

産業利用に役立つXAFSによる先端材料の局所状態解析2024
2024年3月6日 9:15-11:45

実習 合金・金属ナノ粒子の局所構造解析

東京都立大学 大学院理学研究科 化学専攻
吉川 聡一

本日の内容

1. xTunesを用いた担持Ptナノ粒子の局所構造解析
2. xTunesを用いた担持Ni-Pt合金ナノ粒子の局所構造解析
3. 担持Ptナノ粒子の還元過程の観察
(watch機能の実演)



<https://www.xtunes.jp/>

担持金属ナノ粒子の触媒応用

担持Ptナノ粒子を用いたCO₂水素化



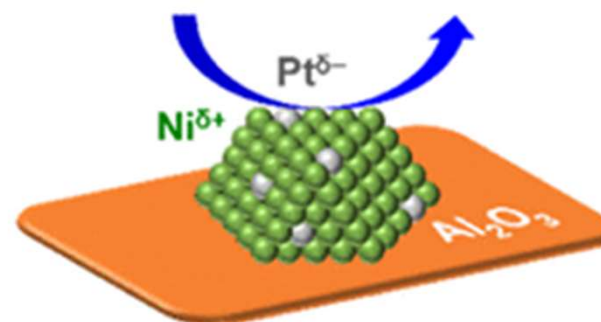
Operando XAS-DRIFTS

ChemCatChem **2022**, *14*, e202101723.

担持Ni-Pt合金ナノ粒子を用いたCO₂水素化

Single Atom Alloy Catalyst (SAAC)

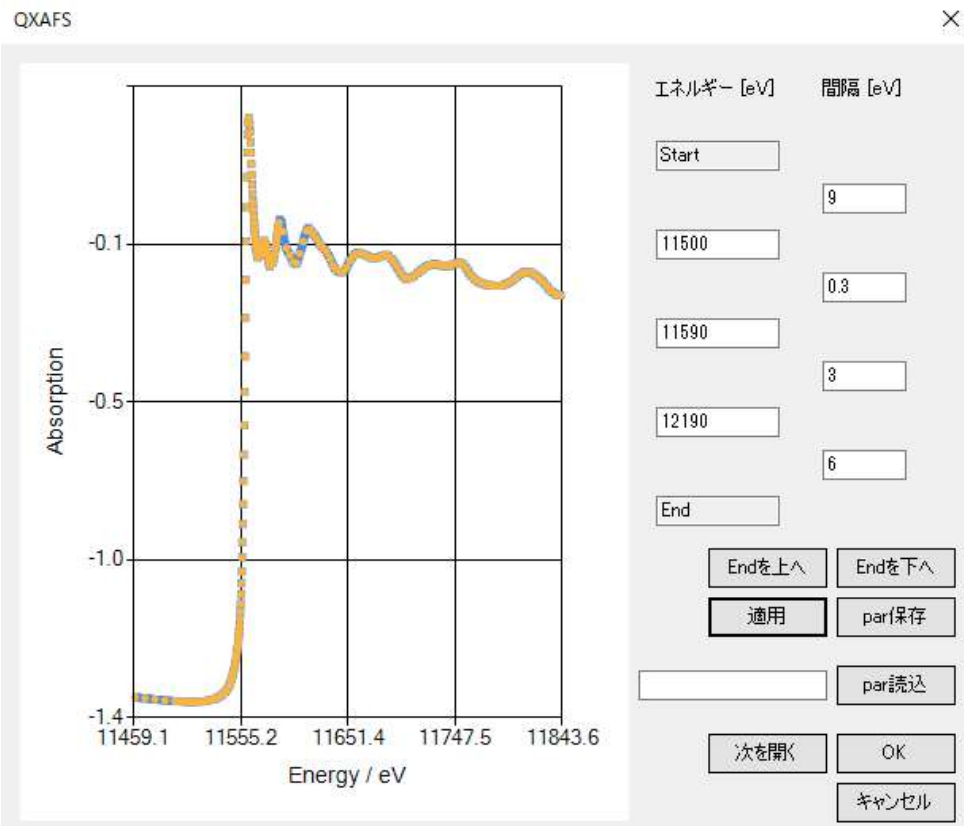
CO₂ + H₂ **High selectivity toward CH₄**



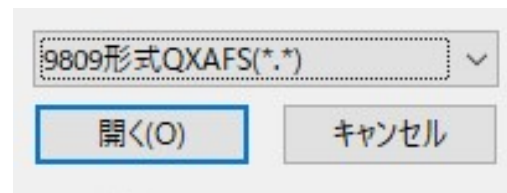
J. Phys. Chem. C **2019**, *123*, 23446–23454.
ACS Appl. Nano Mater. **2020**, *3*, 9633–9644.

まずは昨日の復習！Ptファイルのデータ読み込み

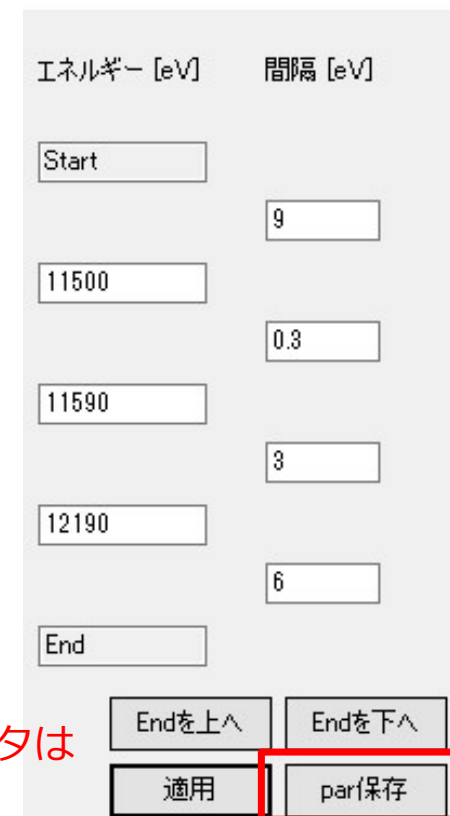
~~¥data¥1_PtNPs¥ref_Pt_foil_Pt-L3.dat



QXAFS形式で開く



パラメータの一例



作成したパラメータは
保存可能

Ptフォイルの.xtsファイルの作成

プレッジバックグラウンド
(ここでは関数はMcMasterを使用)

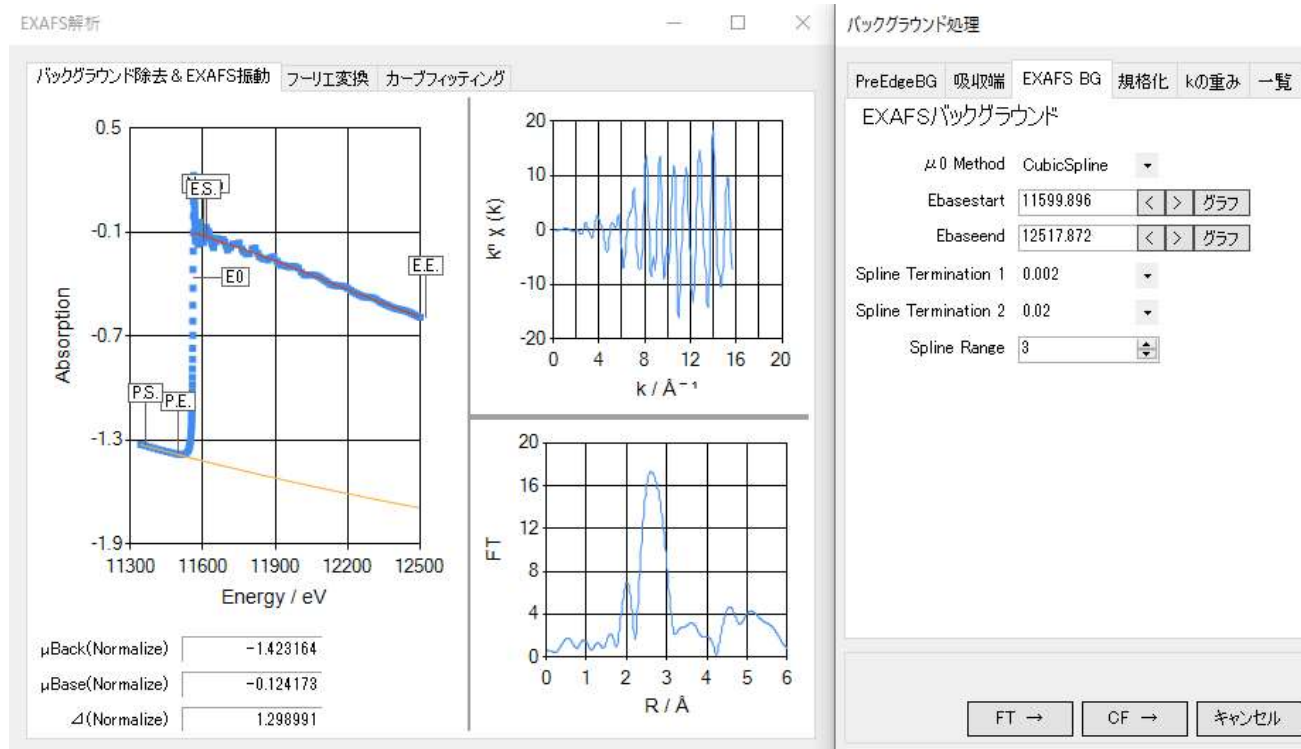
↓
吸収端 (変曲点を選択)

↓
EXAFSバックグラウンド
(ここでは関数はCubic Splineを使用)

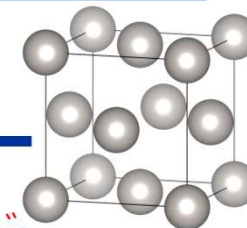
↓
規格化 (ベースとスペクトルの交点)

↓
ひとまず.xtsファイルとして保存

解析の一例



Atoms&FEFFでの解析パラメータファイルの作成



オプション→ATOMS&FEFF

※空間群を(1)P1とし, (0,0,0), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2)にPt原子を置いて同じ

ATOMS & FEFF

ATOMS

inpファイル 参照 **新規作成**

実行ファイル 参照 実行

RPATH cardを無効
 EXAFS cardを追加
 SIG2 cardを追加

FEFF

inpファイル 参照

実行ファイル 参照 実行

ログ 自動スクロール

① 保存先フォルダ作成

② 実行

③ ファイルを確認

④ 実行

Settings

Title cifファイル

空間群 (225) F M 3 M

格子

a= b= c=
 α = β = γ =

	Core	At Type	x	y	z	tag
	<input checked="" type="checkbox"/>	(78) Pt	0	0	0	Pt1

L3に変更

Edge RMax

CARD

	effective	POT	XSPH	FMS	PATHS	GENFMT	FF2CHI
<input checked="" type="checkbox"/> CONTROL	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="1"/>
<input checked="" type="checkbox"/> PRINT	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="β"/>

生成したファイルのうち,
 "feff0001.dat"が最近接のPt由来の散乱パス
 →ファイル名を例えば"Pt-Pt"に変更

3!

