

「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」

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、これまでに電極構造や電圧周波数の制御により安定なソリューションプラズマ場を形成させることに成功している。さらに異形金ナノ微粒子の合成にも成功し、発光分光分析からプラズマ中で発生する H ラジカルなどの活性種が反応に関与しているという知見を得た。本年度は、①電極間距離と放電形態・安定性の相図を作製、②発光分光分析によりソリューションプラズマ中の電子温度の推定、活性種経時変化の計測に成功した。また、イオン液体とプラズマの接触による液・プラズマ界面でのシースの検討を行った。液・プラズマ界面では、液体の反応性によりシースの状況が大きく変動することを明らかにした。また、「ナノ微粒子合成・加工」では、Au ナノロッド、Pt ナノ微粒子、磁性 FePt ナノ微粒子、白金-炭素ナノ複合体などの合成を行った。一方、松田グループでは、これまでに時間分解型スラブ光導波路分光法を用いてソリューションプラズマ反応場のその場計測法の開発を行ってきた。本年度は引き続き、スラブ光導波路分光法を用いたナノ微粒子合成のその場計測法の構築を行うとともに、ソリューションプラズマ計測技術として Langmuir プローブの開発を行った。

今後、ソリューションプラズマ中で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-気相界面あるいは気-液界面に注目し、反応領域および反応因子を明らかに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 プローブの開発を進め、液・プラズマ界面での反応機構解明を重点的に行う。

2. 研究実施内容

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目指して、以下の研究項目を実施した。

(1) 高井グループ

「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」:

当グループでは、ソリューションプラズマ反応場制御をめざし、電極間距離と水中での放電形態・安定性の関係性を検討した。図1に電極間距離と放電状態の関係を示した。電極間距離が1mmの場合、プラズマは電極間を短絡する放電形態となった。一方、電極間距離が5mmの場合、両電極上で短絡しない放電形態となった。前者は、アーク放電であり、後者は、コロナ放電であった。各放電形態において、発生する活性種は異なり、前者では主としてHラジカルが発生し、後者では主としてOHラジカルが発生する。発光分光分析により、プラズマ中の電子温度を推定したところ、電極間をつながるプラズマの場合、電子温度は7000K(タングステン平等電極の場合)に達することがわかった。

また、イオン液体表面にプラズマを照射し、ひとつの液-プラズマ界面を形成させ、液体とプラズマの相互作用について検討した。この界面近傍では、シースが形成され、プラズマ相中の液相へのイオン衝撃により放出される二次電子・イオンがプラズマ状態に多大な影響を与えていることがわかった。

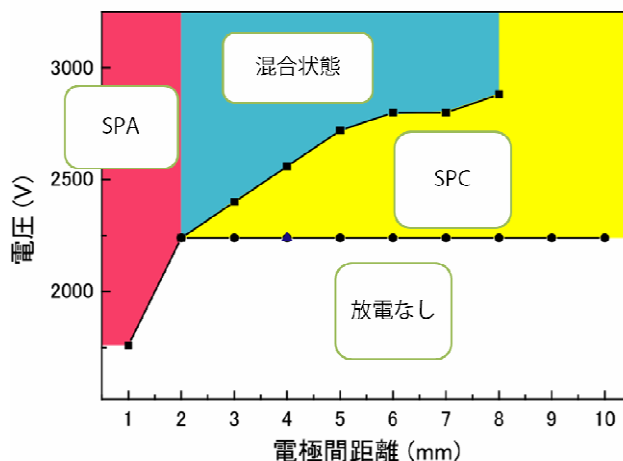


図 1. 電極間距離と放電形態・安定性の関係

「ナノ粒子合成・加工」:

本年度は、出発原料パラメータとし、金ナノロッドなどの異形粒子、白金ナノ微粒子、磁性 FePt ナノ微粒子、白金-炭素ナノ複合体の合成を行った。出発原料を変更することで、ソリューションプラズマ中での還元反応がどのように進行しているのか抽出する狙いがある。

