

— 寄稿 —

ナノ粒子構造解析技術の開発

千葉大学 大学院理学研究科 基盤理学専攻 泉 康雄

1. はじめに

ナノテクノロジーは微細な合成や加工により，従来にはなかった新機能を実現するものであり，高分子材料に限らず，有機・無機材料，電子材料，触媒，環境，医学や生体関連に至る広範な応用が期待されている。

一方，ナノテクノロジーでは，肉眼でみえるミクロン (10^{-6} メートル) レベルよりはるかに微細なナノ (10^{-9} メートル) あるいはオングストローム (10^{-10} メートル) レベルで原子や分子を直接取扱うため，従来の設備を用いた測定 (光学顕微鏡や古典的物理化学測定，たとえば融点，粘度，屈折率) では新機能を理解することができない。また，ナノテクノロジーにより，新たな微細構造や産業や社会への応用が日進月歩で研究されて成果を生み出しているが，人間の健康に対する影響等ナノテクノロジーの安全性についての研究は十分ではない (C_{60} やカーボンナノチューブの健康リスク等)。

以上より，ナノテクノロジーにより創り出された新規物質の微細構造を解析し，新たな機能を発現する理由を明らかにすることが重要である。ナノ構造とナノ機能を把握できれば，安全性の予測にもつながる。本稿では，まずナノ構造とナノ機能を調べるための各種構造解析法について概観する。次いで，著者の行なっているナノ構造解析研究，とくに簡便にナノ粒子を解析するX線分析法についてご紹介する。ナノ粒子は触媒，化粧品，集合体，量子閉じ込め，蛍光タグ等への応用が進められている¹⁾。

2. 各種ナノ構造解析法の比較

ナノ構造とは，具体的にはナノ粒子，メソポーラス物質中に取り込まれた/構築された化学種，ナノレベルで特有の配列を成す結晶等である。バルク結晶内の原子位置はX線回折 (XRD) により解析的な解として得ることができるが，ナノ構造については十分な/全くX線回折線を得られない。

表1に各種ナノ構造に適用される解析法をまとめた。いずれも，固体結晶についてのX線回折による構造解析のように万能ではなく，いくつかの解析法を合わせて構造決定する場合が多い。

透過型電子顕微鏡 (TEM)，走査プローブ顕微鏡 (SPM) はプローブ (電子線および探針) の性質上，試料中の局所をみる。STM (走査トンネル顕微鏡) やAFM (原子間力顕微鏡) はSPMの一種であり，いずれも表面 (局所) をみる点が特徴である。XRDは結晶格子に由来するため直接局所をみるが，Ramanスペクトルは光学フォノン (格子振動) による非弾性散乱をみるため，バルクを間接的にみることになる。核磁気共鳴 (NMR) やMössbauerスペクトルは，電磁波吸収により間接的に局所をみる。

広域X線吸収微細構造 (EXAFS) はXRDという局所情報よりさらに原子の直ぐ廻り (原子の隣2~3原子まで) の局所直接情報を与えるが，サイト情報が統計的で試料バルクについて平均される点でバルク情報ともいえる^{2,3)}。X線吸収端近傍構造 (XANES) は間接法となるが，電子状

表1 各種ナノ構造解析法の構造情報の直接性，および測定対象を基にした分類

解析法	情報	対象
TEM	直接	局所
XRD	直接	局所
EXAFS	直接	バルク
XANES	間接	バルク
Raman	間接	バルク
小角散乱	間接	バルク
NMR	間接	局所
Mössbauer	間接	局所
SPM	間接	局所 (表面)
反射率	間接	局所 (表面)

態も含めてEXAFSと同様な局所情報を与える点に特徴がある。次節では、このXANESスペクトルを得る実験法を工夫して、直観的に、簡便にナノ粒子構造解析する著者の手法をご紹介します。

3. 今回提案するナノ粒子簡便解析法の実際

2節で述べたナノ構造解析法の中で、1~2ナノメートル径のナノ粒子の微細構造を調べる方法はEXAFSに限られてきた。ナノ粒子構成各元素について1000eV（6000兆分の1ジュール；eVはエレクトロンボルトと読む）の広エネルギー範囲でスペクトル測定を行ない、理論式を基にしたデータ処理が必要となる。

