

マイクロ波化学におけるマルチフィジックス シミュレーションの適用

Application of Multiphysics Simulation to Microwave Chemistry

藤井 知^{1),2)}, 米 大海³⁾, 橋口 真宜³⁾

Satoshi Fujii, Dai Me and Masanori Hashiguchi

1) 博(工) 沖縄工業高等専門学校 教授 (〒905-2192 沖縄県名護市辺野古905番地, E-mail: s_fujii@okinawa-ct.ac.jp)

2) 物質・材料研究機構 特別研究員 (〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1)

3) 計測エンジニアリングシステム株式会社 (〒101-0047 東京都千代田区内神田1-9-5, E-mail: hashiguchi@kesco.co.jp)

Plasma is generally described as the ionization of gas molecules or elements by a high electric field. We have discovered that plasma can be generated directly from metals using the magnetic field generated in a microwave resonator, and we have also shown that plasma ions are effective as reducing agents for metal oxides. Analysis of such plasmas is necessary for the widespread use of metal plasma technology, which is directly excited by magnetic fields. Therefore, we report the design of a high-efficiency microwave resonator by simulation and the evaluation of plasma density in the microwave resonator by simulation.

Key Words : Microwave, resonator, magnetic field, plasma

1. はじめに

地球環境問題が深刻化する中で、世界的に脱炭素化の流れが加速している。日本政府は2050年までに温室効果ガスの排出をゼロにする、カーボンニュートラルを宣言している。現在、日本のエネルギー源は経済産業省資源エネルギー庁の資料によると2015年では化石燃料によるものが約87%となっている。もちろん、化石燃料によらないエネルギー源の開発は必須であるものの、エネルギー消費量を下げる努力も必要となる。日本エネルギー全消費量について産業部門が約46%程度占めており、そのうち、鉄鋼・化学の素材系部門が約80%を占めている[1]。

マイクロ波化学では、マイクロ波を化学反応系に照射することで、その高速反応、高効率、局所・選択加熱などの様々な現象が報告されている[2,3]。また、これらの現象を利用することで化学反応に必要なエネルギーを劇的に削減出来ることを見出されている。そこで多くの研究者がマイクロ波化学の研究に取り組んでいる。我々はマイクロ波化学の技術を用いて、特に、高温プロセス、金属精錬に適用することで大きな省エネルギーを実現することを目指し、研究を行っている。具体的な例として、マイクロ波照射を用いたスカンジウム金属の精錬について研究を行っている。この反応系では、固体-固体の反応系に効率よくマイクロ波を照射することや同時に高磁場によりプラズマが発生しており、そのプラズマにより発生したイオンが高効率反応系のカギとなることが分かってきた[4,5]。つまり、この反応系を制御するには電磁波とプラズマの2つの現象を同時に解き明かすことが必要になる。これまで、マイクロ波化学では、マイクロ波と伝熱の連成が知られおり、数多くの報告がされている。その成功している理由としては

必要とされる伝熱の物理現象が数秒以上と電磁場物理よりはるかに時間が大きいからである。しかしながら、プラズマの場合、プラズマ自体が電磁場を形成し、なおかつ、イオン寿命が μ 秒と短い。これらの理由から、マイクロ波とプラズマの連成は非常に難しいことが知られている。しかし、物理モデルが連成出来るCOMSOLマルチフィジックスシミュレーションソフトウェアを用い、新しく発見した磁場モードによる金属が直接励起されるプラズマの解析について検討を行った。本報告では、これらの解析とその課題について報告する。

2. 電磁波における支配方程式

マクスウェルの方程式は一般に以下のように書ける。

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3)$$

$$c^2 \nabla \times \mathbf{B} = \frac{j}{\epsilon} + \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (4)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (5)$$

ここで、 \mathbf{E} は電場、 \mathbf{H} は磁場、 \mathbf{B} は磁束密度、 j は電流、 μ は透磁率、 ϵ は誘電率である。ここで、マイクロ波の計算は周波数領域で行うことから、

$$\mathbf{E} = \mathbf{R}[E(x, y, z)e^{j\omega t}] \quad (6)$$

とすることで、次のように簡略化できる。

$$\nabla \times (\mu^{-1} \nabla \times E) = \frac{\omega^2 \varepsilon}{c^2} E \quad (7)$$

