

総 説

微粒子表面修飾・改質プロセスへのプラズマ技術の適用と 機能性微粒子材料の創成

阿部 孝之

富山大学水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山市五福 3190

Application of plasma technologies to particle surface treatment systems and
preparation of functionalized particle materials

Takayuki Abe

Hydrogen isotope research center, University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received February 22, 2013; accepted April 19, 2013)

Abstract

Particle surface modification of powdered materials has currently attracted considerable attention in various industrial and scientific fields. However, conventional wet processes, such as plating and impregnation method, produce wastewater streams containing potentially harmful residual chemicals. In addition, the wet processes involve the decomposition of precursors by heating and chemical reduction, which interfere with controlled surface modification. To avoid such drawbacks of wet processes, we have developed novel particle surface modification methods based on the plasma technologies. In our original surface modification methods, a polygonal barrel containing the powdered sample is rotated or oscillated to stir the particles during treatment, achieving the uniform modification of the particle surfaces. Since plasma technologies used in our methods are categorized as dry processes, they do not accompany wastewater discharge. Furthermore, the treatment in our methods is carried out without heating or chemical reduction, allowing controlled surface modification. This report describes the particle surface modification using the “polygonal barrel-sputtering method”, “polygonal barrel-plasma chemical vapor deposition method”, and “polygonal barrel-plasma treatment method”.

1. はじめに

「微粒子材料の機能化」は種々の産業において欠かせない技術である。また最近の生産活動は、環境に配慮した経済活動の重要性の高まりにより「大量生産・消費型」から「環境に配慮した省エネ型」にシフトしつつある。この観点からも、微粒子材料の機能化とその性能の向上（高機能・高性能微粒子材料の開発）は省エネ型産業を成し遂げる上で重要である。しかし近年、微粒子材料の機能化に対する要求は多種多様化しており、もはやバルク材の材料開発だけでは、その要求に答えることは難しい。そのため、「微粒子材料の表面修飾・改質」が注目されており、この手法による高機能材料の創成が多くの科学・産業分野で期待されている。

化学反応は一般的に材料の「表面」で進行する。それ故、反応の高効率化を計る上で、材料表面の修飾や改質は極めて有効な手段であることが半経験的に知られている。しかし、取り扱う材料が「微粒子」の場合、巨視的に見れば「0次元体」であるが、微視的には「3次元体」と言える特異な形状特性のため、微粒子の表面の修飾や改質は容易ではない。例えば微粒子表面にある種の物質を修飾する場合、めっき法[1,2]や含浸法[3-5]等に代表される「ウェットプロセス」が用いられるが、このプロセスでは修飾物質の前駆体（錯体等）の還元過程（加熱、あるいは化学還元）が必須であり、修飾物質の厳密な制御（表面デザイン）は極めて難しい。また、プロセス中で用いられる溶液（強酸、強アルカリ）や添加剤（シアン、発がん性有機物）等の破棄も環境負荷の観点から大きな問題となっているだけでなく、これら有害物質の処理は水質汚濁防止法・土壤汚染対策法や種々の都道府県条例により厳しく規制されており、ウェットプロセスによる事業拡大や新規参入は非常に困難な状況になっている。

これに対し、有害物質を使用せず、排液処理も不要なドライプロセスによる表面修飾法は非常に魅力的である。プラズマ技術を基にしたスパッタリング法[6]やプラズマ化学蒸着(PCVD)法[7]は代表的な乾式表面修飾法である。しかし、これらの表面修飾法は高い指向性を有するためコンパクトディスク等の平板（疑似的2次元）材料表面へのナノレベル修飾技術としては優れているが、微粒子（0次元、3次元）材料表面への修飾法としては不向きであった。

そこで我々は、プラズマ技術を基にした新たな三次元材料表面修飾法を独自に開発した。その一例として図1に「多角バレルスパッタリング法」を示す[8-22]。この方法の特徴はスパッタリング時に微粒子を入れた多角バレル（容器）を回転、あるいは振り子動作させることで微粒子を効率的に攪拌し、微粒子表面の均一修飾が可能なことである。また、修飾物として種々の材料（金属・合金・金属酸化物等）を選択できるとともに、担体として用いられる微粒子材料のサイズや材質の制限もない。さらに前述したウェットプロセスでの「前駆体の使用」や「還元過程」もないこと

