

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540576

研究課題名(和文)超臨界熱プラズマジェットによるナノ材料の生成

研究課題名(英文)Production of nano-composite by RF plasma jet in Sc Fluid

研究代表者

前原 常弘 (Maehara, Tsunehiro)

愛媛大学・理工学研究科・教授

研究者番号：40274302

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：基礎特性として、分子スペクトルを利用して温度を評価した。温度は圧力とともに増加し、5MPaにおいて、4000K程度であった。プラズマジェットにテトラメチルシランを加えて、SiCの合成を行った。1気圧では生成物は得られず、3 MPa以上では生成物の量は圧力とともに増加した。フーリエ変換型赤外分光計により、SiCが得られたことが確認された。

加えて、超臨界だけでなく水中のプラズマジェットについても新たな方式を提案した。電極間を絶縁板で仕切り、絶縁板にセラミック管で貫通させたところ、セラミック管から、ジェット様のプラズマが確認された。本プラズマは金属ナノ粒子生成が可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We evaluated gas temperature from C2 Swan band. Temperature increased with pressure (around 4000 K at 5 MPa). We added Tetramethylethylsilane, and then we attempted to produce SiC. At 1 atm, we can obtain no product. Over 3 MPa, mass of the product increased with pressure. FT-IR observation shows that the product include SiC.

In addition, we proposed the novel system of RF plasma jet in aqueous solution. RF power was applied between two electrodes, and the insulating plate was placed between them. Ceramic Tube was wedged in the insulating plate. Plasma jet was flowed out from the top of the tube. It was confirmed that the plasma can employ to produce nano-composites.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：ナノ材料 プラズマジェット 超臨界

1. 研究開始当初の背景

「超臨界流体」は気体と液体の中間的な状態であり、高い輸送特性と高い溶解度特性を有する。また、環境融和性に優れており、グリーンケミストリーを推進する反応溶媒としても注目されている。このような超臨界流体プロセスに高いエネルギーと高い反応性を有するプラズマプロセスを融合したプロセスが超臨界プラズマプロセスであり、高度な制御性と機能性を兼ね備えた次世代の新たなプロセスとして期待されている。

このような中、愛媛大では高周波を用いた超臨界プラズマの研究に注力している。超臨界二酸化炭素中での高周波プラズマの生成[1]、また超臨界流体に有機溶媒を添加することによる炭素被覆酸化タングステンナノワイヤーの生成を行った[2]。このワイヤーに関し、タングステンは電極のスパッタに、酸素は雰囲気中のCO<sub>2</sub>に、炭素は添加した有機溶媒に由来している。

2. 研究の目的

電極をスパッタする方式では材料合成に限界がある。加えて、よく知られるように、二酸化炭素は希ガスに比べ、プラズマの発生が困難であるため、高圧である超臨界二酸化炭素中では放電の発生法や形状に境界がある。そこで、希ガス、中でも安価な Ar の超臨界中でのプラズマ発生を検討するに至った。さらに、電極のスパッタではなく、有機金属を溶解して流すことで、安定的な放電の維持と材料合成が可能になると考えている。

3. 研究の方法

超臨界熱プラズマジェットプロセスの反応パラメータを様々に変化させ、その各条件での生成物の解析とプラズマの基礎物性の解明を行う。反応パラメータとしては圧力と基質の種類(有機金属の種類や有機溶媒)が最も重要である。基板温度や添加量、投入電力など繊細に条件を変更して現象を詳細に捉える。それらの機構を解明した上で、生成物の物性解明にも取り掛かる。なお、各条件の生成物は TEM や XRD など物理化学的手法で解析する。プラズマの基礎物性は主に分光計測を用いる。また、プラズマジェット中に原料物質を効率よく投入するという意味では必ずしも超臨界流体にこだわらず、適宜、液体(水溶液を含む)をも試みる。なお、本研究は物理と化学の異分野を専門とする二人の研究者が緊密に連携して遂行する。

4. 研究成果

図 1 に実験装置の概略を示す。反応炉は容量 50ml、耐圧 20MPa、耐熱 120℃、材質 316SS を用いている。高温高圧化のプラズマ状態を観察するため、窓は石英ガラスを用いている。高圧力を保つため気体排出口には保圧弁が取り付けられている。13.56MHz の高周波電源を用い、電極にこの高周波を印加すること

