

発行 © 日本 MRS 事務局

〒105-0003 東京都港区西新橋 1-5-10

新橋アマノビル 6階

社団法人未踏科学技術協会内

Tel : 03-3503-4681 ; Fax : 03-3597-0535

http://www.mrs-j.org/ mrs-j@sntt.or.jp

||||||| やあ こんにちは |||||||

台湾と水と人と材料

国立成功大学工学院材料系客座講座教授・東京工業大学 名誉教授 ^{よしむら まさひろ} 吉村 昌弘



この2月から台南市にある国立成功大学の客座講座教授 (Visiting Chair Professor) として赴任しています。ちなみに成功大学の名前は1661年にオランダの占領から台湾を解放した英雄、鄭成功 (日本では近松門左衛門の国姓爺で有名) に由来し、北の台大 (台湾大学)、南の成大 (成功大学) と称しています。

台湾は沖縄より南、台南市は台湾島 (九州くらいの面積) の南にありますから、気候的には亜熱帯/熱帯に属し、冬でも最低気温が18℃くらいで、空には燕が舞い、室内には蚊が飛んでいます。たまたま今年は大陸からの異常寒波が何度か台湾を襲い、この台南でも最高気温9℃などという日が何日もあり、毛皮のコートやキルティングが大いに売れたそうです。

台湾の中央山脈は3,952 mの玉山 (旧日本名新高山) をはじめ、3,000 m以上の山々が連なり雨が多いのですが (年間平均2,500 mm)、集中豪雨 (2009年8月の台風では4日間で実に2,900 mm というギネス級の雨が降り大洪水でした) や干害が多く、治水には苦労しています。日清戦争後 (1895年) 領有した日本政府は台湾の農業、水稲 (2~3毛作可) 以外に、特に砂糖キビに力を入れ、台湾中の平地に砂糖キビを運ぶ台車軌道網が張りめぐらされました。

その中で嘉南平原 (現在の嘉義市と台南市の間辺り) は治水の不備で貧しい地域でした。その時、台湾総督府の八田與一 (よいち) (土木技師、石川県出身東大卒、当時33歳) が中心となって、1920~1930年にわたって烏山頭 (うさんとう) ダムを築き、その水を利用する嘉南大圳という総合水利設備 (給排水路の全長16,000 km) を建設し、この地を一大穀倉地帯へ変身させました。この設備は今もそのまま維持され、この地の発展を支えています。この功績を土地の人々はずっと忘れず、八田氏の銅像をつくり、さらに彼の命日に当たる5月8日にはその墓前で慰霊祭を続けています。近年は日台友好の好例として有名になり、八田氏の記念館もでき、慰霊祭に歴代の台湾総統も出席するほどになっているようです (Wikipedia 八田與一参照)。日本からも大勢の人が参加するので、小生も出席させてもらう積もりでいます。

上述のように農業、林業、さらには水産業などが地球上の水循環に依存していることは自明のこととして理解されていますが、ほとんどの工業 (食品を除くほとんどの生産業) は水循環に依らず、化石燃料を用いています。化石燃料はそれ自体が高エネルギー密度源であり、高温や高圧、あるいは真空やプラズマなど高エネルギー消費のハイテク技術にとって最適であるからです。しかしながら、化石燃料というのはその言葉自体が表しているように、水循環の結果として生まれた生物が主な起源ですから、その量には限界があります。また、高密度エネルギー源を使う工業は同時に多量の排ガスと排熱を出しますので、環境に大きな負担をかけます。すなわち化石燃料依存の工業はいずれ行き詰まることとなります。したがって効率が悪くても、技術的に難しくても、水循環に基づく工業生産システムを構築しなくては人間社会も地球も持続などできないはずで、物質や材料のサイクルおよびリサイクルは可能ですが、エネルギー (特にエントロピー項) のリサイクルは不可能だからです。

以上のような観点から、我々は「材料と水」の関係を調べ、水溶液中で無機物質の合成を指向する「ソフトケミストリー・ソフト化学 (1970年代にフランス人が提唱)」の発展系として水溶液中での無機材料 (セラミックス) の合成と作製を指向する「ソフトプロセス・ソフト溶液プロセス」を提案してきました (MRS Bulletin, 2000年9月号など)。物質の合成だけはソフトにできても、それに必要な形状や大きさ、基板上への配置や配向を与えて固定化、つまり材料化するのに巨大なエネルギーを消費するのでは生産全体としてソフトとは言えないからです。さらに、セラミックスや半導体材料では、合成よりもこの材料化の方が難しい場合が多いからです (セラミックス高温超電導物質が発見されてから24年経ちますが、材料化にはまだ苦労していることを考えて下さい)。名称としては、ソフトプロセスよりもエコプロセスやグリーンプロセスと名付けた方が一般受けしたかもしれません。溶液中あるいは溶液からの作製という意味でバイオミメティック法と呼ぶ人達も少なくありませんが、生体材料やその生成法は限定されており、一般化することができません。また生体材料そのものの性能も生体適合性を除けば理想的とばかり言えないようです。このように限定された、理想的でない事物を模倣する (Mimetic) ことは困難であり、意義も薄いのではないかと考えられます。生体材料や生体プロセスに学び、それを発展させるという意味ならばバイオインスパイアード (Bio-Inspired) 法と称する方がより適切かと思えます。

日本と台湾は地学的にも文化的にも類似点が多く、化石燃料や鉱物資源に恵まれていませんが、多雨と海洋に面している点で水資源には恵まれています。また教育程度も高く、人口も多い (2,300万人) ので、人的資源にも恵まれていると言えます。「これらの長所を活用して将来のために水循環に基づく先進工業を是非開発しましょう」「私は将来の人間社会に役立つ科学技術の研究とそのための人材育成のために台湾にきました」と言う、多くの人から共感の意を受けています。それほど大きなことができるわけではありませんが、MRS-Japan と MRS-Taiwan との架け橋になればいいと思い、今回の IUMRS-ICA にも尽力しております。皆様どうぞよろしく申し上げます。

目次

- 01 やあ こんにちは
台湾と水と人と材料
国立成功大学工学院
材料系客座講座教授
・東京工業大学名誉教授
吉村 昌弘
- 03 研究所紹介
東京工業大学応用セラミックス研究所
セキュアマテリアル
研究センター
林 静雄
- 05 トピックス
ソリューションプラズマ材料プロセス
ング
齋藤 永宏
- 08 ご案内/
To the Overseas
Members of the
MRS-J

