

小特集 極低温環境下でのプラズマ研究の新展開

5. 低温液体中のプラズマ反応場を利用したナノマテリアル合成

佐野 紀 彰

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻

(原稿受付：2009年6月19日)

液体窒素や液体アルゴンなどの低温液体中で、放電やレーザー照射などの方法によってプラズマを発生させることによりカーボンやシリコン等をベースにしたナノマテリアルを合成することができる。また、条件や原料を変えることによりさらに様々な機能性材料を合成できると期待されている。本稿では、同反応系における研究開発の状況や問題点を解説し、新規材料の創製への期待を述べる。

Keywords:

liquid, nanomaterial, carbon nanotube, arc discharge, laser ablation

5.1 背景および課題

近年、様々な分野においてナノメートルスケールの材料の有用性が強調され、その合成方法の開発に関する活動が活発である。特に、粒子状のナノマテリアルについての関心はきわめて高く、その合成方法には様々な方式が開発されてきている。ナノマテリアル合成の方法の開発において、低コストで合成する、または高品質で合成することが要求されることは言うまでもないが、安全に行うことも求められるようになってきている。例えば、ナノテクノロジーの分野において現在は最も有名な材料のカーボンナノチューブを吸引したときの危険性が指摘されてから[1,2]、その危険性を避ける合成方法の開発が求められている現状もある。この観点においては、液体中で合成を達成することができれば、生成物は液体にトラップされて空气中に放散されることも少なく、人体への吸引を回避するために望ましいと言える。また、開発がすでに長い間進められていて知識の蓄積の多い気相中の反応系では得られない特殊な効果を期待し、液体中にプラズマを導入するという方式が多くの人々の関心を引くようになってきた。このような状況において、今日では液体中にいろいろな形式のプラズマを発生させて様々なナノマテリアルを合成する研究例を見ることが珍しくなくなってきた[3]。本章では特にレーザーアブレーションやアーク放電によって生じるプラズマを取り扱う。

液体中にプラズマを発生させて材料を合成する場合、液体中に溶存している成分もしくは液体中に沈めた固体成分を液体中で蒸発させて、液体中に発生する気泡の中で冷却して生成物を得ることができる。この時、プラズマの発生によって高温(数千 K)になる部分からきわめて近い所に気液界面が存在することになることから、プラズマによって発生する蒸気成分を急激に冷却する効果において理想的な形式となる。また、通常液体中プラズマの反応系を設置

する場合、危険な反応性ガスや高価な真空系を必要としない場合が多いので装置が安価となることも大きな特徴である。液体中にプラズマを発生させる際、プラズマの形式(レーザー照射や様々な種類の放電)、液体組成、固体組成(レーザーアブレーションのターゲット、放電の電極)の組み合わせによって反応系が多様になる。

液体中のプラズマによって材料を合成するときに液体由来の冷却効果があるとする、液体の温度によって冷却効果が変わってくる可能性が当然考えられる。ただし、液体の温度を変化させるために水を液体窒素に置き換えるというようにその種類を変化させた場合、温度のみならず反応場の組成も変わるので、液体の種類を変えて実験を行い結果に差異があったとしても何の効果か判然としない場合が多い。しかしながら、現状ではこの点を明らかにしている報告例はきわめて少ない。結局、低温液体中プラズマによる材料合成において、多くの場合、液体の温度に関する検討は将来に検討しなければならない課題として残されている。また、この課題を解決していくことによって、新たな材料を開発していく方法が見出される可能性も出てくると考えられる。本章では、この残された課題の存在も踏まえて、今まで報告されている低温液体中プラズマを用いたナノマテリアル合成の例を紹介しながら、低温液体による冷却の効果をどうやって調査・利用すれば良いかを考えるヒントを提供したい。

5.2 低温液体中プラズマを利用した材料合成

5.2.1 液体中レーザーアブレーション

固体のターゲットを液体中に沈めておき、窓または液面を通してレーザーを照射してターゲットを蒸発させる[4-8]。気相中でのアブレーションと同様、放出種は気体状のブルームを形成する。放出種の反応プロセスを知るためにはブルームの状態を知る必要があり、この検討に関する