により、プラズマが発生する。図 2 はプラズマジェット発生用ユニットの概略図である。直径 3mm のステンレス管の中央に設置された直径 1.5mm のタングステン電極先端でプラズマが発生する。このステンレス管には対向電極として筒型の Al 管が取り付けられている。ステンレス管の上流側からは、Ar ガスを流し込むことで、プラズマジェットとなる。なお、Ar の臨界点は-122℃、4.9MPa である。

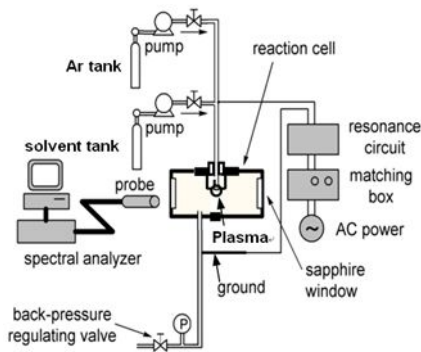


図 1 実験装置概要

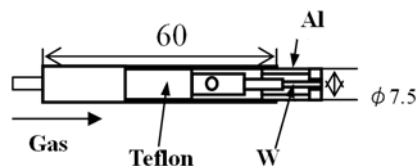


図 2 ジェット発生用ユニット

まず、プラズマジェットの基礎特性を明らかにするため、圧力変化に伴う温度変化を調べる。図 3 はこの C<sub>2</sub> スワンバンドの解析をした結果である(C は添加した有機溶媒に由来する)。C<sub>2</sub> の振動による一番高い振動準位(0,0)と次の(1,1)が見られる。その他小さい起伏は C<sub>2</sub> の回転によって現れる。C<sub>2</sub> スワンバンドでは発光強度が振動・回転温度に依存しており、理論計算から得られるスペクトルとの比較によって温度を求める。ただし、高圧のためほぼ熱平衡状態にあるとして振動温度と回転温度は等しいと仮定している。これを解析した結果、0.1MPa で 2800K、4MPa で 4200K、5MPa で 4300K であった。圧力が上がるとともに温度も上昇することが分かった。

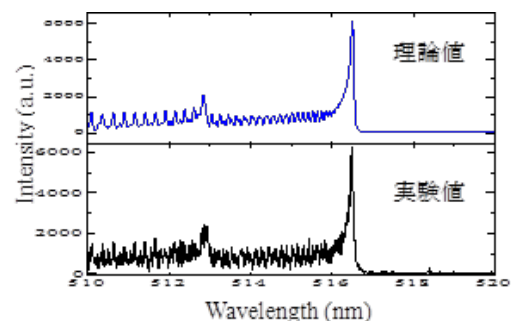


図 3 C<sub>2</sub> スワンバンド

このアルゴンプラズマジェットを用いて

材料合成を試みた。目的の圧力まで上昇させ、テトラメチルシラン(TMS)を投入し、プラズマジェットにより反応をさせて、材料合成する。目的の圧力は0.1, 4, 5, 7MPaとし、投入電力は70~100Wであった。この実験から得られる生成物を透過型電子顕微鏡(TEM)で撮影し、成分分析を行った。

0.1MPaではTMSとの反応がプラズマの発光色の変化として確認されたが、生成物は確認できなかった。4MPaでは6.0mg、5MPaでは15.1mg、7MPaでは40.0mgの生成物が確認された。このことから材料の生成量は圧力の上昇に比例している。図4の(a)~(c)に4, 5, 7MPaにおける生成物のTEM写真を示す。これらの生成物がSi, C等であることがエネルギー分散型X線分析(EDS)から明らかとなった。

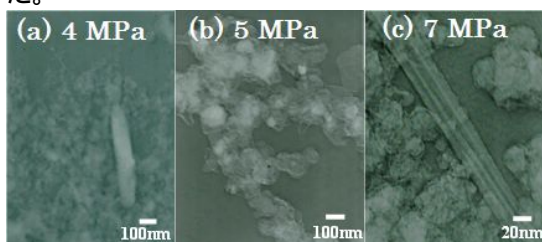


図4 TEM画像

TMS投入による生成物の分析をフーリエ変換赤外分光計(FT-IR)により行った。この際、生成物を熱処理することで、反応していない余分なCを取り除いた(小型電子炉を用いて熱処理を700で2時間行う)。図5に7MPaのFT-IRの結果を示す。2つの大きいピークが現れており、図中左がSiC、右がSiO<sub>2</sub>である。このSiO<sub>2</sub>は熱処理の過程でできた物質である。熱処理で余分なCを取り除くが、余ったSiはこの燃焼の過程で酸素と結合して、SiO<sub>2</sub>となり、IRスペクトルに検出されたと考えられる。つまりこのSiO<sub>2</sub>がCと結合していない孤立したSiであり、このピークとSiCのピークの面積比を求めることによって、それぞれの圧力下におけるSiCの合成効率を求めることができる。

