

# **Exploration of New Reactions Induced by Solution Plasma in Aqueous Solution**

**A Doctoral Dissertation by  
Shimpei NEMOTO**

**September 2017**

**Graduate School of Engineering,  
Department of Materials, Physics and Energy Engineering,  
Nagoya University,  
In partial fulfillment of the requirements for the degree of  
Doctor of Engineering**

# 水系ソリューションプラズマによる 新規反応の探索

2017 年 9 月

名古屋大学大学院 工学研究科

マテリアル理工学専攻 材料工学分野

博士課程後期課程

根本 心平

# 目次

<b>第1章 緒言</b>	<b>1</b>
1.1. ソリューションプラズマについて	2
1.2. 現在までのソリューションプラズマで進む化学反応	2
1.3. 本論文で検討するソリューションプラズマ反応	3
引用文献	3
 <b>第2章 水系ソリューションプラズマスパッタ法による金属酸化物合成反応</b>	 <b>8</b>
2.1. 緒言	9
2.2. 実験方法	10
2.3. 結果	13
2.4. 考察	21
2.5. 章括	23
引用文献	23
 <b>第3章 水系ソリューションプラズマによるセルロースの低分子量化反応と表面修飾反応</b>	 <b>27</b>
3.1. 緒言	28
3.2. 実験方法	29
3.3. 結果	30
3.4. 考察	32
3.5. 章括	32
引用文献	32
 <b>第4章 水系ソリューションプラズマによるカーボンナノチューブへのアミド結合形成による表面修飾反応</b>	 <b>34</b>
4.1. 緒言	35
4.2. 実験方法	37

4.3. 結果	40
4.4. 考察	44
4.5. 章括	48
引用文献	48
<b>第5章 まとめ</b>	<b>53</b>
5.1. 各章のまとめ	54
5.2. 本博士論文のまとめと今後の展望	55
業績	55
謝辞	59

# 第 1 章

## 緒言

---

## 1.1 ソリューションプラズマについて <sup>1)</sup>

持続可能な資源開発や環境負荷の少ない材料の作製が世界中で進められているが、そのような新規材料の開発に欠かせない技術が、分子技術である。例えば自動車の性能を決めるのが車を構成する一つ一つの部品であるように、材料の特性を決めるのが分子構造である。この分子構造のレベルで合成を制御すること、すなわち分子技術が、優れた新規材料の開発を可能にする。この分子技術の一つとして注目を集めているのが、液中に発生するプラズマを溶液反応に利用する液中プラズマ法である。プラズマが作る特異的な反応場により、液相中に、反応性が高く特異的な反応エネルギー帯を持つ溶液反応を発生させることが可能である。

## 1.2 現在までのソリューションプラズマで進む化学反応

現在までに研究されているソリューションプラズマによる材料合成は、主に、カーボン系材料の合成反応 <sup>2)-13)</sup>、金属ナノ材料の合成反応 <sup>14)-24)</sup>、天然由来高分子材料の分解反応 <sup>25)-30)</sup> である。

カーボン系材料の合成反応では、主にベンゼン等の芳香族化合物中でソリューションプラズマを発生させることにより、ベンゼンラジカル等のラジカルを発生させ、これらが重合することで環状構造の連なったカーボン材料を合成する。

金属ナノ材料の合成反応は大きく2種類に分けられる。一つは、プラズマ生成用電極をスパッタさせることで粒子を合成する、電極由来の金属ナノ材料合成手法である。この手法は、溶液の制限が小さく溶液選択性が高いという長所を持つ一方、合成するナノ材料の物性制御が困難であるという短所

---

---

を持つ。もう一つは、金イオン溶液を還元することで金ナノ粒子を合成するなどに代表される、イオン性化合物由来の手法である。この手法は、溶液に表面活性剤を添加することで粒径制御を行うことができるが、溶液が制限されるため、応用が困難になる場合も考えられる。

天然由来高分子材料の分解反応では、天然由来の高分子材料にソリューションプラズマ処理を行うことで、分解反応を起こし、重合度を低下させる。これにより、高分子材料の改質を行い、応用範囲を拡大することができる。

### 1.3 本論文で検討するソリューションプラズマ反応

本論文では、水系のソリューションプラズマ反応について、①スパッタ法による金属酸化物の合成反応、②セルロースの低分子量化反応と表面修飾反応、③カーボンナノチューブへのアミド結合形成による表面修飾反応の3つについて検討を行う。持続可能な発展が世界中で求められる中、環境負荷の少ない材料合成手法が求められている中で、水系溶液中を用いた材料合成は有効な手段である。そのため、本論文では水系ソリューションプラズマによる反応に着目した。様々な合成反応について検討することで、多角的な視点からソリューションプラズマ反応場の分析を行い、実用的なソリューションプラズマ手法の確立を目標として研究を行った。

### 引用文献

- 1) T. Morishita, T. Ueno, G. Panomsuwan, J. Hieda, A. Yoshida,

- 
- M.A.. Bratescu, N.Saito, *Scientific Reports*, **6**, 36880 (2016).
- 2) S.H. Lee, Y.K. Heo, M.A. Bratescu, T. Ueno, N. Saito, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19** (23), 15264 (2017).
- 3) G. Panomsuwan, N. Saito, T. Ishizaki, *RSC Advances* **6** (115), 114553 (2016).
- 4) G. Panomsuwan, N. Saito, and T. Ishizaki, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8** (11), 6962 (2016).
- 5) K. Hyun, T. Ueno, G. Panomsuwan, O. L. Li, N. Saito, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18** (16), 10856 (2016).
- 6) J. Kang, Y. Kim, H.M. Kim, X. Hu, N. Saito, J.H. Choi, M.H. Lee, *Scientific Reports*, **6**, 38652 (2016).
- 7) G. Panomsuwan, N. Saito, T. Ishizaki, *Electrochemistry Communications*, **59**, 81 (2015).
- 8) G. Panomsuwan, N. Saito, T. Ishizaki, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17** (9), 6227 (2015).
- 9) D.W. Kim, O.L. Li, N. Saito, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17** (1), 407 (2015).
- 10) J. Kang, O.L. Li, N. Saito, *Nanoscale*, **5** (15), 6874 (2013).
- 11) J. Kang, O.L. Li, N. Saito, *Carbon*, **60**, 292 (2013).
- 12) G. Panomsuwan, S. Chiba, Y. Kaneko, N. Saito, and T.
-



- Ishizaki, *Journal of Materials Chemistry A*, **2** (43), 18677 (2014).
- 13) D.W. Kim, O.L. Li, P. Pootawang, N. Saito, *RSC Advances*, **4** (32), 16813 (2014).
- 14) N. Saito, J. Hieda, O. Takai, *Thin Solid Films*, **518** (3), 912 (2009).
- 15) J. Hieda, N. Saito, O. Takai, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **26** (4), 854 (2008).
- 16) M.A. Bratescu, O. Takai, N. Saito, *Journal of Alloys and Compounds*, **562**, 74 (2013).
- 17) M.A. Bratescu, O. Takai, N. Saito, *Journal of Alloys and Compounds*, **562**, 74 (2013).
- 18) M. A. Bratescu, N. Saito, *Journal of Physical Chemistry C*, **117** (50), 26804 (2013).
- 19) M. A. Bratescu, S.P. Cho, O. Takai, N. Saito, *Journal of Physical Chemistry C*, **115** (50), 24569 (2011).
- 20) T. Sudare, T. Ueno, A. Watthanaphanit, N. Saito, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17** (45), 30255 (2015).
- 21) X. Hu, X. Zhang, X. Shen, H. Li, O. Takai, N. Saito, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **34** (5), 1129 (2014).
-

- 
- 22) Y.K. Heo, M.A. Bratescu, D. Aburaya, N. Saito, *Applied Physics Letters*, **104** (11) (2014).
- 23) J. Zhang, X. Hu, B. Yang, N. Su, H. Huang, J. Cheng, H. Yang, N. Saito, *Journal of Alloys and Compounds*, **709**, 588 (2017).
- 24) X. Hu, C. Ge, N. Su, H. Huang, Y. Xu, J. Zhang, J. Shi, X. Shen, N. Saito, *Journal of Alloys and Compounds*, **692**, 848 (2017).
- 25) C. Chokradjaroen, R. Rujirayanit, A. Watthanaphanit, S. Theeramunkong, N. Saito, K. Yamashita, R. Arakawa, *Carbohydrate Polymers*, **167**, 1 (2017).
- 26) T. Jedsukontorn, V. Meeyoo, N. Saito, M. Hunsom, *Chemical Engineering Journal*, **281**, 252 (2015).
- 27) A. Watthanaphanit, G. Panomsuwan, N. Saito, *RSC Advances*, **4** (4), 1622 (2014).
- 28) A. Watthanaphanit, N. Saito, *Polymer Degradation and Stability*, **98** (5), 1072 (2013).
- 29) T. Shirafuji, J. Ueda, A. Nakamura, S.P. Cho, N. Saito, and O. Takai, *Japanese Journal of Applied Physics*, **52** (12) (2013).
-

- 30) I. Prasertsung, S. Damrongsakkul, N. Saito, *Plasma Processes and Polymers*, **10** (9), 792 (2013).

## 第 2 章

# 水系ソリューションプラズマ スパッタ法による金属酸化物 合成反応

## 2.1 緒言

酸化亜鉛ナノ粒子は、光学材料や電子材料としての利用に注目を集めている<sup>1)-4)</sup>。応用に向けては、酸化亜鉛の粒子形状や、薄膜の結晶構造や積層構造を制御することが不可欠である。このため、結晶構造や積層構造を制御するための様々な合成法が研究されている<sup>5),6)</sup>。

酸化亜鉛薄膜の作成法としては、化学気相成長法<sup>7)-9)</sup>やマグネトロンスパッタ成膜法<sup>10)</sup>、電析法<sup>11)</sup>等がある。ワイドバンドギャップ半導体の特性制御<sup>12)</sup>やpn接合デバイス製造<sup>13)</sup>等、様々な酸化亜鉛の薄膜作成技術が確立されており、後に述べる粒子化技術と比較するとはるかに進展している。

一方、酸化亜鉛ナノ粒子の合成法としては、気化させた金属亜鉛の燃焼・酸化により合成する乾式法や、塩化亜鉛水溶液を中和し、沈殿した炭酸亜鉛を濾過・乾燥後に焼成する湿式法等がある<sup>14)</sup>。以上に示した合成方法では、大量合成が困難であり、合成したナノ粒子の結晶性が低いため熱処理等の後工程を必要とするが、処理後に粒子が複合化するために粒径制御も困難であるという問題を抱えている。

これに対して、今回、酸化亜鉛ナノ粒子の新たな合成法として、溶液中の低温プラズマ（ソリューションプラズマと定義）を用いる方法に注目した。現在までに、ソリューションプラズマを利用して、金属ナノ粒子の合成や天然高分子由来の材料合成等が行われてきた<sup>15),16)</sup>。このプロセスには、低温かつ常圧でナノ粒子の合成が高速かつ精密に制御できるという利点がある。現在までに、液中プラズマを用いた酸化亜鉛材料の合成についても検討が進められており、粒状やフラワー状等の形状を有する酸化亜鉛材料の合成が行われている<sup>17),18)</sup>。しかし、粒子合成の場合、形状と同時に、その粒径の制御が材料特性の制御において、極めて重要な要素となる。

本研究では、ソリューションプラズマを用いた酸化亜鉛ナノ粒子の合成において、プラズマ生成パラメータ（電極間電圧、パルス幅、パルス波繰り返し周波数）が粒径に及ぼす影響を調査・検討した。

## 2.2 実験方法

### ナノ粒子の合成

図1に、装置概要図を示す。ソリューションプラズマの生成には、バイポーラパルス電源（栗田製作所/MPS-06K06C）を用いた。テフロン製の反応容器を使用し、 $\phi 2$  mmの亜鉛線（99.99%、Goodfellow）を電極として使用した。電極表面は、600番の耐水研磨紙により研磨し、電極間距離を0.5 mmとした。溶液には300 mLの純水（導電率140  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）を用いた。電極間電圧を1280、1920（標準値）、2560 V、パルス幅を1.0、1.5（標準値）、2.0  $\mu\text{s}$ 、パルス波繰り返し周波数を20、25（標準値）、30 kHzとして放電を行った。プラズマ生成パラメータの組み合わせは、ひとつのパラメータを変化させ、その他のパラメータは標準値とした。発光分光分析装置（Ocean Optics, Inc./USB4000-UV-VIS）の集光ファイバーを、電極間中心に向け設置し、放電開始から30秒後に発光スペクトルを収集した。放電継続時間は5分（一部はプラズマ形成維持上の制約のため3分）とした。プラズマ放電処理後の試料液は大気中でガラス容器にて保存した。

