

課題番号：2009A1663

利用ビームライン：BL40XU

課題名：TiO₂ 光触媒上での金属ナノ粒子の光電析過程のダイナミクス

京都大学大学院工学研究科 博士後期課程 2 回生 大山順也

1. 目的及び背景

金属ナノ粒子は、その特異的な性質から、次世代の触媒、電子、光学、磁性材料となると期待されている。金属ナノ粒子の持つ性質は、粒子のサイズや形状を制御することで設計できるため、サイズや形状の制御法が模索されている。しかし、現在のナノ粒子の調製法は経験によるものが多い。この理由は、金属ナノ粒子の生成機構が解明されていないからである。生成機構の解明には、粒子生成過程を *in-situ* で観察することが必要であると考えられるが、粒子の形状や粒子径の評価には、TEM や SEM などの電子顕微鏡が用いられており、粒子の価数や構造を知るためには、XPS が多用されている。これらの観察法は、真空チャンバー内に入れる必要があるため、実際の調製系で生成機構をその場で観察することは不可能である。一方、XAFS 測定は試料の形状を問わない測定法としてよく知られており、測定する条件も様々に変化させることができる。我々はこれまでに SPring-8 における固液懸濁系での時分割 XAFS 測定によって、TiO₂ 上での Rh 金属ナノ粒子の光電着過程を連続的にその場観察することに成功している (*J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 8495-8498)。これを踏まえて本研究においては、(1) TiO₂ 上への金属粒子の光電析過程の追跡、(2) NaBH₄ 還元による金ナノ粒子の生成過程の追跡を *in-situ* XAFS 測定により検討した。XAFS 測定により、ナノ粒子の生成過程での、金属イオンの価数の変化、配位子の変化、配位数の変化を捉え、金属ナノ粒子の生成機構を明らかにしたいと考えた。(1) については、溶液濃度や反応セルや測定法の問題があり、光電析過程を追跡するに至らない結果となったので本報告書では割愛する。しかし、今回の測定により、測定法を透過法 から蛍光法へと変えることや、セルの設計といった、今後の測定の指針を立てるための有用な知見を得ることができた。(2) については、具体的には、溶液中で有機保護配位子存在下、金属ナノ粒子が生成する過程を、時分割 XAFS 測定によりその場観察し、金属ナノ粒子の生成機構および保護配位子の役割を解明することを目的とした。有機保護配位子は、我々が合成した 4 つの硫黄原子を同一方向に持つポルフィリンを用いた (Figure 1 (a), (b))。これまでの研究から、我々が合成したポルフィリン保護配位子を用いることで、従来の保護配位子よりも金ナノ粒子の粒径を非常に効率よく制御できることを見出している (*Chem. Commun.*, **2008**, 6300-6302)。これは、本ポルフィリン保護配位子が、1 分子あたり 4 点で配位可能なため、金ナノ粒子の成長を早い段階で抑制できるからであると考えている。さらに、末端官能基にジスルフィド結合を有するポルフィリン保護配位子 **1** は、金ナノ粒子の粒径を非常に効率よく小さく留めることができることを見出している。このような研究を背景とし、ポルフィリン保護配位子を用いた時の金属ナノ粒子生成過程を *in-situ* XAFS 測定により観察

し、金ナノ粒子の生成機構および保護配位子の役割を解明したいと考えた。

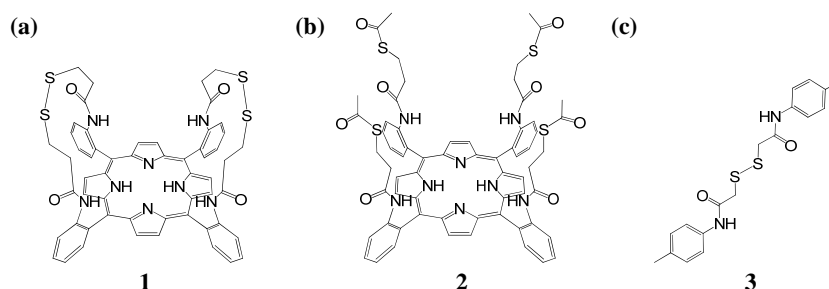


Figure 1. Structure of protecting ligands.