3. プラズマにおける支配方程式

プラズマには電子とイオンがあることからその境界条件は,それぞれ,次の通り,

$$J_e = \frac{1}{2} V_{th} n_e \quad (8)$$

$$J_i = V_{Bohm} n_i \quad (9)$$

ここで, V_{th} は電子熱速度, n_e は電子密度, n_i はイオン密度, $V_{Bohm} = \sqrt{eT_e/M_i}$, T_e は電子温度, M_i はイオン質量である. (8)式と(9)式を整理し,式 (7) は,次式となる.

$$\nabla \times (\mu^{-1} \nabla \times E) = (\omega^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r - j\omega\sigma) E \quad (10)$$

ここで, プラズマ導電率 σ とその誘電率 ε_r は以下のとおりとなる.

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{m_e (v_{me} + j\omega_{MW})} \quad (11)$$

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e (v_{me} + j\omega_{MW})} \quad (12)$$

ここで, v_{me} は電子速度, ω_{MW} は投入しているマイクロ波の角速度である.

4. マイクロ波とプラズマの連成

冒頭で述べたとおり,マイクロ波とプラズマを一度に連成させ解くことは非常に難しい.また,今回,計算するマイクロ波プラズマは従来殆ど検討されたことない磁場モードマイクロ波共振器を使ったプラズマであることから,その計算が収束しないことが考えられる.そこで,プラズマの支配方程式は(10)のとおり,プラズマの導電率と誘電率と,そのプラズマ領域が分かれば,電磁波の支配方程式の(7)式と殆ど同じである.そこで,この3つを仮定し,プラズマが存在する場合について計算を行った.

a) 電磁場のシミュレーションとその結果

磁場モードを計算するマイクロ波共振器は図1に示す通り,TM110モードの共振器と1/4波長モノポールアンテナで構成されている.共振器内には,二重石英管とプラズマ源となるマグネシウム棒とそれを保持するアルミナボードから構成されている.また,プラズマプロセスと異なり,ガスを用いない励起を行い,安定的にプラズマが発光するものである.

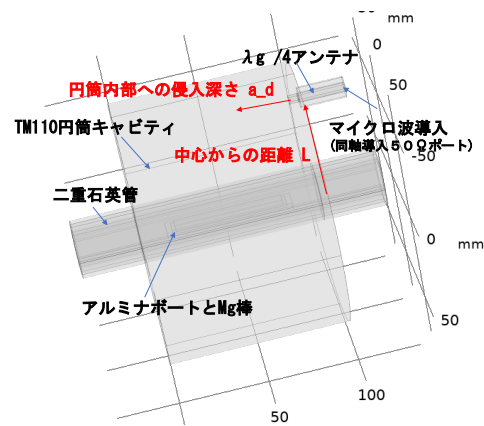


図-1 計算で用いた 2.45GHz-TM110 モード共振器

第1段階として,プラズマがない状態において,マイクロ波エネルギーが共振器内に効率よく伝送されるため,アンテナの共振器への侵入長(d)とアンテナの中心から位置(L)のそれぞれの位置を可変しながら,電磁場計算を行い,反射係数(S11)を評価関数として用い,最適化を行った.その結果を図-2と-3に示し,反射係数が最も小さくなるアンテナ位置は,中心からの距離(L) 58.70mmと侵入長(a_d) 3.75mmと求めた.また,これらの最適値での電場と磁場部分は図-4と-5に示す.

