

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760596  
 研究課題名 (和文) 放射線誘起還元場における貴金属複合ナノ粒子生成プロセスに関する研究  
 研究課題名 (英文) Study on formation processes of noble metal composite nanoparticles by radiation-induced reduction  
 研究代表者  
 小嶋 崇夫 (KOJIMA TAKAO)  
 大阪府立大学・産学官連携機構・助教  
 研究者番号：70360047

## 研究成果の概要 (和文)：

放射線を照射すると、貴金属イオンを含む水溶液中では還元性化学種が発生し貴金属イオンが還元され、貴金属微粒子が生成する。本研究では、放射線照射による水溶液中での貴金属複合ナノ粒子生成過程をガンマ線照射後数分から数時間の範囲で紫外-可視吸収スペクトルの時間変化を測定することにより観察した。貴金属ナノ粒子の生成過程は水溶液の温度、pH などの変化による影響を受けることを明らかにした。

## 研究成果の概要 (英文)：

Radiation-induced synthesis of composite nanoparticles consisting of noble metals and ceramics in an aqueous solution system has been investigated. In this work, radiation-induced formation processes of noble metal composite nanoparticles in aqueous solutions were observed by UV-vis absorption spectroscopy. The influence of temperature and other factors on growth curves of surface plasmon peak of noble metal nanoparticles was observed. The relation between kinetics of formation process and condition in aqueous solution was discussed.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：放射線化学

科研費の分科・細目：原子力学

キーワード：放射線還元場、貴金属複合ナノ粒子、パルスラジオリシス、短寿命活性種

## 1. 研究開始当初の背景

放射線や超音波を水溶液に照射すると OH ラジカルなどの短寿命で高い反応性を示す還元性化学種が発生する。貴金属イオンを含

む水溶液中では、照射によって生成した還元性化学種により貴金属イオンが還元され、貴金属微粒子が生成することが報告されている (Okitsu et. al., J. Phys. Chem. B, 101,

5470(1997) )。これらの中には、照射条件によって貴金属微粒子の粒径を制御したり、金・白金または金-パラジウム系のような還元速度の異なる複数の貴金属を含む水溶液中を照射し、コア-シェル構造を有する貴金属微粒子を作成できるとの報告がある (Mizukoshi et. al., J. Phys. Chem. B, 104, 6028(2000) )。これらの報告では、放射線や超音波を照射して作成すると粒径が均一な分布を示すナノ粒子が作成可能であり、照射条件を選択することにより粒径や複合系粒子の場合はコア-シェル構造の分布や合金層の厚さなどを制御可能であることが示されている。

また、申請者らの研究グループでは、 $\gamma$ 線・電子線照射時の線量率を変化させることにより貴金属複合ナノ粒子の粒径分布の制御が可能なること、また単位体積・単位時間当たり高密度の還元種を発生させることができる数 GeV の高エネルギーイオンビーム照射により、コア-シェル構造の組成について照射条件を変化させることにより制御可能であることを報告している。しかし、これらの先行研究は放射線や超音波の照射後に生成物の評価を行っている例が多く、微粒子の生成に寄与する反応過程には未解明な点が多い。反応機構について評価を行っている文献でも、速度定数などの反応に関するパラメータが既知の添加剤を加えて生成物の収量変化を測定する競争反応を利用したものが多く、パルスラジオリシス法のようにその反応過程を直接観測しているものは J. Belloni らの研究 (Catalysis Today, 113, 141(2006))などに限られている。

## 2. 研究の目的

放射線照射により生成する短寿命中間活性種の還元作用を利用した貴金属複合ナノ粒子の生成過程の解明を目指す。

本研究で対象とする水溶液中での放射線照射による貴金属複合ナノ粒子の生成は、次のような過程を経ると考えられる。

- i) 放射線照射により水溶液中の大部分を占める水分子が電離・励起され、水和電子・OHラジカルなどの短寿命中間活性種が生成する。
- ii) 生成した短寿命中間活性種が水溶液中の貴金属イオンと反応し、貴金属イオンが還元される。
- iii) 還元された貴金属が凝集し貴金属ナノ粒子を形成する。
- iv) ii) または iii) の過程で担体微粒子の表面に担持されて複合ナノ粒子を形成し、界面活性剤により被覆され、粒子が安定化する。

