

## LASER-DAC による高圧高温超臨界流体を利用した 環境化学反応プロセス基盤技術の開発

研究代表者	名古屋大学大学院	工学研究科	教授	長谷川 正
共同研究者	名古屋大学大学院	工学研究科	助教	丹羽 健
共同研究者	名古屋大学大学院	工学研究科	博士課程(前期課程)	大塚 春男
共同研究者	名古屋大学大学院	工学研究科	博士課程(前期課程)	野道 大介

### 1. はじめに

高圧高温超臨界流体は気体と液体が共存する限界の圧力・温度条件（臨界点）を超えた状態にあり、通常の気体や液体とは異なるユニークな性質を有する流体である。化学反応性に富むとともに、優れた溶解力や化学的分解力を併せ持っている。超臨界流体の利用は水晶の単結晶育成の工業化で代表されるように歴史的に決して新しくはない。しかしながら、超臨界流体プロセスは高圧高温条件を利用するプロセスであるため一種の“ブラックボックス”であり、その反応過程などはほとんど未知であるため、基盤技術の確立は容易ではない。

ダイヤモンドアンビルセル(Diamond Anvil Cell, DAC)は図1に示すように、天然のダイヤモンドをアンビルとして用いたギガパスカル領域の超高压発生装置であり、現在は地球物理や物性物理学の分野で主に使用されている [1]。これを反応プロセスの立場から改めて見てみると、試料空間の両側面はダイヤモンドであるため、ダイヤモンドが光学的に透明であるという特徴を積極的に利用すると、外部からのレーザー照射による試料部の高温加熱が可能となり、高圧高温密閉空間が容易に得られる。したがって、レーザー加熱(LASER)とダイヤモンドアンビルセル(DAC)とを組み合わせた LASER-DAC という新しいシステムは新しい超臨界流体プロセスとみることができ

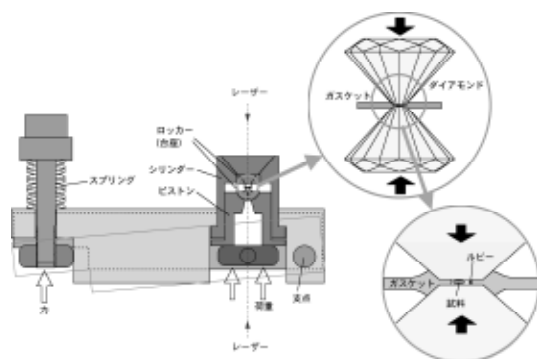


図1 ダイヤモンド・アンビル・セル (Diamond Anvil Cell, DAC) [1]

さらに、ダイヤモンドを通して微小試料部の温度測定が容易にできるとともに、光学顕微鏡によるその場観察も容易であり、各圧力温度条件で反応過程を直接観察することが可能となる。また、放射光施設の充実により、その場X線回折測定や時分割その場測定や微小試料の精密結晶構造解析も可能となる。一方、高圧合成という観点からみると、完全密閉空間合成、擬無容器合成といった特徴があることに気づく。これらの特徴は、分解ガスを発生する物質、揮発性物質、化学的活性物質の合成に適していることに気づく。また、SQUID 磁束計や超微細加工技術に代表される物性測定技術の目覚ましい発展により、微小試料の磁氣的・電氣的基礎物性の測定も最近では可能となっている。

我々はこれらの点に着目し、最近、ダイヤモンドアンビルセルと赤外レーザー加熱を組み合わせることによって得られる非常に反応性に富む高温超臨界窒素流体を利用した新しい超高压高温直接窒化法を世界に先駆けて開発し、常圧では高温で分解する様々な遷移金属窒化物の合成に成功した [2-4]。さらに、微小ながらも窒化ガリウム等の単結晶育成にも成功した [1]。さらに、ごく最近では全く新しい希土類金属窒化物の創製にも成功している [5]。本研究では、ギガパスカル領域という超高压下での高温超臨界流体を容易に生成できるレーザー加熱とダイヤモンドアンビルセルとを組み合わせた新しいシステムを環境化学反応プロセスの立場から構築し、その基盤技術を開発することを目的とする。特に、窒素超臨界流体の高い化学反応性を利用して、クリーンエネルギーである水素を液化する冷凍システムの磁気冷媒として期待されている希土類金属窒化物などの新規な金属窒化物の創製技術の確立を目指す。さらに、ダイオキシンの完全分解を可能とする超臨界水の高い反応性について調べるために、様々な遷移金属と超高压高温超臨界水との合成反応技術の確立を目指す。

