

大気圧プラズマによって誘起される電解反応による磁性ナノ粒子合成の制御

Control of magnetic-nanoparticle synthesis by electrolysis induced by atmospheric-pressure plasma

首都大院理工, °白井 直機, 吉田 健人, 内田 諭, 朽久保 文嘉

Tokyo Metro. Univ., °N. Shirai, T. Yoshida, S. Uchida, F. Tochikubo

E-mail: nshirai@tmu.ac.jp

はじめに

大気圧プラズマと液体と組み合わせた研究が様々な応用に向けて取り組まれている。著者らは液体を電極とした大気圧グロー放電に着目し、特性と応用法を検証してきた [1-3]。液体電極放電は、液体からプラズマを見ればプラズマが電解反応における電極として働いている。通常の電解反応は金属電極が液中に沈められているが、プラズマが電極となると液体表面に正イオン・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や塩化金酸溶液を用いたプラズマ電解反応により銀や金ナノ粒子が生成されることを明らかにし[2]、また塩化鉄(II)溶液や鉄電極を原料にマグネタイト(Fe_3O_4)等の磁性ナノ粒子が形成されることも実験的に確認している[3]。磁性ナノ粒子は MRI 造影剤等の医療分野への応用や水環境分野において環境破壊物質を吸着後磁石で回収する磁気分離技術にも利用されている[4,5]。これまでプラズマ電解による方式では、放電電流は 5mA 程度、また pH の値は固定で行ってきたが、本研究ではより短時間での大量合成のために放電電流の動作範囲を拡張するとともに、溶液の初期 pH を調整しながら合成を行いその特性とパラメータによる粒子生成の制御法を検討した。

実験装置

実験装置は、図 1 のように一般的な電気分解における陽極が液中に沈められた鉄電極、陰極が放電プラズマとなる構造としている。放電を安定に生成するためにノズル電極よりヘリウムを流している。ノズル電極は放電電流を増加させても損耗しないよう太さ 6mm の真鍮電極中央に 0.5mm の穴があいたものを使用している。放電周囲の空気の影響を除外するために必要に応じてヘリウムの外側にアルゴン、窒素、酸素のシールドガスフローを用いた。液体には導電率を調整するために塩化ナトリウムの濃度を調整した溶液を用いている。

実験結果

導電率 19.6 mS/cm、初期 pH6.2 とした NaCl 溶液を用いて電流 50mA 一定として放電を開始すると図 2 に示すように 0.5 分後には鉄電極周辺の溶液の一部が黄色く変色し、5 分後まで時間の経過とともに黒い沈殿物が合成される様子が確認された。5 分後の溶液の pH は 11 であった。このとき合成された粒子は磁化をもつことを確認した。これまでの結果では放電電流 5mA で溶液全体が黒くなり同等の磁性をもつ沈殿物が観測されるまでに 30 分程度の時間を要していた[3]。このことからプラズマ電解反応による磁性粒子合成量は数 10mA の動作範囲内では放電電流と比例関係にあると推定される。プラズマにより磁性粒子が合成される詳細なメカニズムは分かっていないが、液中で鉄電極か

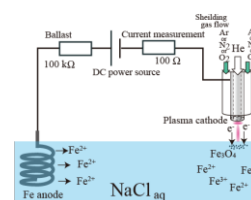


図 1. 磁性粒子生成のためのプラズマ電解反応装置

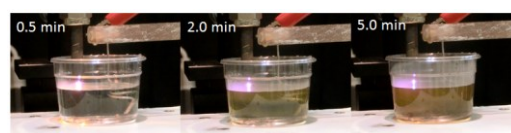


図 2. 放電電流 50mA 動作時の粒子生成の様子

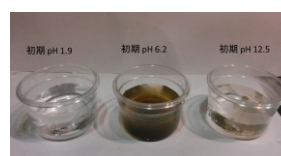


図 3. 初期 pH による磁性粒子生成の違い

ら発生した Fe^{2+} イオンの一部が酸化反応により Fe^{3+} になり、プラズマからの電子照射によって界面で生成された OH^- との反応によりマグネタイトが生成されたものと考えている。液体の導電率を 1 mS/cm と低くして粒子生成を行った場合には赤褐色の粒子が生成され、磁性は確認されなかった。NaCl 溶液の初期 pH を調整して放電電流 50 mA 放電時間 5min の処理で磁性粒子合成を試みた結果を図 3 に示す。初期 pH が 1.9 の酸性溶液を用いた場合には、粒子は合成されなかった。また初期 pH12.5 であるアルカリ性溶液を用いた場合には、わずかに青い沈殿物が鉄電極周辺に析出されたが磁性をもつ粒子はほとんど生成されなかった。この青い沈殿物は Fe^{2+} 由来の塩化鉄 (II) であると推定され、液中で Fe^{2+} から Fe^{3+} への酸化が起きないためにマグネタイトが合成されなかったと推定される。このことからプラズマ電解反応により磁性粒子を合成するためには適切な初期 pH が必要であることが確認された。これらの条件を用いて今後、他の金属イオンや原料を含んだ溶液を用いて付加価値をもった磁性粒子合成について検討する。

本研究は科学研究費補助金(No 15H03584)の補助を受けて実施された。

文献

- [1] N. Shirai et al., Plasma Source Sci. Technol. **20** (2011) 034013
- [2] N. Shirai et al. Jpn J. Appl. Phys. **53** (2014) 046202
- [3] 白井直機等 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 12p-D14-10 (2015)
- [4] S. Tachibana et al., IEEE Trans. Appl. Supercond. **24** (2013) 3700904
- [5] T. Ogata et al., IEEE Trans. Appl. Supercond. **24** (2013) 3700504