#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 5 年 5 月 3 0 日現在

機関番号: 24405

研究種目: 基盤研究(B)(一般)

研究期間: 2019~2022

課題番号: 19H01888

研究課題名(和文)プラズマと液体の界面反応場を利用した機能性複合材料薄膜の合成

研究課題名(英文)Synthesis of functional composite thin films using a reaction field at a plasma/liquid interface

### 研究代表者

白藤 立 (Shirafuji, Tatsuru)

大阪公立大学・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) 13,500,000円

研究成果の概要(和文):フレキシブル電子デバイスなどに用いられる導電性高分子であるポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)は,モノマーであるエチレンジオキシチオフェン(EDOT)を数十時間もかけて酸化重合することで形成されている.本研究では,プラズマ液界面反応場を利用することで,EDOTからPEDOTに類似した重合体を数分から数十分で形成することに成功した.ドーパントであるポリスチレンスルホン酸(PSS)の添加を試みたところ,無添加よりも顕著に固体化することを明らかにした.得られた固体物質の導電率は数mS/cmであった.また,プラズマ液界面反応による多糖類やタンパク質の低分子量化も可能であることを明らかにした.

研究成果の学術的意義や社会的意義 従来のプラズマ重合においても,液体を原料とした手法が知られている.しかし,液体を気化する必要があった.本研究では,プラズマ液界面反応場を利用することで,液体からダイレクトに固体が形成されることを実証した.この学術的意義は,従来技術の延長上にない新しい薄膜形成の可能性を見出したことにある.社会的意義は,フレキシブルデバイス製造に必要な導電性高分子を従来よりも短時間で製造できる可能性を示したことにある.さらに,このプラズマ液界面反応場の利用によって,機能性食材や創薬への応用が期待される多糖類やタンパク質の低分子量化の可能性を見出したことにも学術的・社会的意義がある.

研究成果の概要(英文): Polyethylenedioxythiophene (PEDOT), a conductive polymer used in flexible electronic devices, is generally formed by oxidative polymerization of a monomer, ethylenedioxythiophene (EDOT). It takes several tens of hours if we employ conventional oxidative polymerization. In this study, we succeeded in forming a PEDOT-like polymer from EDOT in a few minutes by using the plasma-liquid interfacial processes. We tried the addition of polystyrene sulfonic acid (PSS) as a dopant and clarified that the solidification was significantly higher than that without addition. The conductivity of the obtained solid material was several mS/cm. We also found that plasma-liquid interfacial processes can be applied to the production of low-molecular-weight polysaccharides and proteins which are used for supplements and/or medicine.

研究分野: プラズマプロセス工学

キーワード: プラズマ 多糖類 気液界面 重合 ポリエチレンジオキシチオフェン ポリスチレンスルホン酸 低分子量化

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、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

極短パルス電圧を利用した大気圧下での低温プラズマの実現により,近年,減圧条件で扱うことのできない液体が関与するプラズマプロセスが盛んに研究されるようになった.現在,ナノ粒子合成,ナノ粒子の表面修飾による機能化,水中の有害有機物の分解,殺菌などへの応用が試みられている.

液相反応系にプラズマが関与することの意義は、これまでの液相反応では特殊な場合にしか寄与しなかった活性化学種というプラズマならではの新しい効果を積極利用できることにある.

但し、図1に示すように、プラズマから供給される効果は、液面直下の極めて浅い領域までしか直接的な効果を及ぼさない.光を除くと、活性化学種や荷電粒子などの効果は、大容量の液体全体には到達しないのである.

現状の液体関与プラズマプロセスのほとんどは、プラズマならではのこうした効果を十分に顕在化したものとは言い難い.なぜなら、大容量の液体中における小さな点プラズマや、大容量液体の液面上でのプラズマを利用しているからである.このような反応場では、反応過程の大部分がプラズマではなく従来のバルク液相反応で支配される.

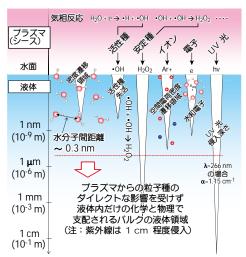


図1 プラズマと液体の界面領域における各種物理・化学的現象の及ぶ距離. 水面(界面)から1 nmまではリニア目盛とし、それより深い領域は対数目盛とした.

