

高井 治

名古屋大学工学研究科・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

本研究の目的は、新しい反応場であるソリューションプラズマに関し、その基盤を確立するとともに、新たな革新的な製造技術のシーズを示すことである。この目的に対し、ソリューションプラズマ場形成、ソリューションプラズマ計測、ナノ微粒子合成・加工、ナノ微粒子反応場計測、実用化プロトタイプ開発について研究を実施した。具体的には、反応場の分析として、コヒーレントアンチストークスラマン分光、時間分解能発光分光分析による計測を行い、ソリューションプラズマ反応場の特異性・新規性の要因である「溶媒分子によるかご効果」、「溶媒分子による閉じ込め効果」を見出した。さらに、プラズマより生成した活性種による反応経路を、指標となる分子の構造変化より明らかにした。また、電極を金属源とした金属ナノクラスターの大量合成プロセスの開発に成功した。また、昨年度試作した流通式(12極)、バッチ式(8極)の実用化プロトタイプを用いて、システムの最適化を進めた。

§2. 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(名古屋大学工学研究科、教授)

② 研究項目

1. 電源開発
2. プラズマ反応場の形成
3. プラズマ場分光システムの構築
4. 上記分光データの計測および解析
5. Au 系ナノ微粒子合成

6. Cu,Pt,Fe 系ナノ微粒子合成
7. 酸化物系・有機無機コンポジット系への応用
8. セルロースの分解
9. EPD 微粒子パターンニング装置のプロトタイプ開発
10. ナノ微粒子合成装置のプロトタイプ開発

(2)「由井」グループ

①研究分担グループ長:由井宏治 (東京理科大学理学部化学科・総合化学研究科、准教授)

②研究項目

1. その場分析設備の整備
2. 金属ナノ粒子分析
3. 反応その場分析
4. 基板界面その場分析
5. 分光系の超高感度化

(3)「白藤」グループ

①研究分担グループ長:白藤 立(大阪市立大学工学研究科、教授)

②研究項目

1. ナノ粒子合成装置のプロトタイプ開発

§3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

「高井」グループ

①研究のねらい

本グループでは「ソリューションプラズマ場形成」、「ソリューションプラズマ計測」、「ナノ微粒子合成・加工」、「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い、ソリューションプラズマ場制御のための基礎を構築するとともに、その応用分野を開拓する。

②研究実施方法

(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」

ソリューションプラズマ反応場の解明と制御のため、まず、プラズマの形成初期過程における解析を、時間分解発光分光測定により行った。形成初期の立ち上がりでは、放電と発光が断続的に繰り返され、OH ラジカルと Na の発光が顕著に見られることが分かった。これは、OH ラジカルと Na の発光が、数 10 ns と水素のバルマー系列の発光より早いことに起因している。時間経過に対して、プラズマ温度に大きな変化がなく、約 7500～8000K であることが判明した。さらに、H α 発光スペクトルの半値幅から算出した電子密度は、 10^{16} 個/cm³ オーダであり、時間変化がなく、生成したプラズマは比較的安定であることが分かった¹⁾。

さらに、ソリューションプラズマより生成された溶液中における活性種の反応経路について検討を行った。p-ベンゾキノン¹は、ラジカルとの反応により、5種類の共鳴、非共鳴分子構造をとる(図 1) ことから、p-ベンゾキノン¹を指標として、反応過程の追跡を行った。紫外・可視吸光分析により、p-ベンゾキノン¹を添加した水において、プラズマ放電前は、ベンゾキノン (BQ) のピークのみが見られたが、放電後、溶液の色に顕著な変化が見られ、BQ のピーク強度が減少し、非共鳴構造である BQH₂ が生成していることが分かった。さらには、時間分解コヒーレントアンチストークスラマン分光測定により、プラズマの反応素過程において、共鳴構造 (BQ^{2•}、BQ[•]) をとり、最終的に、対称性が上昇し、BQH₂ となることが分かった。これらの結果より、水素引き抜き反応ではなく、水素付加反応が主要経路であり、反応活性錯体は、電場反転効果の影響を極めて大きく受け、共鳴構造をとることが明らかになった。

