

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17831

研究課題名(和文)革新的金属ナノ材料創製に向けた結晶構造制御技術の確立

研究課題名(英文)Development of Crystal Structure Control for Innovative Metal Nanomaterials

研究代表者

草田 康平(Kusada, Kohei)

京都大学・理学研究科・特定助教

研究者番号：50741857

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属ナノ粒子の結晶構造制御方法の確立を目指し、放射光を用いたその場測定を通じたルテニウムナノ粒子の形成過程観察および、新規単金属または合金ナノ粒子の合成を行った。結晶構造制御には粒子形成過程での結晶核の構造が重要であることが示唆され、単金属では合成に用いる金属前駆体による効果、合金では異種の金属イオンを還元する速度の精密制御により、結晶核の構造が制御できることが分かった。さらに同じ元素を用いても、結晶構造が異なるとその触媒特性は異なり、結晶構造制御がさらに効率的な元素の使用へ繋がるということが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：To develop the systematic way to control the crystal structure of metal nanoparticles, we observe the formation process of Ru nanoparticles by in-situ experiments and synthesized novel monometallic and alloy nanoparticles. It was indicated that the structure of crystal nuclei in the formation process was important, and we found that the effect of metal precursors and the fine tuning of the reduction speed of different metal ions allowed us to control the structure of crystal nuclei for monometallic and alloy nanoparticles, respectively. Furthermore, the crystal structure of metal nanoparticles have an effect on their catalytic properties and it was shown that the crystal structure control would promote the effective usage of elements.

研究分野：無機化学

キーワード：ナノ粒子 金属 触媒 結晶構造

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子はナノサイズ効果により、バルク物質とは異なる物性を示すことが知られている。例えば、金はナノサイズ化により触媒能が発現するといった化学的物性の変化に加え、バルクでは融点が 1060 であるのに対し、数ナノメートルの粒子になると、その融点は 200 付近まで低下するといった相挙動にも変化が現れる。一方、金属ナノ粒子を作製する方法は、トップダウン法とボトムアップ法に大別される。トップダウン法は大きな物質を微細加工によりナノスケールまで小さくする方法であり、ボトムアップ法は原子や分子を組み立ててナノスケールまで成長させていく方法である。中でも、ボトムアップ法の一手法である液相還元法は、溶液中で金属イオンを還元した後、原子が凝集し粒子となる過程で、ポリマーや界面活性剤などの保護剤により成長を抑制し、ナノメートルサイズの微粒子を作製する手法であり、構造の精密制御が可能である。これまで、液相還元法を用いることで、粒子サイズの精密制御は勿論のこと、コア/シェル型や固溶体合金ナノ粒子の合成、更には、ある特定の面を露出した粒子の形状制御が報告されている。このような金属ナノ粒子の合成法の発展は、より魅力的な物性を有する材料の発見へと繋がっている。例えば、目的の反応に適した面のみを露出することで、金属重量当たりの触媒活性を増大させることなどに成功している。このような背景の中、申請者は、液相還元法を用いることで、従来作製不可能と考えられてきた、バルクでは存在しない結晶構造を有する新規金属ナノ粒子を、世界に先駆けて独自に設計・開発することに成功してきた(JACS 2014, 2013, 2010)。

ルテニウム (Ru) は CO 酸化触媒として有用であり、白金 (Pt) の CO 被毒を緩和するため、家庭用燃料電池に搭載されている他、メタンの水蒸気改質、アンモニア合成・分解触媒活性を有する金属元素であり、その触媒特性を利用するため、Ru ナノ粒子は広く研究されてきた。Ru の結晶構造は融点までの全温度領域にわたって六方最密構造(hcp)であり、これまでの Ru ナノ粒子の研究においても、他構造の報告例はない。申請者は液相還元法の条件を変えることによって、室温でも安定かつ、面心立方構造(fcc)を有する均一な Ru ナノ粒子の開発に成功し、その CO 酸化触媒能が従来の hcp 構造 Ru ナノ粒子とは異なる粒径依存性を示すこと、更にはその活性が従来触媒を凌駕することを見出した (JACS 2013)。この研究成果より、申請者は合成条件による結晶構造の制御が革新的な金属ナノ材料の新たな設計指針と成り得ると考え、本研究提案に至った。

