

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25年 5月 22日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760683

研究課題名（和文） 超臨界流体プラズマ電解法の開発

研究課題名（英文） Development of supercritical plasma electrolysis processing

研究代表者

筈居 高明（TOMAI TAKAAKI）

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80583351

研究成果の概要（和文）：本研究では、平衡論から逸脱した物質合成が行える、非常に魅力的な反応場である超臨界流体プラズマの新規発生手法として、超臨界流体プラズマ電解法を開発した。フッ化物塩を溶解させた二酸化炭素＋メタノール系導電性超臨界流体中と、超臨界二酸化炭素＋水共存系中とにおいて、それぞれ電解プラズマ発生に成功した。特に、超臨界二酸化炭素-水共存系においては、水中に溶存した二酸化炭素を電解質とカーボン源として利用した、カーボン物質の生成を確認した。

研究成果の概要（英文）：Supercritical fluid plasma facilitates material syntheses beyond equilibrium condition. In this study, we developed novel generation method for supercritical fluid plasma. We succeeded in the plasma generations in conductive supercritical CO<sub>2</sub> + methanol system with fluoride salt and supercritical CO<sub>2</sub> + water binary system. Especially, in the latter case, we synthesis carbonaceous material from CO<sub>2</sub> dissolved in water as a carbon source.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：プラズマ処理・レーザー加工，超臨界流体

### 1. 研究開始当初の背景

気体・液体・固体とも異なる第4の物質状態である超臨界流体中では、これまでに知られていない化学反応やエネルギー過程が生じる革新的な反応媒体であり、近年多大な関心と基礎研究が行われている。

さらに、非平衡反応場である超臨界流体プラズマ反応場を利用した場合、プラズマ中で形成される活性種が、高密度・高拡散性を持つ超臨界流体中に供給されることで、平衡論から逸脱した物質合成や高速反応プロセスが行える。

しかしながら、既往の放電を利用する超臨界流体プラズマ発生手法では全て、プラズマの高反応性による電極の消耗（劣化）が避けられないという問題があった。電極の消耗は、電極間距離の拡大に直結し、放電に必要な電場を定常的に印加することが不可能となるため、安定した量産型材料合成プロセスへの展開は困難である。安定した超臨界流体プラズマを用いた材料合成プロセス創成のためには、プラズマ形成条件をマクロな時間スケールで定常制御することが不可欠である。

そこで本研究では、電極近傍での電界が、電極の消耗によらず常に一定となるプラズマ電解法に着目した。本手法では、電流をプラズマ発生用電極近傍に集中させ、電気分解及び、抵抗加熱により、低密度・強電界領域を形成し、その中でプラズマを形成する。電極はプラズマの形成により、消耗していくと考えられるが、電界は低密度領域の厚みと導電率により決定されるため、低密度領域を一定に保つことで電界は一定となる。そのため、一般的な気相プラズマと本質的に異なり、ジュール熱と電気分解反応によって電極近傍の低密度領域を制御することで、電極間距離に依存せず、電界を制御出来る。

### 2. 研究の目的

本研究では、超臨界流体雰囲気において、電極間距離に依存せず、プラズマ発生雰囲気の定常性を確保できるプラズマ電解法によるプラズマ発生を目的とする。

### 3. 研究の方法

実験は図2に示すステンレス製の電極・窓付き高压容器（内容積 100 ml）内で行った。

本研究では、臨界温度・圧力が、他の物質と比較し、比較的温和であり、材料プロセス上有利であることから、二酸化炭素を超臨界媒質として利用する。しかしながら、超臨界二酸化炭素は絶縁性であり、プラズマ電解法ではジュール加熱や電気分解反応の併用が必須であるため、導電性を付与する、又は導電性媒質を共存させることが求められる。

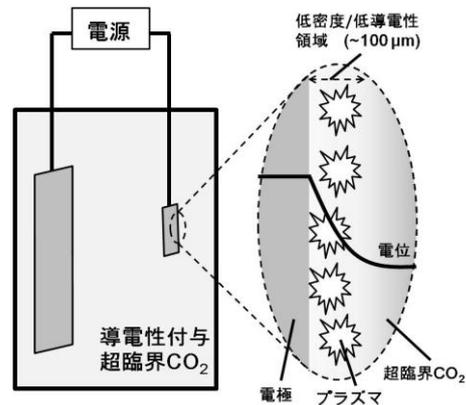


図1 超臨界流体プラズマ電解法の概略図



図2 電極窓付き高压容器

そこで本研究では、超臨界二酸化炭素を利用した電解プラズマ法によるプラズマ発生媒体として、(1) フッ化物塩の溶解により導電性の付与した超臨界流体、(2) 超臨界二酸化炭素と炭酸水溶液の共存系、を適用した。

(1) 均一相系（超臨界二酸化炭素＋フッ化物塩＋メタノール）

超臨界二酸化炭素への導電性を付与に効果的であることが報告されている  $\text{NaCF}_3\text{CO}_2$  を採用し、助溶媒（メタノール 25 ml）と共に超臨界二酸化炭素（10 MPa, 45 °C）に混合させることで、単一相の導電性流体を得る。

