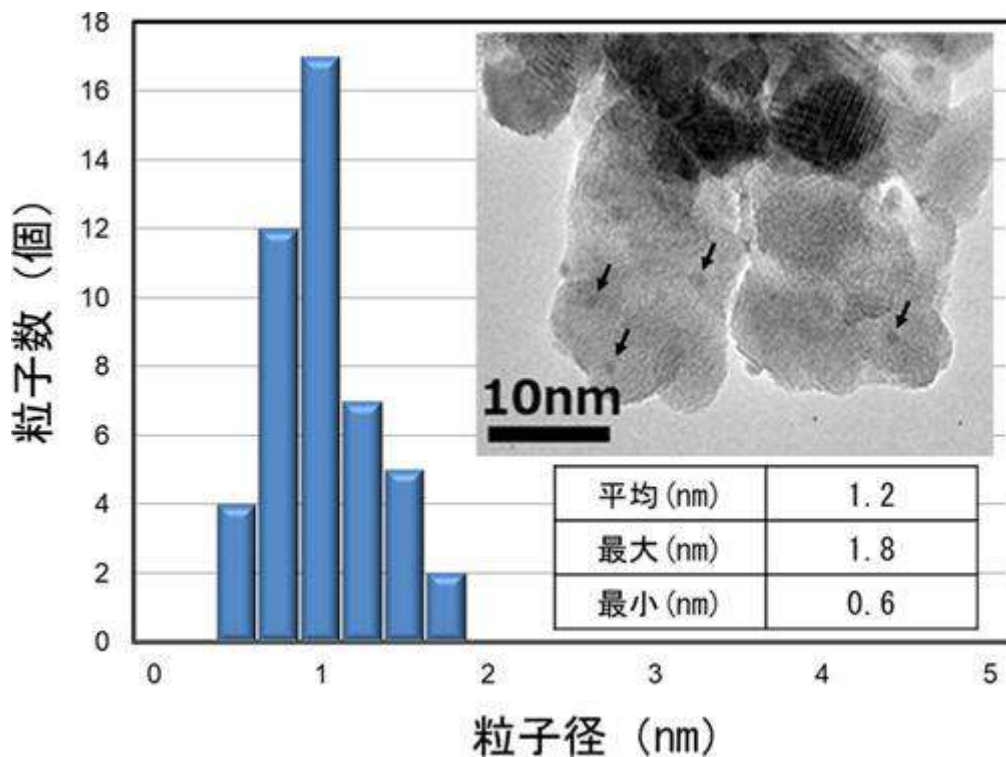


固溶ナノ合金の量産化技術を確立

～大気汚染物質や温室効果ガスの排出削減により持続可能な社会の実現に貢献～

J S T 戦略的創造研究推進事業において、株式会社フルヤ金属と京都大学 大学院理学研究科の北川 宏 教授らの研究グループは、これまで安定量産化が困難とされていた数 nm の固溶合金の連続合成が可能な量産化技術を共同開発しました。この技術により、一般的な液相還元法では困難とされていた 1 nm 級の固溶合金およびその担持触媒の安定な連続合成に成功しました (図 1)。従来の手法では、固溶ナノ合金を量産化する時に元素同士の混ざり方が不均一で、粒子径分布も広がってしまい、良質かつ安定して連続的に合成することが困難でした。