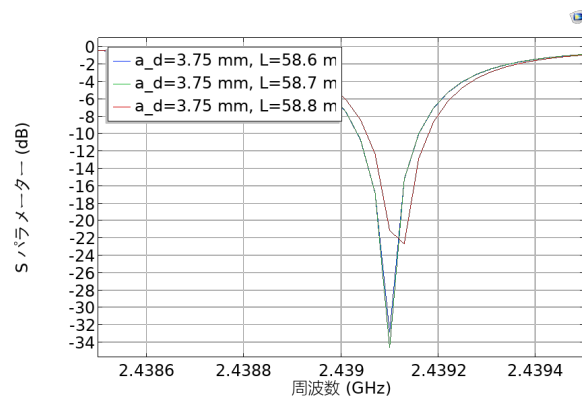


図-2 アンテナ位置 (L) の最適化

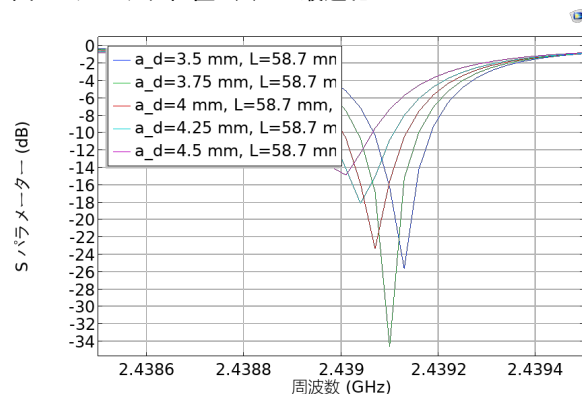


図-3 アンテナ位置 侵入深さ a_d の最適化

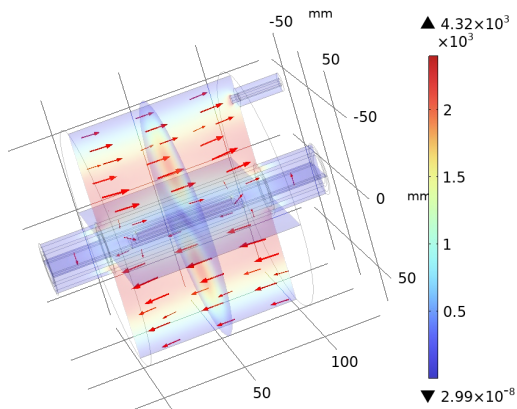


図-4 アンテナ最適位置における電場分布

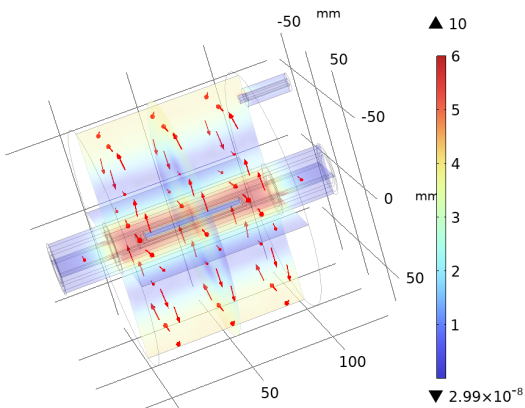


図-5 アンテナ最適位置における磁場分布

これらの計算結果からTM110と呼ばれるモードが形成され、インピーダンスマッチングしていることからマイクロ波導入ポートから損失なくマイクロ波エネルギーが導入され、共振器中心にあるマグネシウム棒にマイクロ波エネルギーが投入されることが理解される。しかしながら、実際には、共振器を作製するための機械や組立精度が1/100mmもないため、狙い通りのインピーダンスマッチングが出来ない。そこで、アンテナの位置をわずかに動かすだけでインピーダンスマッチングが出来ることがシミュレーションにより示されたことから、図-6に示すアンテナ可動部する部分を設けることにより、図-7インピーダンスマッチングが可能となった。[6 特許]

