

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月24日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350031

研究課題名（和文） ニッケルナノ合金におけるナノフラストレーション相発現

研究課題名（英文） Development of nano-frustrated phases in Ni-based nanoalloys

研究代表者

山内 美穂（YAMAUCHI MIHO）

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授

研究者番号：10372749

研究成果の概要（和文）：

ナノメートルサイズの金属が持つ大きな構造の自由度に着目し、ナノ界面における新規フラストレーション界面の創出を目的とする。液相化学的還元法により Ni, Co ナノ粒子、Ru-Fe, Ru-Co, Ru-Ni, Ru-Co-Pt 固溶体型粒子および Ru/Pt, Ru-Co/Pt コア・シェル型合金を作製した。得られた粒子の構造を調べると、構造制御したコア粒子の表面に金属を析出することで、新規の合金構造が出現することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

Novel frustrated interfaces will be established by taking advantages of large structural flexibility in nanometer-sized metal. In this study, Ni and Co nanoparticles, Ru-Fe, Ru-Co, Ru-Ni, Ru-Co-Pt solid-solution type and Ru/Pt, Ru-Co/Pt core-shell type nanoalloys were synthesized by the modified polyol method. The detailed structural analysis revealed that prepared samples exhibited unique alloy structures.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,900,000	2,370,000	1,0270,000
2010年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：コア・シェル構造, ニッケル合金, ルテニウム合金, ポリオール法

1. 研究開始当初の背景

直径 100 nm 以下の金属の粒子（金属ナノ粒子）はバルクとは異なるエネルギー状態にあり、通常では存在しない構造を常温常圧でとることがある。これは、サイズ減少により増大した表面エネルギーによる系の不安定化と電子状態・構造の安定性とのバランスの変化により、バルク状態にはない平衡状態が実現されるためである。本申

請研究では、ナノメートルサイズの金属が持つ大きな構造の自由度に着目し、ナノ界面における新規フラストレーション相（ナノフラストレーション界面）の創出を目的とする。ナノフラストレーション界面とは、エピキシャル的に安定な構造を取るナノ界面と磁氣的に安定な構造を取るナノ界面を接合することにより出現する新規の固体相である。具体的には室温において六

方細密構造と面心立方構造の二つの細密充填構造を取る Ni のナノ構造体に構造あるいは磁性的な拮抗した相互作用に敏感に応答して状態が変化する新奇ナノ合金相の創出を行う。

これまでに液相還元法で様々な金属のナノ粒子を作製し、その水素との相互作用をその構造変化から詳細に調べて来た。Pd ナノ粒子についての研究から、ナノ粒子は大きな構造の自由度を持つことを定量的に示すことに成功した（構造自由度におけるナノサイズ効果）。また、バルクでは固溶しない Pd と Pt が一気圧の水素という小さい粒子が格子内部に混入することで、金属ナノ粒子の構造が大きく変化し、原子レベルで混じり合った固溶体に変化することも明らかとなった。このような構造変化がバルク材料で起こる為にはより大きな相互作用あるいは気が遠くなりそうな長い時間の経過が必要である。他方、これまでの研究からナノ粒子の構造はバルク結晶に比べて相互作用する力の極微細な変化にも敏感に応答することが明らかとなり、本申請研究の課題である新規ナノフラストレーション相構築を提案するに至った。

2. 研究の目的

バルク Ni は室温では fcc 構造のみが安定に観測される。一方、直径 100 nm 以下の粒子になると fcc と hcp 構造の安定性にはごくエネルギー差があるのみである。そこで、バルクで hcp 構造をとるルテニウムあるいはコバルトを不純物として導入して、固溶体型ナノフラストレーション合金ナノ粒子を創製する。申請者の先行研究により、hcp-Ni ナノ粒子は高温で加熱することに選択的に生成することがわかっている。合成過程で不純物元素を添加することにより、揺らぎ効果を色濃く反映した hcp-Ni ナノ粒子が得られ、不純物濃度、構造、磁性にナノメートルサイズの物質に特有な相関が観られると予測される。次に、Ru あるいは Co をコアとするコア・シェルとするコア・シェル型ナノ粒子を作製する。コアに hcp 構造の Co、シェルに Ni を積層した場合、エピタキシャル相互作用と磁氣的性質が拮抗するナノ・フラストレーション界面の創製が期待される。

