

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21110002

研究課題名(和文)超臨界クラスター流体の材料科学

研究課題名(英文)Materials Science of Supercritical Cluster Plasma Fluid

研究代表者

寺嶋 和夫(TERASHIMA, Kazuo)

東京大学・新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：30176911

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 98,700,000円、(間接経費) 29,610,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界流体、特に、臨界点近傍の超臨界クラスター流体というナノスケールでの気液混相プラズマ、プラズマナノ界面相互作用系に注目し、材料科学的な観点からの超臨界流体中でのプラズマの発生法の確立を中心に、そのプラズマ診断、材料プロセス反応場創製(超臨界クラスター流体の材料科学)の本格的な展開を目的とし、本プロジェクトを推進してきた。  
その結果、上記の研究を進める上での標準的な物質反応系としてダイヤモンド合成をメインのテーマとして、プロセスプラズマ発生、プラズマ診断、プラズマ材料プロセス、などの研究を総合的に行い、本報告書に示すような研究成果を挙げた。

研究成果の概要(英文)：In this project, we have performed the comprehensive studies, including generation, diagnosis, and application, in order to establish the materials science of supercritical fluid plasmas, especially supercritical cluster fluid plasmas, close to critical point. Diamond molecules and their chemical reactions have been adopted as their standard materials and reactions. The main achievements are listed as follows: (A) Generation: Various supercritical plasmas, such as pulsed laser ablated plasma, dielectric barrier discharge plasma, and nanosecond pulsed discharge plasma, have been developed. (B) Various diagnostic methods, such as optical emission spectroscopy and V-I method, have been performed. New theoretical analysis has been also proposed. (C) Application: Artificial synthesis of diamondoids (diamond molecule) have been synthesized. Experimental and theoretical study of synthesis mechanism (high quenching rate process, sequential reaction process) have also been carried out.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物理学一般・薄膜・表面界面物性

キーワード：超臨界流体 プラズマ 超臨界流体プラズマ 超臨界クラスター流体 臨界点 密度ゆらぎ 材料プロセス ダイヤモンド分子

### 1. 研究開始当初の背景

超臨界流体とは、物質固有の臨界点以上の温度・圧力状態にある物質状態であり、液相と気相の中間状態を示し、高密度、高拡散性、高溶解度などの巨視的な物性を示すことから、抽出、廃棄物処理、ナノ物質作成など、多岐の渡る分野において応用研究・実用化が進んでいる。

以上の優れたプロセス特性は、超臨界流体中のミクロな流体構造、分子クラスタリングに起因しており(超臨界クラスタ流体)、さらに臨界点付近では分子間力と熱運動の拮抗により、ピコ秒のタイムスケールで分子同士が集合・離散を繰り返し密度揺らぎが生じるため、プロセス反応速度や反応選択率の増大といったプロセス反応の特異性が現れることが知られている。

我々のグループでは世界に先駆けて、本プラズマの生成に成功するとともに、プラズマ下でもこのクラスタリング構造、揺らぎが存在することを示し、また、揺らぎを利用した非平衡物質合成の概念の提案および実証研究を進めてきた。

このように、微視的には動的・局所的に液相的なクラスタ構造と気相的な単分子構造とが共存する、ナノレベルでの“気液混合相(不均一媒質)”、“気液界面集合体”、あるいは、“ナノ界面プラズマ集合体”ともいえる超臨界流体(超臨界クラスタ流体)中でのプラズマは、近年、精力的に研究が進められている液相プラズマの空間的な極限状態であり、21世紀ナノテク時代を代表する“新規のプラズマとナノ界面との相互作用研究”の研究対象であると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究では、超臨界流体、特に、臨界点近傍の超臨界クラスタ流体というナノスケールでの気液混相プラズマ、プラズマナノ界面相互作用系に注目し、材料科学的な観点からの超臨界流体中でのプラズマの発生法の確立、そのプラズマ診断、材料プロセス反応場創製などの総括的な研究を通じて、プラズマナノ界面の創製と、プラズマナノ界面相互作用の制御を行い、最終的には、“超臨界クラスタ流体の材料科学”の本格的な展開を目的とした。