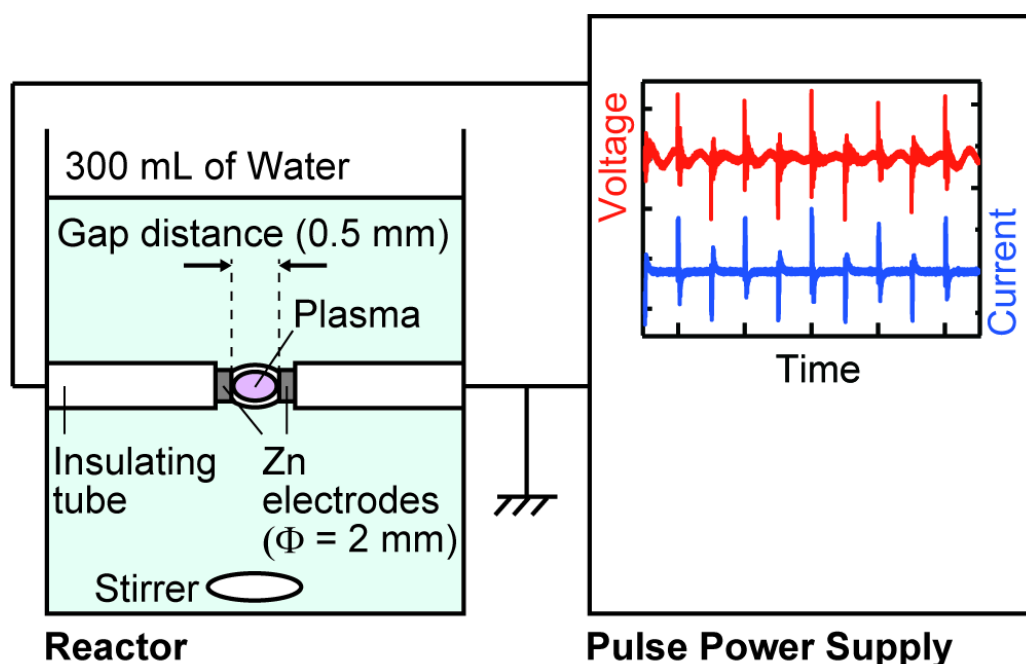


図 1 ソリューションプラズマ装置模式図

## 粒子像観察

プラズマ放電処理を行った各試料について、透過型電子顕微鏡（TEM、JEOL/JEM-2500TS）を用いて、合成したナノ粒子の観察を行った。観察用試料は、超音波処理によりナノ粒子を分散させた試料液を TEM 観察用 Cu グリッド上に数滴滴下し、室温にて静置して乾燥させることで作製した。また、粒径分布を調査するために、観察範囲が重ならないよう粒子の TEM 像を複数枚撮影した。その画像を用いて、各粒子の長径及び短径を計測した。長径はひとつの単一粒子の最も長い部分の長さとし、短径は、長径に垂直な方向の中で最も長い部分の長さとした。一視野中には数個の単一粒子が観察されるため、サンプル数が 100 個になるまで異なる視野の画像取得

を繰り返した。

## 結晶構造解析

X線回折装置（Rigaku Co., Ltd./SmartLab）により、電極間距離 0.5 mm、電極間電圧 1920 V、パルス幅 1.5  $\mu$ s、パルス波繰り返し周波数 25 kHz、処理時間 5 分で合成したナノ粒子の X 線回折測定を行った。合成後の時間経過に伴う結晶構造の変化について調査するため、プラズマ放電処理後、24 時間経過後、48 時間経過後の 3 種類のサンプルについて乾燥処理を行い、X 線回折測定用サンプルを作製した。乾燥処理としては、5000 rpm で 30 分間の遠心分離を行い、分離した固体をエタノール中に分散させ、90℃に保持した炉の中でガラス基板上に滴下して乾燥した。

## 放電前後の電極表面観察

放電前後の電極先端の観察を、電解放出型走査型電子顕微鏡（FE-SEM、日立ハイテクノロジーズ/S-4800）を用いて行った。放電用電源にバイポーラパルス電源（栗田製作所/MPS-R06K01C-WP1-6CH）を用い、整流ユニット（栗田製作所/HV-04/KJ14-4866-01）を利用してモノポーラ電圧印加による放電も行った。バイポーラ電源を用いることは、実用上は有意であるが、一方、電極のスパッタ機構が複雑になる。さらに、バイポーラ電源を使用した液中プラズマ中でも、その両極の特性は必ずしも対称性が保たれないことが知られている<sup>19)</sup>。そのため、反応機構をより簡素化するためにモノポーラパルス電源を用いた放電も行った。バイポーラ電圧印加時は、電極間距離 0.5 mm、電極間電圧 1920 V、パルス幅 1.5  $\mu$ s、パ



ルス波繰り返し周波数 25 kHz とした。モノポーラ電圧印加時は、電極間距離 0.5 mm、電極間電圧 960 V、パルス幅 1.0  $\mu$ s、パルス波繰り返し周波数 50 kHz とした。いずれも、電極には  $\phi$  2 mm 亜鉛線（99.99%、ニラコ）を用いて 300 mL の純水中で放電を行った。モノポーラ電圧印加時にバイポーラ電圧印加時と異なる放電条件としたのは、モノポーラ電圧印加時にプラズマが形成される条件が、バイポーラ電圧印加時と異なるためである。モノポーラ電圧印加時の電極間の電圧・電流波形を、電流プローブ（横河メータ&インスツルメンツ/PBC050）と高電圧用差動プローブ（横河メータ&インスツルメンツ/701926）を用いて、オシロスコープ（横河メータ&インスツルメンツ/DLM2024）により測定した。FE-SEM を用いた電極表面の観察は、電極の放電面が観察面となるように電極の切片をシリコーンゴムで固定し、スパッタ装置（日立ハイテクノロジーズ/E-1045）による白金スパッタ処理を行ったうえで観察した。

### 2.3 結果

はじめに、放電中に観測されたプラズマの発光スペクトルを図 2 に示す。図中右上部の光学写真は、放電中のプラズマ部の外観である。プラズマの発光部は、電極の亜鉛に由来する活性種、液相の水に由来する水素と酸素の活性種を含んでいることがわかった。

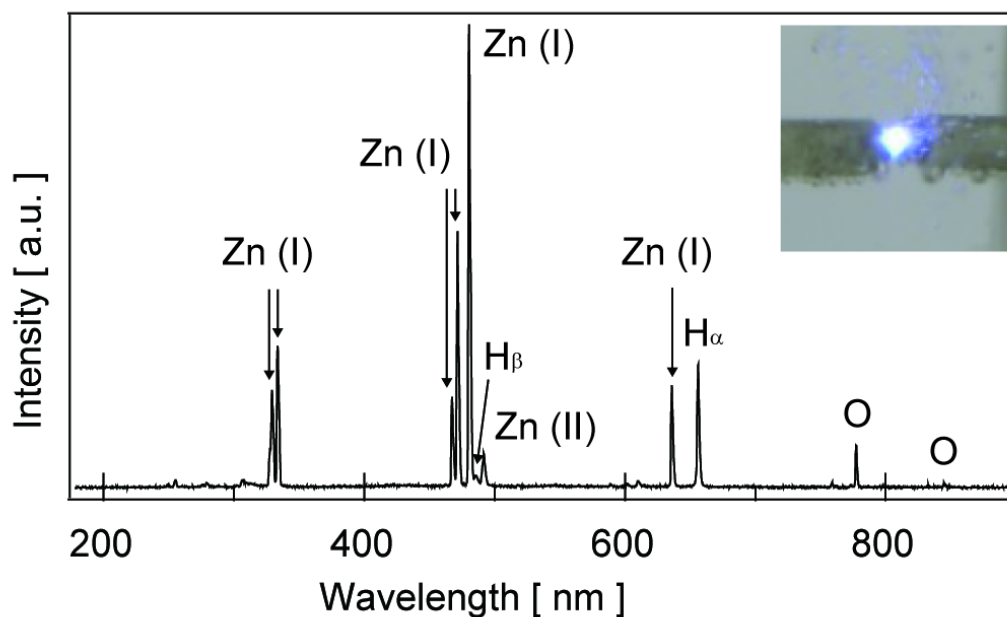


図2 放電中の発光スペクトルと発光部写真

電極間距離 0.5 mm、電極間電圧 1920 V、パルス幅 1.5  $\mu$ s、パルス波繰り返し周波数 25 kHz の条件で合成した粒子の TEM 像を図 3 に示す。なお、図 3 には粒子の長径と短径に相当する部分を図示した。合成したナノ粒子は、非球形であり、他の結晶成長法に見られるような複合粒子の規則的な形、例えば、フラワー状<sup>18)</sup>のナノ粒子は見られなかった。

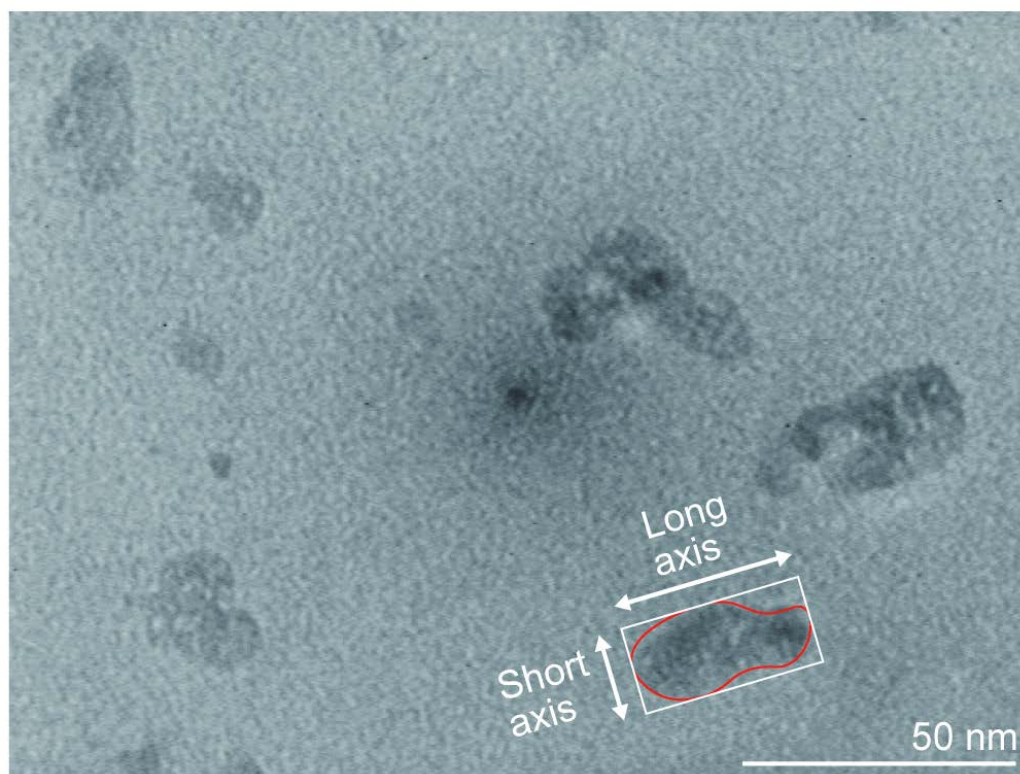


図3 合成したナノ粒子の TEM 観察像

プラズマ放電処理後、直ちに作製した XRD 用試料と、24、48 時間経過後に作製した試料、酸化亜鉛粉末（99.0 %、関東化学）の XRD パターンを図 4 に示す。全ての試料において、亜鉛と酸化亜鉛に由来するピークが観測された。

