

令和元年6月18日現在

機関番号：32606

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14131

研究課題名(和文)液相接触プラズマによるナノ粒子合成過程のラマン分光診断

研究課題名(英文) Raman spectroscopy of nanoparticle synthesis by plasma in contact with liquid

研究代表者

近藤 崇博 (Kondo, Takahiro)

学習院大学・理学部・助教

研究者番号：30760277

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、プラズマを液相に照射することで生じる反応場を研究対象とし、ラマン分光によりその反応場の診断を行った。このような反応場は金属ナノ粒子の合成などに応用がなされている。その結果、水分子の変角振動に起因するピークが低波数側へ移動する傾向がみられた。先行研究によれば電子が水和した水分子は変角振動周波数が低下することが知られている。本実験ではプラズマから供給された電子が水表面で水和し、水分子の変角振動ピークが低下したものと考えている。その他、プラズマを水溶液表面に照射した際に、表面水分子数が減り、水溶液表面において溶質濃度が高くなると予想されるラマン分光診断結果を得るなどの成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水和電子やラジカルは、高い反応性を有し、生体中や水溶液中の様々な化学反応で重要な役割を担う。本研究はプラズマにより誘起される液相反応場における、水和電子等の反応に関する学理や基礎物性を理解することを目指し、ラマン分光診断に取り組んだ。その結果、プラズマより供給される水和電子の検出に成功するなどの成果を得た。本手法を通して得られた知見は、プラズマ材料科学分野、プラズマ医療応用や環境浄化技術等、プラズマ研究の新展開を導く上で重要なものとなると考える。

研究成果の概要(英文)：The reaction fields generated by plasma irradiation to the liquid was studied by using Raman spectroscopy. Such reaction fields have been applied to the synthesis of metal nanoparticles.

As a result of Raman spectroscopy, it was observed that the peak due to the water bending vibration shifted to lower wave number. According to previous researches, it is known that the water molecules in which electrons are hydrated cause a lower bending vibrational frequency. In this experiment, it is considered that the electrons supplied from the plasma are hydrated on the water surface, and the Raman band of the water molecules became lower frequency. In addition, when plasma was irradiated to the aqueous solution surface, the number of surface water molecules decreased. This result may show the solute concentrations on the aqueous solution surface increase.

研究分野：分光分析

キーワード：ラマン分光 液相接触プラズマ 金属ナノ粒子 水和電子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

プラズマを液相に照射する液相接触プラズマプロセスは医療応用、環境浄化技術等、様々な分野における応用展開が期待されているプロセスである。本プロセスはナノ粒子合成にも適用がなされ、従来から広く用いられている化学的合成プロセスとは異なる新規のナノ粒子合成プロセスとして期待されている[1, 2]。

本プロセスにおいて、ナノ粒子特性(形状やサイズ)の制御には、例えば水溶液の pH の違いを利用する手法等が報告されているが[3]、未だ粒子特性制御を高度に達成するための設計指針は定まっていると言えない。

プラズマ照射による液相中でのナノ粒子合成では、プラズマから液相に供給される電子や H ラジカルによる金属イオンの還元反応が重要な役割を担う[1]。例えば、図 1 に示すように液相に正の電圧を印可し直流放電を生成すると、液相表面は正の電位であるため、プラズマから液相表面には電子の照射が起こる。液相として金属塩 (H AuCl₄, AgNO₃ など) 水溶液を用いた場合、水中に供給された電子は水和し、金属イオンを還元することでナノ粒子が生成される。このような電子による還元反応が支配的である系を用いて生成されたナノ粒子は球状以外にも部分的にロッド型、三角型の形状を有することが報告されている[2]。以上のことから、液相接触プラズマプロセスにおいて水中における電子やラジカルと金属イオンとの反応機構の解明がナノ粒子特性を制御する上で重要である。

