

放射線による触媒などの 機能性ナノ材料創製

～放射線(γ 線、電子線)を用いた製法と特徴～

大阪大学大学院工学研究科

清野智史

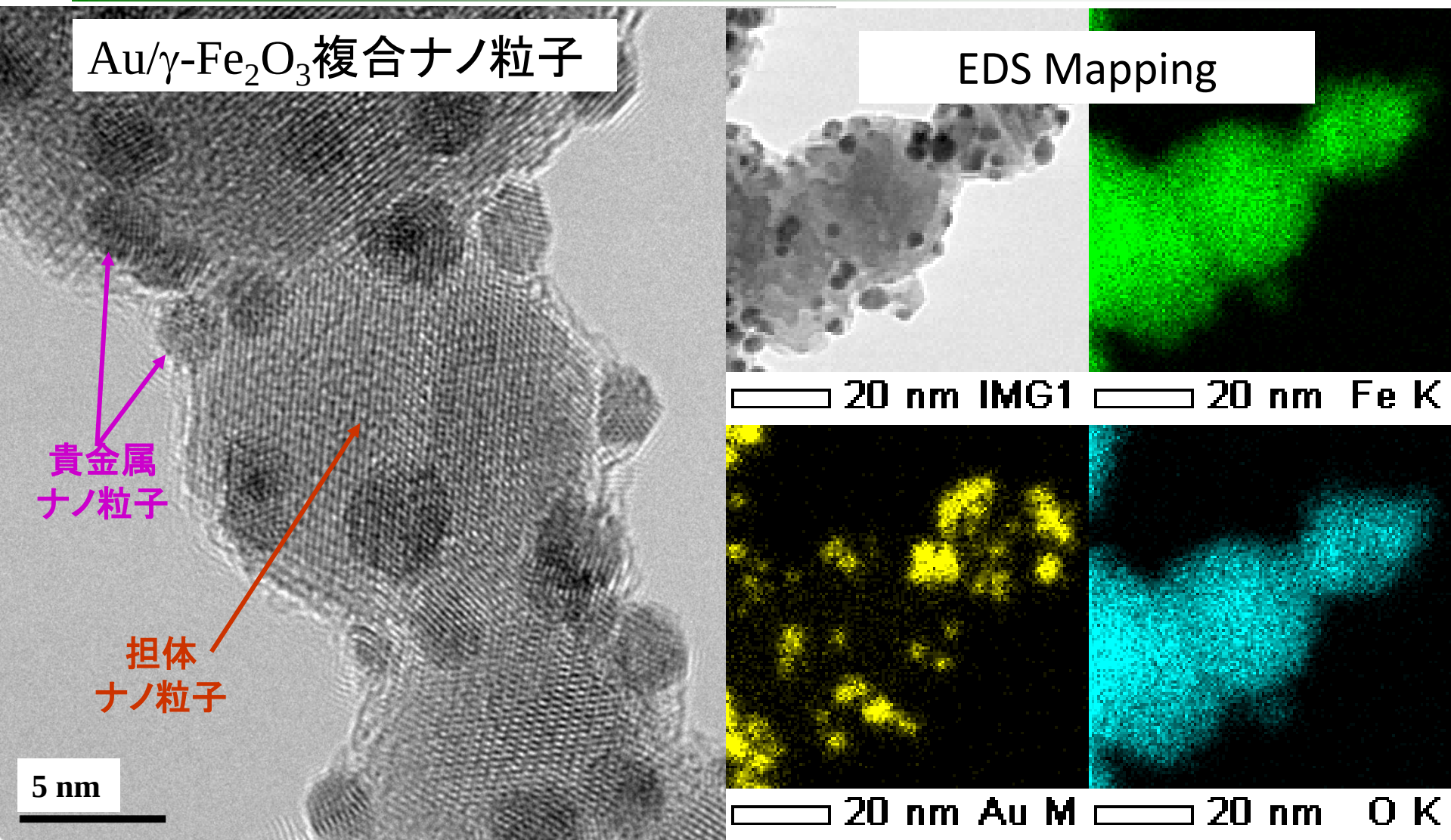
アウトライン

- ① 放射線還元法とは？
- ② 複合ナノ粒子の生成過程は？
 - － 貴金属ナノ粒子の生成過程
 - － 担体への担持過程
- ③ 合成パラメータと構造との相関は？
 - － 放射線種、線量率、照射時間、etc.
 - － 金属イオン濃度、etc.
- ④ どのように応用するか？
 - － 触媒(燃料電池触媒、光触媒、・・・)
 - － ナノバイオ、抗菌、・・・

アウトライン

- ① 放射線還元法とは？
- ② 複合ナノ粒子の生成過程は？
 - － 貴金属ナノ粒子の生成過程
 - － 担体への担持過程
- ③ 合成パラメータと構造との相関は？
 - － 放射線種、線量率、照射時間、etc.
 - － 金属イオン濃度、etc.
- ④ どのように応用するか？
 - － 触媒(燃料電池触媒、光触媒、・・・)
 - － ナノバイオ、抗菌、・・・

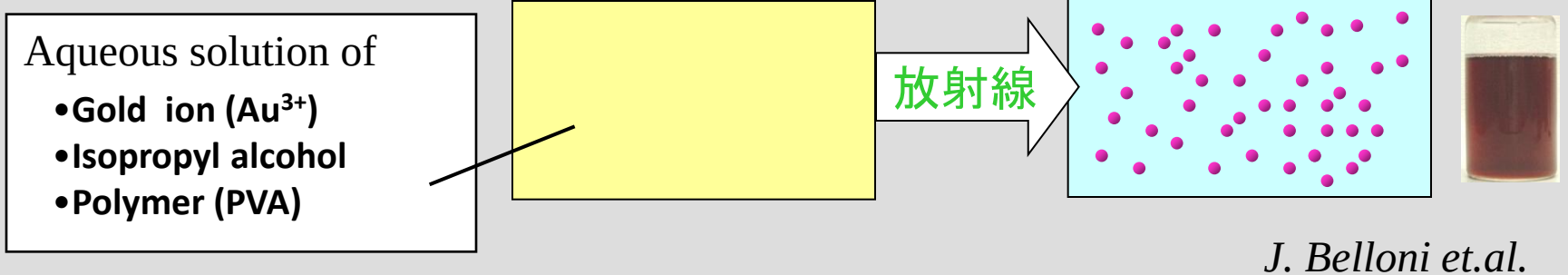
放射線還元法で合成される複合ナノ粒子の概略



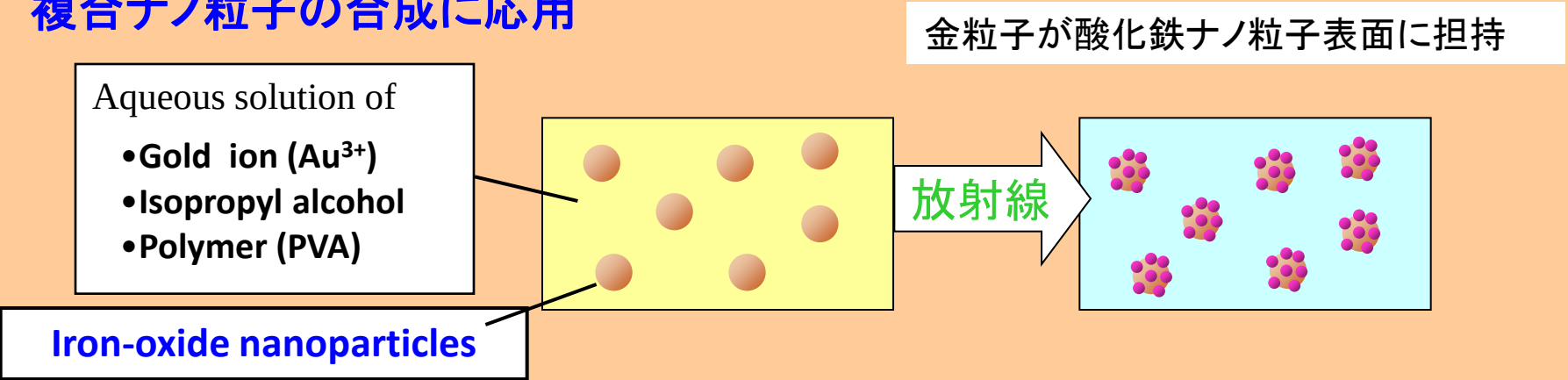
- ☆粒径数ナノメートルの貴金属ナノ粒子が、担体粒子表面に担持した構造
- ☆用途毎に、金属と担体の組み合わせを最適化。実用化を目指して研究を展開中

