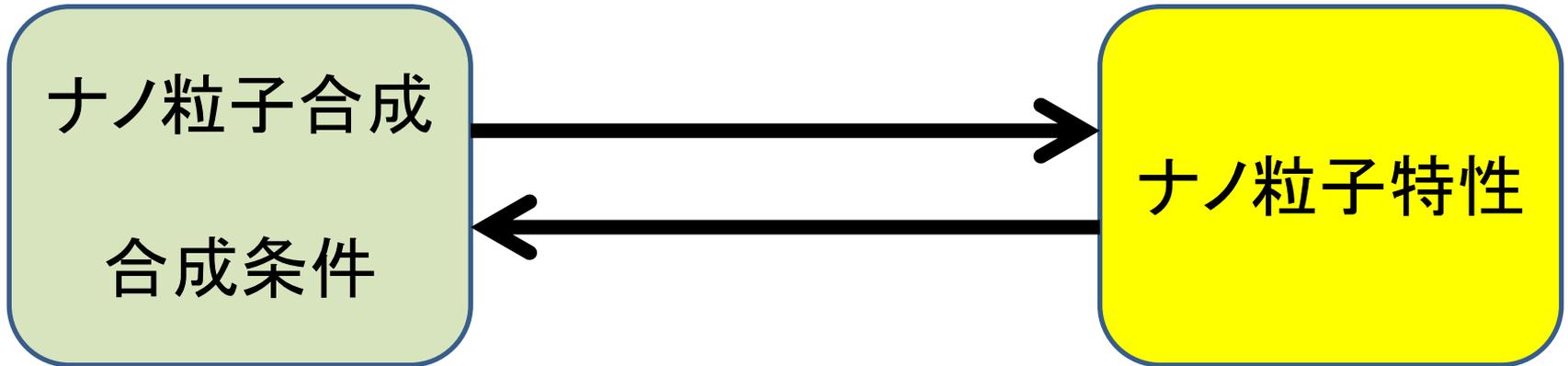


放射線法で得られる材料のXAFS を含めた多角的ナノ構造解析

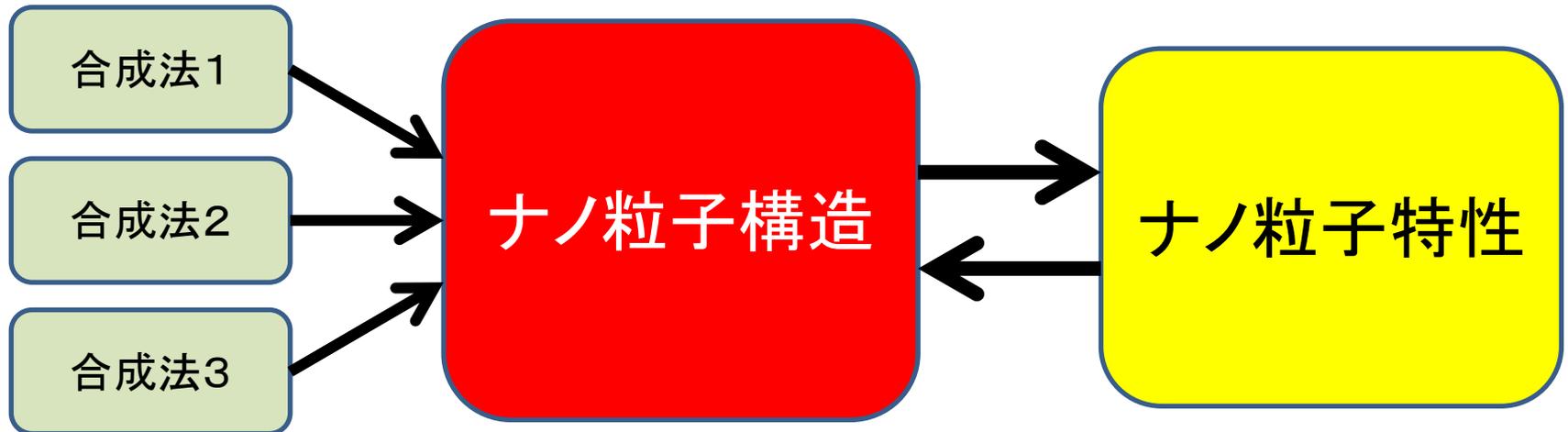
阪大 中川貴
高エネ研 仁谷浩明

ナノ粒子の特性と構造

多くの論文では、合成条件と特性の相関を取っている



合成条件: 濃度、混合比、温度、添加量、反応時間...



本質的に相関があるのはナノ粒子の構造と特性である

ナノ粒子の構造評価

ナノ粒子の構造を決める要素

- ✓ 形状・・・球状、正六面体、正八面体、etc.
- ✓ 粒子径・・・直径、辺長、etc.
- ✓ 結晶構造・・・立方晶、六方晶、結晶子、etc.
- ✓ 粒子構造・・・コア/シェル、合金、etc.
- ✓ 表面状態・・・電位、被覆、凹凸、etc.
- ✓ 凝集状態・・・2次粒子径、凝集形状、etc.
- ✓ 担体・・・形状、材料、結合、etc.
- ✓ 組成、温度、雰囲気など

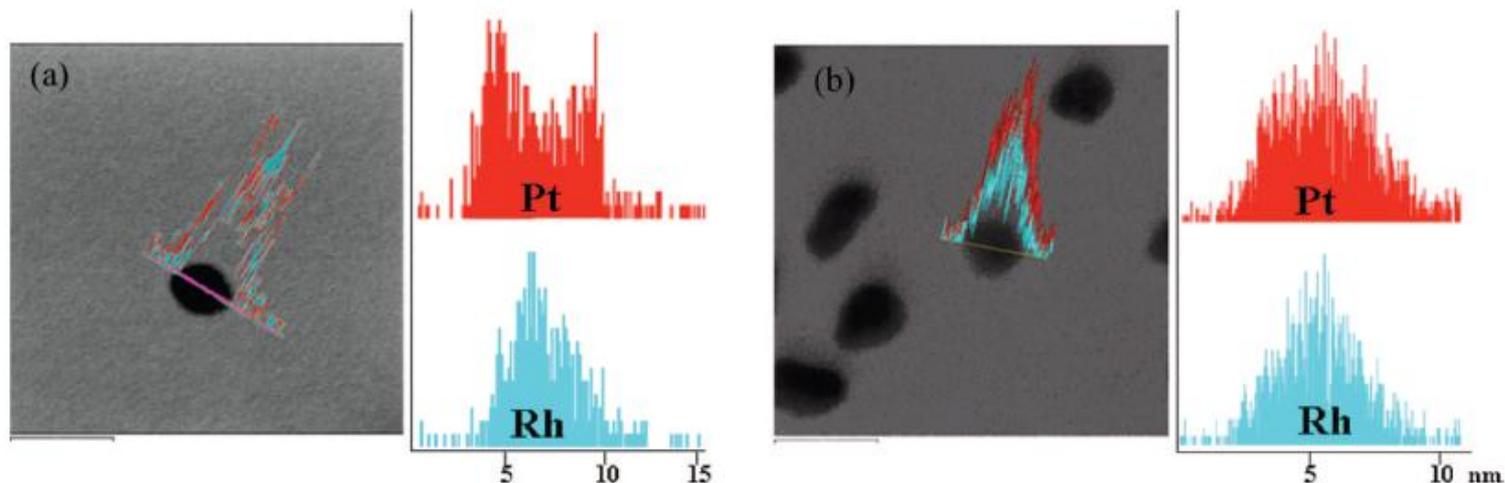
構造を評価する方法

TEM, SEM, XRD, DLS, FT-IR, UV-vis, ICP, BET, CVなど

一粒の粒子を評価するのか？

粒子の集合全体の平均を評価するのか？

粒子構造の評価



J. AM. CHEM. SOC. 2008, 130, 17479–17486

ナノ粒子の特性（触媒活性、生化学分子スクリーニング能など）

一粒一粒の粒子について調べているわけではなく、
 μg 以上の量で評価している



粒子構造も粒子の集合全体の平均を評価することが必要

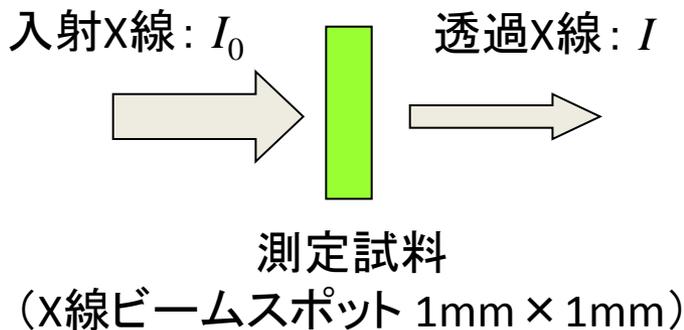
ナノ粒子の粒子構造の評価に有力な手法

X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)

X線吸収微細構造 (XAFS)

