

ソリューションプラズマによるナノ微粒子合成と界面制御 Syntheses of Nanoparticles by Solution Plasma Processing and Control of Interfaces

高井 治

Osamu TAKAI, Dr.

名古屋大学エコトピア科学研究所 教授

Professor, EcoTopia Science Institute, Nagoya University

JST/CREST

1. ソリューションプラズマ

プラズマ材料科学の分野は、日本の戦後復興から現在に至るまで、日本の基幹産業を一貫して支えてきた。例えば、鉄鋼産業、造船産業、自動車産業において溶接技術は必要不可欠であり、薄膜プロセス技術、エッチング技術は、現在の半導体・電子産業において同様の位置づけにある。これらの技術はすべて、プラズマ材料科学の学問体系の範疇にある。プラズマ材料科学が実用化してきたこれらの技術をプラズマ生成状態から分類すると、減圧下および大気圧下のプラズマであり、いずれも気相中で生成する状態を利用してきた。

このように有用であるプラズマとは何であろうか。

プラズマは、正・負の荷電粒子を含み、全体として電気的にはほぼ中性を保つ粒子の集団である。気相で生成するプラズマの場合、中性のガス粒子が電離し、電子と正イオンが生成する。これらの量は中性ガス粒子にくらべ少ない。また少量ではあるが、中性ガス粒子への電子の付着により負イオンも生成する。これ以外に、中性で活性な励起種、不對電子を有するラジカル、また放射される光子を生成している。これらの粒子の作用により、プラズマを用いると、反応を(1)ドライ、(2)低温、(3)高速の条件下で行わせることが可能になる。

ここで、気相、液相、固相の三相とプラズマとの関係を図1に示す。上記のように、気相で生成するプラズマは、現在、産業界の多くの分野で使用されてい

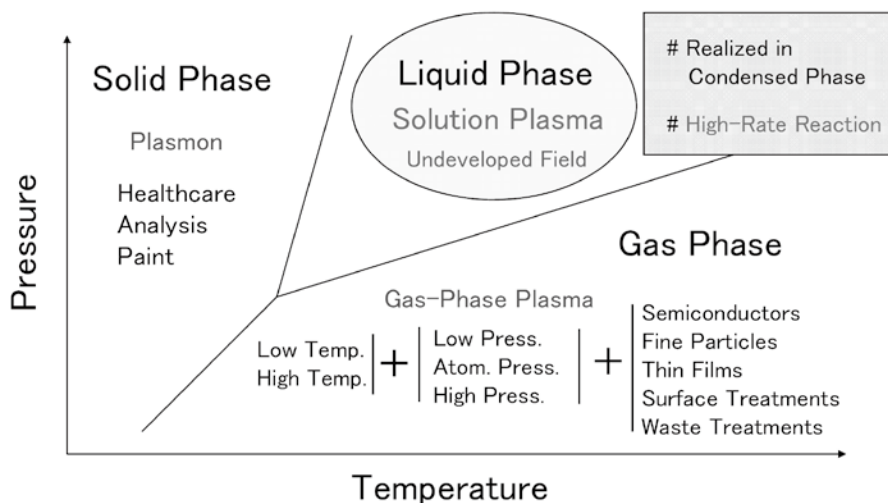


図1 物質の3相とプラズマの関係

る。これに対し、固相である金属中では、格子点にある金属正イオンの間を電子は自由に動き回っている。この電子は自由電子と呼ばれ、集団的に振動している。このような自由電子と金属正イオンの状態は、プラズマとみなすことができ、固相中のプラズマと呼べる。自由電子の集団的振動（プラズマ振動と言う）は電荷密度波として伝播する。この振動を粒子として量子化し、プラズモンと呼んでいる。金属表面に微細な構造が形成された場合や金属ナノ微粒子の表面では、光が照射された場合、プラズモンが共鳴励起され、表面（局在）プラズモンが生成する。この表面プラズモンと光との相互作用により、金属ナノ微粒子は独特の色調を呈する。こういった現象は、表面（局在）プラズモン共鳴と呼ばれ、局所的に著しく増強された電場が生成する。この共鳴現象を、表面分析、表面加工、医療などに応用することができる。プラズモンを用いる学問分野は、電子を用いるエレクトロニクス、光を用いるフォトンクスに対し、プラズモニクスと呼ばれ、成長をはじめている。