放射線による複合ナノ粒子の合成法の概略

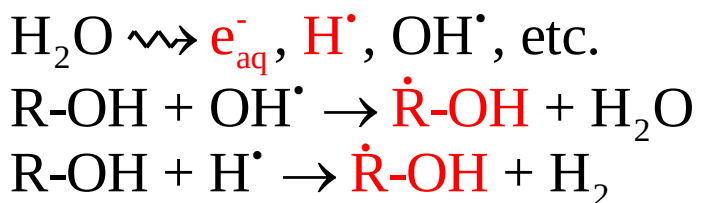
放射線による金コロイドの合成



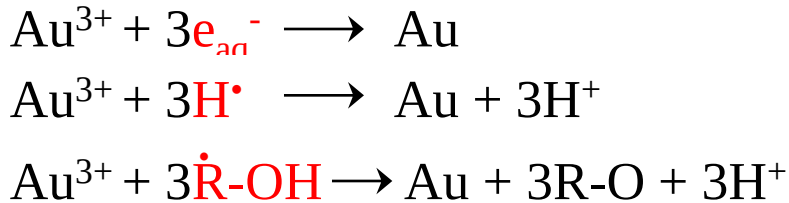
複合ナノ粒子の合成に応用



Radiolysis of water and alcohols

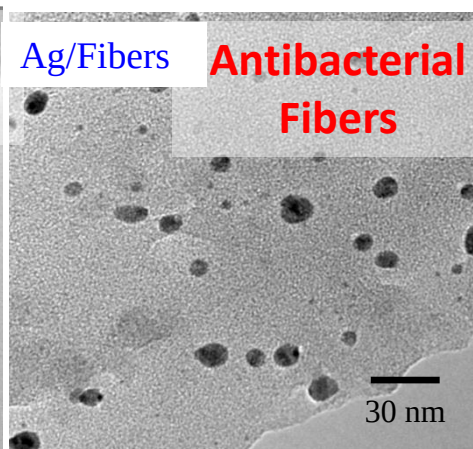
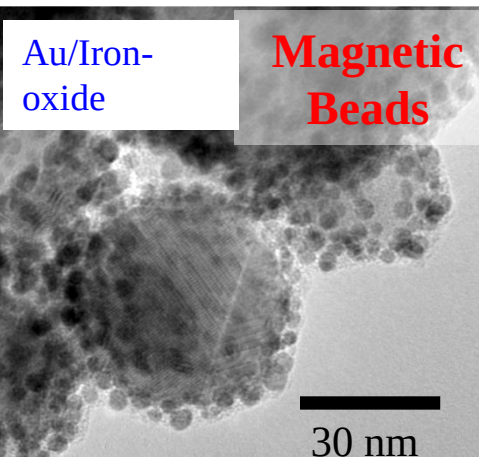


Reduction of gold ions



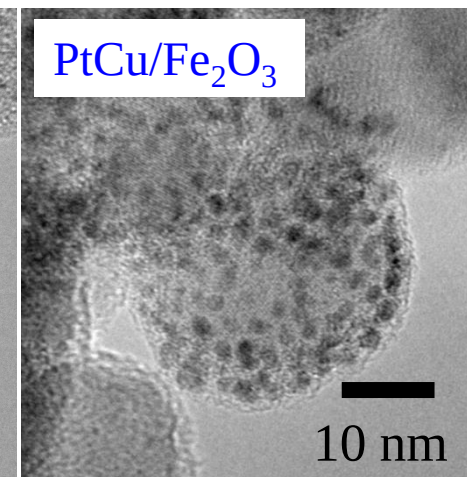
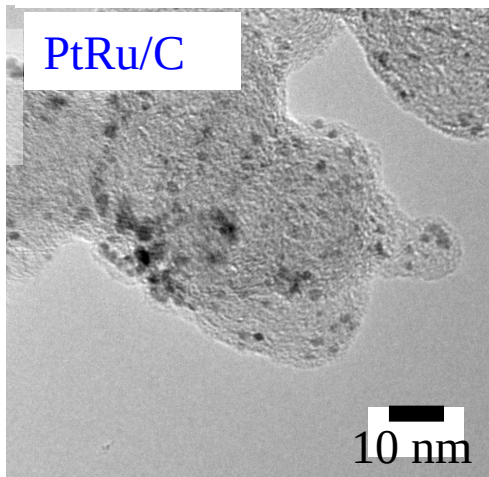
放射線還元法で合成した複合ナノ粒子の例

Nano/Bio Applications

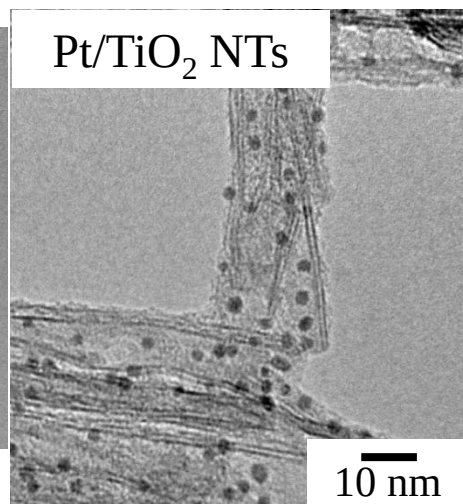
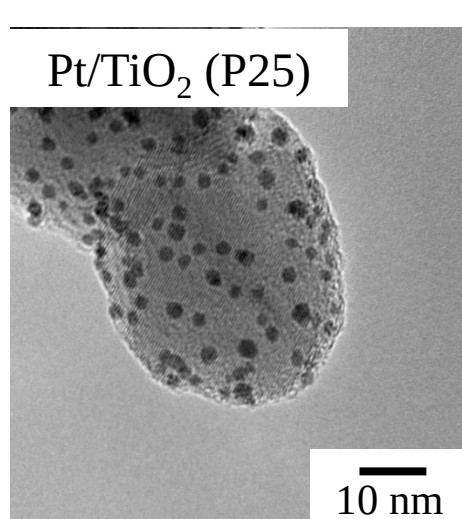


Fuel Cell Catalysts

DMFC Anode Catalyst **PROX Catalyst**



Photocatalysts



目的に応じて、様々な組み合わせで
複合ナノ粒子を合成可能
担体: 金属酸化物、カーボン、繊維 他
金属: 貴金属 (単元系 & 二元系)

Au, Pt, Pd,
Ag, Rh, etc

TiO₂, Al₂O₃, γ-Fe₂O₃,
Fe₃O₄, Carbon, Polymer,
Fibers, etc.

アウトライン

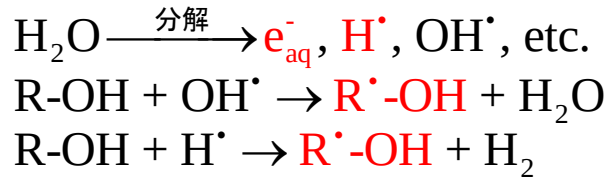
- ① 放射線還元法とは？
- ② 複合ナノ粒子の生成過程は？
 - 貴金属ナノ粒子の生成過程
 - 担体への担持過程
- ③ 合成パラメータと構造との相関は？
 - 放射線種、線量率、照射時間、etc.
 - 金属イオン濃度、etc.
- ④ どのように応用するか？
 - 触媒(燃料電池触媒、光触媒、・・・)
 - ナノバイオ、抗菌、・・・

研究背景 放射線還元法による金属ナノ粒子の生成過程*

放射線

水溶液

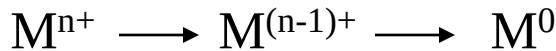
水の分解・還元性ラジカルの生成



金属イオンの還元



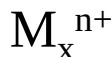
$\text{e}_{\text{aq}}^-, \text{H}^\bullet, \text{R}^\bullet\text{-OH}$



