### 科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号: 14301 研究種目: 基盤研究(B) 研究期間: 2012~2014

課題番号: 24360010

研究課題名(和文)水和クラスターのサイズ分離・構造解析と固体表面との相互作用の研究

研究課題名(英文)Study on size separation and structural analysis of hydrate clusters and their interactions with solid surfaces

研究代表者

高岡 義寛 (Takaoka, Gikan)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号:90135525

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文):本研究で開発した水和クラスターイオンビーム装置を用いて、メタンや二酸化炭素分子を包接した水和クラスターのサイズ分析を試み、その生成メカニズムを明らかにした。また、クラスターの電子線回折パターンの観測結果から、水クラスターおよび二酸化炭素クラスターは、それぞれ氷のダイヤモンド構造およびドライアイスの面心立方構造を取ることを明らかにした。水和クラスターと固体表面との相互作用について、クラスターイオン照射特有の高密度照射効果を理論的・実験的に明らかにした。さらに、水和クラスターイオンを金属表面に照射し、基板表面の化学的スパッタリングや表面腐食が促進されることを明らかにした。

研究成果の概要(英文): The clusters such as CO2 and CH4 gas-hydrate clusters were produced by adiabatic expansion. The size distribution of CH4 gas-hydrate clusters was similar to that of H2O clusters. On the other hand, the size distribution of CO2 gas-hydrate clusters was different from that of H2O clusters, and the size of CO2 gas-hydrate clusters was larger than that of H2O clusters. In addition, the HEED patterns for H2O and CO2 clusters were measured. H2O clusters represented the diamond structure of crystal ice. The network structure of hydrogen bonds was formed in the H2O cluster. For CO2 clusters, the FCC structure of dry ice was observed, and the cluster temperature was less than 200 K. Furthermore, we investigated the interaction of cluster ions with solid surface atoms. CO2 and CH4 gas-hydrate cluster ions were accelerated toward metal substrates. The surface temperature of cluster-impact area increased, resulting in enhancement of the chemical reaction between H2O and gas molecules.

研究分野: 工学

キーワード: 水クラスター 水和クラスター イオンビーム クラスターサイズ サイズ分析 構造解析 メタン

二酸化炭素

### 1.研究開始当初の背景

本研究を開始した当初(平成24年度)既に温室効果ガス排出による地球温暖化に伴う世界的な環境問題や化石燃料の枯渇に伴うエネルギー問題が指摘されていた。また、「地球の水が危ない」と指摘されていた環境・水問題に対し、良質な水資源の保全や水の再生・再利用が重要な課題となっていた。こうした状況の中で、水の特異性を活用した新たな水利用技術の開発や新たな天然ガス資源である水和物(ハイドレート)の開拓が注目されていた。

ところで、水は最もありふれた物質である が、他の液体に比べて融点や沸点が高く、多 くの特異的な性質を持っている。例えば、水 分子は水素結合を形成する分子で、分子間の 振動運動や回転運動によって、鎖状構造、環 状構造から籠状構造(立体構造)を形成する。 この籠状構造の水クラスター(ホスト格子) に別のゲスト分子を包接した水和クラスタ ー (ハイドレート)は、包接分子によって異 なる化学的性質を示し、様々な応用が考えら れる。例えば、メタンハイドレートは、12 面体構造(20量体)のメタン水和物であり、 海底に存在する「燃える水」として、近年、 注目されている。また、地球温暖化の原因と なっている二酸化炭素ガスは、高圧下で飽和 水溶液を冷却すると8量体や20量体の水和 物となる。このハイドレートは二酸化炭素を 海底に隔離する方法として注目されている。 しかし、溶媒中の水和物はサイズや構造の制 御が難しく、またガス分子の溶解度は 0.1 % 以下と非常に小さい。また、メタンや二酸化 炭素の水和物(ガスハイドレート)の物理 的・化学的性質はサイズや構造に関係し、不 明な点が多かった。

