

令和 2 年 6 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14073

研究課題名(和文)合理的な結晶構造制御方法の確立を目指した先駆的金属ナノ材料の研究

研究課題名(英文)On the development of the rational method for crystal structure control and pioneering 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):本研究期間内では、申請者はこれまで開発したfcc構造のRuの結晶構造メカニズムをX線吸収分光、X線回折法を用いて実験的に解明した。この結果を踏まえ、通常はhcp構造しか形成しないOsにおいても、同様にfcc構造を有するOsナノ粒子を初めて合成することに成功した。これは合成条件により結晶構造が制御できるという新たな例でもあり、本提案で掲げる、『結晶構造』が新たな自由度となり得ることを示した。また、合金系においても、PdRu固溶体合金において、fcc構造とhcp構造が主となるものを作製し、結晶構造が変化した結果、電気化学触媒反応において著しく耐久性が向上することも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、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理的な設計指針を確立し、結晶構造制御が物性に与える影響を調べることを目的とした。これまで、金属ナノ粒子開発には粒径や結晶面の制御など精密な制御が行われている。しかし、これらは、古くから築き上げられた金属状態図の範疇にあり、未だ材料設計に制限がある。本研究で得られた成果の金属ナノ粒子の結晶構造制御による物性開拓は世界でも報告例がなく、学術的にも極めて独自性が高い。結晶構造は物質の電子状態・表面構造に密接に関係するものであり、得られた新規物質は既存の物質とは全く異なる電子状態および物性を有し、新材料の創造的な設計に活用が可能である。

研究成果の概要(英文): Within this study period, the crystal-structure control mechanism of the fcc structured Ru was experimentally elucidated using in-situ X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction. Based on these results, we have succeeded in synthesizing for the first time Os nanoparticles with fcc structures, although Os normally form only hcp structure. This is a new example that the crystal structure of metal nanoparticles can be controlled by synthetic conditions, and it was shown that the "crystal structure" in this proposal can be a new degree of freedom. In the alloy system, we have also selectively fabricated PdRu solid solution alloys with fcc or hcp structure, and found that the change in crystal structure resulted in a significant difference in durability in electrochemical catalytic reactions.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：金属ナノ粒子 触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は触媒、磁性材料など多様な分野において研究が行われている。これらの物性を制御する第一の手法として「サイズ制御」が多くの金属ナノ粒子において広く研究されてきた。また、バルク材料と同じく「合金化」も金属ナノ粒子の物性制御に重要な手法の一つであり、構成元素の金属種や組成に留まらず、コアシェル型やヤヌス型、固溶体といった様々な合金構造による物性制御も行われている。さらに、近年では、結晶面の成長速度の違いを利用した「形状制御」も発展しており、異なる結晶面を露出することで物性制御を可能にしている。しかしながら、上述した従来の方法は基本的にバルクで安定な物質のナノサイズ化という範疇に留まっている。一方、金属ナノ粒子の魅力な点はナノサイズ効果により、バルクとは異なる化学的・物理的物性を示すことである。これは単にバルク物質をナノサイズ化することでバルクとは異なる物性を発現するだけでなく、バルクとは異なる相挙動を示し、ナノ粒子特有の結晶構造の形成を可能にすると考えられる。実際、ごく近年、バルクの平衡状態図に存在しない相を有する金属ナノ材料が注目を集めており、申請者は液相還元法を用いることで、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)。例えば、Ru の結晶構造は融点までの全温度領域にわたって六方細密構造(hcp)のみであるが、申請者は合成条件を変えることで、面心立方構造(fcc)を有する均一な Ru ナノ粒子を初めて報告し、その CO 酸化触媒活性が従来の hcp 構造 Ru ナノ粒子触媒を凌駕することを見出した(JACS 2013)。この研究成果は従来の「元素が決まれば、その結晶構造は決まる」という常識を打ち破った。しかしながら、合理的な設計指針は未だ示されておらず、他の金属元素への応用が可能であるかは不明であり、「結晶構造制御」が次世代の材料設計の自由度となるかは学術的「問い」となっていた。

