

元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出
平成 23 年度採択研究代表者

H25 年度 実績報告

北川 宏

京都大学大学院理学研究科
教授

元素間融合を基軸とする新機能性物質・材料の開発

§ 1. 研究実施体制

(1)「北川」グループ

- ① 研究代表者: 北川 宏 (京都大学大学院理学研究科、教授)
- ② 「新規固溶型ナノ合金の構築」

(2)「松村」グループ

- ① 主たる共同研究者: 松村 晶 (九州大学大学院工学研究院、教授)
- ② 「固溶型ナノ合金及びその担持触媒の状態分析評価」

(3)「永岡」グループ

- ① 主たる共同研究者: 永岡 勝俊 (大分大学工学部、准教授)
- ② 「新規固溶型ナノ合金による革新的機能の創出」
 - ・ 固溶型ナノ合金の担持法の確立

(4)「古山」グループ

- ① 主たる共同研究者: 古山 通久 (九州大学稲盛フロンティア研究センター、教授)
- ② 「新規固溶型ナノ合金の構造形成・機能発現メカニズムの解明と理論材料設計」

(5)「山室」グループ

- ① 主たる共同研究者: 山室 修 (東京大学物性研究所、准教授)
- ② 「固溶型ナノ合金の物性評価、水素観測」

§ 2. 研究実施の概要

バルク状態では相分離する多数の金属元素の組み合わせを原子レベルで固溶化させること(元素間融合)で、多くの新しい物質を創成すると共に、元素間融合による革新的な材料の開発を行っている。平成 25 年度はパラジウム(Pd)とルテニウム(Ru)が原子レベルで混ざった新しい固溶合金の開発に成功した。従来PdとRuは高温の固体状態では相分離し、原子レベルで混じらないのが常識であった。北川グループは、溶液中で行う化学的還元法により、Pd-Ru 固溶合金の作製に成功した(図)。松村グループは、高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)を用いた元素マッピングを行い、Pd と Ru がお互い原子レベルで混じり合った固溶型合金ナノ粒子が得られていることを明らかにした。PdとRu原料の配合比を調整することにより、Pd-Ru 固溶合金ナノ粒子の金属組成比を制御可能であることがわかった。また、固溶合金ナノ粒子の構造を詳細に調べたところ、PdとRuの固溶体 fcc 構造と固溶体 hcp 構造が一つの粒子内で共存していることが、粉末 X線回折測定および電子線回折測定により明らかになった。次に、永岡グループにより、一酸化炭素の酸化反応に対する触媒評価を行った。新規 Pd-Ru 固溶合金ナノ粒子は Pd 粒子や Ru 粒子に比べて、一酸化炭素の転化率が 50%に達する温度(T50)が低いことから、より温和な条件下で高い活性を示すことが明らかになった。さらに、元素周期表上で Pd と Ru の間に位置するロジウム(Rh)ナノ粒子に比べても高い活性を示した。Pd と Ru の金属組成比と触媒活性の相関を調べたところ、Pd:Ru=1:1 の固溶合金が最も高い活性を示すことが明らかになった。現在、古山グループでは触媒活性メカニズムを解明するため、固溶合金ナノ粒子の理論計算を行っている。また、山室グループでは固溶化のメカニズムや合金の電子状態の解明に向け、中性子および比熱実験からのアプローチを行っている。

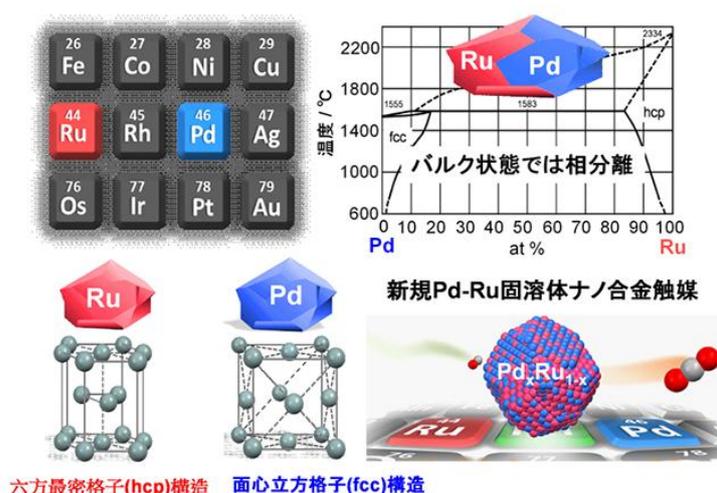


図 PdとRuがお互い原子レベルで混じり合った新規Pd-Ru 固溶体ナノ合金触媒と一酸化炭素の酸化反応

周期表上で Pd と Ru の間に位置する高価格なロジウム(Rh)と等価な電子状態を有し、価格が約 1/3 の人工ロジウムとして期待される。家庭で使用されている燃料電池コジェネレーションシステム「エネファーム」では、金属 Ru 触媒が稀少金属の白金の耐被毒触媒として使用されている。今回開発された Pd-Ru 固溶ナノ合金は従来の Ru 触媒や Rh 触媒の性能を遙かに凌ぐものである。また、自動車排ガス触媒として有用なロジウム触媒の性能を凌ぎ、価格を格段に下げるものと期待される。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

