

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560855

研究課題名(和文)非プロトン性溶媒における化学還元による超耐熱合金原料の超微粒子化に関する研究

研究課題名(英文)Synthesis of heat-resistant alloy nanoparticles in aprotic solvent

研究代表者

阿部 英樹 (ABE, Hideki)

独立行政法人物質・材料研究機構・環境再生材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：60354156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：アルミニウムまたは前期遷移元素およびニッケルまたは白金を構成成分とする超微粒子(粒子径 ≤ 100 ナノメートル)の合成法を開発した。具体的には、Ni-Al ナノ粒子、AlPt₃ ナノ粒子、ZrPt₃ ナノ粒子、NbPt₃ ナノ粒子およびTaPt₃ ナノ粒子の合成に成功した。本研究成果は、欠陥フリー超耐熱合金部材の実現に向けたブレイクスルーである。

研究成果の概要(英文)：We have established a synthetic method for the alloy nanoparticles (NPs, particle size ≤ 100 nm) which comprise Al or early d-metals and nickel or platinum: Ni-Al NPs, AlPt₃ NPs, ZrPt₃ NPs, NbPt₃ NPs and TaPt₃ NPs. These alloy NPs will be breakthrough materials for defects-free, super-heat-resistant products.

研究分野：構造・機能材料

科研費の分科・細目：高温材料

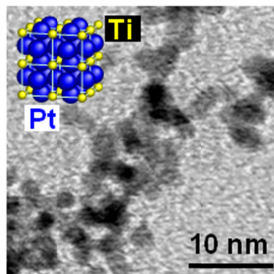
キーワード：超耐熱合金 粉末冶金 ナノ粒子 前期遷移金属 液相反応 常温常圧 ニッケル アルミニウム

1. 研究開始当初の背景

CO₂排出量の削減に向け、最大のCO₂発生源の一つである内燃機関の高効率化が急務である。内燃機関の高効率化に際しては、機関運転条件の高温・高圧化が避けられない。安定な高温・高圧運転を実現する上で最も重要な要素の一つが、ガスタービンブレードなどの超耐熱合金部材である。超耐熱合金は硬度が高く、切削成形が困難なため、超耐熱合金部材の作製には、原料金属粉末を焼結して所期の組成と形態を得る粉末冶金技術が欠かせない。粉末冶金部材の品質（緻密さ・均一性）は一般に、原料金属粉末の粒子径が小さく均一で、かつ焼結温度が高いほど向上する。低い焼結温度（＝低いプロセスコスト）と優れた部材品質を両立させるためには、原料金属粉末の微粒子化が最も効果的である。ほとんどの超耐熱合金は、主成分として後期遷移金属（Fe, Co, Ni）を、副成分として前期遷移金属（Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W）ならびにAlを含有する。超耐熱合金原料粉末の微粒子化における最大の困難は、上記の全ての副成分（前期遷移金属およびAl）が酸素に対する強い親和性を備えており、超微粒子（粒子径 ≤ 100 nm）化された場合、常温・常圧の空気中において速やかに酸化または水酸化されるため、粉末冶金原料として使用することができない点にある。このため、超耐熱合金原料粉末の粒子径は従来、最小でも1～10 μm程度が限界とされてきた。

研究提案者は先頃、酸素と水分を排除した非プロトン性溶媒中、強力な化学還元剤を用い、複数の金属塩または有機金属錯体を含有するプリカーサーを還元することによってナノ粒子状の合金相を得る「液相ナノ冶金法」とも呼ぶべき新しい合成法を開発した。この合成法を駆使し、研究提案者は、空気安定性の低い前期遷移金属を含有する二元合金：TiPt₃ナノ粒子（粒子径 < 2.5 nm）の常温・常圧合成に世界で初めて成功した（図1）[1]。

ナノ粒子状のTiは常温・常圧の空気中で爆発的に酸化され、酸化チタン（TiO₂）に変化する。しかし、TiとPtの安定合金相であるTiPt₃ナノ粒子は、常温・常圧空気中は



（図1）TiPt₃ナノ粒子の透過電子顕微鏡像。挿入図に、TiPt₃の結晶構造モデルを示す。

もちろん、325 °Cの酸素含有雰囲気下においてさえ全く酸化を被らない[2]。研究提案者とその共同研究者は、同様の合成手法により、V-Ptナノ粒子、Cr-Ptナノ粒子など、前期遷移金属を高濃度に含有し、しかも空気中で安定な合金ナノ粒子の開発に相次いで成功した[3]。

[1] Abe, H.; Matsumoto, F. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 5452-5458.

