



硬 X 線を用いた Au ナノ粒子の化学状態及び構造解析

塚田千恵¹, 八木伸也²

¹名古屋大学 シンクロトロン光研究センター, ²名古屋大学 未来材料・システム研究所

キーワード：Cs-L₃ 吸収端 XAFS 測定, Au ナノ粒子, 液中プラズマ法

1. 背景と研究目的

CsCl 水溶液中で液中プラズマ法[1]を用いて作製した Au ナノ粒子(AuNPs)は、初めに直径 2 nm 程度で生成した後、時間経過に伴って、平衡の大きさまでオストワルト熟成により粒子成長する。粒子成長後の Au ナノ粒子に対して表面近傍の化学状態を X 線光電子分光(XPS)測定で調べたところ、Cs-Cl-Au 結合の形成が明らかになった。しかし、XPS 測定は真空中で実施しており、大気圧中かつ水存在下での Au ナノ粒子の化学状態は未解明であるため、それら条件を満たせる XAFS 測定を行うことにした。ただし、既往の分光分析の結果から、Au ナノ粒子内の Cs の存在量が非常に少ないと予想される。そこで本報告では、水による X 線の減弱を防ぐために乾燥させた Au ナノ粒子の Cs-L₃ 吸収端 XAFS 測定を行い、かつ、測定試料の蛍光 X 線のみ起因する XAFS スペクトルを得る方法の確立を目的とする。

2. 実験内容

Au ロッドを CsCl 水溶液中で対向させ、そのロッド間にプラズマを発生させて Au ナノ粒子を作製した。粒子成長後の Au ナノ粒子コロイド溶液に対して遠心分離を行い、沈殿させたナノ粒子の分取と超純水の追加によるリンスを繰り返し行った。これらの操作により、Au ナノ粒子に結合していない Cs を除去した。リンス後、更に遠心分離を行って濃縮させた Au ナノ粒子コロイド溶液をポリエチレンフィルム上で自然乾燥させた。BL5N1 で SDD 検出器を用いた蛍光 X 線収量の Cs-L₃ 吸収端 XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に、乾燥させた Au ナノ粒子に対する蛍光 X 線分析(XRF)の結果を示す。4.30 keV 付近に測定対象元素の Cs-L_α線が確認されたが、一方で、高エネルギー側の 4.55 keV 付近に Ti-K_α線も確認された。Ti-K_α線は Au ナノ粒子由来ではなく、弾性散乱の X 線が SDD 検出器のソーラスリットに照射したことで発生したものと考えられる。続いて、バックグラウンドをなるべく除去した状態で Cs-L₃ 吸収端 XAFS スペクトルを得るために、XRF で 4.20~4.35 keV 付近に ROI を設定したが、Fig.2 の橙色のスペクトルのように Ti 由来の吸収が 4985 eV 付近に見られた。そこで、4.45~4.60 keV 付近に ROI を設定して Ti 由来の黒色のスペクトル(BG)を得た後、橙色から黒色のスペクトルを差し引いたところ、Ti 由来の蛍光 X 線を除去した赤色のスペクトル(AuNPs-BG)を取得できた。以上から、測定試料内の微量な元素の XAFS スペクトルを取得する方法が確立できたと言える。

4. 参考文献

1. X. Hu *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 119.

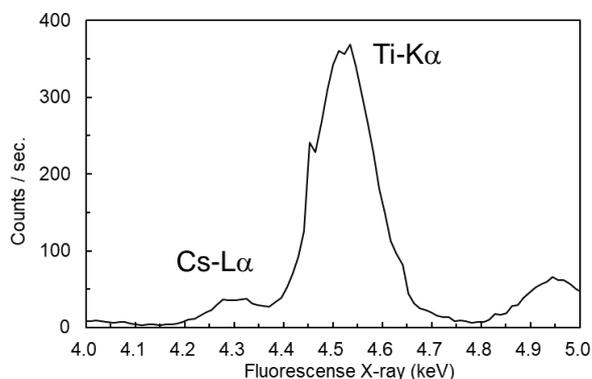


Fig.1 Au ナノ粒子の蛍光 X 線スペクトル。

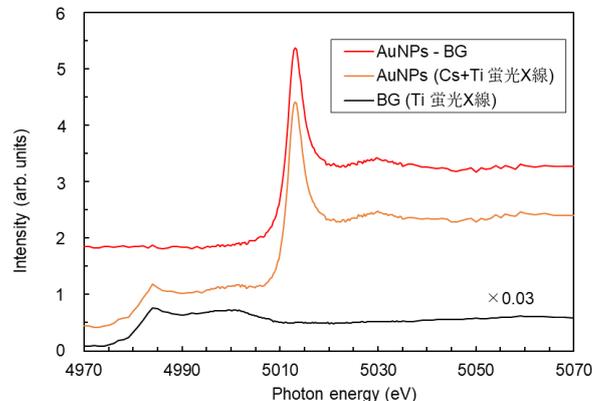


Fig.2 Au ナノ粒子内の Cs に起因する Cs-L₃ 吸収端 XAFS スペクトルの取得方法の検討。