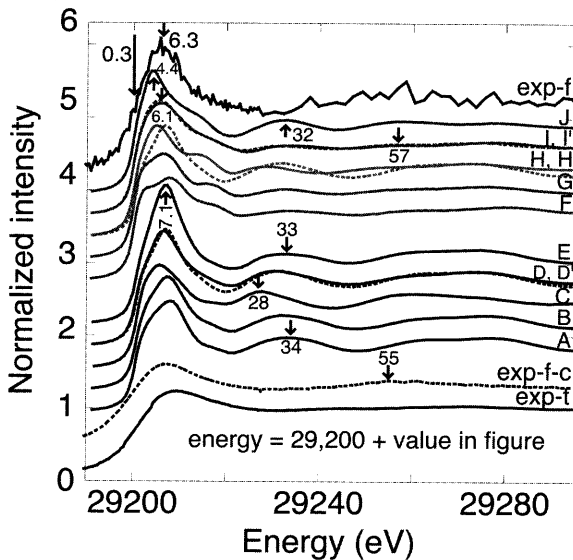


図1 すずについてのXANESスペクトル

白金-すず触媒について著者の複合X線分析装置（exp-f）および通常法で測定（exp-t）。著者の装置では、すず $K_{\alpha 1}$ 蛍光を分光・選別している。スペクトルexp-fをローレンツ関数でデータ処理するとスペクトルexp-f-cになり、exp-tと類似した。スペクトルA~Iは、図2のモデルA~Iそれぞれについてab initioコンピュータプログラムを用いて算出した理論スペクトル。D'およびH'は表面第二層に埋もれたすず原子について算出したもの。I'ではSn-Pt結合距離を0.2713（I）から0.2800ナノメートルとしている。スペクトルJは白金粒子中のすず原子（三分の一）と酸化すず（II）（三分の二）が混在する場合について算出した。

このため、著者らは円形の電子/陽電子加速器（シンクロトロン）からの放射される強力X線を光源とし、試料用その場セル、X線カウンター、X線分光結晶（アナライザー）を組み合わせた複合X線分析装置を開発した³⁾。

この複合X線分析装置を用いるとEXAFS、XANES、および蛍光X線スペクトル（XRF）を測定することができる。図1（exp-f）に、白金-すずナノ粒子触媒について測定したXANESスペクトルを示す⁴⁾。エネルギー範囲は100eV（6京分の1ジュール）と狭くてよい。通常法で測定したスペクトルexp-tと比較すると、著者の複合X線分析装置を用いて測定したスペクトルはシャープなスペクトルとなる（たとえば、矢印を付けたピーク）。この違いは分析装置のエネルギー分解能に由来するものである。著者の複合X線分析装置のエネルギー分解能は、図1の測定条件で5eVである。

著者の複合X線分析装置を用いたXANES測定時間は、試料にもよるが5分から数時間である。データ解析は複雑な理論式にはよらずに、図2のような直観的なナノ粒子モデルA~Iの候補をいくつか立て、それぞれに対応するXANESスペクトルをコンピュータプログラムを用いて理論的に算出する（図1A~J）⁴⁾。この際、プログラムは完

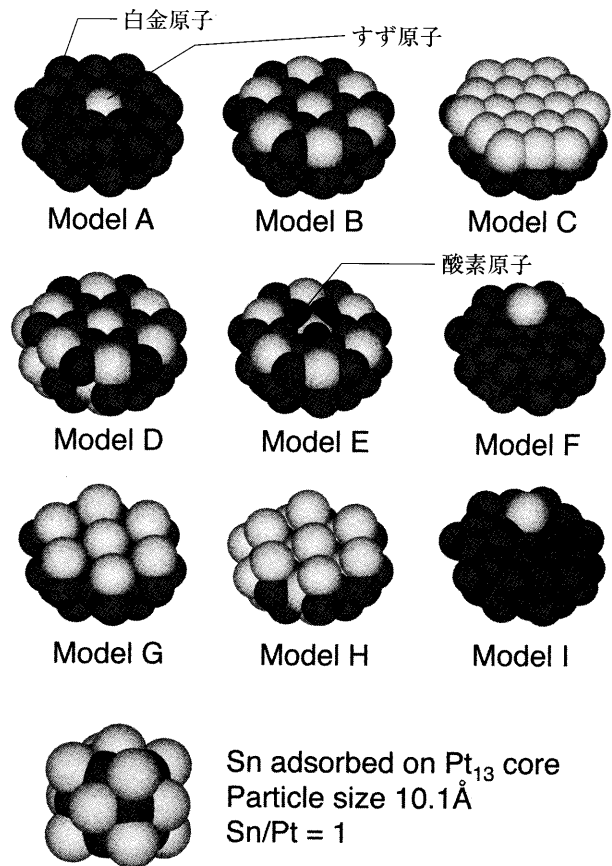


図2 白金-すずナノ粒子構造モデル

グレー：白金原子、薄色：すず原子、濃色、小：酸素原子を示す。

備している（たとえば、MacintoshやWindows機を用いる）ので、素人でも自分の立てたナノ粒子モデルに対応するスペクトル（理論）と高エネルギー分解能XANESスペクトル（実験）とのパターンが類似するかどうか直観的に判断してゆくことで、ナノ粒子構造を決定することができる。必ずしも、理論は分からなくてよい。

