液体が接するプラズマ「プラズマ電気化学」

白藤 立¹・齋藤永広²・高井 治³・朽久保文嘉⁴・安岡康一⁵金子俊郎⁶・石島達夫⁷・高橋憲司⁷・竹内 希⁵・白井直機⁴¹大阪市立大学 ☎ 558-8585 大阪府大阪市住吉区杉本 3-3-138²名古屋大学 ☎ 464-8601 愛知県名古屋市千種区不老町³関東学院大学 ☎ 236-0004 神奈川県横浜市金沢区福浦 1-1-1⁴首都大学東京 ☎ 192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1⁵東京工業大学 ☎ 152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1⁶東北大学 ☎ 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05⁷金沢大学 ☎ 920-1192 石川県金沢市角間町

(2013 年 7 月 11 日受付 ; 2013 年 8 月 20 日掲載決定)

Plasmas in Contact with Liquid : "Plasma Electrochemistry"

Tatsuru SHIRAFUJI¹, Nagahiro SAITO², Osamu TAKAI³, Fumiyoshi TOCHIKUBO⁴, Koichi YASUOKA⁵, Toshiro KANEKO⁶,
Tatsuo ISHIJIMA⁷, Kenji TAKAHASHI⁷, Nozomi TAKEUCHI⁵ and Naoki SHIRAI⁴¹Osaka City University, 3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585²Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8601³Kanto Gakuin University, 1-1-1 Fukuura, Kanazawa-ku, Yokohama, Kanagawa 236-0004⁴Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minami Osawa, Hachioji, Tokyo 192-0397⁵Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550⁶Tohoku University, 6-6-05 Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579⁷Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192

(Received July 11, 2013 ; Accepted August 20, 2013)

This paper describes historical overview and recent activity on "plasma electrochemistry", which involves materials processing with plasmas in contact with liquids. Nano-materials synthesis and organic-pollutant decomposition are the most active application areas. The most important part of the plasma electrochemistry is the plasma/liquid interface. The physicochemical processes near the plasma/liquid interface have been gradually clarified through experiments and numerical simulations. These are briefly described in this paper together with future issues for understanding effects of electric double layer and nano-scale steep density gradient.

KEYWORDS : plasma, chemistry, electrochemistry, liquid, interface

1. は じ め に

近年、液体が関与するプラズマ（以降、液体関与プラズマ）が注目されており、水浄化、各種物質合成や処理、殺菌、分析等への応用研究が行われている¹⁻¹⁰⁾。また、プラズマ医療の分野も近年の展開がめざましい分野

であるが¹¹⁾、水がその 70% を占める生体を処理対象とすることから、医療用プラズマ技術も液体関与プラズマ技術の一つといえる。減圧のプラズマに慣れ親しんだ者が液体関与プラズマを見ると、新規な研究のように見えるが、液体関与プラズマは古くから研究されている。

電気工学の分野では、高電圧機器用絶縁液体中の絶縁破壊抑制の研究が 1970 年代に始まっている¹²⁻¹⁸⁾。水中の気泡内放電の積極的利用も、この頃に報告されてい

る¹⁹⁾。

電気化学の分野では、水の電気分解において電極近傍の発光が1789年に観測されている²⁰⁾。この時点では発光の起源が放電であると認識されておらず、1844年になってFizeauとFoucaultが初めて発光の起源を電氣的放電に帰着した²¹⁾。1887年には、Gubkinによって電極/気相/溶液の構造で銀薄膜が生成された²²⁾。1958年には、HicklingらによるGlow Discharge Electrolysisが提案された^{23~26)}。その後、Mezeiらにより、ほぼ同様の手法であるElectrolyte Cathode Atmospheric Glow Dischargeが提案され、液中微量元素分析という用途展開が明示された^{27~29)}。Kurafujiらが行ったガラス加工は³⁰⁾、Electrochemical MachiningやElectrical Discharge Machiningという用途に展開されている。

