

## 超音波還元法による金・白金超微粒子の XAFS による研究

### XAFS study on Au-Pt nanoparticles prepared by sonochemical technique

中西美緒子<sup>a</sup>、前田修大<sup>a</sup>、谷口良一<sup>a</sup>、堀史説<sup>a</sup>、西畠保雄<sup>b</sup>、水木純一郎<sup>b</sup>、岩瀬彰宏<sup>a</sup>

Mioko Nakanishi<sup>a</sup>, Nobuhiro Maeda<sup>a</sup>, Ryoichi Taniguchi<sup>a</sup>, Fuminobu Hori<sup>a</sup>,

Yasuo Nishihata<sup>b</sup>, Jun'ichiro Mizuki<sup>b</sup> and Akihiro Iwase<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 大阪府立大学、<sup>b</sup> 日本原子力研究所

<sup>a</sup>Osaka Prefecture University, <sup>b</sup>Japan Atomic Energy Research Institute

超音波還元法により調製した金・白金超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 L3 及び K 吸収端での XAFS 測定を行った。その結果、コアとなる金超微粒子の表面に原子 1 層もしくはそれ以下の白金が付着したような特異な構造の金・白金超微粒子であることが推定された。

The internal structures of Au-Pt nanoparticles prepared by ultrasonic irradiation were studied by the use of Pt-K EXAFS, Au-K EXAFS, Pt-L3 XANES and Au-L3 XANES measurements at BL14B1 of SPring-8. The results indicated the unique feature of the Au-Pt particles which consisted of Au core and Pt small systems deposited on the Au core without intermediate alloy layer.

#### 背景と研究目的

ナノサイズの超微粒子では、バルクの状態では見られないような化学的、物理的な特性が出現することが知られている<sup>[1]</sup>。近年では数種類の金属を組み合わせた多元系微粒子による新規の機能性材料の創製が試みられている。その一例として 5nm 以下の粒径で触媒活性の発現する金と白金の二元系超微粒子は触媒活性が単元系の白金よりも向上したという報告がある<sup>(1)(2)</sup>。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

研究では金及び白金イオンを同時に還元することにより金・白金超微粒子の調製を行った。

金・白金超微粒子の構造は、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ことや、金と白金の化学状態の類似性、ナノサイズの超微粒子粒子であることなどから X 線回折や透過型電子顕微鏡などでは評価が困難であり、分析手段に乏しく、その反応機構の解明、構造の解析は進んでいない。

元素選択的な情報を得ることのできる

XAFS 測定においても Pt の L3 吸収端(11.559keV)では Au の L3 吸収端(11.919keV)との差は僅か 360eV であり、EXAFS 測定の解析に十分なエネルギー領域を確保することができない。そこで L3 吸収端では XANES 領域においてスペクトルの比較を行った。さらに、高エネルギーである白金及び金の K 吸収端 (Pt;78.395keV、Au;80.722keV) では低温での EXAFS 測定を試みた。

## 実験

金・白金超微粒子の調製には非イオン性界面活性剤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  $4.2\text{Wcm}^{-2}$ ) により作製した。試料はコロイド溶液を濃縮後、十分に乾燥させたものを使用した。XAFS 測定は BL14B1において金及び白金の L3 及び K 吸収端で行った。K 吸収端では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 15K の低温に冷却した。また標準試料として、純白金箔、超音波還元法で調製した単元系の金及び白金超微粒子、金・白金の合金箔、試薬として用いた金及び白金イオンを測定した。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。

## 結果

図 1 は金の L3 吸収端で測定した純金箔、金微粒子、金・白金超微粒子、金(III)イオンの XANES 領域での X 線吸収スペクトルを示す。金(III)イオンのスペクトルは金のイオン状態での値数に由来すると考えられる吸収端直後に鋭いピークが確認された。しかし、金