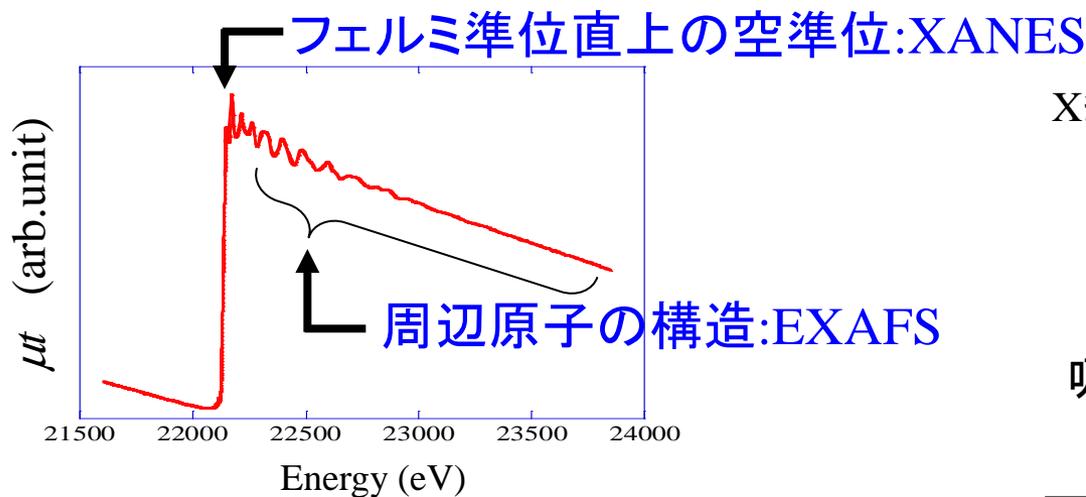
主な貴金属の吸収端 (keV)

Ru-K	22.1	Pt-L _{III}	11.5
Rh-K	23.2	Pt-L _{II}	13.3
Pd-K	24.4	Pt-L _I	13.8
Ag-K	25.5	Au-L _{III}	11.9
		Au-L _{II}	13.7
		Au-L _I	14.4

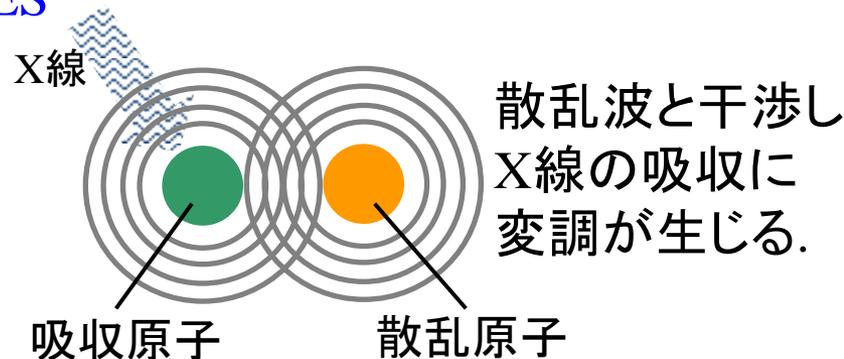


$$\mu t = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

元素選択的



Ru-K端X線吸収スペクトル



$$\chi(k) = \sum_j \frac{S_j N_j}{k R_j^2} F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin(2kR_j + \phi_{ij}(k))$$

XANES: 原子価・対称性を反映

EXAFS: 着目元素周辺の原子種、原子間距離、配位数を反映

合成手順と評価方法

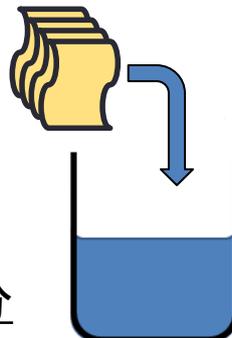
- 綿
- レーヨン1(紡績糸)
- レーヨン2(長繊維)
- キュプラ
 - ナイロン66
- ウール
 - アクリル
 - ポリプロピレン
 - ポリエステル

前洗浄済

水洗 15分
脱水 7分
乾燥

真空脱気: 20分

繊維



AgNO₃

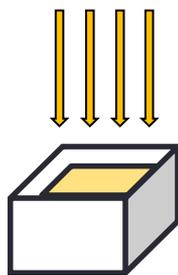
硝酸銀水溶液
2.0 ~ 10.0 mMに調整

繊維一枚(20 g程度)
当たり 500 ml

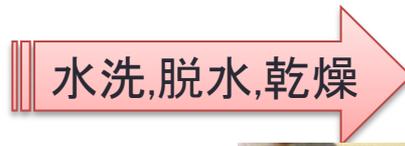


硝酸銀水溶液
含浸繊維

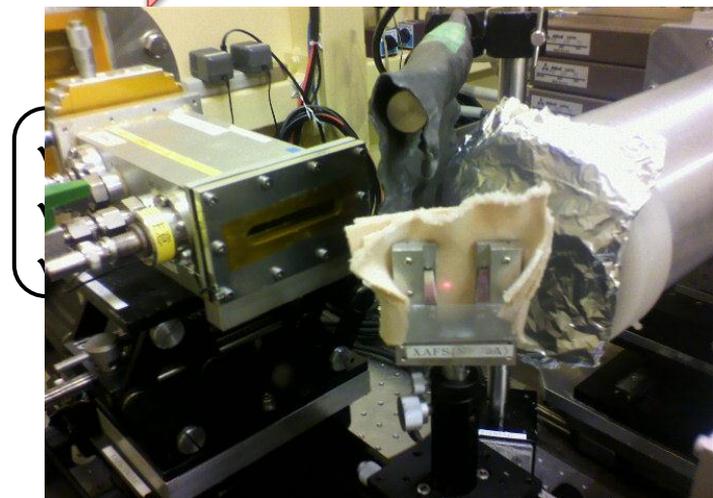
- ✓ 銀吸着量測定(ICP測定)
- ✓ XAFS測定



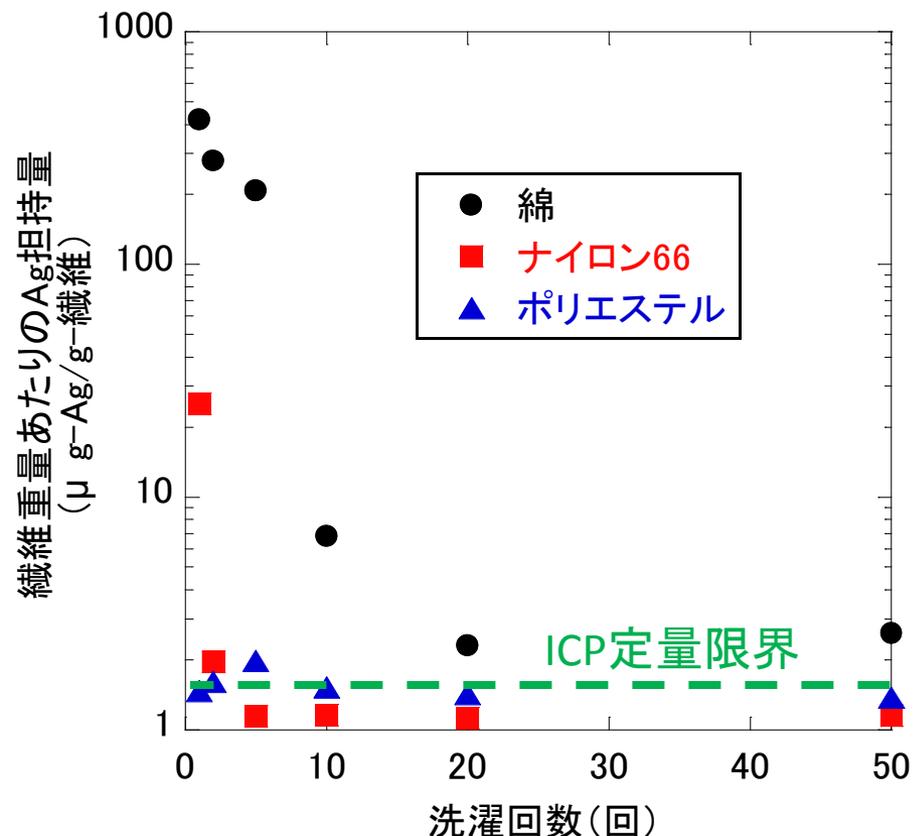
両面照射



日本電子照射サービス(株)
加速エネルギー: 4.8 MeV
表面線量: 20 kGy × 2
(表、裏両面)



洗濯回数と銀の担持量の関係と抗菌効果試験



洗濯回数とともにAgは徐々に繊維から脱離する

(使用菌種:黄色ブドウ球菌)		静菌活性値
銀ナノ粒子担持繊維 (綿、合成繊維)	洗濯前	≥ 5.6
	100回洗濯後	≥ 5.6
比較市販品 (Agフレッシュ)	洗濯前	≥ 5.6
	10回洗濯後	3.2

