

## 小特集 水中プラズマが拓く新しい無機・有機・バイオプロセス

### 3. 水中プラズマによる材料（無機）プロセス

高井 治, 齋藤永宏, 佐野紀彰<sup>1)</sup>, 今坂公宣<sup>2)</sup>, 末廣純也<sup>2)</sup>

名古屋大学, <sup>1)</sup>京都大学, <sup>2)</sup>九州大学

(原稿受付: 2008年8月30日)

近年, 多様な物質(無機・有機物質や生体, 生体高分子)を包括し保持できる水溶液とプラズマとの相互作用を利用したプロセスが注目を浴びており, そのなかでも本章では水中プラズマによる材料プロセスについて紹介する。

#### Keywords:

gold nano-particle, carbon nanotubes, carbon nanomaterial, water solubilization

#### 3.1 水中プラズマによる金属ナノ粒子の合成

従来, 溶液中プラズマプロセスは, 金属の溶接・切断等の加工技術として利用されてきた。このプラズマは熱平衡プラズマの一種であるアーク放電に分類され, 6,000 Kあるいはそれ以上にもなる熱を材料加工のエネルギー源として利用している。これに対して, 近年では直流パルス電源等の開発が進み, 非平衡プラズマ等を含む様々な液中プラズマの形成が可能となってきた[1]。また, レーザー, マイクロ波, 高周波を利用した液中プラズマの形成およびその反応場の創成も進められている[2-4]。このような多種多様な液中プラズマの中で, 特に, 液中非平衡低温プラズマは, 高度材料プロセス設計が重要となるナノ材料創製分野において, 最も有望な反応場として期待できる。ここでは, 水中プラズマを用いた金ナノ粒子の合成手法について紹介する[5, 6]。

溶液中に2本のタンゲステン電極直径(5 mm)を設置した。これらの電極に対し, パルス電源(栗田製作所製MPS-06K-01C 特注)を用い, パルス電圧を印加した。溶液として, 0.15 mM~0.60 mM 塩化金酸水溶液 150 mLを用い, さらに, 塩化カリウムを加え, 導電率を500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ から2500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ に調整したものを使用した。ナノ粒子を分散させる目的で, ゼラチン等の保護材を添加した。プラズマ発生条件は, パルス幅を2  $\mu\text{s}$ , パルス周波数を15 kHz, 電圧は2,500 Vであった。

塩化カリウムのみを加えた溶液中でのプラズマ発生の様子を図1に示す。電圧増大にともない, 各電極近傍にのみ放電がみられる状態から, 電極間を放電が短絡する状態へと移行していく。このような溶液中プラズマを利用し, 溶液中に存在する塩化金酸イオンを還元することができる。図2に導電率500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ の0.60 mM塩化金酸水溶液中でプラズマを発生させた際の, 紫外可視吸収分光の結果を示す。プラズマ処理により, 波長540 nm付近に吸収帯が現

れ, 溶液は赤色に呈色した。この吸収帯および色は, 金の表面プラズモン共鳴によるものである。プラズマ処理時間の増加に伴い, 波長540 nm付近の吸収強度は増加した。この吸収強度の変化は, 金イオンが還元され, 10 nm前後の金ナノ粒子が生成したことを示している。

図3に合成した金ナノ粒子のTEM像を示す。合成した金ナノ微粒子は, 凝集することなく単分散している。その平均粒径は, 10.5  $\pm$  3 nmであり, 化学還元法で作製する分散状態に肉薄している。エネルギー分散型X線分析より, ナノ粒子はAuで構成されていることも判明した。

次に, 溶液の導電率を変化させ, 金ナノ粒子合成を試みた。導電率が高い場合, 溶液中を流れる電流が大きく, 溶液の温度上昇は大きい。このため, 大きな気泡が電極間に観察され, 明らかに, 気相領域の体積が拡大する。この気

