

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400534

研究課題名(和文)水中高周波プラズマによる金属ナノ粒子の生成とその構造化

研究課題名(英文) Production and structuring of metal nano-particles via in-Liquid plasma processes

研究代表者

前原 常弘 (MAEHARA, TSUNEHIRO)

愛媛大学・理工学研究科(理学系)・教授

研究者番号：40274302

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：水中高周波プラズマを利用して、金を中心としたナノ粒子生成を行った。プラズマの発生法は2つあり、電極直上と電極から離れた絶縁板の貫通孔内である。また、ナノ粒子の生成法は金属イオンの還元と電極スパッタである。いずれの場合も、生成物は水溶液中の塩の種類と濃度に依存する。これらの制御により、金ナノワイヤーや金五角形粒子の生成が確認された。絶縁板の貫通孔内にプラズマを発生させる場合には、電極由来の金属混入がないことが特徴である。この方式では有限要素法より、プラズマの発生に気泡の生成が重要な要素となっていることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We employed radio frequency plasmas in water to produce metal-nano-materials. We mainly produced gold nano-particles. There are two systems to generate RF plasmas: One is the system where the plasmas are on a hot electrode. In the other system, they are generated in a hole of an insulating plate between the electrodes. The method of nano-materials is reduction of metal ions or spattering of metal electrode. In all cases, the products depend on concentration and kind of salt. The control of salt can produced gold nano-wires and gold nano-pentagons. When plasmas are generation in a hole of an insulating plate, there are no contaminations from the metal electrodes, where bubble formations are important to generate plasmas.

研究分野：プラズマ科学

キーワード：ナノ材料 水中プラズマ 高周波

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子について

バルクと異なる性質を有する「ナノ粒子」に関する研究はこの20年で急速に進歩し、化学的手法(気相法や液相法)によって形状制御が可能となっている。最近では企業で合成されて市販されるようになっており、ナノ粒子の応用に向けていっそうの進歩が期待される。このようなナノ粒子の多くが触媒に用いられるほか、金ナノロッドでは700~800nmの波長の光で励起されると熱を生成するため、腫瘍を除去することができる(光線力学的療法)。最近、液相法では構造化による高機能化が試みられ種々の形状が報告されている。

ソリューションプラズマ(SPP)

従来の純化学的手法に加え、水中プラズマを利用する方法が開発されている。名古屋大グループは水中での電極間放電・ソリューションプラズマ(SPP)を利用して、グロー放電状態で、種々の金属ナノ粒子の合成に成功している。また、アーク放電状態でAg/Pt合金ナノ粒子のような高機能粒子作製も報告しており、従来得られなかった高機能粒子の作製に対し、水中プラズマが有効であることを示している。

水中高周波プラズマ

水中高周波プラズマとは水中に挿入された電極に高周波(13.56MHz)を印加し、電極上に発生した気泡の中にプラズマを発生させる技術であり、愛媛大独自の技術である。純水から高濃度食塩水(4%)まで、プラズマを発生できることが報告され、その後の研究で純水から飽和食塩水までの広範囲でプラズマの発生が可能である事が示された。これは微結晶粒子の成長過程において各種化学的吸着剤(陰イオンや界面活性剤等)が影響を与えて粒子形状を変化させる事を考慮すれば、水中プラズマの可能性が大きく広がる事を示唆している。

2. 研究の目的

水中高周波プラズマにより金を中心とした金属ナノ粒子の生成を行う。ここでは、水に種々の物質を高濃度で溶かしても水中プラズマを発生させることができる特長を利用する。

a) 金単体のナノ粒子:形状や粒径の制御を試みる。

b) 複合ナノ粒子(非磁性):硝酸銀等のナノ粒子生成可能な物質を加え、複数の金属が結合した複合粒子の合成を行う。

c) 複合ナノ粒子(磁性):磁性流体等を加え、磁性材料と金の複合粒子の合成を試みる。得られたナノ粒子に対し、「触媒活性」や「光照射時の発熱能力」を評価する。複合ナノ粒子(磁性)では「高周波磁場印加による発熱効率」も求める。

3. 研究の方法

水中高周波プラズマにより金を中心とした金属ナノ粒子の生成を行う。「金電極スパッタによる方法」と「プラズマによる塩化金酸還元法」の2種があり、水への添加物を変えて生成物を評価する。2種の方法は同時平行に研究を進める。生成物については遠心機により、選別して透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行う。エネルギー分散X線分光法(EDS)による組成分析や電子線回折による結晶構造解析をTEM観察と同時に進行。