異形 Au ナノ微粒子は、数種の界面活性剤(CTAB, CTAC, SDS など)の添加によって得られた(図 2)。通常、化学還元法では、界面活性剤は金ナノ粒子の特定結晶面に吸着するため、異方的な結晶成長が生じると理解されている。化学還元法では、CTAB を添加した際にのみ金ナノロッドが成長することが知られている。液・プラズマ界面では、CTAC を用いた場合にナノロッド形状が顕著に現れる。このことは、ソリューションプラズマ中

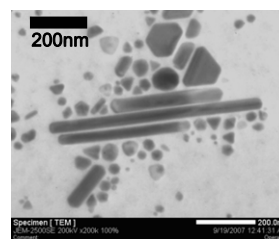


図 2. Au ナノロッドの電子顕微鏡写真

においても界面活性剤が特異吸着しているが、水溶液中とは明らかにそのアフィニティ機序が異なることを示している。液・プラズマ界面近傍での水の水素結合性の変化によるものと推察されるため、今後、この点を分光分析等により解明していく。

一方、Pt ナノ粒子合成では、添加物および電圧・パルス幅の制御により直径が最小 3nm の球状ものが得られた。また、同時にカーボン系材料(カーボンナノチューブ、カーボンナノボールなど)を溶液に混合することにより、カーボン系材料が単分散するとともに、その材料表面上に Pt ナノ粒子を担持させることに成功した。この合成例では、H ラジカルが金属の還元、OH ラジカルがカーボン系材料の親水化(酸化)を担っており、電気化学反応で見られるような酸化還元序列が存在することがわかる。その序列を示す一例として、FePt ナノ粒子合成を試みた。Fe 単体での還元は現状のソリューションプラズマ条件では困難である。しかし、鉄イオンと白金イオンからなる溶液を出発溶液とすることで、ソリューションプラズマにより合金ナノ粒子を得ることができた。これは、共析反応によるものであり、Pt が Fe の還元を誘起したことになる。このように、電気化学反応としての要素もソリューションプラズマはある程度含んだ反応システムであることが判明した。

ソリューションプラズマで生成できるナノ粒子の産業応用に向けた優位性を示すため、酸化物の合成も進めている。今後、非平衡条件下で結晶性の良好な酸化物ナノ粒子合成が可能にし、その優位性を立証する。

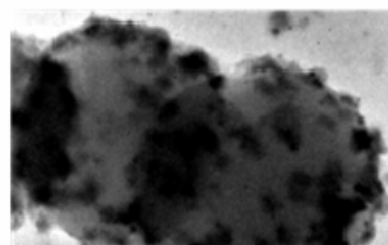


図 3. Pt@CNB の電子顕微鏡像

(2) 松田グループ

「ナノ微粒子反応場計測」

ソリューションプラズマ反応場のその場計測を目指し、①ソリューションプラズマに適応可能な Langmuir プローブの開発、②スラブ光導波路分光装置のソリューションプラズマ系への導入に関する研究を推進した。液体中で発生するプラズマ密度や電子密度などを検出計測する手段としてソリューションプラズマ用 Langmuir プローブの開発を行った。本年度は、プローブ空間配置の検討、外部からの電氣的ノイズの除去を試みた。ソリューションプラズマ用ノイズキャンセラーの開発により、静電誘導および電磁誘導に起因する雑音を低減できた。現在、プラズマ近傍までプローブを挿入し、正確に電流電圧特性の計測に成功している(図 4)。今後、完全にプラズマ系に挿入した際の問題点を解決し、平成 20 年度の完成をめざす。

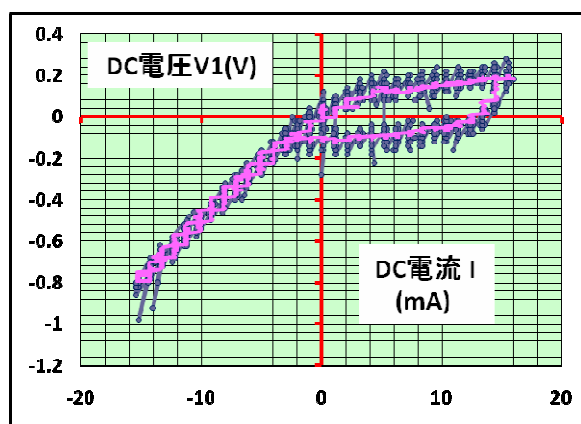


図 4. 開発したプローブによる電流電圧特性計測

スラブ光導波路分光装置を利用したソリューションプラズマ計測のため、放電電極の空間配置を検討し、導波路への光導入を試みた。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、つまり、プラズマ密度が高いことがわかった。この T 型電極配置は、電極を光導波路基板に近接させることが可能であるため、ソリューションプラズマ反応場のその場計測に適している。平成 20 年度は、実際にスラブ光導波路に光を導入し吸収分光分析を進めていく。