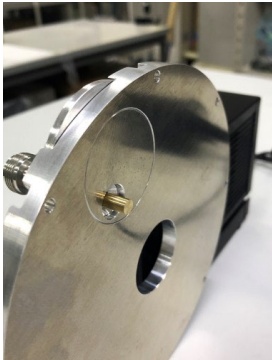


図-6 アンテナ可動部分の作製

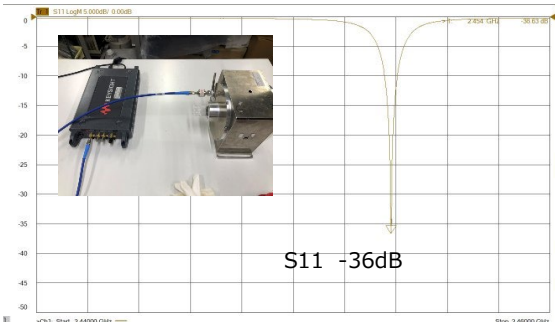


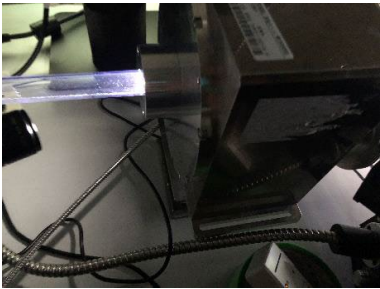
図-7 アンテナ可動によるインピーダンスマッチング

b) プラズマのシミュレーション

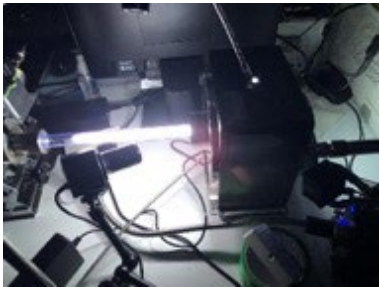
実際のマイクロ波化学の実験では固体金属Mgがマイクロ波により加熱・蒸発され、プラズマが発生し、さらに還元反応が行われるものとなっている。複雑な物理モデルの連成となるため、今回の報告では、マイクロ波とプラズマの連成に焦点を置き、解析を試みた。図-1に示す共振器を用いたArプラズマについてシミュレーションと実験を行い、シミュレーションの結果の妥当性について検証を行った。実験では、共振器中心にある外形Φ18mm石英試験内にArガスを120Pa程度、マイクロ波出力44W及び80Wを与えたときの入力インピーダンスを求めた。入力インピーダンスはアドバンテスト社クロドメインアナライザ(U3851)を使い、測定を行った。表1にその実験結果、図-8にArプラズマが発生した状態の様子を示す。

表-1 Ar プラズマ実験結果

周波数 (MHz)	投入電力 (W)	圧力 (Pa)	インピー ダンス (Ω)
2500	44	120	65+36j
2500	80	120	27-12j



(a)



(b)

図-8 Ar プラズマ発生状況，(a) 44W 投入時，(b) 80W 投入時

一般にマイクロ波投入電力が増えるとプラズマ発光強度が増す、つまり、プラズマ中のArイオン密度が上昇する。マイクロ波工学の観点では導体の導電率が上昇することから共振器の入力インピーダンスはプラズマ生成状態により変化するはずであり、表1のとおりプラズマ投入電力により入力インピーダンスが変化する結果となっている。次に、プラズマシミュレーションは前述したマイクロ波共振器にプラズマモデルを連成させるものである。実験と同様に図-9に示すモデルを用い、投入電力を50から100Wに変化させ、シミュレーションを行った。

