

ソリューションプラズマスパッタ法を用いた 金ナノ粒子合成速度に与える溶媒組成の影響

簾 智仁^a, 上野 智永^{a,b,d}, ワッタナパーニット アンヤラット^{a,c}, 齋藤 永宏^{a,b,c,d,*}

^a名古屋大学 大学院工学研究科(〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

^b名古屋大学 グリーンモビリティ連携研究センター(〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

^c名古屋大学 未来社会創造機構(〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

^dJST-CREST(〒332-0012 埼玉県川口市本町4-1-8)

The Effect of Solvent Composition on Synthesis Rate of Gold Nanoparticles by Sputtering Method of Solution Plasma

Tomohito SUDARE^a, Tomonaga UENO^{a,b,d}, Anyarat WATTHANAPHANIT^{a,c} and Nagahiro SAITO^{a,b,c,d,*}

^aGraduate School of Engineering, Nagoya University(Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan)

^bGreen Mobility Collaborative Research Center, Nagoya University(Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan)

^cInstitute of Innovation for Future Society, Nagoya University(Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan)

^dCore Research for Evolutional Science and Technology(CREST), Japan Science and Technology Agency(JST)(4-1-8, Honcho, Kawaguchi-shi, Saitama 332-0012, Japan)

For this study, we applied a specific type of plasma in liquid phase named “solution plasma process (SPP)” for high-speed synthesis of gold nanoparticles (AuNPs) using an ethanol-water mixture as a liquid medium. Sputtering was conducted for the AuNP production. By applying high voltage across a pair of gold electrodes ($\phi = 1.0$ mm) immersed in the liquid medium, ions formed in the plasma collided with the gold electrode surface and caused sputtering of the gold atoms. Subsequently, these atoms formed AuNPs immediately before dispersal into the medium. We inferred that the medium properties greatly influenced the SPP system sputtering mechanism. Accordingly, the influence of the ethanol-water mixture composition on the formation mechanism was studied in addition to the yield of the synthesized AuNPs. Results indicate that composition of the ethanol-water mixtures strongly influenced the breakdown conditions for the plasma formation and that the largest current observed at the ethanol mole fraction was 0.089-0.14. It is particularly interesting that this composition of the ethanol-water mixture led to the highest AuNPs formation yield. Our findings suggest that high-speed synthesis of metal nanoparticles in the SPP system is achievable by altering the type and/or composition of the liquid medium.

Keywords : Solution Plasma, Gold Nanoparticles, Sputtering, I-V Characteristic

1. 緒 言

金属ナノ粒子は、自動車用の排ガス触媒や、燃料電池の触媒、バイオマーカーなどへの応用が注目されている^{1)~5)}。金属ナノ粒子合成は、化学還元法やレーザー照射法等によって行われ、様々な元素、大きさの金属ナノ粒子が合成されてきている^{6)~8)}。

これら従来の方法に対し、ソリューションプラズマプロセス(SPP)は有用なナノ粒子合成プロセスである^{9)~11)}。ソリューションプラズマは、図1に示したように、溶液中对向して挿入した針電極にパルス型の高電圧を印加することで生成する。溶液中に生成したグロー放電であり、高密度な凝縮相である溶液中に形成しているにもかかわらず、熱的に非平衡状態を維持することができる。このため、溶液温度の上昇はほとんどない。ソリューションプラズマの生成は、次の

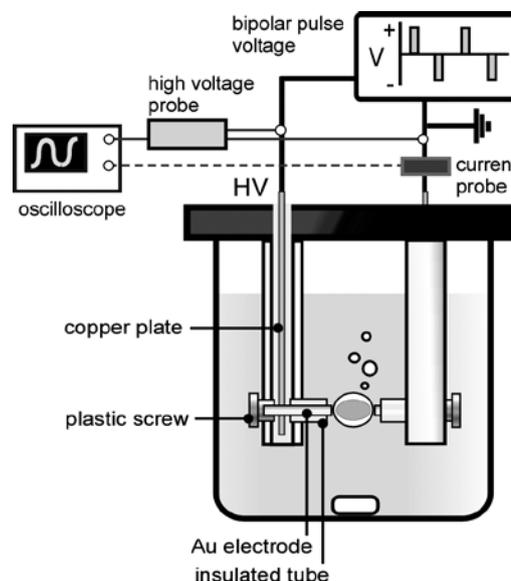


Fig. 1 Experimental set-up of the solution plasma process (SPP) and system for the measurement of I-V characteristics.