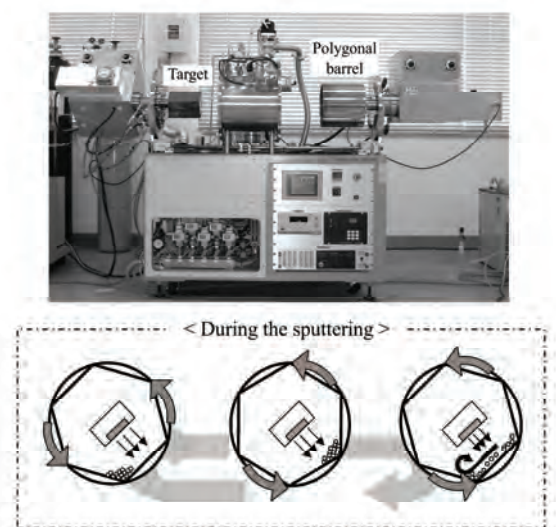


Figure 1 A photograph of the polygonal barrel-sputtering system and a schematic representation of the particle treatment process.

から、本法はクリーンな微粒子表面修飾技術であるとともに、微粒子表面をナノレベルでデザインすることが可能となった。最近ではスパッタリング法の代わりに PCVD 法を用いた「多角バレル PCVD 法」[23]や微粒子表面層をナノレベルで改質（新規物質層の構築）可能な「多角バレルプラズマ微粒子表面改質法」[24,25]も新たに開発している。ここでは、これら手法を用いた微粒子表面修飾・改質の一例と創成した微粒子材料の機能性について紹介する。

2. 多角バレルスパッタリング法による微粒子表面修飾[8-22]

2.1 金属皮膜の修飾[8-10]

まず、多角バレルスパッタリング法による微粒子材料の表面修飾について記す。図 2(I)には Pt を修飾したポリメタクリル酸メチル (PMMA) 微粒子 (粒径: 50 μm) の光学顕微鏡写真を示している[9]。修飾前の PMMA 微粒子は白色であるのに対し、Pt スパッタリング後は金属色を呈している。また個々の微粒子表面には隣接する微粒子からの反射光が映り込むほど、光沢のある鏡面になっていることが見て

取れる。これらの結果は、多角バレルスパッタリング法により、PMMA 微粒子表面が Pt 薄膜 (TEM 観察より、膜厚約 50 nm) で均一にコーティングされていることを明示している。図 2(II)には他の金属薄膜を修飾した PMMA 微粒子 (粒径: 15 μm) の写真を示した[10]。それぞれの試料は、修飾した金属由来の色を呈している。また図 2(III)に示す SEM 像では粒子表面の形態には大きな違いは認められないが、EPMA 像では SEM 像と同じ形状で各種元素が一様に検出された。すなわち、多角バレルスパッタリング法による均一な薄膜コーティングは金属種に依存しない。

なお、多角バレルスパッタリング法では用いる担体に制限がなく、例えば岩塩のような水溶性微粒子表面にも均一修飾が可能であること、またボルト・ナット・ネジのような複雑な形状を有する 3 次元材料でも表面を均一に金属コーティングでき[16]、「めっき」の代替となるドライプロセスとしても有望であることも明らかとしている。

2.2 化合物薄膜の修飾[11-15]

多角バレルスパッタリング法は、反応性スパッタリングにより微粒子表面に種々の化合物薄膜も修飾できる。一例として、 SnO_2 を修飾したアルミフレークの写真を図 3(I)に示した[11]。試料の色は調製時の RF 出力増加 (0、195、350、490 W) に従って、金属色 (アルミ自体の色) から黄→赤→青と変化した。それぞれの試料が単一の干渉色を呈していることは、個々のアルミフレ