### 2. 研究の目的

代表者は、事前研究において、塩化金酸含有ゼラチン水溶液の液面上で誘電体バリア放電によるプラズマを生成することにより、液面上に金ナノ粒子含有ゼラチン重合膜が形成できることを見出した。これは、従来のバルク液中で進行する材料プロセスとは異なり、プラズマの効果がダイレクトに及ぶ気液界面近傍だけで進行する材料プロセスになっている。本計画研究では、この現象を他の処理対象物質についても展開し、その可能性を探索した。

### 3. 研究の方法

# (1) EDOTモノマーの液滴へのプラズマ処理

プラズマ処理の対象物質として、導電性ポリマーとしてその有用性が知られているポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)のモノマーであるエチレンジオキシチオフェン(EDOT)を、プラズマ処理対象物質とした。その液滴をスライドガラス上に滴下し、図2に示した装置を用いてアルゴンまたはヘリウムガスを用いた誘電体バリア放電によるプラズマ処理を行い、滴下した液体がプラズマ処理によって直接薄膜になるかどうかを調査した。

# (2) EDOTモ ノマーのバルク 液体へのプラズ マ処理

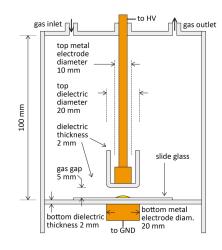


図2 EDOTモノマーの液滴へ のプラズマ処理のための実験装置 の概念図.

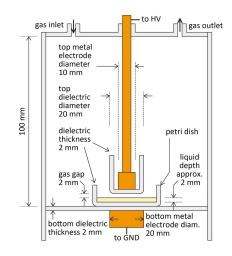


図3 EDOTモノマーのバルク 液体へのプラズマ処理のための実 験装置の概念図.

バルク液体に対するプラズマ処理を行い、プラズマ処理前後の液体の変化を目視や化学分析によって調査した.

# (3) EDOTモノマーへのPSSの添加

アンドープのPEDOTは真性半導体と同様であり、導電性はそれほど高くない。そこで、PEDOTのドーパントとしてよく知られているポリスチレンスルホン酸(PSS)をEDOTに添加し、プラズマ処理を行った。

# (4) 多糖類含有水溶液へのプラズマ処理

EDOT以外の対象物質の可能性を探索するために、多糖類の水溶液に対するプラズマ処理 も試行した.

### 4. 研究成果

### (1) EDOTモノマーの液滴へのプラズマ処理

スライドガラスに滴下したEDOT液滴の液面上でアルゴン、またはヘリウムの大気圧誘電

体バリア放電プラズマを生成し、プラズマと接触したEDOTの変化を調べた.どちらの場合も、EDOTの流動性が低下した.アルゴンプラズマの場合には、黄色液体であったEDOTが褐色に変化するのに対し、ヘリウムプラズスの信は、PEDOTに類似した黒色物質に変化した(図4).得られた物質に物質に変化した(図4).得られたとしたがあり、どちらの場合も、プラズマと接触であったものであることを示唆に大ってか高い重合度を示した.







(a) EDOT (Before)

(b) He DBD

(c) EDOT (After)

図4 EDOTモノマー液滴へのプラズマ処理実験の結果. (a) プラズマ処理前, (b) プラズマ処理中, (c) プラズマ処理後.

# (2) EDOTモノマーのバルク液体へのプラズマ処理

比較的容量の多いEDOTをガラス製のシャーレに入れ、その液面上でアルゴンプラズマ、またはヘリウムプラズマを生成した。その結果、黄色液体であったEDOTがプラズマとの接触によって褐色の液体に変化した。しかし、液面上に薄膜が形成されるという現象は観測されず、液体全体が変化した(図5).

得られた褐色液体を液体のままで赤外吸収分光によって分析したところ、その吸収スペクトルはモノマーのスペクトルと大差なかった。一方、この褐色液体をサンプリングし、乾燥させた物質の赤外吸収スペクトルを計測したところ、EDOTへのガンマ線照射で得られるPEDOTのスペクトルと類似のスペクトルであることが判明した(図6).





