



3. 超臨界二酸化炭素中の高周波プラズマ

前原 常弘, 川嶋 文人

愛媛大学

(原稿受付: 2010年3月13日)

電極間に高周波 (27.12 MHz) を印加し, プラズマを大気圧雰囲気下の二酸化炭素中で発生させる. その後, プラズマを維持しながら高圧ポンプにより二酸化炭素を供給して所定の圧力まで加圧する. このような方法で, 超臨界を含む高圧下での高周波プラズマを発生させた. このようなプラズマの基礎特性とナノ材料生成に関して紹介する.

Keywords:

supercritical carbon dioxide, radio frequency plasma, C₂ Swan band, nanowire

3.1 背景

我々の研究グループでは有機溶媒や水などの液体中でのプラズマの発生と応用に取り組んでいる. 液中プラズマの研究結果としては, 生成速度の速いダイヤモンドの合成技術[1], 有機化学物質の分解プロセス[2], ナノマテリアルの生成技術開発[3]などがあげられる. この液中プラズマの技術と超臨界流体を組み合わせることにより, 超臨界プラズマプロセスの開発が開始された. ここでは, 超臨界流体として, 臨界点が比較的温和な条件 (臨界温度: 31°C, 臨界圧力: 74 気圧) にある二酸化炭素を採用し, 高周波によってプラズマを発生させた. 大気圧から臨界点近傍としてより高圧な超臨界流体中でのプラズマの基礎特性[4, 5]とナノ材料生成[6]に関して紹介する.

3.2 実験装置

実験装置の概念図を図1に示す. 円筒状の超臨界セル (10 mL) には2本の細管・電極・窓 (サファイア) が取り付けられている. 一方の細管を通じて二酸化炭素が供給され, もう一方の細管から背圧弁を通じて二酸化炭素は排出される. 排出側の細管は接地電極としても利用されている. 下側から挿入された電極と接地電極の間には共振回路・整合回路を通じて高周波 (27.12 MHz) が供給される. 電極間距離は約 0.5 mm である. 必要に応じて, 分光計測が行われる. また, ナノ材料の生成では有機溶媒を供給する系が接続され, 使用される.

実験は以下のように行った. まずプラズマを大気圧雰囲気下の二酸化炭素中で発生させ, その後, プラズマを維持しながら高圧ポンプにより二酸化炭素を供給して所定の圧力まで加圧した. 二酸化炭素は一定流量で供給し, 必要に応じて溶媒の添加を行った. プラズマ発光スペクトルの測定については2つのシステムを利用している. 紫外域から

赤外域の広い範囲を計測するにあたっては分光器と検出器を一体化したマルチチャンネル検出器を用いた. C₂スワンバンドとOIのスペクトル線の計測では1 m級ツェルニーター型分光器にCCD検出器 (BS-42N, BITRAN) を取り付けたものを用いた. 発光スペクトルはサファイア窓から光ファイバを通じて分光器へと送られる.

3.3 高周波プラズマの発生

発生したプラズマのスペクトルを図2に示す. 肉眼で見える限り, 臨界圧力以下では青白い発光が観測され, 圧力の増加とともに赤い発光が強くなる. その傾向は発光スペクトルからも明らかであり, 6 MPaではCO₂やCOに起因する分子線が主であるが, 20 MPaでは連続スペクトルが主となっている. 図2からはCO₂分子を起源とする原子や分

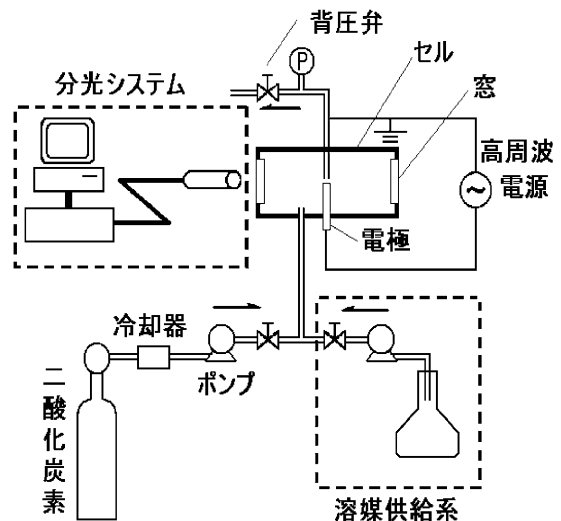


図1 実験装置の概念図.