### 3. 研究の方法

(A)発生：各種のプラズマ生成方法、具体的には、レーザーアブレーション法、誘電体バリア放電(DBD: dielectric barrier discharge)プラズマ、ナノパルス放電プラズマ、各種のプラズマガス種、具体的には、ヘリウム、アルゴン、窒素、空気、二酸化炭素、キセノン、水、また各種のリアクター、具体的には、フローリアクター、バッチリアクター、プラズマチップ、プラズママイクロリアクター法など、により各種のプラズマ、プラズマ発生法、プラズマ発生装置の開発を

行った。

(B)診断・理解：発光分光法(時間平均型、時間分解型)、レーザー干渉法、レーザーラマン分光法、プローブ法などの各種の分光手法によるプラズマ診断、および、計算シミュレーションにより、プラズマ状態の実験的理論的研究を進めた。

(C)新規ダイヤモンド分子を含むダイヤモンドの人工合成、その同定(ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC/MS: gas chromatography-mass spectrometry)、透過型電子顕微鏡法、X線エネルギー分光法、ラマン分光法)を行った、また、プロセスの比較実験として、放電管ランプによる光化学プロセス、および、大気圧プラズマ法による超臨界流体中での合成実験との比較検討も行った。

### 4. 研究成果

本研究を進める上での標準的な物質反応系としてダイヤモンド合成をメインのテーマとして、プロセスプラズマ発生、プラズマ材料プロセス、プラズマ診断などの研究を行い、以下に示すような研究成果を挙げた。

(A)発生：安定的なレーザーアブレーション法、誘電体バリア放電プラズマ、ナノパルス放電プラズマ、プラズママイクロリアクター法などの各種のプラズマ発生法、発生装置の開発。新しい電界放出型誘電体バリア放電プラズマモードの発見。

(B)診断・理解：発光分光法、干渉法などの各種の分光手法によるプラズマ診断、揺らぎ場中での放電開始電圧機構の新しい理論(密度揺らぎに相関距離を加味した理論)の提案と実験との比較。

(C)新規ダイヤモンド分子を含むダイヤモンドの人工合成、臨界点付近の超臨界クラスタ流体領域で、各種のアダマンタン生成量(生成速度)が極大を取ること(臨界異常)、合成プロセスがn次のアダマンタンを経てn+1次のアダマンタンが生成する逐次反応でよく記述できること、光プロセス、大気圧プラズマとの比較した本プロセスの優位性、の実証。

本報告書では、以上の成果の中で、代表的なものとして、高制御型流通式超臨界流体マイクロリアクターの開発とダイヤモンド合成、および、臨界点近傍を含む高密度ヘリウム流体中のプラズマ発生プロセスの実験および新しい理論解析、についての研究成果について、以下に詳しく紹介する。

#### 高制御型流通式超臨界流体マイクロリアクターの開発とダイヤモンド合成

ダイヤモンドとは、ダイヤモンド格子の最小単位であるケージを組み合わせた分子であり、ケージの数が最小のものから順に1次、2次とよばれる。耐熱性や剛直性、負の電子親和力を持つなど様々な特性を持ちその誘導体の一種はパーキンソン病の薬と

