

「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創製」
平成 18 年度採択研究代表者

高井 治

名古屋大学エコトピア科学研究所・教授

ソリューションプラズマ反応場の自律制御化とナノ合成・加工への応用

1. 研究実施の概要

本研究では「【A】ソリューションプラズマ場形成」、「【B】ソリューションプラズマ計測」、「【C】ナノ微粒子合成・加工」、「【D】ナノ微粒子反応場計測」、「【E】ナノ微粒子合成装置・EPD ナノ微粒子パターンニング装置の実用化プロトタイプ開発」の視点から研究を行う。高井グループでは、これまでに水中での放電形態が電極間距離に大きく依存し、その放電形態により発生する活性種が異なることを見出し、電極間距離と放電形態・安定性の相関を世界に先駆けて構築した。さらに、Au ナノ粒子、Pt ナノ粒子、FePt ナノ粒子の合成、カーボンナノボール(CNB)表面への Pt ナノ粒子の担持法の開発も成功した。本年度は、「【A】ソリューションプラズマ場形成」、「【B】ソリューションプラズマ計測」、「【D】ナノ微粒子反応場計測」の結果として、①有機物の合成プロセスの開発、②Au ナノ粒子形成機構の解明、③発光分光分析によりソリューションプラズマ中の電子密度の測定、活性種経時変化の計測に成功した。「【C】ナノ粒子合成・加工」では、Cu および Pd ナノ粒子の合成にも成功した。さらに、イオン液体とプラズマの界面を利用したカーボンナノチューブ(CNT)への表面修飾法を開発するとともに、その界面におけるシースの状態の計測・解析を行った。松田グループでは引き続き、①電圧と電流の経時変化の計測、②時間分解型スラブ光導波路分光法を用いたソリューションプラズマ反応場のその場計測法の開発、③ソリューションプラズマ計測技術として Langmuir プロブの開発を行った。また、そのためノイズを押さえ込む回路開発、ソリューションプラズマの微小化、放電電極配置の最適化、ソリューションプラズマから発生し溜められたガスの中でのグロー放電の発生等の技術を開発した。今後、ソリューションプラズマ中の多様な反応プロセスを自律的に制御するために、プラズマ/液相界面に注目し、反応因子を解明するための計測手法の確立を行う。特に、時間分解分光装置および Langmuir プロブの開発を進め、各界面における反応機構解明を重点化課題として研究を推進する。

2. 研究実施内容(文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

本研究ではソリューションプラズマを反応場として自律制御し、新たな機能性材料の創製および材料合成プロセスの開発をめざし、以下の研究項目を実施した。

(1) 高井グループ

(1-1) 「ソリューションプラズマ場形成」および「ソリューションプラズマ計測」

(1-1-1)

ソリューションプラズマ反応場の制御と解明のため^{1),3)}、溶液中の反応で重要な役割を果たす溶存酸素および溶質イオンのソリューションプラズマ反応場への影響について検討した。酸素およびアルゴンを溶存気体として溶液に一定量導入し、ソリューションプラズマを生成させ、発光分光分析を行った。この結果より、溶存気体の存在により、プラズマ発光中心から発光分光により計測できる活性種の種類およびその量は変化しないことが明らかとなった。また、ソリューションプラズマにより溶液中に生成する過酸化水素の生成量についても顕著な違いは見られなかった。さらに、溶存窒素および溶存酸素が共に存在する条件化では、pH の低下が確認できた。プラズマ発光中心にある活性種がプラズマ/液相界面近傍で溶存気体と反応し、硝酸が生成したためである。一方、支持電解質であるLiCl、NaCl、KCl濃度を変化させてソリューションプラズマ反応場を形成すると、塩素イオン濃度の増加に伴いHラジカルやOHラジカルの発光分光における相対強度比が減少した。溶液中の塩素イオン濃度を増加は、プラズマ中のHラジカルおよびOHラジカルとの衝突確率が増え、Hラジカル、OHラジカルの消失反応の促進を示している。

(1-1-2)