静菌活性値 = $\log[A] - \log[B]$
 (2.2以上で効果あり)
 [A]: 培養後の無加工布生菌数
 [B]: 培養後の加工布生菌数

JIS L 1902 「繊維製品の抗菌性試験方法及び抗菌効果」

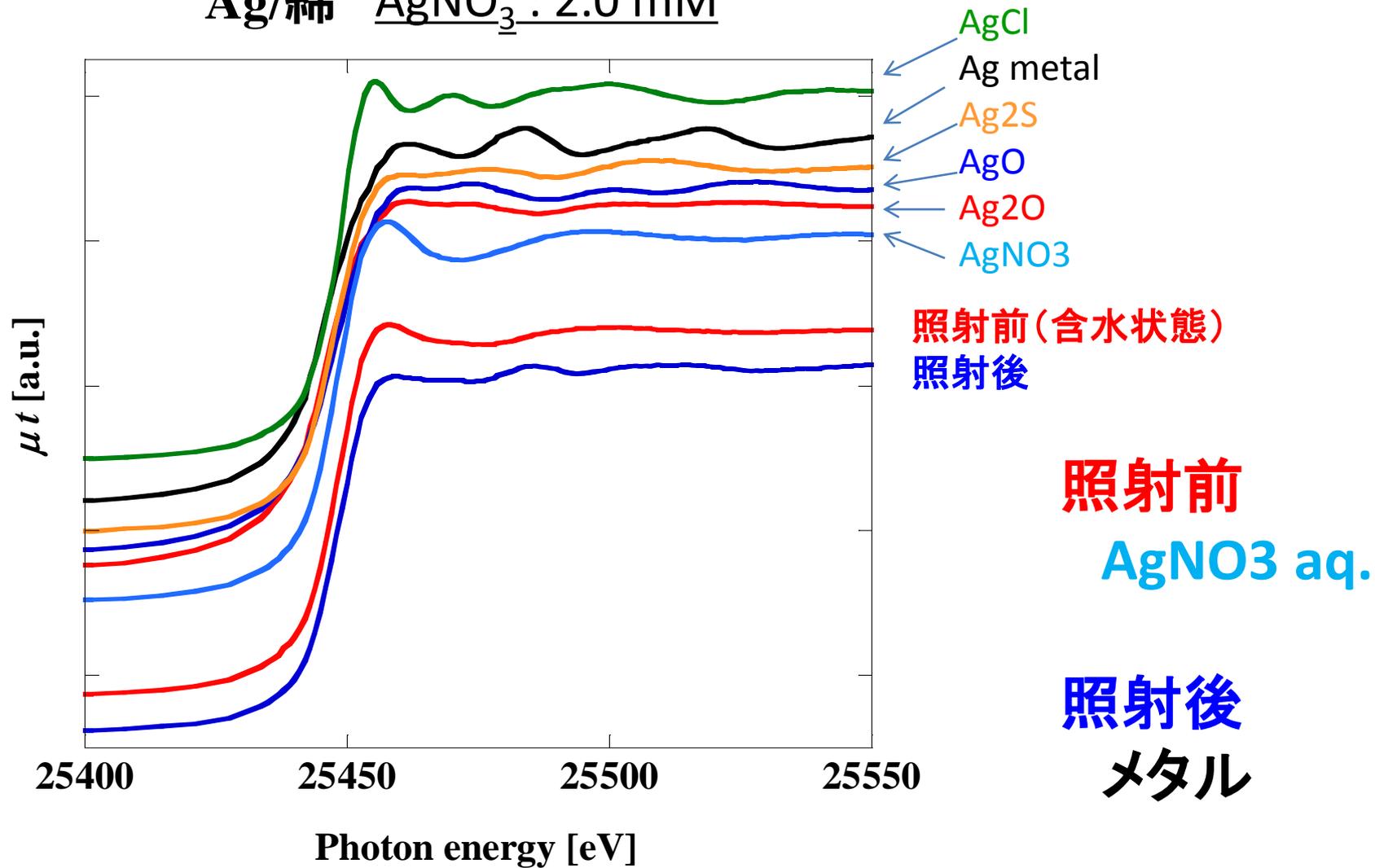
試験依頼先: (財) 日本繊維製品品質技術センター

非常に高い抗菌効果と洗濯耐久性を併せ持つ。

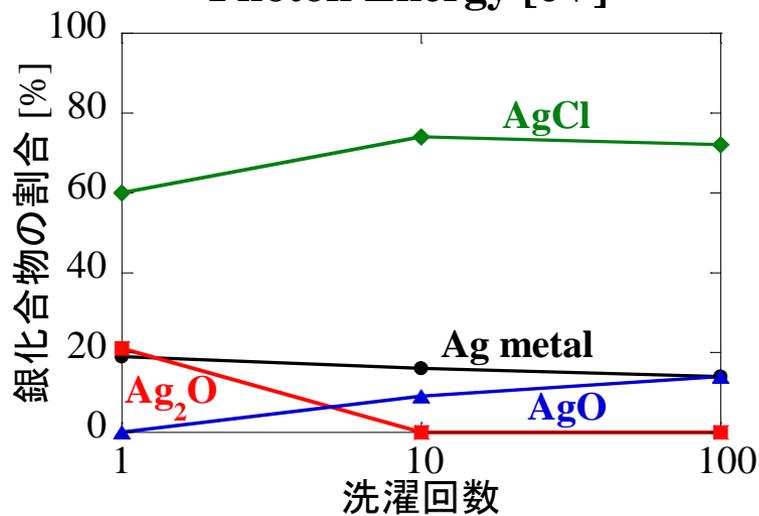
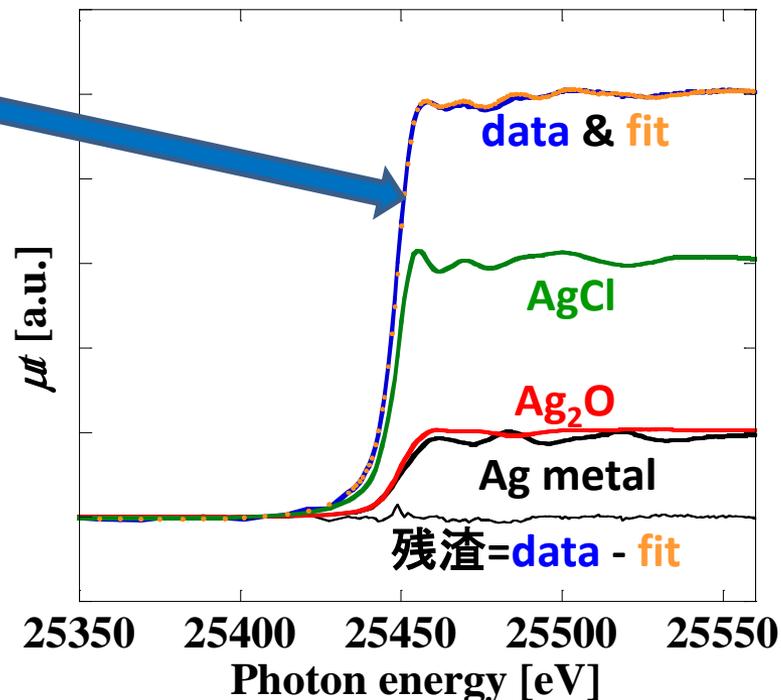
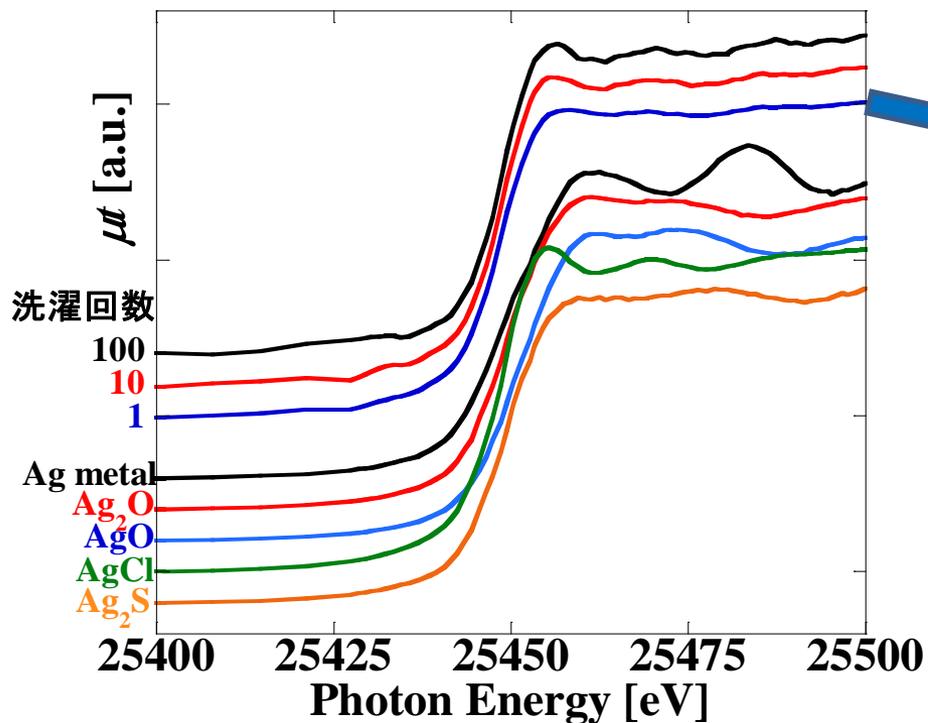
食品衛生現場や医療現場など幅広い用途が期待される

繊維における銀の状態 電子線照射前後のXANESスペクトルの比較

Ag/綿 AgNO₃ : 2.0 mM



洗濯後の抗菌繊維のXANESスペクトル(ナイロン66)



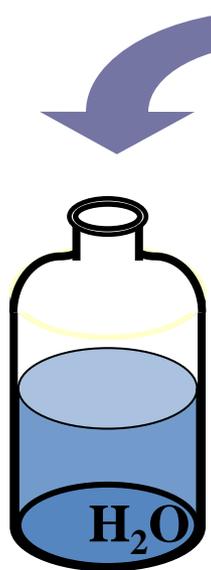
100回洗濯後も複数の化学種が存在

抗菌作用のある銀化合物
AgCl、Ag metal

の可能性が高い

極微量であっても、XAFSからナノ粒子の全体的な化学状態がわかる

電子線照射法によるPtRu/C粒子の粒子構造の解析例(EXAFS)