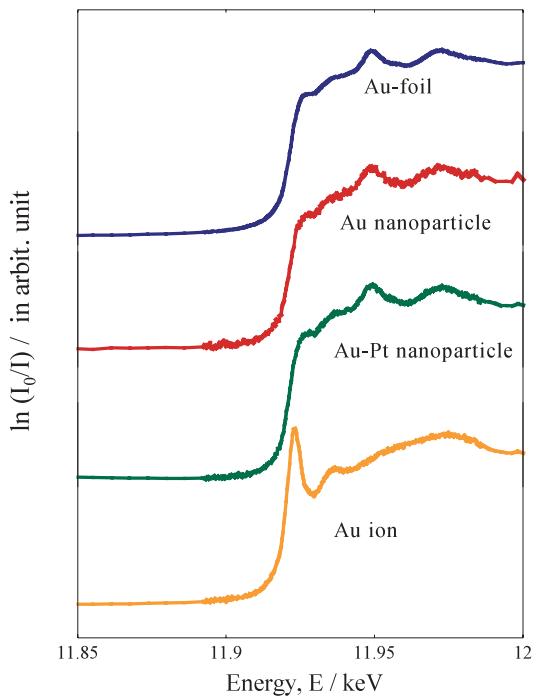


図 1 金の L3 吸収端での X 線吸収スペクトル。上から順に、純金箔、金微粒子、金・白金超微粒子、金(III)イオンである。

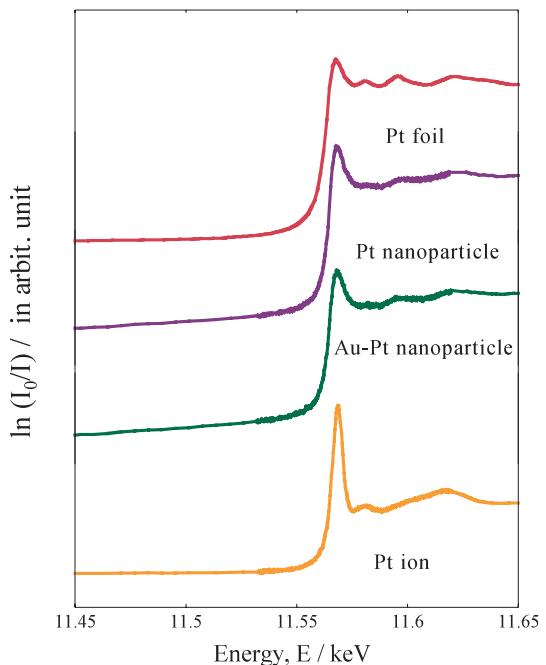


図 2 白金の L3 吸収端での X 線吸収スペクトル。上から順に、純白金箔、白金微粒子、金・白金超微粒子、白金(IV)イオンである。

超微粒子、金・白金超微粒子のスペクトルは純金箔と比較しても形状に差や吸収端直後のピークが見られない。このことから金(III)イ

オノの還元はナノ粒子の状態で完全に終了していると推測された。また図 2 は白金の L3 吸収端で測定した純白金箔、白金微粒子、金・白金超微粒子、白金(IV)イオンの XANES 領域での X 線吸収スペクトルを示す。金の場合と同様に白金イオン(IV)のスペクトルは吸収端直後に鋭いピークを有する。白金微粒子、金・白金超微粒子のスペクトルの形状は純白金箔とは異なり、ピークの高さもやや高いということから還元が完全には終了していない可能性も考えられる。

図 3 に金の K 吸収端での純金箔、金・白金(1:1)合金箔、金超微粒子、金・白金超微粒子の EXAFS スペクトルをフーリエ変換することによって得られた動径構造関数を示す。金箔から求めた金と金の結合距離は  $2.878\text{ \AA}$  であり、金ナノ粒子の金と金の結合距離  $2.875\text{ \AA}$  と良く一致していた。金・白金ナノ粒子は金と白金の混合モデルで解析を行い、カーブフィッティングの結果では金と金の結合距離は  $2.878\text{ \AA}$  と金ナノ粒子と一致している。また、このモデルでは金と白金の結合が 18%程度存在することが推定された。

図 4 に白金 K 吸収端での純金箔、金・白金(1:1)合金箔、金超微粒子、金・白金超微粒子の EXAFS スペクトルをフーリエ変換することによって得られた動径構造関数を示す。白金イオン(塩化白金酸)は白金箔と比較して、ピーク位置が短距離側にある。これは白金と塩素の結合を示すと考えられ、カーブフィッティングによる解析でその結合距離は  $2.335\text{ \AA}$  であると推定された。白金ナノ粒子、

