

「液中プラズマを用いたナノ粒子の表面修飾とナノコンポジット材の高性能化」

兵庫県立大学工学研究科 准教授 菊池 祐介

1 研究の背景と目的

現在、産業機器における電力の約40%はモータにより消費されており、近年のインバータを用いたモータの高効率運転は省エネ効果が極めて大きい。しかし、インバータのスイッチング時に発生するサージ高電圧によりモータ巻線間で放電が発生し、絶縁破壊する現象が産業界で危険視されている。我々はポリマー材（通常のエナメル有機絶縁材）にナノサイズの無機物粒子（層状シリケート）を混合させたナノコンポジットエナメル線をモータ巻線に適用することで、放電発生下の絶縁寿命が100倍程度に長寿命化できることを示している。放電で発生した電荷による皮膜の侵食を無機物粒子が妨げる役割を果たすことがそのメカニズムである。

ナノコンポジットエナメル線の高性能化にはナノ粒子が凝集することなく、均一にポリマー材料中に分散することが必須である。一般的に陽イオンが層間に存在する層状シリケート化合物は親水性であり、有機物との親和性に乏しく、ポリマー材中に均一分散させるためには有機化処理が必要となる。この有機化処理のための修飾材の選択がナノコンポジット線の性能を決定する大きな要因となるが、分散性の制御は経験と勘によるところが大きいのが実情である。一方、プラズマを用いて制御性良く材料の表面処理をする研究が注目されており、有機化処理への応用展開が期待される。そこで本研究では、溶液中にてプラズマを発生させることでナノ粒子を高速有機化処理する技術を開発し、高性能ナノコンポジットエナメル線の開発に寄与することを目的とする。

2 研究方法・研究内容

液中プラズマとは、液体中に何らかの方法で気泡を発生させ、これに高電圧を印加することで、気泡中にプラズマを発生させたものである。このプラズマを反応場として利用する手法を液中プラズマ法と呼ぶ。液中プラズマ法は反応場への原料供給密度が高い、反応場が常に液温で冷却されるため、熱に弱い材料も処理できる、ナノ粒子が液中に均一に分散する、常温、常圧下での合成であるため複雑な装置を必要としない等の利点を有している。しかし、気液

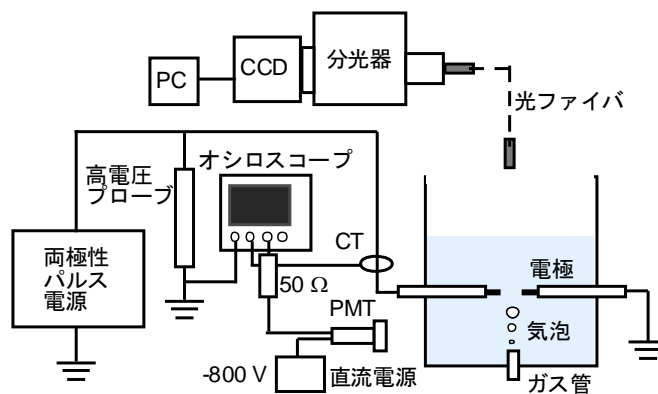


図1 棒電極を対向させた液中プラズマ発生装置

界面でのプラズマ反応場は未解明な点が多いのが現状である。そこで本研究ではまず、液中プラズマのガス種および溶液の種類に対する特性を調査した。図1に実験装置を示す。プラズマ生成用電極としてタングステン棒(直径1mm)2本を対向させたものを使用した。この電極間に高繰り返しパルス電圧(周波数:1-30kHz パルス幅:3μs)を印加し、気泡中にグロー放電プラズマが生成される。実験では外部からガスを供給し電極間に気泡を形成する方法とした。外部から供給するガスとして3種類(He, Ar, N₂)、水溶液3種類(精製水100%, 精製水80%-エタノール20%, 精製水50%-エタノール50%), 電極間のギャップ長を4種類(1~4mm)とした。それぞれの実験条件における放電開始電圧, 発光分光計測を行った。

液中プラズマによる表面処理効果の確認を次のように実施した。アクリル製の容器に水溶液（精製水，エタノール 20% 水溶液）を入れ，放電発生用電極としてタングステン棒を対向させている。液中プラズマを発生させる方法として，電極間に流れる電流のジュール加熱により電極間に気泡を発生させる方法（方式 1）と電極間に外部からガスを供給する方法（方式 2）の 2 つで行なった。本実験では供給するガスを He とした。電極間に印加する電圧は周波数 30 kHz，電極間距離 1 mm，電圧パルス幅 3 μ s，印加電圧 8 kV（方式 1），2.6 kV（方式 2）とした。

