

北川 宏

京都大学 大学院理学研究科・教授

元素間融合を基軸とする新機能性物質・材料の開発

## § 1. 研究実施体制

### (1)「北川」グループ

- ① 研究代表者：北川 宏（京都大学大学院理学研究科、教授）
- ② 研究項目：新規固溶型ナノ合金の構築

### (2)「松村」グループ

- ① 主たる共同研究者：松村 晶（九州大学大学院工学研究院、教授）
- ② 研究項目：固溶型ナノ合金及びその担持触媒の状態分析評価

### (3)「永岡」グループ

- ① 主たる共同研究者：永岡 勝俊（大分大学工学部、准教授）
- ② 研究項目：新規固溶型ナノ合金による革新的機能の創出  
・ 固溶体型ナノ合金の担持法の確立

### (4)「古山」グループ

- ① 主たる共同研究者：古山 通久（九州大学稲盛フロンティア研究センター、教授）
- ② 研究項目：新規固溶型ナノ合金の構造形成・機能発現メカニズムの解明と理論材料設計

### (5)「山室」グループ

- ① 主たる共同研究者：山室 修（東京大学物性研究所、准教授）
- ② 研究項目：固溶型ナノ合金の物性評価、水素観測

## § 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

### 1. 新規 Pd-Ru 固溶体合金ナノ粒子の合成と水素吸蔵特性制御、Pd-Ni 合金ナノ粒子の合成と水素吸蔵特性の解明、結晶面に依存した Pd ナノ粒子の対水素反応性の発現、及び Pd ナノ結晶/MOF74コア・シェル型ナノ複合物質の合成とガス吸着特性の発現 (北川川)

#### ① 新規 Pd-Ru 固溶体合金ナノ粒子の合成と水素吸蔵特性制御

Pd と Ru は周期表において第5周期の遷移金属であり、その構造は、Ru は hcp 構造、Pd は fcc 構造と異なる。バルクにおいては Pd と Ru は高温でも相分離し、これまで原子レベルで混じり合った固溶体合金は得られていなかった。ナノサイズ化と非平衡合成の手法を用いることで、Pd と Ru が原子レベルで混じり合った固溶体ナノ合金を任意の割合で合成することに世界で初めて成功した。TEM 観察により、平均粒径が 10 nm 程度であることがわかった。さらに金属組成により水素吸蔵能や水素との反応性(発熱、吸熱反応)を制御できることを見出した。

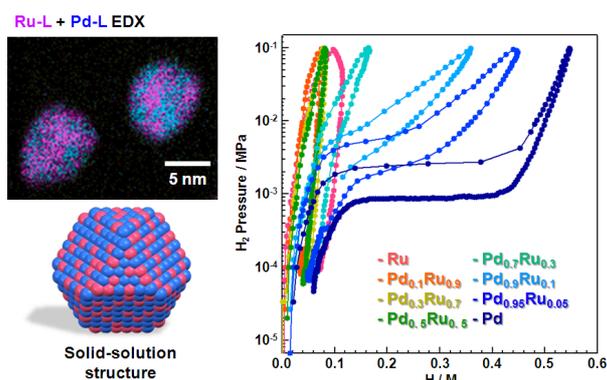


図 1-1 Pd-Ru ナノ粒子の STEM-EDS Mapping(左図)と水素吸蔵特性(右図)

#### ② Pd-Ni 合金ナノ粒子の合成と水素吸蔵特性の解明

Pd と Ni のバルク合金は急冷法などにより得られるものの、両金属の酸化還元電位の差が大きいため、液相還元法により Pd と Ni が原子レベルで固溶したナノ合金を得ることは困難である。粒径を制御するための保護剤、高沸点溶媒、強力な還元剤も使い、Pd 塩と Ni 塩を瞬時に還元させることで Pd-Ni 固溶体合金ナノ粒子を得ることに成功した。TEM 観察により、得られたナノ粒子の平均

