

平成 30 年 5 月 19 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06463

研究課題名(和文) 気相急冷プロセスによる複合ナノ粒子のフェーズ制御と機能創成

研究課題名(英文) Phase control and functional creation of nanocomposite particles by vapor quenching process

研究代表者

日原 岳彦 (Hihara, Takehiko)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60324480

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：気相急冷法によるナノ粒子の合成プロセスを用いて、合金ナノ粒子による新規燃料電池電極触媒の探索、軟/硬磁性複合ナノ粒子による交換結合型磁石の研究、リチウム電池負極材料の研究を実施した。の結果について以下に要約する。
STEMの元素マッピングにより、作製したNi-Zn-Pt合金ナノ粒子ではNiとPtが粒子の内側に多く分布し、粒子の外側にZnが多く分布している。Ni-Pt及びNi-Zn-Pt合金ナノ粒子はPt量の増加に伴い最大電力密度が大きくなる。また、Ni-Zn-Pt合金ナノ粒子はNi-Pt合金ナノ粒子と比較して、10 at.%Pt程度の低Pt組成側においても高い触媒活性を維持している。

研究成果の概要(英文)：By using the synthesis process of nanoparticles by vapor quenching (Plasma-gas-condensation method), we have studied (1) searching for novel fuel cell electrocatalysts using alloy nanoparticles, (2) research on exchange coupled magnets with soft / hard magnetic composite nanoparticles, (3) research on lithium battery negative electrode materials. The results of (1) are summarized below.
By elemental mapping of STEM, Ni and Pt are distributed more inside the particles in the prepared Ni-Zn-Pt alloy nanoparticles, and Zn is distributed more outside the particles. As for the Ni-Pt and Ni-Zn-Pt alloy nanoparticles, the maximum power density increases as the amount of Pt increases. In addition, the Ni-Zn-Pt alloy nanoparticles maintain high catalytic activity even on the low Pt composition side of about 10 at.% Pt as compared with the Ni-Pt alloy nanoparticles.

研究分野：ナノ材料

キーワード：ナノ粒子 燃料電池 触媒 磁性材料 リチウム電池 負極材料 交換結合 ナノコンポジット

1. 研究開始当初の背景

構造や組成をナノ尺度で制御した材料は、均質材料にはみられないサイズ・界面効果に起因する新規機能が発現する可能性が高い。いわゆるナノ尺度制御材料は、巨視的な過飽和固溶体の熱処理による微粒子析出など生産性の高いトップダウンの方法、原子・分子から組み立てる薄膜・多層膜形成とその微細加工など精度の高いボトムアップの方法があり、それぞれ急速な進歩を遂げているが、前者は温度制御、後者は複雑なプロセスが不可欠である。それゆえ申請者等は、ナノサイズの微粒子・クラスターから材料を合成するメソスコピック的手法に着目し研究を実施してきた。我々のグループでこれまでの研究で開発した2源クラスター生成装置(図1)を用いた実験によれば、CoとSiのクラスターを気相中で混合させると、Co/Si コアシェル複合粒子が作製できることを見いだしている。このようなナノサイズの合金形成過程は物質創製の観点から重要なテーマである。

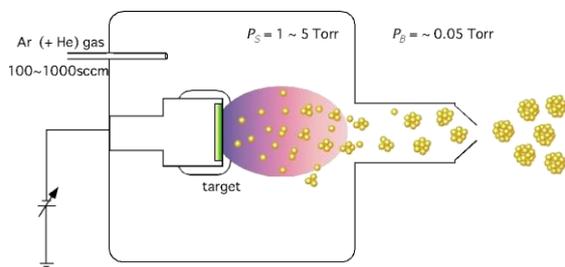


図1 :Schematic diagrams of the plasma gas condensation cluster deposition apparatus.