[2] Govindachetty, S; Abe, H. *et al.* *Langmuir* 2010, **26**, 11446-11451.

[3] Gosh, T; Leonard, B. M. *et al.* *Chem. Mat.* 2010, **22**, 190-2202.

2. 研究の目的

本研究は、超耐熱合金原料の超微粒子化を可能にする新技術の開発を目的とする。具体的には、Alまたは前期遷移金属と後期遷移金属の組み合わせ：

TM_x ($T = \text{Al, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W}$; $M = \text{Fe, Co, Ni, Pt}$)からなる合金ナノ粒子（粒子径 ≤ 100 nm）を、常温・常圧の非プロトン性溶媒中における有機金属錯体の化学還元によって合成する技術を開発する。本研究の成果により、超耐熱合金部材作製温度の大幅低下が可能になると同時に、未踏領域とされてきたAl合金ナノ粒子ならびに前期遷移金属合金ナノ粒子の物性・機能特性の解明に道が開かれる。

本研究の目標は、第1に、 TM_x 合金ナノ粒子合成法の確立である。具体的には、プリカーサーの組成（ T , M 両イオンの存在比率）と、プリカーサーの化学還元の結果得られる TM_x 合金ナノ粒子の化学組成との間の関係を定量的に把握し、これを基に、 TM_x 合金ナノ粒子に対する最適合成条件を決定する。第2の目標は、 TM_x 合金ナノ粒子の酸化特性の解明である。具体的には、 TM_x 合金ナノ粒子を酸化雰囲気中に曝し、酸化による化学状態および原子配列の変化を明らかにする。これにより、粉末冶金原料としての利用に際し最も重要な知見である酸化耐性に関する定量データを獲得する。

3. 研究の方法

本研究は第1に、プリカーサー組成と TM_x 合金ナノ粒子の化学組成との関係を表した反応相図を構築する。具体的には、まず、異なった組成のプリカーサーを同じ条件下で化学還元し、異なった化学組成の TM_x 合金ナノ粒子を得る。透過電子顕微鏡を初めとする分析法を用いて TM_x 合金ナノ粒子の化学組成と原子秩序を決定し、プリカーサー組成との

関係を解明する。得られた反応相図に基づき、 TM_x 合金ナノ粒子に対する最適合成条件を決定する。第2に、 TM_x 合金ナノ粒子の酸化特性を解明する。 TM_x 合金ナノ粒子を異なった酸化雰囲気中に曝し、その前後における化学状態および原子配列の変化を、SPRING-8 高輝度光源を用いた硬X線光電子分光を初めとする分析法を用いて明らかにする。

4. 研究成果

Ni-Al ナノ粒子

乾燥テトラヒドロフラン溶媒中、常温・常圧の高純度アルゴンガス雰囲気下において、ナトリウムナフタリドを還元剤として使用し、異なったニッケルプリカーサーとアルミニウムプリカーサーを化学還元することによって、Ni-Al合金ナノ粒子の合成を行った(下表)。最終生成物は不活性雰囲気中で乾燥ヘキサンおよびメタノールで洗浄後、真空乾燥された。なお、試薬および溶媒は常に高純度アルゴン雰囲気下($H_2O, O_2 < 0.1$ ppm)で取り扱われた。

(Ni, Al) precursors	NPs	Comments
1. NiCp ₂ , AlCl ₃	Ni ₃ C	Impurity phase of the desired Ni-Al
2. Ni(cod) ₂ , AlCl ₃	Ni	No formation of Ni-Al
3. Niacac ₂ , AlCl ₃	Ni ₉₉ Al ₀₁	air sensitive
4. Li ₂ NiCl ₄ , AlCl ₃	Ni ₉₈ Al ₀₂	air sensitive
5. Li ₂ NiCl ₄ , LiAlCl ₄	Ni ₉₅ Al ₀₅	stable in air

