

# 時間分解 in situ XAFS/SAXS 測定による 金属ナノ粒子形成過程の解明

## In-situ XAFS/SAXS studies on the formation mechanisms of metal nanoparticles

原田雅史 (奈良女子大生活環境)

【緒言】 高分子溶液中で金属ナノ粒子が形成される過程を時間分解 XAFS や SAXS 測定で追跡して、金属イオンの還元・核形成ならびに粒子成長過程における粒径や数、体積分率の変化を定量的に評価し、一次粒子形成とその後起こるオストワルド熟成過程を明らかにすることができる[1,2]。本研究では、時間分解 XAFS/SAXS 測定を用いてエマルジョン中でのパラジウムならびに銀ナノ粒子の一次粒子形成、成長、凝集過程について検討した。

【実験】 AOT のイソオクタンあるいは n-オクタン溶液に、塩化パラジウム(II)酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ )あるいは過塩素酸銀( $\text{AgClO}_4$ )水溶液を添加後、紫外線を照射してパラジウムあるいは銀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金属ナノ粒子の成長過程を、Pd-K, Ag-K edge の in-situ QXAFS 測定ならびに SAXS 測定を用い、約 30 秒間隔で 180 分まで反応を追跡した。

【結果と考察】 XANES 領域のスペクトルの時間変化から 24366eV と 24374eV に見られる吸収ピークをそれぞれ Pd-Cl と Pd-Pd 結合に帰属できた。図 1(a) は規格化された Pd-Cl と Pd-Pd 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。Pd-Cl 結合の吸収強度は約 8000 秒後までゆっくりと減少した。一方 Pd-Pd 結合の吸収強度は 300 秒程度の誘導期を経て、S 字型の曲線で増加し、8000 秒後以降は直線的に増加した。また配位数 ( $N_{\text{Pd-Cl}}$ ,  $N_{\text{Pd-Pd}}$ ) の変化は、約 9000 秒以降はほとんどなかった。以上から、Pd(II)→Pd(0) の還元と並行して、誘導期を伴った核形成が始まり、Avrami-Erofe'ev (A-E) model に従った凝集的な粒子成長 (aggregative growth) が進行していることが明らかとなった。ポスターでは、銀ナノ粒子と SAXS の結果についても報告する。

[1] M. Harada et al., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14081-14092.

[2] M. Harada and Y. Kamigaito, *Langmuir* **2012**, *28*, 2415-2428.

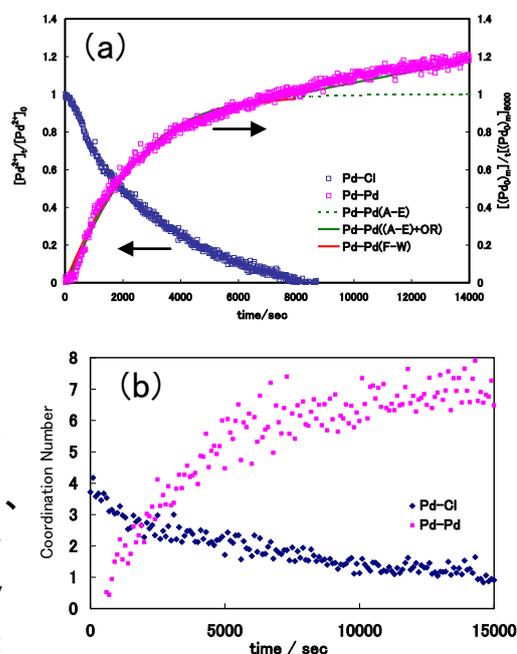


Fig. 1 Time evolution of (a) normalized peak intensity in  $\mu(E)$  and (b) coordination number ( $N_{\text{Pd-Cl}}$ ,  $N_{\text{Pd-Pd}}$ ) of the Pd nanoparticles in AOT/water/isooctane microemulsions.