2. 研究の目的

本研究では、ナノサイズ効果を利用して、バルクでは存在しない結晶構造を有する金属

ナノ粒子の合成法を確立し、革新的なナノ材料を創製することを目的とする。申請者はこれまでに液相還元法を用いることで、金属状態図から逸脱した結晶構造を有する金属ナノ粒子の開発に成功し、新材料が従来のナノ粒子触媒を凌駕する活性を示すことを見出した。この発見は高活性の触媒を発見しただけではなく、状態図に囚われず、金属の結晶構造を新たな自由度とする材料設計を導く発見であった。本申請研究により創出される革新的な金属ナノ材料によって、触媒・材料開発の自由度が広がり、更なるナノ材料科学の飛躍・展開が期待される。

3. 研究の方法

これまでに開発した液相還元法による新規の結晶構造の形成メカニズムを解明し、その知見を活かし新たな金属ナノ材料の創製を行う。具体的には、(1)新規 fcc-Ru ナノ粒子の構造形成メカニズムの解明(2)新規結晶構造を有する金属ナノ材料の開発(単体金属および固溶体合金の結晶構造制御)を到達目標とした。

(1) 新規 fcc-Ru ナノ粒子の構造形成メカニズムの解明 (H 27 年度)

申請者の既報の方法では、Ru(acac)₃ をトリエチレングリコールに溶解し加熱することで fcc 構造を有するナノ粒子を作製している。一方、通常の hcp 構造を有する Ru ナノ粒子は塩化ルテニウムをエチレングリコールで還元することで作製している。これら 2 つの合成法において大きく異なるのは前駆体の性質であり、溶液中の金属塩の状態が構造制御に大きく影響を与えていると考えられるため、金属塩と溶媒の極性の関係、in-situ XAFS 測定を用いた還元過程の観察、XPS 測定による電子状態の比較などを行い、新規構造形成のメカニズムを解明するとともに、新材料設計の指針とした。

(2) 新規結晶構造を有する金属ナノ材料の開発

単体金属の結晶構造制御 (H 27, 28, 29 年度)として、hcp-Rh ナノ粒子の作製を目標に、申請者が開発に成功した fcc-Ru ナノ粒子の合成法を基に検討した。まずは、分子状で溶媒に分散する金属前駆体を用いることから検討した。また、特定の保護剤存在下や電子吸引力置換基を有した配位子を用いて、hcp 構造を安定化させることを検討した。

固溶体合金の結晶構造制御 (H 28, 29 年度)として、従来では金属組成により一義的に決定していた構造を、合成条件により制御することを目標とした。

また、得られたいずれの材料においても、金属塩や保護剤の濃度などの合成条件により粒径の制御を行う。得られた粒子は、所属研究室が所持する透過型電子顕微鏡 (TEM)、粉末 X 線回折装置を用いて構造、粒径を調べるとともに、STEM-EDX を用いた元素マッピングを通して構造の詳細を決定する。また、材料

の特性に合わせて、触媒特性などの物性も並行して評価し、革新的金属ナノ材料の創製を行う。

4. 研究成果

(1) 新規 fcc-Ru ナノ粒子の構造形成メカニズムの解明を目指し、in-situ XAFS 実験を SPring-8 BL01B1 にて行った。通常ナノ粒子合成条件を模擬した実験系を組み上げ、Ru(acac)₃ および RuCl₃ 溶液を用いて測定を行った。加熱時間と共に、Ru - 配位子間の結合由来のピークは減少し、Ru - Ru 結合間由来のピークが増加する様子が EXAFS スペクトルより観測された。また、この変化は Ru(acac)₃ の方が遅く、且つ Ru(acac)₃ では粒子形成開始時に Ru-Ru 結合の延長が観測された。このような変化は RuCl₃ を用いた場合には観測されなかった。この結果は、Ru(acac)₃ など特殊な金属塩を用いた場合には異常な結晶核成長が生じ、その結果バルクでは得られない fcc を有する Ru ナノ粒子が得られたことを示唆する。