2. 研究の目的

本研究では、スパッタリング蒸発と希ガス中凝縮を連続的に行う気相合成プロセスを用いて二元系合金ナノ粒子を作製する。試料は全率固溶系、二相分離系、金属間化合物を形成する合金系で分類し、赤外線加熱炉で熱処理を加えて平衡状態に近づけた個々のナノ粒子の組織、結晶構造、化学組成について透過電子顕微鏡やX線回折により詳細に分析しながら、以下に述べる目標を目指し研究を実施する。

- (1) バルクの平衡状態図との差異を考察しながら、ナノ領域における合金状態図のサイズ依存性について研究を行う。得られた知見からナノ粒子のフェーズ制御の指針を確立する。
- (2) フェーズ制御により複合化したナノ粒子について、固体高分子型燃料電池の電極触媒特性、ナノコンジット磁石のモデルとなる複合粒子の磁気特性、リチウム電池負極特性等を評価し、これを合成プロセスにフィードバックしながら気相合成プロセスの最適化を図り、高機能材料への応用を検討する。

3. 研究の方法

全率固溶系、二相分離系、金属間化合物を形成する系で分類し、気相急冷プロセスで作製

した複合あるいは単相合金粒子を赤外線加熱炉で熱処理を加えて平衡状態に近づけた個々の粒子の結晶構造、化学組成、組織を詳細に観察することで、バルクの二元系平衡状態図からの差異を考察し、ナノ領域における合金状態図のサイズ依存性について研究を行う。さらに、作製した複合ナノ粒子の機能を探索し、以下の方法で高機能材料の創製を目指す。

(1) 合金ナノ粒子による新規燃料電池電極触媒の探索：これまでの研究で、NiZn 複合ナノ粒子が比較的良好な触媒特性を示すことが判明している。さらにこの粒子に Pt を数%固溶させると燃料電池の出力特性が Pt 触媒を超えることを見出した。本研究では、さらに他の合金系のナノ粒子を電極触媒に適用し、燃料電池の出力特性が Pt を凌駕する物質探索を行う。固体高分子型燃料電池の触媒では、耐食性が問題になる。本研究では触媒機能の時間依存性を測定し、電池の出力が Pt 触媒より下った場合についても長期間安定に電力が供給できる触媒材料の探索を視野に入れ研究を実施する。また、電極触媒では、触媒/燃料/電解質の3層が共存する界面で電極反応が進行する。つまり、3層界面の面積比を向上させる手法の導入が重要であると考えられる。本研究では、希ガスに微量のメタンガスを添加することで合金ナノ粒子をカーボンに担持しながら堆積し、粒子形態や担持状態をガス導入量や雰囲気温度で制御する。

(2) 軟/硬磁性複合ナノ粒子による交換結合型磁石の研究：これまでの研究で、Fe と Pt のターゲットを用いて粒子を作製すると、一部の粒子がコアシェル型になることが判明している。Fe と Pt 原子が混合する領域で合金化が生じていると考えられるが、この領域をターゲットから遠ざけると、各元素の粒子がある程度成長してから融合し、さらに表面エネルギーの関係でコアシェル粒子が形成されたと推測できる。本テーマでは、ターゲット間距離を調整できる試料作製装置を用い、粒子の構造がターゲット間距離に応じてどのように変化するか観察しながら、SQUID 磁化測定装置を用いて磁気特性を評価する。

(3) Si あるいは Sn ナノ粒子のリチウム電池用負極材料としての評価：Si や Sn はリチウム電池用負極材料であり、リチウムを高容量で吸蔵しそれに伴い体積も大きく変化する。原子の個数やサイズなど形状制御したナノ粒子堆積膜を形成し、全固体リチウム電池用負極として電極特性を評価する。体積変化やリチウムとの合金化の様子を *ex situ* で TEM 観察を行い、粒子サイズによる合金化過程や体積変化あるいは充放電による副反応の違いに関して、電気化学測定と絡めて系統的に評価する。

