特集 —— 高圧力技術によるナノマテリアル創製研究の最前線 ——

超臨界流体場へのパルスパワー導入による
ナノ材料作製Preparation of Nano-Sized Materials with Pulsed
Power Irradiation in Supercritical Fluids佐々木 満^{1,*}ワーユディオノ²Mitsuru SASAKI^{1,*}WAHYUDIONO²シティ・マームダー²後藤 元信²Siti MACHMUDAH²Motonobu GOTO²

In this paper, we introduce novel findings that we have obtained through the several experimental techniques with high-voltage pulsed power in high-density fluids (such as subcritical water, supercritical carbon dioxide or supercritical argon). In laser ablation in supercritical carbon dioxide, we succeeded in the synthesis of gold nanoparticles from gold substrate. Next, we were able to produce hard amorphous carbon thin film from typical organic chemicals such as phenol and aniline. Furthermore, by using a novel technique “electro-spinning in supercritical carbon dioxide”, we succeeded to prepare unique morphology fibers such as hollow or balloon-like structures in one step.

[pulsed power, pulsed discharge, supercritical fluids, amorphous carbon, laser ablation, nanoparticles, electrospinning, nanofibers]

1. はじめに

100 W すなわち電球が一個点灯する程度の電力を100 秒間蓄え、それを10 ns という極めて短い時間に一気に放出すると、1 TW という世界で使用される瞬時電力に相当する巨大な電力を発生することができる。この極短時間に繰り返し発生する巨大な電力をパルスパワー[1]と呼び、それを様々な場面で分子変換等にご利用しようとする技術をパルスパワー利用技術と呼ぶ。

このパルスパワーを気体中で利用すると、その環境に存在する気体分子（例えば、空気中であれば窒素分子や酸素分子）がいくらか電離した状態が形成

される。これらはプラズマという励起・解離・電離した状態であり、 N_2^* や O_2^* の励起分子、 N や O の原子、 N_2^+ 、 N^+ 、 O_2^+ 、 O_2^- 、 O^- などの正・負イオンが発生する。このような状態になった分子や原子がもとの安定な基底状態に戻ろうとするときに、それらの分子や原子に特有の光（電磁波）を放出する。このエネルギーを用いて、空気中の有害物質や浮遊物質を分解・無害化（空気浄化）などを行うことが可能となる。

パルスパワーを超臨界流体のような高圧（高密度）流体中に導入した場合にはどうなるのだろうか？理論的に考えると、気体状態に比べて極めて多くの分子や原子が存在する環境下で放電を生起させ、プ

¹ 〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1 熊本大学大学院 自然科学研究科
Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555

² 〒464-8603 名古屋市千種区不老町 名古屋大学大学院 工学研究科
Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

* Electronic address: msasaki@kumamoto-u.ac.jp

ラズマを発生させるには 50 kV を超えるような高電圧を印加する必要がある、非常に難しいとされてきた。しかし最近、秋山らは 100 kV にも達するほどの高電圧を発生させ、それらを超臨界流体中に導入し、ナノプラズマを形成し得ることを世界に先駆けて発見した[2-5]。この放電プラズマからは、光、衝撃波、ラジカル、イオンビーム、紫外線などが発生するため、従来では有害な添加剤や有機溶媒存在下でしか実現しなかった技術を、水処理、排ガス処理、成膜、湖水からの緑藻類の除去、さらには腫瘍細胞の死滅に関連した医療分野をはじめとする様々な分野に応用することが期待できる。そこで本報では、この高電圧パルスパワーを高密度流体中に導入し、材料作製を試みた最近の技術開発事例を紹介する。

2. 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よるナノ微粒子作製

近年、金ナノ粒子を金イオン溶液中の化学的還元により合成することが可能となり、またさまざまな分子を利用することで、金ナノ粒子の機能化が実現できている[6,7]。しかし、これまでの方法では、合成過程で残存する還元体、表面活性剤、またはイオンなどの過剰試薬の存在により汚染を引き起こす場合がある。この汚染を防止する別法として、真空中でのレーザーアブレーションがここ数十年間使用されてきた。一方、我々は超臨界二酸化炭素を、天然物抽出、成分分離、高分子合成、および表面改質といった幅広い分野で広く利用しており、また、超臨界二酸化炭素や水、亜臨界水といった高密度流体がナノテクノロジーおよびプラズマ技術において、効果的に利用できることを見出ししてきた[8,9]。