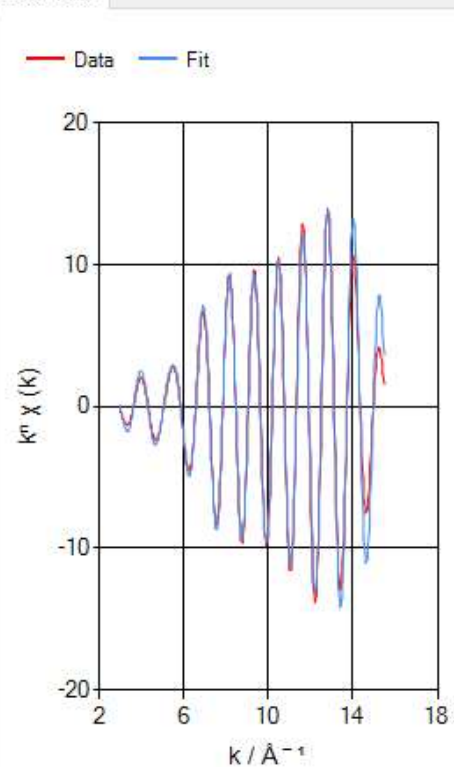
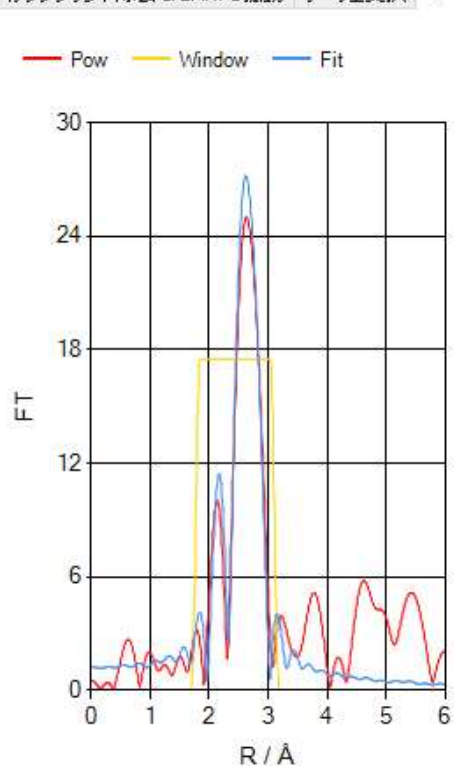
Ptファイルのカーブフィッティング

EXAFS解析

カーブフィッティング

① フィッティング範囲

バックグラウンド除去 & EXAFS振動 フーリエ変換 カーブフィッティング



カーブフィッティング

R Range 1.700 < > グラフ ~ 3.200 < > グラフ
BackK Range 3.000 < > グラフ ~ 15.500 < > グラフ

File Type	File Name	S.Atom	N	R	dE	DW
1 <input checked="" type="checkbox"/> FEFF	Pt-(2.807)-Pt	<input type="checkbox"/> Pt	<input type="checkbox"/> 12.318	<input type="checkbox"/> 2.762	<input type="checkbox"/> 4.893	<input type="checkbox"/> 0.073

② 散乱パスを追加

Estimated Standard Deviation

	N	R	dE	DW	MF	C3	C4
1 <input checked="" type="checkbox"/>	0.248056	0.014815	0.273839	0.011143	-----	-----	-----

R(%) 15.4 iter 1 Fit.Method Back k-space 束縛条件 e.s.d

③ パラメータを適切な値に変えた後、フィッティング

Tips 初期設定の変更

オプション→初期設定

初期設定

バックグラウンド除去 & 全体設定 EXAFS解析 XANES解析

ブレエッジバックグラウンド
B.G. Method Victoreen
Ebackend E0 - 50.000

EXAFSバックグラウンド
μ0 Method Cook&Sayers
Ebasestart E0 + 50.000
Spline Termination 1 0.002
Spline Termination 2 0.02
Spline Range 3

規格化エネルギー
Normalize E0 + 50.000

全体設定
 ウィンドウ切替え時にxtsファイル保存する
XANES表示領域 E0 - 30.000 ~
E0 + 30.000

既定値 OK キャンセル

初期設定

バックグラウンド除去 & 全体設定 EXAFS解析 XANES解析

フーリエ変換
k Range 3.000 ~ 16.000
dk 0.05
k weight 3
FT Size 4096
Filter Type HANNING
Window Width Δk/ 10
k Range変動値 1

逆フーリエ変換
R Range 1.700 ~ 2.700

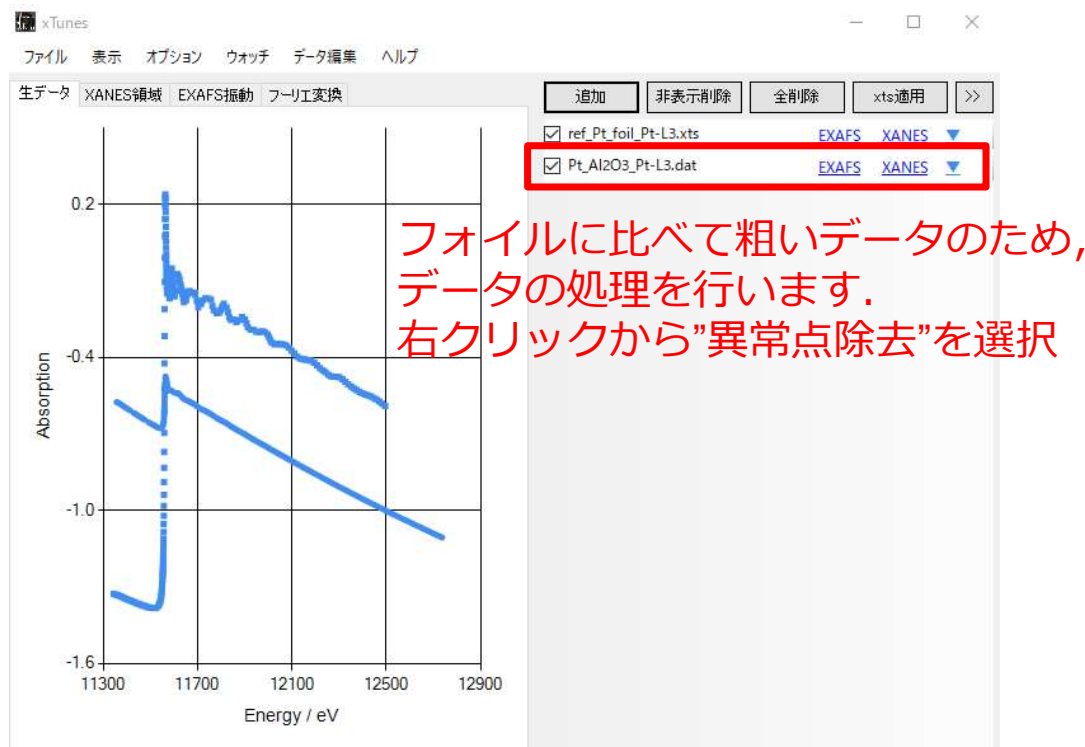
カーブフィッティング
MaxIteration 5
Fit.Method Back k-space
パラメータ初期値
N 6.000 R 2.500
dE 0.000 DW 0.060
MF 0.000 C3 0.000
C4 0.000

パラメータ1クリック変動値
N 0.1 R 0.001
dE 0.2 DW 0.005
MF 0.1 C3 0.001
C4 0.001

既定値 OK キャンセル

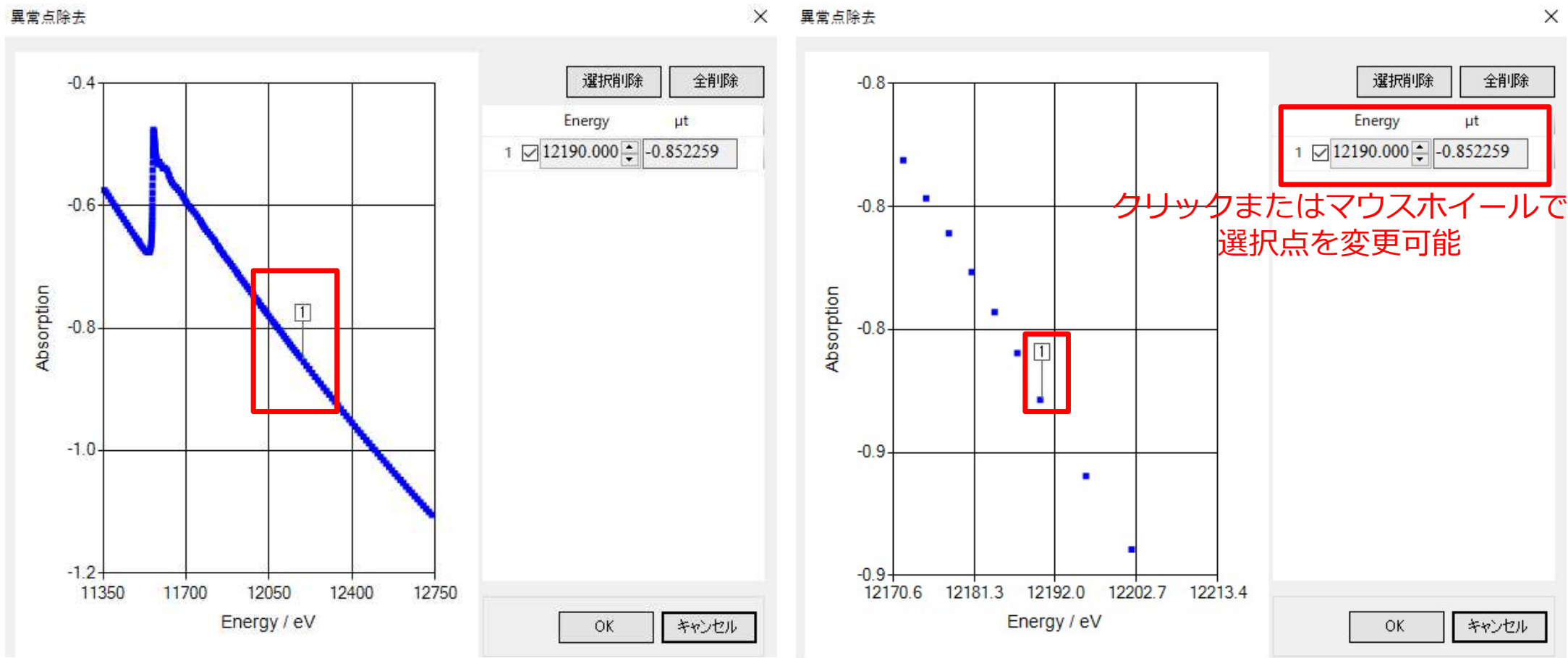
1. Pt/Al₂O₃の解析：データ読み込み

~~¥data¥1_PtNPs¥Pt_Al2O3_Pt-L3.dat



作成したパラメータファイル".par"の適用も可能
(今回は測定範囲が異なるので再度数値を入力)