本研究において明らかにしようとする課題を過程毎に示す。

i) の過程において、放射線照射により生成する短寿命中間活性種は照射される放射線のエネルギー、パルス幅、パルス間隔、線量率などにより空間的・時間的分布が異なる。その挙動を高時間分解能を有するパルスラジオリシス装置を用いて観測した。

ii) の過程については、パルスラジオリシス法とガンマ線照射後の紫外-可視吸収スペクトル測定により、短寿命中間活性種の挙動と還元によって消費された金イオンの減少を観測した。

iii) の過程は、ガンマ線照射後の紫外-可視吸収スペクトル測定により、可視光領域に現れる金ナノ粒子の表面プラズモンによる共鳴吸収のピークの挙動を観測した。表面プラズモン共鳴吸収ピークの測定から貴金属ナノ粒子の生成量・粒径変化などについて評価した。

iv) は酸化鉄などの担体微粒子の添加により、1) 貴金属イオンが還元されて生成した貴金属ナノ粒子が担体表面に担持されて安定化する、または 2) 貴金属イオンが担体表面で凝集し、貴金属ナノ粒子の生成が促進されるなどの生成過程のモデルについて検証した。

各過程での条件の違いが貴金属複合ナノ粒子の生成に与える影響について明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

貴金属イオンを含む水溶液に  $10^4$  kGy/h のガンマ線を照射した後、数分～数時間の時間領域での粒子の生成過程を観察し、生成した貴金属複合ナノ粒子の特性変化との関連について検討した。ガンマ線照射は大阪府立大学産学官連携機構の放射線照射施設で照射プール内に設置された円筒状コバルト 60 ガンマ線源集合体の内側に照射容器を挿入して実施した。照射施設内に温度制御装置、紫外-可視光吸収スペクトル測定装置を持ち込み、照射終了後の測定を行い、貴金属イオンが還元されて微粒子が生成することによる照射後数百秒の時間領域でプラズモンによる吸収ピークの発現とその後の成長過程を観察した。また、貴金属イオンが還元されて生成した貴金属ナノ粒子の担体への保持プロセスを明らかにするため、担体として磁性体ナノ粒子を使用して分析を行った。この測定では貴金属複合ナノ粒子の成長段階で試料溶液を分取し、磁気分離カラムにより磁性成分と非磁性成分に迅速分離を行うことにより、既に担体粒子表面に担持されている成分と溶液中に存在する成分の経時変化を観測した。

## 4. 研究成果

- (1) 金ナノ粒子生成過程への温度の影響  
放射線照射によって水溶液中の貴金属イ

オンを還元し、貴金属ナノ粒子を生成させることに関する研究は行われてきたが、ナノ粒子生成過程での水溶液の温度の影響については広く行われていない。本研究では、まず 0 °C から 40 °C の範囲で  $\text{HAuCl}_4$ -PVA (ポリビニルアルコール) 水溶液試料の温度を変化させ、貴金属ナノ粒子の生成に伴って発現する表面プラズモンの共鳴吸収ピークの経時変化を測定した。

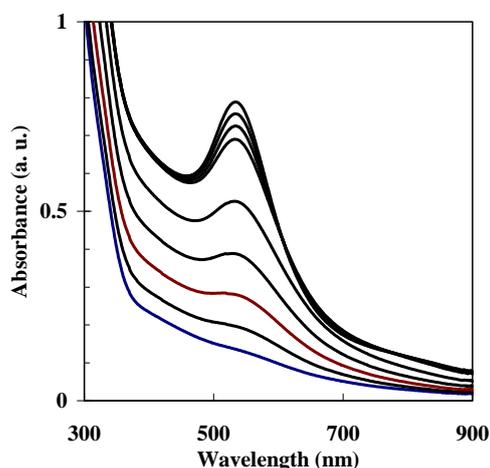


図 1. 室温で 0.9 kGy 照射後の  $\text{HAuCl}_4$  水溶液の紫外-可視吸収スペクトルの経時変化。下から順に照射終了後 3, 11, 17, 22, 30, 60, 90, 120, 150 分後のスペクトルを示す。

図 1 に 0.9 kGy 照射後の  $\text{HAuCl}_4$ -PVA 水溶液の紫外-可視吸収スペクトルの経時変化測定から得た金ナノ粒子の表面プラズモン吸収によるピーク (520 nm 付近) の大きさの時間変化を示す。この線量の照射では、照射終了直後は水溶液中に含まれる金イオンが部分的に還元された状態である。室温で照射した試料では、照射終了後 8 分以降で金ナノ粒子生成による表面プラズモン吸収のピークが現れ、照射終了後 40 分前後を境に 2 つの速度成分が観測された。

