液体電極を用いた大気圧プラズマによる磁性ナノ粒子生成の検討

Study of magnetic nanoparticle synthesis by atmospheric plasma with liquid electrode

首都大院理工，°白井 直機，吉田 健太，内田 諭，栃久保 文嘉

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

E-mail: nshirai@tmu.ac.jp

大気圧プラズマは、液体や生体など多様な媒質に対して照射が可能であり、その界面での反応の解明は、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反応の解明について取り組んできた[1-3]。液体電極放電は、液体から放電部を見れば放電部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明らかにし[2]、また塩化鉄(II)溶液を用いればマグネタイト(Fe_3O_4)等の磁性粒子が形成されることを実験的に確認した[3]。しかし一般的なマグネタイト生成法で用いられる薬品による還元反応を用いた共沈法と比較して、生成量や粒子の磁性を比べると劣っている。本研究ではプラズマ電解反応において塩化鉄等の薬品を用いず鉄の電解反応を利用して鉄イオンを作成し、それを基にマグネタイトを生成する新たな手法を検討した。

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、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。大気圧空気中で放電を生成する場合、放電周囲の空気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アルゴンまたは窒素のシースフローを用いた。ま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。

導電率 19.6 mS/cm とした NaCl 溶液を用いて電流 3mA 一定として放電を開始すると図 2 に示すように 5 分後には鉄電極周辺の溶液が徐々に黄色く変色する。さらに時間が経過すると 20 分後には溶液全体が黄色くなる。さらに 30 分後には溶液全体が黒くなることが確認された。放電を 30 分で終了し、その後溶液を 1 時間程度放置すると黒い物質が沈殿していることを確認した。この物質の質量磁化率を測定したところ図 3 に示すように、共沈法で得られる磁性粒子よりは低い値となったが、プラズマを用いず陽極・陰極が水中に沈められた通常の電気分解で得られた粒子の質量磁化より高い値となった。

プラズマにより磁性粒子が生成される詳細なメカニズムは分かっていないが、液中で鉄電極が電解反応によりイオン化し、Fe^{2+}イオンになり、放電領域で Fe^{2+} 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推定される。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。このことから本方式で磁性粒子を生成する際には液体の導電率が重要であるものと推測される。今後、他の金属イオンを含んだ溶液を用いることで、磁性粒子と他の金属の合金生成等への展開も期待できる。

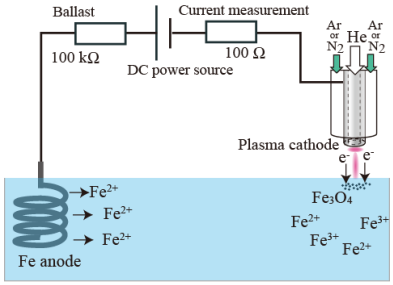

図 1. 磁性粒子生成のための液体電極を用いた大気圧プラズマ実験装置

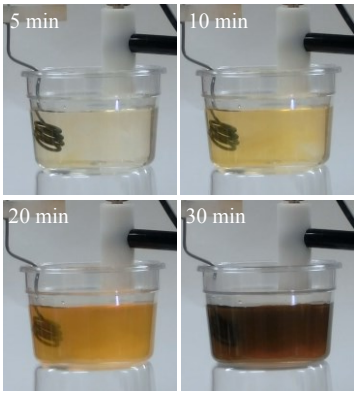

図 2. 液体電極放電により生成される磁性粒子の様子

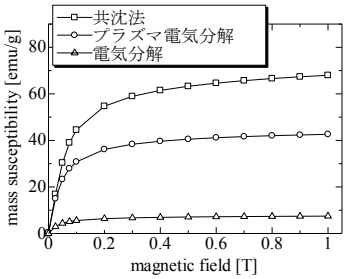

図 3. 生成された磁性ナノ粒子の質量磁化

文献

[1] N. Shirai et al., Plasma Source Sci. Technol. **20** (2011) 034013

[3] N. Shirai et al. Jpn J. Appl. Phys. **53** (2014) 046202

[3] F. Tochikubo et al. J. Phys. Conference Series **565** (2014) 012010

© 2015年 応用物理学会