そこで著者らは、多分野で利用可能な超臨界二酸化炭素中においてレーザーアブレーションを行い、金基板からの金ナノ粒子合成において超臨界二酸化炭素の有する役割を明らかにすることを目指し、反応温度、反応圧力、およびパルスレーザー照射時間を変えた実験を行った。

実験には高圧用レーザーアブレーション反応装置を用いた。Nd : YAG レーザーの第 2 高調波 (Spectra-Physics Quanta-Ray INDI-40-10, 波長 : 532 nm, パルスエネルギー : 最大 200 mJ/(cm²·pulse), パルス持続時間 : 8 ns, 繰り返し周波数 : 10 Hz) を使用した。金基板 (Nilaco,

純度 : 99.96%, 厚さ : 0.03 および 1 mm) をターゲットとした。実験はまず、液体状態の二酸化炭素を HPLC ポンプ (Jasco PU-1586) を用いてセル中に圧入した。スライドガラスは金ナノ粒子を捕集するため、金基板と平行となるよう配置し、また、ITO コーティングしたガラスをターゲットに対し垂直に設置し、金ナノ粒子を捕集した。

超臨界二酸化炭素中でのレーザーアブレーション実験は、温度 40–60°C, 圧力 0.2–20 MPa, 照射時間 1000–5000 s で実施し、照射後の金基板表面およびクレーターの深さを、レーザ顕微鏡 (Keyence, VK-9510) で計測した。スライドガラスに捕集した金ナノ粒子を UV-Vis 分光光度計 (Jasco, V-550) により分析し、ITO コーティングされたガラスに捕集した金ナノ粒子を FE-SEM (日立, SU8000) により観察した。

表面の形態分析について、すべての反応条件において、円形のクレーターが金基板の表面に観測された。本処理により生じたクレーター深さを種々の圧力および温度に対して整理した結果を Fig. 1 に示す。反応圧力の増大にともない、クレーター深さは増大し、圧力 10 MPa において最深 (約 200 μm) となり、それ以上の圧力では再び浅くなった。これは超臨界二酸化炭素の物性、特に熱容量が 10 MPa 近傍で最も大きくなることに起因すると言える。実際に、レーザーアブレーションにより生じるクレーター深さは圧力に対して超臨界二酸化炭素の熱容量の挙動と相関関係があることがわかっている。また、クレーター深さは超臨界二酸化炭素の反応温度が高くなるにつれて増大した。これは、超臨界二酸化炭素の温度が高くなることにより熱容量が増大し、照

Fig. 1. Depth of crater generated by PLA at various pressures.

Fig. 2. An extinction spectrum of gold nanoparticles deposited in glass slide at 40°C and 20 MPa for 3000 s.

射するパルスレーザーの熱エネルギーが増大したためと推察できる。次に、本手法により形成し、ガラススライド上に堆積した金ナノ粒子の UV-Vis スペクトル測定を行った。その結果、Fig. 2 に示すように、530 nm 付近にバンドが観測された。このピークは直径 50 nm 未満の金ナノ粒子のプラズモンバンドに相当するものと考えられ、超臨界二酸化炭素中のレーザーアブレーションにより金ナノ粒子を作製し得ることが示された。

3. 亜臨界・超臨界流体中でのナノパルス放電の応用

3.1 亜臨界・超臨界流体中でのパルスアーク放電

亜臨界および超臨界流体を封入した高压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 Fig. 3 に示す超臨界放電反応装置（株式会社 AKICO 社製、内容積 900 mL、本体材質：SUS316、内表面：Ti、最高使用温度：300°C、最高使用圧力：25 MPa）を用いて、種々の有機化合物からの炭素系材料の作製を目指した。

本実験では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。トランスの巻数比を 1 : 3 とし、3 倍に昇圧したパルスを出した。1.7 nF のコンデンサーと、0.2 μ H のインダクターを用い、B-PFN の段数を 7 段とし、パルス幅を

Fig. 3. Experimental setup for phenol reaction with pulsed discharge plasma in sub-critical water or supercritical argon. 1: reaction cell; 2: gas outlet; 3: solution outlet; 4: Ar gas and/or reaction solution inlet; 5: feed pump; 6: supply vessel; 7: Ar or CO₂ bomb; 8: current transformer; 9: pulsed power supply (Blumlein type Pulse Forming Network, B-PFN); 10: high voltage probe; 11: digital oscilloscope.