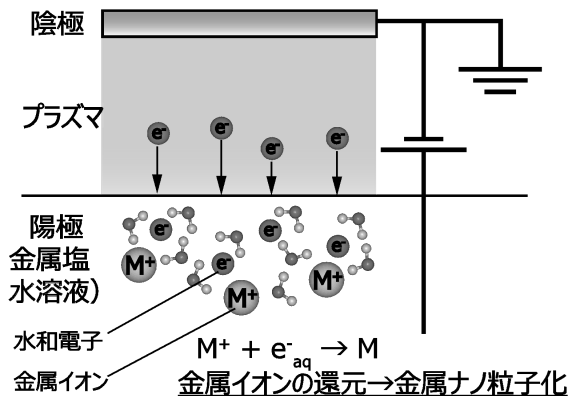


図 1、電子照射による金属イオンの還元

2. 研究の目的

本研究では水溶液中の電子、ラジカルに着目し、ラマン分光によるそれらの振動構造の診断から、ナノ粒子合成過程に関する知見を得て、ナノ粒子特性の制御を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

研究開始当初の実験は、容器に水溶液を入れ水溶液表面にレーザーを集光することでラマンスペクトルを得る装置構成で進めた。また、シンプルな系を評価するため純水を使用した。ラマン分光には Nd:YAG レーザーもしくはヘリウムカドミウムレーザーを励起光とし、気液界面に集光することでラマンスペクトルを得た。放電にはヘリウムガス流を伴う直流グロー放電を用い、水表面のレーザー集光点に照射し、ラマンスペクトルの変化を観測した。しかし、このような構成では、プラズマを照射した場合とそうでない場合でスペクトルの変化は観測されなかった。

そこで、図 2 に示すような装置構成を考案した。この装置構成では水を液膜ノズルにより厚さ数百 μm 程度の液膜にしている。レーザー光はビームエキスパンダーでビーム径を広げ集光することで、できる限り集光点を小さくするようにした。発生したラマン光はフィルターを通して励起光をカットし、レンズで光ファイバーに集光する。そして、分光器で分光したのち CCD カメラでスペクトルを取得した。

プラズマは図 2 中の側面図に示すようにキャピラリー電極にヘリウムガスを流し、さらに直流電圧を印加することでジェット状の放電を生成し、レーザーの集光点に照射した。

