

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 10 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03585

研究課題名(和文) マイクロ流路内輸送型液中プラズマの生成と制御

研究課題名(英文) Generation and control of plasma in microfluidic channels

研究代表者

白藤 立 (SHIRAFUJI, Tatsuru)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10235757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：3Dプリンタによるマイクロ流路に微細気泡と液体の混相媒質を流し、パルス電圧を印加することによって多数のマイクロな液体とプラズマと接触する系を実現した。この系はナノ粒子合成、水中有機物の分解、過酸化水素合成に応用可能であり、多孔質体の流路構造設計によるプロセス制御の可能性も示した。また、プラズマの直接的効果が及ぶ液面直下の極薄マイクロ反応場を利用することにより、先例のないナノ粒子含有薄膜の形成プロセスを実現した。その際、ナノ粒子の高密度化や粒径均一化の可能性を示した。さらに、大気圧プラズマ弾丸がマイクロ流路に伝搬することも確認し、連続多孔体である骨再生足場の親水化処理に利用可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：A gas/liquid mixed medium is flowed through a micro flow channels fabricated by a 3D printer and a pulse voltage is applied to realize a system in which a large number of microplasma are in contact with liquid. This system can be applied to nanoparticle synthesis, decomposition of organic contaminants in water, hydrogen peroxide synthesis. It has been also shown that process control is possible by designing the flow channel structure. In addition, by using a ultra-thin micro reaction field directly beneath the liquid surface where the direct effects of plasma can reach, thin films with embedded nanoparticles have been fabricated. It has been also shown that size-regurated high density nanoparticles are formed in the films. Furthermore, it has been confirmed that the atmospheric plasma bullets propagate through the micro flow channels. This technology can be applied to the hydrophilic treatment of bone regeneration scaffolds.

研究分野：プラズマ材料プロセス

キーワード：液中プラズマ プラズマ弾丸 人工流路 3Dプリンタ マイクロ化学 ナノ粒子 水浄化 骨再生

1. 研究開始当初の背景

近年、液面上もしくは液体中といった液体が関与するプラズマが注目されており、水浄化、各種物質の合成や処理、滅菌などへの応用を目標とした研究が行われている。こうした液体関与プラズマが、従来の固体を境界面として持つ気相プラズマ化学や、従来の溶液化学と根本的に異なる点は、溶液化学では期待できない短寿命活性種を液中反応に寄与させることができること、であると申請者は考えている。

しかし、活性種の液中での寿命は極めて短く、プラズマの接触後、1 ms における OH ラジカルの密度は、深さ 0.5 μm で界面の 1/100 となる。それによって誘起された液相化学種 (例えば H_2O_2 , O_2^- , HO_2 など) の密度も、深さ 5 μm で 1/100 となる。これに対し、これまでの液体関与プラズマでは、深さ数 mm (またはそれ以上) の液体にプラズマが接触している、あるいは、深さ数 cm の液中に数 mm 程度のプラズマが埋没しているような例がほとんどである。この原因は、そのような方式が最も簡便で容易であるからである。

このような大容量液体の場合、プラズマは溶液反応のトリガーとしての役割は担っているが、全反応系のほとんどは液中反応によって支配されている、もしくは、深部の液相は反応系に関与していない、ということになる (そのため攪拌などが利用されている)。液体関与プラズマをより深化させるためには、上記の根本に立ち戻って考える必要がある。

プラズマが関与していることを積極的かつ効率良く利用し、上記の液体関与プラズマの特徴を際立たせるためには、プラズマと接する液体の深さを可能な限り浅くすることが望ましい。申請者が調べた限り、(多くの研究者がそれに気づいてはいるが) このような視点に立った液体関与プラズマの研究を具体的に実施した例はまだない。

上記のような方向で研究する意義は、以下の三つであると申請者は考えている。

- プラズマが関与しているからこそ起こる反応の積極的利用
- 微小寸法に特有の反応や輸送過程の積極的利用
- 処理可能液体容量が微小でも、集積化すれば大容量処理が可能

既に、プラズマが関与しないマイクロ化学の分野では、こうした微量液体を対象とした反応プロセスが研究されており、拡散が十分に起こった後に空間的に均一な反応が進行することや、極めて大きい表面積/体積比を活用した触媒効果の促進などがなされている。こうした特徴は、プラズマが関与した場