これらに対し、液相中で生成するプラズマには注目が集まっていなかった。古くから、放電加工、水中溶接、放電浸炭、液体絶縁などの技術において、液中の放電現象を扱ってきた¹²⁾。ところが、その物理・化学的な基礎については、ほとんど研究がなされていなかったと言える。近年、プラズマ材料科学分野において、液中で生成するプラズマ（「ソリューションプラズマ」と呼ぶ）を、21世紀のコア技術とし研究を進めていく動向が、世界的に起きようとしている。ここで、ソリューションプラズマと名付けたのは、溶質と溶媒の組み合わせにより、さまざまなプラズマを生じさせることができ、溶液（ソリューション）を強調するためである。

ソリューションプラズマに注目する理由としては、液相中のプラズマが気相中のプラズマとは異なった物理および化学を有していることが挙げられる。例えば、ソリューションプラズマは、超臨界状態を含む溶媒に取り囲まれた空間にて発生し、「高エネルギー状態」を溶媒に閉じ込めるといった「閉鎖系の物理」が実現している。また、自然界において水中で見られるプラズマが、多くの生物に直接的あるいは間接的に影響を与えている。しかし、これに代表されるようなソリューションプラズマの物理および化学は、当該分野における未踏領域として存在している。今世紀を支える新しいプラズマ材料技術としてソリューションプラズ

マを利用していくためには、その基礎科学を解明し、高度に制御できるよう展開していく必要がある。

一方、ソリューションプラズマを利用した応用研究については、さまざまな領域で期待できる。例えば、「水処理」、「滅菌」、「廃棄物処理」、「新物質創製」、「表面改質」、「超高速加工」、「希少金属回収」、「超機能溶液」、「養殖等を含む生物培養」などが挙げられる。ソリューションプラズマは、このような多くの分野への応用が期待されるため、将来の新しい産業を勃興させる大きな可能性を有しており、ソリューションプラズマの基礎を体系化する必要がある。

特に、ソリューションプラズマでは、通常のプラズマプロセスにない個性と溶液プロセスにない非平衡性を利用して、新規材料プロセス構築が可能となる。このため、ソリューションプラズマ・プロセスの開発は急務となっている。我々は、ソリューションプラズマの基礎を解明・学問体系の構築を行い、最終的には、ソリューションプラズマ用反応装置の実用化をめざして研究を進めている。具体的には、我々が現在までに進めてきたソリューションプラズマに関する研究成果をふまえ、「ソリューションプラズマ反応場」を自律的に制御できるシステムを光導波路分光などによって実現し、新規ナノ材料合成および加工装置の開発を行っている。特に、ナノ微粒子合成のための反応場として展開を強く推進している。本稿では、ナノ微粒子の合成とその際の界面制御の重要性について述べる。

2. ソリューションプラズマ・プロセス

ソリューションプラズマの研究は、工業的応用面において代表的な気相中での低圧プラズマと比べ、極めて遅れている。図2にソリューションプラズマの年代的発展を低圧プラズマの場合と比較して示す。ソリューションプラズマには、気相中のプラズマにはない特長がある。この特長を生かし、ソリューションプラズマ・プロセスが低圧あるいは大気圧のプラズマプロセスと協働的に発展していくことが望ましいと考えている。

ソリューションプラズマの基礎構造については、未だ明らかでない。ソリューションプラズマのモデルを図3に示す。プラズマは中央に位置しており、気相で囲まれている。さらに、気相は液相に囲まれている。このように、特徴的なのは、プラズマ/気相、気相/液相という2つの界面の存在である。プラズマを囲む気相の大きさ、またプラズマの大きさは、作製条件により