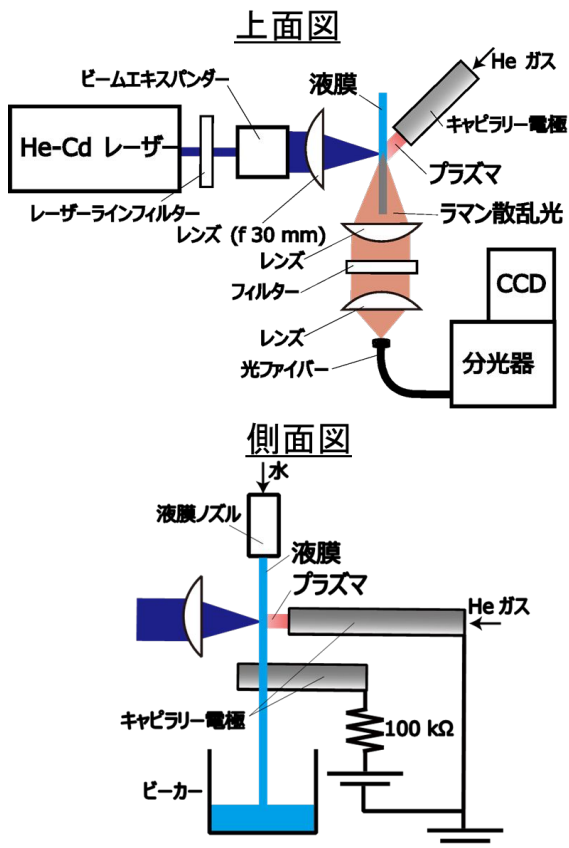


図 2、ラマン測定装置図

4. 研究成果

上記装置構成で、ラマン分光を行った結果、水分子の OH 伸縮振動に起因するピークがプラズマ照射時では低下する傾向がみられた。この傾向を明確にするため、ドデシル硫酸ナトリウム(sodium dodecyl sulfate: SDS)、0.1 mM 水溶液を用いて SDS の CH 伸縮振動ピークを基準に水の OH 伸縮振動ピークの変化を調べた。結果を図 3 に示す。SDS の CH 伸縮振動に起因するピーク強度に対して水分子の OH 伸縮振動に起因するピークはプラズマ照射有りでは低くなるという傾向が明らかになった。この傾向からプラズマの照射によって、SDS と比較し、水は化学反応による多分子への変換や蒸発などが起こりやすいものと予想される。この結果から、プラズマ-液相界面では溶質濃度が高い反応場が形成されると予想される。

また、プラズマから水面へ供給される電子に関して調査を行った。電子が相互作用する水分子の変角振動は相互作用していないものよりも低エネルギー側にシフトすることが報告されている[1]。得られたラマンスペクトルでは、水分子の変角振動に起因するピークが低波数側へ移動する傾向がみられた。プラズマから供給された電子が水表面で水和し、水分子の変角振動ピークが低下したものと考えられる。しかしながら、ピークのシフト量は小さく、水和電子密度の定量などより詳細な結果を得ることは、現状、困難であった。

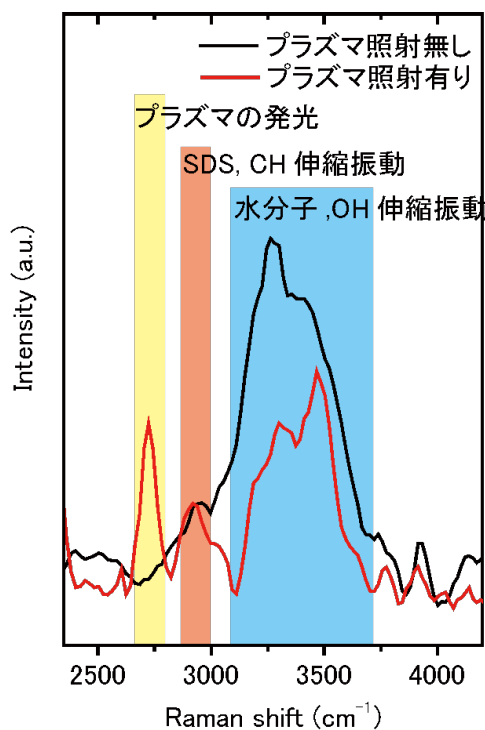


図 3、SDS 水溶液のラマンスペクトル

本研究では水溶液中の電子、ラジカルに着目し、ラマン分光によるそれらの振動構造の診断から、ナノ粒子合成過程に関する知見を得て、ナノ粒子特性の制御を最終目標とし研究を進めた。その結果、上記の通りラマン分光による水和電子の検出等を行うことができた。しかしながら、現状は定性的な診断にとどまっており、今後さらに詳細にラマン分光診断を進めることで、プラズマを液相に照射する系における電子等の反応活性種と、金属ナノ粒子合成過程との関連を明らかにしていけるものと予想している。

参考文献

- [1] F. Tochikubo et al., Jpn. J. Appl. Phys., 53, 126201 (2014).
- [2] N. Shirai et al., Jpn. J. Appl. Phys., 53, 046202 (2014).
- [3] T. Kondo et al., Appl. Phys. Lett., 104, 101601 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

近藤崇博、プラズマ液相界面のレーザー分光診断、第 29 回プラズマ新領域研究会 (2018 年)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：
ローマ字氏名：
所属研究機関名：
部局名：
職名：
研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：齊藤 結花
ローマ字氏名：Yuika Saito

研究協力者氏名：山口 滋
ローマ字氏名：Shigeru Yamaguchi

研究協力者氏名：伊藤 剛仁
ローマ字氏名：Tsuyohito Ito

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。