

名古屋大学工学研究科 エネルギー理工学専攻
エネルギー材料工学講座

エネルギー環境材料工学グループ

池永英司(准教授)、小川智史(助教)

博士後期課程1名、博士前期課程2名、学部3名、研究員1名(2022年度の実績)

研究分野と研究方針

【概要】

エネルギーを担う材料の重要なものの中に“触媒材料”がある。この触媒材料は、材料表面での化学反応において活性化エネルギーを下げる働きをするが、多くの触媒材料は劣化反応によって永続的な働きをすることができない。この問題点を克服するために、触媒反応に資するナノ材料を創製し、それ自身の物性を明らかにする。さらに、化学反応時における分子吸着反応や劣化反応原因を究明する研究をおこなっている。

日本は、ナノ材料創製とその物性評価に関する研究分野においては、先駆的な研究を推進している。当研究室では、数多あるナノ粒子作製手法の中で応用目的に合致した特長を有するナノ粒子を作製し、その物性測定の結果から、再度試料作製のパラメータ変更にフィードバックをかけ、一層の機能材料創製を目指す研究を推進する。

萌芽的または基盤的な研究は長期的な期間での実施を行い、社会実装を目指した研究については、民間企業との共同研究を通して短期的なアウトプットを目指す研究テーマを推進する。

【キーワード】

シンクロトン放射光、軟 X 線、硬 X 線、スペクトロスコープ(分光法)、X 線吸収微細構(XAFS)測定、He-path システム、ナノ粒子作製、ガス中蒸発法、液中プラズマ法、排気ガス浄化触媒、加硫ゴム反応、生体適合性、蛍光 X 線分光、放射光硬 X 線光電子分光(HAXPES)、偏光依存計測、時間分解ダイナミクス計測、その場観測、オペランド計測、溶液電子状態観測、固液界面現象、電気二重層形成、量子サイズ効果、クーロン閉塞現象、コロイド溶液、光触媒、二次電池、遺伝子一塩基変異体分析、水素吸蔵材料、生体触媒

【主な研究と内容】

(A) 固-液界面現象の電子状態探索

本研究は大気圧湿潤環境下の試料に対する電子状態観測を可能とする硬X線光電子分光(HAXPES)測定の独自技術を基に、化学反応中の固液界面とその近傍の液相における電子状態変化の“その場”観測を行う。従来の光電子分光は試料環境に高真空(10^{-6} Pa 以上)が必要で、湿潤試料の適応が困難であった。第三世代光源 SPring-8 で世界に先駆けて開発された HAXPES を適応させ、この問題を解決する。液体のような湿潤試料の界面電子状態分析は、燃料電池等の高効率な次世代クリーンエネルギー開発

や高価な元素の大量消費を回避させる低炭素型社会の構築が求められる現状で、重要な課題である。また液体を対象とした電子状態の研究分野は、その計測の困難さから敬遠され、著しく遅れているのが現状である。このような光電子分光計測分野においてフロンティアである液体電子状態探索に挑むため、高真空内に湿潤な試料環境を保てる大気圧溶液セルの独自開発を進めている。これまでに安全性を確保するインターロック機構の強化を施す必要性から、約1.5年をかけて以下主3項目の安全対策が施された。1. 真空ゲージと光電子分析器電源にリレー回路を設け、真空度悪化に対して電圧供給を強制停止するインターロック機構を強化。2. 試料溶液の循環量を最小限にする新たなセル機構を製作。3. メンブレン膜の開口サイズを 20 $\mu\text{m}(\text{H}) \times 30 \mu\text{m}(\text{V})$ へ大幅に縮小したメンブレン膜の製作に成功し、耐圧安全性がさらに向上。上記全ての対策が有効に働き、突発的な液漏れが生じても、機器に影響なく実験遂行できることが確認されている。光電子透過窓を用いた「大気圧溶液セル」に温度制御および電場依存性計測を加えた高度計測技術の開発を行い、微粒子-溶質界面をもつ系(コロイド溶液等)における複雑な固液界面現象の理解を深化させ、先駆的な研究展開を図っている。