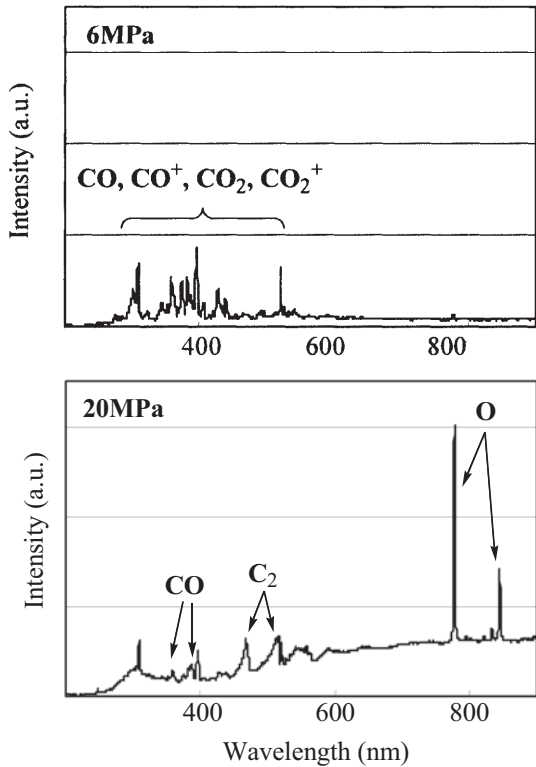


図2 発光スペクトルの例.

子が存在していること, また, その状態が圧力によって変化していることが明らかである.

3.4 温度の評価

プラズマの研究を行う場合に, 基礎パラメータとして, 温度・密度の評価は重要である. 本プラズマではプローブの挿入が困難であるため, 分光計測による評価を試みた. 上述のように, 515 nm 付近に C_2 スワンバンド ($d^3 \Pi_g \rightarrow a^3 \Pi_u$) が計測されており, この分子スペクトルを利用することにした.

図3に計測結果の例 ((a) 5 MPa と (b) 20 MPa) を示す. 黒線が計測されたスペクトルであり, $(v', v'') = (0, 0)$ と $(1, 1)$ に対応したピーク (516.5 nm と 512.8 nm) がみられ, 分子の回転準位に起因する細かなバンドスペクトルも観測されている. このようなスペクトルは温度 (回転温度・振動温度) と広がりパラメータとして, フィットtingすることができる[7]. ここではガウス型の広がりとして装置関数 (0.0514 nm) とドップラー広がり (0.0048 nm) を考慮し, これらを固定値として扱った (どちらも半値全幅). 圧力などに起因する広がりパラメータとしてはローレンツ型の広がり幅 $\Delta\lambda_L$ を用いた. ガウス型とローレンツ型の広がり合成プロファイルは Voigt 関数で表される. ここでは井田隆氏が公開している Igor マクロを利用した[8]. 温度については回転温度と振動温度が等しいと仮定して, 「温度」 T をパラメータとしている. 図3中にフィッティング結果を灰色線で描く. (a) は $T=3650$ K, $\Delta\lambda_L=0.138$ nm であり, (b) は $T=4640$ K, $\Delta\lambda_L=0.278$ nm であり, どちらも良い一致がみられる.

