

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06540

研究課題名(和文) 超臨界流体物性制御によるレーザー支援ナノ材料合成および形態制御

研究課題名(英文) Laser assisted nano material synthesis and morphological control by controlling physical property of supercritical fluid

研究代表者

東 秀憲 (HIGASHI, Hidenori)

金沢大学・自然システム学系・准教授

研究者番号：40294889

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界二酸化炭素中でグラファイトターゲットにレーザー光を照射し、雰囲気流体の密度を調整しながらナノカーボンの生成を行った。得られたナノカーボンの形態観察および粒子径分布測定を行った結果、低圧および高圧条件下では、得られた粒子のほとんどが結晶性の低いアモルファスカーボンの凝集体であった。一方、臨界密度近傍(およそ8 MPa)の条件で生成した粒子には、孤立分散した球形粒子が多数観察された。その中でも、特に粒子径の小さなものは、高分解能TEM像および制限視野電子線回折像による観察結果より、結晶性が高く、その結晶格子間距離等からダイヤモンド構造を有しているナノ粒子である可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：We performed generation of nanocarbon by irradiating the graphite target with laser light in supercritical carbon dioxide. The density of supercritical carbon dioxide was adjusted by changing the pressure. As a result of morphological observation and particle size distribution measurement of the obtained nanocarbon, most of the nanoparticles were aggregates of amorphous carbon having low crystallinity under low pressure and high pressure conditions. On the other hand, a lot of isolated spherical particles were observed in the nanoparticles generated under the condition of the critical density (approximately 8 MPa). It is indicated that particularly fine particles will have high crystallinity and show a diamond structure based on the distance between crystal lattices by the results of high resolution TEM image and restricted field electron beam diffraction image.

研究分野：化学工学

キーワード：超臨界二酸化炭素 レーザーアブレーション プルーム ナノカーボン ダイヤモンド グラファイト
アモルファス

1. 研究開始当初の背景

レーザーアブレーション (PLA) 法はナノ粒子や薄膜を合成する手法のひとつであり、固体基板へのレーザー照射によって材料を蒸発させ、雰囲気流体分子との衝突による急冷過程により、核生成・成長過程を経ることでナノ粒子を生成する手法である。このとき、粒子生成場である雰囲気流体の物性は、生成粒子の形態に大きな影響を及ぼし、超臨界流体中では特異な形態を持つナノ粒子が生成すると報告されている。

超臨界流体とは臨界温度・臨界圧力を越えた非凝縮性流体であり、流体の密度を連続的かつ大幅に変化させることができる。また、超臨界流体特有の臨界密度領域では熱容量が極大となるなど、その他の諸物性にも特異的な変化が見られることが知られている。つまり、超臨界流体をレーザーアブレーションの雰囲気流体として用いることで、(1) 温度・圧力の操作のみで同一プロセスにて、様々な密度条件下での粒子の形態制御、あるいは(2) 超臨界流体特有の臨界密度領域での特異的な粒子生成などが期待される。これまでに、超臨界二酸化炭素中でのレーザーアブレーションにおいて、アブレーション時の流体圧力によって異なる粒子形態・電子構造の粒子が生成することが報告されている。また、ターゲット表面に生成するクレータ (エッチングにより生成する穴) の深さが圧力の増大に伴い増加し、臨界密度近傍条件で最深となる報告もある。さらに、超臨界流体中の PLA によるプラズマプルームの生成ダイナミクスに関する報告もいくつかあるが、生成粒子との関係については明らかとなっていない。

2. 研究の目的

本研究では、レーザーアブレーションにより生成する粒子の形態および粒子径に及ぼす雰囲気流体の物性の影響を明らかにすることを目的とし、超臨界二酸化炭素中で炭素ターゲットへのレーザー照射を行い、圧力 (密度) を変化させてナノカーボンの生成を試みた。一方、常圧付近から臨界圧力以下の条件において、高感度カメラを用いて各条件におけるプルームの様子を観察し、生成粒子の形態・物性に及ぼすプルームサイズの影響について検討した。

3. 研究の方法

Figs.1 および 2 に超臨界流体中でのレーザーアブレーションの実験経路図 (Fig.1 粒子観察用、Fig.2 プルーム観察用) を示す。Fig.1 には主な実験条件も合わせて示す。材料系としては、機能性材料として用途の高い炭素 (カーボン) を、超臨界流体としては、臨界温度が常温付近で抽出・反応溶媒としての応用例の多い二酸化炭素を用いた。SUS 製の窓付き高圧セルの中心にカーボントargetを設置し、温度を 308 K とした後、セル内に