* E-mail : hiro@rd.numse.nagoya-u.ac.jp

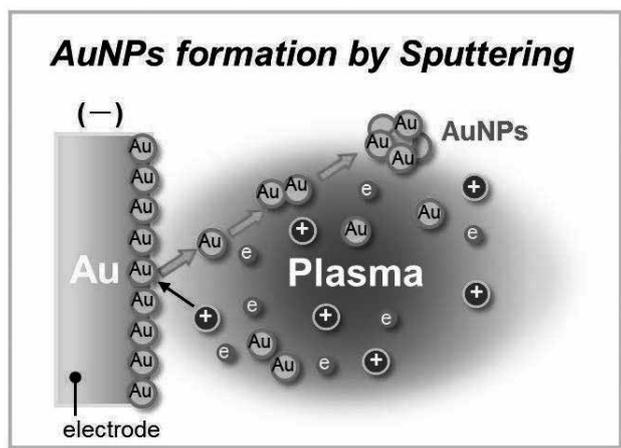


Fig. 2 Illustration of the gold nanoparticles (AuNPs) formation mechanism by sputtering method of solution plasma, where yellow circle, blue circle, and pink circle indicate gold atom, ion, and electron, respectively.

ように進行する。電極にパルス電圧を印加すると、溶媒が気化し、電極間に気泡が生成する。さらに、気泡内の気体が絶縁破壊されることで、プラズマが生成する。プラズマ中では、電子やイオン、ラジカルなどの反応活性種が生成する。この溶液に金属イオンを加えることで、プラズマから生成したラジカル種によって還元され、ナノ粒子が生成する⁹⁾。一方で、電極に金や銀の電極を用いると、プラズマ中で生成したイオンが電場により加速され、電極に衝突し、電極を構成する原子が電極表面から叩き出される(図2)。この現象をスパッタ¹²⁾と呼び、これまでに、水溶液中でサブナノ～数ナノの非常に小さなナノ粒子を簡単に合成できることが分かっている^{10),11)}。SPPによるスパッタ現象を用いたナノ粒子合成は、不要な還元剤を用いずに合成できる利点がある。一方で、スパッタ速度やこれに影響する因子に関しては、未だ十分に検討がなされていない。より精密に反応場を制御するためには、SPPの特性のさらなる理解が必要である。

SPPでは、溶液の気化と気泡の形成、および気泡内でプラズマ形成が起こるため、気泡内の化学組成や状態がプラズマの状態に大きく関与する。アルコールは有機溶媒の中でも比較的水との親和性の高い溶媒として知られている。さらに、水と任意の割合で混合し、その混合率に応じて、蒸気圧や表面張力といった物理化学的物性が大きく変化することが知られている^{13),14)}。上述したSPPにおけるスパッタの原理から、水にアルコールを添加することで、気泡内の状態が変化し、プラズマの状態とそれによるスパッタ機構の制御ができると考えられる。