2. 実験・解析方法

0.1 M の塩化金酸の DMF 溶液，ポルフィリン保護配位子の 2.5 mM の DMF 溶液，また，対称化合物として，Figure 1 (c) に示すポルフィリン骨格を持たない保護配位子 **3** の 5 mM の DMF 溶液を調製した。また，0.2 M の NaBH_4 の DMF 溶液を調製した。テフロン®製のセル（光路長 8 mm）に，0.1 M の塩化金酸の DMF 溶液を 0.2 mL，DMF を 1.2 mL 加えた。ここに，ポルフィリン保護配位子の 2.5 mM の DMF 溶液を 0.2 mL 加えた。保護配位子 **3** は，5 mM の溶液を 0.2 mL 加え，ポルフィリン保護配位子を用いた場合と硫黄の数を揃えた。溶液の入った反応セルを I_0 と I のイオンチャンバー間に置き，その上部に NaBH_4 溶液導入用の電磁弁をセットし，電磁弁を開くと NaBH_4 溶液が反応セルに導入されるようにした。電磁弁の開閉は，XAFS 測定と同期させた。

還元剤導入前に，1 スペクトル 500 ms で 10 スペクトル測定した。in-situ XAFS 測定は，1 スペクトル 50 ms の時間分解能で測定した。10 スペクトル測定した後に還元剤を導入し，600 スペクトルを測定した。in-situ 測定後，1 スペクトル 500 ms で 10 スペクトル測定した。得られた 610 スペクトルを 10 スペクトル（0.5 秒間）ずつに区分した。61 組の 10 スペクトルのそれぞれにおいて，良質なスペクトルを選び，重ね合わせて 1 つのスペクトルとした。また，参照試料として，Au foil，保護配位子非存在下の塩化金酸溶液，chloride(tetrahydrothiophene)gold(I)のスペクトルを測定した。解析は，REX2000 Ver.2.5 を用いた。Au₁₃ クラスターの XANES スペクトルを FEFF 8 を用いてシミュレーションした。

3. 結果と考察

Figure 2 は，保護配位子を変化させたときの金ナノ粒子の粒径制御合成の結果である。塩化金酸に対する保護配位子の硫黄原子の濃度比 (S/Au) を変化させて調製した金ナノ粒子の粒径を Transmission electron microscope (TEM) を用いて計測した。保護配位子 **2**，**3** を用いた場合は，金ナノ粒子の粒径は S/Au に大きく依存し，S/Au が大きくなるにつれて，金ナノ粒子の粒径は小さくなっている。一方，保護配位子 **1** を用いた時は，金ナノ粒子の

粒径は、S/Au に大きく依存せず、どの S/Au においても他の保護配位子を用いた場合よりも小さな粒径の金ナノ粒子が生成していることが分かる。特に、S/Au = 0.1 の条件で、保護配位子 **1** と他の 2 つの保護配位子を用いた場合の粒径の差が顕著である。そこで、S/Au = 0.1 を in-situ XAFS 測定の条件とした。Figure 3 に、保護配位子 **1** を用いた時の in-situ XAFS 測定の結果を示す。還元前のスペクトルには、white line が観察され、保護配位子非存在下の塩化金酸溶液のスペクトルと一致した。これより、還元前は Au³⁺ 価であることが分かった。還元剤を加えると、Au³⁺ 価に対応するピークが小さくなっていき還元開始約 1.7 秒後に white line が見られなくなった。この white line の減少は、還元に伴い、5d 軌道に電子が充填されていく様子に対応している。その後、スペクトルの変化がない 1.5 秒間程度を経た後、white line が現れるエネルギーより高エネルギー側の振動が大きくなっていき、Au foil のスペクトルへと近づく様子が観察された。変化がない 1.5 秒間のスペクトルは、金ナノ粒子の中間体のスペクトルであると考えられる。還元に伴い Au³⁺ 価のピークが減少していく過程のスペクトルは、還元前のスペクトルと中間体のスペクトルの線形結合でフィッティングできた。また、Au foil のスペクトルへと近づく過程のスペクトルは、中間体のスペクトルと Au foil のスペクトルの線形結合で表わされることが分かった。この結果から、金ナノ粒子生成機構は 3 種類のスペクトルで表わされることが示された。