4. 研究成果

(1) プラズマ・ガス凝縮法クラスター堆積装置を用いて、Ni-Pt 合金ナノ粒子、及び、Ni-Zn-Pt 合金ナノ粒子を作製した。STEM の元素マッピングにより、作製した Ni-Zn-Pt 合金ナノ粒子では Ni と Pt が粒子の内側に多く分布し、粒子の外側に Zn が多く分布していることが確認された (図 2)。この結果は XRD 測定結果とも対応している。さらに、Ni-Pt 及び Ni-Zn-Pt 合金ナノ粒子は Pt 量の増加に伴い最大電力密度が大きくなることが確認された。最も高い触媒活性を示した Pt 単体の最大電力密度は 54.8 mW/cm^2 であった (図 3)。また、Ni-Zn-Pt 合金ナノ粒子は Ni-Pt 合金ナノ粒子と比較して、10 at.%Pt 程度の低 Pt 組成側においても高い触媒活性を維持していることが確認された。

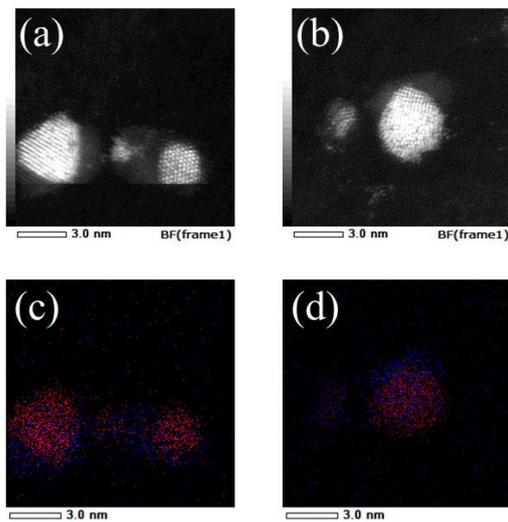


図 2 : HAADF-STEM images of Ni-Pt nanoparticles prepared under the same condition. Two different regions of the same sample are shown in (a) and (b). EDS elemental mappings of images (a) and (b) are represented in (c) and (d), respectively. Red (blue) point denotes Pt (Ni) element. From the result of EDS compositional analyses, the concentration of Pt for nanoparticles (a) and (b) are estimated to be 65 at.% and 29 at.%, respectively.

Pt-Ni, Pt-Zn, Pt-Ni-Zn ナノ粒子触媒が、それぞれ Pt 単体ナノ粒子と比較して Pt 組成に対して優れた出力を示した。また、Ni に異種金属を添加した Pt free ナノ粒子の合成と評価を行った。Ni-Zn-W ナノ粒子触媒が Pt free ナノ粒子触媒の中で最も高い最大電力密度を 0.93 mW/cm^2 を示した。

Mo 等の高融点金属は、表面エネルギーが Pt よりも高く、Pt をシェルとしたコアシェル構造を形成する可能性がある。I-P 測定から、Pt-Mo 合金ナノ粒子は他の合金ナノ粒子よりも高い触媒活性を有しており、約 60 at.%Pt まで Pt を低減させても、純 Pt 触媒に匹敵する最大電力密度を示すことが判明した。STEM-EDX マッピングの結果、Pd-Mo ナノ

粒子と 873K の基板加熱で作製した Pt-Mo ナノ粒子では、一部の粒子がコアシェル構造を形成していることを確認した。

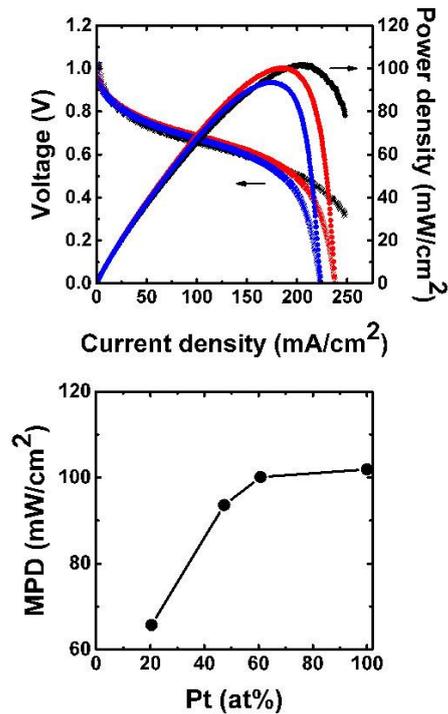


図 3 : (a) Cell voltage and power density of PEFC as a function of current density using Pt (black), Ni₃₉Pt₆₁ (red), and Ni₅₃Pt₄₇ (blue) as anode catalysts. (b) Compositional dependence of maximum power density (MPD) of the cell.