19~20世紀に研究されていたこのような液体関与プラズマの研究・開発を21世紀になって行うことの意義は何であろうか。社会の要請が利便性追求型から安心・安全性追求型にシフトしたことにより、液体が関与する場合が多い環境浄化、リサイクル、農業、医療などの領域でこれらの技術の活躍が期待できることも、重要な意義の一つであると考えられる。また、液体関与プラズマが初めて報告された当時と比べると、液体関与プラズマ生成に必要な基盤技術である電源技術、診断技術、モデル化技術がかなり発展している。当時はできなかったことが可能になると期待されることも、その意義の一つであると考えられる。

本稿では、こうした液体関与プラズマ研究において先行している生成と応用を概観し、Fig. 1に示すような「プラズマ電気化学」のコンセプトに基づく理解の現状と今後の展望を述べたい。

Fig. 1. (color online). Concept of plasma electrochemistry.

2. 生成と応用

液体関与プラズマの生成様式は、その外観から大きく二つに分けられる。一つは、Fig. 2 (a) に示したような液体の絶縁破壊によるリーダー状の放電である^{10, 31, 32)}。この様式は、本稿の範囲を超えるので文献を参照されたい^{33~35)}。

もう一つは、放電前から存在する液面に接するプラズマである。通常の液体は減圧下で液体状態を維持できないため、大気圧プラズマが用いられる^{1, 2, 8, 10)}。金子らのようにイオン液体を用いれば、従来の減圧プラズマを利用することが可能となる。Fig. 2 (b) はその外観である^{36~39)}。液中気泡内の放電も、液面に接するプラズマである。安岡らは、Fig. 2 (c) に示すように外部から気泡を導入する方式を提案した^{40~43)}。液体の局所的沸騰により生成される気泡内の放電も、液面に接するプラズマである。高井らは電極間液体のジュール加熱を^{44, 45)}、石島らはマイクロ波照射を利用している^{46~48)}。Fig. 2 (d), 2 (e) はそれらの外観である。

2.1 ナノ粒子合成

ナノ粒子は、量子サイズ効果やバルクとは異なる結晶構造が得られるため、様々な材料で合成が試みられており⁴⁹⁾、その用途は多岐にわたる⁵⁰⁾。金ナノ粒子については、ナノ粒子化によって触媒作用が発現することが春田らによって明らかにされた^{51, 52)}。従来の溶液化学における金ナノ粒子の合成の基本反応は、 HAuCl_4 水溶液中の AuCl_4^- の還元反応であり、簡単化すれば、以下のよう

プラズマはこの還元反応に必要な電子を供給できるため、液体関与プラズマにおいても、金ナノ粒子を筆頭

Fig. 2. (color online). (a) Direct-type plasma in liquid, (b) plasma on ionic liquid,³⁸⁾ (c) plasma in gas bubbles in liquid,⁴³⁾ (d) plasma in gas bubbles due to Joule heating,⁴⁴⁾ and (e) microwave plasma in liquid.⁴⁷⁾

Fig. 3. (color online). Mechanism for gold nanoparticles synthesis using ionic liquid containing HAuCl_4 .⁵⁵⁾

に^{37, 44, 45, 53~63)}, 様々なナノ粒子合成が報告されている^{4, 54, 64~66)}。

蒸気圧が非常に低いイオン液体 ($[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+[\text{BF}_4]^-$) に注目した金子らは、減圧直流放電によって金ナノ粒子の合成を行い、液体に印加される電圧の極性の影響を調べた^{36~39)}。式(1)の還元反応だけを想定すると、液体に電子が照射される極性で金ナノ粒子が合成されると期待される。しかし、極性によらず金ナノ粒子が合成され、Fig. 3のように、正イオンが照射される極性の方が小粒径で高密度であった。金子らは、イオン液体への正イオン照射によってその一部が解離し、発生した水素ラジカルが還元に寄与したとしている。