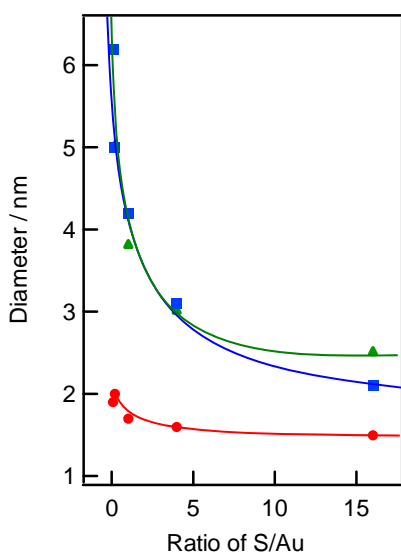


Figure 2. Size of goldnanoparticles prepared in the presence of protecting ligands **1** (red circle), **2** (blue square), **3** (green triangle) at various S/Au molar ratios.

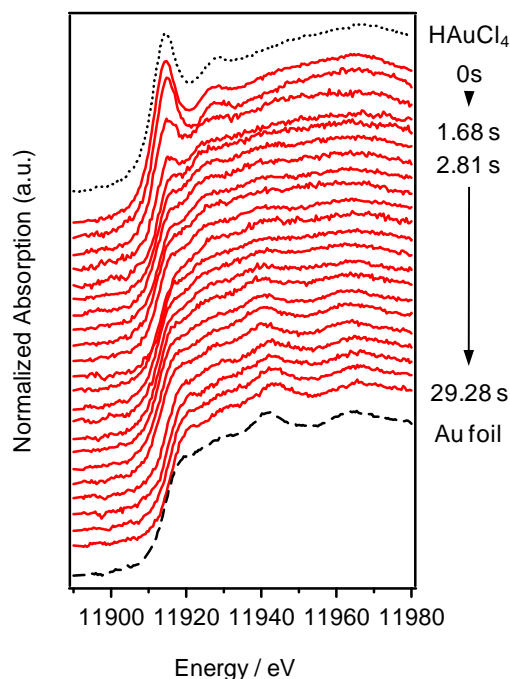


Figure 3. Series of XANES spectra during NaBH₄ reduction of HAuCl₄ in the presence of protecting ligand **1**.

Figure 4 に、パターンフィッティングから求めた、Au³⁺ 価、中間体、Au foil のスペクトルの割合の経時変化を示す。金ナノ粒子の生成機構を考察するにあたり、中間体を同定する必要がある。中間体としてまず想定されるのが Au¹⁺ 価である。そこで、中間体のスペクトル

ルと、参照試料である Au1 価のスペクトルを比較した (Figure 5). その結果、中間体のスペクトルは、Au1 価よりも white line の強度が小さかった. そこで、中間体が小さなクラスターや Au0 価の単量体であると推測し、Au 原子が 13 個集まって形成されたクラスターの XANES を FEFF によってシミュレーションした. シミュレーションにより得られたスペクトルは、中間体のスペクトルとよく似た特徴を示し、中間体は Au クラスターや Au0 価の単量体であることが支持された (Figure 5). 還元初期には、Au3 価のスペクトルの割合が減少し、中間体のスペクトルの割合が増加するが、この変化は、Au3 価の還元に伴う Au0 価の単量体や核の生成であると考えられる. その後、中間体のスペクトルの割合が減少し、Au foil のスペクトルの割合が増加していく. ここで、Au foil のスペクトルは、配位飽和な Au 原子のスペクトルと解釈できる. この Au foil のスペクトルの解釈に対応して、中間体のスペクトルは、配位不飽和な粒子表面の Au 原子や単量体のスペクトルと解釈できる. この解釈から、中間体のスペクトルの割合の減少と Au foil のスペクトルの割合の増加は、粒子成長に伴う変化であるといえる.