(2) Fe-Pt ナノコンポジット磁石の作製を最終目標として、軟磁性相と硬磁性相が共存する 2 相構造と L₁₀ 構造の FePt の作製を目指した。Fe と Pt は合金を形成しやすいため 2 相構造が形成されにくい。この問題を解決するため、酸素を微量に添加しながら試料を作製した。TEM 観察によると、2 相が共存すると考えられる組織を有する粒子が観察された。

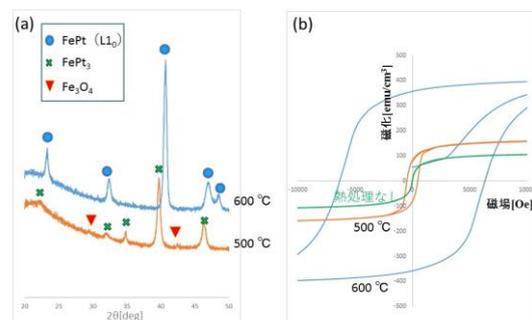


図 4 : (a) X-ray diffraction patterns and (b) magnetization curves of as-deposited and annealed Fe-Pt nanocomposite particles on quartz substrates.

続いて、不本意ながら生成した酸化物を還元するため還元雰囲気中で熱処理を行った。XRD

測定の結果より、 $L1_0$ 構造の FePt が確認された (図 4 (a))。また、熱処理後の磁化曲線 (図 4 (b)) が大きな保磁力を示したことから、 $L1_0$ 構造を有する FePt の規則相形成が確認できた。以上より、酸化鉄と Fe-Pt の 2 相構造形成と熱処理による Fe-Pt の規則化に成功したが、磁気特性の測定結果より、ナノコンポジット磁石として機能させるためには、粒子サイズの制御を行うなどして、2 相間の交換結合を十分作用させる必要があることが明らかとなった。

FePt/Fe 系と CoPt/Co 系のナノ粒子を作製し、構造解析と磁気特性評価を実施した。FePt/Fe 系では基板加熱ホルダーをナノ粒子堆積室に新たに設置し、大気解放前に規則相形成を試みるとともに、規則相転移温度の低下を期待し、Ag 添加により格子欠陥と格子の弾性エネルギーの影響を調査した。また、ターゲット間距離を変化させ、合金の形成、組成分布に与える影響を調べた。CoPt/Co 系ではターゲット間距離 6 cm で作製した $Co_{58}Pt_{42}$ -16at.%Ag を 773K で 2 時間熱処理した試料で大きな保磁力が観察された。Fe-Pt ナノ粒子の $L1_0$ 規則相の形成には、粒子のサイズや組成が関係している。ターゲット間距離 6 cm の試料では粒径が小さく規則相が得られなかったが、12 cm では規則相が形成された。そこで、FePt 粒子と Fe 粒子の混合堆積膜を作製し、873 K の熱処理によりナノコンポジット磁石の作製を試みたが、粒子の凝集によりサイズが増加し、磁化曲線の測定結果から十分な交換結合が得られていないことが推察された。

(3) $5\mu\text{m}$ の Sn 箔を用いて負極特性の評価を行った。電解質は $80Li_2S-20P_2S_5$ ガラスを用いた。初回充放電後の Sn 箔と固体電解質との界面では、副反応層は見られず、良好な接触界面が維持されていることが確認され、0.2 mA 下での放電時も、Sn と固体電解質の界面は非常に高レートな充放電を可能とすることが明らかとなった。しかし、放電レートの増加と共に初回負荷逆容量が増加し、Sn 中の Li 拡散律速により容量が低下していることが示唆された。