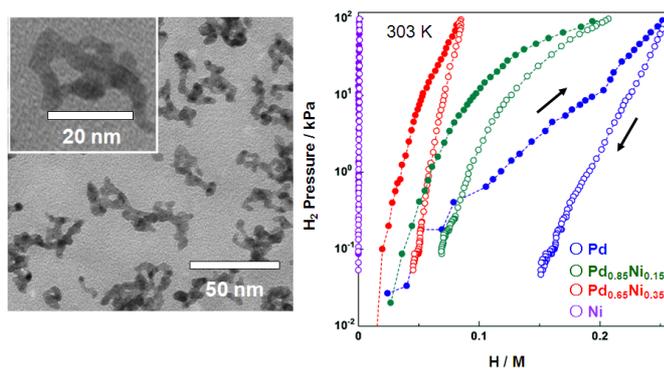


図 1-2 Pd-Ru ナノ粒子の TEM 写真(左図)と水素吸蔵特性(右図)

粒径は 5 nm 程度であることがわかった。Pd-Ni バルク合金は Ni の含有率が高くなるに従って、水素吸蔵には高圧力が必要になるが、得られた Pd-Ni ナノ粒子は常温・常圧下で水素吸蔵能を

有することを水素圧力組成等温(PCT)曲線および固体  $^2\text{H}$  NMR スペクトル測定により明らかにした。

### ③ 結晶面に依存した Pd ナノ粒子の対水素反応性の発現

新規固溶型ナノ合金の触媒活性について検討する際、その結晶面が触媒活性に及ぼす効果についての知見を得ることは重要であると考えられる。本研究ではその前段階として、常温・常圧で多量の水素を吸蔵する Pd のナノ結晶に着目し、結晶面が水素吸蔵特性に及ぼす影響について検討した。(100)面および(111)面がそれぞれ表面に露出している立方体および八面体 Pd ナノ結晶を化学的還元法により作製した。TEM 観察により、平均粒径が 10 nm 程度であることがわかった。水素吸蔵特性を調べた結果、八面体 Pd ナノ結晶は立方体のもの compared、速い水素吸蔵レスポンスを示すことがわかった。さらに、固体  $^2\text{H}$  NMR スペクトル測定から結晶表面での水素分子解離能の違いが水素吸蔵速度に影響を与えていることを見出した。

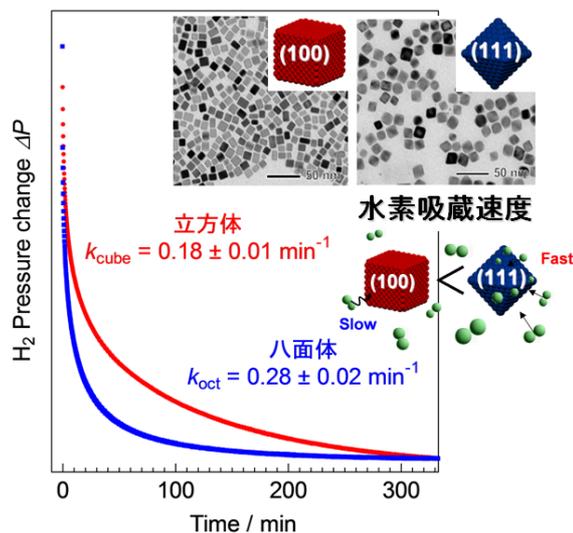


図 1-3 Pd ナノ粒子における水素吸蔵速度の結晶面依存

### ④ Pd ナノ結晶/MOF74コア・シェル型ナノ複合物質の合成とガス吸着特性の発現

新規固溶型ナノ合金の触媒活性の向上に向けた取り組みとして、ガスの選択吸着等の分子ふるいとしての性質を有する多孔性配位高分子(MOF)とナノ合金のハイブリット化は応用に向けた重要な課題である。実施計画を前倒しし、一次元細孔を有する  $\text{Zn}(\text{dhtp})_2$

