

超音波還元 Au-Pt 超微粒子の EXAFS による研究

EXAFS study on Au-Pt nanoparticles prepared by sonochemical technique

中西美緒子^a、前田修大^a、谷口良一^a、堀史説^a、西畑保雄^b、水木純一郎^b、岩瀬彰宏^a

Mioko Nakanishi^a, Nobuhiro Maeda^a, Ryoichi Taniguchi^a, Fuminobu Hori^a,

Yasuo Nishihata^b, Jun'ichiro Mizuki^b and Akihiro Iwase^a

^a大阪府立大学、^b日本原子力研究所

^aOsaka Prefecture University, ^bJapan Atomic Energy Research Institute

超音波還元法により調製した Au-Pt 複合ナノ微粒子の微細構造解析のために、大型放射光施設 SPring-8 の BL14B1 において、Pt および Au の K 吸収端での EXAFS 測定を行った。その結果、Pt ナノ粒子の EXAFS 信号は Pt 箔と比較して非常に小さいことが明らかとなった。このことは、粒子サイズの効果のみで十分に説明することは困難であり、水素など Pt 周辺の軽元素や界面活性剤の効果が考えられる。

The structural factor of Au-Pt nanoparticles prepared by ultrasonic irradiation was pursued by the use of Pt-K and Au-K EXAFS measurements at BL14B1 of SPring-8. The EXAFS signal of Pt nanoparticles was remarkably small as compared with that of Pt foils. The phenomenon can not be explained fully by the small size effect of nanoparticles. It is necessary to consider other factors such as the effect of hydrogen bonding between Pt and its surrounding atoms.

背景と研究目的

ナノ微粒子では、バルクの状態では見られないような化学的、物理的な特性の出現、あるいは特性が向上することが知られている^[1]。さらに異なる元素の組み合わせによっては、単独元素からなる微粒子では見られないような新規機能の付与が期待される。超音波還元法は、他の手法に比べ簡便かつ微粒子の粒径や構造を制御可能な超微粒子生成法として知られており、本研究では Au、Pt イオン

を同時に還元することにより Au-Pt 微粒子の調製を行った。

Au-Pt 微粒子の構造は、添加剤の選択により、コアシェル構造あるいは合金微粒子などに制御することができる。しかし、反応が液相で進行するうえに、Pt シェル、Pt 粒子のサイズがあまりにも小さいことから X 線回折や透過型電子顕微鏡などでは評価が困難であることなど、分析手段が乏しく、その反応機構の解明、微細構造の解析は進んでいない。

Au コアに関しては ^{197}Au メスバウア分光によって解析を試みているが^[2]、Au-Pt 微粒子の場合、原子番号が隣接することから、アイソマーシフト量が小さく、明確な結論は得られていない。EXAFS 測定の場合でも、例えば L 吸収端の場合、最も低エネルギーである Pt L3(11.559keV)吸収端以外は、Pt と Au 両者の EXAFS 信号が混在するため解析が困難である。Pt, L3 吸収端についても Au の L3(11.919keV)吸収端との差は僅か 360eV であり、Pt の場合も十分な EXAFS 信号が得られない問題があった。そこで本研究では K 吸収端(Pt;78.395keV、Au;80.722keV)に注目し、15K において Au、Pt の EXAFS 測定を試みた。このような周期律表で近接した元素の EXAFS 測定技術の確立はナノ微粒子に限らず、Au-Pt 系を含む一般の体系の評価にも応用が期待できると思われる。

実験

Au-Pt 微粒子の調製には界面活性剤ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) もしくはポリエチレングリコールモノステアレート (PEG-MS) を使用し、超音波還元法 (周波数 200kHz、出力 4.2Wcm^{-2}) により作製した。試料はコロイド溶液を濃縮したものである。EXAFS 測定は BL14B1 において Pt の K 吸収端 (78.4keV) および Au の K 吸収端 (80.8keV) 付近で高エネルギー側での EXAFS 信号を強調し SN 比を向上させるために、試料を十分に冷却して行った。また標準試料として、厚さ、粒径の異なる Pt 箔、Au-Pt 合金箔及び粉末を測定した。得られたデータの解析は、主として EXAFS 解析コード REX2000 を用いて行った。

