

研究終了報告書

「金属ナノ粒子における原子の三次元自在配列技術の構築」

研究期間:2022年12月～2024年3月

研究者:草田 康平

1. 研究のねらい

本研究では、金属原子の三次元配列を自在に制御し、金属ナノ粒子において選択的な結晶相の制御（『相制御(Phase control)』）を達成することで、自然界には存在しない新規ナノ物質を開発することを目的とした。具体的には、金属元素及び合金組成を変えることなく、金属の三大基本構造である「面心立方格子(fcc)」、「六方最密格子(hcp)」、「体心立方格子(bcc)」を化学的合成手法により選択的に作り分ける技術の構築とそのメカニズムの解明を行い、「相制御」という新たな金属ナノ粒子の設計指針を基に、単金属および固溶体における新規ナノ物質開発を行った。

三次元の原子配置は物質の性質を決める最も基本的な要因であるといえる。例えば、グラフェンとダイヤモンドは同じ炭素原子のみから構成されるが、三次元の原子配置が異なるため、その性質は全く異なる。殆どの金属は bcc、hcp、fcc の三つの相のうち一つの相を有し、これは全電子エネルギーによって、元素毎に一義的に決定される。金属でも構造が異なれば同種の元素でも電子状態・物性は大きく異なる。幾つかの元素は異なる温度領域において、複数の結晶相を有することができる。例えば、鉄は常温では bcc 相で強磁性体であるが、高温相の fcc 相では非磁性体となる。しかしながら、多くの元素は融点まで単一相であり、人類は未だ三次元の原子配列を自在に制御できないため、金属状態図を越えてはその相(結晶構造)を意のままに操ることはできない。一方、金属ナノ粒子は、ナノサイズ効果により、バルクとは異なる化学的・物理的物性を示す。その起源の一つに表面効果がある。つまり、粒径が小さくなるにつれ、比表面積が増大するため、バルクと比べ、表面エネルギーがその物性に極めて大きく寄与する。本研究では、金属イオンからボトムアップでナノ粒子を合成し、表面エネルギーやその速度論的安定性を利用することにより、金属ナノ粒子の相制御を実現し、これまで金属ナノ材料開発の主流であった、「サイズ制御」「形状制御」に加えて「相制御」を新たな概念として確立し、新規ナノ物質開発を行うことをねらいとした。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、Ru を軸に単金属及び合金ナノ粒子において原子の自在配列手法を確立し、hcp、fcc、bcc 相の選択的な合成を行い、新規ナノ材料を開発すると共に、その相制御が触媒特性に与える影響を調べることを研究達成目標とした。本研究では、①単金属ナノ粒子の bcc-hcp-fcc 自在制御、②固溶ナノ合金の bcc-hcp-fcc 自在制御、③ナノ合金における固溶体-金属間化合物の自在制御、という 3 項目の達成を目指し、研究を進めた。単金属ナノ粒子の結晶構造自在制御は最も挑戦的な項目であったため、全研究期間を通して取り組んだ。研究初期は配位子による表面エネルギーの安定化の合成、中盤では高圧条件下で合成が行えるフローリアクターを設計・製作し、それを用いて合成を試みた。固溶ナノ合金の結晶構造制御は、Ru

系二元系、三元系固溶合金ナノ粒子において、組成を変えずに fcc、hcp の結晶構造の作り分けに成功した。金属塩や合成条件を変え、各金属イオンの還元速度を精密に制御することや、水素雰囲気下で熱処理することによって結晶構造を作り分けた。得られた合金は水素発生反応、酸素発生反応の電極触媒反応において活性や耐久性で結晶構造依存性が観測され、相制御が触媒活性に影響を及ぼすことを明示した。固溶体-金属間化合物の自在制御は貴金属と典型金属を用いて実験を行った。嫌気下で合成可能なフローリアクターを設計、製作し合成を行った。下記に各項目で検討を行った結果の詳細を示す。

(2) 詳細

第一目標である単金属ナノ粒子の bcc-hcp-fcc 自在制御を達成するため、bcc-Ru ナノ粒子の合成から着手した。バルクでは hcp 構造のみの Ru において fcc 構造の Ru ナノ粒子を合成した経験から、表面エネルギーを利用することで bcc-Ru の合成を目指した。具体的には、仮想的に bcc-Ru の構造を作った場合、表面エネルギーが低く、ナノ粒子としたときに露出面となる可能性が高い表面を配位子で安定化することで新規の bcc 構造を有する Ru ナノ粒子の合成を狙ったが、bcc 構造の Ru を合成することはできなかった。しかしながら、その他の合成戦略によって、(body centered tetragonal(bct)構造)の Ru をナノ粒子として合成することに成功し、その電極触媒活性を評価した。また、同様の方法で Pt、Ir の bct 相を合成することにも成功した。これらは電極触媒反応を中心に引き続き物性評価を行う予定である。