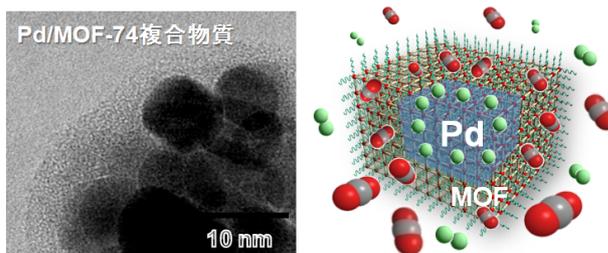


図 1-4 Pd-Ru ナノ粒子の STEM-EDS Mapping(左図)と水素吸蔵特性(右図)

$(\text{H}_4\text{dhtp}=2,5\text{-dihydroxyterephthalic acid})$  (MOF74)を Pd ナノ結晶の表面に被覆したコア・シェルタイプの MOF 複合物質を作製した。ナノ複合物質の TEM 観察および EDS スペクトルにより Pd キューブ同士が密にパッキングした集合体の周りにナノメートルオーダーの MOF74 膜が形成していることがわかった。77K での窒素吸着測定によりマクロ孔に由来する吸着の立ち上がりが観測され、複合物質の MOF74 ナノシェルは多孔性であることがわかった。さらに  $\text{CO}_2$  および  $\text{H}_2$  ガスの分離・貯蔵が可能であることを見出した。

## 2. 最先端分析電子顕微鏡法の高度化(高分解能走査／透過電子顕微鏡観察、走査・透過電子顕微鏡 X 線分析、電子エネルギー損失スペクトル解析)、固溶型ナノ合金の元素分布状態の高分解能解析(固溶化したナノ合金粒子の高分解能解析、局所的な組成変動についての検討)(松村G)

### ① 最先端分析電子顕微鏡法の高度化

#### 高分解能走査／透過電子顕微鏡観察

ナノ合金粒子の透過電子顕微鏡モードでの像観察については、通常の観察と同様の条件において十分な分解能をもった高分解能像を取得する事が出来ている。一方、走査透過像モードにおいては、原子像が得られる程度の分解能が取得できていなかった。この問題について、ナノ粒子作製過程において用いられる保護膜が分解能の妨げとなっている可能性があったため、北川グループと検討し保護膜を除去する調整を行った結果、走査透過電顕像においても原子像を取得する事が可能となった。この改善は電子顕微鏡の観察・分析条件と相まって来年度以降の超高分解能解析に向けた本年度の大きな成果としてあげられる。これらの試料を用いて、観察・分析のための集束絞り、スポットサイズなどによる適切な電子線プローブサイズおよび電流量について標準的な条件を確定した。今回確定した条件を表 2-1 に示す。

表 2-1. 走査透過電顕像取得時の照射／結像条件

	検討項目	条件
照射条件	加速電圧	200kV
	スポットサイズ	6c
	集束絞り	40 $\mu$ m
	照射電流値	145pA
結像条件	カメラ長	6mm
	検出器(取込み角,mrad)	ADF1(90-170)/BF(44)

#### 走査・透過電子顕微鏡 X 線分析

本研究では、新規開発の大面积エネルギー分散型 X 線分光装置による高分解能 X 線分析(EDS)が重要なテーマの一つである。しかしながら、上記の超高分解能走査電顕像を取得する為の条件と、十分な特性 X 線強度を検出する為の条件は相反する部分がある。そこで、これらの条件を同時に満たす条件を明らかにした。その結果として、従来の装置では困難であった、5 ナノメートル以下のナノ粒子内の合金組成分布を明らかにする事が出来ており、水素吸蔵に伴うナノ粒子の固溶化挙動などの解析への応用が期待できる。

#### 電子エネルギー損失スペクトル解析

本研究では、X 線分光法によるナノ粒子の固溶化状態の解析に加えて、電子エネルギー損失分光法(EELS)による電子状態解析も視野に入れている。すなわち、合金化する各々の元素の電子状態についての情報をスペクトルの構造ならびにケミカルシフトから読み取る必要がある。こ

