

水—アルコール混合溶液中ソリューションプラズマ反応場の解明 ： 気/液界面への水素結合の影響

The investigation of solution plasma reaction field in water—alcohol mixture

: The influence of hydrogen-bond on liquid/gas interface

名大院工¹, 名大グリモ², 未来社会創造機構³, JST-CREST⁴

○ 簾 智仁¹, 上野 智永^{1,4}, 齋藤 永宏^{1,2,3,4}

Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.¹, Green Mobility Collaborative Research Center,

Nagoya Univ.², Institute of Innovation for Future Society³, JST-CREST⁴

E-mail: hiro@rd.numse.nagoya-u.ac.jp

【緒言】ソリューションプラズマは、溶液中に生成した非平衡プラズマである。溶媒が気化し、生成した気泡内にプラズマが生成する。金属イオン溶液を用いることで、金属ナノ粒子の高速合成、粒径制御が可能となっている。水溶液中では、水素ラジカルが還元剤として働くことが分かっているが、その詳細な反応経路は不明である。一方で、アルコールを少量添加することで、水の物性は大きく変化する。例えば、水の部分モル体積は、低アルコール濃度において極大値を示す。このとき、水の水素結合が強固に形成され、水のクラスター内にアルコール分子が閉じ込められた構造をとる（疎水性水和）。このような水素結合に基づく溶液構造は、蒸気圧、表面張力といった物性に大きな影響を与えることが知られている。以上の観点から、本研究では、ナノ粒子前駆体である塩化金酸イオンを含んだ水—エタノール混合溶液を用い、金ナノ粒子の合成を行った。特に、前駆体イオンの還元機構を速度論的に解明すると共に、プラズマ生成、さらにはナノ粒子生成の反応場と考えられる気液界面への水素結合の影響を明らかにした。

【実験方法】反応容器は、絶縁管で被覆した半径 0.8 mm のタングステンワイヤー電極対を挿入したガラス容器を用いた。種々のモル分率 (x_{ethanol}) の水—エタノール混合溶液にイオン濃度が 0.3 mM となるように塩化金酸を加えた。バイポーラーパルス電源 (MPP-HV02, Kurita Seisakusho Co. Ltd.) により、パルス幅 1.3 μ s、周波数 15 kHz の条件でプラズマを生成した。放電時間毎に溶液を 3 mL 回収し、UV-vis によりイオン濃度の時間変化を追跡した。

【結果・考察】金ナノ粒子の生成機構は、前駆体イオンの擬一次反応に従い、その速度定数は、 $x_{\text{ethanol}} = 0.089$ において極大値を示した (Fig 1.)。この濃度は、上記の水素結合の特異点と一致している。さらに、気液界面におけるエタノール濃度は、この水素結合の影響を受け、同濃度において極大値を示す^[1]。一方、低エタノール濃度では、プラズマ中において水素ラジカルが主に生成することが分かっている。以上より、金ナノ粒子の生成速度は、この水素ラジカルと気液界面に存在するエタノールとの反応により生成する二次ラ

ジカルに依存し、その生成量はエタノールの表面過剰量によって決まると結論づけた。

[1] Y. F. Yano, Journal of Colloid and Interface Science; 284, 1; 255-259 (doi:10.1016/j.jcis.2004.09.059)

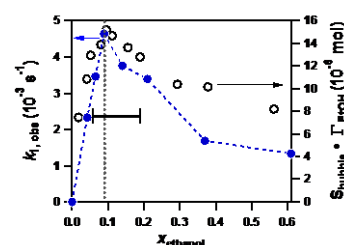


Fig 1. The relation between pseudo-first order rate constant and the calculated number of ethanol molecules at gas/liquid interface as a function of ethanol mole fraction in liquid.