図4にフィッティングの結果をまとめ, 温度 T とローレ

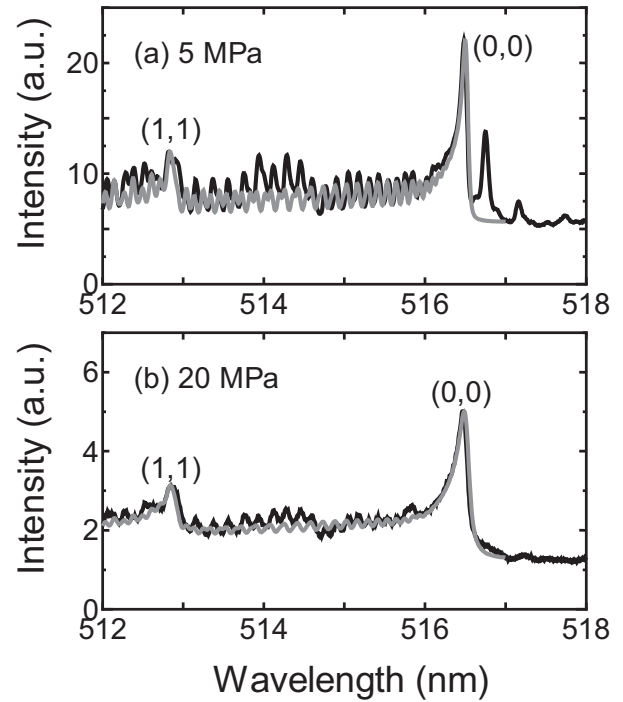


図3 512-518 nm の範囲で計測されたスペクトル (黒線). (a) 高圧下 (5 MPa) と (b) 超臨界状態 (20 MPa). 灰色線はフィッティング結果. (a) は 3650 K, (b) は 4640 K[5].

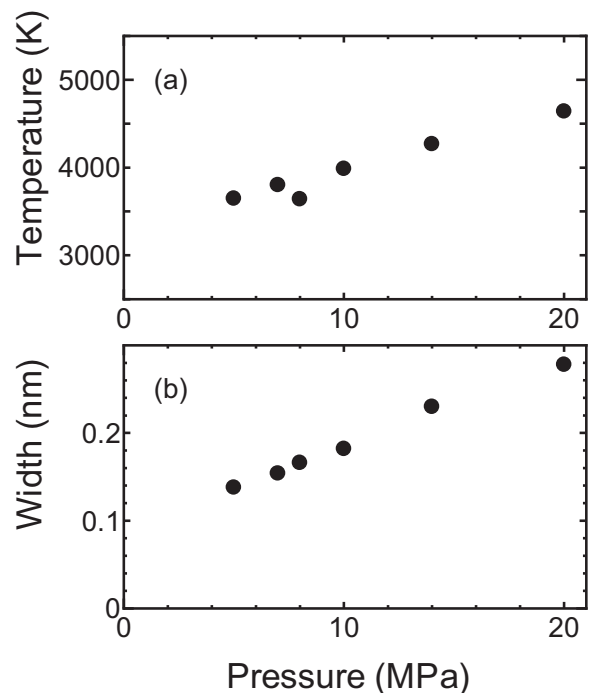
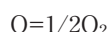
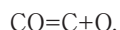
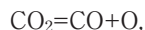


図4 フィッティングによって得られた (a) 温度と (b) ローレンツ広がり幅 $\Delta\lambda_L$ [5].

ンツ広がり幅 $\Delta\lambda_L$ の圧力依存性を示す. 温度 T と広がり幅 $\Delta\lambda_L$ ともに圧力の上昇とともに増加している. 広がり幅が圧力によって大きくなっていることは図3の (a) と (b) を比較することでも確認できる. 一方, 温度は 5 MPa と 20 MPa でおよそ 1000 K 程度の違いである. 広がり幅 $\Delta\lambda_L$ をどのような値に設定しても, $T=3650$ K の計算されたスペクトルは 20 MPa の実測されたスペクトルに一致しない. また, 逆

に、 $T=4640$ K の計算されたスペクトルは 5 MPa で実測されたスペクトルに一致しない。これらの結果から、1000 K の違いは明白であり、プラズマの温度は圧力とともに増加していると考えている。

ここで、プラズマ中の組成について考える。CO₂ は高温で解離を始めるが、その組成は化学平衡計算から見積もることができる。計算に必要な平衡定数は JANAF Thermochemical Table[9]を参照した。CO₂ 分子の解離について主要な 5 成分 (CO₂, CO, O₂, O, C) に関して、以下の 3 つの化学平衡反応式を考えた。



結果を図 5 に示す。CO₂ 分子は 1000 K から解離が始まり、3000 K 以上では急激にモル分率が減少する。O₂ 分子は 4000 K 付近でモル分率は最大となる。さらに高温になると、このような分子も解離され、CO や O が主となる。図 2 に示す超臨界状態の発光スペクトルでみられたスペクトル線の結果と一致するものである。また、圧力の変化に伴いプラズマの温度が連続的に変化することを利用して、モル分率を変化させることが期待できる。このことは、化学反応場として連続的にパラメータを変化させ、最適な状態を選択できる可能性を示唆している。