第二の目標である固溶体合金における相制御は、単金属における配位子を用いた戦略に加え、結晶構造の異なる構成元素を用いた系における還元速度の制御をもう一つの戦略として検討した。二元系固溶ナノ合金においては結晶構造制御に成功した例を論文として発表ができた。Pd と Ru は相分離する合金系であるが、固溶ナノ合金を化学的還元法で合成することに成功している。この時 Pd が Ru より早く還元するため、Ru 組成 30~70 at% では fcc 構造を有する固溶ナノ合金が形成されるが、水素雰囲気下で加熱することで原子拡散が促進し hcp 構造に転移することが分かった(図 1)。水電解のアンロード反応である酸素発生反応評価を行ったところ、結晶構造が変化することにより、hcp 構造の方が活性が高く、且つ触媒耐久性も飛躍的に向上することが分かった。これは hcp-PdRu 表面が fcc に比べ酸化耐性が高いためであることが第一原理計算より示された。また、Ru 組成 70at% で Ru-Pt、Ru-Ir 二元系、Ru-Ir-Pt 三元系固溶ナノ合金の fcc-hcp 構造制御に成功した(図 2)。これは金属塩の還元速度の差を利用した例で、金属塩を変えることによりナノ合金の結

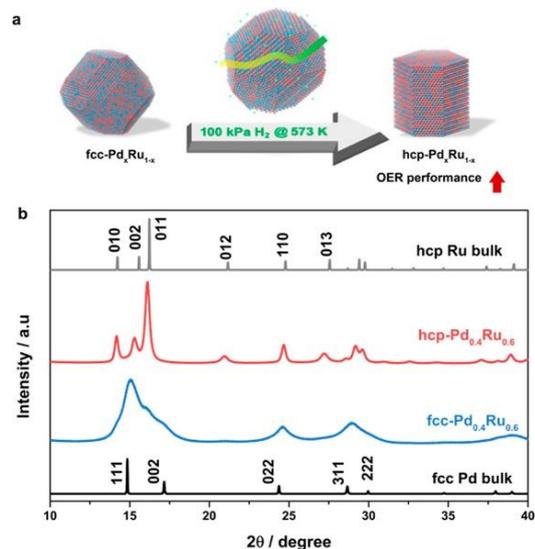


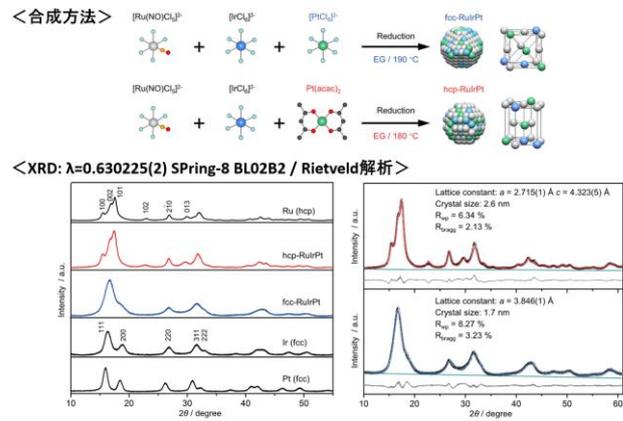
図 1: a)fcc から hcp-PdRu への構造相転移。b)fcc および hcp-PdRu の XRD パターン

晶構造を制御した。水電解のカソード反応である水素発生反応評価を行ったところ、この系でも結晶構造が変化することにより、触媒活性が変化し、hcp 構造が fcc に比べ高い活性を示すことが分かった(図 3)。

第三の目標である固溶体-金属間化合物の自在制御は Pt と Sn を用いた。嫌気下で合成可能なフローリアクターを組み立て、合成を行ったところ、Pt と Sn がランダムに混ざったバルクの相図では存在しない固溶ナノ合金が得られた(図 5 左)。これを水素雰囲気中で熱処理することで、平衡相である Sn と Pt が規則的に混ざった金属間化合物相を得ることに成功した(図 4、5 右)。また、合成条件を変えると、液相合成で直接的に金属間化合物相を得ることが分