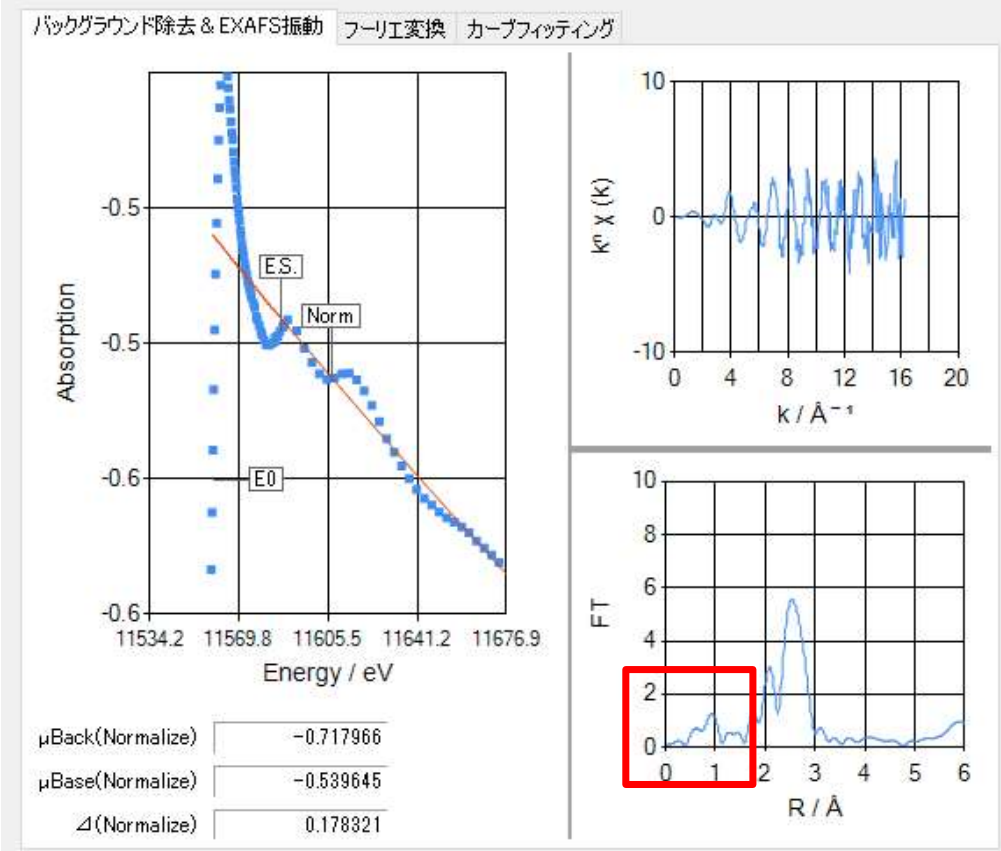
Tips データ処理：異常点除去



Pt/Al₂O₃のEXAFS解析

EXAFS解析

Normalize point(はEXAFS振動の中心を選択)



バックグラウンド処理

PreEdgeBG 吸収端 EXAFS BG 規格化 kの重み 一覧

EXAFSバックグラウンド

μ 0 Method CubicSpline

Ebasestart 11586.193 < > グラフ

Ebaseend 12588.644 < > グラフ

Spline Termination 1 0.002

Spline Termination 2 0.02

Spline Range 6

$R < 1 \text{\AA}$ のゴーストピークがなるべく小さくなるようにベースラインを引く

FT → CF → キャンセル

Pt/Al₂O₃のカーブフィッティング

EXAFS解析

カーブフィッティング

バックグラウンド除去 & EXAFS振動 フーリエ変換 カーブフィッティング

— Pow — Window — Fit

— Data — Fit

R Range 1.700 < > グラフ ~ 3.200 < > グラフ

Back K Range 3.000 < > グラフ ~ 15.500 < > グラフ

追加 非表示削除 全削除

File Type	File Name	S.Atom	N	R	dE	DW
<input checked="" type="checkbox"/> FEFF	Pt-(2.807)-Pt	Pt	5.539	2.720	1.842	0.092

配位数~6程度のナノ粒子

Estimated Standard Deviation

N	R	dE	DW	MF	C3	C4
<input checked="" type="checkbox"/> 0.347617	0.033139	0.538495	0.023297	-----	-----	-----

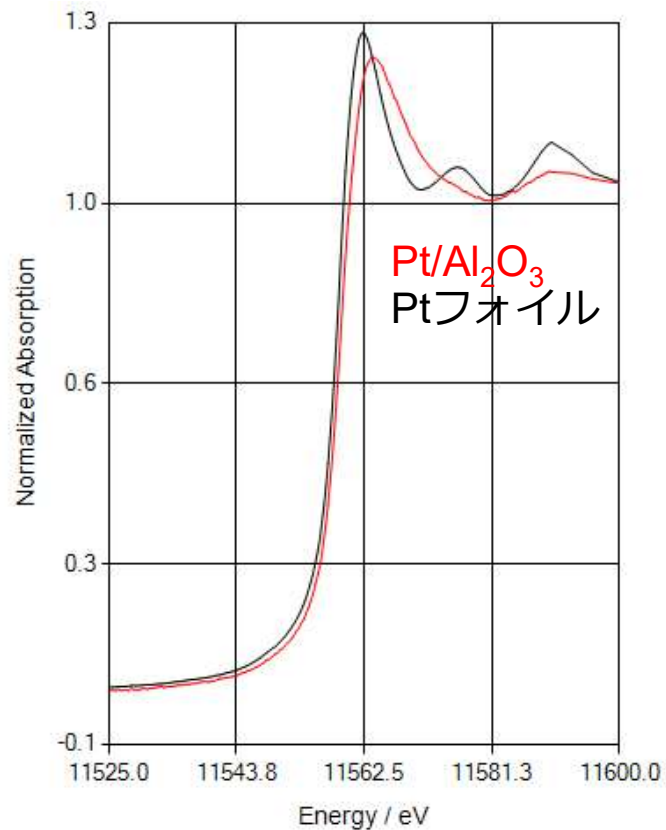
R(%) 7.1 iter 4 Fit.Method Back k-space 束縛条件 e.s.d

