

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名：ソリューションプラズマ反応場の自律制御化とナノ合成・加工への応用

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

高井 治 (名古屋大学工学研究科 教授)

主たる共同研究者

松田 直樹 ((独)産業技術総合研究所生産計測技術研究センター グループリーダー)

(～平成22年3月)

由井 宏治 (東京理科大学理学部 准教授)(平成22年4月～)

白藤 立 (大阪市立大学工学研究科 教授)(平成22年12月～)

3. 研究実施概要

本研究の目的は、新しい反応場であるソリューションプラズマに関し、その基盤を確立するとともに、革新的な製造技術のシーズを示すことにある。この目的を達成するために、【A】ソリューションプラズマ場形成、【B】ソリューションプラズマ計測、【C】ナノ微粒子合成・加工、【D】ナノ微粒子反応場計測、【E】ナノ微粒子合成装置・EPD ナノ微粒子パターンニング装置の実用化プロトタイプ開発【E1】金属・空気電池用正極材料の開発、【E2】セルロースの分解、【E3】有機・無機コンポジット材料合成、【E4】ナノ微粒子合成装置のプロトタイプ機の開発)について研究を実施した。【E】については、当初予定しえない成果創出にともない、ナノ製造分野へのソリューションプラズマ応用に向け、探索および選択と集中をはかり進めた。

名大グループでは、東京理科大グループとともに、ソリューションプラズマ反応場の分析として、コヒーレントアンチストークスラマン分光、時間分解顕微分光分析によるプラズマ診断を行い、ソリューションプラズマ中の電子温度・密度、反応過渡種の時間変化を明らかにした。発光分光分析の結果より、ソリューションプラズマが水中でのグロー放電であることを世界で初めて示した。また、計測技術の深化にともない、ソリューションプラズマ反応場では「溶媒分子によるかご効果」による断熱圧縮過程が重要であり、本反応場の特異性・新規性の要因となっていることを提案した。この結果は、ソリューションプラズマによる金ナノ粒子の結晶性が、化学還元法で作製した金ナノ粒子と比較し、多重双晶が極めて多い割合であることと合理的に結びつく。さらに、東北大のメンバーでは、水中のプラズマに対するプローブ測定に世界で初めて成功し、水中での気泡形成から放電に至る過程において浮遊電位が特徴的な変化を示すことがわかった。この結果から、水中プラズマ中では、そのプラズマ中心では負の電位を有し、分子サイズの比較的大きなマイナスイオンが存在することが明らかとなった。つまり、OH⁻イオンや O₂⁻イオンなどが相当する。一方、気液界面に向け、プラス荷電粒子が増加する。一般的にプラス荷電粒子の移動度が高いためと考えられる。水溶液中でのソリューションプラズマの場合は、H⁺イオンの移動が生じ、結果として、気液界面近傍での水素ラジカルの量も平衡論的な観点からも多くなることが理解できる。このことは、ソリューションプラズマの還元性が高い、あるいは、水素ラジカルが主反応種であることと一致する。また、正パルス時と負パルス時ではその特性が異なり、水中プラズマの電位構造及びそれに伴った荷電粒子の輸送特性が異なることを明らかにした。[A、B、C]

ソリューションプラズマの生成機構や特徴の明確化にともない、名大グループでは、かたちとサイズの制御の目標達成のため、究極に粒径が小さく、金属絶縁体遷移を示すナノ粒子(ここでは、ナノクラスターと呼ぶ)の大量合成をめざした。ここでは、グロー放電が実現していることを利用し、液中グロースパッタによる金属ナノクラスター大量合成プロセスを探索し、金属ナノクラスターの製造に成功した。プロジェクト発足当時には、本プロセスは予期しなかったが、ソリューションプラズマの本質の理解により、新たに生み出されたプロセスといえる。本プロセスでは、金または白金電極間で液中グロー放電を発生させることにより、粒径1nm程度のナノクラスターが分散した水溶液が作製できる。この金ナノクラスターは、金属絶縁体遷移した非金属性の金である。このことは、粒径の減少に伴い、電子状態が離散化し、各軌道準位がシフトすること

