

# 表面自由エネルギーによる 金属酸化物ナノ粒子の溶解特性の評価

京都大学大学院工学研究科 小林大志

【研究背景・目的】金属酸化物は、その粒子サイズがナノメートルオーダーになるとバルクの物性とは異なった性質を示すことが知られており、金属酸化物ナノ粒子は様々な産業分野で用いられている。種々の特性の中で、水溶液への溶解特性は、金属酸化物ナノ粒子の溶媒中での安定性を評価する上で重要な特性の一つであり、酸やアルカリを用いる場合や生体影響のように、微量の溶解量でも問題となる場合は、あらかじめ溶解特性を把握しておく必要がある。この金属酸化物ナノ粒子の溶解特性を評価する指標が、水溶液への溶解平衡反応の溶解度積 ( $K_{sp}$ ) である。平衡定数である  $K_{sp}$  が分かれば、pH など任意の溶液条件に対する金属酸化物ナノ粒子の溶解度を計算することができる。しかし、金属酸化物ナノ粒子の  $K_{sp}$  は、表面自由エネルギーの効果によりバルク固相の  $K_{sp}$  とは全く異なる値を示す。そこで、本研究では、3 価ランタノイド元素の金属酸化物ナノ粒子に着目し、粒子サイズと  $K_{sp}$  の関係から表面自由エネルギーの効果について考察し、溶解特性の実験的評価手法を確立することを目的とした。

【実験】実験では、3 価ランタン (La) およびツリウム (Tm) に着目し、過飽和法および不飽和法によりそれぞれの試料溶液を調製した。過飽和法では、まず、 $La_2O_3$  および  $Tm_2O_3$  を硝酸に溶解し、酸性 pH の初期溶液 (0.01 mol/L) を準備した。次に、Ar 雰囲気下のグローブボックス内において、それぞれの初期溶液 200 mL に、水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、pH8~12 の範囲で所定の pH 毎に試料溶液 10 mL をサンプルチューブに分取した。このとき、試料溶液には、白色ゲル状の固相沈殿が生成していた。固相沈殿を含む試料溶液を 25°C または 90°C の温度条件下で 1 カ月間静置した後、試料溶液の pH を測定するとともに、上澄み液を 10kDa の限外ろ過フィルターで限外ろ過した。回収したろ液に含まれる La、Tm 濃度を ICP 質量分析器により測定した。一方、ペースト状の固相沈殿については、少量を分取し、カプトン膜で覆われた測定用セルに充填した後、あいちシンクロトロン光センターの X 線小角散乱ビームライン (BL8S3) において測定した。測定に用いた X 線波長は 0.92 Å であり、3 つのカメラ長 (0.21 m、1.23 m および 3.97m) で試料によって散乱される X 線を、大面積型ピクセル検出器 (PILATUS 2M 検出器) を用いて検出した。

一方、不飽和法では、試薬として入手したそれぞれの酸化物 ( $La_2O_3$  および  $Tm_2O_3$ ) を pH8~12 の範囲の所定の pH に調整された試料溶液 (各 10 mL) に添加した。過飽和法と

同様、25℃または90℃の温度条件下で1カ月間静置した後、試料のpHを測定し、ペースト状の固相沈殿をあいちシンクロトロン光センターのX線小角散乱ビームライン（BL8S3）において測定した。なお、不飽和法により調製した試料の溶解度については、申請者らによる先行研究の結果を用いることとした。

【結果・考察】過飽和法および不飽和法により調製されたランタンの固相沈殿は、X線回折ピーク位置からいずれの場合もランタン水酸化物（ $\text{La}(\text{OH})_3$ ）と同定された。過飽和法で調製された固相沈殿のX線小角散乱（SAXS）プロファイルから、 $\text{La}(\text{OH})_3$ は、25℃で試料溶液を静置した場合は8 nm、90℃で試料溶液を静置した場合は25 nm程度の大きさの1次粒子からなる階層構造を持つことが示された。このとき、25℃で調製した $\text{La}(\text{OH})_3$ の溶解度に比べて、90℃で調製した $\text{La}(\text{OH})_3$ の溶解度は3桁程度低く、それぞれの溶解度積（ $\ln K_{\text{sp}}$ ）の値は、1次粒子の粒径と反比例の関係にあることが分かった。一方、不飽和法により調製されたツリウムの固相沈殿は、ツリウム酸化物（ $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ）のままである一方、過飽和法ではアモルファス状の水酸化物であると考えられた。過飽和法で調製されたツリウムの固相沈殿のSAXSプロファイルでは、試料溶液の静置温度（25℃および90℃）によって1次粒子の形状に違いはあるものの、その大きさには大きな違いは見い出せなかった。両者の溶解度積（ $\ln K_{\text{sp}}$ ）の値に違いはほとんどなく、1次粒子の大きさによって、溶解度を評価できることが明らかになった。

【結論・今後の課題】本研究では、3価ランタノイドであるLaおよびTmを対象として、酸化物または水酸化物のナノ粒子の溶解特性を調べ、表面自由エネルギーを考慮した粒子サイズ効果の式により、その溶解度が概ね説明できることを示した。一方、1次粒子の大きさが小さいところでは、実験値と粒子サイズ効果で予測される値の間には乖離が存在しており、より正確な溶解特性の把握には、幅広い粒子サイズで実験値を取得する必要があると考えられる。また、水溶液中では、Laは $\text{La}_2\text{O}_3$ ではなく、 $\text{La}(\text{OH})_3$ として存在する一方、Tmでは $\text{Tm}_2\text{O}_3$ が安定であった。安定な固相状態においては、近年、粒子サイズから考察がなされており、金属酸化物のナノ粒子の特性を把握するための今後の課題であると考えられる。