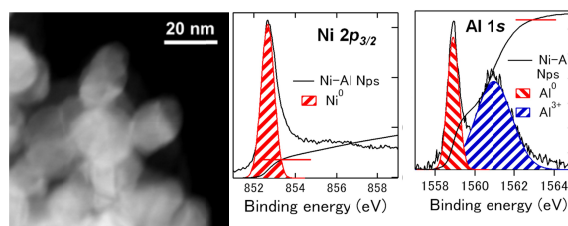
(表) 本研究で試みたニッケル・アルミニウムプリカーサーと最終生成物。

予備研究において、TiPt₃ナノ粒子を合成するにあたり、プリカーサーとして、有機溶媒に対する溶解度の高い有機金属錯体：TiCl₄・tetrahydrofuran₂および Pt(COD)₂Cl₂ (dichloro-platinum(II)cyclooctadiene) を使用した。これを踏まえ、Ni-Al ナノ粒子の合成に当たり、テトラヒドロフラン溶媒に対する溶解度の高いニッケルプリカーサーとしてNiCp₂(nickel cyclopentadienyl)またはNi(COD)₂(nickel cyclooctadiene)を選択した。アルミニウムプリカーサーとしては、AlCl₃ (trichloro aluminium)を使用した。上記表にまとめたとおり、これらのプリカーサーの組み合わせから得られた最終生成物は、いずれも目的とするNi-Al合金相ではなく、それぞれ NiCp₂+AlCl₃=Ni₃C ナノ粒子(直径 < 10 nm)および Ni(COD)₂+AlCl₃=Ni ナノ粒子(反応容器内面にフィルム状に凝集：JP patent 2012-115600)であった。次に、ニッケルプリカーサーとして

Niacac₂(nickel acetylacetonate)を使用し、同じ反応条件下で合成を試みたところ、少量のアルミニウムを含有するNi-Al合金ナノ粒子(直径 < 5 nm ; Ni₉₉Al₁)が得られた。しかしながら合成されたナノ粒子は大気安定性が低く、大気暴露すると数分以内に酸化されることが判明した。

合成されたNi-Alナノ粒子の表面を赤外分光法で観測したところ、ナノ粒子表面には、有機金属ニッケルプリカーサー由来と考えられる有機化学種が高濃度に付着していることが分かった。有機化学種による表面汚染がNi-Al合金相の生成を妨げている可能性が疑われた。そこで、有機リガンドを含まず、しかも有機溶媒に対する溶解度が高いLi₂NiCl₄を固相合成法により合成(LiCl + NiCl₂ = Li₂NiCl₄)し、これをニッケルプリカーサーとして使用した。その結果、Niacac₂を使用した際に得られたNi-Alナノ粒子の2倍量のアルミニウムを含有するNi₉₈Al₂ナノ粒子を得ることに成功した。合成されたNi₉₈Al₂ナノ粒子は、Ni₉₉Al₁ナノ粒子よりも大気安定性に優れるものの、数日間の大気暴露で完全に酸化分解されるなど、未だ大気安定性に問題があった。

AlCl₃分子は、通常Al₂Cl₆という2量体の形態で存在している。AlCl₃の化学還元によって金属状態のAl⁰を得る際には6本のAl-Cl結合を切断する必要がある。もしAl-Cl結合の数がAlCl₃よりも少ない分子をプリカーサーとして使用すれば、Al⁰の生成速度を向上させることができ、結果として、目的生成物であるNi-Alナノ粒子中のアルミニウム成分を増加させることができると予想した。最終的に、4本のAl-Cl結合を有するLiAlCl₄と、有機リガンドを含まないLi₂NiCl₄をプリカーサーとして用いた結果、Ni₉₅Al₅なる化学組成を持つNi-Alナノ粒子(直径 = 10 - 20 nm)の合成に成功した(図2)。