さらに、ソリューションプラズマ反応場の特異性の解明のため、次のような効果が影響を及ぼしていると推測し、その検証を行った。発生したラジカル種は溶媒分子による「かご効果」により、気体中に比べて、ラジカル種の衝突頻度が増加するため、速やかに再結合 (クエンチング) して気泡化する (図 2)。さらに、気泡中に生成したラジカルやイオンなどの粒子は、プラズマ (気泡) /溶液界面において、近傍に存在する溶媒分子にすぐに衝突・失活し、強い発光を伴って溶媒和する。そのため、溶媒分子の壁に吸収されて気泡に戻らないため、プラズマは急冷化する。一方、気泡中では、イオンやラジカル間の再結合が起こっている。

上記、「溶媒分子によるかご効果」および「溶媒分子による閉じ込め効果」が、ソリューションプラ

ズマにおける特異性の根幹にあることを突き止めた。水溶液の時間分解コヒーレントアンチストークスマン分光測定により、プラズマが生成することにより、静電遮蔽効果が減少し、分子間距離が拡大することにより溶媒和体積が増加、溶媒である水が反応かご効果を起こしていることが確認できた。また、この閉じ込め効果による気泡中に発生したイオンやラジカル種の高速クエンチングは、電極間抵抗および印加電圧値の増加により確認できた。閉じ込め効果は、ソリューションプラズマにより生成する金ナノ粒子が、異常に高い割合で多重双晶を有することの原因と考えれば反応機構の総括的な整合性がつく⁶⁾。