合においても、重要な働きをすると予測される。例えば、ナノ粒子の合成反応は液相で起こると理解されているが、界面近傍と液体深部で反応レートが異なれば、異なるサイズのナノ粒子が形成されることになり、粒径が不揃いになるが、反応レートがほぼ均一と仮定できるような気液界面近傍だけを利用することができれば、高密度かつ粒径の揃ったナノ粒子を高速で合成できる可能性がある。

2. 研究の目的

従来の液体関与プラズマプロセスでは、大容量の液体の中で、点状のプラズマが生成されている (これを OD SP と呼ぶ)。そのため、プラズマからの直接的な効果が及ぶのは、気液界面直下に存在するごく一部の液相だけであり、大半の液相はプラズマからの直接的な効果は及ばない。

申請者は、多孔質誘電体中における気液混合媒質中で多数のマイクロプラズマの生成に成功し、個々のプラズマに対する液体量が小さくても、大量処理が可能な系の基礎を実現し、これを集積化マイクロソリューションプラズマ(3DIMSP)として研究を進めてきた。

本研究では、3DIMSP の各種可能性を開拓するとともに、多孔質体で形成される流路の素性がプロセス結果に及ぼす影響を調べることにより、将来のプロセス設計の際に必要な指針を得ることを目的とした。

また、プラズマが直接的に関与する気液界面のみでの反応プロセスにも注目し、プラズマが関与しているからこそ起こる反応の積極的利用の可能性を探索することも目的とした。

3. 研究の方法

申請者は、既に本研究の予備検討の段階で上記の 3DIMSP を実現しているが、これまでに用いた多孔質体は、空孔径がランダムな自然発生的な連続多孔質体であった。より工学的に流路構造などを操作するためには、空孔の幾何学的な構造を自在に操ることが必要となる。そこで、本研究では 3D プリンタを用いた多孔質体流路の作製、ならびにその人工多孔質体を用いた 3DIMSP 生成を実施した。図 1 は、製作した人工多孔体の設計図の一例である。このような新規人工多孔質体を用いた 3DIMSP の基本的な放電特性を調べるとともに、ナノ粒子合成、水中有機物分解、水中殺菌、過酸化水素合成などの各種材料プロセスに適用し、産業応用の可能性について検討した。

4. 研究成果

(1) マイクロ流路の構造が 3DIMSP を用いたナノ粒子合成プロセスに及ぼす影響

3D プリンタを用いて製作された格子状多孔質誘電体の場合にも、従来から用いていた自然発生的な多孔質誘電体の場合と同様に、パルス電圧を印加することによって、多数の

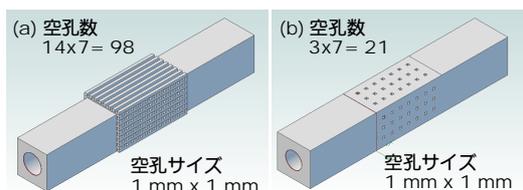


図 1. 3D プリンタによって製作した異なる流路の多孔質体の設計図.

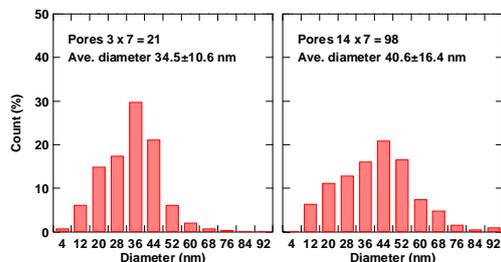


図 2. 異なる流路の多孔質体を用いた 3D IMSP で合成した金ナノ粒子の粒径分布.

マイクロな液体とプラズマとが接触するシステムを実現できることを明らかにした.

また、このプロセス手法を用いて金ナノ粒子を合成する際に、多孔質体の空孔数を $14 \times 7 = 98$ から $3 \times 7 = 21$ に低下させると、図 2 に示すように、金ナノ粒子の粒径分布が $40.6 \pm 16.4 \text{ nm}$ から $34.5 \pm 10.6 \text{ nm}$ となり、粒径分布の広がり約 6 nm 抑制された.