酸化



M^{n+}
過剰なイオン



安定なクラスター

✓ 水の放射線分解で生成する還元種による還元反応を利用

- ☆ 高濃度の還元種が水溶液中に同時多発的に生成（但し、短寿命）
- ☆ 放射線照射環境下は、理想的な還元反応場であると言える！

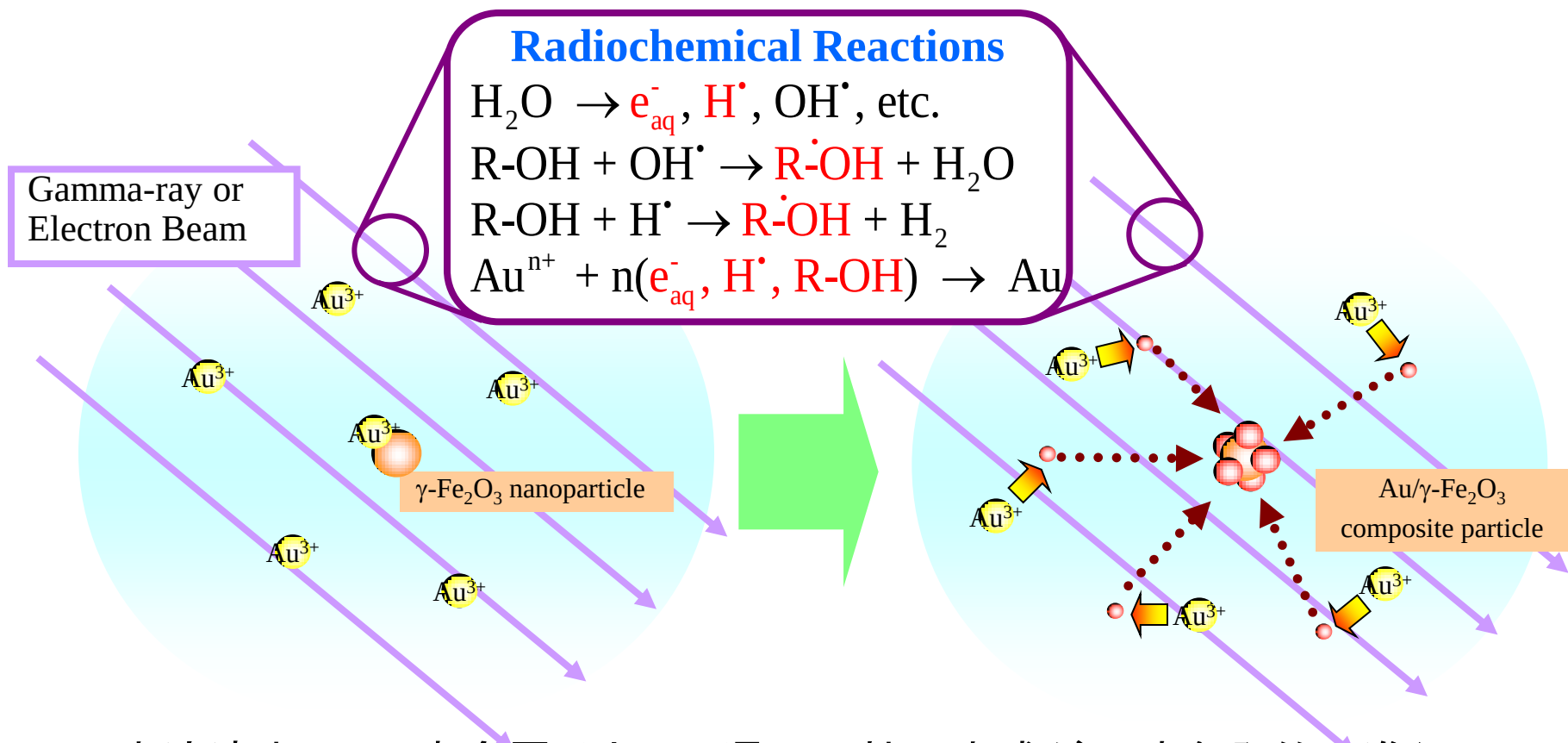
従来研究：放射線化学の一分野

- 金属コロイド系を対象（担体無し）
- パルスラジオリシス法により、ラジカル生成/反応や、金属単量体/2量体の挙動を追跡

我々のオリジナリティー；
『実用材料の合成技術』への展開

*J. Belloni *Catalysis Today* 2006

検討課題: 複合ナノ粒子の生成プロセス (担持過程)



- ✓ 水溶液中にて、貴金属イオンの還元 & 粒子生成が同時多発的に進行
- ✓ 金属ナノ粒子の表面は非常に不安定、担体に担持することで安定化

Q. 金属イオンの還元は、水溶液中のみ？ 担体表面でも進行？

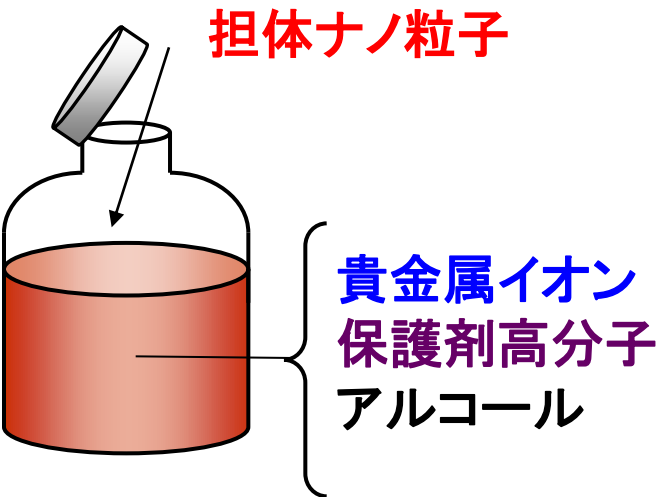
Q. 担持のドライビングフォースは、表面エネルギーのみ？

アウトライン

- ① 放射線還元法とは？
- ② 複合ナノ粒子の生成過程は？
 - － 貴金属ナノ粒子の生成過程
 - － 担体への担持過程
- ③ 合成パラメータと構造との相関は？
 - － 放射線種、線量率、照射時間、etc.
 - － 金属イオン濃度、etc.
- ④ どのように応用するか？
 - － 触媒(燃料電池触媒、光触媒、・・・)
 - － ナノバイオ、抗菌、・・・