(注) 台湾には、客家(ハッカ)と称される中国の民族グループが約450万人(人口の約20%)いる。Wikipediaによれば、元々中原にいた民族が漢代の終わりから南方へ追いやられ、17~18世紀に福建省、広東省あたりから台湾へ、さらに東南アジアから欧米へと移住したという。日本にも多い華僑の中の一大構成員でもあり、移民の通例として土地の所有が困難なため流通や商業に従事し、子弟の教育に熱心なため教職に就く人も多い(中国のユダヤ人と呼ばれるとか)。中国国民党の孫文、中国共産党の鄧小平、シンガポール首相李光耀(リーカンユー)、李登輝台湾総統などの人材を輩出している。

ちなみに、2008年にユネスコ世界遺産に登録された中国の「福建土楼」は山間部に住み着いた客家人が外部からの襲撃を防ぐために立てた円形の集合住宅であるという。

国立成功大学案内

国立成功大学は1931年に台湾総督府により創立された「台南高等工業学校」に始まり、1956年に「台湾省立成功大学」と改編、1971年に「国立成功大学(英語ではNational Cheng Kung University(NCKU))」と改称して現在に至っています。現在9大学院、40学系、51研究単位、1独立学程を持ち、専任教員1,278名、専任職員208名、付属病院の人員2,108名を加え3,500人を超える職員と、学生と、大学院生を合わせて23,000人(院生/学生~1)を有する総合大学です。研究のレベルもかなり高く、1999~2009年のSSIとSSCIに依れば以下の表のようになっているようですが、世界のTop 100を目指しています。

またこの大学の大きな特色は、台湾で一番広くまた美しいキャンパスを持つことです。English版のホームページ(<http://English.web.ncku.edu.tw/bin/home.php>)の中のAbout NCKUに写真とビデオが付いています。元々の成功校区に加えて、1950年に勝利校区、1966年に光復校区、1977年に建国校区、1983年には敬業校区、自強校区、1987年に力行校

区と、隣接する土地を次々と購入・編入して拡大したキャンパスは、台南駅のすぐ東側に約1km四方にわたっています。その他、郊外の帰仁校区(1987)、安南校区(1977)、斗六校区(2005)があります。キャンパス間の一般道路は並木や花壇もある広い歩道が付いていますが、そこを埋め尽くすのが2万台とも言われているモーターバイクです。キャンパス内は職員の車と自転車だけなので、花や樹木に溢れたゆったりした空間です。特に旧日本軍の歩兵第二連隊があった光復キャンパスは風致地区で、清時代の城壁の一部や城門が残っているほか、元の軍司令部だった古典様式の建物(写真-1)、迎賓館など3棟が史跡になっています。エンタシスの柱とアーチ形のバルコニーから成るこの美しい建物は現在も歴史系、工程系の研究室・教室として使われていますが、一般人にも開放されており、時には新婚カップルの記念撮影に使われたりしています。また、その前の榕園にある榕樹(Banyan Tree、ガジュマル)は、1923年に昭和天皇(当時皇太子)が植樹されたと伝えられています。今や数十メートル幅の

大木となっています。木陰にはベンチもあり、芝生では多くの学生や訪問者が太極拳からダンスまで思い思いに憩っています。暖かいためもありますが、榕樹の成長は著しく早いのです。台南市郊外の安平には“安平樹屋”という名所があります。明治時代の事務所と倉庫の廃屋が床から壁、屋根まで何本かの榕樹の気根、根、幹、枝で覆い尽くされていて、たかが80年くらいでこんなになるのか、と自然の脅威を実感させてくれます。

その他のキャンパスは、例えば写真-2の自強キャンパスのように、赤煉瓦色のタイルが貼られた近代的なビルが多いですが、吹き抜けの広いロビーや外側のバルコニーなどとても開放的で広々としており、私達から見ると贅沢すぎる感じがします(私の教官室も工学院棟の7階にあり、ゆったりしています)。

このキャンパスも両側3棟ずつの間は広い芝生になっており、夕方から夜(日中は暑すぎて人が少ない)には、多くの人達(年輩のカップルが多い)が、散歩、速歩、ジョギング、バドミントン、気功などに訪れています。ここもあと20年もしたら木々も大きくなり、ハイビスカス、ブーゲンビリア、火炎木(鳳凰木)、南洋桜、ゴールデンシャワー、ランタナ、蘭など、一年中花の絶えない美しいキャンパスになることでしょう。

分野	論文数	引用数
Engineering	2902 (16位)	15212 (43位)
Materials Science	2128 (23位)	11127 (52位)
Computer Science	869 (68位)	1431 (193位)

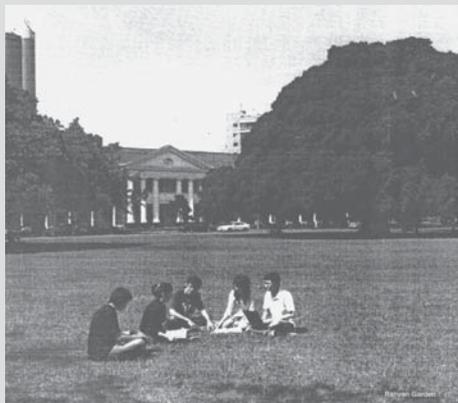


写真-1 光復キャンパスの榕園と大成館(元の連隊司令部の建物)



写真-2 自強キャンパス東側、手前から精密機器棟、機械系棟、工学院棟

SMC東京工業大学
応用セラミックス研究所
セキュアマテリアル研究センター
Secure Materials Center

■研究所紹介

東京工業大学応用セラミックス研究所
附属セキュアマテリアル研究センター東京工業大学応用セラミックス研究所 セキュアマテリアル研究センター長 林 静雄 はやし しずお

1. はじめに

セキュアマテリアル研究センターは、「安全で安心できる社会の実現」に寄与できる材料開発を目的として、2006年4月に東京工業大学応用セラミックス研究所内に設立された。この研究センターは、基幹の3講座（教授2名、准教授4名、助教2名）に加え、理工学研究科からの協力講座（2協力研究部門）、学外からの連携部門1講座からなっている。

工学の目的は言うまでもなく社会の役に立つことであるが、科学技術の進歩は社会の安全を脅かす副作用も持っている。使い方を間違えれば、原子力は言うまでもなく、回転ドアやエレベーターでさえ凶器となって、私たちを脅かすこととなる。これから成熟した社会を迎えるに当たって、材料開発の研究は単に高機能・高性能を追求するだけでなく、社会へ与える影響を見据えることが必要となる。「安全と安心」には工学的な判断だけではなく、社会の仕組みや人間の心の問題があり、いろいろな側面を持っている。構造セキュア、情報セキュア、環境セキュア、資源セキュア、エネルギーセキュアなど、それぞれが独立ではなく複雑に絡み合っていて、一方のセキュアを確保することが他方のセキュアを脅かす可能性もある。社会にとって、あるいは地球にとって最善の方法は何かを考えることが本当のセキュアであり、この問題は理学と工学だけで解決できるものではないが、理学と工学なくして解決できるものでもない。