これは、当初目的とした液相厚が異なることによって液中反応の均一性が変化したためであると考えられる. 但し、金ナノ粒子が導電性であるために、多孔質誘電体の表面が導電性をもち、長時間のプロセスが困難であることが明らかとなった.

(2) マイクロ流路を用いた 3DIMSP による水中有機物分解

3D プリンタを用いた 3DIMSP の適用先として、多孔質誘電体の表面の導電性変化の懸念が無いメチレンブルー分解に適用し、メチレンブルー分解が高効率で可能であることを明らかにした. また、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析によって、これまで十分に明らかにされていなかった液中プラズマ中でのメチレンブルー分子の分解反応過程の詳細を明らかにした.

(3) マイクロ流路を用いた 3DIMSP による大腸菌殺菌

浸透圧調整された水溶液中の大腸菌を 3DIMSP によって殺菌することが可能であることを明らかにした. また、当該 3DIMSP によって脱イオン水を処理した後、その水を用いた浸透圧調整水溶液を調整すると、その調整水に大腸菌を殺菌する能力が備わっており、製造直後よりも 24 時間室温大気中で

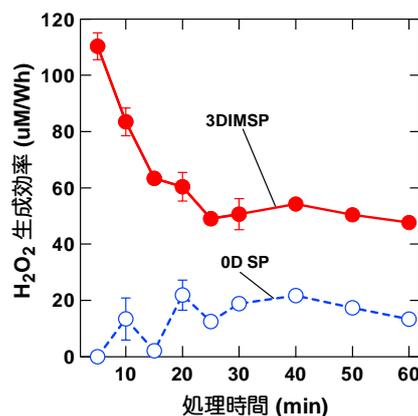


図 3. 3DIMSP による過酸化水素の合成効率.

放置した処理水を用いた場合でも、高い殺菌能力を維持していた. しかし、詳細を調べたところ、水中に生成された過酸化水素が殺菌の主な原因であることが示唆された.

(4) マイクロ流路を用いた 3DIMSP による過酸化水素のオンサイト合成

以上のように、プラズマプロセスが薬液添加と同等の場合には、プラズマを利用する価値はない. しかし、通常はプラントレベルの大規模な装置でマスプロダクションされる過酸化水素が電気と水だけで簡便に合成できることについては、利用価値がある. 実際に、小規模装置によるオンサイト過酸化水素合成に関する検討がなされている. 3D IMSP の過酸化水素合成法としての可能性を調べたところ、図 3 に示すように、従来の 0D SP と比較すると格段に合成効率が高いことが明らかとなった. しかし、処理時間が長くなるに従って、処理効率は大きく減少した. この原因は、処理時間が長くなるに従って、水中に含まれるイオン種の密度が高くなり、水の導電率が高くなることであった. この問題については、処理対象の水を循環させているときにイオン交換樹脂を通過させ、導電率を低い状態に維持することで解決可能であると考えている.

(5) 3DIMSP に対するマイクロバブル援用の効果

3D プリンタ技術を用いたマイクロ流路中で生成される 3D IMSP は、流路中での生成物や液体自身の導電率が高いと、放電維持が困難であった. そこで、有効媒質的な視点で導電率を低下させることができると考えられるマイクロバブルを循環中の液体に含有させ、含有させた気泡の存在比が放電特性に与える影響を調べた. その結果、図 4 に示すように、従来の 3D IMSP では、液体の導電率が $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ を超えると放電開始が不可能であったのに対し、マイクロバブルの援用により、 $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ まで放電が可能となることを明らかにした.

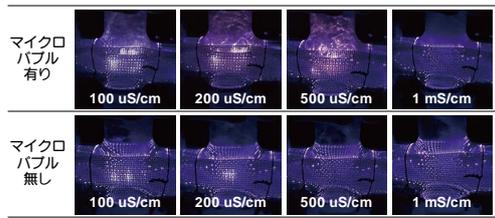


図4. マイクロバブルの有無が3DIMSPの放電状態に与える影響.