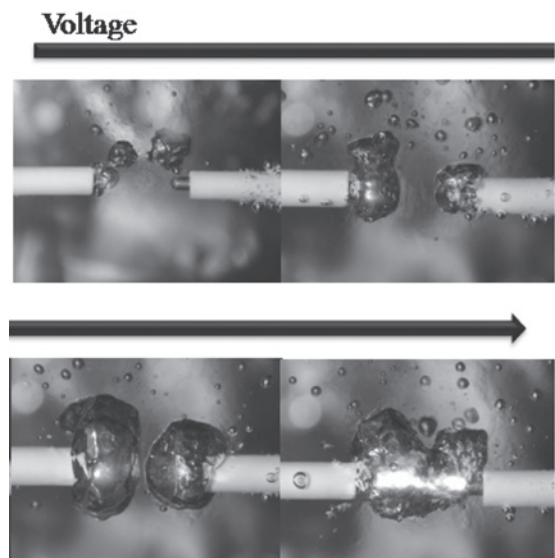


図1 液中での放電の様子。

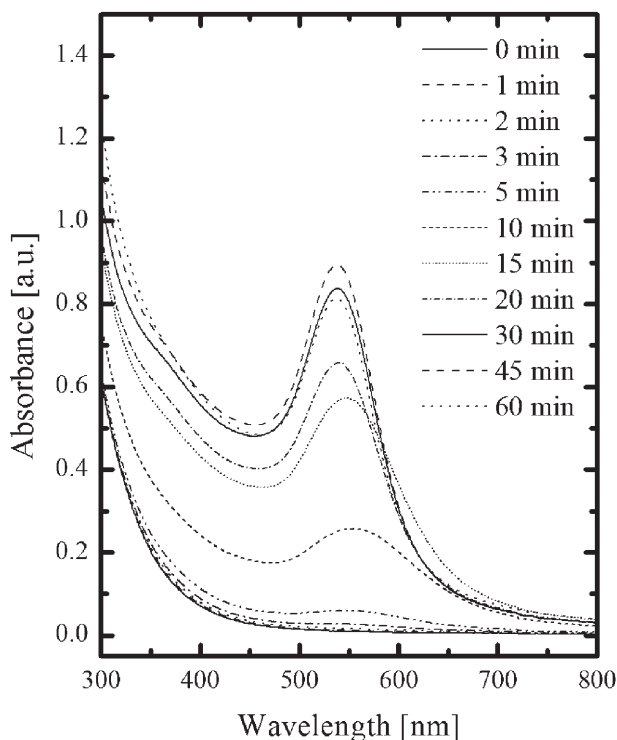


図2 導電率500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ に調整した0.60 mM塩化金酸水溶液にプラズマ処理を加えた後の紫外可視吸収分光。

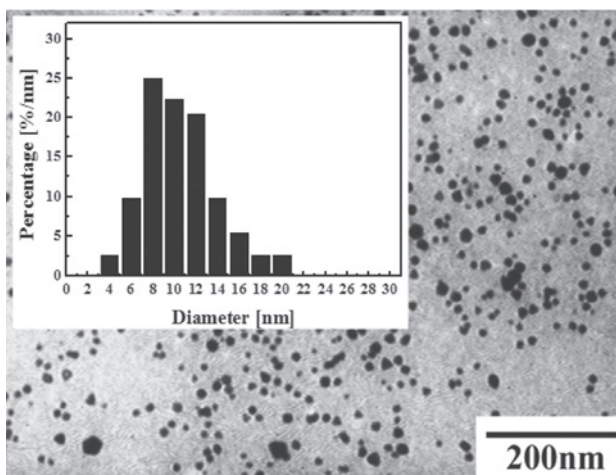


図3 導電率500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ に調整した0.60 mM塩化金酸水溶液から合成した金ナノ粒子TEM像。

相領域の拡大により、反応速度の増大、粒子径および粒子形状へ影響をもたらすことが期待できる。ここでは、塩化カリウムにより導電率を(a)1,500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、(b)2,500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ と変化させ、金ナノ微粒子合成した。導電率1,500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ および2,500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ に調整した塩化金酸水溶液から合成した場合、紫外可視吸収分光では波長540 nm付近の吸収帯がブロード化しさらに、波長600~700 nm付近にも新たな吸収帯が現れた。これらの二つの吸収帯の存在は、球状以外の金ナノ粒子、つまり、異方性の有する粒子の合成を示唆している[7]。図4に、導電率1,500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ および2,500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ の塩化金酸水溶液から合成した金ナノ微粒子のTEM像を示す。これらの導電率では、球状以外にも、三角形、五角形、六角形の様々な形状の多角形粒子を生成する。この