セキュアマテリアル研究センターが発足するにあたって、「セキュアとは?」「ターゲットは?」など、研究所内で真剣な議論がなされ、その結果、ありふれた元素を使って新機能材料の開発を目指す「資源・環境調和型未来材料」の開拓と、セラミックス材料の力学的な性能の信頼性向上とシステムとしての安全性を目指す「セラミックスの壊れ方機能」の開発を柱とすることとした。安全で安心な社会を目指して、これらの基盤研究とおして、科学技術の新しい評価と価値観の創生に向けた情報発信をしていくことが、本センターの目的である。

応用セラミックス研究所は、全国共同利用研究拠点となっており、学外の研究者と毎年約100件の共同研究を実施しており、当研究センターも、この一環として、全国の研究者との連携を深めている。この研究所紹介によって、これらの連携がさらに広がって行くことを期待している。

表-1 セキュアマテリアル研究センター

基幹3講座 (教授2名, 准教授4名, 助教2名)	— 運営委員会
協力講座 (2協力研究部門)	
連携部門 (1講座)	

2. セキュアマテリアル研究センターにおける研究

2.1 ユビキタス元素戦略：クラーク数上位元素を用いた機能開拓

センターの第一のミッションはクラーク数上位元素（ユビキタス元素）を用いた機能性開拓である。金属酸化物からなるセラミックス材料を、特異な状態のイオンやラジカルなどの化学種を生成・貯蔵・輸送する場として捉え、それらの物理化学的性質を理解すると共に、新しい機能材料やデバイスに昇華させる事を目

指している。その「場」となるものは耐火性酸化物セラミックスである。これらの多くは、クラーク数上位の元素 Si、Al、Ca、Mg、Zr、Ti の（複合）酸化物であり、環境負荷の少ない材料であることは言うまでもない。耐火物セラミックスは、その名の通り、高温に耐えるほかに、極端な化学環境にも耐え得る材料でもある。このような特性が、我々の目指す新しい機能性を得るための基本要素となっている。ここでは二つの主要なテーマを紹介する。

ジルコニアセラミックスを用いて、固体源の酸素ラジカル（原子状酸素）発生源を初めて実現した。従来の酸素ラジカル発生技術は、高周波プラズマを用いる気相法が一般的である。我々が用いた手法は、高速酸化イオン伝導体であるジルコニアセラミックスを、イオン伝導による直接ジュール加熱で、省電力で1,800℃もの高温に加熱し、酸素ガスを満たした管状セラミックスの内部から、真空とした外部に拡散してくる酸素種が由来となって、ジルコニア表面から原子状酸素を直接放出させるものである。気相法による従来技術と比較して低消費電力であり、冷却系や高周波電源が不用であるなど、低コスト化や長時間耐久性などにメリットがある。原子状酸素は、強力な酸化反応性を持っており、シリコン・ゲート酸化膜などの低温形成、有機物の質酸化分解処理などへの用途が期待され、検証を行っている。

耐火物のような材料であっても、電磁気的あるいは化学的な機能材料として利用しうる事を、アルミナセメントの構成材料でもある $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7) の機能性探索を通じて示してきた。この材料の結晶格子は陰イオンを閉じ込めることのできる籠状の細孔（ケージ）を有しており、ケージ内部に、高い反応性を持つ水素化物イオンや (H^-) や酸素ラジカル陰イオン (O^-) などの化学種を、安定に閉じ込める事ができる。 H^- イオンを閉じ込めた状態で紫外線を照射すると、その部位のみが 10^{10} 倍以上

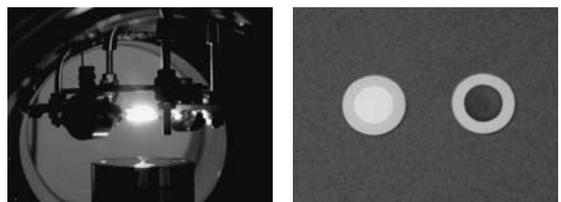
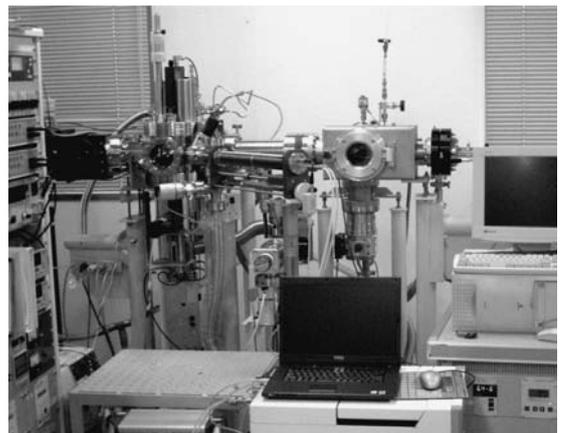


図-1 (上) 酸素ラジカル放出とその照射・評価のための実験装置。(下左) 白熱した放出源と四重極質量分析計、(下右) 水晶振動子上での銀の酸化

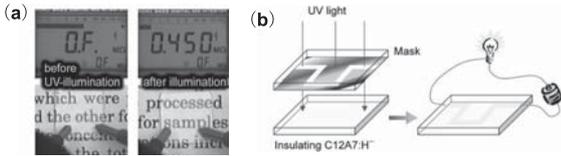
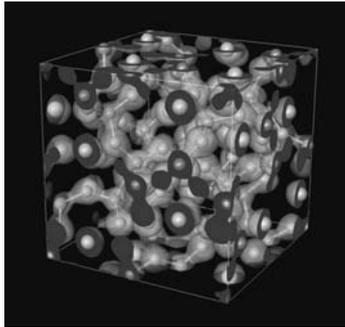


図-2 C₁₂A₇化合物の機能設計。(上)放射光X線回折法で得たC₁₂A₇単位格子の電子密度分布。籠状の空間を有している。(a)籠中にH⁻イオンを接続させたC₁₂A₇薄膜。紫外線照射によって永続的な電子伝導性が得られる。(b)マスクを通した露光で電気配線を直接得る概念図