実験：合成手法と評価手法

①出発原料水溶液の調整



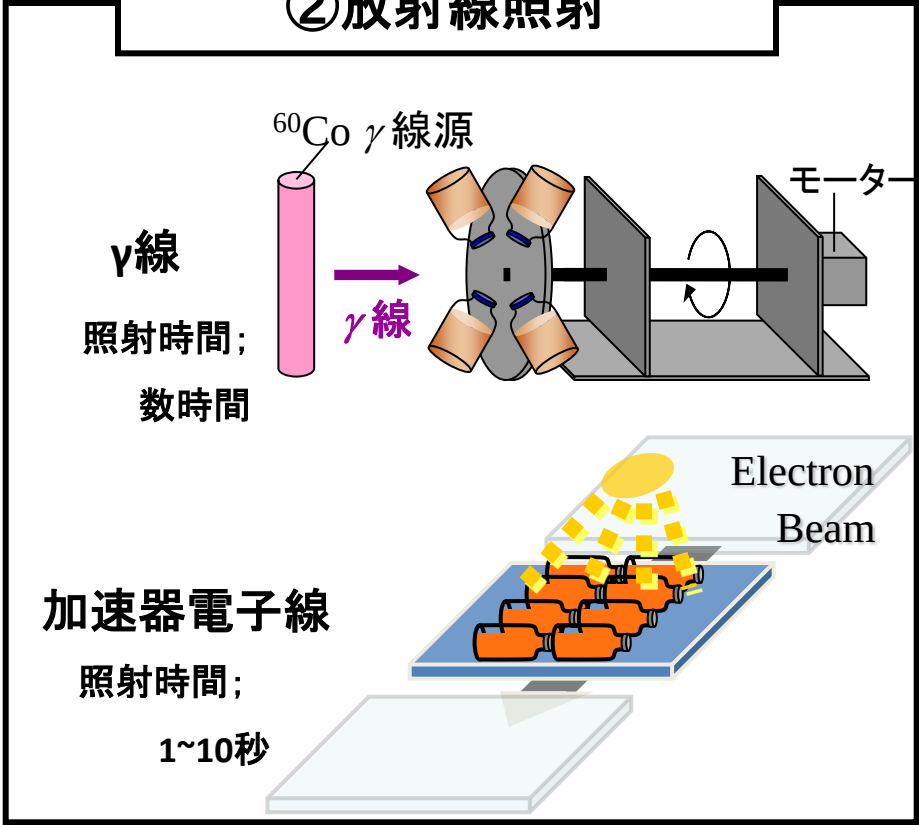
担体：ほぼ全てのセラミクス、カーボン 等

貴金属：ほぼ全ての貴金属に適用可
2種の貴金属の適用で合金orコアシェル型

保護剤：PVA、PEG等、サイズ制御を目的
触媒材料の合成では用いない。

アルコール：還元反応の補助

②放射線照射



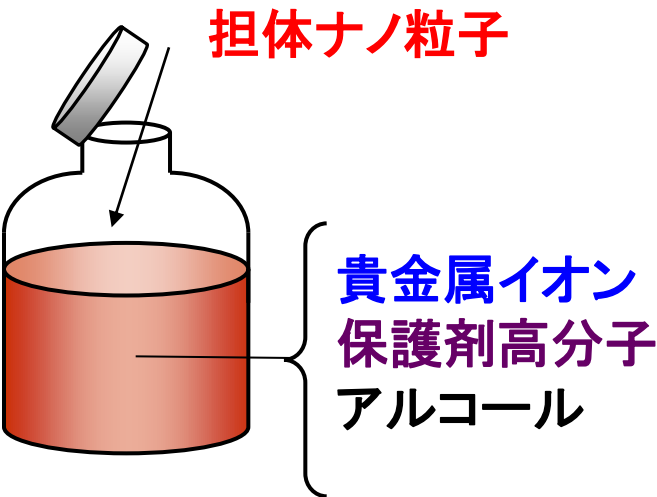
③分離・精製・評価

磁気分離
遠心分離
フィルターろ過

評価

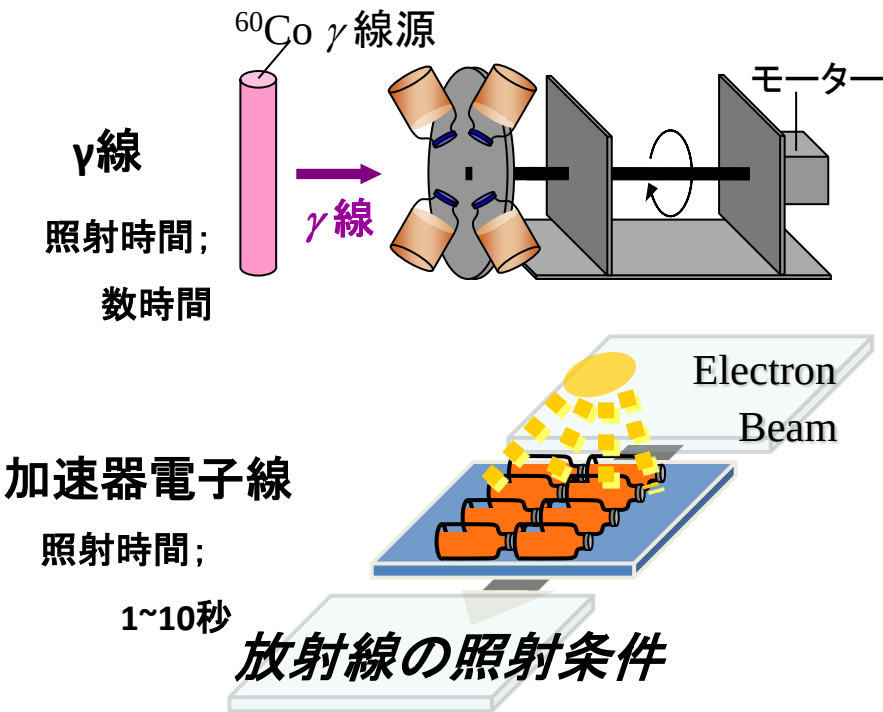
- ・TEM観察
- ・XRD 他
- ・各用途での特性

放射線合成における合成パラメータ



出発原料水溶液の条件

- 担体ナノ粒子種 & 濃度 (0.1~1 g/L)
- 貴金属イオン種 & 濃度 (0.1~0.2 g/L)
- 保護剤高分子種 & 濃度 (0~10 g/L)
- アルコール種 & 濃度 (2-prop. 0.1vol%)

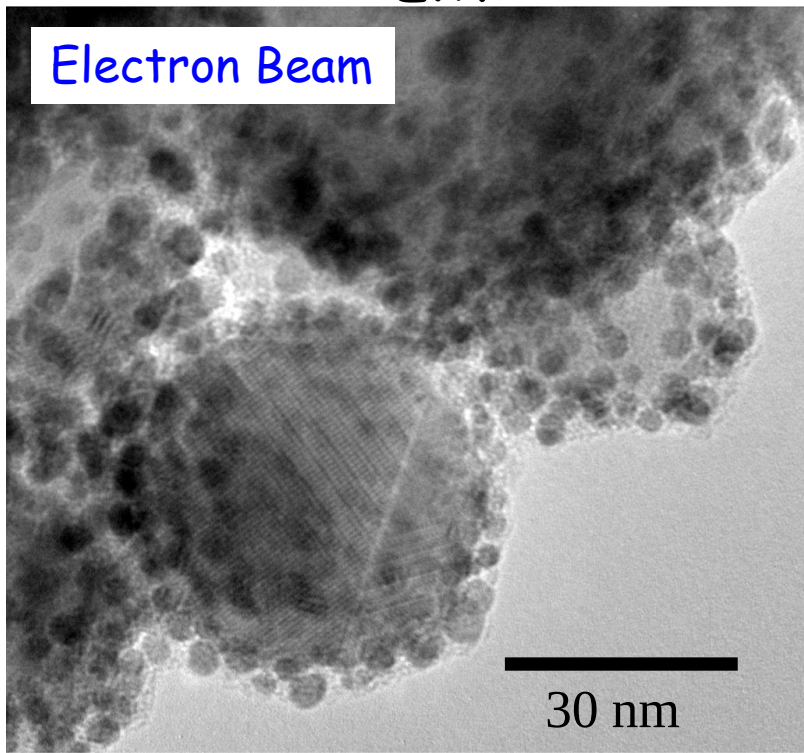


- 吸収線量 : 数kGy程度
- 線量率効果 : γ 線 ~kGy/h
- 電子線 ~MGy/h

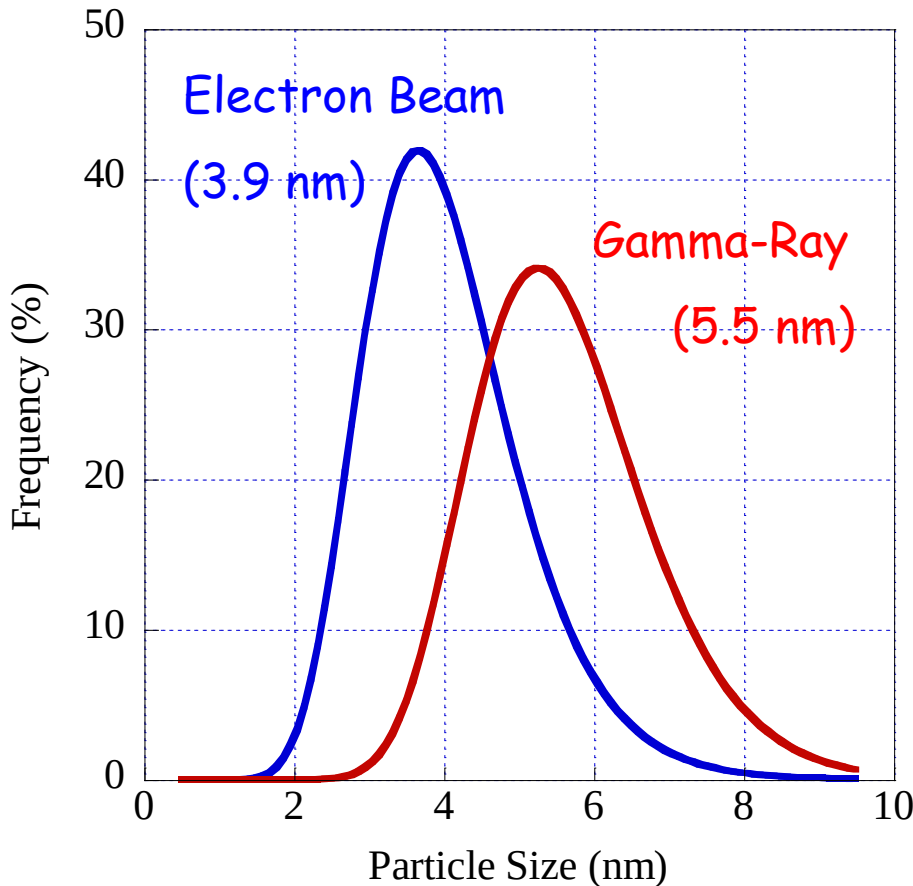
★担持する貴金属の量、貴金属粒子のサイズ、貴金属粒子の内部構造 等を制御

結果：放射線の線量率効果

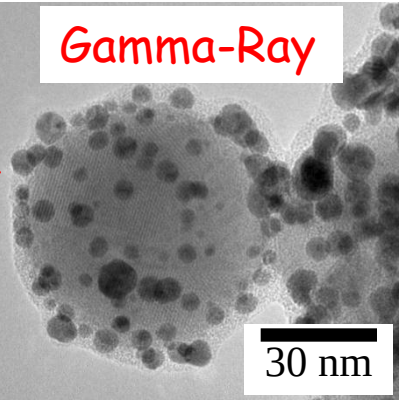
TEM



Size distribution of Au obtained by "Electron Beam" and "Gamma-Ray"