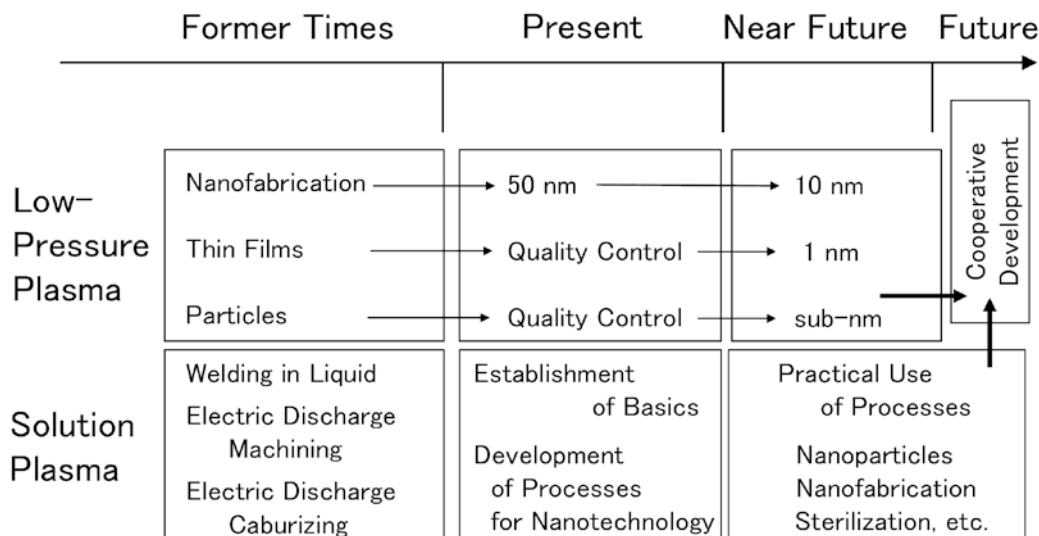


図2 低圧プラズマとソリューションプラズマの年次的発展

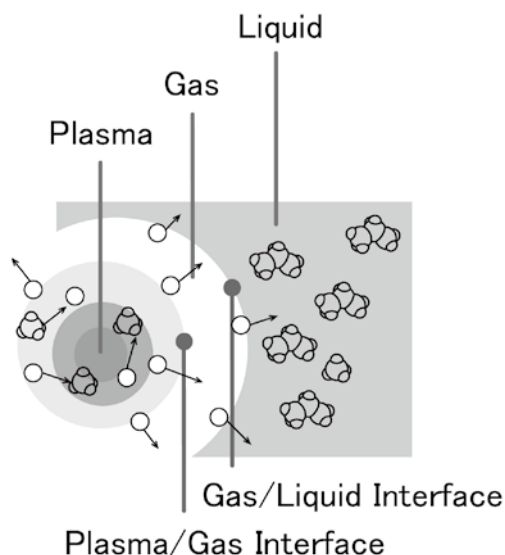


図3 ソリューションプラズマのモデル

異なり、この状態も起きる反応に影響を与えている。

気相プラズマが容器内、あるいは磁場内に閉じ込められるように、液相中のプラズマは液相すなわち凝縮相に閉じ込められている。これが、高速反応を引き起こす原因ともなる。魅力的なソリューションプラズマの物理・化学の研究はこれからであり、今後の発展が期待される。

現在、JST / CREST においては、下記の目的をもってソリューションプラズマ・プロセッシングを開発している。

- (1) ソリューションプラズマ発生源の改良と多様化：ソリューションプラズマ発生に適した電源の開発と安

定したソリューションプラズマ場の形成を行う。また、導入する溶媒、溶質、さらにガスを変化させることにより、ソリューションプラズマ反応場の多様化をはかる。

- (2) ソリューションプラズマの時空間反応に対応したプラズマ計測装置の開発：ソリューションプラズマの状態についてスラブ光導波路分光法・高感度振動分光法の適用を行い、高感度空間・時間分解能を有する独自の検出法を確立する。さらに、各種分光法、電気化学的手法等を併用し、ソリューションプラズマ中の反応活性種の同定および定量分析、その他反応場としての特性評価を行う。
- (3) 高度制御ソリューションプラズマを利用した応用展開研究：(a)ソリューションプラズマ反応場を用いた化合物ナノ微粒子の合成、(b)ソリューションプラズマによる表面改質技術の開発、(c)ソリューションプラズマを用いた超高速加工・堆積技術の開発。このように、ソリューションプラズマの独自性を活かしたプロセス開発を行い、その基礎科学を解明することにより、21世紀における新たなプラズマ科学の創成に寄与することをめざしている。