ソリューションプラズマは、高い繰り返し周波数を有するバイポーラサブマイクロ秒パルス電源により形成されることを特徴としている。特に、ナノ秒での電圧の立ちあがり、ソリューションプラズマの特性を特徴づけている。そこで、ソリューションプラズマに対し、時間分解プラズマ発光分光分析を行った。この結果より、タングステン電極を用いた場合、電子温度は0.5eVから2.5eVまで振幅していることが明らかとなった。また、そのタウンゼント第2係数は0.005であり、本研究のソリューションプラズマがグロー放電領域にあることを示した。

(1-2) 「ナノ微粒子合成・加工」および「ナノ微粒子反応場計測」

(1-2-1)

本年度は、ソリューションプラズマの大容量化をめざし、現在まで使用している同容量の電源から12並列プラズマを形成させる電源の開発およびシステム周りの開発を行った。本年度末までに、ソリューションプラズマ並列発生装置を利用した実験結果を出す予定である。この装置は、ソリューションプラズマの産業応用に向けたプロトタイプ装置と位置づけられる。

(1-2-2)

本年度は、出発原料および保護剤濃度をパラメータとし、Cu、Pd、Ag ナノ粒子の合成プロセスの開発をめざして研究を行った。これらのパラメータを変更することにより、ソリューションプラズマ中での還元反応が電気化学反応で見られる酸化還元序列と同様に行われているかを明らかにした。また、Au ナノ粒子の形成機構の解明を行った^{4),6),14)}。Cu ナノ粒子合成では、アニオンおよび界面活性剤(ヒドロキノン、SDSなど)の濃度の制御により、直径が最小4.9nmの球状のものが得られた。また、界面活性剤の種類により、異形のCu ナノ粒子を合成することにも成功した。一般的に、このような異形ナノ粒子の生成は、界面活性剤の特定結晶面への吸着による異方的な結晶成長によるためとされる。異形Au ナノ粒子の場合でも、界面活性剤の特異吸着がその形成機構に大きな影響を及ぼしていることが明らかになっている。このことから、ソリュ

ソリューションプラズマ中では、界面活性剤が分解されることなく、その機能を維持していることがわかる。つまり、ナノ粒子の生成は、プラズマ/液相界面近傍にて進行していることになる。しかし、ソリューションプラズマ中では、化学的還元でみられる結晶面と界面活性剤とのアフィニティの機序と一致していない。極めて高い電界が反応場近傍に存在するため、そのアフィニティの機序を乱していると推察される。このため、次年度以降、コヒーレントアンチストークスラマン分光を使用し、プラズマ反応場の特異性に関する現象解明を行う。Pd ナノ粒子合成では、界面活性剤および電圧・パルス幅の制御により、最小 2.1nm の球状ナノ粒子が得られた。TEM-EDX のマッピングにより、形成されたナノ粒子は Pd であり、不純物の混入は認められなかった。

現在までの結果から、約 0.34V vs SHE よりも高い標準電極電位を有する金属ナノ粒子の還元已成功している。このことは、ソリューションプラズマ中の還元反応は電気化学反応で見られる酸化還元序列に準拠することを示す。今後、卑な標準電極電位を有するナノ粒子の合成も行っていく。

(2) 松田グループ

(2-1) 電圧・電流特性評価手法の開発

(2-1-1) 「放電電極間電圧・電流特性の精密計測」

ソリューションプラズマの電圧・電流特性を明らかにするため、二端子電圧電流プローブの開発を行った。計測時に高周波パルス電源から発生するノイズレベルを低減させるためのフィルター回路の改良を進めた。コモンモードコイル等の種々のノイズフィルターを回路中に設置し被測定信号強度や経時変化は影響を除去することに成功した。開発したノイズ除去フィルター回路を用い、放電電極間の電圧・電流特性を評価した。直径 1 mm のタングステン電極を放電電極として用い、3 mM の NaCl を含む水溶液中で 0.3 mm の間隔を置いて対向させた。パルス発生時間を 2 μ sec に設定した場合、電圧印可初期は端子間電圧が急激に上昇し、スパーク放電後はほぼ一定の低電圧値になった。一方、電流値は、印加開始から、ほぼ直線的に増加し、電圧の遮断とともに減少した。このことは、スパーク放電→グロー放電遷移が生じていることを示している。