### 2.研究の目的

本研究では、こうした特徴を有する水クラスターイオンビーム技術を用いて、メタンや二酸化炭素の水和クラスターを生成し、そのサイズ分離や構造解析を行った。また、水和クラスターイオンを加速あるいは減速して固体表面に照射し、表面原子との相互作用を明らかにして、水和クラスターの物理・化学

の深化を図った。さらに、メタンや二酸化炭素分子を包接したガスハイドレートの取り出しや閉じ込めを試み、世界が直面している環境・エネルギー問題の解決に一石を投じることを目的としている。

### 3.研究の方法

研究目的を達成するための研究計画・方法 について、研究期間内(3年間)に取り組ん だ研究課題(役割分担)と実施概要を列記す る。

### (1)<u>水和クラスターの生成とサイズ分離・</u> 分析(高岡、龍頭、大学院生2名)

水和クラスター生成装置を設計・製作して、 現有のイオンビーム装置に組み込み、メタ ンや二酸化炭素の水和クラスターの生成を 行った。

現有の TOF 型質量分析装置を用いて、水和クラスターのサイズ分析を行った。また、生成条件を最適化して、100 分子以下のサイズの水和クラスターの生成を試みた。現有の高精度 Q-Mass 装置をイオンビーム装置に組み込み、生成した水和クラスターのサイズ分離を行った。

# (2) 水和クラスターの構造解析(高岡、竹内、大学院生1名)

水や二酸化炭素のクラスターの電子線回 折パターンを観測し、クラスターの結晶構 造の解析を行った。さらに、水和クラスタ ーの構造解析を試みた。

第一原理計算機シミュレーションによって、クラスターサイズと結晶構造との相関 関係を明らかにし、クラスターの生成メカニズムを明らかにした。

### (3)<u>水和クラスターと固体表面との相互作</u> 用の解明(高岡、龍頭、大学院生2名)

サイズ分離したメタンや二酸化炭素の水和クラスターイオンをシリコン基板や金属基板に照射し、クラスターの吸着過程や崩壊過程、あるいはガス分子の放出過程や表面化学反応過程の定量的評価を行った。計算機シミュレーションを併用して、水和クラスターイオンと基板表面原子との相互作用の理論的・実験的解明を行った。

# (4) ガスハイドレートの取り出し・閉じ込め(高岡、龍頭、竹内、大学院生2名) イオンの入射エネルギーを最適化して、メタンハイドレートイオンを金属基板に照射し、崩壊した水和クラスターからメタンガス分子の取り出しを行った。また、二酸化炭素ハイドレートをシリコン基板や銅基板に照射し、イオン注入による表面改質によって基板上に二酸化炭素の固定化を図った。基板温度を氷点下から77 K の範囲で制して、メタンや二酸化炭素のガスハイドレートイオンを基板に照射し、氷薄膜の形成

### 4.研究成果

平成24年度の研究では、沸騰水の中にメ タンや炭酸ガスをバブリングして、ガス分子 が比較的均一に分布している水蒸気をノズル から噴射させ、3次元核形成・核成長過程を 通してボトムアップ的にガスハイドレートク ラスターが生成できる液体イオン装置を開発 した。また、現有のTOF型質量分析装置を用 いて、生成した水クラスターや水和クラスタ -のサイズ分布を明らかにした。また、現有 の高精度Q-Mass型質量分離装置をイオンビ ーム装置に組み込み、生成した水クラスター や水和クラスターのサイズ分離を試みた。さ らに、100分子以下のクラスターサイズの水和 クラスターの生成を行い、生成条件(ガス流 量、水の蒸気圧)とクラスターサイズとの関 係を明らかにした。