5. Synthesis of Nanomaterials Using Plasma Reaction in Cold Liquid

SANO Noriaki

corresponding author's e-mail: sano@cheme.kyoto-u.ac.jp

報告もある[4]。同反応系を利用してナノマテリアルを合成したい場合、目的とする物質からなるターゲットを使用する。また、生成物の構造や組成が液体組成からの影響を受けることがわかっている。

高田らはYAGレーザーを用いて、TiまたはSiをターゲットとして液体窒素中でレーザーアブレーションを行った実験を行っている[5,6]。水を液体として使用した場合と液体窒素を液体として使用した場合では生成物が異なることを報告しており興味深い。水を使用した場合はいずれも酸化物が得られるが、液体窒素を用いるとTiをターゲットとした場合はTiN粒子、Siをターゲットとした場合はSi粒子が得られるとしている。TiN粒子が生成する理由としては、液体窒素のNの他に、ターゲットの表面が窒化されそのNがプラズマ反応場に供給されるからであると述べられている。いずれも、液体を構成する成分の反応性の違いによって生成するナノマテリアルの組成や構造が異なってくるという説明は可能だが、水と比較して液体窒素の方がはるかに低温であるという効果がどれだけ影響を及ぼしているかは今のところ未検討である。

5.2.2 液体中アークプラズマによるSiナノ粒子の合成

多結晶シリコンを電極とし、液体窒素中および水中でアークプラズマを発生させてSiナノ粒子を合成した報告がある[9,10]。生成するSiナノ粒子の結晶構造はいずれの液体でも類似のようであるが、水中ではナノワイヤーやチューブ状の生成物の存在も報告されている。液体窒素中で生成するSiナノ粒子と水中で生成する粒子とを比較すると、液体窒素中の方が生成物の粒子径が大きいようである。

5.2.3 液体中アークプラズマによるカーボンナノチューブの合成

液体窒素や液体ヘリウムなどの低温の液体中で炭素電極を用いてアークプラズマを発生させることによりカーボンナノチューブなどのナノマテリアルを合成することができる[11,12]。金属触媒の入っていない純粋な炭素棒を同反応系に使用すると直線的な構造を持つ多層カーボンナノチューブができる。図1に示すように化学気相成長法から得られる多層カーボンナノチューブと比較するとその直線性の高さがわかる。したがって、アーク放電によって合成したカーボンナノチューブは強度や直線的な形状が重要な用途(原子間力顕微鏡の探針など)に向いている。ただし、安価な水を使用しても多層カーボンナノチューブの合成は可能なので、低温の液体を使用する場合はその温度の効果を期待されるであろう。特に液体ヘリウムはその温度が常圧で4.2 Kと低く、他の液体では得られない冷却効果と化学的な不活性さを有するという特有の性質を反応系に反映させるチャンスがあるはずである。

液体中のアークプラズマは、液体中にできる気泡に囲まれるために、その気泡の大きさがアークプラズマによってできる炭素蒸気の冷却速度に大きな影響を及ぼすことに注意する必要がある。図2にアーク電流120 Aの条件で水中のアーク放電時に形成する気泡が最大になった瞬間の写真を示す。この場合、直径約4 cmの気泡がアークプラズマの