260 ns に調節した。放電の様子をデジタル一眼レフカメラ（D30, Canon）を観測窓の前面に設置することにより撮影（シャッター速度 3 秒、絞り F22, ISO 感度 100 で一定）した。

充電電圧 15 kV、温度 323 K の超臨界二酸化炭素中で、針-平板電極間距離 10 mm とし、パルスアーク放電を行わせた結果、放電光は圧力上昇とともに、その輝度が高まることが分かった。また、放電光径は大気圧から 4.0 MPa までの領域ではあまり変化が見られなかったが、それ以上の圧力域では次第に増大した。563 K、10.0 MPa の亜臨界水中でのパルスアーク放電においても輝度の高いプラズマが生成した。さらに、超臨界アルゴン中でのパルスアーク放電も検討したところ、より簡便な高輝度プラズマの形成を見出した。

3.2 超臨界アルゴン中でのナノパルス放電の反応応用

ナノパルス放電を利用して種々の基幹化合物から有価な機能性材料を作製する新手法を創出することを目的とし、フェノールやアニリンといった芳香環化合物を原料物質とした超臨界アルゴン中でのナノパルスアーク放電反応実験を行った[10]。まず、アルゴンガスを反応系内に導入し、反応器内部および配管内の残留空気を 10 分間置換した。次いで、フェノール（純度：99.0%）10 g を入れたステンレス製シャーレを反応器内下部に設置後、気相部（反応

Fig. 4. Raman spectra of thin-layered materials on the plate electrode generated by the nano-pulsed discharge treatment of phenol in supercritical argon at 50°C and 5 MPa.

器内部および配管内)をアルゴンガスで5分間置換した。その後、内圧5.0 MPaまでアルゴンガスを圧入し、反応器上部および下部のヒータの電源を入れ、40°Cに設定した。その後、系内の温度および圧力が所定条件に達し、所定時間静置した後、MPC電源を用いて電極間に約18~35 kVのパルス電圧(繰り返し周波数1~250 pps)を徐々に増大させながら印加し、ナノパルス放電処理を行った。実験中の電圧・電流値はオシロスコープを使って計測した。所定時間経過後、平板電極を取り出し、電極上の生成物を走査型電子顕微鏡(日立製FE-SEM S-4500)、ラマン分光評価装置(日本分光株式会社製、NRS-3100、励起波長:532.130 nm、分解能:1 cm⁻¹)、およびX線回折装置(株式会社リガク、Rint2500HV)を使用して分析した。

平板電極表面のSEM像を観察した結果、電極上には膜状の黒色物質が生成している様子が確認できた。その物質のEDX分析より、黒色物質の主元素は炭素であることを確認した。ラマンスペクトル分析を行ったところ、Fig. 4に示すように、約1590 cm⁻¹、および1350~1400 cm⁻¹にピークを有するスペクトルを得た。これらのピークは1590 cm⁻¹がsp²炭素に帰属されるGバンドピーク、1350 cm⁻¹がdisorder、つまりグラファイト構造の点欠陥や結晶端の欠陥に起因するDバンドピークであり、本実験で得た膜状物質における強度比(G/D)は1前後であり、操作条件による強度比の制御性は確認できなかった。この結果より、フェノールを単一原料とした超臨界アルゴン中でのナノパルス放電により電極表面上に硬質アモルファスカーボンが生成したことが明らかとなった。アニリンを原料物質としたナノパルスアーク放電反応実験においても、フェノールの場合と同様、硬質アモルファスカーボンの生成が確認できた。硬質アモルファスカーボンの生成に与える反応温度、パルス放電時間、繰り返し周波数といった諸因子の効果を調べたところ、膜厚や表面形状、G/D比の制御可能性が見込まれることが確認できた。しかしながら、生産効率が低いという課題があり、今後、より低い放電エネルギーでの実験や、他の放電による作製実験も検討していきたい。