つまり、ソリューションプラズマは、水の構造の影響を大きく受けている。これは水とプラズマとの関係を示した先駆的な現象であり、本事業で初めて明らかにした。

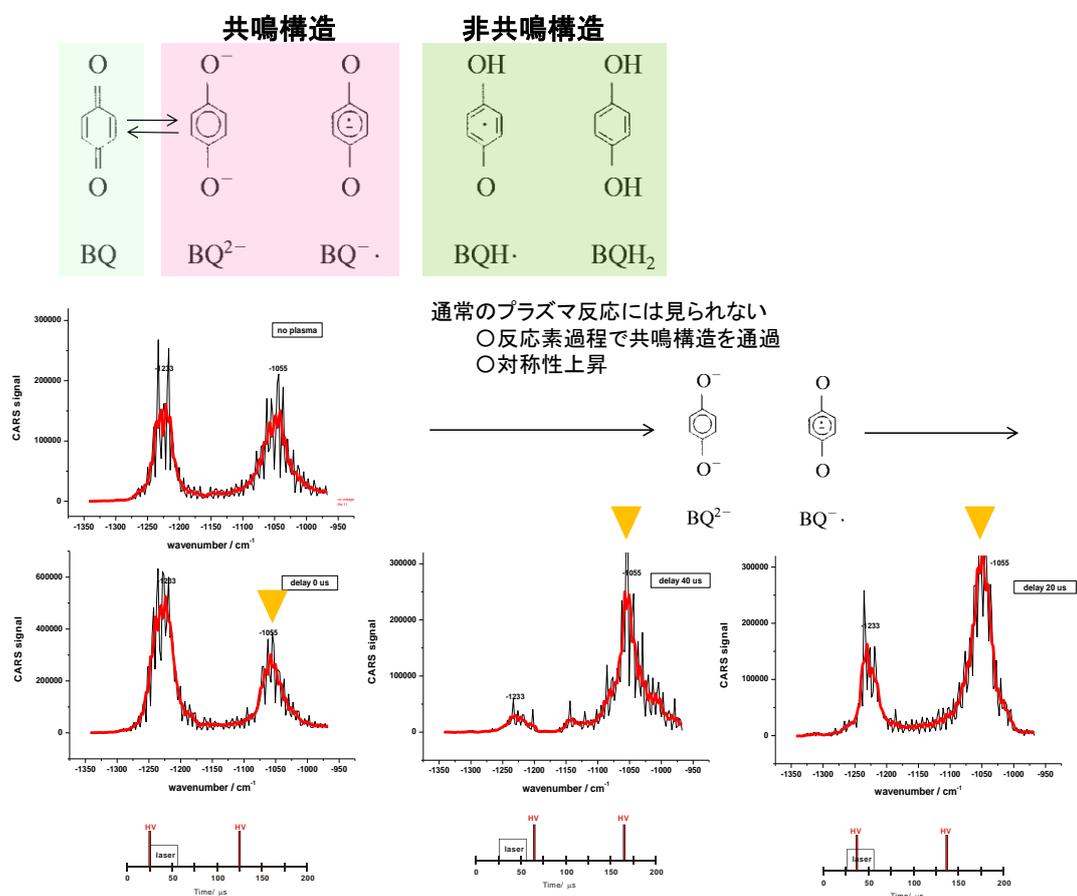


図1 ソリューションプラズマ反応場中でのベンゾキノン分子の構造変化

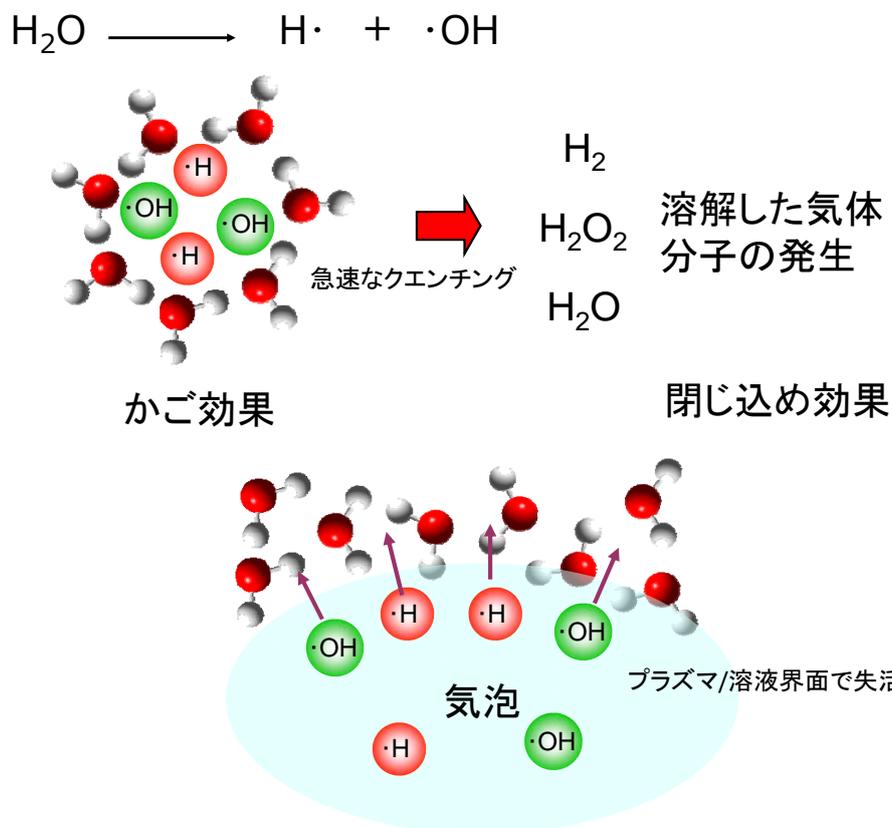


図2 ソリューションプラズマ中での溶媒分子によるかご効果および閉じ込め効果の概念図。

(2)「ナノ微粒子合成・加工」および「ナノ微粒子反応場計測」

コヒーレントアンチストークスラマン分光等を用い、金ナノ粒子生成の際の活性分子種の挙動の詳細な計測を進めている。

金属ナノ粒子は、1nm以下になると、金ナノクラスターと呼ばれ、触媒性の発現等、これまでとは異なる物性を示すようになるが、その合成法は確立されていない。現在までに、出発原料および保護剤濃度をパラメータとし、金ナノ粒子のサイズの減少を試みた。研究の初期段階では、約 20 nm 程度のサイズのものが生成していたが、反応パラメータを変化させることにより、約 2 nm 程度まで、生成する粒子サイズを微小化することができた。さらに、1nm 程度の金ナノ粒子を合成するための方法として、液温の制御、核成長反応速度の低下、反応停止剤の添加等が挙げられる。現在、これらの手法により、生成する金ナノ粒子のサイズの減少を進めている。