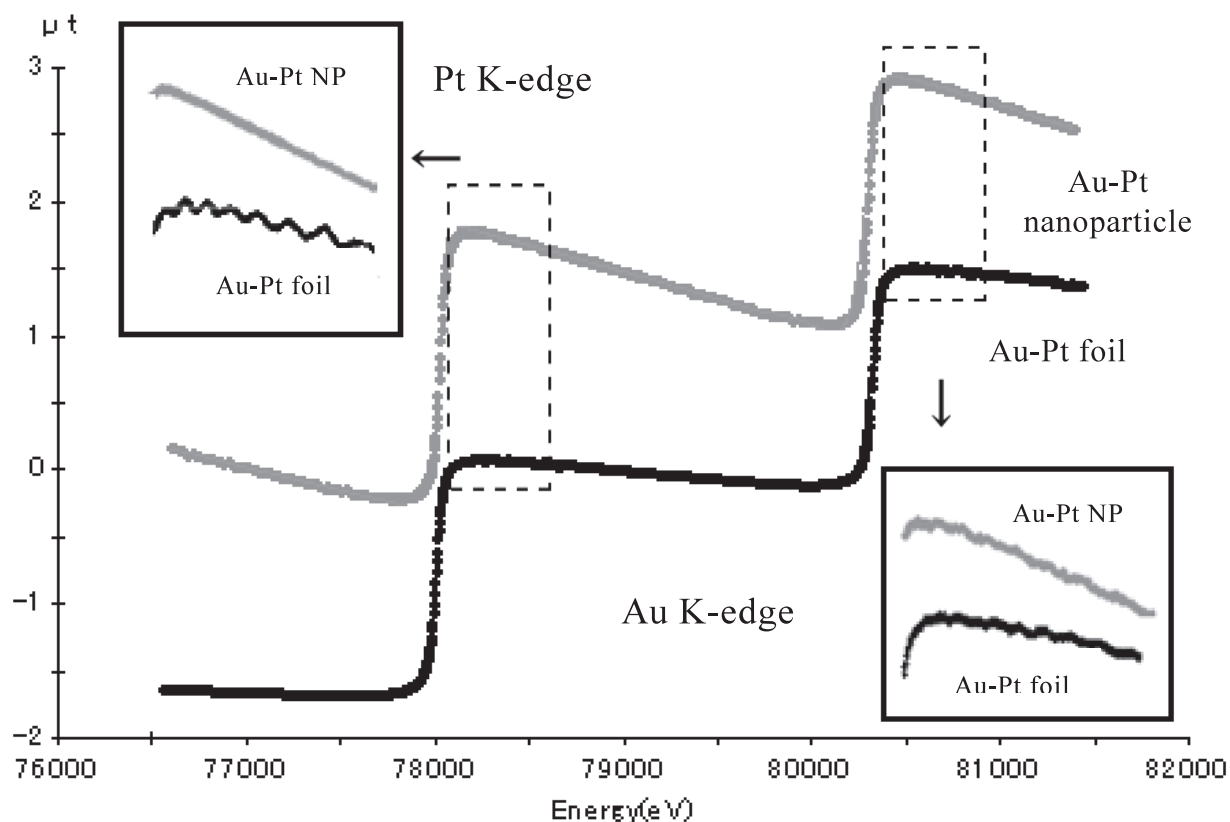


図1 Au-Pt 合金箔および Au-Pt 複合ナノ微粒子の X 線吸収曲線
測定は試料を 15K に冷却して行った。

結果及び考察

図 1 は、Au-Pt 合金箔および超音波還元法による Au-Pt 複合ナノ微粒子の Au、Pt の K 吸収端付近の X 線吸収曲線を示す。図のように Au、Pt の K 吸収端付近のエッジジャンプ量が両者とも同程度であり、Au、Pt が同程度に存在していることを示している。これに対して、EXAFS 信号は、Au 端では同程度であるが、Pt 端では、微粒子の場合の EXAFS 信号が著しく小さくなっているのが見られた。図 2 に、それぞれの EXAFS 振動をフーリエ変換した結果を示す。Au 吸収端の解析結果は、箔、微粒子とも大差ないものになっている。Au 微粒子は数 nm の粒径であり、3 次元的な構造は、ナノ微粒子の場合も基本的には箔と同じであることを示している。これに対して、

Pt 吸収端では、微粒子の EXAFS 信号が小さく、有意な結果は得られていない。一般にナノ微粒子の配位数は表面の効果によって小さくなる。しかし、本研究の Pt の場合、配位数にして 3 以下という、極めて小さな値を示している。このことは、Pt の粒径あるいは Pt 層の厚さの効果のみで十分に説明することは困難である。Au と Pt の接合状態、あるいは、水素など Pt 周辺の軽元素や界面活性剤による接合状態の特異性も考えられる。