そこで本研究では、SPPスパッタ法金ナノ粒子合成におけるナノ粒子速度に与える水溶液中へのアルコール添加の影響に評価した。

2. 方法

2.1 SPPスパッタ法による金ナノ粒子合成

反応容器は、300 mLのガラス容器を用い、絶縁管(Nilaco Co., Ltd.)で被覆した直径1.0 mmのワイヤー状の金電極対

(Nilaco Co., Ltd.)を挿入した(図1)。0.1 gの塩化カリウム(99.5%, Kanto Chemical Co., Inc.)を加えた種々のモル分率の水(GSH-210, ADVANTEC)とエタノール(99.5%, Kanto Chemical Co., Inc.)の混合溶液(エタノールモル分率:0, 0.042, 0.089, 0.11, 0.14, 0.21, 0.37, 0.61, 1.0)を反応容器に加え、ソリューションプラズマ発生電源(MPP-HV02, Kurita Seisakusho Co. Ltd.)により、電極間にパルス幅1.3 μ s, 18 kHzのパルス電圧を印加することでプラズマを生成した。さらに、電源の初期電圧(primary voltage)を79, 91, 102 Vと変化させた。放電時間は20分とした。

2.2 金ナノ粒子の生成量の評価

放電後の溶液を回収し、UV-vis (UV-3600 spectrometer, Shimadzu)により吸収スペクトルの観察を行った。さらに、生成したナノ粒子をTransmission Electron Microscopy (TEM, JEM-2500SE, JEOL Ltd.)によって観察し、その平均サイズを測定した。金ナノ粒子の生成量を求めるために、放電前後での電極の消耗量を記録した。消耗量は、放電によって減少した金電極の体積(cm^3)とあらかじめ算出した密度(g/cm^3)の値から計算した。

2.3 電流電圧測定

各エタノール濃度、初期電圧に対するSPPの状態を調査するために、電極間の電流電圧(I-V)特性を測定した。高電圧プローブ(Tektronix P6015A 100×3.0 pF 100 M Ω)と電流プローブ(PEARSONTM CURRENT MONITOR Model 2100 Volts / Amp 100)、オシロスコープRIGOL DS1202CA DIGITAL OSCILLOSCOPE)を図1のように接続し、64個の波形を平均したものを記録した。さらに、ハイスピードカメラ(Shimadzu Hypervision HPV-X)を用いて、ソリューションプラズマ生成時の、電極間における時間発展の様子を観察した。

3. 結果および考察

3.1 金ナノ粒子生成

上述の水-エタノール混合溶液に電極を浸漬し、バイポーラーパルス電源を用いて電極間に電圧を印加すると、全てのエタノール濃度、電圧条件においてプラズマが生成した。さらに、放電時間と共にすべての溶液が無色透明から赤色へと変化した。UV-visによりこの反応溶液の吸光度を測定すると、放電時間と共に500～550 nmにピークの増加が観察された。エタノールモル分率0.14の混合溶液中、一次電圧79 Vの条件における、UV-visスペクトルの時間変化を図3に示す。この吸収ピークは、金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に由来するピークであり、金ナノ粒子が生成されていることが分かる¹⁵⁾。さらに、図3中にこの条件時に生成したナノ粒子のTEM像を示す。結果、平均粒径が 2.8 ± 2 nmの粒子の生成を確認した。この時、同時に、金電極の消耗が確認されたことから、金電極がプラズマ生成時にスパッタされ、ナノ粒子として溶液中に生成したことが分かった。

3.2 スパッタ量のエタノール濃度・一次電圧依存性

続いて、この電極の消耗量をスパッタ量(sputtering yield)とし、この混合溶液におけるエタノール濃度依存性を求めた(図4 a)。さらに、対比として、水溶液中において、電源の一次電圧を変化させた時のスパッタ量の変化を測定した

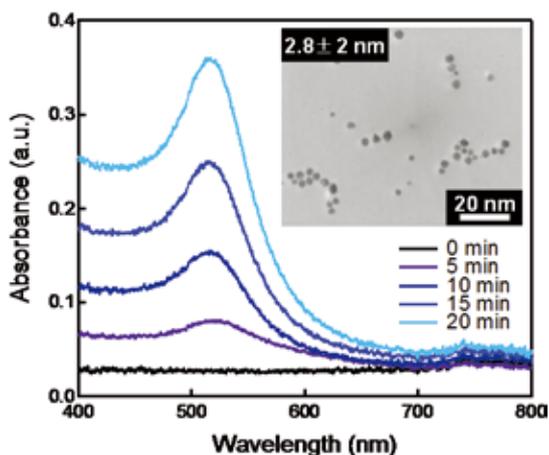


Fig. 3 The time-dependence of UV-vis spectra and transmission electron microscopy (TEM) image of gold nanoparticles (AuNPs) synthesized in ethanol-water mixture with ethanol mole fraction of 0.14 and with primary voltage of 79 V.