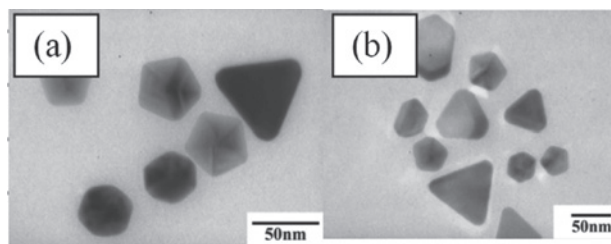


図4 導電率(a)1,500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ および(b)2,500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ に調整した0.60 mM塩化金酸水溶液から合成した金ナノ粒子TEM像。

異形微粒子の生成は、通常の化学還元法による金ナノロッド合成等でしばしば説明される「結晶特定面へのイオン特異吸着による異方性成長」によるものでないことが我々の実験から判明しているが、その反応機構は現在明らかでない。

材料化学的には、水溶液中プラズマにより、なぜ、塩化金酸を還元でき、かつ、ナノ粒子を生成することができるのかということが重要である。可能性としては、紫外光による還元、電子による還元、水素ラジカルによる還元が考えられる。紫外光による還元等は、石英二重セルを用いることで、その効果を簡便に検証できる。結果から言うと、紫外光による光還元の効果は極めて小さい。また、水素ラジカルの効果を検証するため、Hラジカルのスピントラップが可能な試薬PBN (N-tert-Buthyl- $\alpha$ -Phenylnitron)を溶液に添加し、合成を試みたところ塩化金酸の還元反応は進行しなかった。電子スピン共鳴および核磁気共鳴を用い、溶液を計測したところ、HラジカルがPBNにトラップされていることが判明した。つまり、水溶液中プラズマでは、水素ラジカルにより塩化金酸が還元されることにより金ナノ粒子が生成すると言える。

高井 治, 齋藤永宏 (名古屋大学)

### 3.2 水中プラズマを利用したカーボンナノ材料の合成

フラーレンやカーボンナノチューブは、発見当時、圧力を調整したガスチャンバー内でレーザーやアーク放電により炭素を蒸発させて合成された[7,8]。その後、ガス中のアーク放電のみでなく、液体窒素や水の中でも炭素電極を用いてアーク放電を起こすことによりカーボンナノチューブやフラーレン関連ナノ粒子が生成することがわかった[9,10]。液体中アーク放電の反応系を作り出すためには基本的に液体を溜める容器と溶接機などのアーク放電を発生させるための電源があればよく、きわめて低コストで簡単に生成物を得ることができるのが大きな特徴の一つである。また、特に水は様々な物質を溶解することができるので気体中のアーク放電とは異なる成分を反応系に与えることができる点も重要な特徴と言える。例えば、水中に金属塩を溶解しておくことにより金属内包カーボンナノチューブを合成したという報告がある[11]。本稿では、炭素電極を使用した水中アーク放電の反応系の概説に加えて、水中アーク放電に特殊な条件を付与することにより生成物の構造に影響が現れることを報告した2例について特に紹介する。

図5に炭素電極を使用した水中アーク放電の反応系の概略を示す。操作としては「水中の放電により生成物を得る」であるが、詳細に現象を観察すると実際の反応は水中のアーク放電が起こる部分を囲むように形成される気泡内の反応である。水の役割は、電極から発生して周囲に向かって移動する炭素蒸気を急速に冷却することである。また、その気泡内のガス組成は液体の組成に依存する。炭素蒸気の冷却速度は、高温のアークプラズマの温度、低温の液体の沸点、および気泡の大きさで決まると考えられる。アークプラズマの温度は電極の材質に依存するが、炭素電極を使用した今までの実験では2,300~4,000 K程度である。

水中でアーク放電を起こすときの電極間距離は約1 mmであるが、電極の間の狭い空間で形成する生成物は陰極上に堆積した後、放電中に陰極より脱離して水底に沈むことが多い。また、プラズマから液に向かって移動する炭素蒸気が冷却・固化してできた生成物は、表面が疎水性で粒子径が十分に小さければ表面張力によって液面に浮遊する。なお、同反応系で発生する気泡の主成分は、水蒸気以外には、炭素と水との反応により生じる $H_2$ と $CO$ である[11]。既往の検討により、同反応系において電流密度、液組成、電極組成、液流動などが生成物の構造や収率に影響を与えることが明らかになっている。また、最近では電極送り速度を制御することにより生成物の収率を大きくするなど、さらに多くの操作因子が生成物の構造、生成速度、収率などに影響を与えることがわかってきた。