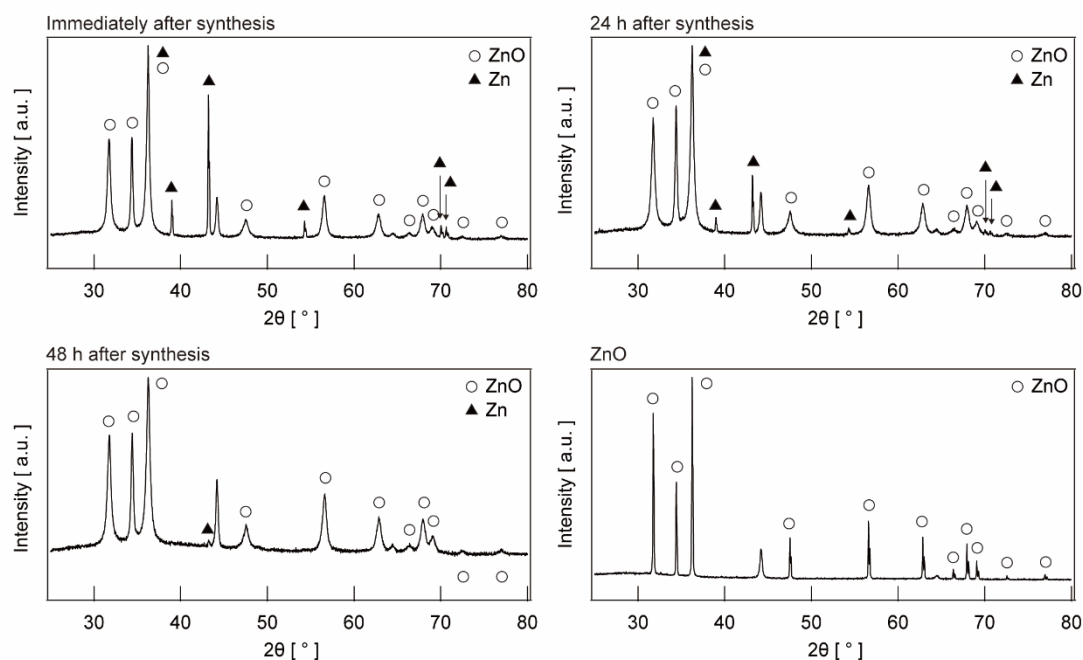
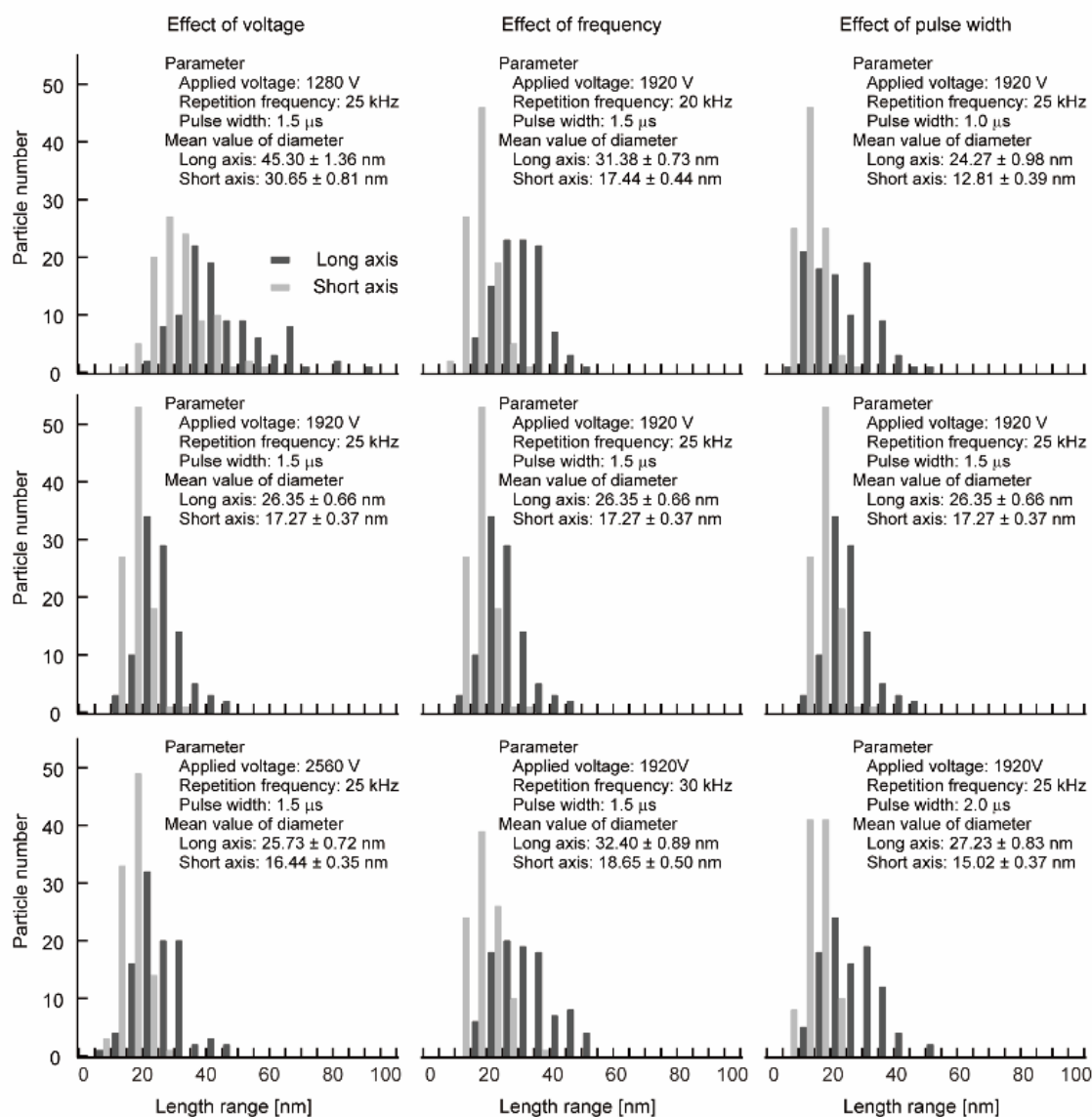


図4 ソリューションプラズマ後すぐ、24時間後、48時間後に乾燥したナノ粒子と酸化亜鉛粒子のXRDパターン

次に、プラズマ生成パラメータ（電極間電圧、パルス幅、パルス波繰り返し周波数）を変えて合成したナノ粒子のTEM像を画像解析することにより得た(a) ナノ粒子の粒径分布（長径、短径）と(b) 長径と短径のアスペクト比（長径／短径）を図5に示す。図5に示すように、長径と短径を比較した場合、プラズマ生成パラメータの変化に対し、長径が大きくなる場合、短径も大きくなるが、長径が短径に比べ変化率が大きいことがわかった。このため、本研究では、長径の変化に着目し、今後の議論を進めることとする。初めに、電極間電圧を制御した場合の粒径分布に着目すると、その値が上昇するにつれ平均粒径は減少することがわかった。一方、パルス波繰り返し周波数に着目すると、周波数の変化と粒径の変化に有意な相関は見られない。さらに、パルス幅に着目すると、パルス幅が増加するにつれ、平均粒径がわずかに増加していることがわかる。

(a)



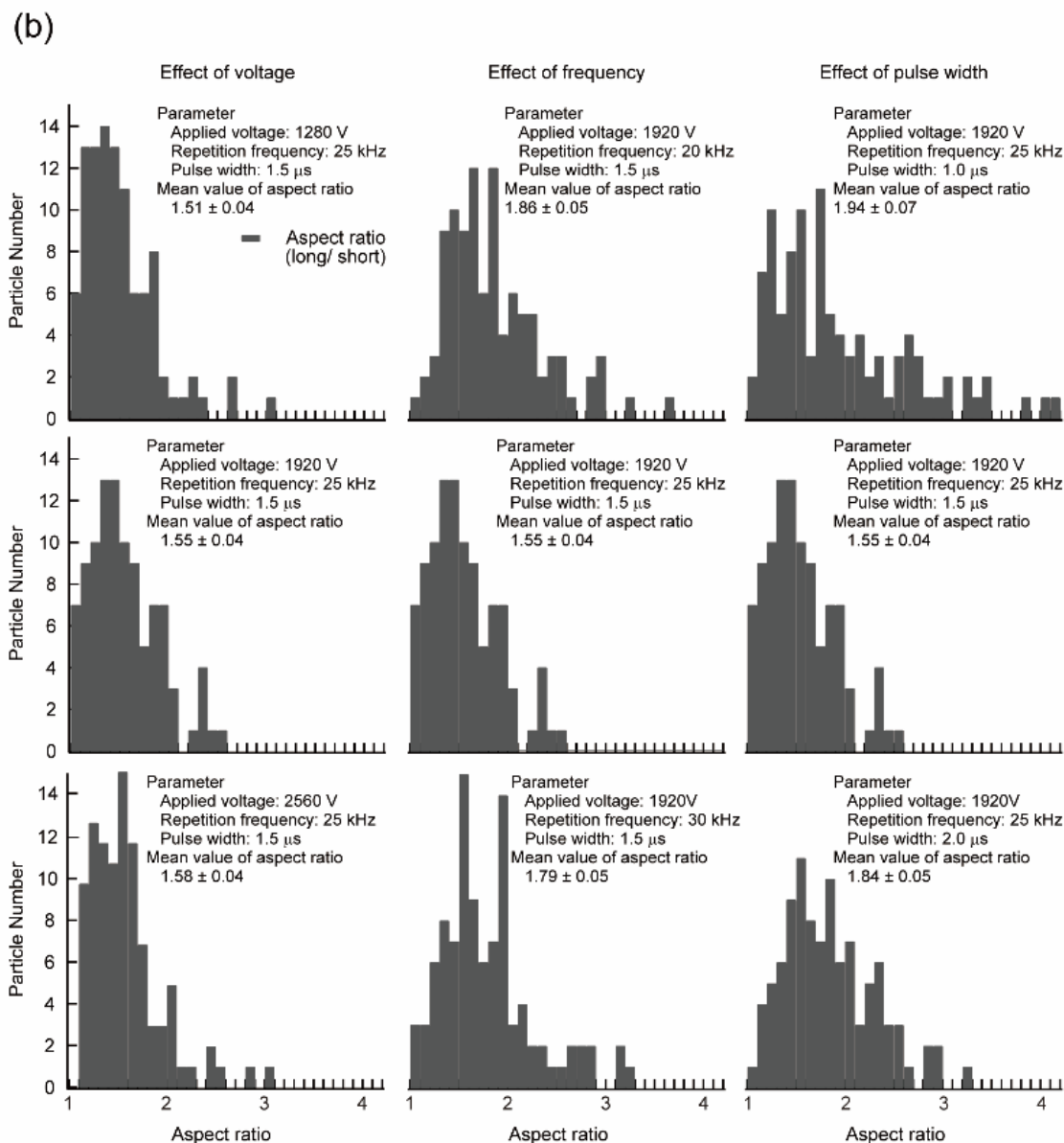


図 5 放電条件として電圧、周波数、パルス幅を変更して合成したナノ粒子の(a)サイズ分布と(b)アスペクト比（長径／短径）

次に、ソリューションプラズマによる電極のスパッタリングを用いた場合の酸化亜鉛ナノ粒子の生成機構（スパッタイオン及びスパッタ電極）について検討を行った。モノポーラ

パルス電源を用いた際の電極間電圧・電流波形を図6に示す。一つの波形に注目すると、初めに印加電極に高電圧が印加されるに伴い、印加電極から接地電極へと電流が流れる。その後電圧の印加を停止すると、電流は減少し流れなくなる。この一つのサイクルがプラズマの発生から消滅に対応し、このサイクルが繰り返されることにより、ソリューションプラズマによる酸化亜鉛ナノ粒子の合成が断続的に進行する。また、この場合、印加電極が正極かつアノードとなり、接地電極が負極かつカソードとなる。

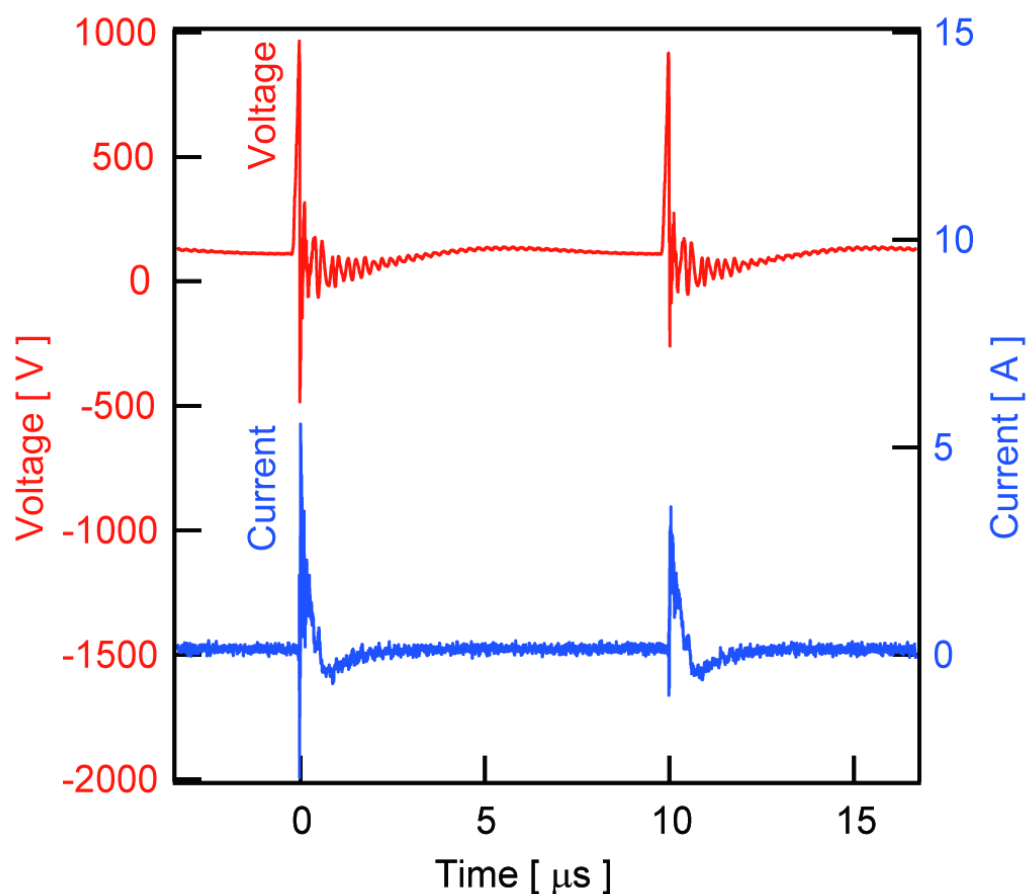


図6 モノポーラ電源を用いた放電中の電極間電圧と電極間電流

続いて、モノポーラパルス電源を用いたソリューションプラズマの形成前後の電極表面の SEM 像を図 7(a)に示す。モノポーラパルス電源による放電後の接地電極（カソード）では、凹構造が観察でき、電極がスパッタされたことを示唆している。さらに、印加電極に比べ、接地電極の消費量が明らかに多かった。また、接地電極上には、付着物は観察されなかった。モノポーラパルス電源を用いた場合と比較するため、バイポーラパルス電源によるソリューションプラズマ形成前後の電極表面の SEM 像を図 7(b)に示す。バイポーラパルス電源を用いた場合の電極の放電面には、両極とも凹構造及び付着物が観察された。