1. K. Kusada, H. Kobayashi, R. Ikeda, Y. Kubota, M. Takata, S. Toh, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, H. Kitagawa, “Solid Solution Alloy Nanoparticles of Immiscible Pd and Ru Elements Neighboring on Rh: Changeover of the Thermodynamic Behavior for Hydrogen Storage and Enhanced CO-Oxidizing Ability”, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, pp.1864-1871, 2014.
(DOI: 10.1021/ja409464g)
2. K. Otsubo, A. Kobayashi, K. Sugimoto, A. Fujiwara, H. Kitagawa, “Variable-Rung Design for a Mixed-Valence Two-Legged Ladder System Situated in a Dimensional Crossover Region”, *Inorg. Chem.*, 53, 1229-1240, 2014. (DOI: 10.1021/ic402846v)
3. T. Yamada, Y. Shirai, H. Kitagawa, “Synthesis, Water Adsorption and Proton Conductivity of Solid-Solution Type Metal-Organic Frameworks $\text{Al}(\text{OH})(\text{bdc}\text{-OH})_x(\text{bdc}\text{-NH}_2)_{1-x}$ ”, *Chem. Asian J.*, in press, 2014.
(DOI: 10.1002/asia.201301673)
4. S. Sen, T. Yamada, H. Kitagawa, P. K. Bharadwaj, “A 3D Coordination Polymer of Cd(II) with an Imidazolium Based Linker Showing Parallel Polycatenation Forming Channels with Aligned Imidazolium Groups”, *Crystal Growth & Design*, 14, 1240-1244, 2014. (DOI: 10.1021/cg401760m)
5. G. Xu, K. Otsubo, T. Yamada, S. Sakaida, H. Kitagawa, “Superprotonic Conductivity in a Highly Oriented Crystalline Metal-organic Framework Nanofilm”, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 7438-7441, 2013. (DOI: 10.1021/ja402727d)
6. T. Ishimoto, T. Ogura, M. Koyama, L. Yang, S. Kinoshita, T. Yamada, M. Tokunaga, H. Kitagawa, “A Key Mechanism of Ethanol Electrooxidation Reaction in a Noble-Metal-Free Metal-Organic Framework”, *J. Phys. Chem. C*, 117, 10607-10614, 2013. (DOI: 10.1021/jp4031046)
7. M. Karim, K. Hatakeyama, T. Matsui, H. Takehira, T. Taniguchi, M. Koinuma, Y. Matsumoto, T. Akutagawa, T. Nakamura, S. Noro, T. Yamada, H. Kitagawa, S. Hayami, “Graphene Oxide Nanosheet with High Proton Conductivity”, *J. Am. Chem. Soc.*, 135,

8097-8100, 2013. (DOI: 10.1021/ja401060q)

8. T. Yamada, K. Otsubo, R. Makiura, H. Kitagawa, “Designer Co-ordination Polymers: Dimensional Crossover Architectures and Proton Conduction”, *Chem. Soc. Rev.* 42, 6655-6669, 2013. (DOI: 10.1039/C3CS60028A)

9. T. Yamada, T. Yamada, M. Tyagi, M. Nagao, H. Kitagawa, O. Yamamuro, “Phase Transition and Dynamics of Water Confined in Hydroxyethyl Copper Rubeanate Hydrate”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 82, SA010, 2013. (DOI: 10.7566/JPSJS.82SA.SA010)

10. R. Makiura, H. Kitagawa, Y. Akita, M. Yoshimoto, “Toward Step-by-step Nuclear Growth of Surface Two-dimensional Porphyrin Nano Networks”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 413, 71-77, 2013. (DOI: 10.1016/j.jcis.2013.09.024)

11. K. Kusada, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, Y. Kubota, H. Kitagawa, “Discovery of Face-Centered-Cubic Ruthenium Nanoparticles: Facile Size-Controlled Synthesis Using the Chemical Reduction Method”, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 5493-5496 2013. (DOI: 10.1021/ja311261s)

(3-2) 知財出願

①平成 25 年度特許出願件数 (国内 1 件)

②CREST 研究期間累積件数(国内 4 件)