

液体電極を用いた大気圧グロー放電による金ナノ粒子合成と放電条件との相関

Relation between Au nanoparticle synthesis and condition of atmospheric-pressure glow discharge with liquid electrode

二戸 愛仁、○白井 直機、内田 諭、朽久保 文嘉(首都大学東京)

A. Nito, °N. Shirai, T. Yoshida, S. Uchida, F. Tochikubo

E-mail: nshirai@tmu.ac.jp

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きた[1]。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]、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]。しかし金ナノ粒子合成についてもどのようなメカニズムで合成されるのか、或いは放電ガス等のプラズマパラメータへの依存については未解明な点が多い。本報告では、正イオン照射による金ナノ粒子合成の放電条件との相関を調査した。

実験装置

実験装置を Fig.1 に示す。陽イオン交換膜をアクリル容器に挿入することで、陰極と陽極の二つの領域にわけ、どちらも 0.125 mM の塩化金酸水溶液(HAuCl_4)で満たした。任意のイオン以外イオン交換膜を通らないため、両極の pH の変化や生成化学種などの極性別の影響を分離することが可能である。白金線を片側の溶液に挿入し、金属電極とした。一方、液面上 1 mm の位置に配したステンレス製ノズル(内径 500 μm 、外径 800 μm)をノズル電極とした。放電電流を 8 mA 一定にし、本研究では主として液面に正イオンが照射されるプラズマ陽極を用いた。200 sccm の流量に制御したヘリウムガスをノズル電極先端から噴射することで、ノズル電極と液面の間に安定した大気圧グロー放電がヘリウム流に沿って形成される。また、放電周囲のガスを変化させるために、ノズル電極の外側にシースフローとして異なるガス(酸素 or 窒素)を流すシースフロー型電極を用いた。合成されたナノ粒子の凝集を防ぐために、界面活性剤(0.05 % SDS)を溶液に添加した。

実験結果

大気圧プラズマの正イオン照射による金ナノ粒子合成は、生成された過酸化水素による還元作用だと考えられており[4]、0.125 mM 塩化金酸水溶液 20 mL に 30 %濃度過酸化水素を 1 mL 添加した際、粒径 100~200 nm 程度 of 金ナノ粒子の合成が確認された。また、先行研究で放電周囲のガス組成の変化によって過酸化水素を含む液中化学種の生成量が変化することが確認されている[5]。そこで、過酸化水素の生成量と関係のあ

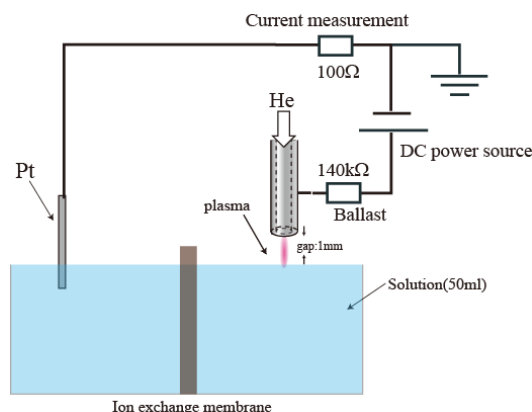


図 1. 金ナノ粒子合成のためのプラズマ電解反応装置

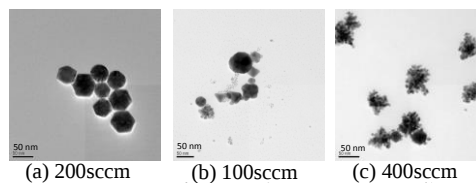


図 2. He ガス流量別の金ナノ粒子 TEM 像

るヘリウムガス流量を変化させ、金ナノ粒子合成への影響を調査した。安定した放電が形成されるヘリウムガス流量 200 ccm の場合、Fig.2(a)に示されるような粒径 30 - 50 nm のほぼ均一な金ナノ粒子が合成された。ヘリウムガス流量 100 ccm の条件で合成されたナノ粒子の TEM 画像を Fig.2(b)に示す。このとき金ナノ粒子の形状は様々な形状が見られた。またヘリウムガス流量を 400 ccm で合成を行ったところ、Fig.2(c)に示すようなデンドライト状の金ナノ粒子の合成が確認された。またシースフローのガス種によっても様々な形状の粒子が合成されることを確認した。これらガス流量やガス種による形状変化の違いは、現時点では未解明であるが、過酸化水素の生成量や放電の安定性あるいは放電部・水面の温度変化など様々な原因が考えられる。これらの結果は再現性良く得られておりヘリウムの流量等プラズマパラメータを変化させることで粒子の形状やサイズを制御できる可能性が示唆された。

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, 034013 (2011)
- [2] N. Shirai et al. J. Phys. 53, 046202 (2014).
- [3] F. Tochikubo et al. Jpn. J. Appl. Phys. 53, 126201 (2014)
- [4] R. de la Rica et al. Nat. Protoc. 8, 1759-1764 (2013).
- [5] A. Nito et al. JSAP Spring Meeting 2015 14a-A28-3