## 2. ファイバーレーザーを利用した新しいレーザー・ダイヤモンドアンビルセル・プロセスの構築

ダイヤモンドアンビルセルを利用したギガパスカル領域という超高压下でのレーザー加熱プロセス：“レーザー・ダイヤモンドアンビルセル・プロセス”では、これまで Nd:YAG レーザーや Nd:YLF レーザーが主に用いられてきた。しかしながら、Nd:YAG レーザ等が比較的大型かつ高価である点、冷却送水装置などの周辺装置の設置が必要な点、さらに、これらの装置用の大電源が必要であるなどの問題がある。これに対し、ファイバーレーザーは、小型かつ安価であるとともに周辺装置が不必要であり小電源で使用が可能である。また、ファイバーを通してレーザーを照射すること

が可能であるために、極めて機動性が高いという特徴を持つため、環境化学反応プロセス研究には適している。そこで本研究では、図2に示すようなファイバーレーザー加熱とダイヤモンドアンビルセルとを組み合わせたレーザー・ダイヤモンドアンビルセル・プロセスを設計し、新たに構築することに成功した。これにより、ギガパスカル領域という超高压下での高温超臨界流体を用いた環境化学反応実験を容易に行うことが可能となった [6, 7].

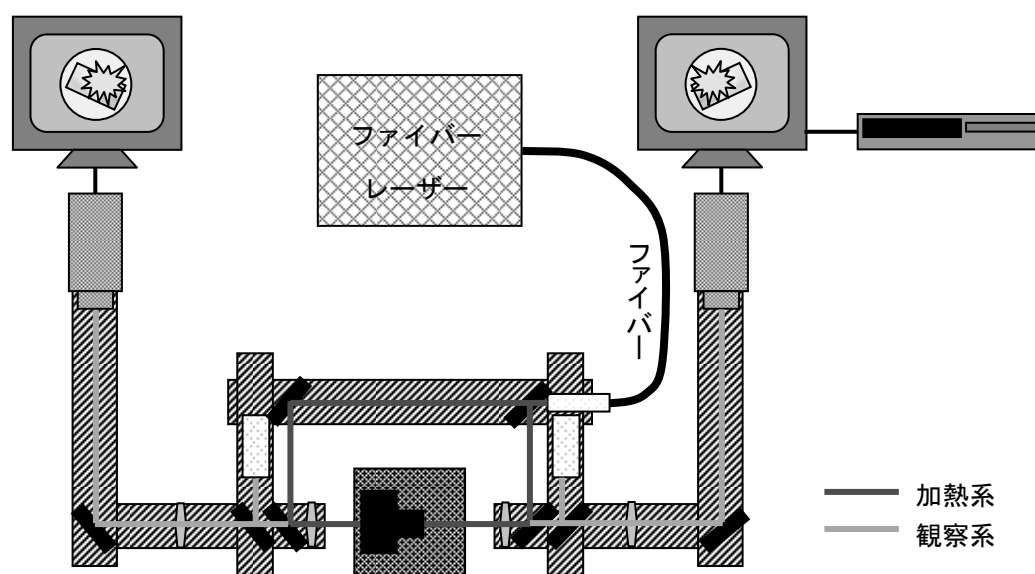


図2 ファイバーレーザー・ダイヤモンドアンビルセル・プロセス

### 3. 新しい希土類金属窒化物の創製

希土類金属窒化物はクリーンエネルギーである水素を液化する冷凍システムの磁気冷媒として期待されているばかりでなく、特異な磁氣的性質を示すなど興味深い物質群である。我々はすでに La の窒化物について、新しい結晶構造の窒化物を見出しており [5], ここでは Ce などのその他の希土類金属について、新しい窒化物の合成を目指して実験を行った結果について報告する [8, 9]. 合成にはレーザー・ダイヤモンドアンビルセル・プロセスを用いた。ダイヤモンドアンビルのキュレット径は  $450\mu\text{m}$  で、レニウムガスケットの試料室の直径は約  $180\mu\text{m}$  とした。出発物質は金属薄片である。