の目的の達成の為に、十分なエネルギー分解能を得る必要があり、上記の超高分解能走査透過電顕像および特性 X 線強度を両立する条件下で、走査モードや分光装置のエネルギー分散、取得時間等の諸条件を調整しエネルギー分解能の検証を行った。その結果、一般にエネルギー分解能の指標とされるゼロロススペクトルの半値幅において 0.95eV を確認した(図 2-1)。この値は、従来機の値を上回るものであり、今後の状態解析への道筋を開く上での基礎データである。その一方で、本研究で重要な元素の一つである Pd についてはその主要なスペクトルの位置がナノ粒子の支持膜として用いられる炭素からのスペクトルと重なる為に現状では状態解析が困難である。今後は支持膜の選択について検討を行う。

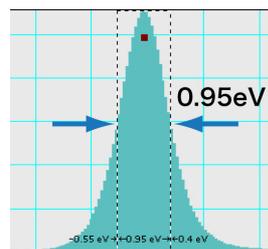


図 2-1. EELS のエネルギー分解能を示すゼロロスピークの半値幅

## ② 固溶型ナノ合金の元素分布状態の高分解能解析

### 固溶化したナノ合金粒子の高分解能解析

図 2-2 に今年度に検討した上記条件で取得したナノ合金粒子の高分解能走査・透過電顕像の例を示す。ナノ粒子の直径がおよそ 5nm であり、内部にドット状の原子配列を示す像を認める事が出来る。

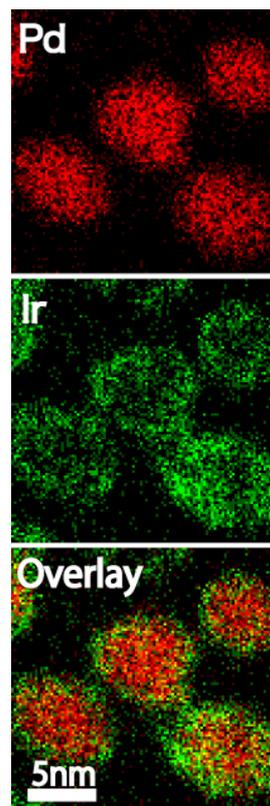


図 2-3. コア-シェル構造をとる Pd-Ir ナノ粒子の X 線元素分布像

### 局所的な組成変動についての検討

図 2-3 に Pd-Ir ナノ粒子の高分解能 EDS 元素分布像を示す。Pd が粒子中心部に、Ir が周辺部に分布するコア-シェル構造をとっている事が示されている。本研究の成果によりナノ粒子内部において局所的な組成変動の構造評価が可能である事を示している。

### 3. 固溶型ナノ合金の酸化物担体への担持法の検討(永岡 G)

北川グループの調製した固溶型 Ru-Pd ナノ合金粒子を代表的な触媒担体である  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  へ担持することを試みた。またこの触媒を用い、モデル反応として CO 酸化反応を行って、松村グループと共同で担持後、反応後の触媒の形態を観察し、Ru-Pd ナノ合金粒子の分散性および安定性について検討した。

まず、Ru-Pd ナノ合金粒子-PVP を精製水中に分散させ、含浸法により、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  担体に担持した。そして、松村グループの原子分解能分析電子顕微鏡(日本電子 JEM-ARM200F)にてSTEM-EDX 測定を行った。その結果を図 3-1 に示す。HAADF 像から直径 5~10 nm 程度の Ru-Pd ナノ合金粒子が 10~20 個程度凝集し  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に担持されていること、Ru と Pd の元素マッピングから Ru-Pd ナノ合金粒子が存在することが分かった。次にこの触媒を用い、モデル反応として CO 酸化反応を行ったところ、200°C までに CO の転化率は 100% に到達した。さらに、250°C まで昇温し CO が完全に消費されたままであることを確認し、触媒を取り出した後に、STEM-EDX 測定を行った(図 3-2)。その結果、担持後と同様に、Ru-Pd ナノ合金粒子が凝集し  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に存在する様子が見られた。なお、Ru-Pd ナノ合金粒子自体のサイズは反応前と同じであり、この条件では Ru-Pd ナノ合金粒子は焼結しないことが分かった。さらに図 3-3

