

背景

・Ni
6000気圧(25℃)の水素雰囲気下において水素化合物を生成することで水素を吸蔵[1-3]



・Niナノ粒子 (平均粒子径20 nm)
1気圧(200℃)において水素を吸蔵[4]

水素化合物を形成してるのか?
→化学状態・構造を明らかにする

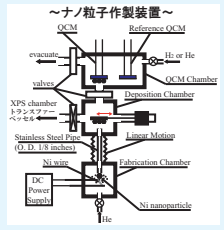
目的

目的

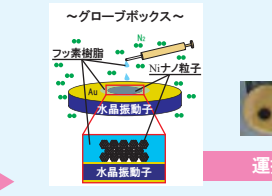
Ni K吸収端XAFSによりNiナノ粒子の水素吸放出過程での化学状態・局所構造変化を明らかにする

試料作製・実験

- 試料作製
ガス中蒸発法[5]:
高純度金属ワイヤーをHeガス(6N5)雰囲気下で直接通電加熱
- 粒子径
TEM: JEM2500SE
- 表面化学状態
in-situ XPS: PHOIBOS100-5ch with Mg Kα X-ray
- 圧力-組成等温線(300 K)
Quartz Crystal Microbalance (QCM)



トランスファーベッセル[6]



・耐酸化処理
純窒素(5N5)に置換されたグローブボックス内で試料表面にフッ素樹脂をコーティング



・水素化過程における化学状態変化
XAFS: Ni K-edge XAFS
Fluorescence Yield (FY)

結果・考察

TEM image

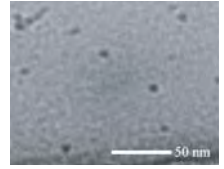


FIGURE 1. Niナノ粒子のTEM像.
平均粒子径4.0±1.5 nmのNiナノ粒子

XPS(as prepared sample)

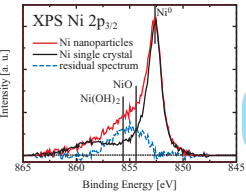


FIGURE 2. Niナノ粒子のNi 2p3/2 XPSスペクトル.

Niナノ粒子表面は清浄

Ni K-edge NEXAFS

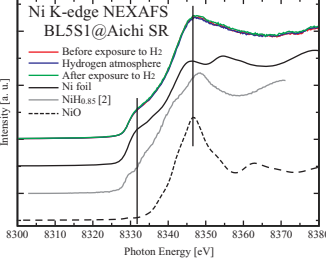


FIGURE 5. 水素化過程におけるNiナノ粒子のNi K-edge NEXAFS.

水素曝露を行ってもNiナノ粒子の化学状態に変化はない
ナノ粒子表面は酸化しており、水素分子の解離吸着反応が起こらなかった
解離吸着 出来なかった

QCM

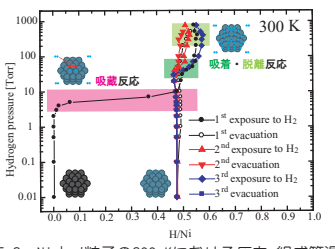


FIGURE 3. Niナノ粒子の300 Kにおける圧力-組成等温線.

Ni K-edge EXAFS

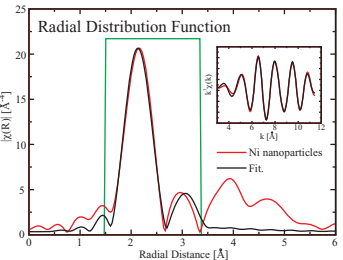


FIGURE 6. Niナノ粒子のNi K-edge EXAFSフーリエ変換スペクトルと逆フーリエ変換スペクトル.

	第1近接	原子間距離	配位数
Ni foil	第1近接	2.48	12
	第2近接	3.51	6
Ni nanoparticles	第1近接	2.46	8.46±1.71
	第2近接	3.40	3.36±3.81

Ni foilに比べ
・配位数が減少した
・原子間距離が短くなった
基板上にナノ粒子を積層してもナノ粒子の性質は失われていない
水素曝露を行っても
・配位数は変化なし
・原子間距離は変化なし
ナノ粒子表面が酸化していたNiナノ粒子中への水素の拡散は起こらなかった

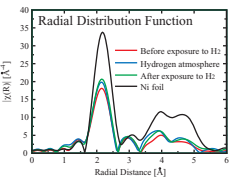


FIGURE 7. 水素化過程におけるNiナノ粒子のNi K-edge EXAFSフーリエ変換スペクトル.

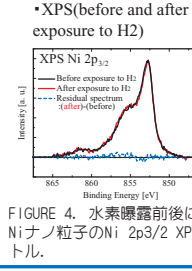
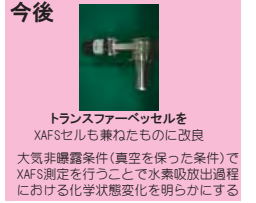


FIGURE 4. 水素曝露前後におけるNiナノ粒子のNi 2p3/2 XPSスペクトル.