図6にそれぞれの圧力下における面積比を示す。面積比は図5中に描かれてある点線をベースラインとし、これより上部にあるピーク部分の面積を求め、比をとっている。4MPaと5MPaにおいては、合成効率はあまり変わらず、生成量のみ5MPaの方が多かった。このことから、臨界圧力付近においては、圧力の上昇に比例して生成量が多くなるが、その生成物に含まれているSiCの割合は変わらなかった。一方、7MPaにおいては、他の圧力下に比べ、SiCの割合が高くなった。このことから合成効率も圧力変化に比例して上がることが分かった。これらの結果から、圧力上昇に比例して生成量が多くなり、超臨界状態でさらに圧力を上げていくと、材料合成の効率が上昇していくと考えられる。これは、圧力を上げていくほど、プラズマの温度が高

くなり、反応性が向上されたためである。

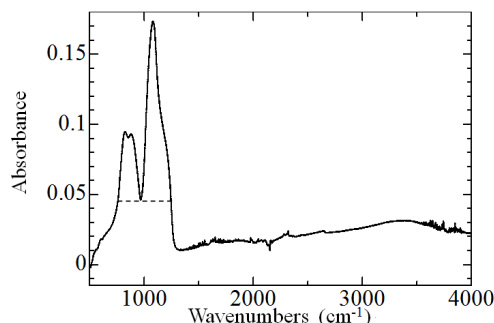


図5 FT-IRによる分析結果

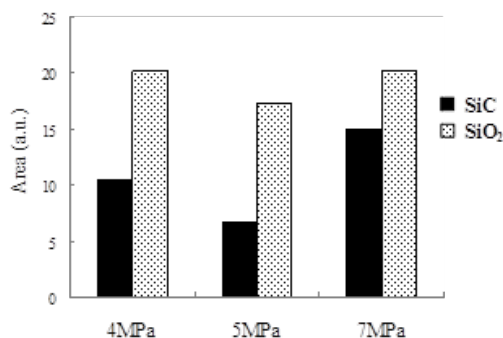


図6 SiCとSiO<sub>2</sub>の割合

平成25年度は1m級のツェルニー・ターナー型分光器に、冷却CCD(Syncerity, Horiba)を取り付け、これまで計測が困難であった線スペクトルの計測が容易になった。そこで、Arの400nm付近の線スペクトルを利用して、いわゆる励起温度 $T_{ex}$ を求めた。励起温度 $T_{ex}$ に関する議論は基本的な教科書には必ず掲載されており、たとえば文献[3]に詳しい。よって、ここでは簡単に述べるにとどめる。

上準位2から下準位1へと遷移して波長、強度 $I$ の光を発する場合、温度 $T$ との関係は

$$\log \frac{I\lambda}{A_{21}g_2} = -\frac{E_2}{kT} + \log K \quad (1)$$

で与えられる。 $A_{12}$ はアインシュタインのA係数、 $g_2$ と $E_2$ は上準位の重率とエネルギーである[4]。 $K$ は系に依存する定数であり、系が固定された場合、一定値である。したがって、左辺を縦軸にし、横軸に $E_2$ をとれば、傾きから温度を見積もることが可能となる。

図7に発光スペクトルを示す。(a)は1atmであり、(b)は7MPaである。複数の線スペクトルが確認できるが、(a)の中のつけられた線スペクトルがArIに対応している。(a)に比べて、(b)では広がり大きいことがわかる。これは圧力広がりによるもので、広がりの結果、線スペクトルの数が減少している。広がりの影響で強度に大きな変化が生じないと思われた420nmから428nmの4本の線スペクトルを利用して、励起温度 $T_{ex}$ を求めたこととした(1atmでは6本を利用)。