一方、電極を金属源とした金ナノクラスターの大量合成法の開発に着手している。本手法は、当初予期しなかった結果であり、金電極、白金電極間で液中グロー放電を発生させることで、粒径 1 nm 程度の金ナノクラスター分散水溶液を作製することに成功した。従来法では、液中アーク放電を用いた作製法があるが、熱の分布が広く、生成する金ナノ粒子の粒径およびその分布は、サブ nm 程度と非常に広い。現時点では、液中グロー放電を用いた作製法において、ナノクラスターが

できる原理の詳細は分かっておらず、生成原理について、解明を進めている。

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進めた。現在までに、ソリューションプラズマ8並列発生装置の開発に成功した。さらに、流通式(12極)、バッチ式(8極)の実用化プロトタイプを試作を行い、システムの最適化を行った。

また、当初計画では想定されていなかった新たな展開として平成 21 年度から着手しているソリューションプラズマを用いた、セルロースの分解による低分子化の検証においては、分解物の同定を進めている。MALDI-TOF 質量分析により、グルコースを主鎖とした分解物の存在を確認した。反応位置選択性が極めて高く、通常のラジカル反応では実現しない反応が、ソリューションプラズマを用いることで起こっている可能性が見いだされた。

さらに、ソリューションプラズマにより分散性の向上を図ったナノカーボン材料をフィラーとして、超軽量強化樹脂の作製の開発、ソリューションプラズマ中でのメソポーラスシリカの合成および触媒の担持を進めている^{2),5)}。

東北大学金子研究室では、液中放電プラズマのプラズマ基礎特性解明を目的として、液中の気泡とプラズマの境界を模擬できる「気相-液相界面プラズマ」を安定に形成する手法を確立し、静電プローブ計測を用いてプラズマの諸特性を測定した。これまでのイオン液体を用いたパルス放電プラズマの時間分解プローブ特性測定によって培った技術を利用し、“水”と接触したプラズマの界面におけるプローブ測定に成功した。さらに、このプローブ計測手法を液中プラズマに適用し、水中での気泡形成から放電に至る過程において浮遊電位が特徴的な変化を示すことが観測され、水中放電初期の電気的特性を明らかにした。また、正パルス時と負パルス時でその特性が異なることを初めて明らかにし、水中プラズマの電位構造及びそれに伴う荷電粒子の輸送特性を詳細に調べた⁴⁾。

この気相-液相界面及び液中でのプラズマ電位構造を利用したプラズマプロセスによる新規ナノ物質創製実験を行い、カーボンナノチューブをテンプレートとしてナノ空間で単分散高密度ナノ粒子を合成することに成功した。さらに、ドラッグデリバリーシステムへの応用を目指して、気相-液相界面プラズマを用いて、ナノ粒子とDNAの複合物質を形成することに成功した。この手法は、長時間を有する還元剤を用いた従来の化学的合成法と異なり、プラズマによる還元で極めて短時間で合成でき、しかもプラズマ照射量、DNA濃度、DNA塩基種等を変化させることにより、ナノ粒子サイズ及びナノ粒子間の距離を自在に制御できることを明らかにした。

「由井」グループ

①研究のねらい

本グループでは、「ナノ微粒子反応場計測」の視点から研究を行い、ソリューションプラズマ場制御のための基礎を構築するとともに、その産業プロセスへのフィードバック知見を見出すことをねらいとする。このため、ソリューションプラズマの時空間反応に対応した時間分解光導波路紫外可視吸収分光法(高井グループ)、表面増強赤外分光(高井グループ)、近赤外ラマン分光(高井グル