ダイヤモンドアンビルと試料との間の断熱用に NaCl の薄片を用いた。試料室に入れた後、試料室内を約 150 MPa の窒素で満たした。その後、ダイヤモンドアンビルを用いて所定の圧力まで加圧後、レーザーを試料に照射することにより加熱した。圧力はルビー蛍光法を用いて決定した。合成圧力は約 30GPa, 合成温度約 2000K であり、加熱時

間は約30分とした。照射加熱中の試料の様子を CCD カメラを用いて観察した。また、加圧状態での相の同定は放射光 X 線回折その場測定にて行った。

図3に、Ce 金属を 30GPa でレーザー加熱した前後の DAC 内の様子を光学顕微鏡で観察した結果を示す。レーザー加熱の前後では、試料の形状が異なっていることがわかる。また、レーザー加熱後では、矢印で示すように、試料の周辺に境界線が見える。これは、加熱によって固体窒素が融解した場合に生じた固液境界線の跡である。すなわち、固体の Ce と流体の窒素間で窒化反応が進行したことがわかる。このことは加熱中のモニターでも観察された。図4に、30GPa での加熱前後と常圧に減圧したときの高压その場 X 線回折測定の結果を示した。加熱前後では明らかに回折パターンが異なっており、Ce が窒化されたことがわかる。回折パターンはこれまで報告されている NaCl 型相では同定できない。したがって、得られた Ce 窒化物は新しい結晶構造の Ce 窒化物であることがわかる。また、常圧に減圧したパターンから、この新しい窒化物は常圧下に回収できることがわかった。以前に我々が報告した新しい La の窒化物と X 線回折パターンを比較したところ、これらは互いに異なる結晶構造であることがわかった。

図5に、Pr 金属を 30GPa でレーザー加熱した後の高压その場 X 線回折測定の結果を示した。Ce 窒化物の場合と同様に、回折パターンはこれまで報告されている NaCl 型相では同定できない。したがって、得られた Pr 窒化物は新しい結晶構造の Pr 窒化物であることがわかる。また、常圧に減圧したパターンから、この新しい窒化物は常圧下に回収できることがわかった。また、Ce 窒化物と同様に、以前に報告した新しい La の窒化物とは異なる結晶構造であった。

