



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1911098F

BL番号：BL11

(様式第5号)

融合成長機構を用いた Au-Pt 合金ナノ粒子の XAFS 測定

XAFS Measurements of Au-Pt Alloy Nanoparticles Using Fusion Growth Method

森田 剛・加山 智貴・小西 健久

Takeshi Morita, Tomotaka Kayama, Takehisa Konishi

千葉大学大学院理学研究院化学研究部門

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Chiba University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

熱応答性高分子を複合化した金および白金クラスターにより、融合成長機構を用いて調製した固溶体構造を持つ二元系合金ナノ粒子に対し、白金の L_{III} 吸収端の XANES スペクトルの測定により、白金 $2p$ から $5d$ への遷移に関わる $5d$ 軌道の占有状態について、調製温度依存性を測定した。100 から 180°C までの狭い温度範囲であるにも関わらず、顕著な温度依存性が確認され、白金が酸化状態から還元され、金属状態に遷移する中間状態を詳細に観測することに成功した。

(English)

Au-Pt alloy nanoparticles (NPs) with a solid-solution-type structure were prepared using the fusion growth method devised by our research group. Nanoclusters of Au and Pt conjugated with a thermoresponsive polymer were applied to the synthesis method. The XANES spectrum at the Pt L_{III} edge corresponds to the Pt $2p \rightarrow 5d$ transition and therefore its intensity reflects the fingerprint of the oxidation states of Pt atom. We obtained significant effect of the preparation temperature on the oxidation state of Pt, even in narrow range of the temperature studied here.

2. 背景と目的

ナノサイズの微粒子であるナノ粒子は、バルクの金属とは異なる光学特性や熱的性質、磁性、化学反応性を示す。これらの特性は、イメージング、医療技術、触媒等、非常に広い領域で利用され、さらなる発展が期待されている。特に、最近では、合金系ナノ粒子の研究が盛んに行われている。

合金系ナノ粒子の場合、元素の組み合わせにより、単一元素ナノ粒子と比較しても、さらに優れた機能の発現が期待される。また、希少元素を用いないプロセスの達成にもつながるため、元素選択の観点からも重要とされている。

熱応答性高分子を用いた金ナノ粒子の合成方法は上原らにより報告されている[1]。粒径が 2 nm 以下の金ナノクラスター水溶液に熱応答性高分子の水溶液を加え、溶液を加熱した後に冷却する。この操作により、金ナノクラスターが成長し、粒径が 20 nm 程度の金ナノ粒子が得られる[2]。我々は、このナノ粒子合成機構を合金系へ展開し、新規な合金ナノ粒子の合成方法の開発に世界に先駆けて成功した。(特許出願済み)還元等の複雑な合金生成過程を経ることなく、しかも、合金組成を任意かつ自在に調製できるため、今までに無い合金ナノ粒子の合成法であると考えられる。

本系に対して、1510094PTにて XAFS 測定を実施させて頂いた。この測定では、本手法により 100°C で調製された合金ナノ粒子のみに対する検討を行った。その結果、100°C で合成されたナノ粒子の各元素周りに存在する元素の特定や、白金の 5d 軌道の電子占有状態が十分でなく空気が多く、酸化状態にあることが分かった。この成果は、原著論文として 2019 年 10 月に出版された[3]。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

1. サンプルホルダー (持参) をセットするための治具を備え付けの試料台にセットした。
2. 測定は、蛍光 XAFS 法にて行うため、蛍光 XAFS 測定用 SDD をセットした。
3. 標準の金属箔 (白金) の測定を行った。
4. 事前に準備したサンプルホルダー (厚さ 3mm の板状のものをくりぬき、セロハン膜を貼付けたもの) に試料溶液を入れた。白金ナノクラスター溶液 (液体, 試料), 金-白金合金ナノ粒子溶液 (液体, 試料) を反応中間点を含め 7 点であった。
5. 蛍光 XAFS 測定を行った。各サンプル 40 分程度で測定を行った。エネルギー範囲は、白金の L_{III} 吸収端近傍と設定した。
6. 測定終了後、撤収し片付けを行った。

試料として金ナノクラスター溶液、白金ナノクラスター溶液、ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) 水溶液を用いてラボにて合成実験を行った。図 1 に水熱条件にて行われた合成時に用いたチタン製の容器を示す。測定試料の最終濃度は、0.6 mM 程度であり、濃縮操作を行った。

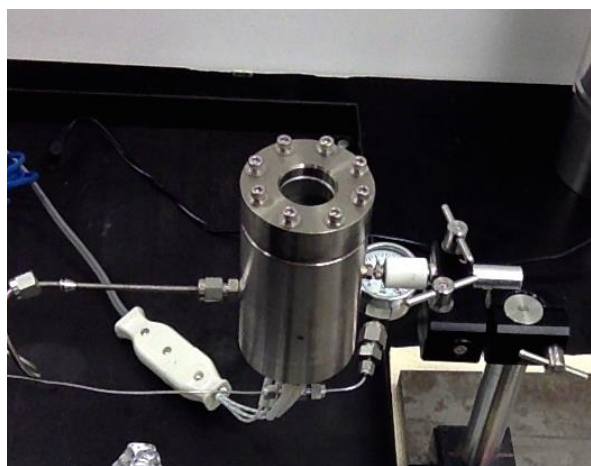


図 1 合金ナノ粒子合成に用いられた実験装置 (外観)