もの伝導度変化を起こし、永続的な導電性を示すようになる。H⁻から放出された電子がケージに捕獲され、ケージ間を移動することで伝導性が生じる。絶縁碍子になりそうな材料でも工夫によって電子伝導性を付与できる訳である。さらに、C₁₂A₇を極還元状態の高温で熱処理することで、化学的にケージ内を空にすることで、電子を高濃度に導入して金属伝導性が付与され、高性能の電子放出材料となる。またC₁₂A₇は、高温極環境熱処理には安定ではあるが、本来セメント材料であるように、室温で水和反応を起こして積極的に分解させることも容易である。その過程でH⁻イオンや電子を水溶液系に放出させることで、穏やかな速度で強い還元反応を起こすことが可能であり、新しい用途が期待できる。

2.2 “壊れ方機能” 開発

本センターの、もう一つの主要テーマは“壊れ方機能”の開発である。従来の構造材料開発では、より強い材料を指向してきたが、どのような材料であれ、得られる強さには限界があることは避けられない。そこで、発想を転換して、材料自らが壊れることで生命を守る機能をもたせることが可能ではないか、と考えている。相転移という現象を、材料それ自身が内包するアクティブな特性として捉えることで、それを利用したインテリジェントな壊れ方を発現させることができるのではないかと、研究を進めている。まず、基礎的な要素として、高速な衝突によって発生する衝撃波が引き起こす、構造相転移や化学反応を、ナノスケール以下



図-3 二段式軽ガス銃：口径 20 mm、最高速度 4 km/s

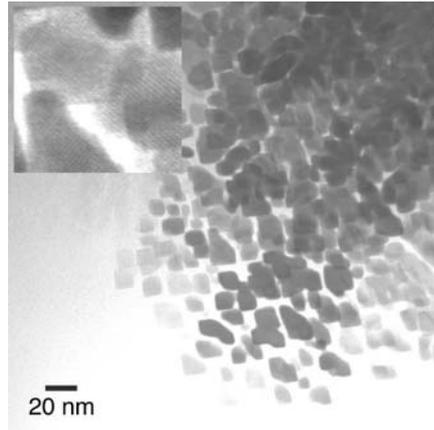


図-4 高速衝突により、ナノオーダーで破碎したセラミックスのTEM画像
挿入図は拡大像で、各微結晶の方位が揃っていることが格子像から確認できる

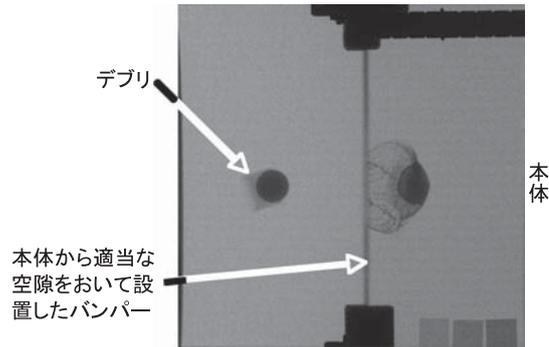


図-5 対スペースデブリバンパー (Whipple shield bumper)。デブリの衝突直前と直後のX線影絵写真。バンパー自らが壊れながらデブリを破碎し、全体を粉末状に分散 (デブリクラウド) させることにより、宇宙構造物を防御する

の微視的な観点から研究し、これらの基礎的なデータを蓄積することにより、新しい安全な構造材料の開発へと展開させることを目標としている。高速衝突の発生には図-3に示すような『二段式軽ガス銃』と呼ばれる飛翔体発射装置を用いている。この装置では、口径 20 mm、重さ 20 g 程度の飛翔体を秒速 4 km まで加速することができ、各種の衝突実験や衝撃超高压実験を行っている。例えば、良く知られたセラミックスであるムライトセラミックスは、30 GPa 以上の衝撃圧力下で相転移を起こし、それに伴って一様なナノ粒子粉末となるナノ微細化現象を起こす事を見出した (図-4)。ナノ微粒子粉末となる際のエネルギー吸収は極めて大きく、また、微粒子が飛散することで、衝突物体の運動エネルギーも大幅に分散させる効果が期待できることから、近年、大きな問題となっている、宇宙空間でのスペースデブリに対するバンパー材料として、大きな期待が持てる (図-5)。ムライトセラミックスの、バンパー材料としての特性を評価する実験を行ったところ、従来の材料に対して、大きなアドバンテージを示す結果が得られている。また、このような特異なナノ微細化が生じるメカニズムを、結晶構造や組成などの微視的な見地から調べている。ミクロな構造変化を利用して、マクロな破壊を制御することにより、“壊れ方”をデザインされた新しい構造材料を創製することができれば、さまざまな応用分野に適合した新しいコンセプトの構造材料が実現すると考え、さらに研究を進めていきたいと考えている。

■連絡先
 〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259-R3-36
 東京工業大学応用セラミックス研究所
 セキュアマテリアル研究センター長 林 静雄
 Tel/Fax : 045-924-5360 hayashi.s.ac@m.titech.ac.jp
<http://www.msl.titech.ac.jp/~secure/index.html>



トピックス

ソリューションプラズマ材料プロセッシング

名古屋大学 エコトピア科学研究所・教授 齋藤 永宏 (さいとう ながひろ)

1. はじめに

「プラズマ材料科学」の分野は、日本の戦後復興から現在に至るまで、日本の基幹産業を一貫して支えてきた。例えば、鉄鋼産業、造船産業、自動車産業において溶接技術は必要不可欠であり、薄膜プロセス技術、エッチング技術は、現在の半導体産業において同様の位置づけにある。これらの技術は、すべて「プラズマ材料科学」の学問体系の範疇にある。「プラズマ材料科学」が実用化してきたこれらの技術をプラズマ生成状態から分類すると減圧下および大気圧下のプラズマであり、いずれも気相中に生成できる状態を主として利用してきた。

近年、当該分野において、液中で生成するプラズマ（「ソリューションプラズマ」と呼ぶ）を、21世紀の「プラズマ材料科学」のコア技術とし研究を進めていく動向が、世界的に起きようとしている。これは、ソリューションプラズマは、気相中のプラズマとは異なった物理および化学を有しているためである。例えば、ソリューションプラズマは、超臨界状態を含む溶媒に取り囲まれた空間にて発生し、「高エネルギー状態」を溶媒に閉じ込めるといふ「閉鎖系の物理」が実現している。しかし、これに代表されるようなソリューションプラズマの物理および化学は、当該分野における未踏領域として存在している。今世紀を支える新しいプラズマ材料技術としてソリューションプラズマを利用していくためには、その基礎科学を解明し、高度に制御できるよう展開していく必要がある。