平成25年度の研究では、二酸化炭素の水 和クラスターイオンの加速エネルギーを減速 電界法によって制御し、シリコン基板や銅基 板に照射して、水和クラスターイオンの吸着 ・崩壊過程や表面反応過程を明らかにした。 本研究では、水和クラスターの崩壊エネルギ ーは数eV以下、解離による水酸基の生成エネ ルギーは1eV~10eV程度、水分子の分解エネ ルギーは1分子当たり10eV以上であるので、 クラスターサイズを乗じたエネルギーの値を 参照し、水和クラスターイオンの加速エネル ギーを制御した。また、二酸化炭素の水和ク ラスターイオンの表面反応過程については、 現有のX線光電子分光(XPS)装置を用いて、イ オン照射した基板表面の組成や化学結合状態 を明らかにし、基板表面の化学的改質によっ て、特に銅基板表面のスパッタリングが促進 されることを明らかにした。

平成26年度の研究では、メタンや二酸化炭素ガスの水和クラスターを生成し、TOF型質量分析法によってクラスターのサイズ分析を行った。水クラスターのサイズ分布に比べて、メタン水和クラスターのサイズ分布はは違いがなかった。一方、二酸化炭素水和クラスターのサイズ分布は、より大きなサイズを含むことが分かった。

次に、計算機シミュレーションによる構造解析から、水和クラスターの基本構造である水素結合による水クラスターのネットワーク構造を明らかにした。また、ファンデルワールス結合による二酸化炭素クラスターの結合構造との違いを明らかにした。

次に、電子線回折パターンの解像度を上げるために、クラスタービーム強度や電子線回 折装置の蛍光スクリーンの改良、動作中の真 空度の改善を行った。また、電位線回折法によるクラスターの構造解析から、水クラスター および二酸化炭素クラスターは、それぞれ 氷のダイヤモンド構造およびドライアイス の面心立方構造を取ることを明らかにした。 なお、回折装置の分解能の限界から、水和クラスターの構造解析には至らなかったが、装 置の改善点が明らかになった。

次に、ガスハイドレートの取り出し・閉じ込め実験については、液体窒素によって冷却された固体表面に水クラスターを照射し、氷薄膜の形成に成功した。また、予備的実験として室温の基板表面に水和クラスターイオンを照射し、基板表面から反跳される水、メタン、二酸化炭素の分子、およびフラグメント等の残留ガス分析を行った。クラスターイオンビームの入射エネルギーや最小サイズを制御することによって、ビーム中にメタンや二酸化炭素ガスの水和クラスターが含まれることを明らかにした。

以上、水和クラスターのサイズ分離・構造解析と固体表面との相互作用に関する研究の成果を纏めた。本研究成果が、関係分野の研究者、並びに技術者の皆様方に少しでもお役に立てば幸甚である。

## 5.主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計17件)

1. <u>G.H. Takaoka</u>, <u>H. Ryuto</u> and <u>M.</u> Takeuchi:

"Surface irradiation and materials processing using polyatomic cluster ion beams", Journal of Materials Research, Vol. 27, No. 5 (2012) pp.806-821.

2. <u>H. Ryuto</u>, G. Ichihashi, <u>M. Takeuchi</u> and <u>G.H. Takaoka</u>:

"Irradiation Effects of Water Cluster Ion Beam on PMMA Surface", Vacuum, Vol. 87 (2013) pp.119-122.

3. <u>G. H. Takaoka</u>, <u>H. Ryuto</u>, <u>M. Takeuchi</u> and G. Ichihashi:

"Surface Processing Using Water Cluster Ion Beams", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol.307 (2013) pp.33-36.

4. G. H. Takaoka, M. Takeuchi, H. Ryuto and R. Ueda:

"Production and Irradiation of Ionic Liquid Cluster Ions", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol.307 (2013) pp.257-259.

5. <u>H. Ryuto</u>, Y. Ohmura, <u>M. Takeuchi</u> and <u>G.H. Takaoka</u>:

"Irradiation Effects of Ethanolo Cluster Ion Beam on Mica Surface", Transaction of Materials Research Society of Japan, Vol. 38 (1) (2013) pp.93-96.