3. ソリューションプラズマ・プロセッシングによるナノ微粒子の合成

3.1 金ナノ微粒子の合成

本研究においては、ソリューションプラズマを用いた還元法により、溶液よりナノ微粒子を合成する。水溶

液および非水溶液を使用し、各種金属あるいは化合物のナノ微粒子が合成できる。従来の溶液法の場合、還元剤を用いることが必要であった。これに対し、ソリューションプラズマを用いる方法では、この還元剤を必要としない。このため、プロセス管理の容易さ、大量生産の可能性など、従来法にない優位さが期待される。

本稿においては、塩化金酸水溶液を用いた金ナノコロイド合成について述べる。金ナノコロイドは、粒子径により青、青紫、赤紫の発色をするため、古くから、ガラスの着色、陶磁器の絵付けに利用され、また合成も行われてきた³⁴⁾。近年では、粒子径が小さくなるにつれ、金ナノ微粒子がバルクの場合とは異なる特異的な性質を示すため、触媒、バイオ、電子、光学、着色などの分野において産業界から注目されている。

3.2 実験装置

ソリューションプラズマ発生装置を図4に示す。この装置の場合、2つのワイヤー状金属電極を用い、パルス電源を使用し、放電させた。電極の金属には、タングステン、タンタル、モリブデンなどを使用することができる。本稿ではタングステン電極を用いた。パルス電源を使用すると、電圧印加時間を非常に短くすることができ、グロー放電を生成することができる。これにより、溶液加熱および電極劣化の抑制がはかれる。気相の場合と同様に、パルス条件、電極条件、溶液条件などを制御することにより、特徴あるプラズマを生成することが可能である。

電極間距離によっても、発生するプラズマ状態は異なる。同じ電源条件にて、距離を変えた場合、距離が大きいと2つの電極にて別々にプラズマが発生し、近

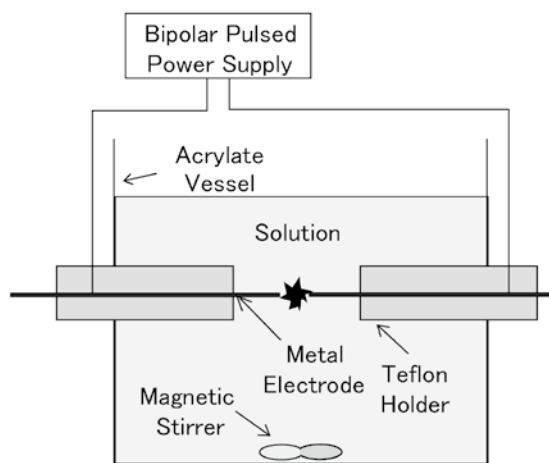


図4 ソリューションプラズマ装置

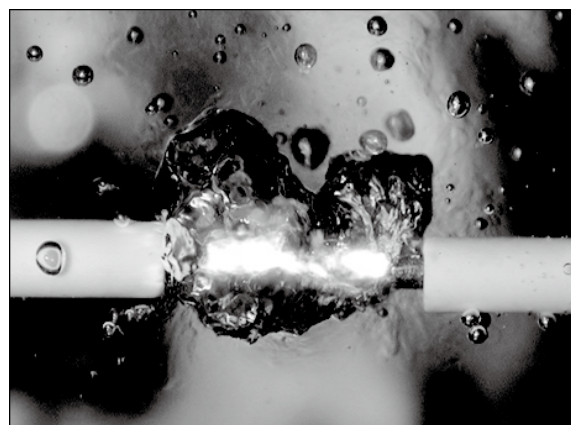


図5 ソリューションプラズマ例

づけるにつれ一つのプラズマとなる。また、時間経過とともに、これらの状態が変化することもある。ソリューションプラズマの一例を図5に示す。プラズマが気相に囲まれ、さらにこの気相が液相に囲まれているのがわかる。