3. 研究の方法

本研究では、液相における化学的還元により目的試料を合成する。出発原料は塩化ニッケル、溶媒・還元剤に多価アルコールを用い、高温で加熱することで、hcp 構造の Ni ナノ粒子を得る。不純物として Ru 塩、Co 塩を加えて同様な合成を行うことで、より効率的に hcp 構造の Ni ナノ粒子が得られると考えられる。大学内にある電子顕微鏡を用いて、合成

したナノ粒子の粒径測定、高分解能観察を行う。粒子の構造は所属研究室所有の粉末 X 線回折装置を使った回折測定により調べる。ナノ粒子からの回折は非常にブロードであるため、強度が弱く詳細な構造解析は難しい。そこで、SPring-8 において線強度の強い放射光を用いた実験を行い、不純物によるナノ粒子の構造の変化を解明する。申請者は SPring-8 における測定を定期的に行っており、本研究でも実行するつもりである。Ni ナノ粒子の構造は合成時の温度によって変化することが我々の研究により明らかとなっている。hcp 型不純元素を導入した場合、低温であっても hcp 構造の Ni ナノ粒子が出来る可能性があり、Ni ナノ粒子の構造の不純物濃度、還元温度、還元時間依存性を詳しく調べるつもりである。

本申請の準備実験としてエチレングリコールを用いた液相還元により Ru ナノ粒子の合成を行ったところ、直径 4 nm 程度の単分散のナノ粒子を得ている。本研究では、Ru ナノ粒子のコロイド溶液を水素ガス雰囲気下で攪拌して粒子表面に還元性のある水素を結合させ、さらに Ni 塩を加え加熱する犠牲水素法により Ru コア上に Ni シェルを構築する。Ni シェルの厚みは加える Ni 塩の量で調節することが出来る。得られる粒子の詳細な構造は超高压電子顕微鏡室のナノプローブ電子顕微鏡を用いて行う。

4. 研究成果

(1) シングルナノメートルサイズの Ni ナノ粒子の構造特性

貴金属ナノ粒子と比較して直径 10nm 以下の Ni ナノ粒子を得ることは一般には困難である。これまでの研究において、直径数十ナノメートル以上の Ni ナノ粒子がヒドラジンを還元剤とした湿式還元法により合成されている。本研究では、小粒径の Ni ナノ粒子を得るために、比較的強い還元剤を用いて Ni ナノ粒子を作製する。

TEM 観察から作製した Ni ナノ粒子の平均粒径は 3-4nm であり、微少な粒子であることが確認された。特に、高温度で作製した場合は、hcp 構造を有する Ni ナノ粒子が優先的に得られた。次に、hcp 型 Ni ナノ粒子の温度および水素暴露による構造変化を調べた。その結果、小粒径の hcp-Ni ナノ粒子は、数十ナノメートルの Ni ナノ粒子が構造変化を起こすような高温にして水素を印加条件においても構造変化を示さないことが明らかとなった。この結果から、水素印加処理により構造変化させるためには、ある程度の Ni 層の厚みが必要であることがわかった。

(2) シングルナノメートルサイズの Co ナノ粒子の構造特性

室温の安定構造としてhcp構造を取るCoナノ粒子の作製を行った。磁性ナノ粒子の合成は、通常、高沸点の多価アルコールを溶媒および還元剤として行う為、数十ナノメートルの大きな粒子しか得られない。本研究では、多価アルコールを溶媒とし、比較的強い還元剤を用いることで、十ナノメートル程度の粒子を得る。

得られたナノ粒子のTEM観察の結果、多価アルコール法に比較的強い還元剤を併用した場合は、直径10nm程度の小さい粒子が得られることがわかった。還元温度を変化させても粒子サイズに大きな違いはみられなかった。放射光を用いた粉末XRD解析の結果、得られたナノ粒子は明確なパターンを示さなかった。これは、合成時の加熱時間が短いため、粒子内部は単結晶にはなっていないことを示している。200℃で加熱処理したサンプルは、いくつかの結晶構造からの回折がみられた。この結果より、本研究では、比較的粒径が小さいCoナノ粒子はいくつかの結晶相が安定に存在することが明らかとなった。

