

2013B3320, 2014A3320, 2014B3320, 2015A3320

BL08B2

In-situ XAFS/SAXS 同時測定による Au ナノ粒子生成過程解析
Formulation Process Analysis of Au Nano-particle by Coupled
In-situ XAFS and SAXS

東口 光晴, 坂本 直紀
Mitsuharu Higashiguchi, Naoki Sakamoto

¹ 旭化成株式会社
Asahi Kasei Corporation

概要: 液相からのナノ粒子の生成過程を評価する手法として、価数変化と粒子成長過程を XAFS/SAXS 同時測定にて観察する手法確立を目指した。HAuCl₄ 溶液の還元による Au ナノ粒子生成を例として、金属への価数変化、粒子生成、溶液の見た目の変化が対応した一連の解析結果を取得することができ、ナノ粒子の生成過程を俯瞰する測定技術の確立を達成した。

キーワード: ナノ粒子, XAFS, SAXS, *in-situ*

背景と研究目的

金属ナノ粒子は、比表面積が極めて大きいことや、電子の閉じ込めに由来した量子効果により通常の材料とは異なる光学特性等を示すことから、触媒、塗料、構造改質剤、電子材料等様々な分野で用いられている [1]。金属ナノ粒子の特徴として、粒径や分布、モルフロジーの違いが物性に直結するため、これら粒子特性の精密制御が工業的に重要な課題となる。

金属ナノ粒子は液相法や気相法で作られるが [1]、液相法は大量生産に適しており、また濃度や温度の管理が容易であるため広く用いられている。液相法の中でも還元剤を用いて、金属イオンを再析出させる還元法は、手法の簡便さから工業的にも利用しやすい。金属ナノ粒子の生成は、金属イオン溶液へ還元剤を投入後すぐには起こらず、誘導期間を経て粒子の生成が生じる。誘導期には、金属イオンの還元と核の生成が起こっていると考えられるが、製造での評価は、生成後の金属ナノ粒子で行うため、誘導期に関する知見は少ない。そのため、新規の粒子特性を持つ、金属ナノ粒子を製造する際には、その都度、製造条件の見直しが必要となる。誘導期を理解し、粒子の生成、成長がどのようなタイミングで起こっているか知ることができれば、試作時間の短縮に寄与できると期待される。

今回、金属ナノ粒子の中でも、多くの報告例がある Au ナノ粒子の生成過程を利用し、XAFS/SAXS 同時測定により、ナノ粒子の生成過程に重要な還元と粒子成長過程を同時に観察する手法の確立を目指した。本手法は、Au 以外のナノ粒子への展開や、価数変化と構造変化が起こる触媒反応にも展開が見込まれるため、多くの製品開発に寄与できると期待している。

実験

Au ナノ粒子の作成は、一般的に用いられている、HAuCl₄ 溶液にクエン酸ナトリウムを加え、還元により析出させる方法を選択した。HAuCl₄ 溶液とクエン酸溶液の濃度は、過去の類似の測定の文献を参考にそれぞれ、0.25 mmol/L と 2.5 mmol/L とした [2]。試料の調整は、放射光ハッチ外で行い、両溶液をバイアル瓶中で良く混合させた後、φ2mm の石英キャピラリーに入れ測定に供した。試薬類は、混合直前まで冷蔵しておき、混合は室温で行っている。

XAFS/SAXS 同時測定は、兵庫県ビームライン BL08B2 の第 2 ハッチにて実施した。Fig. 1 に測定のセットアップ図を示す。試料温度は室温 (25°C) とした。XAFS 測定は、Si(111)-2 結晶分光器を使用し、Au-L_{III} 端 (11920 eV) にて蛍光法の Q-XAFS を行った。蛍光 X 線の検出器には Lytle 検出器を用いた。SAXS

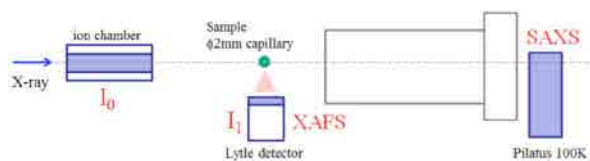


Fig. 1. Schematic view of coupled *in-situ* XAFS and SAXS experimental set-up.