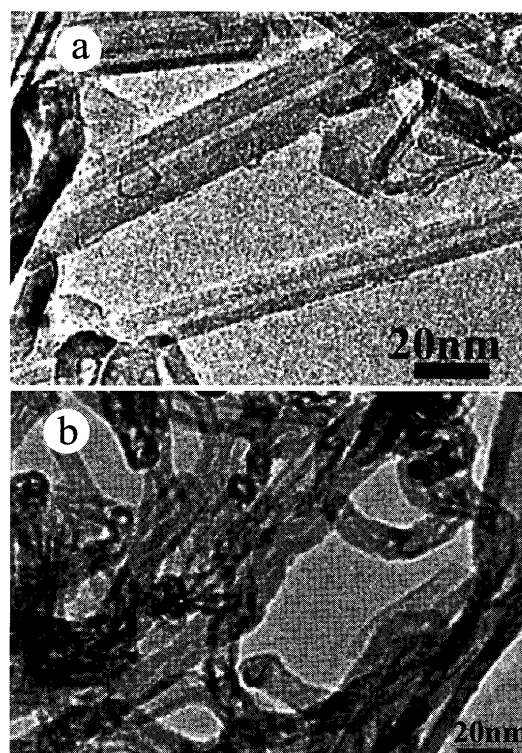


図1 (a)アーク放電と(b)化学気相成長法によって合成した多層カーボンナノチューブのTEM像。

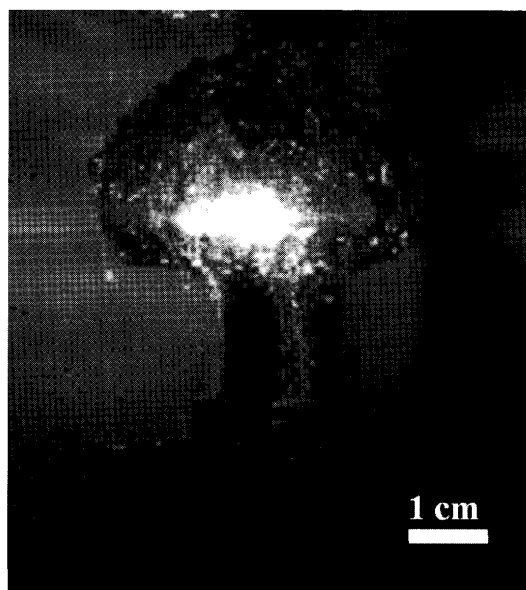


図2 水中アーク放電によって形成する気泡(120 A)。

周囲に発生することがわかる。炭素蒸気を冷却する速度が重要であれば、その冷却速度をいかにして大きくするかが重要である。しかしながら、液体ヘリウムの蒸発速度は水や液体窒素と比較するとはるかに大きく、通常の液体中アークプラズマの装置構造では、気泡の発生が液体ヘリウム特有の極低温の効果を抑制してしまうことが懸念される。ヘリウムの蒸発速度が大きいことは、ヘリウムの蒸発熱が0.084 kJ/molであり、水の蒸発熱40.66 kJ/molや窒素の蒸発熱5.58 kJ/molと比較してはるかに小さいことから

容易に推測できる。したがって、その気泡がプラズマ反応場における冷却効果にどのような影響を与えるのか調べ、その効果をいかにして反応に有利にしていくかを検討する必要があるであろう。

5.2.4 Carbyne(カルビン)の合成

炭素材料の結晶構造として、 sp^3 結合でC原子同士が正四面体方向に配置されるダイヤモンド構造と、 sp^2 結合でC原子同士が平面を共有しながら3方向に配置されるグラフィイト構造が有名である。最近カーボンナノチューブの構造も広く知られるようになり、それを1次元的な構造と呼ぶ声もあるが、厳密には明らかに三次元の構造である。それらの構造に加えて、図3に示すような、三重結合と単結合が交互に繰り返されている構造と二重結合が連なっている構造の共鳴限界式で表される直鎖構造の炭素構造もカルビンとして古くから知られており、1968年に自然界に存在することも発見されている[13, 14]。カルビンの応用としては、その性質が半導体性であることから、究極的な一次元半導体材料としての利用が考えられる。また、生体親和性がよいという報告があり、このことから医療分野への応用が考えられている。また、カーボンナノチューブやフラーレンを化学的に合成する原料としての利用も検討されている。

このカルビンの合成方法は、カーボンナノチューブやフラーレンを合成する場合と同様、いくつかの方法がある。例えば、触媒を用いた溶液中の反応や、レーザーアブレーションなどである。また、Cataldoは液体中で炭素電極間にアーク放電を起こすことによってカルビンを合成することができることを報告している[15, 16]。液体中アーク放電は他の方法と比較すると最も単純に容易にできると考えられる。液体には水、液体窒素、アセトニトリル、アルコールや芳香族の有機物など、様々な種類を使用してよい。上述したように液体中のアーク放電によってカーボンナノチューブなどの材料を合成することができるが、カルビンを合成する条件としては電流の値をDC5-15A程度のアーク放電としては小さい値に抑えることが特徴である。Cataldoは電極の配置をV字状にして電極下部先端間でアークプラズマを発生させている。