(a) before

(b) after

図 5 E D O T モノマーのバルク液体へ のプラズマ処理の実験結果. (a) プラズ マ処理前. (b) プラズマ処理後.

以上の結果から、EDOT液面へのプラズマ照射によってEDOTの重合が確かに起こることが確認された.膜形成に至らなかった原因としては、液体の流動性が高いために、重合物質を液面上に固定化することができなかったためと考えている.

なお、ポリスチレン(PS)粉末をEDOTに溶かし込んだ液体を原料として用いたところ、プラズマと接触することによって、均一ではないものの、その液面上に固体物質が形成された。その赤外吸収スペクトルを計測したところ、液面上の物質がEDOT重合物とPSの混合物であることがわかった。また、液面下に残された液体は重合していなかった。これは、EDOTの流動性がポリスチレン添加で低下し、液面上に重合物が局在化しやすくなったためであると考えている。この結果を受けて、ポリスチレンスルホン酸(PSS)を添加する実験を実施した。

# (3) EDOTモノマーへのPSSの添加

PSSは水溶液でしか入手できず、油に相当するEDOTとは混ざらない。そこで、界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)の添加と、超音波ホモジナイザーによる乳化を行った後に、アルゴンまたはヘリウムガスを用いた大気圧プラズマ処理を行った(図7)。放電ガス種依存性の調査により、PSSの添加量の大小によらず、アルゴンよりもヘリウムを用いた方が

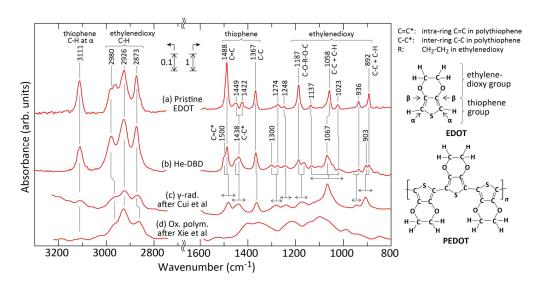


図6 (a) 未処理のEDOTモノマーの赤外吸収スペクトル. (b) ヘリウムプラズマ処理後のEDOTの赤外吸収スペクトル. (c) EDOTへの $\gamma$ 線照射によって得られるPEDOTの赤外吸収スペクトル. (d) EDOTの酸化重合によって得られるPEDOTの赤外吸収スペクトル. 挿図はEDOTとPEDOTの分子構造である.

固体物質の合成が顕著に生じることを明らかにした。PSS添加量依存性の調査をいる。S添加量が多い足が多いとない。 PSS添加量が多いピーチンのではないが増加することを体のでは、最もいるでは、最も高いものでは、最も高いものでは、最もなることを明らなることを明らない。







(a) Before homogenization (b) After homogenization

(c) After DBD

図 7 (a) EDOT/PSS/SDSの混合液体(混合直後). (b) 混合液体を超音波ホモジナイザーで乳化した後. (c) プラズマ処理後.

かにした.これは有機 EL 用の導電膜に使われているものに相当する導電率である.次に,PSS水溶液添加時に同時に変化していた水の添加率の影響を調べるために,PSS合成用のモノマーであるスチレンスルホン酸ナトリウム (SSNa)と水の添加を試みた.この場合にも,混合液が均質に混ざるようにSDSを添加し,超音波ホモジナイザーによる乳化後にプラズマ処理を行った.水の添加率依存性の調査により,水添加率が少ないほど固形物の形成が顕著になることを明らかにした.