(2) 新規結晶構造を有する金属ナノ材料の開発として、まずは hcp 構造を有するロジウムの開発を行った。通常全温度領域で面心立方 (fcc) 構造を有するロジウムで六方最密 (hcp) 構造の合成を試みたが作製には至らなかった。しかし、この検討を行う中で新規のロジウム炭化物の作製に成功した。バルクではロジウムは炭素と化合物を形成せず、これまでロジウム炭化物の報告例はない。放射光実験および原子分解能 STEM 観察によりロジウム炭化物の構造が決定され、その電子状態も放射光および計算により従来の fcc 構造のロジウムとは全く異なることが明らかとなった。得られたロジウム炭化物はロジウム原子が hcp 構造の原子配列をとり、その空隙に炭素が侵入した構造を有するため、炭素を排出することで、hcp 構造のロジウムを得ることを引き続き検討する。また、固溶体合金の結晶構造制御にも取り組み、Ru リッチな組成において Pt - Ru 系の結晶構造の制御に成功した。さらに、当初 Pt - Ru 系などの固溶体合金が存在する系より作製が困難であると予想されていた、バルクでは固溶体を形成しない Au - Ru 系、Pd - Ru 系において、fcc 構造・hcp 構造の制御に成功した。固溶体合金においては、金属塩の還元速度を制御することにより、結晶構造を制御する方法、水素雰囲気下で加熱することにより粒径の成長や粒子間の凝集を抑制し結晶構造のみを変化させる方法を開発した。特に Au - Ru 系では構成金属の結晶構造が異なる場合は、適切な金属塩を選ぶことで、その還元速度を精密に制御し、一定の組成で結晶構造を制御可能であるという概念およびメカニズムを示し、その結果が Nature Communications に採択された (図 1)。物性における結晶構造制御の影響も調査を行い、得られた PdRu 合金や AuRu 合金は特定の触媒反応において結晶構造に

より、高い耐久性や活性を示すことが明らかとなった。

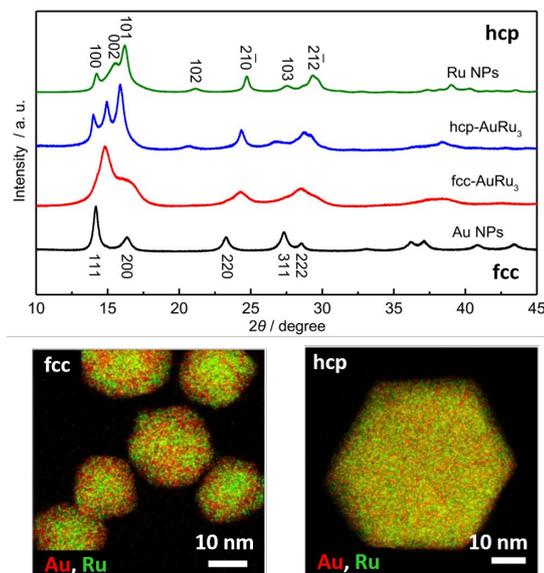


図 1: fcc および hcp AuRu₃ ナノ粒子の (上) 粉末 XRD パターンと (下) 元素マップ。赤が Au、緑が Ru の分布を示す。

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 16 件)

Quan Zhang, Kohei Kusada, Dongshuang Wu, Tomokazu Yamamoto, Takaaki Toriyama, Syo Matsumura, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota & Hiroshi Kitagawa, Selective control of fcc and hcp crystal structures in Au-Ru solid-solution alloy nanoparticles, *Nat. Commun.* 査読有、2018, 9, 510 DOI: 10.1038/s41467-018-02933-6.

Fenglong Wang, Kohei Kusada, Dongshuang Wu, Tomokazu Yamamoto, Takaaki Toriyama, Syo Matsumura, Yusuke Nanba, Michihisa Koyama, and Hiroshi Kitagawa, Solid-Solution Alloy Nanoparticles of the Immiscible Ir-Cu System with a Wide Composition Range for Enhanced Electrocatalytic Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有、2018, 57, 4505 -4509, DOI: 10.1002/anie.201800650.