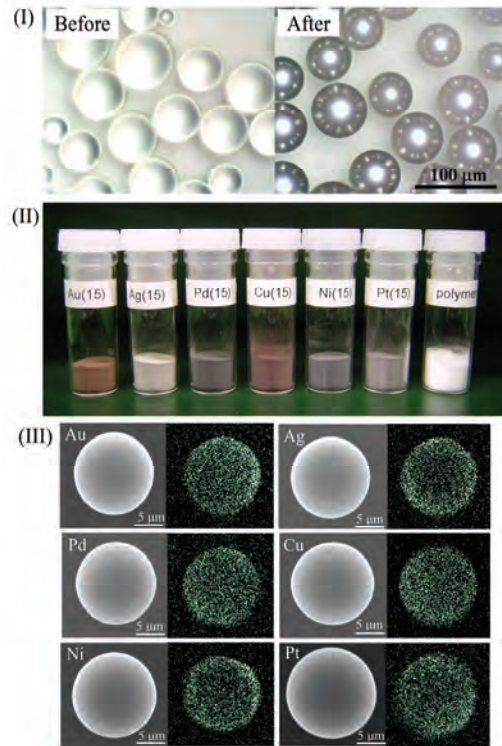


Figure 2 (I) Optical microscope images of PMMA particles (particle size: 50 μm) before and after Pt film-coating. (II) Photographs and (III) SEM and EPMA images of PMMA powder samples (particle size: 15 μm) coated with various metal films.

ーク表面に修飾された SnO₂ 薄膜の厚みが均一で、かつ一つの微粒子表面においても膜厚にムラがないことを示している。実際に試料の断面 SEM 像 (図 3(II))には均一な厚みの SnO₂ 膜が認められ、その薄膜は微粒子表面の凹凸に沿って形成されていた (図 3(II-A)白円内参照)。また、これらの SEM 像から膜厚は 195 W: 80±15 nm、350 W: 130±20 nm、490 W: 180±20 nm と見積もられ、図 3(I)に示す試料の色相変化が SnO₂ 膜厚の増加に伴う干渉色変化に起因していることが明らかとなった。なお、紙面の関係上割愛するが、他の酸化物 (TiO₂、WO₃) [12,13]、炭化物 (WC) [14]、窒化物 (TiN) [15] による微粒子表面修飾についても報告している。

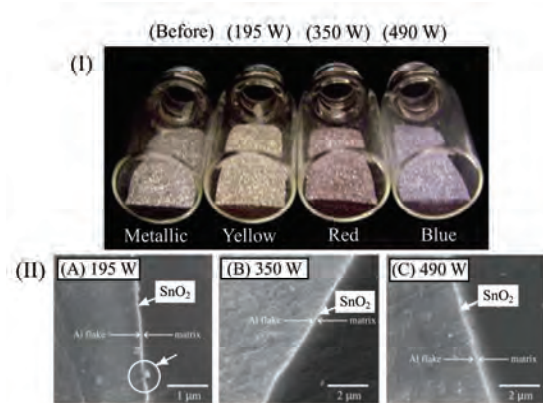


Figure 3 (I) A photograph of Al flakes before and after SnO₂-film coating. (II) Cross-sectional SEM images of the Al flakes coated with SnO₂ films (AC power, A: 195, B: 350, C: 490 W).

2.3 カーボンナノチューブ・ナノファイバー (1次元) 材料の表面修飾[17]

カーボンナノチューブ (CNT) やカーボンナノファイバー (CNF) は、ナノメートルオーダーの繊維径を持つ一次元の炭素材料であり、特異な電気伝導性や機械的強度を有することから、幅広い分野で注目されている。例えば、金属ナノ粒子を担持した CNT や CNF は燃料電池用電極触媒やバイオセンサーなどへの応用が検討されている。しかし、通常のウェットプロセスを用いた CNT や CNF 表面への金属ナノ粒子担持には、1) CNT および CNF 表面の前処理が必要、2) 金属ナノ粒子のチューブ内析出が避けられない、などの問題が指摘されている。そこで、多角バレルスパッタリング法を用いて、未処理の CNT および CNF 表面への金属ナノ粒子修飾を試みた。図 4(A)には繊維径 150 nm (繊維長: 10~20 μm) の CNF に Pt を担持した試料の TEM 像を示した。比較のために、担持前の CNF 表面も図 4(B)に示した。修飾前の CNF 表面は比較的平坦であるのに対し、修飾後の試料表面には黒い点として見える粒径 2~4 nm の Pt ナノ粒子 (平均粒径: 2.2 nm) が極めて均一に担持されていることがわかる。同様な結果は CNT (繊維径: 10 nm、繊維長: 5~15 μm) でも得られている。次に、試料台を種々の角度に傾けながら随時 TEM 測定を行った。図 4(C)は含浸法で調製した試料の結果である。(i)で示した Pt ナノ粒子 (粒径: 8 nm) は試料台の角度変化に追従して徐々に図中下側に移動したが、(ii)の粒子は全く移動していない。つまり、

