

プラズマ支援電解を用いた磁性ナノ粒子合成における溶存酸素の影響

Influence of dissolved oxygen on magnetic-nanoparticles synthesis

by plasma-assisted electrolytic reaction

○山崎 裕也, 白井 直機, 内田 諭, 朽久保 文嘉(首都大学東京)

○Y. Yamazaki, N. Shirai, S. Uchida, F. Tochikubo(Tokyo Metropolitan University)

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[1]。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[2]。液体を電極とした放電は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た[3]。しかし、 Fe^{3+} への液中酸化反応の要因は未解明なままであった。本研究の目的は、プラズマ支援電解を用いた磁性ナノ粒子合成における液中酸化反応の要因とその影響を解明することである。

2.実験装置及び手法

図1に示すように陰極には液面上方1 mm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。また溶存酸素濃度に着目し、これを低下させる方法として溶液中に直接窒素ガスを注入した。溶存酸素濃度は光学式溶存酸素計を用いて測定した。

3.実験結果

濃度 0.86 mol/L の塩化ナトリウム水溶液 20 ml に対し、放電電流 15 mA で 10 分の放電を行った。その時間変化を図2に示す。陽極では鉄の電気分解により鉄電極から Fe^{2+} が溶けだし、その後 Fe^{2+} の一部が、 Fe^{3+} に酸化することで溶液が黄色く変色していく。一方プラズマ電極側では、液面に電子が照射され、電子と水分子の衝突から OH^- が生成される。これらの反応によって生成された Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 OH^- によって磁性ナノ粒子であるマグネタイトが合成されると考えられる。

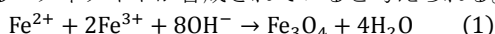


図3は、初期溶存酸素濃度を約1/5程度に減少させた溶液に対し、図2の場合と同条件で放電を行ったものである。その結果、液中酸化反応の抑制によって、 Fe^{2+} の緑色が確認されたが、最終的には磁性をもった粒子が合成された。

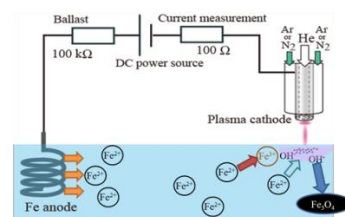


図1 磁性ナノ粒子合成のためのプラズマ電解装置

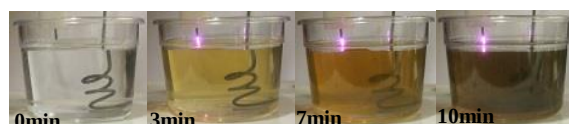


図2 初期溶存酸素濃度 7.10 mg/L の場合の磁性ナノ粒子合成の時間進展

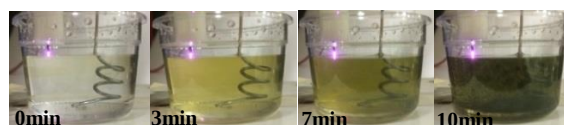


図3 初期溶存酸素濃度 1.49 mg/L の場合の磁性ナノ粒子合成の時間進展

この低溶存酸素濃度時に合成された粒子と図2の場合で合成された粒子との差異の有無は、現在調査中である。また、図2,3の磁性ナノ粒子合成の時間進展の様子から初期溶存酸素濃度の違いにより、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の2つのイオンの存在比が異なっているため、プラズマ支援電解反応を用いた磁性ナノ粒子合成において、 Fe^{2+} の液中酸化反応における溶存酸素の影響が大きいということを示唆している。

先行研究より、白金電極を用いた通常の電気分解による磁性ナノ粒子合成では、プラズマ電極を用いた場合と比べ、質量磁化の大きな粒子を得られなかった[3]。このことから陰極放電由来の水和電子と溶存酸素によって新たに合成される O_2 などの酸化力の強い物質の影響がプラズマ支援電解を用いた磁性ナノ粒子合成の優位性となっている可能性が考えられる。

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] P. Bruggeman and C. Leys, J. Phys. D. **42**, 053001 (2009)
- [2] F. Tochikubo et al., Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 126201 (2014)
- [3] N. Shirai et al., 68th GEC/9th ICRP QR1.00004 (2015)