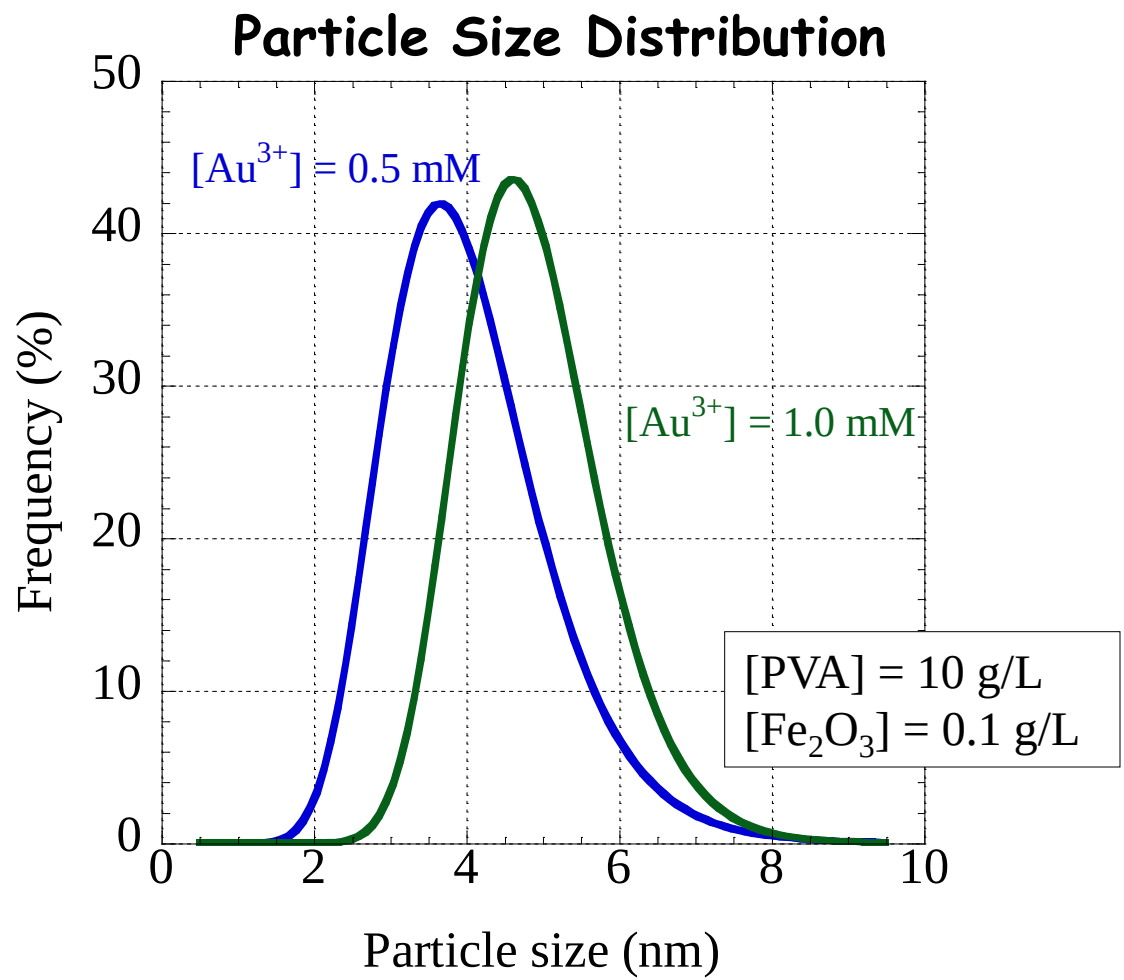
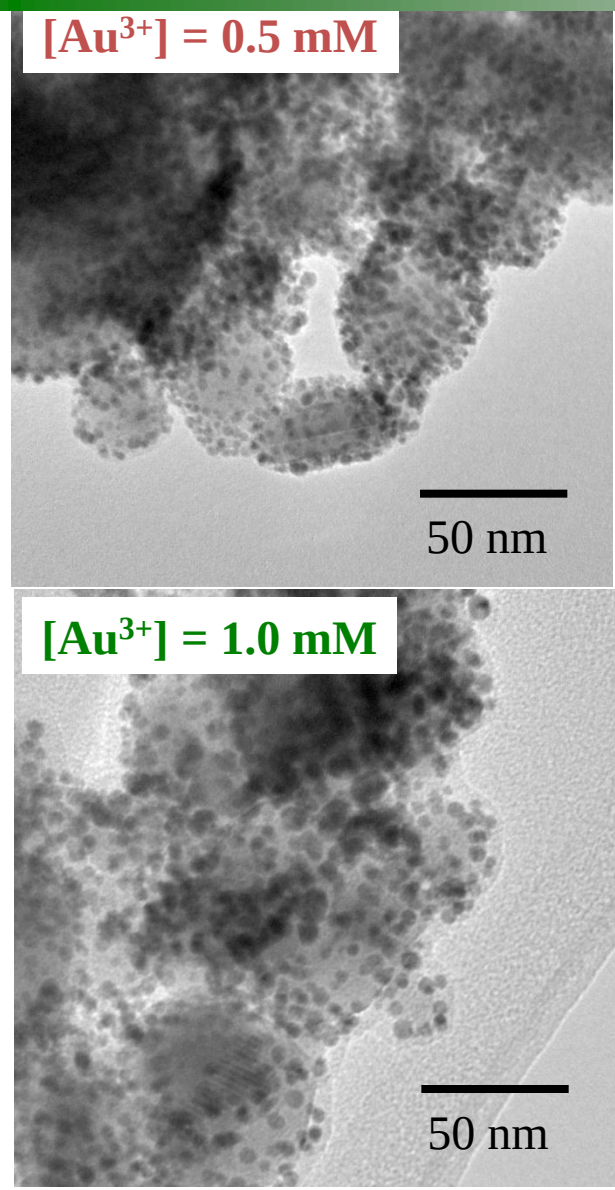