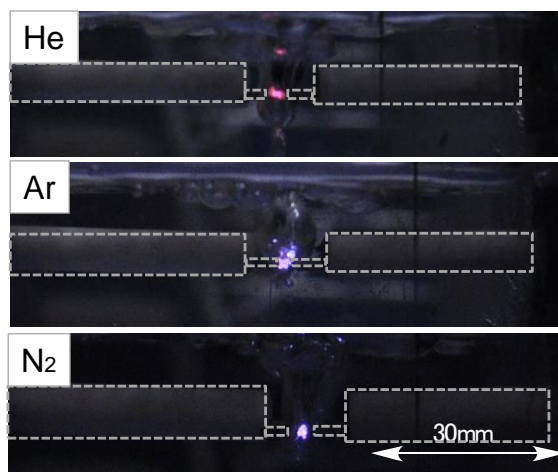


図2 液中プラズマ生成の様子

液中プラズマ処理の試料として本実験ではカーボン粒子 2.5 mg を用いた。カーボン粒子は疎水性であり，水分子がプラズマにより解離して発生する OH ラジカルと結合することで，親水化すると考えられる。ここで，OH ラジカルの発生は発光分光計測により OH ラジカル発光（309 nm）から評価した。カーボン粒子の親水化の効果はプラズマ処理後の溶液内にてカーボン粒子がどの程度分散しているかから簡易的に検証した。

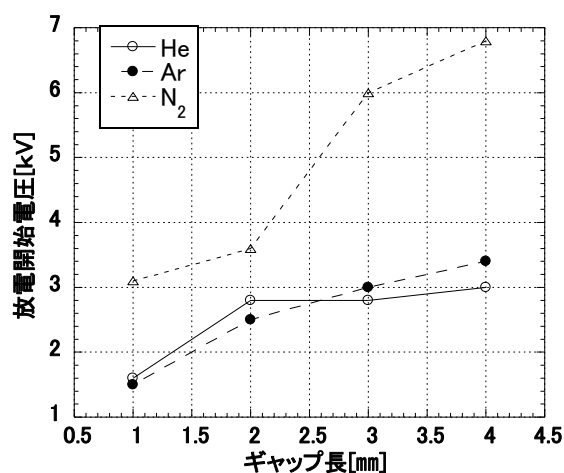


図3 放電開始電圧のギャップ長特性

3 研究成果

図2に液中プラズマ生成の様子を示す。ガス種により放電発光色が異なることが分かり，供給したガスが主に電離・励起され発光するとともに，水溶液に起因する発光も一部確認される。図3に放電開始電圧のギャップ長依存性を示す。この結果から，通常気相中のプラズマと同様に N₂ の場合に He や Ar と比べて放電開始電圧が高いことが分かる。また，溶液の種類が変わっても放電開始電圧が変化することが分かった。次に溶液に精製水 100% を用いたときの水素原子発光 H α スペクトルを示す（図4）。この結果から，窒素プラズマの場合に最も H α の発光強度が強くなっており，周囲の液体をプラズマ化していることが分かる。また，溶液にエタノールを加えると，炭素に起因する発光スペクトルも観測された。これらの結果から，電極のギャップ長，溶液，ガス種を変化することで液中プラズマ反応場を制御できることが分かった。

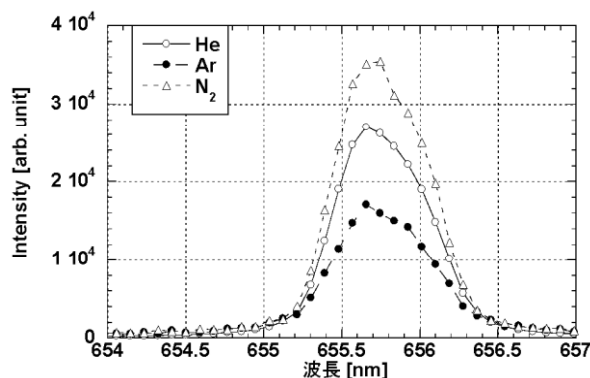


図4 発光スペクトル (H α) のガス種特性

図5に方式1および方式2のガス導入により発生した液中プラズマ生成の様子を示す。ガス導入が外部からない場合には、ガス導入有りに比べてプラズマ発光が強いことが分かる。電源から供給されるパワーも大きく、ジュール熱により溶液が気化し、気泡内にてプラズマが発生する。

