

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：13901

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：21110009

研究課題名(和文)超臨界プラズマプロセッシング

研究課題名(英文)Supercritical Plasma Processing

研究代表者

後藤 元信(Goto, Motonobu)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80170471

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 55,600,000円、(間接経費) 16,680,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界流体中あるいは常圧から超臨界領域の圧力でのガス・超臨界流体と液体界面での放電プラズマを利用した物質変換プロセスとして各種色素の反応、アラニン等のアミノ酸などの反応を検討したところ、プラズマにより重合反応を中心に化学反応が誘起されることを見出した。プラズマの発光強度の測定から、発光強度と反応の関係および反応機構を明らかにした。

金属への超臨界流体中でのレーザーアブレーションにより生成するナノ粒子やクレーターの圧力依存性が極めて大きく、臨界圧力近傍で粒子生成が促進されることが分かり、プラズマの発光強度との関係を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：As material conversion processes using discharge plasma in supercritical or gas-liquid interface under pressurized condition, chemical reactions including polymerization of various dyes and amino acids such as alanine were proceeded. The relationship between emission intensity and chemical reaction, and reaction mechanism were clarified.

For laser ablation of metals in supercritical fluid, pressure dependence of nano particles and cluster was significant and particle generation is promoted near the critical pressure. The relationship of emission intensity of plasma was shown.

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

キーワード：超臨界流体 ナノパルス放電 レーザーアブレーション 気液界面 アミノ酸 ペプチド 金属ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

臨界点近傍の亜臨界・超臨界流体を場としたパルスパワー等による放電プラズマの生成と反応場ならびにマテリアルプロセッシングを行うための現象の科学的解明ならびに工学への応用の研究は化学系と電気系の融合研究として開始したものであり、世界に先駆けた研究として興味深い結果が得られた。二酸化炭素あるいは水の臨界点近傍の高圧流体中で生成するプラズマの現象の科学的解明を試み、高圧においても高輝度のプラズマ生成に成功し、臨界点近傍の「密度ゆらぎ」によると考えられる放電現象の特異性をみいだした。さらに物質変換プロセスなどへの応用を検討し、フェノールなどの有機化合物の重合反応等の進行を確認した。

物質の臨界点近傍では「密度ゆらぎ」が存在することが知られており、ナノサイズの密度差界面が純物質中で形成される。また、溶質の周りに分子のクラスターが形成されることにより流体の不均一構造がみられる。臨界点近傍では流体密度の他に、輸送物性、熱物性、水素結合などに極大・極小あるいは急激な変化が存在し、極めて特異的な物性を有する。臨界点近傍の流体物性についての研究は活発に行われているが、臨界点近傍での揺らぎに起因する密度差界面でのプラズマ生成および界面とプラズマの相互作用、さらにそのプラズマ反応場として活用に関する研究はなく、本研究で解明するものである。

一方、液体中での気体ナノバブルは特異な構造と特性を有しており、様々な応用が検討されており、水などの液体中での超臨界二酸化炭素のナノバブルについての研究も我が国で始まっている。本研究では液体の水中で超臨界二酸化炭素のナノバブル中での放電プラズマを形成し、バブルのナノ界面でのプラズマの科学的解明と反応場としての可能性を研究する。また、超臨界流体中で形成した逆ミセルによるマイクロ・ナノエマルションはナノ粒子の調製場として注目されており、本申請者らも金ナノ粒子などの調製に成功している。そこで本研究ではエマルション中でのプラズマ形成ならびに反応場としての利用を検討する。

超臨界流体中での放電プラズマについては国外では Lock らの研究 (IEEE Trans. Plasma Sci., 33, 850, 2005) のみであり、理論的にもあいまいな部分が多い。国内では本提案領域の寺嶋ら (Thin Solid Films, 516, 6677, 2008) および川嶋ら (Nanotech., 18, 495603, 2007) の材料調製法としての研究があるのみであり、世界的に見ても極めて新規な研究である。

