

(様式第5号)

## 熱応答性高分子を用いた Au-Pt 合金ナノ粒子の XAFS 測定

### XAFS Measurements of Au-Pt Nanoparticles Synthesized Using Thermo-Responsive Polymer

森田剛、伊藤圭実、小西健久

Takeshi Morita, Yoshimi Ito, Takehisa Konishi

千葉大学大学院 融合科学研究科

Graduate School of advanced Integration Science, Chiba University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）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。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

#### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

合金ナノ粒子は触媒活性に優れており、その粒子中における状態が極めて重要な情報となる。本研究では、Au 微粒子および Pt 微粒子分散溶液中に熱応答性高分子を添加し、その特徴である転移現象を応用し、融合成長を経て Au-Pt 合金ナノ粒子を合成し、その構造情報を得るために、XAFS 測定を用い評価した。XANES および EXAFS の結果より、本手法により得られる合金ナノ粒子は、Au ナノ粒子に近い状態であり、Pt 原子がわずかに周りに存在するものと考えられる。

#### (English)

Alloy nanoparticles have great catalytic activity, it is important to clear the information of internal particles. In this study, we synthesized Au-Pt alloy nanoparticles using “nanoprocessing” method, which was induced by the phase transition of thermo-responsive polymer without reduction. The synthesized nanoparticles were characterized with XAFS measurements. It was revealed that the synthesized nanoparticles have similar property to Au nanoparticles.

#### 2. 背景と目的

ナノ粒子は光学特性や熱的性質、磁性、化学反応性等において、バルクの金属とは異なる特性を示す。これらの特性は、イメージング、医療技術、触媒等、非常に広い領域での応用に利用され、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。

熱応答性高分子を用いた金ナノ粒子の合成方法はナノプロセッシングとよばれ共同研究者の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。

本手法にて得られたナノ粒子の粒径や合金組成比は走査透過型電子顕微鏡観察等で得られたが、原子レベルでの粒子の構造情報を得られておらず、XAFS 測定にて新たな情報を解明することを目的とした。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

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) 水溶液を用いて上記のように合成実験を行った。測定試料の最終濃度は、0.6 mM程度であり、低濃度溶液であるため、透過法ではなく、蛍光法にてPt  $L_3$  吸収端およびAu  $L_3$  吸収端のXAFS測定実験を行った。標準試料として、BL11に設備されているEXAFS company社製のAu foil及びPt foilを使用させていただき、透過法にてXAFS測定した。図1のようにSiドリフト検出器を近づけて、透過法測定、蛍光法測定共にイオンチャンバー (入社X線強度I0モニター: 15%Ar-85%N<sub>2</sub>、透過X線強度I1モニター: 100%Ar) を用いて測定を行った。得られたデータはフリーソフトAthenaにて解析した。

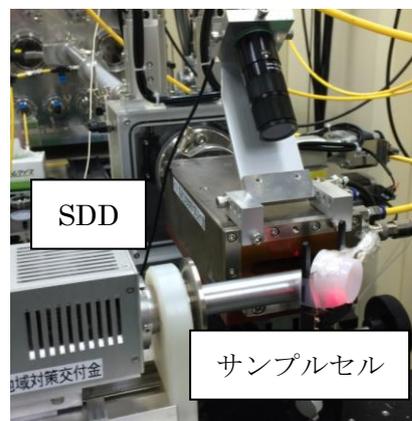


図1 測定時の様子

### 4. 実験結果と考察

#### ・XANES 評価

サンプル (AuPt nanoparticles, Au nanoparticles) と標準試料 (Au foil, Pt foil) のスペクトルを比較する。(図2) PtではWLの立ち上がりを確認され、これは軌道の空き、電子の減少を示すものであり、Pt電子状態の変化が示唆された。一方、Auについて、サンプルとfoilではスペクトルに大きな違いは確認されない。Au原子周りにはAu原子が多く存在するという結果が得られた。

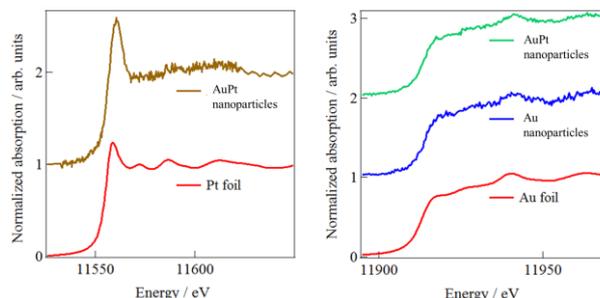


図2 XANES 測定データ (左図: Pt, 右図: Au)

#### ・EXAFS 評価

次にEXAFS測定データをR空間にて示す。(図3) Ptについては、振動が大きく異なった。R=2.2 Å付近のピークは、PtあるいはAu原子由来のものであると考えられる。R=1.4 Å付近のピークは軽元素由来のものであることがフィッティングより確認された。一方Auについて、スペクトル変化はごく微量であるが、AuPtサンプルとfoilにてピーク位置にわずかな変化が見られた。これは、Auの原子間距離よりも平均として短いことを示唆する結果である。Au-Ptの結合によるものと考えられる。これらより、本手法にて得られたナノ粒子は全体として均一な合金ではなく、比較的Au粒子に近いものであり、わずかにAu原子周りにPt原子が存在していると考えられる。Ptについてはナノ粒子中に存在するものと、表面もしくはAuの融合成長に巻き込まれず粒子外に存在するものが軽元素と配位している状態であることが考えられる。

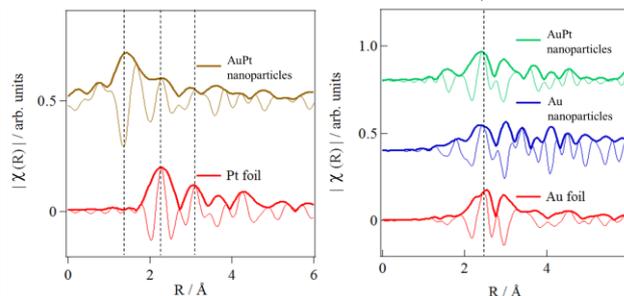


図3 EXAFS 測定データ (左図: Pt, 右図: Au)

### 5. 今後の課題

測定試料が低濃度であるため、測定試料については積算回数を重ねて測定し、スペクトルのS/N比の向上に努めた。その結果、十分に解析できるデータが得られた。しかし、一つの試料に長い測定時間を費やす必要があったため、次回測定時までにより濃度を高めるよう改善する。

### 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).

### 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)

「異種金属含有粒子の生産方法、異種金属含有粒子及び触媒」(特願: 2014-179681)

**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）

金ナノ粒子、合金ナノ粒子、XAFS

**9. 研究成果公開について**

利用区分が公共等利用（トライアルユース）のため、該当しない。