

研究種目：基盤研究（A）  
 研究期間：2005 年度～2008 年度  
 課題番号：17206080  
 研究課題名（和文）臨界点近傍の高圧流体中で生成したプラズマ等の高エネルギー場の科学と応用  
 研究課題名（英文） Science and application of high energy field of plasma generated in high pressure fluid near the critical point

研究代表者  
 後藤元信（GOTO MOTONOBU）  
 熊本大学・バイオエレクトリクス研究センター・教授  
 研究者番号：80170471

## 研究成果の概要：

亜臨界・超臨界流体を場として、プラズマや電界などを付与したエネルギー場を反応場として物質変換を行うための基礎的検討ならびに応用事例を研究した。1) 亜臨界・超臨界二酸化炭素あるいは水中でのパルスパワーによるプラズマを生成し、放電特性等を調べフェノールの重合などの有機化学反応が進行することを示した。2) 亜臨界水中での電気分解（水熱電解）を水酸基を有する有機化合物について実験し解析した。3) 超臨界二酸化炭素中での銅板のレーザアブレーションを行い、流体圧力の増加に伴いアブレーションにより生成した銅板の孔の深さが増加することを示した。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	16,000,000	4,800,000	20,800,000
2006年度	11,300,000	3,390,000	14,690,000
2007年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2008年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
総計	38,600,000	11,580,000	50,180,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：超臨界流体、プラズマ、レーザ、分子変換、電気分解、アブレーション

## 1. 研究開始当初の背景

グリーンテクノロジーとして超臨界流体技術が注目されており、臨界点近傍の特異な特性や亜臨界・超臨界領域の二酸化炭素や水の連続的かつ大幅な物性変化のため、分離、反応、マテリアルプロセスなどの分野への応用が進んでいる。一方、流体中における放電プラズマは高電界、紫外線、ラジカル、および衝撃波などの物理現象をとめない、非選択的で高い化学反応性を示すことが知られている。これらを組み合わせると亜・超臨界

流体中で放電プラズマを生成することで高電界、紫外線、ラジカル等の発生により化学反応を促進することが期待できる。さらに、レーザ照射によるアブレーション、電気分解反応なども亜・超臨界流体中においてはほとんど研究されていない。

そこで本研究では亜臨界から超臨界の二酸化炭素あるいは水を反応基盤とし、そこへの電磁気学的作用を導入による新規かつ革新的な複合技術を創出することを目指し、次の研究を遂行した。

- (1) 亜・超臨界流体プラズマ照射による分子変換
- (2) 亜臨界水電解による分子変換
- (3) 超臨界流体レーザーアブレーション

## 2. 研究の目的

### (1) 亜・超臨界流体プラズマ照射による分子変換

本研究では亜臨界・超臨界の二酸化炭素あるいは水中においてパルス放電プラズマを形成し、放電特性、プラズマの挙動を調べ、さらに照射による有機化学反応、無触媒フェノールまたはアニリン分子変換、の実験を実施し、新しい反応場(分解・重合など)の形成の可能性について検討することを目的とした。

### (2) 亜臨界水電解による分子変換

高温高圧の水中での電気分解は常温の場合と異なり、酸素が生成せずに、有機物が存在すると酸化反応が進行する。本研究では亜臨界水中での電気分解反応による有機化合物の反応を検討した。

グルコースやセルロースなどの糖類をバイオマス資源として電極酸化反応による燃料電池への利用する化石燃料などの代替資源として有効な利用方法である。バイオディーゼル燃料(BDF)の生産においては、グリセロールが副生するため、その処理あるいは有効利用が必要である。

まず回分装置を用いて様々な条件の下で水熱電解によってグリセロール水溶液、模擬BDF製造廃水ならびに糖水溶液を原料として処理し、その分解挙動を把握した。さらに連続流通式水熱電解反応装置を用いて、模擬BDF製造廃水の連続電解処理試験を実施し、廃水処理法としての可能性を評価した。

### (3) 超臨界二酸化炭素中でのレーザーアブレーション

パルスレーザーアブレーション技術は固体薄膜、超微細結晶の形成、表面洗浄、電子デバイスの製造等様々な分野で注目されている技術である。固体表面に対してレーザーアブレーションを行った場合、一般的にレーザー光が閾値以上の強度ならば中性原子、分子、正負のイオン、ラジカル、クラスター、電子、光などが放出され固体表面がエッチングされる。一般的に真空中におけるアブレーションでは固体粒子群(以下ブルーム)が自由膨張によって飛散する。一方で大気圧の液相中での加工も真空中における加工の比較対照として注目されている。レーザーアブレーションにおいて加工の雰囲気はブルーム、またそれにより発生する堆積物(以下デブリ)に影響を与える重要なパラメータであるといえる。そこで新規な反応場として超臨界二酸化炭素(以下SCCO<sub>2</sub>)に注目した。本研究では

