

学位論文の要約

題目 **Synthesis of Molybdenum–Ruthenium Solid-solution Alloy Nanoparticles and Evaluation of Their Properties**
 (モリブデン–ルテニウム固溶体ナノ粒子の合成とその特性評価)

氏名 岡副 眞也

序論

金属ナノ粒子はバルクとは異なる物理的・化学的特性を示し、盛んに研究されている。特徴的な性質として、バルクでは形成しえない相を形成することが可能である点が挙げられる。例えばバルクにおいては混ざらない金属の組み合わせであっても、構成元素が原子レベルで混ざった固溶体ナノ粒子が報告されている。固溶体はその金属組成を変えることで金属の電子状態を連続的に変化させることが可能となる。また、特定の元素の両隣の元素を固溶させることで、その元素と類似した性質を発現することが報告されている。しかしこれらの固溶体ナノ粒子は後期遷移金属同士の組み合わせが主であり、前期遷移金属を含んだ固溶体ナノ粒子の報告は稀である。また、バルクでは固溶する金属組成であっても前期遷移金属では還元された原子が酸化されてしまうため固溶体ナノ粒子を合成することは容易ではない。より広範な材料開発のためには、前期遷移金属を含んだ組み合わせの固溶体ナノ粒子の開拓が必要である。前期遷移金属のモリブデン(Mo)と後期遷移金属のルテニウム(Ru)が 1 : 1 で固溶した場合、テクネチウム(Tc)と同等の電子状態となることが電子状態計算により示唆されており、Tc と同等の物性を示すことが期待される。本論文では MoRu から構成される固溶体ナノ粒子を全組成において合成し、その性質を明らかにすることを目的とした。

1. モリブデン–ルテニウム固溶体ナノ粒子の合成とその水素発生反応触媒特性

後期遷移金属から構成されている固溶体ナノ粒子はアルコールを用いた同時還元が有効であり、合成報告が多数なされている。一方で、前期遷移金属を含んだ固溶体ナノ粒子は前期遷移金属イオンが容易に還元されないために、この手法は適用できない。また、前期遷移金属元素は還元されたとしてもアルコールのような溶媒中では溶媒の酸素と反応し酸化物を形成するため、固溶体ナノ粒子を形成しない。そこで本研究では、ゼロ価のカルボニル錯体を原料とし、加熱により配位子が脱離し金属原子を発生させることが可能な熱分

解法に着目した。これにより還元法では困難であった前期遷移金属の原子を容易に発生させることが可能となる。さらに、炭素及び窒素のみから構成されるオレイルアミンを溶媒として用いることで、発生した前期遷移金属原子の酸化を防ぐことが期待できる。

上記の熱分解法により、Ru リッチな組成 ($\text{Mo}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}$) で 平均粒形 $2.5 \pm 0.5 \text{ nm}$ のナノ粒子の合成に成功した。STEM-EDX 及び XRD 測定の結果より、固溶体であることを確認した。また、このナノ粒子では六方細密構造(hcp)及び面心立方構造(fcc)の二つの結晶構造のナノ粒子が共存していることを明らかにした。

さらに、Ru が高い活性を示す水素発生反応において、Mo の固溶による触媒活性への影響を評価した。塩基性条件下において、 $\text{Mo}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}$ は Ru の活性を上回ることが明らかとなった。また、単金属では最高の触媒活性を示す白金(Pt)と比較した場合でも、 $\text{Mo}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}$ 固溶体ナノ粒子の方が高い触媒活性を示すことを明らかにした。

2. モリブデンの固溶による増幅されたルテニウムナノ粒子の水素添加反応触媒特性

上で明らかとなった、Mo の固溶による触媒活性の向上についてさらなる知見を得るため、Ru が高い触媒活性を示す水素添加反応を検討した。不飽和結合を有する 1-オクテン、1-オクチン、フェニルアセチレンのアルカンへの水素化反応において、 $\text{Mo}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}$ 固溶体ナノ粒子が Ru よりも高い活性を示した。また、水素分圧 1 気圧、30 °C のような非常に温和な条件においても、 $\text{Mo}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}$ 固溶体ナノ粒子は触媒活性を示した。

