

## (第12回) 2016年度・研究助成報告

研究題名	超臨界流体の物性制御によるレーザー支援ナノ粉体の合成と形態制御
研究期間	2016年4月1日～2017(2018)年3月31日
研究機関・所属 研究者名	金沢大学・理工研究域自然システム学系 東 秀憲

## 1. 2016 (2017) 年度研究成果の概要

超臨界二酸化炭素中でグラファイトターゲットにレーザー光を照射し、圧力を変化させることで、雰囲気流体の密度を調整し、ナノカーボンの生成を行った。得られたナノカーボンをTEMグリッド上に回収し、粒子の形態観察および粒子径分布測定を行った。低圧および高圧条件下では、得られた粒子のほとんどが結晶性の低いアモルファスカーボンの凝集体であったが、臨界密度近傍（およそ8 MPa）の条件で生成した粒子には、孤立分散した球形粒子が多数観察された。その中でも、特に粒子径の小さなものは、高分解能TEM像および制限視野電子線回折像による観察結果より、結晶性が高く、その結晶格子間距離等からダイヤモンド構造を有しているナノ粒子である可能性が示唆された。

## 2. 助成期間内での研究成果の概要

## 1. はじめに

レーザーアブレーション (PLA) 法はナノ粒子や薄膜を合成する手法のひとつであり、固体基板へのレーザー光照射によって蒸発した物質が、雰囲気流体分子との衝突による急冷過程により、核生成・成長過程を経ることでナノ粒子を生成する手法である。このとき、粒子生成場である雰囲気流体の物性は、生成粒子の形態に大きな影響を及ぼし、超臨界流体中では特異な形態を持つナノ粒子が生成すると報告されている。

超臨界流体とは臨界温度・臨界圧力を超えた非凝縮性流体であり、流体の密度を連続的かつ大幅に変化させることができる。また、超臨界流体特有の臨界密度領域では熱容量が極大となるなど、その他の諸物性にも特異的な変化が見られることが知られている。つまり、超臨界流体をレーザーアブレーションの雰囲気流体として用いることで、(1) 温度・圧力の操作のみで同一プロセスにて、様々な密度条件下での粒子の形態制御、あるいは(2) 超臨界流体特有の臨界密度領域での特異的な粒子生成などが期待される。これまでに、超臨界二酸化炭素中でのレーザーアブレーションにおいて、アブレーション時の流体圧力によって異なる粒子形態・電子構造の粒子が生成することが報告されている。

また、ターゲット表面に生成するクレータ（エッチングにより生成する穴）の深さが圧力の増大に伴い増加し、臨界密度近傍条件で最深となる報告もある。さらに、超臨界流体中のPLAによるプラズマプルームの生成ダイナミクスに関する報告もいくつかあるが、生成粒子との関係については明らかとなっていない。

当研究室では、超臨界二酸化炭素中で炭素ターゲットへのレーザー照射を行い、圧力（密度）を変化させてナノカーボンの生成を試みた。一方、常圧付近から臨界圧力以下の条件において、高感度カメラを用いて各条件におけるプルームの様子を観察し、生成粒子の形態・物性に及ぼすプルームサイズの影響について検討した。

## 2. 実験

Fig.1 に超臨界流体中でのレーザーアブレーションによるプルーム観察用の実験経路図を示す。材料系としては、機能性材料として用途の高い炭素（カーボン）を、超臨界流体としては、臨界温度が常温付近で抽出・反応溶媒としての応用例の多い二酸化炭素を用いた。SUS製の窓付き高圧セルの中心にカーボンターゲットを設置し、温度を308 Kとした後、セル内に二酸化炭素を導入し、所定の圧力とした。温度・圧力が安定した後、カーボンターゲットへNd:YAGレーザー（ $\lambda = 532 \text{ nm}$ , 20 Hz, Fluence =  $1.36 \text{ J/cm}^2$ ）を集光照射することで、カーボンナノ粒子の合成を行い、そのときのプルームの様子を高感度カメラによって観察した。生成した粒子の形態を透過型電子顕微鏡（日本電子(株)製 JEM-2000EX）および電界放射型透過電子顕微鏡（日本電子(株)製 JEM-2010FEF）によって観察を行った。