6. <u>H. Ryuto</u>, G. Ichihashi, <u>M. Takeuchi</u> and G.H. Takaoka:

"Surface Reaction between Water Cluster Ion and Silicon Substrate", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol.315 (2013) pp.227-230.

7. <u>H. Ryuto</u>, Y. Kakumoto, S. Itozaki, <u>M.</u> Takeuchi and G.H. Takaoka:

"Acetone Cluster Ion Beam Irradiation on Solid Surfaces", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol.315 (2013) pp.231-233.

8. M. Takeuchi, T. Hamaguchi, H. Ryuto and G.H. Takaoka:

"Irradiation of ionic liquid ion beams on silicon and glass substrates", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol.315 (2013) pp.234-239.

9. <u>M. Takeuchi</u>, T. Hamaguchi, <u>H. Ryuto</u> and <u>G.H. Takaoka</u>:

"Development of Ionic Liquid Ion Source with Porous Emitter for Surface Modification", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol.315 (2013) pp.345-349.

10. <u>G.H. Takaoka</u>, T. Hamaguchi, <u>M. Takeuchi</u> and <u>H. Ryuto</u>:

"Surface Modification Using Ionic Liquid Ion Beams", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol.341 (2014) pp.32-36.

11. <u>G.H. Takaoka</u>, K. Imanaka, K. Hayashi, <u>M. Takeuchi</u> and <u>H. Ryuto</u>:

"Interactions of Fragment Ions of Tetradecane with Solid Surfaces", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol.341 (2014) pp.48-52.

12. <u>G. H. Takaoka</u>, <u>H. Ryuto</u> and <u>M.</u> Takeuchi:

"Irradiation Effect of Gas-Hydrate Cluster Ions on Solid Surfaces", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 326 (2014) pp.190-194.

13. <u>H. Ryuto</u>, Y. Ohmura, M. Nakagawa, <u>M. Takeuchi</u> and <u>G.H. Takaoka</u>:

"Interaction between water cluster ions and mica surface", Journal of Vacuum Science and Technology, A32 (2014) Article No. 02B109.

14. <u>M. Takeuchi</u>, K. Hayashi, K. Imanaka, <u>H. Ryuto</u> and <u>G.H. Takaoka</u>:

"Low Fragment Polyatomic Molecular Ion Source by Using Permanent Magnets", Review of Scientific Instruments, Vol.85 (2014) Article No. 02A502.

15. <u>H. Ryuto</u>, F. Musumeci, A. Sakata, <u>M. Takeuchi</u> and <u>G.H. Takaoka</u>:

"Equipment to Detect Luminescence Induced by Cluster Ion Collision", Review of Scientific Instruments, Vol.85 (2014) Article No. 02C303.

16. <u>H. Ryuto</u>, Y. Kakumoto, <u>M. Takeuchi</u> and <u>G.H. Takaoka</u>:

"Characteristics of Acetone Cluster Ion Beam for Surface Processing and Modification", Review of Scientific Instruments, Vol.85 (2014) Article No. 02C301.

17. <u>G.H. Takaoka</u>, R. Tsujinaka, <u>M. Takeuchi</u>, <u>H. Ryuto</u> and H. Tsuji:

"Mesenchymal Stem Cell Adhesion on Metal and Polymeric Surfaces Modified by Oxygen Cluster Ion Irradiation", Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 39, No.4 (2014) pp.459-463.

### [学会発表](計23件)

1. <u>G. H. Takaoka, H. Ryuto, M. Takeuchi</u> and G. Ichihashi: "Surface Processing Using Water Cluster Ion Beams"