(B) 共鳴硬 X 線光電子分光(rHAXPES)計測の基盤開発

本基盤開発は、これまで 6,8,10keV の固定励起エネルギーを利用した硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 計測を波長掃引計測へ高度化し、敏感な元素選択計測が可能な新たな計測法を開発することを目的としている。従来、希土類化合物が示す温度誘起価数転移をはじめとする強相関電子系物質の電子状態の観測に対して、HAXPES と XAFS が個別に実施され、それぞれの立場で議論が行われてきた。その理由としては、主に得られる情報 (HAXPES: 電荷移動効果, XAFS: 原子内多重項相互作用) の違いが挙げられる。本高度化では、両測定法の有意点を理解した上で、それぞれのデータを統一的に扱うことで、電子状態の立場から価数転移現象に対する原理を探索する点が大きな特色のひとつである。HAXPES と XAFS による総合的な解釈が価数転移物質における電子状態に関して有用な情報をもたらすことが示されれば、他の価数転移物質の研究への波及効果も大きく、新しい観点からの研究が進展すると考えられる。具体的には、上記した強相関物質ばかりでなく、現在、主に蛍光法を用いた XAFS 測定が精力的に行われている触媒研究への適応が考えられる。光触媒元素の K-edge 領域の励起エネルギー掃引計測による共鳴 Auger 観測から、各共鳴励起点における“Charge Transfer: CT”の特異なスペクトル変化およびシフトを直接観測する。この CT は、共鳴遷移である dipole や quadrupole 遷移における酸素 2p 等の混成軌道の影響を反映しているため、界面吸着の化学結合状態や電子軌道局在性の議論を深化させることが可能となる。本基盤開発は、これまで以上の XAFS 計測研究との相補的な議論促進が期待され、現在世界多くの放射光施設で HAXPES 手法が行われているが、提案している共鳴励起 HAXPES は未だ行われておらず、先駆的な手法展開になる。

(C) ベイズ推定およびレプリカ交換法を用いた新たな X 線分光スペクトル解析

現在、様々な物質の物性を知るために分光分析が広く利用されている。この分光分析によって得られたスペクトルを、最適なモデル関数を用いて、パラメータ(ピーク幅、位置、面積、成分数)を求めることは、物性を知るうえで重要なプロセスである。従来から分光スペクトル解析に使用される最小二乗法では、探索に Levenberg-Marquardt 法 (LM 法)などを利用し、指標として標準偏差を使用している。しかし、LM 法といった探索手法では初期値に近い局所解の収束しか得られないことが多く、初期値を変えると収束値が大きく異なっていく。くわえて、標準偏差はパラメータの変化に機敏に対応していないため、どの収束値が正しいか、判断がつかないという従来からの問題があった。そこで本研究ではスパースモデリングやロボット制御などに広く利用されるベイズ推定に着目した。正確なパラメータの探索手法として、ベイズ推定に新

たに「レプリカ交換モンテカルロ法」を導入し、X線分光スペクトル解析に適用した。本解析では優れた指標として、バイズの自由エネルギーを利用するため、上記した従来の問題を解決できるだけでなく、精度が高い解析が期待できる。

