

## 放射線照射反応場でのナノ材料創成

山本孝夫\* 中川 貴\*\* 清野智史\*\*

## 1. はじめに

固体に放射線が入射すると格子や電子系の局在欠陥が生成するが、水溶液系の照射では放射線化学的な反応による変化が残る。反応系の質量の殆どを占める水が照射エネルギーを吸収し、水分子の放射線分解が起こり、反応性に富むラジカルや水和電子  $e_{aq}^-$  など、(1)のような化学活性種が発生し多様な反応を誘起する。

$H_2O \xrightarrow{-h\nu} H_3O^+, H\cdot, OH\cdot, H_2, H_2O_2, HO_2\cdot, e_{aq}^-$  (1)

照射による金属粒子の生成は1962年の初報<sup>(1)</sup>以降に金属コロイドの研究が厚く追求されたが<sup>(2)</sup>、我々は2003年の報告<sup>(3)</sup>以降、担持型粒子の研究を展開している。2金属系を含めて、機能性の発現を追求しバイオメディカルや触媒への応用を狙っている。最近の成果の例として図1に、粒径が約2 nmのPt-Ru二元金属粒子を炭素微粒子上に隙間なく担持した材料(燃料電池の電極触媒活性に優れる)のTEM画像を示す<sup>(4)</sup>。工業用照射施設が使えるため量産の可能性も高く、既に一回の照射で数gの触媒粉末が得られる。本稿では、主にマイクロな粒子創製プロセスとその特徴を紹介したい。

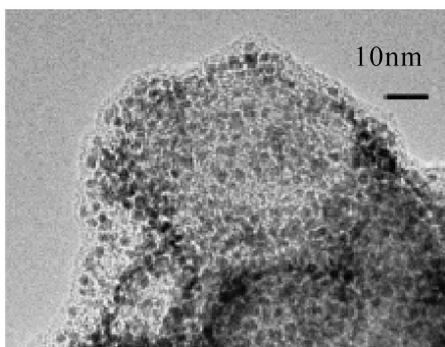


図1 本法で合成した担持型二元金属粒子のTEM像。約2 nmのPt-Ru二元粒子(Pt/Ru~1)が隙間無く炭素上に担持(38 mass%)されている。

## 2. 粒子創製プロセス(マクロ視点)

合成操作は単純である。金属塩(例えば塩化金酸)などの原料を溶解した水溶液に担体粉末(炭素もしくはセラミックス)を懸濁させ、バイアル瓶中で常温常圧で放射線を照射する。これにより金属イオンは還元されナノ粒子となり担体上に固定される。照射後に水洗・ろ過・乾燥すれば、貴金属ナノ粒子が担体上に固定された粉末材料が得られる。原料の組成や濃度、pH、添加剤(アルコール、錯化剤、保護剤、Ar脱気など)の選択による制御性がある。照射には $^{60}Co$   $\gamma$ -線や加速器電子線を使う。両者ともに工業用施設が国内に数カ所稼働しており、医療器具(使い捨て注射器や縫合糸など)の滅菌処理を主な対象とする大量処理施設である。その通常の工程で我々は実験を実施している。反応速度を決めるのは電離作用で生じる $e_{aq}^-$ などの濃度で、これは放射線のエネルギー吸収率(線量率)に依存する。典型的な条件である1 mMの金属イオンの還元には20 kGyの線量を照射するが(Gyは質量あたりの吸収エネルギー、J/kg)、要する時間は加速器電子線(約5 MeV)では数秒、 $^{60}Co$   $\gamma$ -線では数時間である。電離は物質内で分岐し多重散乱して熱化する高速電子が起こすが、 $\gamma$ -線はこの電子を叩き出す光電効果またはコンプトン散乱の吸収係数が比較的小さい(透過力が高い)。5 MeVの電子は3 cm弱の水層で熱化するが、 $\gamma$ -線は一桁の減衰に数十cmを要する。照射容器は水中行程がこれらより短くなる様を選ぶ。両者は吸収係数の差異により所要時間が桁違いだが、高速電子が水中で誘起する反応の本質に差異はない。

高い線量率による素早い反応は本法の優位点であるが、我々の使う電子線照射は既に實際上可能な最高の値に近い。何故なら、20 kGyの吸収は約5 cal/gの吸熱に相当し、これを数秒間で与える現状以上の線量率は系の急速な昇温を招くことになる。

\* 大阪大学教授；大学院工学研究科(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)

\*\* 大阪大学准教授；大学院工学研究科

Synthesis of Nanoparticle Material in Radiation Fields; Takao Yamamoto, Takashi Nakagawa, Satoshi Seino (Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)