して利用される等すでに実用化もなされ、また光電子工学分野での応用研究が進められている。しかしながら、4次以上のダイヤモンドイドは入手が困難で十分な研究がなされていないのが現状である。4次以上のダイヤモンドイドの有機合成プロセスは手順が複雑で、反応中間体の数が膨大になることから非現実的と考えられている。このような状況の中、本研究により、バッチ式の反応装置を用いた超臨界流体中での誘電体バリア放電やパルスレーザーアブレーションにより11次までのダイヤモンドイド合成が示唆された。さらにまた、滞留時間の制御が可能なマイクロリアクターを反応装置とし、超臨界Xeプラズマ雰囲気中での高次ダイヤモンドイドの合成とその機構の解明を進めた。内径700 $\mu\text{m}$ のシリカキャピラリーの外側に酸化インジウムスズを蒸着し、直径500 $\mu\text{m}$ のタングステン棒を挿入したものを電極とした。1次のダイヤモンドイドであるアダマンタンを電極手前の導入部に封入しXeを臨界点(5.84 MPa, 16.8 )付近にしたのちに電極部に導入し10 kHz、3.95~6.02 kVの交流電圧をかけDBDプラズマを発生させた。Xeガスの流速はシリンジポンプで0.0~0.5 ml/minの範囲で一定になるよう制御した。生成物はシクロヘキサンをを用いて捕集し、顕微ラマン分光とガスクロマトグラフ質量分析で解析した。本プロセスの生成物のラマンスペクトルからはC-C-C結合間の曲げ、変形(300-800 $\text{cm}^{-1}$ )、炭素の格子振動(1000-1500 $\text{cm}^{-1}$ )、 $\text{CH}_x$ 基による $\text{sp}^3$ 結合の伸縮振動(2800-3000 $\text{cm}^{-1}$ )などダイヤモンドイドに特徴的なピークが認められた。そのため生成物には $\text{sp}^3$ 結合を有する炭化水素系の化合物が存在すると考えられた。また、GC/MSの選択イオンモニタリング(SIM: selected ion monitoring)とマススペクトルを用い、ダイヤモンドイドの分子量とGC/MSの滞留時間が直線関係にあることを利用し、生成物の分子量を見積もった。2次のダイヤモンドイドの合成が確認され、また最大11次までのダイヤモンドイドが合成された可能性が示唆された。2次のダイヤモンドイド合成の収量の向上(600ppm程度)を得た。この結果は、プラズマによるダイヤモンドCVD薄膜成長(収率0.1%程度)と比較して、同程度とも言える収率を実現している。さらにまた、どの滞留時間でも分子量344の6次のダイヤモンドイドであるペンタマンタンや、7次のダイヤモンドイドで分子量394のヘキサマンタンの生成が示唆された。合成プロセスにおいて滞留時間を短くした生成条件場合には、分子量330のペンタマンタンなど水素原子が立体障害をもち、エネルギー的に不安定な分子の生成も示唆された。また、ダイヤモンドイドの生成機構に関する研究も進め、ダイヤモンド薄膜成長において提唱されている成長モデルと同様に、原料となるアダマンタンのC-H結合の切断とメチルラジカル等

の付加を繰り返し成長するというモデル(逐次反応モデル。図1)を提唱した。本モデルは、2次、3次の収量の処理時間依存性と中間生成物解析により支持されている。

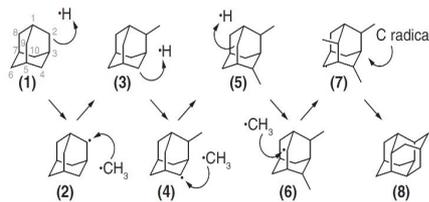


図1 逐次反応モデル

またマイクロチップリアクターによる大気圧プラズマ法を用いた場合、2次のアダマンタンの生成のみ見出された。さらにまた、放電管を用いた超臨界流体光化学反応法によるダイヤモンドイド合成プロセスをバッチ式およびフロー式で行ったところ、GC/MSの測定から、2次のダイヤモンドイドであるジアママンタンのみ合成が確認された。光化学反応によるプロセスでは、DBDによるプラズマを用いたプロセスとは異なる反応メカニズムであることも示唆された。光化学反応の性質や、反応の優位性を考慮し、光化学反応におけるダイヤモンドイド合成のメカニズムを提案したが、高次ダイヤモンドイドの合成は困難であることが推測される。以上の結果から光は、ダイヤモンドイド合成において、水素の脱離に関して重要な役割を果たしているが、分解反応、付加反応では熱や活性種といった要素が多分に影響していることが示唆される。以上の結果より、超臨界流体プラズマプロセスの他のプロセス法との比較優位性が推測された。

