

## 建設・改造ビームラインを使って

## NW10A を利用した金属ナノ粒子の XAFS 測定

奈良女子大学生生活環境学部 原田雅史



## 1. はじめに

X線吸収原子近傍の局所構造や原子価状態を直接決定することができる XAFS 法は、その元素選択性と試料状態任意性などのユニークな特徴によって広範な化学分野で利用されている。PF の野村先生、北海道大学の朝倉先生をはじめ PF-XAFS ユーザーグループの皆様のご尽力により、1982 年以来使われていた XAFS 実験専用ビームライン BL-10B が 25 年近くの役目を終え、2006 年 3 月に PF-AR に 8 ~ 42 keV 域の XAFS 実験ビームライン NW10A として立ち上がった [1-3]。立ち上がり以降も順調に整備が進行し、数多くの研究成果が報告されている。Quick モードへの対応も通常モードでの利用研究と並行して行われ、また現在では 19 素子 SSD を使用して蛍光 XAFS 測定ができるようになっている。NW10A ビームラインの最新の性能や整備状況は、Web 上などに公開されている [1,4]。これらを利用し、*in-situ* 触媒反応の追跡などをはじめとする触媒化学、材料化学、環境科学、生物科学など幅広い研究分野で活発な研究が行われている。

従来の XAFS 実験では 1 つのスペクトルを得るのに 10 数分を必要とするため主に静的な状態解析に用いられてきたが、時分割測定が可能な検出系を組み込むことによって、時間の関数として金属原子近傍の状態変化を追跡することが可能となった。時間分解 XAFS から得られる動的な局所構造と原子価状態の情報は、その反応機構を解明する上で極めて重要な知見となる。特に、目的金属以外の元素が大量に存在する不均一系においては、元素選択性と試料状態任意性を持つ XAFS 法の特徴が最大限に発揮される。

時間分解 XAFS スペクトルを測定する方法には観測する時間スケールや光学系の種類によって様々な方法がある。比較的容易に秒オーダーの時間分解測定が可能な高速掃引 XAFS 法 (Quick XAFS, QXAFS) は、通常のステップスキャンの光学系で、モノクロメータを連続回転させている間測定を繰り返して行うという手法である。通常の光学系が用いられることから、従来の XAFS と共存可能で、透過法以外の蛍光法、電子収量法も可能である。一方、ミリ秒オーダーの時間分解測定が可能な分散型 XAFS 法 (Dispersive XAFS, DXAFS) はポリクロメータと位置敏感検出器を組み合わせ、XAFS 全領域を同時に測定する方法である。しかし、試料の厚みムラの影響を受けやすく、サンプル調製に細心の注意が必要なことや測定モードが透過法に限られてしまうなどの弱点がある。観測時間スケールの違いはあるが、どちらの測定法も吸収原子近傍の局所構造と原子価状態を直接決定でき、反応のメカニズムの解

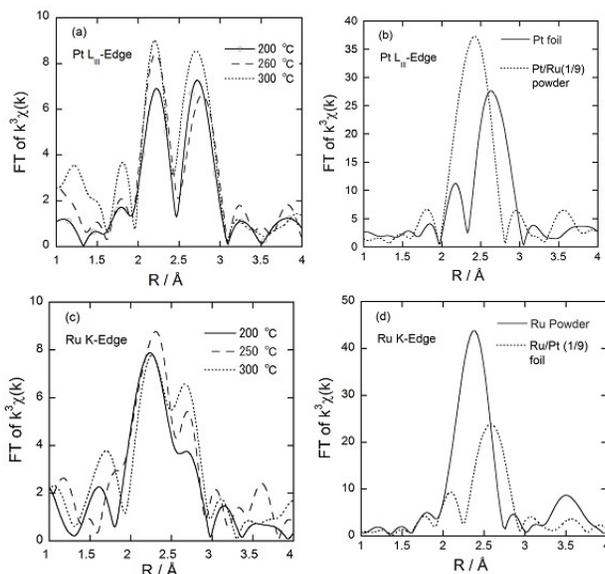
明に結びつく。時間分解 XAFS に関する解説は他に譲ることとして [5,6]、ここでは、硬 X線領域測定用に建設された NW10A で、これまで我々が行ってきた金属ナノコロイド粒子の XAFS 測定の取り組みの一部を紹介したい。