測定は、試料からのカメラ長 1940 mm とし、検出器には PILATUS-100k を利用した。Au 吸収端の影響を避けるため、測定は吸収端よりエネルギーの低い 11810 eV (波長: 0.105 nm) とした。得られた 2 次元 SAXS パターンは透過率、空セル散乱補正をおこなうとともに、円環平均により 1 次元化して解析に供した。空セル散乱としては未反応の液の散乱を用いた。本実験では金ナノ粒子生成に伴い、溶液が濃い赤色を呈してくる。そこで、石英キャピラリーに試料をセットした後にバイアルビンに残った溶液についてビデオ撮影を行い、目視で着色する時間を計測した。また、XAFS/SAXS 同時測定に供した石英キャピラリー中の溶液の色の変化についてもカメラによりモニターした。

本時分割 XAFS/SAXS 同時測定における測定サイクルは、3.5 分である。下記に各サイクルでは以下の順に試料の外観、SAXS、XAFS 測定を実施した。

- ① 溶液の画像撮影
- ② XAFS 開始エネルギーにて SAXS を 10 秒露光で測定
- ③ Q-XAFS 測定

混合から測定までのタイムラグが発生するため、別途時刻を計測し結果に反映させている。

結果および考察

Fig. 2 に Au ナノ粒子生成過程の Au- L_{III} 端 XAFS スペクトルの重ね書きを示す。赤から青へと時間が経過している。矢印で示した、11923 eV 付近の Au- L_{III} 吸収端スペクトルピークが、時間と共に減少していく様子が観測されている。参照試料 ($\text{HAuCl}_4(\text{Au}^{3+})$, $\text{AuCl}(\text{Au}^{1+})$, Au 箔 (Au^{0+})) の測定から、Au- L_{III} 吸収端スペクトルピークは、高価数ほど鋭く、一方で金属になると消失する傾向が見られた。そのため、Fig. 1 の変化は、還元過程を見ていると考えられる。また、経時変化の最終スペクトルは、Au 箔とほぼ一致して

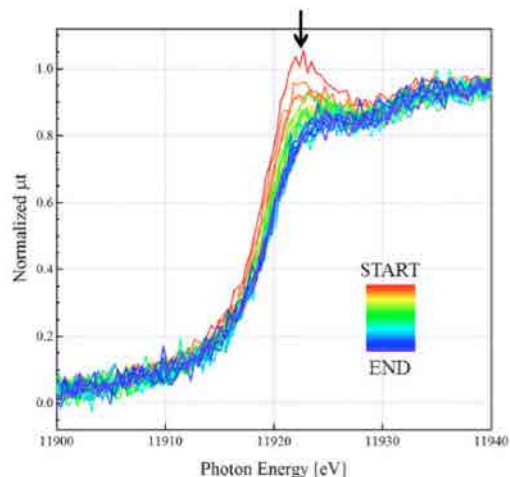


Fig. 2. Normalized Au- L_{III} -edge X-ray absorption spectra during formulation process of Au nanoparticle.

おり金属まで還元が進んでいると推測された。還元過程をさらに詳しく見るために、吸収端の経時変化を導出した。吸収端の位置は、スペクトル規格化後のエッジジャンプの強度 0.5 となるエネルギーで定義した。Fig. 3 に Fig. 2 のスペクトルから導出した吸収端エネルギーの経時変化を示す。横軸は溶液を混合した時からの時刻としている。最終的に金属まで還元が進むとして、価数変化が一定となったところを +0 価、AuCl 標準試料の吸収端位置を +1 価として図に示した。混合からの時間をゼロに外装して、およそ 1 価分、価数変化していると推測された。また、混合から 50-60 分後以降は、吸収端位置はほぼ一定で、それ以上還元が進行していないと推測される。原料の HAuCl_4 は、+3 価であるため、混合後すぐに +1 価まで急激に還元が進み、その後緩やかに +0 価に向け還元が進むのではないかと推測される。

Fig. 4 に Au ナノ粒子生成過程における SAXS プロフィール変化を示す。横軸は式 1 で表される散乱ベクトルの絶対値である。なお、 θ は Bragg 角、 λ は X 線波長である。

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (1)$$

反応開始後、40 分程度まではほとんど散乱が観測されておらず、SAXS で捉えられるようなナノ構造は形成されていないと考えられる。一方、40 分以降 Au ナノ粒子由来の散乱強度の増大が観測されている。なお、

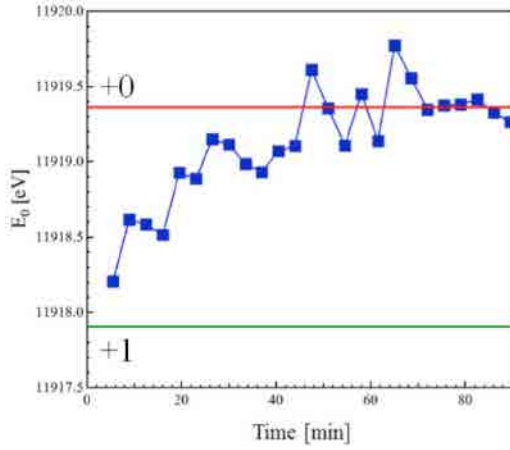


Fig. 3. Time-dependent absorption-edge energy of Au-L_{III}, in which energy of Au-foil(+0) and AuCl(+1) are also represented as references.