に起因している。このため、金属の金では触媒性能が低い、ナノクラスターでは、各軌道準位のシフトにより触媒性の発現も期待できる。本プロジェクトでは、Au と Pt 電極の組み合わせから、AuPt 合金ナノクラスターを簡便に作製できることを示した。実際に、合成したナノクラスター触媒は、市販の金属触媒より高い電極触媒活性を有することを電気化学的測定(サイクリックボルタグラム)を用いて明らかにした。さらに、カーボンブラック上に担持したナノクラスター触媒を陽極材料として金属空気電池システムを作製し、そのシステム性能を評価した。この結果、一度の充電により、1か月以上連続してLEDが点灯可能であることがわかった。充放電特性では、市販の陽極材料と比較して、充電電圧の低下と放電電圧の向上が同時に達成されている。[D、E]

また、当初計画では想定されていなかった新たな展開として、平成 21 年度から、ソリューションプラズマを用いた、セルロースの分解による低分子化の検証に着手した。MALDI-TOF 質量分析により、グルコースを主鎖とした分解物の存在を確認した。反応位置選択性が極めて高く、通常のラジカル反応のみでは解釈できない。このことは、プローブ測定で判明したマイオンシースの特異性が影響していると考えられる。[E2]

さらに、カーボンナノチューブ(CNT)をフィラーとする超軽量強化樹脂の作製の開発の一環として、ソリューションプラズマをもちいた CNT の表面処理により、水溶液中に CNT が高濃度(10wt%以上)で分散した水系 CNT ペーストを開発した。既報のプロセス(特願 2010-24127)と比較して、10倍以上の高濃度分散化とプロセス時間の飛躍的な短縮化を同時に達成した(6時間⇒10分)。熱可塑性樹脂中で CNT が高密度に均一分散したナノコンポジット材料を作製し、評価した結果、機械的強度・熱伝導性が大幅に向上することがわかった [E3]。

上記、ナノ材料製造に向け、汎用的に使用できるソリューションプラズマ大容量化装置開発を進めた。単一の電源から複数の並列プラズマを形成可能とする、ナノ微粒子合成装置のプロトタイプ機の開発をおこなった。さらに、民間企業との共同研究により、本装置をベースとするラボ機を開発し、販売に至った[E4]。

4. 事後評価結果

4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果(論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

ソリューションプラズマの基礎的研究を行い、ソリューションプラズマならではのナノ加工技術を探索・確立するというねらいのもとで推進されてきた。中間評価時点ではプラズマ計測に関する研究の遅れにより当初目標の未達が懸念されたが、指摘を受けて、研究体制を組み直し、これにより大幅な研究加速が図られた。特に水中プラズマのプローブ測定にも成功し、水中プラズマの電位分布などに関する知見を得ることに成功すると共に、時間分解計測によりプラズマ発光の時間的发展や周期的発光などについて独自の解明をおこない、ソリューションプラズマの基礎解明が進んだ。応用の側面では、ソリューションプラズマを利用して、粒径が 1nm 粒子の合成にも成功し、長寿命の Li イオン空気電池を実現した。更にセルロースの分解への展開や希少金属担持ナノカーボンの一括加工法の開発などの成果も出ており、研究の当初目的を達成したと評価したい。

外部発表等については、以下の通りであるが、基礎的な成果は外部に適切に発表されている。一方、知的財産権に関する特許等については、成果として出てきた特願 2010-157116, 2010-249018, 2011-030065について民間企業に向けて実施権許諾を行ったが、更に、基礎的成果を基にして応用展開に努力することが望まれる。

- ① 原著論文(国内3 件、海外38 件)、その他の著作物・総説、書籍7 件
- ② 学会招待講演(国内会議23 件、国際会議52 件)
- ③ 学会口頭発表(国内会議93 件、国際会議49 件)、ポスター発表(国内会議34 件、国際会議158 件)
- ④ 国内特許出願(11 件)、海外特許出願(0 件)
- ⑤ 受賞 26 件、新聞報道等 1 件

上記の成果に加えて、平成 22 年度の戦略的基盤技術高度化支援事業に採択され、現在、研究を実施中。「カーボンナノコンポジットによる軽量化・高強度複合成形材料量産化技術・装置の開発」(H22-24)。