超臨界流体放電プラズマを反応場あるいはマテリアルプロセッシングの場として使うためには電極形状、ターゲット材料との位置関係など効率的なデバイスの設計、放電手法として直流・交流・高周波放電、誘電体バリア放電などの検討、放電方式として、コロナ、

グロー、アーク、ストリーマなどの検討を詳細に行い、反応、材料調製技術を開発する。また、流体としては主に二酸化炭素と水を選び、亜臨界、超臨界、液体/超臨界流体界面を場として用いる。

2. 研究の目的

臨界点近傍での密度ゆらぎの他に、密度をはじめ熱物性や輸送物性が大幅に制御可能な亜臨界・超臨界流体中でのプラズマ生成ならびに反応や材料調製への応用は学術的にも工学的にも興味深い。次の項目を中心に研究を推進した。

- 1) 超臨界・亜臨界流体中でのパルス放電プラズマによる化学反応
- 2) 超臨界流体/水溶液界面でのパルス放電プラズマによる化学反応
- 3) 超臨界二酸化炭素中でのパルスレーザーアブレーションにおける発光強度

パルス放電プラズマにおいては亜臨界水中および超臨界二酸化炭素・超臨界アルゴン中での化学反応、常圧から超臨界領域の圧力までの高密度流体と液体の界面でのパルス放電プラズマによる化学反応を行い、反応経路ならびに機構の解明を目指し、化学反応へのプラズマの関与について検討した。パルスレーザー照射によるプラズマにおいては金属ナノ粒子の生成に対して圧力が顕著に影響することをこれまでに明らかにしており、特に常圧から超臨界領域の圧力までの二酸化炭素中でのレーザーアブレーションによる発光強度の測定からアブレーションの機構の解明を目指した。

3. 研究の方法

(1) 放電プラズマによる化学反応

亜臨界および超臨界流体を封入した高圧反応容器内に設置したタングステン針 - ステンレス平板間に高電圧を印加し、ナノパルス放電を生起させ得る図 1 に示す超臨界放電反応装置(内容積 900 mL, 本体材質: SUS316, 内表面: Ti, 最高使用温度: 300°C, 最高使用圧力: 25 MPa)を用いて、種々の化学反応を行った。高電圧パルスを生起させるための回路としてブルームライン型パルス形成回路 (B-PFN) および磁気パルス圧縮方式電源 (MPC 電源) を用いた。B-PFN への充電は直流電源を用い、充電電圧は 17.5 kV で一定とした。

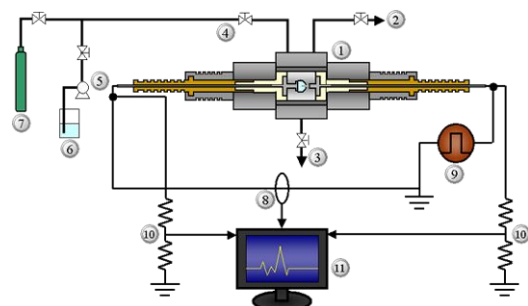


図 1 超臨界プラズマ発生装置

また、磁気パルス圧縮回路（MPC 電源）を用いることで大気圧アルゴン雰囲気下から超臨界アルゴン雰囲気下において気液もしくは超臨界/液体界面プラズマを生成した。図2に実験装置図を示す。実験は観察窓付きステンレス製回分式反応器を用いて 1.00mm 径の金属電極に電圧を印加し、そこから 3mm 離れた電解質水溶液界面において放電プラズマを生成した。