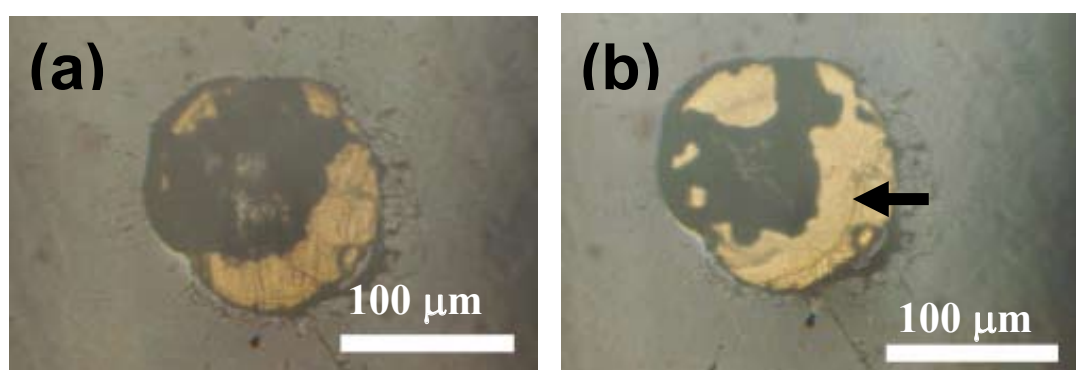


図3 Ce 金属を 30GPa でレーザー加熱した前後の DAC 内の光学顕微鏡写真  
(a) レーザー加熱前, (b) レーザー加熱後

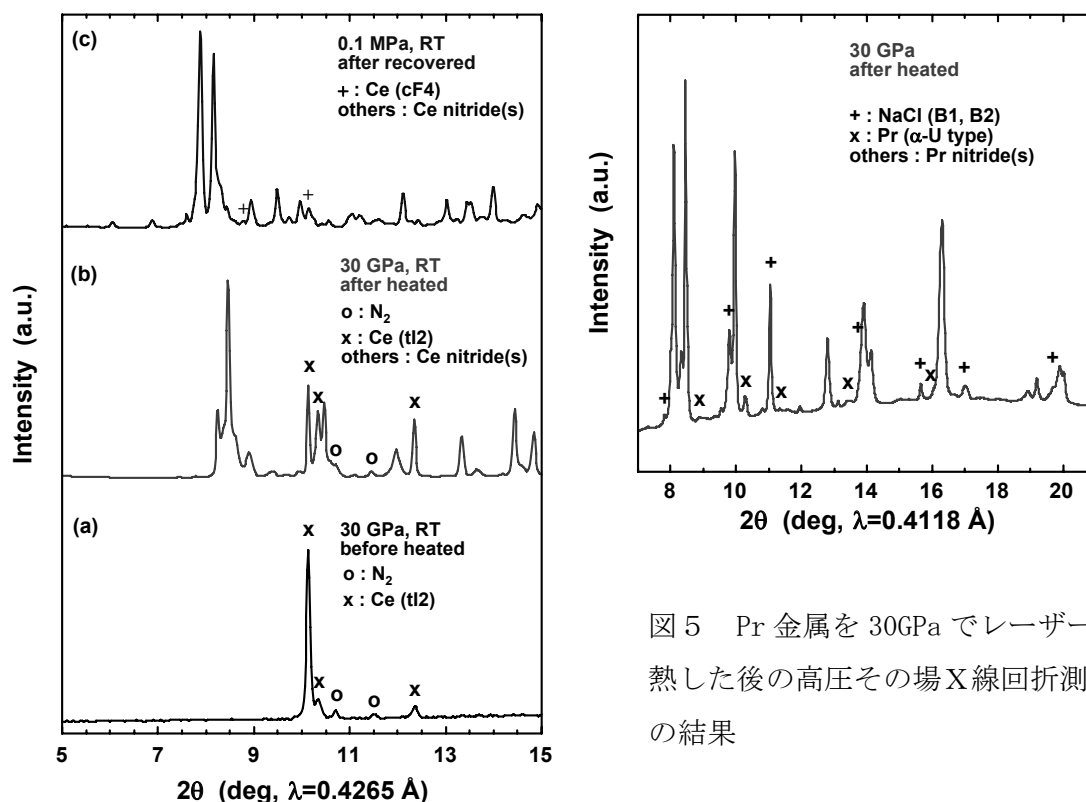


図4 Ce 金属を 30GPa でレーザー加熱した前後と常圧回収後の高圧その場 X 線回折測定の結果

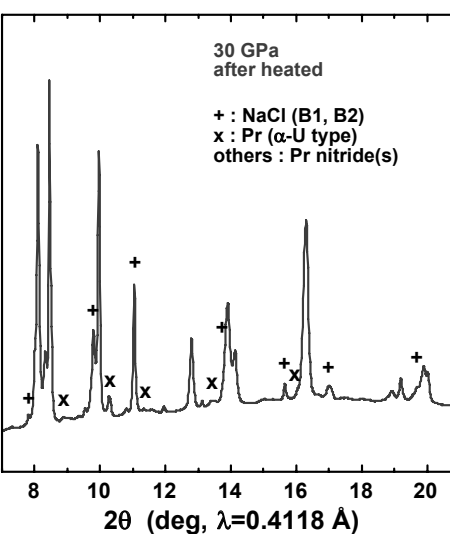


図5 Pr 金属を 30GPa でレーザー加熱した後の高圧その場 X 線回折測定の結果

図6に、Gd 窒化物と Lu 窒化物の X 線回折測定の結果を示す。これらの結果は、前述の Ce や Pr の窒化物、以前に報告した La の窒化物の結果と異なり、新しい結晶構造の窒化物は合成されておらず、従来報告されている NaCl 型の窒化物が得られている。

#### 4. 超高压超高温下での超臨界水を用いた物質合成

超臨界水はダイオキシンなどの有害物質の分解に利用されるばかりでなく、水晶に代表される様々な物質の単結晶の育成にも利用されている。本研究では、従来の超臨界水が利用されてきたよりも遙かに高く、これまで利用されていない圧力領域、すなわちギガパスカル領域での超高温超臨界水と様々な遷移金属との反応による物質創製を試みた。現在までに多くの遷移金属との反応について研究を進めてきたが、ここでは、代表的な結果として、4 族元素の一つである Ti と超臨界水との反応の結果について報告する [7, 9, 10].