4. 実験結果と考察

金-白金合金ナノ粒子（溶液）中の白金元素の電子状態を示した XAFS プロファイル（図 2）および各ピークの積分値を表した図 3 より、100~140°C では foil の Pt と比較して酸化状態、160°C で同程度の電子状態、180°C では還元状態にあり、温度上昇に伴い還元されていくことが分かった。一方、金-白金合金ナノ粒子（溶液）中の金元素の電子状態を示した XAFS プロファイルおよび各ピークの積分値を検討したところ、いずれの温度においても金元素は酸化状態にあり、温度上昇に伴いより酸化されていくことが分かった。このことから、原子番号が小さい白金は還元され、原子番号が大きい金は酸化されることで中間的な性質を示し、混合するのだと考察された。ただし、使用した各ナノクラスターは対応するイオンから生成されているため、未反応すなわち酸化状態の元素の影響で積分値が酸化状態にシフトしていることに注意されたい。

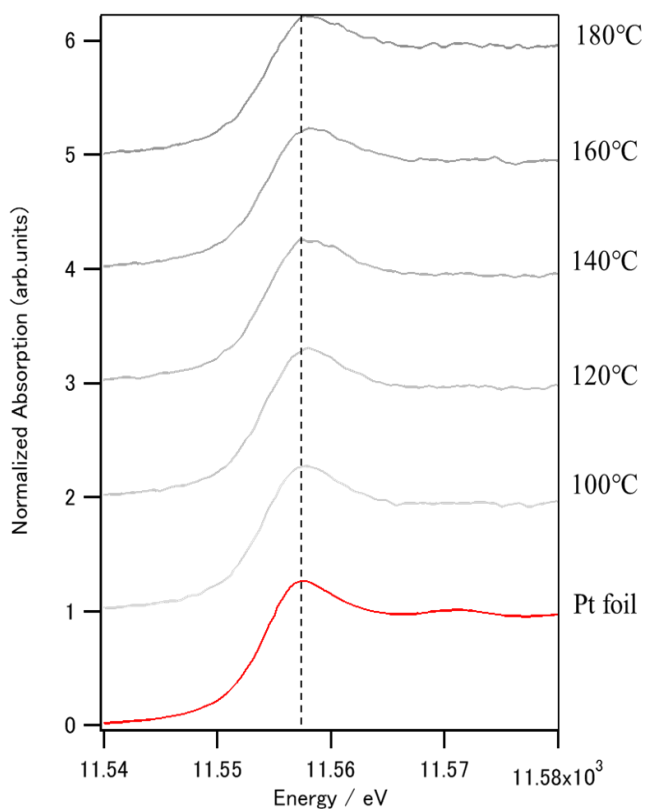


図 2 Au-Pt 合金ナノ粒子の XANES スペクトル

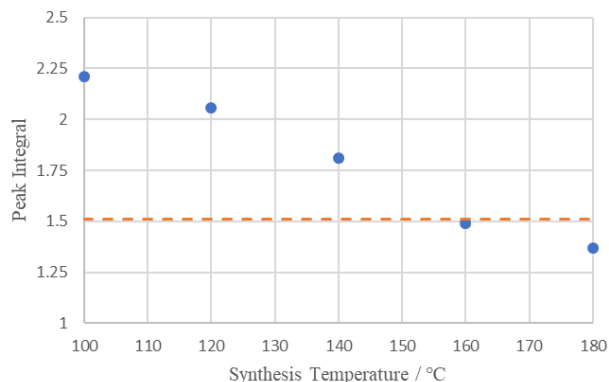


図 3 各温度で合成された Au-Pt 合金ナノ粒子中の白金の酸化状態（破線は Pt 箔）

5. 今後の課題

加熱時間/温度や白金ナノクラスターの粒径を最適化することで、未反応の白金ナノクラスターの残存を無くし、均一で安定な分散性を有する金-白金合金ナノ粒子を合成する方法について研究を行った。当研究室では、実験条件を従来の 100°C から 200°C まで拡張したが、未反応の白金ナノクラスターの残存など反応の制御に難があったため、本研究では、加熱時間/温度や白金ナノクラスターの

粒径の最適化を行った。合成された試料について TEM 観察を行ったところ白金ナノクラスターの粒径を小さくして合成した粒子が粒径および形状の等しい合金ナノ粒子であると確認された。XAFS 測定からは、合成温度の上昇に伴い原子番号が小さい白金は還元状態に、原子番号が大きい金は酸化状態になることで両者が電子状態的に近づき中間的な性質を示すと考察された。均一で安定な分散性を有する合金ナノ粒子の合成に成功したことで、成長機構の解明や新たな元素の組合せでの合成などに応用できるだろう。

6. 参考文献

- [1] N.Uehara, M.Fujita, T.Shimizu, *J. Colloid Interface Sci.*, **359**, 142 (2011).
- [2] T. Morita, K. Kurihara, O. Yoshida, H. Imamura, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, N. Uehara, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 26, 13602 (2013).
- [3] T. Morita, T. Suzuki, Y. Itoh, T. Konishi, C. Haneishi, N. Sonoda, T. Itoh, H. Masu, T. Okajima, H. Setoyama, and N. Uehara, *Crystal Growth & Design*, **19**, 6199–6206 (2019).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

T. Morita, K. Kurihara, O. Yoshida, H. Imamura, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, N. Uehara, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 26, 13602 (2013).

T. Morita, T. Suzuki, Y. Itoh, T. Konishi, C. Haneishi, N. Sonoda, T. Itoh, H. Masu, T. Okajima, H. Setoyama, and N. Uehara, *Crystal Growth & Design*, **19**, 6199–6206 (2019).

発明の名称：異金属包含ナノ粒子の創製 (2016年9月) 上原伸夫, 森田剛, 伊藤圭実

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

XAFS, 合金ナノ粒子, 融合成長機構

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2022年1月)