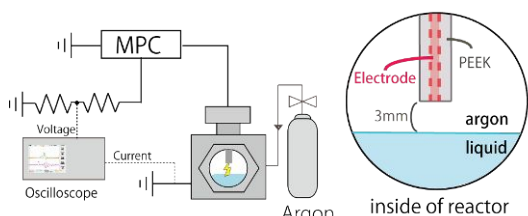


図2 超臨界流体/水溶液界面プラズマ生成のための実験装置

(2) レーザーアブレーション

実験は3つのサファイア窓を有する高压容器中でレーザーアブレーションを行った。ターゲット材料として銅、金、銀を用い、流体として二酸化炭素を用いた。レーザーは Nd:YAG laser ($\lambda=1064$ nm) であり、レーザーパルスあたりのエネルギーは ~ 160 mJ/pulse である。パルス幅は 10ns、周波数は 10Hz を用いた。時間分解発光強度をゲート付きイメージンテンシファイ CCD カメラ (ICCD \times Princeton Instruments PIMAX512) を用いて測定した。アブレーションにおける流体温度は 40 - 80、圧力は 5 - 15MPa で行った。

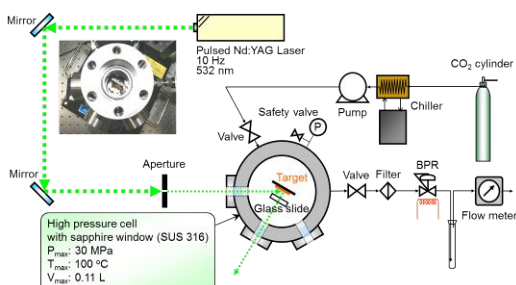


図3 超臨界流体中でのレーザーアブレーション

4. 研究成果

(1) 放電プラズマによる化学反応

フェノール水溶液中で 250 において放電し (1 回あたりのエネルギー約 390mJ)、1000-5000 回の放電後に反応液を回収し分析した。放電後の水溶液は茶褐色を帯びており、さらに放電回数を増やすと黒色沈殿物や油状物質の生成が確認された。フェノールの二量体である 4-Phenoxyphenol (p-配位体)、2-Phenoxyphenol (m-配位体) やフェノールの三量体 (m-配位体) が検出された。5000 回放電後に得られた油状物質の MALDI-TOF/MS の分析より、分子量 92g/mol 刻みで 94、186.21、277.15、368.83、460.46、552.89、644.15g/mol

と特徴的なピークが確認でき、分子量 94.11 のフェノールから重合反応により、フェノキシ基が数個連なったオリゴマーと考えられる成分が生成していることが分かった。一方、アニリンを原料とした反応の結果もフェノールの場合と同様に二量体の生成が確認することができた。

小型プラズマ生成装置中においてアラニン水溶液中でタングステン製針電極とステンレス製平板電極 (電極間距離 1 mm) 間でパルス放電させた。室温でのパルス放電実験を行った場合には、アラニン以外の生成物は何も検出できなかったが、温度 150~170 でのパルス放電後には熱的反応に起因する重合物とパルス放電によって生成した重合物が検出された。常温下でのパルス放電では全く生じなかったアラニンの重合反応が、温度 150~170 の水熱下におけるパルス放電で生起可能であることを明らかにした。熱的効果のみ存在する場合、アラニンが二、三量体またはそれ以上に伸長する反応は極めて遅く、逆にアラニン 2 分子が環化して安定化したり、一旦生成したオリゴマーの一部構造が環化する反応の方が速やかに進行する。特に高温ほど環化反応が優勢となるため、水熱下での重合反応は極めて困難である。それに対し、温度 150~170 の比較的穏やかな水熱場でパルス放電照射を実施すると、環化反応で生成した中間体 (不純物) の開環反応や解重合反応が生起する。そのため、水熱反応と比べてアラニン転化率は若干低下するものの、アラニンのオリゴマー化が進行しやすくなる。

針・平板電極放電ではプラズマが小さいため、同軸上の 4 本のワイヤー電極に沿って放電させた。超臨界アルゴン中ではコロナ放電とアーク放電を観察できた。針・平板電極に比べて反応器中のプラズマの領域を大幅に増やすことができ、化学反応へ応用した際の効率の向上が期待できる。



