

Al 系酸化物ナノ粒子の大気圧条件下における化学状態分析 Chemical analysis of Al oxide nanoparticle in atmospheric condition

野本豊和^a
Toyokazu NOMOTO^a

^a 愛知県産業技術研究所
^a Aichi Industrial Technology Institute

アルミナナノ粒子を得ることを目的として、Al アルコキシドや水溶性 Al 化合物を含む水溶液を液中プラズマ法により処理して試料合成を行った。この試料に対し大気圧条件下での XAFS 測定を行い、プラズマ放電前後の化学状態の変化を調べた結果、Al アルコキシドではプラズマ放電処理による変化がほとんど起こらないことが分かった。一方、水溶性の Al 化合物を用いた場合は、原料物質から大きく変化するが生成物はアルミナとは同定できなかった。

The Al alkoxide or the hydrosoluble Al compound aqueous solution were treated by the solution plasma (SP) method to elaborate the Alumina nanoparticle. We have measured the X-ray absorption fine structure (XAFS) to investigate the chemical state changes caused by the SP treatment. In the case of the Al alkoxide aqueous solution, there was little change in the raw material. On the other hand, the hydrosoluble Al compound aqueous solution was induced a drastic chemical state change by means of the SP treatment. However, the product material was not assigned to the alumina.

背景と研究目的： 現在、産業界においてナノ粒子は様々な分野で応用が検討されている。ナノ粒子の特長である比表面積が大きいことや高反応性、高活性であることを利用した高機能・高効率な触媒として、あるいは塗料に導電性など新たな特性を付与するためのフィラーとして、さらには各材料表面（サブミクロン粒子、メソポーラス材料）に修飾し新たな機能を付与する材料としてなど、広い分野での産業利用が進展している。しかしながら、現在市販されているナノ粒子は、主にガス中蒸発法および溶液還元法により製造されており、前者は高い温度で原料を蒸発させるため大掛かりで高価な真空装置が必要、後者は反応が緩慢で非効率といった問題を抱えている。また得られる粒子の大きさや形状のバラツキが大きく、通常では凝集状態にあるため使用時に分散処理が必要である。このように現状のナノ粒子の製造法には課題も多く、市場のニーズに十分に対応できていない。

液中プラズマ法は新規なナノ粒子製造方法として注目されている手法の一つである。溶液中に設置した電極間にプラズマを発生させ、そこから発生するHラジカルやOHラジカルなどを利用して溶液中の金属イオンを還元または酸化することによりナノ粒子を合成する。真空装置な

ど大掛かりな装置は必要なく、またプラズマという高エネルギーな場を利用することで溶液中での反応であるにもかかわらず速い合成速度を実現できるのが特徴である。

本研究ではこの液中プラズマ法を用いて、研磨剤として利用できるアルミナナノ粒子を合成することが目標である。原料としてAlアルコキシドや水溶性Al化合物の水溶液を用い、それらにプラズマ放電処理を行う。得られた生成物について放射光を用いたX線吸収微細構造法（XAFS）により分析し、どのようなAl酸化物が合成されたかを明らかにするのが目的である。

実験： Alイソプロポキシド： $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ およびカリウムミョウバン： $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ を蒸留水に溶解した水溶液を、液中プラズマ処理し得られた白色沈殿について分析を行った。液中プラズマ法による合成のレイアウトをFig. 1に示す。

実験は立命館大学SRセンターBL-10の軟X線XAFSビームラインを用いて行った。白色の沈殿物をシリコンウェーハ上に塗り、乾燥したものを測定試料とした。XAFS測定はBL-10末端の高真空測定室の更に下流側にタンデム配置で設置された大気圧測定室を用いて行った。これはHeパスを用いることにより大気圧条件下でXAFS測定が可能なシステムであり、非常に効率よく