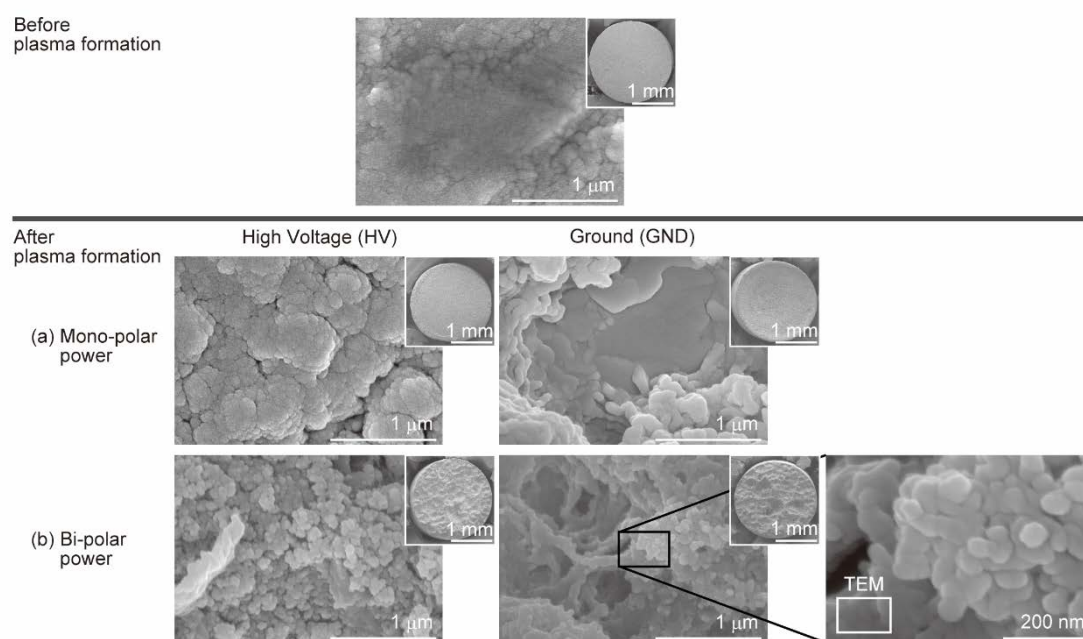


図 7 (a)モノポーラ電源と(b)バイポーラ電源を用いた放電後の電極放電面 SEM 観察像



## 2.4 考察

図2の発光スペクトルは、各々、328.2 nm (Zn (I): $4s4d\ ^3D_1 \rightarrow 4s4p\ ^3P_1$ )、330.3 nm (Zn (I): $4s4d\ ^3D_2 \rightarrow 4s4p\ ^3P_1$ )、334.5 nm (Zn (I): $4s4d\ ^3D_3 \rightarrow 4s4p\ ^3P_2$ )、468 nm (Zn (I): $4s5s\ ^3S_1 \rightarrow 4s4p\ ^3P_0$ )、472.2 nm (Zn (I): $4s5s\ ^3S_1 \rightarrow 4s4p\ ^3P_1$ )、481 nm (Zn (I): $4s5s\ ^3S_1 \rightarrow 4s4p\ ^3P_2$ )、636.2 nm (Zn (I): $4s4d\ ^1D_2 \rightarrow 4s4p\ ^1P_1$ )、491.3 nm (Zn (II): $3d4f\ ^2F_{5/2} \rightarrow 3d4d\ ^2D_{5/2}$ )、656.3 nm ( $H_\alpha$ : $3d\ ^2D \rightarrow 2p\ ^2P^0$ )、486.1 nm ( $H_\beta$ : $4d\ ^2D \rightarrow 2p\ ^2P^0$ )、777 nm (O: $3p\ ^5P_3 \rightarrow 3s\ ^5S^0_2$ )、844.6 nm (O: $3p\ ^3P \rightarrow 3s\ ^3S^0_1$ )として帰属できる<sup>20)-24)</sup>。これらの活性種の反応により酸化亜鉛が形成すると考えられる。

合成した粒子のフラワー状などのマクロな形は、粒子の複合化によって生じると考えられる。つまり、本プロセスでは、電極のスパッタによりプラズマ中において亜鉛及び酸化亜鉛粒子の形成は進むが、プラズマ中及び溶液中において粒子の複合化プロセスは進行しないことを示唆している。

合成した粒子のXRD結果より、プラズマによって亜鉛電極がスパッタされて亜鉛ナノ粒子が形成し、同時に、プラズマ中に存在する酸素により酸化されて酸化亜鉛ナノ粒子が合成されることが考えられる。プラズマ中の酸素量が十分でない場合、全ての亜鉛ナノ粒子は完全に酸化されず、一部酸化されていない亜鉛ナノ粒子が残留すると考えられる。また、プラズマ処理後、溶液中で合成したナノ粒子を静置する時間が長くなるに従い、亜鉛に帰属されるピーク強度が減少した。これは、生成した亜鉛ナノ粒子が、溶液中の溶存酸素等によって酸化されたことを示唆する一方で、乾燥処理後も酸化亜鉛ナノ粒子の一部コアとして亜鉛が残留していることとも一致している。以上より、亜鉛電極を用いたソリューションプラズマ放電により、残留物として一部亜鉛を含有するが、主生成物と

して酸化亜鉛ナノ粒子を合成できることがわかった。

合成した粒子の粒径測定の結果から、ナノ粒子の形成は一パルス波の時間内で完結していると考えられ、単一パルス中の電極間電圧が粒子径に影響を及ぼしていると考えられる。本実験においては、電極間電圧を変化させた場合の方が、パルス幅を変化させた場合と比較し、顕著に粒径の変化として現れている。これは、プラズマ中のスパッタイオンの加速電圧の増大、つまり、運動エネルギーの増大に伴い、スパッタされる粒子の粒径が小さくなったと考えられる。以上から、粒径の制御には、電極間電圧の制御が重要であることが明らかとなった。

SEM 像による粒子観測の結果は、溶液（ここでは水）から生成したプラズマ中の正イオンがスパッタイオンとして機能し、反応性スパッタリングが進行したことを意味している。本系の場合、水中におけるプラズマの正イオンとしては、 $\text{H}_2\text{O}^+$  や  $\text{H}_3\text{O}^+$  等があげられる<sup>25)</sup> が、詳細なイオン種等の特定については今後の課題である。一方、印加電極（アノード）のスパッタによる消耗は、ほとんど進まなかった。この原因として、プラズマ中に生成した正イオン種に比べて負イオン種の生成量が少ない、あるいは、印加電極表面上に酸化被膜が形成されスパッタが抑制されたと考えられる。また、接地電極上には付着物は観察されなかったが、印加電極上には付着物が存在した。この付着物は、TEM により観察された酸化亜鉛ナノ粒子とほぼ同じ大きさであることから、生成された酸化亜鉛ナノ粒子が電極表面上に付着した可能性が高く、生成した酸化亜鉛ナノ粒子が負に帯電していることを示している。また、バイポーラパルス電源を用いた場合、カソード電極上でスパッタが進行するが、アノードとカソードの反転を繰り返すため、両電極が均等に消耗して酸化亜鉛ナノ粒子が生成したことを示している。

## 2.5 章 括

ソリューションプラズマにより、純水中で、亜鉛電極のスパッタにより酸化亜鉛ナノ粒子を合成し、プラズマの生成パラメータ（電極間電圧、パルス幅、パルス波繰り返し周波数）が粒径に与える影響について調査した。電極間電圧の調整がナノ粒子の粒径制御に効果的であり、生成するナノ粒子の粒径は、電極間電圧の影響を受けることがわかった。また、亜鉛電極の放電面観察等から、カソード電極の反応性スパッタにより、亜鉛ナノ粒子が生成している可能性が高いことが明らかとなった。よって、溶液の組成等の調整により、スパッタに寄与する正イオンの量あるいは種類を変化させることで、さらなる粒径制御が可能であると考えられる。

### 引用文献

- 1) D. C. Look ; *Mater. Sci. Eng.*, **B80**, 383 (2001).
- 2) J. Muller, S. Weissenrieder ; *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **349**, 380 (1994).
- 3) K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. Caruso, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas ; *J. Lumin.*, **75**, 11 (1997).
- 4) L. Kong, F. Li, L. Zhang, X. Yao ; *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 769 (1998).

- 5) X. Li ; *J. Colloid. Interf. Sci.*, **333**, 465 (2009).
  - 6) J. Zhang, B. Zhao, Z. Pan, M. Gu, A. Punnoose ; *Cryst. Growth. Des.*, **15**, 3144 (2015).
  - 7) C. K. Lau, S. K. Tiku, K. M. Lakin ; *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1843 (1980).
  - 8) M. Kasuga, M. Mochizuki ; *J. Cryst. Growth.*, **54**, 185 (1981).
  - 9) M. A. L. Johnson, S. Fujita, W. H. Rowland, W. C. Hughes, J. W. Cook, J. F. Schetzina ; *J. Electron. Mater.*, **25**, 855 (1996).
  - 10) A. Hachigo, H. Nakahata, K. Higaki, S. Fujii, S. Shikata ; *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2556 (1994).
  - 11) E. A. Dalchiele, P. Giorgi, R. E. Marotti, F. Martin, J. R. Ramos-Barrado, R. Ayouci, D. Leinen ; *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.*, **70**, 245 (2001).
  - 12) A. Janotti, C. G. Van de Walle ; *Rep. Prog. Phys.*, **72**, 126501 (2009).
  - 13) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki ; *Nat. Mater.*, **4**, 42
-

- (2005).
- 14) A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski ; *Materials*, **7**, 2833 (2014).
- 15) I. Prasertsung, S. Damrongsakkul, C. Terashima, N. Saito, O. Takai ; *Carbohydr. Polym.*, **87**, 2745 (2012).
- 16) A. Watthanaphanit, N. Saito ; *RSC Advances*, **4**, 1622 (2014).
- 17) Y. Hattori, S. Mukasa, H. Toyota, T. Inoue ; *Mater. Lett.*, **65**, 188 (2011).
- 18) G. Saito, S. Hosokai, T. Akiyama ; *Mater. Chem. Phys.*, **130**, 79 (2011).
- 19) Q. Chen, T. Kaneko, N. Matsuda, R. Hatakeyama ; *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 244105 (2013).
- 20) NIST Atomic Spectra Database, version 5; Nasional Institute of Standards and Technology;  
<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
- 21) N. M. Shaikh, S. Hafeez, M. A. Baig ; *Spectrochim. Acta B*, **62**, 1311 (2007).
- 22) M. A. Bratescu, S. P. Cho, O. Takai, N. Saito ; *J. Phys. Chem. C*, **115**, 24569 (2011).
-

- 23) G. O'Connell, I. Tobin, J. G. Lunney ; *Appl. Phys. A*, **110**, 731 (2013).
- 24) M. Hanif, M. Salik, M. A. Baig ; *Plasma Chem. Plasma P.*, **33**, 1167 (2013).
- 25) P. F. Knewstubb, A. W. Tickner; *J. Chem. Phys.*, **38**, 464 (1963).

## 第 3 章

# 水系ソリューションプラズマ による セルロースの低分子量化反応と 表面修飾反応

### 3.1 緒言

セルロースは、様々な木質から抽出される、重要なバイオ資源の一つであり、医療目的<sup>1)</sup>や構造物<sup>2)</sup>としての利用など、その応用分野を広げている<sup>3)</sup>。しかしながら、セルロースが持つ強固な水素結合や高い結晶度が、セルロースの材料としての利用を阻害している。セルロースを断片化するためには、長い時間、多段階、化学薬品、バクテリアや菌などの添加物を要する<sup>4-6)</sup>。そのため、多くの研究者によりセルロースの分解が試みられている。特に、酵素を用いた分解は効果的な方法として広く研究されてきた。この方法では、酵素が加水分解を促進し、高分子量のセルロースを低分子量のセルロース、さらには単糖へと変換する<sup>7)</sup>。

我々は、セルロース分子結晶の分解や構造変化を引き起こすことのできる反応手法として、ソリューションプラズマに注目した。ソリューションプラズマとは、液相中に発生するプラズマを利用して特異的な溶液反応場を作り出すことのできる処理手法であり、これまで金属ナノ粒子やカーボン材料の合成など、材料合成反応場として用いられてきた。この特異的反応場を用いることで、既存の手法に比べ反応速度の速い反応や既存の手法では得られない分子構造変化などが期待できる。本章では、ソリューションプラズマを用いてセルロースに分解処理を行い、得られた分析結果について報告する。



## 3.2 実験方法

試料液は、0.16 g の塩化カリウム (99.5% purity, Kanto Chemical Co., Ltd.)が溶解した 400 mL の純水中にセルロース (MC, 99.9% purity, Aldrich Co., Ltd.)4.00 g を分散させることで調製した。

ソリューションプラズマ処理には、加熱上流式のソリューションプラズマ装置を用いた。反応容器部に、直径 1 mm のタングステン線電極 (99.95% purity, The Nilaco Corporation)を、対向電極間距離 0.5 mm となるようにシリコン栓を利用して挿入した。その後、反応容器部にセルロース分散試料を注ぎ、冷却部と接続し、アルコール温度計を挿入した。その後、反応容器開口部に冷却器の接続を行った。冷却器用の冷却水温度は 5 °C に設定して冷却を行った。もう一つの開口部には、温度計測部が液中に浸かるようにアルコール温度計を挿入した。

ソリューションプラズマ用電源 (MPP-HV04, KURITA Seisakusho Co., Ltd.)の電圧波形は、本体の表示を周波数 15.00 kPPS、パルス幅 2.0  $\mu$ s に設定した。マグネチックスターラーを使用し、溶液を十分に攪拌させながら放電を行った。溶液中にプラズマが安定に発生するまでソリューションプラズマ用電源の電圧を上昇させることにより放電を行った。プラズマの発生を確認すると同時に、経過時間の計測と、オイルバスによる加熱を行った。加熱は、溶液温度を計測する温度計が 80-90 °C を示すように、ヒーター出力を調整しながら行った。冷却部の冷却水温度は 5 °C とした。なお、ソリューションプラズマ処理中、2 時間ごとに放電を一時停止し、0.5 mm を目安に電極間距離の再調整を行った。また、発光分光分析用試料を用いて、ソリューションプラズマ処理によって溶液中に発生する活性種の観測を行った。試

---

料には、純水 400 mL に塩化カリウム 0.16 g を溶解した塩化カリウム水溶液を使用した。プラズマの発生を確認した直後に、発光分光分析装置 (HR2000+CG-UV-NIR, Ocean Optics Inc.) を用いて、プラズマ発光の分光分析を行った。