従来、液中プラズマプロセスは、金属の溶接・切断等の加工技術として利用されてきた。このプラズマは熱平衡プラズマの一種であるアーク放電に分類され、6,000 Kあるいはそれ以上にもなる熱を材料加工のエネルギー源として利用している。これに対して、近年では直流パルス電源等の開発が進み、非平衡プラズマ等を含む様々な液中プラズマの形成が可能となってきた¹⁾。また、レーザー、マイクロ波、高周波を利用した液中プラズマの形成およびその反応場の創製も進められている^{2), 3), 4)}。このような多種多様な液中プラズマの中で、特に、液中非平衡低温プラズマは、高度材料プロセス設計が重要となるナノ材料創製分野において、最も有望な反応場として期待できる。

類似のプロセスとして、しばしば比較されるグロー放電電解

(Glow Discharge Electrolysis, GDE)⁵⁾においても、低温プラズマ相と液相の界面を通し、液相中に多様な化学反応を誘導することができる。低温プラズマ相と液相の界面が存在するという意味においては、液中プラズマとその反応場の性質を異にするようには見えない。しかし、プラズマが「液体に接すること」と「液中にあること」の間には、物理および化学的には極めて大きな違いがある。ソリューションプラズマは、図-1に示すように、電子移動も含む様々な物質移動をともなう液体とプラズマ間における一種の連成運動により、系全体としてその安定性を維持している。この運動のため、プラズマ相・液相界面では、極めて動的な物質移動が実現しており、物質移動律速下にはない高速反応が実現している。一方、GDEにおいては、プラズマ・液相界面の物質移動は静的であり、物質移動律速下に特徴的な反応が進行する。つまり、ソリューションプラズマのイメージ化に際し重要な点は、その現象をプラズマ相および液相を含む系全体の運動として眺め、その運動と化学反応が協調しているという点を正確に理解することである。

本報で紹介する「ソリューションプラズマ」は、従来の液中プラズマに対し、高周波数で電圧を印加していることを特徴としている。これにより、液中で非平衡低温プラズマの形成が実現し、また、プラズマ相を囲む液体の膨張・圧縮運動とプラズマ相が連動することができる。筆者らは、動的な物質移動界面を有し、かつ、非平衡低温プラズマである「ソリューションプラズマ」を反応場とし用い、新しいナノ材料合成プロセスに関する研究を進めている。本報では、ソリューションプラズマ反応場の例として、ナノ微粒子合成への応用に関する現況を紹介する。

2. 実験条件

2.1 ソリューションプラズマの発生

本研究で用いるソリューションプラズマ発生装置の概略図を図-2に示す。溶液中に2本のタングステン電極（直径：5 mm）を設置した。タングステンは融点が3,695 Kと高く、電子放出材として、しばしば用いられる。

本システムの場合、二つの電極の空間配置および材質とも同等・同質であり、物理的には平等電極を用いた放電現象と記述す

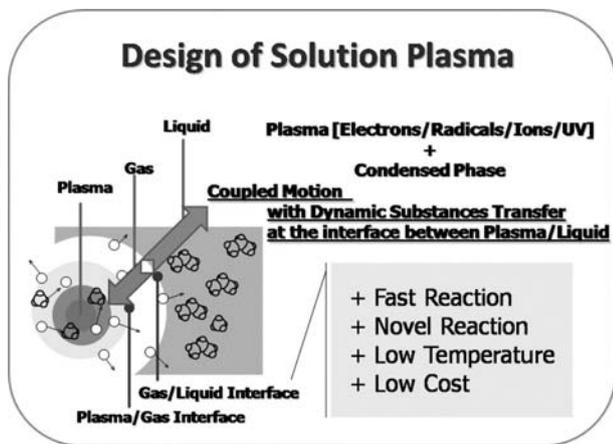


図-1 ソリューションプラズマの概念図

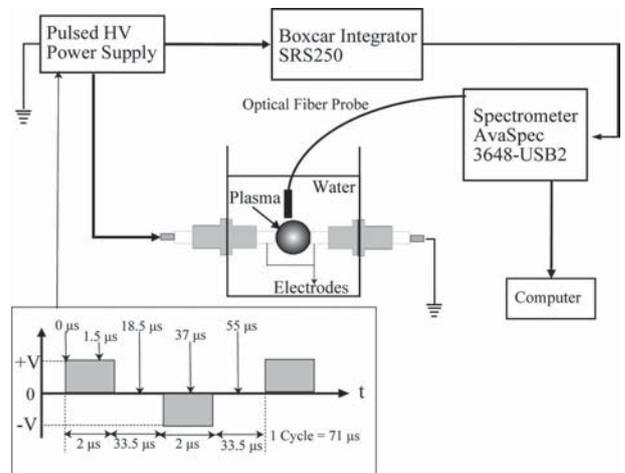


図-2 ソリューションプラズマ発生装置

ることができる。これらの電極に対し、パルス電源（栗田製作所製 MPS-06K-01C 特注）を用い、マイクロ秒パルス電圧を印加した。溶液は、超純水に 150 ml に塩化カリウムを加え、導電率を 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に調整したものを使用した。塩化カリウムを加えることにより、イオン導電に起因する温度上昇が活発化し、放電開始電圧を低減することができる。

プラズマ発生条件は、パルス幅を 2 μs 、パルス周波数を 15 kHz、1 次側電圧値を 150 V とした。1 次側電圧は、誘導コイルの巻き数比に対応し、2 次側電圧としては最大 16 倍になる。本電源では、電力一定になるため、電圧の増大に伴い、電流は減少する。このモードを採用することにより、アーク放電することなく液中でグロー放電を安定に維持することができる。

電圧印加時の端子間の電流・電圧出力波形図を、オシロスコープ（Tektronix 製 TDS2002）により計測した。また、ソリューションプラズマ中での化学活性種の分析を行うため、分光装置（AvaSpec/3648-USB2）を用いて、時間分解プラズマ発光分光分析を行った。

2.2 ナノ微粒子合成—金ナノ微粒子—

原料には 0.15 mM 塩化金酸水溶液 150 ml を用いた。ナノ微粒子の保護剤としてのゼラチンを添加する場合、10 wt% ゼラチン水溶液を上記塩化金酸水溶液に 3 ml 加えた。最後に、塩化カリウムを加え、溶液の導電率を 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に調整した。溶液中でソリューションプラズマを発生させた。放電後の溶液の吸光度を紫外可視吸収分光（UV-visible absorption spectrum, UV-Vis: Shimadzu/UV3600）により測定した。また、ナノ微粒子を透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope, TEM: JEOL/JEM2500TS）を用いて観察した。