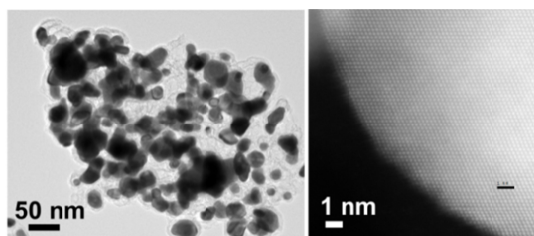
(図2) Li₂NiCl₄とLiAlCl₄から合成されたNi₉₅Al₅ナノ粒子の透過電子顕微鏡像(左図：HAADF像)およびシンクロトロン硬X線光電子分光(HX-PES)分析結果。中央図はNi 2p内殻領域のHX-PESデータを、右図はAl 1s内殻領域のHX-PESデータを示す。

Ni₉₅Al₅ナノ粒子は、大気中に数週間放置しても化学組成を保つなど、他のNi₉₉Al₁ナノ粒

子や $\text{Ni}_{99}\text{Al}_2$ ナノ粒子に比べ大気安定性に優れている。 $\text{Ni}_{99}\text{Al}_5$ ナノ粒子は、超耐熱合金部材作製のための超微粒子紛体冶金原料として好適である (JP patent 2012-287587: 投稿論文準備中)。

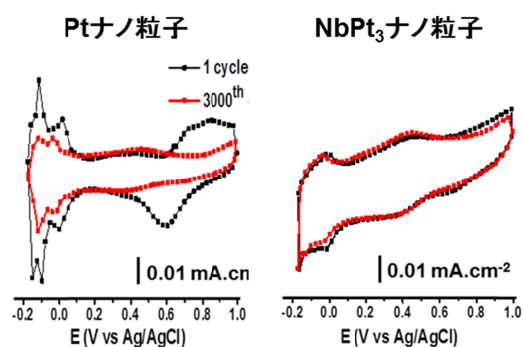
Pt_3 ($T=\text{Al, Zr, Nb, Ta}$) ナノ粒子

乾燥ジグリム溶媒中、高純度アルゴンガス雰囲気下において塩化物ブリカーサーを化学還元することによって、 Pt_3 ($T=\text{Al, Zr, Nb, Ta}$) ナノ粒子の合成に成功した (図3)。 AlPt_3 ナノ粒子の合成にはナトリウムナフタリドを、それ以外のナノ粒子の合成にはスーパーハイドライド (LiBHET_3) を還元剤として使用した。 Pt_3 ナノ粒子の合成に際しては、Ni-Al ナノ粒子とは異なり、200・0.2 MPa の昇温昇圧条件下での化学還元および化学還元後の生成物に対して真空中 1000 以下の加熱処理を行った。



(図3) AlPt_3 ナノ粒子の透過電子顕微鏡像。

Pt_3 ナノ粒子は Ni-Al ナノ粒子よりも粒子径が大きい (~100 nm) 一方、大気暴露条件下で1年以上変質を受けないなど、酸化条件下での安定性に優れている。酸化雰囲気下における材料の安定性を電気化学的に評価した結果、 Pt_3 ナノ粒子は、純白金ナノ粒子よりも優れた電気酸化腐食耐性を備えていることが明らかになった。

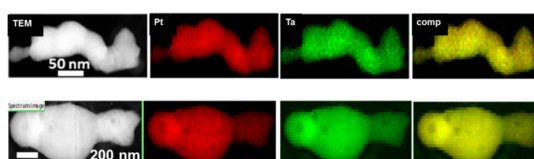


(図4) NbPt_3 ナノ粒子の電気酸化腐食耐性。

図4に、0.5 M 硫酸水溶液中における繰り返し電気酸化腐食試験 (印加電圧: -0.2 - 1.0 V vs. Ag/AgCl 電極、電圧掃引速度: 10 mV/sec) の結果を示す。純白金 (Pt) ナノ粒子におい