多層カーボンナノチューブは、純粋な炭素電極を用いて水中でアーク放電を起こしたとき水底に塊状の生成物として得られる。ただし、Ni, Feなどの金属触媒を適当な濃度(0.5~7.0 mol%)で含む炭素陽極を用いると、液に浮遊する生成物として単層カーボンナノチューブが得られる。同反応系において、気泡を吹き飛ばすような流れを水中に常に維持しておくことと気泡は成長せず、炭素蒸気の冷却速度は増加する。逆に、微重力状態にするなどして気泡の浮力による移動を抑制すると気泡の平均径が大きくなり、高温のプラズマの領域と液体との距離が大きくなるので炭素蒸気の

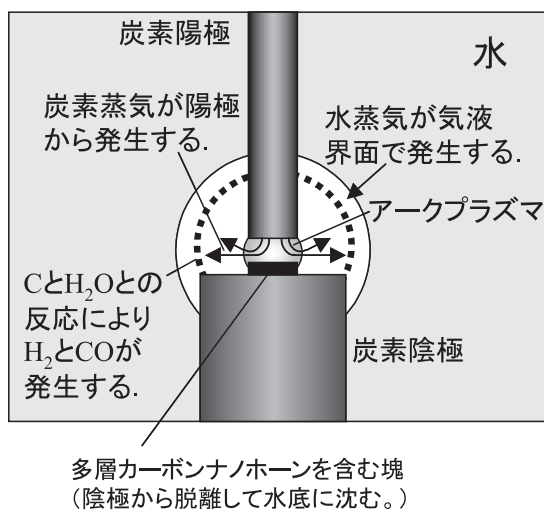


図5 炭素電極を使用した水中アーク放電反応系の模式図。

冷却速度は減少する[12]。

興味深いことに、微重力下で行った水中アーク放電の操作により、通常の重力下で行った場合よりも半導体性の単層カーボンナノチューブの存在比が大きくなることがわかっている[12]。平均気泡径が微重力状態で大きくなることで炭素蒸気の冷却速度が抑制され、半導体性の単層カーボンナノチューブがより多く生成する条件が得られたと考えられる。

燃料電池電極やガス燃料吸蔵材料への利用に有望な単層カーボンナノホーン[13]を合成したいとき、単純に液体窒素中において炭素電極間でアーク放電を起こせばよい[14]。ただし、同様の操作を水中で行っても単層カーボンナノホーンは生成しない。液体窒素中アーク放電と水中アーク放電の違いは液体の温度またはアークプラズマ部のできる気泡の組成である。アークプラズマ部と液体の間の温度差に関して考えると、アークプラズマの温度が数千Kであることから、液体窒素の場合と水の場合ではそれほど大きな差ではない。したがって、カーボンナノホーンが生成するためには、気泡組成の違いが重要であると考えられる。

この点に注目し、水中であっても十分な炭素蒸気の冷却速度と窒素中アーク放電と類似のガス組成中で炭素蒸気が固化する条件を与えるための反応系が考案された[15]。この方法をガス導入水中アーク法と呼ぶことにし、その反応系の概略を図6に示す。細い炭素陽極を陰極穴に挿入してアーク放電を起こすときに陰極上部より窒素ガスを吹き込み、発生する炭素蒸気を短時間で水に移動させる。この反応系により、炭素蒸気が窒素雰囲気のアーク放電により生じ、水由来のガス成分が排除されたガス中で急速に冷却されることが可能となる。その短い冷却時間中( $10^{-3}$  sレベル[15])で生成したカーボンナノホーンは水面に浮遊し、アモルファスカーボン不純物を含むが純度80%の生成物を得ることができる。同反応系で合成したカーボンナノホーンのTEM像を図7に示す。

このガス導入水中アーク法では、装置コストが他のカーボンナノホーンを合成する方法と比較してきわめて低く、また、反応条件を最適化していくと消耗する炭素電極の重量基準で収率が約30%に達するようになる。なお、このと