Chulho Song 他 8 名中 7 番目, Size effects on rhodium nanoparticles related to hydrogen-storage capability, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 査読有、2018 in press, DOI: 10.1039/c8cp01678j

Quan Zhang, Kohei Kusada, Dongshuang Wu, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, and Hiroshi Kitagawa, Crystal Structure-dependent Thermal Stability and Catalytic Performance of AuRu₃

Solid-solution Alloy Nanoparticles, *Chem. Lett.* 2018, 47, 559-561, DOI: 10.1246/cl.180047.

Tokutaro Komatsu, 他 9名中3番目, First-Principles Calculation, Synthesis, and Catalytic Properties of Rh-Cu Alloy Nanoparticles, *Chem. Eur. J.* 査読有、2017, 23, 57 - 60, DOI: 10.1002/chem.201604286.

Natalia Palina 他 9名中9番目, , Electronic Structure Evolution with Composition Alteration of RhxCu_y Alloy Nanoparticles, *Sci. Rep.* 査読有、7, 41264, 2017, DOI: 10.1038/srep41264.

Yoshihide Nishida 他 8名中5番目, Facile Synthesis of Size-controlled Rh Nanoparticles via Microwave-assisted Alcohol Reduction and Their Catalysis of CO Oxidation, *Chem. Lett.* 査読有、2017, 46, 1254-1257, DOI: 10.1246/cl.170440.

Okkyun Seo 他 10名中9番目, Stacking fault density and bond orientational order of fcc ruthenium nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 査読有、2017, 111, 253101 DOI: 10.1063/1.5006830.

Kohei Kusada and Hiroshi Kitagawa, A Route for Phase Control in Metal Nanoparticles: A Potential Strategy to Create Advanced Materials, *Adv. Mater.* 査読有、2016, 28, 1129-1142, DOI:10.1002/adma.201502881

Katsutoshi Sato 他 10名中8番目, A Synthetic Pseudo-Rh: NO_x Reduction Activity and Electronic Structure of Pd-Ru Solid-solution Alloy Nanoparticles, *Sci. Rep.* 査読有、2016, 6, 28265, DOI: 10.1038/srep28265.

Chulho Song 他 7名中6番目, Size dependence of structural parameters in fcc and hcp Ru nanoparticles, revealed by Rietveld refinement analysis of high-energy X-ray diffraction data, *Sci. Rep.* 査読有、2016,6, 31400, DOI: 10.1038/srep31400.

Dongshuang Wu, Kohei Kusada and Hiroshi Kitagawa, Recent progress in the structure control of Pd-Ru bimetallic nanomaterials, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 査読有、2016, 17, 1, 583-596, DOI: 10.1080/14686996.2016.1221727.

L. S. R. Kumara 他 7名中6番目, Origin of the catalytic activity of

face-centeredcubic ruthenium nanoparticles determined from an atomic-scale structure, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 査読有、2016, 18, 30622, DOI: 10.1039/c6cp04088h

Hirokazu Kobayashi, Kohei Kusada, and Hiroshi Kitagawa, Creation of Novel Solid-Solution Alloy Nanoparticles on the Basis of Density-of-States Engineering by Interelement Fusion, *Acc. Chem. Res.* 査読有、2015, 48, 1551-1559, DOI: 10.1021/ar500413e

Megumi Mukoyoshi 他 13名中3番目, Hybrid materials of Ni NP@MOF prepared by a simple synthetic method, *Chem. Commun.* 査読有、2015, 51, 12463-12466, DOI: 10.1039/c5cc04663g.

Md. Shahajahan Kutubi, 他 8名中6番目, Dual Lewis Acidic/Basic Pd_{0.5}Ru_{0.5}-Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) Alloyed Nanoparticle: Outstanding Catalytic Activity and Selectivity in Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction, *ChemCatChem* 査読有、2015, 7, 3887 - 3894, DOI: 10.1002/cctc.201500758.

[学会発表](計9件)

草田康平、新規な結晶構造を有する金属ナノ粒子の合成とその触媒特性、表面科学技術研究会 2018「ナノ粒子を取り巻く現状と今後の展望 - ナノ粒子応用への期待とリスク -」(招待講演) 島津製作所 京都本社、2018/1/19

Kohei Kusada, Syntheses and catalysis of phase-controlled nanoparticles, Joint UK-Japan Symposium on Nanomaterials, Catalysis and Hydrogen Research, Canterbury, UK, 2017/7/5

Kohei Kusada, Development of Phase-Controlled Metal Nanoparticles for Catalytic Applications, The International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017 (Invited), Ho Chi Minh City, Vietnam, 2017/6/8.