反応後の液体は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC, LC-2010HT, SHIMADZU CORPORATION) により組成分析を行った。

### 3.3 結果

発光分光分析用試料を用いてソリューションプラズマプロセスを行い、発光分光分析装置によって得られたプラズマ部からの発光スペクトルを図 1 に示す。この結果から、ヒドロキシルラジカル、水素ラジカル、酸素ラジカルがソリューションプラズマによって生成していることがわかった。

HPLC を利用して得られたクロマトグラムから、微結晶セルロース 1 wt% 懸濁液に 20 時間ソリューションプラズマプロセスを行った試料の組成変化を観測した。ソリューションプラズマ処理後試料の HPLC クロマトグラムを図 2 に示す。この結果から、ソリューションプラズマ処理に伴うグル

コースの生成を観測した。

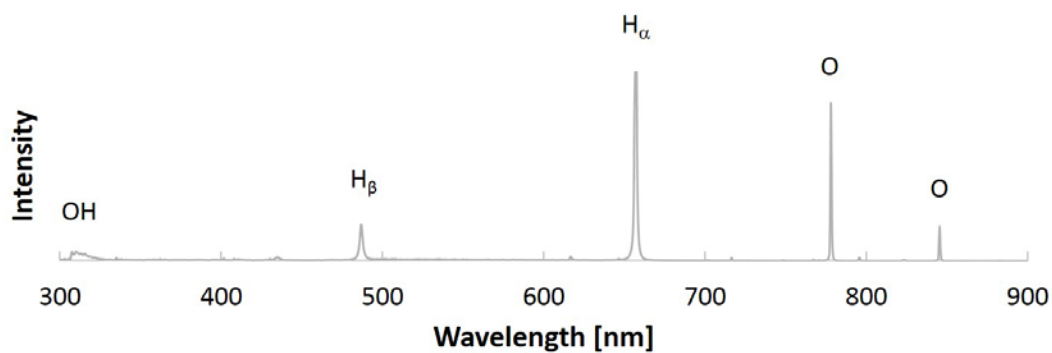


図 1 発光分光分析用試料での  
ソリューションプラズマ発光スペクトル

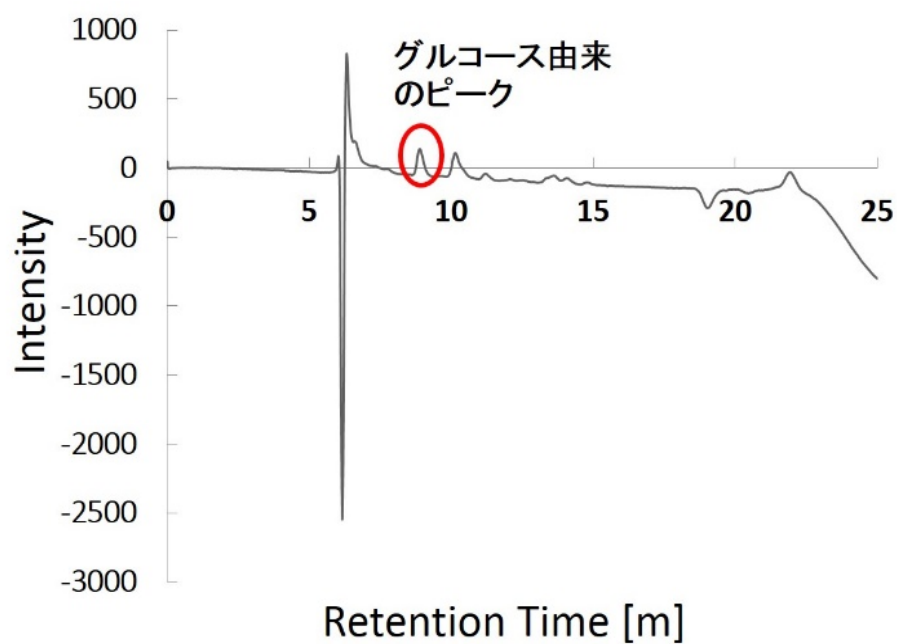


図 2 ソリューションプラズマ処理後試料の HPLC 測定結果

### 3.4 考察

発光分光分析の結果より、いずれも、プラズマ中で運動する粒子の衝突やプラズマ部で発生する光によって、分散液とした水の分子が分解して生成されたと考えられる。

セルロースの分解過程については、セルロースの構成単位はグルコースであり、セルロースを加水分解することでグルコースを得ることができる。セルロースが持つ $\beta$ -1,4グリコシド結合は、ヒドロキシルラジカルによって分解されることが知られている<sup>8)</sup>。発光分光分析の結果から確認できるように、ソリューションプラズマ中にヒドロキシルラジカルが生成している。そのヒドロキシルラジカルがセルロースの $\beta$ -1,4グリコシド結合の切断を繰り返し、グルコース単位になるまで分子量を小さくしたと考えられる。

### 3.5 章 括

純水中でセルロースにソリューションプラズマ処理を行うことで、プラズマにより発生するヒドロキシルラジカルを用いた低分子化が可能であったが、収率および反応速度の観点から触媒等の検討が必要である。

### 引用文献

- 1) Gallezot, P. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1538–1558.
- 2) Czaja, W. K.; Young, D. J.; Kaweck, M.; Brown, R. M. Jr. *Biomacromolecules*. **2007**, *8*, 1-12
- 3) Nicolajsen, A. *Building and Environment*. **2005**, *40*, 907–914.

- 4) Perez, J.; Munoz-Dorado, J.; de la Rubia, T.; Martinez, J.  
*Int. Microbiol.* **2002**, 5, 53–63.
- 5) Klyosov, A. A. *Biochemistry*. **1990**, 29, 10577–10585.
- 6) Lynd, L. R.; Weimer, P. J.; van Zyl, W. H.; Pretorius, I. S.  
*Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **2002**, 66, 506–577.
- 7) Dimarogona, M.; Topakas, E.; Christakopoulos, P.  
*Computational and Structural Biotechnology Journal*.  
**2012**, 2, 1–8.
- 8) Prasertsung, I; Damrongsakkul, S; Terashima, C; Saito, N;  
Takai, O. *Carbohydrate Polymers*. **2012**, 87, 2745–2749.

## 第 4 章

# 水系ソリューションプラズマ による カーボンナノチューブへの アミド結合形成による 表面修飾反応

---

## 4.1 緒言

カーボンナノチューブ (CNT: Carbon Nanotube) は、透明でフレキシブルな薄膜ディスプレイ<sup>1),2)</sup>や CNT 強化プラスチック<sup>3),4)</sup>、電池の電極、燃料電池用担持触媒<sup>5)</sup>のような、電子デバイスや構造材料として前途有望な材料である。CNT 薄膜フィルムや複雑な 3D 形状を作製する方法として、スピンキャスト処理やインジェクション成型が最も期待のできる方法である。しかしながら、成型されたフィルムは不均一なものになりやすい。フィルムの不均一性は、電気的特性や機械的特性を悪化させる。この不均一性は、処理に用いられる CNT の溶媒分散性が悪いことに起因する。一般的に用いられている原料 CNT は、いくつかの有機溶媒中では分散する<sup>6),7)</sup>ものの、疎水性を持つために水溶液中で凝集しやすい。生産加工の観点からすると、環境負荷低減のため、有機溶媒中よりも水溶液系での良分散性が要求されている。

水溶液中に CNT を分散させる主要な方法は、イオン分散剤で CNT 表面を覆う<sup>8)-10)</sup>、あるいは CNT 表面の官能基修飾を行う<sup>11)-15)</sup>など、CNT 表面電位を制御する方法である。イオン分散剤を用いる方法は、処理が簡素である一方、イオン分散剤自体が材料中で不純物となってしまう、CNT の特性を制限してしまう。その結果、CNT を基にした材料では、劣った特性や予想とは異なる性能を示すこともある。官能基修飾による方法では不純物が少ないが、合成方法が複雑になる。また、強酸や強塩基、あるいは有機溶媒を利用せざるを得ず環境負担を減らすことが難しい。

ソリューションプラズマ (SP: Solution Plasma) は、非平衡、低温で、周囲を液相に囲まれた大気圧ガスプラズマである。近年、SP は、金属ナノ粒子<sup>16)-18)</sup>やナノカーボン<sup>19)</sup>、ヘテロ元素ナノカーボン<sup>20),21)</sup>の合成といったナノ材料の合成や、

---

高分子材料の分解<sup>22)</sup>、表面修飾などに幅広く利用されている。  
SP は、下記の反応(1)、(2)のように、CNT 表面に -COOH、-NH<sub>2</sub>  
を修飾することができる<sup>23),24)</sup>。



上記の反応では、蒸留水やアンモニア水といった水中で、SP  
によって CNT 表面に官能基が直接修飾されている。これらの  
官能基によって、CNT は種々の pH に対応する電氣的な斥力  
を持つ。SP により、CNT を水溶液中に簡便に分散させること  
ができる。しかしながら、実用的なデバイスで使用するにあ  
たって特性や性能を向上させるために十分な分散力を備えて  
いるとは言い難い。その理由は、CNT が三次元の複雑に折れ  
曲がった構造を持っているためである。CNT 間に斥力が働く  
ときには、点と点で斥力が働く。このため、CNT は複雑に折  
れ曲がった構造であることから、CNT 間には多くの接触点が  
存在しており、これらの点のために CNT の分離が難しくなっ  
ている。すなわち、CNT の分散を促進するためには、静電気  
斥力だけでない他の斥力も必要である。

ここでは、例えば構造的なスパーサーを導入するなど、官  
能基が CNT の表面に導入される際の立体障害の影響に着目  
した。したがって、温和な pH 条件で CNT が可能な限り良い  
分散性を得ることを目標とした。さらなる分散性向上のため、  
末端をカルボキシル基で修飾されたアルキルスパーサーを、  
SP によって CNT に導入することを目指した。さらに、SP に  
よる官能基導入の反応剤として 6-アミノカプロン酸を用いた。  
SP での出発原料としてこれを用いると、SP 処理中に CNT と  
反応し、下記の(3)、(4)の反応が起きると期待できる。





in acid aqueous solutions containing 6-aminohexanoic acid

Here symbol of "~" stands for an alkyl Spacer

この場合、アルキルスペーサーを持つ官能基が、斥力のみならず、体積排除効果をももたらす。

## 4.2 実験方法

図1に、CNTへの官能基導入とその評価の実験手順について示す。

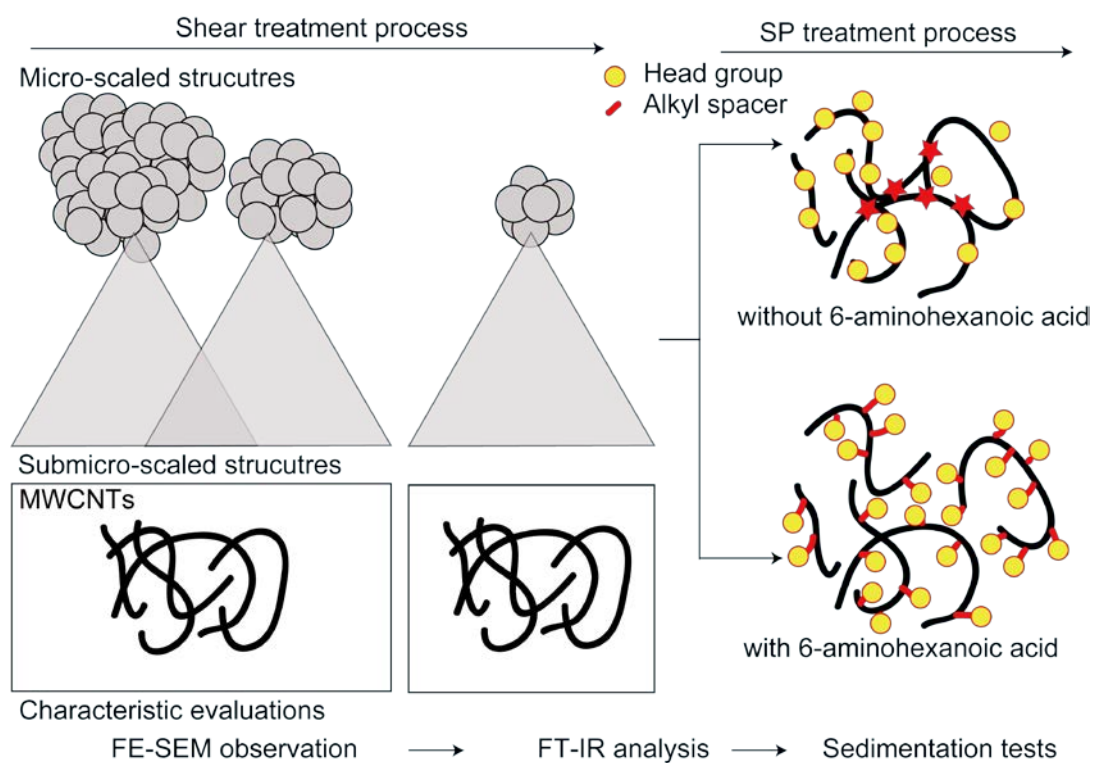


図1 CNTへの官能基導入とその評価の実験手順

---

## 材 料

マルチウォールカーボンナノチューブ（MWCNT, Meijo Nano Carbon Co., Ltd.）と 6-アミノカプロン酸（97.0% purity, Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd.）を用いた。純水は蒸留水製造装置（RFD250NB, Toyo Roshi Co., Ltd.）を用いて精製し、導電率は  $0.52 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  であった。200 mL の純水中に 1 g の MWCNT を添加し、超音波処理と攪拌によって分散した。6-アミノカプロン酸は、濃度が 0.1 N となるように添加した。