アブレーションの雰囲気をSCCO<sub>2</sub>とし、ターゲットにレーザーを照射した。その際、系内の圧力、レーザーの照射回数等の諸操作条件がレーザーアブレーションに与える影響について検討した。またSCCO<sub>2</sub>の比較溶媒としてヘキサン中でアブレーションを行い、SCCO<sub>2</sub>での結果と比較した。

## 2. 研究の方法

### (1) 亜・超臨界流体プラズマ照射による分子変換

図1に示す本装置はAKICO製であり、反応容器はステンレス製で内容積約900 mL、中央のサファイアガラス製の窓から中の放電の様子を観察できる。温度、圧力の上限はそれぞれ300℃、30 MPaである。高電圧流入のためプッシングにはPEEK樹脂を使用し、その内側に二重のOリングにより保圧されている。

放電電極は針-平板構造で、針の材質はタングステンを使用することで、放電時のエロージョンを抑えるようにした。また、平板はステンレス製で表面を鏡面仕上げとした。タングステン製針の先端曲率半径は実験条件により40-100 μmとした。

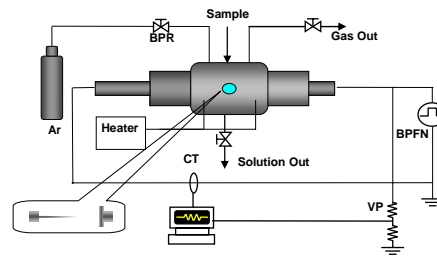


図1 実験装置図

電極間距離を約1 mmとなるように固定した。実験装置内をArガスで置換した。0.001~0.1 mol/L フェノール水溶液または0.1 mol/L アニリン水溶液500 mLをシリンジを用いて仕込み、Arで反応器内圧力を5 MPaまで昇圧した。その後、付属のカートリッジヒーターにより100℃まで昇温した。放電回数は放電光を確認できたら1回とし、0~10000回の間で放電を行い、オシロスコープにより電圧電流波形を調べた。放電終了後、反応器内の気体を反応器ガス出口よりガスパックを用いて回収し、処理溶液を下部のバルブから回収した。回収後、反応器にメタノールを投入し90℃で1時間放置して回収し、メタノールを蒸留した。回収サンプル分析はGC/MSを用いて定性を行い、HPLCを用いて定量を行った。

### (2) 亜臨界水電解による分子変換

模擬BDF廃水として、0.1 mol/Lグリセロ

ール+ 0.01~0.05 mol/L-NaOH 水溶液を用いた。また、糖の水熱電解試験では、0.1 mol/L D-グルコース+ 0.05 mol/L 酢酸水溶液の混合水溶液を用いた。回分式水熱電解オートクレーブ装置は材質は SUS 316 製、内筒としてチタン製ビーカを用いた。内容積は 500 mL である。反応器内には、陽極として円筒形のイリジウムプレート電極を用い、また陰極としてチタンビーカを用いた。

図 2 に連続的に原料物質を反応させることが可能である流通式水熱電解反応装置を示す。管型反応器は内容積約 500 mL、電極には陽極、陰極ともにチタンを使用した。