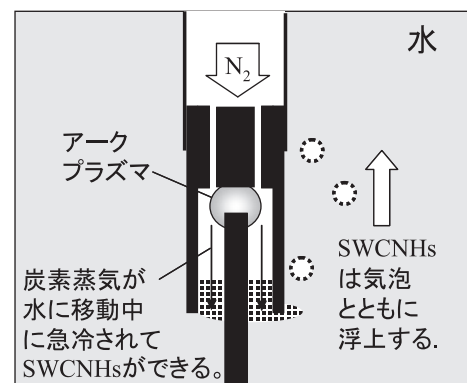


図6 ガス導入水中アーク放電による単層カーボンナノホーン(SWCNHs)の合成の反応系。



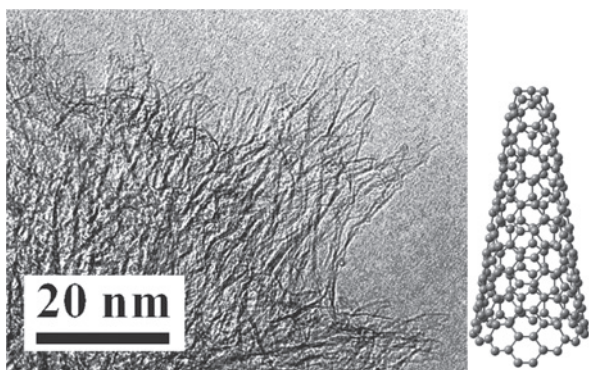


図7 単層カーボンナノホーンのTEM像および分子構造。

きの炭素陽極の径，炭素陰極の穴径，深さ，アーク放電電流，窒素ガス流量はそれぞれ3 mm, 8 mm, 25 mm, 80 A, 5 L/minである。

上記では炭素源を電極としているが，水にアルコールを溶解させて多層カーボンナノチューブや多層ナノ粒子の収率を向上させる報告もある[16]。また，上記以外にも，液や電極の組成や他の条件を変化させることにより多様なナノ材料を合成できることが可能である。電極組成を変えることにより，炭素材料以外の物質で構成された機能性材料も創製可能であることも特記すべきである。

佐野紀彰（京都大学）

### 3.3 水中プラズマによるカーボンナノ材料の水溶化

カーボンナノチューブ（CNT）は，優れた電気的特性や機械的強度を有するため，複合材料を始め電子デバイス用ナノ材料やドラッグデリバリー等のバイオ，生化学，医療分野等の様々な分野への応用が期待されている。しかし，CNTは水や有機溶媒等のあらゆる溶媒に難溶で，液体中では凝集体を形成してしまうためCNT本来の優れた性能を十分に発揮できないという応用上の問題点がある。そのためCNTを何らかの方法で溶媒に均一分散させて可溶化することが必要であり，この問題解決が応用上のブレークスルーとなる。

「水」を可溶化溶媒とする際，従来のCNTの水溶化法には，主に酸処理によってCNT表面へ親水性官能基を導入する化学的手法[17]と界面活性剤等の分散剤によりCNT表面をラッピングする物理的手法がある[18]。しかし，これらの方法では水溶化のための特殊な薬剤や分散剤および複雑な処理プロセスが必要である。特に界面活性剤等の分散剤の使用は，応用の際にCNTの本来の特性を妨げる可能性がある。このような従来法に対して本稿で述べる水中プラズマを利用したCNT水溶化技術[19,20]は，薬剤や分散剤を使用せずに簡便に水溶化できる特徴がある。以下に本技術について説明する。

ワイヤー対平板電極系を設置した蒸留水中に多層(MW)または単層(SW)CNTを懸濁してワイヤー電極に高電圧のパルス電圧を繰り返し印加すると，CNT懸濁水中の電極間でストリーマ放電が発生し，水中プラズマが生成される