3.5 酸素線プロファイル

シュタルク効果による線スペクトルの広がりを評価することで、プラズマ中の電子密度を評価することが可能である[10]。そこで、我々は 777 nm 付近にピークを持つ O I 線の広がりを計測した。計測された線プロファイルを図 6 の太線で示す。これら 2 つの計測結果から明らかなように、線スペクトルの広がりは圧力とともに大きくなっている。5 MPa では 2 つのピークが観測されるが、この O I 線は近接した 3 つの線スペクトル (777.194, 777.417, 777.539 nm) からなっている ($3p^5 P_{3,2,1} \rightarrow 3s^5 S^{\circ}$)。

ここではガウス型の広がりとして装置関数 (0.0468 nm) とドップラー広がり (0.0084–0.0095 nm) を考慮し、これらの合成値である 0.048 nm を固定値として扱った。

O I 線の近接した 3 つの線スペクトルに関してはインシュタインの A 係数が同じであり、縮退度の比が 7 : 5 : 3 であるので、強度比を 7 : 5 : 3 と仮定した。また、これらの線の広がりは同じ Voigt プロファイルであり、シフト量も同じであると仮定した。このような仮定の下、3 つの線スペクトルを重ね合わせ、連続光の成分を考慮することで、フィッティングが可能となる。パラメータは個々のスペクトルのローレンツ型の広がり幅 $\Delta\lambda_L$ とシフト量 d_s である。図 6 に個々の線スペクトルのプロファイルを点線で、それらを重ね合わせたスペクトルを灰色線で示している。計算値が観測値に良好にフィッティングされていることがわかる。この結果、5 MPa と 20 MPa でローレンツ幅として $\Delta\lambda_L = 0.18 \pm 0.04$ nm と 0.80 ± 0.02 nm の値を得た。

ローレンツ型の広がり原因として、無視できないもの

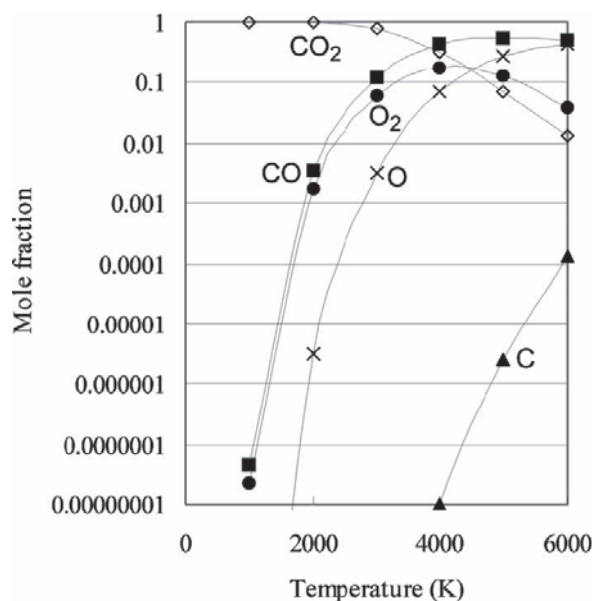


図 5 熱平衡計算から求めた二酸化炭素のモル分率 (8 MPa) [4].

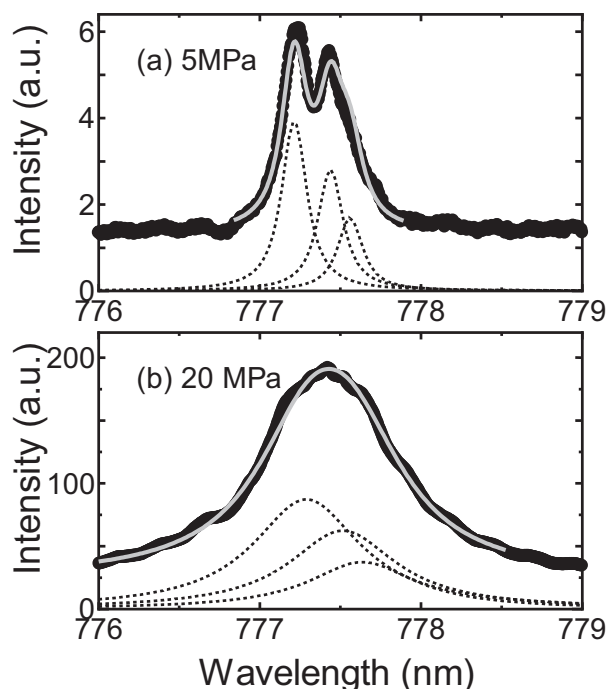


図 6 (a) 高圧下 (5 MPa) と (b) 超臨界状態 (20 MPa) において計測された O I 線スペクトル (太線)。点線は Voigt プロファイル。この 3 つのプロファイルを重ね合わせたプロファイル (灰色線) を計測値と比較している [5]。