水素ラジカルが寄与することは、Bratescu らによって、水を液体として用いた Fig. 2 (d) の系でも報告されている⁵⁷⁾。また、Bratescu らは、水溶液の初期 pH の効果を調べ、高 pH (= 12) の場合に、粒径が 1~2 nm の金ナノ粒子が形成されることを明らかにした。

2.2 水中有害物質の分解

液体関与するプラズマの用途として多くの検討がなされているものとして、水の浄化があげられる。石島らは、Fig. 2 (e) の放電形式でメチレンブルーの脱色を高速で実現している^{46, 47, 67)}。白藤らは、連続多孔質誘電体を用いることによって、多数の気泡プラズマと液体とが接する状況を形成し、液体処理の大容量化を図っている⁶⁸⁾。

環境応用では、低消費電力で高速かつ大量処理ができることも重要であるが、他の手法では分解が困難な物質を処理できれば、その手法の存在価値は極めて高い。そのような研究例として、竹内らによる酢酸の分解^{3, 43)}、安岡らによるパーフルオロオクタン酸とパーフルオロオクタンスルホン酸の分解⁴²⁾、石島らによる酢酸、ポリビニルアルコール、(4-クロロ-2-メチルフェノキシ) 酢酸メチルの分解がある⁴⁸⁾。これらのメカニズムとしては、現在のところ、 H_2O の電子衝突解離や二次反応によ

って生成される OH ラジカルや O ラジカルが分解の担い手であるとされている。

3. 気液界面反応の理解

固体表面がプラズマとの界面となる従来のプラズマプロセスでは、気相からの化学種が固体表面に到達した後、固体内に侵入して固体内で反応するという描像は、一部の場合を除いて無視できる。一方、プラズマと接する表面が液体の場合には、気相からの化学種は一旦液体に取り込まれ、その後も、液中での反応が生じる点を考慮しなければならない。

バルク液体中での反応については、気相の化学反応シミュレーションと同様に、化学種の輸送係数と素反応の反応速度係数が既知であれば、それらの組み合わせによりシミュレーションが可能である^{69~71)}。しかし、液相に到達した直後の気相化学種がどのように振る舞うのかは、まだ未解明となっている。

竹内らは、化学反応モデルによる実験結果の説明を試みている。気相化学種は、ヘンリーの法則に従って液相に溶け込むとしている。その際、気相の OH ラジカルが液相に溶け込んで酢酸を分解するというモデルでは酢酸分解率が実験結果よりも大幅に小さくなることを見いだした。一方、Fig. 4 に示すように気相の O ラジカルがプラズマ液界面で水分子と反応し、液相に OH ラジカルを供給するという反応を考慮すると、計算結果と実験結果が良く一致することを見いだした^{3, 43)}。

4. 「プラズマ電気化学」

電気伝導を担うプラズマが電解質溶液と接している状況は、電気化学における金属電極がプラズマに置き換わったものと見ることができる。こうした「プラズマ電気化学」としての認識は、白井ら⁷²⁾、Sankaran ら^{54, 73)}、金子ら⁵⁵⁾、朽久保ら⁷⁴⁾によってなされている。

従来の薄膜堆積やエッチングにおいてプロセスを理解し、制御するためには、気相からの化学種のフラックスだけではなく、固体表面での化学種の挙動の理解が重要となる。その際、付着確率や表面泳動が重要な因子であり、現在は、共通のプロセス描像を全研究者が共有することができる状態になっている。

一方、プラズマ電気化学では、気相からの化学種が液相に入った直後の挙動が重要な因子となるが、まだ気固界面の場合のように統一した共通の描像は見いだされていない。Sankaran らは、ナノ粒子の合成が水溶液中のイオンが気相からの電子によって還元されるモデル図を示しているが⁷³⁾、この描像は、先の金子らや Bratescu らの水素ラジカルが還元の起源とする考え方とは相反するも

Fig. 4. Reaction mechanisms at plasma/liquid interface for decomposition of CH_3COOH .⁴³⁾