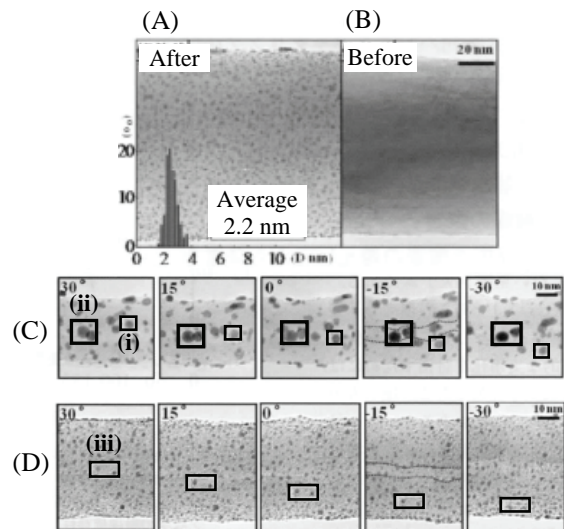


Figure 4 TEM images of (A) Pt-deposited CNF and (B) as-received CNF. (C) and (D) show the TEM images of Pt-deposited CNF samples prepared by an impregnation method and the polygonal barrel-sputtering method, respectively, which were measured by rotating a sample holder.

(ii)の Pt 粒子は空洞内に存在していることを示し、その量は粒径と個数から全担持 Pt 量の 37%にまで達することがわかった。一方、多角バレルスパッタリング法で作製した試料 (図 4(D)) では、(iii)で示したナノ粒子のように全粒子の移動が認められた。すなわち、担持した Pt ナノ粒子は全て CNF 外表面に均一に担持されていることを示している。

2.4 機能性微粒子の作製[18-22]

ここまで微粒子の均一表面修飾について記してきたが、ここからは多角バレルスパッタリング法で調製した機能性微粒子材料 (例として「触媒」) について述べる。一般に、「触媒」は特異な機能 (活性化エネルギーの低減や選択性の向上など) を発現する各種工業・産業における影の立役者である。従来、不均一触媒は含浸法のようなウェットプロセスを用いて調製されていたため、ブラックボックス的な要素が多く含まれていた。すなわち、溶媒、錯体、添加物などが存在する環境下において、これらの物質やイオンが最終生成物に与える影響はほとんど考慮されていない。また、さまざまな前処理や後処理なる工程 (表面処理、加熱還元、酸化処理など) も必要である。これでは「デザインされた触媒表面」を構築し、目的とする化学反応を制御することは至難の業である。一方、我々が開発した多角バレルスパッタリング法は種々の調製要素を制御しやすいドライプロセスであり、上記問題を排除した触媒調製が可能である。以下では近年、世界中で問題視されている二酸化炭素 (CO₂) の削減に寄与する高性能触媒について記す。

2.4.1 燃料電池用電極触媒の調製[18-21]

最近、CO₂排出量削減に有効な発電システムである固体高分子型燃料電池 (PEFC) が自動車や家庭用電源として実験的な使用が開始されている。しかし、本格的な実用化を目指すためには、更なる耐久性向上やコスト削減が不可欠である。幾つもの要素技術の革新的なブレークスルーが必要であるが、電極材料として用いられている Pt や Pt 合金の使用量削減や電極自体の高性能化もその一つである。著者らは多角バレルスパッタリング法を用いてカーボン担体上に Pt-Ru 合金を担持したアノード触媒 (Pt-Ru/C、合金組成: Pt:Ru=50:50 at.%) を調製し、その特性を検討した[18,19]。その結果、図 5 に示すように、本法で調製した試料の Pt-Ru 合金ナノ粒子は、市販触媒より明らかに微細で粒径も均一であった。また、調製試料に担持された個々のナノ粒子の合金組成は

52.9:47.1 (±5.3) at.% であり、市販触媒の組成 (51.0:49.0~89.4:10.6 at.%) に比べ、極めて均一であった。さらに、調製した試料の CO 耐性や水素酸化特性も市販品に比べ優れていることを明らかにした[18]。これらの特性により、調製試料をアノードに用いた場合、発電性能を低下させることなく金属使用量を普及時の目標レベル (現状の約 1/10 以下) にまで削減できることを示した[18]。なお、本法を用いた直接メタノール燃料電池用電極触媒[20,21]の電気化学特性につ

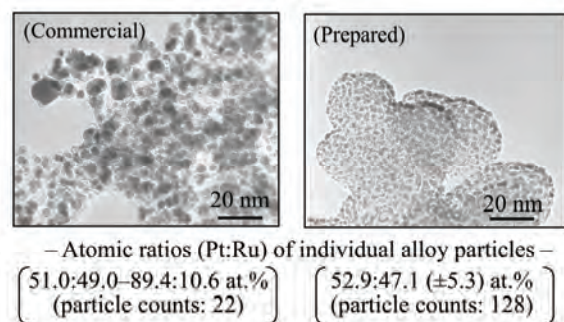


Figure 5 TEM images of Pt-Ru/C anode catalysts for PEFCs with data of atomic ratios (Pt:Ru) of individual alloy particles.