3.3 高密度水中でのナノパルス放電の反応応用

既述の超臨界流体プラズマ反応装置を用いて、0.1 mol/L フェノール水溶液および0.1 mol/L アニリン水溶液を充填した反応器内にタングステン針—ステンレス平板電極を電極間距離10 mmの位置に設置し、高電圧パルス電圧を印加し、パルスアーク放電反応実験を行った。その結果、放電後の水溶液は茶褐色を呈色し、また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。これらの物質の分子量分布および主生成物を、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析計(MALDI-TOF/MS)、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)および高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて同定・定量した。

その結果、温度250°Cにおいてパルス放電照射回数を500~5000回の範囲内で変化させ放電処理した際に得た油状物質のGC/MS分析を行ったところ、Fig. 5に示すように、3500回放電後に得られた油

Fig. 5. GC/MS chromatogram of an oil fraction obtained by pulsed discharge hydrothermal treatment at 3,000–4,000 shots at 250°C.

Fig. 6. GC/MS chromatograms of an oil fraction obtained by pulsed discharge hydrothermal treatment at 250°C and 5,000 shots.

れた。さらに、Fig. 6 に示すような 5000 回放電後の油状物質の MALDI-TOF/MS クロマトグラムから、 m/z 値が 92 g/mol 刻みで 94, 186.21, 277.15, 368.83, 460.46, 552.89, 644.15 g/mol と特徴的なピークが確認できた[11]。これは、分子量 94.11 のフェノールが重合反応を生起し、オリゴマーを形成したことに由来する。アニリンを原料物質とした場合にも、フェノールと同様、重合反応が生起すると予想していたものの、Fig. 7 に示すアゾベンゼンおよび低分子量物質が生成するにとどまった[12,13]。この反応メカニズムの差異については現在解明に向け鋭意検討中である。

4. 高圧二酸化炭素中でのエレクトロスピンニングによるナノファイバー作製

ナノファイバーは単に細いだけでなく大きな比表面積を持つことなどから、従来の繊維にはない特有の効果が生まれるため IT、バイオ、環境分野など様々な分野への展開が期待されている。一方、エレクトロスピンニング法（静電紡糸法、以下、ES 法）は、多様な材料（主にポリマー）をナノファイバー形状へ紡糸できること、ファイバー形状のコントロールが比較的簡便であることなどが特長であり、近年最も注目されているナノファイバー作製技術である。これは高電圧を利用してポリマー溶液をノズルの先端から噴出させてポリマー溶液を極細化すると同時に溶媒を蒸発させることで、コレクター上にナノファイバーを捕集するという手法である (Fig. 8)。ES 法によるナノファイバー作製の研究成果は

Fig. 7. Conversion of aniline in sub-critical water with pulsed discharge plasma treatment.

状物質からはフェノールの二量体である 4-Phenoxyphenol (p-配位体)、2-Phenoxyphenol (m-配位体) が同定された。4000 回放電後に得られた油状物質からはフェノールの三量体 (m-配位体) が検出さ

Fig. 8. Schematic diagram of the electrospinning apparatus in supercritical carbon dioxide.

これまでに数多く報告されているが、中空構造に代表される特異形態を有するファイバーの作製には複数の工程が必要となる他、大気中への有機溶媒の揮発といった問題点が挙げられる。

本研究では、高圧二酸化炭素（以下、CO₂）を新たなプロセス場として用いてES法を行うという新たな手法の確立を目指した。この手法では、ポリマー、溶媒、CO₂の相互作用により、中空構造といった特異な形態を有するファイバーをワンステップで作製することが可能となる。このため、ES法を用いた従来の中空ファイバー作製法に比べて、複雑な工程を踏む必要がなくなるというメリットがあるほか、CO₂の圧力操作によりファイバー形態を容易に変化させることも可能となる。さらに、有機溶媒をCO₂によって抽出、回収することが可能となるため、従来法と比較して安全性の向上も期待できる。本手法は世界的においても極めて僅少な研究事例であり、新規ナノファイバー作製法として期待できる。

実験は、Fig. 8に示す超臨界ES装置を用いて行った。試料にはPVP（ポリビニルピロリドン）、PLLA（ポリ-L-乳酸）を用い、溶媒にはDCM（ジクロロメタン）を用いた。CO₂圧力、印加電圧、ノズル内径などの操作因子を変化させ、得られるファイバーに与える影響を調査した。CO₂の圧力は2.0–8.0 MPa、温度は37–46°C、ノズル内径は0.25–0.75 mmとした。作製した各ファイバーは、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。

Fig. 9. SEM images of PVP fibers produced by electrospinning from 4 wt% PVP/DCM solution at different pressures of CO₂: (a) without CO₂, (b) 3.0, (c) 5.0, and (d) 8.0 MPa.

