

# プラズマ法による金属ナノ粒子の作製とそのセンサデバイスへの展開

丹羽 修\*1、佐藤 進\*2、

Osamu Niwa, Susumu Sato

\*1：埼玉工業大学先端科学研究所

\*2：埼玉工業大学工学研究科情報システム専攻

〒369-0293 埼玉県深谷市普濟寺 1690

[niwa@sit.ac.jp](mailto:niwa@sit.ac.jp) (O. Niwa), [ssato@sit.ac.jp](mailto:ssato@sit.ac.jp) (S. Sato)

## 概要

本研究では、電極触媒活性を有する金属ナノ粒子の高性能化を目的に、基板とナノ粒子の電気陰性度の差等による相互作用（マトリックス効果）を利用した高い触媒作用を有する電極材料の検討を行い、窒素ドーパカーボンにニッケルナノ粒子を修飾した電極で触媒反応の増強に成功した。更に大面積の電極材料を得るために、水層プラズマ法により金ナノ粒子が修飾されたカーボンナノチューブを合成し、その構造解析と電気化学応答確認を行い、ナノ粒子が汚染なく金電極の応答を示すことを確認した。

## 1. はじめに

カーボン材料は、電池や化学・バイオセンサの電極として幅広く利用されている。カーボン電極は、低コストであることに加え、 $sp^2$ （グラファイト）結合と  $sp^3$ （ダイヤモンド）結合の2つがあるため、金属電極に比較して多様な構造や物性を示す。また、電位窓も広く安定である。その一方、電気化学的な触媒活性は白金やパラジウムなどの貴金属に比べて劣っている。貴金属は、価格が高いため微細なナノ粒子としてカーボン担体に修飾し燃料電池の電極に用いられてきた。また、カーボンに窒素をドーパすることで、電極触媒活性が向上し酸素還元に対する過電圧が大幅に低下し、貴金属フリーの電極触媒として研究開発されてきた。我々は、カーボン薄膜表面を窒素化することで、酸素還元だけでなく、L-アスコルビン酸や NADH などの生体分子の酸化反応についても過電圧が低下することを報告した[1]。また、窒素を含む置換基を導入することで、たんぱく質の吸着などが抑制され生体適合性が向上することが確認された[2]。本報告では、窒素修飾の効果が金属の触媒活性に及ぼす影響を調べるため、窒素修飾カーボン上にニッケル（Ni）ナノ粒子を修飾し、その糖酸化特性について調べた。また、薄膜電極では、燃料電池やクーロメトリ分析など大面積の電極が必要な応用に適さないため、水層プラズマ法によってワンステップで金属ナノ粒子を作製した結果についても報告する。

## 2. ニッケルナノ粒子修飾窒素含有スパッタナノカーボン薄膜電極

### 2.1 電極作製と構造

カーボン薄膜電極は、アンバランストマグネトロン（UBM）スパッタ装置を用いてハイドーブ

シリコン基板上に作製した。作製したカーボン薄膜の膜厚は 40nm とし、 $sp^2/sp^3$  結合比は、60/40 であることを XPS 測定で確認した。作製したカーボン薄膜は、30Pa で 15 min 窒素プラズマ処理 (YHS-R, SAKIGAKE 半導体株式会社) を行った。その後、窒素化前後のカーボン膜をそれぞれ作用極、銀/塩化銀電極を参照電極、白金線を対向電極として 3 電極式でポテンシオスタット (CHI Instruments, Inc. USA, ALS/CHI 720E) に接続し電位を幾つか変えて、100 秒間 Ni の電析を行った。電析に用いる溶液は、0.5 mM の  $NiCl_2$  を含む 0.1 M 酢酸ナトリウム溶液とした。作製した電極を FE-SEM により観察した結果を図 1 に示す。電位を -1.0, -1.1, -1.2 V と変化させると、電析する電位が低いとよりサイズが小さい Ni ナノ粒子が多数析出することが確認された。また、HAADF-STEM-EDS により Ni ナノ粒子を測定すると、ナノ粒子の内部は金属 Ni であるが、表面は  $Ni(OH)_2$  でコア-シェル構造になっていることが確認された。更に Ni ナノ粒子は、窒素化していないカーボン膜上に形成した場合に比べ窒素化カーボン膜に形成したナノ粒子の方が結晶性が良好であることが分った[3]。