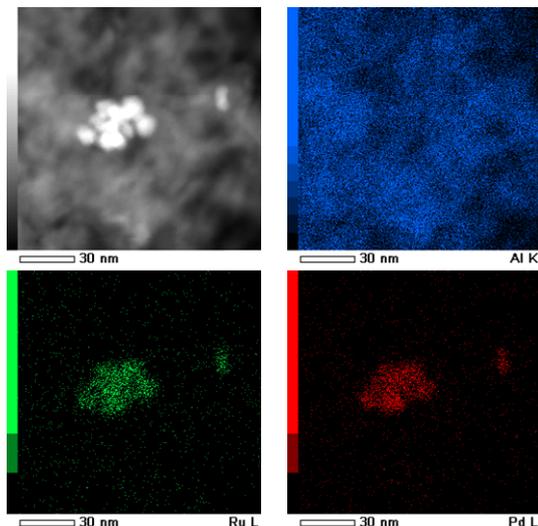


図3-1. Ru-Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (担持後)のSTEM-EDX像。

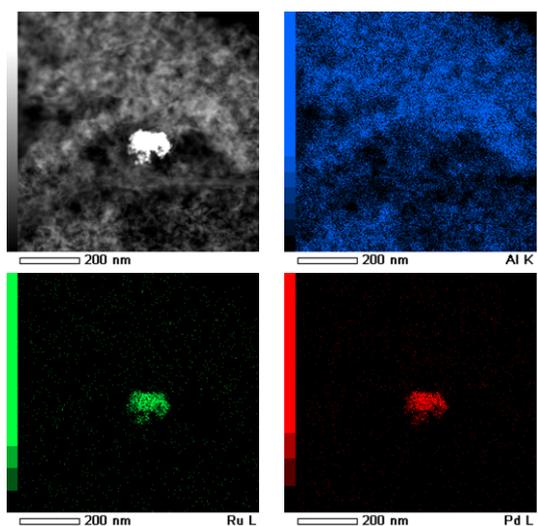


図3-2. Ru-Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (反応後)のSTEM-EDX像。

のラインスキャンの結果から、ナノ合金粒子上で Ru-Pd の組成は均一であり、担持、酸素共存化で 250°C までの反応という操作を行っても、Ru-Pd ナノ合金粒子は固溶状態を維持したままであることが明らかとなった。ただし、前述したように担持後 Ru-Pd ナノ合金粒子は凝集状態にあり、厳しい反応条件ではナノ合金粒子の焼結が懸念される。今後は Ru-Pd ナノ合金粒子-PVP の精製水への分散性を高めることで、ナノ合金粒子の担体上での分散性の向上を図る予定である。

次に  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  担体と同様の方法で  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  に Ru-Pd ナノ合金粒子-PVP を担持した後に、STEM-EDX 測定を行った(図 3-4)。その結果、やはり Ru-Pd ナノ合金粒子は凝集していたが、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の場合よりも凝集の程度は小さいことが分かった。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の比表面積は  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも遥かに小さいため、Ru-Pd ナノ合金粒子-PVP とそれぞれの相のアルミナの相互作用の違いが