ては、電圧掃引に応じ、-0.10 V 近傍に水素原子の表面吸着・脱離に起因する還元・酸化電流ピークが観察される (左図 黒曲線)。還元・酸化電流のピーク強度は、電圧掃引を3000回繰り返したとき、1/3以下に低下した (左図 赤曲線)。これは、Pt ナノ粒子が電気酸化腐食を受け、水溶液中に溶出したことを示す結果である。

一方 NbPt_3 ナノ粒子においては、同じく3000回の繰り返し電気腐食処理を施した後も、水素原子吸着・脱離に伴う 0.00 V 近傍の還元・酸化電流ピークの強度は、第1回目の掃引において得られた値の3/4程度の値を保った (右図)。 NbPt_3 ナノ粒子は、白金ナノ粒子よりも、電気酸化腐食に対する耐性に優れることが実証された (JP patent 2013-245982; *ChemElectroChem* 2014.)。



(図5) TaPt_3 ナノ粒子の透過電子顕微鏡像ならびに組成分布像。上図が電気酸化腐食試験前、下図が10000回繰り返し電気酸化腐食試験後に対応する。

NbPt_3 ナノ粒子以外の Pt_3 ナノ粒子も、電気酸化腐食に対して、Pt ナノ粒子よりも優れた耐性を示した。図5は、 NbPt_3 ナノ粒子と同じ条件下で、10000回の繰り返し電気酸化腐食試験を行った前・後の TaPt_3 ナノ粒子の電子顕微鏡像と組成分布像である。電気酸化腐食試験を行った後も、腐食試験前と同様、表面を含むナノ粒子の全域において均一な化学組成が保たれていることが分かる。

なお、セレンディピティとして、 Pt_3 ($T=\text{Zr, Nb, Ta}$) ナノ粒子が、小型有機分子の電気化学酸化に対して優れた触媒活性を示し、したがって直接メタノール/エタノール型燃料電池のための電極触媒として有望な材料であることが見出された (JP patent 2013-245982; *ChemElectroChem* 2014. ZrPt_3 および TaPt_3 ナノ粒子に関する論文を投稿準備中)。また、Ni-Al ナノ粒子合成における副産物として得られた Ni_3C ナノ粒子においても、研究開始当初は想定していなかった優れた燃料電池電極触媒特性が発見された (JP patent 2012-256243; *Chem. Commun.* 2014.)。

前期遷移金属またはアルミニウムおよびニッケルまたは白金からなる合金ナノ粒子 (アルミニウム/前期遷移金属合金ナノ粒子) は、合成上の困難のために、その物性・機能特性は未開拓のまま残されていた。今回の研究の結果、合成法が確立されたことで、

アルミニウム / 前期遷移金属合金ナノ粒子には、超耐熱合金部材原料としての利用のみにとどまらず、燃料電池触媒をはじめとする機能性材料としての応用用途が拓かれた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

Nor A. Fadil, Govindachetty Saravanan, Gubbala V. Ramesh, Futoshi Matsumoto, Hideki Yoshikawa, Shigenori Ueda, Toyokazu Tanabe, Toru Hara, Shinsuke Ishihara, Hideyuki Murakami, Katsuhiko Ariga and Hideki Abe

“ Synthesis and electrocatalytic performance of atomically ordered nickel carbide (Ni₃C) nanoparticles ”
Chemical Communications, 査読有, 2014, 50, 6451-6453,
DOI:10.1039/c4cc01336k

Gubbala V. Ramesh, Rajesh Kodiyath, Toyokazu Tanabe, Maidhily Manikandan, Takeshi Fujita, Futoshi Matsumoto, Shinsuke Ishihara, Shigenori Ueda, Yoshiyuki Yamashita, Katsuhiko Ariga, and Hideki Abe

“ NbPt₃ Intermetallic Nanoparticles: Highly Stable and CO Tolerant Electrocatalyst for Fuel Oxidation ”
ChemElectroChem, 査読有, 2014, 1, 728-732, DOI: 10.1002/celec.201300240

N. Fadil, G. Saravanan, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Tanabe, T. Hara, V. Gubbala, H. Murakami, Noda kazuhiko, H. Abe