図4 超臨界アルゴン中の放電写真 (5 MPa, 290 K, 160 pps)

気液界面において生成されるプラズマは可視・紫外光や衝撃波に加え、多くの化学的活性種、特にOHラジカル等の酸化活性種を多く生成することから多くの化学プロセスへの応用が検討されている。通常、このような気液界面放電プロセスは低圧もしくは大気圧雰囲気

気下において放電を行う。しかし本研究では気相を大気圧以上の高圧雰囲気とし、高圧ガス/水溶液界面プラズマを新たな化学反応場として用いた。このような反応場における放電は大気圧プラズマとは異なる化学反応を誘発することが期待される。特に臨界温度・臨界圧力を越えた超臨界流体中における放電は超臨界流体のもつ特異的な特性から新たな化学反応場、材料調製場としての応用が期待される。本研究は大気圧気体～超臨界流体/水溶液界面プラズマの反応場・材料合成場としての可能性を探ることを目的とした。これまでにピロールの重合反応、オレンジG、オレンジII、コンゴレッド、ナフトールブルー、メチルオレンジの分解反応が生起されることがわかった。

無機物からの有機物生成は生命の自然発生説と言われ、生命の起源として50年以上に渡り多くの研究がなされてきた。有機物生成のエネルギー源としては太陽光(紫外線)、放電、宇宙線、火山、熱水、天体衝突と幅広く研究が行われてきたが、未だに解明には至っていない。放電による無機物からの有機物生成は1953年のミラーの実験により減圧下のフラスコ内の大気に対して1週間放電を続けることによって数種類のアミノ酸の生成がされることが確認されている(S. L. Miller, Science, 117, 528, 1953)。一方、気液界面放電による液相における有機物生成については今まで検討がなされていなかった。本研究では大気圧および高圧アルゴン雰囲気下において無機物である酢酸アンモニウム水溶液に対して気液界面放電を繰り返し行い、アミノ酸生成の検討を行った。

大気圧雰囲気および4.0 MPa アルゴン雰囲気において1000回パルス放電後の溶液に対しアミノ酸生成の有無を確認できるニンヒドリン反応を行ったところ、臨界圧力以下の高圧アルゴン雰囲気下において特異的にアミノ酸生成が行われることが分かった。

放電前と4.0MPa アルゴン雰囲気下において1000回パルス放電後の溶液のFT-IR分析の結果を図4に示す。

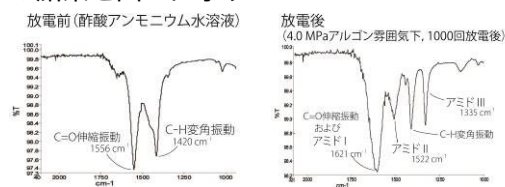


図5 酢酸アンモニウムの反応におけるFT-IR分析

放電前の酢酸アンモニウム溶液にはみられなかったアミドI, アミドII, アミドIIIの赤外吸収が検出され、放電によりアミド結合の形成が行われたことが確認された。高速液体クロマトグラフィーによって生成物の分析を行ったところ、放電により最も多く生成していたのは酢酸とアンモニアがアミド結合を形成することでできるアミノ酸のグ

リシンであり、28.5%の収率で得ることができた。(図6)



図6 酢酸アンモニウムからグリシンの生成

近年ではプラズマの医療応用が盛んに研究されており、培地や体液へのプラズマ照射、身体に直接プラズマを照射も行われている。しかしながら、これらの化学反応機構は不明な点が多い。本研究では生体の約20%を構成するタンパク質の最小単位であるアミノ酸の水溶液を対象物質とした。実験ではアミノ酸の中で最も単純な構造をもつグリシン 10 g/L 水溶液界面にパルス放電を繰り返し行い、反応挙動の考察を行った。気相は化学反応の機構を明確にするため、不活性ガスのアルゴンを用いた。