Fit Undo Redo BA・PS抽出

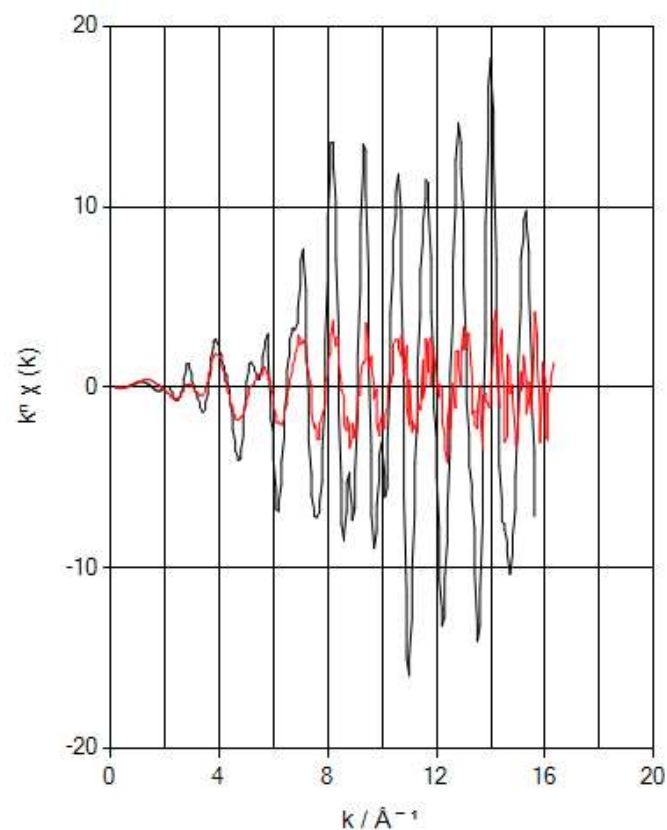
← BG ← FT 保存 キャンセル

Pt/Al₂O₃とPtフォイルの比較

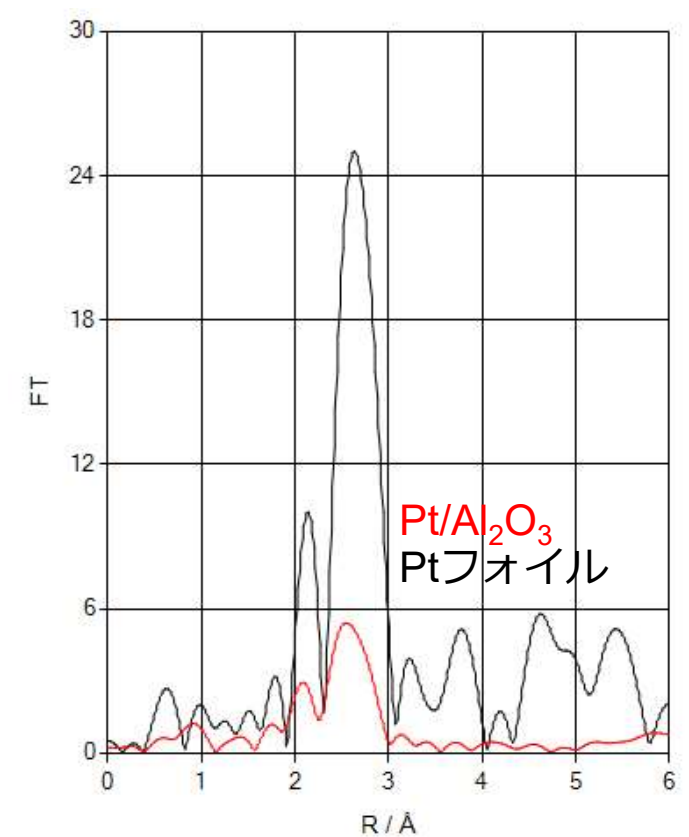
XANES領域



EXAFS振動



フーリエ変換EXAFS



配位数と粒子サイズの関係：十四面体モデル

総原子数

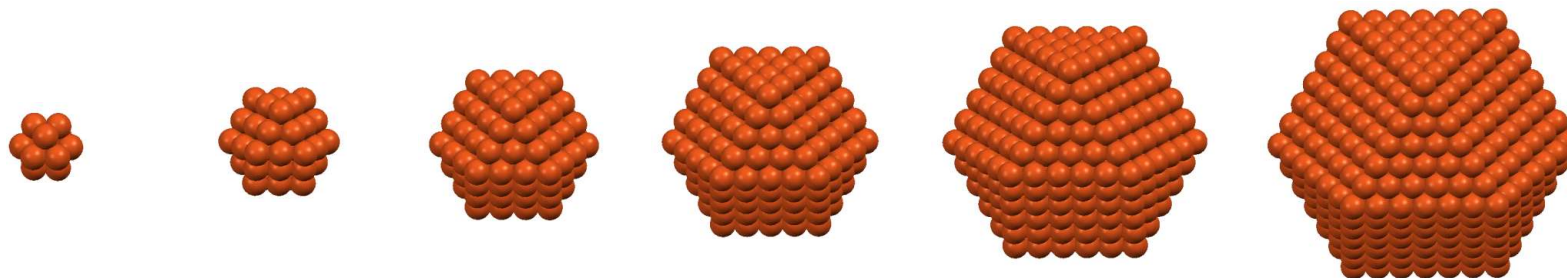
$$A_n = 1/3 (n-1)(10n^2-5n+6) + 1$$

n : モデル粒子の各辺に含まれている原子の数

総結合数

$$N_n = 8 (n-2)(5n^2-2n+6) + 72$$

$$n \geq 2$$



一辺の原子数

$$n = 2$$

$$n = 3$$

$$n = 4$$

$$n = 5$$

$$n = 6$$

$$n = 7$$

総原子数

$$A_2 = 13$$

$$A_3 = 55$$

$$A_4 = 147$$

$$A_5 = 309$$

$$A_6 = 561$$

$$A_7 = 923$$

総結合数

$$N_2 = 72$$

$$N_3 = 432$$

$$N_4 = 1320$$

$$N_5 = 2976$$

$$N_6 = 5640$$

$$N_7 = 9552$$

平均結合数

$$\langle N_m \rangle = 5.54$$

$$\langle N_m \rangle = 7.85$$

$$\langle N_m \rangle = 8.98$$

$$\langle N_m \rangle = 9.63$$

$$\langle N_m \rangle = 10.1$$

$$\langle N_m \rangle = 10.4$$

粒子径

$$r_2 = 0.77 \text{ nm}$$

$$r_3 = 1.28 \text{ nm}$$

$$r_4 = 1.79 \text{ nm}$$

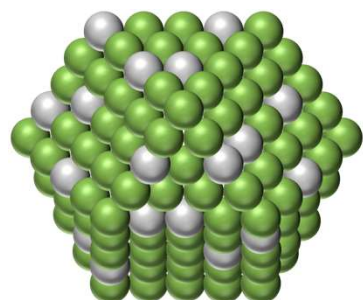
$$r_5 = 2.31 \text{ nm}$$

$$r_6 = 2.82 \text{ nm}$$

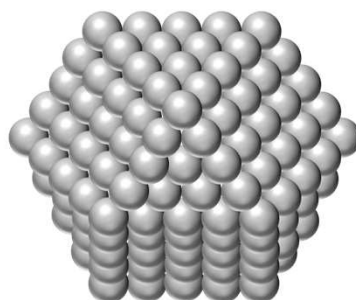
$$r_7 = 3.33 \text{ nm}$$

2. Pt-Ni合金ナノ粒子の解析

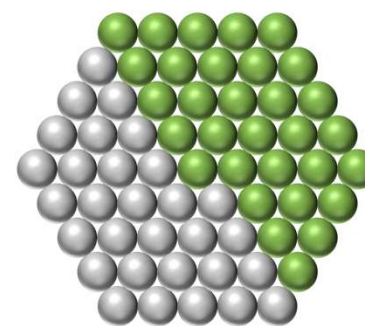
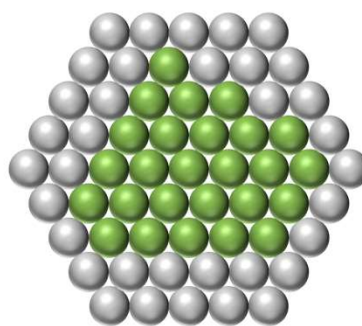
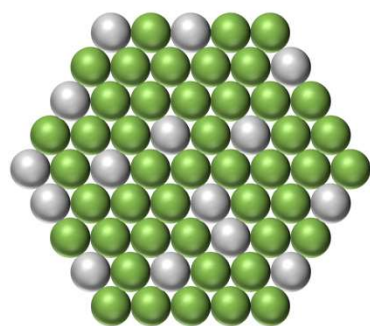
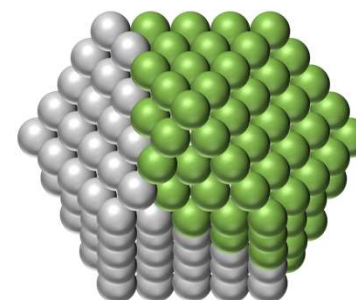
ランダム合金



コアシェル合金



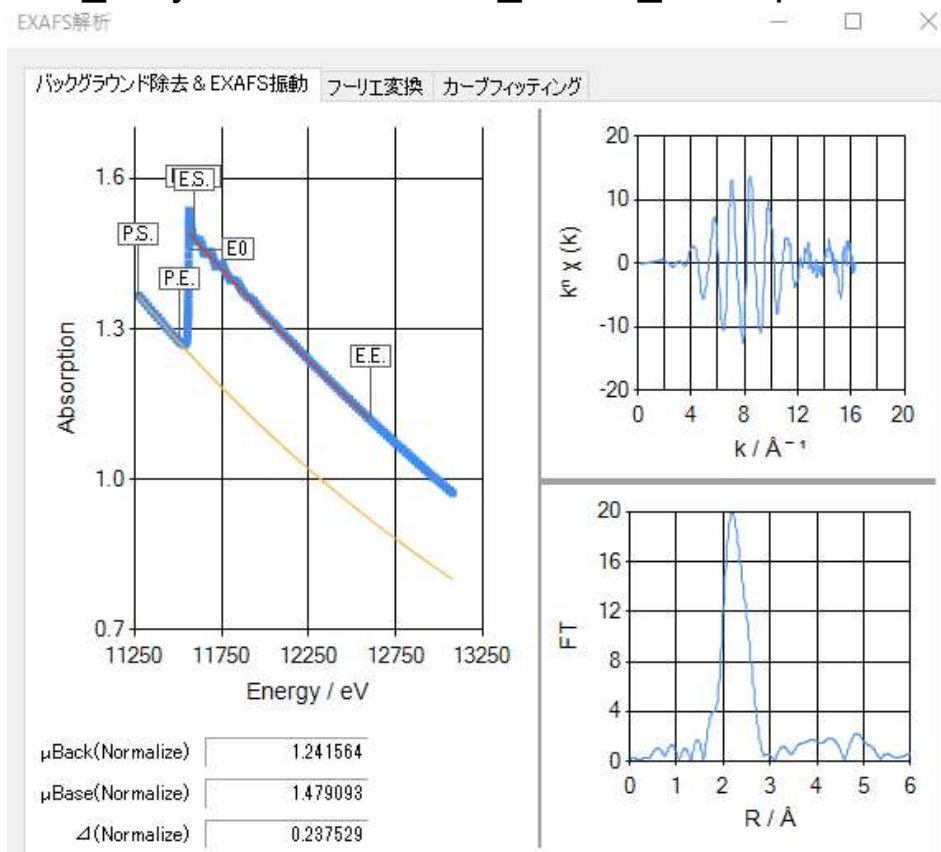
二相分離



PtとNiの両側について、配位数や結合距離から適合する構造モデルを判断する

Pt-L₃殻XAFSのxtsファイルの作成

~~¥data¥2_alloy¥PtL3¥Ni75Pt25_AI2O3_PtL3.q



バックグラウンド処理

PreEdgeBG 吸収端 EXAFS BG 規格化 kの重み 一覧

EXAFSバックグラウンド

μ0 Method CubicSpline

Ebasestart 11588.873 < > グラフ

Ebaseend 12594.792 < > グラフ

Spline Termination 1 0.002

Spline Termination 2 0.02

Spline Range 5

FT → CF → キャンセル

解析パラメータファイルの作成 (Pt-Ni)

Settings

Title Pt-Ni cifファイル

空間群 (1) P 1

格子

a= 3.97 b= 3.97 c= 3.97

α = 90 β = 90 γ = 90

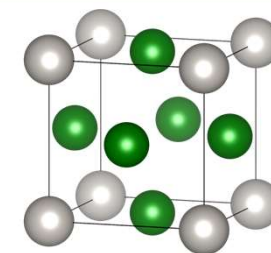
Core	At Type	x	y	z	tag
<input checked="" type="checkbox"/>	(78) Pt	0	0	0	Pt1
<input type="checkbox"/>	(28) Ni	0.5	0.5	0	Ni1
<input type="checkbox"/>	(28) Ni	0	0.5	0.5	Ni2
<input type="checkbox"/>	(28) Ni	0.5	0	0.5	Ni3

Edge L3 RMax 5 coreはPt1を選択

ATOMS.inp 直接編集

```
title Pt-Ni
space P 1
!lattice constant
a = 3.97 b = 3.97 c = 3.97
alpha = 90 beta = 90 gamma = 90
rmax = 5
core Pt1
```

”feff0001.dat”が最近接のNi由来の散乱パス
→ファイル名を例えば”Pt-Ni”に変更

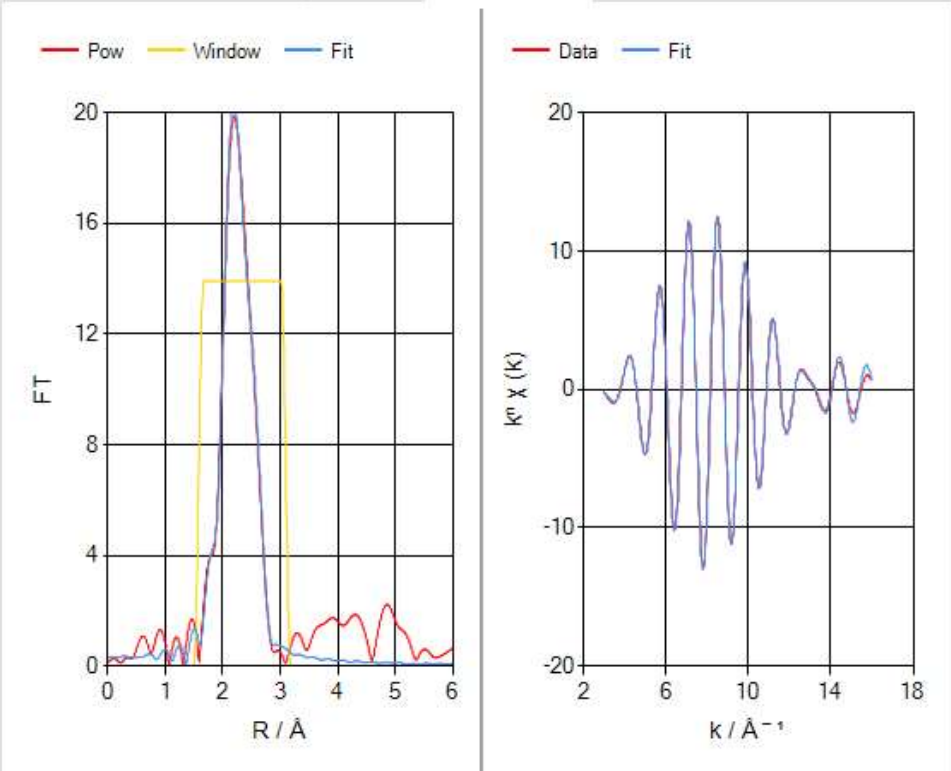


Pt-L₃殻EXAFSの解析

EXAFS解析

カーブフィッティング

バックグラウンド除去 & EXAFS振動 フーリエ変換 カーブフィッティング



カーブフィッティング

① フィッティング範囲

R Range 1.500 < > グラフ ~ 3.200 < > グラフ
 BackK Range 3.000 < > グラフ ~ 16.000 < > グラフ

② 散乱パスを追加

追加 非表示削除 全削除

	File Type	File Name	S.Atom	N	R	dE	DW
1	<input checked="" type="checkbox"/> FEFF	Pt-(2.807)-Pt	<input type="checkbox"/> Pt	1.556	2.667	3.606	0.061
2	<input checked="" type="checkbox"/> FEFF	Pt-(2.807)-Ni	<input type="checkbox"/> Ni	7.952	2.561	0.151	0.083

② 散乱パスを追加

Estimated Standard Deviation

	N	R	dE	DW	MF	C3	C4
1	<input checked="" type="checkbox"/> 0.188710	0.030442	0.626285	0.024134	-----	-----	-----
2	<input checked="" type="checkbox"/> 0.225952	0.019150	0.293952	0.015137	-----	-----	-----