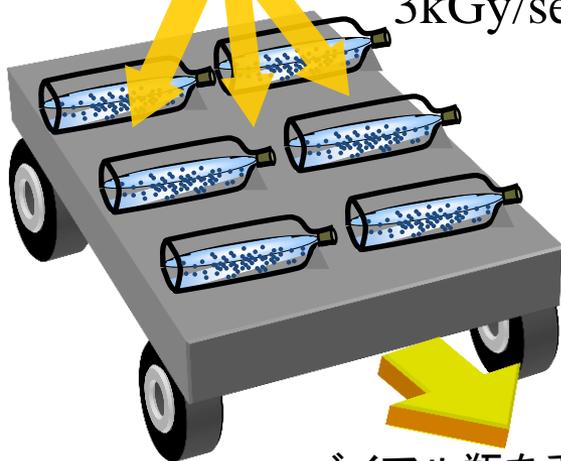
- ・ H_2PtCl_6 (Pt源)
- ・ RuCl_3 (Ru源)
- ・カーボンブラック (担体)
- ・2-プロパノール
- ・添加剤
- ・NaOH or HCl (pH調整剤)

変化したパラメータ

添加剤	<ul style="list-style-type: none">・ホスフィン酸・錯化剤 〔酒石酸〕 〔クエン酸〕	pH	<ul style="list-style-type: none">・pH2・pH3・pH5・pH7
カーボン担体	<ul style="list-style-type: none">・Vulcan XC-72R・Ketjenblack EC300J・SUNBLACK X15		

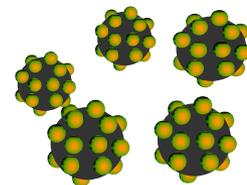
電子線

3kGy/sec, 6秒照射



バイアル瓶を乗せたカートが移動

ろ過
乾燥



合金ナノ粒子の合成

錯化剤の添加効果

標準酸化還元電位

(Pt²⁺→Pt) **1.19** [V vs. NHE]



(Ru³⁺→Ru²⁺) **0.25** [V vs. NHE]

(Ru²⁺→Ru) **0.46** [V vs. NHE]

通常の合成

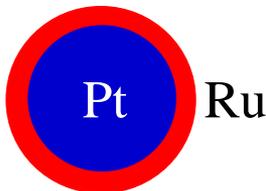
PtとRuの標準酸化還元電位の差が大



PtとRuが別々に還元



Ptリッチコア/Ruリッチシェル



錯化剤を添加して合成

貴金属イオンの新たな錯体を形成
酸化還元電位の差が縮まる



PtとRuがほぼ同時に還元



粒子全体が合金化

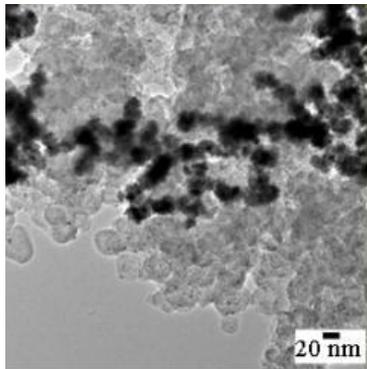


TEM観測

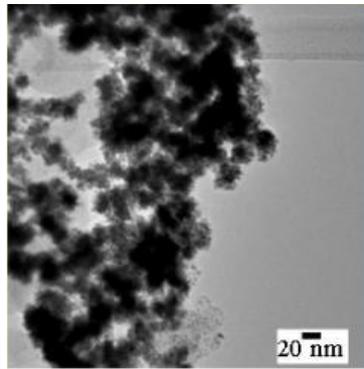
酒石酸(錯化剤)添加サンプルTEM画像

PtRu粒子合成pH

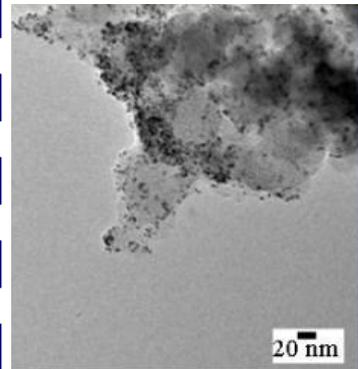
pH2



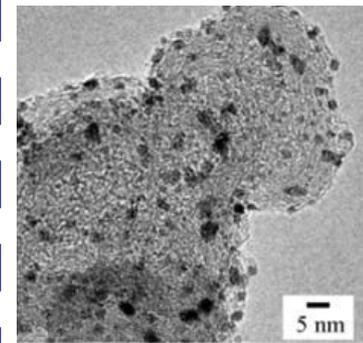
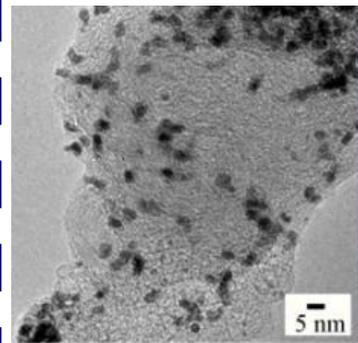
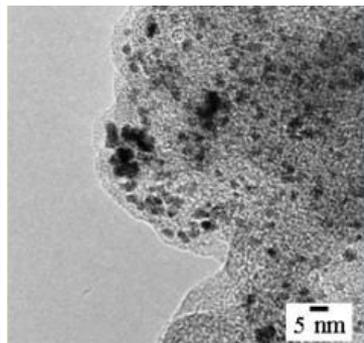
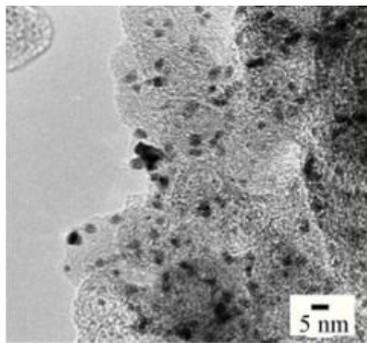
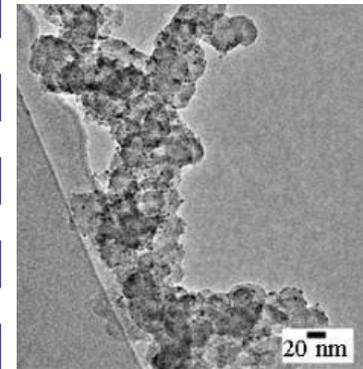
pH3



pH5



pH7



平均粒径

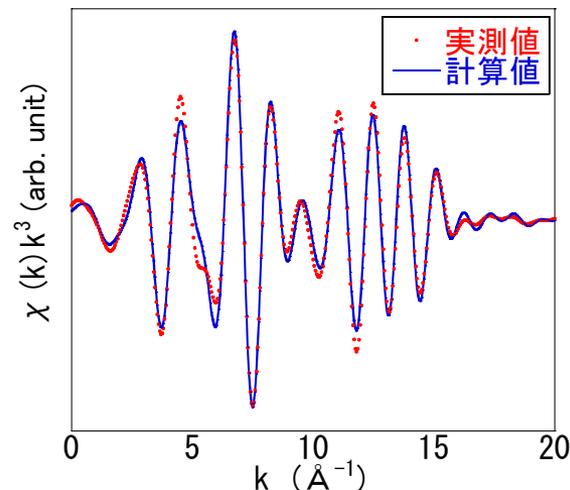
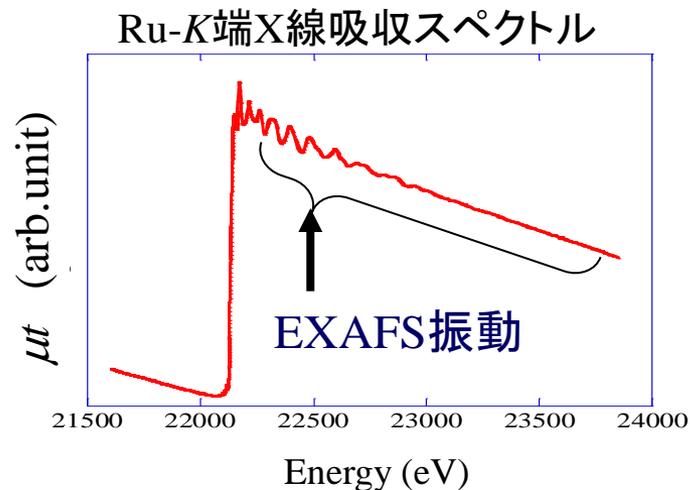
2.4 nm

2.5 nm

2.8 nm

1.6 nm

EXAFSによる二元金属ナノ粒子の微視的構造解析



$$\chi(k) = \sum_j \frac{S_j N_j}{k R_j^2} F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-\frac{2R_j}{\lambda_j(k)}} \sin(2kR_j + \phi_{ij}(k))$$

N_j : 配位数
 R_j : 原子間距離
 σ_j : デバイワラー因子

$N_{\text{Ru-Pt}}$: Ruの周囲のPtの配位数 $N_{\text{Ru-Ru}}$: Ruの周囲のRuの配位数 $N_{\text{Ru-O}}$: Ruの周囲のOの配位数