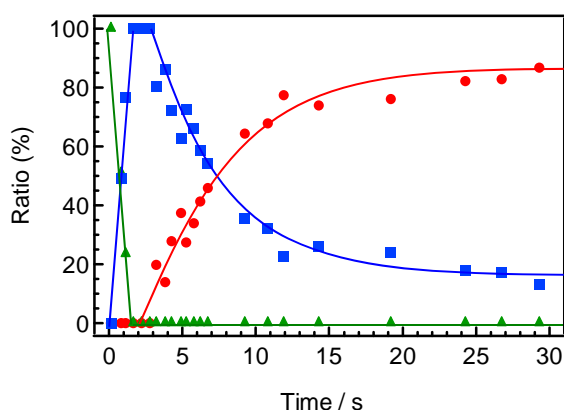


Figure 4. Variation the ratio of Au foil (red circle), the intermediate (blue square) and Au³⁺ (green triangle) estimated by the pattern fitting of XANES spectra.

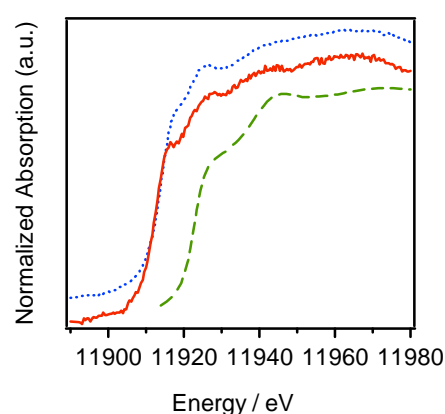


Figure 5. XANES spectra of the intermediate (red solid line), chloride(tetrahydrothiophene)gold(I) (blue dotted line), and Au₁₃ cluster calculated by FEFF 8 (green dashed line).

保護配位子 **2** および **3** を用いた時も、保護配位子 **1** を用いた時と同様、Au3 価のイオンから中間体を経由し、Au foil のスペクトルへと近づく変化が観察された. また、同様に、全てのスペクトルは Au3 価, 中間体, Au foil のスペクトルの線形結合で表わすことができた. 保護配位子 **1-3** を用いた時の Au3 価, 中間体, Au foil の割合の変化を、Figure 6, 7, 8 に示す. Au3 価の割合の変化 (Figure 6) には、保護配位子間で違いが見られなかった. これは、Au3 価の還元には、保護配位子が作用しないことを示している. これに対して、中間体および Au foil の割合の変化の仕方には、保護配位子間で違いが見られた. 中間体の割合の変化 (Figure 7) を見ると、保護配位子 **1** を用いた場合、系中が中間体のみとなる時間が最も長いことが分かる. これは、保護配位子 **1** が、小さな Au クラスターを最も安定化することができることを示唆している. また、Au foil の割合 (Figure 8) の増加は、保護配位子 **1** が最も遅くなっていた. 上述のように、Au foil の割合の増加は、粒子成長である

と解釈できたので、保護配位子 **1** を用いた場合は粒子成長速度が最も抑制されていることになる。このように、XANES スペクトルの解析より、保護配位子 **1** は、他の保護配位子に比べて、還元初期に生ずる小さな Au クラスタを安定化させ、かつ、粒子成長を抑制することが分かった。これが、保護配位子 **1** が金ナノ粒子の粒径を効率よく制御できる要因であると考えられる。