高速液体クロマトグラフィーによって得られた大気圧アルゴン条件下および4.0 MPa アルゴン条件下におけるグリシンの転化率変化を図7に示す。また、放電後の水溶液中の生成物はMALDI-TOF/MSによって分析を行った。

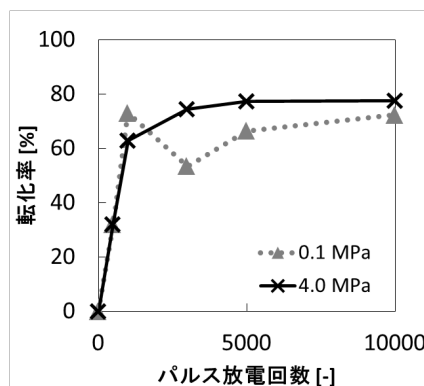


図7 グリシンの転化率

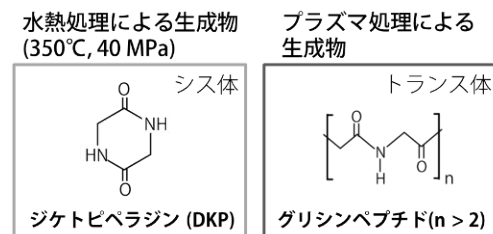


図8 グリシンからの反応生成物

両条件共に放電開始直後はアミド結合の形成が促進されグリシンが重合し、グリシンペプチドが生成された。しかし、さらに放電を繰り返し行い放電回数1000回以上になると大気圧条件下では分解反応へと反応が移行し、反応初期に生成したペプチドが再び単量体に分解したことによる転化率の落ち込

みもみられた。一方で高圧条件ではこれらの分解反応が抑制され、より高重合度のペプチドを得ることができた。雰囲気圧力の上昇に伴い、より高重合度のペプチドを得ることができたが、臨界圧力を超えた超臨界アルゴン雰囲気下における放電では高圧アルゴン雰囲気下(4.0 MPa)と比べ、重合は促進しなかった。

反応初期にみられたペプチド生成は脱水縮合反応である。このような反応を水溶液中において誘発は熱力学的・動学的に非常に困難と言われている。実際に熱水による処理や紫外・可視光照射等の対照実験を行ったがペプチドの生成は確認されなかった。プラズマによる処理と同等のグリシン転化率を得ることができたのは高温・高圧条件における水熱処理(350℃, 40 MPa)を10時間行ったときのみであった。しかしながら水熱処理による生成物はジケトピペラジンと言われるグリシンが環状構造を形成している化合物のみであり、2量体以上の生成物は得られなかった。一方でプラズマによる生成物は40量体以上のペプチドの生成も確認できていることから、直鎖状にグリシンが重合していると考えられる(図8)。

高濃度グリシン溶液 100 g/L に対し、高圧条件下(4.0 MPa)で放電を行うと分散性の高いカーボンナノ粒子が合成された。これらの材料は大気圧条件下の放電では得ることができなかった。合成されたカーボン粒子は炭素にアミノ酸が修飾していることで水溶液中での分散性を保持している。(図9)



図9 アミノ酸修飾カーボンナノ粒子

カーボンナノ粒子やカーボンナノチューブは優れた電気特性を有することから多くの分野への応用が検討されているが、これらは凝集体を形成しやすく水に難溶の場合が多い。通常、炭素材料の水溶化には薬品による処理や分散剤の投入が必要であるが、本実験の手法ではカーボンナノ粒子の生成および官能基修飾を同時に行うことができる。また、アミノ酸修飾が容易に可能なことから、カーボンナノ粒子のバイオ・医療応用が今後期待される。

(2) 超臨界流体中でのレーザーアブレーション

これまで亜臨界・超臨界 CO₂ 中でのパルスレーザーアブレーションを銅、金、銀、ニッケルに対して行い、金属板に形成されるクレーターと生成する微粒子について検討してきた。加圧下でのレーザーアブレーション

