

整理番号	2020-J-009	報告者氏名	森田 剛
------	------------	-------	------

研究課題名

融合成長機構によるマルチハイブリッド型合金ナノ材料の創製と物性解明

<代表研究者> 機関名： 千葉大学 職名：准教授 氏名：森田 剛

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

金属ナノ粒子はその比表面積からバルクとは異なる光学活性や触媒能、融点を示すことが知られている。近年、ナノプロセッシングとよばれる還元過程を経ず、熱応答性高分子のコイル-グロブュール転移を利用した金ナノ粒子の合成手法が開発され、本研究グループでは独自の手法により金-白金の合金系に展開している。

特に、助成期間を通しての研究目的は、新しい発想で複数の元素の複合化(ハイブリダイゼーション)を達成し、新規な高機能性合金ナノ微粒子を開発することである。新規なハイブリッド型の金-白金固溶体合金ナノ粒子の開発に際して、ナノ粒子中の元素混合状態について、透過電顕を用いた元素マッピングにより知見を得た。本研究の達成には、混合状態の「構造制御」が最重要であり、調製されたナノ触媒の「構造解析」を精確に行い、構造情報を研究対象であるナノ微粒子の合成方法にフィードバックしつつ研究を進めることが必要である。透過電顕を用いて、合成されたナノ触媒を直接観測するとともに、合金系では必須な手法である元素マッピングを行い、元素の混合状態に関する決定的かつ直接的な情報を取得した。元素の比率や合成温度等に関する合成条件について最適化を達成し、各条件における広範な温度域での元素マッピングに関する知見が得られ、元素混合状態に関する最も決定的な情報を取得することができた。さらに、従来まで得られていなかった、固溶体生成過程での金と白金各々の構成元素における5d電子状態について、占有状態に関する物性解析にも成功し、元素固溶化のメカニズムについての知見も得ることができた。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

ポスター研究発表

「融合成長機構を用いた固溶体型金-白金ナノ粒子合成における高分子分子量依存性と成長機構」

寺内 竣, 加山 智貴, 小川 峻来, 小西 健久, 上原 伸夫, 森田 剛

第16回分子科学討論会 2022年9月

「固溶体型金-白金合金ナノ粒子の合成における高分子分子量依存性と成長機構」

寺内 竣, 上原 伸夫, 小西 健久, 加山 智貴, 森田 剛

第15回分子科学討論会 2021年9月

誌上研究発表

理学研究フロント「メゾスケールの複雑な凝集構造の解明に挑む」

森田剛

千葉大学理学部ニュース No.57, 2022年6月

“5d-Orbital States in the Solid-Solution-Type Au–Pt Alloy Nanoparticles Prepared from Nanoclusters of Each Element Applying the Polymer-Conjugated Fusion Growth Method”

Tomotaka Kayama, Shunki Ogawa, Kouji Ohno, Takehisa Konishi, Tsubasa Iwamatsu, Nobuo Uehara, and Takeshi Morita

to be submitted to *J. Phys. Chem. C*

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

• 研究の目的

本研究の目的は、新しい発想で複数の元素の複合化(ハイブリダイゼーション)を達成し、新規な高機能性合金ナノ微粒子を開発することである。

近年、ナノプロセッシングとよばれる還元過程を経ず、ナノクラスターと熱応答性高分子を利用した金ナノ粒子の合成手法が開発された[1]。この手法を応用し、最近我々は、全く新しい発想に基づく合金系のナノ微粒子の調製を達成した[2]。これは、機能性高分子と特別な水熱条件での反応により、化学的還元過程を経ずにナノ触媒の元素をハイブリダイゼーションするものである。本助成課題の目的は、新規なハイブリッド型の金-白金固溶体合金ナノ粒子の開発に際して、ナノ粒子中の元素混合状態について知見を得ることである。実験装置の製作、合成に用いる高分子の分子量の変化、合成の温度・時分解での検討を行い、紫外可視吸収スペクトル(UV-vis)、X線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡観察(TEM)、X線吸収微細構造(XAFS)を用いて評価した。

