

## プラズマ技術を用いた新しい微粒子表面修飾・改質法

井上 光浩

### 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科学・産業分野で期待されている。本稿では、水素同位体科学研究センターが所有する「多角バレルプラズマ表面修飾・改質法」の開発経緯と本法を用いた研究事例を紹介する。

### 2. 多角バレルプラズマ表面修飾・改質法の開発経緯

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、めっき法や含浸法等に代表される「ウェットプロセス」が用いられているが、これらのプロセスでは修飾物質前駆体（錯体等）の還元過程（加熱、あるいは化学還元）が必須であり、修飾形態の厳密な制御（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）等の処理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、これら有害物質は水質汚濁防止法・土壌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、現在では、ウェットプロセスによる事業拡大や新規参入が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、排液処理等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やプラズマ化学蒸着（CVD）法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コンパクトディスク等の平板（疑似的2次元）材料表面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）材料の場合、修飾物が指向性を持つため、修飾が不均一となり、微粒子表面修飾法としては不向きであった。

そこで水素同位体科学研究センターでは、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。この方法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するとともに微粒子の凝集体を破壊でき、個々の微粒子表面における均一修飾が可能である。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、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。さらにウェットプロセスで述べた「前駆体の

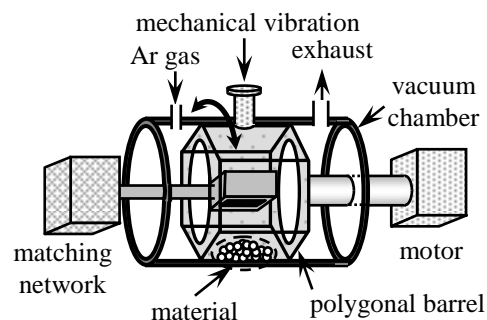


図1 多角バレルスパッタリング法<sup>1)</sup>

使用」や「還元過程」も必要ないことから、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プラズマCVD法を用いた「多角バレルプラズマCVD法<sup>1)</sup>」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表面改質法<sup>1)</sup>」も新たに開発している。以下に本法を用いた微粒子表面修飾例を示す。

### 3. 微粒子表面の薄膜修飾

まず、多角バレルスパッタリング法による金属薄膜修飾について述べる。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  $\mu\text{m}$ )の光学顕微鏡写真を示している<sup>2)</sup>。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わかる。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。

一方、多角バレルスパッタリング法はドライプロセスであることから、めっき法では難しい水溶性微粒子(例えばイオン性結晶)表面への修飾も可能である。図2(II)にPt修飾NaCl粒子の光学顕微鏡写真を示す<sup>3)</sup>。比較のため、修飾前試料の写真も併せて示した。修飾前試料は半透明であるのに対し、修飾後試料は金属色に変化しており、微粒子表面がPt薄膜でコーティングされていることがわかる。また、修飾試料では金属膜の被覆により陰影が強調されたため、元のNaCl粒子表面に存在する凹凸が可視化されるようになっている。

なお、多角バレルスパッタリング法は各種金属、合金、酸化物、窒化物、炭化物等、種々の物質の薄膜修飾が可能である<sup>1)</sup>。また、この手法では、微粒子に限らず、ボルト・ナット・ネジのような複雑な形状を有する3次元材料表面でも金属を均一にコーティングできる<sup>4)</sup>。従って、本法は「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。