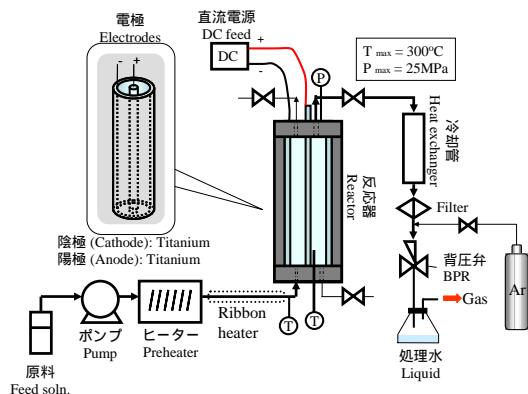


図 2 連続流通式水熱電解装置

(3) 超臨界二酸化炭素中でのレーザーアブレーション

製作した超臨界流体中でレーザー照射可能な高圧セルを備えた装置を図 3 に示す。レーザーは Q-sw パルス Nd:YAG レーザの 2 倍波 ( =532nm) を用いた。セルはサファイア窓付き高圧セルを用いた。研磨した厚さ 0.3 mm の Cu 板をターゲットとしてセル内にレーザーの入射角に対して 30° に固定した。セルを密閉後、高圧ポンプで液化二酸化炭素を系内に送液し、背圧弁で系内を一定の圧力(10 または 25 MPa) まで昇圧した。またセルの温度を 40oC に昇温した。系内の温度、圧力が定常状態になった後、ピンホール越しにレーザーの照射を開始した。同様のレーザーアブレーション実験を大気圧下のヘキサシランで行った。

アブレーション後のターゲットの表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。またレーザー顕微鏡により深さ方向の評価を行った。

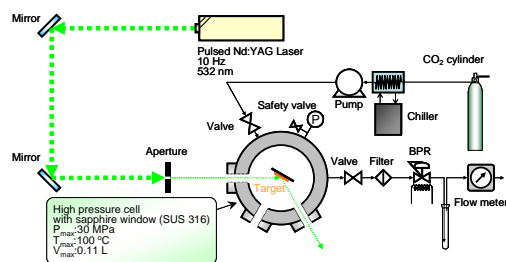


図 3 超臨界レーザーアブレーション装置

4. 研究成果

(1) 亜・超臨界流体プラズマ照射による分子変換

放電挙動



図 4 亜臨界水中プラズマ放電写真

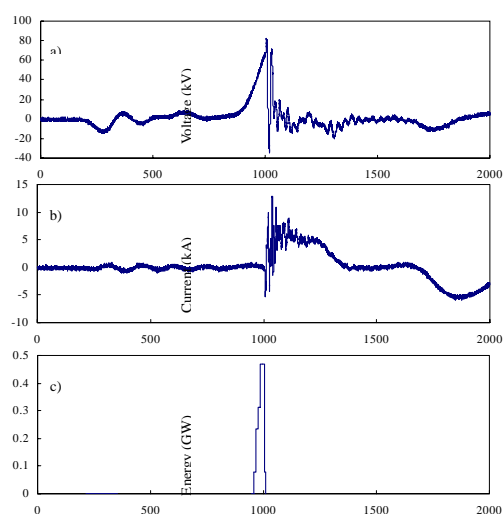


図 5 放電時における a) 電圧・b) 電流・c) 電力の変化

図 4 に亜臨界水中の放電の様子を示す。絶縁破壊時における電流・電圧・エネルギーをオシロスコープで測定し、放電回数によるエネルギー変化を調べた。0.1 mol/L, 100 , 1 MPa 条件下での 1000 回放電の時の検出波形をオシロスコープにて補正したものを図 5 に示す。電圧は絶縁破壊が行われるまでコンデンサーに蓄えられ、絶縁破壊後一瞬にして 0 に戻ることが示された。一方で電流は絶縁

破壊後に流れることが示された。電流・電圧値の変化は一瞬であるため、GW 単位の電力が加えられる。

#### フェノール

図 6 に温度 250、圧力 25 MPa におけるフェノール転化率とアーク放電回数との関係を示す。放電回数の増加につれてフェノール転化率も上昇し 17% に達した。したがって、投入エネルギーの増加はフェノール分解に有効であるとわかった。

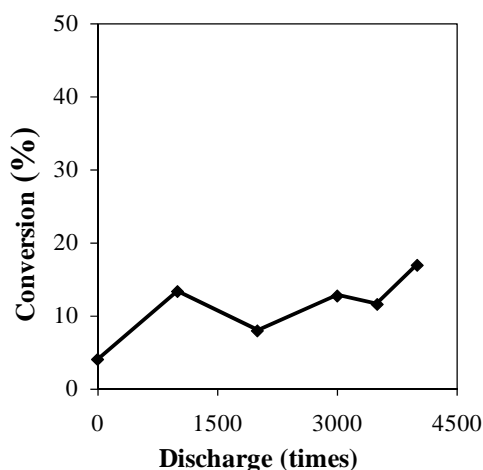


図 6 フェノール転化率と放電回数との関係 (温度: 250、圧力: 25 MPa)