(D) ナノサイズ化および非混合性金属との複合化による Mg の水素吸放出特性向上に関する研究

水素吸蔵材料はエネルギーキャリアである水素を金属水素化物や有機水素化物の状態で作製することが可能な材料群である。その実用化に向けての最も喫緊な課題は、エネルギー効率と経済性の両立である。Mg は地殻中に多く含まれ、生産コストも比較的低いため安価に流通している。水素吸蔵反応によって MgH_2 が形成し、これを熱分解することで放出される水素を利用することができる。しかし、水素放出反応時に 300°C 程度の高温条件が必要なため、より低温での水素放出反応、換言すれば MgH_2 の不安定化が望まれる。近年において、Mg のナノ粒子化や非混合性の金属との複合化によって水素化物の不安定化が報告されている。第一原理計算によれば、Mg が 1.3 nm 以下のナノ粒子になることで、水素吸放出に要する温度が著しく低下することが予測されている。また、Ti や Cr などの Mg とは非混合性の金属と複合化させた薄膜材料では水素吸放出圧力の上昇が報告されており、水素化物の不安定化が生じていると考えられる。ナノ粒子化と非混合性金属との複合化においては、多くの場合ボールミリングなどのトップダウン式の手法が用いられるが、得られるナノ粒子の粒子径に下限(百 nm 程度)があり、ミリング時に生じる不純物の混合などの問題も懸念される。一方、当研究室で用いているガス中蒸発法によるナノ粒子作製においては、不活性ガス中でナノ粒子を作製するため純度が高く、かつ粒子径が数 nm 程度のナノ粒子作製も可能である。そのため、本研究では Mg ナノ粒子と非混合性金属を複合化させたナノ粒子材料を作製し、その水素吸放出能と表面および界面での局所構造との関係を調べ、材料開発の指針を得ることを目的としている。

(E) X線分光分析による貴金属ナノ粒子の電子状態分析

Rh や Pd といった 4d 遷移金属元素は自動車の排気ガス浄化触媒や有機合成における触媒として広く用いられている。多くの場合、これらの金属はナノ粒子状態で使用される。これは、金属使用量の削減や比表面積の増大を狙ってのことだが、それ以外にナノ粒子化による特異な物性の発現もナノサイズ化によって期待することができる。一例として Pd の水素吸蔵反応について触れる。Pd は常温常圧でも水素を吸放出可能な材料としてよく知られており、その性質を利用して水素透過膜や水素漏洩検出器としての利用が研究されている。バルク状態の Pd は $\text{PdH}_{0.6}$ を形成することで水素を吸蔵するが、ナノ粒子化によってこの水素吸蔵量が著しく低下することが知られている。この原因については様々な提案があるが、報告者はナノ粒子化による Fermi 準位近傍の電子状態密度変化に注目している。これを実験的に確かめるためには電子状態の直接観測が可能な X線分光分析が有効である。しかし、溶液還元法などの広く用いられているナノ粒子合成では表面近傍を何らかの分子によって修飾するため、表面不活化が生じており、ナノ粒子本来の電子状態には不向きである。そこで本研究では清浄表面を有したナノ粒子が得られるガス中蒸発法によって Rh や Pd などの金属をナノ粒子化し、その電子状態を X線光電子分光(XPS)や X線吸収微細構造(XAFS)によって明らかにすることを目的としている。

(F) 液中プラズマ法による新奇合金ナノ粒子の合成と光触媒反応への応用

一般的なナノ粒子作製法として用いられる溶液還元法では、溶媒中でナノ粒子が比較的緩やかに形成されるため 2 つ以上の元素を複合化しつつナノ粒子を作製するうえで元素の組み合わせが限られてし

まう。例えば合金化しにくい組み合わせを選んだ場合には、異種金属同士でナノ粒子を形成せず、同種元素同士で結合を形成してナノ粒子化するため、合金ナノ粒子の作製は困難である。一方、液中プラズマ法(SPP)は溶媒中で対向した金属電極に高周波パルス電圧を印加することで生じるグロー放電を用いてナノ粒子を作製する手法である。この手法ではナノ粒子形成の時間スケールが数マイクロ秒と非常に短いため、たとえ合金化しにくい元素の組み合わせであってもナノ粒子化が可能であると考えている。本研究ではこの液中プラズマ法を用いて新奇合金ナノ粒子を作製し、その光触媒反応における助触媒への応用検討を行っている。

