

ミストを含む気体におけるプラズマ現象と応用 Application and optical emission spectroscopy of plasma with microdroplets

伊藤剛仁^{1,2}, 妻木正尚^{1,2}, 清水禎樹³,
Tsuyohito Ito^{1,2}, Masanao Tsumaki^{1,2}, and Yoshiki Shimizu³

¹東京大学新領域創成科学研究科

²大阪大学工学研究科

³産業技術総合研究所

¹Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo

²Graduate School of Engineering, Osaka University

³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

我々は、プラズマと相互作用する1-10 μm の液滴をミクロ液相と名付け、プラズマ誘起ミクロ液相反応といった新しい反応プロセスによるナノ粒子合成手法の開発に取り組んでいる。1つの液滴を閉じた反応空間とみなすことができれば、生成粒子の制御が容易となると期待できる。本発表では、プラズマ誘起ミクロ液相反応の内、液滴を多量に含むミスト空間におけるミストプラズマプロセスによるZnO粒子合成プロセスと、反応場の温度測定について報告をさせていただく。

(1) ZnO粒子合成プロセス[1]

ミストプラズマを用いたプロセス装置(図1)を作製し、酢酸亜鉛水溶液を原料としてZnO粒子の合成を行った。溶液には0.5-2 mMの酢酸亜鉛水溶液を用い、約5 μm のミクロ液相を超音波噴霧装置により生成した。生成したミクロ液相は、He (0.3 L/min) 流によりプラズマ生成部に供給される。プラズマ生成部においては、ミクロ液相のキャリアガスとして利用しているHeを放電ガスとし、石英管(外径:6 mm、内径:4 mm) 外部に設置されているアルミニウム電極に正弦波交流電圧を15 kVp-p, 29 kHzで印加することで誘電体バリア放電を生成した。対向電極(接地)は、外部電極上端より1 mm上流に設置した直径1 mmのタングステンロッド底面とし、側面はセラミックスで被覆している。

生成された粒子は、プラズマ生成下部に設置したSi基板で捕集し、透過型電子顕微鏡(TEM)観察および走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。

SEM、TEM観察および電子線回折測定(図2)によると、生成粒子は粒径100-150 nm程度の酸

化亜鉛球状粒子であった。高解像度TEM観察によると、10 nm程度のウルツ鉱型ZnOナノ粒子をアモルファス構造が取り囲む構造(図2)であることが解る。

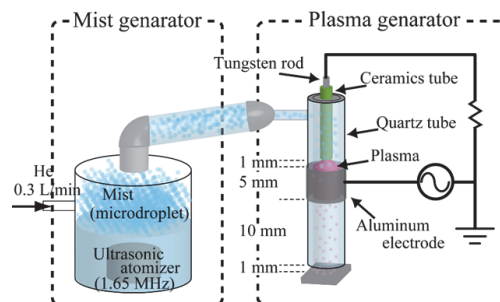


図1. プラズマ誘起ミクロ液相によるZnOナノ粒子合成プロセス装置概略図

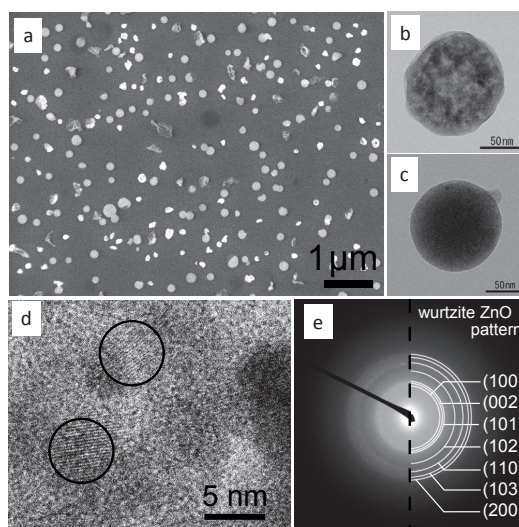


図2. 生成粒子の(a)SEM像、(b-d)TEM像、(e)電子線回折像[1]