Keywords: nanoparticles, irradiation, electron beam, radiolysis, radiation chemistry, catalysis, hydrate electron

2014年6月10日受理[doi:10.2320/materia.53.529]

### 3. 照射による還元反応

照射による還元種発生の概観を図2に示す。水中の高速電子の軌跡に沿って電離は起こり  $e_{aq}^-$  やラジカルが生成する微小領域(spur)を多数つくる<sup>(5)</sup>。spurは直径が約2 nmで互いに百 nm 程離れている。 $e_{aq}^-$ は熱化した遊離電子を数個の水分子が取り囲んだもので、強い電子供与性を持つ。反応物質が無い純水中では数百  $\mu\text{sec}$  は存在しブラウン運動により拡散する ( $D(e_{aq}^-) = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ )。この寿命内の拡散距離  $(2Dt)^{1/2}$  は 1 mM 溶液中でのイオンの相互距離(約10 nm)の二桁以上長い。従って殆ど全ての  $e_{aq}^-$  はイオンに遭遇できる。実際多くの金属種に対して実測された反応の速度定数(二次)は  $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  越え拡散律速を示す。このように、 $e_{aq}^-$  はイオンに遭遇すれば強力な還元力(標準電位は  $-2.6 \text{ V vs. SHE}$ )を背景にイオンを還元する。 $e_{aq}^-$ の生成量を見積もると、G値(100 eVの吸収ごとの生成数)が2.7なので、20 kGyの吸収線量は  $e_{aq}^-$ を5.6 mM 作り、これは金属イオン総量1 mMの数倍である。逆反応が少ない貴金属では仕込んだ全量の還元が観察される。実際には還元種として  $e_{aq}^-$  以外にも、 $\text{H}\cdot$  ラジカルや添加アルコールが酸化性の  $\text{OH}\cdot$  ラジカルを捕捉し還元性に転換して関与しているはずである。

電子が入射方向に数 cm のカスケード状軌跡をつくり熱化するまでの時間は  $10^{-14} \text{ sec}$  と極めて短く、還元種が多数の離散した spur から拡散して近傍のイオンを還元するには  $\mu\text{sec}$  単位の時間である。このような電子軌跡が空間的・時間的に離散的にランダムに発生するので、数秒以上のプロセス時間の尺度では多数が重畳してマクロには均一な反応場が得られる。

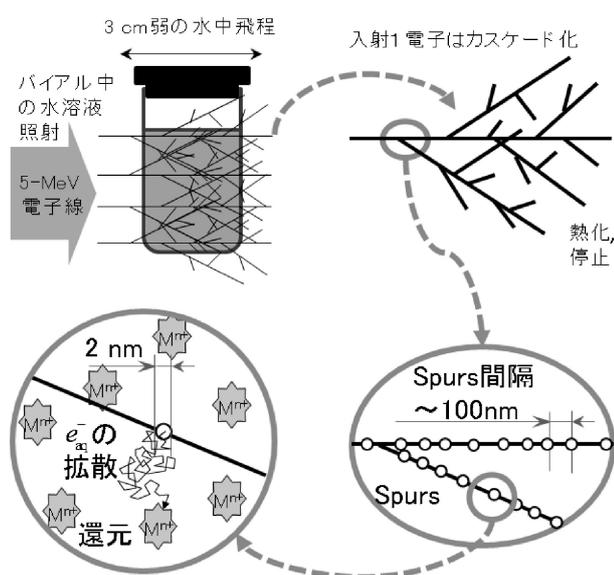


図2 電子線照射による水中での金属イオン還元過程の概要(マルチスケールで示す)。

### 4. 照射による金属ナノ粒子生成

粒子創製過程を図3に概観する。電子の軌跡に沿って発生した還元種はその近傍のイオンを直ちに還元する。反応が進みイオン濃度が低下しても拡散距離が伸びるが還元は続く。この結果、多価イオン  $M^{n+}$  は  $M^0$  に逐次還元され、それらが会合して金属ナノ粒子が創製される。しかしこれらの過程に競合する逆反応も起こる。 $e_{aq}^-$ の強い還元力で一旦は還元されても、その液中で熱力学的に不安定なら酸化から逃れ得ない。安定相ができる金属種でも原子数個のクラスターから核生成を経て粒成長が始まるまでは、 $\text{H}^+$  などのイオン、酸化性ラジカルや溶存酸素による酸化が起こり易く、 $e_{aq}^-$ 濃度を上げて成長を促進する必要がある。これは本法においては線量率を上げることに相当する。もちろん、還元種である  $e_{aq}^-$  が  $\text{H}^+$  や溶存酸素と反応しての失活を抑制する狙いで、pH 値を上げる・不活性ガス脱気するなどの一般のナノ粒子製法に共通の手段は一定の効果を持つ。このような過程を経て成長した金属粒子は水溶液中に懸濁している担体粒子表面に出合い固定される。この固定の結合力は、おそらく静電相互作用であると思われる。担持後にも金属粒子の成長が推測されるが、強い照射下での各種の分析・測定が難しいため詳細は不明な部分が多く今後の課題である。