2022 年度の研究・教育の概要

【固-液界面現象の電子状態探索】

高真空内に湿潤な試料環境を保てる大気圧溶液セルの独自開発を達成し、pH が異なる NaCl 水溶液中に分散した Au,PtNP (Au および Pt ナノ粒子)と水溶液自身の電子状態測定に成功している。電子状態における知見として、フェルミ端近傍に量子サイズ効果に起因する電子状態密度の減少を観測し、価電子帯では Au5d バンドと O2p の混成による構造が現れていることから、AuNP 表面吸着種は酸素であるが分かった。また Cl1s、Na1s 内殻準位スペクトルから、水和する Cl⁻や Na⁺または電気二重層を形成する Na⁺の描像を得た。さらに興味深いことに、低 pH 水溶液にのみ、AuNP と吸着する Cl⁻と帰属できる特異なピーク成分を観測した。以上の結果から考察した AuNP 表面吸着種の描像は、AuNP 表面には O が吸着し、特に低 pH 水溶液では O と Cl⁻が混在して吸着している描像を考察している。また、イオン吸着による AuNP 表面の負帯電及び、その周囲を取り囲む H⁺または Na⁺による電気二重層の形成がもたらすクーロン反発相互作用が起因となって分散状態を保つ構造を提案した。これまでに固気および固液界面における ambient HAXPES 計測技術を確立した。この成果は 2018 年度第 79 回応用物理学会秋季学術講演会において報告し、poster award を受賞している。また 2020 年度までに、SPP 法で作製した AuNP を敢えて乾燥させ 2 次凝集を進めた試料における電子状態観測においても、フェルミ端近傍に量子サイズ効果に起因する電子状態密度の減少を観測した。この結果は、化学結合ではなく、物理的に凝集している状態であることを示唆している。くわえて乾燥試料では当初酸化状態であることが予想されたが、上記溶液中の電子状態よりも Au 酸化は著しく小さく、溶液中では水分子による水和状態が AuNP に影響している知見を得た。

【共鳴硬 X 線光電子分光 (rHAXPES) 計測の基盤開発および 光触媒活性における Ni3d 遷移金属ナノ粒子の荷電移動機構と界面配位構造】

(i)Ni の平均的な化学状態評価

計測した NEXAFS スペクトルから 1s→4p(8343 eV)への主遷移ピークより低エネルギー側のプレエッジ領域(8325 eV)に遷移強度の小さい構造が観測された。遷移金属である Ni と O の配位子場分裂によって Ni3d 軌道から e_g および t_{2g} の 2 種の混成軌道が形成される。このことから、プレエッジ領域における構造は Ni 3d⁹ 軌道と O 2p⁵ 軌道の混成軌道かつ空軌道である e_g 軌道への遷移であることが提唱されている。従って本研究の担持した Ni ナノ粒子表面は酸化していることが分かった。

(ii)酸素との混成軌道(e_g および t_{2g} 軌道)の局在性および電荷移動促進の観測

r-HAXPES の波長掃引測定によって得られた各 Ni2p_{3/2} 光電子スペクトルに対し、メタル、Ni²⁺、Ni³⁺、酸化物 CT およびメタルサテライトの 5 成分でピークフィッティング解析を行った。この結果から酸化成分に由来する成分ピーク (Ni²⁺、Ni³⁺、酸化物 CT) に対応する、光電子の運動エネルギー (K.E.) が Xe ランプ照射によって増大したことを示した。Xe ランプ照射によって、占有 t_{2g} 軌道の電子がバンド間励起すると共に、X 線照射により Ni 1s 電子が空軌道である e_g および t_{2g} 軌道へと遷移する。この遷移電子と光電子とのクーロン反発により、特異な K.E. 増大となったと考えられる。この結果は、e_g および t_{2g} 軌道の強い局在性を示唆している。また、この局在した e_g および t_{2g} 軌道において、明瞭な電子収量の増大も観測された。この結果から、Xe ランプ照射下で、Ni と O による混成軌道 (Ni-O-Ga 結合軌道が寄与) である e_g および t_{2g} 軌道へ遷移した電子が触媒反応中の CT を促進させている機構が明らかとなった。

