

# In situ XAFS による金属ナノ粒子形成過程の研究 Mechanism of Metal Nanoparticle Formation Derived from In Situ XAFS

原田雅史 (奈良女子大生活環境)

【緒言】 高分子や界面活性剤を保護安定化剤として用い、これら溶液中で金属イオンを加熱還元や紫外線照射で還元すると、粒子径が 3~4 nm 程度の分散性の良好な金属ナノ粒子を得ることができる。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・粒子成長過程の時間追跡を行い、金属イオンの還元速度と金属ナノ粒子形成のメカニズムについて検討した。

【実験】 ポリビニル-2-ピロリドン(PVP)の溶解したエタノール/水(1/1)混合溶液に塩化白金(IV)酸とベンゾフェノン添加後、紫外線を照射して白金ナノ粒子を合成した。同様に、塩化白金(IV)酸と塩化ロジウム(III)を同時に還元して Rh/Pt 合金ナノ粒子を合成した。金属イオンの還元と金属ナノ粒子の成長過程を、in-situ QXAFS 測定で追跡した。Pt  $L_3$ -edge XAFS スペクトルを BL-9C で、Rh K-edge XAFS を PF-AR NW10A で、室温・透過法で測定した。

【結果と考察】 Pt イオン溶液に紫外線を照射しながら、Pt  $L_3$  吸収端の XAFS 測定を行った。XANES 領域のスペクトルの時間変化から 11563eV (white line) と 11590eV に見られる吸収ピークがそれぞれ Pt-Cl と Pt-Pt 結合に帰属された。図1(a)は Pt-Cl と Pt-Pt 結合の X 線吸収強度の時間変化を、1(b)は各結合の配位数の時間変化を示す。Pt-Cl 結合の吸収強度は約 600 秒後まで直線的に減少したのち、さらにゆっくりと減少した。一方 Pt-Pt 結合の吸収強度は 600 秒後まで直線的に増加したのち、1000 秒程度の誘導期を経て、緩やかな上に凸の曲線でさらに増加した。標準試料との比較から、Pt(IV)  $\rightarrow$  Pt(II)、Pt(II)  $\rightarrow$  Pt(0)の2段階で還元が進行し、後者が還元の律速段階であることが分かった。また、配位数の変化から、約 6000 秒後には  $N_{Pt-Cl}$  は検出できなくなり、 $N_{Pt-Pt}$  は 1500 秒後に現れ始め、9000 秒後に約 9.0 まで増加した。以上から、誘導期に Pt の金属核が形成され、そのあとで粒子成長が進行していることが明らかとなった。ポスターでは、Rh/Pt 合金ナノ粒子の結果についても報告する。

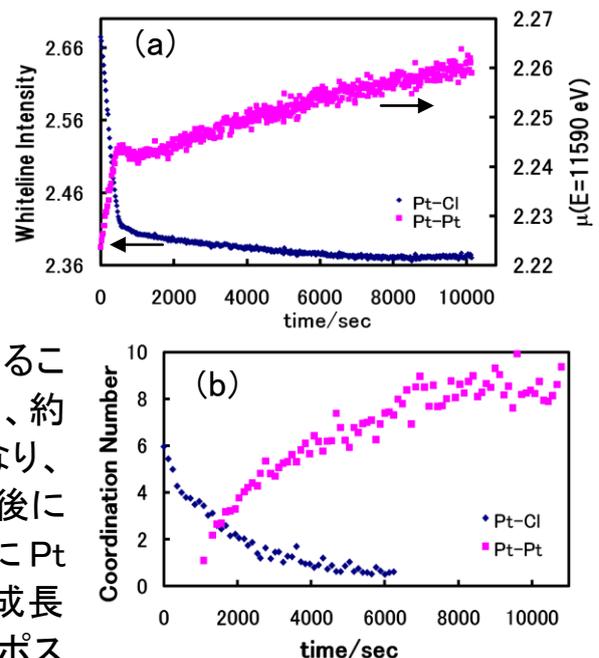


Fig. 1 Time evolution of (a) peak intensity in  $\mu(E)$  and (b) Coordination number ( $N_{Pt-Cl}$ ,  $N_{Pt-Pt}$ ) for the Pt nanoparticles.