R(%) 3.8 iter 4 Fit.Method Back k-space 束縛条件 e.s.d

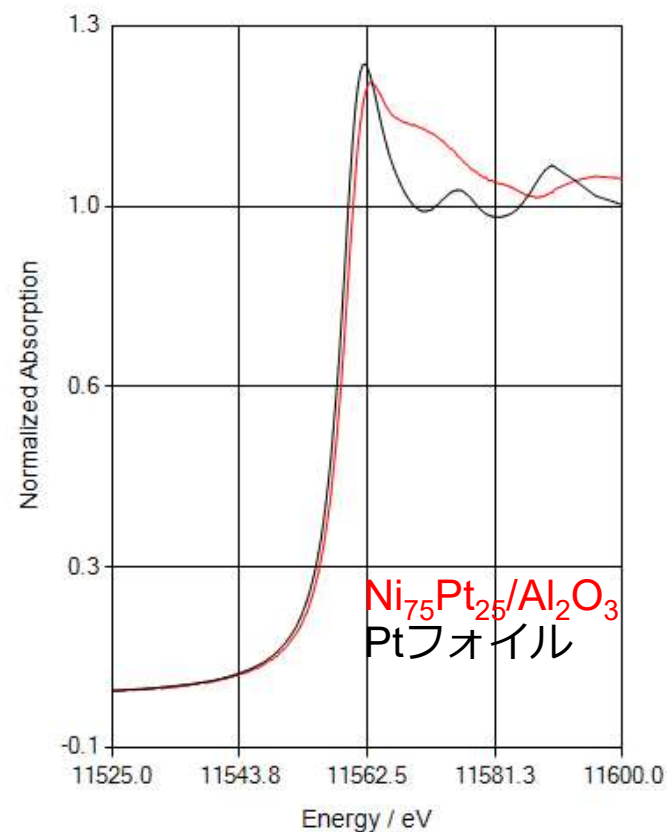
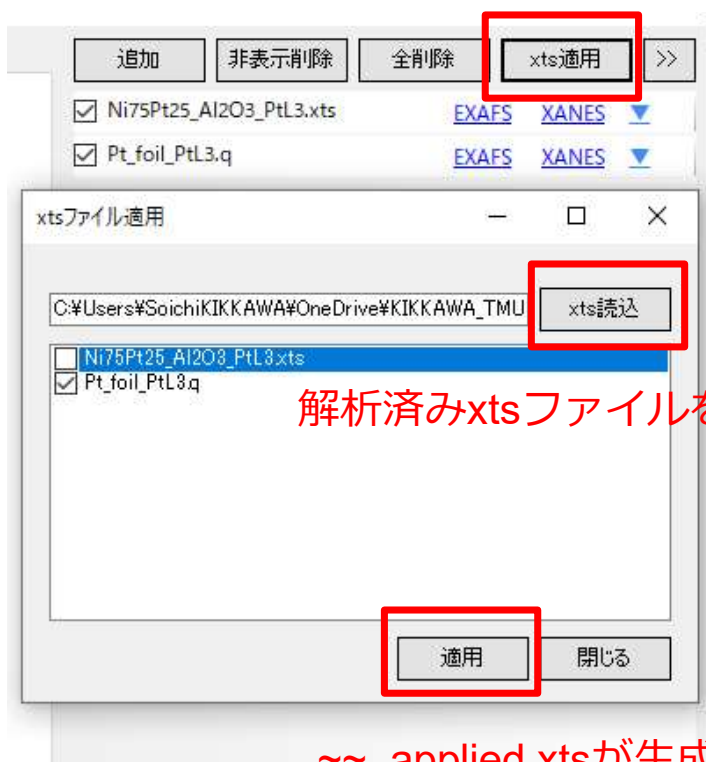
③ フィッティング開始

Fit Undo Redo BA・PS抽出
 ← BG ← FT 保存 キャンセル

Ptファイルとの比較：xts適用

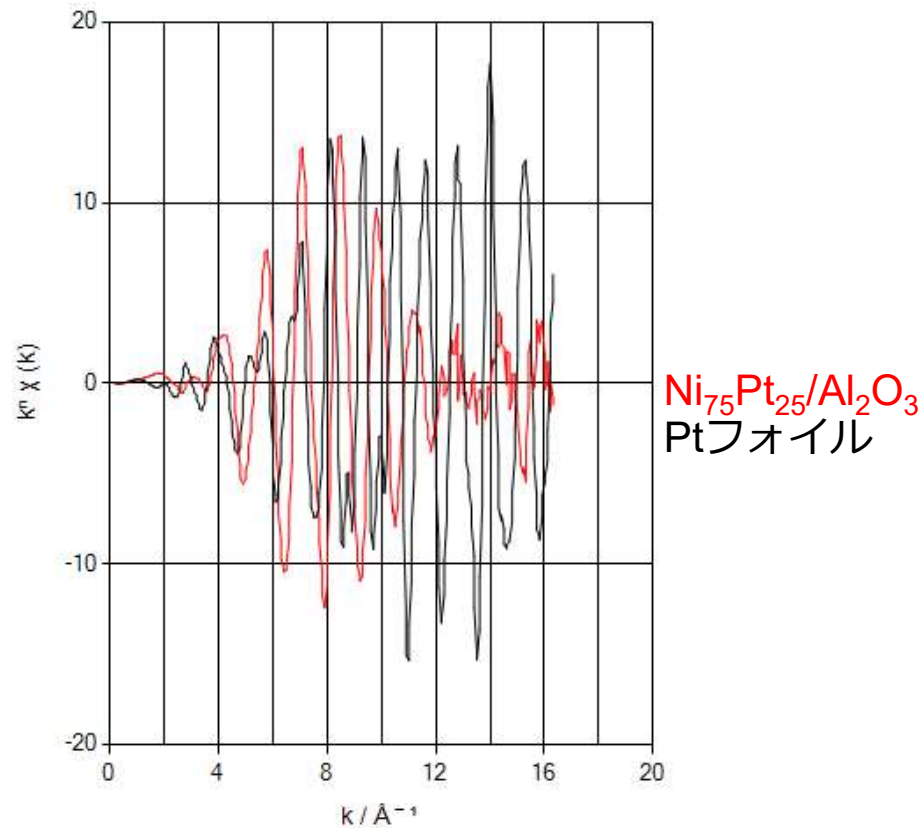
~~¥data¥2_alloy¥PtL3¥Pt_foil_PtL3.q

XANES領域

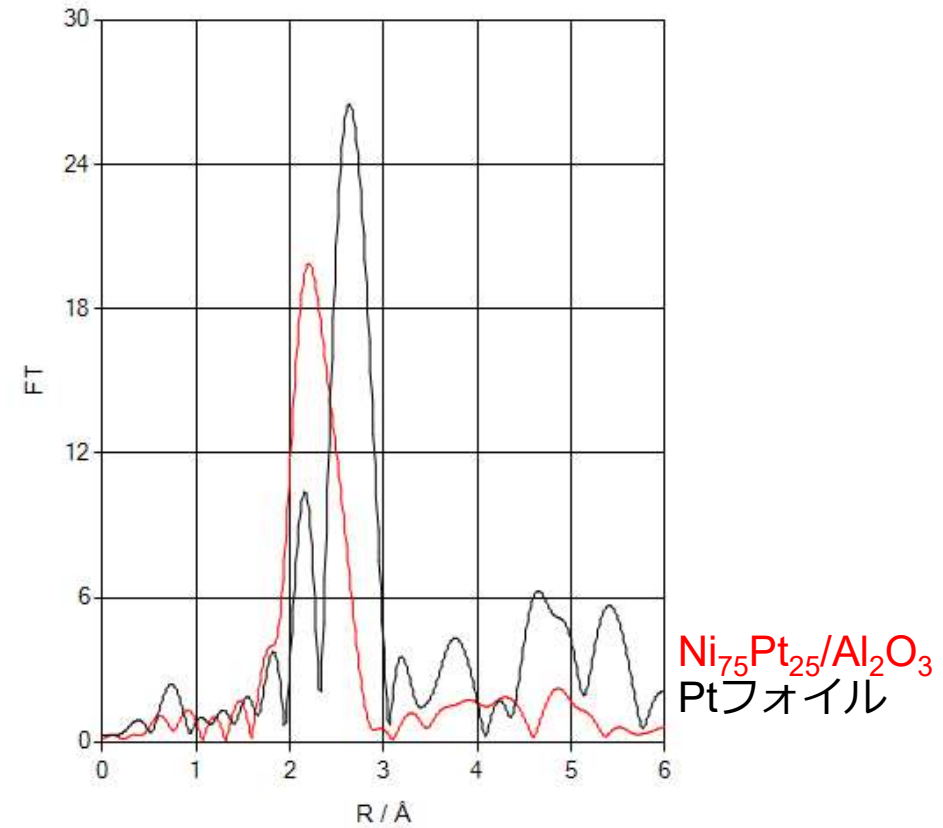


Ni-Pt/ Al_2O_3 とPtフォイルとの比較

EXAFS振動

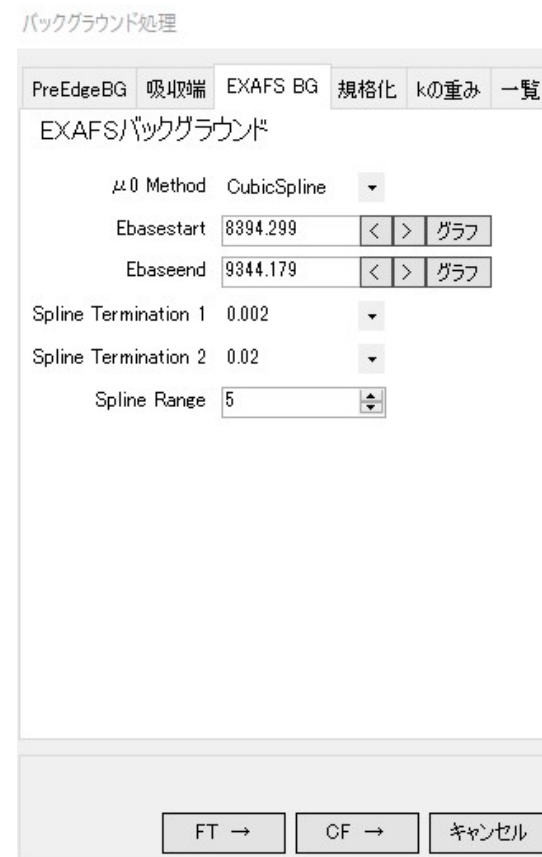
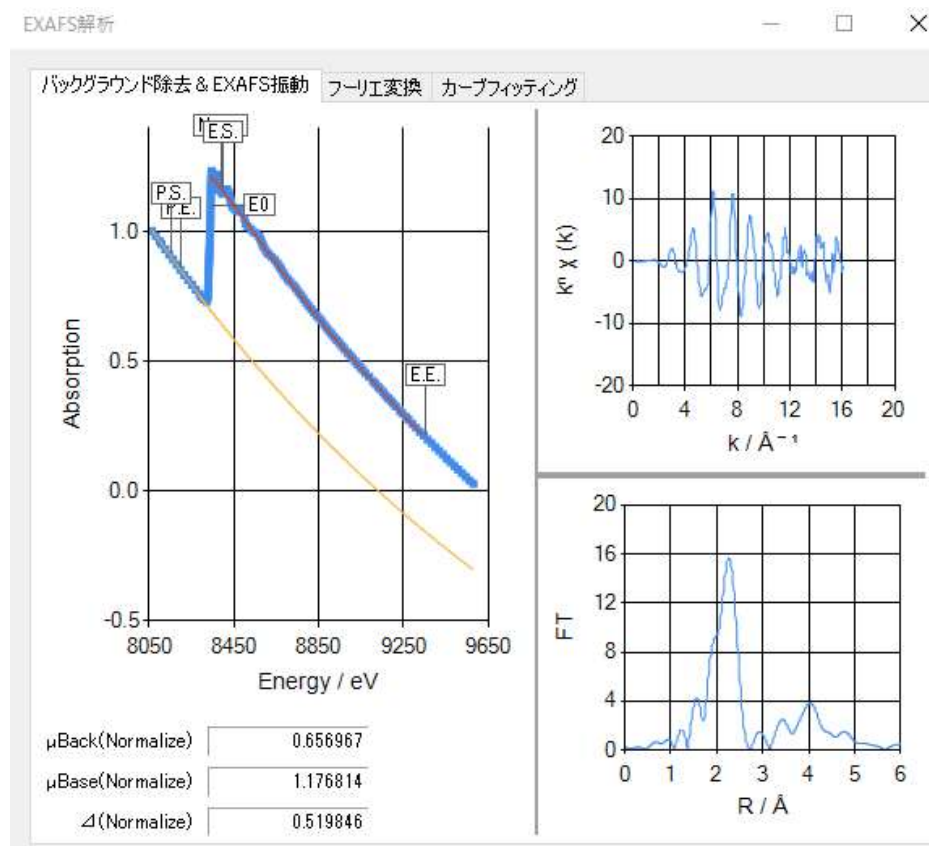