昨年度から電極空間配置とプラズマ安定性の関係を検討している。平行型、I 型、T 型の電極配置の中で、T 型の電極構造が最も電流が高いことを見いだした。さらに、電極の種類、電極間距離、電極の直径、溶液に存在する支持塩の濃度、温度等の条件を変化させて計測した結果、電圧・電流特性は二種類に分類されることが明らかとなった。この電圧・電流特性は、プラズマの状態の変化を示しており、次年度は、これらの SOWG 吸収分光を行い、プラズマ診断に着手する。

(2-2-2) Langmuir プロブを用いたその場計測

ソリューションプラズマ中で Langmuir プロブを使用した場合、その電流はマイクロアンペアオーダーと微小であるのに対し、直流パルス電源から受けるノイズの影響が相対的に大きい。そのため、ソリューションプラズマ用のノイズ除去フィルターを開発する必要がある。具体的にはコモンモードコイル、パラレルコンデンサ等からなる複合ノイズキャンセラー回路を開発・設置した。従来の Langmuir プロブでは測定で用いる二本の電極の内一方の電極をアースに接続し、電位-電流特性を計測する。一方、

本実験ではコモンモードコイルを用いるため、二極とも溶液に挿入する電気化学的な計測方法を採用した。本年度中には、三端子法（参照電極を使用）に拡張し、溶液側の電位を基準にした Langmuir プローブとする予定である。

直径 1 mm のタングステン (W) 電極を放電電極として使い、3 mM の NaCl を含む水溶液中で 1.0 mm の間隔を置いて対向させた。パルス発生時間を 2 μ sec、電源の 1 次側電圧を 110 V（二次側の放電電極に印加される電圧は 1200 V 程度）に設定して放電を行った。以下に、測定結果の要約を示す。

①電位をカソード側に挿引した場合の方が、アノード側に挿引した時よりも生じる電流が大きい。

②放電電極間に印加する電圧が小さく放電が生じていない状態では極性による電流の違いはほとんど生じておらず、原点を通る直線上の電圧・電流特性が得られた。

この結果は、通常の気相プラズマと同様の傾向を有することを示しており、正の電荷を持った荷電粒子より負の電荷を持った荷電粒子の生存時間が短いことを示している。また、電極から発生した気泡中では大きな逆電流が生じる。このことは、気泡が大きく正に帯電しており、Langmuir プローブから気泡に向かって電子が注入されたことを示唆している。つまり、気泡電位が電極よりもより正となっていることを示している。

現在、①ノイズをより軽減したアース接地型 Langmuir プローブの開発、及び、②マイクロ電極 Langmuir プローブの開発、を今年度中に行う。これらのシステムの完成によって、空間分布の計測が可能となる。

(2-2) ナノ微粒子反応場計測

(2-2-1) ソリューションプラズマシステムの微小化

本年度は、反応容器体積 1mL 以下で、安定なグロー放電を行わせるシステムの開発を行った。次年度は、直径 1 mm の流路を使用したソリューションプラズマ・フローシステムを開発し、ソリューションプラズマにおけるナノ微粒子生成過程のその場計測を行う。

(2-2-2) スラブ光導波路分光法を用いた紫外可視域の吸収スペクトルのその場測定

SOWG (slab optical waveguide) 上にセルと水溶液をおいてソリューションプラズマを発生させながら紫外可視域の吸収スペクトルのその場観察を行った。350 nm 付近に負の方向にピークを持つ吸収バンドが現れた。「マイナスの吸収」があるということは SOWG の透過光強度が増加したことを意味している。通常、生成した物質が吸着する、あるいは SOWG 表面に吸収を持つ物質が生成すると吸収は正の方向に出現する。この吸収バンドは約 30 秒～2 分ほどで消滅し、透過高強度は放電前の状態に復帰した。通常、ラジカルや溶媒和電子はナノ～マイクロ秒程度の非常に短い生存時間であるため、これらの励起子の直接の貢献は考えられない。SOWG に接している水の状態が変化したことも考えられる。あるいは、SOWG の表面が変化したか、何らかの原因で元の状態に緩和されて戻った可能性がある。一方、放電しない条件で放電電極間にパルス電圧を印加し続けても吸収バンドは現れなかった。このことから、ソリューションプラズマの生成により、比較的長い時間の緩和現象が溶液中で生じていることが明らかとなった。次