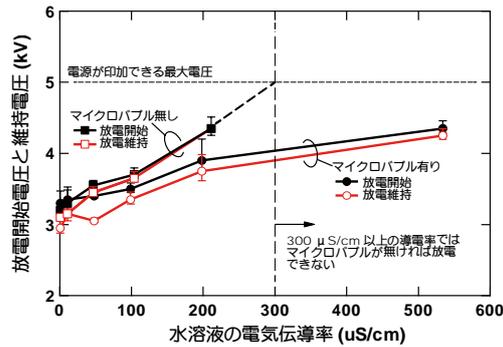


図5. マイクロバブルの有無が3DIMSPの放電開始および維持電圧に与える影響.

また、放電開始電圧と放電維持電圧の水導電率依存性を調べたところ、図5に示すように、マイクロバブルを援用した場合には、若干であるが、放電開始電圧と維持電圧を低下させることができた。

(6) プラズマが関与しているからこそ起こる反応の積極的利用

マイクロ流路を援用した3DIMSPは、多数の気泡内プラズマが液体と接することを特徴とし、その結果として、従来の点型のOD SPよりもプロセス効率がよいことが有機物分解や過酸化水素合成の研究から明らかになった。3DIMSPには、こうした見た目の特徴だけではなく、プラズマと接する液相の厚みが従来のOD SPと比較すると薄いという特徴もある。これは、プラズマが直接的に関与する領域だけを重点的にプロセスに利用していることに相当する。そこで、この特徴だけを抽出するために、図6に示すような実験装置を製作し、気液界面プラズマの基礎研究を実施した。

図6の装置における水溶液として、塩化金酸水溶液にナノ粒子凝集防止用の界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウムを添加した水溶液を用いると、液面上で発生した誘電体バリア放電(DBD)によって、液中に分散した金ナノ粒子が形成され、水溶液の色は赤紫色に着色する。この結果については、多くの研究者が報告している典型的なナノ粒子合成プロセスと同様の結果である。

一方、凝集防止用の界面活性剤として重合しやすいゼラチンを用いた場合には、放電を

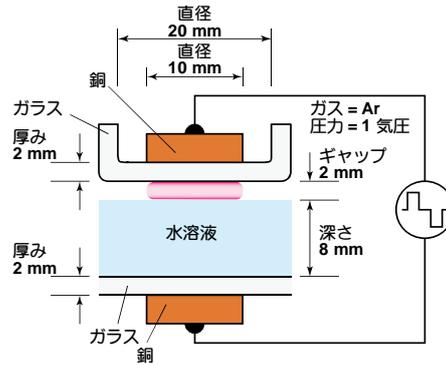


図6. 気液界面プラズマに関する基礎的検討のために製作した液面上DBD装置の概念図.

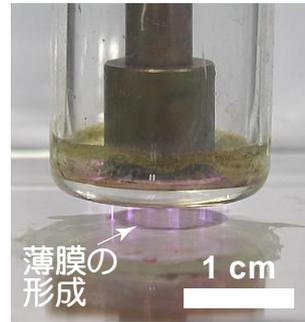


図7. 液面上DBD装置の概念図.

行っても水溶液が赤紫色になることはなく、図7に示すように、液面上に赤紫色の薄膜が形成されるという、これまでにない現象を見出した。

赤外吸収分光による膜の分析によって、当該膜がゼラチン重合体であることを明らかにした。また、その薄膜中には、赤紫色の原因である分散した金ナノ粒子が含有されていることをエネルギー分散型X線分析と透過電子顕微鏡観察により明らかにした。ナノ粒子粒径分布を観察したところ、図8に示すように、粒径が極めて揃ったナノ粒子が形成されている部分があることが明らかとなった。これは、図9に示すように、液面上で伸張する薄膜の最外縁部において、生成されたナノ粒子の迅速な捕獲機構が働いているためであると考えている。開放空間系のマイクロ流路として、当初は微細液滴ジェットの実現を想定したが、マクロなプラズマと接する液面上においても、伸張する薄膜の最外縁部にマイクロ化学の概念で説明されるプラズマならではのマイクロ反応場が存在することを見出したことは、本研究の大きな研究成果であると考えている。

この新規プロセスの制御因子を明らかにするために、印加するバイポーラパルス電圧の正負の振幅を独立制御し、電子とイオンの寄与が及ぼす影響を調べた。その結果、正極性(電子が液面に寄与する)の場合に、ナノ粒子の密度が向上することを明らかにした。

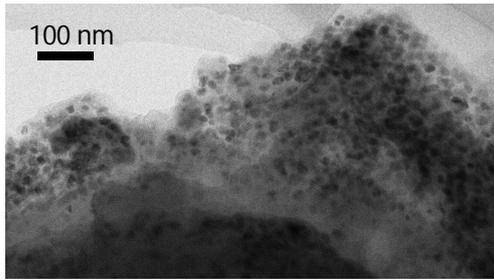


図 8. 液面上 DBD によって成膜された薄膜の TEM の明視野像.