• 研究経過と結果・考察

還元過程を経ずに、熱応答性高分子の凝集により、金-白金合金ナノ粒子を融合成長させる研究が当研究グループにより行われているが、研究開始段階での成果として、100°Cから200°Cという非常に狭い温度域で元素比率が大きく異なる反応物が得られることが明らかになった。100°Cでは、ナノ粒子を構成する金-白金元素の割合が金：白金 = 12：1と、白金がほとんど含まれておらず、金だけのナノ粒子が成長し表面を白金ナノクラスターが取り囲むことが確認された。150°Cでは、数ナノメートルの粒子と空隙部分からなる不均一な凝集体が形成された。200°Cでは、ナノ粒子を構成する金-白金元素の割合が金：白金 = 2.55：1という結果が得られ、合金ナノ粒子が成長した。また、元素マッピングにより、この合金ナノ粒子は固溶体構造を持つことが確認された。しかし、未反応の白金ナノクラスターが残存することや合金ナノ粒子の不均一性が課題として挙げられていた。

まず、金ナノ粒子(AuNP)をモデルとして高分子の分子量依存性を調べた。Auナノクラスター(粒径約 2 nm)水溶液と熱応答性高分子P-NIPAM水溶液でAuNPを合成し、UV-visを用いて評価した。また、ヘプラー型落球式粘度計を用いてP-NIPAM水溶液の粘度を測定し、Mark-Houwink-Sakurada方程式($[\eta] = kM^a$)に従い、 $k = 14.5 \times 10^{-2}$ 、 $a = 0.50$ とし[3]、数平均分子量を算出した。合金系はAuナノクラスター水溶液およびPtナノクラスター (2.5wt% CitNa aq) (粒径約 2 nm) 水溶液、P-NIPAM水溶液の混合液を攪拌した後、窒素ガス5 MPa 加圧下、水熱条件下180°Cで 1 時間加熱した。生成物をTEM、XRD 及び XAFS、元素マッピングを用いて評価した。走査透過電子顕微鏡像による元素マッピングのデータは、東京大学微細構造解析プラットフォームの原子分解能元素マッピング構造解析装置JEM-ARM200Fを用いて取得された。

UV-visではP-NIPAMの分子量に比例して、AuNPのピークが長波長側にシフトした。ピークトップの位置と粒径には相関関係があることが知られている。この関係に従って、P-NIPAM分子量の常用対数をとったものと合成されるAuNPの粒径を検討したところ、正の一次関数的相関関係を示すことが分かった。これは、P-NIPAM分子がコイル-グロビュール転移の際にAuナノクラスターを巻き込んでAuNPが合成されるが、その際、分子鎖長が長い方が巻き込むAuナノクラスターも多いからだと解釈される。XRDでは120万Da、1万DaのP-NIPAMで調製したものはAuナノクラスターと同じ位置にピークが観測されたが、10万Daでは広角側にシフトし、金のピーク($q = 27.7 \text{ nm}^{-1}$)と白金のピーク($q = 26.7 \text{ nm}^{-1}$)の中間に表れたため、Au-PtNPの合成には10万Da程度のP-NIPAMが適していることが分かった。実際にTEM像で10万DaのP-NIPAMで合成したAu-PtNPを観察したところ極めて良好な結晶格子像が確認された。

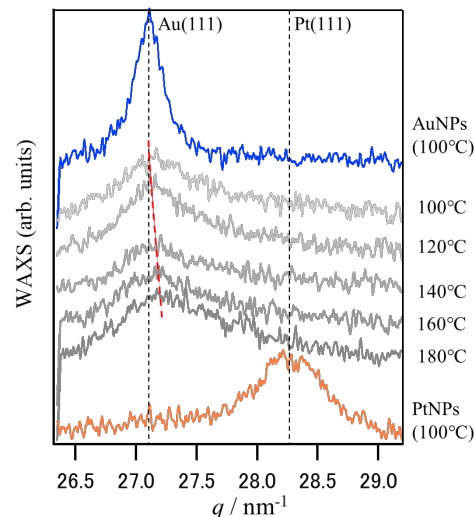


Fig. 1 XRD profiles of Au-NPs, Pt-NPs, and Au-Pt alloy NPs synthesized by the present fusion growth method. The reaction temperatures for Au-Pt alloy NPs are shown in the right-hand side of the figure.

