

平成 30 年 8 月 31 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03584

研究課題名(和文) プラズマ電気化学の基盤確立と材料プロセスへの適用

研究課題名(英文) Foundation of plasma electrochemistry and its application to material process in liquid

研究代表者

朽久保 文嘉 (Tochikubo, Fumiyo)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：90244417

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,500,000円

研究成果の概要(和文)：グロー放電電解によって液中に誘起される液中反応をプラズマ電気化学と位置付け、その学術基盤確立と材料科学への展開を目的とし、プラズマ電気化学反応による液中反応の評価、磁性ナノ粒子生成、固体表面処理(官能基修飾)、を具体的課題として研究を行った。液中反応は、プラズマから液面へ入射する電子・イオン・活性種によって液中気液界面層の極薄い領域に誘起される反応を起点として展開することを明らかにした。この応用として、Au/Ag複合ナノ粒子、及び、マグネタイトナノ粒子を生成し、その生成過程について検討した。また、ポリプロピレンを対象材料として、プラズマ電気化学による親水化処理を行った。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this work is the academic foundation of plasma electrochemistry, which is regarded as the liquid-phase reaction induced by glow discharge electrolysis, and its application to material processes in liquid. For that purpose, we carried out (1) investigation of liquid-phase reaction in plasma electrochemistry, (2) magnetic nanoparticle generation, and (3) surface treatment of solid materials. It is clarified that the liquid-phase reaction is started from the very thin layer from the plasma-liquid interface by the electrons/ions/radicals irradiation of liquid surface from the glow discharge. For this application, Au/Ag composite nanoparticles and magnetite nanoparticles were synthesized and their synthesis processes were investigated. In addition, hydrophilization treatment of polypropylene as a target material was performed using plasma electrochemistry.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：プラズマ電気化学 グロー放電電解 プラズマ誘起液相反応 ナノ粒子生成 磁性ナノ粒子 溶存酸素  
表面処理

### 1. 研究開始当初の背景

近年、気液界面プラズマ（液体と接するプラズマ）に誘起された液中反応が注目されている。気液界面プラズマの材料科学への代表的な応用として、液中での金属ナノ粒子生成が挙げられる。例えば、 $\text{AgNO}_3$  水溶液へのプラズマ照射により銀ナノ粒子が、 $\text{HAuCl}_4$  水溶液へのプラズマ照射により金ナノ粒子が容易かつ高速に生成される。これは主として、プラズマから液面へ照射された電子、またはこれに伴い生成された H 原子によって液中の金属イオンが金属原子に還元され、これが過飽和限界状態となって核形成された後に成長するものと考えられる。電気分解において、一方の金属電極を直流グロー放電に置き換えたものはグロー放電電解と呼ばれる。これは気液界面プラズマの代表的形態の一つであり、プラズマ電極という特殊な電極を用いた電気化学反応系と見なすことができる。金属電極を用いた通常の電気化学では、液体の種類と濃度、電極材料、電流量によって反応が制御される。プラズマ電気化学では、これら液体の条件に加え、プラズマを形成するガスや電圧印加法によっても液中反応が制御される。即ち、電気化学で培われた手法にプラズマ電極の反応性を融合することで新しい液相反応場の展開が期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、グロー放電電解によって液中に誘起される化学反応系を“プラズマ電気化学”による新規反応系と位置付け、プラズマによって誘起される液中反応の理解を中心として学術へと展開するとともに、液中での材料プロセス技術としての基盤を確立することを目的とする。この目的を実現するために、以下の具体的な課題に取り組む。

- (1) 大気圧グロー放電を用いたプラズマ電気化学反応系における液中反応の評価。
- (2) プラズマ電気化学による磁性ナノ粒子の生成。
- (3) プラズマ電気化学による表面改質（固体表面の官能基修飾）。

### 3. 研究の方法

(1) 大気圧グロー放電を用いたプラズマ電気化学反応系における液中反応の評価

グロー放電電解の評価と複合金属ナノ粒子の生成：図 1 は本研究で用いたグロー放電電解の基本構造である。ステンレス製ノズル電極（内径 0.5 mm, 外径 0.8 mm）を液面上に設置し、もう一方の金属電極を液中に浸し、直流電圧を印加することで液面上に直流グロー放電を発生させる。ノズル電極から He ガスを流し、安定した直流グロー放電を形成する。この時、溶液の導電率や pH、一部のイオンや中性化学種を計測した。また、溶液として、 $\text{AgNO}_3$  水溶液や  $\text{HAuCl}_4$  水溶液を用いることで金属ナノ粒子生成を行った。実験によっては、陽極側と陰極側の水溶液をイオン交換膜