ソリューションプラズマの発生に影響する代表的因子としては、(1) 電源条件 (電圧, パルス幅, パルス周波数, パルス波形など), (2) 溶液条件 (溶質・溶媒の種類, 濃度, 導電率, pH, 脱気など), (3) 電極条件 (形状, 大きさ, 材質, 電極間距離など), (4) 気体導入条件 (種類, 導入法, バブルの大きさ・密度など), (5) 容器・環境条件 (形状, 材質, 大きさ, 加熱, 冷却, 攪拌, 循環など) が挙げられる。これらの因子を制御して実験を行うことが重要である。さらに、気相の場合と同じように、プラズマ状態を診断・制御することが必要である。

3.3 合成条件

0.15, 0.30, 0.60mMの塩化金酸水溶液を用い、塩化カリウムにて導電率を変化させた。溶液量は150mlである。0.15m M溶液の場合、導電率は、500, 1500, 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ とした。また、金ナノ微粒子の付着を防ぐため、ゼラチンを使用した。ゼラチンは金ナノ微粒子表面に付着し、ナノ微粒子の凝縮を防ぐことができる。このように、ゼラチンによる界面制御を行った。

パルス電源条件としては、パルス幅: 2 μs , パルス周波数: 15kHz, 1次側電圧: 150Vに設定した。オシロスコープ計測によると、2次側電圧は約2.5kVであった。

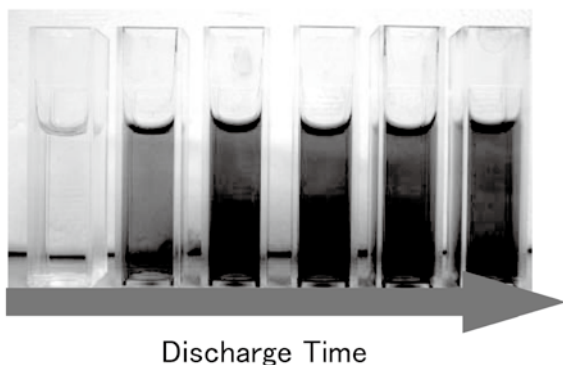


図6 放電時間による金コロイド溶液の色変化

3.4 合成結果と評価

ゼラチンを加えた溶液で放電を開始すると、時間とともに溶液の色は変化し、金コロイドが生成していることがわかる。図6に放電時間による溶液の色変化の写真を示す。金コロイド特有の色が生じている。ゼラチンを加えなかった場合は、黒色の沈殿物が生じる。

ゼラチンを加えた場合と加えなかった場合に合成できた金ナノ微粒子の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を、図7 (a), (b) に示す。ゼラチンを加えることにより、凝集防止が達成されている。可視・紫外 (UV-Vis) 分光分析によっても、このことは明らかになっている。

ゼラチンを加え、濃度を変えた場合の溶液の UV-Vis 分光分析の結果を図8に示す。540nm 付近に吸光度のピークが現れ、放電時間とともに大きくなっていく。このピークは金の表面プラズモン共鳴によっており、時間とともに金のナノ微粒子生成量が増加している。

合成した金ナノ微粒子の TEM 像と写真から計測した粒径分布を図9に示す。粒子の形状はほぼ球状である。濃度により粒径は異なるが、10-15nm の平均粒径のナノ粒子が形成している。濃度および放電時間による粒径の変化については検討中である。