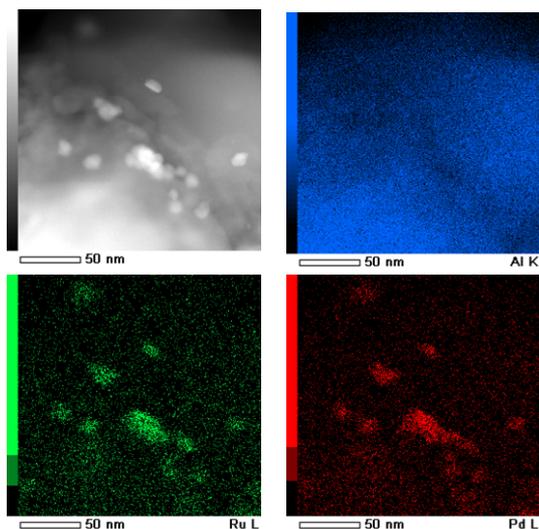
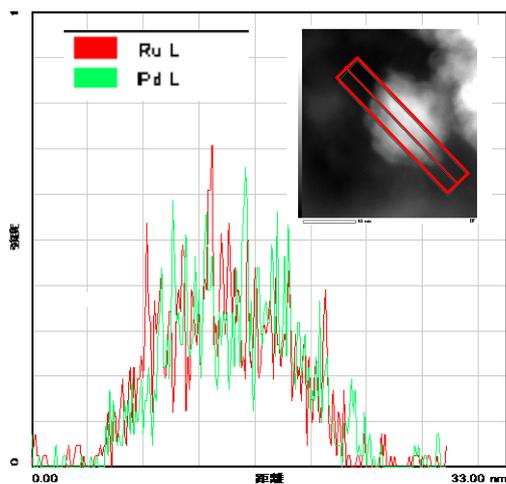


図3-3. Ru-Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (反応後)のラインスキャン結果. 図3-4. Ru-Pd/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (担持後)のSTEM-EDX像.  
 このような分散性の違いをもたらしたと推察した。つまり、異なる担体を用いる際には、Ru-Pd ナノ合金粒子-PVPとの相互作用を考慮して適切な担持法を用いるべきであることが示唆された。

以上の今年度の成果から、担持後、反応後のナノ合金粒子の観察において、STEM-EDXはパワフルなツールであり、その結果をフィードバックすることで、効率的に触媒プロセスの開発が行えると期待される。

#### 4. 新規固溶型ナノ合金の構造形成・機能発現メカニズムの解明と理論材料設計（担当：古山 G）

本グループでは、新規固溶型ナノ合金の構造形成・機能発現メカニズムの解明と理論材料設計という研究題目の下、平成 23 年度の研究実施項目として以下の 2 点に取り組んだ。研究の推進に当たっては、10 月より研究補助員、11 月中旬より博士研究員を雇用した。

##### ① 格子定数と電子状態の理論解析

北川グループが作り分けに成功している hcp Ni ナノ粒子は、バルクの fcc Ni と異なり容易に水素を吸蔵し、さらに水素吸蔵に誘起された fcc 構造への相転移が観測されている。この水素吸蔵特性の発現と水素吸蔵に誘起された構造相転移の本質的理解に向け、第一原理計算による解析を行った。Ni ナノ粒子のモデル構造を作成するために実験によって得られた XRD パターンを再現するように格子