アセトニトリルを反応系内の液体に使用した場合、温度を低くすることによりカルビンの長さをより長くすることが可能であることが示されている[15]。例えば、カルビンを構成するC原子数がアセトニトリルが常温のときは最大16であるのに対し、 -48°C では同炭素数が18となる。上の条件ではカルビンはHで終端されているが、液体窒素中で

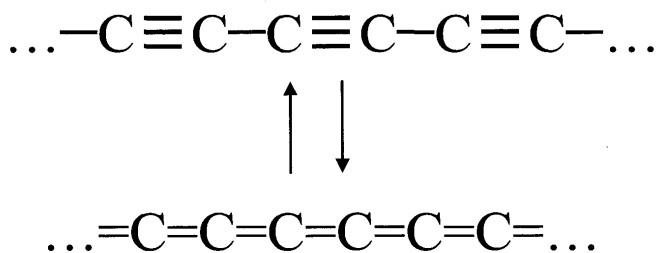


図3 カルビンの分子構造。

アーク放電を行うことによりカルビンはNで終端されるようになる。このN終端の構造を持つための条件は液体中にNが多く存在することであると容易に想像がつくが、温度の影響はまだ未検討である。

5.3 低温液体中プラズマを利用した材料開発における冷却効果に関する検討の試み

以上のように、過去の論文等を調べてみると液体窒素など低温の液体をプラズマ生成の環境として用いる例は多いが、液体による冷却効果を評価する検討を行った例はきわめて少ない。液体による冷却効果を調べる一つの方法は液体の温度を変化させることであろうが、液体窒素のような低温の液体の温度を大きく変化させて実験することは簡単ではない。したがって、液体窒素を用いた過去の報告を眺めると、すべての条件において液体の温度は沸点である。しかし、冷却効果を調べるためには液体の温度を変化させることだけが唯一の方法ではない。液体中のプラズマで生じる固体(ターゲット、電極)由来の蒸気が低温液体の中に存在する気泡中で冷却される効果は、液体の温度のみに依存するのではなく、その気泡の大きさに大きな影響を及ぼす液流動状態にも依存する。

液体中アークプラズマの冷却速度を大きくする工夫として、アークプラズマの部分に液体の流れを当てることによって気泡を強制的に散らす方法がある。例えば、水中において炭素電極間でアークプラズマを発生させてカーボンナノチューブなどを含む粒子を合成する場合、ノズルより水の流れを当てることによって、生成する炭素粒子の平均径、結晶度、収率などを制御した報告がある[17]。図4にノズルからの水流が当てられている水中アーク放電の様子を示す。図5にはその効果によって液体中のプラズマ周囲に存在する気泡が小さくなる様子をイメージ的に示す。液体中のプラズマ領域の周囲には沸騰のために気泡が発生するが、このために高温のプラズマと気液界面の間にはある程度距離ができる。この距離が大きいと、電極が蒸発して発生する蒸気状の中間体が冷却される効果が緩やかにな