二酸化炭素を導入し、所定の圧力とした。温度・圧力が安定した後、カーボントargetへ Nd:YAG レーザー ($\lambda = 532 \text{ nm}$, 20 Hz, Fluence = 1.36 J/cm^2) を集光照射することで、カーボンナノ粒子の合成を行った。得られた粒子はターゲットに対峙して設置した TEM グリッド付きの銅基板上に堆積させた。また、ラマン分光分析用試料の作製のために装置を流通系とし、セル出口に設置したこのフィルタに生成粒子を 2 時間捕集した。さらに、プルームの様子を高感度カメラによって観察した。生成した粒子の形態を透過型電子顕微鏡 (日本電子(株)製 JEM-2000EX) および電界放射型透過電子顕微鏡 (日本電子(株)製 JEM-2010FEF) によって観察を行った。

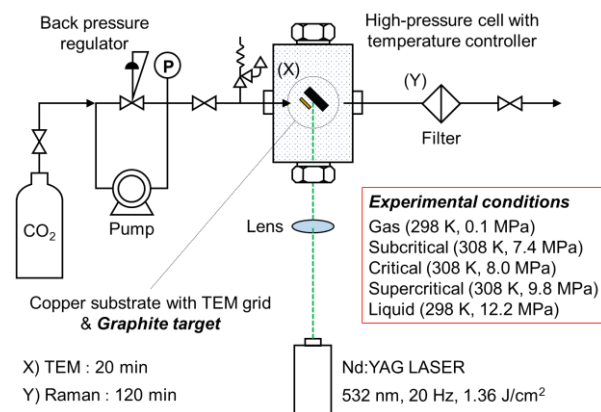


Fig.1 Experimental setup for particle generation.

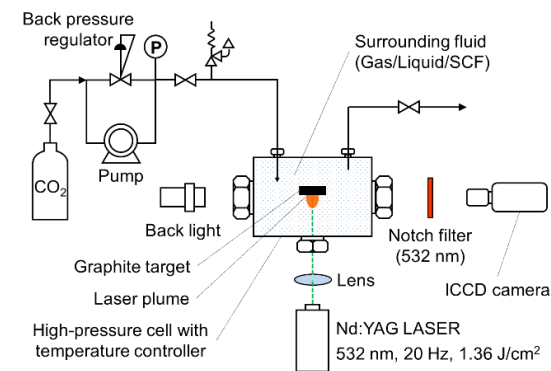


Fig.2 Experimental setup for observation of plume.

4. 研究成果

Fig.3 に、各圧力条件で生成した粒子の TEM 像を示す。Fig.3(a)~(c), (e) で生成した粒子は、非球形の一次粒子が凝集した構造を示しており、結晶性が低いアモルファス状の凝集体であった。このようなアモルファス凝集体は、低圧の窒素雰囲気中でのレーザーアブレーションにより生成する粒子と類似した粒子径分布および粒子構造を有しており、これらの条件では低圧下でのレーザーアブレーションと同様のメカニズム、すなわちレーザー蒸発した炭素原子の凝縮により粒子が生成していると考えられる。それに対し、Fig.3(c) に示す圧力 8.0 MPa の臨界密度条件で

はアモルファス凝集体はほとんど観測されず、粒子径が 70 nm 以下の球形ナノ粒子が孤立分散状態で多数生成しているのが確認された。

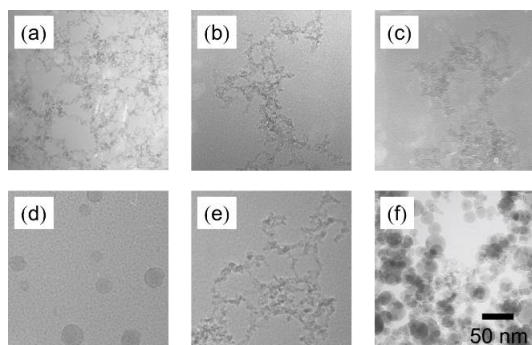


Fig.3 TEM images of generated carbon nanoparticles.

in low pressure gas (a: 0.1 MPa, 298K), high pressure gas (b: 4.5 MPa, 308K), supercritical fluid (c: 7.4 MPa, 308K), (d: 8.0 MPa, 308K), (e: 9.8 MPa, 308K), and liquid (f: 12.2 MPa, 298K).