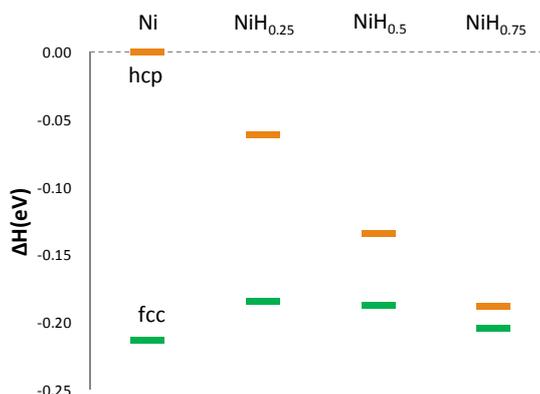


図 4-1. hcp/fcc Ni の水素吸蔵エネルギー

定数をフィッティングした。この構造を反映させたモデルを用いた時の水素吸蔵特性と安定化エネルギーの関係を図 4-1 に示す。Ni の fcc 構造は hcp 構造よりも約 0.2eV 安定であると計算された。fcc 構造では、水素吸蔵によりエネルギーが不安定化しており、熱力学的に水素を吸蔵しないという実験的観測と対応した結果が得られた。一方、準安定状態である hcp 構造を有する Ni ナノ粒子の場合、水素吸蔵は熱力学的に進行することが示され、北川グループの実験的観測が支持された。また、水素の吸蔵に伴って hcp Ni と fcc Ni のエネルギー差が小さくなっている。このことから、hcp から fcc への相転移の障壁も小さくなることが示唆される。すなわち実験的に観測された構造相転移は、水素を吸蔵した hcp Ni と fcc Ni の状態が近づくことにより誘起されると理論的に考察された。（北川グループと共同での論文投稿準備中）

##### ② 元素間融合と電子状態の理論解析

本来水素を吸蔵しない Pt を Pd に微量固溶させることで、水素吸蔵量が Pd 単体よりも増加するという現象が北川グループにより見出された。そこで、Pd/Pt の元素融合による特性向上の機構解明に向けて、水素吸蔵特性と電子状態の解析を行った。図 4-2 には 55 原子からなる Pd/Pt 固溶型クラスターモデルの水素吸蔵に伴う安定化エネルギーを示す。Pd 単体に対して 7.3% の Pt を固溶させた Pt<sub>51</sub>Pt<sub>4</sub> クラスターは Pd 単体のクラスターモデルよりも水素吸蔵による安定化エネルギー

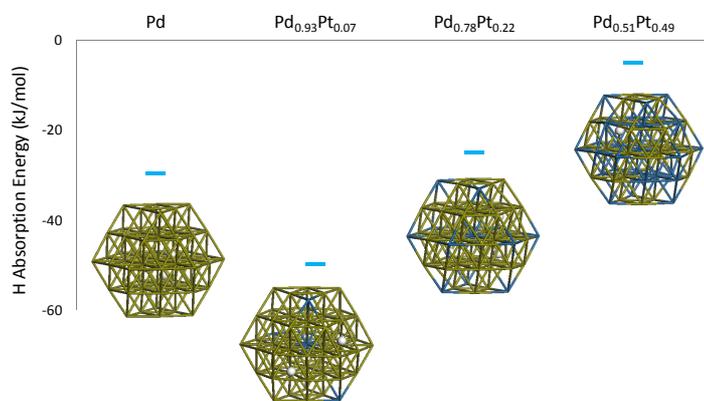


図 4-2. Pd/Pt 固溶型クラスターの水素吸蔵エネルギー

が大きくなった。Pt の固容量をさらに増加させると水素吸蔵特性は低下するという、実験と合致する傾向を得た。このとき、水素の吸蔵サイトに着目すると、八面体サイト、四面体サイトの重心からややずれた位置に水素が存在していることが明らかになった。また、Rh/Ag および Ru/Ag の固溶合金系についても解析に着手した。平成 24 年度はそれらの固溶合金に関する解析を発展させ、原子レベル構造・電子状態・水素化プロセスに関して現象理解・材料設計に資する理論的知見の獲得を目指す。

## 5. 固溶型ナノ合金の物性評価、水素観測(山室 G)

本グループの第一の役割は、北川グループが作製した固溶型ナノ合金やMOF/ナノ合金複合体の物性評価、特に内在する水素の状態(位置、電荷、波動関数の広がり、拡散速度など)の観測を行うことである。震災のため研究用原子炉 JRR-3 が 2012 年 3 月末現在でも停止しているため、実際に中性子ビームを用いての実験は未だ行っていないが、実験のための準備は着々と進めている。現時点では、原子炉は 2012 年 10 月に再起動の予定である。