最後に、臨界点近傍における収率の極大化(図2)などの反応場の特異性に関する検討に言及する。巨視的な視点でのプロセス工

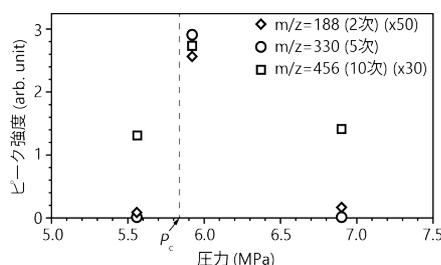


図2 高次アダマンタンの生成収率の圧力依存性

学の立場から、熱伝導率、比熱、冷却速度等の臨界点近傍において極大を示す輸送特性等による高い非平衡性を有する反応場の形成の可能性が期待される、一方、微視的なプロセス物性科学の立場からの臨界点近傍の揺らぎ構造の形成に伴う反応・輸送変化の影響を検討した。分子クラスタリングに伴う電子と周囲の分子の衝突断面積低下、イオン化ポテンシャルの低下、さらにまた、負電荷のエネルギー・密度の変化の合成反応への影響

などが考えられる。例えば、密度揺らぎによる自由電子の平均自由行程の増加が電子エネルギー上昇をもたらすと考えられるほか、臨界点付近で負電荷移動度が最小値を示すことと関連した負電荷密度の上昇などが予測される。今後、定量的な検討が待たれる。

臨界点近傍を含む高密度ヘリウム流体中のプラズマ発生プロセスの実験および新しい理論解析

プラズマは準中性の電離“気体”をさすが、近年マイクロプラズマ技術の発達を背景に、気体以外の流体、すなわち“超臨界流体”や“液体”へと拡張されて基礎研究、および、バイオ、環境などの分野への新たな応用研究が進められている。しかし、それらの各流体におけるプラズマ発生プロセス、すなわち放電現象の統一的な記述は十分にされていない。特に、臨界点近傍においては分子・原子がクラスターを形成し密度揺らぎが生じる。そのような揺らぎ場における放電現象は、CO<sub>2</sub>などにおける微小ギャップ放電において、放電開始電圧の局所的低下という臨界異常が報告されており、タウンゼント機構の式に密度揺らぎの効果をベキ乗則により考慮した式による説明が試みられてきたが、プラズマ発生プロセスに関する考察は十分とは言えない。以上を背景とし、本研究では、気体、超臨界流体、液体にまたがる広い密度領域において、単原子気体であり放電機構のモデル化が比較的容易である He について放電開始電圧の測定を行った。さらに、放電開始電圧の広い密度範囲における密度依存性および臨界異常に対し、密度揺らぎを考慮して補正した電子の平均自由行程を用いた解析を試みた。一般に、臨界異常現象は、物性科学の視点では、密度揺らぎ構造という微視的流体構造に起因すると考えられる。この密度揺らぎ構造を表すパラメーターとしては、以下のような密度揺らぎ  $F_D$  と (Ornstein-Zernike の) 相関距離  $\xi$  がしばしば用いられる [24]。密度揺らぎの大きさを表す  $F_D$  は局所体積中に含まれる粒子数の揺らぎで定義され、以下の(1)式で記述される。

$$F_D = \left\langle (N - \langle N \rangle)^2 \right\rangle / \langle N \rangle = \kappa_T / \kappa_T^0 \quad (1)$$

ここで、 $N$  は考慮する微小体積中に含まれる粒子数、 $\langle x \rangle$  は  $x$  の平均値、 $\kappa_T$  は等温圧縮率、 $\kappa_T^0$  は理想気体の  $\kappa_T$  である。 $F_D$  は NIST などの物性値データベースを利用することで計算できる。一方、 $\xi$  は密度揺らぎ構造の長距離相関の代表的長さを表し、Ornstein-Zernike モデルにより密度-密度相関関数  $g(r)$  と以下の(2)式で関係づけられる。

$$g(r) = k_B T \kappa_T \frac{\exp(-r/\xi)}{4\pi\xi^2 r} \quad (2)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数である。 $\xi$  は X 線小角散乱法などにより推定が可能であるが、 $F_D$  と異なり、物性値データベースなどから直接見積もることは難しい。また、 $F_D$  と  $\xi$  の関係は、以下の(3)式で表される。

$$\xi^2 = R^2 F_D \quad (3)$$

$R$  は、direct-correlation length と呼ばれ、短距離相関の長さを示す現象論的係数であり、密度に依存し、温度には依存しないことが知られている。