図3では、マイクロ液相のサイズ分布を液浸法により測定した結果とともに、SEM解析によるZnOナノ粒子サイズ分布から推定されるマイクロ液相の粒径分布を示している。後者においては、1つのマイクロ液相内部に存在するZnが全て1つのウルツ鉱型ZnO粒子になったことを仮定している。3つの分布が同様であること、更には、液浸法による測定結果とも矛盾のない分布（液浸法では、低粒径側の測定は困難といわれている）を示すことから、マイクロ液相を一つの疑似的に閉じた反応空間とみなすプラズマ誘起マイクロ液相反応の実現が確認された。

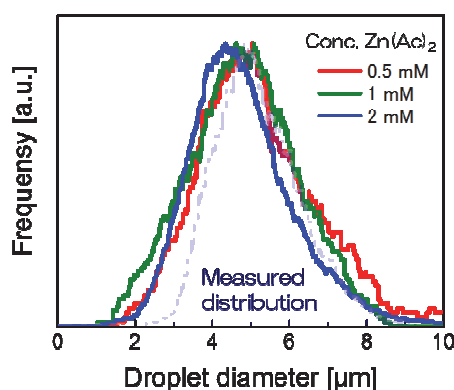


図3. 液浸法によって直接測定されたマイクロ液相粒径分布（点線部）およびZnO粒径分布より推定されるマイクロ液相粒径分布（実線）

(2) ガス温度測定

ガス温度は、各種化学反応を司り、上記ミストプラズマプロセスにおいても生成ナノ粒子の特性・物性を左右する因子の一つと考えられる。水を含むプラズマにおいては、比較的容易にOHの発光スペクトルが測定でき、回転温度測定からガス温度の見積もりが可能と思われるが、水蒸気成分の高い雰囲気中で生成したプラズマにおいては、水の解離プロセスによって生じる高い回転エネルギー成分の影響から、OH発光スペクトルによって与えられる回転温度がガス温度と大きくかけ離れることが報告されている。しかしながら、新たなガスの添加などを必要としないガス温度計測手法としてOHの発光スペクトル解析は有用であり、先行研究[2]においても、二温度分布を仮定した解析によってガス温度測定が可能であることが示されている。一方、上記研究においては水蒸気成分が約2000 ppmまでの雰囲気を対象としており、ZnOナノ粒子合成などで用いた水蒸気成分約40000 ppmにおける二温度分布解析の妥当性に

関する知見は皆無に近い。このような背景の元、ここでは、ミスト雰囲気でのプラズマのように水蒸気成分の高い雰囲気におけるOHスペクトルを用いたガス温度測定の妥当性について検証することとした。

実験で用いた装置は、ZnO粒子合成の時と類似しているが、用いた液体は純水とした。外部電極には、発光分光用のスリットを設けており、石英管内部の設置電極は直径1 mmのタングステンロッド（被覆無し）とした。温度の指標として窒素ガスを少量混合し、He:0.3 L/min、N₂:0.008 L/minのガス流量とした。周波数可変のナノ秒パルス電源（メインピークの維持時間～30 ns）を用い、ピーク電圧は約-3 kVで固定とした。

実験で得られたOHのスペクトル形状は、通常の回転エネルギー分布による理論スペクトル（単温度モデル）では再現できず、良い一致を示すスペクトル形状の作成には、二つのボルツマン分布成分を仮定した理論スペクトル（二温度モデル）が必要であった。また、二温度モデルの二つの温度の内、低温度成分と窒素のsecond positiveバンドから求めた回転温度は良い一致を示し、両者はガス温度を示しているものと考えられる。以上より、40000 ppm (4%)と非常に高いH₂O濃度を有するプラズマにおいても、二温度モデルを適用することにより、OHの発光スペクトルからガス温度の見積もりが可能であることが明らかとなった。

シンポジウムにおいては、発光分光における放電周波数依存性も踏まえたOHスペクトルの二温度成分生成メカニズムに関する考察なども合わせて報告をさせていただく。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金等の助成のもと行われました。

参考文献

- 1) M. Tsumaki, Y. Shimizu, T. Ito, Mater. Lett. **166**, 81 (2016)
- 2) P. Bruggeman, et al., Plasma Sources Sci. Technol. **19** 015016 (2009).