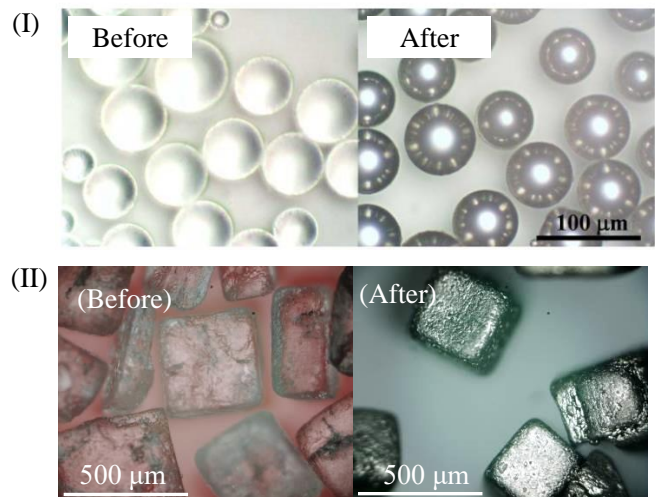


図2 Pt 薄膜修飾前後の(I) PMMA 微粒子<sup>2)</sup>と(II) NaCl 粒子<sup>1,3)</sup>の光学顕微鏡写真

### 4. 微粒子表面のナノ粒子修飾

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(化学反応に利用できない)、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、CNTおよびCNF表面への金

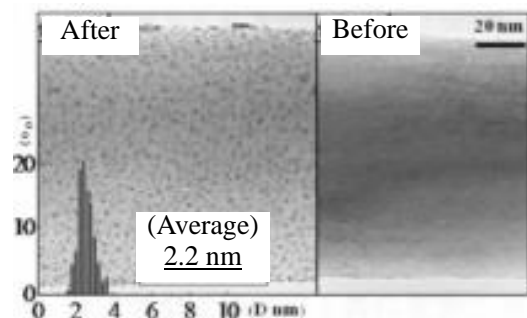


図3 Pt ナノ粒子修飾前後のCNFのTEM写真(棒グラフ: 担持されたPtナノ粒子の粒径分布)<sup>1)</sup>

属ナノ粒子修飾を試みた<sup>5)</sup>。図3には前処理等を行っていない繊維径150 nm (繊維長: 10~20 μm) のCNFにPtを担持した試料と担持前のCNFのTEM像を示した<sup>1)</sup>。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、60 nm、繊維長: 5~15 μm)でも得られており、更なる詳細なTEM観察により、含浸法の場合、全担持Pt量の37%がCNT内部に担持されているのに対し、多角バレルスパッタリング法で調製した試料では、すべてのPtナノ粒子がCNTの外表面に均一に担持されていることがわかった<sup>1)</sup>。従って、多角バレルスパッタリング法を用いれば、ウェット法で問題となる化学反応に寄与できない無駄なPtナノ粒子の担持を防ぐことができる。

## 5. おわりに

今回紹介した「多角バレルプラズマ表面修飾・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。また、これらの手法を用いれば、微粒子表面の機能化により新たな微粒子材料が調製でき、これまでに高活性燃料電池用電極触媒<sup>6)</sup>、高活性CO<sub>2</sub>メタン化反応触媒<sup>7-9)</sup>、高活性メタン脱水素反応触媒<sup>10)</sup>等、様々な高機能性微粒子材料の創成にも成功している。現在、水素同位体科学研究センターでは国内外の研究機関と連携し、本法を用いた種々の機能性微粒子材料調製の検討を通じて、水素エネルギー社会の構築に向けた研究を推進している。

## 6. 参考文献

- 1) 阿部孝之, *Electrochemistry* **80** (2012) 1017.
- 2) T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, Y. Honda, *J. Alloys Compd.* **402** (2005) 227.
- 3) S. Akamaru, M. Inoue, T. Abe, *Mater. Sci. Applications* **4** (2013) 29.
- 4) A. Taguchi, T. Kitami, S. Akamaru, T. Abe, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007) 9512.
- 5) H. Yamamoto, K. Hirakawa, T. Abe, *Mater. Lett.* **62** (2008) 2118.
- 6) M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone, T. Abe, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 1479.
- 7) T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2** (2009) 315.
- 8) M. Inoue, K. Miyazaki, B. Lu, C. Song, Y. Honda, M. Arao, T. Ohwaki, M. Matsumoto, H. Imai, A. Shima, Y. Sone, R.C. Peng, T. Shibayanagi, T. Abe, *J. Phys. Chem. C* **124** (2020) 10016.
- 9) M. Inoue, A. Shima, K. Miyazaki, B. Lu, Y. Sone, T. Abe, *Appl. Catal. A Gen.* **597** (2020) 117557.
- 10) B. Lu, M. Inoue, T. Abe, *Sustainable Energy Fuels* **2** (2018) 795.