4 wt% PVP/DCM 溶液の紡糸結果のSEM像をFig. 9に示す。CO₂の圧力変化によりファイバーの形態が変化した。CO₂ 3.0 MPaでの紡糸においては、ソリッドなファイバーが得られた（Fig. 9b）。また、5.0 MPaでは、PVP中のDCMがCO₂によって置換されることによって中空糸を作製することができた（Fig. 9c）。一方、より高圧状態である8.0 MPaでの紡糸においては、バルーンのような形態を有する物質を得た（Fig. 9d）。これらの形状・形態制御性について、溶媒やポリマーと超臨界二酸化炭素との溶解性や紡糸後の減圧速度に強く依存すると考えている。そのほか、4 wt% PLLA/DCM 溶液の紡糸においても、CO₂中で紡糸した結果、

同様に表面構造を制御し得ることを明らかにした。

以上、本研究において CO_2 を新たなプロセス場として用いて ES 法を行った結果、圧力操作によって中空糸を含む各種形状のファイバーを得ることができた。今後は、さらに異なる条件での紡糸を行い、特異的形態を有するナノファイバーの作製を行う予定である。

5. おわりに

亜臨界・超臨界流体のような高密度流体中への高電圧パルスパワーを導入することにより、従来には存在しない特殊環境下において種々の基幹化合物から有用な炭素系材料を作製し得ることが明らかになりつつある。今後、高密度流体の諸物性が材料作製に与える効果を定量的に理解し、かつ効率的に当該材料を作製し得る反応器設計や反応条件の探索が必要不可欠になる。

謝 辞

本研究は、熊本大学グローバル COE プログラム「衝撃エネルギー工学グローバル先導拠点」、文部科学省科学研究費補助金（基盤研究（A）#21246119、挑戦的萌芽研究#23655217、新学術領域研究#21110009）、JST A-STEP シーズ発掘研究事業#AS231Z04494D のご支援により遂行いたしました。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] 秋山秀典(編)：高電圧パルスパワー工学（オーム社，2003）。
- [2] 橘邦英，石井彰三，寺嶋和夫，白藤立(編)：マイクロプラズマ 基礎と応用（オーム社，2009）。
- [3] T. Kiyan, A. Uemura, B.C. Roy, T. Namihira, M. Hara, M. Sasaki, M. Goto, H. Akiyama: IEEE Trans. Plasma Science, **35**, 656 (2007)。
- [4] T. Kiyan, M. Takade, T. Namihira, M. Hara, M. Sasaki, M. Goto, H. Akiyama: IEEE Trans. Plasma Sci., **36**, 821 (2008)。
- [5] T. Kiyan, M. Sasaki, T. Ihara, T. Namihira, M. Hara, M. Goto, H. Akiyama: Plasma Process. Polym., **6**, 778 (2009)。
- [6] T. Tomai, K. Katahira, H. Kubo, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, K. Terashima: J. Supercrit. Fluids, **41**, 404 (2007)。
- [7] K. Saitow, T. Yamamura, T. Minami: J. Phys. Chem. C, **112**, 18340 (2008)。
- [8] S. Machmudah, Wahyudiono, Y. Kuwahara, M. Sasaki, M. Goto: J. Supercrit. Fluid., **60**, 63 (2011)。
- [9] S. Machmudah, T. Sato, Wahyudiono, Y. Kuwahara, M. Sasaki, M. Goto: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **36**, 465 (2011)。
- [10] 特開 2011-230993。
- [11] M. Mitsugi, A. Yoshida, H. Watanabe, T. Kiyan, M. Takade, K. Miyaji, T. Namihira, Y. Kuwahara, H. Akiyama, M. Hara, M. Sasaki, M. Goto: J. Phys.: Conf. Seri., **215**, 012083 (2010)。
- [12] M. Sasaki, Wahyudiono, M. Goto: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **35**, 607 (2010)。
- [13] Wahyudiono, H. Watanabe, T. Kiyan, H. Akiyama, M. Sasaki, M. Goto: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **36**, 459 (2011)。

[2012 年 2 月 4 日受付，2012 年 3 月 1 日受理]

© 2012 日本高圧力学会