### 5. 二元金属粒子生成

この方法では還元剤を放射線励起によって得るが、続く粒子生成過程では通常法と同様に、酸化還元電位に代表される金属種の熱力学的性質が安定粒子材料となれるか否かに影響する。しかし数秒間で粒子生成を完遂する素早さは比類の無

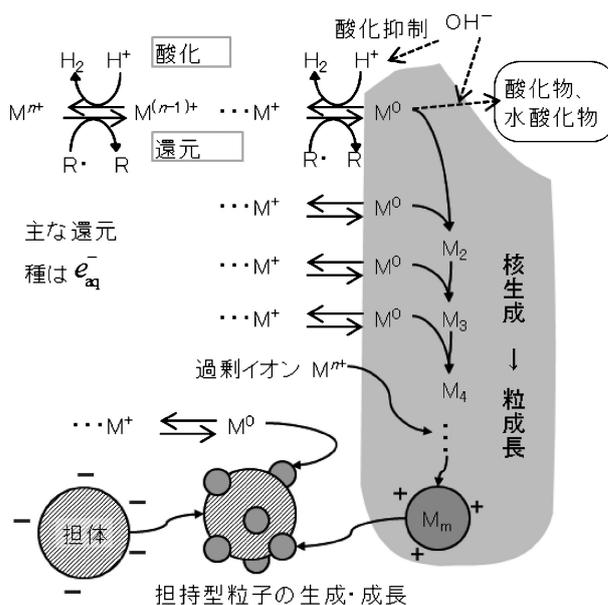


図3 照射による水中での担持型の金属粒子創製過程の概要。

い特徴であり、特に二元金属系での粒子創製で優位点をもたらす。触媒応用を狙うナノ粒子では、表面や内部での二種原子の配置制御が高活性化の観点から注目される。しかし構造制御しながらのナノ粒子合成には課題がある。二種イオンを共存させ還元すると、卑な方の金属種は還元されても貴な方のイオンと出会えば Redox 反応で逆酸化されるので、二種の還元は並行せず貴な種が先行する。そのためコア-シェル構造(貴-卑)となる傾向があり、操作時間がかかる程にこの熱力学的制約は強く現れる。本法では短時間に大量に内部発生する還元種により、大量発生した  $M^0$  が高頻度で会合して逆酸化を被る前に核生成から粒成長に至る。つまりコアシェル構造を形成する暇もなく合金粒子が得られる。

Pt-Cu 系での実験結果<sup>(6)</sup>はこれを例証している。Cu<sup>2+</sup>だけを仕込むと金属ではなく CuO 相が析出し未還元イオンが残留した。e<sub>aq</sub><sup>-</sup>の強い還元力は Cu<sup>2+</sup>を一旦は還元するはずだが<sup>†</sup>逆酸化から逃れていない。ところが Pt<sup>2+</sup>も併せて仕込むとベガード則に従う Pt-Cu 合金粒子が出現する。なお、仕込みが Cu と Pt が等量付近を越えた Cu リッチ側では、余剰分が CuO として析出することが化学分析、XRD、XANES で確認される。これは次の様に解釈できる(図 4 参照)。貴な Pt は逆酸化をあまり受けず粒子化まで進む過程で、Cu<sup>0</sup> と出会い金属相に取り込む。取り込まれた Cu も H<sup>+</sup> や Pt<sup>2+</sup> や溶存酸素などに晒されるが、酸化される前に Pt<sup>0</sup> や Cu<sup>0</sup> の堆積が続き安定化される。つまり次のような反応が競合するが、(5)(6)の反応が e<sub>aq</sub><sup>-</sup>の素早い大量発生に押されて合金化が進むと考えられる。Cu リッチ域では Pt<sup>2+</sup>が還元され尽き果て CuO が析出すると説明できる。