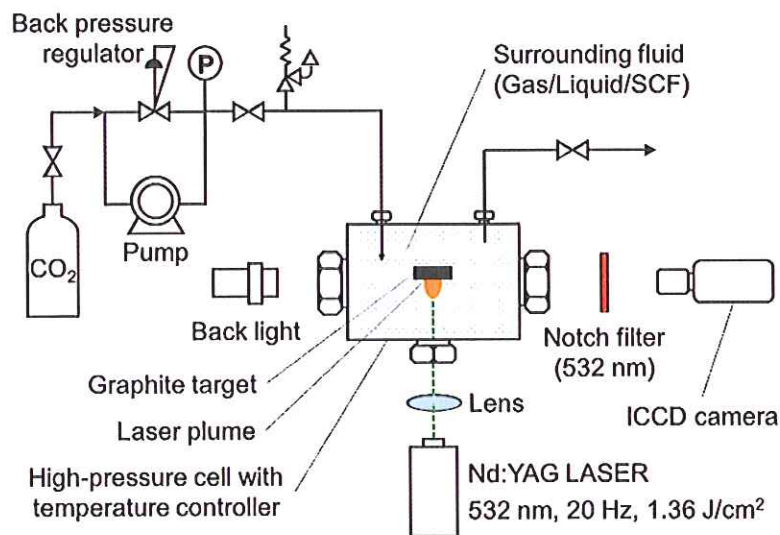


Fig.1 Experimental setup.

## 3. 結果および考察

Fig.2 に、各圧力条件で生成した粒子のTEM像を示す。Fig.2(a)-(c), (e)で生成した粒子は、非球形の一次粒子が凝集した構造を示しており、結晶性が低いアモルファス状の凝集体であった。このようなアモルファス凝集体は、低圧の窒素雰囲気中でのレーザーアブレーションにより生成する粒子と類似した粒子径分布および粒子構造を有しており、これらの条件では低圧下でのレーザーアブレーションと同様のメカニズム、すなわちレーザー蒸発した炭素

原子の凝縮により粒子が生成していると考えられる。それに対し、Fig.3(c)に示す圧力 8.0 MPa の臨界密度条件ではアモルファス凝集体はほとんど観測されず、粒子径が 70 nm 以下の球形ナノ粒子が孤立分散状態で多数生成しているのが確認された。

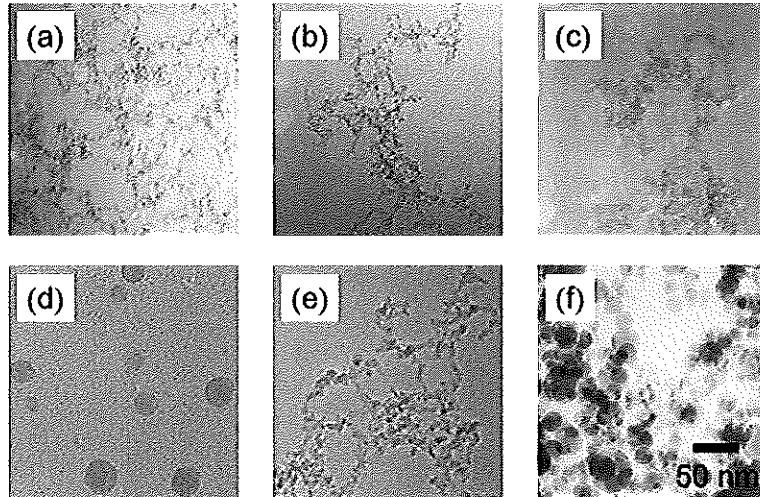


Fig.2 TEM images of generated carbon nanoparticles.

in low pressure gas (a: 0.1 MPa, 298K), high pressure gas (b: 4.5 MPa, 308K), supercritical fluid (c: 7.4 MPa, 308K), (d: 8.0 MPa, 308K), (e: 9.8 MPa, 308K), and liquid (f: 12.2 MPa, 298K).

Fig.3 に各条件で生成した粒子の一次粒子径分布を示す。雰囲気気流体の圧力が 4.5 MPa の低密度、7.4 MPa の中密度、ならびに 9.7 MPa の高密度条件下では、いずれもピーク粒子径が約 10 nm とほぼ同様の粒子径分布を有する粒子が生成しているといえる。しかし、臨界密度条件である圧力 8.0 MPa で生成した粒子は、他の条件とは大きく異なる粒子径分布を示していた。