得られた油状生成物の TOF-MS 分析から、二量体、三量体の形成を確認できた。三量体においてフェノキシラジカルのヒドロキシル基がフェノールのメタ位に結合しており、化学則に則らない結果であった。常温および温度 100 での放電実験も併せて行った結果、100 以下ではフェノールへの OH ラジカルの付加反応が生じるが、高温域での重合反応は生起しないことが確認された。また、初期フェノール水溶液濃度を変化させた場合、低温では低濃度ほど転化率が增大し、一方高温では高濃度ほど転化率が增大する傾向を確認した。

水中アーク放電プラズマは、水より生じる OH ラジカルや  $O_2$  によって有機化合物を酸化分解的に  $CO_2$  へと転化するのに対し、本研究では亜臨界水中でのアーク放電により生じるプラズマによって水分子から生じるラジカルは、低温・低圧水中ではフェノールに OH ラジカルが付加した化合物を生成し、高温高圧下ではフェノキシラジカルのメタ配向性を有する重合体を形成させ得ることを見出した。

#### アニリン

回収した放電処理後の液体サンプルは処理前アニリン水溶液と比較して、赤色を帯びていた。また、サンプル回収後に反応器にメ

タノールを投入して回収した液体をエバポレーション後、粘性のある油状物質を得た。

図 7 に初期アニリン濃度 0.1 mol/L または 0.001 mol/L、温度 100、圧力 5 MPa でのアーク放電回数 1000 回の条件下でのアニリン転化率と放電回数の関係を示す。各放電回数の比較により、放電回数が増加するとともにアニリン転化率も増加した。また、高濃度である方が高い転化率を得られた。

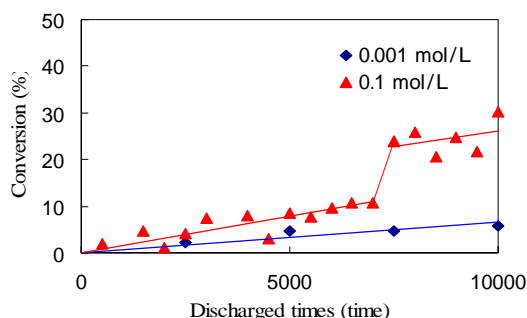


図 7 アニリン転化率と放電回数の関係

放電回数 10000 回後にメタノールを加え、濃縮して得た油状物質の GC-MS 分析の結果、アゾベンゼンの生成が確認できた。

アニリンの湿式酸化反応では、その反応式からアゾベンゼンが生成される反応経路が提案されている。この点を踏まえると、放電でも酸化反応が生起することが示唆された。また、フェノールの場合と同様、放電プラズマ処理では分解反応よりも 2 量体が生成する反応 (重合) が進行する傾向がある。

#### (2) 亜臨界水電解による分子変換 グリセロール水溶液の水熱電解

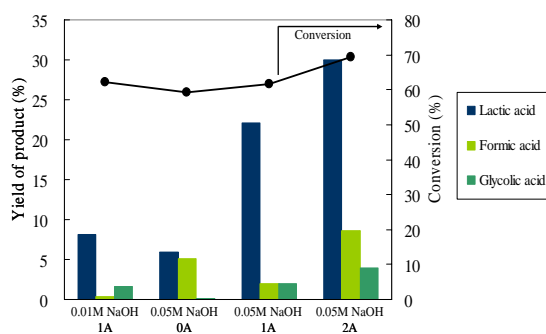


図 8 グリセロール転化率および生成物収 (反応温度 280、通電時間 30 min)

図 8 に回分式試験において、グリセロールの転化率および主生成物の収率を示す。主な水溶性生成物は乳酸 (L-乳酸と D-乳酸はほぼ同程度生成) であり、その他にグリコール酸、ギ酸、ごく微量の酢酸であった。グリセリン



は低アルカリ条件下での水熱電解反応によって、乳酸へ転換できることが明らかになった。また、通電による収率の増大が確認できた。これらの知見は、低アルカリ濃度でも通電することにより、より短時間で高収率の乳酸を回収する可能性を示唆している。

#### 模擬 BDF 製造廃水の水熱電解

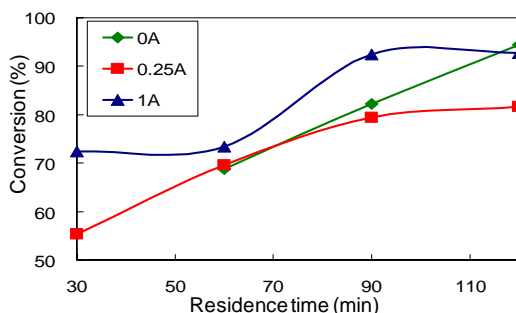


図9 グリセロール転化率の経時変化 (条件: 温度 280 °C、 $\tau = 30$  min)