4. 研究成果

金電極スパッタによる金ナノ粒子の生成

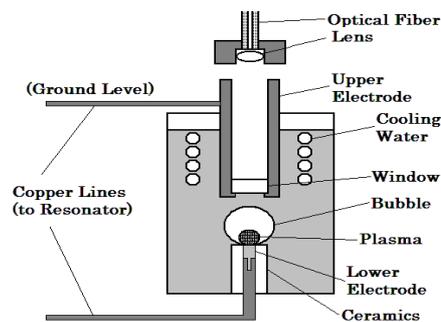


図1. 実験装置概要

実験装置を図1に示す。下部電極には金(1mm)を用い、13.56MHzの高周波を印加することで、下部電極先端にプラズマを発生させ、金ナノ粒子を生成する。できた金ナノ粒子は溶液中に分散する。純水溶液(0.324mS/m)を用いて生成された金ナノは丸い粒子や、いびつな形の粒子が見られた。大きさは2-10nm程度であった。一方、NaCl水溶液(194mS/m)では、三角形や五角形の金ナノ粒子が観察された。特に、五角形の粒子のTEM像を図2に示す。

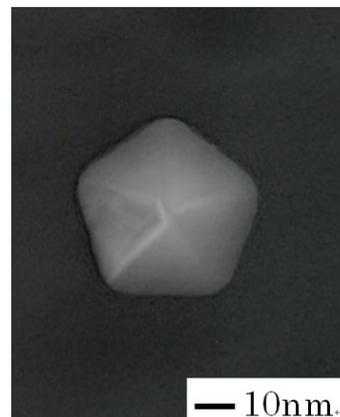


図2 金ナノ粒子(五角形)

この五角形粒子はEDSや電子線回折から、金粒子であることが確認されており、今後、詳細に調べる必要のある興味深い形状である。

金イオン還元による金ナノワイヤー生成
上述の金電極スパッタと本質的には同じ

装置構成である。ただし、電極としては Zr を用いた。これは他の金属電極では、電極由来の金属（もしくは金属イオン）が触媒として働き、水中に生成された過酸化水素による金イオン還元が進行することによる（要するに、水中プラズマとは直接、関係のない金ナノ粒子が生成される）。Zr 電極ではそのような反応が小さく、本研究の実施に適している。生成物の典型的な TEM 像を次に示す。

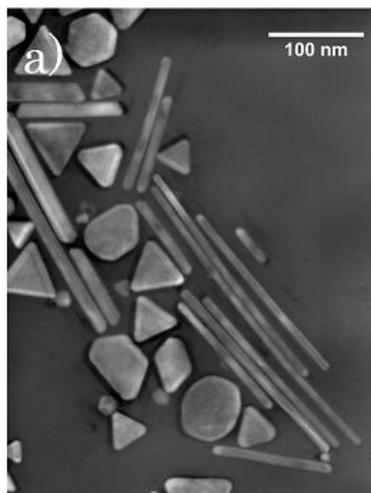


図3 金ナノワイヤー

多角形粒子とともに、ワイヤー状の生成物が確認される。水中プラズマ（ソリューションプラズマも含める）において、このようなワイヤー状の生成物の確認例は初めてであり、現在、研究成果を論文とすべく、執筆中である。なお、食塩濃度や水温によって、アスペクト比や生成物の割合は変化する。

電極から離れた位置での水中高周波プラズマの発生とその応用

本研究は申請時には、重点が置かれていなかった項目であるが、研究の進展が著しかったため、ここで取り上げる。

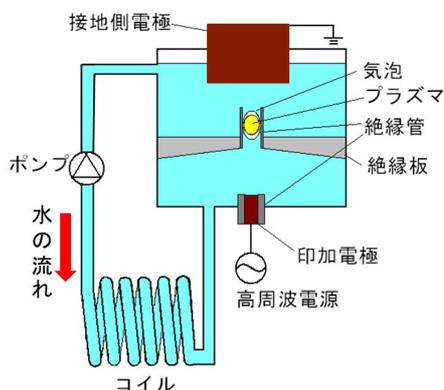


図4 電極から離れた位置での水中高周波プラズマ（発生装置原理図）

プラズマ発生装置は水溶液によって満たさ

れている。上下 2 つの容器の間に絶縁板（PTFE）が設置されており、絶縁板板の中心には内径 1.5mm、長さ 2mm の絶縁管（アルミナ）が取り付けられている。印加電極に 13.56MHz の高周波を加えると絶縁管内に気泡が発生し、気泡中に高周波プラズマが発生する。絶縁板下部に気泡が溜まることで起こる爆発を防ぐために、流水ポンプを用いて下部ガラス容器から上部ガラス容器へ溶液を送り出している。この装置ではプラズマが電極上に発生しないため、ナノ粒子を生成させる際に電極物質の汚染を受けないことが利点である。