## 前 処 理

原料の MWCNT は、物理的に固く絡み合っている。この絡み合いを解くため、前処理としてせん断処理を行った。湿式粉砕装置（Star Burst Labo, SUGINO MACHINE Co. Ltd.）を用いて MWCNT を噴出させた。2 L の水中に 0.1 wt% の MWCNT を混合し、装置内を循環させた。処理は 200 MPa の条件で 30 分間行った。

## ソリューションプラズマ処理

ソリューションプラズマの生成には、バイポーラ電源（MPS-R06K01C-WP1-6CH, KURITA Seisakusho Co., Ltd.）を用いた。図 2 に示すように、ガラス容器中に、絶縁間で覆われた 2 つのタングステン（ $\phi = 1.0 \text{ mm}$ , 99.95%, The Nilaco Corporation）を電極として、装置を構成した。MWCNT と 6-アミノカプロン酸を含む液中でソリューションプラズマ処理を行った。処理条件は、電極間距離 0.5 mm、パルス波繰り返し

し周波数 20 kHz、パルス幅 2  $\mu$ s、初期電圧 100 kV、放電処理時間 1 時間とした。MWCNT をよく攪拌しながらソリューションプラズマ処理を行った。処理後、孔径 0.45 mm のニトロセルローズフィルターを用いた吸引濾過による乾燥を行った。残留した混入物は、水リンスによって除去した。サンプルは 60 度に保持した減圧乾燥炉内で 5 時間の再乾燥処理を行った。また、対照サンプルとして、アミノカプロン酸を含まない MWCNT 分散液についてもソリューションプラズマ処理を行った。

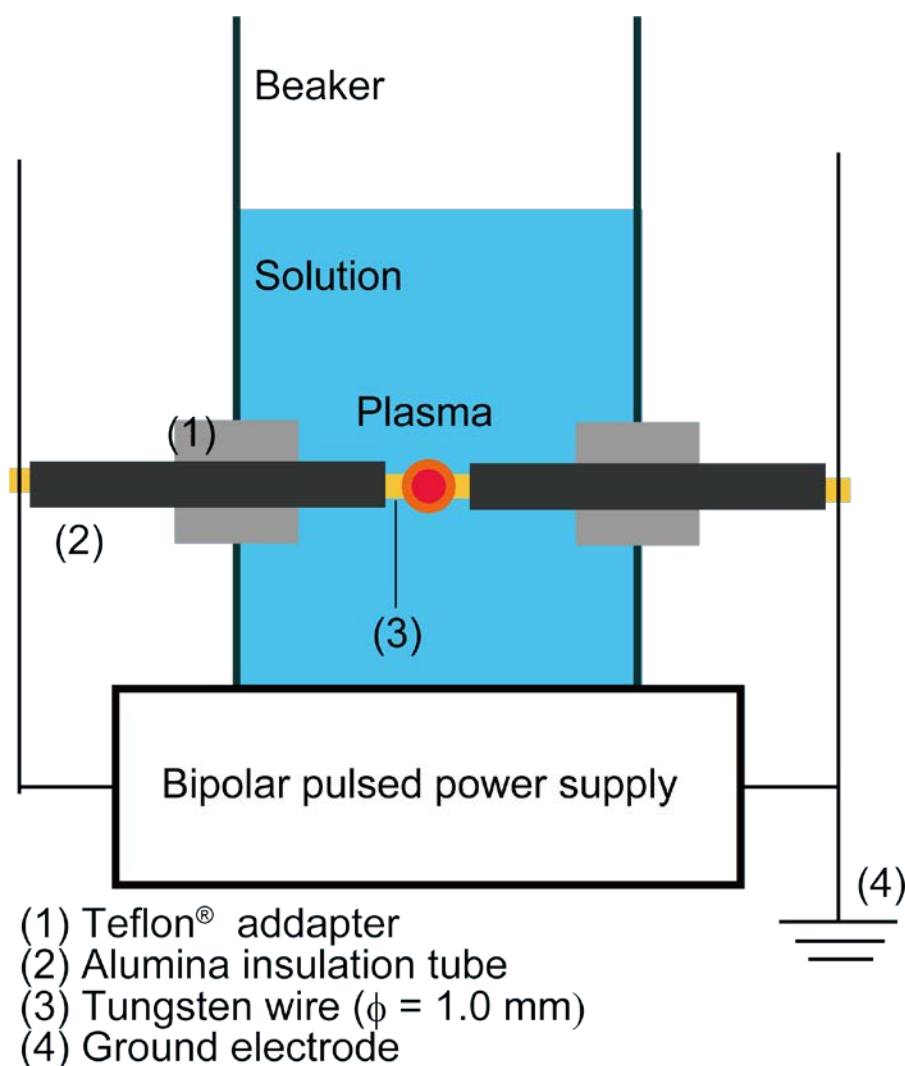


図 2 ソリューションプラズマ装置概略図

---

## 特性評価

MWCNT の形態を、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM; S-4800, Hitachi High-Technologies Co. Ltd.) を用いて観察した。加速電圧は 10 kV、電流は 10  $\mu$ A、作動距離は 8.5 mm とした。官能基の変化はフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR; Nicolet 8700, Thermo Fisher Scientific Inc.) を用いて観察した。検出器には MCT 検出器を用いた。観察試料室は N<sub>2</sub> ガス製造装置から発生した N<sub>2</sub> ガスでパージした。検出の解像度は 1 cm<sup>-1</sup> とした。

沈降実験は、水中に 1 wt% の as-received MWCNTs、SP-treated MWCNTs in distilled water、あるいは SP-treated MWCNTs in 6-aminocaproic acid solution を添加したサンプルで行った。サンプルは、HCl や NaOH を用いて、pH = 5、6、あるいは 9 に調整した。

## 4.3 結果

### 材料特性評価

#### FE-SEM

図 3 に (a) as-received MWCNT、(b) shear pre-treated MWCNT の FE-SEM 像を示す。MWCNT へ構造的な損傷を確認するために FE-SEM 観察を行った。観察像より、明らかな損傷は観察されなかった。しかしながら、shear-treated MWCNT の粒子は as-received MWCNT の粒子と比べて小さくなっていることを観察した。

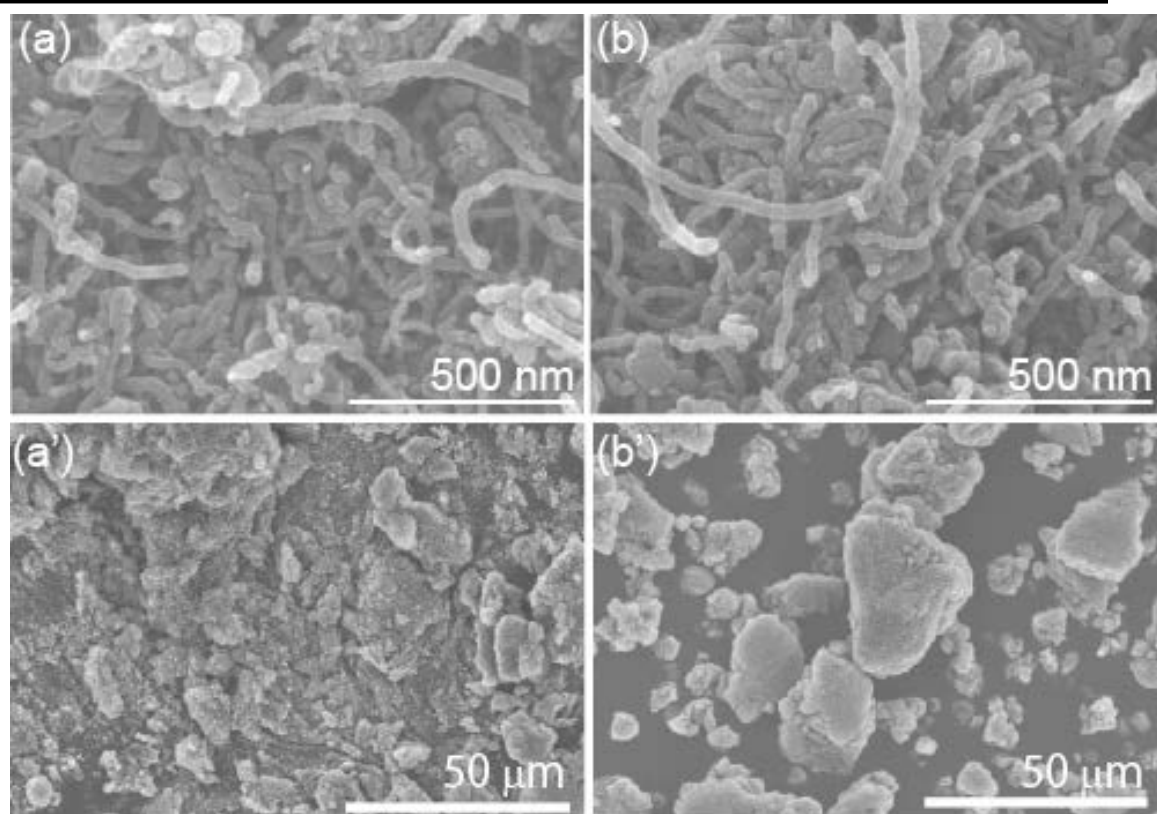


図 3 (a) as-received MWCNT、(b) shear pre-treated MWCNT の  
FE-SEM 観察像

## FT-IR

FT-IR 観察を、SP-treated in distilled water と SP-treated in 6-aminocaproic acid solution のサンプルについて行った。図 4 に、FT-IR スペクトルを示す。結合はそれぞれ、(A) 3200 – 3550 (br.;  $\nu(\text{O-H, phenol})$ ), (B) 3030 ( $\nu$ ;  $\nu(\text{C-H i. p., aromatic})$ ), (C) 2930 ( $\nu$ ;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2, \text{alkyl})$ ), (D) 2850 ( $\nu$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2, \text{alkyl})$ ), (E) 1730 ( $\nu$ ;  $\nu(\text{C=O, associated amino})$ ), (F) 1680 – 1700 ( $\nu$ ;  $\nu(\text{C=O, carboxylates})$ ), (G) 1450 – 1600  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$ ;  $\nu(\text{C=C, aromatic})$ ).<sup>25-27)</sup> ( $\nu$ : Strong,  $\nu$ : Medium,  $\nu$ : Variable, br.: Broad, n: Stretching, i. p.: in-plane, as: Asymmetric, s: Symmetric)である。SP-treated MCNTs in distilled water のスペクトルでは、(E)を除くすべて

---

の吸収バンドを観測した。SP-treated MWCNTs in distilled water はフェノール類の OH 基とカルボキシル類の OH 基を持っていた。バンド(B)が存在することから、MWCNT のエッジ部が面内 C-H 結合で終端されていることを示している。しかしながら、MWCNT のエッジ部は部分的に、(C)や(D)バンドの存在が示すようなアルキルを基本とした官能基で終端されている。これらの結合は、SP<sup>2</sup> 構造が減少していることを示している。この吸収バンドは、MWCNT が持つ不規則な構造に由来するため、MWCNT の FT-IR スペクトルではしばしば観察される。SP-treated MWCNTs in 6-aminocaproic acid solution では、これらの吸収に加えて(E)バンドも観測された。このバンドは、MWCNT 上にアミド結合が形成されたことを示している。さらに、バンド(C)と(D)は、SP-treated MWCNTs in 6-aminocaproic acid solution では吸収が強くなった。これらのバンド(C)と(D)、(E)、(F)の存在は、カルボキシ基がアルキルスペーサーと共に MWCNT に導入されたことを示している。一方で、SP-treated MWCNTs in 6-aminocaproic acid solution では、バンド(A)の吸収は弱くなった。これより、親水性能が失われたことがわかる。バンド(A)吸収の減少は、水素結合の少ないサンプルで観察されることがよく知られている。この点より、バンド(A)吸収の減少は、アルキルスペーサーの導入によって MWCNT どうしの距離が広がったために水素結合が減少したことに起因していると考えられる。