触媒活性が向上した要因を探るため電子状態を XPS 測定から検討したところ、Mo から Ru への電子移動が確認された。この電子移動により触媒表面での基質の吸着エネルギーが変化し、触媒活性の増幅に寄与したと考えられる。

3. モリブデン-ルテニウム-炭素固溶体ナノ粒子の超伝導の初観測

Mo リッチな組成($\text{Mo}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$)において、熱分解で合成したナノ粒子は結晶性が低く、XRD 測定において明瞭な回折ピークが現れなかった。そこで結晶性を改善するために水素雰囲気下で熱処理を行った。熱処理後のナノ粒子は 100 nm を超える凝集体を形成し、表面はオレイルアミン由来の有機物に被覆されていることが TEM 観察から明らかとなった。この有機物はアモルファス炭素であることがラマン分光法により明らかになった。STEM-EDX 測定から Mo 及び Ru の両金属元素が均一に粒子内に存在し、固溶体を形成していることが確認できた。また XRD 測定から、固溶体ナノ粒子の結晶構造は fcc 構造であり、格子定数は Mo と Ru からのみ構成された値よりも大きい値であったため、軽元素が格子内に存在していることが示唆された。C 1s 軌道の XPS 測定において、金属-炭素結合が観測されたことから格子内に炭素が存在し、このナノ粒子は Mo-Ru-C 固溶体構造を有すると結論付けた。

さらに元素分析および組成が定まったモリブデン炭化物の格子定数との比較により、格子内の炭素は金属に対して 68%以下であると見積もられた。

同じ結晶構造(fcc 構造)のバルクの炭化モリブデンが 12 K で超伝導状態へ転移することから、Mo–Ru–C 固溶体ナノ粒子の抵抗率及び磁化率の測定を行った。その結果、超伝導体の特徴的なゼロ抵抗とマイスナー効果を 5 K 付近で観測し、この物質が新たな超伝導体であることを明らかにした。

4. 格子内に炭素を含んだモリブデン–ルテニウム固溶体ナノ粒子の超伝導特性

これまでに合成した Mo–Ru (Mo–Ru–C)固溶体ナノ粒子の性質を系統的に理解するために、Mo 及び Ru から構成されるナノ粒子を水素雰囲気下で処理することで全組成においてナノ粒子を合成した。XRD 測定により、Mo が 40%以上の組成では fcc 構造の単一相、Mo が 20%以上 40%未満では fcc 構造と hcp 構造の共存、20%未満では hcp 構造の単一相であることが明らかとなった。また、格子定数が組成の変化に伴って連続的に変化しており、全組成において固溶体を形成していることが示唆された。さらに、STEM-EDX 分析の結果からいずれの組成においても Mo と Ru がナノ粒子内に均一に存在する固溶体ナノ粒子であることを確認した。XPS 測定から Mo が 80%以上の組成では炭素が固溶していることが示唆されたが、それ以下では格子内に炭素が存在するかは確認できなかった。

組成比に由来する電子状態の変化を検討するために超伝導特性を評価したところ、Mo の組成の減少に伴い超伝導転移温度は 6.6 K ($\text{Mo}_{1.0}$)から 2.2 K ($\text{Mo}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}$)へと指数関数的に減少した。また、金属比で Mo が 30%以下の固溶体ナノ粒子では 2 K 以上では超伝導転移しないことが明らかになった。抵抗率及び磁化率の測定結果から、これらの固溶体ナノ粒子は BCS 型の第 II 種超伝導体であることが明らかになった。一方で、 $\text{Mo}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}$ 固溶体ナノ粒子の超伝導転移温度は 2.8 K であり、 T_c の超伝導転移温度(7.7 K)との一致は見られなかった。これは $\text{Mo}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}$ の固溶体の構造 (fcc 構造) が T_c の hcp 構造とは異なることが原因であると考えられる。炭素が格子内に含まれている可能性はあるものの、全組成における MoRu 固溶体ナノ粒子の合成及び連続的な電子状態のコントロールに成功した。