

液体電極を有する大気圧直流グロー放電によって誘起される電解反応を用いたマグネタイトナノ粒子合成における液中反応経路の検討

Investigation of chemical reaction on magnetite nanoparticles synthesis by electrolysis induced by atmospheric-pressure DC glow discharge with liquid electrode

○山崎 裕也, 内田 諭, 朽久保 文嘉 (首都大理工)

○Y. Yamazaki, S. Uchida, F. Tochikubo (Tokyo Metro. Univ.)

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

1. Introduction

液体電極を有するグロー放電は、電気分解における一方の金属電極を放電プラズマに置き換えたものに相当する。このような形態は Glow Discharge Electrolysis (GDE) と呼ばれる[1]。GDE では、グロー放電から液面へ入射する荷電粒子、あるいは気相に生成されたラジカルと液体界面の相互作用により液中反応が誘起される。そのため、通常の電気分解とは異なる経路での反応が期待されている。我々は、GDE を用いた金属ナノ粒子合成を行ってきた[2]。本研究では、マグネタイトナノ粒子(MNPs)の合成を行う。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 MNPs 合成を可能とし[3]、その液中酸化反応に溶存酸素(DO)濃度の影響が大きいことを明らかとした[4]。しかし、MNPs 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、GDE を用いた MNPs 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. Experimental procedure

Fig.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、放電リアクター内をヘリウムガスで満たすことによって雰囲気中の酸素の影響をなくした。これをプラズマ電極として液面へ電子照射を行った。

3. Results and discussion

濃度 8.6 mM の NaCl 水溶液 20 ml に対し、電流 15 mA で 7 分の放電を行った。その時間進展を 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、溶液の pH が塩基性に傾く。一方陽極側では、上述のように鉄電解と逐次的な酸化反応により、 Fe^{2+} と Fe^{3+} が供給される。これら Fe^{2+} , Fe^{3+} , OH^- によって MNPs が合成されたものと考えられる。

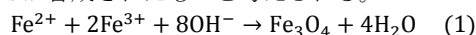


Fig.3 は、B. Morgan らの反応レート[5]を参考にし、Fig.2 と同条件での鉄イオン濃度変化を数値的に解析した結果である。Fig.2 の酸化反応の時間スケールと比較すると、液中酸化反応の要因が DO である可能性が高いことがわかる。また塩基性溶液中において Fe^{2+} の一部と Fe^{3+} は $\text{Fe}(\text{OH})^+$ や $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ として存在しているなど、MNPs 合成は pH に大きく影響を受けることがわかる。なお、それら詳細は当日報告する予定である。

References

- [1] A. Hickling et al., J. Electroanal. Chem. **8**, 65 (1964)
- [2] F. Tochikubo et al., J. Phys: Conf. Ser. **565** 012010 (2014)
- [3] N. Shirai et al., 68th GEC/9th ICRP QR1.00004 (2015)
- [4] Y. Yamazaki et al., 13th APCPST PC2 (2016)
- [5] B. Morgan et al., Chemosphere **68** 2080-2084 (2007)

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。

Figures

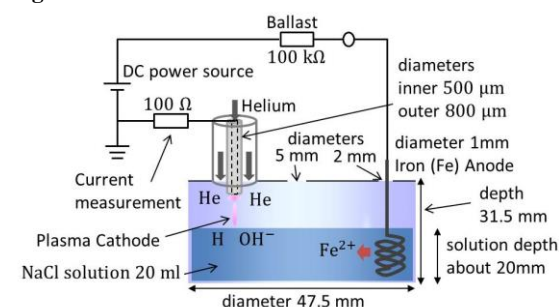


Fig.1. Experimental setup

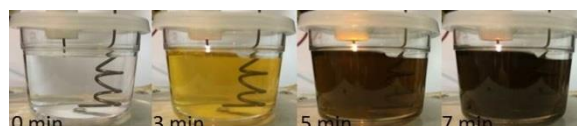


Fig.2. Time evolution of magnetite particles synthesis by plasma-assisted electrolysis

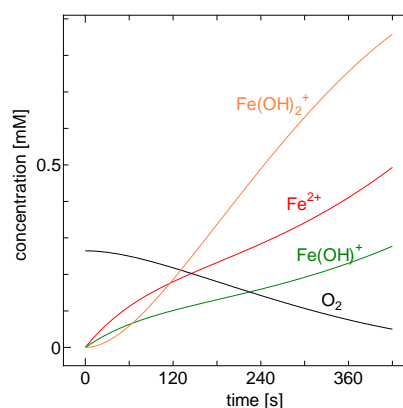


Fig.3. Time evolution of the concentration of iron based species during MNPs synthesis