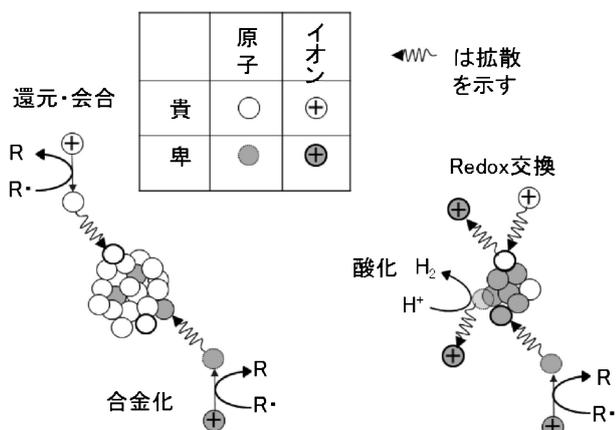
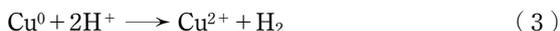
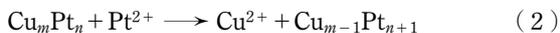
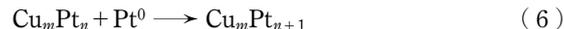


図 4 本法における二元金属ナノ粒子創製における競合反応。

<sup>†</sup>  $E^\circ(\text{Pt}/\text{Pt}^{2+}) = 1.19 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0.34 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Ru}/\text{Ru}^{2+}) = 0.46 \text{ V}$



Pt-Ru 系での実験結果<sup>(7)</sup>と比較すると、合金化に影響している条件が見えてくる。Ru は Cu に比べ貴で Pt との  $E^\circ$  差が小さい<sup>††</sup>が、合金ではなくコアシェル粒子の傾向が強いことが観察された。しかし酸化物相も現れない。Pt-Cu 系との差異は、合金化反応(5)(6)の駆動力となる異種原子間相互作用と関連すると考えられる(Cu を Ru と読替)。合金状態図を参照すると Pt-Cu 系は全率固溶するが、Pt-Ru 系では純金属の結晶構造が Pt(fcc)と Ru(hcp)と異なり中間組成域で相分離する。従って Pt-Cu 間相互作用は引力で Pt-Ru 間はこれが弱いか斥力であると考えて良い。つまり(5)(6)がエネルギー的に不利で滞るうちに(2)が先行し Pt コアが形成されてしまうと解釈できる。しかし、この Pt-Ru 系でも錯化剤(DL 酒石酸)を添加すると合金粒子が得られた。これは、両金属イオンを含む錯体の形成により分子尺度で両者が隣接した状態で還元が起こるため、混合エントロピーも効いて合金相が出現したと考えられる。

## 6. 二相に不均一化した粒子の生成

Pt-Cu 系では Cu が合金と CuO として同時に出現することを指摘したが、これは平衡反応ではあり得ない。この方法の強励起による還元種の短時間・大量発生により、原子→クラスター→ナノ粒子の過程が急進行する途中で、本来なら溶存酸素などと反応して平衡状態に至る前に担体表面に出会いクエンチされている<sup>(8)</sup>。本法で溶存酸素は e<sub>aq</sub><sup>-</sup>との反応と酸化物生成の両面で影響する。かなり卑な Ni も<sup>†††</sup>照射前後での脱気の徹底と高分子保護材の適用により水中での金属コロイドの生成が報告されている。保護材フリーで照射後に大気解放する我々の実験データと直接比較は難しいが、脱気をした方が合金化が優勢となる傾向は観察される。詳細は不明であるが、金属種の酸化物の安定性(平衡酸素分圧)は酸化還元電位と同じく本法で得られる生成相や組織に影響する。

なお、この Cu が合金と酸化物に不均一化した組織を Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や CeO<sub>2</sub> 担体粒子上に固定した材料は、粗製 H<sub>2</sub> から不純物 CO を選択的に酸化除去する触媒として優れた性能を持つ。CuO は低分圧 O<sub>2</sub> を効率的に吸着し、CO 酸化のサイトを表面に持つ合金粒子まで輸送する媒体となる。このような組織をナノレベルで簡単に創製できるのはこの方法だけであろう。

本稿は大久保雄司助教、久貝潤一郎助教(現神戸高専准教授)や多くの院生との共同研究成果に基づくもので、ここに感謝の意を表します。またこれらの研究は部分的に科研費(基盤 A, 22241023)、近畿経産局(地域イノベーション創出研究開発, 22U5009)などの助成を受けている。

<sup>††</sup>  $E^\circ(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = -0.26 \text{ V}$