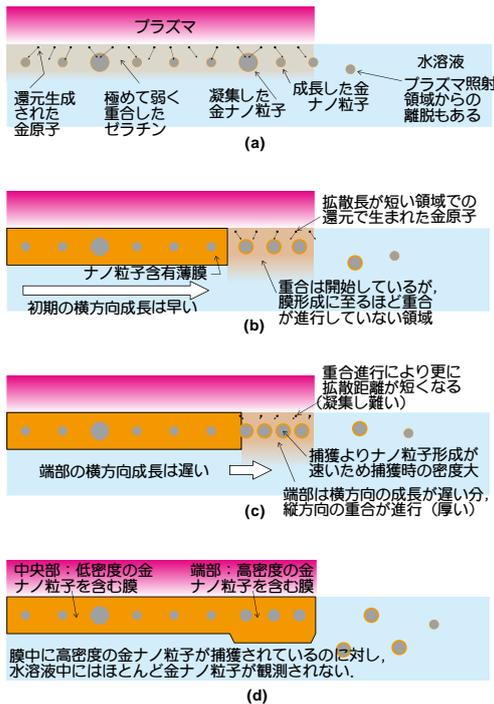


図 9. 液面上 DBD によって成膜された薄膜の TEM の明視野像.

(7) 気相マイクロ流路を伝搬するプラズマのプロセス応用

本研究では、当初マイクロ流路を流れる媒質として液体を想定していたが、プラズマ自身がマイクロ流路を伝搬する場合も検討した。具体的には、骨再生スキュッフォールドとして利用されている連続多孔質誘電体に大気圧プラズマジェットを照射し、その内部の親水化を試みた。その結果、プラズマ弾丸の流路内伝搬により、通常ではガス導入が困難な微細な流路内を親水化できることを明らかにした。

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 8 件)

① 白藤 立, 液体が関与するプラズマ材料プ

ロセシング, 表面と真空 61, 119-130 (2018). [査読有]

DOI:10.1380/vss.61.119

② T. Shirafuji and Y. Sawada: Effects of ambient air on the characteristics of an atmospheric-pressure plasma jet of a gas mixture of highly N₂-diluted O₂ on a sliding substrate, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 01AA06 (10pp) (2018). [査読有]

DOI: 10.7567/JJAP.57.01AA06

③ T. Shirafuji, Y. Nakamura, S. Azuma, N. Sotoda, and T. Isshiki: Au-nanoparticle-embedded cross-linked gelatin films synthesized on aqueous solution in contact with dielectric barrier discharge, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 0102BE (8pp) (2018). [査読有]

DOI: 10.7567/JJAP.57.0102BE

④ S. Imai, Y. Sakaguchi, and T. Shirafuji: Simultaneous generation of acidic and alkaline water using atmospheric air plasma formed in water, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 0102BC (6pp) (2018). [査読有]

DOI: 10.7567/JJAP.57.0102BC

⑤ T. Shirafuji, Y. Ishida, A. Nomura, Y. Hayashi, and M. Goto: Reaction mechanisms of methylene-blue degradation in three-dimensionally integrated micro-solution plasma, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 06HF02 (6pp) (2017). [査読有]

DOI:10.7567/JJAP.56.06HF02

http://dlistv03.media.osaka-cu.ac.jp/il/meta_public/G0000438repository_13474065-56-6S2-06HF02