により分離した。更に、直流グロー放電に起因した溶液の流動性を評価するために、シュリーレン法により流動性を可視化した。

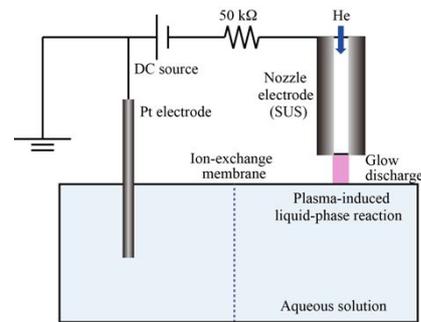


図 1 本研究で用いたグロー放電電解の基本構造

数値解析による液中気液界面層の反応解析：図 1 のグロー放電電解の構造を簡素化して次元でモデル化し、気中、及び、液中の荷電粒子や中性化学種に対する数密度保存式とポアソン方程式を計算することにより、グロー放電電解の構造（電位分布、荷電粒子や化学種の密度分布）を解析した。特に、直流グロー放電により液中に誘起される反応解析のため、液中気液界面層（気液界面から 1  $\mu\text{m}$  程度の領域）に着目した。

(2) プラズマ電気化学による磁性ナノ粒子の生成：イオン化傾向の小さな金イオンや銀イオンは還元され易く、金ナノ粒子や銀ナノ粒子の生成は比較的容易である。一方、イオン化傾向の大きな鉄イオンは水溶液中で還元されにくく、磁性ナノ粒子へ変換するには反応系のデザインが必要である。ここでは、図 2 に示す鉄電解とグロー放電電解の併用による磁性ナノ粒子生成の実験系を考案し、その反応経路の検討を行った。

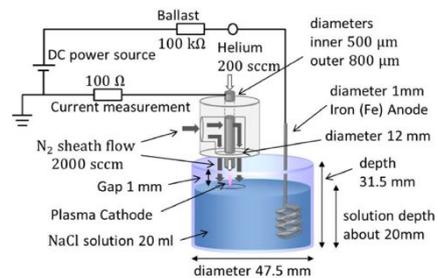


図 2 鉄電解とグロー放電電解の併用による磁性ナノ粒子生成の実験系

(3) プラズマ電気化学による表面改質：プラズマ電気化学による液中プロセスの可能性を調べるために、ポリプロピレンやポリエチレンの親水化処理を行った。液中で親水化の要因となる化学種を特定するために、 $\text{H}_2\text{O}_2$  と  $\text{OH}$  による親水化を試みた。次に、図 1 に示すリアクター内に対象となる材料のフィルムを設置してグロー放電電解による処理を行った後、フーリエ変換赤外分光光度計によるフィルム表面の官能基の計測、及び、接触角法によって親水性を評価した。

#### 4. 研究成果

(1) 大気圧グロー放電を用いたプラズマ電気化学反応系における液中反応の評価

グロー放電電解の評価と複合金属ナノ粒子の生成：図3は、陽イオン交換膜を用いて陽極側に200 μMのAgNO<sub>3</sub>水溶液を、陰極側に12.5 μMのHAuCl<sub>4</sub>水溶液(0.5%ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を含む)を準備し、グロー放電電解を行なった結果である。最初に、陰極側ではグロー放電から注入された電子、水の電子衝突解離により生成されたHラジカルによって金イオンが還元されて金ナノ粒子が生成され、これに伴って溶液の色は赤紫色へと変化した。このとき同時に、陽極側から銀イオンが陽イオン交換膜を通して陰極側に徐々に輸送される。十分に金イオンが消費された後、金ナノ粒子の周囲に銀が堆積してAu-core/Ag-shell構造を有するナノ粒子が生成され、溶液の色は黄色へと変色した。分光光度計による溶液の観測からも、ナノ粒子の表面プラズモン共鳴による金ナノ粒子から銀ナノ粒子への変化が観測された。Cl<sup>-</sup>濃度の計測より、HAuCl<sub>4</sub>水溶液中のAuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>は10分程度で還元され、これと同程度の時間スケールで銀イオンが輸送されることがわかり、Au-core/Ag-shellナノ粒子生成条件がイオン濃度、及び、その還元速度と関連から示された。