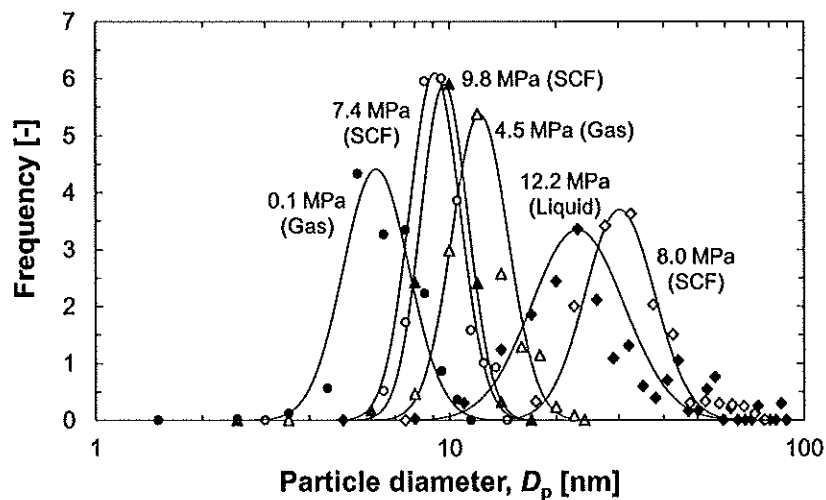


Fig.3 Size distribution of carbon nanoparticles.

Fig.4 に、この臨界密度条件で得られた球形ナノ粒子の高分解能 TEM 像を示す。Fig.4(a)より、この球形ナノ粒子のうち、特に粒子径が 5 nm 以下の粒子にははっきりとした結晶格子が観察され、この写真のような単結晶粒子が多数確認された。また、その結晶格子間隔はおよそ 2.0 Å であった。炭素の同素体の結晶格子間隔は、ダイヤモンドが 2.06 Å, グラファイトが 3.35 Å, フラーレンの結晶は 14.17 Å であるので、得られた粒子は最も結晶格子間隔に近いダイヤモンド構造を有している可能性が高いと考えられる。

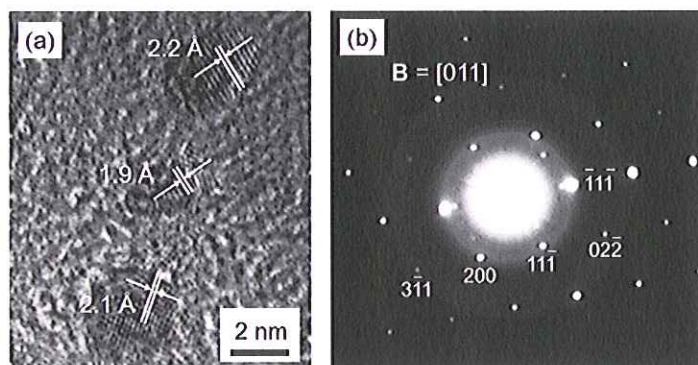


Fig.4 (a) High resolution transmission electron microscope image of carbon nanoparticles and (b) Selected area diffraction pattern of high crystalline nanoparticles generated in supercritical condition (8.0 MPa, 308K).

Fig.5にフィルタ上に回収された粒子のラマンスペクトルを示す。炭素では1350  $\text{cm}^{-1}$ 付近にグラファイトの構造欠陥に由来する D バンド, 1580  $\text{cm}^{-1}$ 付近にグラファイト構造に由来する G バンド, 2800  $\text{cm}^{-1}$ 付近に数層のグラフェン構造に起因する 2D バンドがみられる。また、ダイヤモンドが主要成分である場合、1300  $\text{cm}^{-1}$ あたりにシャープなピークがみられる。臨界密度条件 (8.0 MPa) 以外で得られた粒子のスペクトルからは明瞭なピークが確認されず、ブロードなスペクトルとなっている。これはつまり生成粒子の大部分がアモルファスカーボンであることを示しており、これは先述の局所的な観察結果とも一致している。

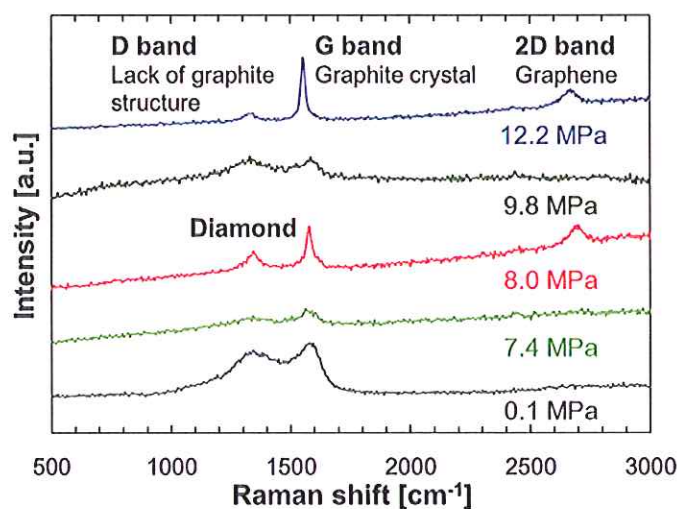


Fig.5 Raman spectra of generated carbon nanoparticles



一方、8 MPa の臨界密度条件および12.2MPa の液体中での結果には、結晶性のGバンドおよび2Dバンドのピークが観られ、局所的な観察結果同様グラファイトの存在を確認できた。また、 $1300\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークからはダイヤモンドの存在が示唆され、8.0 MPaの方のピークがより顕著であることから、臨界密度条件でダイヤモンドの生成量が増大している可能性が考えられる。

