

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)
博士前期課程 3 名、学部 3 名 (2023 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】

シンクロトロン放射光、軟 X 線、硬 X 線、スペクトロスコピー (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 $20\text{ }\mu\text{m(H)} \times 30\text{ }\mu\text{m(V)}$ 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、ベ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) 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。酸化物半導体光触媒表面上に金属助触媒を担持することで触媒活性が向上することが知られている。担持金属のサイズや構成元素などを緻密に制御することができれば触媒開発をより一層強力に推進できると考えている。

(E) 逆モンテカルロ解析による構造モデルの精密化

X 線分光スペクトルや X 線回折データの解析は、何らかのモデル構造と理論式を用いて実験結果を再現することで行われる。結晶性固体であれば構造中の秩序性の高さゆえに理論式による再現は比較的容易だが、非晶質固体や表界面、液体試料を単純なモデル構造を用いて再現することは困難を極める。そこで有用な解析手法が逆モンテカルロ法(RMC)である。数千原子で構成される大きなモデル構造を作成し、以下、①～⑤の手順で構造を精密化する。①原子位置にランダムな変位を加える。②実験データを数値計算によって再現する。③実験値と数値計算結果の残差を求め、残差が小さければ①で加えた変位を採用し、大きければ棄却する。④局所解を脱するために、残差が大きくてもある確率で変位を採用する。もちろん RMC で得られた構造が実際の構造を再現している保証はないが、その構造中に含まれる結合距離や結合角の統計情報は有用である。さらに、XAFS や XRD などの異なる手法による実験データを統合して解析可能であるという利点もあることから、相関長の異なるデータの統合が期待できる。

2023 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。2023 年度から、複数の企業と共同研究を締結し、具体的には「金メッキ錯体における分解過程」や「Lubiricant 材における局所配向」の研究に適用拡大している。

【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】

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。この成果は、「Reassessment of the Shirley and Model Functions within X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis utilizing Comprehensive Search Methodologies of Bayesian inference」の題目で Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 雑誌に受理されている (2024.05 月現在)。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。

【Cu/Ga₂O₃ 光触媒の作製と Cu K-edge XAFS による化学状態/局所構造分析】

液中プラズマ法を用いて Cu ナノ粒子を作製し、酸化物半導体光触媒である Ga₂O₃ に担持することでその活性向上を目指している。Cu 基合金触媒は電気化学反応による CO₂ 還元反応において高い活性を示しており、これを光触媒反応による CO₂ 還元活性を示す Ga₂O₃ と組み合わせることで光を用いた CO₂ 還元を実現することが期待できる。今年度はヒドラジン (N₂H₄) を電解質として用いることで Cu ナノ粒子を作製することに成功した。N₂H₄ 濃度によって Cu ナノ粒子溶液試料の色味が異なっており、Cu K-edge XAFS 測定の結果から N₂H₄ 濃度によって粒子径および化学状態が異なっていることが明らかとなった。これを Ga₂O₃ に担持することで Cu/Ga₂O₃ 試料を作製し、これを水素雰囲気下で焼成することで Cu ナノ粒

子と担体である Ga_2O_3 との界面において特異な化学状態が発現していることを見出した。今後はこの界面状態の詳細な構造決定を行う予定である。

【水素吸蔵材料 Mg_2NiH_4 の相変態過程の RMC 解析】

Mg_2Ni は古くから知られた水素吸蔵材料であり、水素化することで Mg_2NiH_4 を形成する。この Mg_2NiH_4 は 3 つの結晶相をとりうることが知られている。室温においては単斜晶の LT1 相または直方晶の LT2 相をとる。これらを 230°C 程度に加熱すると立方晶の HT 相に相変態する。LT 相から HT 相への相変態温度は LT1 と LT2 の相組成比によって変化し、LT2→HT の方が低いとされているが、その原因等はいまだ未解明である。そこで、相変態前後の構造変化を調べるために in-situ 条件下における XRD および XAFS 測定を行った。通常においては XRD で得られたデータはリートベルト解析で、XAFS で得られたデータは何らかのソフトウェアを用いたフィッティングで解析をすることが多い。しかし、従来の個々の解析だけでは XRD と XAFS のそれぞれから得られる長距離秩序および短距離秩序の情報を個別に評価するだけであり、より詳細な分析のためにはこれらを統合することが望ましい。そのため、それぞれのデータを用いた RMC 解析を行っている。RMC 解析にあたっては自作のプログラムを用いている (EXAFS 振動の再現に必要な後方散乱振幅および位相シフトは FEFF6l で計算している)。計算条件を適切に選ぶことで実験結果をよく再現するモデル構造を見出すことに成功している。今後は計算の妥当性評価を行い、相変態における構造変化を明らかにしていく予定である。

【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	5	2	0	0
学生	4	-	-	-

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】

- ・逆モンテカルロ法を用いた水素吸蔵材料 Mg_2NiH_4 の相変態解析
- ・人工光合成触媒 Ag ナノ粒子担持 Ga_2O_3 の水素生成活性に起因する電子状態
- ・光触媒活性評価システムの再構築および Ni ナノ粒子担持 Ga_2O_3 の触媒活性と化学状態

【修士論文】

- ・可視光応答を示す Pd 担持 g-C $_3\text{N}_4$ の触媒活性に起因する化学状態と水素生成機構