



高分子保護金属ナノ粒子の小角 X 線散乱

焼山 佑美¹、伊熊 直彦¹、笹井 賢司¹、野村 圭吾¹、櫻井 英博¹

¹大阪大学大学院工学研究科

キーワード：金属ナノ粒子、高分子保護剤、触媒活性

1. 背景と研究目的

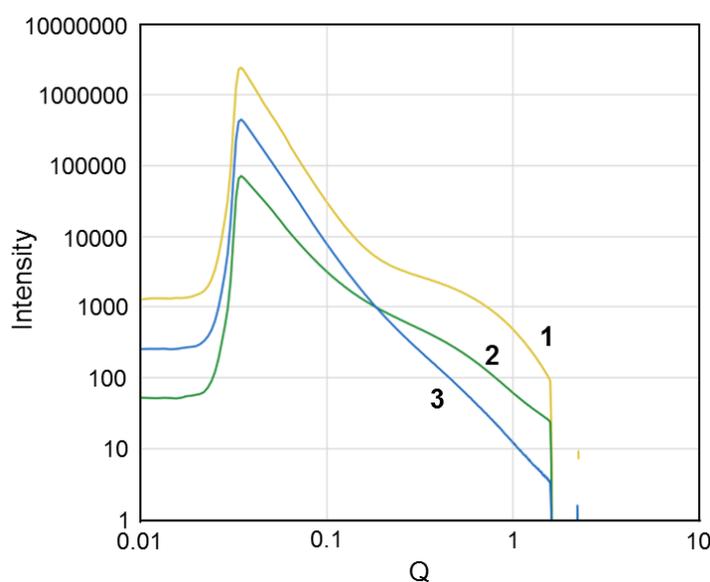
金属をナノメートルサイズにすることで量子サイズ効果等の物性が発現し、バルク金属とは異なる触媒活性や電子状態を有することが知られている。ナノ粒子の合成の際には金属同士の集合を抑制するため、無機化合物や有機高分子などで粒子を保護する必要がある。我々はポリビニルピロリドン (PVP) で保護された各種金属ナノ粒子の合成を行っている。本研究では、ナノクラスター同士の相互作用及びバルク状態での集合状態を明らかにすることを目的に、小角 X 線散乱による三種類の金属ナノクラスターの測定を行った。

2. 実験内容

金属イオンと PVP を水に溶解させ、還元剤を作用させることで PVP 保護金属ナノクラスターを三種類調製した。金とパラジウムイオン (1:1) を水素化ホウ素ナトリウムにより同時に還元させた合金化合物 **1**、金ナノクラスターをまず調整した後、パラジウムイオンをアスコルビン酸で還元させたコアシェル化合物 **2** (金が内殻、パラジウムが外殻)、塩化鉄と硫化ナトリウムを反応させて得られる鉄硫黄クラスター **3** の三種類である。これらを限外ろ過で過剰の PVP およびイオン性副生成物を分離したのち電子顕微鏡観察を行った結果、**1**、**2** において 5 nm 程度、**3** において 100 nm 程度のサイズのナノクラスターの形成が確認された。凍結乾燥で脱水後、1-2 mm 厚のペレットとし X 線小角散乱測定を行った (波長 1.5 Å、カメラ長 4 m)。

3. 結果および考察

金/パラジウムからなる合金ナノクラスター **1**、**2** については、 $Q = 1$ あたりで散乱強度の上昇がいったんゆるやかになっていることから、10 nm 前後の粒子による散乱が示唆された。このことは電子顕微鏡観察の結果と一致している。さらに $Q = 0.2$ あたりで散乱強度が再度上昇したことから、粒子同士の凝集に伴う二次的な散乱の存在が示唆された。一方 **3** については、散乱強度が連続的に上昇した。これは電子顕微鏡観察結果からも得られたように、大きな粒子サイズに起因する散乱によるものと考えられる。以上のように本研究の結果、金属クラスター間の相互作用についての詳細な知見を得ることは困難であったものの、各金属ナノクラスターの粒径サイズに関する補助的なデータを得ることができた。



X 線小角散乱実験の結果