かった。金属組成が一定で結晶構造が制御できている系に関しては電極触媒反応を評価しており、まとまった結果を論文として報告する予定である。

3元系固溶合金のhcp-fcc制御 (Ru:Pt:Ir = 7:1.5:1.5)



三元合金でも同一組成・粒子径でfccとhcp構造の作り分けに成功

図 2: Ru 系固溶ナノ合金の結晶構造制御

結晶構造による物性の変化: 水素発生反応(HER)活性 (in 1.0 M KOH)

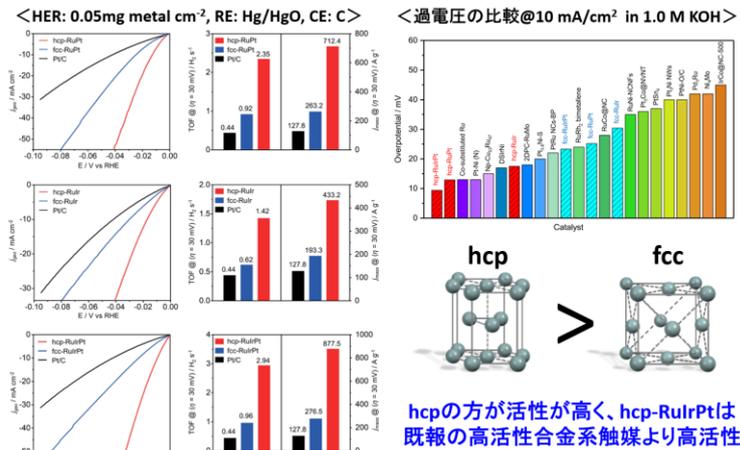


図 3: Ru 系固溶ナノ合金の HER 活性の結晶構造依存性

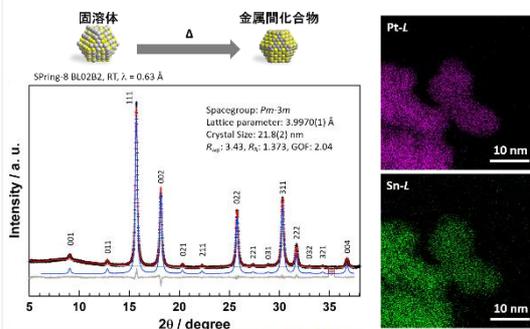


図 4: Pt₃Sn ナノ粒子 (L_{12} 相) の同定

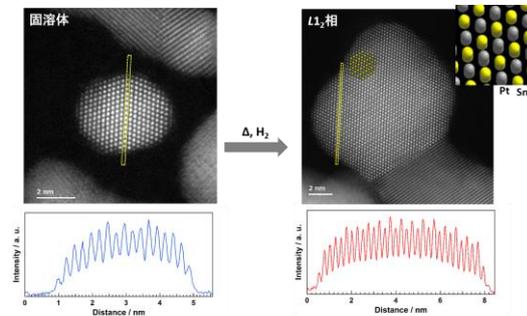


図 5: Pt₃Sn ナノ粒子の原子分解能像

3. 今後の展開

いくつかの例で結晶構造の制御が行えることが示され、結晶構造によりその物性が変化することが明らかとなった。また、領域会議の中で構造に加え、構造の歪みについても議論が膨らみ、各結晶構造をつなげるパラメータとして歪みを連続的に制御できる可能性も示唆された。近年では原子分解能での構造評価も身近に行える状況にあり、近く物性と構造、合成条件の紐づけがより密に行えるようになると考えられる。将来的な社会実装としては、触媒としての利用、改良が想定される。現在は基礎技術の構築段階であるが、既に貴金属等を触媒として利用している企業へは合成条件の助言などで触媒改良への貢献もっており、間接的に社会実装へ繋がっている。

4. 自己評価

研究目的の達成状況としては、論文としての成果発表や想定外の結果も含め7割程度である。研究の進め方として、実験を行う人員を初期により投資すべきであった。人件費は計上していたが、条件に合う良い人材が見つからず、自身で工面することになった為、想定より研究が遅くなった面があった。研究の波及効果としては、**Chemical Reviews** にインバイトされ、本研究成果を盛り込んだ周辺技術に関して投稿を完了した。最後の1年は領域会議を対面で行うことができ、研究者間の交流も積極的に行った。特に、自身が不得意とする物理物性評価や生物化学への応用も会議後の交流会で深く議論することができ、それぞれ共同研究という形で今後進めていけるよう調整をしている。また、未来材料領域との合同イベントにも出席し、そこで知り合った研究者から別のワークショップに招待され海外研究者との交流も行え、サンプル提供にも至った。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 10件

1. Q. Zhang, **K. Kusada**, D. Wu, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, S. Kawaguchi, Y. Kubota, and H. Kitagawa*, “Crystal Structure Control of Binary and Ternary Solid-Solution Alloy Nanoparticles with a Face-Centered Cubic or Hexagonal Close-Packed Phase”, *Journal of the American Chemical Society*, 144, 4224–4232 (2022).