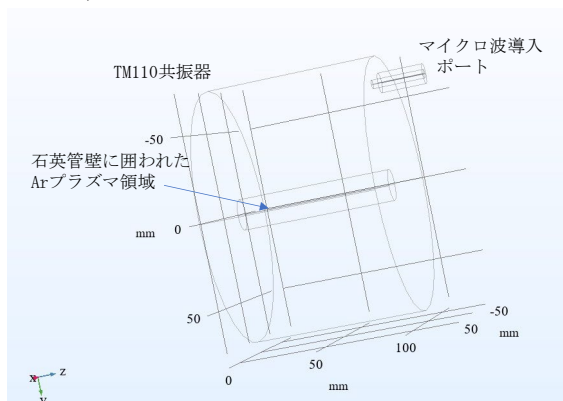


図-9 プラズマシミュレーションで用いたモデル

そのシミュレーション結果をプラズマ領域の電子密度と電子温度について図-10に示す。また、Arイオン分布について図-11に示す。

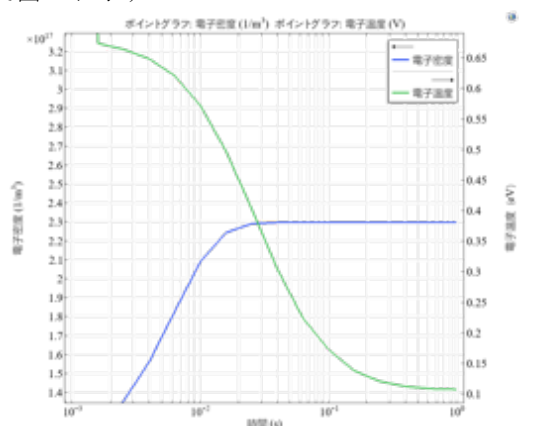


図-10 プラズマ発生領域における電子密度と温度

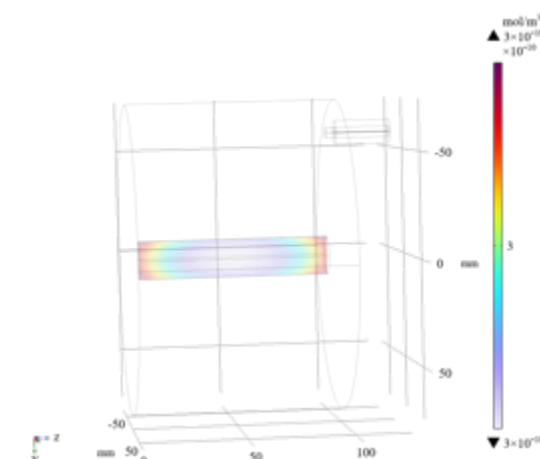


図-11 Ar イオン濃度分布

さらに、このシミュレーションの計算結果の妥当性を検証するために実験で測定を行った入力インピーダンスを算出する。しかしながら、今回のシミュレーションの結果では、投入パワーによらず、入力インピーダンスは $0.003 + 5j \Omega$ の一定の値を示した。この結果は実験とは全く合わないことを示している。絶対値の乖離に加え、投入パワーによらず、入力インピーダンスが同じ結果となったシミュレーションは間違いであると言える。現状でのシミュレーションやその計算モデルに問題があると考えられる。現在のところ、その解決までには至っていない。

5. まとめ

今回、マイクロ波化学の実験で多く用いられるマイクロ波共振器のシミュレーションとさらに、マルチフィジックスの例としてマイクロ波とプラズマの連成計算について述べた。その結果、マイクロ波工学のシミュレーションでは計算結果と実際の実験結果が実験で持っている共振器の機械精度が十分でないことを見出した。また、その解決策を機械精度の曖昧さを吸収できる機構とすることで解決することが出来た。マイクロ波とプラズマの連成計算の結果では、実験で得られた入力インピーダンスと計算で得られた値が一致しないことが判明した。おそらく、プラズマモデルそのものに問題があり、現状のシミュレーションでは問題があることが示唆される。問題が発生した原因はプラズマが発生すると導体領域が増えることから発生前後にてインピーダンスが変わり、マイクロ波電力が投入できず、プラズマの維持に必要なエネルギーが入らなくなるのではないかと考えている。

参考文献

- [1] 経済産業省資源エネルギー庁：エネルギーに関する年次報告，令和元年度
- [2] Haneishi, N. et al.: Electromagnetic and Heat-Transfer Simulation of the Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene under Microwave Irradiation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 27, pp. 7685-7692, 2017.
- [3] Tsubaki, S. et al.: Operando Raman Spectroscopy of the Microwave-Enhanced Catalytic Dehydration of 2-Propanol by WO_3 , *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 5, pp. 1781-1788, 2020.
- [4] Fujii, S. et al. : Microwave Irradiation Process for Al-Sc Alloy Production, *Sci. Rep.*, vol. 10, pp. 2689, 2020.
- [5] Fujii, S. et al.: Metal ion plasma generation under strong magnetic field in microwave resonator, *AIP Adv.*, vol. 13, pp. 015320, 2023.