(2) 二相共存系（超臨界二酸化炭素＋炭酸水溶液）

超臨界二酸化炭素と水共存系においては、その高圧状態に起因し水中に二酸化炭素が炭酸として多く溶解し、この炭酸水溶液は、電気化学反応に十分な導電性を呈する。この超臨界二酸化炭素と共存した炭酸水溶液（二相共存系）をプラズマ発生媒質として利用する。

どちらの場合においても、導電性高密度媒質中に二本の電極を挿入し、他方と比較し十分に小さなプラズマ発生用電極表面にて電流集中させ、電極近傍に低密度・超臨界流体領域を形成することで強電界を印可しプラズマを発生する。プラズマ発生用電極としては、絶縁チューブ内に挿入した金属電極線を採用し、チューブ先端部のみで金属線表面が電解液に露出している構造をとる。電極間に DC 電圧を印可することで、超臨界流体中において電解プラズマを発生させた。

高圧容器側面の窓から観測される発光とオシロスコープにより測定されるピーク電流とにより、プラズマ発生を確認した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 均一相系

クオーツチューブで電極先端部以外を被覆した W 線を負極とし、500~1000 V の DC 電圧を印可することで、プラズマ電解法によるプラズマ形成を確認した。発生したプラズマの写真を図 3 に示す。印可電圧の増加に伴い電極先端の発光スポット数（プラズマ発生領域）の増大が確認された。



図 3 導電性流体（超臨界  $\text{CO}_2 + \text{NaCF}_3\text{CO}_2$  + メタノール）中、W 電極先端部で発生させた電解プラズマの様子

本系では、均一な流体中でのプラズマ発生が可能となるが、プラズマ発生に必要な高電圧を印可した場合、塩や助溶媒の電気化学的分解反応が起こる。これらの反応は、材料プロセスにおいて意図しない不純物の合成を促進する可能性が高い。

そこで、電気分解反応の知見が最も多く、超臨界二酸化炭素と共存させるのみで、伝導性を容易に付与できる系として、超臨界二酸化炭素+水の二相共存系に関する実験を行った。

##### (2) 二相共存系

超臨界二酸化炭素-水共存雰囲気化において、セラミクスチューブで電極先端部以外を被覆した Pt 線をプラズマ発生用電極とし、対極と併せ、水中に挿入し、DC 電圧を印可することでプラズマ発生を行った。プラズマ発生電極を正極としたときには、2000 V 程度の高電圧がプラズマ発生に必要であったのに対し、負極とした場合では、200 V 程度の電圧印可でプラズマの発生が確認できた。この差は、プラズマ形成の前段階である電極で電気化学的な反応により発生するガス種が異なること、に加え、実質的な電極となる気液界面と電極表面の電解による電子放出量が異なることに起因すると考えられる。

どちらの場合においても 5 分以上のプラズマ発生が可能であり、発生後の電極において、カーボン物質の堆積が確認された。生成されたカーボン物質のラマン散乱スペクトルを図 4 に示す。

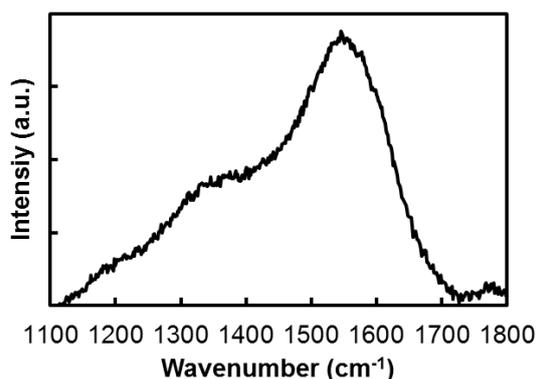


図 4 プラズマ発生電極表面に堆積していたカーボン物質のラマンスペクトル

1600  $\text{cm}^{-1}$  付近のグラファイト結晶特有の G バンドに加え、グラファイト結晶中の欠陥に由来する 1300  $\text{cm}^{-1}$  付近の D バンドが観察され、かつ、これらのピークがブロードニングしていることから、アモルファス様のカーボンが堆積したものと結論付けた。本系では二

酸化炭素以外に、炭素源は存在しておらず、プラズマの高反応性により、水中に溶存した二酸化炭素が還元され、電極表面に堆積したものと考えられる。

以上、現段階では、超臨界流体電解プラズマ発生領域はサブミリメートルオーダーであるものの、電圧上昇や、電極面積の拡大により、容易にプラズマ発生領域を増大させることが可能である。今後の研究により、超臨界流体プラズマが不向きとされていたマスプロダクションを可能とし、魅力的な反応場である超臨界流体プラズマ材料合成プロセスの産業的発展に大きく貢献するものと期待される。

#### 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 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[その他]

ホームページ:

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/modules/1aboratory/index.php?laboid=76>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

菅居 高明 (TOMAI TAKAAKI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 80583351