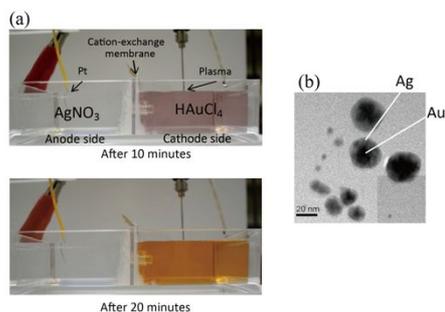


図3 陽イオン交換膜でAgNO<sub>3</sub>水溶液とHAuCl<sub>4</sub>水溶液を分離した系でのグロー放電電解によるAu-core/Ag-shellナノ粒子の生成。(a)溶液の変化、(b)粒子のTEM像。

直流グロー放電の発生に伴い、放電直下で液中に下向きの流れが発生することが確認された。この誘起流は、印加する電圧の極性、液体の導電率、イオン風を含むガス流に依存することが実験から確認された。数値流体解析より、その要因は液面での荷電粒子からの運動量移行(荷電粒子による圧力)であることが示唆された。液中の流れは、グロー放電直下での反応、特に、化学種の輸送において重要である。

数値解析による液中気液界面層の反応解析：ヘリウム直流グロー放電、及び、電解液から成るグロー放電電解の一次元モデルに対して数値解析を行なった。気液界面では、グロー放電から液面へ電子が入射した場合は水和電子が、正イオンが入射した場合は電荷交換衝突を介してH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>とOH<sup>-</sup>が形成されるとした。電解液としては、NaCl水溶液、及び、AgNO<sub>3</sub>水溶液を対象とした。図4は1 mMのAgNO<sub>3</sub>

水溶液に対して直流グロー放電から電子が入射した際の、液中気液界面層における各種化学種の分布を示したものである。液面から1 μm程度の薄い領域において主要な化学種の濃度が急激に変化しており、プラズマ電気化学反応はこの液中気液界面層に支配されることが明らかとなった。図4では、液面で生成された水和電子との反応によりAg<sup>+</sup>が還元されて核形成につながる反応が開始している。また、液面近傍では、水和電子と水分子との反応によってpHが10~11となる。これより、グロー放電電解では、水和電子が容易に形成され、この水和電子の反応が極めて重要であることが示された。

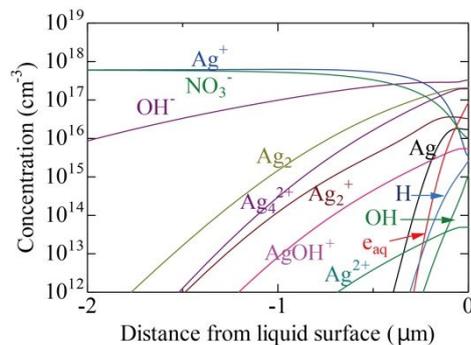


図4 大気圧Heグロー放電と1 mMの硝酸銀水溶液を想定した直流グロー放電電解における液中気液界面層での各種化学種の濃度分布。液面への電子入射を想定している。

(2) プラズマ電気化学による磁性ナノ粒子の生成：NaCl水溶液を電解質として、図2に示した実験装置で磁性を有するマグネタイトナノ粒子の生成を試みた。これは、アルカリ性の環境下、鉄電解によるFe<sup>2+</sup>の供給、一部のFe<sup>3+</sup>への酸化、マグネタイトナノ粒子の合成、という過程を意図したものである。電流値が同じであっても、導電率によって生成される粒子が異なり、この原因が溶存酸素であることが確認された。即ち、溶存酸素濃度が高い場合はFe<sup>3+</sup>への過剰な酸化によってヘマタイトが合成されるのに対し、適切な溶存酸素濃度ではマグネタイトが合成されることが明らかになった。図5は初期溶存酸素濃度の違いによる溶液の変化の様子を示している。また、図6はこの時に生成された粒子の物性値を調べたものであり、低溶存酸素濃度時にはマグネタイトを示す結晶構造が、高溶存酸素濃度時にはヘマタイトを示す結晶構造が確認される。これは、プラズマ電気化学の反応系において、放電プラズマを形成するガスの種類、溶液中の化学種の種類のみならず、溶液に溶け込むガスも反応系を制御する因子となることを表す。

溶存酸素濃度によるFe<sup>2+</sup>の酸化過程、及び、時間スケールを調べるために、液中反応過程をモデル化して数値計算による反応解析を行った。溶液のpHに依存した水溶液中でのFe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>の平衡過程、水酸化物を含むFe<sup>2+</sup>からFe<sup>3+</sup>への酸化速度と実験結果の比較より、鉄電解で供給されたFe<sup>2+</sup>は、FeOH<sup>+</sup>からFeOH<sup>2+</sup>



