

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 25 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26600128

研究課題名(和文) プラズマ支援ミスト内液相反応による金属ナノ粒子の均一・高速生成

研究課題名(英文) Study on synthesis of metal nanoparticles in mist-containing plasma

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) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：塩化金酸水溶液や硝酸銀溶液に対して非平衡プラズマを照射することで、液中で金ナノ粒子や銀ナノ粒子などの金属ナノ粒子生成が可能である。本研究では、気液界面での反応の効率化、及び、粒子サイズ制御という観点から、プラズマ中のミストの利用に着目した。ミストを含むプラズマの生成手法について検討を行い、超音波霧化方式と直流グロー放電による放電リアクタ、及び、静電霧化方式とコロナ放電による放電リアクタを作成し、その特性を評価した。また、金ナノ粒子と銀ナノ粒子の生成を試み、これが実現可能であることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Metallic nanoparticles such as gold nanoparticles and silver nanoparticles can be formed in liquid by irradiating a chloroauric acid aqueous solution or a silver nitrate solution with a nonequilibrium plasma. In this research, we focused on the use of mist in plasma from the viewpoint of reaction efficiency at the gas - liquid interface and control of particle size. We studied the method for the generation of mist-containing plasma, and developed a discharge reactor using ultrasonic atomization method and dc glow discharge, and a discharge reactor using electrostatic atomization method and corona discharge, and evaluated their characteristics. We also attempted to synthesize gold nanoparticles and silver nanoparticles using mist-containing plasma and confirmed its feasibility.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：放電プラズマ ミスト 液相反応 ナノ粒子生成 粒子挙動観測 エレクトロスプレー

1. 研究開始当初の背景

塩化金酸水溶液や硝酸銀水溶液に対して非平衡プラズマを照射することで、液中で金ナノ粒子や銀ナノ粒子などの金属ナノ粒子の生成が可能である。これは、主として、液中の金属イオンが電子によって金属原子に還元され、これが核形成、粒子成長へと繋がるものである。プラズマの反応性や制御性によって高速な金属ナノ粒子生成が可能である一方、反応が気液界面の近傍に偏るために均一性の維持が困難であり、単分散ナノ粒子生成が難しい。また、反応場が面状であるために、ボリュームである液体が有効に活用されていない。このような課題を解決する手法として、本研究では反応場として、プラズマ中のミストの利用に着目する。プラズマ中に浮遊する微粒子は一般に負に帯電するので、ミスト中の金属イオンも電子によって還元されることを期待する。また、ミストは比表面積が大きいために気液界面を効果的に利用でき、更に、原料溶液の量を制限することで粒子サイズを制御できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、大気圧プラズマ中に分散したミストを反応場として位置付け、ミスト内部での金属ナノ粒子の単分散粒子生成を試みる。よって、以下の目的を掲げた。

- (1) プラズマ中のミストを制御性の高い反応場として利用するために、安定したミスト含有プラズマの生成法を検討する。また、ミスト含有プラズマの特性、及び、プラズマ内のミストの挙動を実験的に明らかにする。
- (2) ミスト含有プラズマを利用して、実際に金属ナノ粒子の生成を試み、ナノ粒子生成法としての本手法の適用の可否、及び、特徴を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 超音波霧化式装置を用いたミスト含有プラズマの生成とその評価：超音波霧化式装置で生成したミストを大気圧プラズマリアクターへと輸送することで、ミスト含有プラズマの生成を検討した。この場合、ミストの初期粒径は1-10 μm程度となる。均一なプラズマ中へミストを導入することが理想であるため、放電形態としては、誘電体バリア放電方式の大気圧グロー放電、または直流方式の大気圧グロー放電について検討を行った。ミスト含有プラズマの評価として、電流電圧特性、プラズマからの発光分光診断を行った。また、ミストによる入射レーザー光の Mie 散乱光をハイスピードカメラ等で観測することにより、ミストの挙動を解析した。

(2) 静電霧化式装置を用いたミスト含有プラズマの生成とその評価：静電霧化式（エレクトロスプレー法）ではミスト粒径は0.3-4 μm程度となり、より粒径の小さなミスト生成が可能である。よって、静電霧化式によってミストを生成し、このときに同時に形成される

コロナ放電を用いてミスト含有プラズマを生成した。プラズマの評価、及び、ミストの挙動解析は超音波霧化式装置の場合と同じである。

(3) 金属ナノ粒子生成の試み：ミストとして供給する液体を塩化金酸水溶液、及び、硝酸銀水溶液としてミスト含有プラズマを生成した。また、合成された微粒子を回収し、透過型電子顕微鏡 (TEM)、及び、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) で粒子形状や成分を評価した。

4. 研究成果

(1) 超音波霧化式装置を用いたミスト含有プラズマの生成とその評価

①ミスト含有プラズマ生成法の検討：超音波霧化装置より供給されるミストの粒径は Mie 散乱光計測により約 4 μmであった。これを窒素ガスで放電リアクターへ輸送して安定なミスト含有プラズマ生成法を検討し、He ガス流に沿った直流グロー放電の周囲にミストを導入する方式を採用した (図 1)。

