

## In situ QXAFS による合金ナノ粒子の形成過程の解明

原田雅史、上垣内佳子（奈良女子大生活環境）

【緒言】ナノサイズの粒径を有し、構造と組成の制御された合金ナノ粒子は、機能の制御可能な触媒材料として興味を持たれている。ポリビニル-2-ピロリドン(PVP)は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, 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 QXAFS 測定を用いて、金属イオンの還元・核形成・粒子成長プロセスの時間追跡を行い、金属イオンの還元速度と合金ナノ粒子形成の反応機構について検討した。

【実験方法】PVP の溶解したエタノール/水(1/1)混合溶液に塩化パラジウム(II)と塩化白金(IV)酸を添加後、紫外線を照射して Pd/Pt 合金ナノ粒子を合成した。紫外線照射時の金属イオンの還元と合金ナノ粒子の成長過程を、in-situ QXAFS 測定で追跡した。Pd K-edge XAFS スペクトルを PF-AR NW10A で、Pt L<sub>3</sub>-edge を BL-9C で、室温、透過法で測定した。同様の手順で、Rh/Pt 合金ナノ粒子についても測定した。また、金属イオン還元過程での光増感剤の添加効果についても検討した。

【結果および考察】Pd と Pt イオンの混合溶液に紫外線を照射しながら、Pd-K 吸収端の QXAFS 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。24365eV と 24378eV に見られる吸収がそれぞれ Pd-Cl と Pd-Pd (または Pd-Pt) 結合に帰属される。図 2 (a) は Pd-Cl と Pd-Pd (または Pd-Pt) 結合の吸収強度の時間変化を、(b) は Pt-Cl と Pt-Pt (または Pt-Pd) 結合の吸収強度の時間変化を示す。紫外線照射約 1500 秒後までは Pt イオンの還元が Pd イオンの還元 に比べ優先的に起こり、4000 秒後までに大部分の Pd イオンの還元が完了し、6000 秒後までに残りの Pt イオンの還元が完了していると考えられる。Pd-Pd, Pd-Pt, Pt-Pt 結合の配位数の時間変化を考慮し、Pd/Pt 合金ナノ粒子形成過程における核生成、粒子成長のメカニズムについて考察した。Rh/Pt 合金ナノ粒子の場合も同様の解析を行い、Pd/Pt の結果と比較した。また、金属イオン還元過程での光増感剤の還元速度に及ぼす影響についても検討した。

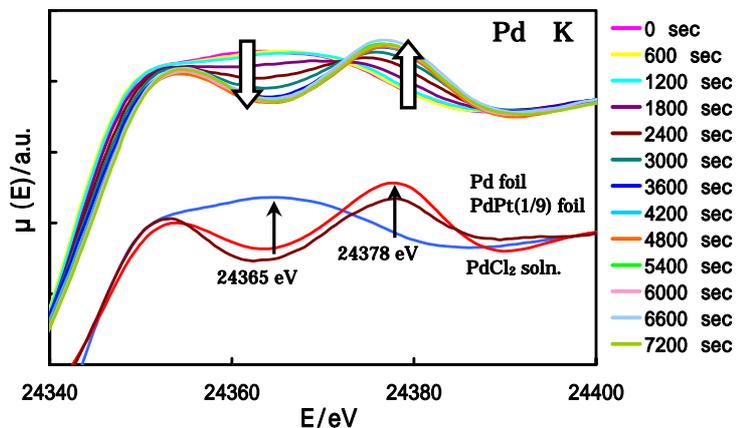


Fig. 1 XANES spectra for the Pd/Pt(1/1) bimetallic colloidal dispersions and the references such as Pd foil, Pd/Pt(1/9) foil, and PdCl<sub>2</sub> solution.

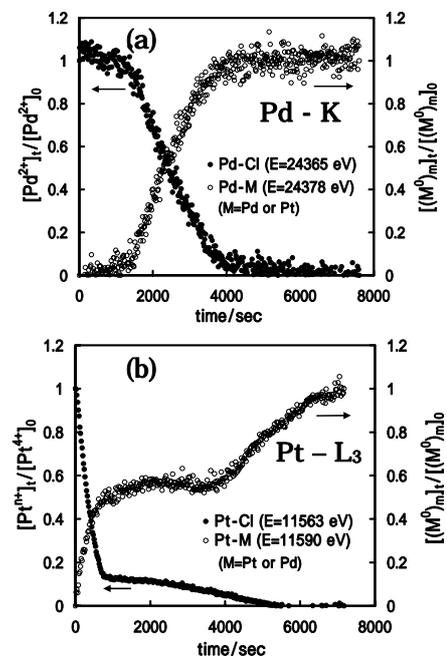


Fig. 2 Time evolution of the normalized peak intensity in absorbance  $\mu(E)$  for the Pd/Pt(1/1) bimetallic colloidal dispersions.