## 2. 高温高圧反応で合成した金属ナノ粒子の XAFS 構造解析

金属ナノ粒子は自動車排ガス浄化用の触媒、燃料電池用の高機能触媒、磁性材料などへの応用が期待されている。金属ナノ粒子の保護安定化剤として高分子や界面活性剤分子を利用し、溶液中で金属塩をアルコール還元法や紫外線で還元すると、粒子径が 3~4 nm 程度の高分子保護金属ナノ粒子が得られる [7]。金属ナノ粒子の合成には水素化ホウ素ナトリウム、ポリオールなどの還元剤を用いる場合も多く、粒径の制御と言う意味では保護安定化剤を選択するといった点での工夫しかできなかった。そのうえ大量の溶媒を使用し、生成効率の向上が望まれていた。

一方、臨界温度以上の状態で気相から液相領域まで連続的に密度を変化させることができる超臨界流体は、流体の温度や圧力を変化させることにより、反応速度、溶解度を大きく変化させることが可能である。この性質を利用した晶析の場としての超臨界水あるいは超臨界二酸化炭素を用いた研究は、新規機能性材料の合成方法として近年盛んに研究が進められている。そこで我々は、金属ナノ粒子を合成する手法として、超臨界水よりは温和な条件の亜臨界あるいは超臨界アルコール (またその水との混合溶媒) 中で、金属イオンの還元反応により金属ナノ粒子を合成する手法を試みた。例えば、ポリビニルピロリドン (PVP) を保護剤として用い、金属材料 (塩化ルテニウム、塩化白金酸) の水/エタノール (1/1) 混合溶液を高温高圧の反応セルに送液ポンプで流し込む方法 (これを「流通法」と呼ぶ) で瞬時に合成した。

*Ex-situ* XAFS 法や TEM 観察などから、流通法で得られた金属ナノ粒子 (あるいは二元金属ナノ粒子) の構造を決定し、常圧下 100°C で合成したナノ粒子との詳細な比較を行った [8]。これから示すデータは NW10A で測定して得られたものであるが、従来の BL-10B に比べると X線強度が高く、良好な S/N のスペクトルを得るのに必要な測定時間が短縮された。適切な温度 (200-300°C)、圧力 (30MPa)、反応時間によって合成された金属ナノ粒子は、粒径が 2 ~ 3 nm 程度で非常に単分散な粒径分布を持つことが分かった。Pt/Ru=1/1 のモル比で仕込んだ出発原料から得られた Pt/Ru 二元金属ナノ粒子の Pt-L<sub>III</sub> 吸収端と Ru-K 吸収端の EXAFS を測定したところ、Fig. 1 に示すフーリエ変換ス



**Figure 1**  
 (a) Temperature-dependence of Fourier transforms of EXAFS oscillation of Pt-L<sub>III</sub> edge for the colloidal dispersions of Pt/Ru(1/1) bimetallic nanoparticles produced by the reduction of the mixture solutions of Pt(IV) and Ru(III) salts with PVP at 30 MPa, and (b) Fourier transforms of EXAFS oscillation of Pt-L<sub>III</sub> edge for the Pt foil and Pt/Ru(1/9) alloyed powder. (c) Temperature-dependence of Fourier transforms of EXAFS oscillation of Ru-K edge for the colloidal dispersions of Pt/Ru(1/1) bimetallic nanoparticles produced by the reduction of the mixture solutions of Pt(IV) and Ru(III) salts with PVP at 30 MPa, and (d) Fourier transforms of EXAFS oscillation of Ru-K edge for the Ru powder and Ru/Pt(1/9) alloyed foil.

ペクトルが得られた。Pt-L<sub>III</sub>吸収端のFTスペクトルでは、Pt単独のナノ粒子においてPt-Pt結合に由来する1本のピークが2~3Åに見られるのに対して、Pt/Ru=1/1の二元金属ナノ粒子ではピークが2本に分裂し、Pt-Pt結合以外にPt-Ru結合の存在を示唆する結果となった。Ru-K吸収端のFTスペクトルにおいても同様にピークの分裂が観察されることから、Ru-Ru結合とRu-Pt結合の形成が支持された。さらに、保護剤としてポリビニルピリジン (P2VP) を用い、アセチルアセトナート塩 (Pd(acac)<sub>2</sub> と Pt(acac)<sub>2</sub>) のトルエン/1-プロパノール (1/1) 混合溶液から、温度 (200-350°C)、圧力 (25 MPa) の条件下、流通法で金属ナノ粒子を合成することにも成功した [9]。