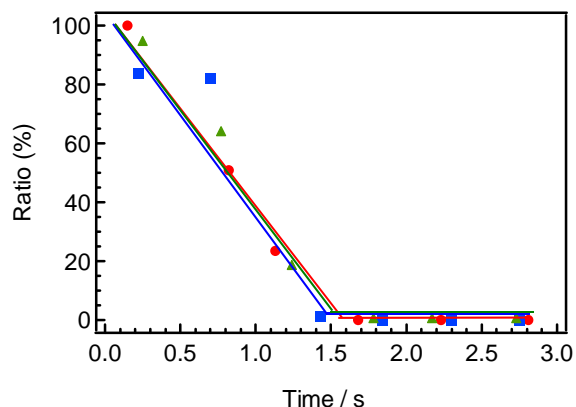


Figure 6. Variation of the ratio of Au³⁺ during NaBH₄ reduction in the presence of protecting ligand **1** (red circle), **2** (blue square), **3** (green triangle).

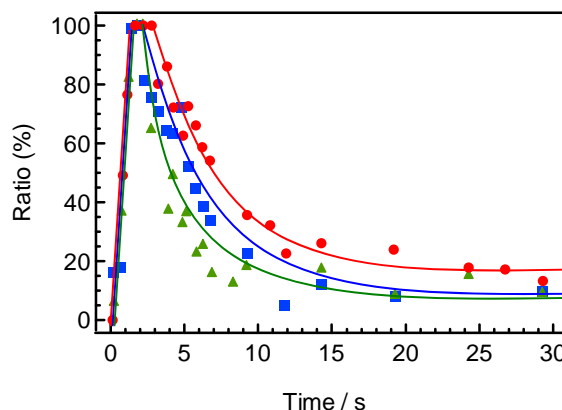


Figure 7. Variation of the ratio of the intermediate during NaBH₄ reduction in the presence of protecting ligand **1** (red circle), **2** (blue square), **3** (green triangle).

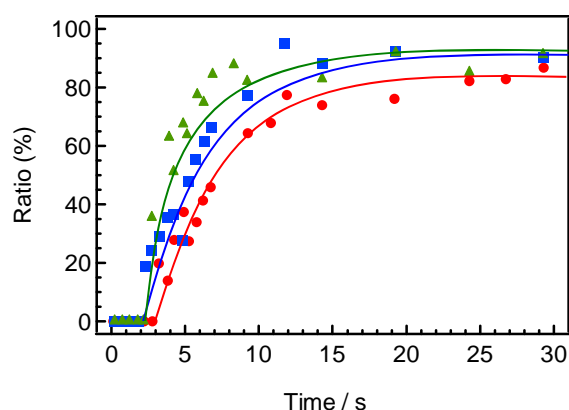


Figure 8. Variation of the ratio of Au foil during NaBH₄ reduction in the presence of protecting ligand **1** (red circle), **2** (blue square), **3** (green triangle).

3. 結論

in-situ XAFS 測定により、塩化金酸を保護配位子存在下、NaBH₄還元により金ナノ粒子が生成する過程を捉える事ができた。金ナノ粒子は、Au³⁺の還元、小さな Au クラスタの形成、粒子成長の 3 段階で進行することが示された。また、金ナノ粒子の生成過程の中間体である小さな Au クラスタの存在時間と粒子成長速度が、保護配位子間で異なることが分かった。特に、末端官能基にジスルフィド結合を有するポルフィリン保護配位子 **1** を用いた場合には、小さな Au クラスタの強い安定化と、粒子成長の強い抑制が示された。この結果は、保護配位子 **1** が、金ナノ粒子の粒径を非常に効率よく小さく留めることができ

るという TEM 観察の結果と一致する。本研究で用いた、 NaBH_4 による金イオンの還元により金ナノ粒子を調製する手法は、よく用いられているが、反応が非常に速いためにその過程を詳細に捉えた例はない。本研究では、その過程を追跡することができたと考えられ、金ナノ粒子の生成過程の解明を大きく前進させると考えている。これは、XAFS 測定によって、金属イオンの価数の変化や吸収原子の周りの配位環境等の構造といった情報が得られたためであり、また、BL40XU での時分割測定により成し得たものである。