(3) Ru基ナノ合金の構造特性

本研究では、コアとなる金属としてRuを用いる予定である。シェル金属の構造を制御するには、コア部の金属構造を多様に制御することが必要であると考えた。そこで、本研究では、安定安定なhcp構造を有するRuに室温でことなる安定構造を有する金属(Fe(bcc), Co(hcp, fcc), Ni(fcc))を不純物として加えてコアなるいくつかのナノ合金を作製を試みた。

ポリオール法に基づき、Fe, Co, Niを10wt%含むナノ合金の作製を行った。作製したナノ合金のTEM像とXRDパターンを図1に示す。TEM観測によりRuを90atom%含む、RuFe, RuCo, RuNiナノ合金は全て2nm前後の粒子であることがわかった。構造を詳細に調べると、すべて、hcp構造を有しているが、格子定数は、不純物元素によってRuの格子定数よりもわずかながら変化していることが明らかとなった。この結果から、合金化によりコア部のナノ粒子の構造を精密に制御出来る可能性を見出すことができた。

(3) Ru-Co コア/Pt シェルナノ合金の作製

室温においてCoはhcpおよびfcc構造をとる。Ni相との親和性を考える場合、周期表でNiに隣接し、Niと同様な構造を取りうるCoが混合したRu基ナノ合金がNiシェル相のコア粒子として適当であると考えた。そこで、RuとCoのナノ合金をコアに、Ni相をシェルとするナノ合金が本研究の最終的なターゲットであると考えた。しかし、Niを単相で析出を行う場合に、どのようにしてNi相の同

定法を確立する必要がある。そこで、様々な組成のRu-Coナノ合金に、Niと同様にfcc相を有するPtをシェルとするナノ合金を作製して、その構造を詳細に調べた。これは、PtはNiと同様にfcc構造をとるが、Niと比べて大きな格子定数を持つため、コアとシェルを区別して観測するのに適しているためである。

コア粒子の合成は、改良したポリオール法によりRuとCoを同時に還元して行った。冷却したRu-Coナノ合金溶液にPt水溶液を加えて攪拌した。更に混合溶液を加熱することで合金ナノ粒子上へのPtの析出を試みた。作製した粒子は再沈法により洗浄をおこなった。また、参照試料としてRu/Pt, Ru-Co-Pt固溶体型ナノ合金を作製した。作製したRu-Coコア・Ptシェルナノ合金の粉末XRDパターンはRu-Co-PtおよびRu/Ptナノ合金とは全く異なっており、コア粒子を殻として別な金属を析出させることにより、バルク合金にはない、新規構造を有する合金構造が出現することが明らかとなった。今後、Ru-Coコア・Niシェルナノ合金を構築し、特異な物性を示すナノ合金を作製するつもりである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計10件)

M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, "Hydrogen storage mediated by Pd and Pt nanoparticles", ChemPhysChem, 10, 2526-2576 (2009).

H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, M. Takata, "Recent Findings on Metal Nanoparticles as New-Type Hydrogen-Storage Material", SPring-8 Research Frontiers 2008, 11, 68-69 (2009).

H. Kobayashi, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, "Atomic-Level Pd-Au Alloying and Controllable Hydrogen-Absorption Properties in Size-Controlled Nanoparticles Synthesized by Hydrogen Reduction Method", Chem. Comm., 32, 4806-4808 (2009).

H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, "Atomic-Level Pd-Pt Alloying and Largely Enhanced Hydrogen-Storage Capacity in Bimetallic Nanoparticles Reconstructed from Core/Shell Structure by a Process of Hydrogen Absorption/Desorption", J. Am. Chem. Soc., 132, 5576-5577, 2010.

K. Kusada, M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, Y. Kubota, "Hydrogen-Storage Properties of Solid-Solution Alloys of Immiscible Neighboring Elements with Pd", J. Am. Chem. Soc., 132, 15896-15898, 2010.

H. Kobayashi, H. Morita, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, "Nanosize-Induced Hydrogen Storage and Capacity Control in a Non-Hydride Forming Element: Rhodium", J. Am. Chem. Soc., 133, 11034-11037 (2011).