白金-すずナノ粒子触媒の場合では、理論スペクトルHおよびIがスペクトルexp-fに最も類似した。ただし、第二層以下ではなく表面すずサイトについての理論スペクトルがよく類似することから、図2下に示すような1ナノメートル径程度の白金ナノ粒子にすず原子が同原子数程度吸着したモデルナノ粒子構造を決定した⁴⁾。

4. ナノ粒子構造解析により分かるナノ粒子の触媒新機能

表面固定化白金ナノ粒子触媒は、水素化触媒作用を示す。ファインケミカルや薬剤合成のための選択水素化触媒とするためには、すずが添加される。経験的に、すずが白金と等原子数程度添加されて不飽和アルデヒド（C=C二重結合とC=O二重結合を分子内に併せ持つ分子について、いずれかだけが水素化されないとファインケミカル製品もしくは薬となりえない）の選択水素化触媒が開発されてきたが、本研究により直観的かつ簡便にナノ粒子微細構造を決めることで、表面白金およびすずサイトと不飽和アルデヒドとの相互作用を推定することができる。

2節で触れたように、XANESスペクトルは局所構造情報と同時にサイト電子状態情報を与える。図2（exp-f）のスペクトルについて、Sn⁰、Sn^{II}、Sn^{IV}標準無機化合物についてのスペクトルとの比較を行なうことにより、このすずサイトがSn^{II}価となっており、表面白金原子をマイナス的に帯電させていると結論した⁵⁾。ナノ粒子表面の静電的效果がXANESから示されたことになり、反応分子中で双極子モーメントをもつC=O二重結合部位と表面Sn^{II}およびPt^{δ-}原子との相互作用が示唆される。

5. 展望

3節でご紹介した直観的で簡便なXANESによるナノ粒子構造決定法を、燃料電池等への応用が期待されている金ナノ粒子触媒にも適用した⁶⁾。3節でスペクトルがシャープになったのと同様の原理により、金ナノ粒子（図3右上の電子顕微鏡写真での濃いコントラストの粒子、および左

図上方のAu₂₆粒子モデル）中で、電気的に中性のAu原子サイトとやや+および-に帯電したAu原子サイトとを見分けて、個別に局所構造（配位構造）を決定することができる。その結果、金ナノ粒子を支える表面（チタン酸化物）側に負電荷を供与してδ+的になった金サイトがさらに気相から吸着したO₂分子に負電荷供与することでさらに+的になることを直接示した⁶⁾。この観察は、金ナノ粒子触媒によるO₂活性化中間体をとらえたもの、といえる。

筆者の手法は、さらにナノ構造一般に適用しうる。たとえば、可視光励起選択酸化触媒作用を示すメソポーラス・チタン酸化物（TiO₂）のナノ構造決定を行ない、ドーブされたバナジウム（IV）原子がチタンサイトを置換し、可視光励起選択酸化を引き起こすことをその場観察した^{7,8)}。

ナノ粒子の触媒機能にさらに迫るには、マイクロ秒からミリ秒毎に変化するナノ粒子中機能サイトの観察がこの簡便法で行なえるようになればよい。時分割データは、量子閉じ込めや蛍光タグ等応用物理や生体物質関連でのナノ粒子の応用例の理解にもつながるだろう。またXANESのサイト情報とSPMの表面局所情報とを組み合わせて、空間分解能をもつサイト構造・電子状態情報を可視化できれば、今後のナノテクノロジーを支えるさらに強力な解析法となるだろう。

