

研究ノート

液中プラズマ法により合成した銀ナノ粒子の評価

行木啓記*¹、中西裕紀*²

Evaluation of Silver nano-particle Prepared by Solution Plasma Processing

Hirofumi NAMEKI*¹ and Yuuki NAKANISHI*²Industrial Research Center*^{1*2}

各種触媒材料などへ応用が期待されている銀ナノ粒子について、液中プラズマ法により合成した試料溶液を X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により評価した。その結果、溶液中の Ag は合成条件に応じて異なる化学状態であることがわかった。一部の試料は Ag が酸化状態であると示されたが、これは X 線回折の結果とは異なり、乾燥過程での Ag の状態の変化が示唆された。

1. はじめに

ナノ粒子の中でも、銀ナノ粒子は比較的低価格であり、従来から広く用いられている貴金属ナノ粒子（白金、パラジウム等）の代替材料としての検討が行われている。そのような中、銀ナノ粒子の用途先としては、車（ガソリン車、ディーゼル車）の燃費向上やバイオエタノール燃料の安定化、或はエンジンオイルの酸化抑制等のための触媒等がある。

今回は、各種水溶液を用いて液中プラズマで合成した銀ナノ粒子について、放射光を用いた X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行い、粒子の構造あるいは価数といった化学的状態について調べることにより、より高性能な触媒の作製法にフィードバックさせる基礎データを収集することとする。

2. 実験方法

今回用いた液中プラズマナノ粒子製造装置の概略を図 1 に示す。

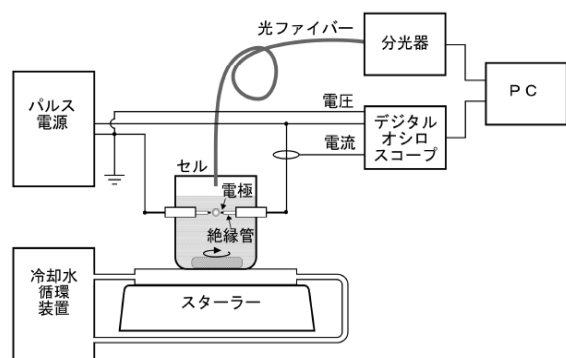


図 1 液中プラズマナノ粒子製造装置の構成図

今回、下記 1～4 の溶液試料を測定対象とした。

- 1 アンモニア溶液液中プラズマ処理溶液試料
- 2 NH_4NO_3 液中プラズマ処理溶液試料
- 3 NaNO_3 液中プラズマ処理溶液試料
- 4 添加物無し（純水のみ）液中プラズマ処理溶液試料
（標準試料）

- ・ Ag 箔
- ・ 酸化銀（試薬用、片山化学製）
- ・ 銀 1 価アクアイオン、 $\text{Ag}^+(\text{aq})$ （硝酸銀 1000ppm 水溶液）

測定は Ag K 吸収端近傍について蛍光法にて行い、モノクロメーターは Si(111)面、検出器は 19 素子 SSD を用いた。溶液試料はポリエチレン製の袋に適量充填し、漏れや蒸発のないようにシールして測定に用いた。

得られたナノ粒子溶液試料は、それぞれ方法に適する前処理を行い評価に供した。

3. 実験結果及び考察

通常溶液の XAFS 測定では薄い場合でも 0.1~1% 程度の濃度であるが、今回得られた溶液の濃度は濃い場合でも約 50ppm 程度であり、ノイズの少ないスペクトルを得ることが比較的困難であった。そのため、今回の測定では吸収端の極近傍 (XANES) のみの評価とし、EXFAS (広域) 測定は今後の課題とした。

XANES から得られる情報としては、標準試料との比較 (指紋の照合) による対象元素の電子状態 (原子価等) がある。今回の各試料の XANES スペクトルについて、標準物質のそれと比較した。試料 1 の場合の XANES の測定スペクトルを図 2 に示す。図 2 では標準試料である

*1 産業技術センター 環境材料室

*2 産業技術センター 自動車・機械技術室 (現公益財団法人 科学技術交流財団)

酸化銀のスペクトルと同時にプロットした。その他の試料の結果を、溶液状態およびX線回折（XRD）の結果と共に表1にまとめた。

試料1では、XANESの結果ではAg₂Oのスペクトルと良い一致を示した（図2）。この試料のX線回折ではAgが同定され、本測定結果と一致しない。

XAFS測定時試料は溶液状態であるが、X線回折測定時は試料を乾燥させ固形成分のみ測定している。そのため、溶液中で銀が酸化されて、空気中では還元され金属銀になるとも考えることができる。しかし、溶液の色が表面プラズモン共鳴による鮮やかな黄色を呈しており、導体ではない酸化銀ナノ粒子が溶液中でこのような発色を示すとは考えにくい。