放電開始電圧の測定実験は、Gifford-McMahon 式冷凍機の付いたクライオスタットを使用し、He の臨界点 (臨界温度  $T_c = 5.20$  K、臨界圧力  $P_c = 227$  kPa、臨界密度  $n_c = 17.4$  mol/L) を含む温度・密度領域 (臨界点に対する相対温度  $T/T_c = 0.965-1.06$ 、相対密度  $n/n_c = 0.0253-1.59$ ) で実施した。実験方法としては、温度を一定に保ちながら最初は低流量 (~100 sccm) で He を導入し、圧力・密度を徐々に上昇させながら 60-120 s 間隔で放電を発生させ、放電開始直前の放電開始電圧を測定した。

実験の結果、密度揺らぎが極大となる擬似臨界密度において、先行研究と同様に放電開始電圧の臨界異常 (局所的低下) が確認された。さらに、揺らぎ場における平均自由行程の評価のために Ornstein-Zernike の相関距離  $\xi$  に着目し、剛体球モデルを用いた考察により密度揺らぎを考慮した平均自由行程  $\lambda_f$  は  $\lambda_f = \lambda_s / n$  (但し、 $n$ : 密度) と表記されることを導き、本研究の実験を行った温度範囲において、 $\lambda_f$  と放電開始電圧の測定結果が負の相関を示すことを見出した。代表例として温度 5.25 K の場合について、放電開始電圧の測定結果  $V_b$ 、 $\lambda_f$ 、密度揺らぎが存在しないと仮定した場合の平均自由行程  $\lambda_s$  を図 3 に示す。 $V_b$  と  $\lambda_f$  に強い相関が認められることから、密度揺らぎ構造における電子の平均自由行程  $\lambda_f$  は相関距離  $\xi$  が長くなると長くなり、その結果、効率的な絶縁破壊が起きることが示唆された。

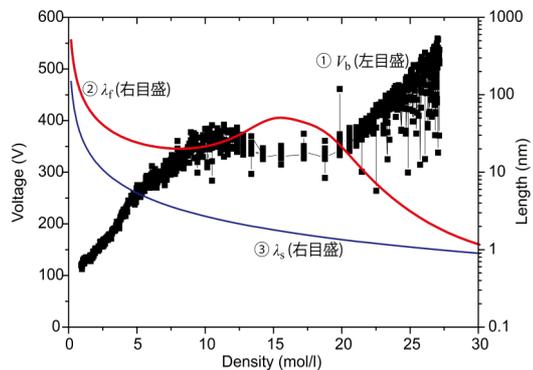


図 3  $T = 5.25$  K における、放電開始電圧  $V_b$ 、密度揺らぎを考慮した平均自由行程  $\lambda_f$ 、密度揺らぎを考慮しない平均自由行程  $\lambda_s$ 。

以上の考察では、密度揺らぎ現象に対し、 $\lambda_D$ という無次元量ではなく、長さの次元を持つ相関距離を考慮することで、電子の運動についての考察が可能になった。前述のように SCF プラズマ中でも SCF に特徴的な分子クラスタリング構造は維持されており、SCF プラズマの前駆現象における電子の平均自由行程と密度揺らぎの関係性についての考察は、SCF プラズマ中においても有益な示唆を与える。なお、このモデルは揺らぎ構造やの見積もりを単純化したものであり、絶縁破壊電圧を直接的には再現できていない。そのため、揺らぎ構造中の電子の運動をより正確に表すモデルについて研究を進めている。また、臨界点近傍の揺らぎ場を含む広い密度領域における放電開始電圧に対する、低密度側の領域については気体中の放電機構の拡張として従来の修正した Townsend のガス放電理論式と臨界現象のべき乗の式を使用する一方で、高密度側では液体中の放電機構を拡張してフィッティングを行った。液体 He 中の絶縁破壊電圧  $V_b$  は、液体 He の負の電子親和力に起因する“電子泡”の内部で放電が起きるとする以下のモデル式でフィッティングした。その結果は実験結果と良い一致を示している。また、測定結果、フィッティング結果から見積もられた放電機構遷移密度はそれぞれ 10.7 mol/L、11 mol/L とほぼ一致した。これらの密度は臨界密度よりも 30%以上低く、気体的/液体的放電機構の遷移は熱力学的物性の気体的/液体的が遷移する密度 (Widom line の密度) とは大きく異なることが示唆された。