実験を進めることができた。測定はシリコンドリフト検出器を用いて蛍光X線収量法にて行い、エネルギー範囲はアルミニウムK吸収端（1530～1650 eV）とした。

結果および考察： Fig. 2 に測定により得られたアルミニウムK吸収端NEXAFSスペクトルを示す。Al イソプロポキシド水溶液を原料として用いた処理前後でスペクトル形状はほとんど変わらないことから、液中プラズマ放電処理による化学状態変化は起きていないことが分かる。一方、原料としてカリウムミョウバン水溶液として用いた場合には処理前後でスペクトル形状に大きな差が確認でき、液中プラズマ放電処理によるカリウムミョウバンの分解が進んだことを示している。このことから、液中プラズマ放電処理によるAl化合物の分解は、Alアルコキシドに比べ水溶性のAl塩で起こり易いことが分かる。しかしながら、生成物を標準物質であるアルミナおよびアルミナと比較したところ、どちらともスペクトルは一致せず、カリウムミョウバンのアルミナまでの分解は起きていないことが明らかとなった。X線回折の結果も合わせて判断すると、プラズマ放電処理により生成した白色沈殿はカリウムミョウバンが K_2SO_4 と Al_2O_3 に分解する際の間接性生物($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$)であろうと推測できる。

今後の課題： 今後はより分解の起こり易い水溶性Al塩水溶液を用いて合成を試み、アルミナナノ粒子の合成方法を確立する。XAFS測定に関しては、今回は乾燥試料での測定を行ったが、ナノ粒子が液中に分散した状態との差も明らかにしたいため、今後は大気圧条件下XAFS測定システムを用いて液体状態での測定を検討する。

論文発表状況・特許状況
なし

参考文献

- 1) 齋藤永宏, 稗田純子, Camelia Miron, 高井治, *表面技術*, **58** (2007) 810
- 2) 米澤徹, 「金属ナノ粒子の合成・調製, コントロール技術と応用展開」, 技術情報協会 (2004).

キーワード

・液中プラズマ法

溶液中に設置した電極間にプラズマを発生させ、そこから発生するラジカルを利用して溶液中の金属イオンを還元または酸化することによりナノ粒子を合成する新規ナノ粒子合成方法

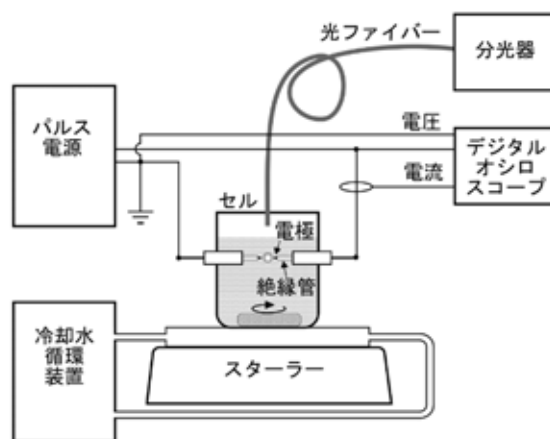


Fig. 1 液中プラズマ装置の概略図
Schematic view of the solution plasma system.

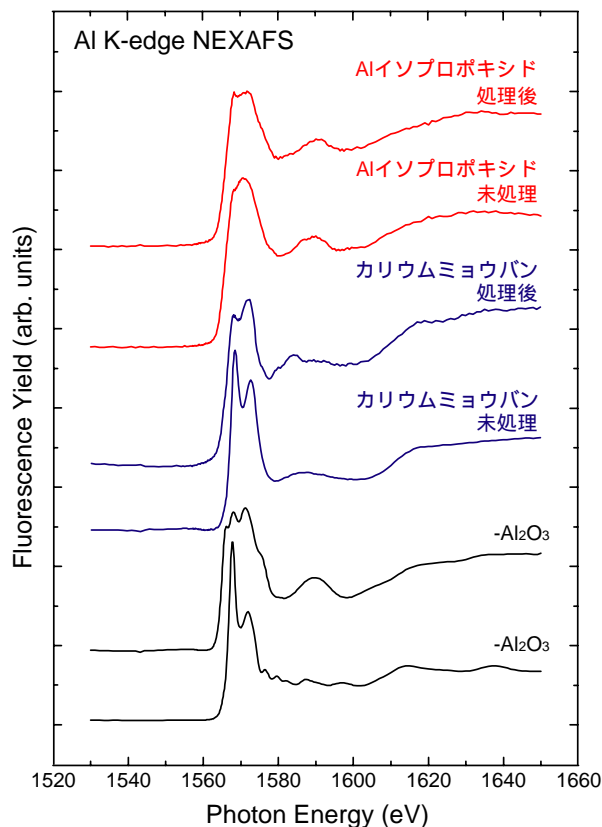


Fig. 2 液中プラズマ放電処理により合成した試料のアルミニウムK吸収端NEXAFSスペクトル
Al K-edge NEXAFS spectra for the samples treated by the solution plasma method.