このように、試料1での銀ナノ粒子溶液の詳細な状態は不明であり、より詳細な調査により状態を明らかにしていく必要がある。

試料2については、溶液状態が無色透明であり、XANESについては硝酸銀水溶液のそれと良い一致を示し、硝酸銀水溶液の状態と同様な1価のアクア錯体として存在していると考えられる。

試料3、4については、XANESの結果とX線回折の結果とは一致している。これらの試料は、溶液が濁っていたり沈殿が生じたりと、目視でも判断できるレベルで粗大粒子が生成している。粒径としては、可視光散乱があることから、その波長と同レベルの数百nmと推定される。

基本的な反応機構として、電極から溶出した溶液中のAg⁺はアンモニアと錯体を形成することで安定化、プラズマの還元作用によりAgとなりナノ粒子を形成すると考えている。これに基づき、これまでの結果を考察すると以下のとおりとなる。NH₄NO₃の場合、大量に存在するNO₃⁻のためAgがAg⁺NO₃⁻となり安定化、ナノ粒子

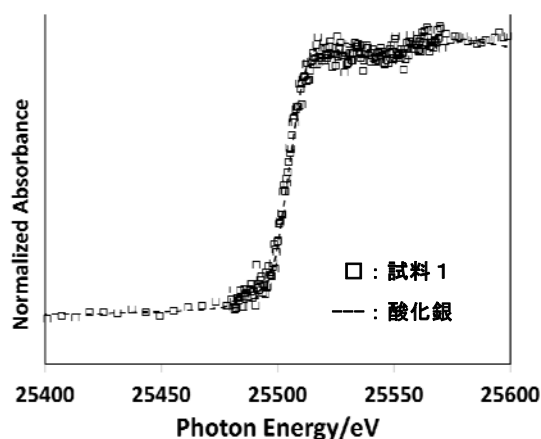


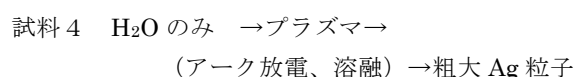
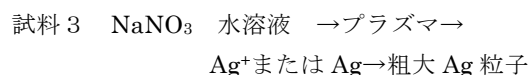
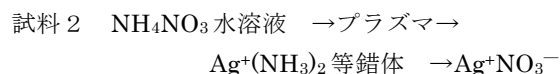
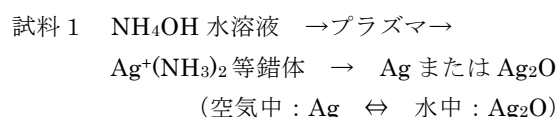
図2 試料1および酸化銀のXANESスペクトル

表1 試料の溶液状態、XANES およびXRDでの同定相

試料#	溶液状態	XANES	XRD
1	黄色透明	Ag ₂ O	Ag
2	無色透明	Ag ⁺ (aq)	—
3	沈殿	Ag	Ag
4	灰色濁液	Ag	Ag

を形成しないと考えられる。H₂Oのみのプラズマ処理の場合、放電に必要な印加電圧が高く（およそ3kV、通常は1.2kV程度）、閃光を放つ放電形態であったことから、グロー放電でなくアーク放電が優位であったと考えられる。アーク放電であると、通常の液中プラズマのグロー放電とは異なり、電極は溶融するほどの高温になる。XAFSの結果で示されたような粗大粒子の生成は、この放電形態の相違によるものと考えられる。NaNO₃の場合、NH₄⁺イオンが共存せず錯体としてAg⁺が安定されないため、試料1などとは異なる機構によりAg粒子が生成、何らかの理由により粗大粒子が形成されることが考えられる。

以上の結果より、推定された反応機構についてまとめると次式の通りとなる。



4. 結び

液中プラズマ法により合成した銀ナノ粒子溶液をX線吸収微細構造測定（XAFS）により評価した。

その結果、合成条件に応じて溶液中のAgは異なる化学状態であることがわかった。一部の試料はAgが酸化状態であると示されたが、これはX線回折の結果とは異なり、乾燥過程での状態の変化が示唆された。

付記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構平成23年度研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム（A-STEP）フィージビリティスタディ【FS】ステージ探索タイプで実施した成果の一部である。

また、XAFS測定は、大型放射光施設SPring-8にて行った。この実験は当施設成果非占有課題に応募し、採択された結果(課題番号: 2011B1826)によるものである。