

液体電極放電を用いた磁性ナノ粒子合成における液中反応経路の検討

Investigation of chemical reaction on magnetic-nanoparticles synthesis

by atmospheric DC glow discharge with liquid electrode

○山崎 裕也¹, 白井 直機^{1,2}, 内田 諭¹, 朽久保 文嘉¹(1. 首都大理工、2. 北大工)

○Y. Yamazaki¹, N. Shirai^{1,2}, S. Uchida¹, F. Tochikubo¹(1.Tokyo Metro. Univ., 2.Hokkaido Univ.)

E-mail: yamazaki-yuya@ed.tmu.ac.jp

1.はじめに

近年、液体の介在した大気圧プラズマが注目されている。我々は、液体を電極とした大気圧直流グロー放電を用いて、気相、液相に対する研究を行っている[1]。液体を電極とした放電は、液体側からみるとプラズマを電極とした電気分解と考えることができる。本研究ではこのプラズマ支援電解を用いて磁性ナノ粒子であるマグネタイト(Fe_3O_4)を合成する。マグネタイトは Fe^{2+} と Fe^{3+} の2つの鉄イオンによる酸化鉄であり、合成にはその2つの鉄イオンの比が重要である。先行研究では、鉄電解を用いることで鉄電極から Fe^{2+} を供給し、 Fe^{2+} が一部 Fe^{3+} に酸化することを利用した、簡便な系での磁性ナノ粒子合成を可能とし[2]、その液中酸化反応に溶存酸素濃度の影響が大きいことを明らかにした[3]。しかし、磁性ナノ粒子合成の詳細なメカニズムは未解明のままであった。本研究の目的は、液体電極放電を用いた磁性ナノ粒子合成における詳細な液中合成反応経路を解明することである。

2.実験装置及び手法

Fig.1に示すように陰極には液面上方1mmにステンレス製ノズル電極(内径 500 μm 、外径 800 μm)を配置し、陽極には鉄電極を溶液に浸し、鉄電極—ノズル電極間に電圧を印加する。ノズル電極の先端からヘリウムを流すことによって放電を安定させ、放電部周囲のガスが液中反応に影響を及ぼす可能性があるためヘリウム流の周りを窒素ガス流で覆った。これをプラズマ電極として液面へ電子照射を行った。

3.実験結果

濃度 8.6 mM の塩化ナトリウム水溶液 20 ml に対し、電流 15 mA で 7 分の放電を行った。その時間変化を Fig.2 に示す。陰極側では電子と水分子の衝突が起点となり、 OH^- が生成され、溶液が塩基性に傾く。一方陽極側では、鉄電解によって鉄電極から Fe^{2+} が溶け出す。 Fe^{2+} は、塩基性溶液中において溶解度積の関係から、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ となっていく、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の一部が酸化し FeOOH となる反応経路を辿ると推察される。こうして生成された $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と FeOOH の縮合脱水反応(1式)により、マグネタイトが合成されたと考えられる。このとき溶液は黒く呈色し、合成された粒子は磁性を持っていた。

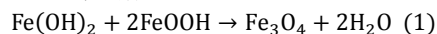


Fig.3 は、鉄電極の配置を液面近傍に変更した場合の磁性ナノ粒子合成の時間進展の様子である。Fig.2 の場合と比べ、磁性ナノ粒子が合成され溶液が黒く呈色する速度が大きいことがわかる。これは液面近傍の pH が高く[2]、また酸化力の強い酸素活性種が存在することが大きな要因であると考えられる。Fig.4 は、Fig.3 の

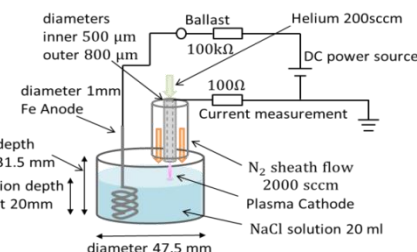


Fig.1. Experimental setup

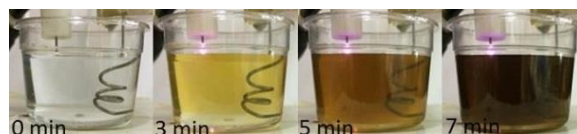


Fig.2. Time evolution of magnetite particles synthesis by plasma-assisted electrolysis

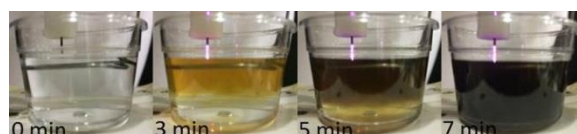


Fig.3 Time evolution of magnetite particles synthesis by plasma-assisted electrolysis (Iron electrode is placed at 1mm from liquid surface)

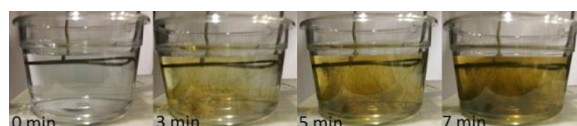


Fig.4. Time evolution of magnetite particles synthesis by conventional electrolysis by Pt electrode as a cathode (Iron electrode is placed at 1mm from liquid surface)

条件に加え、陰極に白金電極を用いた場合の粒子合成の時間進展の様子である。その結果 Fig.3 の場合と異なる時間進展の様子が観察された。Fig.4 の場合でも液面近傍の pH は高くなることから、Fig.3 の場合、液面近傍に存在する酸素活性種の影響を強く受けていると考えることができる。

謝辞

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] F. Tochikubo et al., Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 126201 (2014)
- [2] N. Shirai et al., 68th GEC/9th ICRP QR1.00004 (2015)
- [3] Y. Yamazaki et al., 13th APCPST PC2 (2016)