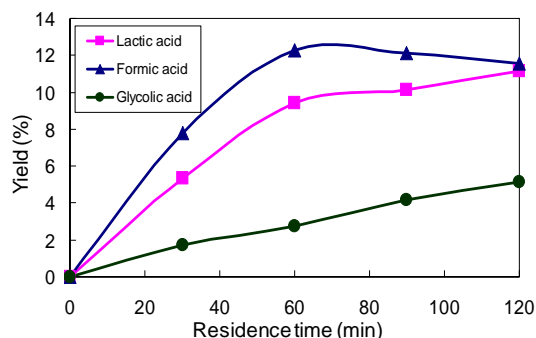


図10 主生成物の収率の経時変化 (条件: 温度 280 °C、 $\tau = 30$  min、DC= 1.0A)

模擬 BDF 廃水の水熱電解処理で発生したガスは、水素 ( $H_2$ ) が確認された。この反応によって発生する水素の量は、電流値の増加に伴って増加した。電流値 0 A では微量の水素の発生が確認された。また、水溶性生成物として、ギ酸、グリコール酸、グリセルアルデヒドおよび乳酸を確認した。また、水熱分解反応 (無通電) の場合、グリセルアルデヒドの生成は確認できなかった。グリコール酸とギ酸の生成量もきわめて少なかった。電流値 1.0 A のとき、乳酸の収率は通電時間 90 min で 10.5%であったのに対し、0 A の場合には通電 90 min 後でわずか 1.5%であった。グリセロールからの乳酸の生成において電気化学的な作用が反応を促進していることが明らかになった。

次に、連続流通式反応装置を用いた模擬 BDF 製造廃水の処理試験を、反応器内滞留時間は 30 min、温度 280 °C、電流値 1.0 A の条件下で水熱電解処理した。主生成物は D-

乳酸、L-乳酸、グリコール酸およびギ酸であった。気体生成物は  $H_2$  のみであった。図 9、図 10 にグリセロールの転化率および主生成物の収率と通電時間の関係をそれぞれ示す。グリセロール転化率は通電の有無にあまり依存せず、時間の増大とともに増加した。

模擬 BDF 製造廃水を連続流通式水熱電解装置で連続処理することにより、グリセロールの高転化率、中間生成物 (アルデヒドや有機酸など) の比較的高い無機化率を実現し得ることを確認した。また、現時点では 100 時間までの連続処理が可能であることを確認できた。また、糖の水熱電解処理に関して、水熱分解処理とは異なる反応生成物分布を呈しており、特定の化合物の高収率回収の可能性が示唆された。

#### (3) 超臨界二酸化炭素中でのレーザーアブレーション

図 11 にヘキサン及び  $SCCO_2$  雰囲気下 (25 MPa) で 180 sec、アブレーションを行った後の表面の SEM 画像を示す。

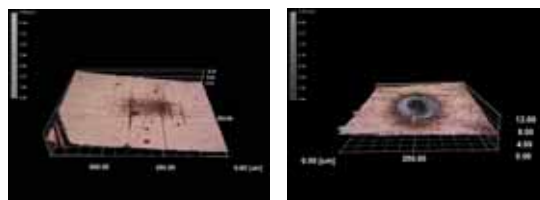


図 11 (a)ヘキサン中、(b)  $SCCO_2$  中におけるアブレーションのレーザー顕微鏡画像

ヘキサン中でのアブレーションでは、Cu 板表面にわずかながら剥離及びデブリが確認された。一方、 $SCCO_2$  中でのアブレーションでは、Cu 板表面に深さ方向の穴が確認された。これらの結果から超臨界二酸化炭素の方が低粘性・高拡散性の流体であり、ターゲット表面の拡散が効率的に生じ、アブレーションが効率的に進行したと考えられる。また、この拡散力により銅が  $SCCO_2$  中に十分に分散し、デブリを抑制したと考えられる。実際、明確なデブリが確認されなかったため、 $SCCO_2$  中でアブレーションでは液相におけるアブレーションに比べてデブリが抑制できたと考えられる。

圧力の影響については図 12 に示されており、臨界点を越えた圧力で急激に深さが増加している。高圧ほどアブレーションが深くなる原因としては流体密度が高圧ほど大きくなるため、レーザー照射によるエネルギーが散逸せず、アブレーションに効率的に利用されたことが考えられる。