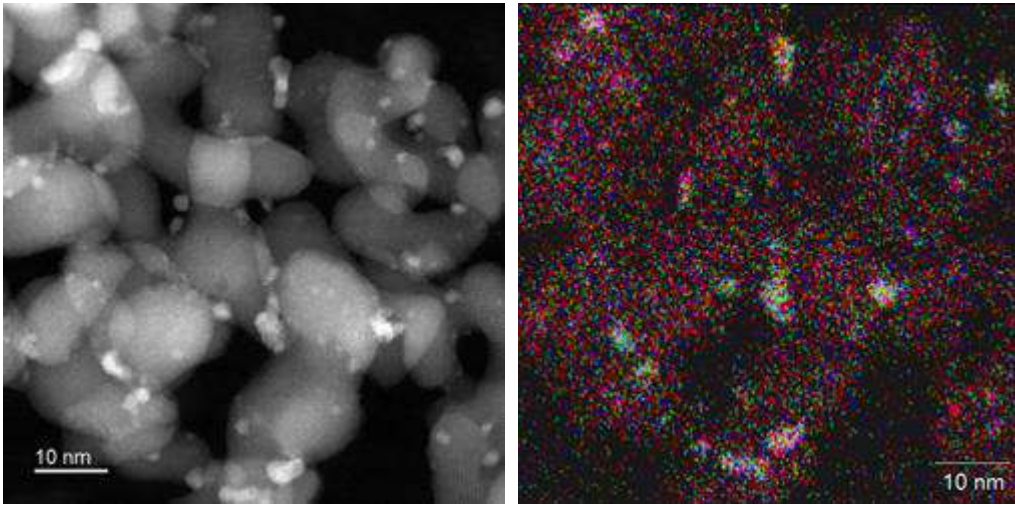


図1 固溶ナノ合金担持触媒

- (1) 粒子径評価、矢印で示した部分が固溶ナノ合金。
- (2) 合金固溶状態評価、10 nmサイズの粒子は担体であり、その上に付着している1～2 nmの粒子が固溶ナノ合金である。元素分布画像では3つの元素を赤、青、緑で色付けしており、完全に均一に混合された粒子は白く表される。

量産化技術を実現するため、ソルボサーマル合成法を応用した連続フロー型製造装置（図2）を新たに開発しフルヤ金属に導入しました。合金の品質を均一に保ちながら連続的な生産が可能であり（図3、4）、この装置構成を基礎とした大量生産にも目途を付けています。

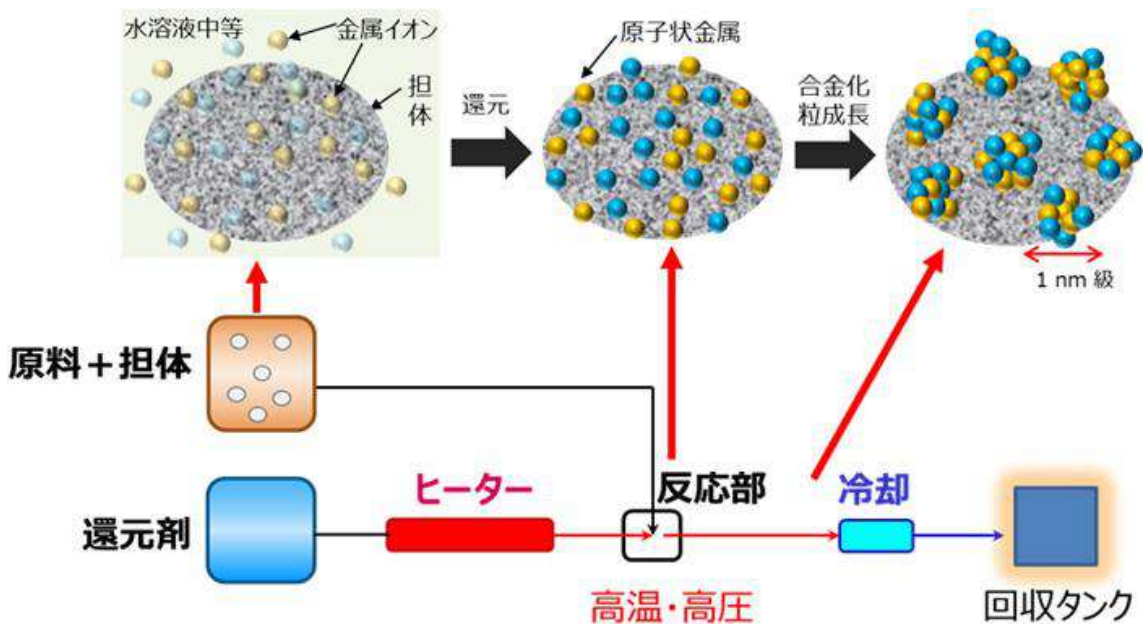


図2 ソルボサーマル連続フロー型固溶ナノ合金担持触媒製造装置の概略

溶液中に原料と担体を高分散し、ヒーターにより加熱した還元剤と反応部にて混合することで担体上にて金属イオンが還元される。その後混合液は急冷されるため粒子の凝集が抑制された1 nm級の固溶ナノ合金が担体の上に担持された触媒が合成できる。