- 1 . ナノ粒子の生成

本システムにおいて、大気圧下でプラズマを発生させるためには、一定程度の電気伝導（200mS/m 以上）を水溶液に持たせることが必要である。よって、種々の塩を溶解し、金イオン還元によるナノ粒子の生成への影響を調べた。まず、塩化ナトリウムの場合では、通常、しばしばみられる多角形形状が観察された。

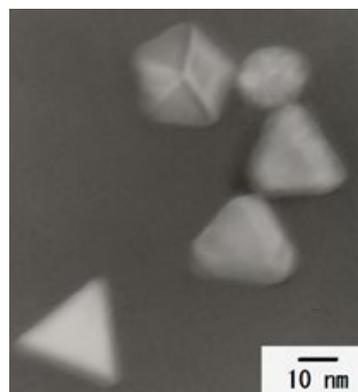


図5 塩化ナトリウム水溶液中での生成物

一方、ミョウバン系での水溶液では、微小粒子が生成できることが確認できた。



図6 カリミョウバン水溶液中の金ナノ粒子

これらは、質量が小さいため、数 10nm サイズの粒子と遠心分離によって、分離することが可能である。例えば、実験後の溶液を約 5

万 G で遠心分離した金ナノ粒子と、5 万 G で分離後の溶液を、さらに約 10 万 G で遠心分離した金ナノ粒子では図 7 に示すように粒径に違いが生じる。

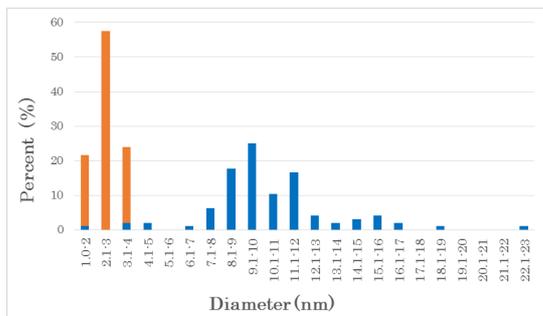


図 7 AIK(SO₄)₂ を使用した場合に生成した金ナノ粒の粒径と割合 (青色のグラフが 5 万 G のみの遠心分離、橙色のグラフが 10 万 G を追加した場合に対応)

今後、実験条件や分離の条件を最適化することで、さらに微細な粒子の生成が可能になるものと期待される。

- 2 . 純水中でのプラズマ発生

本方式では、これまで電気伝導率 200mS/m 以下でのプラズマの発生は不可能であった。しかし、「金ナノ粒子の作製」では、上述のように塩がナノ粒子に与える影響は大きく、応用の幅を広げるためには、より低い電気伝導率でのプラズマの発生を目指す必要がある。

絶縁管の内径を大きくし、減圧することで純水中 (0.2mS/m) のプラズマの発生を可能にした。ここでは、水中プラズマの発生を容易にするため、プラズマ発生まで、Ar を注入し、プラズマ発生とともにガスの注入を止める。気圧は基本的には 0.05 気圧である。



図 8 純水中のプラズマ

図 8 に示すように、NaCl 水溶液中では Na のオレンジ色の発光が強くみられるが、純水中では、紫色に光っている。なお、本装置でプラズマが得られる絶縁管の内径は 3mm - 15mm であった。気泡が滑らかに通る程度に太く、エネルギーが集中する程度に細いことが求められるものと思われる。本装置での金ナノ

粒子の生成は未着手で今後の課題である。

- 3 . プラズマ発生機構の解明

本方式でのプラズマ発生は新しい技術であり、その発生機構については十分に解明されていない。そこで、有限要素法解析を利用して、その発生機構を類推した。ここでは、1%食塩水の場合を例に議論する。

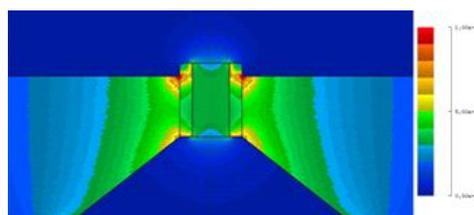


図 9 絶縁管が水溶液で満たされた場合

図 9 に、絶縁管が水溶液で満たされた場合について、絶縁管付近の電場強度を示す。絶縁管と樹脂の境目が 3 重点効果により、電場強度が著しく強くなっているが、管内に電場強度が強い部分は見られず、プラズマ発生の原因は不明である。一方で、管内を空気で置き換えた場合、インピーダンスの変化が大きく、この場合もプラズマ発生を示唆しない。