いても報告している。

2.4.2 CO₂ メタン化触媒の調製[22]

不均一触媒を用いた CO₂ 水素化によるメタン生成反応 ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) は CO₂ 削減に対し有効であるだけでなく、生成したメタンを燃料として再利用できる利点を有する。しかし、この触媒反応は通常 400°C 程度の熱を必要とし (新たな CO₂ 発生誘引)、今まで「意味のない反応」と考えられてきた。しかし最近、多角バレルスパッタリング法を用いて TiO₂ 微粒子上に Ru ナノ金属を担持した触媒 (Ru/TiO₂(B)) では室温から CO₂ の水素化反応が進行し、約 150°C で転化率、選択率共に 100% の触媒活性を示すことを見出した (図 6(A) 参照) [22]。これは含浸法で調製した従来の Ru 担持触媒 (Ru/TiO₂(W)) に比べ、200°C 以上低温で反応が進行することを示している。両者の触媒物性を比較したところ、Ru/TiO₂(B) では担持された Ru 粒子の粒径が約 2~3 nm であり、かつ粒径分布も単分散系に近いことがわかった。一方、焼成・還元処理が必要な Ru/TiO₂(W) の Ru 粒径分布は 5~20 nm であり、Ru/TiO₂(B) と明らかに異なっていた。さらに Ru 粒子径と TON 数 (表面積を考慮した反応速度)、および反応開始温度の詳細な検討から、Ru 粒子径が 6 nm 以下になると TON 数が急激に増加し、それにもとない反応開始温度も低下することが明らかとなった (図 6(B))。つまり、Ru/TiO₂(B) 触媒の高い活性は担持金属の高表面積化に依存しているのではなく、担持金属粒子のナノ化による特異な物性変化に起因していることが示唆された。この結果は、Ru/TiO₂(B) を用いた CO₂ メタン化反応が CO₂ 削減に貢献できる「極めて有望な反応」であることを示している。実用化の第一歩として、現在、この触媒を利用した宇宙ステーションでの CO₂ (主に呼吸) 除去に関する研究を宇宙航空研究開発機構 (JAXA) と実施している。

3. 多角バレル PCVD 法による微粒子表面修飾[23]

上記した多角バレルスパッタリング法は微粒子表面修飾法として優れているが、修飾する物質 (カーボンや酸化物等) によっては、長時間の作業 (修飾) 時間を必要とする (物質のスパッタリング速度に依存)。この問題を解決するため、スパッタリング法の代わりに PCVD 法を用いた。PCVD はガス状前駆体物質 (カーボン修飾の場合、各種炭化水素) をプラズマ分解し、微粒子表面に目的物質を高速コーティングできる。また、本法は加熱が不要であることから、微粒子材料として耐熱性の低いポリマー等も使用できる。近年、PCVD 法はハードディスク材の表面やペッ