のとなっており、今後の研究による解明が望まれる。

また、 H_2O 蒸気を含む水中気泡内放電では、 H と OH の両方が電子衝突解離によって生成されることになるため、還元剤である H と酸化剤である OH の両方が寄与できる環境を作っているはずである。しかし、本稿で紹介した各種報告例では、どちらか片方が優先的に寄与したような効果が得られている。なぜあるときは還元が優先し、あるときは酸化が優先するのかを明確なモデルで説明した例はないと思われる。

金子らは、水中気泡内では困難なプローブ計測に成功し、モデル構築に必要な情報を得ている⁷⁵⁾。彼らは、水蒸気気泡内プラズマでは、水や酸素が電氣的負性ガスであるために、支配的な負電荷が電子ではなく OH^- や O_2^- となることを明らかにした。また、通常の電氣的正性ガスプラズマでは、電極近傍の軽い方の荷電粒子（負の電子）が先に壁に到達し、重い荷電粒子（正イオン）が取り残され、プラズマ電位は壁電位よりも高くなるが、負の OH^- や O_2^- よりも正の H^+ の方が軽い水蒸気気泡プラズマの場合には、 H^+ が先に壁に到達する。すなわち、荷電粒子に関しては、軽い水素の方が優先的に液界面に作用することを示している。

5. ナノスケール電気二重層の存在

前説までに引用してきた文献の中で、ほとんど触れられていないのが電気二重層の存在である⁷⁶⁾。荷電粒子を含む水溶液中では、水面に印加されたポテンシャルに依存して、界面近傍にどちらかの符号の荷電粒子密度が多い電気二重層が形成される。これはシーツ形成と同じである。したがって、気相化学種が最初に出会う液面直下の液相化学種は、バルク液中とは異なると考えられる。

電気二重層の時空間的挙動は、正負の荷電粒子の粒子連続の式とポアソンの式を解くことで得られる。近年、Morrow らがその計算をした^{77,78)}。白藤らも同様の計算を行い、電圧印加後の電気二重層の時空間分布を調べた。 10^{-6} 秒後では、イオンはほとんど動いておらず電

Fig. 5. (color online). Molecular scale aspects of gas-liquid interface in atmospheric pressure condition.

気二重層も形成されていない。したがって、液体全体に電位勾配が発生する。 10^{-5} 秒後から動きはじめ、 10^{-3} 秒ではほぼ定常状態となり電気二重層の形成プロセスが完了する⁷⁹⁾。このとき、バルク液体中は、プラズマの場合と同様に、電荷中性を維持しており、電気二重層にのみ空間電荷が存在する。すなわち、液面には正負どちらかのイオンが選択的に存在する状態となる。

プラズマ側からの気相化学種が供給されるときフェーズが、これらの中のどれになるのかによって液面直下での反応様式は異なると予想される。また、正負イオンの質量に大きな差があり、印加電圧が交流であれば、前述の選択制に周波数依存性も表れると予測される。

6. ナノスケール密度勾配

気液界面は、固液界面のように一本の線で区切れるほどシャープな密度勾配があるわけではない、ということも留意すべき点である。Fig. 5 は大気圧近傍の気液界面の描像である。水界面では深さ方向によって分子密度が変化し、気相方向および液体方向での密度の変化はそれぞれ 0.8 nm の範囲で生じている⁸⁰⁾。したがって、気相から供給される化学種は、バルクの液体と見なせる領域に到達する前に、まず、このような領域の粒子と衝突をすることになる。

Mezei らは、液体にイオン照射される際に、放射線化学の経験から、100 eV 近いエネルギーのイオンが照射されるとしている^{27~29)}。しかし、上記の描像から、バルク液体に到達する頃には、かなり低エネルギーになっていることが示唆される。分子動力学シミュレーションを活用した研究によって、正しい描像が明らかにされることを期待したい。