(iii) 光触媒作製法の検討および NiO 配位構造評価

上記した結果は、浸法 (IMP) によって作製した NiO/Ga₂O₃ 光触媒を対象とする先行研究では、NiO 助触媒と Ga₂O₃ 光触媒の界面における Ni-O-Ga 結合軌道が寄与し、電荷移動が促進されることを示唆している。そこで、IMP よりも多くの Ni-O-Ga 結合をもつ Ni ナノ粒子担持 Ga₂O₃ 光触媒の作製を狙い、表面清浄で反応性に富むナノ粒子を作製することのできる、液中プラズマ法 (SPP) に着目した。IMP と SPP により作製した Ni ナノ粒子担持 Ga₂O₃ 光触媒との化学状態を比較することで、より触媒活性が高い光触媒作製法の検討を行った。

総じて O1s や母材である Ga2p の r-HAXPES 結果も e_g および t_{2g} 軌道における K.E. や収量の増大が観測された。従って、e_g および t_{2g} 軌道を介して Ga₂O₃ の電子状態にも影響を与えることが示唆される。本研究により、助触媒の機能発現に関してバンド間遷移と CT が相関するスキームを新たに見出した。また SPP では IMP 試料よりも Ni-O-Ga 結合状態が多いことを観測した。この結果から、SPP による作製後の加熱変化による Ni-O-Ga 結合の収量増減を観測し、IMP により作製した触媒材よりも高い触媒活性をもつ可能性があることを見出した。加えて触媒反応のキーである界面における Ni-O-Ga 結合は、SPP 加熱による固溶・再構成により逆スピネル型 (Ga: 四面体 4 配位、Ni: 八面体 6 配位) の配位構造であることを考察した。

【ベイズ推定およびレプリカ交換法を用いた新たな X 線分光スペクトル解析】

ベイズの定理により、モデル関数からパラメータ θ の事後分布を生成する。その後、スペクトルのノイズ分散値の逆数 b を変え、形状に違いがある複数の事後分布レプリカを生成する。この各レプリカ ($\dots p_{b_l}, p_{b_{l+1}} \dots$) に対して最小値を探索することで最適なパラメータを探索していく。複数のレプリカにおいてメトロポリス法を用いて、並列的に探索する。このメトロポリス法では、前の探索点 θ_k から次の候補点が乱数で生成される。候補点が探索点より最小値側にあれば候補点を探索点とする。また、最小値から遠ざかる候補値であっても、ある確率で探索点となる。この原理では広域的に探索できるが、局所解が深いと抜け出すのに膨大な時間がかかる。このメトロポリス法の欠点を補うため、交換レプリカ法を新たに導入した。この手法は、ある確率でレプリカの探索点の位置 (パラメータ) を交換し、最適値を効率的に探索できる。メトロポリス法とレプリカ交換法を繰り返して、ベイズの自由エネルギーを用い最良のレプリカを決定する。そこからパラメータ、ノイズ分散の最確値を得る。

上記したベイズ推定およびレプリカ交換法を溶液中に分散する金ナノ粒子を対象に測定した、Au4f 内殻準位スペクトルに本解析を適用した。解析の結果、ピーク成分数が 2 つ以上であることがわかり、従来では評価確認が難しかった酸素の吸着成分を見出すことに成功した。さらに、主ピーク成分におけるスピ

ン軌道相互作用により分裂した $Au4f_{7/2,5/2}$ のピーク面積比やピーク位置、幅がナノ粒子サイズに依存していることを明らかにし、精度が高い分光スペクトル解析を可能にした。さらに大幅な解析時間の短縮や多成分解析に適用を広げられるように高度化を目指している。