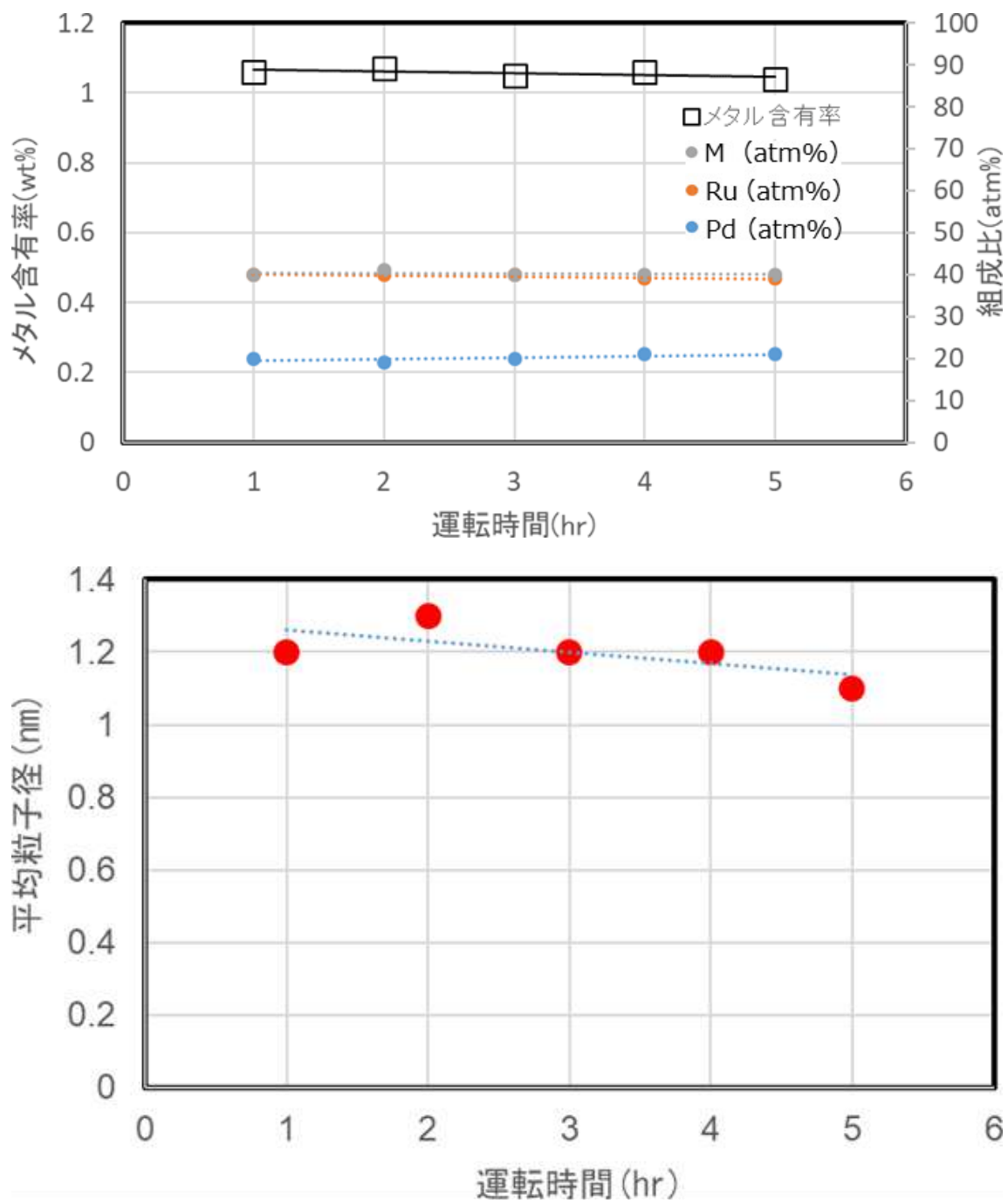


図3 連続生産における金属含有率、組成比の推移

5時間の連続合成を行った際、1時間ごとに採取した触媒サンプルでは、メタル総含有率が一定にかつ原子組成比が一定に保たれており、安定的に合成がなされている。また、平

均粒子径に関しても1.2 nm程度で安定しており、安定的な生産が連続的に実施できていることを示している (atm% : 原子組成百分率 (原子の総数を100とした際の各原子の存在比率を表したもの)、メタル含有率 : 担体を含む触媒全体中の総金属量をパーセントで示したもの)。