7. ま と め

従来のプラズマプロセッシングは、気相と固体表面との相互作用を利用するのに対し、液体関与プラズマは気相と液体表面との相互作用を利用する。プラズマ側からの

視点だけで見ると、プラズマは液相への粒子供給源としての機能しかないことになり、従来のプラズマとの差異は見えてこない。液相側に目を向ければ、液中イオンが電磁界で動くことから、液界面に必要なものを輸送できる可能性が見えてくる。また、気相では起こらないが、極性溶媒中では起こる化学反応があることから、液体関与プラズマだけが可能なプロセスの可能性もある^{81, 82)}。診断について触れることができなかったが、気液界面を見る手法として、バルクの影響を除去できる Second Harmonic Generation や Sum Frequency Generation を用いた非線形分光法の適用が期待される⁸⁰⁾。なお、現在のところ、減圧プラズマ分野を強力に牽引した半導体プロセスのような用途はまだ顕在化していないが、液中プラズマでしかできないプロセスが可能となれば、その機運も高まるのではと期待している。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」を受けて行われた。

文 献

- 1) V.I. Parvulescu, M. Magureanu and P. Lukes (Eds.): "Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids" (Wiley-VCH, Weinheim, 2012).
- 2) Y.I. Cho, A. Fridman and Y. Yang: "Plasma Discharge in Liquid: Water Treatment and Applications" (CRC Press, Boca Raton, 2012).
- 3) N. Takeuchi: IEEJ Trans. Fund. Mater. **132**, 5 (2012).
- 4) W.G. Graham and K.R. Stalder: J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 174037 (2011).
- 5) 電気学会調査専門委員会編: "電気学会技術報告第1224号" (電気学会, 2011).
- 6) K. Yasuoka: Oyo Butsuri **79**, 633 (2010).
- 7) K. Yasuoka: IEEE Trans. Fund. Mater. **129**, 15 (2009).
- 8) P. Bruggeman and C. Leys: J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 053001 (2009).
- 9) K. Yasuoka, S.K. Tsunehiro Maehara, T. Kaneko and R. Hatakeyama: J. Plasma Fusion Res. **84**, 666 (2008).
- 10) B.R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M.R. Hoffmann and J.S. Chang: Ind. Eng. Chem. Res. **45**, 882 (2006).
- 11) A. Fridman and G. Friedman: "Plasma Medicine 2nd Ed." (Wiley, New York, 2013).
- 12) 液体中の伝導・破壊現象調査専門委員会: "電気学会技術報告 (II 部) 第 242 号: 液体中の伝導と破壊" (電気学会, 1987).
- 13) 液体中の放電開始に及ぼす空間電荷の効果調査専門委員会: "電気学会技術報告 (II 部) 第 297 号: 液体中の放電開始に及ぼす空間電荷の効果" (電気学会, 1989).
- 14) 液体の絶縁破壊に及ぼす不均質因子の効果調査専門委員会: "電気学会技術報告 (II 部) 第 383 号: 液体の絶縁破壊に及ぼす不均質因子の効果" (電気学会, 1991).
- 15) 液体の絶縁破壊に及ぼす界面の効果調査専門委員会: "電気学会技術報告 (II 部) 第 454 号: 液体の絶縁破壊に及ぼす界面の効果" (電気学会, 1993).
- 16) R. Bartnikas (Ed.): "Electrical Insulating Liquids" (ASTM, Philadelphia, 1994).
- 17) 吉野勝美, 山下久直, 鎌田 謙, 室岡義広: "液体エレクトロニクス" (コロナ社, 1996).
- 18) V.Y. Ushakov (Ed.): "Impulse Breakdown of Liquids" (Springer-Verlag, Berlin, 2007).
- 19) 堀井憲爾: 電気学会放電研究会資料 **ED-73-22**, 1 (1973).
- 20) R. Wüthrich: "Micromachining Using Electrochemical Discharge Phenomenon" (William Andrew, Oxford, 2009).
- 21) H. Fizeau and L. Foucault: Annales de Chimie et de Physique XI (3ème série), 370 (1844).
- 22) J. Gubkin: Ann. Rev. Phys. Chem. N.F. **32**, 114 (1887).
- 23) A.R. Denaro and A. Hickling: J. Electrochem. Soc. **105**, 265 (1958).
- 24) A. Hickling and M.D. Ingram: J. Electroanal. Chem. **8**, 65 (1964).
- 25) A. Hickling and M.D. Ingram: Trans. Faraday Soc. **60**, 783 (1964).