合成にはレーザー・ダイヤモンドアンビルセル・プロセスを用いた。ダイヤモンドアンビルのキュレット径は  $600\mu\text{m}$  で、ステンレスガasketの試料室の直径は約  $300\mu\text{m}$  とした。出発物質は金属薄片である。試料室に出発物質を入れた後、試料室内を純水で満たした。その後、ダイヤモンドアンビルを用いて所定の圧力まで加圧後、レーザーを試料に照射することにより加熱した。圧力はルビー蛍光法を用いて決定した。合成圧力は約  $10\text{GPa}$ 、合成温度約  $2000\text{K}$  であり、加熱時間は約  $30$  分とした。照射加熱中の試料の様子を CCD カメラを用いて観察した。また、常圧への回収試料の相の同定を粉末 X 線回折測定にて行った。

Ti 金属を約  $10\text{GPa}$  でレーザー加熱し、常圧に回収した後の X 線回折測定の結果から、Ti 酸化物が合成されていることがわかった。また、常圧相に加えて高压相が混在していることがわかった。すなわち、常圧相のルチル型構造の  $\text{TiO}_2$  と高压相である  $\text{PbO}_2$  型構造の  $\text{TiO}_2$  の回折ピークが見られた。さらに、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  も同時に合成された。図 7 には、合成された各物質の SEM 写真を示した。フィルターのようなナノメートルサイズのスジ状という特異な形態を呈している。このような特異な形態が超臨界水との反応とどのように関係しているかは現在のところわかっていない。

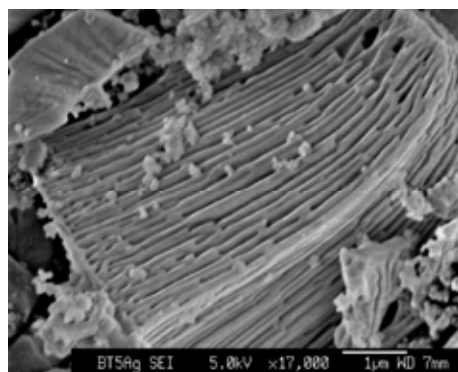
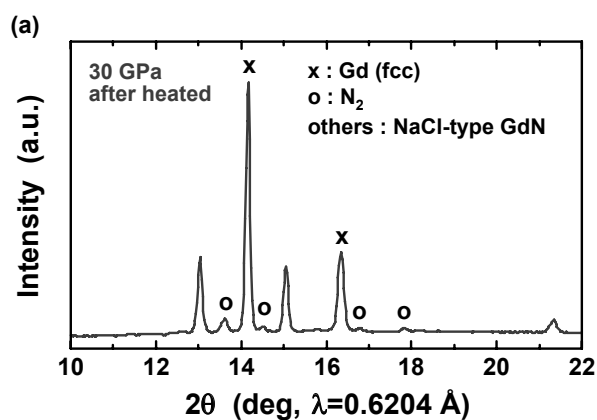