**3. 金属ナノ粒子の生成反応機構解明のための時間分解XAFS法の適用**

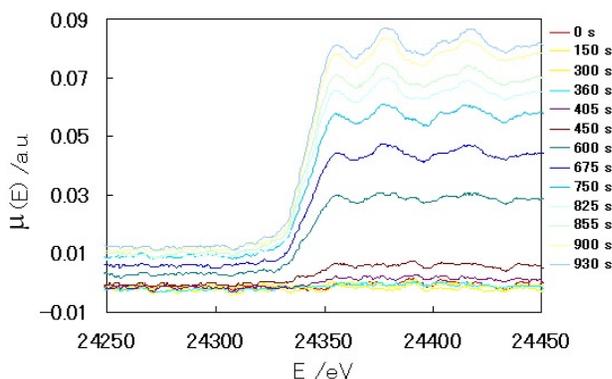
高温高圧条件下、流通法で合成した金属ナノ粒子 (特に合金ナノ粒子) の *ex-situ* XAFS 測定から得られた静的な局所構造に関する情報は、種々の金属ナノ粒子系の原子価状態 (d 軌道性など) や金属原子近傍の局所構造、特に二元金属系の局所構造の推定に有用であることは言うまでもない。しかしながら、溶液内での化学反応により金属イオンから金属ナノ粒子を合成する場合は、イオンの還元、核生成、成長、凝集の4つの過程を制御することが重要である。この4つの過程からなるナノ粒子の生成メカニズムを解明するためには、高強度の放射光を利用した *in-situ* 測定、時間分解測定、空間分解測定が必要不可欠である。特に、

金属イオンの還元過程や核成長過程に関しては、短い時間スケールで還元と核形成が同時に進行するので動的 XAFS 解析が極めて有利で、ナノ粒子の成長や凝集過程ではより長い時間スケールで進行するより大きな二次粒子や三次粒子の成長・凝集過程を含んでいるので動的 SAXS 解析などが有利と考えられる。このことから、昇温過程での金属イオンの還元・核形成・一次粒子形成プロセスについて *in-situ* QXAFS 測定を行い、金属ナノ粒子形成のメカニズム、特に合金ナノ粒子の場合は粒子内部の金属原子の配置 (コアシェル構造、ランダム構造など) についての検討を始めた。

我々は、この実験と並行して、PF-AR の NW2A ビームラインを利用し *in-situ* DXAFS 測定を行い、紫外線照射による金属イオンの還元・核形成・一次粒子形成プロセスの時間追跡にも着手した。ここでは誌面の都合で詳細は記述できないが、金属イオンの還元はミリ秒オーダーの時間スケールで、核形成ならびに一次粒子の形成は秒オーダーの時間スケールではないかと考えている。また、DXAFS 測定では異なるエネルギーのX線は異なるサンプル位置を透過するため、不均一試料の場合は試料の濃度・厚さムラが問題になるといわれている。金属ナノ粒子分散液はまさにこの典型例であり、良好なスペクトルを得るためにビームを極力絞る作業などがあり、DXAFS のセットアップには相当の労力を要した。

さて、*in-situ* QXAFS 測定に話題をもどそう。繰り返しになるが、昇温過程での時間変化に伴う局所構造や電子状態の変化を *in situ* で追跡し、速度論的な解析から詳細な反応メカニズム (例えば、どのような経路でコアシェル構造を有する微粒子ができ、ランダム構造を有する微粒子がどの温度以上の条件下で形成されるか) を解明されると期待できる。そこで、100°C から 300°C まで昇温させたときの所定温度での各イオンの還元速度の比較やナノ粒子形成の様子について時間追跡を行った。具体的には、200°C、25 MPa のトルエン/1-プロパノール (1/1) 混合溶液中で、流通法で Pd(acac)<sub>2</sub> を熱分解して Pd ナノ粒子を形成させる実験であった。以前の BL-10B と比べると、NW10A ではハッチの面積も格段に広く、配管の導入口も広くなり配管に要する時間がかなり節約できるようになった。EXAFS 測定用の制御システムも MS-DOS から Windows に変更され、データ処理に要する時間も大幅に短縮され使い勝手がとても向上した。