3. 実験結果

3.1 ソリューションプラズマの発生

ソリューションプラズマ発生の様子を図-3 に示す。電圧増大にともない、各電極近傍にのみ放電がみられる状態から、電極間を放電が短絡する状態へと移行していく。これらの放電は、人間の目には連続的な紫色の発光として映る。しかし、パルス電源を用いているため、実際の放電は断続的な放電である。以下に、本放電現象がどのように進行するのかについて、簡単に述べる。

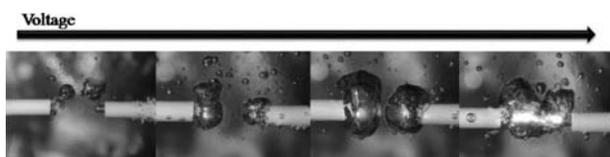


図-3 ソリューションプラズマの発生の模様

- ① パルス電圧印加により、局所的なジュール熱が発生し、 H_2O (l) および溶存 O_2 の気化が生じ、ミクロな気泡が多数発生する。
- ② 電極間が一定密度の気泡により充填されたとき絶縁破壊が生じ、短時間の内にプラズマで短絡される。
- ③ プラズマ発生に伴い、電流が急激に増大し、プラズマ領域は膨張する。一方、電源システムは、電流の増大に伴い、電力を一定に維持するよう電圧を低下させる。このため、膨張していたプラズマは、収縮の方向に反転する。
- ④ ③の状態を周期的に繰り返すことにより、プラズマは膨張・収縮を繰り返す。この運動は、液体側の運動とも連動する。この連成運動は、プラズマ相と液相間での電子等も含む物質移動を促し、系全体としての安定条件のもと振動する。

図-4 に、放電前と放電中の電流-電圧特性を示す。④で述べたように、電流および電圧の振動現象が確認できる。ここで、電流と電圧を乗算することにより、電力（エネルギー量）が算出できる。このエネルギー量と溶液側に散逸するエネルギーの和が投入エネルギーとなる。つまり、溶液側への散逸エネルギーも時間に対して振動していることになる。さらに、この紫色に見えるプラズマの状態を確認するため、プラズマ発光分光分析を行った。

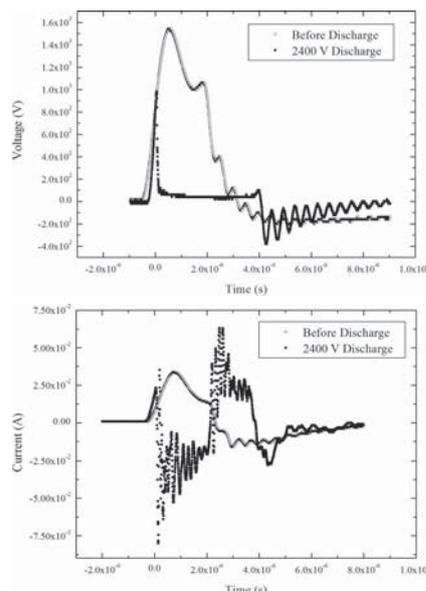


図-4 ソリューションプラズマにおける電流-電圧特性

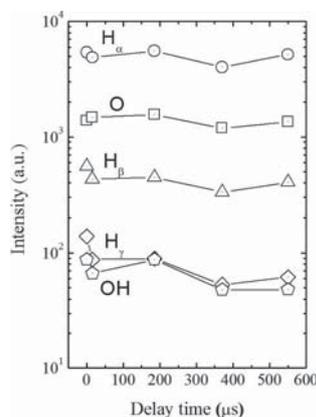


図-5 ソリューションプラズマ中の発光分光分析

その結果を図-5 に示す。

この分析結果より、 $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ プラズマとなっていることが分かる。原子状酸素は、溶存酸素に起因しており、脱気すること、あるいは、希ガスをバブリングすることにより、その強度は著しく低下する。得られたスペクトルからは、OH ラジカルが、H ラジカル量に比べて著しく低いことが分かる。これは、励起状態にある OH ラジカルの会合反応や他の分子とのエネルギー移動反応等の速度定数が大きく、最終的に H_2O_2 やその他の反応生成物となるためである。例えば、溶液中に鉄 2 価イオンを含む系では、ソリューションプラズマ中の OH ラジカルはフェントン反応を経由し、自己増幅的に OH ラジカルを増加する。このように、ソリューションプラズマ中の化学活性種は、溶液の状態に極めて敏感であり、協調的である。一方、溶液制御により、原子状酸素および OH ラジカルの量を制御することができる。このような発想は、電気化学プロセスにたずさわる研究者の方と、極めて近い視点と言えるかもしれない。

ソリューションプラズマを利用する材料プロセッシングの観点からは、H/OH 比および H/O 比を制御することが、最も肝要となる。しかし、ここであげたプラズマ発光分光分析では、ソリューションプラズマ反応を断片的に眺めたにすぎない。実際には、溶液側との物質移動や反応が進んでおり、プラズマ中の電子が溶液側に取り込まれ溶媒和電子、溶液側からの 2 次電子放出、プラズマ中イオンの水和等考えるべき項目は山積している。これらの点は、今後の課題としたい。

図-6 に放電処理後の UV-Vis 分析の結果を示す。ゼラチン無添加溶液では波長 320 nm 付近に塩化金酸に起因するピークが現れ

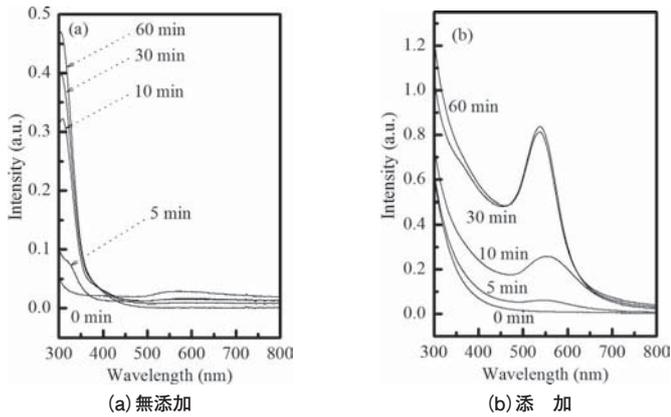


図-6 放電処理後の溶液のUV-Vis スペクトル

た。一方、ゼラチン添加溶液では、ゼラチン自身の吸収ピークが波長 300 nm 付近に存在するため、塩化金酸の吸収と重なり、塩化金酸の吸収を明瞭に確認することはできない。一方、ゼラチン添加溶液中で放電処理をした場合、波長 540 nm 付近に吸収が現れ、溶液は赤色に呈色した。この吸収および色は、金の表面プラズモン共鳴によるものである。一方、ゼラチン無添加の溶液を放電処理した場合、波長 540 nm 付近に吸収は存在しない。溶液の色は、放電前は塩化金酸の色である薄い黄であるが、放電が進むにつれ、透明に変化した。UV-Vis の結果においても、放電時間の増加に伴い、波長 320 nm 付近の吸収が減少した。このスペクトル変化は、金イオンが還元されたことを示している。つまり、放電により金は還元されるが、溶液には分散できず、生成物は容器の底に凝集体として沈降した結果である。