2. 研究の目的

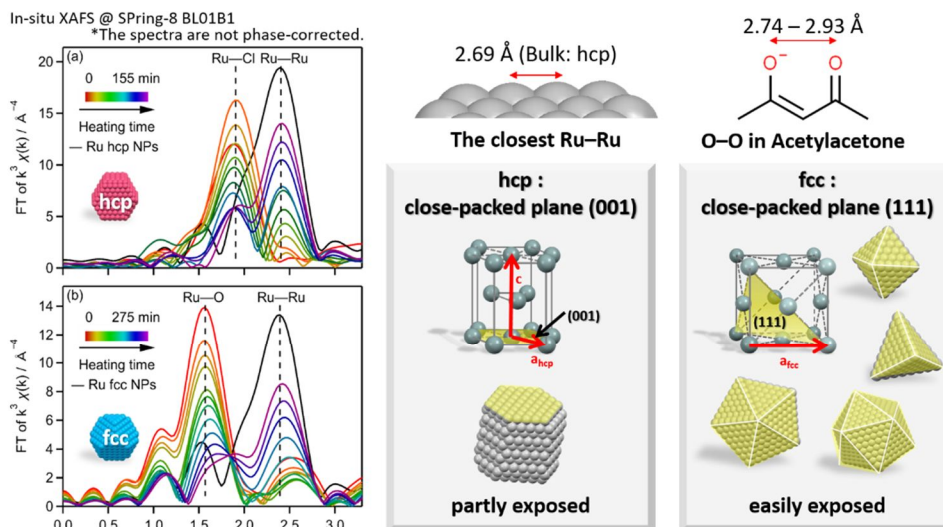
本研究は、バルクでは存在しない結晶構造を有する金属ナノ粒子の合理的な設計指針を確立し、先駆的金属ナノ材料を創製すること、および結晶構造制御が物性に与える影響を調べることを目的とする。これまで、金属ナノ粒子のより優れた物性を創出するため、粒径や結晶面の制御など精密な制御が行われている。しかし、これらの先行研究は、古くから築き上げられた金属状態図の範疇にあり、未だ材料設計に制限がある。本研究提案は、バルクでは存在しない結晶構造を有する金属ナノ粒子の設計・開発であり、従来の金属材料の既成概念を打ち破るものである。また、このような金属ナノ粒子の結晶構造制御による物性開拓は世界でも報告例がなく、学術的にも極めて独自性が高く、挑戦的な研究課題である。結晶構造は物質の電子状態・表面構造に密接に関係するものであり、得られた新規物室は既存の物質とは全く異なる電子状態および物性を有し、新材料の創造的な設計に活用が可能である。

3. 研究の方法

液相合成法を用いて新規構造を有する金属ナノ粒子を作製し、その合理的な設計指針を確立すること、および結晶構造制御が物性に与える影響を調べることを研究目標とする。合理的な設計指針を確立する方法としては大きく 単金属の結晶構造制御、 固溶体合金の結晶構造制御、の2つの検討を行った。

4. 研究成果

本研究期間内では、申請者はこれまで開発した fcc 構造の Ru の結晶構造メカニズムは前駆体のアセチルアセトナト錯体が特異な結晶核を安定化させていることが起因であると X 線吸収分光、X 線回折法を用いて実験的に解明した (Chem. Lett. 2019) (図 1)。

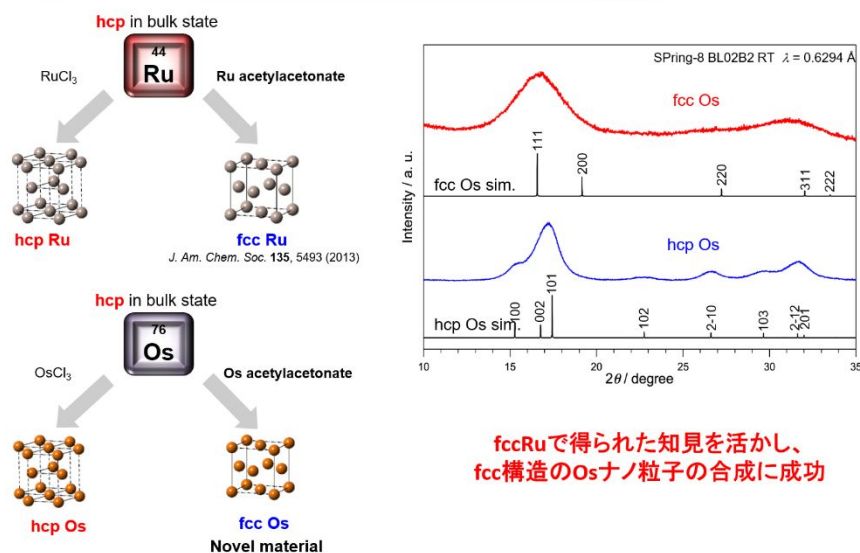


fcc-Ruの核形成でやや長いRu-Ru結合が見られ、最密面の原子間距離よりやや長いO-O距離を有するacac配位子が最密面に配位して安定化していることを示唆。最密面が表面に露出しやすいのはfcc構造であり、fcc構造で代表的な正20面体等はSTEMでも確認されている。