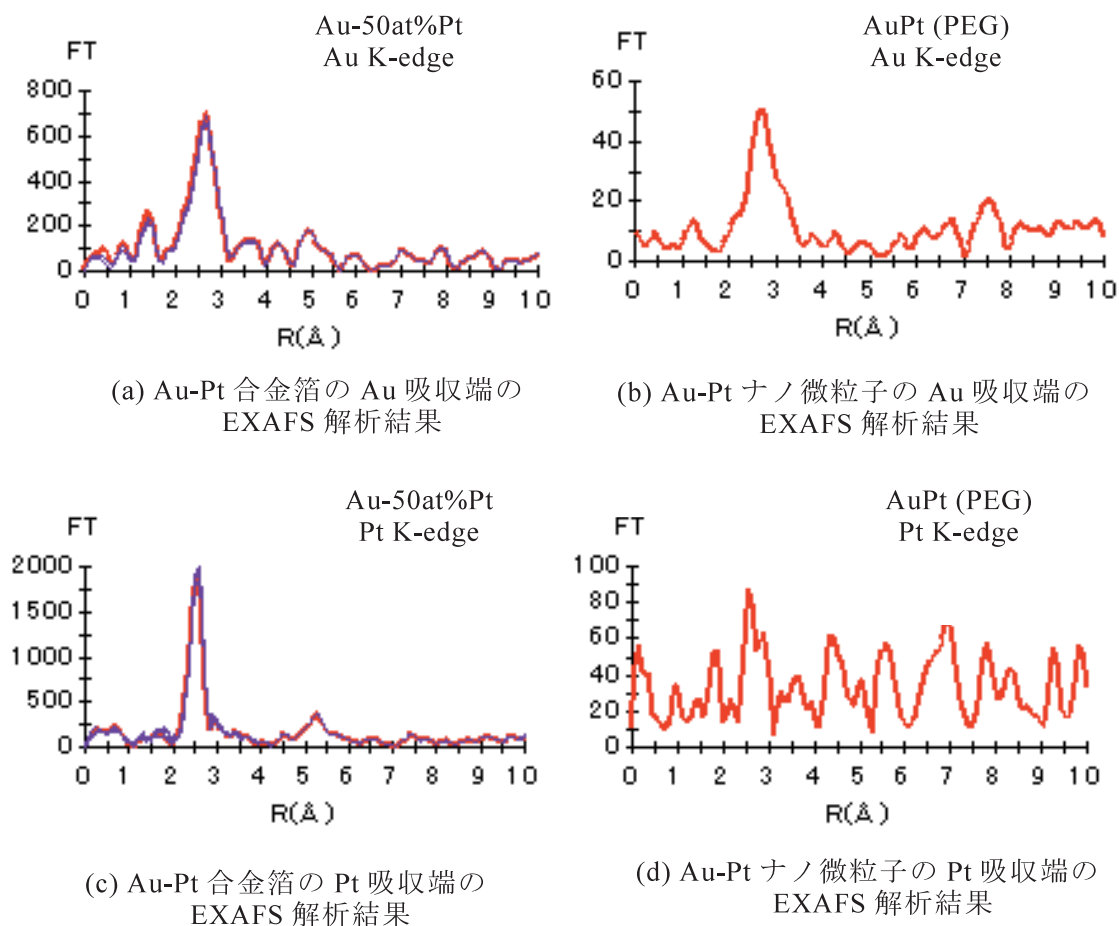


図 2 Au-Pt 合金箔および Au-Pt 複合ナノ粒子の EXAFS 解析結果の例

参考文献

- [1] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan., 17 (1962) 975.
- [2] H. Takatani, H. Kago, M. Nakanishi, Y. Kobayashi, F. Hori and R. Oshima, Rev. Adv. Mater. Sci. **5** (2003) 232
- Y. Kobayashi, S. Kitao, H. Takatani, M. Nakanishi, R. Oshima Proceedings of the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME2003)

論文発表状況・特許状況

超音波還元法によって調整した Au-Pt ナノ微粒子の構造評価

中西美緒子、他 9 名、物理学会秋の大会予稿集 (2004)14aTJ10

超音波還元 Au-Pd ナノ粒子の XAFS 分析

谷口良一、他 8 名、応用物理学会秋の大会概要集 (2004)1a-ZQ-4