これらの液中プラズマ生成時のOHラジカル発光スペクトルを図6に示す。ここで、方式2で生成したプラズマではOHラジカル発光量が方式1に比べて非常に小さいため、その発光強度を10倍して示している。この結果から方式1にて生成したプラズマによりOHラジカルが大量に生成されていることが確認された。方式2との違いとして、気泡内部には周囲の液体が蒸気となって存在しているため、プラズマにより効果的にOHラジカルが生成されたと考えられる。

次に溶液内にカーボン粒子を入れて液中プラズマ処理（方式1）した結果を図7に示す。図7(a)に示されるようにプラズマ処理前のカーボン粒子のほとんどが容器の底に沈殿していることが分かる。一方、液中プラズマ処理をすることでカーボン粒子が溶液中に分散していることが分かる（図7(b)）。なお、図7(b)の結果はプラズマ停止後1日経過したときのものであり、カーボン粒子の表面処理効果は長時間維持された。このように疎水性であるカーボン粒子は液中プラズマ処理により親水化させることが可能となった。この結果から、溶液をアンモニア水に変えることで、アミノ基修飾（有機化処理）が行えると考えられる。

本実験では表面修飾の効果を溶液中での粒子の分散状態から簡易的に評価したが、今度はX線光電子分光法（XPS）を用いて定量的に評価する。また、本研究により液中プラズマ処理装置の開発、基礎特性が明らかになったことから、ナノシリカ粒子の液中プラズマ処理実験を進展させていく。

エタノール20%水溶液・Heガスあり



エタノール20%水溶液・ガスなし



図5 液中プラズマ生成の様子（上：ガス導入あり，下：ガス導入無し）

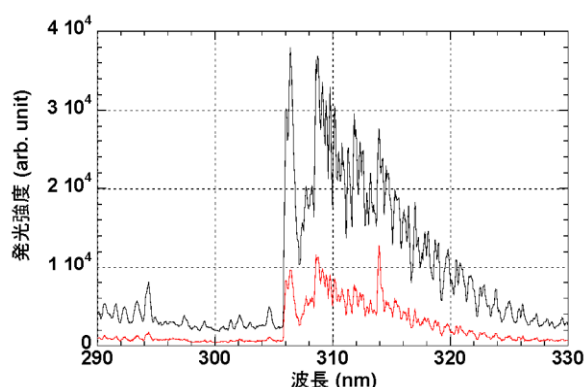
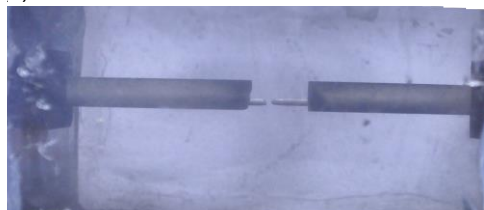


図6 OHラジカル発光スペクトル（方式1：黒，方式2：赤）。方式2の発光強度は10倍したものを表示している。

a)処理前の写真



(b)処理後の写真



図7 プラズマ処理前後の溶液の写真

最後に液中プラズマ処理の高効率化を目指して、プラズマ発生電極の改良を行った。その様子を図8に示す。電極間を対向させたプラズマ発生装置では放電箇所が限定され、効率に限界があると考えられる。そこで、メッシュ状セラミックス電極に上手くガス供給をすることで、プラズマ発生領域を拡大することができた。今後はこれらの電極を用いた液中プラズマ処理の研究が必要と考えている。



図8 多孔質セラミックス電極を用いた液中プラズマ生成の様子。

4 生活や産業への貢献および波及効果

液中プラズマは国内外での研究が開始されて間もなく、産業応用性も高いことから活発に研究が行われている。本研究では液中プラズマにより通常気相中のプラズマと比較して容易に大量のOHラジカルを生成することが可能となった。OHラジカルは非常に反応性が高く、空気清浄機や殺菌・滅菌処理装置に応用が考えられている。液中プラズマを用いることで、污水处理や液体の滅菌処理も可能になることから、新しい産業応用展開が気体できる。また、ナノ粒子の表面処理は材料分野のみならず医療・バイオ分野等での需要が高い。本技術は広く社会・国民生活へその成果を還元できると期待される。