図 1: Ru ナノ粒子の相制御メカニズム

この結果を踏まえ、通常は hcp 構造しか形成しない Os においても、同様にアセチルアセトナト Os を合成し、それを金属前駆体として用いることで、fcc 構造を有する Os ナノ粒子を初めて合成することに成功し、その結果を論文として発表した (Chem. Commun. 2020)。(図 2)これは新物質を開発しただけでなく、金属ナノ粒子において、合成条件により結晶構造が制御できるという新たな例でもあり、本提案で掲げる、『結晶構造』が新たな自由度となり得ることを示す大きな意義がある。

The Crystal Structure Control of fcc and hcp Os Nanoparticles



fccRuで得られた知見を活かし、
fcc構造のOsナノ粒子の合成に成功

Chem. Comm., 56, 372-374 (2020).

図 2: Os ナノ粒子における結晶構造制御

また、合金系においても、これまで申請者が合成した PdRu 固溶体合金において、1:1 組成のものは合成直後は fcc 構造が優先的に形成されるが、ある処理を施すと hcp 構造が主となることを発見した。結晶構造が変化した結果、電気化学触媒反応において著しく耐久性が向上することも見出し、論文として投稿している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Song Chulho, Yang Anli, Sakata Osami, Kumara L. S. R., Hiroi Satoshi, Cui Yi-Tao, Kusada Kohei, Kobayashi Hirokazu, Kitagawa Hiroshi | 4. 巻 20 |
| 2. 論文標題 Size effects on rhodium nanoparticles related to hydrogen-storage capability | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 15183 ~ 15191 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cp01678j | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Zhang Quan, Kusada Kohei, Wu Dongshuang, Kawaguchi Shogo, Kubota Yoshiki, Kitagawa Hiroshi | 4. 巻 47 |
| 2. 論文標題 Crystal Structure-dependent Thermal Stability and Catalytic Performance of AuRu ₃ Solid-solution Alloy Nanoparticles | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 559 ~ 561 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180047 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Kusada Kohei, Wu Dongshuang, Yamamoto Tomokazu, Toriyama Takaaki, Matsumura Syo, Xie Wei, Koyama Michihisa, Kawaguchi Shogo, Kubota Yoshiki, Kitagawa Hiroshi | 4. 巻 10 |
| 2. 論文標題 Emergence of high ORR activity through controlling local density-of-states by alloying immiscible Au and Ir | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Science | 6. 最初と最後の頁 652 ~ 656 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8sc04135k | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Song Chulho, Tayal Akhil, Seo Okkyun, Kim Jaemyung, Chen Yanna, Hiroi Satoshi, Kumara L. S. R., Kusada Kohei, Kobayashi Hirokazu, Kitagawa Hiroshi, Sakata Osami | 4. 巻 1 |
| 2. 論文標題 Correlation between the electronic/local structure and CO-oxidation activity of Pd _x Ru _{1-x} alloy nanoparticles | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Nanoscale Advances | 6. 最初と最後の頁 546 ~ 553 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8na00305j | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Quan Zhang, Kohei Kusada, Dongshuang Wu, Naoki Ogiwara, Tomokazu Yamamoto, Takaaki Toriyama, Syo Matsumura, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, Tetsuo Honma and Hiroshi Kitagawa | 4. 巻 10 |
| 2. 論文標題 Solid-solution alloy nanoparticles of a combination of immiscible Au and Ru with a large gap of reduction potential and their enhanced oxygen evolution reaction performance | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Science | 6. 最初と最後の頁 5133 - 5137 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10751-019-1672-x | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------|
| 1. 著者名 Masuda Ryo, Kusada Kohei, Yoshida Takefumi, Michimura Shinji, Kobayashi Yasuhiro, Kitao Shinji, Tajima Hiroyuki, Mitsui Takaya, Kobayashi Hirokazu, Kitagawa Hiroshi, Seto Makoto | 4. 巻 240 |
| 2. 論文標題 Synchrotron-radiation-based Mossbauer absorption spectroscopy with high resonant energy nuclides | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Hyperfine Interactions | 6. 最初と最後の頁 120 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10751-019-1672-x | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Dekura Shun, Kobayashi Hirokazu, Kusada Kohei, Kitagawa Hiroshi | 4. 巻 20 |
| 2. 論文標題 Hydrogen in Palladium and Storage Properties of Related Nanomaterials: Size, Shape, Alloying, and Metal Organic Framework Coating Effects | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 ChemPhysChem | 6. 最初と最後の頁 1158 ~ 1176 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cphc.201900109 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Araki Naoki, Kusada Kohei, Yoshioka Satoru, Sugiyama Takeharu, Ina Toshiaki, Kitagawa Hiroshi | 4. 巻 48 |
| 2. 論文標題 Observation of the Formation Processes of Hexagonal Close-packed and Face-centered Cubic Ru Nanoparticles | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 1062 ~ 1064 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190338 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Gueye Ibrahima, Kim Jaemyung, Kumara L.S.R., Yang Anli, Seo Okkyun, Chen Yanna, Song Chulho, Hiroi Satoshi, Kusada Kohei, Kobayashi Hirokazu, Kitagawa Hiroshi, Sakata Osami | 4. 巻 380 |
| 2. 論文標題 Investigation of selective chemisorption of fcc and hcp Ru nanoparticles using X-ray photoelectron spectroscopy analysis | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Catalysis | 6. 最初と最後の頁 247 ~ 253 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcat.2019.10.004 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Wakisaka Takuo, Kusada Kohei, Wu Dongshuang, et al. | 4. 巻 142 |
| 2. 論文標題 Rational Synthesis for a Noble Metal Carbide | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society | 6. 最初と最後の頁 1247 ~ 1253 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b09219 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Wakisaka Takuo, Kusada Kohei, Yamamoto Tomokazu, Toriyama Takaaki, Matsumura Syo, Ibrahima Gueye, Seo Okkyun, Kim Jaemyung, Hiroi Satoshi, Sakata Osami, Kawaguchi Shogo, Kubota Yoshiki, Kitagawa Hiroshi | 4. 巻 56 |
| 2. 論文標題 Discovery of face-centred cubic Os nanoparticles | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Communications | 6. 最初と最後の頁 372 ~ 374 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc09192k | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Kusada Kohei, Wu Dongshuang, Kitagawa Hiroshi | 4. 巻 26 |
| 2. 論文標題 New Aspects of Platinum Group Metal Based Solid Solution Alloy Nanoparticles: Binary to High Entropy Alloys | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry ? A European Journal | 6. 最初と最後の頁 5105 ~ 5130 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201903928 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Wakisaka Takuo, Kusada Kohei, Wu Dongshuang, Yamamoto Tomokazu, Toriyama Takaaki, Matsumura Syo, Kitagawa Hiroshi | 4. 巻 49 |
| 2. 論文標題 Catalytic Activity of Rh Nanoparticles with High-index Faces for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 207 ~ 209 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190830 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Okuno Tomonori, Manago Masahiro, Kitagawa Shunsaku, Ishida Kenji, Kusada Kohei, Kitagawa Hiroshi | 4. 巻 101 |
| 2. 論文標題 NMR-based gap behavior related to the quantum size effect | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 121406(R) |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.121406 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