Fig.4 に各条件で生成した粒子の一次粒子径分布を示す。雰囲気流体の圧力が 4.5 MPa の低密度、7.4 MPa の中密度、ならびに 9.7 MPa の高密度条件下では、いずれもピーク粒子径が約 10 nm とほぼ同様の粒子径分布を有する粒子が生成しているといえる。しかし、臨界密度条件である圧力 8.0 MPa で生成した粒子は、他の条件とは大きく異なる粒子径分布を示していた。

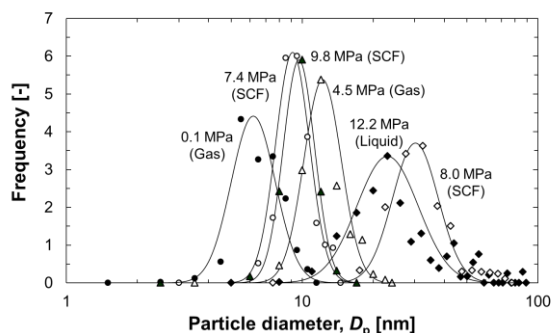


Fig.4 Size distribution of carbon nanoparticles.

Fig.5 に、この臨界密度条件で得られた球形ナノ粒子の高分解能 TEM 像を示す。Fig.5(a) より、この球形ナノ粒子のうち、特に粒子径が 5 nm 以下の粒子にははっきりとした結晶格子が観察され、この写真のような単結晶粒子が多数確認された。また、その結晶格子間隔はおよそ 2.0 Å であった。炭素の同素体の結晶格子間隔は、ダイヤモンドが 2.06 Å、グラファイトが 3.35 Å、フラーレンの結晶は 14.17 Å であるので、得られた粒子は最も結晶格子間隔に近いダイヤモンド構造を有している可能性が高いと考えられる。

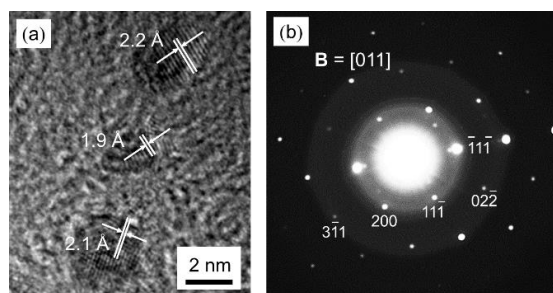


Fig.5 (a) High resolution transmission electron microscope image of carbon nanoparticles and (b) Selected area diffraction pattern of high crystalline nanoparticles generated in supercritical condition (8.0 MPa, 308K).

Fig.6 にフィルタ上に回収された粒子のラマンスペクトルを示す。炭素では 1350 cm^{-1} 付近にグラファイトの構造欠陥に由来する D バンド、1580 cm^{-1} 付近にグラファイト構造に由来する G バンド、2800 cm^{-1} 付近に数層のグラフェン構造に起因する 2D バンドがみられる。また、ダイヤモンドが主要成分である場合、1300 cm^{-1} あたりにシャープなピークがみられる。臨界密度条件 (8.0 MPa) 以外で得られた粒子のスペクトルからは明瞭なピークが確認されず、ブロードなスペクトルとなっている。これはつまり生成粒子の大部分がアモルファスカーボンであることを示しており、これは先述の局所的な観察結果とも一致している。

一方、8 MPa の臨界密度条件および 12.2MPa の液体中での結果には、結晶性の G バンドおよび 2D バンドのピークが観られ、局所的な観察結果同様グラファイトの存在を確認できた。また、1300 cm^{-1} 付近のピークからはダイヤモンドの存在が示唆され、8.0 MPa の方のピークがより顕著であることから、臨界密度条件でダイヤモンドの生成量が増大している可能性が考えられる。

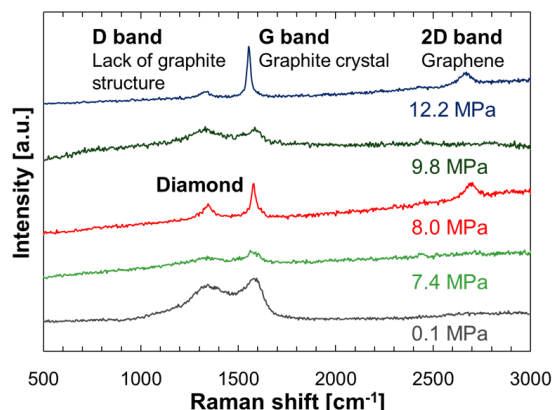


Fig.6 Raman spectra of generated carbon nanoparticles

Fig.7 に各条件において得られたブルーム像を、Fig.8 にブルーム像から推定したブルームサイズの二酸化炭素密度依存性を示す。0.5

MPa のときは 0.6 mm ほどの高さを有しているが、圧力の上昇に伴い急激に高さが減少しており、圧力（密度）が大きくなるにつれプラームが小さくなるのが分かる。またプラーム径も同様に、圧力（密度）の増加に応じて小さくなっている。プラームの形状を回転楕円体と仮定すると、0.5 MPa と 5.5 MPa とでは体積がおおよそ 16 倍違うことになり、雰囲気流体が高密度なほど高圧な粒子生成場である可能性がある。