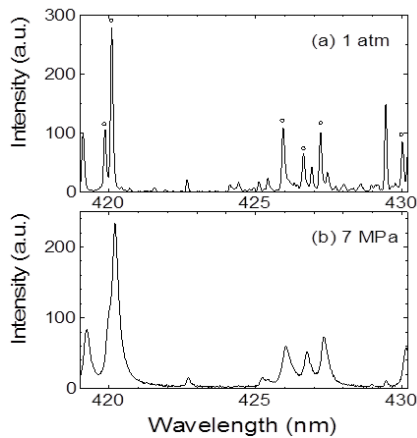


図7 419 - 430nm 領域の発光スペクトル

(1)式に対応するように整理してプロットしたものが図8である。(a)と(b)を比べて、傾きが明らかに変化していることがわかる。ただし、傾きを決めているのが図8の中の  $E=118,870.9170\text{cm}^{-1}$  に対応する点 ( $\lambda=425.9362\text{nm}$ ) のみであり、過剰に信用することは慎まなければならない。図8の中の直線は最小二乗法による fitting の結果である。縦軸に温度、横軸に圧力をプロットしたものが図9である。圧力とともに単調減少していることがわかる。

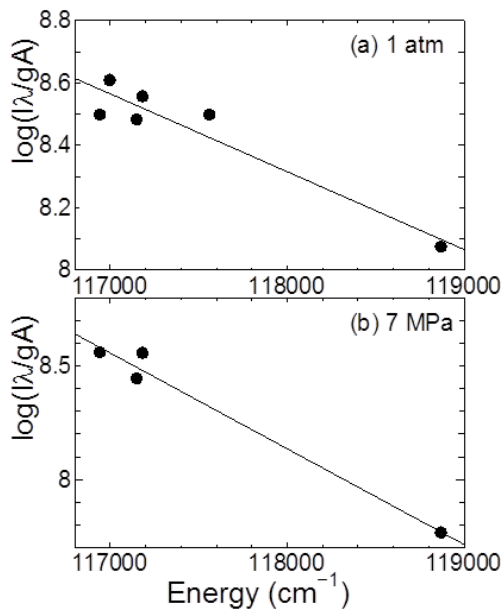


図8 励起温度を求めるためのプロット

励起温度は電子温度に近いとしばしばいわれる。すなわち、圧力の増加に伴って、電子温度が下がっていることを示唆している。これは  $\text{C}_2$  スワンバンドから見積もった分子温度と対照的なふるまいである。圧力の増加に伴って、電子の平均自由行程が小さくなるためではないかと考えるが、電子温度の減少はプラズマの反応性の低下を意味し、材料合成に対して、マイナスの効果を含んでいること

を示唆している。

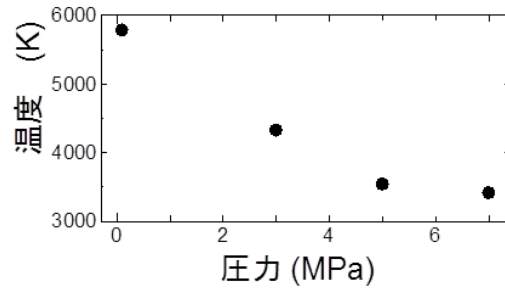
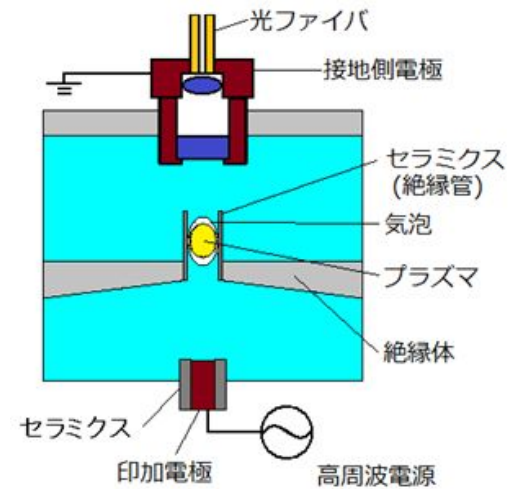


図9 励起温度 vs 圧力

### 新規プラズマ発生装置について

これまで、記したように超臨界アルゴンを用い、菅状のプラズマジェットを通過させることで、化学反応を起こし、ナノ材料を生成することを試みてきた。一方、このような研究から着想を得、新たなプラズマ発生装置を考案し、その特性を明らかにしたので、これを記す。