ルテニウム系二元系、三元系固溶合金ナノ粒子において、液相還元法を用いて、組成を変えずに fcc、hcp の結晶構造の作り分けに成功。金属塩や合成条件を変えることで各金属イオンの還元速度を精密に制御することで結晶構造を作り分けた。得られた合金は何れも hcp 構造が fcc 構造に比べ水素発生電極触媒反応で高活性を示し、結晶構造制御が触媒活性に影響を及ぼすことを明示した。

2. D. Wu, **K. Kusada**, S. M. Aspera, H. Nakanishi, Y. Chen, O. Seo, C. Song, J. Kim, S. Hiroi, O. Sakata, T. Yamamoto, S. Matsumura, Y. Nanba, M. Koyama, N. Ogiwara, S. Kawaguchi, Y. Kubota, and H. Kitagawa, “Phase Control of Solid-Solution Nanoparticles beyond the Phase Diagram for Enhanced Catalytic Properties”, *ACS Materials Au*, 2, 110–116 (2022).

不混和な系であるパラジウムとルテニウムから成る fcc 構造を有する固溶体合金ナノ粒子を液相還元法で合成し、金属組成 4:6 から 6:4 の範囲において水素雰囲気下で熱処理する

ことで hcp 構造に変えることに成功した。得られたそれぞれの構造の合金を水電解酸素発生反応触媒として物性評価したところ、hcp 構造の合金触媒が fcc 構造よりも高い触媒安定性を示すことが明らかとなった。

3. H. Minamihara, **K. Kusada**, T. Yamamoto, T. Toriyama, Y. Murakami, S. Matsumura, L. S. R. Kumara, O. Sakata, S. Kawaguchi, Y. Kubota, O. Seo, S. Yasuno, and H. Kitagawa, “Continuous-Flow Chemical Synthesis for Sub-2 nm Ultra-Multielement Alloy Nanoparticles Consisting of Group IV to XV Elements”, *Journal of the American Chemical Society*, 145, 17136–17142 (2023).

IV 族から XV 族の多様な元素 15 種を用いた固溶ナノ合金を嫌気下フローリアクターを用いて合成に成功した。合金を構成する各元素は大きく異なる原子半径を有し、単金属としては hcp、fcc、bcc などそれぞれ異なる結晶構造を有するため、得られた合金はアモルファス構造であることが分かった。さらにアルコール酸化電極触媒として用いたところ、単金属では促進されにくいアルコールの全酸化反応が効率よく促進されていることが分かった。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件 (特許公開前のものは件数にのみ含む)

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- 2022 年 令和4年度 文部科学大臣表彰 若手科学者賞 「機能性非平衡固溶ナノ合金の開発と相制御に関する研究」
- 2022 年 日本化学会 第 71 回進歩賞 「非平衡合成法を用いた固溶化と相制御による機能性金属ナノ粒子の開発」
- 日本物理学会第 78 回年次大会 (2023 年) 領域 9, 領域 4, 領域 10 合同セッション「ナノ物質材料が拓く世界」招待講演 “非平衡化学合成による新規ナノ材料の開拓” 草田康平 2023 年 9 月 17 日 於 東北大学川内キャンパス
- 日本金属学会 2023 年秋期講演 (第 173 回) 大会 S3 ハイエントロピー合金の材料科学 (X) 基調講演 “非平衡合成によるハイエントロピー合金ナノ粒子の開発と触媒応用” 草田康平 2023 年 9 月 20 日 於 富山大学五福キャンパス
- 日本化学会第 104 春季年会 (2023) アジア国際シンポジウム—物理化学ディビジョン / 理論化学・情報化学・計算化学ディビジョン / 分子科学会共催— 招待講演 “Synthesis of multi-element nanomaterials and their potential as catalysts” Kohei Kusada 2024 年 3 月 18 日 於 日本大学理工学部 船橋キャンパス