# (4) 多糖類含有水溶液へのプラズマ処理

多糖類であるアルギン酸やフコイダンを含む水溶液の薄い液膜上で、アルゴンガスの誘電体 バリア放電プラズマを生成し、多糖類の場合にどのような物質の合成が可能となるかを調査し た、残念ながら、多糖類の場合には、固体形成には至らなかった、しかし、処理後の物質を詳細 に調査したところ,アルギン酸やフコイダンの分子量が,処理前の10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup>Da程度に対 し、10<sup>3</sup>Da程度にまで低分子量化されていることが判明した。従来は、これらの物質の低分 子量化は,加水分解や酵素分解によって行われており,数十時間から数日を要する.一方,今回 の処理では,数分から数十分で低分子量化された物質が生成された.この成果は,当初の計画で は想定していなかったものである. しかし, 創薬やサプリメント製造につながる多糖類の高速低 分子量化プロセスに気液界面プラズマを適用できるという新たな方向性を見出したことは、重 要な成果であると考えている. この成果を発展させるために, マイクロホロー型誘電体バリア放 電アレイ電極の表面に撥水性を付与したプラズマ・液界面マイクロコンタクターの概念を提案 し、その原理実証装置を試作した。その結果、同じ電力量(6.4Wh)、同じ処理量(100 mL)で従来の液中プラズマ処理と比較したところ,従来の液中プラズマの場合には,10°D a 台の分子量の物質が全く生成されないのに対し、本研究の処理法の場合には10°Da 台の分 子量の物質が顕著に表れることを見出した. 定量化のために, メチレンブルー水溶液の脱色レー トによって処理法の評価したところ、従来の液中プラズマの約85倍のエネルギー効率を有す ることが分かった.

# 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件(うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件)

	T . W
1 . 著者名 白藤 立	4 . 巻 58
2 . 論文標題	5.発行年
液相と接するプラズマを用いた材料合成~プラズマ/液界面の有効活用に向けて~	2021年
2. 사람	6 早知レ早後の百
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
材料の科学と工学	168-171
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
なし なし	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	_
カープラグ ころではない、人はカープラグランころの四類	
#10	
1.著者名	4 . 巻
白藤 立,平野 舜太,呉 準席	44
2 全个中枢 15	5 発生生
2.論文標題	5 . 発行年
He ガスのDBD プラズマを用いた気液界面プロセスによるEDOT の重合	2020年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
静電気学会誌	259~260
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
なし	
40	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	_
$\gamma$	
1 JOTT PEXCOCKIS (&R. COTTE COS)	
1 . 著者名	4 . 巻
	4 . 巻 32
1 . 著者名	
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh	32
1.著者名 T. Shirafuji and JS. Oh 2.論文標題	5 . 発行年
1.著者名 T. Shirafuji and JS. Oh 2.論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the	32
1.著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2.論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface	32 5.発行年 2019年
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh 2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the	32 5.発行年 2019年
<ol> <li>著者名         <ol> <li>T. Shirafuji and JS. Oh</li> </ol> </li> <li>:論文標題         <ol> <li>Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface</li> </ol> </li> <li>3 . 雑誌名</li> </ol>	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
1.著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2.論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface	32 5.発行年 2019年
<ol> <li>著者名         <ol> <li>T. Shirafuji and JS. Oh</li> </ol> </li> <li>:論文標題         <ol> <li>Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface</li> </ol> </li> <li>3 . 雑誌名</li> </ol>	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
1. 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2. 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface  3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540
<ol> <li>著者名         <ol> <li>T. Shirafuji and JS. Oh</li> </ol> </li> <li>:論文標題         <ol> <li>Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface</li> </ol> </li> <li>3 . 雑誌名</li> </ol>	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
1. 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2. 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface 3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol. 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540
1. 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2. 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface  3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540 査読の有無
1. 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2. 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface  3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540 査読の有無 有
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface 3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540 査読の有無
1. 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2. 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface  3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540 査読の有無 有
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface 3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540 査読の有無 有 国際共著
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface 3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540 査読の有無 有 国際共著
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface 3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540 査読の有無 有 国際共著
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface 3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540 査読の有無 有 国際共著
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface  3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540 査読の有無 有 国際共著
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface  3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1 . 著者名 白藤 立 2 . 論文標題	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 56
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface  3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1 . 著者名 白藤 立 2 . 論文標題	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 56
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface  3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540 査読の有無 有 国際共著
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface  3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オーブンアクセス  オーブンアクセスとしている(また、その予定である)  1 . 著者名 白藤 立  2 . 論文標題 液面でのフリースタンディング薄膜の形成 - 液面に印刷! -	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 56 5 . 発行年 2019年
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface  3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1 . 著者名 白藤 立  2 . 論文標題 液面でのフリースタンディング薄膜の形成 - 液面に印刷! -  3 . 雑誌名	32 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 535-540  査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 56 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface  3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オーブンアクセス  オーブンアクセスとしている(また、その予定である)  1 . 著者名 白藤 立  2 . 論文標題 液面でのフリースタンディング薄膜の形成 - 液面に印刷! -	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 56 5 . 発行年 2019年
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface  3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1 . 著者名 白藤 立  2 . 論文標題 液面でのフリースタンディング薄膜の形成 - 液面に印刷! -  3 . 雑誌名	32 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 535-540  査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 56 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface  3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1 . 著者名 白藤 立  2 . 論文標題 液面でのフリースタンディング薄膜の形成 - 液面に印刷! -  3 . 雑誌名	32 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 535-540  査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 56 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surface Effect of gas-drag by the sliding water surface 3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1 . 著者名 白藤 立  2 . 論文標題 液面でのフリースタンディング薄膜の形成 - 液面に印刷! -  3 . 雑誌名 日本印刷学会誌	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 56 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 181-187
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface 3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1 . 著者名 白藤 立  2 . 論文標題 液面でのフリースタンディング薄膜の形成 - 液面に印刷! -  3 . 雑誌名 日本印刷学会誌  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	32 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 535-540  査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 56 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 181-187
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface 3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1 . 著者名 白藤 立  2 . 論文標題 液面でのフリースタンディング薄膜の形成 - 液面に印刷! -  3 . 雑誌名 日本印刷学会誌	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 56 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 181-187
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface 3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1 . 著者名 白藤 立  2 . 論文標題 液面でのフリースタンディング薄膜の形成 - 液面に印刷! -  3 . 雑誌名 日本印刷学会誌  掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11413/nig.56.181	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540  査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 56 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 181-187  査読の有無 有
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface 3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10 .2494/photopolymer .32 .535  オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1 . 著者名 白藤 立  2 . 論文標題 液面でのフリースタンディング薄膜の形成 - 液面に印刷! -  3 . 雑誌名 日本印刷学会誌  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10 .11413/nig .56 .181  オープンアクセス	32 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 535-540  査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 56 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 181-187
1 . 著者名 T. Shirafuji and JS. Oh  2 . 論文標題 Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surfaceEffect of gas-drag by the sliding water surface 3 . 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.  掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.535  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1 . 著者名 白藤 立  2 . 論文標題 液面でのフリースタンディング薄膜の形成 - 液面に印刷! -  3 . 雑誌名 日本印刷学会誌  掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11413/nig.56.181	32 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 535-540  査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 56 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 181-187  査読の有無 有