図-7 にゼラチン添加および無添加の溶液から合成した金ナノ微粒子 TEM 像を示す。ゼラチン無添加の溶液から合成した金ナノ微粒子は凝集していることが分かる。一方、ゼラチン添加した溶液から合成した金ナノ微粒子は単分散している。その平均粒径は、 13.3 ± 2.61 nm であり、化学還元法で作製する分散状態に肉薄している。エネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray analysis, EDX) より、サンプルからは、塩化カリウム添加に生じる K、Cl および TEM グリッドに起因する Cu、およびナノ微粒子に起因する Au のピークのみが現れた。よって、組成分析の観点からも、これらのナノ微粒子が、金ナノ微粒子であることが確認できる。

次に、溶液の導電率を変化させ、金ナノ微粒子合成を試みた。導電率が高い場合、溶液中を流れる電流が大きく、溶液の温度上昇は大きい。このため、大きな気泡が電極間に観察され、明らかに、気相領域の体積が拡大する。この気相領域の拡大により、反応速度の増大、粒子径および粒子形状へ影響をもたらすことが予想される。ここでは、塩化カリウムにより導電率を 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、1,500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、2,500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の三段階に調整し、金ナノ微粒子合成を試みた。導電率 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の溶液に放電処理を行った場合、波長 540 nm 付近にシャープな吸収ピークが観察された。一方、導電率 1,500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ および 2,500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の溶液の場合、波長 540 nm を中心とするブロードな吸収ピークが観察された。さらに、波長 600~700 nm 付近にも新たな吸収ピークが出現した。この吸収ピークは、球状以外の金ナノ微粒子が合成を示唆してい

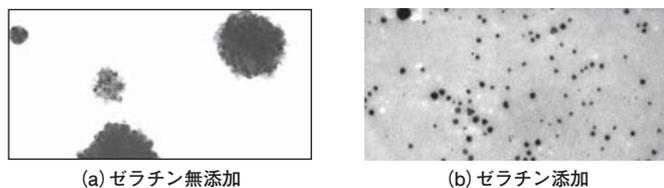


図-7 ゼラチン添加による金ナノ微粒子の分散形態

る⁶⁾。図-8 に、導電率 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、1,500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、2,500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の溶液から合成した金ナノ微粒子の TEM 像を示す。この TEM 像から、導電率 1,500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、2,500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の溶液では、球状以外にも、三角形、五角形、六角形の様々な形状の多角形粒子生成を確認できた。この異形微粒子の生成は、通常の化学還元法による金ナノロッド合成等でしばしば説明される「結晶特定面へのイオン特異吸着による異方性成長」によるものでないことが我々の実験から判明している。今後、異形微粒子の成長機構については、ソリューションプラズマの本質とその反応への理解を深めていくことにより解明していく必要がある。

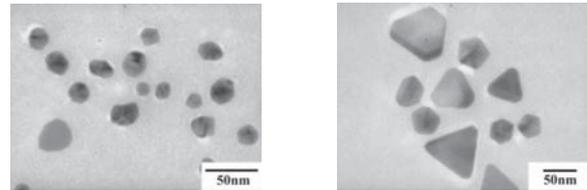
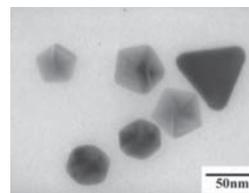
導電率 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 導電率 1,500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 導電率 2,500 $\mu\text{S}/\text{cm}$

図-8 異なる導電率の溶液から合成した金ナノ微粒子

まとめ

本報では、ソリューションプラズマの発生と金ナノ微粒子合成について、筆者らの研究を紹介した。現在、このソリューションプラズマを用いて、白金ナノ微粒子、粉体表面親水化処理、薄膜作製、マイクロ加工等への応用研究を進めている。ソリューションプラズマ材料プロセッシングの分野の研究は、世界的に見ても、現在創成期にあると言える。反応機構ひとつ取っても、未知な部分が出積している。このような分野であるからこそ、未知の反応、未知のプロセス、未知の材料を開拓できる可能性がある。筆者らはもちろんのこと、本報を読まれソリューションプラズマに魅了された研究者の方々から、表面技術分野において新たな歴史を切り拓く研究・開発が世界に向け発信できることを心から期待してやまない。

参考文献

- 1) B.R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M.R. Hoffmann and J.-S. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 882 (2006).
- 2) J. Noack and A. Vogel, *IEEE J. Quantum Electron.*, **35**, 1156 (1999).
- 3) S. Mukasa, S. Nomura and H. Toyota, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 6015 (2007).
- 4) T. Maehara, H. Toyota, M. Kuramoto, A. Iwamae, A. Tadokoro, S. Mukasa, H. Yamashita, A. Kawashima and S. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 8864 (2006).
- 5) K. Furuya, Y. Hirowatari, T. Ishioka and A. Harata, *Chem. Lett.*, **36**, 1088 (2007).
- 6) L. Cao, T. Zhu and Z. Liu, *J. Colloid Interface Sci.*, **293**, 69 (2006).