[Fe₂O₃] = 0.1 g/L
[Au³⁺] = 0.5 mM
[PVA] = 10 g/L



- 電子線を用いることで
- ・ 金粒径を微小化できた。
 - ・ 酸化鉄表面の被覆率が向上した。

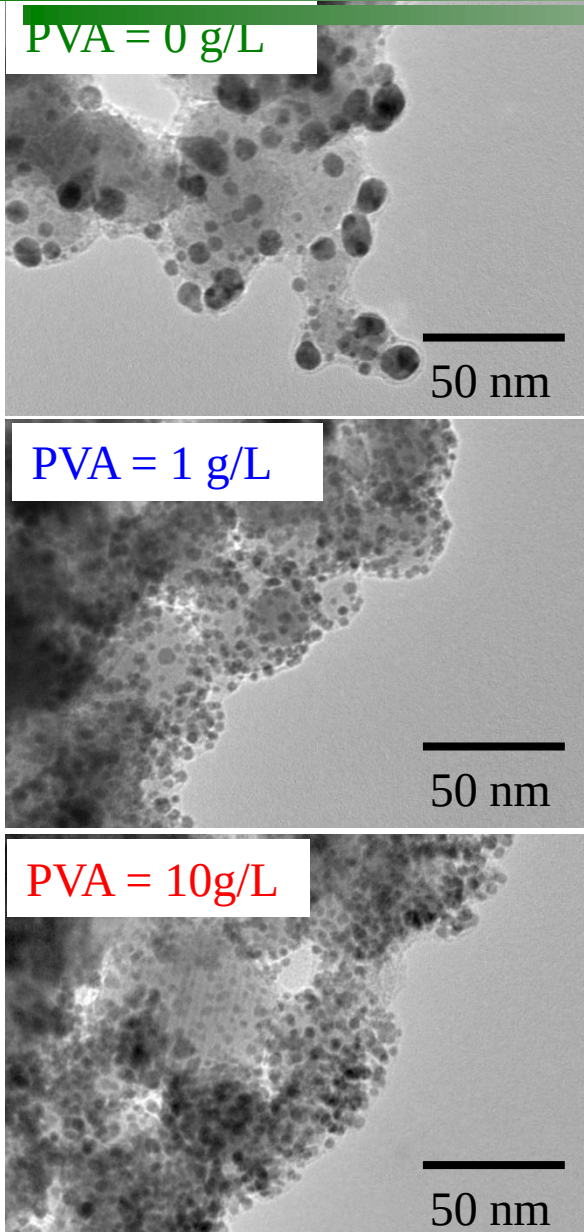
結果：金属イオン濃度と粒径の関係



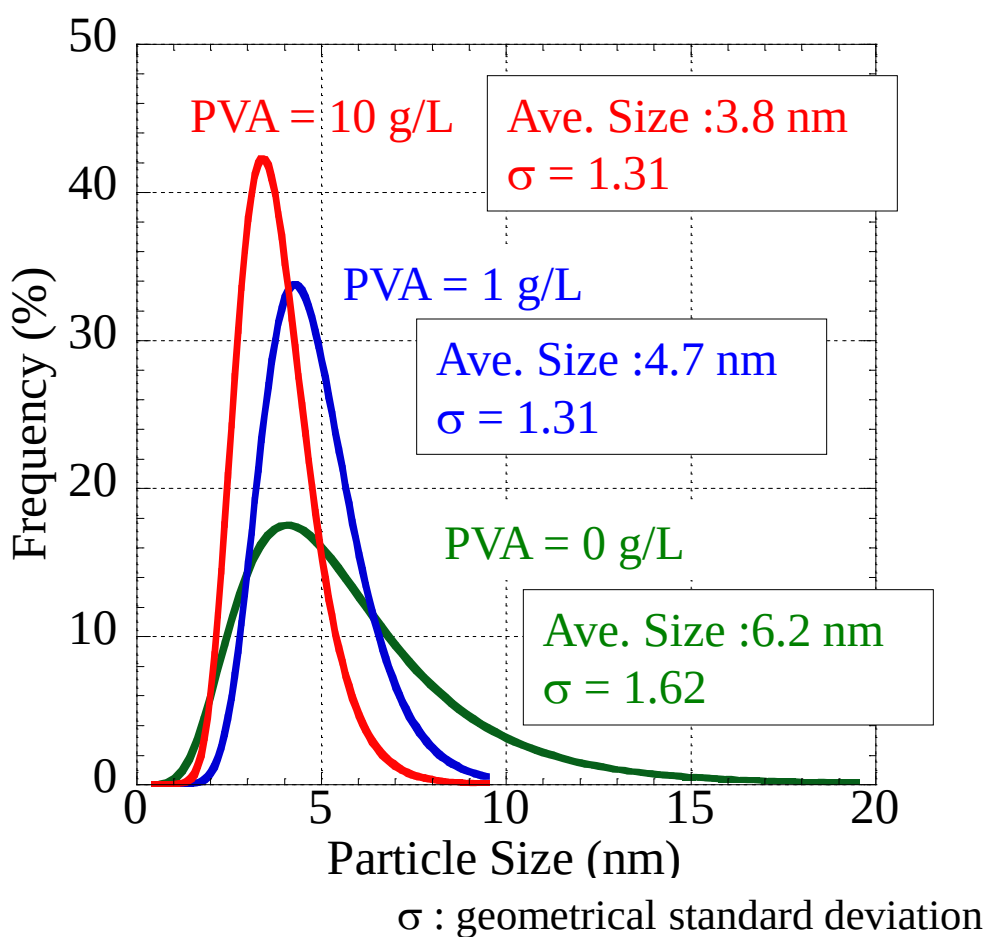
[Fe₂O₃] = 0.1 g/L, [PVA] = 10 g/L

金イオン濃度が低い条件下で
微小な金粒子が得られる

結果：保護材高分子濃度と粒径の関係



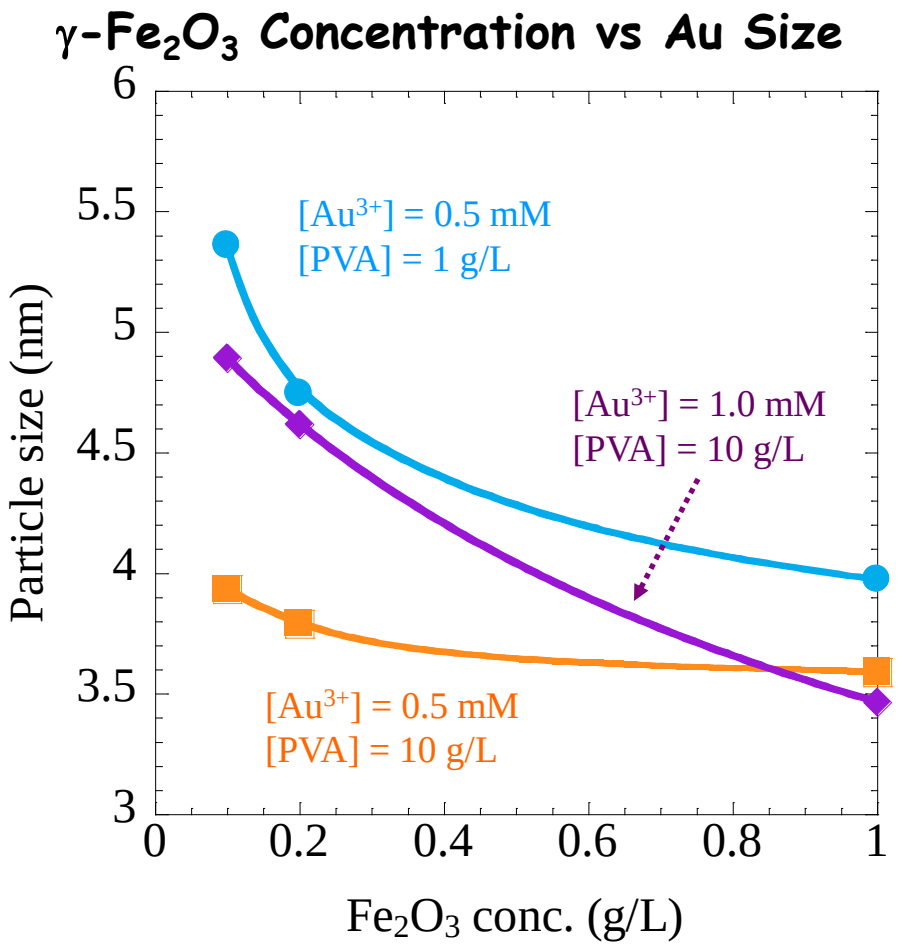
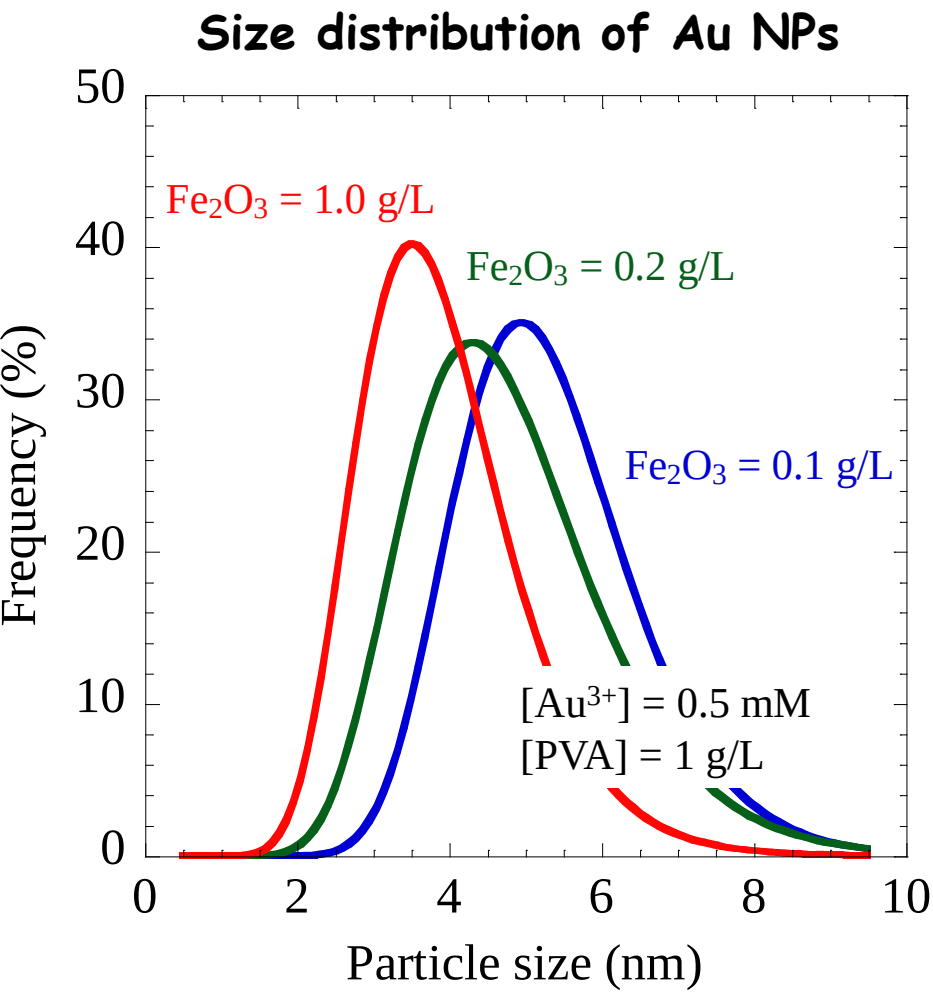
Particle Size Distribution



- ・ PVA無しでも複合粒子合成可能
- ・ 高ポリマー濃度で微小な金粒子が得られる

[Fe₂O₃] = 0.2 g/L, [Au³⁺] = 0.5 mM

結果：担体濃度と粒径の関係



担体量が多いほど微小な金粒子が担持(担体効果)
⇒水溶液中で生成した金粒子が担体表面で安定化

アウトライン

- ① 放射線還元法とは？
- ② 複合ナノ粒子の生成過程は？
 - － 貴金属ナノ粒子の生成過程
 - － 担体への担持過程
- ③ 合成パラメータと構造との相関は？
 - － 放射線種、線量率、照射時間、etc.
 - － 金属イオン濃度、etc.
- ④ どのように応用するか？
 - － 触媒(燃料電池触媒、光触媒、・・・)
 - － ナノバイオ、抗菌、・・・

これまでに検討した応用分野の例

- 燃料電池用触媒材料としての応用
 - DMFC用アノード触媒 (PtRu/C, PtRuAu/C)
 - DEFC用アノード触媒 (Pt/SnO₂/C)
 - PROX触媒 (PtCu/CuO/Fe₂O₃)
 - PEFC用カソード触媒 (PtCu/C, PtCo/C)
- その他触媒系 (Pt/TiO₂ 等)
- 金担持磁性ナノ粒子のバイオ分野への応用
- 銀担持抗菌繊維の開発

期待する効果① 大量合成 & 粒径制御

➤ 商業用放射線照射施設の利用

ガンマ線照射



複合粒子
分散液

担体粒子
(1グラム)