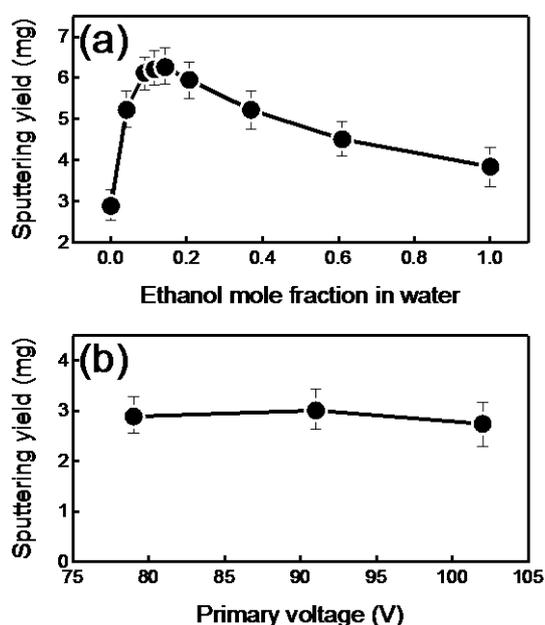


Fig. 4 The sputtering yield's dependence on (a) ethanol mole fraction in water and (b) primary voltage (when a liquid medium = water), during a discharge duration of 20 min.

(図4 b)。その結果、スパッタ量は、混合溶液中のエタノール濃度の変化に対して、強い依存性を示した。一方で、一次電圧の増加に対してはほぼ一定の値を示し、大きな変化が見られなかった。さらに、エタノールのモル分率が0.089～0.14においてスパッタ量は極大値を示した。この時、スパッタ量は水溶液中の2倍程度増加した。

緒言で述べたように、水溶液へのエタノールの添加は、気化過程に大きな影響を与える。SPPでは、液体が気化して形成された気泡内にプラズマが形成されるため、水溶液へのエタノール添加がプラズマの状態に影響を与えると予想される。プラズマの状態は、一般に、電子温度、電子密度、イオン温度等様々なパラメータをもって定義されるため非常に複雑である。しかし、本研究で注目するスパッタ現象は、電極に

印加された電圧によって、プラズマ中のイオンが加速され、電極に衝突することで起こるため、その電圧値に強く依存すると考えられる。よって、前述のスパッタ量の変化に与えるプラズマの状態への影響を、電流電圧特性に着目し、整理した。