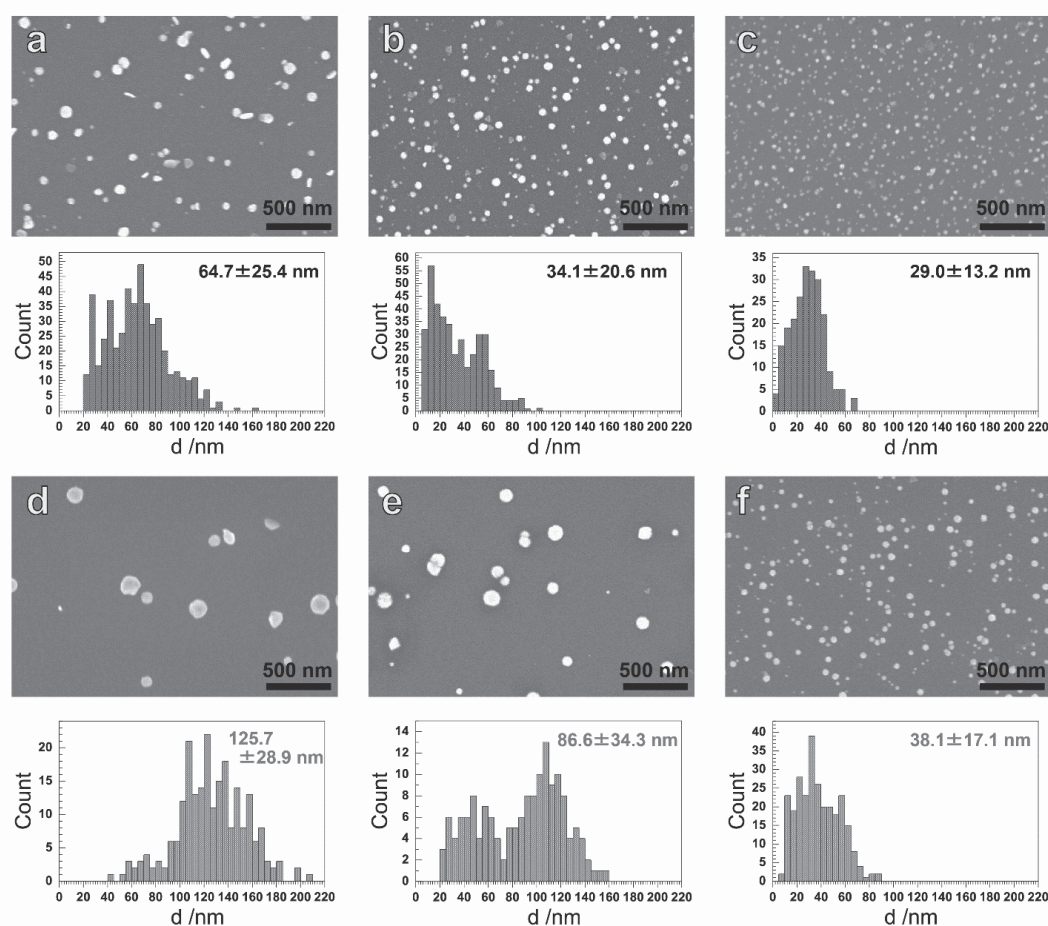


図 1. 窒素化前のカーボン膜に電析した Ni ナノ粒子 (a-c) と窒素化カーボン膜に電析した Ni ナノ粒子の FE-SEM 写真と粒形分布、電析電位、(a,d) : -1.0 V, (b, e):-1.1 V, (c,f):-1.2 V

