磁熱流体をSIMPLE法で解析する。原料蒸発による蒸気混入からの熱プラズマの熱力学特性、輸送特性の変化も考慮する。

(ii) 間歇導入される原料粒子の運動解析部 この部分では、原料粒子をラグランジュ粒子として取り扱い、粒子の運動と温度、蒸発量を時間ステップ Δt_F で、熱流体解析ステップ Δt_F 内で計算する。原料粒子の粒子径度数分布を有しているため、原料粒子の直径を10通り考慮した。さらに原料の導入場所を原料供給用水冷管の5通りを考慮する。また原料の導入タイミングを供給周期時間内で約66通り取り、合計約3300-4000種の粒子に対して、運動方程式、エネルギー方程式、質量保存式を解く。これらの原料粒子はPMITP内で溶融・蒸発することで、熱プラズマ

のパワーを消費し、一方で原料粒子の蒸発と凝縮に伴う質量変化が生じる。これらを Δt_F 内においてPSI-Cell法により、(i)の質量・運動量・エネルギー生成項(S_p^C, S_p^M, S_p^E)を計算し、電磁熱流体-原料粒子間の二方向相互作用を考慮する。

(iii) **ナノ粒子生成の解析部** ナノ粒子生成部では、エアロゾルの一般動力学方程式をこれまで採用されているモーメント法(MOM)を用いて計算した[4]。ここでは生成ナノ粒子の粒子径分布関数のモーメントとして生成粒子体積での0次、1次、2次モーメント M_0, M_1, M_2 の分布と時間変化を、対流・拡散、Si蒸気からの均一核生成、Si蒸気からの凝縮と蒸発、凝集、熱泳動を考慮して計算する。核生成とSi蒸気からの凝縮によるSi蒸気の消費を電磁熱流体解析(i)にフィードバックする。

3. 計算結果例

図1から6に、計算例としてAr PMITPにSi原料粒子を間歇導入した場合の、熱プラズマ温度分布、粒子挙動と粒子温度およびナノ粒子密度分布を示す。変調度SCL=70%としてコイル電流振幅を矩形波変調している。コイル電流の変調周期はOn-time/Off-time=10 ms/10msであり、時刻 $t=0-10$ msがOff-time、時刻 $t=10-20$ msがOn-timeとした。熱プラズマへの時間平均入力電力を20 kWとした。Si原料の平均供給レートを3.0 g/minとし、On-timeにのみ間歇的に供給している。本稿ではおもにOff-timeでの挙動を紹介する。

Off-timeにおいては熱プラズマへの入力電力が急激に低下する。このため図1に示すように、熱プラズマトーチ内の熱プラズマの温度が急激に低下するとともに、温度9000 K以上の高温部の体積も急激に小さくなる。一方で時刻 $t=5.0-7.5$ msでは原料粉体供給管の直下における軸上の温度が急激に回復上昇している。これはOff-timeでは原料供給を停止させており、原料粉体への加熱・蒸発によるエネルギーロスが小さくなるためと考えられる。この高温部に、次の周期の原料粉体が供給されることとなり、原料蒸発に有利になると考えられる。

図2から、時刻 $t=0$ msにおいては前周期のOn-timeで原料粉体供給管から供給された粒子が、群をなして下流に運動している様子がみられる。その過程で粉体はOn-timeの熱プラズマにより急激に加熱され、軸方向位置400 mmまでで沸点近くの温度2500 K程度にまで達している。時刻 $t=0$ ms以降はOff-timeとなり熱プラズマへの入力電力は低下し、熱プラズマ温度も下降し

ていくが、原料粒子は時間の経過とともにさらに下流に移動しつつ蒸発し、原料蒸気を作り出していく。粒子の一部は径方向にも運動し、より広い範囲に原料蒸気も供給される。

図3から、ナノ粒子は主に下流の反応容器壁付近に生成されている。特にプラズマトーチと反応容器の境界において、ナノ粒子が 10^{18} m^{-3} と非常に高密度に生成している。これはOff-timeに伴い、熱プラズマの温度が低下し質量密度が上昇しようとするため、ガスが熱プラズマに流入する。この流入ガスが反応容器壁付近から生じ、原料蒸気をさらに冷却する。このためナノ粒子がPMITPにより大量に生成されると考えられる。

文 献

- [1]Y.Tanaka, et al., *J.Phys.Conf.Ser.*, **406**, 012001(2012)
- [2]N.Kodama, et al., *J.Phys.D:Appl.Phys.*, **47**, 195304 (2014)
- [3]Y.Tanaka, et al., *GEC2020*, GT3.00006 (2020)
- [4]M.Shigeta, et al., *J.Appl.Phys.*, **103**, 074903(2008)

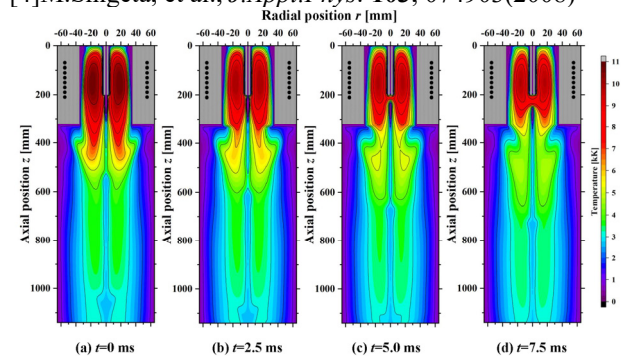


図1 Off-time 時における変調熱プラズマの温度変化

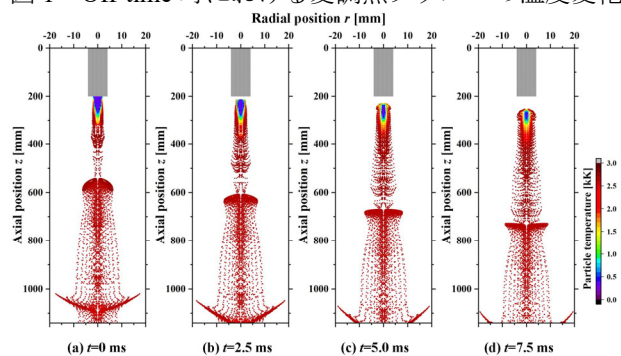


図2 Off-time 時における原料粒子の挙動と温度変化

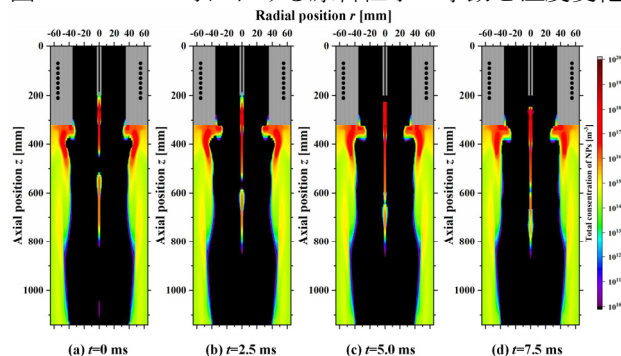


図3 Off-time 時における生成ナノ粒子分布とその変化