3.3 電流電圧特性

本研究ではパルス電源を使用しており、設定したパルス幅および繰り返し周波数に基づく周期で電圧が印加される。図5に水中での電圧印加時の電流電圧波形を示す。電流電圧の複雑な時間変化を明確にするため、図中に示す(i)～(iii)の領域に分類した。(i)の最後から(ii)の初期における電圧と電流の極大値をそれぞれ絶縁破壊電圧(V_b)、絶縁破壊電流(I_b)とする。また、(ii)と(iii)における時間に対してほとんど一定の電圧値をプラズマ電位(V_p)、その間に発生する最大の電流値をプラズマ電流(I_p)とする。図5(c)には、ハイスピードカメラにより、水中にて1パルスにおけるソリューションプラズマが時間発展する様子を捉えた。図中の(i)～(iii)の記号は図5中の記号と一致し、記載した時間は、(ii)の領域において最初に電流が発生した瞬間からの経過時間である。これらの結果から基本的な放電機構は、以下の様である。(i)電圧の印加に伴い電圧値が上昇する。このとき、電極間の気体はほぼ絶縁体であるため電流はほとんど流れない。(ii)続いて、ある電圧値に到達すると、気体が絶縁破壊され、プラズマの生成と同時に急激に電流値が上昇する。図5(c)から、電極間にプラズマ(発光部分)が発生していることが分かる。プラズマ化すると、同時に、気体は導体化するため、電圧値は急激に減少する。この後、さらに電圧を印加するとプラズマの電位は一定に保たれるのに対し、電流値は増加する。図5(c)では、プラズマ(発光部分)の範囲が徐々に拡大する様子が観察された。(iii)電圧は維持されながら、電流値が0まで減少するとともに、プラズマ(発光部分)が消滅する。図5(a)に示すように、混合溶媒のエタノール濃度が変化すると、 V_b と I_b の値が大きく変化するのに対し、 V_p と I_p の値はほとんど変化しなかった。これに対し、水中での一次電圧の増加に対しては、 V_b と I_b 、さらに V_p の値はほとんど変化せず、 I_p の値のみ増加した(図5(b))。つまり、エタノール濃度の変化は、絶縁破壊過程に影響を与えるのに対し、一次電圧の変化は、絶縁破壊後のプラズマの状態に影響すると考えられる。一方、気泡の形態に着目すると、水にエタノールを添加すると(図6(b))、水のみするとき(図6(a))に比べ、気泡の生成が激しくなる。このとき、気泡のサイズは、エタノールの添加とともに拡大し、モル分率0.1前後からそれ以上ではエタノール濃度に対して大きな変化はないことが分かった(図6(c))。

これらの結果を踏まえ、 V_b と I_b のエタノール濃度依存性、 V_p と I_p の初期電圧依存性を、図7(a)と図7(b)にそれぞれ示した。その結果、エタノールモル分率0.089～0.14において V_b と I_b が極大値を示し、初期電圧に対しては I_p のみが単調に増加し、 V_p はほとんど変化しないことが明らかになった。

パルス放電の場合、1パルスにおける絶縁破壊電圧は、電圧が印加される直前の気泡内の気体の状態によって決定される。この電極間の気泡はプラズマに供給されたエネルギーが溶液に散逸することで、溶液が気化し、気化したガスが供