⑥ 白藤 立, 竹内 希: プラズマと液体との相互作用, プラズマ・核融合学会誌 92, 693-699 (2016). [査読有]

http://www.jspf.or.jp/Journal/PDF_JSPF/jspf2016_09/jspf2016_09-693.pdf

⑦ T. Shirafuji, M. Iwamura, R. Taga, Y. Kashiwagi, K. Nakajima, Y. Ogata, K. Tanaka, A. Tachibana, and T. Tanabe: Acquisition of cell-adhesion capability of the surface of crosslinked albumin films irradiated with atmospheric-pressure plasma jets, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (7S2), 07LG03 (5pp) (2016). [査読有]

DOI: 10.7567/JJAP.55.07LG03

http://dlistv03.media.osaka-cu.ac.jp/il/meta_public/G0000438repository_00214922-55-7S2-07LG03

⑧ T. Shirafuji, A. Nomura, Y. Hayashi, K. Tanaka, and M. Goto: Matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometric analysis of degradation products after treatment of methylene blue aqueous solution with three-dimensionally integrated microsolution plasma, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (1S), 01AH02 (5pp) (2016). [査読有]

[学会発表] (計 65 件)

- ① T. Shirafuji: Treatment of inner surfaces in bone regeneration scaffold using propagation of plasma bullets, The 10th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (2017)
- ② 白藤 立: 液中プラズマ研究の現状と課題, Plasma Conference 2017 (2017)
- ③ T. Shirafuji: Processing of materials using low temperature atmospheric pressure plasmas in contact with solid or liquid surfaces, The 4th International Symposium on Hybrid Materials and Processing (2017)
- ④ 白藤 立: 大気圧プラズマと液体の相互作用, 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会プラズマ材料科学スクール 大気圧プラズマの基礎: プラズマ生成, 気相反応から表面相互作用まで (2017)
- ⑤ T. Shirafuji: Time- and space-resolved OES on plasma in contact with water, The 4th International Workshop and The 3rd International Mini Workshop on Solution Plasma and Molecular Technologies (2016)
- ⑥ 白藤 立: 多孔質誘電体を用いた液中プラズマプロセッシング, 液中プラズマとその応用公開研究会 (2016)
- ⑦ T. Shirafuji: Micro solution plasma - Its 3D integration and application to water treatment, nanoparticles synthesis, and sterilization, The 2nd International Symposium on Advanced Water Science and Technology (2016)
- ⑧ T. Shirafuji: 3D integration of micro-solution plasmas in artificial trabecular-bone-like cellular structure fabricated using 3D-printing technology, The 16th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (2016)
- ⑨ 白藤 立: 水が関与するマイクロプラズマの集積化とその材料プロセスへの応用, 東京理科大学総合研究院第1回ウォーターフロンティアサイエンスシンポジウム (2015)
- ⑩ T. Shirafuji: Pore-size dependence in water treatment by 3D integrated micro-solution plasma generated in 3D-printed artificial porous dielectric, The 3rd International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technologies (2015)

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称: 液中プラズマ発生法, 液中プラズマ発生装置, 被処理液浄化装置及びイオン含有液体生成装置

発明者: 白藤 立, 高井 治, 齋藤 永宏, 西村 芳実, 堀部 博志, 杉原 雅彦, 柿谷 真一, 荒木 学

権利者: 大阪市立大学, 名古屋大学, 株式会社栗田製作所

種類: 特許

番号: 第 6008359 号

取得年月日: 2016 年 9 月 23 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

<http://www.t-shirafuji.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

白藤 立 (SHIRAFUJI, Tatsuru)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 10235757

(2)研究協力者

後藤 元信 (GOTO, Motonobu)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 80170471

立花 亮 (TACHIBANA, Akira)

大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 80305614

田中 健司 (TANAKA, Kenji)

大阪市立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 20254386

一色 俊之 (TANAKA, Kenji)

京都工芸繊維大学・電気電子工学系・教授

研究者番号: 90193458

今井 伸一 (IMAI, Shin'ichi)

パナソニック株式会社・全社 CTO 室

技術戦略部・主幹

澤田 康志 (SAWADA, Yasushi)

エア・ウォーター株式会社・

堺テクノロジーセンター・部長

加藤 英一 (KATO, Eiichi)

HACK JAPAN ホールディングス

株式会社・ウルトラファインバブル

事業部・顧問

高橋 浩司 (TAKAHASHI, Koji)

リビングエネルギー・代表