# 〔学会発表〕 計26件(うち招待講演 3件/うち国際学会 12件)

### 1.発表者名

Sayaka Yamamoto, Shiori Maezawa, Tatsuru Shirafuji, Motoko Takaoka, Jun-Seok Oh

### 2 . 発表標題

Rapid preparation of low-molecular-weight fucoidan using a plasma-liquid interface process

### 3.学会等名

2022 MRS Spring Meeting & Exhibit, Honolulu, U.S.A. (オンライン併催) (国際学会)

#### 4. 発表年

2022年

### 1.発表者名

Tomohiro Okamoto, Tatsuru Shirafuji, Jun-Seok Oh

### 2.発表標題

Polymerization of EDOT on H20 by DBD treatment

### 3 . 学会等名

11th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-11), Sendai, Japan (国際学会)

### 4.発表年

2022年

### 1.発表者名

Sayaka Yamamoto, Haruki Kato, Jun-Seok Oh, Tatsuru Shirafuji, Shiori Maezawa, Motoko Takaoka

### 2 . 発表標題

Preparation of low-molecular-weight fucoidan using multi-nozzle linear DBD in contact with liquid

### 3.学会等名

15th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2023), Gifu, Japan (国際学会)

## 4.発表年

2023年

### 1.発表者名

Tatsuru Shirafuji and Jun-Seok Oh

# 2 . 発表標題

On the possibility of a plasma-liquid interface process using a DBD-embedded gas-liquid micro-contactor

### 3 . 学会等名

15th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2023), Gifu, Japan (国際学会)