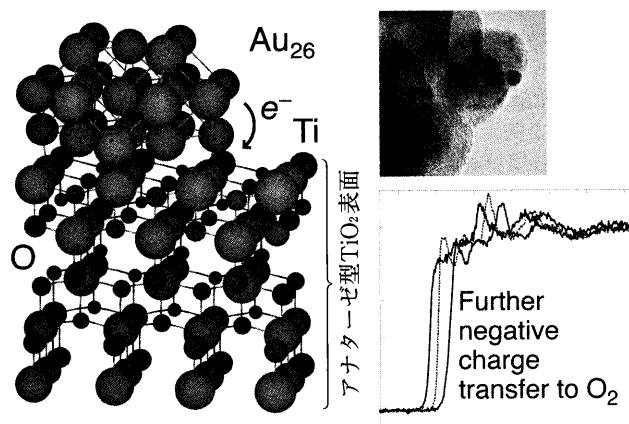


図3 TiO₂表面固定化金ナノ粒子触媒構造モデル

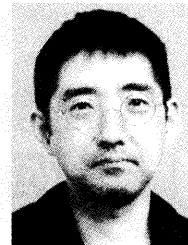
（左；グレー：金原子（上方）およびチタン原子（下方）、濃い、小：酸素原子、を示す）と透過型電子顕微鏡（TEM）写真（右上）および各電子状態の金サイトそれぞれについての金L_{2,3}蛍光選択XANESスペクトル（右下）。

参考文献

- 1) S. J. L. Billinge, I. Levin, *Science* 316, 561-565 (2007).
- 2) 泉 康雄, 岩澤康裕, 現代化学295 (10), 16-23 (1995).
- 3) 泉 康雄, 清瀧史貴, 表面39 (7), 276-283 (2001).
- 4) Y. Izumi, D. Masih, E. Roisin, J. P. Candy, H. Tanida, T. Uruga, *Mater. Lett.* 61 (18), 3833-3836 (2007).
- 5) Y. Izumi, H. Nagamori, F. Kiyotaki, D. Masih, T. Minato, E. Roisin, J. P. Candy, H. Tanida, T. Uruga, *Anal. Chem.* 77 (21), 6969-6975 (2005).
- 6) Y. Izumi, D. M. Obaid, K. Konishi, D. Masih, M. Takagaki, Y. Terada, H. Tanida, T. Uruga, *Inorganica Chimica Acta*, 印刷中 (ウェブ公開済 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2007.09.027>).
- 7) Y. Izumi, F. Kiyotaki, N. Yagi, A. M. Vlaicu, A. Nisawa, S. Fukushima, H. Yoshitake, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B* 109 (31), 14884-14891 (2005).
- 8) Y. Izumi, K. Konishi, D. M. Obaid, T. Miyajima, H. Yoshitake, *Anal. Chem.* 79 (18), 6933-6940 (2007).

・著者略歴

平成4年12月 東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻博士課程・中途退学
 平成4年12月 東京工業大学 大学院総合理工学研究科 化学環境工学専攻・助手
 平成5年2月 理学博士 (東京大学)
 平成8年6月 文部省在外研究員 (米国スタンフォード大学化学科, 平成9年5月まで)
 平成10年4月 東京工業大学 大学院総合理工学研究科 化学環境学専攻・講師
 平成14年4月 慶應義塾大学 理工学部応用化学科・非常勤講師 (兼任, 平成18年3月まで)
 平成19年7月 千葉大学 大学院理学研究科 基盤理学専攻・准教授



■お問い合わせ先

千葉大学 大学院理学研究科 基盤理学専攻
 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1の33 理学部3号棟209室
 Phone/FAX 043-290-3696
 E-mail yizumi@faculty.chiba-u.jp
 URL <http://www2.odn.ne.jp/yizumi/>

トピックス

モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン

スマートフォーターのポリカーボネート樹脂製ルーフに「シリコン・ハードコート」が採用される

モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパンは、同社のシリコン・ハードコーティング製品を自動車樹脂ガラス用途に向け、市場開拓へ力を入れていくことを発表した。本技術は、スマートフォーター (写真) のポリカーボネート樹脂製ルーフに採用され、耐候性、耐擦傷性、耐薬品性といった優れた表面品質を提供している。同車のポリカーボネート樹脂製ルーフは、2008年1月現在、市販車用としては最大サイズの1.2m²であり、同サイズのガラス製ルーフと比較すると40%以上の軽量化を達成している。なお、同ポリカーボネート樹脂製ルーフはバイエル・マテリアル・サイエンス社の協力のもとに、自動車産業向けルーフや空調システムの大手メーカーであるゲバスト社によって製造されている。今回の樹脂製ルーフ採用の成

功を経て、今後はパノラマルーフ (大型採光ルーフ) や、よりデザイン性の高い用途への展開が期待できるとしている。

