

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 24 日現在

機関番号：22604

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21110007

研究課題名(和文) 粒子輸送と熱的作用を考慮したプラズマと物質の相互ダイナミクスの解析

研究課題名(英文) Influence of Particle and Heat Transportation on Plasma-Material Interactions

研究代表者

朽久保 文嘉 (TOCHIKUBO, Fumiyoshi)

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) 55,500,000円、(間接経費) 16,650,000円

研究成果の概要(和文)：非平衡プラズマと液体が接する場に形成される、プラズマ気液界面における相互作用の解明を目的としている。安定したプラズマ-液体界面を形成可能な液体電極を有する大気圧直流グロー放電を対象し、プラズマから入射する荷電粒子によって液中のナノ領域に誘起される反応について、電気化学と放電物理を融合し、実験とシミュレーションから検討してきた。また、この技術を利用して、液中での金や銀のナノ粒子生成、及び、磁性酸化鉄粒子の生成に成功した。直流グロー放電に生じる自己組織化模様についてこれが生じる条件を精査するとともに、シミュレーションによって自己組織化構造を再現し、これが生成・維持される原理を見出した。

研究成果の概要(英文)：We investigated the phenomena at plasma-liquid interface with nanometer scale interactions theoretically and experimentally, using atmospheric pressure dc glow discharge with liquid electrode. We found that electron/positive ion irradiation from plasma to liquid surface induced variety of redox reactions in liquid by changing not only charged species but also liquid composition and gas condition experimentally. As an application of reactions at plasma-liquid interface, we demonstrated magnetic particle generation (magnetite) as well as Au and Ag nanoparticle generation in liquid. Numerical simulation of glow discharge with liquid electrode was carried out by considering the transport and reactions of charged and active species both in plasma and in liquid with Poisson's equation. The effect of low energy ion irradiation to liquid surface on water molecule kinetics was investigated by classical molecular dynamics simulation.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用物理学一般

キーワード：非平衡大気圧プラズマ 気液界面プラズマ プラズマ電気化学 プラズマシミュレーション 古典分子動力学法 金属ナノ粒子 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

低気圧である制約を受けない非平衡大気圧プラズマは、従来のバルク固体に加え、液体や生体などの多様な媒質に対して容易にプラズマ照射が可能であり、次世代を見据えた応用研究が急速に広がりを見せている。特に、プラズマと液相が接する場合は、廃水処理などの環境分野、ナノ材料生成などの材料科学分野のみならず、医療・バイオ応用における界面にも必ず存在し、ナノスケールでの物理的、化学的現象の解明が必要とされている。

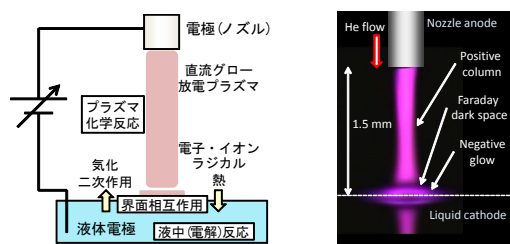
2. 研究の目的

本研究では、気相中のプラズマ化学反応、電気化学反応を含む液中反応、及び、気液界面での相互作用を包含したプラズマ気液界面現象を数値計算、及び、実験によって解明することを目的とする。研究は以下の3つの視点より遂行した。

- (1) プラズマ気液界面現象の解明：安定したプラズマ-液体界面を有する、液体電極を用いた大気圧グロー放電を対象とし、気相反応やプラズマの特性、プラズマによって誘起される液中反応、気液界面での現象を明らかにする。
- (2) グロー放電の自己組織化現象の解明：大気圧グロー放電では、条件によって多様な自己組織化模様を生じる。この自己組織化構造が出現・維持される機構を数値計算によって明らかにする。
- (3) プラズマ生成における不純物の影響評価：標準的な非平衡大気圧プラズマにおいて、希ガスに微量の不純物が混入した際のプラズマ形成とラジカル生成における不純物の影響を数値計算により評価する。

3. 研究の方法

(1) プラズマ気液界面現象の実験的検討：図1に示す液体電極を有する大気圧グロー放電に対し、気相中では発光分析と高速ビデオによるプラズマの診断を、液中ではプラズマからの電子照射や正イオン照射による pH や導電率の変化の計測、トラップ剤による OH ラジカル計測を行った。大気中にノズル電極から He を流しているため、この He 流に沿って安定した直流グロー放電、及び、プラズマ-液体界面が形成される。液体電極として NaCl 溶液や Na₂SO₄ 溶液を用いた。更に、溶液として AgNO₃ 溶液、HAuCl₄ 溶液を用いて Ag や Au