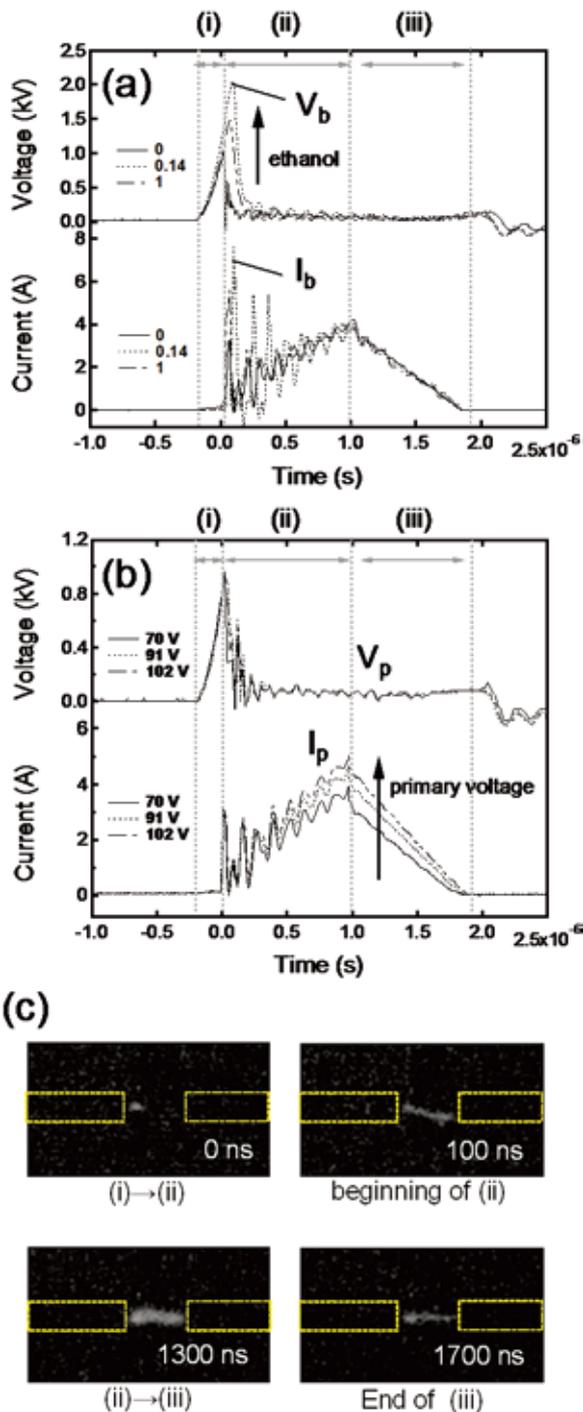


Fig. 5 I-V characteristics with different (a) ethanol mole fractions of 0, 0.14, and 1.0 and (b) primary voltage of 79, 91, and 102 V. (c) The digital image of time-dependent change of morphology of solution plasma. Yellow dotted lines is outline of electrodes. (i) ~ (iii) correspond to that in Fig. 5 and times described in this figure indicate the period from the beginning of period (ii).

給され続けることで維持される。そのため、溶液の気化過程によって気泡内の気体の状態が決まる。つまり、プラズマの電圧や電流値は、気化過程を通し、溶液組成によって決定されることが予想される。水溶液にエタノールを添加すると、蒸気圧が急激に増加する¹³⁾。図6の結果を見ると、気泡サイズが上昇していることが分かる。蒸気圧の増加と気泡表面に加わる表面張力による圧縮力、溶液による冷却との balan

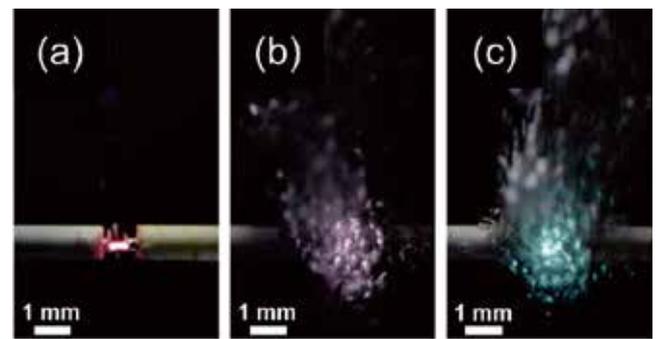


Fig. 6 Digital images of the plasma morphology in ethanol-water mixture of ethanol mole fractions: (a) 0, (b) 0.089, and (c) 1.