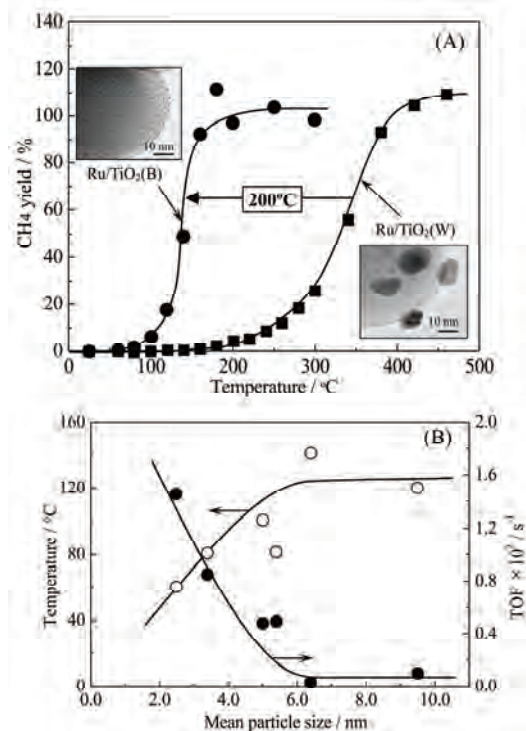


Figure 6 (A) Temperature dependence of the methane yield at methanation of CO₂ over Ru/TiO₂ samples. Insets show TEM images of Ru/TiO₂(B) and Ru/TiO₂(W). (B) Plots of the onset temperature of methane formation and TON at 160°C versus and the mean particle size of Ru on TiO₂.

トボトルの内壁にダイヤモンドライクカーボン (DLC) をコーティングする手法として広く用いられているが[7]、ここでは新たに開発した「多角バレル PCVD 法」を用いて、PMMA 微粒子 (粒径: 50 μm) 表面の DLC 薄膜のコーティングを試みた。処理前後の試料の外観写真と光学顕微鏡写真を図 7(I)、(II) に示す (A: 処理前、B: 処理後) [23]。処理前の白色の外観 (粒子は半透明) は、PCVD 処理によりすべての粒子が茶褐色に変化した。物性評価から、この茶褐色への色相変化は DLC 膜の均一修飾に起因することがわかった。なお、DLC 膜厚は処理時間とともに増加し、その結果、試料の色相は濃くなった。また、処理試料は 30% 硝酸中に 3 日間浸漬しても全く変化 (溶解等) せず、化学的安定性も向上した。

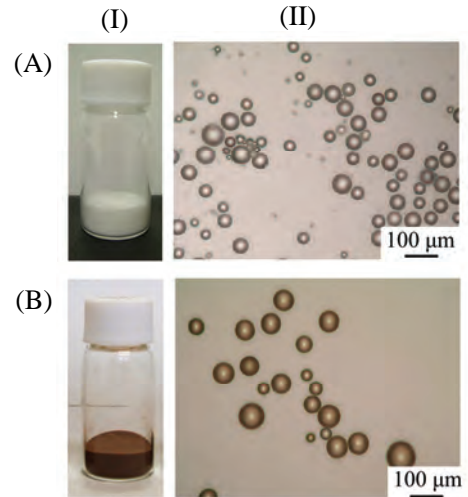


Figure 7 (I) Photographs of (A) untreated and (B) treated PMMA powder samples in a glass bottle and (II) optical microscope images of the obtained particles.

4. 多角バレル微粒子表面改質法による微粒子表面処理 [24,25]

ここまで述べてきた「多角バレルスパッタリング法」・「多角バレルプラズマ PCVD 法」は、微粒子表面に物質 (金属・酸化物・カーボン等) を均一に修飾する手法であった。これに対し、民間企業と共同で新しく開発した「多角バレルプラズマ微粒子表面改質法」は微粒子表面そのものをナノスケールで改質する手法である。ここでは一例として、光触媒として良く知られる TiO_2 微粒子 (平均粒子径: 7 nm) の窒化処理前後の写真と SEM 像を図 8(A)、(B) に示した [24]。参考のために、アンモニア雰囲気中で 550 $^{\circ}\text{C}$ 加熱処理して調製した試料写真も図 8(C) に載せている。いずれの処理法でも試料は白色から黄色に変化した。また、N 含有量は約 0.45 wt.% に増加し、各種物性評価から、 TiO_2 表面での窒素ドーピングが明らかとなった。しかし SEM 像から、プラズマ処理試料の粒子は処理前と違いがないのに対し、加熱処理試料では粒子の融着が認められた (図 8(C) 白円内)。これらの窒素ドーピング粒子の変化は、加熱処理試料の比表面積が処理前の 1/2 程度にまで減少したのに対し、多角プラズマ微粒子表面改質法では比表面積が処理前と同等であるという違いに現れた。つまり本法はマイルドな条件で微粒子表面を改質できる画期的な手法である。