金・白金ナノ粒子では EXAFS の振動が非常に小さくなっている、金・白金ナノ粒子では、その周期的な振動を抽出することができ

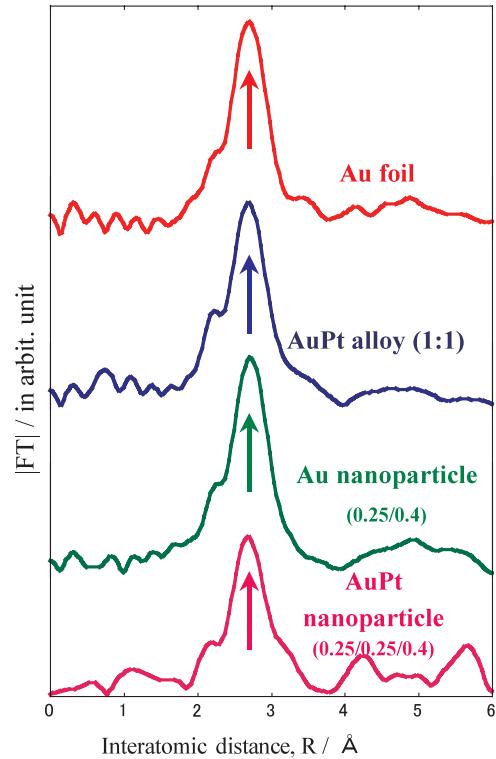


図 3 金の K 吸収端での FT-EXAFS スペクトル。上から順に、純金箔、金・白金(1:1)合金箔、金超微粒子、金・白金超微粒子を示す。

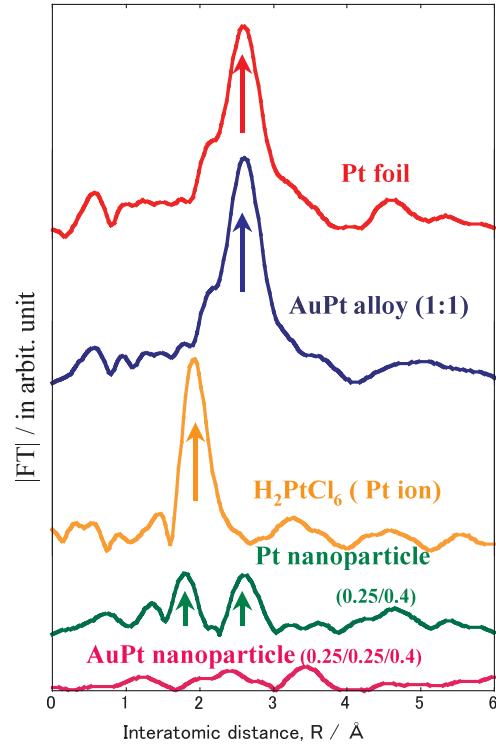


図 4 白金の K 吸収端での FT-EXAFS スペクトル。上から順に、純白金箔、金・白金(1:1)合金箔、金超微粒子、金・白金超微粒子を示す。

なかつた。また白金ナノ粒子はピークが 2 つに分裂しており、その短波長側のピークの位置は  $2.307\text{ \AA}$  であることから白金と塩素の結合である可能性が高いと考えられた。また長波長側のピークの位置は  $2.767\text{ \AA}$  と白金箔から求めた白金と白金の結合距離  $2.777\text{ \AA}$  とほぼ一致した。電子顕微鏡を用いた観察から金・白金系の白金は単体で析出した粒径  $1\text{ nm}$  以下の微粒子と金粒子表面と結合をもつ白金シェルという 2 種類の構造をもつと考えられている。そもそも溶液に接する白金の表面は、塩素あるいは水素のような軽元素と結合を持つ可能性がある。さらに非常に粒径が小さいことから EXAFS 振動が小さくなり、非常に解析が困難であったと推定される。

## 考察

粒径  $7.5\text{ nm}$  の金・白金ナノ粒子でコアとなる金の表面を 1 層白金で覆っているというモデル構造を考えると、金と白金の結合は最低でも 24% は必要となる。 $^{197}\text{Au}$  メスバウア分光や EXAFS 測定から得られた結果はそれより小さいことから、金・白金に合金相がある可能性は低く、むしろ金表面を白金は完全に覆ってはいない可能性が高い。また白金 K 吸収端での EXAFS 測定で白金は配位数の少ない複雑な構造を有していることがわかった。そこで、金表面をある程度残したままで白金もしくは白金のクラスターが金ナノ粒子に部分的に付着したような金・白金ナノ粒子モデルが有力であると考えられる。

## 参考文献

- [1] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan., **17** (1962) 975.
- [2] A. Harriman; J. Chem. Soc., Chem.

Commun., 1990, 24

[3] T. Yonezawa, N. Toshima; J. Mol. Catal. 1993,

**83**, 167

学会発表

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)14aTJ