“ Wet Chemical Synthesis of Ni-Al Nanoparticles at Ambient Condition ”
ADVANCED MATERIALS RESEARCH, 査読有, 557-559, 2012, 442-447,
DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR5

G. Saravanan, T. Hara, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi, H. Abe

“ Post-synthesis Dispersion of Metal Nanoparticles by Poly(amidoamine) Dendrimers: Size-selective Inclusion Water Solubilization ”

CHEMICAL COMMUNICATIONS, 査読有, 48, 2012, 7441-7443,
DOI: 10.1039/C2CC31039B

[学会発表](計6件)

H. Abe, “ Ordered Early-d-metal Alloy Nanoparticles: Stable, CO-tolerant and High-performance Catalysts for Environmental/energy Applications ”
AAMSD-2014, 2014/1/17, Nagpur, INDIA

阿部英樹, “ 有機 - 金属ハイブリッド燃料電池触媒 ” 13-4 ポリマーフロンティア 21, 2013/10/18, 東京都

Saravanan Govindachetty, V. Gubbala, R. Kodiyath, T. Tanabe, Matsumoto Futoshi, S. Ueda, S. Ishihara, K. Ariga, H. Abe

“ Intermetallic Pt₃Ti Nanoparticles: CO-poisoning Tolerant Electrocatalyst for the Polymer-membrane Electrolyte Fuel Cells ”

India-Japan Symposium on Frontiers in Science & Technology, 2013/10/11, 東京都

N. Fadil, G. Saravanan, F. Matsumoto, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Tanabe, T. Hara, V. Gubbala, S. Ishihara, H. Murakami, K. Noda, K. Ariga, H. Abe

“ Interstitial Carbon Activates Transition Metals for Energy-conversion Catalysis ”

Indian-Japan Symposium on Frontier in Science and Technology, 2012/9/20, 東京都

N. Fadil, G. Saravanan, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Tanabe, T. Hara, V. Gubbala, H. Murakami, Kazuhiko NODA, H. Abe :

“ Wet Chemical Synthesis of Ni-Al Nanoparticles at Ambient Condition ”
The 2012 Int. Con. on Chemical Engineering and Advanced Material, 2012/7/13, Guangzhou, CHINA

阿部英樹, SARAVANAN Govindachetty, 吉川英樹, 許垂, 原徹, 山下良之, 上田茂典, 小林啓介

“ 触媒材料の価電子状態を手掛かりとした排ガス浄化活性の理解と予測 ”
日本金属学会 第4回触媒材料研究会
2011/9/1, 宮城県

[産業財産権]

出願状況(計3件)

名称:白金合金ナノ粒子、その製造方法、白金合金ナノ粒子含有電極及び燃料電池

発明者:阿部英樹, グバラ ベンカタ ラメシュ, 田邊豊和, コディヤス ラジェッシュ, マニカンダン マイディリ, 有賀克彦, 石原伸輔

権利者:物質・材料研究機構

番号:特許願 2013-245982号

出願年月日:25年11月28日

国内外の別:国内

名称:小径Ni₃Cナノ粒子及びその製

造方法、小径Ni₃Cナノ粒子含有電極
触媒及びその製造方法

発明者：阿部英樹，ノール アクマル フ
ァデル，村上秀之，吉川英樹，
山下良之，上田茂典，田邊豊和，
グバラ ベンカタ ラメッシュ，
サラバナン ゴピンダッチャリ，
有賀克彦，石原伸輔

権利者：物質・材料研究機構

番号：特許願 2012-256243号

出願年月日：24年11月22日

国内外の別：国内

名称：非水溶媒中の無電解めっき方法

発明者：阿部英樹，村上秀之，ファデル
ノール アクマル，サラバナン ゴ
バンダチェティ，田邊豊和，グ
バラ ベンカタ ラメッシュ

権利者：物質・材料研究機構

番号：特許願 2012-115600号

出願年月日：24年5月21日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

阿部 英樹 (ABE HIDEKI)

独立行政法人 物質・材料研究機構

環境再生材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：60354156