図 7 約  $10\text{GPa}$  でレーザー加熱して合成された  $\text{TiO}_2$  の SEM 写真

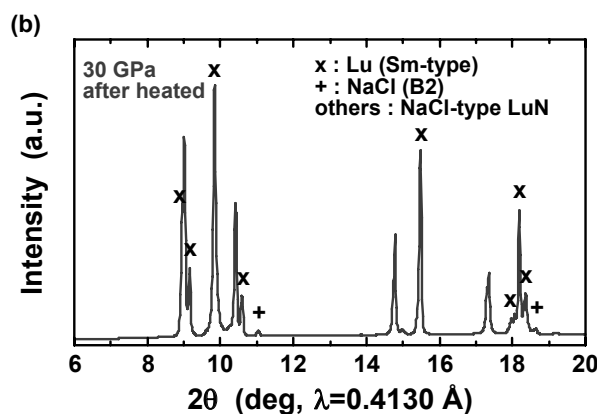


図 6 Gd 金属と Lu 金属を  $30\text{GPa}$  でレーザー加熱した後の高压その場 X 線回折測定の結果

その他の4族元素の金属と10GPaの超高温超臨界水との反応においても、常圧相と高压相の酸化物が同時に合成された。また、得られた酸化物の形態は、図7のTiO<sub>2</sub>の場合と同様にナノメートルサイズのフィルター状の様式を呈していた。現在、その他の多くの遷移金属との反応についても研究を進めている。現在までの結果より、前期遷移金属と後期遷移金属では、系統的に変化した異なる結果が得られており、今後の更なる研究の展開とまとめが期待される。

## 5. おわりに

ギガパスカル領域という超高压下での高温超臨界流体を容易に生成できるファイバーレーザー加熱とダイヤモンドアンビルセルとを組み合わせた新しい物質合成システムを設計・構築した。その基盤技術を開発し、窒素超臨界流体の高い化学反応性を利用して、クリーンエネルギーである水素を液化する冷凍システムの磁気冷媒として期待されている希土類金属窒化物について、新規な結晶構造を有する金属窒化物の創製に成功した。さらに、ダイオキシンの完全分解を可能とする超臨界水の高い反応性について調べるために、様々な遷移金属と超臨界水との合成反応について調べた。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、財団法人JFE 21世紀財団技術研究助成のご支援を賜りました。ここに記して深謝の意を表します。

## 参考文献

- [1] M. Hasegawa and T. Yagi, *J. Crystal Growth*, **217**(2000)349.
- [2] 長谷川正, 八木健彦, *高压力の科学と技術*, **14**(2004)253.
- [3] M. Hasegawa and T. Yagi, *Solid State Commun.*, **135**(2005) 294.
- [4] M. Hasegawa and T. Yagi, *J. Alloys Compnd.*, **403**(2005)131.
- [5] M. Hasegawa, K. Niwa and T. Yagi, *Solid State Commun.*, **141**(2007) 267.
- [6] 野道大介, 丹羽健, 長谷川正, 八木健彦, *高压力の科学と技術*, **18**(2008)94.
- [7] 大塚春男, 丹羽健, 長谷川正, 八木健彦, *高压力の科学と技術*, **18**(2008)93.
- [8] K. Niwa, M. Hasegawa and T. Yagi, *J. Alloys Compnd.*, (2009)in press.
- [9] 長谷川正, 丹羽健, 八木健彦, *高压力の科学と技術*, **18**(2008)70.
- [10] M. Hasegawa, H. Otsuka, K. Niwa and T. Yagi, AIRAPT-22, 2009.