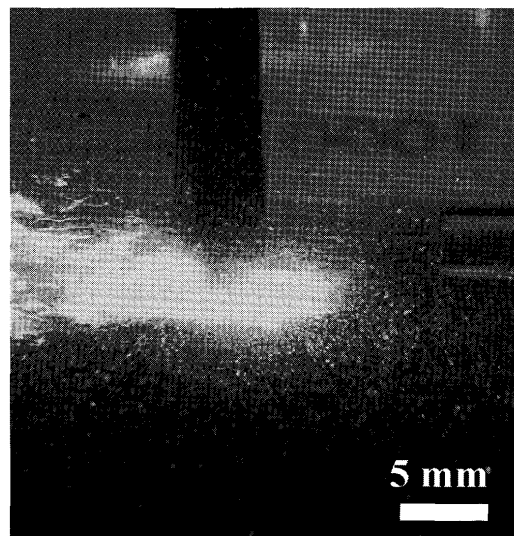


図4 強制対流を当てた水中アークプラズマ。

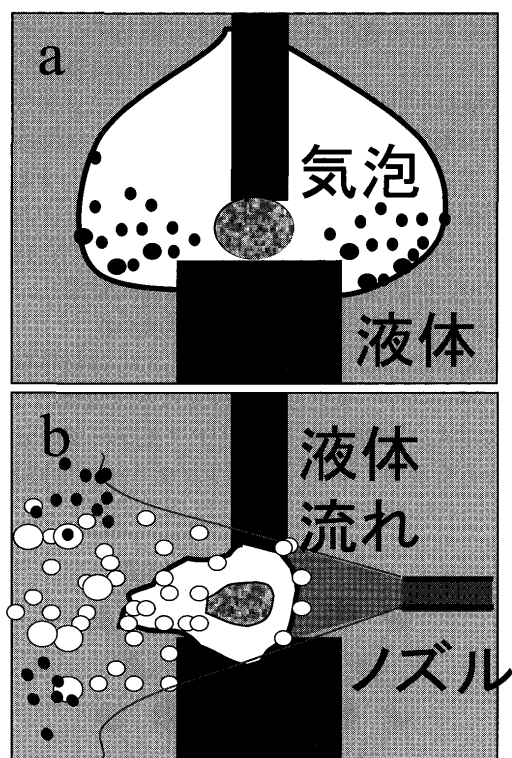


図5 液体中アークプラズマに強制対流を当てているときの気泡形状に及ぼす効果。

る。液体の流れの効果によってプラズマ領域周囲の気泡が吹き飛ばされると、平均的な気泡の大きさは小さくなるので、プラズマと気液界面との距離は小さくなり、冷却効果は大きくなる。

この効果を低温液体で具現しようとする場合、水の場合と異なり連続して液体を外から供給することが困難な場合が多い。そこで、図6に示すようなインナーフィン型攪拌翼を使用することにより強制対流がアークプラズマ領域に集中して起こるようにすることができる。この方法によって、炭素電極を使った液体窒素中アーク放電によって可能となる単層カーボンナノホーン合成[18]において液体の冷却効果を加速した実験を行った。単層カーボンナノホーンの分子モデルとTEM像は図7のとおりである。不純物にアモルファス状のカーボン粒子が混入するので、生成物の純度の指標にラマン分光の結果を用いることができる。図8に生成物から得られるラマン分光による分析結果の例を示す。ここで、 1353 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} にピークが存在することがわかるが、それぞれ Disorder peak (D)と Graphite peak (G)と呼び、グラファイト構造に存在する欠陥およびグラファイト構造そのものに由来するピークであると考えられる。GピークとDピークの強度の比G/Dが高い方が生成物中のグラファイト構造の発達がよく、したがってカーボンナノホーンの純度が高いとみなす。図9にG/Dと、液体窒素中アーク放電におけるアーク放電電流の関係を示す。この図では、アークプラズマ領域にインナーフィン型攪拌翼でつくる強制対流を当てている場合と対流なしの2つの場合をプロットしている。この実験の結果、強制対流なしではアーク電流が大きくなるにしたがいG/Dの値が減少す