- Abstract Book of the 18th International Conference on Ion Beam Modifications of Materials (IBMM 2012), Qingdao, China, September 2-7, 2012, Paper No. O-3, p.34.
- 2. G. H. Takaoka, M. Takeuchi, H. Ryuto and R. Ueda: "Production and Irradiation of Ionic Liquid Cluster Ions", Abstract Book of the 18th International Conference on Ion Beam Modifications of Materials (IBMM 2012), Qingdao, China, September 2-7, 2012, Paper No. PA-101, p.202.
- 3. Gikan H. Takaoka: "Surface Interaction and Processing Using Polyatomic Cluster Ions" (Keynote Lecture), Abstracts 13th of International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2012). Garmisch-Partenkirchen, Germany, September 10-14, 2012, Paper No. KN0500.
- 4. H. Ryuto, Y. Ohmura, M. Takeuchi and G.H. Takaoka: "Irradiation Effects of Ethanol Cluster Ion Beam on Mica Surface", Abstracts of IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), Yokohama, Japan, September 23-28, 2012, Paper No. D-3-O25-009.
- 5. H. Ryuto, G. Ichihashi, M. Takeuchi and G.H. Takaoka: "Surface Reaction between Water Cluster Ion and Silicon Substrate", Abstracts of 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-25), Kyoto, Japan, October 21-25, 2012, Paper No.We-007, p.189.
- H. Ryuto, Y. Kakumoto, S. Itozaki, M. <u>Takeuchi</u> and <u>G.H. Takaoka</u>: "Acetone Cluster Ion Beam Irradiation on Solid Surfaces", Abstracts of 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-25), Kyoto, Japan, October 21-25, 2012, Paper No.Tu-054, p.134.
- 7. M. Takeuchi, T. Hamaguchi, H. Ryuto and G.H. Takaoka: "Deposition of Ionic Liquid Ion Beams on Solid Substrates", Abstracts of25th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-25), Kyoto, Japan, October 21-25, 2012, Paper No.Tu-089,p.169.

- M. Takeuchi, T. Hamaguchi, H. Ryuto and G.H. Takaoka: "Development of Ionic Liquid Ion Source with Porous Emitter for Surface Modification", Abstracts of25th International Conference on Atomic Collisions in (ICACS-25), Solids Kyoto, Japan. October 21-25. 2012. Paper No.Tu-091,p.171.
- 9. M. Takeuchi, T. Hamaguchi, H. Ryuto and G.H. Takaoka: "Development of high-current ionic liquid ion source toward surface modification", Abstracts of the 2013 MRS Spring Meeting, April 1-5, 2013, San Francisco, CA, USA, Abstract Number VV3.08.
- M. Takeuchi, T. Hamaguchi, H. Ryuto and G.H. Takaoka: "Surface smoothing of glass substrate by irradiation of ionic liquid ion beams", Abstracts of the 2013 MRS Spring Meeting, April 1-5, 2013, San Francisco, CA, USA, Abstract Number VV5.08.
- G.H. Takaoka, T. Hamaguchi, M. <u>Takeuchi</u> and <u>H. Ryuto</u>: "Surface Modification by Using Ionic Liquid Ion Beams", Abstracts of E-MRS 2013 Spring Meeting, Strasbourg, France, May 27-31, 2013, Paper No. W.3.5.
- 12. <u>G.H. Takaoka</u>, K. Imanaka, K. Hayashi,

  <u>M. Takeuchi</u> and <u>H. Ryuto</u>:

  "Interactions of Fragment Ions of
  Tetradecane with Solid Surfaces",
  Abstracts of E-MRS 2013 Spring
  Meeting, Strasbourg, France, May
  27-31, 2013, Paper No. WP.1.4.
- 13. G. H. Takaoka, H. Ryuto and M. Takeuchi: "Irradiation Effect of Gas-Hydrate Cluster Ions on Solid Surfaces", Abstract Book of the 17th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-17), Helsinki, Finland, June 30-July 5, 2013, Paper No. PB-60.
- 14. Mitsuaki Takeuchi, Kyohei Hayashi, Kosuke Imanaka, Hiromichi Ryuto and Gikan H. Takaoka: "Low Fragment Polyatomic Molecular Ion Source by Using Permanent Magnets", Abstracts of the 15th International Conference on Ion Sources (ICIS'13), Paper No. TueP22, Chiba, Japan,

September 9-13, 2013, p.44.