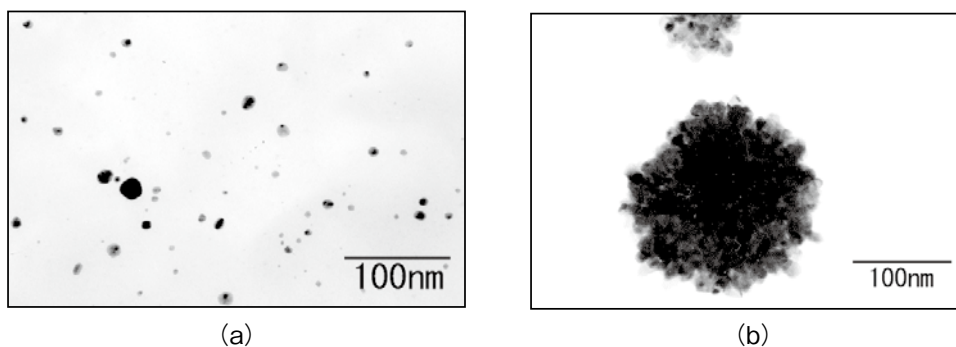


図7 金ナノ微粒子の TEM 像 (a)：ゼラチン添加, (b)：ゼラチン無添加

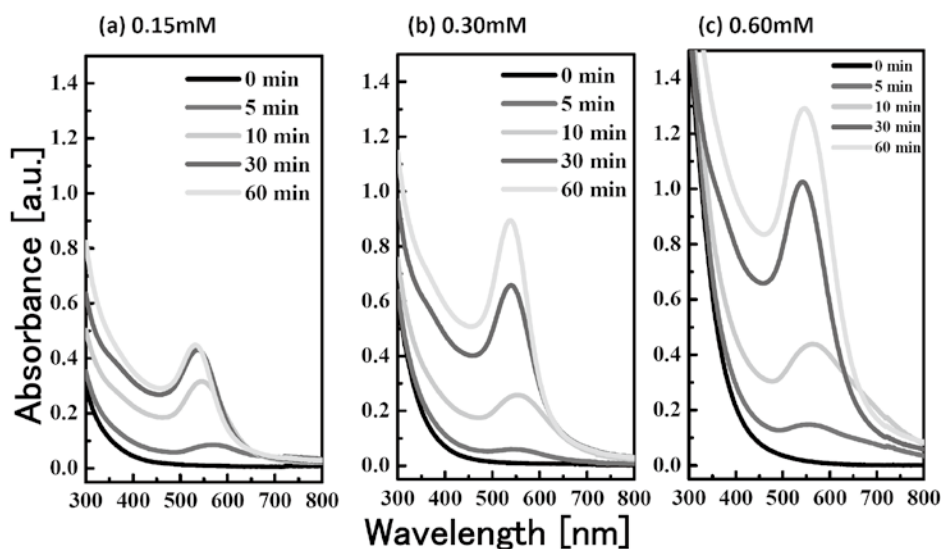


図8 塩化金酸濃度の違いによる UV-Vis スペクトルの時間変化

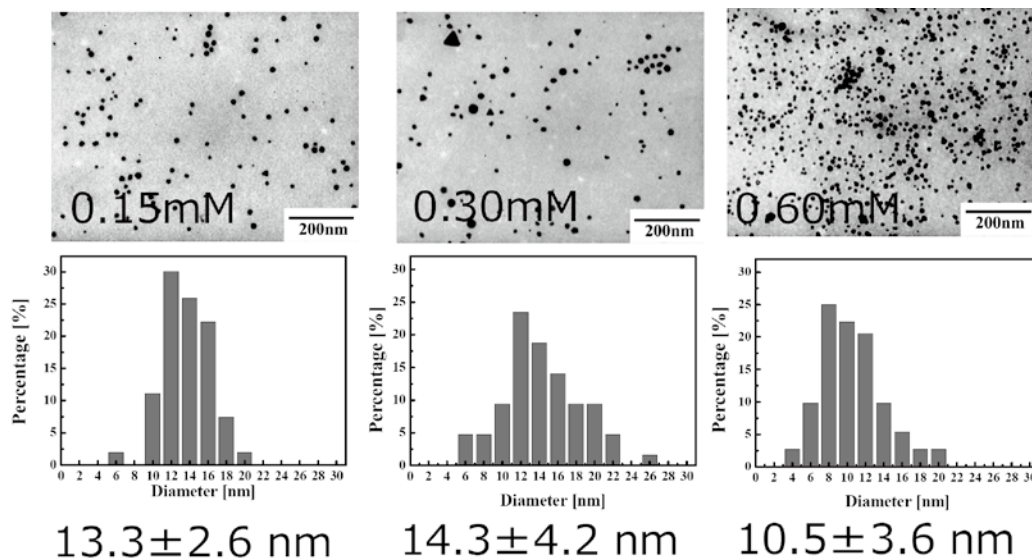


図9 塩化金酸濃度の変化と金ナノ微粒子 TEM 像および粒径分布

一つの球状粒子の高分解能のTEM像を図10に示す。格子像が見え、単結晶であることが判明した。(111)面の格子面間隔は0.270nmであり、バルクの場合よりやや大きい。エネルギー分散X線分光(EDX)によ

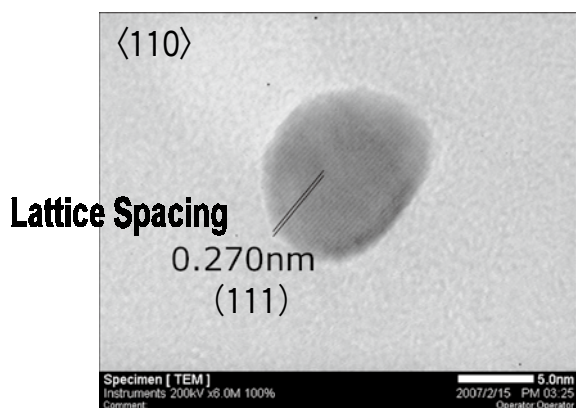


図10 球状金ナノ微粒子の高分解TEM像

る分析結果を図11に示す。グリッドの銅以外に金が検出され、組成は金であることがわかる。導電率制御に添加した塩化カリウムのKとClも検出されている。これは金ナノ微粒子を超遠心分離機で回収し、洗浄を十分に行っていないためである。

導電率によって、UV-Vis スペクトルは変化する。500 μ S/cmの導電率で合成した金ナノコロイド溶液の吸光スペクトルには、540nm付近にシャープなピークが現れた。一方、1500および2500 μ S/cmでは、吸光スペクトルは540nmを中心とするブロードなピークとなった。またこのピーク以外に600~700nm付近にもピークが存在した。このピークは、球状以外の金ナノ粒子が合成されたためである。実際に、この場合の金ナノ微粒子のTEM像をそれぞれ図12に示す。TEM像から、球状以外に、平面的には三角形、五角