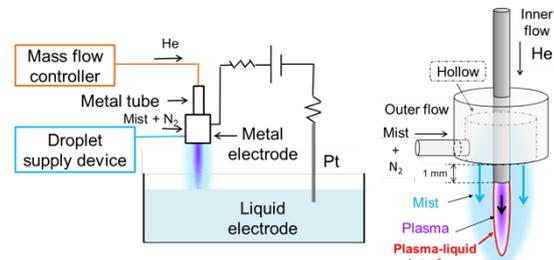


図 1 直流グロー放電型ミスト含有プラズマ

②ミスト含有プラズマの特性評価：硫酸銅水溶液、硫酸ストロンチウム水溶液、硫酸カリウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液など各種金属塩水溶液をミストとして直流グロー放電の周囲に供給し、その際の発光を観測した。ミストとして供給することで、通常の液体電極放電では観測されにくい Cu や Sr などの原子発光が放電コア周囲で明確に観測され、ミストの反応性を期待させる結果を得た (図 2)。この手法は、液体内成分の簡易分析にも有効となる可能性を有する。

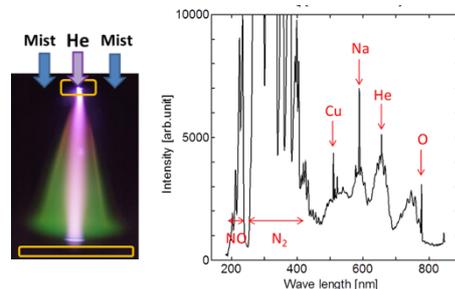


図 2 硫酸銅水溶液のミスト含有プラズマとその分光

③ミストの挙動とその評価：ミスト含有プラズマに対してレーザーシート光を照射した際の散乱光をハイスピードカメラで観測し、ミストの挙動を観測した。導入したミストは He ガス流の上流から下流にかけて円錐状に広がり、また、放電コア部のミストは直ちに消失しており (図 3)、この特性は低ガス流時、高電流時に顕著である。これは放電による熱的作用によって放電コア部のガス温度が上昇し

て熱膨張したことを示唆する。よって、シュリーレン法を用いて熱的作用を観測した(図4)。この図より推測される高温域は図3でミストが消失した領域とほぼ一致し、熱的な作用が重要であることが確認された。

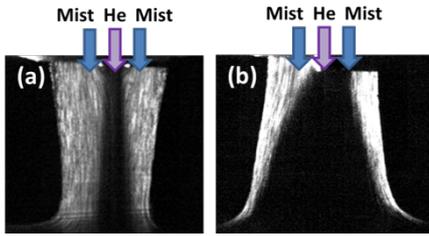


図3 ミスト含有プラズマのミストによる散乱光 (a) He 560 sccm, 10 mA, (b) He 130 sccm, 30 mA.

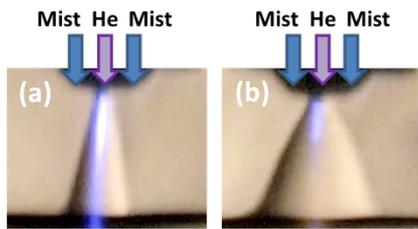


図4 シュリーレン法で観測した熱流動の様子。

(2) 静電霧化式装置を用いたミスト含有プラズマの生成とその評価

①ミスト含有プラズマ生成、及び、特性評価：内径 0.66 mm、外径 0.9 mm のステンレス製ノズルと直径 80 mm のアルミ板を電極とし、電極間距離を 10 mm で固定した。試液として液体の表面張力を低下させる効果があるドデシル硫酸ナトリウム水溶液(以下 SDS 溶液)を用い、塩化ナトリウムで導電率調整を行った。この溶液をノズル電極に接続されたシリンジポンプより一定流量で供給した。500 kΩ の安定化抵抗を介して直流電圧を電極間に 0~10 kV の範囲で印加してノズル電極先端にテイラーコーンを形成することでミストを放出し、同時に、コロナ放電を生成した。ノズル電極を陰極とした場合、印加電圧の上昇に伴いノズル電極先端のコーンの形状が変化した(図5)。低電圧時には液体は振動し、電圧を上げるとテイラーコーンが形成され、また同時に、コロナ放電がコーン先端に現れる。更に電圧を上昇するとコーンが潰れてノズル電極のエッジにグロー様の放電が形成された。ノズル電極を陽極とした場合には、コーンの形成はやや不安定であり、また、コロナ放電は形成されなかった。