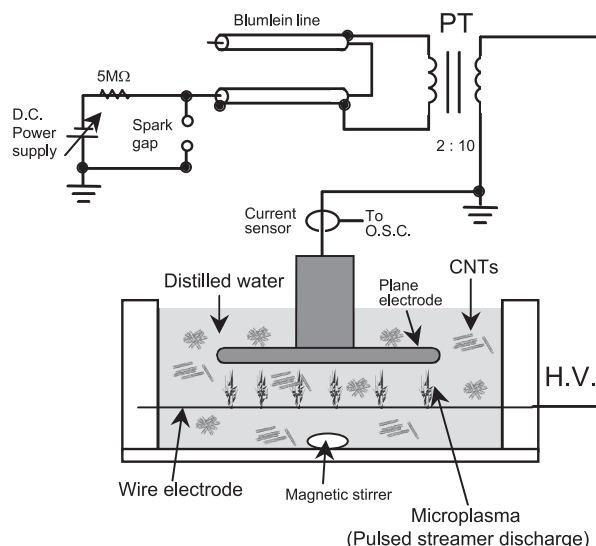


図8 水中プラズマによるCNT水溶化の実験系。

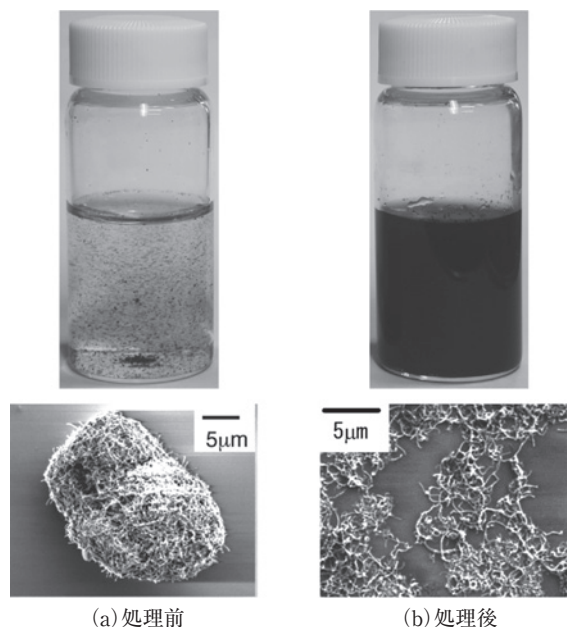


図9 水中プラズマ処理前後の多層CNT懸濁水の写真（上段）およびSEM像（下段）。

(図8)．図9は，水中プラズマ処理前後のMWCNT懸濁水および乾燥後粉末状態でのMWCNTの走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。放電を繰り返すとCNT懸濁水は徐々に濃い墨色に変化し，処理前に水中で凝集・沈殿していたCNTが，水中プラズマ処理によって均一分散することがわかる。この分散性は長期間（数ヶ月）維持される。

水中プラズマによるCNT水溶化の詳細なメカニズムはまだ未解明であるが，放電発光スペクトル測定やCNT表面状態のFTIR，XPS分析およびゼータ電位測定により徐々に解明されつつある。水中でプラズマが生成されると化学反応に富む $O^*$ や $H^*$ ラジカルが生成される。これらのラジカルがCNT表面で化学反応を起こし，CNT表面に親水性の官能基である水酸基(-OH)やカルボキシル基(-COOH)およびカルボキシレートイオン(-COO<sup>-</sup>)を形成する。その結果，CNTが水溶化すると考えられる。

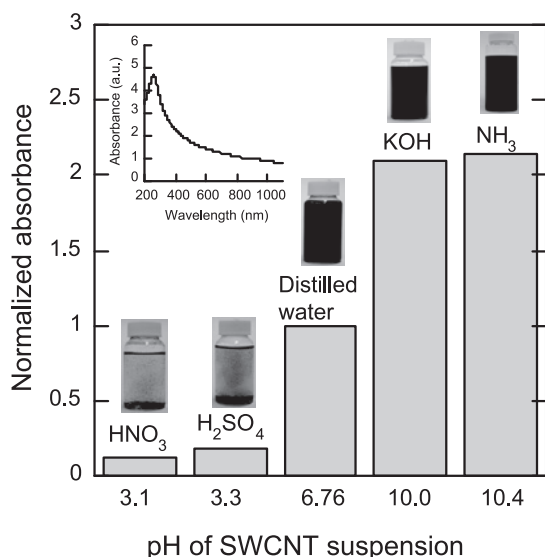


図10 水中プラズマ処理後の SWCNT 懸濁水の吸光度と pH の関係。

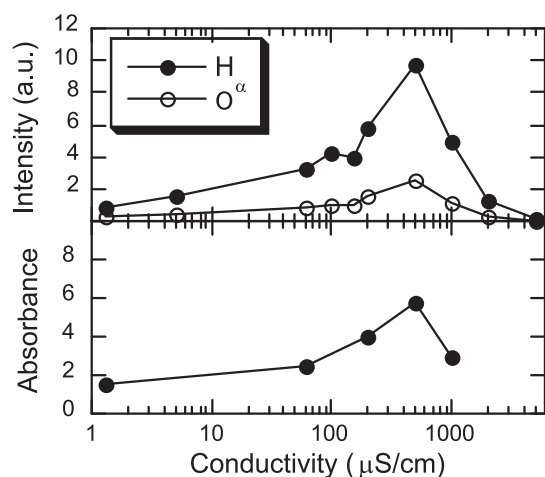


図11 水中プラズマにおけるラジカル発光強度と SWCNT 水溶化への導電率の影響。

水中プラズマによる CNT 水溶化は懸濁水の pH や導電率および印加電圧に大きく影響される。図10は SWCNT の分散性を吸光度測定における 253 nm での吸光度ピーク値で定量評価した結果である。CNT はアルカリ性のときにきわめてよく水溶化することがわかる。一方、酸性では凝集・沈殿してほとんど分散しない。この分散性は CNT 表面の帯電状態と密接に関連している。酸性の場合、官能基  $-COO^-$  のプロトン化により帯電電荷量が減少し、CNT 間の静電反発力よりも分子間力が大きくなるため凝集すると考えられる [21]。