結論
・清浄な表面を有するNiナノ粒子はおよそ7 Torrにおいて水素を吸蔵(H/Ni~0.5)する
・吸蔵後はナノ粒子表面への水素の吸着・解離反応が起こる
・Niナノ粒子中の水素は真空中においても放出されない
・ナノ粒子表面が酸化されていると表面での水素の解離吸着反応が起こらず、水素はNiナノ粒子中へ拡散出来ない



今後
トランスファーベッセルをXAFSセルも兼ねたものに改良
大気非曝露条件(真空を保った条件)でXAFS測定を行うことで水素吸放出過程における化学状態変化を明らかにする

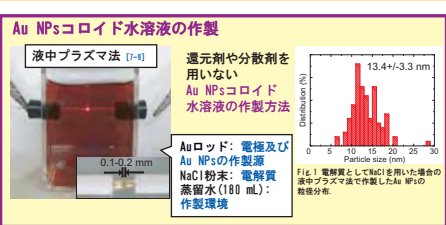
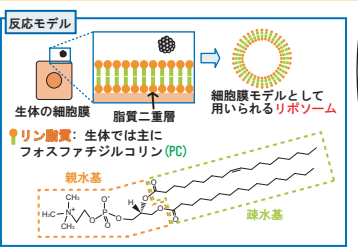
- 参考文献
- [1] M. L. Wayman and G. C. Weatherly, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 10, 569 (1989).
 - [2] B. Lengeler and R. Zeller, *Solid State Commun.* 51, 889 (1984).
 - [3] B. Lengeler, *Phys. Rev. Lett.* 53, 74 (1984).
 - [4] 野島孝典, 小林博規, 山内隆徳, 北川忠, *分子科学討論会講演要旨集* (2007).
 - [5] S. Yagi, et al., *J. Surf. Sci. Nanotech.* 4, 258 (2006).
 - [6] 中西文典, *電気化学論文誌* C 1762 (2011).

金ナノ粒子の生体適合性に関する研究

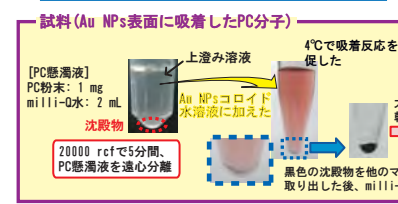
緒言

金ナノ粒子 (Au NPs)
医療分野における { ドラッグデリバリーシステム [1] }
Au NPsの応用 { がん細胞に対する温熱療法 [2] }

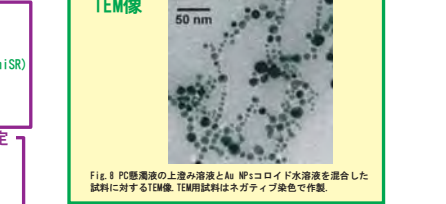
生体分子に対するAu NPsの活性が高い
→ Au NPsの生体適合性(生体分子とAu NPsの分子吸着反応)の解明が重要



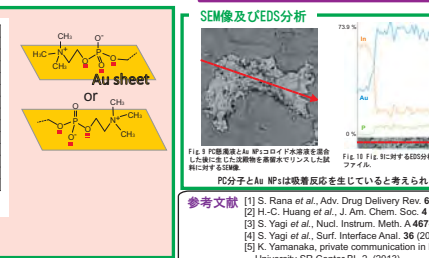
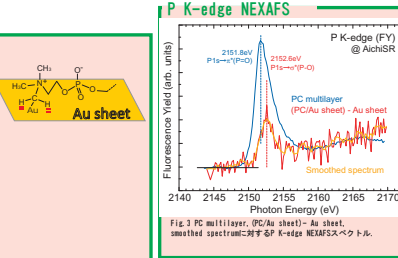
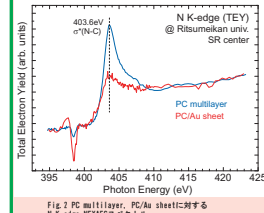
実験



目的
Au表面 (Au板及びAu NPs) に吸着したPCの各官能基の化学状態変化をPCの親水基を構成するN, O及びPの各K吸収端NEXAFS測定より調べ、どの官能基でAu表面に吸着しているかを明らかにする



結果と考察



結論
1. PC分子はAu板表面に-NH, PO, 疎水基側の酸素で吸着したと考えられる
2. PC分子はAu NPs表面に吸着しているが、Au NPsと直接吸着反応していないPC分子も多く存在するため、N, K-及びP, K-edges NEXAFSではPC multilayerとPC/Au NPsでスペクトルの変化が見られなかったと考えられる
3. PC分子はAu NPs表面に酸素原子で最も吸着しやすいと考えられる

- 参考文献
- [1] S. Rana et al., *Adv. Drug Delivery Rev.* 64 (2012) 200.
 - [2] H.-C. Huang et al., *J. Am. Chem. Soc.* 4 (2010) 2892.
 - [3] S. Yagi et al., *Nucl. Instrum. Meth. A* 467-468 (2001) 723.
 - [4] S. Yagi et al., *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1064.
 - [5] K. Yamanaoka, private communication in Report for Ritsumeikan University SR Center BL-2 (2013).
 - [6] M. Sawada et al., *AIP Conference Proceedings* 879 (2007) 551.
 - [7] H. Nameki, private communication in Aichi Prefectural Technical Report (2010).
 - [8] C. Tsukada et al., *J. Surf. Sci. Nanotech.* 11 (2010) 18.
 - [9] T. Mizutani et al., *Thomson Reuters databases* (2012).
 - [10] T. Okajima et al., *BUNSEKI KAGAKU* 59 (2010) 447.