### 10 新規プラズマ発生装置

図10に示すように、上下に電極を配し、その間を絶縁体 (PTFE板) で仕切り、絶縁板中央部に絶縁管 (アルミナ) で貫通させる。この状態で、高周波 (13.56 MHz) を印加することで、絶縁管部にプラズマが発生する [5]。流体として、水を採用しており、現在、典型的な例としては食塩水を用いている。下層から上層へと緩やかな水の流れを作ることによって、プラズマが上層へとジェット状に吹き出す。



図11 水中プラズマジェット



図 11 に発生した水中プラズマジェットを示す。セラミック菅から吹き出している様子が明らかである。また、プラズマが気泡におおわれていることも確認できる。本プラズマでは Ar 超臨界プラズマジェットと同様に、原料物質を含む液体がすべてプラズマを通過することとなる。

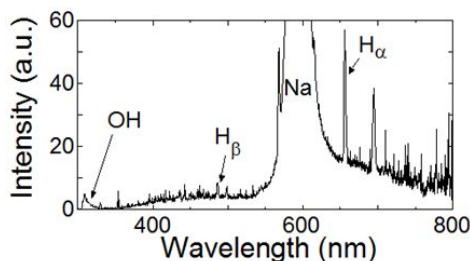


図 12 水中ジェットの発光スペクトル

本プラズマの研究を開始した当初は 1700 mS/m 以上の電気伝導率の水溶液でのみ、プラズマの発生が確認されたが、絶縁菅の長さや太さを変更することで、200 mS/m においてプラズマ発生が確認されている [6]。なお、本プラズマの発光スペクトルを図 12 に示す。強い Na-D 線のほか、OH 線 (309nm) や H 線 (656nm) \ H 線(486nm)が確認され、水由来の原子分子が形成されていることが明らかとなった。なお、酸素の線スペクトル(たとえば、777nm)はノイズが大きいため確認されていない。

プラズマの基礎特性として、温度や密度を明らかにすることは重要である。超臨界 Ar プラズマでは  $C_2$  スワンバンドや Ar の線スペクトル比から温度を見積もったが、ここでは OH 分子スペクトル(A - X) から温度を評価した。計測されたスペクトルとシミュレーションスペクトル [7] の比較から、分子温度が約 4000 K 程度であることが明らかとなった。この温度は水の電気伝導率や入力電力にも依存しておらず、一定である。この温度は大気圧下での Ar プラズマジェットと同程度であり、水に電極を挿入させてプラズマを発生させる従来の水中高周波プラズマとも同程度である [8]。一方、電子密度は H 線のシュタルク広がりから見積もることが可能である。図 13 の黒丸が計測結果を表している。破線は装置関数(分光器の分解能)を細い実線はシュタルク効果のみによるプロファイルを表している(シュタルク広がりには電子密度に依存しており、文献 [9] に電子密度に対して Table として整理されており、付属の内挿プログラムから任意の電子密度におけるプロファイルを得ることができる)。このシュタルク広がりには装置関数とその他の広がり(主なものはファンデルワールス広がり)を考慮して、シミュレーションカーブを得る。図 13 中の太線は実験結果に対するベストフィットカーブである。図 13(a) は水の電気伝導率が 1.5 S/m の場合であり、フィッティングの結果から電子密度が  $1.9 \times 10^{21} m^{-3}$  である

ことがわかる。この電子密度は電気伝導率 1.5 mS/m 以上では一定であり、入力電力を変化させても変わらない。一方、水の電気伝導率を低下させると、電子密度に変化が生じた。その例が図 13 (b) であり、プロファイルの幅が広くなり、電子密度が高くなることを示唆されている。実際、フィッティングを行うと  $2.7 \times 10^{21} m^{-3}$  であり、40% 以上も高くなっていることが明らかとなった。