フーリエ変換EXAFS



Ni-K殻XAFSのxtsファイルの作成

~~¥data¥2_alloy¥NiK¥Ni75Pt25_Al2O3_NiK.q



解析パラメータファイルの作成 (Ni-Ni, Ni-Pt)

Settings

Title Ni-Ni

空間群 (225) F M 3 M

格子

a= 3.45 b= 3.45 c= 3.45

α= 90 β= 90 γ= 90

cifファイル インポート

追加 選択削除

	Core	At Type	x	y	z	tag
▶	<input checked="" type="checkbox"/>	(28) Ni	0	0	0	Ni1

Edge K RMax 5

ATOMS.inp 直接編集

```
title Ni-Ni
space F M 3 M
!lattice constant
a = 3.45 b = 3.45 c = 3.45
alpha = 90 beta = 90 gamma = 90
rmax = 5
core Ni1
```

最近接のNi由来の散乱パス"feff0001.dat"を
" Ni-Ni.dat"に変更

OK キャンセル

Settings

Title Ni-Pt

空間群 (1) P 1

格子

a= 3.45 b= 3.45 c= 3.45

α= 90 β= 90 γ= 90

cifファイル インポート

追加 選択削除

	Core	At Type	x	y	z	tag
▶	<input checked="" type="checkbox"/>	(28) Ni	0	0	0	Ni1
	<input type="checkbox"/>	(78) Pt	0.5	0.5	0	Pt1
	<input type="checkbox"/>	(78) Pt	0	0.5	0.5	Pt2
	<input type="checkbox"/>	(78) Pt	0.5	0	0.5	Pt3

Edge K RMax 5

ATOMS.inp 直接編集

```
title Ni-Pt
space P 1
!lattice constant
a = 3.45 b = 3.45 c = 3.45
alpha = 90 beta = 90 gamma = 90
rmax = 5
core Ni1
```

coreはNi1を選択

最近接のPt由来の散乱パス"feff0001.dat"を
" Ni-Pt.dat"に変更

OK キャンセル

Ni-K殻EXAFSの解析

EXAFS解析

カーブフィッティング

バックグラウンド除去& EXAFS振動 フーリエ変換 **カーブフィッティング**

— Pow — Window — Fit

— Data — Fit

① フィッティング範囲

R Range 1.500 < > グラフ ~ 2.700 < > グラフ
BackK Range 3.000 < > グラフ ~ 16.000 < > グラフ

② 散乱パスを追加

追加 非表示削除 全削除

	File Type	File Name	S.Atom	N	R	dE	DW	
1	<input checked="" type="checkbox"/> FEFF	Ni-(2.440)-Ni	<input type="checkbox"/> Ni	5.895	2.539	-7.135	0.099	詳細
2	<input checked="" type="checkbox"/> FEFF	Ni-(2.440)-Pt	<input type="checkbox"/> Pt	0.462	2.577	3.493	0.038	詳細

② 散乱パスを追加

Estimated Standard Deviation

	N	R	dE	DW	MF	C3	C4
1	<input checked="" type="checkbox"/> 0.229206	0.023957	0.329305	0.018481	-----	-----	-----
2	<input checked="" type="checkbox"/> 0.115603	0.033682	0.737116	0.033633	-----	-----	-----

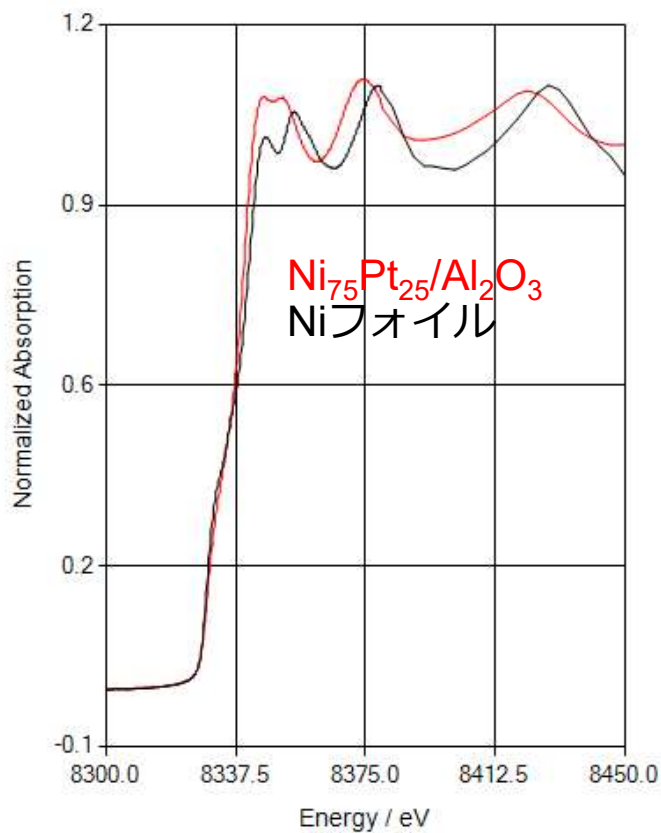
R(%) 9.1 iter 4 Fit Method Back k-space 束縛条件 e.s.d

③ フィッティング開始

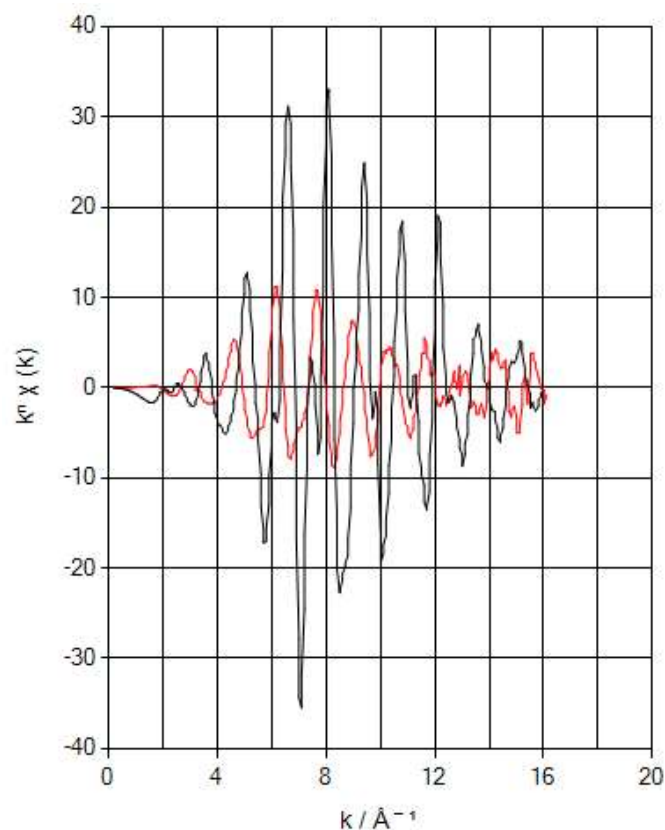
Fit Undo Redo BA・PS抽出
← BG ← FT 保存 キャンセル

Ni-Pt/ Al_2O_3 とNiフォイルとの比較

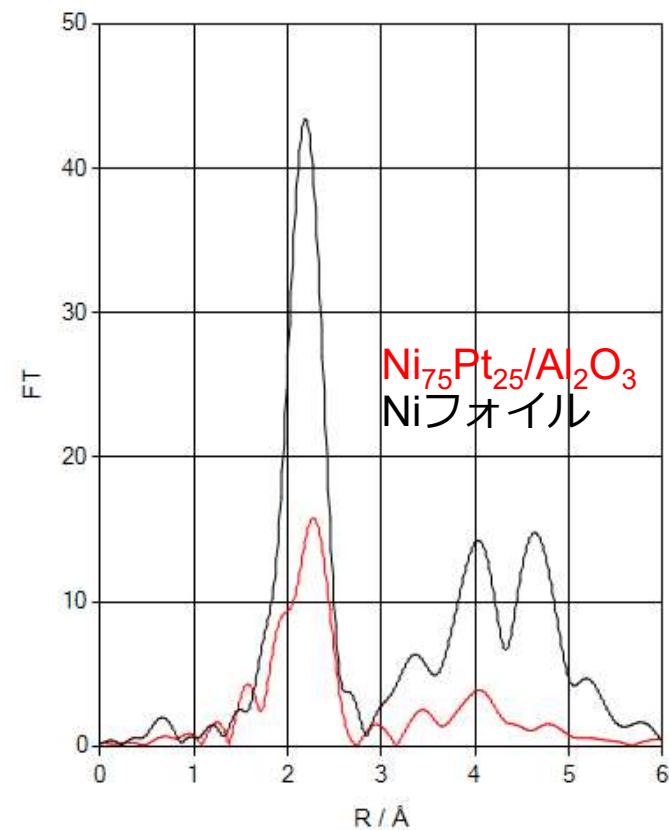
XANES領域



EXAFS振動



フーリエ変換EXAFS



Ni-Pt/Al₂O₃の解析結果

Pt-L₃殻

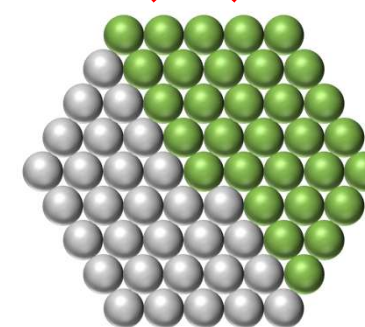
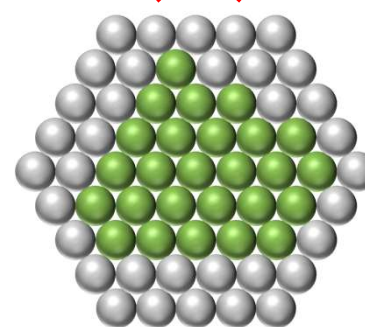
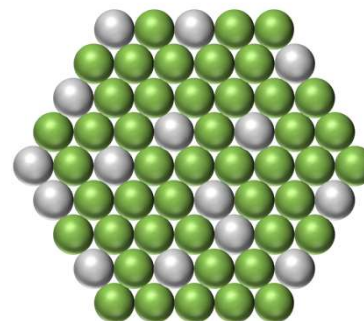
path	C.N.	R (Å)	D.W.
Pt-Pt	1.6±0.2	2.67±0.03	0.06±0.02
Pt-Ni	8.0±0.2	2.56±0.02	0.08±0.02