ープ)等による反応場解析を強く補完するソリューションプラズマ顕微分光計測システムの開発を行う。

②研究実施方法

東京理科大の由井グループでは、「その場分析設備の整備」に関して、時間分解顕微分光装置の整備を行った。具体的には、酸化反応等に重要な水酸基ラジカルを高感度に追跡できるよう、より紫外域まで観測できる光学系の改良、共焦点光学系の最適化などにより、感度や空間分解能が飛躍的に向上した。その結果、発生ラジカル種の非線形振動現象が極めて再現性良く追跡できるようになった。「金属ナノ粒子分析」に関しては、反応場のプラズマ温度等をモニターするため、プラズマ温度の算出が容易な銅を用いて、計測した。その結果、電極からの溶出でナノ粒子を作る際の温度が8000K程度であることが見積もられた。「反応その場分析」の項目においては、高速度カメラを上記の開発した顕微鏡に接続し、ソリューションプラズマ生成時の状況のモニタリングに成功した。その結果、水蒸気のストリーム発生、気泡の電極間連絡、放電までのプロセスの詳細を実時間で計測することに成功した。また、プラズマ/水溶液界面物性評価への応用のための土台となる、電荷移動型色素を用いた溶液の物性評価に取り組み、新しい極性・粘性手法を開拓した³⁾。「基板界面その場分析」については、大気中(吸着水)存在下で、高周波誘導結合型プラズマジェットを貴金属基板表面に吹き付ける実験を行い、特有の表面濡れ性の向上現象を見出した。大気中の水蒸気の関与したラジカル反応、表面修飾・改質反応として興味深い。「分光系の超高感度化」について、反応化学種を同定すべく、原子線発光だけでなく、分子振動分光(ラマン計測)に着手、現在、透過率低減や散乱などの問題を回避できる近赤外非線形ラマン顕微分光装置の開発に着手した。レーザートラップ装置を兼ね備えている点が特徴であり、非線形光学現象によるナノ材料の高感度化分析への応用が期待できる。

「白藤」グループ

①研究のねらい

これまでのソリューションプラズマプロセスでは、二つの電極間の通電によるジュール加熱によって形成された気泡内での放電を利用している。本研究では、将来の装置設計に役立てるために、この二つの電極間でのジュール加熱による気泡発生を計算機によって模擬することを一つの目的とした。一方、将来のプロセスの大容量化に向けて、電極数の増加という方向でソリューションプラズマシステムの構築がなされている。ソリューションプラズマでは、気泡内放電とそれを取り囲む溶液との相互作用が重要なポイントであるため、気液界面を多数有する微細な放電の集積化という方向性もあり得る。そこで、本研究では、第2の目的として、液体中に埋没した電極間での放電という方式にとらわれずに気液界面を多数形成するという観点に立ち、微細な気液界面を有するマイクロプラズマの集積化という方法を用いたソリューションプラズマの可能性を明らかにすることを目的とした。

②研究実施方法

(1)ソリューションプラズマ場形成のための気泡形成モデル化

第一の目的を達成するために、有限要素法を用いることにより、電極間の電界の計算、ならびに流れる電流によるジュール加熱による媒質の温度上昇の計算、そして、沸騰による気泡発生をレベルセット法によって模擬する方法をとった。

すでに、実験的には気泡のサイズが印加電圧のパルス幅によって変わることが本領域研究によって明らかにされており、パルス幅の増加に伴って定常的に形成される気泡のサイズが大きくなることがわかっている。1回の気泡発生の時間スケールと多数回のパルス印加を行う際の時間スケールが大きく異なるため、現段階では、1回の気泡発生時のサイズが、電圧印加時間に対して、どのように変わるかを計算し、実験結果の傾向を模擬できるかどうかを検証した。その結果を図3に示す。同図より、概ね気泡のサイズの増加傾向を模擬できていることがわかり、今回適用したモデルが大きく現実から逸脱していないことがわかる。

実際のプロセス設計では、電極の直径や電極表面の凹凸、誘電体の直径、電極間距離、液体導電率などが設計パラメータとなる。また、放電そのものを模擬するまでには至っていないが、今回の気泡発生モデルの妥当性を明らかにしたことによって、新たなプロセス装置を開発する際に、試作によって検討する時間とコストを大幅に削減できると考えている。