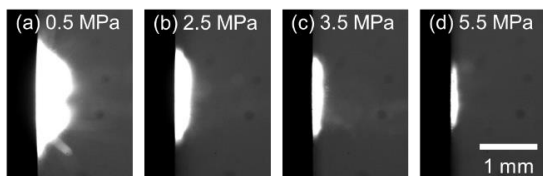


Fig.7 Plume images acquired in CO₂ at 308 K

超臨界二酸化炭素中でカーボンへのレーザーアブレーションを行い、臨界密度条件（8.0 MPa）で生成した 5 nm 以下の単結晶粒子は、その結晶格子間隔からダイヤモンド構造を有する可能性が示唆された。プラームの観察結果より、プラームサイズは雰囲気流体の密度増加とともに急激に減少し、高圧な粒子生成場を形成している可能性が示唆され、今後、蒸発量等を考慮した粒子生成過程の解析を進める。

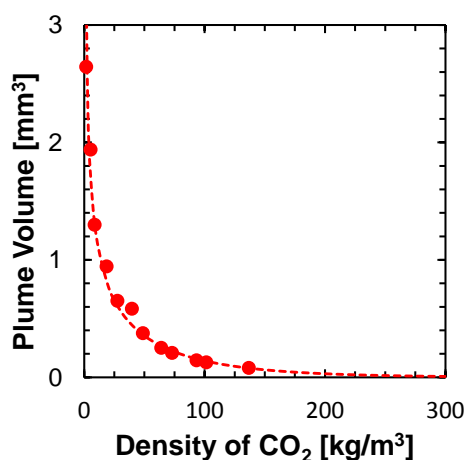


Fig.8 Plume size as function of CO₂ density

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 6 件)

- ① 吉川徹、東秀憲、汲田幹夫、瀬戸章文、大谷吉生、超臨界流体中のレーザーアブレーションによるナノカーボンの合成、2015 年度粉体工学会春期研究発表会、2015 年 5 月、連合会館（東京）
- ② Toru Yoshikawa, Hidenori Higashi, Mikio Kumita, Takafumi Seto and Yoshio Otani, Fabrication of Nanocarbon by Irradiating Pulse Laser in Supercritical Carbon Dioxide, 7th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation

(MTMS'15), 2015.8, Fukuoka

- ③ 東秀憲、吉川徹、汲田幹夫、瀬戸章文、大谷吉生、レーザーアブレーション法により生成する炭素ナノ粒子の形態に及ぼす雰囲気流体の影響、化学工学会第 81 年会、2016 年 3 月、関西大学（大阪）
- ④ Kazuki Maejima, Hidenori Higashi, Toru Yoshikawa, Mikio Kumita, Takafumi Seto and Yoshio Otani, Synthesis of Nanocarbon by Pulsed Laser Ablation of Graphite in Supercritical Carbon Dioxide, The 6th International Symposium on Micro and Nano Technology (ISMNT-6), 2017.3, Fukuoka
- ⑤ 前島一輝、東秀憲、汲田幹夫、瀬戸章文、大谷吉生、超臨界二酸化炭素中でのレーザーアブレーションによるナノカーボン生成に及ぼすプラームサイズの影響、化学工学会 関西支部・中国四国支部合同金沢大会、2017 年 12 月（金沢）
- ⑥ Kazuki Maejima, Hidenori Higashi, Mikio Kumita, Takafumi Seto and Yoshio Otani, Effect of Surrounding Fluid Properties on Morphology of Carbon Nanoparticles Generated by Pulsed Laser Ablation in Carbon Dioxide, 10th International Conference on Supercritical Fluids (Supergreen2017), 2017.12, Nagoya

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東 秀憲 (HIGASHI, Hidenori)
 金沢大学・自然システム学系・准教授
 研究者番号：40294889

(2) 研究分担者

瀬戸 章文 (SETO, Takafumi)
 金沢大学・自然システム学系・教授
 研究者番号：40344155