より詳しく SAXS プロフィール変化を見ると 40 分以降 47 分程度まで小角領域の散乱が増加した後、54 分程度まで一度散乱強度が減少している。さらに、その後再び散乱強度は増加に転じるが、散乱シヨルダの位置は 40-51 分のものよりも広角に存在している。形成される Au ナノ粒子のサイズを定量的に考察するために、Fig. 4 の 40 分以降の SAXS プロフィールを式 2 で表される半径分布を考慮したランダム配向シリンダー構造を持つ孤立粒子の理論散乱式でフィッティングし、各種パラメータを得た。半径の分布は体積分率が Schultz-Zimm 分布に従っていると仮定した。なお、 $\Delta\rho_e$ は溶媒と金粒子の電子密度差、 N は粒子の数密度、 r 、 l はシリンダー（ひも）状構造の半径と長さ、 σ は半径 r の標準偏差、 J_1 は 1 次のベッセル関数、 $\text{Si}(x)$ は積分正弦関数である。 $l \gg r$ を仮定している。

$$\begin{aligned}
 I(q) &= \Delta\rho_e^2 N \int_0^\infty P(r) F^2(q, r, l) dr & (2) \\
 F^2(q, r, l) &= \frac{8(\pi r^2 l)^2}{ql} \left[\text{Si}(ql) - \frac{1 - \cos(ql)}{ql} \right] \left[\frac{J_1(qr)}{qr} \right]^2 \\
 P(r) &= \frac{P'(r)/V(r)}{\int P'(r)/V(r) dr} \\
 P'(r) &= \frac{M^M}{\Gamma(M)r_0^M} r^{M-1} \exp\left(-\frac{M}{r_0} r\right) \\
 M &= \sigma^{-0.5}
 \end{aligned}$$

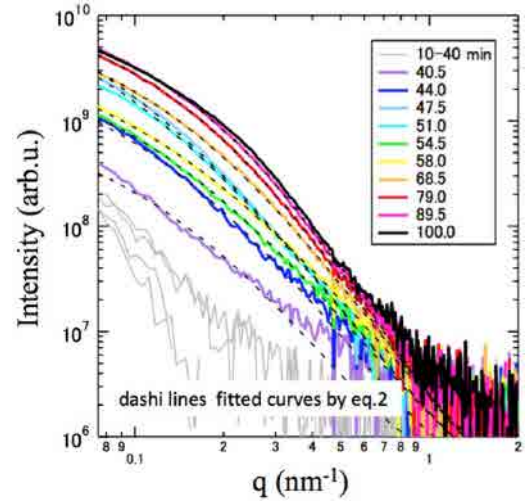


Fig. 4. SAXS profiles during formulation process of Au nano-particle.

なお、Fig. 4 の SAXS プロフィールは球状粒子を仮定した理論散乱式ではうまくフィッティングできず、ひも状構造を仮定したほうがよく実測 SAXS プロフィールを再現できた。Fig. 4 には式 (2) により行ったフィッティングの結果についても合わせて示している。実際の粒子形状について電子顕微鏡による確認は行っていないが、文献ではひも状の構造が形成される例も報告されており [3]、ここではひも状構造を仮定して解析を行った。また、Au ナノ粒子の量（体積）の指標として、式 (3) で表される Invariant Q を計算した。なお、積分範囲は $0.07 < q < 1.2 \text{ nm}^{-1}$ とした。特に小角領域の積分範囲が不十分だが、生成した Au ナノ粒子の量（体積）の傾向は追えると考えられる。

こうして計算されたひも状構造の平均直径 d 、及び Invariant Q の時間変化を Fig. 5 に示す。反応後 40

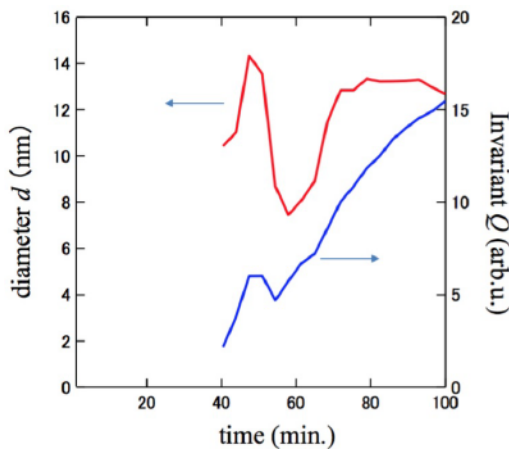


Fig. 5. Time-dependent diameter of particles (left axis) and Invariant Q (right axis), assume that shape of nano-particle is wire.