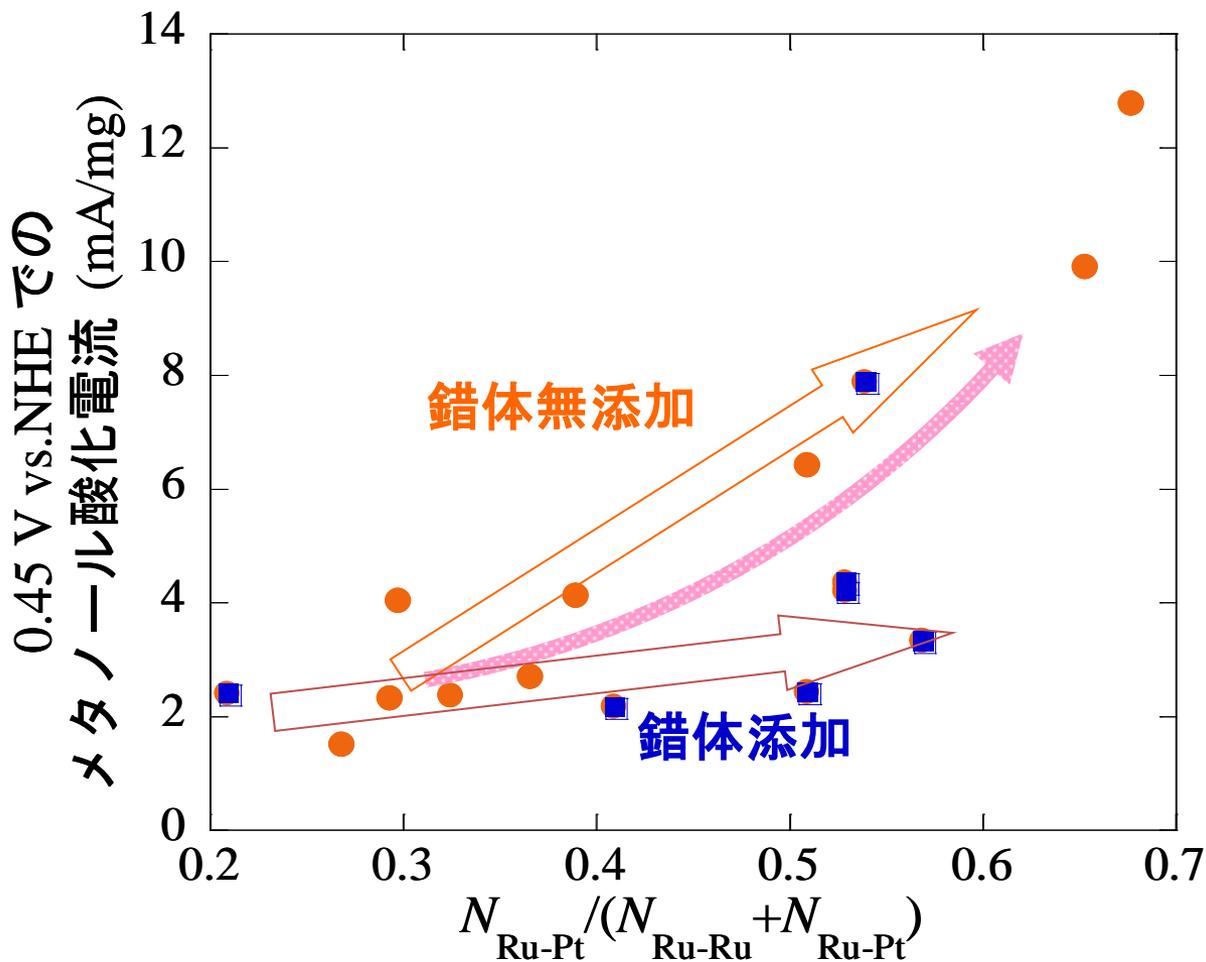
ペアリングファクタP
合金化の指標

$$P_{\text{Ru}} = \frac{N_{\text{Ru-Pt}}}{N_{\text{Ru-Ru}} + N_{\text{Ru-Pt}}} \quad P_{\text{Pt}} = \frac{N_{\text{Pt-Ru}}}{N_{\text{Pt-Pt}} + N_{\text{Pt-Ru}}}$$

サーフェイスファクタS
粒子表面配置の指標

$$S_{\text{Ru}} = \frac{N_{\text{Ru-O}}}{N_{\text{Ru-Ru}} + N_{\text{Ru-Pt}}} \quad S_{\text{Pt}} = \frac{N_{\text{Pt-O}}}{N_{\text{Ru-Ru}} + N_{\text{Ru-Pt}}}$$

触媒活性とXAFSパラメータの相関



錯体無添加

$$S_{\text{Ru}} = N_{\text{Ru-O}} / (N_{\text{Ru-Ru}} + N_{\text{Ru-Pt}}) > 0.7$$

Ruは粒子表面に

Ptリッチコア/Ruリッチシェル

錯体添加

$$S_{\text{Ru}} = N_{\text{Ru-O}} / (N_{\text{Ru-Ru}} + N_{\text{Ru-Pt}}) < 0.6$$

Ruは粒子内部に

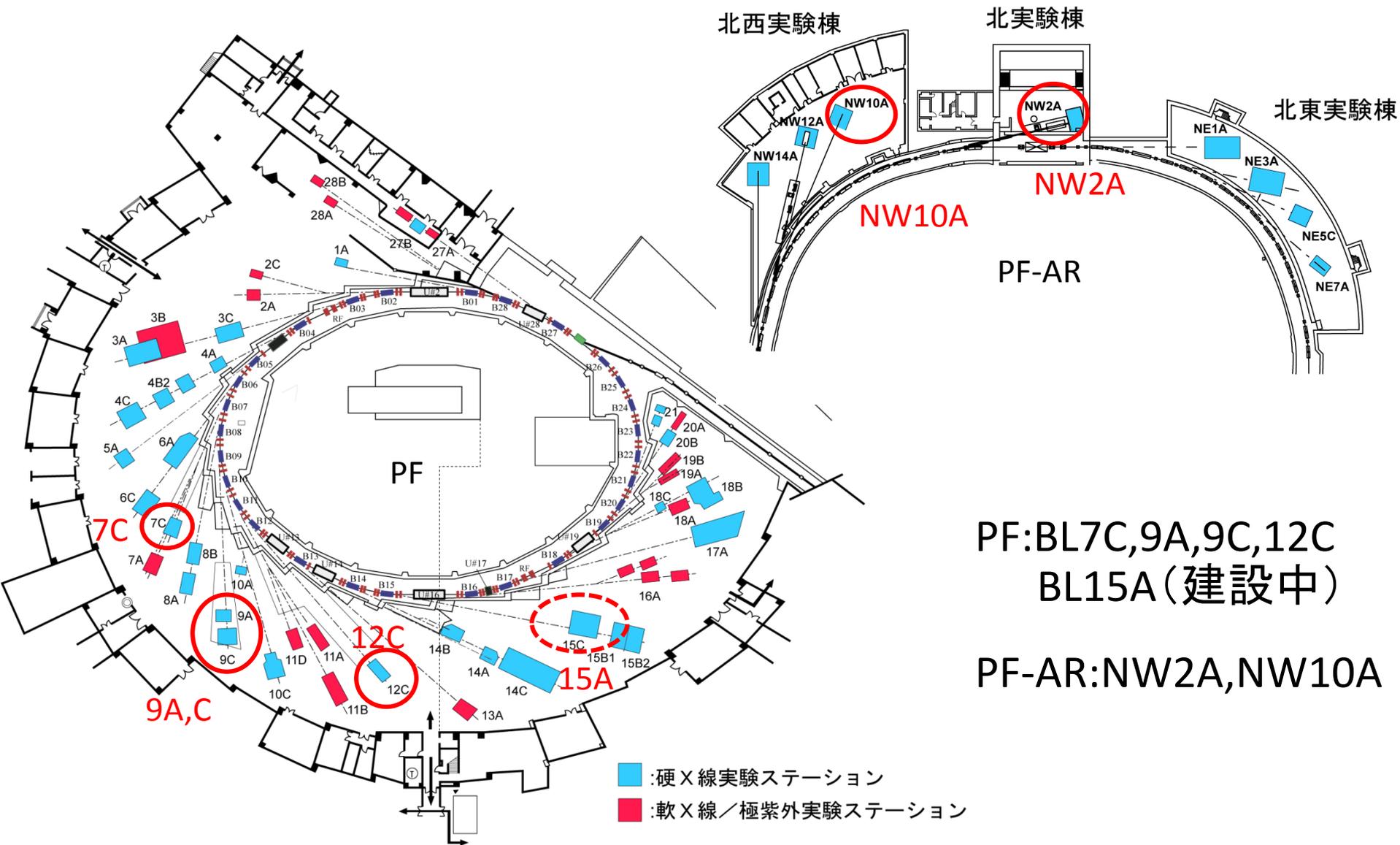
PtRu合金

- Ptリッチコア/Ruリッチシェル粒子については、Ruの隣にPtが配位するほどメタノール酸化活性が高い。
- PtRu合金粒子はRuから見たPtの配位数の割合が高くなっても、メタノール酸化活性はほとんど変化しない。



PF-硬X線XAFS測定の現状とこれから

PF XAFSビームライン



PF:BL7C,9A,9C,12C
BL15A(建設中)

PF-AR:NW2A,NW10A

- :硬X線実験ステーション
- :軟X線/極紫外実験ステーション

PFで実施できるXAFS測定①

- 通常(ステップスキャン、透過・蛍光)の測定
 - BL7C、BL9A、BL9C、BL12C、NW10A
 - 世界中の施設から「普通の」XAFS測定ができるBLが無くなってきている中で、これだけの従来型BLを維持している(利用率100%、ユーザーのニーズを反映)
 - エネルギー範囲 2.1~42 keV
 - K端測定ではPからCeまで測定可能
 - L端測定も含めればPより重い元素は全て測定可能
 - 触媒で重要となるPt、Pd、Agといった元素のL端、P、Sなどの添加物・残留物の測定も大気圧で測定可能