の 1 つにファンデルワールス広がりがある。Griem が定式化しており [11]、これをもとに Laux が多粒子系へと拡張している [12]。この式を利用して、ファンデルワールス広がり大きさを見積もると、5 MPa と 20 MPa で $\Delta\lambda_{\text{vdw}} \approx 0.4$ nm と 1.3 nm となる。本来ならば、上記のローレンツ幅からファンデルワールス広がり差引いてシュタルク広がりを見積もり、その値から電子密度を評価することになるが、見積もられたファンデルワールス広がり $\Delta\lambda_{\text{vdw}}$ が実験で得られたローレンツ広がりよりも大きくなってしまっている。この原因は高圧のため、分子数が大きくなり、

Griem の式を使える範囲を超えてしまっていることによる ([11]には criterion が与えられている)。したがって、現時点ではファンデルワールス効果による広がりを評価することはできず、計測した酸素の線スペクトルの広がりは解析できないままとなっている。

また、もう一方のパラメータであるシフト量については 5 MPa で $d_s = 0.021 \pm 0.011$ nm であり、20 MPa では $d_s = 0.097 \pm 0.003$ nm を得た。これも、文献[11]に記された $\Delta\lambda_1/d_s \approx 3$ と一致していない。

このように、超臨界を含む高圧下でのプラズマ診断については道具立てでも揃っていないのが実状である。なお、この C_2 スワンバンドおよび O I 線の計測は京都大学の岩前敦助手（現・原子力機構）の協力の下に行われた。

3.6 ナノワイヤの生成

超臨界プラズマの応用の一つとして、ナノ材料の生成があげられ、これまでも炭素ナノ材料や金属ナノ材料を超臨界 CO_2 プラズマを用いて生成した報告例がある [13-15]。ここでは超臨界二酸化炭素高周波プラズマ中での金属酸化物ナノ材料の生成について紹介する。本検討においては電極金属にモリブデン、亜鉛、タングステンなどを用い、 CO_2 を流しながら流通系でプラズマ反応を行った。反応後に反応容器内に生成した煤を回収し、生成物の解析を透過型電子顕微鏡 (TEM) により行った。モリブデン電極を用いて 8 MPa の超臨界二酸化炭素にトルエンを添加した系においては図 7 (a) のように直径およそ 50 nm 長さ 200 nm 程度の酸化モリブデンと思われるナノロッドの生成が確認された。電極に亜鉛を用いた系においては粒状のナノ粒子とともにテトラポットのような形状をした酸化亜鉛と思われるナノ物質が観測された。また、タングステン電極を用いた系 (図 8 (a)) においては、トルエンを添加していない場合には金属ナノ粒子しか観測されなかったが、トルエンを反応系に添加することにより図 8 (b) のように繊維状物質の生成が確認された。この繊維状物質は超臨界流体中でもより高圧な 20 MPa の時にトルエンを 0.1 ml/min で供給することで、再現性よく生成されることが確認できた。また、反応圧力が臨界圧よりも低い 7 MPa 以下ではほとんど生成されず、生成には反応炉内を超臨界

流体状態にする必要があった。

図 9 はこの繊維状物質の高倍率画像である。2 種類のワイヤー状物質の生成が確認できる。1 つは直径が 20–30 nm 程度のナノワイヤーであり、もう 1 つは直径が 10–20 nm のナノワイヤーの外周を厚さ 20–30 nm の被覆でコーティングしたような同軸状構造を有するナノワイヤーである。