- 15. <u>Hiromichi Ryuto</u>, Francesco Musumeci, Akira Sakata, <u>Mitsuaki Takeuchi</u> and <u>Gikan H. Takaoka</u>: "Equipment to Detect Luminuscence Induced by Cluster Ion Collision", Abstracts of the 15th International Conference on Ion Sources (ICIS'13), Paper No. TueP21, Chiba, Japan, September 9-13, 2013, p.43.
- 16. <u>Hiromichi Ryuto</u>, Yuki Kakumoto, <u>Mitsuaki Takeuchi</u> and <u>Gikan H. Takaoka</u>: "Characteritics of Acetone Cluster Ion Beam for Surface Processing and Modification", Abstracts of the 15th International Conference on Ion Sources (ICIS'13), Paper No. TueP20, Chiba, Japan, September 9·13, 2013, p.42.
- 17. M. Takeuchi, T. Hamaguchi, H. Ryuto and G.H. Takaoka: "Effects of Ionic Liquid EMIM-N(CN)<sub>2</sub> Ion Beam Irradiation", Abstracts of the 23<sup>rd</sup> Annual Meeting of MRS-Japan 2013, December 9-11, 2013, Yokohama, Japan, Abstract Number Q-P10-008.
- 18. M. Takeuchi, T. Hamaguchi, H. Ryuto and G.H. Takaoka: "Polyatomic Ion Beam of Ionic Liquids with Different Conductivity", Abstracts of the 23<sup>rd</sup> Annual Meeting of MRS-Japan 2013, December 9-11, 2013, Yokohama, Japan, Abstract Number Q-P10-009.
- 19. Gikan G. Takaoka, Ryou Tsujinaka, Mitsuaki Takeuchi, Hiromichi Ryuto and Hiroshi Tsuji: "Mesenchymal Stem Cell Adhesion on Metal and Polymeric Surfaces Modified Oxygen Cluster Ion Irradiation", Abstracts of the 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, Japan, August 24-30, 2014, Paper No. D1-P26-005.
- 20. Mitsuaki Takeuchi, Yuki Hoshide, Takuya Hamaguchi, Hiromichi Ryuto and Gikan H. Takaoka: "Field-Emittered Ion Beam of Ionic Liquids with Different Viscosities", Abstracts of the 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, Japan, August 24-30, 2014, Paper No. D1-P26-003.

- 21. Mitsuaki Takeuchi, Yuki Hoshide, Takuya Hamaguchi, Hiromichi Ryuto and Gikan H. Takaoka: "Ion Beam Deposition/Etching by EMIM-N(CN)<sub>2</sub> Ionic Liquid Ion Source", Abstracts of the 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, Japan, August 24-30, 2014, Paper No. D1-O25-003.
- 22. G. H. Takaoka, H. Ryuto, F. Musumeci, M. Takeuchi and A. Sakata: "Photon Emission from Solid Surfaces Irradiated by Cluster Ion Beams", Abstract Book of the 19th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM2014). Leuven, Belgium, September 14-19, 2014, Abstract No. PA33.
- 23. G. H. Takaoka, H. Ryuto, M. Takeuchi and H. Kobayashi: "Chemical Modification and Sputtering of Metal Surfaces by CO<sub>2</sub>-hydrate Cluster Ion Beams", Abstract Book of the 19th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM2014), Leuven, Belgium, September 14-19, 2014, Abstract No. PB1.

[図書](計0件)なし

[ 産業財産権] 出願状況(計0件) 取得状況(計0件)

### 6.研究組織

(1)研究代表者

高岡 義寛(TAKAOKA, Gikan) 京都大学・大学院工学研究科・教授 研究者番号: 90135525

(2)研究分担者

龍頭 啓充(RYUTO, Hiromichi) 京都大学・大学院工学研究科・講師 研究者番号:20392178

竹内 光明(TAKEUCHI, Mitsuaki) 京都大学・大学院工学研究科・助教 研究者番号:10552656