PFで実施できるXAFS測定②

- 高速(時分割)測定

- QuickXAFS (BL7C、BL9A、BL9C、BL12C、NW10A)

- 分光器を高速スキャンするシンプルな方法のため通常測定用の試料が生かせる
- 時間分解能は10sec~であり、電池の充放電や加熱試験など分オーダーの反応追跡が可能

- DispersiveXAFS (NW2A)

- 透過測定のみだが2msの時間分解能
- ガス導入時の触媒挙動や電極活物質の挙動などミリ秒オーダーの反応追跡が可能

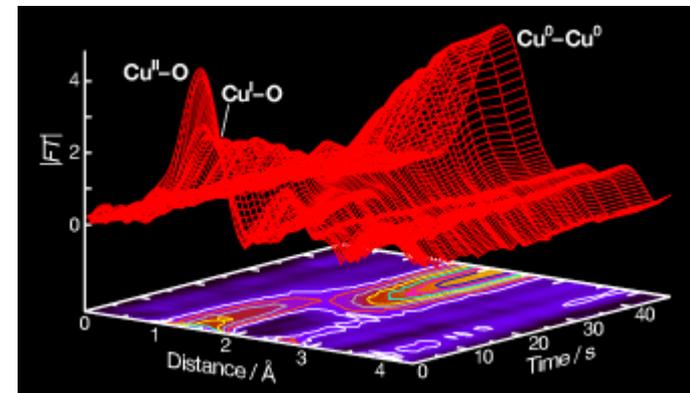


図 Cu(II)のCOによる還元反応の追跡

PFで実施できるXAFS測定③

- 微量試料測定

- 19素子Ge-SSD蛍光XAFS (BL9A、BL12C、NW10A)

- 数百ppmオーダーの微量元素測定が可能
- 材料への添加物や微量担時触媒等の測定が可能
- 2011年よりデジタル処理システムを導入し、ハイスループット化に成功
- 全蛍光スペクトル収集モードを搭載し、オフラインでのデータ処理 (ROIの切り直しやバックグラウンドの精密な除去) が可能となった



19素子Ge-SSD

今後のXAFS測定①

- 微量試料+時間分解測定
 - 19素子SSD蛍光QuickXAFS
 - 19素子SSDとQXAFSの組み合わせ
 - ステップスキャンで発生する無効時間を短縮する
 - テストシステムの構築中
 - 蛍光DispersiveXAFS
 - 後置分光システムによるDXAFSでの蛍光測定
 - システムは設計段階

デバイスとして動作状態の触媒(透過法では測定できない)のin situ測定への応用を期待

今後のXAFS測定②

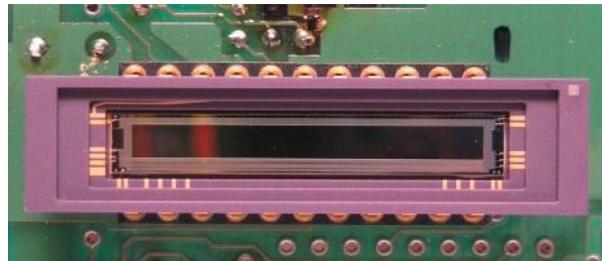
- 微小領域測定(+マッピング)

- 検出器による方法

- 空間分解能を持つ検出器+ワイドビーム
 - 25 μm \times 1024素子の一次元フォトダイオードアレイシステム
 - 例)劣化セメント表面のカルシウム化合物分布の解析(セメントメーカー)
 - X線CCDによる二次元イメージングXAFSシステム(分解能2 μm)
 - 例)ガラス固化体模擬試料の解析に利用(原研)

- ビームによる方法

- 放射光ビームを集光して位置分解能を実現
 - PF 新BL-15Aの建設(詳細は次ページ)



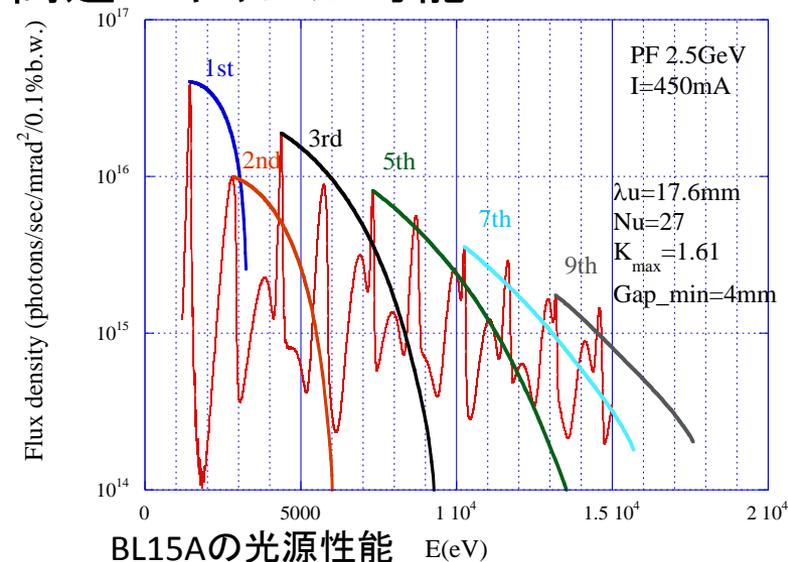
フォトダイオードアレイセンサ



X線CCD

今後のXAFS測定③

- マイクロビームXAFS/XRF/SAXSビームライン 新BL-15A
 - ビームサイズ 9(V) × 16(H) μm
 - フォトンフラックス 10^{11} phs/sオーダー(試料位置)
 - 強度はBL9Aと同等、輝度はBL9Aの1500倍
 - エネルギーレンジ 2.1~15 keV (Si(111)結晶)
 - QuickXAFSシステムの導入
 - アンジュレーター光源では初となるギャップ連動分光器制御によりピーク強度を維持したままの高速スキャンが可能
 - 燃料電池電極触媒の in situ測定等、不均一な物質構造への応用を期待
 - 2013年秋の供用開始予定



強力白色X線による貴金属イオンの還元

放射線(ガンマ線、電子線)

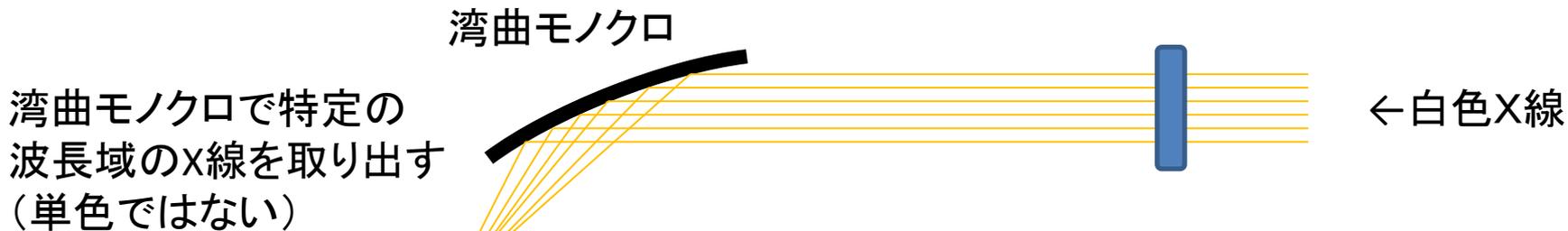


白色X線で還元できるのであれば、DXAFS測定による還元過程の追跡が可能？

研究目的

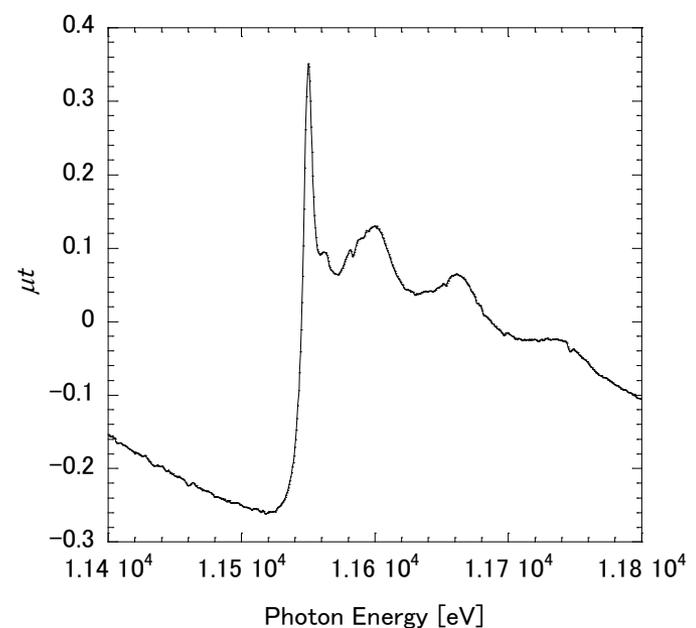
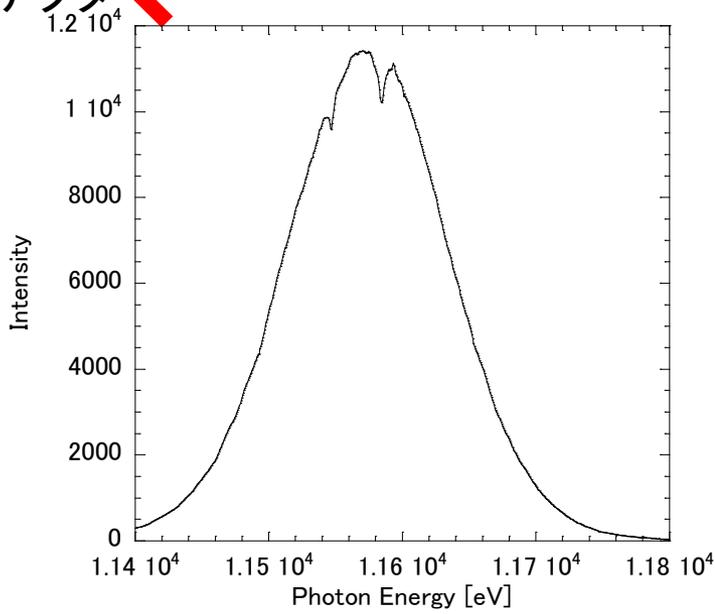
- PF-ARのNW2Aの白色X線でPtイオンの還元の可能性を調査する。
- 還元するのであれば、DXAFSにより還元過程のPt-LIII端の吸収スペクトルの変化を観測する。