原子炉停止中に、AGNES が設置されている冷中性子ガイド管(C3)およびコリメーターのスーパーミラー化を行った。図 5-1 に計算機シミュレーションによる AGNES のモノクロメーター位置での中性子強度を示す。青丸がこれまでの強度、緑丸が曲管部分をスーパーミラー化したときの強度、赤丸が最終段階での強度である。AGNES で主に用いる PG002 モノクロの波長(4.2 Å)では現状の約 3 倍、高エネルギー測定用の Ge311 モノクロの波長(2.5 Å)では約 15 倍の強度の増大が期待される。震災で故障したクライオスタットの修理や様々なメンテナンス作業も終了しており、実験を開始する準備は万全である。

本グループのもう一つの課題である水素雰囲気での熱容量測定に用いる断熱型熱量計も震災で大きな被害を受けた。この熱量計の修理には、特殊な熱電対用の電線が必要であるため時間を要していたが、最近ほぼ終了した。

この熱量計では通常、5g 程度の試料を用いるが、ナノ粒子試料を多量に準備することは容易ではない。そこで、現在、1g 程度で測定可能な小試料用セルを製作中である。図 5-2 にその組立図を示す。これまでのセルと異なり、温度計とヒーター線をセル中央部に埋め込む構造にすることで、セル重量をできるだけ小さくし、かつ試料容器との熱的接触を高めている。このセルを用いれば、数 100mg の試料で、水素雰囲気を制御しながら熱容量を測定できる。さらに、ナノ合金に対する水素の吸着熱を様々な温度で測定することも可能である。

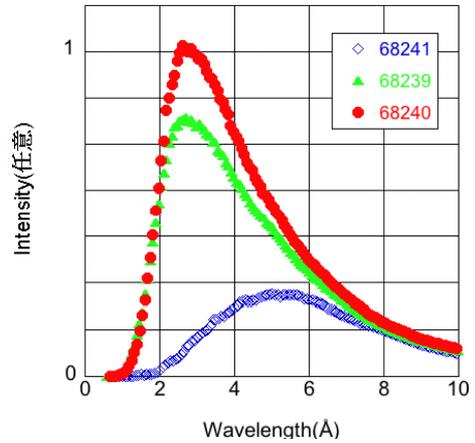


図 5-1. 計算機シミュレーションによる JRR-3 C3 ガイド管の中性子強度

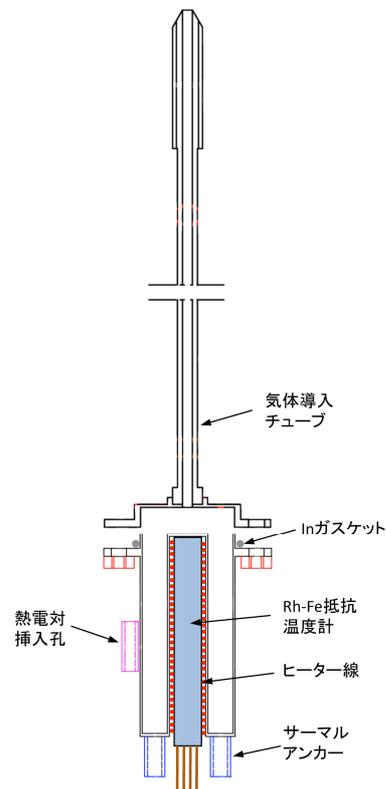


図 5-2. 小試料用熱量計セル

### § 3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ● 論文詳細情報

1. H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, “Finding Hydrogen-Storage Capability in Iridium Induced by the Nanosize Effect”, J. Am. Chem. Soc., just accepted, (2012) (DOI: 10.1021/ja302021d)
2. M. Sadakiyo, H. Ōkawa, A. Shigematsu, M. Ohba, T. Yamada, H. Kitagawa, “The Promotion of Low-Humidity Proton Conduction by Controlling Hydrophilicity in Layered Metal–Organic Frameworks”, J. Am. Chem. Soc., 134, 5472-5475 (2012) (DOI: 10.1021/ja300122r)