次に、実際に *in-situ* QXAFS 測定から得られた Pd-K 吸収端の XANES スペクトルを Fig. 2 に示そう。多結晶ダイヤモンド窓の吸収の影響を上手く差し引くことができないため、EXAFS 振動を解析できなかったが、XANES 領域の振動変化は追跡できていた。まず最初に気がつくのは、吸収端のジャンプ量が時間経過につれて増加していることである。特に、450 秒後と 600 秒後の間の変化が顕著である。これは反応セル内に出発原料である Pd(acac)<sub>2</sub> が注入され始め、Pd 量が増加しているからである。一方、スペクトル振動の時間変化を見ると、時間経過に伴って 0 価の



**Figure 2**  
X-ray absorbance  $\mu(E)$  at the Pd-K edge for the Pd colloidal particles ( $[Pd^{2+}] = 10 \text{ mM}$ ) prepared in a 1:1 mixture of toluene and 1-propanol at 25 MPa and 473 K. The spectra are obtained from in-situ XAFS measurements by using a high-pressure cell (made of SUS316) with two CVD diamond windows (5.0 mm in diameter, 1.2 mm in thickness, DIAFILMOP provided by Elementsix).

Pd メタルのスペクトルの形に変化していることが明白である。セルの容積と流速から見積もられる反応セル内の滞留時間は約 1 分であることから、反応温度 200°C では 1 分以内にナノ粒子の形成がほぼ終了したことを示唆している。原料が反応セルに常に入ってくるフローの状態にある場合、時間情報はセル内の位置情報に置き換えられる。もし、マイクロリアクターなどの微小空間を用いてナノ粒子の成長過程の局所構造を「その場」観測して反応の時間軸をリアクター内の位置情報に置き換えられたなら、核形成から粒子成長までの局所構造変化を調べることが可能となる。

反応系における時間分解測定は固定した空間（反応セル内）のその場測定がほとんどであるが、測定系の時間分解能や統計的な誤差により反応条件のパラメータが制限されることが多い。今後、マイクロビームを利用して、マイクロリアクター内で起こる反応を時間追跡できるようになれば、反応のパラメータ設定の制限が緩和され、より時間分解能の高い実験が可能になる。マイクロ空間を利用するという意味では、ゼオライト細孔内での Pd の動的構造観察 [10] や Ag 微粒子の動的構造観察 [11] から得られる特異的な効果の発現が、マイクロリアクター内の限定された空間でも現われるのではと予感される。マイクロリアクターと反応媒体が提供する反応場（例えば超臨界流体）などの組み合わせによる「協奏的反應場」での化学反応は興味深い研究対象になると思われる。

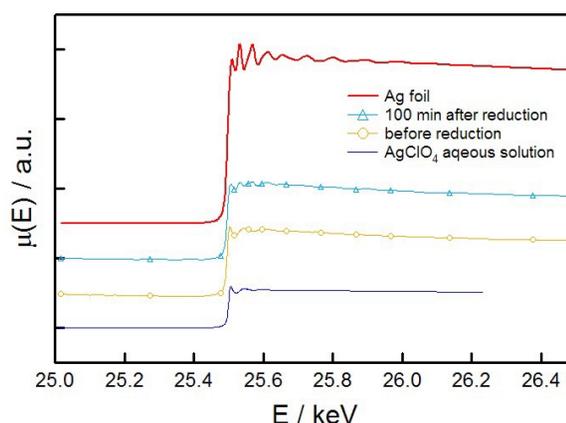
**4. 超臨界二酸化炭素溶媒中で合成した金属コロイド粒子の蛍光 XAFS 測定**

また、最近 NW10A では 19 素子 SSD を利用できるようになり、これを用いて高エネルギー領域（Ce の K 吸収端まで）の蛍光 XAFS 測定ができるようになったことが、BL-10B から大きく進歩した点である。次に、19 素子 SSD を用いてこれまで我々が行ってきた Ag-K 吸収端の蛍光 XAFS 測定について紹介したい。