- ✓ 低線量率、照射時間は数時間程度
- ✓ 透過力高、反応系を拡張可

電子線照射

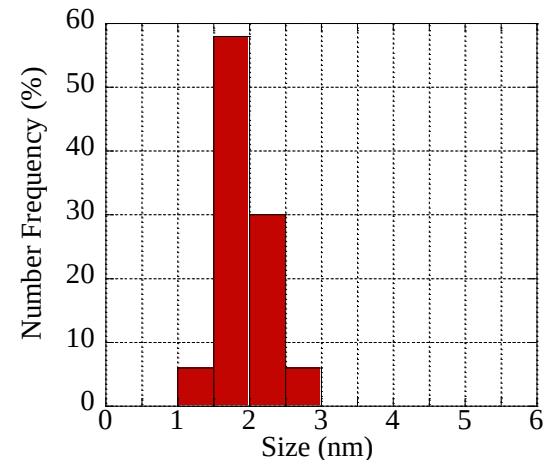
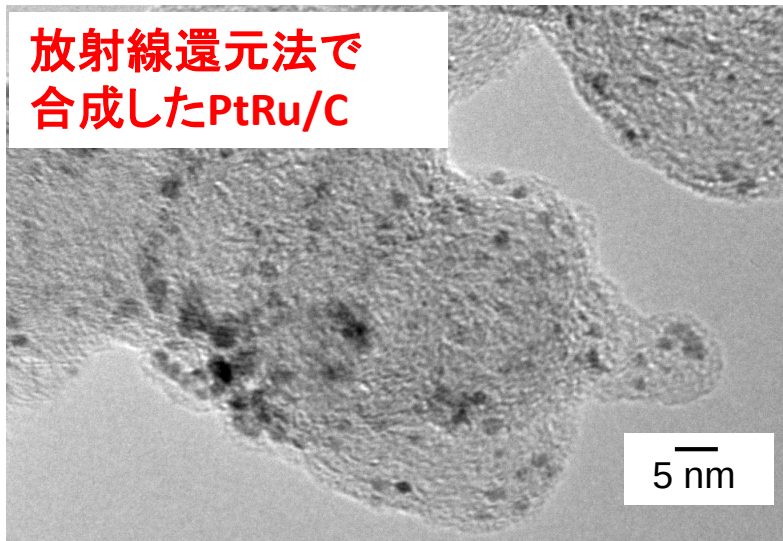


Pt 約1g/カート

- ✓ 高線量率、照射時間は数秒
- ✓ 透過力低、反応系は数百mL程度迄

➤ 水溶液・保護材フリーの系でありながら、粒子の微細化が可能

放射線還元法で
合成したPtRu/C



期待する効果② 内部構造制御(合金／コアシェル)

金属イオンの酸化還元電位の序列

0.34 Cu:Cu²⁺

0.46 Ru:Ru²⁺

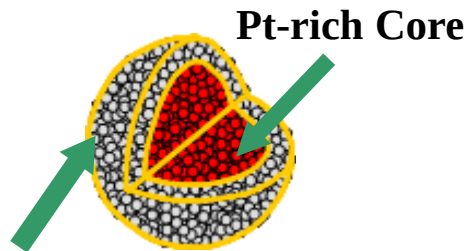
0.987 Pd:Pd²⁺

1.188 Pt:Pt²⁺

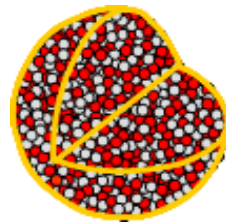
1.520 Au:Au³⁺

E⁰/V

Pt-rich Core / Ru-rich Shell Structure



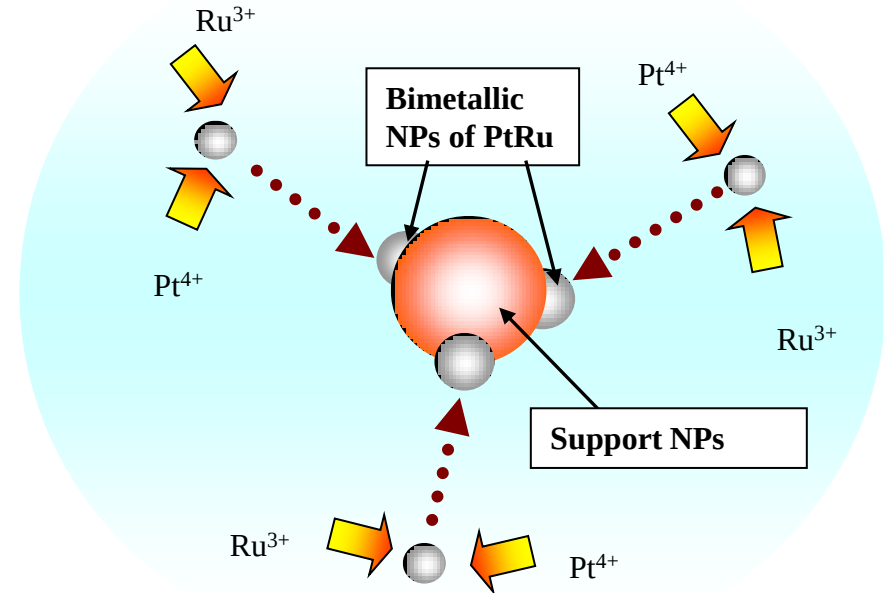
Ru-rich Shell



Alloy Structure

➤ PtとRuの場合、酸化還元電位の序列により、Ptコア-Ruシェル構造を取りやすい

電子線還元法で期待される過程



➤ 反応時間はわずか数秒

- ✓ 超高濃度の還元種が存在する特殊反応場
- ✓ 酸化還元電位差を無視した、PtとRuの同時還元の可能性

期待する効果② 内部構造制御(合金／コアシェル)

参考：放射線還元法で合成された二元系金属コロイドの例

Table 1 Bimetallic nanoparticle colloids synthesized by radiochemical process.

Elements	Structure	Elements	Structure
Ag/Au	Core-Shell	Au/Pd	Core-Shell
AgAu	Alloy	AuPd	Alloy
Au/Ag	Core-Shell	Au/Pt	Core-Shell
Ag/Cd	Core-Shell	Pt/Au	Core-Shell
Ag/Cu	Core-Shell	Au/Pb	Core-Shell
Ag/In	Core-Shell	Au/Cd	Core-Shell
AgPd	Alloy	AuSn	Alloy
Pd/Ag	Core-Shell	CuCd	Alloy
AgPt	Alloy	CuPd	Alloy

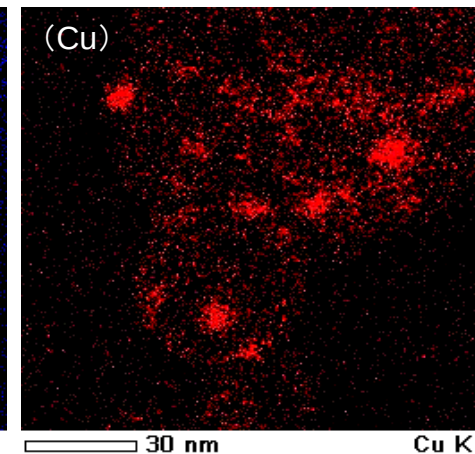
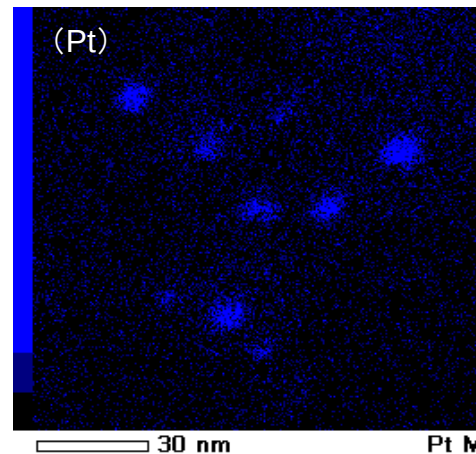
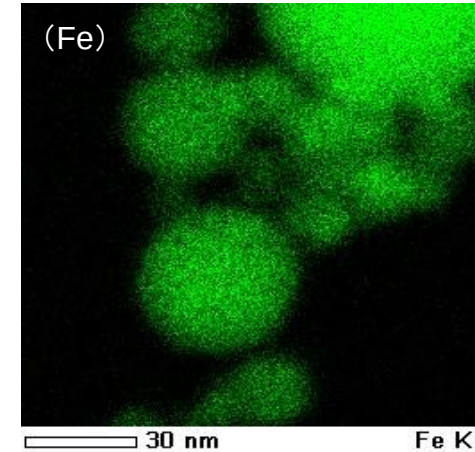
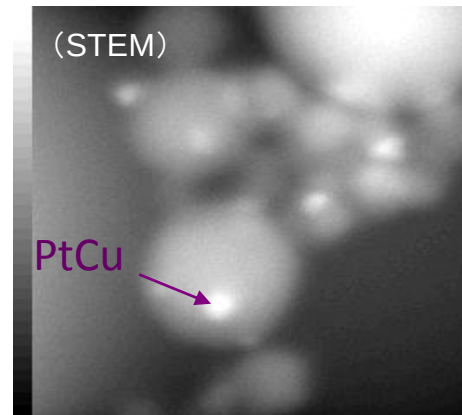
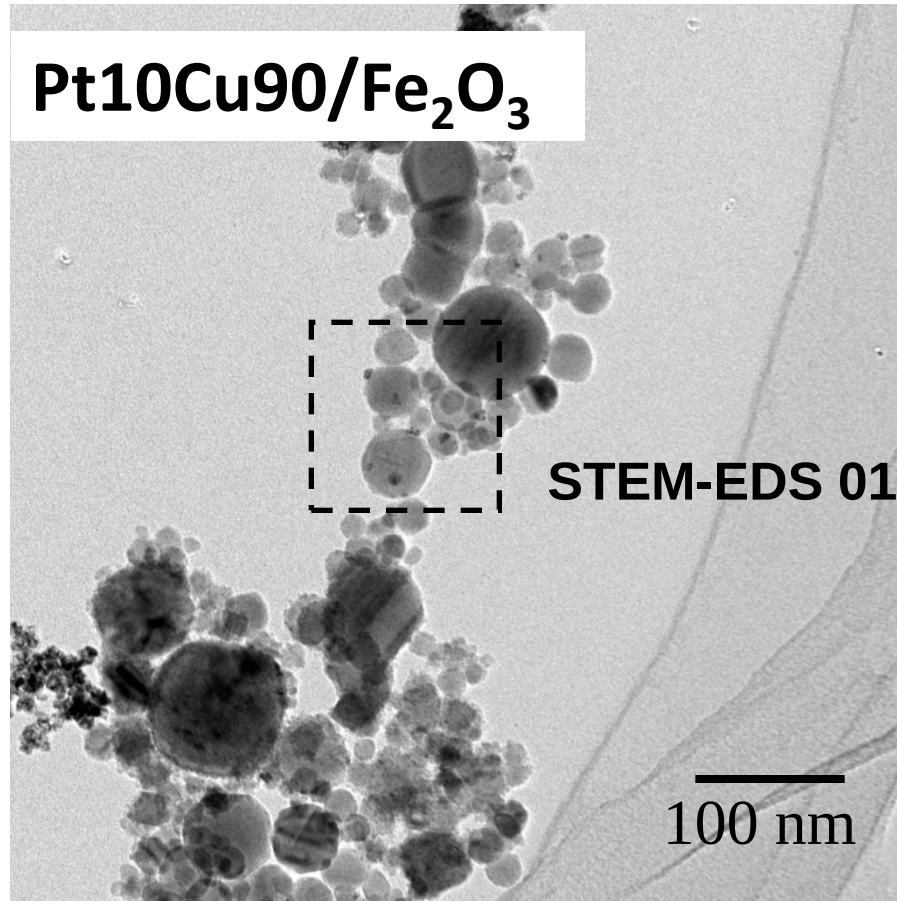
J. Belloni, *Catalysis Today*, 113 (2006) p.141