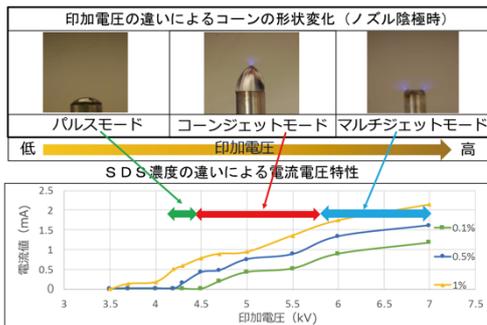


図5 印加電圧の違いによるコーン形状と電流の特性

②ミストの挙動とその評価：ミスト生成部にシート状のレーザー光を照射して、散乱光を観測した。また、対向する平板電極を電子顕微鏡で観測した。ノズル陰極時では、安定して、コーン先端から細いジェットが噴出していることを確認できた。また、対向平板には数 100 nm 程度の粒子が付着した。一方で、ノズル陽極時では放射状のジェットが観測された。対向平板には数μm 以上の大きめの粒子が網目状に付着した。ミストを用いたナノ粒子生成を視野に入れる場合、ノズル電極を陰極とした方が適すると推察できる。

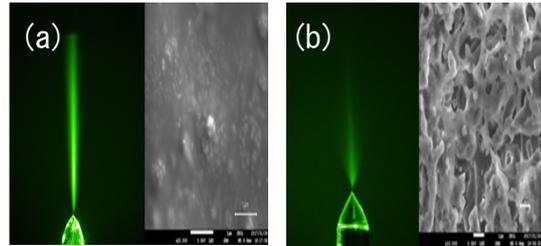


図6 ノズル電極から放出されるミストの散乱光、及び対向平板の SEM 写真。(a)ノズル陰極時、(b)ノズル陽極時。

(3) 金属ナノ粒子生成

超音波霧化式装置を用いた直流グロー放電型のミスト含有プラズマに対し、塩化金酸水溶液、硝酸銀水溶液をミスト化して供給することで金属ナノ粒子合成を試みた結果、金、銀共にナノ粒子が生成された(図7)。塩化金酸水溶液を用いた場合、粒径 10~20nm 程で凝集した金の多重双晶粒子を確認した。硝酸銀水溶液を用いた場合、粒径 20~30nm 程で凝集した銀アモルファスを確認した。EDX による試料中の成分分析では、溶液に含まれる Cl や N の成分は観測されていないことから、これらの粒子合成は金属塩水溶液の再結晶ではなく、金属イオンの還元を経たものと示唆される。よって、当初の目的であった、ミストを用いた金属ナノ粒子生成が可能であることを示すことができた。

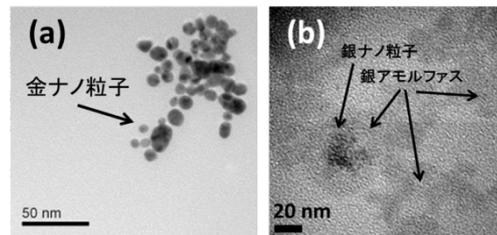


図7 生成された粒子の TEM 像

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 12 件)

- 川村直弘、白井直機、内田諭、朽久保文嘉、「エレクトロスプレー法によって生成されるミストプラズマの研究」、平成 29 年電気学会 A 部門大会、平成 29 年 9 月 19-20 日、室蘭工業大学(北海道・室蘭市)
- 村山史也、内田諭、朽久保文嘉、「大気圧

He 直流グロー放電における微粒子導入の影響」、平成 29 年 3 月 17 日、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、平成 29 年 3 月 17 日、パシフィコ横浜（神奈川県・横浜市）

- ③ 田中友之、白井直機、内田諭、枘久保文嘉、  
“Atmospheric-pressure DC glow discharge surrounded by mist flow”、  
第 34 回プラズマプロセス研究会/第 29 回プラズマ材料科学シンポジウム、平成 29 年 1 月 17 日、北海道大学（北海道・札幌市）
- ④ T. Tanaka, N. Shirai, S. Uchida, F. Tochikubo,  
“Characteristics of atmospheric-pressure glow discharge surrounded by mist-flow”, Joint Conference of IWHV2016 and JK2016, 平成 28 年 11 月 5 日、宮崎大学（宮崎県・宮崎市）
- ⑤ 田中友之、白井直機、内田諭、枘久保文嘉、  
「大気圧直流グロー放電を用いたミストプラズマ界面における特性評価」、第 17 回静電気学会春期講演会、平成 28 年 3 月 7 日、東京大学（東京都・文京区）
- ⑥ 田中友之、白井直機、内田諭、枘久保文嘉、  
「大気圧直流グロー放電を用いたミストプラズマの生成とその特性評価」、第 39 回静電気学会全国大会、平成 27 年 9 月 25 日、首都大学東京（東京都・八王子市）
- ⑦ 枘久保文嘉、「計算科学によるプラズマ-液体相互作用」、Plasma Conference 2014、平成 26 年 11 月 18 日、朱鷺メッセ（新潟県・新潟市）

他 5 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

枘久保 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：9 0 2 4 4 4 1 7

### (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：8 0 5 5 2 2 8 1