照射配置



強力な白色X線を照射しながら、照射によって還元されるイオンの状態をXAFSで調べる

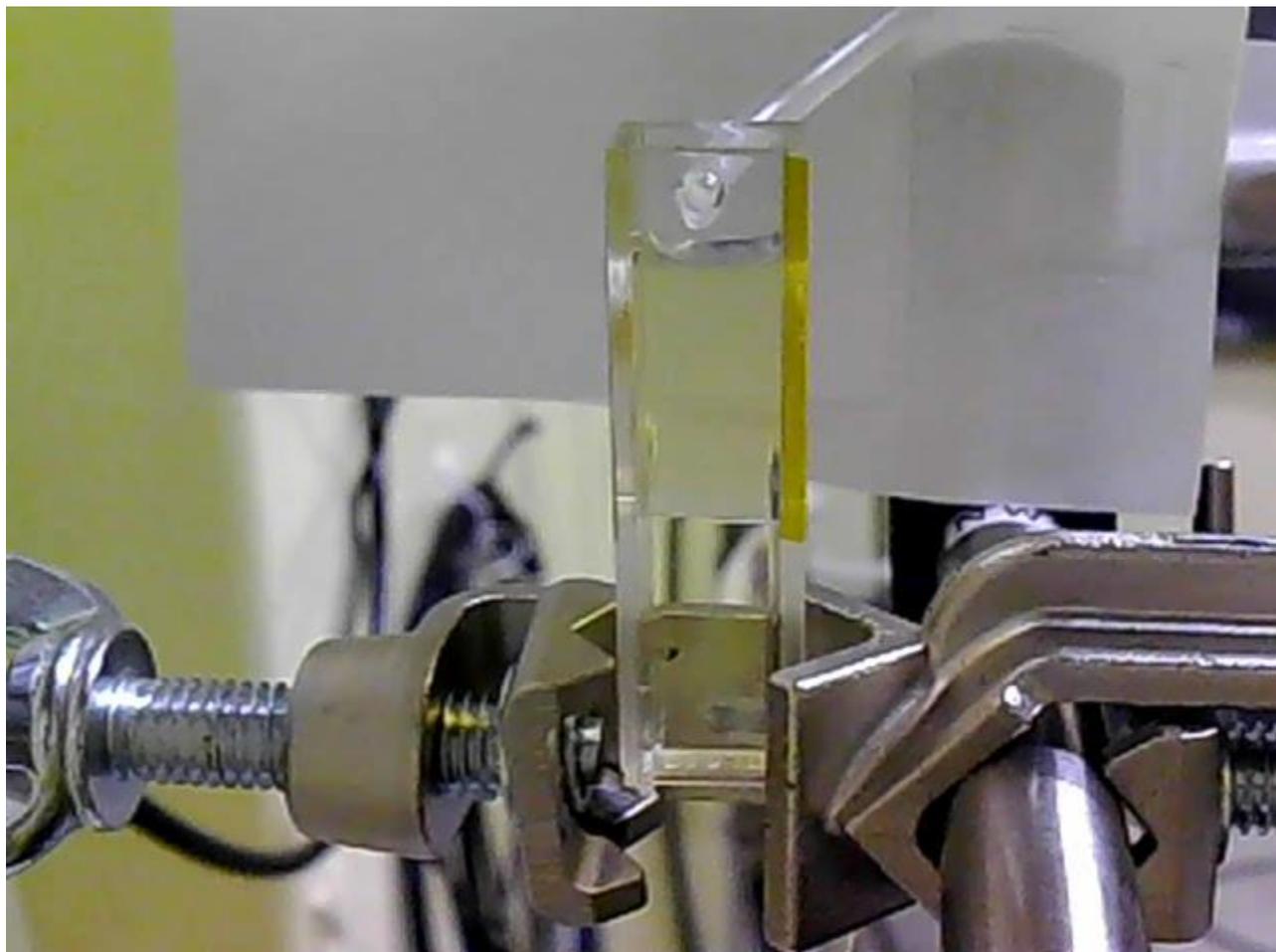
一次元ディテクタ



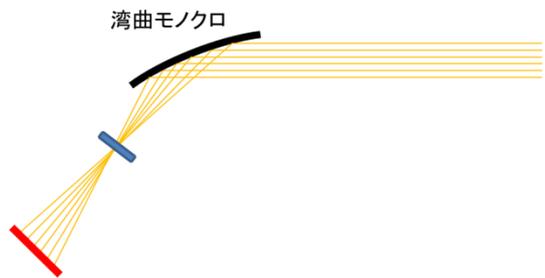
検討パラメータ: GAP、Pt濃度、2-プロパノール濃度、PVA濃度、窓材、照射時間

白色X線照射によるPtイオンの還元実験

Pt 5mmol、GAP 25 mm、1分30秒照射

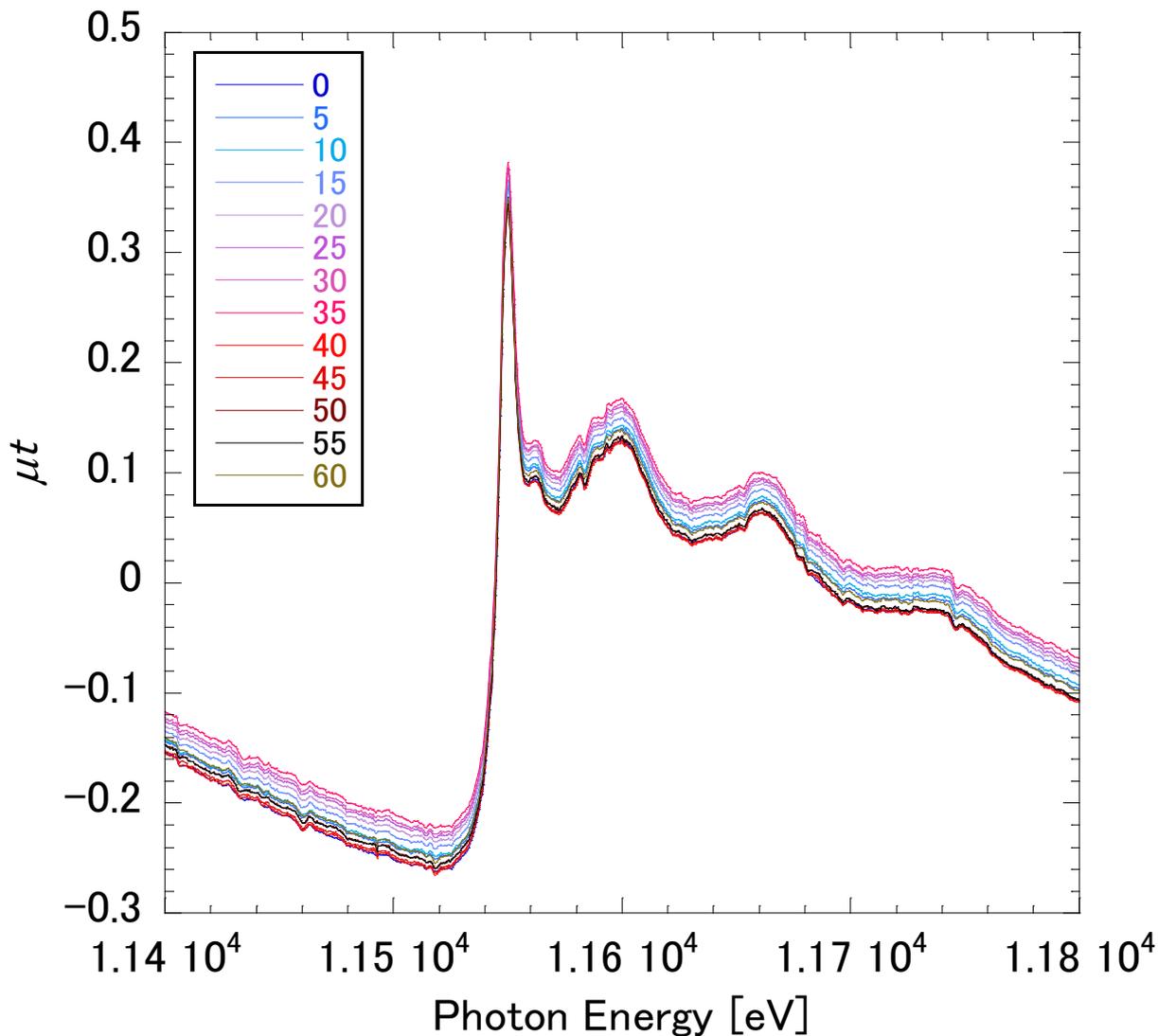


Focal position での照射(60分)