M. Yamauchi, T. Tsukuda, "Production of an ordered (B2) CuPd nanoalloy by low-temperature annealing under hydrogen atmosphere", Dalton Trans., 40, 4842-4845 (2011).

[学会発表] (計 26 件)

山内美穂、佃達哉、阿部竜、"二元合金ナノ粒子の構造制御と触媒への展開" 第70回応用物理学会学術講演会、2009年9月9日、富山市、富山大学五福キャンパス。

山内美穂、大久保和哉、佃達哉、阿部竜、"二元合金ナノ粒子の構造制御と触媒特性"、第3回分子科学討論会、2009年9月24日、名古屋市、名古屋大学東山キャンパス

山内美穂、"水素を用いた合金材料の作製"、多元物質科学研究所 若手交流講演会、2009年12月21日、仙台市、東北大学多元物質科学研究所。

大久保和哉、山内美穂、加藤健一、高田昌樹、佃達哉、"水素印加処理によるAuCu二元合金ナノ粒子の構造制御"、日本化学会第90春季年会、2010年3月25日、東大阪市、近畿大学本部キャンパス。

山内美穂、"水素がもたらすナノ粒子機能の展開"、日本物理学会 2010 年年次大会、2010年3月29日、岡山市、岡山大学津島キャンパス。

M. Yamauchi, T. Tsukuda, R. Abe, "Synthesis and Catalytic Properties of Copper-Palladium Ordered Alloy Nanoparticles", Japan-Canada Coordination Space Symposium 2009, 2009年8月9日, The Banff, Alberta, Canada.

M. Yamauchi, "Hydrogen Related Properties of Metal and Alloy Nanoparticles", JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 -Material Science on Metal Hydride-, 2010年2月25日, Public Relation Center,

Spring-8, Hyogo Japan.

山内美穂、"ナノ合金の構造制御と触媒特性"、シンポジウム "協同現象を誘発する錯体化学の新パラダイム" 北海道大学グローバルCOE プログラム-触媒が先導する物質化学イノベーション-, 2010年5月28日, 北海道大学学術交流会館 小講堂。

山内美穂、"水素とナノ金属が織りなす物理化学"、"第2回 環境・生体の関わる物理・化学の研究会"、2010年6月10日、沖縄県中頭郡西原町 国立大学法人琉球大学 理系複合棟 202 教室。

M. Yamauchi, "Hydrogen-Related Properties of Metal and Alloy Nanoparticles, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems", 2010年7月19日, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University.

山内美穂、"水素を用いたナノ合金材料の作製"、第5回水素若手研究会、2010年9月4日、九州大学箱崎キャンパス。

M. Yamauchi, Ryu Abe, Tatsuya Tsukuda, "Structural Control and Catalytic Properties of Copper-Palladium Alloy Nanoparticles", 16th Malaysian Chemical Congress 2010, 2010年10月14日, Kuala Lumpur, Malaysia.

山内美穂、"水素とナノ金属の化学"、第11回大つくば物理学セミナー、2010年11月13日、城西大学附属鋸南セミナーハウス。

山内美穂、北川宏、佃達哉、"合金ナノ粒子の水素吸蔵特性の解明と 触媒材料への展開"、日本化学会春季年会~自己組織化超分子を基盤とする高次機能触媒の最前線~、2011年3月29日、神奈川大学横浜キャンパス

M. Yamauchi, "Hydrogen Induced Phenomena in Nanometals and Nanoalloys", 2011 Gordon Research Conference:Hydrogen Metal Systems, 2011年7月21日, Stonehill College, Massachusetts, USA.

M. Yamauchi, "Structural Control and Catalytic Activity of Alloy Nanoparticles", 14th Asian Chemical Congress (14ACC), 2011年9月7日, Bangkok, Thailand.

[図書] (計 3 件)

山内美穂、小林浩和、北川宏、「触媒」"金属・合金ナノ粒子の水素吸蔵特性"、触媒学会、2010。

[産業財産権]
○出願状況 (計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

山内 美穂 (YAMAUCHI MIHO)
九州大学カーボンニュートラル・エネルギー
国際研究所・准教授
研究者番号：10372749