Kohei Kusada, Dongshuan Wu, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka, Xie Wei, Nor Diana Binti Zulkifli, Yusuke Nanba, Michihisa Koyama, Hiroshi Kitagawa, Development of New Alloy Nanomaterials for Catalytic Applications on the Basis of DOS Engineering, 日本化学会 第 97 春季年会 (2017), 慶應義塾大学 日吉キャンパス, 2017/3/16

Kohei Kusada, Syntheses and Catalytic Properties of Phase Controlled Metal NPs, 2nd Korea-Japan Joint Symposium on Hydrogen in Materials, Gachon university, Korea, 2016/11/18

草田康平、金属ナノ粒子における相制御合成と新規材料開発手法としての可能性、触媒学会ナノ構造触媒研究会講演会『特異的なナノ構造のもたらす触媒作用』(招待講演) 東京工業大学すずかけ台キャンパス、2016/11/4。

Kohei Kusada, A Route for Phase Control in Metal Nanoparticles: Syntheses and Catalytic Properties, EMN Meeting on Nanoparticles 2016 (Invited), Peninsula Excelsior Hotel, Singapore, 2016/5/10.

Kohei Kusada, Hiroshi Kitagawa, Creation of new metal nanoparticles having non-equilibrium phases based on the "Crystal structure control" and "Inter-element-fusion" strategies, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) (Invited), Honolulu, Hawaii, USA, 15th Dec. 2015.

Kohei Kusada, Syntheses and Hydrogen Storage Properties of Phase Controlled Metal NPs, The 1st Japan-Korea Joint Symposium on Protonics and Related Materials, Kyoto University, 27th Nov. 2015.

〔図書〕(計4件)

草田康平、小林浩和、北川宏、“合金ナノ粒子の水素特性と触媒機能”、触媒60巻3号特集、in press

草田康平、小林浩和、北川宏、分野別触媒研究の現状と将来動向-金属触媒 元素間融合・レアメタル代替、触媒年鑑2017、7-16、2017

草田康平、小林浩和、北川宏、鳥山誉亮、山本知一、松村晶、新規な金属ナノ粒子の原子分解能状態解析と新たな触媒機能性の開発、NanotechJapan Bulletin, Vol. 9, No. 6, 1-9, 2016

古山通久、屋山巴、石元孝佳、ヤン アンリ、坂田 修身、吉川 英樹、草田康平、小林浩和、北川宏、“電子論から見る元素間融合による新機能の創製”、検査技術, vol. 20, No. 8, pp.16-20, 2015

〔産業財産権〕

出願状況(計14件)