【Mg-Mn ナノ粒子の Mg K-edge XAFS 解析】

水素ガスを用いたガス中蒸発法によって作製した Mg-Mn ナノ粒子の Mg K-edge XAFS スペクトルの解析を進めた。XAFS スペクトルは蛍光 X 線収量法によって得た。この手法は試料内部の深い部分の情報を得ることができる、いわゆるバルク敏感であることが利点だが、欠点として蛍光 X 線検出に用いる半導体検出器の数え落としによるスペクトル強度の減少が挙げられる。この強度減少はスペクトルのゆがみや解析結果の過小評価の原因となりうるため、何らかの方法で補正することが必要である。そこで、標準試料である MgO に対して同条件で XAFS 測定を実施し、数え落としの度合いが異なるスペクトルをいくつか用意することで真の計数率を求めるための校正曲線を得た。これにより数え落とし補正を実施し、逆モンテカルロ解析による Mg 周りの局所構造、とくに Mg-Mn 界面状態の分析を実施する予定である。

【第一原理計算による Pd ナノ粒子および Rh ナノ粒子の電子状態解析】

第一原理計算による Pd ナノ粒子および Rh ナノ粒子の電子状態解析を行っている。前年度に引き続き、ナノ粒子中の界面や表面の構造を抜き出したモデル構造を作成し、密度汎関数理論 (DFT) に基づく計算を行うことで、XPS スペクトルとの比較を行っている。2022 年度は Rh ナノ粒子の計算モデルとして 55 個の Rh 原子で構成される切頂八面体と正二十面体の 2 種類のナノ粒子の計算を行った。計算はまず擬ポテンシャル法を用いた計算コードとして知られる Quantum ESPRESSO によってナノ粒子の構造最適化を行い、その構造モデルを用いて WIEN2k による全電子状態計算によって価電子帯の電子状態密度を得た。その結果、2 つの構造モデル間で状態密度の大きな差異は認められず、Fermi 準位近傍に状態密度が集中する結果が得られた。この傾向は Pd ナノ粒子の場合も同様である。この結果と XPS によって得た価電子帯スペクトルとの比較による電子状態解析を進めている。

【液中プラズマ法による Au-Ni 混合ナノ粒子の作製とその X 線分光分析】

液中プラズマ法で作製した Au-Ni ナノ粒子に対して実施した HAXPES と XAFS による構造分析を行った。HAXPES で得られた $Au4f$ および $Ni2p$ スペクトルのそれぞれにおいて Au-Ni 結合に由来すると考えられるピーク成分が見いだされた。さらに、EXAFS スペクトルをフーリエ変換することで得られる動径分布関数についても、Au-Ni 結合を仮定した構造モデルを用いることで良いフィッティング結果が得られた。これらの結果から、Au-Ni ナノ粒子内部で Au-Ni 結合が形成されていることが明らかであり、当初の非混合性金属同士の複合化の目的を達成することができた。

【本年度の研究成果発表の概要】

	国内会議発表	国際会議発表	国際会議予稿	学術論文
教員	7	7	0	7
学生	3	3	-	-

本年度の卒業論文・修士論文・博士論文のタイトル

【卒業論文】

- ・光触媒活性における広域光応答を目指したシード成長法による Au ナノ粒子の粒子制御に関する
- ・ベイズ推定およびレプリカ交換法を用いた新たな X 線分光スペクトル解析

【修士論文】

- ・水素生成光触媒に用いる Au-Ni 混合ナノ粒子の創製および X 線分光分析による構造の解明

その他・特記事項

- ・国際会議 2022/5/31-6/3 開催 「The 9th International conference on HARD X-ray Photoelectron Spectroscopy」 IAB member 池永 英司_組織委員
- ・2022 年度日本原子力学会中部支部奨励賞 川口 拓実 「水分解光触媒材 Au-Ni 混合ナノ粒子の X 線分光分析」