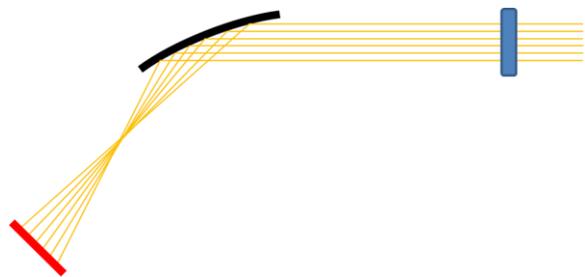


Pt	20 mM
2-プロパノール (還元補助剤)	0.5 vol%
PVA (コロイド保護剤)	0.1 wt%
GAP	23 mm

1時間の照射でも
スペクトルは全く変化せず
(色も変わっていない)

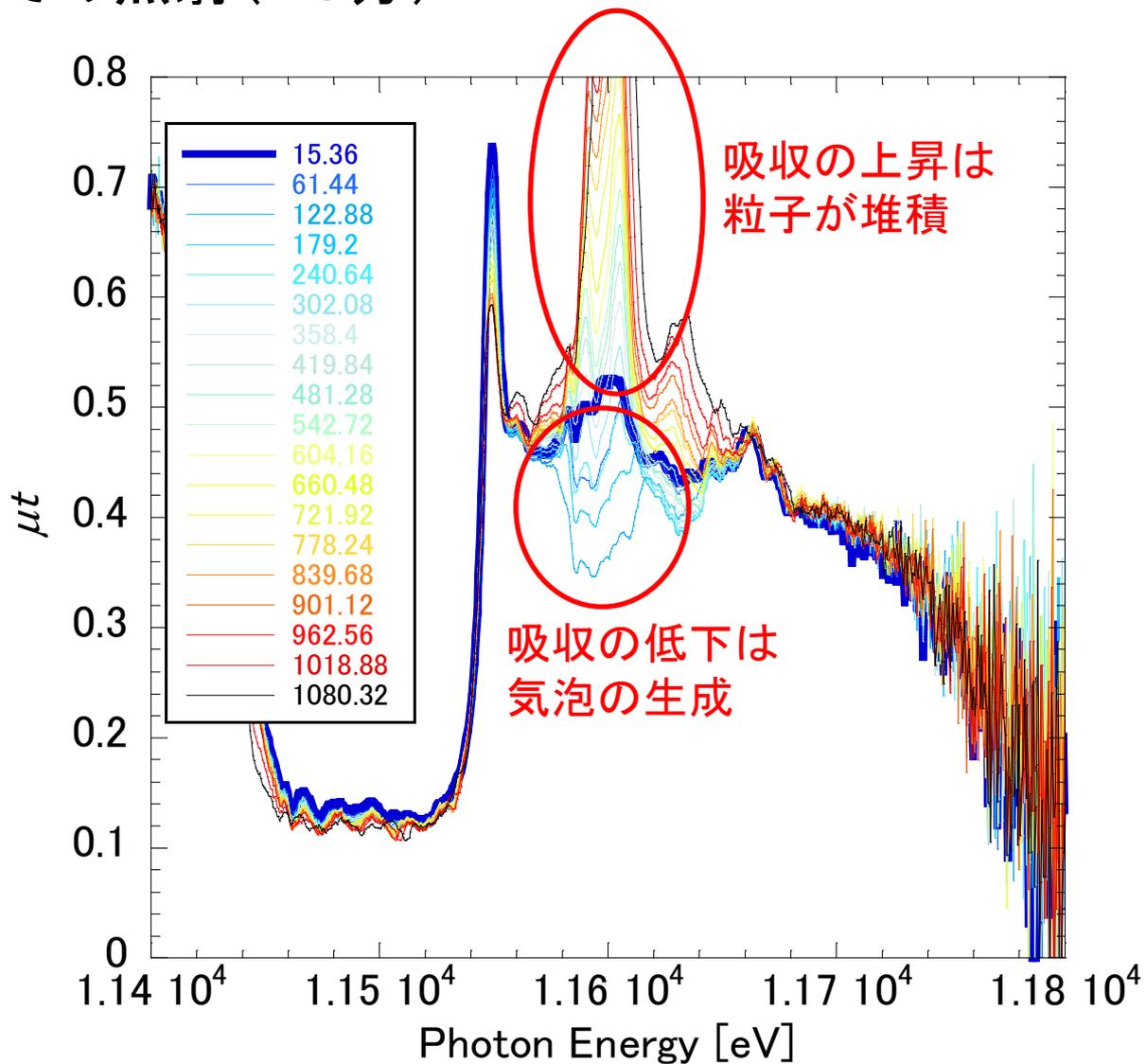


White x-ray positionでの照射(18分)



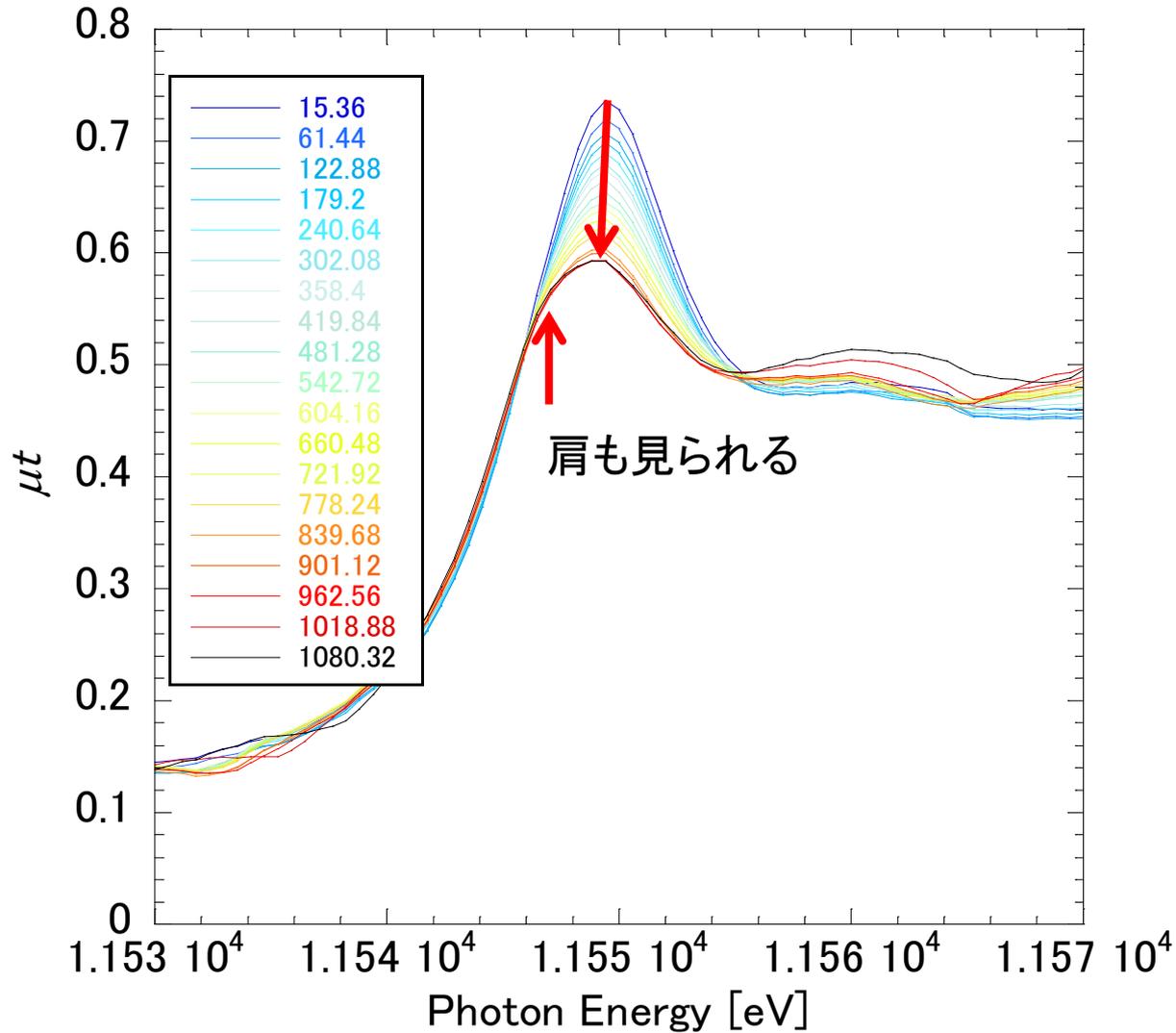
Pt 20 mM
2-プロパノール (還元補助剤) 0.5 vol%
PVA (コロイド保護剤) 0.1 wt%
GAP 23 mm

気泡の生成も粒子の堆積もない条件を模索中



White x-ray positionでの照射(1stピークに着目)

ピークが低下
ピークが左にシフト } イオン→メタル



今後行いたい研究