名称: PdRu固溶体ナノ粒子、その製造方法及び触媒、PtRu固溶体ナノ粒子の結晶構造を制御する方法、並びにAuRu固溶体ナノ粒子及びその製造方法

発明者: 吳冬霜、北川宏、草田康平、張権、池淵徹也

権利者: 国立大学法人京都大学

種類: 特許権

番号: PCT/JP2018/007370

出願年月日: 2018/2/27

国内外の別: 国外

名称: 異方性ナノ構造体及びその製造方法並びに触媒

発明者: 吳冬霜、北川宏、草田康平

権利者: 国立大学法人京都大学

種類: 特許権

番号: 特願 2017-249511

出願年月日: 2017/12/26

国内外の別: 国内

名称: 多元系固溶体微粒子及びその製造方法並びに触媒

発明者: 北川宏、草田康平、吳冬霜

権利者: 国立大学法人京都大学

種類: 特許権

番号: PCT/JP2017/008058

出願年月日: 2017/3/1

国内外の別: 国外

名称: PdRu固溶体ナノ粒子、その製造方法及び触媒、PtRu固溶体ナノ粒子の結晶構造を制御する方法、並びにAuRu固溶体ナノ粒子及びその製造方法

発明者: 北川宏、草田康平、吳冬霜、張権、池淵徹也

権利者: 国立大学法人京都大学

種類: 特許権

番号: 特願 2017-038497

出願年月日: 2017/3/1

国内外の別: 国内

名称: 固溶体ナノ粒子及びその製造方法並びに触媒

発明者: 草田康平、北川宏、吳冬霜、張権

権利者: 国立大学法人京都大学

種類: 特許権

番号: 特願 2017-034833

出願年月日: 2017/2/27

国内外の別: 国内

名称: 固溶体合金微粒子の製造方法

発明者: 草田康平、北川宏

権利者: 国立大学法人京都大学

種類: 特許権

番号: 特願 2017-034839

出願年月日: 2017/2/27

国内外の別: 国内

名称：金属ナノ粒子製造方法、その製造装置、並びにその金属ナノ粒子
発明者：北川宏、草田康平、阿川義昭、鳥巢重光、坂口賢至
権利者：国立大学法人京都大学、アドバンス理工株式会社
種類：特許権
番号：特願 2016-167917
出願年月日：2016/8/30
国内外の別： 国内

名称：PdRu 合金電極材料およびその製造方法
発明者：渡邊慶樹、宮嶋圭太、北川宏、草田康平
権利者：株式会社ノリタケカンパニーリミテド、国立大学法人京都大学
種類：特許権
番号：特願 2016-073227
出願年月日：2016/3/31
国内外の別：

名称：ロジウム炭化物およびその製造方法
発明者：北川宏、草田康平、脇坂拓生
権利者：国立大学法人京都大学
種類：特許権
番号：特願 2016-040786
出願年月日：2016/3/3
国内外の別：国内

名称：3元系固溶体微粒子及びその製造方法並びに触媒
発明者：北川宏、草田康平
権利者：国立大学法人京都大学
種類：特許権
番号：特願 2016-040763
出願年月日：2016/3/3
国内外の別：国内

名称：担持触媒の製造方法
発明者：草田康平、北川宏、池田泰之、丸子智弘、竹内正史
権利者：国立大学法人京都大学、株式会社フルヤ金属
種類：特許権
番号：特願 2016-035495
出願年月日：2016/2/26
国内外の別：国内

名称：貴金属固溶体担持微粒子の製造方法
発明者：草田康平、北川宏、池田泰之、丸子智弘、竹内正史
権利者：国立大学法人京都大学、株式会社フルヤ金属
種類：特許権
番号：PCT/JP2016/136956
出願年月日：2016/2/26
国内外の別：国外

名称：高分子保護材フリー担持触媒の製造方

法
発明者：草田康平、北川宏、池田泰之、丸子智弘、竹内正史
権利者：国立大学法人京都大学、株式会社フルヤ金属
種類：特許権
番号：PCT/JP2016/055791
出願年月日：2016/2/26
国内外の別：国外

名称：高分子保護材フリー担持触媒の製造方法
発明者：草田康平、北川宏、池田泰之、丸子智弘、竹内正史
権利者：国立大学法人京都大学、株式会社フルヤ金属
種類：特許権
番号：PCT/JP2016/136939
出願年月日：2016/2/26
国内外の別：国外

取得状況（計9件）

名称：実質的に面心立方構造を有するルテニウム微粒子及びその製造方法
発明者：北川宏、草田康平
権利者：独立行政法人科学技術振興機構
種類：特許権
番号：103796775
取得年月日：2016/8/24
国内外の別： 国外

名称：固溶体型合金微粒子及びその製造方法
発明者：北川宏、草田康平、牧浦理恵
権利者：独立行政法人科学技術振興機構
種類：特許権
番号：5774756、CN102458727B、9273378、9540712
取得年月日：2015/7/10、2015/5/6、2016/3/1、2017/1/10
国内外の別： 国内外

名称：PdRu 固溶体型合金微粒子を用いた触媒
発明者：北川宏、草田康平、永岡勝俊、佐藤勝俊、モハマド シャハジャハン クトゥビ
権利者：独立行政法人科学技術振興機構
種類：特許権
番号：5737699、9452417、CN104661746B、10-1733900
取得年月日：2015/5/1、2016/9/27、2017/7/4、2017/4/28
国内外の別： 国内外

6. 研究組織

(1)研究代表者

草田 康平 (Kusada, Kohei)
京都大学・大学院理学研究科・特定助教
研究者番号：50741857