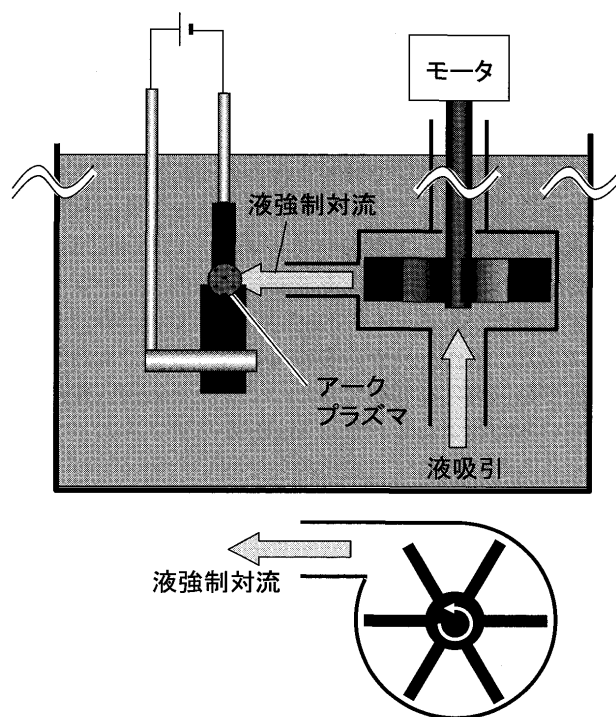


図6 インナーフィン型攪拌翼を用いた液体中アークプラズマ反応場の冷却効果の加速機構。

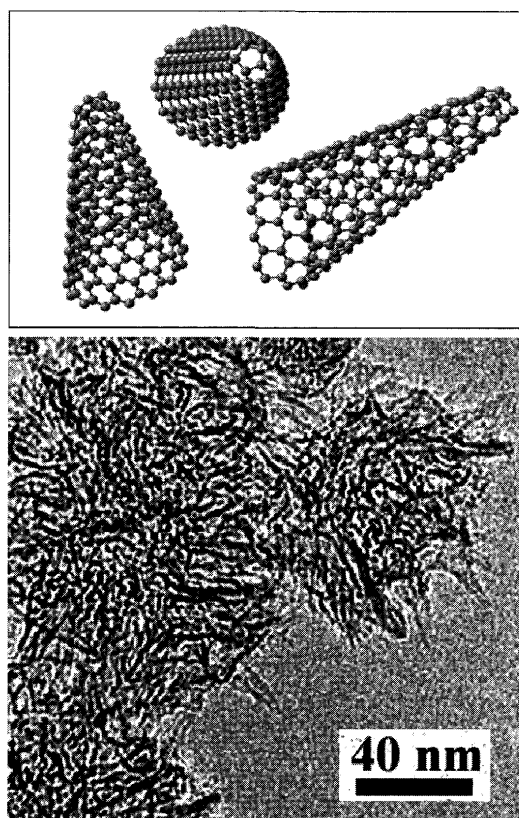


図7 カーボンナノホーンの分子構造モデルとTEM像。

るが、強制対流がある場合はその減少が抑制されていることがわかる。すなわち、液体窒素中アークプラズマの反応場において冷却速度を保つために対流を当てることで、アーク電流を大きくしても単層カーボンナノホーンの純度

を保つ効果があることが示されている。

5.4 低温液体中プラズマを利用した新規材料の創製の可能性

特殊な反応系を用いて材料を作るのであれば、その反応系でしか合成をすることができないような特殊な材料の合成を求める声があるべきである。この点において、超伝導体として知られている MgB_2 結晶のナノチューブ化に関する報告がある [19]。 MgB_2 は 39 K で超伝導性を示す物質であり、液体ヘリウムを使用しない冷却でも到達可能な温度で超伝導性を利用できるので様々な応用に期待が集まっている物質である。もし MgB_2 からナノチューブを合成することができれば、超伝導体を用いたナノデバイスを開発することが可能となるかもしれない。これまでも細い MgB_2 ナノワイヤーを合成しようとする報告があるが、ナノメートルレベルの径をもつ MgB_2 ナノチューブを合成したという例は低温液体中アークプラズマを用いた方法以外に過去に例を見ない。

MgB_2 結晶は図10のように Mg と B が互い違いに重なり合った層状構造と見なすことができる。このような構造であれば炭素の場合と同様にフラーレンやナノチューブのよ

うな構造を持つ可能性がある。 MgB_2 結晶をナノチューブ化するためには、アークプラズマを発生させるための電極に MgB_2 結晶を用いる。ただし、 MgB_2 はアーク放電を起こすだけの導電性を持たないため、Mo などの金属棒に穴をあけ、その穴に MgB_2 結晶粉末を詰めて電極とする。アーク放電を発生させるために直流電源を用いるとすると、陽極は蒸発・消耗して陰極表面には生成物が膜状に付着するので、 MgB_2 を詰めた Mo 電極を陽極側に使用し、単純な Mo 陰極を生成物のコレクタとして使用する。

上記電極構造により液体アルゴンもしくは液体窒素の中でアークプラズマを発生させて得られる生成物の TEM 像を図11に示す。同図には、 MgB_2 ナノチューブの分子構造のモデルも合わせて示す。 MgB_2 ナノチューブは MgB_2 の層