Fig.6に各条件において得られたプルーム像を、Fig.7にプルーム像から推定したプルームサイズの二酸化炭素密度依存性を示す。0.5 MPaのときは0.6 mmほどの高さを有しているが、圧力の上昇に伴い急激に高さが減少しており、圧力（密度）が大きくなるにつれプルームが小さくなるのが分かる。またプルーム径も同様に、圧力（密度）の増加に応じて小さくなっている。プルームの形状を回転楕円体と仮定すると、0.5 MPaと5.5 MPaとでは体積がおおよそ16倍違うことになり、雰囲気流体が高密度なほど高压な粒子生成場である可能性がある。

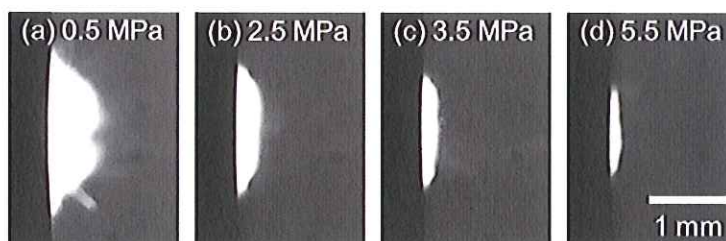


Fig.6 Plume images acquired in  $\text{CO}_2$  at 308 K

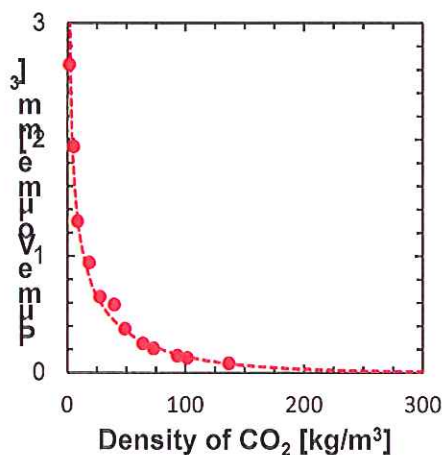


Fig.7 Plume size as function of  $\text{CO}_2$  density

#### 4. まとめ

超臨界二酸化炭素中でカーボンへのレーザーアブレーションを行い、臨界密度条件（8.0 MPa）で生成した5 nm以下の単結晶粒子は、その結晶格子間隔からダイヤモンド構造を有する可能性が示唆された。プルームの観察結果より、プルームサイズは雰囲気流体の密度増加とともに急激に減少し、高压な粒子生成場を形成している可能性が示唆され、今後、蒸発量等を考慮した粒子生成過程の解析を進める。

最後に、本研究助成に関して、粉体工学情報センター関係者各位に深く御礼申し上げます。

### 3. 研究発表

#### 学会発表

Kazuki Maejima, Hidenori Higashi, Toru Yoshikawa, Mikio Kumita, Takafumi Seto and Yoshio Otani, "Synthesis of Nanocarbon by Pulsed Laser Ablation of Graphite in Supercritical Carbon Dioxide", The 6th International Symposium on Micro and Nano Technology (ISMNT-6), 2143, March 19-22 (2017), Fukuoka, JAPAN

前島 一輝, 東 秀憲, 汲田 幹夫, 瀬戸 章文, 大谷 吉生, 「超臨界二酸化炭素中でのレーザーアブレーションによるナノカーボン生成に及ぼすプラズマサイズの影響」, 化学工学会 関西支部・中国四国支部合同 金沢大会, D117, 12/7-8 (2017), 金沢

Kazuki Maejima, Hidenori Higashi, Toru Yoshikawa, Mikio Kumita, Takafumi Seto and Yoshio Otani, "Effect of Surrounding Fluid Properties on Morphology of Carbon Nanoparticles Generated by Pulsed Laser Ablation in Carbon Dioxide", The 10th International Conference on Supercritical Fluids (Supergreen 2017), P49, December 1-3 (2017), Nagoya, JAPAN