## 2.2 電気化学分析への応用

金属ナノ粒子は、そのサイズが減少すると触媒活性が増加することが知られている。今回形成した Ni ナノ粒子サイズは、析出電位によって大きく変化する。また、同じ電位で電析すると窒素

化したカーボン膜上に形成したナノ粒子のサイズの方が大きい。電気化学特性を比較する際にサイズを揃える必要がある。窒素化前のカーボン膜上に電位-1.2 V(vs Ag/AgCl)で電析した Ni ナノ粒子では、平均粒径 38.1nm、窒素化カーボン膜上に電位：-1.1V で電析した場合は、平均粒径 34.1nm となるため、その2つの条件を選んで電気化学特性を比較した。図 2(a-c)にサイクリックボルタンメトリの測定結果を示す。酸化と還元のパークは、下記の電気化学反応を示している。

電位掃引速度が 1 mV/s では、窒素化前後のカーボン膜上に形成した Ni ナノ粒子は、いずれもシャープな酸化還元応答を示す。



しかしながら、掃引速度が増加すると、窒素化していないカーボン膜上に形成した Ni ナノ粒子の酸化還元応答は、前者が高電位側、後者が負電位側にシフトし、100 mV/s ではかなり  $\Delta E$  (酸化ピーク電位と還元ピーク電位の差) が大きくなる。一方、窒素化カーボン膜上に形成した Ni ナノ粒子は、電位掃引速度が 100 mV/s でも  $\Delta E$  の増加は抑制され、明確な酸化還元ピークが観測された。図 2(d)には、ピークの電荷量から求めた  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  活性点の量の変化の電位掃引速度依存性を示す。窒素化カーボン膜上に形成したナノ粒子では、殆ど変化がないのに対して、窒素化していないカーボン膜上に形成したナノ粒子では、100 mV/s のとき大きく低下している。この結果は、窒素化することで Ni ナノ粒子の酸化還元速度が増加し、速い電位掃引にも酸化還元反応が追従できるようになったことを示している[3]。

これらの電極をそれぞれ用いてオリゴ糖の一種であるマルトペンタロース (G5) の電極触媒酸化特性を評価した。測定は、pH12.0 と pH12.7 で行った。結果を図 3 に示す。pH12.0 では、

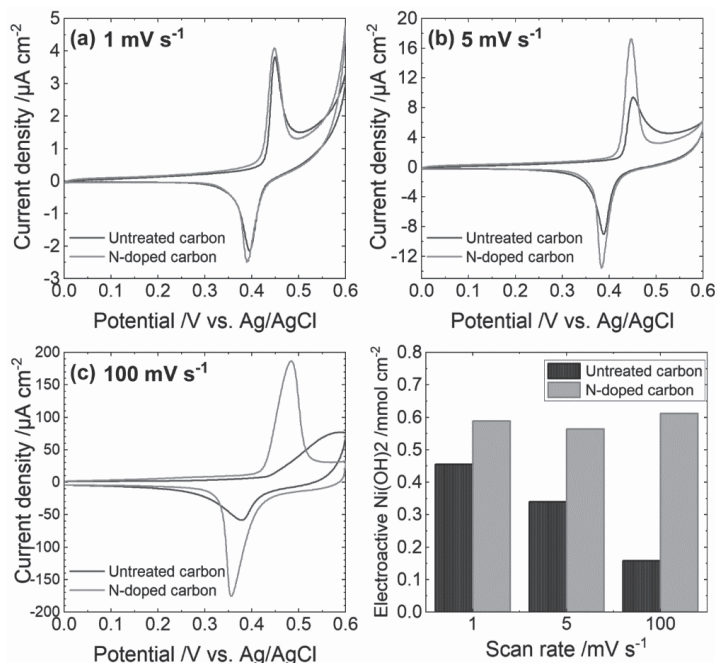


図 2. (a-c)電位掃引速度を変えて測定した  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  の酸化還元のボルタモグラム、(d)活性な  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  の掃引速度依存性、測定溶液：0.1M NaOH を含む 1M 酢酸ナトリウム水溶液

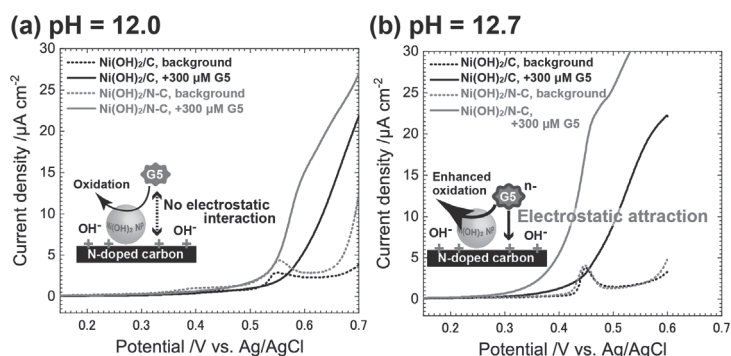


図 3. pH を変えて測定したマルトペンタロースの電気化学酸化特性

G5 の酸化に対して、Ni ナノ粒子を電析した窒素化カーボン膜電極は、同じく Ni を電析した窒素化していないカーボン膜に比べて大きな酸化電流を示した。これは、前者の酸化還元サイクルが速いため G5 を酸化して還元された後、すぐに再酸化され、次の G5 分子の酸化が起こることで速い触媒サイクルが実現していることを示唆している。一方、pH12.7 では、G5 の酸化電流は更に大きくなるだけでなく、Ni ナノ粒子を修飾した窒素化カーボン膜電極では、より低電位から糖の酸化が始まることが確認された。これは、G5 分子が pH12.0 では中性で荷電を持たないのに対して、pH12.7 では、負電荷を有しており、正に帯電した窒素化カーボン膜電極により近接しやすいことによる静電的な相互作用によるものと考えられる[3]。

### 3. 水層プラズマによる金属ナノ粒子担持ナノカーボン材料

#### 3.1 電極材料合成

化学センサーとしての金ナノ粒子を製造する際、表面の清浄性は重要である。通常、金ナノ粒子は化学還元法によって製造される[4]。化学還元法では、塩化金酸など金属化合物を還元して金属を得る。その製造工程では、還元による副生成物が発生するとともに、粒径制御と分散性を確保するため、分散剤あるいは保護剤と呼ばれる薬品を投入する必要がある。結果的にこれらの物質により金ナノ粒子表面は汚染されることになり、表面修飾工程においては、これらの物質の除去、洗浄作業が必要になる。これらの副生成物発生を伴わないナノ粒子製造方法として、金属の蒸発による方法がある。よく知られている方法としては、真空中で金属を蒸発し空間で冷却する方法があるが、粒径制御と凝集防止が困難である。水層でプラズマを発生させ、その熱により目的金属を蒸発させ、液体で急冷しナノ粒子を得る方法は、マイクロ波励起プラズマによる報告がある[5, 6]。この方法では、分散剤などを用いずに分散性が確保でき、表面の清浄性が保たれる。マイクロ波励起プラズマは高いプラズマ密度が得られる反面、装置と制御性に問題がある。こうした水層でのプラズマ発生によるナノ粒子生成では、電力投入方法と粒径、生産速度には密接な関係がある。例えば、直流電圧印加によるグロー放電では、生産速度が高いものの、100nm 以下の粒径が得られない[7]。これらの状況を考慮し、報告例がほとんど無い 13.56MHz 液中プラズマにより金ナノ粒子および金担持 CNT を製造し、その特性評価を試みた。

図 4 に装置の概要を示す。RF 電源から出力された 13.56MHz 高周波電力は、インピーダンスを整合するマッチングボックスを通り、リアクターに供給される。リアクターは三角フラスコの両側から金の棒を対向させるように取り付けであり。一方に高周波電力、もう片方は設置してある。この中に純水を満たす。純水は高い絶縁抵抗があるが誘電損が大きいので、この金の棒の接液部からは高周波電力が漏れてしまう。金の棒の先端に高周波電力を集中させるため、周囲はセラミック管で覆った。本方法の特徴の一つとして、担持物を 1 プロセスで製造する点がある。この方法による担持は、ナノ粒子の移動凝集が起きにくいことが確認されている。今回は、2 つの方法で製造を試みた。すなわち、純水で金ナノ粒子を作成すること。そして、CNT を純水に懸濁させることで、金ナノ粒子生成と CNT への担持を同時に行う方法の 2 つである。



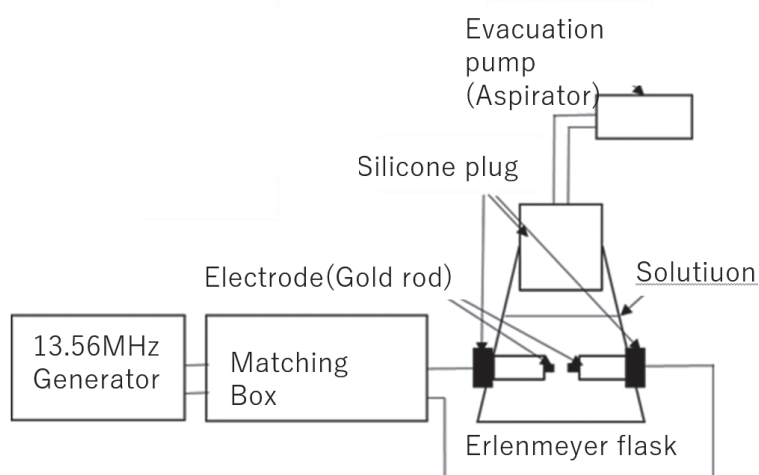
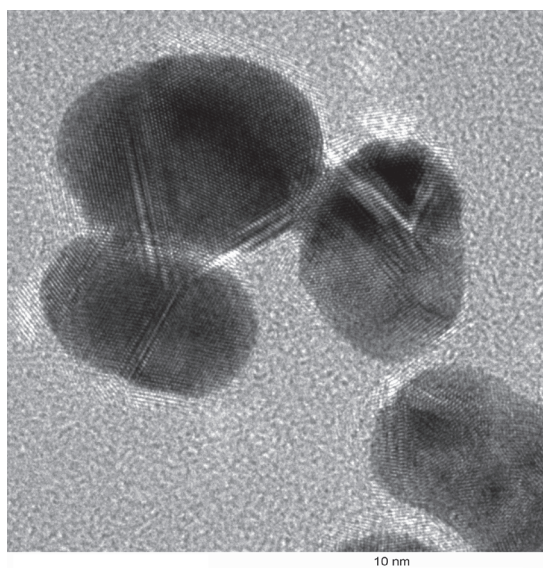


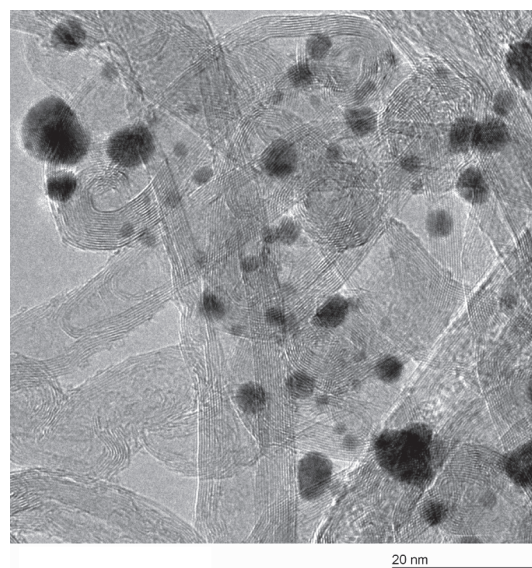
図4 金電極を用いて金ナノ粒子を発生させる RF 水層プラズマ装置

### 3.2 構造と特性

図 5(a)に純水の場合の金ナノ粒子の TEM 像を示す。縞の交差、モアレがみられることからこの金ナノ粒子は多結晶であることが推定される。このことは形状が球に近い形状であることから推論される。また、低倍率広範囲の像では、凝集することなく分散していることが確認できた。吸光度測定では、520nm 付近にプラズモン共鳴が観測された。この結果は、TEM により観察された粒径とほぼ一致する。図 5(b)に CNT を懸濁した純水を用いてナノ粒子を発生させた TEM 像を示す。CNT は多層を用いた。担持されていること、純水のみと比較し粒径にばらつきが生じていることがわかる。作製した金ナノ粒子担持 CNT をカーボン印刷電極に修飾し、その電気化学特性をサイクリックボルタンメトリにより測定した結果、金ナノ粒子表面の酸化還元に伴うピークが観測され、作製した材料が電気化学活性を有することが確認された。



(a) 金ナノ粒子



(b)CNT 担持した金ナノ粒子

図5 13.56MHz RF 電力を用いて水層で発生させたプラズマで作製した金ナノ粒子(a)と純水に CNT を懸濁した溶液を用いて、ワンステップで炭素に担持させた TEM 像

#### 4. おわりに

以上の様に、本研究ではカーボン薄膜を窒素化した後、Ni ナノ粒子を修飾することで、Ni 表面の水酸化物のより速い酸化還元サイクルを実現し、糖類をより高い感度で低電位側で酸化することに成功した。また、電極触媒の大面积化の試みとして金ナノ粒子を CNT に担持した材料を 13.56MHz RF 電力を用いて水層で発生させたプラズマで合成することに成功した。今後は、これら材料の更なる高活性化や現在強アルカリ下が必要な糖類の酸化をより低い pH で行うことを試みる。更に、水層プラズマでは、銅などより安価で高い触媒活性が期待できる金属ナノ粒子を担持したカーボン材料の開発を行っていく予定である。

#### 謝辞

ここで紹介した研究の一部は、学内共同研究プロジェクト（令和 2 年度～3 年度）の助成を受けて行われました。ここに記して、厚く感謝致します。また、本研究を共に進めた博士 3 年小川隼平氏、修士 2 年高橋将太氏、卒業生 大谷和也氏、愛媛大学理工学部助教 芝駿介博士に感謝します。また、XPS 解析では、矢嶋龍彦名誉教授にご協力頂きました。深くお礼申し上げます。

#### 参考文献

- [1] T. Kamata, D. Kato and O. Niwa, Electrochemical performance at sputter-deposited nanocarbon film with different surface nitrogen containing groups, **Nanoscale**, **11**, 10239-10246 (2019).
- [2] 太田 早紀, 芝 駿介, 鎌田 智之, 加藤 大, 矢嶋 龍彦, 丹羽 修, 窒素化ナノカーボン薄膜の構造, 電気化学特性と分析への応用, **分析化学**, **70**(9), 511-520 (2021).
- [3] S. Shiba, S. Ohta, K. Ohtani, S. Takahashi, D. Kato and O. Niwa, Accelerated electrocatalytic sugar oxidation with Ni@NiOx core-shell nanocatalyst electrodeposited on N-doped carbon film, **RSC Advances**, **11**, 13311-13315 (2021).
- [4] 米澤徹, "ナノ粒子の創製と応用", **表面技術** **59**, No.11, 712-717, (2008).
- [5] S.Sato, K. Mori, O. Ariyada, A. Hyono, T. Yonezawa, "Synthesis of nanoparticles of silver and platinum by microwave-induced plasma in liquid" **Surface and Coatings Technology**, **206**, 955-958 (2011).
- [6] 平成 22～23 年度戦略的基盤技術高度化支援事業 「高速、高純度な金属ナノ粒子ペースト用材料製造法の開発」 成果報告書  
<https://www.chusho.meti.go.jp/keiei/sapoin/portal/seika/2010/22110103011.pdf>
- [7] G. Saito, S. Hosokai, M. Tsubota, and T. Akiyama . "Influence of Solution Temperature and Surfactants on Morphologies of Tin Oxide Produced Using a Solution Plasma Technique", **Cryst. growth des.**, **12**, 2455-2459 (2012).