分の SAXS プロフィールについてはうまく式 (2) でフィッティングできておらず、得られた平均直径 d の精度が低いと考えられることに注意して欲しい。

$$Q = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty I(q)q^2 dq \quad (3)$$

Fig. 2~5 を見ると、まず、XAFS から得られる Au 元素の価数変化と SAXS から得られるナノ粒子成長とで時間変化が異なることがわかる。Fig. 3, 5 より、Au 原子の還元は反応開始直後から進行するが、ナノ粒子の形成はかなり Au 原子の還元が進行した後に初めて開始することがわかる。さらに、Fig. 5 の d と Q の変化を見てみると、 d は一度 15 nm 程度まで増加した後、一度 8 nm 程度まで小さくなった後、再び増加に転じている。一方、 Q については同様に途中で一度減少しているが、その減少の程度は小さい。Invariant を求める際の小角側の積分範囲が不十分であることを考慮すると Invariant についてはほぼ時間と共に単調

増加している可能性もある。 d と Q の時間変化は、40 分以降に形成されたナノ粒子は凝集構造を形成しており、それが一度、分裂した後、再び成長するという過程を示しているのかもしれない。40 分以降は、価数変化がほぼ金属として一定になっていることから、金属状態の核が溶液全体に生成したのち、徐々にそれらが結合してナノ粒子として成長する過程を見ている可能性が推測される。なお、今回、SAXS の解析ではひも状の構造が形成されると仮定して行ったが、Fig. 4 の SAXS プロフィールの形状変化から考えて、仮に実際の Au 粒子の形状が別のモルフォロジーであったとしても Fig. 5 の d の変化は定性的には正しいと考えられる。

最後に、バイアルビンに残った溶液についてビデオ撮影結果について言及する。Fig. 6 にビデオからキャプチャーした画像を示した。数字は混合からの時間を示している。およそ 30 分後程度から溶液の色が変化し始め、45 分程度には、ほぼ液全体が黒く変色し、ナノ粒子が析出したことが推測される。この色の変化が起こるタイミングは、XAFS の価数変化がほぼ一定値に落ち着き、SAXS の散乱が観測され始める時刻とおよそ一致する。以上の事から、溶液の見た目の変化、価数変化、粒子生成を対応付けることができ、本手法が目的通り還元と粒子成長過程を同時に観察する手法として確立されたとした。

今後の課題

今回、XAFS/SAXS 同時測定手法の確立を目的に実験を行い、数十分程度で起こる粒子生成過程の観察が可能であることを確認した。一方で、希釈溶液のため XAFS 測定の感度が小さく、それが時間分解能の律速になっている事や、放射光ハッチ外での事前の均一混合が必要なことから、価数変化の初期からの測定



Fig. 6. Time-dependent color of residue in a vial container (Numbers show time from mixing).

は現状できないことが課題として挙げられる。工業的な応用を念頭にした場合、プロセス上、迅速な粒子成長過程や混合タイミングが課題となるような系が存在する。今回の測定で、ナノ粒子生成過程を観察するのに適切な手法であることが分かったため、今後は、XAFS 感度を高める方法や放射光ハッチ内での溶液混合手法を開発することも念頭に手法の開発を進めたい。

事業への貢献

弊社では、経営多角化に伴い、様々な商品を取り扱っている。今回解析対象とした液中の粒子生成過程を用いる工業製品も触媒，塗料，構造改質剤，電子材料等多岐にわたる為，それらの製品開発を加速するため，生成メカニズムの提供という形で貢献できると考えている。

謝辞

今回の研究を行うに当たり，兵庫県立大学産学連携・研究推進機構放射光ナノテクセンターの桑本滋生氏，野瀬惣市氏，李雷氏をはじめ多くの方々にお世話になりました。この場を借りてお礼を申し上げます。

参考文献

- [1] 小石真純，石井文由著：「ナノ粒子のはなし」初版第1刷，日刊工業新聞社（2006）。
- [2] J. Polte *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1296-1301 (2010).
- [3] X. Ji *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13939-13948 (2007).