# 4 . 発表年

2023年

1.発表者名 山本 紗哉加,吳 準席,白藤 立,前澤 志織,高岡 素子
2 . 発表標題 プラズマ・液界面プロセスを用いた褐藻(オオウキモ)由来フコイダンのプラズマ解重合
3 . 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会,青山学院大学相模原キャンパス(オンライン併催)
4 . 発表年 2023年
1. 発表者名 白藤 立,加藤 晴輝,山本 紗哉加,吳 準席,高岡 素子
2 . 発表標題 DBD埋め込みマイクロコンタクタによる液体処理
3 . 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会,上智大学四谷キャンパス,東京(オンライン併催)
4 . 発表年 2023年
1.発表者名 岡本 智宏, 北川 慎太郎, 吳 準席, 白藤 立
2 . 発表標題 大気圧ArプラズマによるEDOT/PSS/SDS混合溶液からの重合物質合成
3.学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4.発表年 2021年
1.発表者名白藤立,呉準席,中谷大樹,前澤志織,高岡素子
2 . 発表標題 気液界面プラズマを用いたタンパク質の高速分解
3 . 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会
4 . 発表年 2021年

1.発表者名 - 山木 妙哉如 - 尼 淮南 - 白藤 立 - 前澤 - 本郷 - 京岡 - 表之
山本 紗哉加, 吳 準席, 白藤 立, 前澤 志織, 高岡 素子
2.発表標題
プラズマ・液界面プロセスを用いた褐藻(オオウキモ)由来フコイダンのプラズマ解重合
3 . 学会等名 第39回プラズマプロセシング研究会 / 第34回プラズマ材料科学シンポジウム
おいではファストプロでファックス アン・ロックス アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・ア
4 . 発表年
2021年
1.発表者名
白藤 立,中谷 大樹,呉 準席,前澤 志織,高岡 素子
2,発表標題
2 . 光衣標題 プラズマ・液界面プロセスで分解したウシ血清アルブミンのFTIR評価
3 . 学会等名
第39回プラズマプロセシング研究会 / 第34回プラズマ材料科学シンポジウム
4.発表年
2021年
1.発表者名
河野 隆大,中谷 大樹,吳 準席,白藤 立
2.発表標題 気流界面プラブスによるスルギン酸ナトリウムの低分子量化に関する研究
気液界面プラズマによるアルギン酸ナトリウムの低分子量化に関する研究
3.学会等名
バイオメディカルフォーラム2022
4.発表年
2022年
1
1.発表者名 山本 紗哉加,呉 準席,白藤 立,前澤 志織,高岡 素子
The country of the property last remain that I say I
2 . 発表標題
プラズマ・液界面プロセスを用いた褐藻(オオウキモ)由来フコイダンのプラズマ解重合
2
3 . 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4.発表年 2022年
۷۷4Z- <del>۱</del>

1.発表者名
白藤 立,平野 舜太,呉 準席
3 7V±15675
2. 発表標題
大気圧Heプラズマ処理したEDOTのFTIRによる評価
NAME.
3 . 学会等名
2020年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年
2020年
1.発表者名
T. Shirafuji, H. Nakatani, T. Kono, and JS. Oh
2. 発表標題
Depolymerization of Polysaccharides by Gas-Liquid Interface Plasma
the Arrange of Arrange of the Arrang
3 . 学会等名
30th Annual Meeting of MRSJ
Cott / what is setting of since
4 . 発表年
2020年
20204
1.発表者名
河野 隆大,中谷 大樹,呉 準席,白藤 立
3 7V±15675
2.発表標題
気液界面反応場を用いた天然由来高分子のプラズマ解重合
3 . 学会等名
第38回プラズマプロセシング研究会/第33回プラズマ材料科学シンポジウム
4 . 発表年
2021年
1.発表者名
S. Kitagawa, R. Konishi, JS. Oh, and T. Shirafuji
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
2 . 発表標題
PEDOT formation from EDOT using DBD plasma of Ar and He gases
3 . 学会等名
13th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 14th
International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (国際学会)
4. 発表年
2021年
EVE   T