この繊維状物質についてさらにその詳細な構造解析をエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS)、制限視野電子線回折 (SAED)、X-ray diffraction (XRD)、Raman 分光により行った。EDS スペクトルの結果を図 10 に示す。スペクトルに見られる銅のピークは TEM のサンプルグリッド由来のピークであり、サンプル由来のものではない。このスペクトルから、繊維状物質の同軸部分にはタングステン、酸素、炭素が存在するのに対し、被覆部分では炭素のピークしか観測されないことから、外周の被覆部分は炭素のみからできているものと考えられる。さらに図 11 の Raman 分光においては、710 と 810 cm^{-1} に三酸化タングステン由来のピークが、1360 と 1600 cm^{-1} にグラファイトカーボン由来のピークが観測された。また、XRD の結果からも三酸化タングステンの存在を示す結果が得られた。さらに高分解

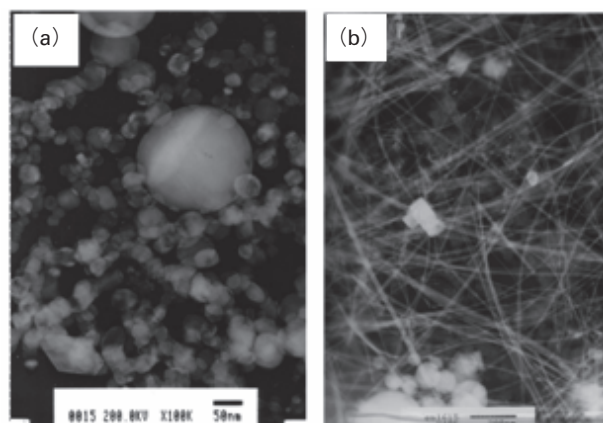


図 8 (a)W電極, 20 MPa, (b)W電極, 20 MPa(トルエン添加)。

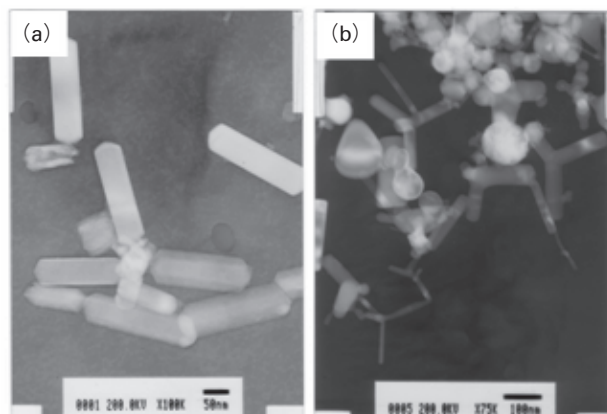


図 7 (a)Mo電極, 8 MPa(トルエン添加), (b)Zn電極, 20 MPa。

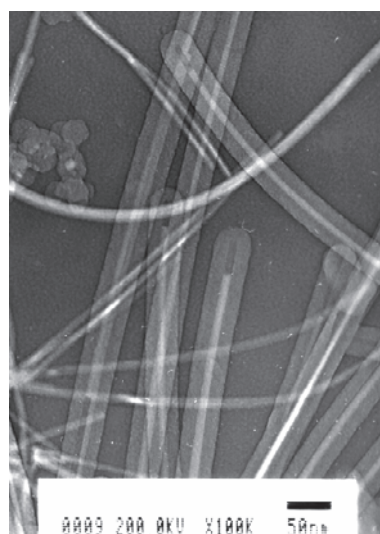


図 9 繊維状物質の高倍率画像。

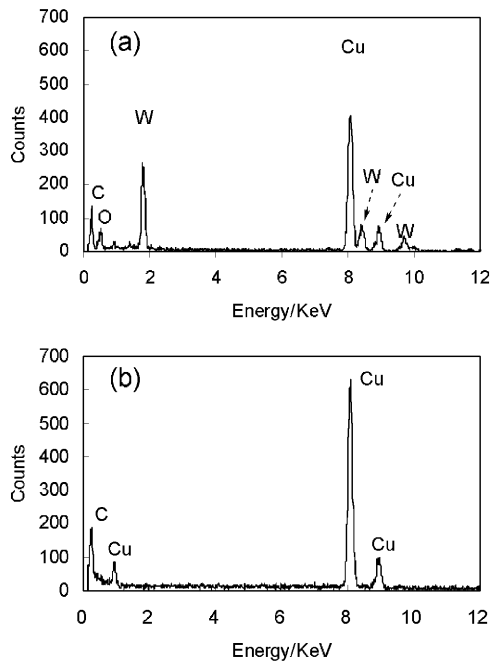


図10 繊維状物質のEDS スペクトル：(a)同軸部分，(b)被覆部分[6].