(a) 電極系の構成 (b) プラズマの写真
図1. 液体電極を有する大気圧グロー放電

のナノ粒子生成を、FeCl₂ 溶液を用いて磁性粒子生成を行った。

(2) 液体電極を考慮した大気圧グロー放電の数値計算：図1(a)に示された液体電極を有する大気圧グロー放電を一次元に簡略化した系に対し、気中での荷電粒子輸送や反応、液中でのイオン輸送や反応を包含したモデルを流体モデルで構築し、数値計算を行った。このとき、実験より得たプラズマ-液体界面で想定される反応を考慮した。

(3) イオン照射による液面の物理的評価：プラズマから照射されるイオンが液面に与える物理的影響を評価するために、液体としての水に対して正イオンを照射した際の分子レベルでの運動を古典分子動力学法によって評価した。入射する正イオンは O⁺ とし、O⁺-H₂O 間の分子間ポテンシャルは量子化学計算ソフト Gaussian09 を用いて計算した。H₂O 間の分子間ポテンシャルには SPC/E ポテンシャルを用いた。

(4) グロー放電の自己組織化現象の解明：平行平板電極間に形成されるグロー放電を局所電界近似の流体モデルにより、円筒座標系で模擬した。ここでは電極間距離は 1 cm、電極半径は 0.4-1.0 cm、ガスは 10-100 Torr の Ar とした。最初に半径方向の均一性を仮定した一次元において、タウンゼント放電からグロー放電に至る広い領域で放電構造を計算した。次に、この一次元での計算結果を初期値として軸対称二次元に拡張し、自己組織化構造を得た。

(5) プラズマ生成における不純物の影響評価：容量結合型の大気圧 RF ヘリウムプラズマについて、不純物として窒素や水が含まれる場合の放電特性(電離機構、主たるイオン種、ラジカル種など)について、一次元流体モデルにより検証した。

4. 研究成果

(1) プラズマ気液界面現象の実験的検討：図2は NaCl 溶液を液体陰極としたときに形成された直流大気圧グロー放電の写真である。電流の増加に伴い Na の発光が観測されるが、液体陽極では観測されない。高速ビデオで液体表面の挙動を詳細に観察した結果、液体陽極(電子が液面へ入射)では水面が常に穏やかであるのに対し、液体陰極(正イオンが液

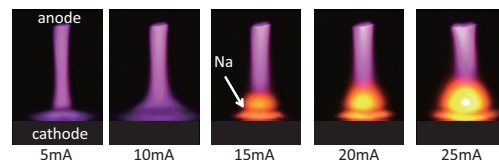


図2. NaCl 溶液を液体陰極としたときの直流グロー放電の様子

面へ入射)ではイオン照射による熱とイオン風の影響による液面の乱れ、多数の微小液滴の放出が観測され、これと Na 発光の強い相関が確認された。

電子が液面へ照射されたとき、液体の pH は 7 から 10 程度へと変化した。これは液面に衝突した電子が水和電子となり、水和電子と水分子の反応によって OH⁻と H[•]が生成されたと考えられる。即ち、液面への電子照射は液中で還元反応を促進する。一方、正イオンが液面へ照射されたとき、液体の pH は 7 から 3 程度まで減少した。正イオンが直接に水分子を電離することはエネルギーから考えにくく、正イオンと水分子の電荷交換衝突によって H₂O⁺が生成され、これが直ちに H⁺と OH⁻に解離しているものと考えている。なお、OH ラジカルのトラップ剤としてテレフタル酸を用い、液中での OH ラジカル生成量を定量した結果、イオン照射の方が電子照射よりも効率的であることを明らかにした。

プラズマ気液界面現象の応用として行った Ag 及び Au ナノ粒子生成の様子を図 3 に示す。各写真において、左側はプラズマからの電子照射、右側は正イオン照射による。Ag ナノ粒子生成では液中の Ag⁺が電子、または H[•]によって還元され、Ag 粒子が生成されるものと考えられるので、電子照射側のみで Ag ナノ粒子が生成されている。一方、Au ナノ粒子は電子照射側のみでなく、むしろ、正イオン照射側でより高速に生成されることがわかる。これは透過型電子顕微鏡によるナノ粒子の観察でも確認されている。この詳細はまだ不明であるが、溶液の pH が関係することは確認している。FeCl₂ 溶液を用いて同様の実験を行った結果、酸化反応をできるだけ抑制した条件下において、電子照射側で強磁性である Fe₃O₄ 粒子の生成を確認した。以上により、溶液の種類やその pH、プラズマを生成するガスの種類を選ぶことにより、液中反応を制御できる可能性が示唆された。