- 金属コロイド(担体無し)の系には、Belloniらが網羅的に検討
- 放射線の線量率や、出発原料金属イオンの酸化還元電位により、コアシェルや合金を制御

課題

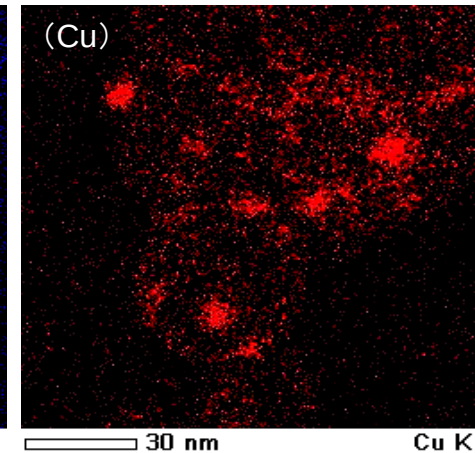
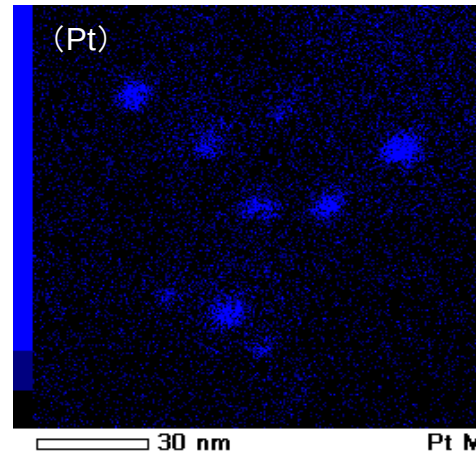
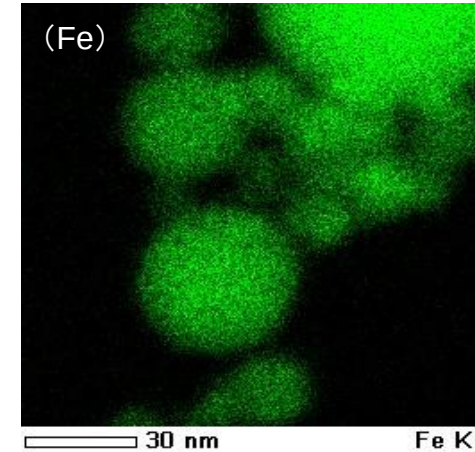
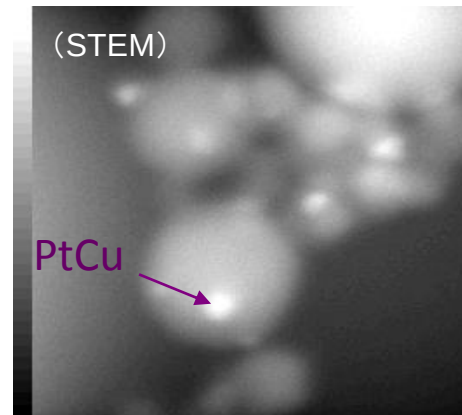
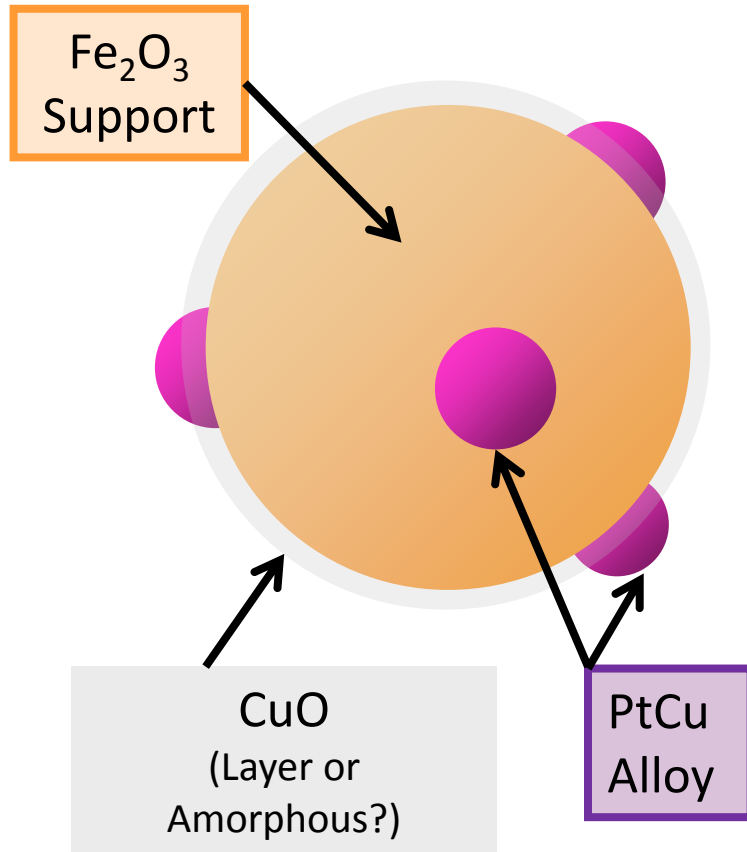
- ※微細構造の評価技術は未熟、エビデンスとして不十分な場合が多い。
- ※コロイド粒子の合成、保護材高分子を使用。触媒活性低下要因の恐れ。

期待する効果③ 主触媒 & 助触媒 同時析出



主触媒であるPtCu合金と、助触媒であるCuOが同時析出
(水溶液系、1ポットプロセス、加熱処理不要)

期待する効果③ 主触媒 & 助触媒 同時析出



主触媒であるPtCu合金と、助触媒であるCuOが同時析出
(水溶液系、1ポットプロセス、加熱処理不要)

まとめ

放射線還元法の特徴を生かすことで、
種々の複合ナノ粒子材料を合成できる。

- 多様な金属種 & 担体の組み合わせが可能
- 商業用放射線施設の利用、大量合成展開可
- 水溶液系、保護材フリー、加熱処理不要
- 貴金属粒子の粒子径制御、担持量制御
- 内部構造の制御可能(合金／コアシェル)
- 主触媒(金属)と助触媒(酸化物)の同時析出可能

研究展開として・・・

- XAFS法等による高度なナノ材料解析技術
- 燃料電池やナノバイオといった分野への応用

謝辞

Laboratory Staff

T. A. Yamamoto, T. Nakagawa, T. Kinoshita, J. Kugai, Y. Okubo,
Students

Irradiation Experiments

K. Ueno (Japan Electron Beam Irradiation Service, LTD.)

T. Ikeda (ISIR, Osaka University)

T. Kojima (Department of Engineering, Osaka Prefecture University)

Biotechnological Applications

T. Doi (Grad. Sch. Pharmaceutical Science, Osaka Univ.)

S. Nakagawa (Grad. Sch. Pharmaceutical Science, Osaka Univ.)

Y. Koga (Grad. Sch. Engineering, Osaka Univ.)

T. Okada, (Grad. Sch. Pharmaceutical Science, Osaka Univ.)

Y. Mukai, (Grad. Sch. Pharmaceutical Science, Osaka Univ.)

T. Yoshikawa (Grad. Sch. Pharmaceutical Science, Osaka Univ.)

M. Morita (Immunology Frontier Research Center, Osaka Univ.)

Students

Catalytic Applications

H. Daimon (Hitachi Maxcell Ltd.)

T. Onodera (Hitachi Maxcell Ltd.)

Dong Hyun Kim (Kyungpook National University, Korea)