

プラズマ・液相界面に誘起される物理的および化学的作用

Physical and chemical reactions induced by plasma-liquid iteration

首都大院理工, °白井 直機, 朽久保 文嘉

Tokyo Metro. Univ., °N. Shirai, 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。著者らはこれまで液体を電極とした直流駆動の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、これまで用いられていた液体を電極とした放電プラズマによる電解反応装置を改良して、図 1 に示すような 2 つの放電プラズマを液体に対して同時に生成する新たなプラズマ電気分解法を考案し、その特性を評価した。この方式により、通常用いられる液中へ沈めた片側の電極を排除でき、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。

液体として NaCl、Na₂SO₄ 溶液を用いてプラズマ電気分解を行うと、溶液にプラズマから電子が照射される側、すなわちプラズマが電気分解の陰極として働いている側はアルカリ性となり、プラズマから正イオンが照射される側、すなわちプラズマが陽極として働いている側は酸性となる。これらの反応はマクロな視点で見れば通常の電気分解反応と同様である。

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、液体の色の変化がない。また両電極を液体中に沈めた通常の電気分解では、ナノ粒子の生成は起きない。このことから、硝酸銀溶液はプラズマからの電子照射により、気液界面で銀イオンが還元されて、ナノ粒子が生成されていることがわかる。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が、図 2(a)(b) のようにその粒子の形状、大きさは極性により異なる。

溶液として硝酸銀溶液と塩化金酸溶液を混合して用いると、プラズマ陽極側は液体が赤く染まり、プラズ

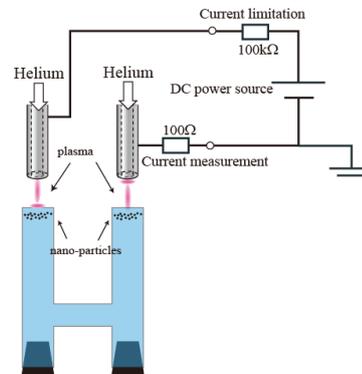


図 1. 2 つのプラズマ電極による電気分解装置

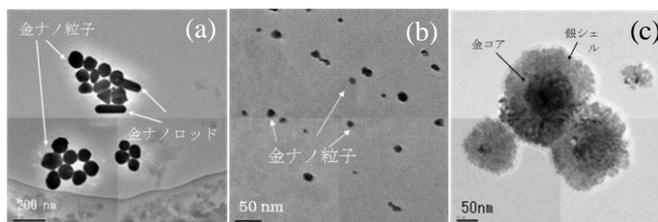


図 2 プラズマ電気分解により生成された金属ナノ粒子 (a) プラズマ陽極で生成された金ナノ粒子 (b) プラズマ陰極で生成された金ナノ粒子 (c) 塩化金酸・硝酸銀混合液においてプラズマ陰極で生成された 2 層構造をもつナノ粒子

マ陰極側は最初に液体が赤くなり時間の経過とともに黄色く変化していくことが確認された。このときプラズマ陰極側で生成されたナノ粒子を透過型電子顕微鏡 (TEM) とエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) により観察すると図 2(c) のように中心の金を覆うように銀が存在する 2 層構造のナノ粒子が生成されていることを確認した。界面活性剤の濃度により生成される粒子の構造は変わる。以上より、ナノ粒子の生成には界面活性剤の添加やプラズマの極性が重要なパラメータであり、プラズマ電気分解・ナノ粒子の生成メカニズムを理解した上で、プラズマへのエネルギー注入等を制御すれば、プラズマを active な電極とした様々な応用への展開が期待できる。

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)