一方、水中プラズマからのラジカル発光強度は図11に示すように導電率によって変化する。H<sub>α</sub> (656 nm) および O<sub>α</sub> (777 nm) の発光強度は導電率が 500 μS/cm 付近で最大となる。さらにこのときの SWCNT 水溶化も同様な傾向を示し、SWCNT 水溶化がラジカル生成量に依存することがわかる。また、印加電圧を例えば 40 kV から 80 kV へ上昇するとラジカル発光強度は線形的に増加し、SWCNT 水溶化率は約 5 倍以上増加する。このようにラジカルを増強する

ことで CNT 水溶化は著しく促進される。ラジカル増強法としては、水中プラズマ処理中に Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 等のガスをバブリングすることも有用である [20]。

本技術では、CNT 以外にもフラーレンやカーボンナノホーンの水溶化も可能である。さらにカーボンナノ材料以外のナノ材料の表面修飾技術として利用できる可能性を秘めている。また本技術による水溶性 CNT の優位性はガスセンサやバイオセンサとしてのデバイス応用により実証されており [22]、今後、多様な分野への応用が期待される。

今坂公宣, 末廣純也 (九州大学)

### 参考文献

- [1] B.R. Locke, M. Sato, P. Sunka and M.R. Hoffmann, J.-S. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 882 (2006).
- [2] J. Noack and A. Vogel, *IEEE J. Quantum Electron.* **35**, 1156 (1999).
- [3] S. Mukasa, S. Nomura and H. Toyota, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 6015 (2007).
- [4] T. Maehara, H. Toyota, M. Kuramoto, A. Iwamae, A. Tadokoro, S. Mukasa, H. Yamashita, A. Kawashima and S. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 8864 (2006).
- [5] J. Hieda, N. Saito and O. Takai, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **26**, 854 (2008).
- [6] J. Hieda, N. Saito and O. Takai, *Surf. Coat. Technol.* (2008) *in press*.
- [7] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [8] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [9] M. Ishigami, J. Cumings, A. Zettl and S. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 457 (2000).
- [10] N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou and G.A. J. Amaratunga, *Nature* **414**, 506 (2001).
- [11] Y.L. Hsin, K.C. Hwang, F.-R. Chen and J.-J. Kai, *Adv. Mater.* **13**, 830 (2001).
- [12] O. Kawanami, N. Sano, T. Miyamoto, A. Mineshige, T. Murakami and H. Harima, *Appl. Phys. A* **89**, 929 (2007).
- [13] S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai and K. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 165 (1999).
- [14] N. Sano, J. Nakano and T. Kanki, *Carbon* **42**, 667 (2004).
- [15] N. Sano, Y. Kimura and T. Suzuki, *J. Mater. Chem.* **18**, 1555 (2008).
- [16] P. Muthakarn, N. Sano, T. Charinpanitkul, W. Tanthapanichakoon and T. Kanki, *J. Phys. Chem. B* **110**, 18299 (2006).
- [17] M.A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A.M. Pao, P.C. Eklund and R.C. Haddon, *Adv. Mater.* **11**, 834 (2002).
- [18] M.F. Islam, E. Rojas, D.M. Bergey, A.T. Johnson and A. G. Yodh, *Nano Lett.* **3**, 269 (2003).
- [19] K. Imasaka, J. Suehiro, Y. Kanatake, Y. Kato and M. Hara, *Nanotechnology* **17**, 3421 (2006).
- [20] K. Imasaka, Y. Kato and J. Suehiro, *Nanotechnology* **18**, 335602 (7pp) (2007).
- [21] W. Zhao, C. Song and P.E. Pehrsson, *J. Am. Chem.* **124**, 12418 (2002).
- [22] J. Suehiro and K. Imasaka, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan* **32**, 517 (2007).