- 26) A. Hickling: "Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 6" (Plenum Press, New York, 1971) p. 329.
- 27) T. Cserfalvi and P. Mezei: Fresenius J. Anal. Chem. **355**, 813 (1996).
- 28) P. Mezei and T. Cserfalvi: Appl. Spectrosc. Rev. **42**, 573 (2007).
- 29) P. Mezei and T. Cserfalvi: Sensors **12**, 6576 (2012).
- 30) H. Kurafuji and K. Suda: Annals of the CIRP **16**, 415 (1968).
- 31) J.S. Clements, M. Sato and R.H. Davis: IEEE Trans. Indust. Appl. **IA-23**, 224 (1987).
- 32) H. Akiyama: IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. **7**, 646 (2000).
- 33) T.J. Lewis: IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. **10**, 948 (2003).
- 34) J.F. Kolb, R.P. Joshi, S. Xiao and K.H. Schoenbach: J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 234007 (2008).
- 35) R.P. Joshi, J.F. Kolb, S. Xiao and K.H. Schoenbach: Plasma Processes Polym. **6**, 763 (2009).
- 36) K. Baba, T. Kaneko and R. Hatakeyama: Appl. Phys. Lett. **90**, 201501 (2007).
- 37) K. Baba, T. Kaneko and R. Hatakeyama: Appl. Phys. Express **2**, 035006 (2009).
- 38) T. Kaneko, K. Baba and R. Hatakeyama: J. Appl. Phys. **105**, 103306 (2009).
- 39) T. Kaneko, Q. Chen, T. Harada and R. Hatakeyama: Plasma Sources Sci. Technol. **20**, 034014 (2011).
- 40) T. Miichi, N. Hayashi, S. Ihara, S. Satoh and C. Yamabe: Ozone: Sci. Eng. **24**, 471 (2002).
- 41) 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).
- 42) K. Yasuoka, K. Sasaki and R. Hayashi : *Plasma Sources Sci. Technol.* **20**, 034009 (2011).
- 43) Y. Matsui, N. Takeuchi, K. Sasaki, R. Hayashi and K. Yasuoka : *Plasma Sources Sci. Technol.* **20**, 034015 (2011).
- 44) O. Takai : *Pure Appl. Chem.* **80**, 2003 (2008).
- 45) N. Saito, J. Hieda and O. Takai : *Thin Solid Films* **518** 912 (2009).
- 46) T. Ishijima, H. Hotta, H. Sugai and M. Sato : *Appl. Phys. Lett.* **91**, 121501 (2007).
- 47) T. Ishijima, H. Sugiura, R. Saito, H. Toyoda and H. Sugai : *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 015010 (2010).
- 48) T. Ishijima, R. Saito, H. Sugihara and H. Toyoda : *Trans. Mater. Res. Sci. Jpn.* **36**, 475 (2011).
- 49) G. Schmid (Ed.) : "Nanoparticles : From Theory to Application" (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).
- 50) C. Contescu and K. Putyera : "Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 2nd Ed." (CRC Press, Boca Raton, 2009).
- 51) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima : *J. Catal.* **115**, 301 (1989).
- 52) M. Haruta : *Mol. Sci.* **6**, A0056 (2012).
- 53) J. Hieda, N. Saito and O. Takai : *J. Vac. Sci. Technol., A* **26**, 854 (2008).