---

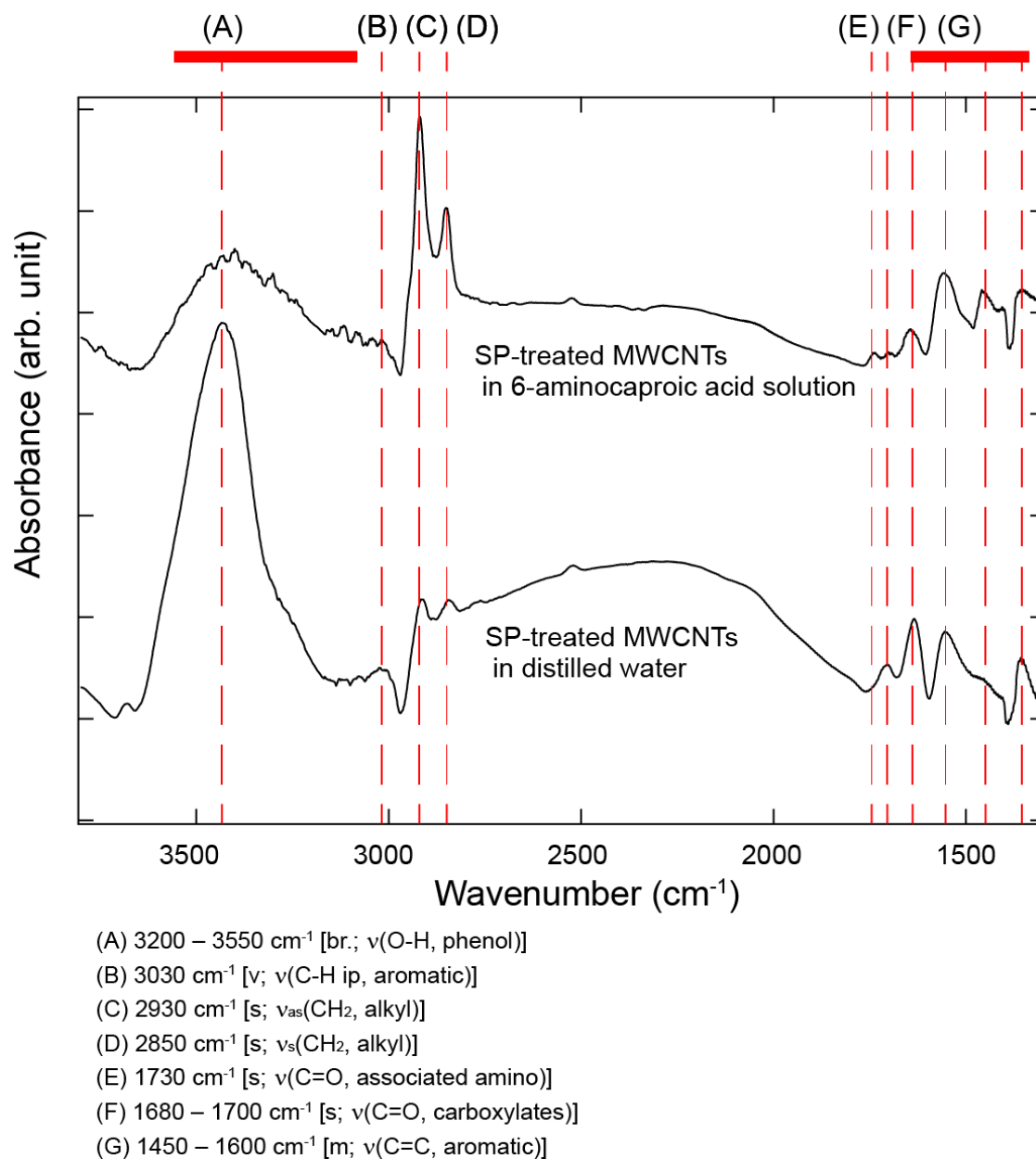


図 4 各サンプルの FT-IR 測定結果

## 分散安定性

MWCNT サンプルの分散性を評価するため、as-received MWCNTs と SP-treated MWCNTs in distilled water、6-

aminocaproic acid solution を分散させたサンプル液について沈降実験を行った。図 5 に、それぞれのサンプルの沈降挙動を写真で示した。

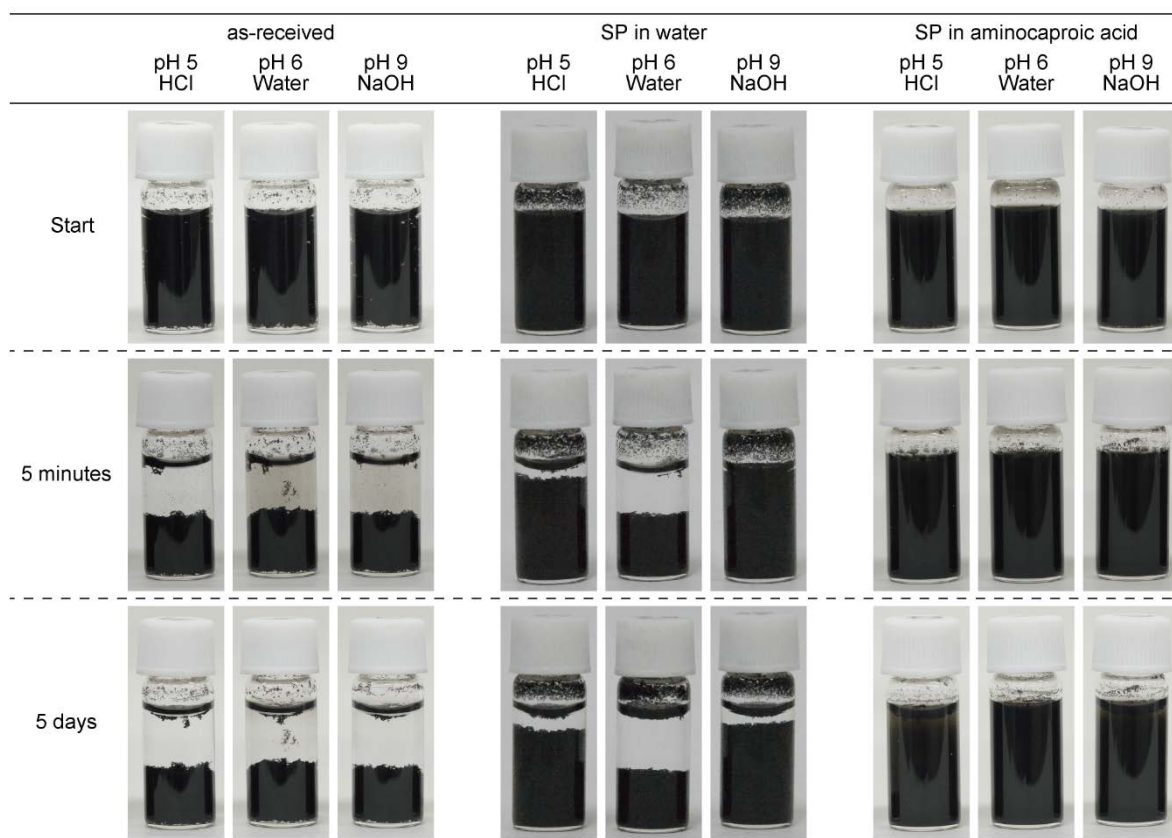


図 5 沈降実験観察図

#### 4.4 考察

FE-SEM の結果より、せん断処理が MWCNT を 100  $\mu\text{m}$  以上のスケールで解繊し、1 mm 未満のスケールで構造を保持する処理であることを示唆した



---

FT-IR の結果だけでは、アルキルスペーサーとカルボキシル基の導入を示すことはできない。そこで、沈降実験を行い、分散や凝集の挙動を調査した。FT-IR の結果より得られた表面処理の結果は、SP-treated in distilled water と SP-treated in 6-aminocaproic acid solution の、pH 値や体積排除効果に対応した静電気力に基づいた、分散や凝集の挙動に関する説明することができる。

分散安定性に関して、初めに、pH = 6 での沈降実験について述べる。as-received MWCNTs と SP-treated MWCNTs in distilled water では、5 分後には沈降したのに対し、SP-treated MWCNTs in 6-aminocaproic acid solution では、5 日後も分散状態を保っていた。この分散状態は、MWCNT 表面上の COO<sup>-</sup>官能基に由来する斥力によるものとする。続いて、pH = 5 から 9 における分散挙動について述べる。SP-treated MWCNTs in distilled water は、pH = 6 において分散状態を維持できなかった。as-received MWCNTs は、全ての pH 条件において分散状態を維持できなかった。ここで、SP-treated MWCNTs in distilled water と SP-treated MWCNTs in 6-aminocaproic acid solution の分散状態の違いから価値のある情報が得られる。違いを明らかにするため、原料 MWCNT と官能基について述べる。MWCNT のゼータ電位は、酸性条件（低い pH）中で正の値を取り、等電位点は pH = 6-7 より下にある<sup>28) -30)</sup>。さらに、酸解離定数（pKa）は、o-ヒドロキシ安息香酸中、m-ヒドロキシ安息香酸中、p-ヒドロキシ安息香酸中の COOH 基がそれぞれ、2.98、4.08、4.58、フェノール中の OH 基が 4~10、6-アミノカプロン酸中の COOH 基が 4.43、水が 14.0、メタノール中の OH 基が 15.1 である<sup>31)-34)</sup>。フェノール中の OH 基の場合、pKa 値は置換基と幾何学的な平面性に依存する。平面のフェノール中の OH 基であれば、9.95 となる<sup>35)</sup>。MWCNT 上に導入された -COOH や -OH は、下記のように特定の pH 範

---

---

囲でイオン化される。



このように、SP-treated MWCNTs のゼータ電位は、pH 値が増えるにつれてより負になった。この点からのみ考えると、pH = 6 での SP-treated MWCNTs in distilled water の沈降実験結果は、pH 値の増加とともに斥力も大きくなることから説明ができない。Skarek らは、CNT のゼータ電位に関して、液中でのイオンの効果について、あるいは CNT 表面に導入された修飾基について調査した<sup>36)</sup>。彼らは、等電位点と凝集サイズが共存イオンに強く依存することを示した。液中に Na<sup>+</sup> イオンが存在するとき、小さなイオンは電気二重層中に存在できるため、等電位点は高めの pH にシフトした。このため、Na<sup>+</sup> イオンはゼータ電位を中性化し、結果として MWCNT が凝集した。その効果は、イオン強度やイオンの種類、多種のイオンの共存などに依存するが、とりわけ、今回の系では pH = 6 付近でこの効果が得られる。対照的に、SP-treated MWCNTs in 6-aminocaproic acid solution の場合は、アルキルスパーサーの働きによって頭部は孤立する。そのため、MWCNT の胴の部分が中性化されたとき、頭部は、負の電荷に起因する斥力を維持する。これが、SP-treated MWCNTs in 6-aminocaproic acid solution が初期の分散状態を維持する理由である。スパーサー長によって誘導される電気シールド効果として説明できる。本研究の始まりで目指したアルキル鎖の体積排除効果によって斥力が得られた。図 6 に示すように、環境の変化に対して

も、静電気斥力を維持する。

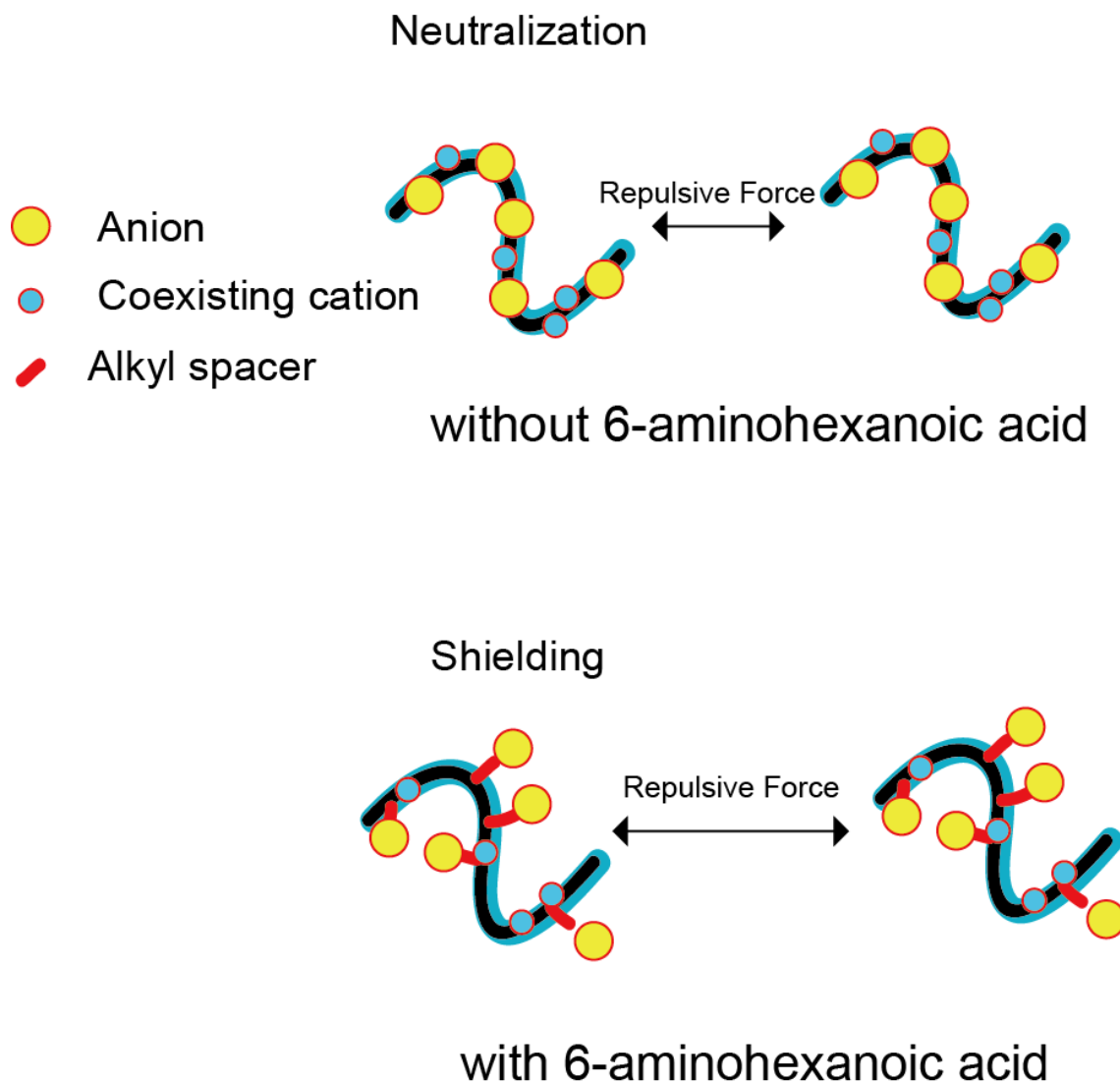


図 6 アルキル鎖の役割模式図

---

## 4.5 章 括

本研究では、SP 処理によって水溶液中での MWCNT の分散特性を向上させることを目標とした。MWCNT の SP 処理は、蒸留水と 6-アミノカプロン酸を含んだ水溶液中で行った。蒸留水中で SP 処理を行った MWCNT サンプルは  $\text{pH} = 6$  の条件下で沈んだのに対し、 $\text{pH} = 5, 9$  の条件下では分散した。一方、水と 6-アミノカプロン酸を含んだ水溶液中で SP 処理を行った MWCNT サンプルは、 $\text{pH} = 5, 6, 9$  において、素晴らしい分散性を示した。この差は、MWCNT 上に存在するアルキルスぺーサーの存在と、末端のカルボキシ基に起因するものである。アルキルスぺーサーの存在が、カチオンの MWCNT 表面への吸着を促進し、ゼータ電位の中性化をもたらす。

### 引用文献

- 1) Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and A. G. Rinzler, *Science*. **305**, 1273 (2004).
- 2) G. Gruner, *J. Mater. Chem.* **16**, 3533 (2006).
- 3) R. Andrews, and M. C. Weisenberger, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **8**, 31 (2004).
- 4) J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gun'ko, *Carbon*. **44**, 1624 (2006).