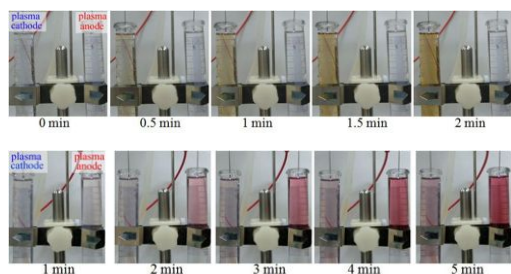


図 3. 1 mM-AgNO₃ 溶液 (上段)、0.01 mM-HAuCl₄ 溶液 (下段) へのプラズマ照射によるナノ粒子生成。各写真の左側は電子照射、右側はイオン照射による。Ag 及び Au ナノ粒子生成が表面プラズモン共鳴による溶液の色変化より確認できる。電流は 3 mA とした。

(2) 液体電極を考慮した大気圧グロー放電の

数値計算: NaCl 溶液を液体電極とするギャップ 1 mm の大気圧 He 中の直流グロー放電について、一次元での計算を行った。図 4 は 6 mM の NaCl 溶液を液体陰極とする大気圧グロー放電における電位分布の経時変化を示しており、液体陰極前面に陰極降下領域が形成されている。図 5 は液中の界面近傍におけるイオン密度分布であり、金属陰極前面では通常の電気分解と同様に電気二重層が形成されているが、プラズマとの界面近傍では、明白な電気二重層は形成されていない。また、液面に正イオンが入射することで液面近傍に H⁺が生成されて酸性になる様子が再現された。

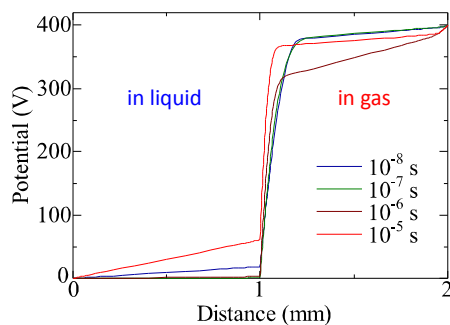


図 4. 液体陰極を有する大気圧グロー放電における電位分布の経時変化

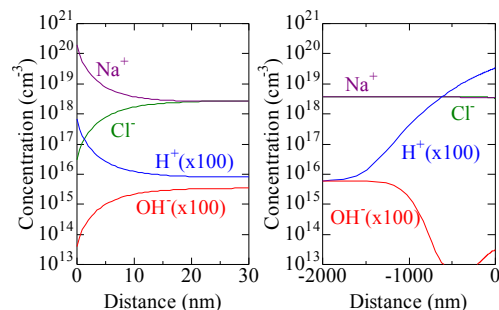


図 5. 液中のイオン密度分布。左図は金属陰極前、右図はプラズマとの界面近傍。

(3) イオン照射による液面の物理的評価: 100 eV の O⁺を 300 K の液面(水)に照射した際の液面の様子を図 6 に示す。ここで、シミュレーションのセルは 31×31×62 Å³であり、横方向には周期境界を仮定している。イオン

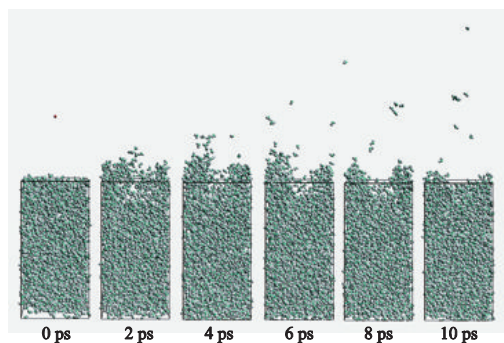


図 6. 室温の水面に 100 eV の O⁺を照射した際の水分子の挙動。

の運動エネルギーが水分子に移行されることで局所的に高エネルギーとなり、一部の水分子がスパッタリングにより放出される。放出される平均分子数は入射イオンエネルギーに依存し、100 eV の場合は 7 個程度であった。イオンの侵入深さは最大 30Å であり、侵入深さが浅いときに放出分子数が多い。水面に 10^9 V/m 程度の高電界が印加されると水分子の電界方向への配向が顕著となり、これとは反対に電界と垂直方向の拘束力が低下する。このとき、イオンが液面に照射されるとスパッタリングによる放出分子数が大幅に増加した。他に、入射イオンの質量の影響についても明らかにした。