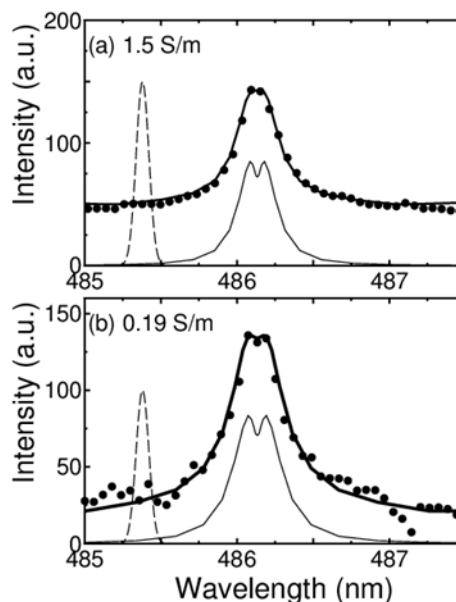


図 13 H 線プロファイル

このようなプラズマを用いると金属あるいは金属ナノ粒子を生成することが可能となる。その一例として、食塩水の中に塩化金を溶解させ、プラズマによる還元反応によって、作り出した金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である。ソリューションプラズマなどでみられるように多角形やロッドなど多種多様なナノ粒子が形成されている。今後は電気伝導率などを変化させ、ナノ粒子の形状や粒径の変化を調べる予定である。

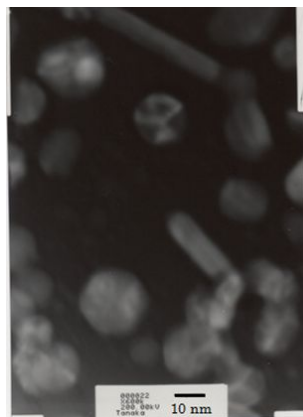


図 14 金ナノ粒子の TEM 画像

## 参考文献

- [1] A. Kawashima, H. Toyota, S. Nomura, T. Takemori, S. Mukasa, T. Maehara, H. Yamashita, J. Appl. Phys. 101 (2007) 09303 (4 頁)
- [2] A. Kawashima, S. Nomura, H. Toyota, T. Takemori, S. Mukasa, T. Maehara, , Nanotechnol. 18 (2007) 495603 (4 頁)
- [3] 「プラズマの分光計測」山本学・村山精一著 学会出版センター
- [4] NIST Atomic Spectra Database  
[http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
- [5] T. Amano et al., Jpn. J. Appl. Phys 51 (2012) 108005.
- [6] A. R. Tanaka et al., Abstract (4P-PM-S09-P23) in 8th International Conference on Reactive Plasmas and 31st Symposium on Plasma Processing (2014) Fukuoka.
- [7] J. Luque, D. R. Crosley: "LIFBASE" Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5), SRI International Report Mp 99-009 (1999).
- [8] T. Maehara et al : Plasma Chem. Plasma Process. 28 (2008) 467.
- [9] C. Stehle, R. Hutcheon: Astron. Astrophys. Suppl . Ser. 140 (1999) 93.  
<http://cdsarc.u-strasbg.fr/viz-bin/Cat?cat=VI%2F98A&>

## 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 1 件 )

T. Amano, S. Mukasa, N. Honjaya, H. Okumura and T. Maehara, Jpn. J. Appl. Phys, 査読有, 51 (2012) 108005.

### 〔学会発表〕( 計 2 件 )

- 1 . 林 孝憲, 田中 彩果, 向笠 忍, 川嶋 文人, 前原 常弘 「絶縁管内における水中プラズマの発生と分光計測」, 第 7 4 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス 2013 年 9 月 16 日 ~ 20 日 ( 発表は 17 日 )
- 2 . Ayaka Rachel Tanaka, Kohken Hayashi, Shinobu Mukasa, Hiromichi Toyota, Shinfuku Nomura, Ayato Kawashima, Tsunehiro Maehara, " Spectroscopic Measurements of Radiofrequency Plasmas in NaCl Solution within Ceramic Tube on Insulating Plate " 8th International Conference on Reactive Plasmas / 31st Symposium on Plasma Processing ( ICRP-8/SPP-31 ) Fukuoka Convention Center, February 3-7, 2014(発表日は 4 日)

### 〔図書〕( 計 0 件 )

## 〔産業財産権〕

出願状況 ( 計 0 件 )

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

前原 常弘 ( Maehara, Tsunehiro )  
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号 : 40274302

### (2) 研究分担者

川嶋 文人 ( Kawashima, Ayato )  
愛媛大学・農学部・寄付講座教員 ( 寄付講座  
准教授 )  
研究者番号 : 60346690