連絡先

〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町
名古屋大学エコトピア科学研究所
教授 齋藤永宏
Tel: 052-789-4699
Fax: 052-789-4998
E-mail: hiro@eco-t.esi.nagoya-ac.jp

ご 案 内

■第20回日本MRS学術シンポジウム「エコイノベーションを切り拓く先進材料研究Ⅱ」セッションテーマとチェア募集

開催予定日 平成22年12月13日(月)～15日(水)、一般セッション、国際セッション

開催会場 横浜市開港記念会館、横浜情報文化センター

提案方法 セッションを提案される方は、セッション名、数名のセッションチェア、セッションのスコープ、予想される発表件数をつけてお申し込み下さい。

応募先・問合せ先 横浜国立大学大学院環境情報研究院・鈴木淳史 担当・和田真樹子 E-mail: mrsj-s@ynu.ac.jp

■2009年IUMRS宗宮賞

2009年IUMRS材料研究国際連携宗宮賞は、米国、ブラジル、日本、メキシコの4カ国の研究者からなる研究チームに贈られ

た。研究チームは、米国MIT・Mildred S. Dresselhaus教授、ブラジルのUniversidade Federal de Minas Gerais・Ado Jorio教授、メキシコのInstituto Potosino de Investigacion Cientificay Technologica・Mauricio Terrones博士、斎藤理一郎・東北大学教授、遠藤守信・信州大学教授、ブラジルのUniversidade Federal de Minas Geras Marcos Pimenta教授、ブラジルのUniversidade Federal do Ceara・Antonio G. Souza Filho教授。受賞対象となった共同研究のテーマはカーボンナノ構造材料である。

■IUMRS関係会議

▽IUMRS-ICA 2010 IUMRS 11th International Conference in Asia, September 25-28, 2010, Qingdao International Convention Center, Qingdao, China, Organized by C-MRS, IUMRS, <http://www.iumrs-ica2010.org>



To the Overseas Members of MRS-J

■Water/Person/Materials in Taiwan p. 1

Prof. Dr. Masahiro YOSHIMURA, Emeritus Prof. Tokyo Institute of Technology, Japan, Visiting Chair Prof., National Cheng Kung University, Taiwan

Since the author came to Tainan in Taiwan, enjoying semi-tropical/tropical weather he has considered again the importance of materials production based upon water-cycle. One knows well agriculture, forestry, fishery are based upon water-cycle. The water utilization system, built at 1930 by Mr. Y. Hatta, an engineer from Japanese government in Taiwan, has been sustained and appreciated by regional peoples for 80 years. On the other hand, all industries are based upon fossil fuels, derived from the relics of ancient lives, which are more condensed energy resources than the materials themselves used to live. Since they are limited and cannot be cycled, "water-cycle based industries," where all of productions/fabrications/machining/waste-managements/processes are based upon water-cycled systems, must be developed for the sustainable society. The author has come to Taiwan to develop and educate such processes with Taiwan peoples because Japan and Taiwan are in similar situations: i.e. poor in natural resources except water (rain & ocean) but rather rich in human resources.

■Secure Materials Center, Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology p. 3

Prof. Shizuo HAYASHI, Director of the Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology

Secure Materials Center, headed by Prof. Shizuo Hayashi, has been founded since 2006 at Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology. The first mission of our center is to realize new functionalities out of "abundant elements" — O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, and Ti (top ten most abundant

elements). We have mainly been studying oxides of these elements to develop novel ionics and electronics materials. The other mission of our center is to develop "designed fragmentation" materials, where the materials fragment to save human lives in a programmed way. We have been studying shock-induced phase transition in various oxides for this purpose.

■Solution Plasma Materials Processing p. 5

Prof. Dr. Nagahiro SAITO, EcoTopia Science Institute, Nagoya University

Artificial and engineered plasma has generally been generated in gas phase as in, for example, the well known semiconductor manufacturing processes employing plasma-enhanced chemical vapor deposition and surface treatment with atmospheric pressure plasma. In particular, low-temperature plasma is utilized in materials processing. On the other hand, the plasma phenomenon in liquid phase is not generally well known, although it has been partially utilized in water treatments. Recently, we have strenuously studied cold discharges in liquid for nanomaterials processing. In particular, we call the discharges in liquids including chemical agents as "solution plasma". The solution plasma process provides highly-diverse reactions by combining solvents and solutes, which is not realized in plasma process in gas phase. The fundamentals of plasma in liquid phase have not been established, including its generation techniques, its state, and activated chemical species. However, it would be reasonable to expect a higher reaction rate under lower-temperature conditions, and the greater chemical reaction variability since the molecular density of liquid is much higher than gas phase. In this paper, we demonstrate new results in our experiments on discharge in liquid including chemical agents, that is, solution plasma.

編後記 最近日本全体が元気がないとお感じではないでしょうか。昨今の経済情勢のあおりを受けてやむを得ない部分もありますが、私が気になるのは学生など若い人達も元気がないのかな、ということです。奨学金の出る留学制度ですら応募者がいないこともあるようです。日本の教育・研究環境が世界でもトップレベルになり、海外で学ぶものはないと感じているのでしょうか。そうではなく、海外に行くこと、滞在することを億劫だと感じる人が多いようです。かくいう私は諸先輩方からすればまだまだ若造ですが、もう少し若い頃、国際会議で発表する時は緊張しつつも、どんな質問・コメントがあるのかワクワクしていました。少し不謹慎ですが、日常とは違う海外出張の行程自体が楽しみでもありました。また留学により異なる環境、文化、しきたりに身を置き、思いもよらない発想をする人々と出会ったことが、日本人としてのアイデンティティを意識し、日本がより好きになるきっかけともなりました。

巻頭言をご執筆いただいた吉村先生のように退職後も海外でご活躍されるアグレッシブな先輩方も少なくありません。そういった世界に向けて積極的に発信する方々により、日本の科学技術の地位が支えられて来た一面もあります。ではどうやって次世代を担う学生達をエンカレッジし、世界に目を向けさせ、競争する気持ちにさせるのか……。重い課題です。

最後になりましたが、執筆者の皆様ならびに編集メンバーのご助力により本号をお送りすることができました。お礼申し上げます。(松下)

©日本MRS 〒105-0003 東京都港区西新橋1-5-10 新橋アマノビル6F 社団法人未踏科学技術協会内

Tel: 03-3503-4681; Fax: 03-3597-0535; <http://www.mrs-j.org/> E-mail: mrs-j@sntt.or.jp

2010年日本MRSニュース編集委員会 第22巻2号 2010年5月10日発行

委員長: 中川茂樹 (東京工業大学大学院理工学研究科、nakagawa@pe.titech.ac.jp)

委員: 寺田教男 (鹿児島大学大学院理工学研究科)、小椋理子 (湖北短期大学情報メディア学科)、川又由雄 (芝浦メカトロニクス)、富田雅人 (コーニング研究所)、岩田展幸 (日本大理工学部)、Manuel E. Brito ((独)産業技術総合研究所)、松下伸広 (東京工業大学応用セラミックス研究所)、小林知洋 ((独)理化学研究所)、伊藤 浩 (東京工業高等専門学校)

顧問: 山本 寛 (日本大理工学部)、大山昌憲 (サーフクリーン)、岸本直樹 ((独)物質・材料研究機構)

編集: 清水正秀 (東京CTB) 出版: 株式会社内田老鶴圃/印刷: 三美印刷株式会社