図 5 鉄電解とグロー放電電解の併用による粒子合成時（放電電流 5 mA, 15 分後）の溶液の写真．初期溶存酸素濃度は(a)8.77 mg/L, (b)2.03 mg/Lとした．(a)ではヘマタイトが, (b)ではマグネタイトが合成されている．

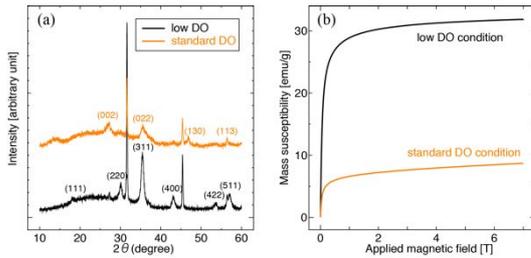


図 6 高溶存酸素濃度(8.77mg/L)と低溶存酸素濃度(2.03 mg/L)の条件で生成された粒子の(a)X線回折による結晶構造解析と(b)磁化率．

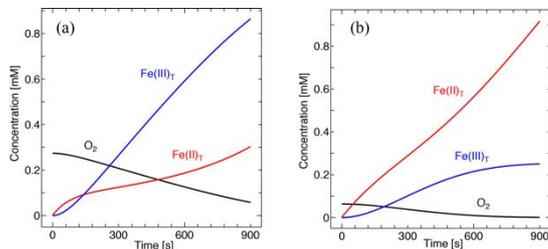


図 7 数値解析による液中の全第一鉄 ( $\text{Fe(II)}_{\text{T}}$ ), 全第二鉄 ( $\text{Fe(III)}_{\text{T}}$ ), 溶存酸素濃度の変化．(a)高溶存酸素濃度条件(8.77mg/L), (b)低溶存酸素濃度(2.03 mg/L)条件．

へと酸化されること、溶存酸素濃度によって  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の濃度比が異なること(図7参照)、酸化反応には酸化力の強い  $\text{O}_2$  ではなく、溶存酸素が直接に関与すること、などが明らかになった。

### (3) プラズマ電気化学による表面改質

親水化に寄与する化学種の特定：水溶液中でポリプロピレン(PP)やポリエチレン(PE)の親水化に寄与する化学種を特定した。まず、各種濃度の  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中に PP や PE のフィルムを浸して経時変化を調べたが、親水化されなかった。次に、 $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中に水銀ランプから UV 光を照射して OH ラジカルを生成した。その結果、図 8 の示すように、PP や PE の親水化処理は OH ラジカルによって可能であり、

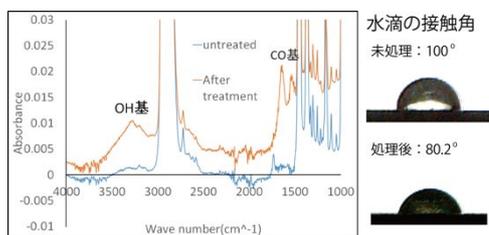


図 8 過酸化水素/UV による OH ラジカル処理前後でのポリプロピレンの表面の官能基、及び、水滴の接触角の変化．

かつ、寿命の短い OH ラジカルはフィルムの極近傍で生成される必要があることが明らかとなった。

プラズマ電気化学によるポリプロピレンの表面改質：図 1 の実験装置（但し、イオン交換膜は用いない）に NaCl 水溶液, KCl 水溶液などの電解質を用い、印加電圧の極性、放電電流値、液面から PP フィルムまでの距離等をパラメータとして、PP フィルムの親水化処理を試みたが、親水化されなかった。この原因は、液中気液界面層で生成された OH ラジカルが PP フィルム表面へ到達しないためと考えられる。なお、この実験条件は先行研究(V.A. Titov et al., J. Col. Int. Sci., 300 (2006) p.640)を模擬したものである。よって、PP フィルム表面の近傍で OH ラジカル生成を行うために、フェントン法による OH ラジカル供給を試みた。この実験系は電解液の濃度などの条件を除けば、図 2 と同様であり、鉄電解により  $\text{Fe}^{2+}$  を、グロー放電電解によって  $\text{H}_2\text{O}_2$  を液中に供給し、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の反応で OH ラジカルを生成するものである。いずれの化学種も溶液全体に供給可能なため、PP 表面でも OH ラジカル生成が期待される。図 9 はグロー放電電解によるフェントン反応を利用した PP 表面処理の結果である。図 8 の場合と同様に、処理によって PP 表面に OH 基や CO 基が観測され、また、接触角の減少が確認された。即ち、OH ラジカルによる表面処理によって親水化されたことが示された。この手法による表面処理は、溶液に接する全領域で親水化処理できる利点を有する反面、多くの OH ラジカルが無駄に消費される欠点もある。よって、より効率的に OH ラジカルを材料表面近傍で生成する手法の確立が必要である。