図 2 に示した照射中、照射後を通して 40 °C で保持した試料では、照射終了直後に既に金ナノ粒子生成によるピークが現れており、室温で照射した試料に比べて照射後 40 分まではより速い立ち上がりが見られた。しかし照射後 60 分以降の挙動には両者の間で差が見られなかった。PVA 水溶液の粘度測定の結果では室温と比較して 40 °C で保持した試料では水溶液試料の粘度は約 0.8 倍になったため、40 °C で保持した試料では金イオンの拡散係数が大きくなり金イオンの還元反応が促進されたと考えられる。また、0 °C で照射後、そのままの温度で保持した場合は吸収スペクトルに変化は見られなかった。0 °C で照射後、室温に昇温した場合は試料溶液の温度が 0 °C 付近である間はスペクトルの形状に変

化は見られないが、温度の上昇に伴いプラズモン共鳴吸収に起因するピークが現れた。

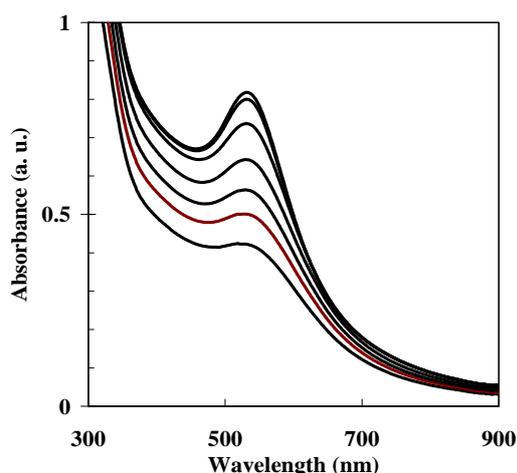


図 2. 40 °C で 0.9 kGy 照射後の  $\text{HAuCl}_4$  水溶液の紫外-可視吸収スペクトルの経時変化。下から順に照射終了後 10, 15, 20, 30, 60, 100, 120, 160 分後のスペクトルを示す。

これらの結果から、水溶液の条件を変化させることで粒子の成長が制御可能であり、複合ナノ粒子の生成過程を制御することが可能になることが明らかになった。

## (2) 酸化鉄ナノ粒子への担持による複合ナノ粒子形成過程

複合ナノ粒子の生成過程を調べるため、酸化鉄ナノ粒子を担体として添加した  $\text{HAuCl}_4$ -PVA 水溶液にガンマ線を照射した後、磁気分離カラムによって磁性成分と非磁性成分に分離し、非磁性成分の吸収スペクトルを測定した。酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ナノ粒子を添加

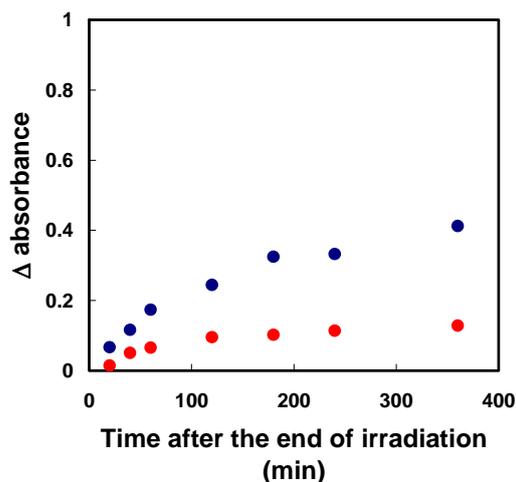


図 3. 1.0 kGy 照射後の  $\text{HAuCl}_4$ -PVA 水溶液から採取した非磁性成分中の金ナノ粒子の表面プラズモン吸収のピークの経時変化。(上) 担体なし、(下)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  20 mg/l 添加。

した系では、無添加の系と比較して金ナノ粒子による表面プラズモン吸収のピークが減少しており、減少分が酸化鉄ナノ粒子表面に担持されたと考えられる。この条件では金イオンが過剰に含まれているため、表面に担持しきれない金ナノ粒子または未反応の金イオンが非磁性成分に移行しているが、金イオンの仕込み量を減少させると非磁性成分中の金ナノ粒子の表面プラズモン吸収のピークが減少した。

### (3) 金ナノ粒子成長過程への pH の影響

放射線照射によって金イオンが還元され、金のナノ粒子の前駆体が核となり金ナノ粒子に成長していく過程において、pH の変化による金ナノ粒子の凝集プロセスへの影響について検討した。