年度は、SOWG 計測を重点的に実施するとともに、他の分析手法ともあわせ本現象の原理を解明する。

3. 研究実施体制

(1) 高井グループ

①研究分担グループ長:高井 治(名古屋大学 教授)

②研究項目

【A】ソリューションプラズマ場形成

【B】ソリューションプラズマ計測

【C】ナノ微粒子合成・加工

【D】ナノ微粒反応場計測

(2) 松田グループ

①研究分担グループ長:松田 直樹(産業技術総合研究所 主任研究員)

②研究項目

【B】ソリューションプラズマ計測

【D】ナノ微粒反応場計測

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. T. Takeda, J. S. Chang, T. Ishizaki, N. Saito, and O. Takai, Morphology of high-frequency electrohydraulic discharge for liquid-solution plasmas, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** (4), 1158-1159 (2008).
2. K. Mitamura, T. Imae, N. Saito, and O. Takai, Fabrication and structure of alginate gel incorporating gold nanorods," *J. Phys. Chem. C* **112** (2), 416-422 (2008).
3. P. Baroch, and N. Saito "Biopolar Pulsed Electrical Discharge in Liquid, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** (4), 1156-1157 (2008).
4. J. Hieda, N. Saito, O. Takai, Size-regulated Gold Nanoparticles Fabricated by a Discharge in Reverse Micelle Solutions, *Surf. Coat. Technol.* **202**(22-23), 5343-5346 (2008).
5. Takai, Solution plasma processing (SPP), *Pure and Applied Chemistry*, **80**(9), 2003-2011 (2008).
6. J. Hieda, N. Saito, O Takai, Exotic shapes of gold nanoparticles synthesized using plasma in aqueous solution, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **26**(4), 854-856 (2008).
7. P. Baroch, N. Saito, and O. Takai, Special type of plasma dielectric barrier discharge reactor for direct ozonization of water and degradation of organic pollution, *J. Phys. D-Appl. Phys.* **41** (8), 6 (2008).
8. P. Baroch, V. Anita, N. Saito, and O. Takai, Bipolar pulsed electrical discharge for decomposition of organic compounds in water, *J. Electrostat.* **66** (5-6), 294-299 (2008).
9. T. Kaneko, H. Takaya, R. Hatakeyama, Formation of Gas Atom Encapsulated Silicon Clusters Using Electron-Beam-Generated Silicon Plasmas, *Thin Solid Films*, **516**(13), 4374-4378 (2008).
10. Y.F. Li, T. Kaneko, R. Hatakeyama, Photoinduced Electron Transfer in C₆₀ Encapsulated Single-walled Carbon Nanotube, *Appl. Phys. Lett.*, **92**(18), 183115-1-3 (2008).

11. Y.F. Li, T. Kaneko, R. Hatakeyama, Electrical Transport Properties of Fullerene Peapods Interacting with Light, *Nanotechnology*, **19**(41), 415201-1-7 (2008).
12. T. Kaneko, R. Hatakeyama, Biomolecule Encapsulated Carbon Nanotubes Using Nano Processing in Electrolyte Plasmas, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **33**(3), 673-677 (2008).
13. Y.F. Li, T. Kaneko, S. Nishigaki, R. Hatakeyama, Synthesis and Electrical Transport Properties of C₅₉N Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **33**(3), 665-668 (2008).
14. J. Hieda, N. Saito, O Takai, Reaction Dynamics for Gold Nanoparticles Synthesis in Solution Plasma, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1056-HH03-39 (2008).
15. K. Mitamura, T. Imae, N. Saito, O Takai, "Surface modification of gold nanorods by organosilanes, *Composite Interfaces*, (2008) in press.

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 1 件 (CREST 研究期間累積件数 : 2 件)