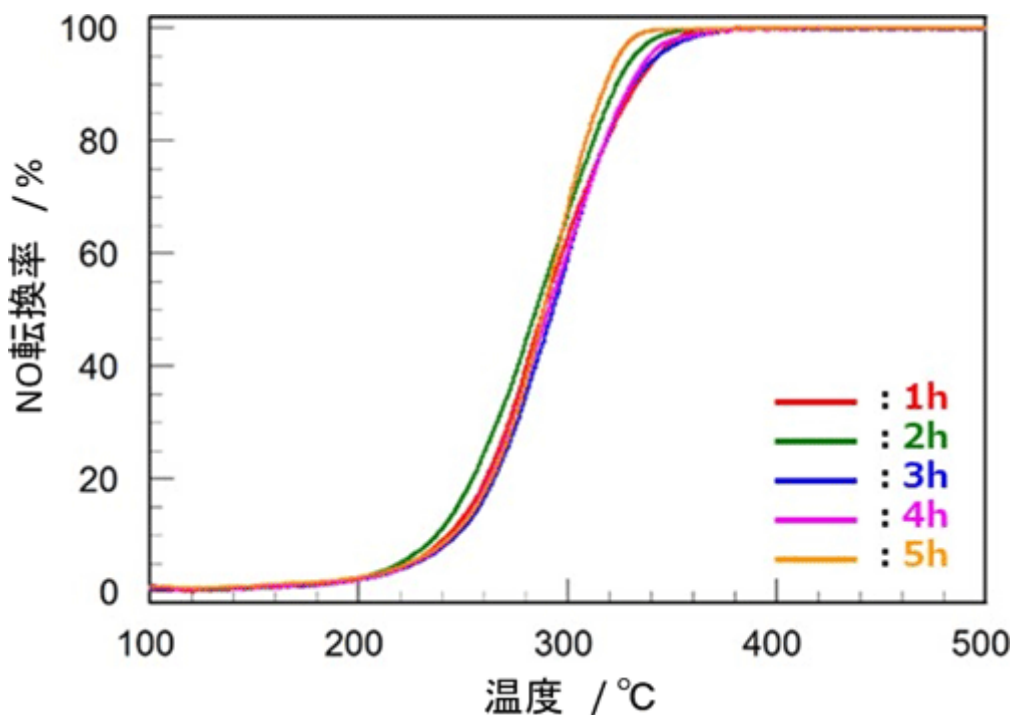


図4 連続生産における一酸化窒素 (NO) 浄化性能の時間推移

5時間の連続合成を行った際、1時間ごとに採取した触媒サンプルの触媒活性評価試験結果であり、安定した評価結果が得られている。

本合成装置で新たに開発した固溶ナノ合金は、混ぜ合わせることが不可能とされてきた金属から成る新合金であり、しかも、合金の物理的、化学的な性質はナノスケールまで減少させると劇的に変わることが触媒科学を始めとして多くの研究分野で知られています。開発された固溶ナノ合金は、さまざまな排ガスの浄化や原料を基礎化学品やエネルギーに効率的に変換する革新的触媒として期待され、環境浄化や二酸化炭素の排出が少ない製造技術など、持続可能な社会の実現に大きく貢献するものと考えられます。すでに、自動車などの排ガス浄化触媒や化学プロセス触媒として評価中であり、国内外の企業や研究機関との協業により社会実装に向けた開発を進めています。本技術のさらなる応用展開により、量産化技術がなかった固溶ナノ合金材料の実用化や作製が困難であった新たな固溶ナノ合金材料の開発が期待されます。

<研究の内容>

本量産化技術では、合金触媒としての潜在能力を十分に引き出すために、固溶化に有利な液相還元法を用いました。一般的に液相還元法は生産性に劣るバッチ式反応で行われますが、本技術ではフローリアクターを採用したため連続生産が可能です。

図1では3種類の元素を組み合わせた3元系固溶ナノ合金の電子顕微鏡写真および粒子の大きさの分布を示しています。粒子径分布が狭く単分散な固溶ナノ合金担持触媒が合成できていることがわかります。また、元素分布画像では3つの元素を赤、青、緑で色付けし、完全に均一に混合した粒子は白く表され、混合性の良い粒子が生成していることが示されました。この量産化技術を実現するため、ソルボサーマル合成を応用した連続フロー型合成装置を設計し、合金として2～3キログラム/月の生産が可能な製造装置を開発し、導入しました。液相還元法は、還元速度や還元時間の制御が難しいため、目的とする粒子径などの構造制御や、均一な組成の合金粒子を形成させるのが困難な手法です。本技術では、フローリアクターを用いて高温、高圧下での急速還元と還元後の急速冷却を組み合わせることにより、還元速度と冷却速度を同時に制御しています。これにより、組成、構造の制御性を高めることができ、一般的な液相還元法では困難とされる1 nm級の固溶合金の連続合成を可能としました。