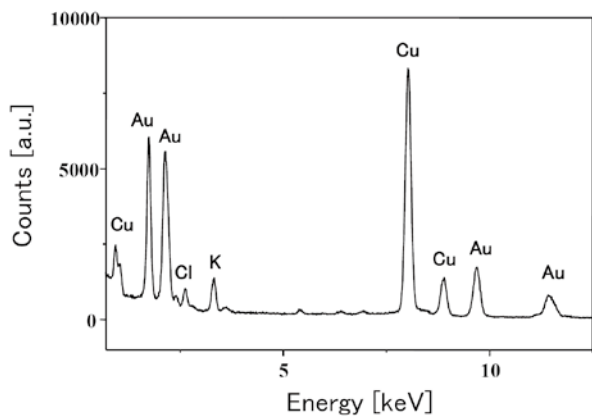


図11 金ナノ微粒子のEDX分析結果

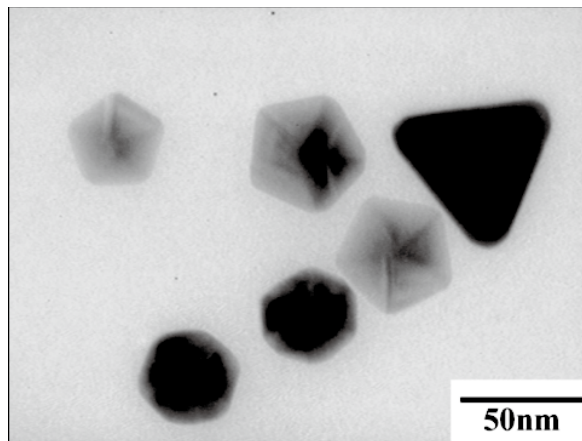


図12 多角形金ナノ微粒子のTEM像

形、六角形のさまざまな形状の多角形ナノ微粒子が生成している。これらの粒子の微細構造および形成機構については、現在研究中である。

現時点での推測であるが、導電率が高い場合に多角形粒子が合成されたのは、塩化カリウムを過剰に加えたことによる塩化物イオンの影響が考えられる。塩化物イオンはヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 粒子の形態制御に利用されており、特定の結晶面に塩化物イオンが吸着することで、その面の成長を抑制し、立方体や針状の結晶が生成する⁵⁾。今回の金ナノ粒子合成において、塩化物イオンの吸着が金ナノ粒子を特定の方向への成長を促すことが考えられる。これ以外にも成長に関与する因子は多くあり、今後詳細な検討が必要である。この場合にも界面制御が重要である。

また、還元機構についても現在研究中である。(1) 過酸化水素, (2) 紫外線, (3) ラジカル, (4) 電子などの生成が還元に関与していると考えられる。現時点での結果においては、電子の直接還元および水素ラジカルによる還元が反応に寄与していると考えている。今後、還元機構を含めた反応機構を明らかにすることが必要である。

4. 今後の課題

ソリューションプラズマにより金ナノ微粒子が合成できることを明らかにした。金以外にも白金, ニッケル, 銅などの単体金属ナノ微粒子, 合金ナノ微粒子, さらに化合物のナノ微粒子が合成できる。ソリューションプラズマ・プロセッシングはナノ微粒子合成において有用な方法であることが判明した。

今後の課題としては、(1) ソリューションプラズマの基礎科学の確立, (2) ソリューションプラズマ診断法の確立, (3) ナノ微粒子合成機構・反応の解明, (4) 多角形微粒子の形成機構の解明, (5) 溶媒・溶質選択法の確立, (6) 大量生産化, (7) 工業的応用展開などが挙げられる。

ソリューションプラズマ・プロセッシングをナノ微粒子合成の分野で独創的な方法として育て、発展させることを願っている。

謝 辞

共同研究者の齋藤永宏博士, 小田将智氏, 稗田純子氏に感謝する。

参考文献

- 1) E. C. Jameson, "Electrical Discharge Machining", Society of Manufacturing (2001).
- 2) B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffmann, J. -S. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 882 (2006).
- 3) M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, 104, 293 (2004).
- 4) 米澤徹, 「金属ナノ粒子の合成・調製, コントロール技術と応用展開」, 情報技術協会 (2004).
- 5) T. Sugimoto, T. Wang, H. Itoh, A. Muramatsu, *Colloids. Surf. A*, 134, 265 (1998).

Captions

- Fig. 1 Three categories of plasma corresponding to the pressure-temperature relation of three phases of materials
- Fig. 2 Chronological development of both low-pressure plasma processing and solution plasma processing
- Fig. 3 A model of the solution plasma
- Fig. 4 Experimental setup of the discharge system
- Fig. 5 Photograph of one type of solution plasma
- Fig. 6 Color change of gold colloidal solutions according to the discharge time
- Fig. 7 TEM images of gold nanoparticles; (a) addition of gelatin and (b) no addition of gelatin
- Fig. 8 Time dependence of UV-Vis spectra with three concentrations of HAuCl_4 aqueous solutions
- Fig. 9 TEM images of gold nanoparticles and the distribution of their diameters with three concentrations of HAuCl_4 aqueous solutions
- Fig.10 High-resolution TEM image of a gold spherical nanoparticle
- Fig.11 EDX spectrum of gold nanoparticles
- Fig.12 TEM image of polygonal gold nanoparticles