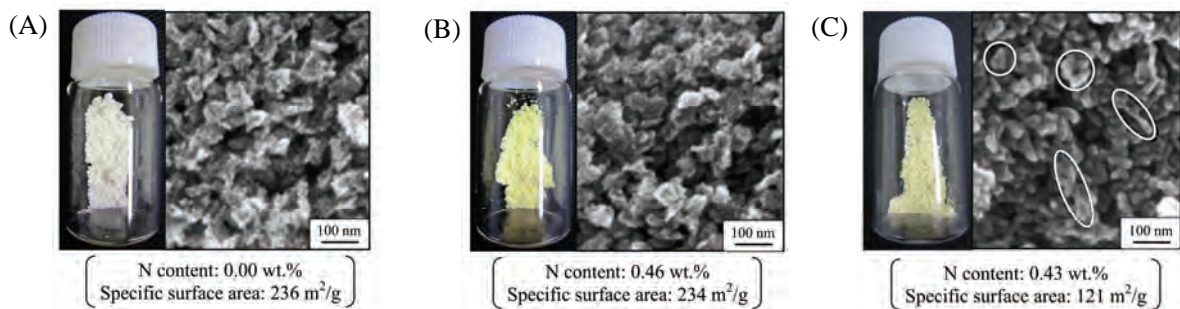


Figure 8 Photographs and SEM images of (A) as-received TiO_2 sample, (B) plasma-treated TiO_2 sample, and (C) NH_3 -treated TiO_2 sample with data of N contents and specific surface areas.

5. おわりに

今回紹介した「多角バレルスパッタリング法」・「多角バレル PCVD 法」・「多角バレルプラズマ微粒子表面改質法」は環境に優しい微粒子表面修飾・改質法であり、従来法で成し得なかった「微粒子表面をナノレベルでデザインする」画期的な技術である。これらの手法による表面修飾は機能性ナノ材料の開発をブレイクスルーする可能性を秘めており、さまざまな分野への応用展開も期待できる。

References

- (1) 星野重夫, 表面技術, **56** (2005) 302.
- (2) 稲本順一, 表面技術, **57** (2006) 889.
- (3) T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami and Y. Takasu, *Electrochem. Commun.*, **6** (2004) 480.
- (4) Y. Suwa, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige and K. Kunimori, *Appl. Catal. A: Gen.*, **267** (2004) 9.
- (5) C. Bock, B. MacDougall and Y. LePage, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1269.
- (6) 金原稔, スパッタリング現象 基礎と薄膜・コーティング技術への応用, (東京大学出版, 1984)
- (7) C. Casiraghi, J. Robertson and A.C. Ferrari, *Mater. Today*, **10** (2007) 44.
- (8) T. Abe, S. Akamaru and K. Watanabe, *J. Alloys Compd.*, **377** (2004) 194.
- (9) T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe and Y. Honda, *J. Alloys Compd.*, **402** (2005) 227.
- (10) A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara and T. Abe, *J. Alloys Compd.*, **441** (2007) 162.
- (11) T. Abe, S. Higashide, M. Inoue and S. Akamaru, *Plasma. Chem. Plasma, Process.*, **27** (2007) 799.
- (12) S. Akamaru, S. Higashide, M. Hara and T. Abe, *Thin Solid Films*, **513** (2006) 103.
- (13) T. Abe, H. Hamatani, S. Higashide, M. Hara and S. Akamaru, *J. Alloys Compd.*, **441** (2007) 157.
- (14) S. Akamaru, H. Yamamoto and T. Abe, *Vacuum*, **83** (2009) 633.
- (15) S. Akamaru, Y. Honda, A. Taguchi and T. Abe, *Materials Transactions*, **49** (2008) 1638.
- (16) A. Taguchi, T. Kitami, S. Akamaru and T. Abe, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2007) 9512.
- (17) H. Yamamoto, K. Hirakawa and T. Abe, *Mater. Lett.*, **62** (2008) 2118.
- (18) M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone and T. Abe, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 1479.
- (19) M. Inoue, S. Akamaru, A. Taguchi and T. Abe, *Vacuum*, **83** (2009) 658.
- (20) K. Hirakawa, M. Inoue and T. Abe, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 5874.
- (21) C. Hiromi, M. Inoue, A. Taguchi and T. Abe, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 8438.
- (22) T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.*, **2** (2009) 315.
- (23) Y. Honda, S. Akamaru, M. Inoue and T. Abe, *Chem. Eng. J.*, **209** (2012) 616.
- (24) K. Matsubara, M. Danno, M. Inoue, Y. Honda and T. Abe, *Chem. Eng. J.*, **181–182** (2012) 754.
- (25) K. Matsubara, M. Danno, M. Inoue, Y. Honda, N. Yoshida and T. Abe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013) 5097.