

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：基盤研究(A)

研究期間：2009～2013

課題番号：21246119

研究課題名(和文) 放電およびレーザー照射による超臨界流体プラズマを利用した反応および材料調製

研究課題名(英文) Reaction and material processing using supercritical plasma by discharge and laser irradiation

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) 35,300,000円、(間接経費) 10,590,000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ラス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。また、水熱電解による物質変換プロセスが構築できた。

研究成果の概要(英文)：Chemical reactions including polymerization of various dyes and amino acids such as alanine were proceeded as material conversion processes using discharge plasma in supercritical or gas-liquid interface under pressurized condition. 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. Material conversion process was developed using hydrothermal electrolysis.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス・化学工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：超臨界流体 亜臨界流体 ナノパルス放電 レーザーアブレーション 水熱電解 気液界面 アミノ酸
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。

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。

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。

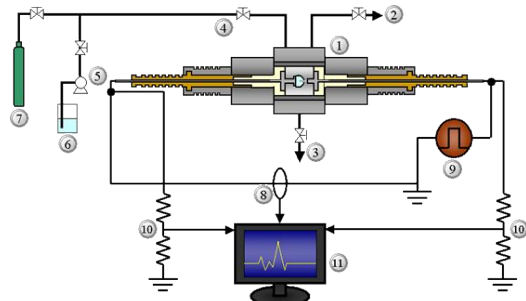


図 1 超臨界プラズマ発生装置

また、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。

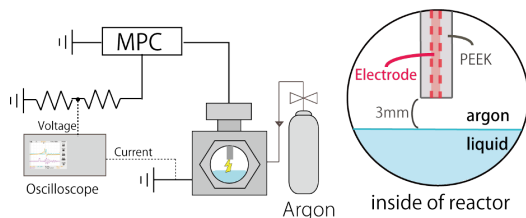


図 2 超臨界流体/水溶液界面プラズマ生成のための実験装置

(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圧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 を用いた。時間分解発光強度をゲート付きイメージンシファイ CCD カメラを用いて測定した。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。

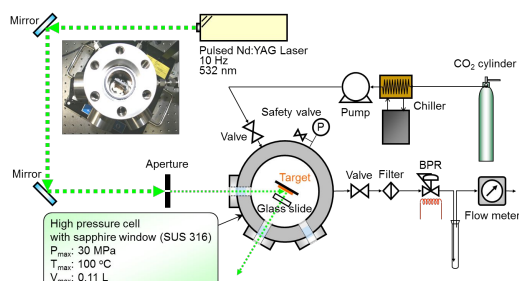


図 3 超臨界流体中でのレーザーアブレーション

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、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、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。

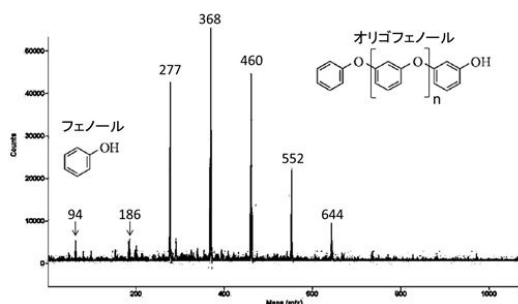


図4 フェノール溶液への放電後に得られた油状物質のマススペクトル

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ゲ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。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じ可能であることを明らかにした。

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。

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4.0 MPa 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。

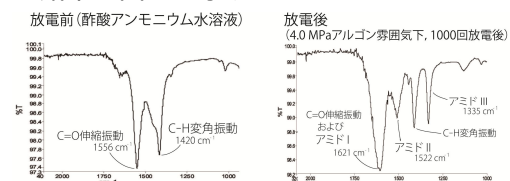


図5 酢酸アンモニウムの反応におけるFT-IR分析

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。

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 6 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。

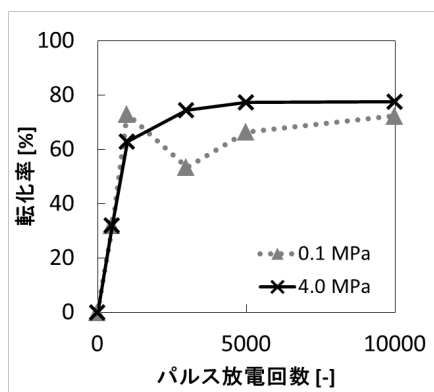


図 6 グリシンの転化率

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・動力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 °C, 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。

(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の深さ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、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 7 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 付近で比較的大きな球状粒子が生成している。

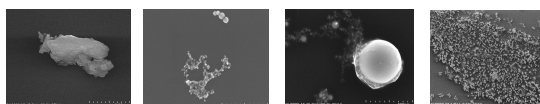


図 7 40 °C でのレーザーアブレーションで生成した金粒子の圧力依存性 (a)5 MPa, (b)7 MPa, (c)10 MPa, (d) 20 MPa

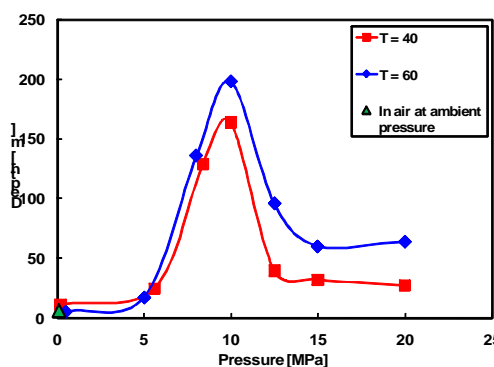


図 8 二酸化炭素中でのレーザーアブレーションにより生成した金板上のクレーター深さの圧力依存性

図 8 は金板をターゲットとしたときの生成したクレーターの深さの圧力依存性を示しており、10MPaあたりに深さのピークが存在することが分かる。金、銀、銅板をターゲットとしたときの発光強度の測定から最大発光強度は金、銀、銅でそれぞれ 51721、65535、65535 であった。

5. 主な発表論文等

〔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. S. Machmudah, M. Goto, Wahyudiono, Y. Kuwahara, M. Sasaki, Gold nanoparticles fabricated by pulsed laser ablation in supercritical CO₂, Res. Chem. Intermediates, 37, 515 (2011) doi: 10.1007/s11164-011-0279-x

〔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, 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. 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
6. M. Goto, Pulsed Power Technology in Supercritical Fluid, The Fourth International Student Conference on Advanced Science and Technology, Izmir, Turkey, 2010.05.26
7. 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
8. 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：80170471

(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：40363519

桑原 穰 (KUWAHARA, Yutaka)

熊本大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号：60347002

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：50504693

(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：90371624