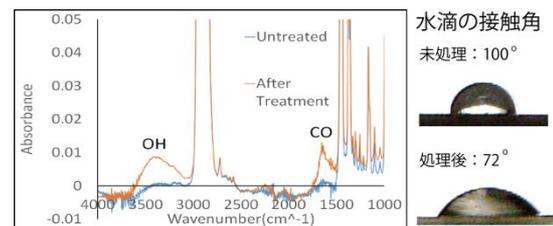


図 9 鉄電解/グロー放電電解併用によるフェントン法を用いたポリプロピレンの表面処理前後での表面官能基、及び、水滴の接触角の変化．

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

Y. Yamazaki, N. Shirai, Y. Nakagawa, S. Uchida, F. Tochikubo, Chemical reaction process for magnetite nanoparticle synthesis by atmospheric-pressure DC glow-discharge electrolysis, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Accepted (2018 年 6 月).

N. Shirai, T. Yoshida, S. Uchida, F. Tochikubo, Synthesis of magnetic nanoparticles by

atmospheric-pressure glow discharge plasma-assisted electrolysis, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 56, 2017, 076201

DOI:10.7567/JJAP.56.076201

F. Tochikubo, T. Aoki, N. Shirai, S. Uchida, Characteristics of liquid flow induced by atmospheric-pressure DC glow discharge in contact with liquid, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 56, 2017, 046201

DOI:10.7567/JJAP.56.046201

〔学会発表〕(計 36 件)

埴拓巳, 中川雄介, 内田諭, 柘久保文嘉, 「グロー放電電解によるポリプロピレンの液中での親水化処理」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月 17 日, 早稲田大学(東京都)

柘久保文嘉, 内田諭, 「液中での銀ナノ粒子生成における大気圧グロー放電電解のシミュレーション」, Plasma Conference 2017, 2017 年 11 月 22 日, 姫路商工会議所(兵庫県・姫路市)

北風直志, 白井直機, 中川雄介, 内田諭, 柘久保文嘉, 「大気圧グロー放電による液中での金属ナノ粒子生成とその機能化」, Plasma Conference 2017, 2017 年 11 月 21 日, 姫路商工会議所(兵庫県・姫路市)

F. Tochikubo, Simulation of glow discharge electrolysis for material processing in liquid, The XXXIII Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, 2017 年 7 月 13 日, Estoril(ポルトガル)

山崎裕也, 内田諭, 柘久保文嘉, 「液体電極を有する大気圧直流グロー放電によって誘起される電解反応を用いたマグネタイトナノ粒子合成における液中反応経路の検討」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 17 日, パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市)

F. Tochikubo, Liquid-phase reaction during magnetite nanoparticles synthesis using plasma-induced electrolysis, 2016 MRS Fall Meeting, 2016 年 11 月 30 日, ボストン(米国)

Y. Yamazaki, N. Shirai, S. Uchida, F. Tochikubo, Effect of dissolved oxygen on magnetic nanoparticles synthesis by atmospheric-pressure plasma in contact with liquid, 13th Asia-Pacific Conf. on Plasma Sci. Technol., 2016 年 5 月 19-22 日, 上海(中国)

二戸愛仁, 白井直機, 内田諭, 柘久保文嘉, 「液体電極を用いた大気圧グロー放電による金ナノ粒子合成と放電条件との相関」, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 21 日, 東京工業大学(東京都)

白井直機, 二戸愛仁, 内田諭, 柘久保文嘉, 「大気圧プラズマ電気分解による複合金属ナノ粒子の合成」, 第 25 回日本 MRS 年次大会, 2015 年 12 月 8-10 日, 横浜情報文化センター(神奈川県横浜市)

柘久保文嘉, 青木拓也, 白井直機, 内田諭, 「液体と接する大気圧直流グロー放電によって誘起される液中の流動特性」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 13 日, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

他 26 件

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/gdpal/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柘久保 文嘉 (TOCHIKUBO FUMIYOSHI)

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 90244417

(2) 連携研究者

白井 直機 (SHIRAI NAOKI)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号: 80552281

篠原 正典 (SHINOHARA MASANORI)

佐世保工業高等専門学校・電気電子工学科・准教授

研究者番号: 80346931