

大気圧プラズマを用いた電解反応によるナノ粒子生成

Synthesis of nano-particles by electrolysis with atmospheric plasma

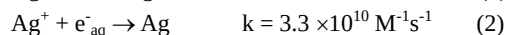
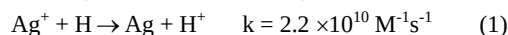
首都大院理工, °白井 直機, 下川 雄大, 内田 諭, 朽久保 文嘉

Tokyo Metro. Univ., °N. Shirai, Y. Shimokawa, S. Uchida, F. Tochikubo, E-mail: nshirai@tmu.ac.jp

大気圧プラズマは、液体、生体など多様な媒質に対して照射が可能であり、その界面に生じる相互作用の解明は、学術・応用の両面から重要である。著者らはこれまで特に液体を電極とした大気圧グロー放電に着目し、プラズマと液体が接する界面での相互作用の解明について取り組んでいる^[1,2]。液体を電極とした放電は、視点を液体から見れば放電部は電気分解反応における電極として働いている。通常の電気分解では、金属等の固体電極が液中に沈められた固体-液体界面での電解反応となるが、放電プラズマが電極となると気体-液体界面において、液体表面へ正イオン、あるいは電子が照射される通常の電気分解とは異なる電解反応となる。本研究では、液体電極を用いた大気圧グロー放電についての物理的および化学的作用による電解反応と、それらを利用したプラズマ液体界面での金属ナノ粒子の生成について報告する。

実験装置は、液体を電極とした放電プラズマが図 1(a)のように電気分解装置における陽極、陰極として働く新たな手法を用いている。放電を安定に生成するためにそれぞれのノズル電極よりヘリウムを流している。大気圧空气中で放電を生成する場合、空気中の窒素・酸素が電極間でヘリウムと混ざり、放電の特性に影響を与える。窒素、酸素の影響を除外する際には図 1(b)のようにノズル電極の周りをガラス管で覆い、さらにその液中に沈めることで空気が混ざらない方式を用いた。これらの方式により、通常の電気分解反応で用いられる液中に沈められた電極の影響を排除でき、液体とプラズマの陽極、陰極の反応を同時に評価することができる。放電の極性による pH の変化、生成されるナノ粒子の違いについて調べることで、液体電極放電の気液界面や液体内部の現象について調査した。

溶液に界面活性剤を添加した硝酸銀溶液を用いてプラズマ電気分解を行うと、時間の経過とともに、プラズマ陰極側が、黄色く変化する。この色の変化は銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴によるもので、液中に銀ナノ粒子が存在していることを示している。一方、プラズマ陽極側は、液体の色の変化はなかった。銀イオンの還元反応は一般に以下の反応がある^{[3][4]}



これらの反応は共に同程度の反応レートであるが、プラズマ陽極側での銀ナノ粒子の生成を示す溶液の色の変化がなかったことから、本実験の条件下ではプラズマ陽極側では H が生成されるほど十分な水の解離は生じず、プラズマ陰極側での水和電子による還元が支配的であるものと推定される。

界面活性剤を添加した塩化金酸溶液を用いた場合には、両プラズマ電極側は共に金ナノ粒子生成による表面プラズモン共鳴により溶液の色が赤く変化する。こ

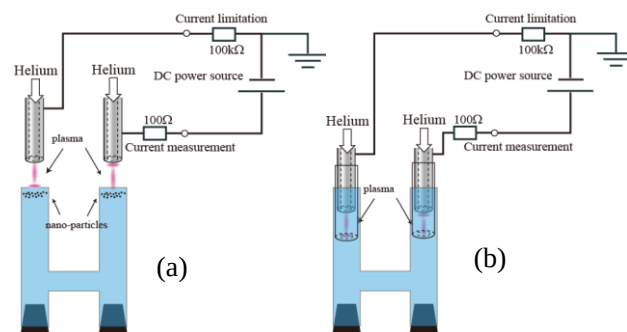


図 1. デュアルプラズマ電気分解装置 (a) 気中 (b) 液中

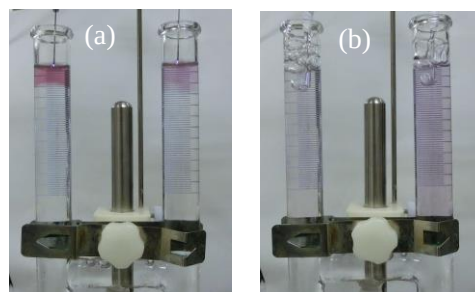


図 2 プラズマ電気分解による金属ナノ粒子の様子（赤色は金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴による色を示す） (a) 気中 (b) 液中

のとき溶液の色はプラズマ陽極側の方が濃く、その粒子のサイズは 100-200nm 程度であり、形状は丸いもの以外に三角系や四角形のナノロッドが含まれている。一方、プラズマ陰極側の粒径は 10nm 程度でありその形状はすべて丸い。銀ナノ粒子生成においてプラズマ陽極側では十分な H の生成がないものと推定されたが、塩化金酸の場合にはプラズマ陽極側でもナノ粒子が生成される。これは詳細は未解明であるが、液中で負イオンである AuCl_4^- が界面で電気二重層を形成して濃度が高くなったところへの正イオン照射により、解離反応が進むものと推定される。また図 1(b)のような空気の影響を除外する形でプラズマ電気分解を生成したところ、プラズマ陰極側ではナノ粒子の生成を示す溶液の赤色の変化が見られたが、プラズマ陽極側では溶液の色の変化は減少した。つまり空気の影響が排除されたヘリウムガスが主体の正イオン照射では、金ナノ粒子の生成量が異なり、ナノ粒子生成において、プラズマ電極のガスの影響も大きいことが示唆された。

謝辞 本研究は科学研究費補助金・新学術領域研究(21110007)の補助を受けて実施された。

文 献

- [1] N. Shirai et al., Plasma Source Sci. Technol. **20** 034013 (2011)
- [2] N. Shirai et al., IEEE Trans. Plasma Sci. **39** 2652 (2011)
- [3] S. Kapoor et al. Langmuir **10** 3018 (1994)
- [4] G. Buxton et al. J. Phys. Chem. Ref. Data **18** 513 (1988)