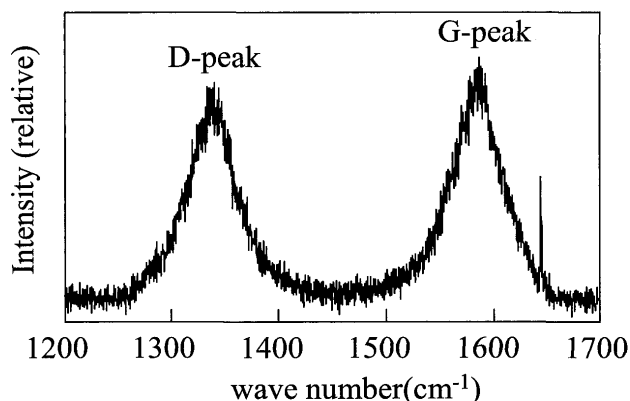


図8 液体窒素中アーク放電反応場から得られる単層カーボンナノホーンを含む生成物のラマンシフト。

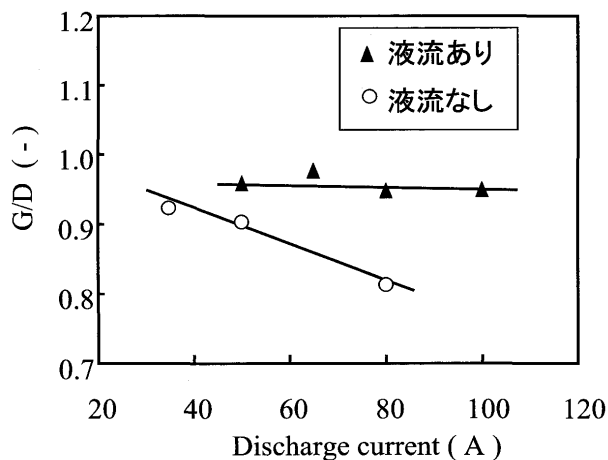


図9 単層カーボンナノホーンを含む液体中アーク放電反応場から得られる生成物のラマン分光における G/D 比とアーク放電電流との関係。

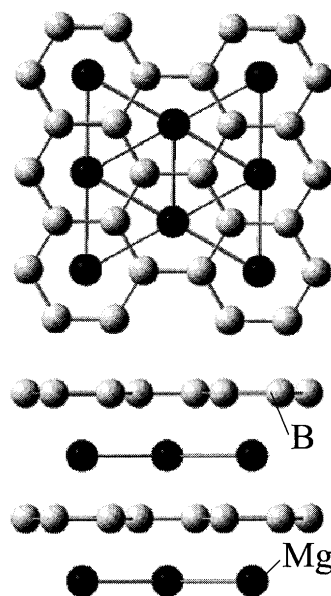


図10 MgB_2 の結晶構造。

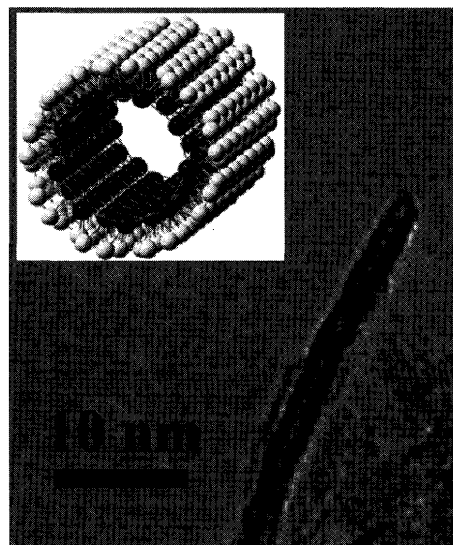


図11 低温液体（アルゴンまたは窒素）中アーク放電で合成することができる MgB_2 ナノチューブの TEM 像および分子構造のモデル。

がめくれて巻きつくことにより筒状になっており, MgB_2 結晶と比較すれば不安定な構造である。そのため, 同ナノチューブは準安定な状態であると考えられる。したがって通常の化学的な方法では作りにくく, プラズマによって準安定な状態をつくり急速に冷却してその状態を固定するという過程を経てようやく合成が可能になったと考えられる。 MgB_2 ナノチューブは原料の結晶のときとは厳密には構造は同じではない。ナノチューブ化することにより層に極率を持ち, 層が重なるにしたがい結晶と比べて構造にずれが生じている。この構造上の差異が, 超伝導性などの物性にどのような影響を及ぼすかに関しては, まだ検討を要するところである。