- 5) M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart, *Science*. **339**, 535 (2013).
  - 6) K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff, and M. Korobov, *J. Phys. Chem. B*. **104**, 8911 (2000).
  - 7) B. J. Landi, H. J. Ruf, J. J. Worman, and R. P. Raffaelle, *J. Phys. Chem. B*. **108**, 17089 (2004).
  - 8) J. Yu, N. Grossiord, C. E. Koning, and J. Loos, *Carbon*. **45**, 618 (2007).
  - 9) J. Rausch, R. C. Zhuang, and E. Mader, *Compos. Part A-Appl. S*. **41**, 1038 (2010).
  - 10) M. D. Clark, S. Subramanian, and R. Krishnamoorti, *J. Colloid Interf. Sci*. **354**, 144 (2011).
  - 11) H. Li, F. Cheng, A. M. Duft, and A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc*. **127**, 14518 (2005).
  - 12) D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, and M. Prato, *Chem. Rev*. **106**, 1105 (2006).
  - 13) X. Peng, and S. S. Wong, *Adv. Mater*. **21**, 625 (2009).
  - 14) P. Singh, S. Campidelli, S. Giordani, D. Bonifazi, A. Bianco, and M. Prato, *Chem. Soc. Rev*. **38**, 2214 (2009).
  - 15) I. Kumar, S. Rana, and J. W. Cho, *Chem. Eur. J*. **17**, 11092
-

- (2011).
- 16) P. Pootawang, N. Saito, and O. Takai, *Mater. Lett.* **65**, 1037 (2011).
- 17) M. A. Bratescu, S. P. Cho, O. Takai, and N. Saito, *J. Phys. Chem. C.* **115**, 24569 (2011).
- 18) A. Watthanaphanit, G. Panomsuwan, and N. Saito, *RSC Adv.* **4**, 1622 (2014).
- 19) J. Kang, O. L. Li, and N. Saito, *Carbon* **60**, 292 (2013).
- 20) G. Panomsuwan, N. Saito, and T. Ishizaki, *Electrochem. Commun.* **59**, 81 (2015).
- 21) G. Panomsuwan, N. Saito, and T. Ishizaki, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **8**, 6962 (2016).
- 22) I. Prasertsung, S. Damrongsakkul, C. Terashima, N. Saito, and O. Takai, *Carbohydr. Polym.* **87**, 2745 (2012).
- 23) K. Imasaka, Y. Kato, U. Khaled, and J. Suehiro, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 065004 (2009).
- 24) T. Shirafuji, Y. Noguchi, T. Yamamoto, J. Hieda, N. Saito, O. Takai, A. Tsuchimoto, K. Nojima, and Y. Okabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 125101 (2013).
- 25) G. Socrates, *Infrared Characteristics Group Frequencies* (John
-

Wiley & Sons Ltd., West Sussex, 1994) 2nd ed.

- 26) T. Ramanathan, F.T. Fisher, R. S. Ruoff, and L. C. Brinson,  
Chem. Mater. **17**, 1290 (2005).
- 27) J. M. Gonzalez-Dominguez, M. Gonzalez, A. Anson-Casaos, A.  
M. Diez-Pascual, M. A. Gomez, and M. T. Martinez, J. Phys.  
Chem. C. **115**, 7238 (2011).
- 28) L. Zhao, and L. Gao, Colloid. Surface. A. **224**, 127 (2003).
- 29) C. Y. Kuo, Desalination. **249**, 781 (2009).
- 30) L. Chen, and H. Xie, Thermochim. Acta. **497**, 67 (2010).
- 31) W. L. Marshall, and E. U. Frank, J. Phys. Chem. Ref. Data. **10**,  
295 (1981).
- 32) F. Rived, M. Roses, and E. Bosch, Anal. Chim. Acta. **374**, 309  
(1998).
- 33) M. B. Smith, and J. March, *March's Advanced Organic  
Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure* (John Wiley  
& Sons, Inc., New Jersey, 2007) 6th ed., p. 385.
- 34) M. J. O'Neil, P. E. Heckelman, P. H. Dobbelaar, K. J. Roman,  
C. M. Kenny, and L. S. Karaffa, *The Merck Index : An  
Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals* (The Royal  
Society of Chemistry, Cambridge, 2013) 15th ed., #427 #7354.
-

- 35) F. Villacanas, M. F. R. Pereira, J. Orfao, and J. L. Figueiredo,  
J. Colloid Interf. Sci. **293**, 128 (2006).
- 36) E. Skwarek, Y. Bolbukh, V. Tertykh, and W. Janusz, Nanoscale  
Res. Lett. **11**, 1 (2016).



## 第 5 章

## まとめ

---

## 5.1 各章のまとめ

第1章では、本研究の背景について述べた。第2章では、水系ソリューションプラズマスパッタ法による金属酸化物合成反応について述べた。ここでは、ソリューションプラズマにより、純水中で、亜鉛電極のスパッタにより酸化亜鉛ナノ粒子を合成し、プラズマの生成パラメータ（電極間電圧、パルス幅、パルス波繰り返し周波数）が粒径に与える影響について調査した。電極間電圧の調整がナノ粒子の粒径制御に効果的であり、生成するナノ粒子の粒径は、電極間電圧の影響を受けることがわかった。また、亜鉛電極の放電面観察等から、カソード電極の反応性スパッタにより、亜鉛ナノ粒子が生成している可能性が高いことが明らかとなった。よって、溶液の組成等の調整により、スパッタに寄与する正イオンの量あるいは種類を変化させることで、さらなる粒径制御が可能であると考えられる。第3章では、水系ソリューションプラズマによるセルロースの低分子量化反応と表面修飾反応について述べた。純水中でセルロースにソリューションプラズマ処理を行うことで、プラズマにより発生するヒドロキシラジカルを用いた低分子化が可能であった。第4章では、水系ソリューションプラズマによるカーボンナノチューブへのアミド結合形成による表面修飾反応について述べた。ここでは、SP処理によって水溶液中でのMWCNTの分散特性を向上させることを目標とした。MWCNTのSP処理は、蒸留水と6-アミノカプロン酸を含んだ水溶液中で行った。蒸留水中でSP処理を行ったMWCNTサンプルは $\text{pH} = 6$ の条件下で沈んだのに対し、 $\text{pH} = 5, 9$ の条件下では分散した。一方、水と6-アミノカプロン酸を含んだ水溶液中でSP処理を行ったMWCNTサンプルは、 $\text{pH} = 5, 6, 9$ において、素晴らしい分散性を示した。この差は、MWCNT上に存在するアルキル

---

スペーサーの存在と、末端のカルボキシ基に起因するものである。アルキルスペーサーの存在が、カチオンの MWCNT 表面への吸着を促進し、ゼータ電位の中性化をもたらす。

## 5.2 本博士論文のまとめと今後の展望

本博士論文では、水系でのソリューションプラズマ反応について検討した。水系のソリューションプラズマによる金属スパッタ、高分子材料の低分子量化およびカーボン系材料の改質処理過程について反応機構を明らかにした。今後、水系のソリューションプラズマ反応についてより深く研究が行われることにより、分子構造制御性に優れた反応手法としてソリューションプラズマ反応が活躍することが期待される。

## 5.3 業績

### 本博士論文に関係する査読付き論文

1. 根本心平，上野智永，Anyarat Watthanaphanit，稗田純子，齋藤永宏，“ソリューションプラズマを用いて作製した酸化亜鉛ナノ粒子の粒径に及ぼすプラズマ生成パラメータの影響”，表面技術，2017，**68**，29-34.
2. Shimpei Nemoto，Tomonaga Ueno，Anyarat Watthanaphanit，Junko Hieda and Nagahiro Saito，“Crystallinity and Surface State of Cellulose in Wet Ball-Milling Process”，Journal of Applied Polymer Science，2017，**134**，44903-44909.

- 
3. Shimpei Nemoto, Tomonaga Ueno, Anyarat Watthanaphanit, Junko Hieda, Maria Antoaneta Bratescu and Nagahiro Saito, “Simple introduction of carboxyl head group with alkyl spacer onto multiwall carbon nanotubes by solution plasma process”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, **56**, 096202.

## その他の論文

1. Shimpei Nemoto, Anyarat Watthanaphanit and Nagahiro Saito, “Direct Deposition of Gold Nanoparticles on Cellulose Fiber by Solution Plasma Process”, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2015, **1723**, 1–7.

## 国内学会発表

1. Shimpei Nemoto, Anyarat Watthanaphanit, Nagahiro Saito, “Synthesis of Functional Cellulose Materials by Pulsed Electrical Discharges in Solutions”, 第 63 回高分子討論会, 長崎大学. 2014 年 9 月.
  2. 根本心平, Anyarat Watthanaphanit, 齋藤永宏, “粉碎処理したセルロースのソリューションプラズマによる分解”, 平成 27 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会, 愛媛大学. 2015 年 9 月.
  3. 根本心平, Anyarat Watthanaphanit, 齋藤永宏, “ソリューションプラズマによる Zn バルク材料からの ZnO ナノ粒子の
-

---

合成”，平成 28 年度資源・素材学会春季大会，東京大学．2016 年 3 月．

4. 根本心平，Anyarat Watthanaphanit，齋藤永宏，“ソリューションプラズマによる天然高分子の構造変化”，第 63 回高分子学会年次大会，名古屋国際会議場．2014 年 5 月．
5. 根本心平，Anyarat Watthanaphanit，齋藤永宏，“ソリューションプラズマプロセスによるセルロース／金ナノ粒子複合材料の還元合成”，平成 26 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会，熊本大学．2014 年 9 月．
6. 根本心平，ワッタナパーニット アンヤラット，齋藤永宏，“ソリューションプラズマにより合成されたセルロース／金属ナノ粒子複合材料の解析”，24th Annual Meeting of MRS-Japan 2014，横浜開港記念館．2014 年 12 月．
7. 根本心平，ワッタナパーニット アンヤラット，齋藤永宏，“ソリューションプラズマを用いた高分子複合材料の合成”，第 64 回高分子学会年次大会，札幌コンベンションセンター．2015 年 5 月．

## 国際学会発表

1. Shimpei Nemoto，Anyarat Watthanaphanit and Nagahiro Saito，“One-pot Synthesis of Cellulose Nanofiber-Gold Nanoparticles Composite by Plasma Discharge in Solution”，The second International Conference on Advanced Materials

- 
- and Nanotechnology, Hanoi University of Science and Technology, Vietnam. October 2014.
2. Shimpei Nemoto, Shohei Morishita, SangYul Lee, Anyarat Watthanaphanit and Nagahiro Saito, “Chemical-Free Synthesis of ZnO Nanoparticles by Solution Plasma Processing”, The 3rd International Workshop and The 2nd International Mini Workshop on Solution Plasma and Molecular Technology, Chulalongkorn University, Thailand. May 2015.
  3. Shimpei Nemoto, SungMin Kim, SeongCheol Kim, Anyarat Watthanaphanit, SangYul Lee and Nagahiro Saito, “The Influence of Electrical Property on the Synthesis of ZnO Nanoparticles by Solution Plasma Processing”, The 2nd International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technology, Korea Aerospace University, Korea. May 2014.
  4. Shimpei Nemoto, Anyarat Watthanaphanit and Nagahiro Saito, “Synthesis of Cellulose/ Au Nanoparticles by Solution Plasma Process”, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, Hynes Convention Center, USA. December 2014.
  5. Shimpei Nemoto, Anyarat Watthanaphanit and Nagahiro Saito, “Solution Plasma Process for the Conversion of Guar Gum to Bioethanol”, 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials/ 8th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science, Nagoya University, Japan. March 2015.
-

6. Shimpei Nemoto, Anyarat Watthanaphanit and Nagahiro Saito, “Pre-treatment of Cellulose for Cellulose Conversion”, The 10th Anniversary Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, Ramada Plaza Jeju Hotel, Korea. September 2015.

#### 5.4 謝 辞

本研究の遂行にあたり、多大なるご教示、ご指導を賜りました、齋藤永宏教授（名古屋大学大学院工学研究科化学システム工学専攻）に厚く御礼申し上げます。

また、本論文の審査にあたり、ご助言、ご指導をいただきました、市野良一教授（名古屋大学大学院工学研究科化学システム工学専攻）、後藤元信教授（名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻）、山本徹也准教授（名古屋大学大学院工学研究科材料デザイン工学専攻）、竹岡敬和准教授（名古屋大学大学院工学研究科有機・高分子化学工学専攻）に心より御礼申し上げます。

最後に、齋藤・稗田研究室の皆様には大変感謝しています。今後の皆さまのさらなるご活躍を願ってやみません。