4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

液中プラズマの研究・開発は、最近国内外で盛んに行われているが、本研究は生成機構研究、ナノ粒子生成とその電池等の応用開発、装置実用化と全面的に展開し、減圧下で生成されたプラズマは広く産業の製造基盤として根付いているが、当該分野の基礎を更に固め、溶液中の種々の化学的応用へ拡大して行くと、全く新しい製造方法の誕生が期待される。

本研究の成果で科学面では、ソリューションプラズマの生成過程が独創的計測法の開発により明確化されたことである。即ち、①発光分析によりグロー放電であること、②プラズマの初期生成は、電極間に印加される電圧によるジュール加熱による気泡が生成し、これが大きな気泡と発展して行き、大きな気相が形成される、③発光を独特な顕微分光用セル、気泡の時間・空間分解計測を駆使して電子温度を見積り、更に CARS 計測の結合により、ソリューションプラズマの気液界面では、気相中活性種は溶媒分子による「かご効果」により圧縮を受け、ラジカル反応・会合反応が進行し、最終的に溶媒によりクエンチされることが明らかになった。また、④125 $\mu\text{m}\phi$ のプローブを開発し、水中でのプラズマの浮遊電位測定では、 OH^- 等の負イオン生成に起因すると考えられる負電位になることが明らかにされた。

一方、技術面では、代表的応用展開として、①超軽量強化コンポジット材料創製に期待される水系 CNT ペーストの形成、②1nm サイズの PtAu 非金属触媒合金クラスターを生成し、そのクラスターをカーボンに物理吸着させ、Li 空気電池を開発し、長寿命を実証した。更に③セルロースからグルコースを主鎖とした選択的分解物を得たことはバイオエタノールの新製法として期待される。このような科学技術での新しい発展は、環境やエネルギー分野に生きる新素材の製造技術として社会へのインパクトが大きく、新材料と製造装置の両面から企業と共同研究が進んでおり、現在の我が国の喫緊の戦略目標へ大きく貢献すると考えられる。

他方、ソリューションプラズマという新しい環境の基礎を築くことにより、ナノ粒子が新規機能を発現することは本研究である程度示されたが、当該のソリューションプラズマが他の方法では達成できない最適な方法である例を一層多く見出し、ソリューションプラズマがいかに優位であるかを示すことも必要である。量産性に関しては、大面積化ソリューションプラズマ装置の研究が本研究期間の後半から着手されたこともあるが、未だ実証に供する装置は未達であり、その完成と実用化が望まれる。

4-3. 総合的評価

ソリューションプラズマによる液相反応場の利用という新しい領域を提案し、ソリューションプラズマ生成機構の基礎的な解明を行うとともに、エネルギーや環境を見据えた新規な機能を有するナノ粒子を創製したのみならず、ナノ粒子製造装置も産学連携によって上市し、本領域の研究目標である「ナノ製造」技術として新しい展開が期待される。本研究の発足当時、一般的に液中でのプラズマ生成機構の理解は不十分な状況下にあり、本研究の遂行に、まず生成機構研究への集中を強く求めたが捗々しく無かった。そこで、期の途中に研究体制の刷新を図った結果、独創的な時間・空間分解光学発光の計測法を開発し、更に極細プローブによる水中プラズマの空間電位も測られ、気相プラズマとの大きな相違も見出され、プラズマ生成機構の基礎的理解に世界に誇れる研究成果を挙げた。

応用展開として、水系カーボンブラック粒子や 1nm 径の PtAu クラスターの非金属触媒を生成し、Li 空気電池でその性能を明らかにしたこと、セルロースからグルコースの生成の可能性の提示などにより当初の目的を達成したと評価したい。またナノ粒子製造装置の商用化は、更に多くの応用を生み出す契機になると期待される。それ故に、本研究の推進者は、今後の更なる展開に向け、ソリューションプラズマでしか得られないナノ粒子や研究事実を示し、他方法より格段に優れた方法であることを世に積極的にアピールすることが望まれる。ただ、単なる科学的な発見では「ナノ製造」の実現には程遠く、大量合成技術の装置開発も不可欠であることを強調しておく。