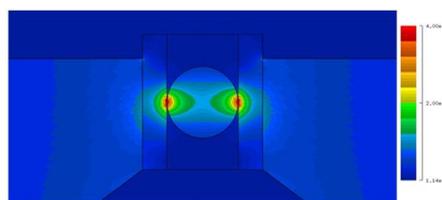


図 10 絶縁管内に気泡が発生した場合

種々のモデルを試みた結果、図 10 のように、絶縁管内に気泡が発生した場合に気泡内の電場が局所的に強くなることが明らかとなった。気泡は絶縁体であるため、電流が気泡と絶縁管の隙間を流れる。その隙間の最も狭い部分で、電流密度が高くなる。電流密度と電場強度はオームの法則により比例するため、隙間の電場強度は高くなる。隙間と気泡内の電場の接線成分は等しくなるため、絶縁管に近接する部分で、気泡内の電場は高くなるものと思われる。

現在、絶縁管やそれを支持する絶縁板をすべてアクリルとすることで、側面部から的高速カメラによる撮影を試みている。実測と計算を比較することで、本方式のプラズマ発生の本質がより鮮明に浮かび上がるものと期待される。

鉄電極スパッタによる鉄系ナノ粒子の生成

図 1 と本質的に同じ装置を用いて、鉄系ナノ粒子を電極スパッタにより得る試みを行った。例えば、一例を図 11 に示す。

EDS 結果と電子線回折から、濃色部は Fe₃O₄、淡色回折画像からは Maghemite(Fe₂O₃)であるとえられる。

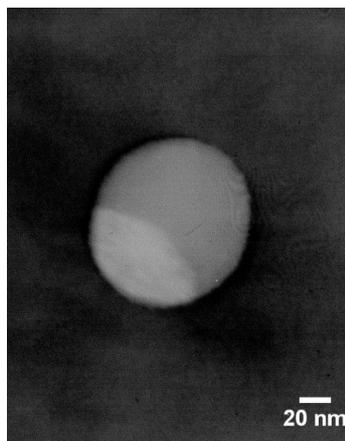


図 1 1 鉄系ナノ粒子

このように、興味深い研究成果が得られたものの、生成量が少なく、十分な解析に至っていない。

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 1 件)

Ayaka Rachel Tanaka and Tsunehiro Maehara
“Radio frequency plasmas in pure water within hole in insulating plate”,
Japanese Journal of Applied Physics, 54,
2015, 048002(2pages)
DOI:10.7567

〔学会発表〕(計 6 件)

前原常弘、野村信福、向笠忍、「液中プラズマを用いた水素生成」、応用物理学会(招待講演)、2017年03月15日
パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)

Tsunehiro Maehara, Shinya Matsutomo, Shin Yamamoto, Shinobu Mukasa, Ayaka Rachel Tanaka and Ayato Kawashima,
“Generation of Radio Frequency Plasmas in Pure Water within Hole in Insulating Plate”, 9th International Conference on Reactive Plasmas / 68th Gaseous Electronics Conference / 33rd Symposium on Plasma Processing (国際学会)
2015年10月12日～10月16日
Honolulu, Hawaii (USA)

田中彩果, 前原常弘, 「絶縁管内における純水中の高周波プラズマ」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015年03月11日～03月14日

東海大学湘南キャンパス

前原常弘, 松友真哉, 田中彩果, 向笠忍, 川嶋文人, 「絶縁管内での水中プラズマの発生機構」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015年03月11日～03月14日
東海大学湘南キャンパス

水國将馬, 向笠忍, 豊田洋通, 野村信福, 川嶋文人, 前原常弘, 「液中高周波プラズマを用いた金ナノ粒子の生成」, PLASMA CONFERENCE 2014, 2014年11月18日～11月21日
朱鷺メッセ、新潟

田中彩果, 水國将馬, 川嶋文人, 前原常弘, 「絶縁管内の液中プラズマによる金ナノ粒子の生成」, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014年09月17日～09月20日
北海道大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 液中プラズマ発生装置および液中プラズマ発生方法
発明者: 前原常弘、田中彩果
権利者: 前原常弘
種類: 特許
番号: 特願 2015 - 35810
出願年月日: 2015年02月06日
国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等
該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前原 常弘 (MAEHARA, Tsunehiro)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 4 0 2 7 4 3 0 2

(2) 研究分担者

青野 宏通 (AONO, Hiromichi)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 0 0 1 8 4 0 5 2

川嶋 文人 (KAWASHIMA, Ayato)
愛媛大学・農学部・寄付講座准教授
研究者番号: 6 0 3 4 6 6 9 0

(3) 連携研究者

該当なし

(4)研究協力者

該当なし