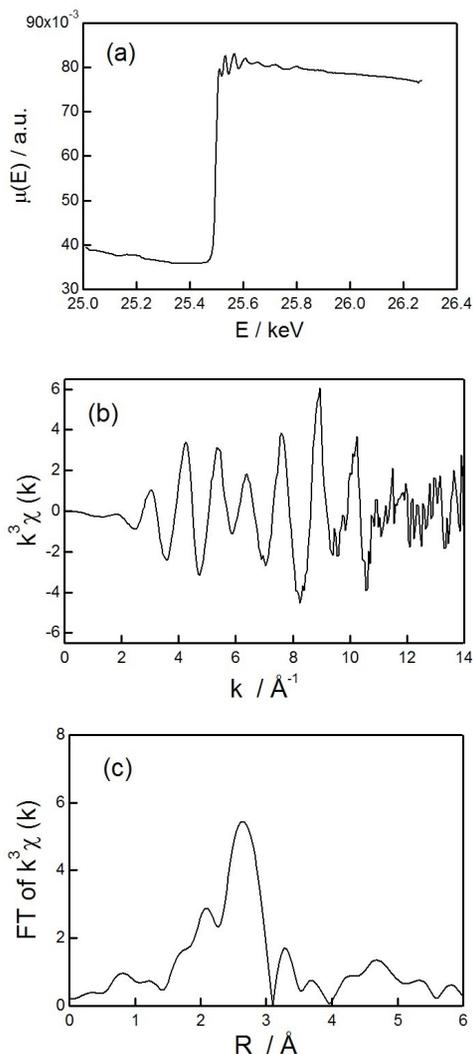
超臨界二酸化炭素 ( $sc\text{-CO}_2$ ) 水 / 界面活性剤から構成さ

れるエマルジョン中の水滴内部を金属イオンの還元反応場とした金属ナノ粒子の形成の試みが国内外で精力的に行われている。この手法では、主として水と二酸化炭素が溶媒となることから大量の有機溶媒を使用しない点、エマルジョン内部の一方のドメインを金属イオンの還元反応場として用いることで微粒子のサイズの制御をしている点で注目されている。我々も、 $sc\text{-CO}_2$  / 水 / スルホはく酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウムの 3 成分が形成するエマルジョン内部を反応場とした銀ナノ粒子の形成を試み、*in-situ* EXAFS 測定と *in-situ* SAXS 測定を併用して銀ナノ粒子形成のメカニズムおよび銀ナノ粒子形成時のエマルジョンの構造変化について検討した [12]。研究の開始当初は、ダイヤモンド窓を有する SUS 製の高压セルを用いて、高压条件下で *in-situ* EXAFS を透過法で測定していた。単結晶のダイヤモンド窓を用いると、強い回折光によって EXAFS 振動スペクトルの質が良好ではなかった。そこで多結晶ダイヤモンドに窓材を変えたところ、強い回折光の混入をほぼ除去することができるようになった。それでも、目的とする Ag-K 吸収端のエネルギー領域では、微妙なダイヤモンド窓からの回折光の影響や還元反応中に生じる窓の汚れからの影響を完全に打ち払うことはできなかった。一例として、エマルジョン中でヒドラジンをを用いて銀イオンを還元して合成された銀ナノ粒子の *in-situ* EXAFS 測定から得られた振動スペクトルを Fig. 3 に示す。従来の BL-10B では光子束が不足して *in situ* 測定から得られる EXAFS スペクトルは解析できるものではなかった。NW10A で測定できるようになってからは、*in situ* 測定のスเปクトルは解析に供するところまで精度が改善されたと思う。

この研究の更なる展開として、昨年度から  $sc\text{-CO}_2$  / 水 / 界面活性剤混合系から  $sc\text{-CO}_2$  / イオン液体 / 界面活性剤混合系へと研究対象を移行した。というのも、イオン液体中でも界面活性剤分子はミセルやエマルジョンを形成できることが予想され、またイオン液体に二酸化炭素を溶解させることでイオン液体の粘度を大きく下げ、流動性を



**Figure 3**  
X-ray absorbance  $\mu(E)$  at the Ag-K edge for the concentrated Ag colloidal solutions ( $[Ag^+] = 134 \text{ mM}$ ) prepared by the reduction with hydrazine in the presence of AOT in water-in- $sc\text{CO}_2$  microemulsions. The spectra of reference compounds of Ag foil and  $AgClO_4$  aqueous solution are also demonstrated.



**Figure 4**  
 (a) X-ray absorbance  $\mu(E)$  at the Ag-K edge, (b)  $k^3\chi(k)$  vs.  $k$ , and (c) Fourier transform of  $k^3\chi(k)$  function for the Ag colloidal particles prepared by the photoreduction in the presence of Tween 20 in water-in-ILs microemulsions. Metal concentration  $[\text{Ag}^+]$  in the system is 4.4 mM. The photoreduction is carried out during 5 h.