さらに、加熱時間 1 時間にて100°Cから180°Cでの各温度について、生成物のXAFSスペクトルにおけるwhite lineの積分を行った。これは、元素の2p軌道から5d軌道への電子の遷移状態を観察していることになり、吸収端領域のピーク構造を解析することで、各元素の合金中での電子状態を解析することが出来る。白金は合成温度が上昇するにつれ、積分値は小さくなり白金では還元されていくことが分かった。逆に、金の積分値は大きくなったことから、温度上昇にともない酸化されていくことが分かった。従って、白金は還元され、より重元素である金元素は酸化されることで、各々で中間的な性質を示し混合していると考えられる。さらに、10, 20, 30 分の時間分解を行い生成物中の白金元素のXAFSを測定した。吸収端近傍を含め違いは観測されなかった。白金のwhite lineの少し前にショルダーピークがみられたが、実験上のアーティファクトだと考えられた。

TEMによる格子像の観察から、ナノ微粒子は良好な結晶性を有することが確認された。一方、元素マッピングのデータからは、調製条件に依存して、特に白金元素の偏析が確認される場合があった。このため、固溶体生成への成長機構として、各元素間の結合エネルギー差に基づくエンタルピー的利得と固溶体生成によるエントロピー的利得の相殺が、100から200°C程度の狭い温度域で複雑に起こっていることを示していると考察された。ナノ粒子の粒径は高分子の分子量と相関関係があり、金-白金合金ナノ粒子での合金系においても、安定に存在するには適した粒径があることも示唆された。以上により、金と白金は温度上昇により、電子構造や軌道占有状態として中間的性質となり混合することが分かった。

以下に、本研究で確立した合成法の流れを示す。

1. 金ナノクラスターの合成

- ① 合成に使用したガラス器具は全て使用前に王水に浸け、イオン交換水と超純水で濯ぎ、乾燥機で乾燥させた。
- ② 塩化金酸四水和物（富士フィルム和光純薬株式会社, 99.0%）を電子天秤を用いて0.0514 g 量り取り、50 mL メスフラスコで定容して0.10 wt% 塩化金酸水溶液を得た。
- ③ テトラエチレングリコールを電子天秤を用いて0.500 g 量り取り、全量が50.000 g になるように超純水を加えて、1.00 wt% テトラエチレングリコール水溶液を得た。
- ④ 100 mL 丸底フラスコに②で調製した0.10 wt% 塩化金酸水溶液 10 mL 及び③で調製した1.00 wt% テトラエチレングリコール水溶液 50 mL を加え、混合した。
- ⑤ 1mol/L の塩酸を用いてpHを2.5に調整した後、超純水を加えて全量を100 mLにした。
- ⑥ 水素化ホウ素ナトリウムを電子天秤を用いて0.0378 g 量り取り、10 mL メスフラスコで定容して0.10 mol/L 水素化ホウ素ナトリウム水溶液を得た。
- ⑦ ④の混合溶液に⑥で調製した0.10 mol/L 水素化ホウ素ナトリウム水溶液を1.0 mL（5回に分けて0.2 mL ずつ）加え、25°C中で6時間攪拌しながら反応させた。
- ⑧ 520 nm 付近に吸収波長を持つ大きな金ナノ粒子をシリカゲルを充填したカラムで除去し、粒径 2 nm 以下の金ナノクラスター溶液を得た。

2. 白金ナノクラスターの合成

文献の手順[4, 5]を参照しつつ、本研究に最適化した手法を確立した。

- ① 合成に使用したガラス器具は全て使用前に王水に浸け、イオン交換水と超純水で濯ぎ、乾燥機で乾燥させた。
- ② 塩化白金酸六水和物（小宗化学薬品株式会社, 試薬特級）を電子天秤を用いて0.7993 g 量り取り、3 mL メスフラスコで定容して1 g-Pt/L (5.142×10^{-3} mol/L) 塩化白金酸水溶液を得た。
- ③ クエン酸三ナトリウム二水和物（関東化学株式会社, 99.0%）を電子天秤を用いて8.0018 g 量り取り、全量が100 g になるように超純水を加えて8.00 wt% クエン酸三ナトリウム水溶液を得た。
- ④ ③で調製した8.00 wt% クエン酸三ナトリウム水溶液を順次希釈して、4.00 wt% クエン酸三ナトリウム水溶液, 2.00 wt% クエン酸三ナトリウム水溶液, 1.00 wt% クエン酸三ナトリウム水溶液を調製した。
- ⑤ 500 mL 丸底フラスコに超純水を240 mL 入れ、シリコンオイルバスを用いて窒素通気下で1時間沸騰させた。
- ⑥ ②で調製した1 g-Pt/L (5.24×10^{-3} mol/L) 塩化白金酸水溶液を15 mL 加え、約5分加熱した。③で調製したクエン酸三ナトリウム水溶液を30mL 加えて2時間反応させた後、氷冷して反応を止めた。