- 54) C. Richmonds and R.M. Sankaran : *Appl. Phys. Lett.* **93**, 131501 (2008).
- 55) T. Kaneko, K. Baba, T. Harada and R. Hatakeyama : *Plasma Processes Polym.* **6**, 713 (2009).
- 56) K. Baba, T. Kaneko, R. Hatakeyama, K. Motomiya and K. Tohji : *Chem. Commun.* **46**, 255 (2010).
- 57) M.A. Bratescu, S.-P. Cho, O. Takai and N. Saito : *J. Phys. Chem. C* **115**, 24569 (2011).
- 58) Q. Chen, T. Kaneko and R. Hatakeyama : *Chem. Phys. Lett.* **521**, 113 (2012).
- 59) T. Kaneko, S. Takahashi and R. Hatakeyama : *Plasma Phys. Control. Fusion* **54**, 124027 (2012).
- 60) T. Shirafuji, N. Saito and O. Takai : 12th European Plasma Conf. (2012) p. 42.
- 61) J. Patel, L. Němcová, P. Maguire, W.G. Graham and D. Mariotti : *Nanotechnology* **24**, 245604 (2013).
- 62) 上野智永, 齋藤永広 : *化学と教育* **60**, 376 (2012).
- 63) C. Terashima, Y. Iwai, S.P. Cho, T. Ueno, N. Zettsu, N. Saito and O. Takai : *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 5407 (2013).
- 64) N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou and G.A.J. Amaratunga : *Nature* **49**, 506 (2001).
- 65) Y. Ichino, K. Mitamura, N. Saito and O. Takai : *J. Vac. Sci. Technol., A* **27**, 826 (2009).
- 66) G. Saito, S. Hosokai, M. Tsubota and T. Akiyama : *Plasma Chem. Plasma Process.* **31**, 719 (2011).
- 67) R. Saito, H. Sugiura, T. Ishijima and H. Toyoda : *Curr. Appl. Phys.* **11**, S195 (2011).
- 68) T. Shirafuji, Y. Himeno, N. Saito and O. Takai : *J. Photopolym. Sci. Technol.* **26**, 507 (2013).
- 69) N.Y. Babaeva and M.J. Kushner : *Plasma Sources Sci. Technol.* **18**, 035009 (2009).
- 70) N.Y. Babaeva and M.J. Kushner : *Plasma Sources Sci. Technol.* **18**, 035010 (2009).
- 71) N. Takeuchi, Y. Ishii and K. Yasuoka : *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 015006 (2012).
- 72) Q. Chen, K. Saito, Y. ichiro Takemura and H. Shirai : *Thin Solid Films* **516**, 6688 (2008).
- 73) R. Akolkar and R.M. Sankaran : *J. Vac. Sci. Technol., A* **31**, 050811 (2013).
- 74) F. Tochikubo, N. Shirai and S. Uchida : *Proc. 30th Symp. Plasma Process.* **30**, 25 (2012).
- 75) Q. Chen, T. Kaneko, N. Matsuda and R. Hatakeyama : *Appl. Phys. Lett.* **102**, 244105 (2013).
- 76) W. Schmickler and E. Santos : "Interfacial Electrochemistry 2nd Ed." (Springer-Verlag, Berlin, 2010).
- 77) R. Morrow and D.R. McKenzie : *Proc. R. Soc. A* **468**, 18 (2012).
- 78) R. Morrow, D.R. McKenzie and M.M.M. Bilek : *J. Phys. D : Appl. Phys.* **39**, 937 (2006).
- 79) A. Nakamura and T. Shirafuji : *Proc. 30th Symp. Plasma Process.* **30**, 175 (2012).
- 80) I. Benjamin : *Chem. Rev.* **106**, 1212 (2006).
- 81) N. Menshutkin : *Z. Phys. Chem.* **5**, 589 (1890).
- 82) N. Menshutkin : *Z. Phys. Chem.* **6**, 41 (1890).