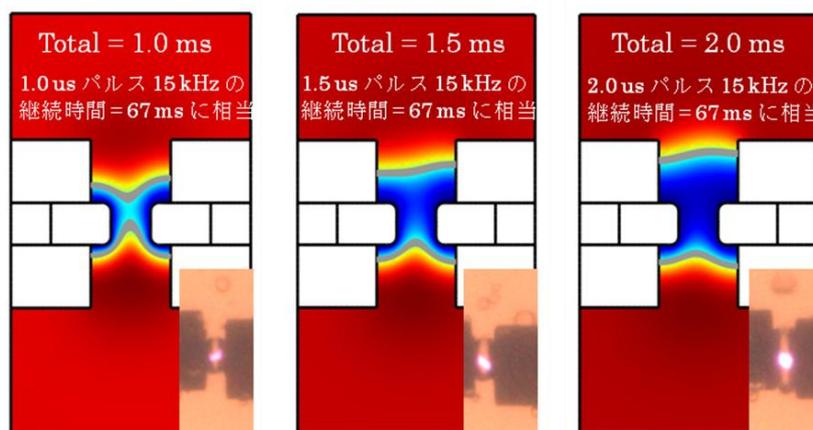


図3. 計算で模擬された気泡サイズと実験結果との比較
(電極直径 1mm, 電極間隔 1mm, 印加電圧 2kV).

(2)ソリューションプラズマ場形成のための新しい手段

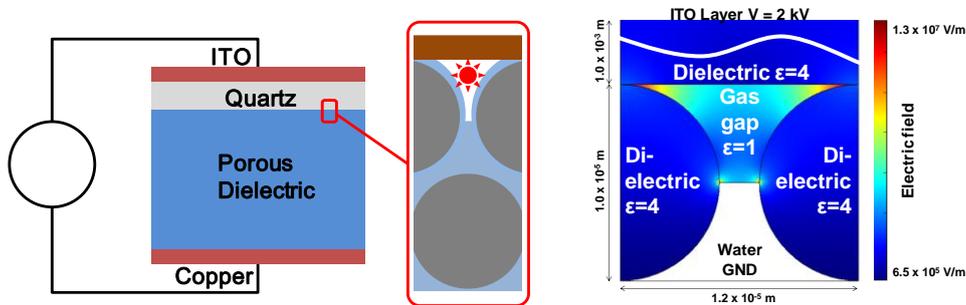


図4. 多孔質体を用いたマイクロソリューションプラズマの集積化概念図.

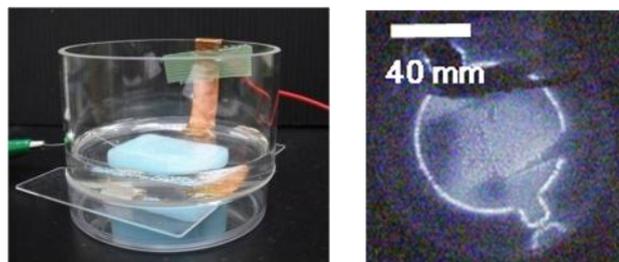


図5. 多孔体を用いた集積化マイクロソリューションプラズマの試作装置の外観図と
上面透明電極から観測した発光の様子.

「研究のねらい」において述べた多数の微細放電を形成する方法として、液体を含ませた多孔質の誘電体を用いた誘電体バリア放電を利用する。具体的には図4(左)のような構造を考えた。今回用いた多孔質体は、空隙直径がおおよそ数十 μm であり、上面から底面までトポロジカルに空隙がつながっているメラミン系スポンジを用いた。この多孔質体に液体を含ませ、図4のように、導体(ITO)、石英板(誘電体)、液体含有多孔質体、下部電極、という構造を形成すると、重力によって誘電体と多孔質体の界面におおよそ一つの空隙サイズ程度のガスギャップが形成される。したがって、誘電体と多孔質体の間には、微細な誘電体バリア放電の領域が多数集積化された状態となる。このガスギャップ内の電界分布がどのようになるかを計算したものが図4(右)である。誘電体と多孔体の骨格との間に強い電界が形成されることがわかる。これにより、微小な気液界面を多数有するマイクロソリューションプラズマの集積化が実現できると考えられる。

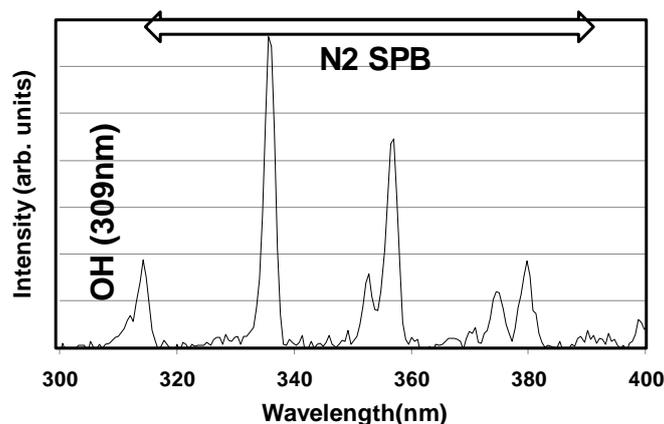


図6. 集積化マイクロソリューションプラズマの発光スペクトル.