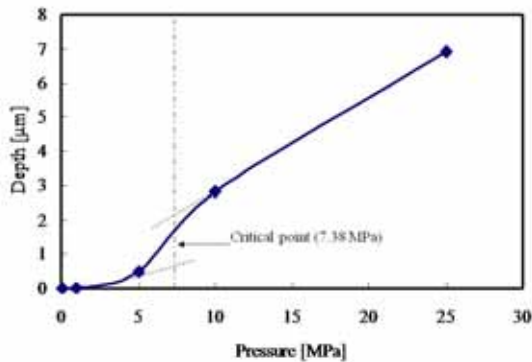


図 12 アブレーションによる穴の深さの圧力依存性

超臨界流体中でのレーザー照射による銅板のアブレーションの実験から、常圧に比べて高圧になるほど生成する穴が深くなることがわかった。つまり、常圧に比べてレーザーのエネルギーが効率的にアブレーションに使われたと推測される。

### 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 15 件)

1. A. Yuksel, H. Koga, M. Sasaki, M. Goto, Electrolysis of Glycerol in Sub-critical Water, J. Renewable Sustainable Energy, in press(2009) (査読有)
2. Y. Kuwahara, T. Saito, M. Haba, T. Iwanaga, M. Sasaki, M. Goto, Nanosecond Pulsed Laser Ablation of Copper in Supercritical Carbon Dioxide, Jpn. J. Appl. Phys., 48, 40207-1-3 (2009) (査読有)
3. T. Kiyan, M. Takade, T. Namihira, M. Hara, M. Sasaki, M. Goto, H. Akiyama, Polarity Effect in DC Breakdown Voltage Characteristics of Pressurized Carbon Dioxide up to Supercritical Conditions, IEEE Trans. Plasma Science, 36, 3, 821-827 (2008) (査読有)
4. M. Goto, M. Sasaki, T. Kiyan, T. Fang, B. C. Roy, T. Namihira, H. Akiyama, M. Hara, Reaction in plasma generated in supercritical carbon dioxide, J. Physics: Conference Series, 121, 82009, 1- 8 (2008) (査読有)
5. 佐々木満、後藤元信, 超臨界二酸化炭素中での大容量放電プラズマの形成, 機能材料, 27, 1, 37-43, 2007 (査読無)  
他

[学会発表](計 20 件)

1. M. Goto, A. Yuksel, H. Koga, M. Sasaki, "Hydrothermal Electrolysis of BDF Wastewater Containing Glycerol", 4<sup>th</sup> Int. Symp. Material Cycling Eng., March 10, 2009, Sakai, Japan (Poster).
2. H. Koga, T. Oshikawa, M. Sasaki, M. Goto, "Hydrothermal Electrolysis of Glycerol with a Continuous Flow-type Reactor", Taiwan/Korea/Japan ChE Conf., November 20-22, 2008, Taipei (Oral).
3. 佐々木満, 後藤元信, "水熱電解および水熱プラズマ技術の物質変換への利用", 第 49 回高圧討論会, 2008 年 11 月 13 日, 姫路(Poster).
4. 佐々木満, 三樹将史, 吉田暁弘, 後藤元信, "亜臨界水プラズマによるフェノールの分解反応", 化学工学会第 40 秋季大会, 2008 年 9 月 26 日, 仙台(Oral).
5. A. Yuksel, H. Koga, M. Sasaki, M. Goto, Hydrothermal Electrolysis of Various Alcohols in Sub-critical Water for Understanding Electrochemical Reaction Behavior, Int. Solvothermal & Hydrothermal Assoc. Conf., September 8-10, 2008, Nottingham, UK (Oral)
6. A. Yuksel, Wahyudiono, M. Sasaki, M. Goto, Hydrothermal Electrolysis of Organic Contaminants, 07 AIChE Annual Meeting, November 4-9, 2007, Utah, USA (Oral)  
他

### 6. 研究組織

(1)研究代表者

後藤 元信 (GOTO MOTONOBU)

熊本大学・ハイエレクトリクス研究センター・教授

研究者番号: 80170471

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

佐々木 満 (SASAKI MITSURU)

(2005 年度~2007 年度は研究分担者)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号: 40363519

秋山 秀典 (AKIYAMA HIDENORI)

(2005 年度~2007 年度は研究分担者)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 50126827

浪平 隆男 (NAMIHIRA TAKAO)

(2005 年度~2007 年度は研究分担者)

熊本大学・ハイエレクトリクス研究センター・准教授

研究者番号: 40315289