#### 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 26 件)

- [1] F. Oshima, S. Stauss, Y. Inose and K. Terashima : Synthesis and investigation of reaction mechanisms of diamondoids produced using plasmas generated inside microcapillaries in supercritical xenon, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, **53** (2014) 010214(8pp).  
[selected as "SPOTLIGHTS"]
- [2] D.Z. Pai, S. Stauss, and K. Terashima : Surface dielectric barrier discharges exhibiting field emission at high pressure, Plasma Sources Sci. Technol., 査読有, **23** (2014) 025019(16pp).  
[selected as "Lab Talk"]
- [3] T. Kato, S. Stauss, S. Kato, K. Urabe, M. Baba, T. Suemoto, K. Terashima : Pulsed laser ablation plasmas generated in CO<sub>2</sub> under high-pressure conditions up to supercritical fluid, Appl. Phys. Lett., 査読有, 101(2012)224103(4).
- [4] F. Oshima, S. Stauss, C. Ishii, D. Z. Pai, and K. Terashima : Plasma microreactor in supercritical xenon and its application to

diamondoid synthesis, J. Phys. D: Appl. Phys., 査読有, 45(2012) 402003-402010.

[5] S. Nakahara, S. Stauss, T. Kato, T. Sasaki and K. Terashima : Synthesis of higher diamondoids by pulsed laser ablation plasma in supercritical CO<sub>2</sub>. J. Appl. Phys., 査読有, 109(2011) 123304(9).

[selected as "Research Highlight"]

など、26 件

〔学会発表〕(計 60 件)

[1] K. Terashima, S. Sven, and K. Urabe : Synthesis of novel nanomaterials using supercritical fluid plasma CVD, The 21<sup>st</sup> ICPIG, Granada, Spain, July 14-19 (2013) [Invited].

[2] K. Terashima and S. Stauss, : Plasma in supercritical fluid and its application to materials processing - density-fluctuation-induced plasma processing of nanomaterials - IUMRS-ICEM Sep.23,2012 (Yokohama, Japan) [Invited].

[3] K. Terashima and S. Stauss : High-Density-Medium Plasma - Supercritical Fluid Plasma and CryoPlasma - its physics and application to material processing -, GEC 2011(Gaseous Electronic Conference2011), Nov. 14-16, 2011 (Salt Lake City, USA) [Invited].

[4] K. Terashima, S. Stauss, H. Miyazoe, T. Shizuno, and K. Saito: Nano-interface plasmas generated in supercritical fluids and their application to processing and synthesis of nanomaterials,

The 3rd Int. Conf. Plasma Nanotechnology & Sci., March 11, 2010, Nagoya, Japan [Invited].

など 60 件

〔図書〕(計 2 件)

[1] S. Stauss, and K. Terashima: Diamondoids - Structure, properties, and current isolation and synthesis approaches. (Pan Stanford Publishing PTE Ltd.), to appear in 2015.

[2] S. Stauss, S. Nakahara, T. Kato, T. Sasaki and K. Terashima Graphene, Carbon nanotubes, and Nanostructures Chapter 9: Synthesis of Higher Diamondoids by Pulsed Laser Ablation Plasmas in Supercritical Fluids CRC Press Edited by James E. Morris and Kris Iniewski (2013).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: ダイヤモンドイドの合成法およびダイヤモンド

発明者: 寺嶋和夫, シュタウススヴェニコ, 宮副裕之, 佐々木岳彦, 菊池宏和, 斉藤康也, 静野朋季

権利者: 東京大学

種類: 特願

番号: 2010 - 0 2 9 2 8 4

出願年月日：2010年2月14日  
国内外の別：国内

取得状況（計 0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

寺嶋研究室ホームページ  
<http://www.plasma.k.u-tokyo.ac.jp/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

寺嶋 和夫 (TERASHIMA Kazuo)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・  
教授  
研究者番号：30176911

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし