# 非熱平衡プラズマが持つナノ粒子分散液に対する 凝集抑制効果

末永 勝士\*, 高木 駿\*\*, 王 斗艷\*\*\*, 浪平 隆男\*\*\*.1

(2020年9月24日受付; 2020年11月25日受理)

# Investigation of Coagulation Suppression Effect of Nonthermal Plasma to Nanoparticles Dispersion

Katsushi SUENAGA\*, Shun TAKAKI\*\*, Douyan WANG\*\*\* and Takao NAMIHIRA\*\*\*.

(Received September 24, 2020; Accepted November 25, 2020)

Nanoparticles have received much attention in recent years due to its remarkable properties, which offer important economic benefits and has been used in diverse applications. However, their property gradually decays because of coagulation, which means that adhesion between nanoparticles. Therefore, a superior technique which maintains dispersion of nanoparticles is desired in order to maintain its high performance in liquid. In this study, nonthermal plasma was irradiated to ZrO<sub>2</sub> nanoparticles dispersion to suppress coagulation of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles. As the results, a sufficient coagulation suppression effect was obtained in the ZrO<sub>2</sub> dispersion. In addition, the coagulation suppression effect and dispersibility were further improved by changing the processing conditions, such as using combination of nonthermal plasma irradiation and ultrasonic treatment, modifying the electrode geometry. Furthermore, the amount of 'OH production after nonthermal plasma irradiation and coagulation suppression time were compared to clarify the coagulation suppression effect. Zeta potential was also measured to analyze the change of the charge on nanoparticles surface at the same time. In conclusion, it was suggested that the surface modification by 'OH plays an important role in coagulation suppression effect in this study.

#### 1. はじめに

近年、ナノ粒子のサイズ特性を利用した高機能製品の開発が非常に盛んになっており、様々な分野でその製品が実用化されている。電子分野では量子ドット<sup>1)</sup> や透明導電膜<sup>2)</sup> など、医療分野では磁性体ナノ粒子を用いた生体イメージング<sup>3)</sup> などの応用がなされている。このようなナノ粒子を利用した製品は、ナノ粒子を水などの溶媒中に分散させた状態で使用されることがほとんどである。しかし、分散液中のナノ粒子は時間とともに粒子間

**キーワード**: 非熱平衡プラズマ, 金属酸化物ナノ粒子, 液中分散, 凝集抑制, ゼータ電位

\* 熊本大学自然科学教育部

(〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1)

Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555, Japan

\*\* 熊本大学工学部情報電気電子工学科 (〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1)

Department of Computer Science and Electrical Engineering, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555, Japan

\*\*\* 熊本大学産業ナノマテリアル研究所

(〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1)

Institute of Industrial Nanomaterials, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555, Japan namihira@cs.kumamoto-u.ac.jp

DOI: https://doi.org/10.34342/iesj.2021.45.1.15

の van der Waals 力によって吸着し、凝集していく、ナノ粒子の凝集が進行すると粒径増大により、製品の性能は劣化するという問題があるため、ナノ粒子分散液の凝集を抑制する分散処理は欠かせない。分散処理としては、分散剤を用いた化学的手法<sup>4)</sup> や超音波ホモジナイザーを用いた物理的手法<sup>4)</sup> が挙げられるが、分散剤の生体への影響や振動子材料のコンタミネーションによる性能劣化を考慮すると改良の余地が大いにある。

岡らの研究グループは、酸化チタン分散液への液面プ ラズマ処理によって表面改質による分散性向上を報告し た5. 液面プラズマを用いた分散処理は、気中電極と液面 間にてプラズマを発生させるため、分散液の電極材による コンタミネーションを防ぎつつ、液中ナノ粒子の帯電を強 化させることから, 分散剤を使用できない水分散体の調製 への適用が期待される. また, プラズマ処理による分散性 向上に関連する研究として、稗田らの研究グループではソ リューションプラズマ表面修飾による炭素材料の親水化が 報告された 6. そして、親水化に伴う分散性向上はソリュ ーションプラズマから生成した酸素ラジカルや水酸化ラジ カル, 過酸化水素等によるものだと想起された. また, プ ラズマ処理によってシート状ポリマーの親水化の報告例も 存在する ". このように現状プラズマ処理による分散性向 上の報告は多数あり、表面改質は生成されるイオンやラジ カルの酸化に起因すると想起されているが、その具体的な

種類や原理は明確にわかっていない.

そこで,本稿では生成イオン,ラジカルの中でも化学反 応性に優れたヒドロキシラジカル (・OH) に着目し、非熱 平衡プラズマ処理による凝集抑制効果の究明を目指した. まず、本手法の凝集抑制効果を定量的に評価するために 凝集抑制時間を定義し、酸化ジルコニウム(ZrO2)分散 液に対して非熱平衡プラズマを照射した場合の凝集抑制 効果を定量評価した. プラズマ処理による ZrO2粒子分散 性向上の報告は現状として存在しないため、本研究にてプ ラズマ処理が持つ ZrO2粒子に対する凝集抑制効果の検証 も同時に行った。また、ZrO2粒子は純水中で凝集しやすい 特徴があり、プラズマ処理分散液と未処理分散液の凝集 抑制時間を比較することで本手法の効果を明確に示すこと も選定理由の一つである。非熱平衡プラズマ処理を行う際 には放電状態を変えるために針・球の2種類の気中電極を 使用し, また, 非熱平衡プラズマ処理中の分散液攪拌の ために超音波分散処理の併用を行った. 最終的には, 分 散処理条件ごとの凝集抑制時間と生成·OH 濃度を比較す ることで、凝集抑制効果と・OH 濃度の相関関係を明らかに した. また、非熱平衡プラズマ処理前後の ZrO2粒子のゼ ータ電位を比較することで・OH による表面状態の変化を 考察し、本手法の凝集抑制効果の原理解明を目指した.

#### 2. 実験方法

# 2.1 実験装置及び実験条件

図1に本実験で用いる ZrO2分散液への非熱平衡プラ ズマ照射装置概略図を示す. ポリプロピレン製のプラズ マ処理容器内の ZrO2 (< 100 nm, 544760-25G, Sigma-Aldrich) 分散液は溶媒を純水、液量は 200 mL とし、濃 度は 0.01 wt%で調製された. プラズマ処理容器は超音 波洗浄機 (ASU-2, ASONE) の洗浄槽内に投入され、非 熱平衡プラズマ照射と超音波分散の同時処理を可能とし た. 非熱平衡プラズマを生成するためのパルス電源は誘 導性エネルギー蓄積方式のものを採用しており、その出 力電圧は3.6~20 kV で調整でき、そのパルス繰り返し 周波数は10kHzと固定である。また、パルス電源の出 力は分散液面と対向させて設置している針電極(曲率半 径 67 µm), もしくは球電極(直径 15 mm)と超音波洗 浄機の浴槽間に接続され、電極と分散液面間に非熱平衡 プラズマが生成される. 電極・分散液面間距離は 10 mm に固定した. 非熱平衡プラズマはヘリウムを原料ガスと して生成され、そのガス流量はマスフローコントローラ - (8500 MB, KOFLOC) を用いて 3.0 L/min にて流入さ せた. 図 2 (a) に針電極を用いて非熱平衡プラズマを生 成した時の印加電圧・放電電流波形を,図2(b)に球電

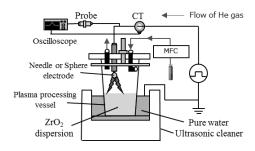


図1 非熱平衡プラズマ処理装置

Fig.1 Nonthermal plasma treatment system.

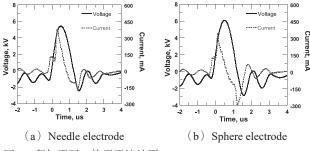
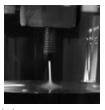


図 2 印加電圧·放電電流波形

Fig.2 Applied voltage and discharge current waveforms.





(a) Needle electrode

(b) Sphere electrode

図3 非熱平衡プラズマ形成時の様子 Fig.3 Appearance of nonthermal plasma.

極を用いた時の印加電圧・放電電流波形を示す。印加電 圧と放電電流はそれぞれ高電圧プローブ (P-6015, Tektronix),  $\mathcal{D}$   $\mathcal{$ Bergoz Instruments) を用いて測定し、オシロスコープ (MDO3054, Tektronix) でモニタリングした. 図2より, 針電極及び球電極とも、印加電圧約6kV並びにピーク放 電電流約370 mAとなっており、大差はないことが確認 できる. また、図3(a)にズームレンズ (Canon, EFS17-85mm) を取り付けた一眼レフカメラ (Canon, EOS40D) によって撮影された針電極使用時の放電写真,図3(b) に球電極使用時の放電写真を示す.シャッター速度を0.2 s. 絞り値(F値)を9.0, ISO 感度を160に固定して撮影を 行った. 図3より、針電極では針電極先端から分散液面に 対して一筋の強い発光が観測されているのに対し. 球電 極では電極表面のいくつかの部分から分散液面に対して 微弱な発光が観測されていることがわかる.

#### 2.2 凝集抑制時間の測定

図4に凝集抑制時間測定までの流れを示す. 初期状態 を統一させるために、ZrO2濃度調整後の分散液は、30

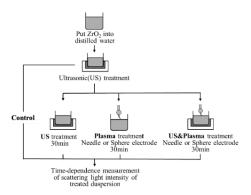


図4 実験の流れ Fig.4 Experimental procedure.

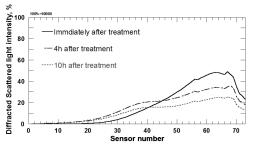


図 5 US&Plasma (Needle) 処理分散液の散乱光 強度分布パターンの経時変化

Fig.5 Time-dependence of scattered light intensity pattern of US&Plasma (Needle) treated dispersion.

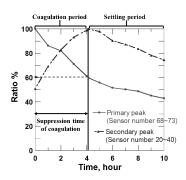


図 6 US&Plasma (Needle) 処理分 散液の一次粒子及び二次粒 子散乱光強度の経時変化

Fig.6 Time-dependence of scattered light intensity from primary and secondary particle after US&Plasma (Needle) treatment.

分間の超音波による分散前処理を行った。超音波分散前処理後の分散液(Control)には、以下の条件にて追加の処理を施した。

- ・超音波分散のみでの処理 30 分間 (US)
- ・プラズマのみでの処理 30 分間 (Plasma)
- ・超音波分散とプラズマの併用処理 30分間 (US& Plasma)

Plasma と US&Plasma においては、針電極 (Needle) と 球電極 (Sphere) の 2 つの形状の電極を用いた.

凝集抑制時間はナノ粒子径分布測定装置 (SALD-7500nano, SHIMADZU) を用いて測定される粒径分布の 経時変化により定義した. 粒径分布の測定は, 分散液にレ ーザーを照射することによって得られる散乱光強度分布パ ターンが用いられている. 図5にUS&Plasma (Needle) 処理後の散乱光強度分布パターンの時間変化を示す. 縦 軸が回折・散乱光強度,横軸がセンサ番号を示している. 67番以下のセンサでは前方回折散乱光を検出し、68番 では側方散乱光、69~73番では後方散乱光を検出する. レーザーが照射された粒子の粒径が 10 μm 程度では回折 現象が支配的となるため散乱光は前方に集中し、粒径が サブミクロンオーダーの粒子では Mie 散乱によって散 乱光は側方から後方まで広い角度で検出される. つまり, 今回, 分散ナノ粒子として粒径 100 nm 以下の ZrO2 を用 いているため、散乱光強度分布におけるセンサ番号が小 さい範囲(1~67番)は分散ナノ粒子が凝集して形成さ れた二次粒子の、センサ番号が大きい範囲(68~73番) は分散ナノ粒子そのもの(一次粒子)の量を示すことと なる. 本稿においては、一次粒子による散乱光ピークを 一次ピーク、二次粒子による散乱光ピークを二次ピーク と呼ぶ. 一次ピークはセンサ番号 68~73番に出現し, 二次ピークはセンサ番号 20~40番の範囲に出現する. 図 5 を見てみると, US&Plasma (Needle) 処理直後には, 一次ピークが大きい(一次粒子が多い)ものの、経時と

ともに一次ピークが減少し、代わりに、一次粒子の凝集に 伴う二次ピーク(二次粒子)の増加が観測されている. 続いて、図6には、US&Plasma (Needle) における一次 ピーク (68~73番) 散乱光強度の合計と二次ピーク (20 ~40番) 散乱光強度の合計の経時変化を示す. なお, 本 合計値は、経時最大値を100%としている、図6より、経 時とともに一次ピークは減少し、二次ピークは一旦増加し、 その後減少に転じていることが確認できる. これは、処理 液中にて経時とともに、まず一次粒子が凝集して二次粒子 を形成するために、一次ピークが減少して二次ピークが増 加する期間(凝集進行過程と呼ぶ)が現れ、次に形成され た二次粒子が沈降するために、二次ピークが減少する期間 (沈降進行過程と呼ぶ)が現れていることを示す. 本稿では、 分散処理後からこの凝集進行過程と沈降進行過程の境界 時間までの時間を凝集抑制時間と定義し、それは一次ピー クが初期値の60%まで減衰する時間と一致していた.

# 2.3 ·OH生成量測定

液中で生成される・OH の寿命は  $\mu$ s~ms オーダーと非常に短いため、その濃度の計測は困難である  $^{8)}$ . また、式(1)で示すように、液中で生成された・OH 同士は、その再結合反応により、 $H_2O_2$  を生成する  $^{9)}$ .

$$\cdot OH + \cdot OH \to H_2 O_2 \tag{1}$$

そのため、液中・OH濃度を間接的に計測する方法として、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度からの推定を行った。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>定量化には硫酸チタニル溶液を用いた。硫酸チタニル溶液は濃度 0.6 M の 希硫酸に対して 1.6 g/L の硫酸チタニルを加えて攪拌することで作製された。以上の方法により作製した検量液を H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液と 1:1 の割合で混合すると、ペルオキソチタン錯体が生成され、黄色に呈色する。ペルオキソチタン錯体溶液は波長 407 nm に極大吸収を持っているた

め、その吸光度を分光光度計(V-650, JASCO)により 測定し、事前に作成した校正曲線により  $H_2O_2$ 濃度を定量化した。また、校正曲線は  $10\sim500~\mu M$  の範囲で作成しており、 $10~\mu M$  を定量下限とした。2.2節で調製した分散液とは別に Control 及び US、Plasma、US&Plasma 処理を経た純水を測定対象とし、上記の方法により定量化した。2.2節と同様に Plasma と US&Plasma では Needle 電極と Sphere 電極の  $2\sim0$ の電極形状を用いた。

#### 2.4 ゼータ電位測定

ゼータ電位はゼータ電位測定システム(ELSZ-2000 series, 大塚電子)によって測定された。本稿では、Control 及び最も凝集抑制効果の優れていた US&Plasma(Needle)処理を経た分散液をゼータ電位測定可能濃度まで純水にて希釈後、ゼータ電位を測定した。ゼータ電位はそれぞれの条件で3回測定し、その平均を測定値とした。また、ゼータ電位と併せてpHメータ(LAQUAtwin,HORIBA)によって希釈前後のpHを測定することでプラズマ処理による等電点の変化を考察した。

#### 3. 実験結果

#### 3.1 分散促進効果の確認

図7に、Control 及び US、Plasma(Needle)、US&Plasma(Needle)処理直後の分散液散乱光強度分布パターンを示す。図7より、Control の一次ピークと比較して、Plasma(Needle)の一次ピークは凡そ一致しているものの、超音波分散処理を施した US と US&Plasma(Needle)の一次ピークは増加している。これは、US 処理にて分散液中一次粒子の割合が大きくなったこと、及び、US 処理へ Plasma 処理が併用される(US&Plasma(Needle)処理)ことで、相乗的に、一次粒子の割合が大きくなっていることを示している。

### 3.2 凝集抑制効果の確認

図8に、Control 及び US、Plasma(Needle)、US&Plasma(Needle)処理後、90分経過した際の分散液散乱光強度分布パターンを示す。図7及び図8を比較すると、ControlとUS処理では、時間経過とともに、一次ピークが大きく減衰し、同時に、二次ピークの出現を確認できる。一方、Plasma(Needle)とUS&Plasma(Needle)処理では、時間経過に伴う一次ピークの僅かな減衰は確認できるものの、二次ピークの出現は確認できない。この結果について、図6を参考に考察すると、ControlとUS処理では、90分にて既に沈降進行過程に至っているものの、Plasma(Needle)とUS&Plasma(Needle)処理では、90分では凝集進行過程の最中であると言える。したがって、分散液面への非熱平衡プラズマ照射は、一次粒子の凝集を抑

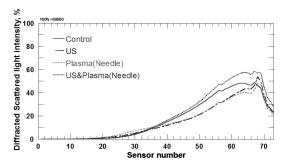


図 7 分散処理直後の分散液の散乱光強度分布パターン Fig.7 Comparison of scattered light intensity pattern immediately after treatment.

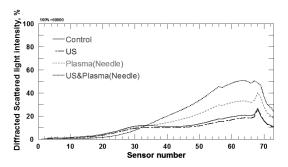


図 8 分散処理 90 分後の散乱光強度分布パターン Fig.8 Comparison of scattered light intensity pattern 90 min after treatment.

制する効果を有することが確認できた。表1には、Control 及びUS、Plasma(Needle or Sphere)、US&Plasma(Needle or Sphere)処理における凝集抑制時間の測定結果を示す。表1より、Plasma とUS&Plasma 処理において、Control に対して、2倍以上の凝集抑制時間となったことが確認される。これは、Plasma 処理にて分散液中一次粒子の凝集が抑制されたことを示しており、また、Plasma 処理へUS 処理が併用されることで、相乗的に、凝集抑制効果が大きくなっていることも示している。更に、Plasma(Needle)処理の方が Plasma(Sphere)処理よりも凝集抑制効果が大きいことから、強い発光を伴う非熱平衡プラズマの方がより適した処理であることもわかる。

# 3.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度測定による・OH生成量の推定

表 2 に Control 及び US, Plasma (Needle or Sphere), US&Plasma (Needle or Sphere) 処理を施した純水の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度測定結果を示す。表 2 より,US 処理では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成はほとんど確認されず,Plasma 処理により H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が生成されることが確認できる。また,Plasma 処理においては,Needle 電極及び US 処理併用により,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成量が増すことも確認できる。これは Needle 電極による非熱平衡プラズマ密度の増大及び超音波分散処理に伴う純水攪拌効果による非熱平衡プラズマと水面との接触効率改善が影響したものと考えられる。なお,本結果より,凝集抑制効果の最も高かった(Needle)処理は最大の・

表 1 分散処理における凝集抑制時間 Table 1 Suppression time for coagulation after treatment.

Dispersion method	Suppression time of coagulation [ min ]
Control	45
US	60
Plasma (Needle)	210
US&Plasma (Needle)	250
Plasma (Sphere)	105
US&Plasma (Sphere)	210

表 2 分散処理における生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度 Table 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration produced by after treatment.

Dispersion method	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> concentration [ μM ]	
Control	< 10	
US	< 10	
Plasma (Needle)	209.8	
US&Plasma (Needle)	342.9	
Plasma (Sphere)	122.0	
US&Plasma (Sphere)	131.3	

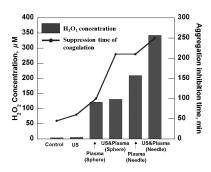


図9 分散処理ごとの H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度と凝集 抑制時間の比較

Fig.9 Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration and suppression time of coagulation.

OH 生成条件であったこととなる. 図9には、Control 及 US, Plasma (Needle or Sphere), US&Plasma (Needle or Sphere) 処理による純水中への生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度 (表 2) と表1に示される同処理におけるZrO2分散液の凝集抑 制時間を比較した結果を示す. 図9より, 生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃 度が高い分散処理ほど凝集抑制時間が長いことが確認で きる. ただし, 生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度が 209.8 μM である Plasma (Needle) 処理と、それよりも生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度が低い 131.3 μM である US&Plasma (Sphere) 処理の凝集抑制時間が 一致している. これは 3.2 節で述べたように、Plasma 処 理と US 処理の併用によって、US&Plasma (Sphere) 処 理の凝集抑制効果が Plasma (Needle) と同等まで大き くなったことを示している. また、Plasma (Sphere) 処 理と US&Plasma (Sphere) 処理の生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度はそれ ぞれ 122.0 µM, 131.3 µM と濃度差が小さいが、凝集抑 制時間は Plasma (Sphere) 処理で 105 min, US&Plasma (Sphere) 処理で 210 min と 2倍の差が生じている. こ れは、Plasma 処理により生成された・OH、もしくは H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>がUS処理の攪拌によって、効率よくZrO<sub>2</sub>粒子に 修飾したからだと考えられる. したがって、Plasma 処 理によって生成された・OH, もしくは再結合反応によっ て生成された H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が ZrO<sub>2</sub>分散液の凝集抑制に寄与して いる可能性が示唆される. そこで, 131.3 μM 分の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を Control 分散液へ添加し (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加処理), その凝集 抑制時間を Control と比較することで H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が持つ凝集抑 制効果の有無を検証した. 表 3 に Control 及び H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加, US&Plasma (Sphere) 処理における凝集抑制時間の測定 結果を示す. 表3より, ControlとH2O2添加処理の凝集 抑制時間が凡そ一致していることが確認できる、また、 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加処理とそれと同等のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成が想定される US&Plasma (Sphere) 処理の凝集抑制時間を比較すると, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加処理の凝集抑制時間が大幅に短いことがわか る. これは、H2O2による凝集抑制効果が小さいことを示 しており、非熱平衡プラズマ照射による凝集抑制効果は

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の前駆体である・OHによるものであると考えられる.

表 3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加分散液の凝集抑制時間との比較 Table 3 Suppression time of coagulation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-added dispersion.

Conditions	$H_2O_2$ concentration $[\mu M]$	Suppression time of coagulation [min]
Control	< 10	45
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> addition	131.3	40
US&Plasma (Sphere)	131.3	210

表 4 ゼータ電位と pH 値 Table 4 Zeta potential and pH.

Conditions	pH of dispersion	pH of after dilution	Zeta potential [mV]
Control	5.4	6.2	-20.74
US&Plasma (Needle)	3.8	6.1	10.92

# 3.4 ゼータ電位測定

本節では Control と凝集抑制効果の最も優れた US& Plasma (Needle) 処理分散液のゼータ電位測定結果の比 較を行う.表 4 に Control 及び US&Plasma(Needle)処 理分散液の pH, ゼータ電位測定のための希釈処理後の pHとゼータ電位を示す. 表4より, Control 分散液は CO<sub>2</sub>の溶け込み等により pH が 5.4 となり, US&Plasma (Needle) 処理分散液の pH は 3.8 と更に酸性になってい る. 一方, 希釈後の両分散液は 6.2 と 6.1 と凡そ一致し ている. また、測定ゼータ電位は Control がマイナス電 位を、US&Plasma(Needle)処理がプラス電位を示して おり、互いに逆電位となっていることが確認される。一 般的に金属酸化物粒子の水分散液では、等電点が溶媒の pH から酸側であれば水酸化物イオンが解離してマイナス に帯電し、反対にアルカリ側であればプロトンが吸着し てプラスに帯電することが知られている <sup>10</sup>. つまり, ZrO<sub>2</sub>のゼータ電位がマイナスである Control では、等電 点が溶媒のpH(6.2)より酸側となり、反対に、ゼータ 電位がプラスである US&Plasma (Needle) 処理では等電 点が溶媒の pH(6.1) よりアルカリ側となっていると言え る. したがって、今回、US&Plasma (Needle) 処理によ

り等電点が酸側からアルカリ側へ変化したため  $ZrO_2$  のゼータ電位がマイナスからプラスへ変化したことがわかる. また 3.2 節より、この等電点の変化は非熱平衡プラズマにより生成された・OH に起因することが考えられる. 先行研究として大気圧低温プラズマによってディスク状  $ZrO_2$  の表面の酸素含有量が増加し、親水化したといった報告例があり  $^{11}$  、本稿における  $ZrO_2$  の等電点変化は生成・OHによる粒子表面の酸化が原因であることが想起される.

# 4. 考察

本節では、等電点と溶媒 pH の関係による静電的反発 力の観点から、非熱平衡プラズマが持つ凝集抑制効果に ついて考察する. ここで、等電点とはゼータ電位がゼロ となる溶媒 pH を指し、ZrO2粒子において等電点と溶媒 pH の差が大きいほどゼータ電位の絶対値は増大し、粒子 間の静電的反発力が強化される傾向がある12.33節の結 果より、図 10(a)に Control における分散処理液の pH, ゼータ電位測定のための希釈処理後のpHとZrO2等電点 の関係を、図 10 (b) に US&Plasma (Needle) 処理におけ る同関係を示す.一般的に、ZrO2の等電点は文献より4 ~8 とされている<sup>13)</sup> が、Control では溶媒 pH (6.2) にお いてゼータ電位がマイナスであったため、本実験におけ る ZrO2の等電点は4~6.2の範囲にあるものと考えられる. 図 10 (a)より、Control における ZrO2 の等電点と分散処理 液のpH(5.4)の差は最大1.4(=5.4-4>6.2-5.4)であるこ とがわかる. また, US&Plasma (Needle) 処理では, 溶 媒 pH (6.1) においてゼータ電位がプラスであったため、 ZrO<sub>2</sub> の等電点は 6.1~14 にあるものと考えられる. 図 10 (b)より、US&Plasma (Needle) 処理における ZrO2 の等 電点と分散処理液の pH(3.8)の差は最小でも 2.3(=6.1-3.8) であることがわかる. よって, 分散処理液 pH と等電点の 差は US&Plasma (Needle) 処理の方が Control に比べて 大きいことが明らかである. これは、US&Plasma (Needle) 処理における粒子間の静電的反発力が Control よりも大き かったことと等価であり、凝集抑制効果の増大要因であ ると予測される. しかし, US&Plasma (Needle) 処理で は ZrO<sub>2</sub>の表面改質により、単位 pH 変化に対するゼータ 電位変化量が異なる可能性がある. したがって、今後は

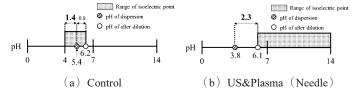


図 10 希釈前後の溶媒 pH と等電点の関係

Fig.10 Relationship between pH and zeta potential.

各 pH でのゼータ電位を測定することで、分散処理条件 ごとのゼータ電位特性を明確に把握する必要がある.

#### 5. まとめ

本稿では、非熱平衡プラズマ照射が持つナノ粒子分散液の凝集抑制効果の原理究明を目的として、分散処理後の凝集抑制時間、OH 濃度、ゼータ電位の測定を行った。その結果、超音波分散処理と非熱平衡プラズマ処理を併用した場合(US&Plasma(Needle))に、分散促進効果と凝集抑制効果が向上することが判明した。また、得られた凝集抑制時間と生成・OH 濃度の比較、及びゼータ電位測定による溶媒 pH と ZrO₂ の等電点の関係を考察した結果、非熱平衡プラズマ照射に伴う生成・OH による ZrO₂の表面改質によって静電的反発力が強化され、凝集が抑制されていることが示唆された。

#### 参考文献

- S.Coe-Sullivan, J.S. Steckel, W.K. Woo, M.G. Bawendi and V. Bulovic: Large-Area Orderd Quantum-Dot Monolayers via Phase Separation During Spin-Coating. Adv. Funct. Mater., 15
   [7] (2005) 1117
- 南 内嗣: ZnO 系透明導電膜研究開発の現状と展望.応用物理, 75 [10] (2006) 1218
- 3) 市川秀喜: 医療用ナノ粒子の開発. 表面科学, 31 [10] (2010) 543
- 4) 神谷秀博, 飯島志行:ナノ粒子の分散挙動制御とその応用. 粉砕, **55** (2012) 12
- 5) 岡真佐人, 浅野浩志, 北原路郎, 中田 悟, 伊藤美智子, 高島成剛, 浅見悦男, 青木 猛, 山口浩一, 村瀬喜章: 微粒子酸化チタンの水中分散に関する液面プラズマの影響. J. Soc. Powder Technol., **50** [12] (2013) 840
- 6) 稗田純子,白藤 立,野口陽平,齋藤永宏,高井 治:ソリューションプラズマ表面修飾を用いたナノカーボン分散コンポジット材料の作製. 日本金属学会誌, 73 [12] (2009) 938
- V.Jokinena, P.Suvanto and S.Franssilab: Oxygen and nitrogen plasma hydrophilization and hydrophobic recovery of polymers. Biomicrofluidics, 6 [1] (2012) 016501
- 8) 北野勝久, 井川 聡, 谷 篤史, 大島朋子: プラズマジェットを用いた殺菌メカニズムの消毒応用―低 pH 法を用いた効果的殺菌技術の物理・化学・分子生物学―. 静電気学会誌, 37 [3] (2013) 122
- H. Kuwahata and I. Mikami: Generation of H2O2 in Distilled Water Irradiated Atmospheric-Pressure Plasma Jet. e-J. Surf. Sci. Nanotech., 11 (2013) 115
- 10) 下飯坂潤三: 微粒子分散系に関する研究. 粉体および粉末冶金, 25 [6] (1978) 185
- 11) Y. Ito, T. Okawa, T. Fuji and M. Tanaka: Influence of plasma treatment on surface properties of zirconia. Journal of Osaka Dental University, **50** [2] (2016) 79
- 12) 山東睦夫, 砥綿篤哉, 上蓑義則, 桑原好孝:電気泳動に より混合微粒子の分離. **31**[3](1994)170
- 13) M. Kosmulski: A literature survey of the differences between the reported isoelectric points and their discussion. Colloids and Surfaces A, 222 [1-3] (2003) 113