[学会発表] 計5件(うち招待講演 0件/うち国際学会 4件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kohei Kusada |
| 2. 発表標題 Phase-Controlled Metal NPs for Catalytic Applications |
| 3. 学会等名 The 4th Korea-Japan Joint Symposium on Hydrogen in Materials (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kohei Kusada |
| 2. 発表標題 Development of New Solid-Solution Alloy Nanoparticles for Catalytic Applications on the Basis of Density-of-States Engineering |
| 3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takuo Wakisaka, Kohei Kusada, Dongshuang Wu, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Takaaki Toriyama, Wei Xie, Michihisa Koyama, Hiroshi Akiba, Osamu Yamamuro, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, Hiroshi Kitagawa |
| 2. 発表標題 Characterization and HER Catalytic Activity of Novel Rhodium Carbide |
| 3. 学会等名 The 99th CSJ Annual Meeting |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kohei Kusada, Dongshuang Wu, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Wei Xie, Michihisa Koyama, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka and Hiroshi Kitagawa |
| 2. 発表標題 Development of New Solid-Solution Alloy Nanoparticles for Catalytic Applications Based on Density-of-States Engineering |
| 3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kohei Kusada |
| 2. 発表標題 Development of New Solid-Solution Alloy Nanoparticles for Three-Way Catalytic Applications |
| 3. 学会等名 MRS Fall 2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計2件

| | |
|-----------------------|-----------------|
| 1. 著者名 草田康平、北川宏 | 4. 発行年 2018年 |
| 2. 出版社 株式会社 東京化学同人 | 5. 総ページ数 80 |
| 3. 書名 現代化学 | |

| | |
|--------------------------------------|-----------------|
| 1. 著者名 草田康平,北川 宏 | 4. 発行年 2020年 |
| 2. 出版社 化学工学会 | 5. 総ページ数 4 |
| 3. 書名 化学工学誌「元素間融合を基軸とする物質開発と応用展開」 | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|