上げることが可能で、エマルション内部のマイクロ環境を制御できると考えたからである。こういった反応場で粒子サイズが制御された銀、パラジウム、白金ナノ粒子の合成を行い、*in-situ* EXAFS 測定から個々の粒子サイズを評価し、粒子形成のメカニズム解明に向けて実験を始めたところである。いつもなら透過法の測定にまず取り掛かるのだが、NW10A に備え付けられている 19 素子 SSD を使用できるチャンスにめぐりあえた。PF の稲田先生にご協力いただき、19 素子 SSD を使用して  $\text{sc-CO}_2$ /イオン液体/界面活性剤混合系中に分散した銀ナノ粒子の *in-situ* 蛍光 EXAFS 測定を行った [13]。その結果、Fig. 4 に示すように、良好な蛍光スペクトルを測定することができた。

## 5. おわりに

以上、NW10A の 8~42 keV 域の XAFS 実験ビームラインで、高速測定の Quick XAFS 及び 19 素子 SSD を用いてこれまで我々がやってきた金属ナノ粒子の研究を例とし

て、これまで BL-10B では測定できなかったことを紹介してきた。*in situ* 測定のために必要なセルや配管類を用意し、高温高圧実験に必要な装置をビームラインに持ち込んで実験することで、従来の *static* な測定では見えなかったイオンや原子の動きを伴う金属ナノ粒子の形成過程を追跡できるようになった。金属ナノ粒子の分散液に限らず、QuickXAFS をはじめとする時間分解測定を利用して、担持金属および酸化触媒において担体との相互作用により活性種が形成される過程や、触媒反応条件下での触媒の表面構造が変化する様子を明確に実時間観察することが可能となってきた。*In-situ* XAFS, 時間分解 XAFS, 表面敏感 XAFS, マイクロビーム XAFS などの手法を用いて触媒や金属材料表面の電子状態や局所構造の解析、およびその結果をフィードバックすることによる新しい機能性材料のデザインを目指した研究はこれからの材料化学の進展にとっては欠くことのできないものである。今後さらに NW10A の性能を生かした有意義な研究を実施し、NW10A の発展、PF 全体の発展に微力ではあるが寄与したいと思っている。

本稿の執筆にあたっては、貴重なコメントをいただいた PF の稲田康宏先生に、この場を借りて感謝したい。

## 参考文献

- [1] [http://pfwww.kek.jp/nomura/pfxafs/news/NW10/NW10\\_const.html](http://pfwww.kek.jp/nomura/pfxafs/news/NW10/NW10_const.html)
- [2] 朝倉清高, KEK Proc. 2000-8 (2000).
- [3] 朝倉清高, 松原英一郎, 野村昌治, KEK Proc. 2004-16 (2005).
- [4] M. Nomura, Y. Koike, M. Sato, A. Koyama, Y. Inada, K. Asakura, AIP Conf. Proc. **882**, 896 (2007).  
野村昌治, Photon Factory News, 24(1) 16 (2006).
- [5] 稲田康宏, X線分析の進歩, **34**, 53(2003).
- [6] 阪東恭子, 表面科学, **23**, 215 (2002).
- [7] 例えば, B. Corain, G. Schmid, N. Toshima, Eds. *Metal Nanoclusters in Catalysis and Material Sciences: The Issue of Size Control*; Elsevier: Amsterdam, 2008.
- [8] M. Ueji, M. Harada, and Y. Kimura, J. Colloid Interface Sci. **322**, 358 (2008).
- [9] M. Harada, M. Ueji, and Y. Kimura, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **315**, 304 (2008).
- [10] K. Okumura, K. Kato, T. Sanada, M. Niwa, J. Phys. Chem. C, **111**, 14426 (2007).
- [11] K. Shimizu, K. Sugino, K. Kato, S. Yokota, K. Okumura, A. Satsuma, J. Phys. Chem. C, **111**, 1683 (2007).
- [12] M. Harada, K. Kuramitsu, Y. Kimura, and K. Saijo, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **327**, 21 (2008).
- [13] 原田雅史, 高橋沙希, 木村佳文, 西条賢次, 第 61 回コロイドおよび界面化学討論会, 1B16, 九州大学六本松キャンパス, 福岡市, 2008 年 9 月 7 日~9 日.