また、従来、液相還元法で合成した合金の担持触媒を得るためには、液相還元と担持処理を複数段で行う必要がありました。本技術では金属源となる金属塩の溶液と触媒担体を混合したスラリー状態で原料を供給することにより、一段で効率的に合金担持触媒の生産が可能となります。液相還元法では、粒子の凝集、融着を抑制するために高分子保護材を添加して金属ナノ粒子を合成するのが一般的ですが、高分子保護材は触媒機能の阻害要因となります。しかし本技術を用いることにより、高分子保護材を添加せずに粒子の凝集、融着を抑制し、固溶ナノ合金を担持した触媒を得られ、より高い触媒性能を持つ合金触媒の生産が可能となります。

図2に合成装置の概略と装置内での触媒形成過程を示しました。溶液中に原料と担体を高分散し、ヒーターにより加熱した還元剤と反応部にて混合することで担体上にて金属イオンが還元されます。その後混合液は急速冷却されるため粒子の凝集が抑制された1 nm級の固溶ナノ合金が担体の上に担持された触媒が合成できます。また、本装置は量産化のための連続運転を前提としているため、安定的に触媒が合成できるかどうか重要な点となります。図3に本装置を用いて5時間の連続合成を行った際、1時間ごとに採取した触媒サンプルの物性評価結果を示していますが、粒子径やメタル総含有率が一定でかつ原子組成比も一定に保たれており、安定的に合成されていることがわかります。また、平均粒子径も1.2 nm程度で安定しています。図4には1時間ごとに採取した触媒サンプルの窒

素酸化物 (NO_x) 浄化性能を示しています。1時間～5時間のサンプルでは安定した活性を示しました。

本設備ではパラジウム (Pd)、ルテニウム (Ru)、白金 (Pt)、イリジウム (Ir) などの貴金属を始めとして、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) といった第一遷移金属元素まで含め、ポリオール製法などの従来の手法では固溶化が困難な組成となる元素の組み合わせでも固溶体としてナノ合金化することが可能です (図6)。これにより、機能や性能を向上、あるいは保ちながらも合理化を図ることができます。