により生成するクレーターと微粒子は流体の圧力により大きく影響を受け、臨界点近傍において深いクレーターが生成することと、微粒子の形状は圧力に依存することがわかった。レーザーと材料の関連の制御とアブレーションの最適化のために、レーザー照射により生成するプラズマルームにおける物質移動過程を検討した。超臨界流体を利用することにより、流体密度を気体から液体に至るまで広範に制御できる。

図10は二酸化炭素中でのレーザーアブレーションで生成した金ナノ粒子FE-SEM像で、流体の圧力依存性を示している。粒子の形状は圧力に依存し、10MPa 近辺で比較的大きな球状粒子が生成している。

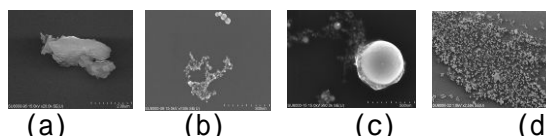


図10 40℃でのレーザーアブレーションで生成した金粒子の圧力依存性
(a)5 MPa, (b)7 MPa, (c)10 MPa, (d) 20 MPa

図11は金、銀における発光強度を遅延時間に対してプロットしたものである。最大の発光が12から20nsで観測されている。材料により遅延時間と時間幅が異なることはアブレーションプラズマの組成と動力学が異なることによる。複数のピークが見られることは超臨界CO₂中での組成のゆらぎによるものである。金と銀でのアブレーションプラズマの発光強度が低温ほど高いことは流体の局所密度の増加がターゲットからより多くの材料除去されることによる。

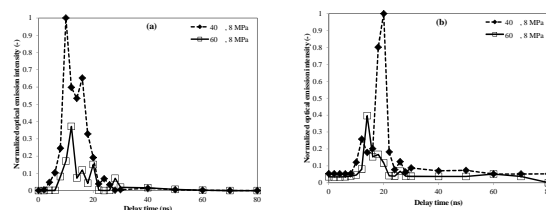


図11 8MPaでの40と60℃におけるプラズマの発光強度 (a)金 (b)銀

超臨界流体中での発光強度は温度と圧力に大きく依存し、流体密度が300 kg/m³あたりに強い発光が観察されている。

ニッケルをターゲットとしたアブレーションにおける分光測定の結果をPlanckの熱放射式を用いてプラズマの温度を推定した。8MPa、40℃においてプラズマの平均温度は8000K程度と推算された。

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12件)

1. Y. Hayashi, Wahyudiono, S. Machmudah, N. Takada, H. Kanda, K. Sasaki, M. Goto, Decomposition of methyl orange using pulsed discharge plasma at atmospheric pressure: Effect of different electrodes, Jap. J. Applied Physics, 53, 10212 (2014) doi:10.7567/JJAP.53.010212
2. N. Takada, S. Machmudah, H. Goto, Wahyudiono, M. Goto, K. Sasaki, Characteristics of optical emission intensities and bubblelike phenomena induced by laser ablation in supercritical fluids, Jap. J. Applied Physics, 53, 10213 (2014) doi:10.7567/JJAP.53.010213
3. Wahyudiono, S. Machmudah, M. Goto, Pulsed Discharge Plasma over a Water Surface Induces Decoloration of Dyes, J. Physics: Conference Series, 441 (1), 12008 (2013) doi:10.1088/1742-6596/441/1/012008
4. S. Machmudah, Wahyudiono, N. Takada, H. Kanda, K. Sasaki, M. Goto, Fabrication of gold and silver nanoparticles with pulsed laser ablation under pressurized CO₂, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 4(4), 45011 (2013) doi:10.1088/2043-6262/4/4/045011
5. Wahyudiono, H. Watanabe, S. Machmudah, T. Kiyama, M. Sasaki, H. Akiyama, M. Goto, Pyrrole Conversion Induced Pulse Discharge Plasma over a Water Surface under High Pressure Argon, Chem. Eng. Process., 61, 51 (2012) doi: 10.1016/j.cep.2012.06.011
6. S. Machmudah, T. Sato, Wahyudiono, M. Sasaki, M. Goto, Silver nanoparticles generated by pulsed laser ablation in supercritical CO₂ medium, High Pressure Research: An Intern. J., 32, 60 (2012) DOI: 10.1080/08957959.2011.649277
7. S. Machmudah, Wahyudiono, Y. Kuwahara, M. Sasaki, M. Goto, Nano-structured Particles Production using Pulsed Laser Ablation of Gold Plate in Supercritical CO₂, J. Supercritical Fluids, 60, 63 (2011) doi:10.1016/j.supflu.2011.04.008
8. Wahyudiono, H. Watanabe, T. Kiyama, H. Akiyama, M. Sasaki, M. Goto, Degradation of aniline by pulsed discharged plasma in hydrothermal condition, Trans. Materials Res. Soc. Japan, 36(3), 459 (2011).