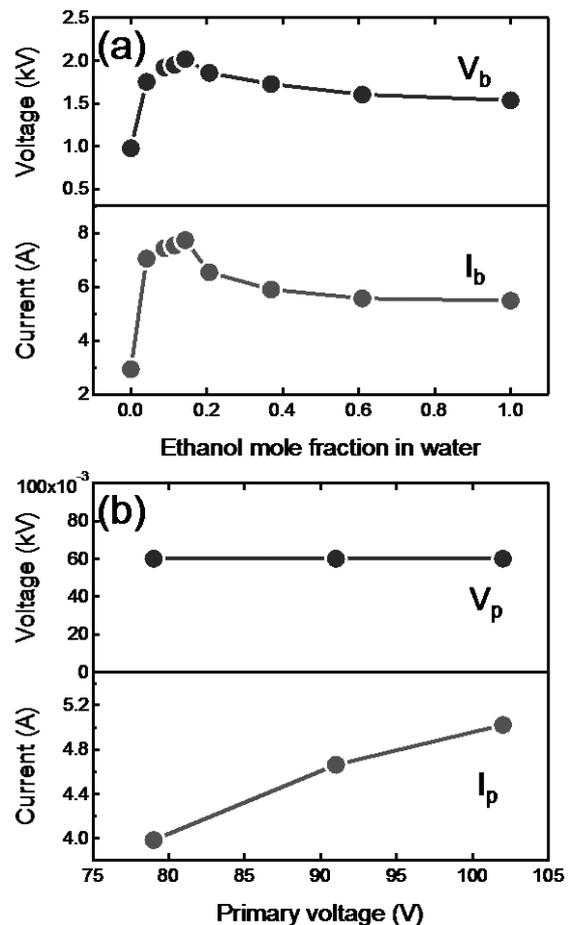


Fig. 7 The dependence of (a) plasma voltage (V_p) and current (I_p) on the ethanol mole fraction and (b) breakdown voltage (V_b) and current (I_b) on the primary voltage.

スによってその気泡のサイズが決定される。このことから、エタノールの添加により蒸気圧が増加しても、気泡のサイズが大きくなることで、気泡内の内圧の増加はそれほど起こらないと考えられる。さらに、プラズマを形成する中心の気泡の周りに小さな気泡が多く発生している様子から、プラズマの熱が溶媒の気化によって奪われ、中心気泡内の温度が低下していることも考えられる。一般に、平均自由行程が短く、電子が中性分子や原子を電離するためのエネルギーを電場から十分に得られないときに、絶縁破壊電圧が上昇する¹⁸⁾。SPPにおいては、水溶液にエタノールを添加すると、気化し

やすい(蒸気圧の高い)エタノール分子が、水分子に比べて気泡中に優先的に導入されると考えられる¹³⁾。加えて、エタノール分子は水分子に対してサイズが大きいいため、気泡中へのエタノール分子の導入により、気泡内の平均自由行程が小さくなる。そのため、図5(a)に示したように、溶液中へのエタノールの添加により、絶縁破壊電圧が急激に増加したと考えられる。一方で、放電開始に重要な値である電離電圧を比較すると、水分子の $17\text{ eV}^{16)}$ に対し、エタノールは $11\text{ eV}^{17)}$ であることから、エタノールは水に比べより電離しやすいことがわかる。つまり放電を容易に開始できる分子であることが分かる。混合溶液のエタノール濃度が上昇するにつれて、平均自由行程は小さくなり絶縁破壊電圧が増加する一方で、ある一定濃度以上では、気泡中のガス組成がエタノールリッチな状態となり、放電開始がエネルギー的に容易になる。したがって、放電開始電圧が低下する。つまり、平均自由行程の低下と電離電圧低下の両者の影響がバランスすることで、エタノールモル分率 $0.089\sim 0.14$ において電圧値が極大値を示したと考えられる。

最後に、スパッタ量とプラズマの状態の変化との関係について考察する。上述の結果より、スパッタ量と絶縁破壊電圧(V_b)、絶縁破壊電流(I_b)のエタノールモル分率に対する依存性が同様の傾向を示し、ともに $0.089\sim 0.14$ において極大値を示した。一方で、一次電圧の変化に対し、プラズマ電流(I_p)は増加したが、電圧値(V_p)とスパッタ量は変化しなかった。

この結果から、プラズマの生成機構に基づき、スパッタ量との関係を考察する。一般的に、圧力の比較的高い状態で、プラズマを生成する場合、放電開始直後に、一方の電極近傍で電子の衝突による気体の電離が始まる。その後、雪崩的に電流が電極間を走り、対向する電極に衝突する¹⁹⁾。このとき、印加される電圧に加速されて、電極にイオン群が衝突し、電極表面の原子が叩き出され、ナノ粒子が生成する。その後は電子と気体分子の連続的な衝突が繰り返されながらプラズマが空間的に広がる。しかし、この領域では電位が低く、スパッタに必要な十分なエネルギーは得られないため、一次電圧の増加によって電流値が増加してもスパッタには影響を与えない。