1.発表者名
白藤 立,呉 準席
2.発表標題
2 . 光衣信題 水蒸気蒸発とガスドラッグを伴う流水面上の大気圧プラズマジェットの三次元数値シミュレーション
3.学会等名
電気学会 放電・プラズマ・パルスパワー研究会, まちなかキャンパス長岡 (新潟県長岡市)
4.発表年
4 . <del>免表年</del> 2019年
<del></del>
1.発表者名
T. Shirafuji, JS. Oh, and M. Ito
2. 発表標題
3D numerical simulation of APPJ on the flowing water surface
2
3 . 学会等名 10th International Workshop on Microplasmas, May. 20-24, 2019 (Kyoto, Japan)(国際学会)
4 . 発表年
2019年
1.発表者名
T.Shirafuji
2.発表標題
Materials processing by efficient utilization of plasma-liquid interface
3 . 学会等名
24th International Symposium on Plasma Chemistry, Jun. 9–14, 2019 (Napoli, Italy)(招待講演)(国際学会)
4.発表年
2019年
4
1.発表者名 T.Shirafuji
i .omitataj i
2.発表標題
2 . 光祝病題 Free standing functional membrane formation using plasma-liquid interface processes
G
3.学会等名
Awaji Island Conference on Electron Spin Science & Technololgy 2019, Jun. 16–19, 2019 (Awaji, Japan)(招待講演)(国際学会)
4 . 発表年 2019年
ΔU13 <del>* -</del>

1.発表者名 T. Shirafuji, S. Azuma, and JS. Oh
2. 発表標題 On the formation of polymerized EDOT films using gas-liquid interfacial plasma
3. 学会等名 XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases and the 10th International Conference on Reactive Plasmas, Jul. 14-19, 2019 (Sapporo, Japan) (国際学会)
4.発表年 2019年
1 . 発表者名 H. Nakatani, JS. Oh, and T. Shirafuji
2. 発表標題 Effects of dielectric coating of an internal electrode for coaxial-type plasma/liquid interfacial processes
3.学会等名 The 12th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, Sept. 1-5, 2019 (Jeju, Korea) (国際学会)
4.発表年 2019年
1.発表者名 R. Konishi, S. Hirano, S. Azuma, JS. Oh, and T. Shirafuji
2. 発表標題 Polymerization of EDOT using gas-liquid interfacial plasma
3.学会等名 The 12th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, Sept. 1-5, 2019 (Jeju, Korea) (国際学会)
4.発表年 2019年
1. 発表者名 白藤 立,吳 準席

2 . 発表標題

3 . 学会等名

4 . 発表年 2019年

大気圧プラズマジェットから水面に供給されるOHラジカルフラックスの水面流速依存性

2019年日本表面真空学会学術講演会, つくば国際会議場 (茨城県つくば市)

1	1. 発表者名 白藤 立
2	2 .発表標題 液体が関与するプラズマ材料プロセシング
-	3.学会等名
	2019年日本表面真空学会学術講演会,つくば国際会議場 (茨城県つくば市) (招待講演) 
_	+ . 光衣牛 2019年

# 1.発表者名

S. Hirano, J.-S. Oh, R. Konishi, and T. Shirafuji

# 2 . 発表標題

Gas-liquid interfacial plasma polymerization of EDOT

### 3 . 学会等名

Materials Research Meeting 2019, Dec. 10-14, 2019 (Yokohama, Japan) (国際学会)

4 . 発表年 2019年

# 〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称	発明者	権利者
処理装置,及び処理方法	白藤 立,呉 準席	公立大学法人大
		阪
産業財産権の種類、番号	出願年	国内・外国の別
特許、特願2023-026460	2023年	国内

産業財産権の名称 導電性薄膜の製造方法および製造装置	発明者 白藤 立,呉 準席	権利者 公立大学法人大 阪
産業財産権の種類、番号	出願年	国内・外国の別
特許、特願2020-168939	2020年	国内

# 〔取得〕 計0件

# 〔その他〕

http://t-shirafuji.jp/ 研究室の広報用Web http://t-shirafuji.jp/ 研究室のWebページ http://t-shirafuji.jp/ 所属研究機関による研究者紹介Webページ https://kyoiku-kenkyudb.omu.ac.jp/html/100000800\_ja.html

# 6 . 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
	呉 準席	大阪公立大学・大学院工学研究科・教授	
研究分担者	(0h Jun-Seok)		
	(90533779)	(24405)	

# 7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------