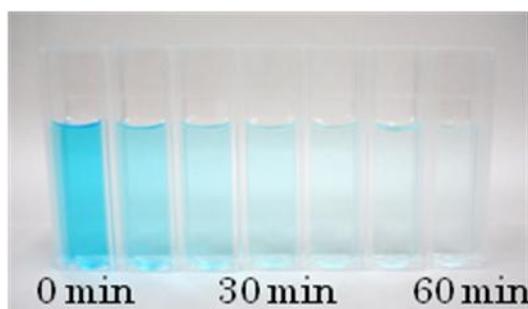


図7. 集積化マイクロソリューションプラズマによるメチレンブルー水溶液脱色の検証結果.

具体的に試作した装置を図5(左)に示す。図5(右)は、上面の透明電極から観測した放電発光の様子である。多数の微細放電が集積化したことによって、面放電のような状態が実現できていることがわかる。図6はこの放電による発光の分光計測結果である。形成されているガスギャップが空気によって形成されているため、窒素のセカンドポジティブバンドが主に観測され、水との接触によって形成されるはずのOHラジカルの発光は顕著には見られなかった。これは、用いた上部電極の透過率が低いことに起因すると考えられるため、水中に含まれている分子(メチレンブルーを利用)の分解を確認することによって、OHラジカルが形成されているかどうかを検証した。図7は、0~60分間の処理によるメチレンブルー水溶液の脱色結果を示したものである。メチレンブルーは還元によっても脱色するが、その場合、空気との接触によって再び着色する。今回の結果は、攪拌によっても脱色結果が変化しないことを確認しており、確かにメチレンブルー分子が分解していることを確認した。

以上の結果より、金属電極の向かい合わせ以外の手法として、微細な誘電体バリア放電を多数液面状で形成させる集積化マイクロソリューションプラズマという概念が実現可能であり、かつ、具体的な効果として、メチレンブルーの脱色というプロセスに適用可能であることがわかった。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

- (1) C. Miron, M.A. Bratescu, N. Saito, O. Takai, “Time-resolved Optical Emission Spectroscopy in Water Electrical Discharges”, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 30 (5), 619-631 (2010).
- (2) N. Pootawang, N. Saito, O. Takai, “Solution plasma process for template removal in mesoporous silica synthesis”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 126202 (2010).
- (3) Y. Someya, H.Yui, “Fluorescence lifetime probe for solvent microviscosity utilizing anilinoanthracene sulfonate”, *Anal. Chem.*, 82, 5470-5476 (2010).
- (4) Q. Chen, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Effects of Ionic Liquid Electrode on Pulse Discharge Plasmas in the Wide Range of Gas Pressures”, *Journal of Applied Physics*, 108, 10, 103301 (2010).
- (5) N. Pootawang, N. Saito, O. Takai, “Ag nanoparticles incorporation in mesoporous silica synthesized by solution plasma and their catalysis for oleic acid hydrogenation”, *Materials Letters*, 65, 1037-1040 (2011).
- (6) M.A. Bratescu, J. Hieda, T. Umemura, N. Saito, O. Takai, “Analysis of organic pollutant degradation in pulsed plasma by coherent anti-Stokes Raman spectroscopy”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 29 (3), 031302-1 (2011).
- (7) N. Pootawang, N. Saito, O. Takai, “Solution Plasma for Template Removal in Mesoporous Silica: pH and Discharge Time Varying Characteristics”, *Thin Solid Films* (2011) in press.
- (8) T. Kaneko, Q. Chen, T. Harada, and R Hatakeyama, “Structural and Reactive Kinetics in Gas-Liquid Interfacial Plasmas”, *Plasma Sources Science and Technology*, in press.

(4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願内訳(国内 2 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 6 件)