Ni-K殻

path	C.N.	R (Å)	D.W.
Ni-Ni	5.9±0.2	2.54±0.02	0.10±0.02
Ni-Pt	0.5±0.1	2.58±0.03	0.04±0.03

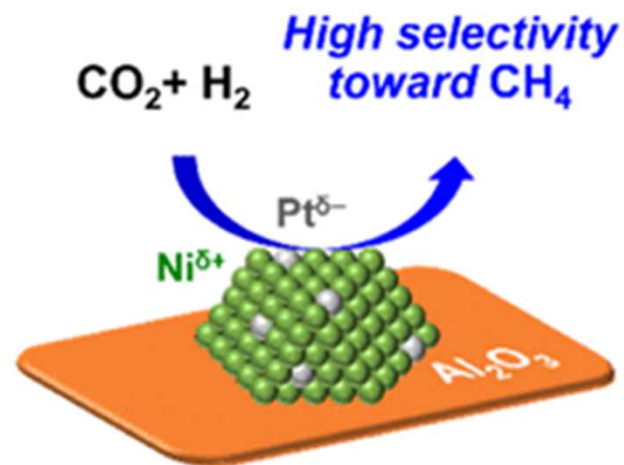
Niの周囲にはほとんどNiが存在する一方で、PtはほとんどがNiに囲まれている。

ランダム合金

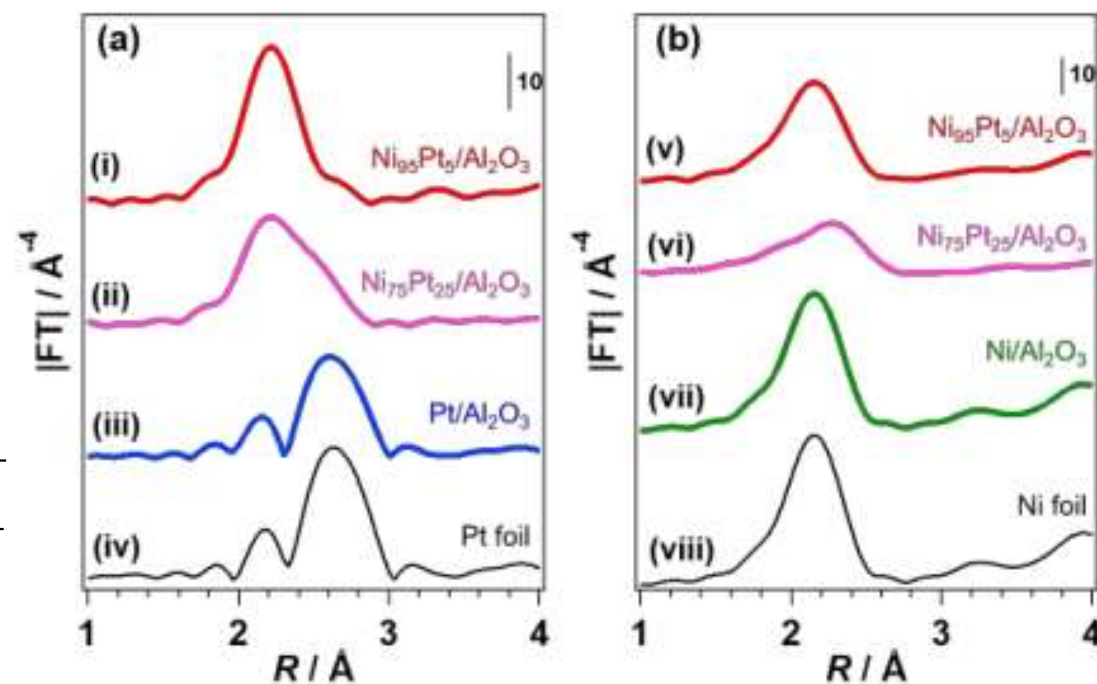


孤立原子合金

Single Atom Alloy Catalyst (SAAC)



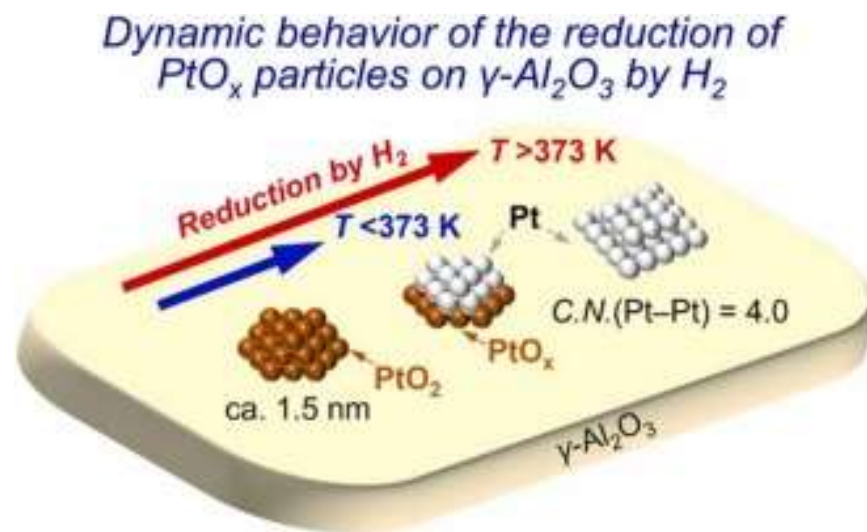
フーリエ変換EXAFS



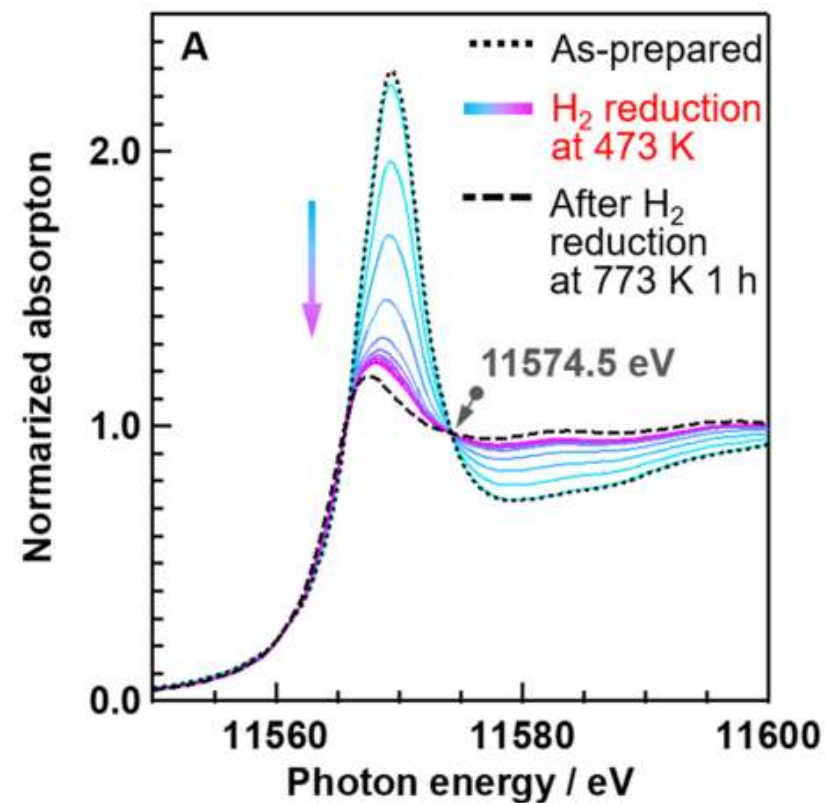
Edge	path	C.N.	R (Å)
Pt-L ₃	Pt-Ni	11.5 ±0.3	2.54±0.01
Ni-K	Ni-Ni	7.7±0.3	2.48±0.01
Ni-K	Ni-Pt	1.4 ±0.5	2.57±0.02

J. Phys. Chem. C **2019**, 123, 23446–23454.

3. 担持金属ナノ粒子の還元過程の観察



Catal. Today **2023**, 410, 157-163.



試料構造の連続的な変化を測定し，リアルタイムで解析したい！

Watch機能の紹介

xTunes

起動!

ファイル 表示 オプション **ウォッチ** データ編集 ヘルプ

指定パスのフォルダ内のデータを一括解析できる

測定したデータのコピー先
例えば"watch"フォルダ
~~¥data¥3_watch¥watch

今回はQXAFS測定データを一括解析
適用するパラメータファイルを選択
~~¥data¥3_watch¥PtL3.par

解析済みxtsファイルを選択
~~¥data¥3_watch¥xts
¥1wtPt_AI2O3_red_001_Pt-L3.dat_applied.xts

ウォッチ

ウォッチするフォルダ

参照

ファイル読込

9809形式(**)

9809形式SSD(**) 0.25µs

Dead Time

9809形式QXAFS(**)

par参照

E-µ2列形式(**)