この実験では、高 pH 側にシフトするに従って金ナノ粒子の表面プラズモン吸収によるピークの立ち上がりが速くなるため、ガンマ線照射終了後から測定開始までの時間を短縮する必要があった。しゃへい壁で囲まれた照射室で照射を行う場合は照射終了後の試料取り出しに 5~10 分程度要する。また、本実験でこれまでに実施していた照射プールでの照射・測定方法では照射後 180 秒後の測定開始が限界であった。今回の実験では測定装置の配置等を変更し、照射終了後 90 秒後からの測定が可能になった。

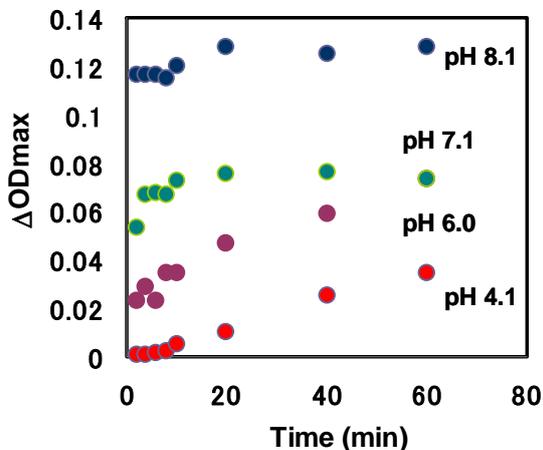


図 4. 金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴吸収ピークの成長過程への pH 変化の影響

図 4 に 1.0 kGy 照射した  $\text{HAuCl}_4$ -PVA 水溶液の吸収スペクトル測定 (光路長 2 mm の石英セルを使用) から得た金ナノ粒子の表面プラズモン吸収によるピーク (530 nm 付近) の大きさの時間変化を示す。この線量の照射では、照射終了直後は水溶液中に含まれる金イオンが部分的に還元された状態である。

pH4.1 に調整した試料では照射終了後数十

分の領域で粒子の生成が見られたが、pH8.1 に調整した試料では、照射終了後 10 分以内に金ナノ粒子の生成がほぼ完了していた。照射によって生成した金ナノ粒子を含む水溶液のゼータ電位を測定した結果、高 pH 側にシフトするに従ってゼータ電位の絶対値が小さくなり、pH 8 付近で 0 に近くなった。ナノ粒子のゼータ電位の絶対値が大きいと粒子同士の反発力が大きく、ゼータ電位の絶対値が小さくなると粒子同士の反発力が小さくなることから高 pH 側では吸収ピークの立ち上がりが速くなる原因は金ナノ粒子のゼータ電位の変化による凝集過程への影響によるものも寄与していると考えられる。

今回の実験で高 pH 側では金ナノ粒子の表面プラズモン吸収によるピークの立ち上がりが観測できなかった点については、照射室内に光吸収測定系を配置し、照射中および照射終了直後の紫外-可視光吸収スペクトル測定装置を設計・製作して測定することによって解決できると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① N. Taguchi, A. Iwase, N. Maeda, T. Kojima 他 7 名, Synthesis of Au-Pd bimetallic nanoparticles under energetic irradiation Fields, Radiat. Phys. Chem., 査読有, 78, 2009, 1049-1053

[学会発表] (計 3 件)

- ① 小嶋崇夫、清野智史、谷口良一、奥田修一、山本孝夫、放射線誘起還元により生成した金ナノ粒子の凝集過程、日本原子力学会 2010 年春の年会、平成 22 年 3 月 26 日、茨城大学水戸キャンパス
- ② 小嶋崇夫、清野智史、谷口良一、奥田修一、山本孝夫、放射線誘起還元場における貴金属複合ナノ粒子生成過程の温度依存性、日本原子力学会 2009 年春の年会、平成 21 年 3 月 23 日、東京工業大学 (東京)
- ③ T. Kojima, S. Seino, T. A. Yamamoto, T. Shibano, A. Iwase, R. Taniguchi, S. Okuda, Radiation-induced synthetic process of Au composite nanoparticles in aqueous solution, The 2nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC-2008), 平成 20 年 8 月 31 日、早稲田大学 (東京)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小嶋 崇夫 (KOJIMA TAKAO)  
大阪府立大学・産学官連携機構・助教  
研究者番号：70360047