3. P-NIPAM の合成

P-NIPAM は、先に報告された以下のラジカル重合法を用いて対応する単量体から合成された[6]。コンデンサーを設置した 500 mL 三口丸底フラスコに、イソプロピルアクリルアミドを 19.24 g (0.17 mol)、3-メルカプトプロピオン酸を 0.35 mL、アゾビスイソプロピロニトリルを 0.82 g 取り、70 mL のメタノールを加えて溶解させた。混合液を窒素通気下 60°C で 4 時間加温した。得られた溶液を同体積の冷ジエチルエーテルに注いだ。粗沈殿物をメタノールとジエチルエーテルで再結晶した後、精製物を水に溶かし、凍結乾燥させた。

本研究では、上記の方法で合成された P-NIPAM を超純水に溶かし、0.10 wt% P-NIPAM 水溶液にして使用した。

4. 合成条件の最適化

チタン製の高温高圧保持反応容器を設計製作し、これを用いて反応を行った。0.10 wt% P-NIPAM 水溶液および金ナノクラスター溶液、白金ナノクラスター溶液 (1.00 wt% クエン酸三ナトリウム水溶液で合成) の体積比が 20:9:3 となるように各溶液を 4 mL バイアル瓶に加えた。反応中に水溶液が沸騰しないように約 5 MPa の圧力を窒素ガスにより加え、一定温度 (100°C~225°C) で一定時間 (1 時間~3 時間) 反応させた。その後氷冷し反応を終了させた。

• 総括

熱応答性高分子と各構成元素から成るナノクラスターを用いて、特に、加熱時間/温度や白金ナノクラスターの粒径を最適化することで、未反応の白金ナノクラスターの残存を大幅に改善し、均一で安定な分散性を有する金-白金合金ナノ粒子の合成を目指して本研究を進め達成した。

本研究において、実験条件を従来 100°C から 200°C まで拡張していたが、未反応の白金ナノクラスターの残存など反応の制御に課題があったため、本研究では、反応保持容器、加熱時間/温度や白金ナノクラスターの粒径の最適化を行った。合成された試料について TEM 観察を行ったところ、白金ナノクラスターの粒径を小さくして合成した粒子が粒径および形状の等しい合金ナノ粒子であると確認された。そこで構造物性評価として、さらに、合金ナノ粒子について XRD 測定および XAFS 測定を行った。

XRD 測定からは、合成温度の上昇に伴い合金中の白金元素の組成が上昇し、140°C を境に合成過程に変化が生じると考察された。XAFS 測定からは、合成温度の上昇に伴い原子番号が小さい白金は還元状態に、原子番号が大きい金は酸化状態になることで両者が電子状态的に近づき中間的な性質を示すと考察された。均一で安定な分散性を有する合金ナノ粒子の合成に成功したことで、基礎科学的な成長機構の解明や、新たな元素の組合せでの合成、化学反応への応用が期待される。

【参考文献】

- [1] N. Uehara, M. Fujita, T. Shimizu, *J. Colloid Interface Sci.*, **359**, 142 (2011).
- [2] T. Morita, S. Suzuki, Y. Itoh, T. Konishi, C. Haneishi, N. Sonoda, T. Itoh, H. Masu, T. Okajima, H. Setoyama, N. Uehara, *Cryst. Growth Des.*, **19**, 6199 (2019).
- [3] S. Fujishige, *Polymer J.*, **297**, 300 (1987).
- [4] K. Aika, L. L. Ban, I. Okura, A. Namba, J. Turkevich, *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.*, **24**, 54 (1976).
- [5] 難波征太郎, 大倉一郎, *表面*, **21**, 450 (1983).
- [6] T. Saitoh, Y. Yoshida, T. Matsudo, S. Fujiwara, A. Dobashi, K. Iwaki, Y. Suzuki, C. Matsubara, *Anal. Chem.*, **71**, 4506 (1999).

謝辞

本研究の実施において、宇都宮大学大学院工学研究科の上原 伸夫 先生にお世話になった。また、走査透過電子顕微鏡像による元素マッピングのデータは、東京大学微細構造解析プラットフォームにより、原子分解能元素マッピング構造解析装置 JEM-ARM200F を用いて測定され、東京大学大学院工学系研究科の森田 真理 先生と森山 和彦 先生にお世話になった。謝意を表す。