Sn 粉末を負極材料に用い、固体電解質に $80Li_2S-20P_2S_5$ ガラスを用いて全固体電池を作製した。その結果、固体電解質と Sn 粉末との混合比を最適化することで、100 サイクル以上安定して充放電可能であることがわかった。しかしながら、充放電レートを増加させると容量は極端に減少した。従って、固体電解質を Sn の界面の電荷移動が遅いことが疑われた。そこで、気相法で作製した Sn 薄膜を用いて固体電解質界面のレート特性を調べた。その結果、高レート下でも分極は極めて少なく、Sn と固体電解質は電気化学的に良好な界面を形成することが明らかとなった。Sn 粉末/固体電解質界面の均一性が、高容量負極材料のレート特性向上の鍵とな

ることが示唆された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

① M. Umezawa, R. Ishikawa, R. Miyazaki, T. Hihara,
PEFC catalytic properties of Pt-Ni nanoparticles prepared by a plasma gascondensation,
Journal of Applied Physics,
vol. 121 (2017) 035102 1-6.

② R. Miyazaki, D. Kurihara, T. Hihara,
 Li^+ ionic conduction properties on NaI doped with a small amount of $LiBH_4$,
Journal of Solid State Electrochemistry,
vol. 20 (2016) 2759-2764.

③ R. Miyazaki, D. Kurihara, D. Hayashi, S. Furughori, M. Shomura and T. Hihara,
Post-anneal effect on the structural and Li^+ conduction properties in NaI- $LiBH_4$ system,
MRS Advances, **vol. 2** (2017) 389-394.

④ Miyazaki Reona, Noda Yasuto, Miyazaki Hidetoshi, Soda Kazuo, Hihara Takehiko,
 Li^+ ion doping into KI- KBH_4 solid solvent systems: The role of the BH_4^- anion,
J. Alloys and Compounds, **vol. 735** (2018) 1291-1296.

[学会発表] (計 28 件)

① 梅澤道久, 石川瞭一, 宮崎怜雄奈, 日原岳彦
「プラズマ・ガス凝縮法で作製した Ni-Zn-Pt 合金ナノ粒子の PEFC 触媒性能評価」
日本金属学会 2016 秋期講演大会
2016. 09. 21. -2016. 09. 23.

② 小松尚徹, 宮崎怜雄奈, 日原岳彦
「2 源プラズマ・ガス凝縮法による Fe-Pt および Co-Pt ナノ粒子の作製」
日本金属学会 2017 秋期講演大会
2017. 09. 06. -2017. 09. 08.

③ 西野征志, 日原岳彦, 宮崎怜雄奈
「2 源プラズマ・ガス凝縮法による Nd-Fe-N ナノ粒子の作製と評価」
日本金属学会 2017 秋期講演大会
2017. 09. 06. -2017. 09. 08.

④ 石河瞭一, 野中慎也, 宮崎怜雄奈, 日原岳彦
「プラズマ・ガス凝縮法による Pt-M (M = W, Ta, Mo, Nb) 合金ナノ粒子の作製と燃料電池電極触媒特性の評価」
日本金属学会 2017 秋期講演大会
2017. 09. 06. -2017. 09. 08.

⑤ Reona Miyazaki, Yasuto Noda, Hidetoshi Miyazaki, Kazuo Soda, Takehiko Hihara

“Li Doping Behavior in KI-KBH₄ Solid Solvent and Its Li⁺ Ion Conduction Properties”
2017 MRS Fall Meeting
2017. 11. 26. -2017. 12. 01.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：Pt-Zn-Ni 系コアシェル粒子

発明者：宮崎怜雄奈、日原岳彦、梅澤道久、石河瞭一

権利者：同上

種類：

番号：特願 2016-064650

取得年月日：2016 年 03 月 28 日

国内外の別： 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

日原 岳彦 (HIHARA, Takehiko)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：6 0 3 2 4 4 8 0

(2) 研究分担者

宮崎 怜雄奈 (MIYAZAKI, Reona)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：1 0 7 5 6 1 9 1