

R1008

貴金属ナノ粒子分散溶液の XAFS による化学状態分析

XAFS analysis of metal nanoparticles in aqueous solution

野本豊和^aToyokazu NOMOTO^a^a 愛知県産業技術研究所^a Aichi Industrial Technology Institute

銀ナノ粒子を得ることを目的として、硝酸銀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、銀ナノ粒子の化学状態を分析した。その結果、濃度が薄い場合、銀ナノ粒子は酸化状態であることが明らかになった。一方、銀ナノ粒子分散液を濃縮した場合には、銀ナノ粒子同士の凝集が進み、銀が金属状態として観察された。

Silver nanoparticles were prepared from an aqueous solution of silver nitrate with the solution plasma (SP) method. We have measured Ag L-edge XAFS spectra to investigate the chemical state of the silver nanoparticles. It was revealed that the silver nanoparticles are in oxide-like states in the case of a dilute sample, while the concentrated sample shows metallic state because of aggregation of the silver nanoparticles.

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るとは言えない。

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、抗菌剤や導電ペーストとして利用されている銀ナノ粒子を合成する。原料として硝酸銀水溶液を用い、それらにプラズマ放電処理を行う。得られたナノ粒子分散液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、銀ナノ粒子がどのような化学状態であるかを明らかにするのが目的である。

実験： 硝酸銀AgNO₃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黄色のナノ粒子分散液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。黄色の銀ナノ粒子分散液をポリエチレン製のビニール袋にパックして測定試料とした。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Ag K吸収端（3325～3450 eV）とした。

結果および考察: Fig. 2 にAFM測定により得られた銀ナノ粒子の像と粒径の分布を示す。今回合成した銀ナノ粒子の平均粒径は 5.7 nmと見積もられた。BL-10 で測定したXANESスペクトルをFig. 3 に示す。銀ナノ粒子分散液の原液（希薄な場合）から得られたスペクトルに注目すると、酸化銀 (Ag₂O) の示すピーク位置に構造を持つことから、銀ナノ粒子が酸化銀に近い化学状態であることが分かった。次に同じ銀ナノ粒子分散液に分散剤（ポリビニルピロリドン）を加えて蒸発させ、約10倍に濃縮した試料を作製した。この試料のスペクトルはAg板のスペクトルにほぼ一致しており、銀ナノ粒子が金属状態であることを示している。濃縮後の分散液を動的光散乱による粒径分布測定装置で分析すると、銀ナノ粒子の平均粒径が約 200 nmとかなり凝集が進んでいることが明らかとなった。このことから、銀ナノ粒子の原液で銀が酸化状態として分析されたのは、ナノ粒子一個当たりの水との接触面積が大きいことが原因であると考えられる。また、同じ濃縮液同士でも（分散液①～③）、3362 eV付近のピーク強度が異なっている。これは、3つの試料間でのナノ粒子の凝集度合の差を示していると考えられ、水溶液中でのナノ粒子に関してXAFS解析によって化学状態だけでなく様々な情報が得られることが分かった。

今後の課題: 今後は銀ナノ粒子の濃縮度を変えた試料を用意し（例えば、2, 4, 6, 8 倍など）、XANES スペクトルの強度との相関を調べることにより、凝集度合との関係性を明らかにする。

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

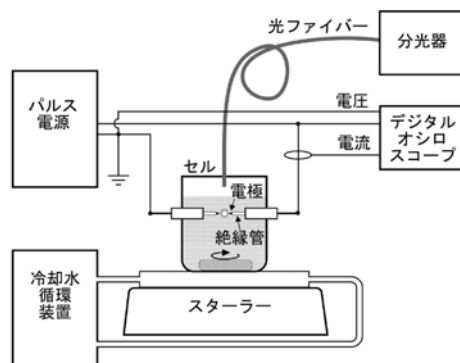


Fig. 1 液中プラズマ装置の概略図
Schematic view of the solution plasma system.

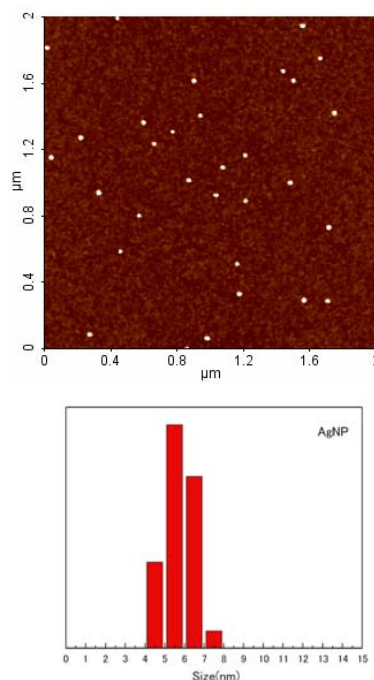


Fig. 2 銀ナノ粒子のAFM像
AFM image of Ag nanoparticles

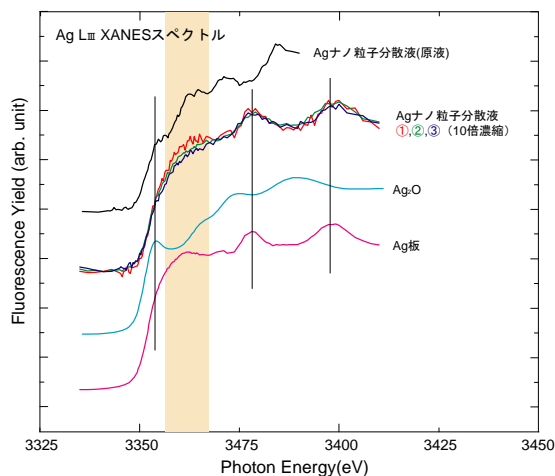


Fig. 3 銀ナノ粒子分散液の Ag L_{III}吸収端 XANES スペクトル
Ag L_{III}-edge XANES spectra for Ag nanoparticles