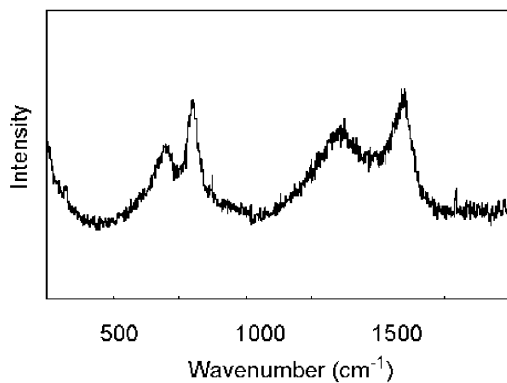


図11 繊維状物質のRaman スペクトル[6].

TEM 像と SAED による解析の結果から、この三酸化タングステンはモノクリニック型結晶であることが判明した。以上の解析結果からこの同軸状ナノワイヤーは同軸内部が三酸化タングステン結晶、外部をアモルファス炭素で被覆された炭素被覆三酸化タングステンナノワイヤーであることが明らかとなった。

これら金属ナノ材料の生成メカニズムについては明らかではないが、1つの可能性として vapor-solid メカニズムによる生成が考えられる[16]。先程のプラズマの分光解析にあったように、本プラズマは数千度の温度を有しており、プラズマの中にはタングステン原子や、二酸化炭素が分解して生成した炭素や酸素原子が存在している。タングステ

ンは酸素原子と反応して酸化タングステンを生成する。この酸化タングステンはプラズマの外部の超臨界流体によって冷却され、微結晶が生成する。この微結晶をもとにさらに結晶が成長し、モノクリニック型三酸化タングステンが生成したと思われる。さらにこのナノワイヤーの生成は超臨界状態でのみ観測されていることから、超臨界流体の特性がナノワイヤーの生成に影響している可能性が考えられる。

以上のように、超臨界高周波プラズマの物性の解明とその応用技術の開発はまだ始まったばかりであるが、今後さらなる検討が進むことが期待される。

参考文献

- [1] H. Toyota, S. Nomura, Y. Takahashi and S. Mukasa *Diamond Relat. Mater.* **17**, 1902 (2008).
- [2] T. Maehara, K. Nishiyama, S. Onishi *et al.*, *J. Hazard. Mater.* **174**, 473 (2010).
- [3] S. Nomura, H. Toyota, S. Mukasa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 211503 (2006).
- [4] A. Kawashima, H. Toyota, S. Nomura *et al.*, *J. Appl. Phys.* **101**, 093303 (2007).
- [5] T. Maehara, A. Kawashima, A. Iwamae *et al.*, *Phys. Plasmas* **16**, 033503 (2009).
- [6] A. Kawashima, S. Nomura, H. Toyota *et al.*, *Nanotechnology* **18**, (2007)495603
- [7] B. Bai, H.H. Sawin and B.A. Cruden; *J. Appl. Phys.* **99**, 013308 (2006).
- [8] <http://www.crl.nitech.ac.jp/~ida/> Poppe と Wijers のアルゴリズムを利用している (G.P.M. Poppe, C.M.J. Wijers, *ACM Trans. Math. Software* **16**, 38 (1990)).
- [9] JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed. (American Chemical Society and the American Institute of Physics, New York) (published for the National Bureau of Standards) (1985).
- [10] W.L. Wiese, *Line Broadening in Plasma Diagnostic Techniques* (R.H. Huddlestone and S.L. Leonard eds., Academic Press, New York, 1965) p.227.
- [11] H.R. Griem, *Plasma Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1964) p.98.
- [12] O. Laux, T.G. Spence, C.H. Kruger and R.N. Zare, *Plasma Source Sci. Technol.* **12**, 125 (2003).
- [13] T. Ito, K. Katahira, K. Terashima, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, *J. Mater. Chem.* **14**, (2004).
- [14] 渡辺敏行, 須賀陽介, 曾根正人: *NEW DIAMOND*, **22**, 28 (2006).
- [15] T. Tomai, K. Katahira, H. Kubo, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki and K. Terashima, *J. Supercritical Fluids* **41**, 404 (2007).
- [16] Z.W. Pan, Z.R. Dai and Z.L. Wang, *Science* **291**, 1947 (2001).