EXAFS・XANES解析

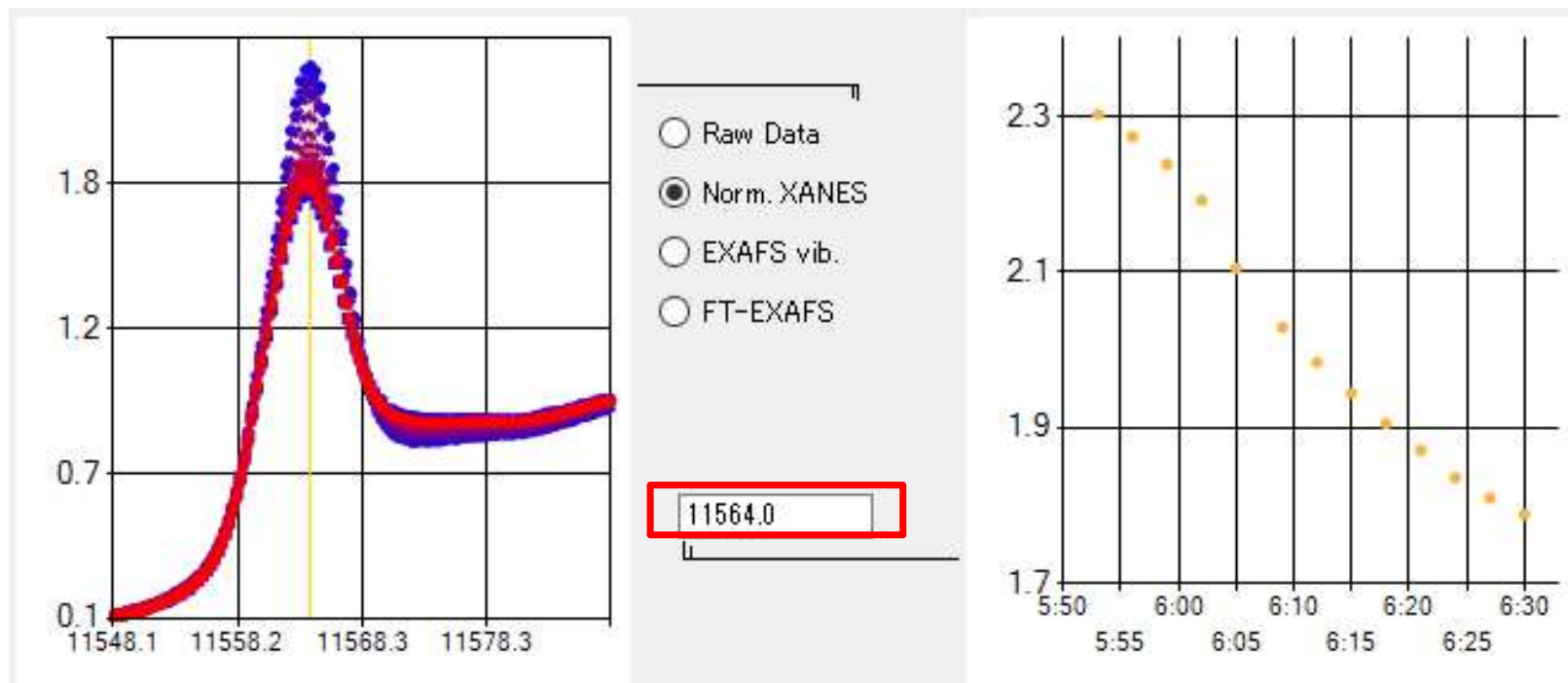
xts参照

閉じる

実際にやってみましょう！

~~¥data¥3_watch内の
1wtPt_Al2O3_red_00x_Pt-L3.dat (x = 1~13)を
~~¥data¥3_watch¥watch に1ファイルずつコピー&ペースト
→”~~_analyzed.xts”がwatchフォルダ内に生成

指定したエネルギーにおける回数
または時間に対する強度プロット

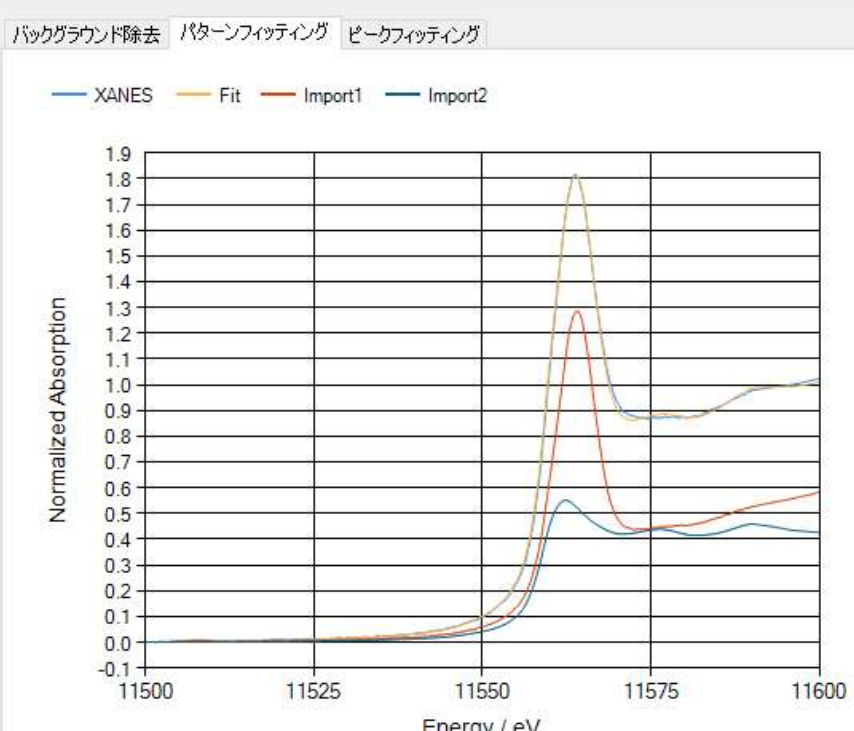


線形結合フィッティングによる還元度の推定

1wtPt_Al2O3_red_012_Pt-L3.dat_an EXAFS XANES PtF → PkF → キャンセル **パターンフィッティングを起動**

XANES解析

バックグラウンド除去 パターンフィッティング ピークフィッティング



Normalized Absorption

Energy / eV

線形結合フィッティング

Fitting Range 11529.280 ~ 11589.280 **追加** 非表示削除 全削除

	File Name	Shift	Factor	%
1	<input checked="" type="checkbox"/> f1wtPt_Al2O3_red_	<input checked="" type="checkbox"/> 0.000	0.554	56.3
2	<input checked="" type="checkbox"/> ts#ref_Pt_foil_Pt-L	<input checked="" type="checkbox"/> 0.000	0.431	43.7

R(%) 6.8 **Fit!**

Fit Undo Redo 保存
← BG PkF → キャンセル

~~¥data¥3_watch¥xts
初期状態 (1wtPt_Al2O3_red_001_Pt-L3.dat_applied.xts)
と金属Pt(ref_Pt_foil_Pt-L3.xts)のスペクトルの線形結合
フィッティングにより、還元度を44%と推定

還元に伴うフーリエ変換後のEXAFS振動の変化

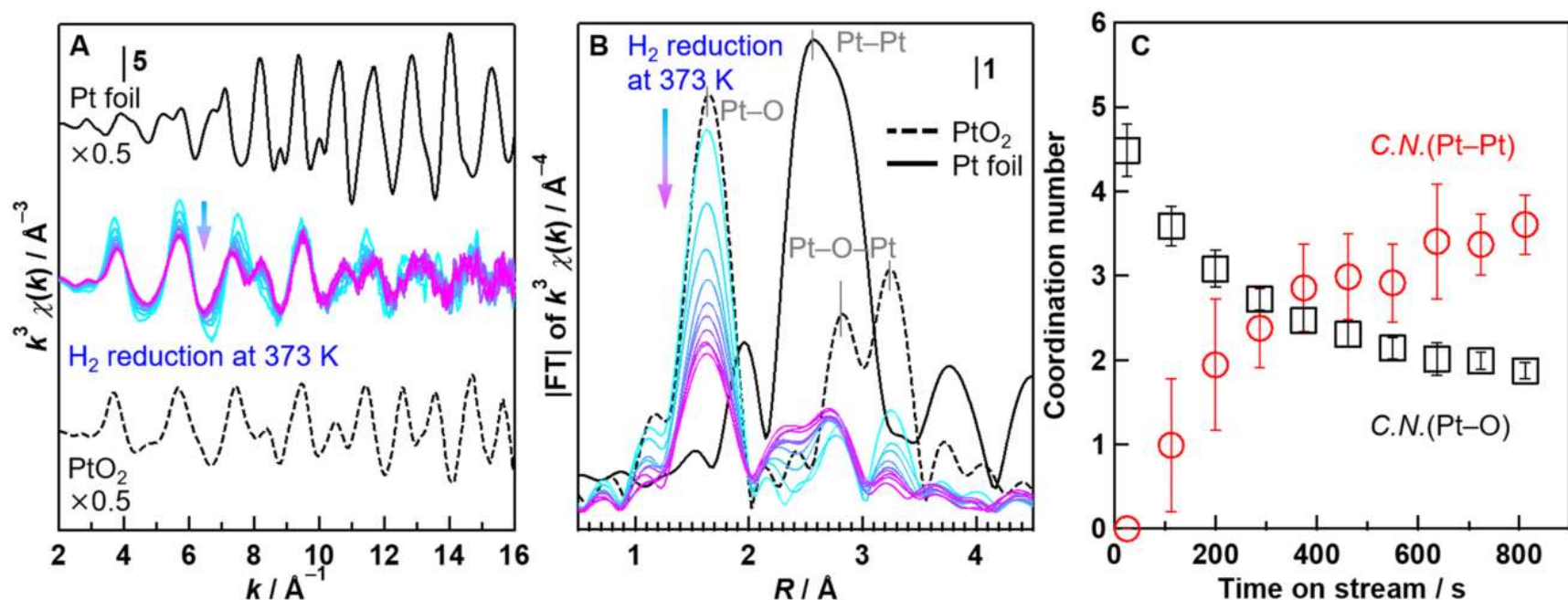


Fig. 3. (A) A series of Pt L₃-edge EXAFS oscillations of PtO_x/Al₂O₃ during in situ reduction with 500 ppm H₂/He at 373 K. Solid line; Pt L₃-edge EXAFS oscillation of Pt foil acquired at room temperature, dashed line; Pt L₃-edge EXAFS oscillation of PtO₂ acquired at room temperature. (B) A series of Fourier-transformed Pt L₃-edge EXAFS oscillations of PtO_x/Al₂O₃ during in situ reduction with 500 ppm H₂/He at 373 K. Solid line; Fourier-transformed Pt L₃-edge EXAFS oscillation of Pt foil acquired at room temperature, dashed line; Fourier-transformed Pt L₃-edge EXAFS oscillation of PtO₂ acquired at room temperature. (C) The temporal change in the C.N.(Pt-O)s (black squares) and C.N.(Pt-Pt)s (red circles) of PtO_x/Al₂O₃ during in situ reduction with 500 ppm H₂/He at 373 K.

Catal. Today **2023**, *410*, 157-163.

本日のまとめ

1. xTunesを用いた担持Ptナノ粒子の局所構造解析

Ptフォイルや担持Ptナノ粒子のXAFSデータを解析し、電子状態や配位数の差異を確認した。

2. xTunesを用いた担持Ni-Pt合金ナノ粒子の局所構造解析

担持Ni-Pt合金ナノ粒子のPt-L₃殻、Ni-K殻XAFSデータを解析し、それぞれの配位数から異種元素がランダムに混ざり合った合金の形成を確認した。

3. 担持Ptナノ粒子の還元過程の観察 (watch機能の実演)

watch機能を用いて担持Ptナノ粒子の還元に伴う生成過程を観察した。
また、XAENSのパターンフィットにより還元度を求めた。

Tips データ読み出し

~~¥data¥2_alloy¥PtL3¥Ni75Pt25_Al2O3_PtL3.xts

→メモ帳やエディタで開く

生のスペクトル :	#BG Plot	E	625	Mu	Back	Base
規格化したXANESスペクトル :	#XANES Plot	E	625	NormalizedMu		
EXAFS振動 :	#Xi Plot	k	350	Xi		
k^n で重みづけしたEXAFS振動 :	#ED Plot	k	324	$k^n * Xi$		
フーリエ変換後のEXAFS振動 :	#FT Plot	R	2048	Cos	Sin	Pow
逆フーリエ変換空間でのfitting :	#BackFT Plot	k	261	Data	Fit	
フーリエ変換でのfitting :	#FT-Fit Plot	R	2048	Pow	Fit	
Fittingに用いた散乱パス由来の成分 :	#CF ImportFile	2				
	#Func1	64	Pt-(2.807)-Pt			
	k	BackScat	FreePath	PhaseShift		