

PVP 保護金属ナノ粒子形成過程の in-situ 時間分解 DXAFS 解析

原田 雅史¹・稲田 康宏²

奈良女子大学生生活環境学部¹, KEK-PF²

[緒言] 金属ナノ粒子は、触媒をはじめとする様々な分野で必須の材料であり、粒子のサイズや形状を制御した金属ナノ粒子の合成法が数多く研究されている。ポリビニル-2-ピロリドン (PVP)は金属ナノ粒子の保護安定化剤として広く知られており、紫外線照射により Pt, Au, Ru, Rh, Pd 等の金属イオンを還元すると PVP 保護金属ナノ粒子を合成できる[1, 2]。本研究では in-situ DXAFS 分光法を用いて、紫外線照射による金属イオンの還元・核形成・一次粒子形成プロセスの時間追跡を行い、金属イオンの還元速度と金属ナノ粒子形成の反応機構を解明した。

[実験方法] PVP の溶解したエタノール/水(1/1)混合溶液に塩化ロジウムを添加後、紫外線を照射してロジウムナノ粒子を合成した。同様に、過塩素酸銀あるいは塩化パラジウムを原料として用い、ナノ粒子合成を行った。紫外線照射時の金属イオンの還元と金属ナノ粒子の成長過程を、PF-AR NW2 での in-situ 時間分解 DXAFS 測定で追跡した。金属イオン還元過程での光増感剤ベンゾインの添加効果ならびに Cl イオンの添加効果についても検討した。

[結果および考察] ロジウムイオン [RhCl₃·3H₂O]溶液に紫外線を照射しながら、Rh-K 吸収端の DXAFS 測定を行った。XANES 領域のスペクトルの時間変化を図 1 に示す。等吸収点が見られることから、Rh³⁺から Rh⁰への還元が示唆される。図 2 は Rh-Cl と Rh-Rh 結合に帰属されるそれぞれのエネルギーでの X 線吸収強度の時間変化を示す。2300 秒程度の誘導期が見られ、その誘導期ではフーリエ変換後のスペクトルにおいて Rh-Rh 結合に由来するピークは出現しなかった。銀、パラジウムイオン溶液でも同様の解析を行い、金属イオン還元の反応速度、粒子生成、成長のメカニズムについて考察した。また、還元過程でのベンゾインの反応速度に及ぼす影響、Cl イオンの添加が誘導期に及ぼす影響についても検討した。

[1] M. Harada, S. Takahashi, *J. Colloid Interface Sci.*, **325**, 1 (2008).

[2] M. Harada, H. Einaga, *Langmuir*, **23**, 6536 (2007).

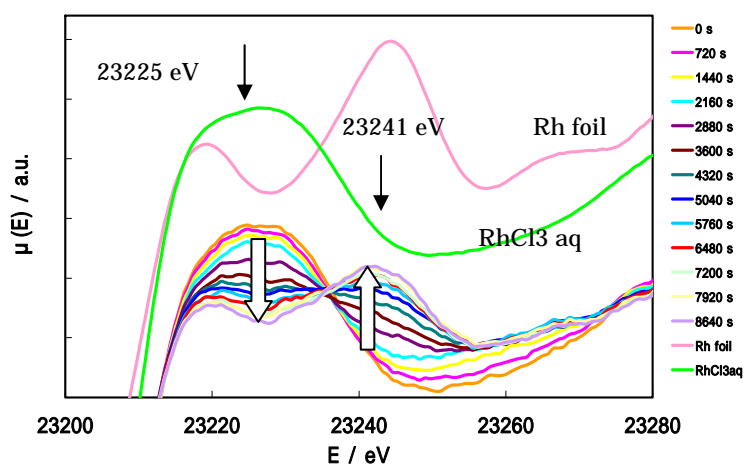


Fig. 1 Temporal change of XANES spectra for the Rh colloidal dispersions prepared in the presence of benzoic acid.

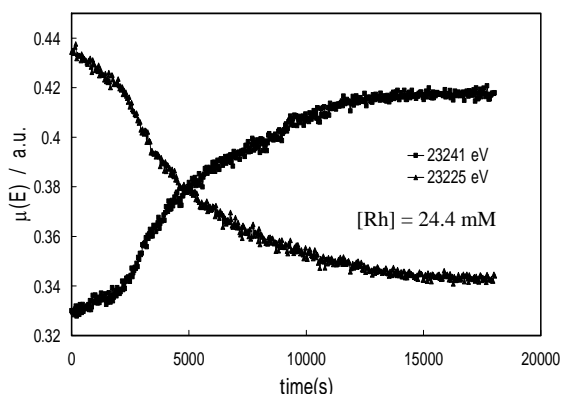


Fig. 2 Time evolution of the peak intensity in absorbance $\mu(E)$ for the Rh colloidal dispersions.