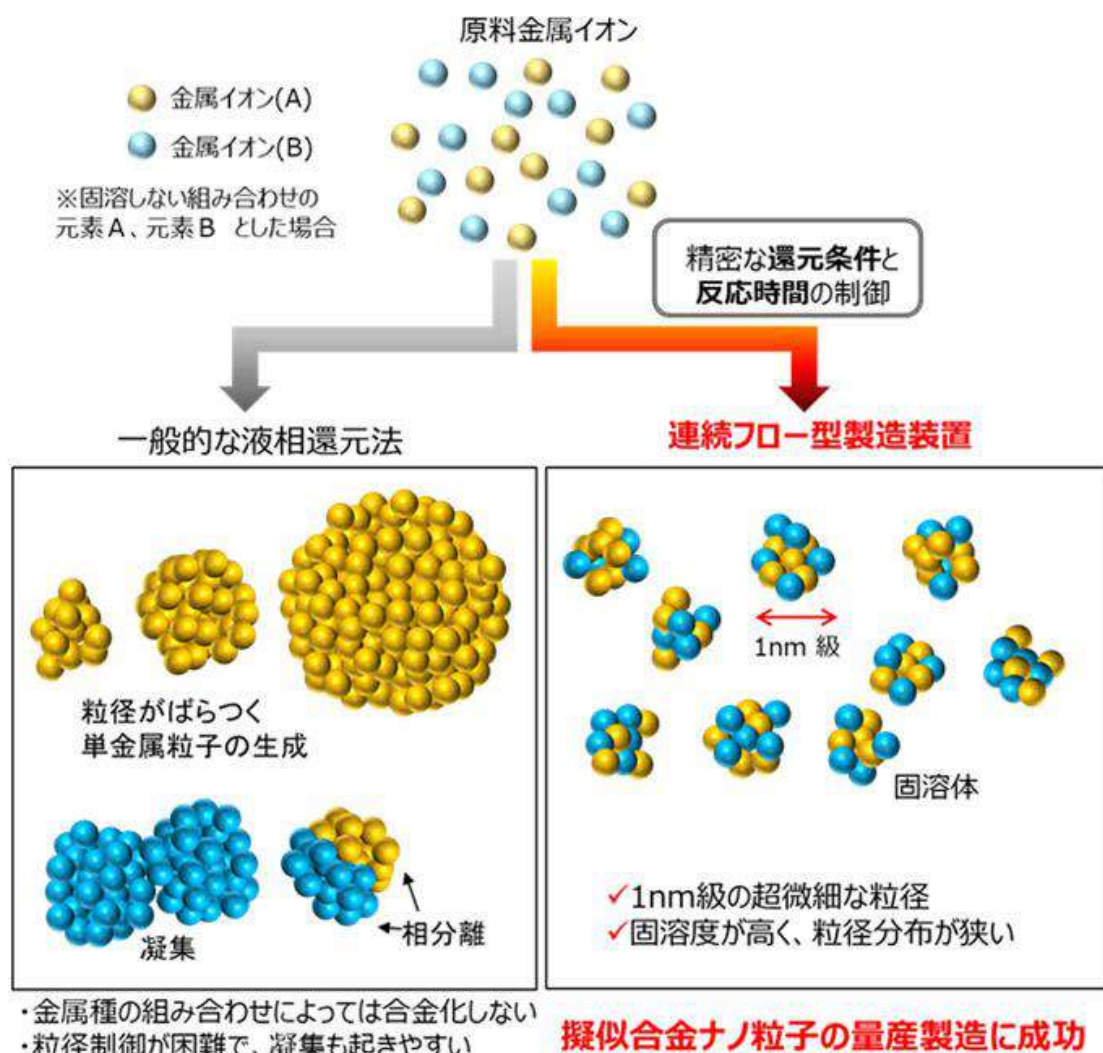


図5 従来手法と開発手法の比較

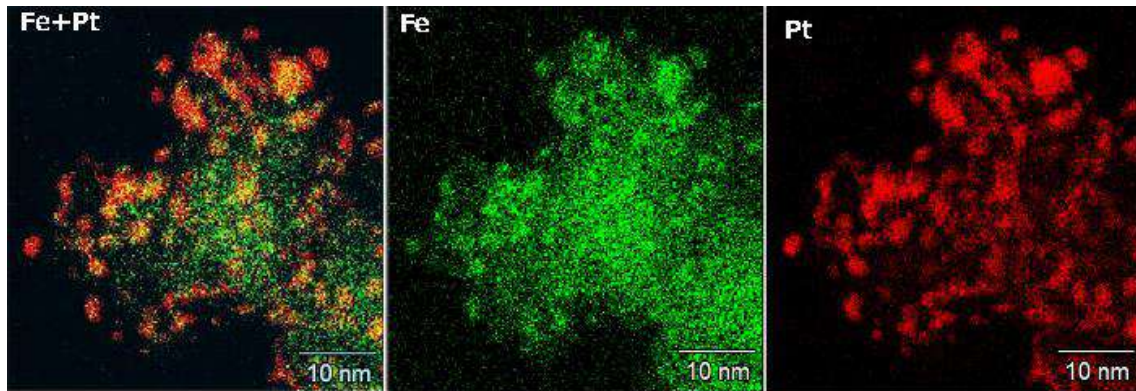


図6 鉄 (F e) と白金 (P t) ナノ合金元素分布画像

サイズの小さいF eとP tの固溶ナノ合金を合成することは液相での合成では非常に困難であるが、今回開発した装置を用いることで合成が容易に行える。

現在、P d-R u、P d-R u-M (Mは3番目以降に添加する元素であり、多元系合金を示す)、R u-I r、P t-R u、F e-P tといった固溶ナノ合金 (粒子径1 nm級) を酸化物担体に担持した触媒の製造を行っています。特に、5元素以上の高エントロピー材料では物理的耐久性あるいは化学的耐久性を格段に向上させることが可能であり、自動車排ガス浄化を始めとするさまざまな触媒としての用途で性能を評価し、実用化に向けた開発を進めています。