水にエタノールを添加することによって、気化過程が変化し、気泡内の組成が変化するため、それが絶縁破壊電圧を大きく変える結果となった。さらに、この絶縁破壊時に発生する電圧がスパッタ量に大きく影響することが分かった。このことから、本研究では、SPPによるスパッタ法を用いた金属ナノ粒子の合成においては、溶液組成を制御することで、スパッタ量を制御し、ナノ粒子の生成量を制御できることを明らかにした。

4. 結 言

ソリューションプラズマスパッタ法による金ナノ粒子合

成において、使用する溶媒の混合組成を調整することで、その生成速度を制御することができることを明らかにした。水-エタノール混合溶媒の場合、エタノールモル分率 $0.089\sim 0.14$ においてスパッタによって生成された金ナノ粒子の量が最大値を示した。このとき、合成された金ナノ粒子のサイズは $2.8\pm 2\text{ nm}$ であった。さらに、電流電圧特性の解析に基づくと、放電開始時の電圧・電流が、エタノールモル分率 $0.089\sim 0.14$ で極大値を示した。つまり、溶媒の組成の変化は気泡の形成と、続いて起こる放電開始の過程に大きな影響を与え、放電開始時に印加される電圧の上昇に伴いスパッタ量が增加することが明らかとなった。

謝 辞

本研究はJST-CRESTの支援の元で行われた。ここに謝意を表す。

(Received August 6, 2015 ; Accepted October 21, 2015)

文 献

- 1) S. Bhattacharyya, D. Staack, E. A. Vitol, R. Singhal, A. Fridman, G. Friedman, Y. Gogotsi ; *Adv. Mater.*, **21**, 4039 (2009).
- 2) T. Ishida, M. Haruta ; *Angew. Chem. Inter. Edition*, **46**, 7154 (2007).
- 3) C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed ; *Chem. Rev.*, **105**, 1025 (2005).
- 4) A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner ; *Chem. Phys. Chem.*, **1**, 18(2000).
- 5) A. Henglein, B. G. Ershov, M. Malow ; *J. Phys. Chem.*, **99**, 14129 (1995).
- 6) D. Mariotti, R. M. Sankaran ; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 174023 (2011).
- 7) S. Kumar, K. S. Gandhi, R. Kumar ; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 3128 (2007).
- 8) Y. Shishino, T. Yonezawa, S. Udagawa, K. Hase, H. Nishihara ; *Angew. Chem. Inter. Edition*, **50**, 703 (2011).
- 9) N. Saito, J. Hieda, O. Takai ; *Thin Solid Films*, **518**, 912 (2009).
- 10) A. Watthanaphanit, G. Panomsuwanc, N. Saito ; *RSC Adv.*, **4**, 1622 (2014).
- 11) X. Hu, O. Takai, N. Saito ; *J. Physics: Conference Series*, **417**, 012030 (2013).
- 12) M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg ; *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, p. 422 (Maruzen Co., Ltd., 2010).
- 13) K. Kurihara, T. Minoura, K. Takeda, K. Kojima ; *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 679 (1996).
- 14) A. Wakisaka, K. Matsuura, M. Uranaga, T. Sekimoto, M. Takahashi ; *J. Mol. Liq.*, **160**, 103 (2011).
- 15) U. Kreibitz, M. Vollmer ; *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, 1995).
- 16) S. P. Kharet, W. J. Meath ; *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **20**, 2101 (1987).
- 17) C. S. Cummings, W. Breakney ; *Phys. Rev.*, **58**, 787 (1940).
- 18) H. Miyazoe, S. Stauss, K. Terashima ; *J. Plasma Fusion Res.*, **86**, 305 (2010).
- 19) 菅井秀郎 ; プラズマエレクトロニクス, p. 75 (オーム社, 2005).