(4) グロー放電の自己組織化現象の解明：電極間距離 1 cm、電極半径 1 cm の平行平板電極間で計算された 100 Torr の Ar 中での直流グロー放電の電流電圧特性を図 7 に示す。最初に径方向に均一性を仮定した一次元モデルにより、電流密度をパラメータとした電流電圧特性を得た (図中の青色プロット)。電流密度の増加に対して印加電圧が変化しない領域はタウンゼント放電の領域、前期グローから正規グローに相当する負性抵抗域が再現されている。次に、一次元計算で得た密度分布等を初期値として二次元に拡張し、印加電圧を徐々に下げることによって自己組織化構造を得た。現れる自己組織化構造は半径方向の境界条件に支配され、圧力や電流密度 (電子密度) に依存してベッセル関数の形状を有することが確認された。これは、グロー放電を支配する方程式系において、半径方向に生じる安定した摂動はベッセル関数によって記述され、負性抵抗域において、電圧を低下させることでこの摂動が顕著に現われることによる。図 8 は図 7 中で c と記された点での電子とイオンの密度、電流密度の二次元分布である。電流密度は全域でリング状の電流密度分布を有し、これに対応して陰極降下領域ではイオンが、陽光柱では電子がリング状の密度分布を有している。本解析は直流グロー放電の自己組織化構造に関するものであるが、自己組織化構造の安定性は様々なプラズマ、及び、プラズマによる材料生成

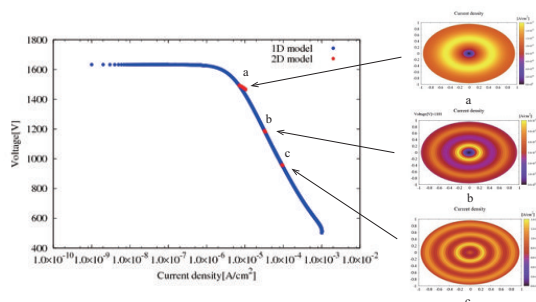


図 7. 圧力 100 Torr の Ar 中の直流放電における電流電圧特性、及び、対応する自己組織化構造 (陽極側の電流密度分布)。

に広く展開可能である。

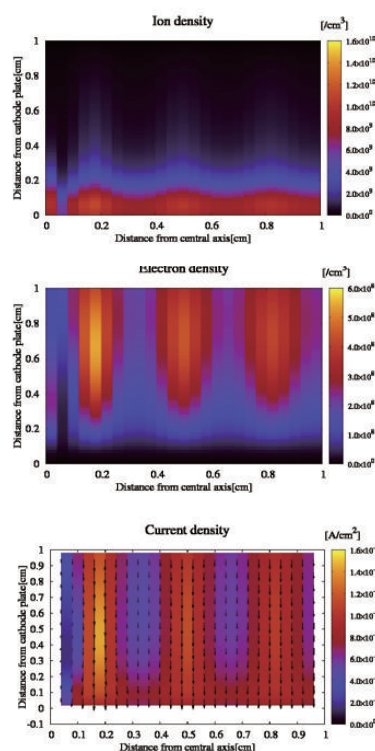


図 8. 直流グロー放電の二次元自己組織化構造 (条件は図 7 の点 c に相当)。

(5) プラズマ生成における不純物の影響評価：プラズマのバイオ応用において、He を用いた大気圧プラズマがしばしば用いられる。実際のガスでの不純物の混入、及び、大気中での利用により、プラズマ中で生成されるイオンやラジカルも不純物の影響を強く受ける。よって、容量結合型の大気圧 RF ヘリウムプラズマについて、不純物として窒素や水蒸気が含まれる場合の放電特性 (電離機構、主たるイオン種、ラジカル種など) を一次元モデルで評価した。図 9 は 350 ppm の水蒸気を含む He 中、3.2 mm の電極間に、振幅 400 V、周波数 13.56 MHz の RF 電圧を印加することで生成される荷電粒子の時空間分布を示す。支配的な正イオンは、 H_2O 由来の $H_3O^+ \cdot H_2O$ であり、放電ギャップ全体で常時高密度に存在する。これは、少量の H_2O 添加にもかかわらず、大気圧プラズマの基礎特性が原料ガスで

