

液体電極プラズマによるナノ粒子生成の反応制御

Reaction control of metal nanoparticle synthesis by atmospheric plasma using liquid electrode

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]。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とは異なる電解反応となる。これまでに硝酸銀溶液、塩化金酸溶液を用いたプラズマ電解反応により、銀ナノ粒子・金ナノ粒子が生成されることを確認している。本研究では、気相部分の放電ガスの種類、或いは液相部分の pH を変化させ、生成されるナノ粒子のサイズ・形状制御の可能性について検討した。

実験装置は、液体を電極とした放電プラズマが図 1 のように電気分解装置における陽極、陰極として働く手法を用いている。この手法により陽極側、陰極側の反応を同時に評価できる。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・電解反応の特性に影響を与える。放電ガスの影響を明確にするためヘリウムの外側に酸素または窒素のシースフローを用いた。また液体には界面活性剤を添加した硝酸銀溶液、塩化金酸溶液を用い、pH の影響を調査する際には塩酸、水酸化ナトリウムにより pH を調整した。

塩化金酸溶液を用いたとき、ヘリウムガス流のみを用いた場合には、プラズマ陽極・陰極、ともに溶液が赤く変化する。この色の変化は金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴によるもので、液中に金ナノ粒子が生成されたことを示している。ナノ粒子の形状を TEM により観察すると陽極側はサイズが 100nm 程度で丸や四角、三角形状など様々な形状の粒子が存在する。一方、陰極側は 10-30nm 程度の丸い粒子である。酸素のシースフローを用いた場合、溶液の色は陽極・陰極ともに変化する。陽極側は 10nm 程度の粒子が均一に生成され形状は丸いものだけになる(図 2(a))。また陰極側は数 nm 程度となりこちらも均一性がよくなる(図 2(b))。これは放電ガスに酸素が多く含まれることにより、金属イオンの還元反応が酸素により抑制され、粒子成長が妨げられたものと推察される。また窒素のシースフローを用いた場合も同様に溶液の色は変化するが、陽極側の粒子の形状は三角形などの角ばった形状のものが多くなる(図 2(c))。陰極側は丸型のものが多い(図 2(d))。この原因についてはよくわかっていないが、プラズマ陽極側の窒素の割合が増加すると角ばった形状

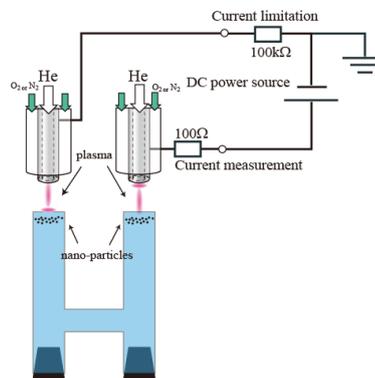


図 1. プラズマ電気分解実験装置

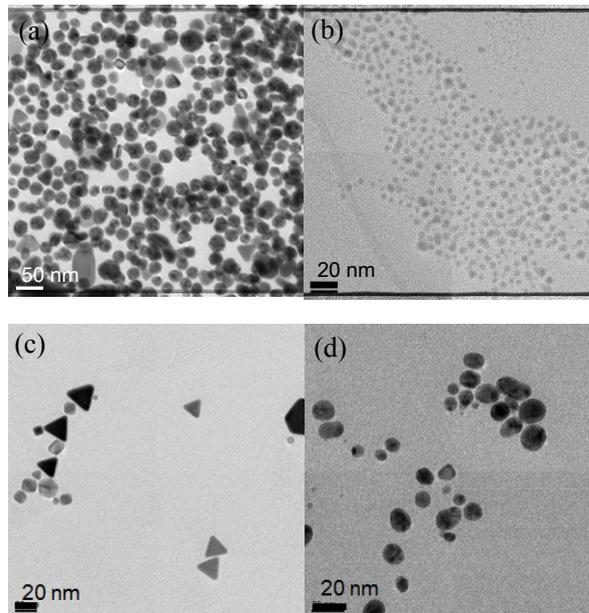


図 2 生成された金属ナノ粒子 (a) 酸素シース陽極 (b) 酸素シース陰極 (c) 窒素シース陽極 (d) 窒素シース陰極

の粒子が生成されやすくなることを実験的に確認した。

硝酸銀溶液をそのまま用いた際には、プラズマ陽極側でのみ溶液が表面プラズモンにより黄色くなり銀ナノ粒子が生成されるが、プラズマ陰極側では粒子は生成されない。硝酸銀溶液の pH を高くすると陰極側でも粒子が確認されたが、溶液の色は灰色であり参加銀が生成された。また pH を低くすると溶液の色の変化はなく粒子の生成は確認されなかった。これは酸性になると銀ナノ粒子が溶解してしまうためと推定される。

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)