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

(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】ナノ微粒子反応場計測

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

(1) K. Baba, T. Kaneko, R. Hatakeyama

Ion Irradiation Effects on Ionic Liquids Interfaced with RF Discharge Plasmas
Applied Physics Letters, 90, 201501 (2007).

(2) 齋藤 永宏, 稗田 純子, C. Miron, 高井 治

ソリューションプラズマ材料プロセッシング

表面技術, 58 (12), 810 (2007).

(3) R. Hatakeyama, T. Okada, T. Kaneko

DNA Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes Formed by DNA Ion Irradiation in

Electrolyte Plasmas

Proceedings of the 4th Conference on Foundations of Nanoscience, 272 (2007).

(4) K. Baba, T. Kaneko, R. Hatakeyama

Generation and Characteristics of rf Discharge Plasmas in Contact with Ionic Liquids under Low Gas Pressure

Proceedings of the 28th International Conference on Phenomena in Ionized Gases (CD-ROM), 950 (2007).

(5) T. Kaneko, T. Okada, Y. Hirotsu, R. Hatakeyama

Encapsulation of Biomolecules into Single-Walled Carbon Nanotubes Using Electrolyte Plasmas

Proceedings of the 18th International Symposium on Plasma Chemistry (CD-ROM), 27P-136 (2007).

(6) K. Baba, T. Kaneko, R. Hatakeyama

Effects of Ionic Liquid Electrode on the Generation of Radio Frequency Plasmas

Proceedings of the 18th International Symposium on Plasma Chemistry (CD-ROM), 30P-70 (2007).

(7) T. Kaneko, K. Baba, R. Hatakeyama

Effects of Ionic Liquids on Radio Frequency Discharge Plasmas

Proceedings of the 5th Asia-Pacific International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technology, 90 (2007).

(8) 齋藤 永宏, 稗田 純子, C. Miron, 高井 治

ソリューションプラズマによるナノ微粒子合成と界面制御
粉碎, 51, 30 (2008).

(9) J. Hieda, N. Saito, O Takai

Reaction Dynamics for Gold Nanoparticles Synthesis in Solution Plasma

Proceedings of Materials Research Society Symposium, 105, HH03-39 (2008).

(10) Zhi-Mei Qi, Shanhong Xia, N. Matsuda

Time-resolved evanescent wave absorption spectroscopy for real-time monitoring of heme protein adsorption to glass

Analytical Biochemistry, 347, 196 (2008).

(11) Y. Ayato, A. Takatsu, K. Kato, N. Matsuda

Direct Electrochemistry of Hemoglobin Molecules Adsorbed on Bare Indium Tin Oxide Electrode Surfaces

Japanese Journal of Applied Physics, 47 (2), 1333 (2008).

(12) P. Baroch, N.Saito, O.Takai

Special type of plasma dielectric barrier discharge reactor for direct ozonization of water and degradation of organic pollution

Journal of Physics D: Applied Physics, 41, 085207 (2008).

(13) P. Baroch, N.Saito, O.Takai

Bipolar pulsed electrical discharge for decomposition of organic compounds in water

Journal of Electrostatics, in-press.

(14) J. Hieda, N. Saito, O Takai

Size-regulated Gold Nanoparticles Fabricated by a Discharge in Reverse Micelle Solutions

Surface and Coatings Technology, accepted.

(15) J. Hieda, N. Saito, O Takai

Exotic shapes of gold nanoparticles synthesized using plasma in aqueous solution

The Journal of Vacuum Science and Technology B, accepted.

(2) 特許出願

平成 19 年度国内特許出願件数: 1 件 (CREST 研究期間累積件数: 2 件)