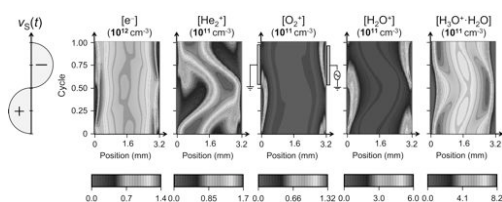


図 9. 非平衡大気圧 He/H₂O (350 ppm) プラズマ中に存在する支配的な荷電粒子密度の時空間分布。

あるHeガスではなくH₂Oによって決定されることを示唆する。これは微量の窒素を添加した場合も同様である。よって、含まれる不純物を適切に考慮したモデルによる評価が必須である。

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 13 件)

- ① N. Shirai, S. Uchida, F. Tochikubo, “Synthesis of metal nanoparticles by dual plasma electrolysis using atmospheric dc glow discharge in contact with liquid,” *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 53, (2014) 046202, 査読有, DOI:10.7567/JJAP.53.046202
- ② Y. Minagawa, N. Shirai, S. Uchida, F. Tochikubo, “Analysis of effect of ion irradiation to liquid surface on water molecule kinetics by classical molecular dynamics simulation,” *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 53 (2014) 010210, 査読有 DOI:10.7567/JJAP.53.010210
- ③ N. Shirai, S. Uchida, F. Tochikubo, S. Ishii, “Self-organized anode pattern on surface of liquid or metal anode in atmospheric dc glow discharges,” *IEEE Trans. Plasma Sci.* Vol. 39 (2011) pp. 2652-2653, 査読有 DOI:10.1109/TPS.2011.2158324
- ④ F. Tochikubo, N. Shirai, S. Uchida, “Simulation of atmospheric pressure dc glow discharge along a miniature helium flow in nitrogen,” *Appl. Phys. Express* Vol. 4 (2011) 056001, 査読有 DOI: 10.1143/APEX.4.056001
- ⑤ N. Shirai, K. Ichinose, S. Uchida, F. Tochikubo, “Influence of liquid temperature on characteristics of atmospheric dc glow discharge using liquid electrode with miniature helium flow,” *Plasma Sources Sci. Technol.* Vol. 20 (2011) 034013, 査読有 DOI: 10.1088/0963-0252/20/3/034013

[学会発表] (計 151 件)

- ① N. Shirai et al., “Control of plasma-liquid interaction of atmospheric DC glow discharge in contact with liquid,” 8th Int. Conf. on Reactive Plasmas, Feb. 3-7, 2014, Fukuoka, Japan.
- ② A. Oda et al., “Effect of water vapor addition on fundamental properties in non-thermal helium plasmas at atmospheric pressure,” 8th Int. Conf. on

Reactive Plasmas, Feb. 3-7, 2014, Fukuoka, Japan.

- ③ F. Tochikubo, “Atmospheric pressure glow discharge with liquid electrode,” 66th Annual Gaseous Electronics Conference, Sep. 30-Oct. 4, 2013, Princeton, USA
- ④ N. Shirai et al., “Influence of gas and liquid condition on characteristics of self-organized pattern formation observed in atmospheric DC glow discharge,” 66th Annual Gaseous Electronics Conference, Sep. 30-Oct. 4, 2013, Princeton, USA
- ⑤ N. Shirai et al., “Plasma-liquid interfacial phenomena of atmospheric DC glow discharge using liquid electrode,” The 7th International Workshop on Microplasmas, May 13, 2013, Beijing, China
- ⑥ F. Tochikubo et al., “Physical and chemical phenomena at gas-liquid interface using atmospheric pressure dc glow discharge with liquid cathode,” Int. Union Material Research Societies-Int. Conf. Electronic Materials 2012, Sep. 23-28, 2012, Yokohama, Japan

[その他]

ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/gdpal/>

アウトリーチ活動

- ① 朽久保文嘉 (代表) 「電気の“チカラ”で環境浄化 2014」日本学術振興会ひらめき☆ときめきサイエンス, 2014年8月2日 (予定), 首都大学東京
- ② 朽久保文嘉 (代表) 「電気の“チカラ”で環境浄化」日本学術振興会ひらめき☆ときめきサイエンス, 2013年8月24日, 首都大学東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

朽久保 文嘉 (TOCHIKUBO, Fumiyoshi)
首都大学東京・理工学研究科・教授
研究者番号: 90244417

(2) 研究分担者

白井 直機 (SHIRAI, Naoki)
首都大学東京・理工学研究科・助教
研究者番号: 80552281

内田 諭 (UCHIDA, Satoshi)
首都大学東京・理工学研究科・准教授
研究者番号: 90305417

小田 昭紀 (ODA, Akinori)
千葉工業大学・工学部・准教授
研究者番号: 70335090