MgB_2 ナノチューブの合成は, 低温液体中プラズマを用いてこそ可能となる新材料創製の一例である。準安定状態を短時間で固定するという観点からさらに多くの面白い新材料を創製することが可能なはずである。

5.5 まとめ

液体中のプラズマを利用した材料合成は, 危険な反応ガスや高価な真空系を必要とせず簡易に設備を作ることが可能であることから, 安価に新しいナノマテリアルの開発を行うために適している。液体には安価な水を用いることもできるが, 液体窒素などの低温液体を用いて材料開発を行うことはその液体特有の性質を利用できる利点がある。ただし, その液体の組成や反応性の特徴ではなく液体温度がどれだけ影響を及ぼしているかを検討することは今でも未解決の課題として残されている。

低温の液体を使用することは高温で蒸発する中間体の急速な冷却を促進する効果があるはずであり, その効果によって他の方法では合成することができない材料を作ることができれば極めて有意義である。そのためには単純に液体中でプラズマを発生させるのではなく, 冷却速度を向上させるために攪拌・対流の効果を導入することも一手である。

低温液体中プラズマによってこそ可能なナノマテリアル創製の例として MgB_2 ナノチューブの合成を挙げた。プラ

ズマによって生じる準安定構造を低温で短時間で固定することが可能な同反応系特有の性質から, さらに多くの新材料が創製されていくことを期待したい。

参考文献

- [1] A.B. Kane and R.H. Hurt, *Nature Nanotechnol.* **3**, 378 (2008).
- [2] K. Kostarelos, *Nature Biotechnol.* **7**, 774 (2008).
- [3] 秋山秀典 他: プラズマ・核融合学会誌 **84**, 664 (2008).
- [4] T. Sakka, K. Saito and Y.H. Ogata, *J. Appl. Phys.* **97**, 014902 (2005).
- [5] N. Takada, T. Sasaki and K. Sasaki, *Appl. Phys. A*, **93**, 833 (2008).
- [6] N. Takada, H. Ushida and K. Sasaki, *J. Phys.: Conference Series*, **59**, 40 (2007).
- [7] S.B. Ogale, A. Polman, F.O.P. Quentin, S. Roorda and F. W. Saris, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 138 (1987).
- [8] S.I. Dolgaev, A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev, F. Bozon-Verduraz, *Appl. Surf. Sci.* **186**, 546 (2002).
- [9] M. Kobayashi, S.-M. Liu, S. Sato, H. Yao and K. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 6146 (2006).
- [10] S.-M. Liu, M. Kobayashi, S. Sato and K. Kimura, *Chem. Commun.* 4690 (2005).
- [11] M. Ishigami, J. Cumings, A. Zettl and S. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 457 (2000).
- [12] 重松利信, 川崎仁晴, 末竹章吾, 中島幸輔, 城野祐生, 小野文慈, 中島賢治, 須田義昭: 秋季低温工学・超電導学会, 2P-p09 (2008).
- [13] Y.P. Kudryavtsev, R.B. Heimann and S. E. Evsyukov, *J. Mater. Sci.* **31**, 5557 (1996).
- [14] A.E. Goresy and G. Donnay, *Science* **161**, 363 (1968).
- [15] F. Cataldo, *Carbon* **42**, 129 (2004).
- [16] F. Cataldo, *Polyhedron* **23**, 1889 (2004).
- [17] N. Sano, T. Charinpanitkul, T. Kanki and W. Tanthapanichakoon, *J. Appl. Phys.* **96**, 645 (2004).
- [18] N. Sano, J. Nakano and T. Kanki, *Carbon* **42**, 667 (2004).
- [19] N. Sano, O. Kawanami and H. Tamon, *Proc. Plasma Science Symposium 2009/The 26th Symposium on Plasma Processing*, 546 (2009).