図7に示したように、自動車排ガス中に含まれる窒素酸化物 (N O x) の浄化性能は、現状最も優れた触媒として用いられているロジウム (R h) よりもはるかに優れ、低温で発現するより安価な触媒の開発に成功しました。自動車排ガス浄化触媒は600°C近辺の温度域における排ガス浄化性能が得意な領域であり、エンジン始動直後の温まっていない状態 (コールドスタート時) での排ガス浄化性能の向上が強く望まれていました。自動車の排ガス規制は年々厳しくなっており、このようなコールドスタート時においても規制値を満たす低温活性の向上が必要不可欠となっていました。図7の評価では比較としてR h触媒の活性評価も実施していますが、本技術を用いて合成した合金Aのほうが50°C程度の低温から反応を開始しました。160°CにおけるN O x転化率はR hに対し7倍以上の活性を示し、固溶ナノ合金担持触媒が革新的な触媒であることが分かりました。

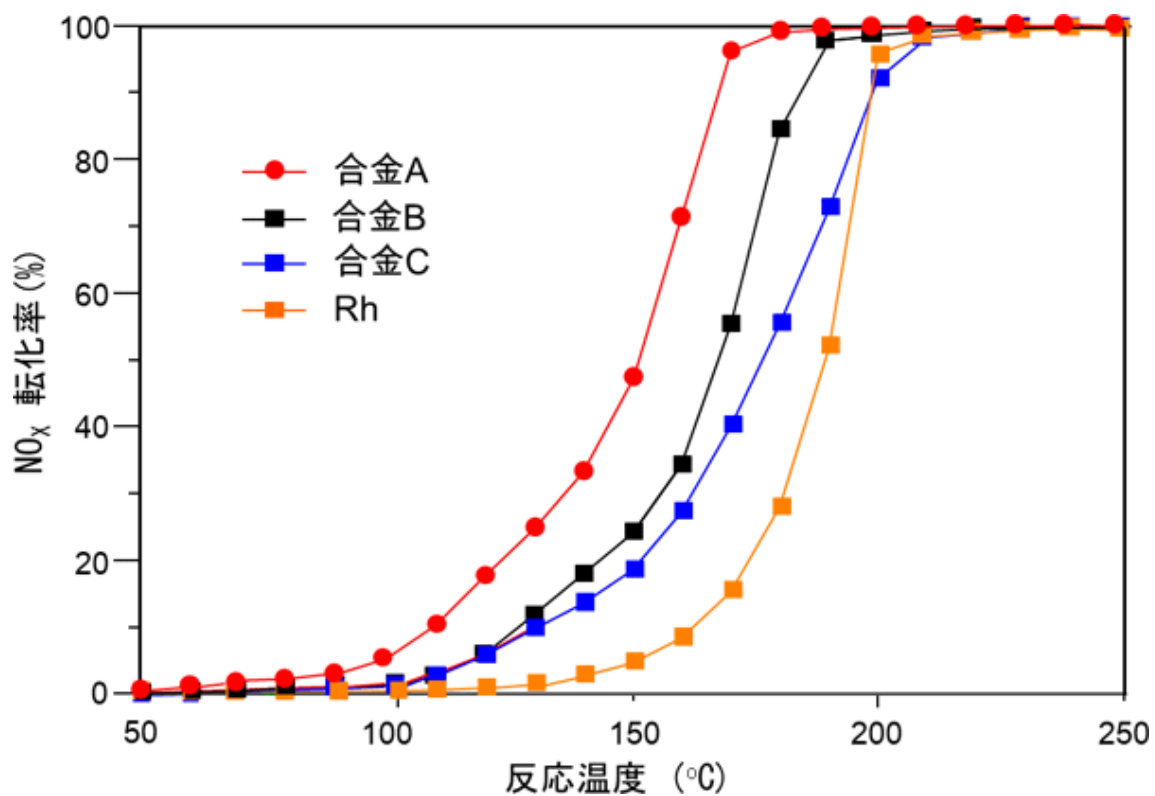


図7 窒素酸化物 (NO_x) の浄化性能比較

合金A、Bは3種類の元素の混ざった3元系固溶ナノ合金であり、AとBとでは元素の種類が異なる。合金Cは2種類の元素の混ざった2元系固溶ナノ合金である。合金A、B、Cとも本手法を用いて合成した固溶ナノ合金触媒である。

日文新聞发布全文 <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20190930/index.html>

文：JST 客观日本编辑部翻译整理