〔学会発表〕(計 86 件)

1. M. Goto, Material Processing Using Plasma in Supercritical Fluid, 9th World Congress of Chemical Engineering, 2013.08.19, Seoul, Korea
2. M. Goto, S. Machmudah, Wahyudiono, N. Takada, K. Sasaki, Metal Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Supercritical Carbon Dioxide, International Conference on Nanoscience & Technology, 2013.09.07, Beijing, China
3. Y. Hayashi, Wahyudiono, S. Machmudah, N. Takada, H. Kanda, M. Goto, Reaction of Organic

- Compounds Induced by Discharge Plasma at Pressurized Argon and Aqueous Solution, 8th International Conference on Supercritical Fluids (Supergreen 2013), 2013.10.12, Kaohsiung, Taiwan
4. M. Goto, Discharge and Laser Plasma in Supercritical Fluids [Plenary], Proc. IFS 2nd French-Japanese Workshop on Supercritical Fluids, 2012.9.24, Valence, France
 5. M. Sasaki, Wahyudiono, M. Goto, Pulsed Discharge Plasma Treatment of Phenol in Sub-critical and Supercritical Fluids for Polymer Synthesis, 12th European Meeting on Supercritical Fluids, 2010.5.10, Keynote
 6. M. Goto, S. Machmudah, Wahyudiono, Y. Kuwahara, M. Sasaki, Pulsed Laser Ablation of Metal Plate in Supercritical Carbon Dioxide, 12th European Meeting on Supercritical Fluids,, Graz, Austria, 2010.05.10
 7. M. Goto, Pulsed Power Technology in Supercritical Fluid, The Fourth International Student Conference on Advanced Science and Technology, Izmir, Turkey, 2010.05.26
 8. M. Goto, M. Sasaki, M. Mitsugi, A. Yoshida, H. Watanabe, T. Kiyama, T. Namihira, H. Akiyama, Chemical Reaction Induced by Pulse Discharge Plasma in Sub- and Subcritical Fluids, ICMAT & IUMRS-ICA, 2009.07.01, Singapore
 9. M. Goto, A. Yoshida, M. Mitsugi, M. Sasaki, T. Kiyama, T. Namihira, H. Akiyama, Reaction of Phenol by Discharge Plasma Generated in Subcritical Water, 9th International Symposium on Supercritical Fluids, 2009.05.18, Arcachon, France

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nuce.nagoya-u.ac.jp/L1/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

後藤 元信 (GOTO, Motonobu)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号： 8 0 1 7 0 4 7 1

(2)研究分担者

佐々木 満 (SASAKI, Mitsuru)

熊本大学・パルスパワー研究所・准教授

研究者番号： 4 0 3 6 3 5 1 9

キタイン アルマンド (QUITAIN, Armando)

熊本大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号： 5 0 5 0 4 6 9 3

(3)連携研究者

神田 英輝 (KANDA, Hideki)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号： 9 0 3 7 1 6 2 4