



京都大学
KYOTO UNIVERSITY



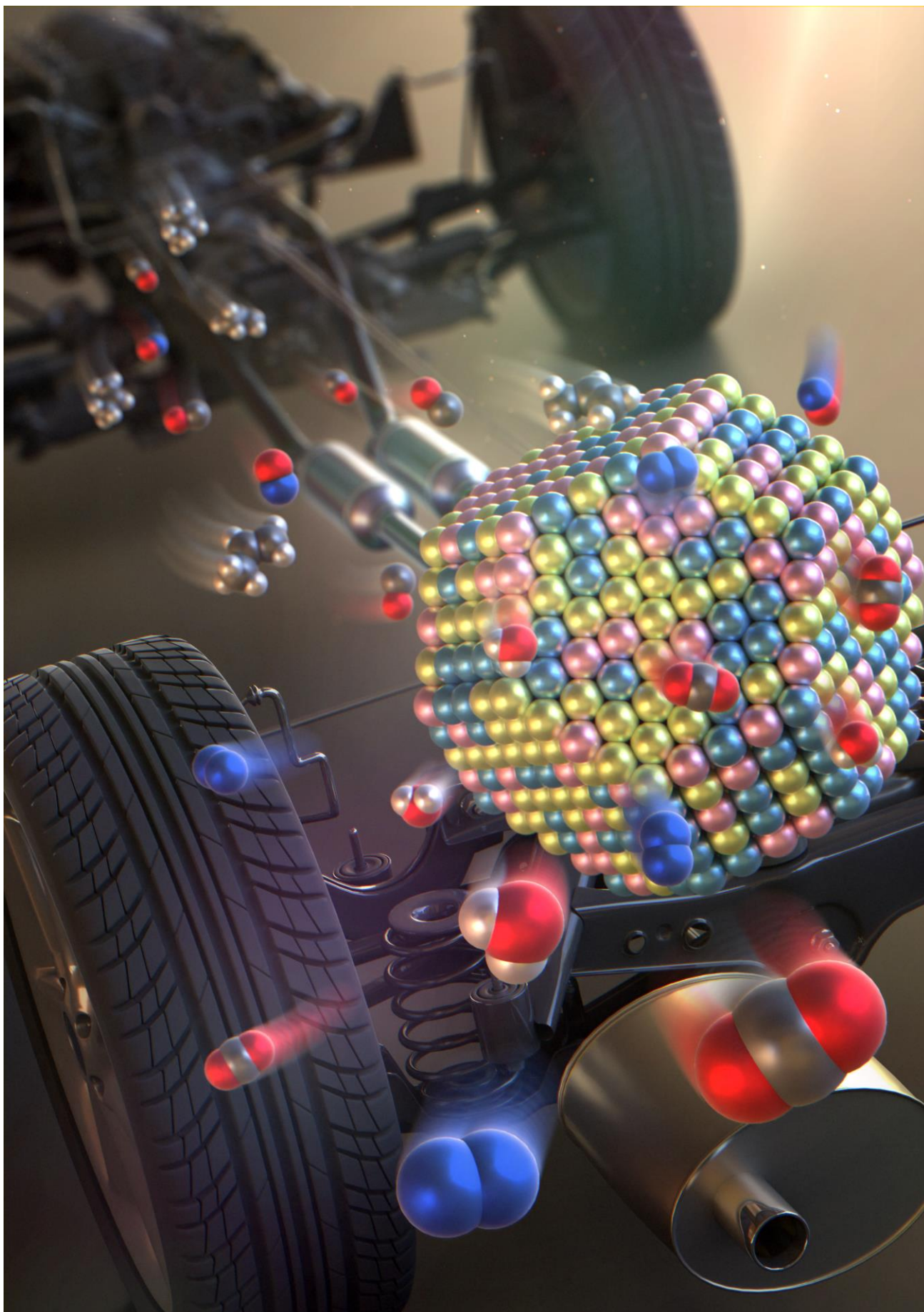
2021年3月10日

ロジウムを凌駕する高耐久性な多元素ナノ合金排ガス浄化触媒 —地金価格9割カットでNO_x還元高活性と高耐久性の両立を実現—

概要

京都大学大学院理学研究科 北川宏 教授、草田康平 同特定助教（研究当時、現：京都大学白眉センター特准教授）、信州大学先鋭領域融合研究群 先鋭材料研究所 古山通久 教授、名古屋大学大学院工学研究科 永岡勝俊 教授、九州大学大学院工学研究院 松村晶 教授らの研究グループは、自動車排ガス⁽¹⁾浄化に対して最も高い性能を有するロジウム（Rh）を凌駕する、高耐久な多元素ナノ合金触媒の開発に成功しました。Rhは産業上極めて重要な戦略元素であり、窒素酸化物（NO_x）⁽²⁾を唯一浄化できることから、産出量の9割以上が自動車の排ガス浄化用触媒に使用されています。しかしながら、昨今の世界的な自動車排ガスのさらなる規制強化（ユーロ6からユーロ7⁽³⁾へ）のために、稀少なRhの需要が非常に高まり、2021年1月には過去最高の1グラム約76,000円を記録しました。このような背景の下、自動車工業界では、より安価でRhに匹敵する性能を持つ新しい物質の開発が強く求められています。本研究グループは過去にRhよりも資源量が豊富なパラジウム（Pd）とルテニウム（Ru）を初めて原子レベルで混ぜることに成功し、自動車排ガスの主成分であるNO_xの浄化に対する触媒活性がRhを凌駕することを発見しました。しかし、このPdRuナノ合金は高温下での排ガス浄化反応では構造が崩れ、活性劣化を引き起こすことが問題でした。今回、このPdRuに第3の元素を加えることで配置エントロピー⁽⁴⁾を増大させ、高温での固溶体⁽⁵⁾構造を安定化させた種々のナノ合金の開発に成功し、PdRuイリジウム（Ir）ナノ合金がPdRuおよびRhよりも高活性かつ、高耐久性であることを発見しました。

本成果は、2021年3月10日に独国の国際学術誌「Advanced Materials」にオンライン掲載されます。また、物質基本特許として「多元系固溶体微粒子及びその製造方法並びに触媒（国際出願番号PCT/JP2017/008058）」を出願中（US登録済：登録番号10639723）（出願人：京都大学）で、現在、複数の自動車・自動二輪製造メーカーと共同研究を進めています。



PdRuM 固溶ナノ合金排ガス浄化触媒

1. 背景

1970年代から世界的に自動車の排気ガスによる汚染物質の排出削減の努力が続けられています。主な排ガス成分の一酸化炭素 (CO)、未燃の炭化水素 (Hydrocarbon : HC)、窒素酸化物 (NO_x) の3種類の有毒ガスを同時に浄化する三元触媒⁽⁶⁾が開発された後、ロジウム (Rh) は自動車産業に欠かせない元素となりました。なぜなら Rh は他の元素に比べ、三元触媒反応中において極めて高い NO_x 浄化性能を示すからです。しかしながら、Rh は希少で高価で、その価格変動も大きい金属で、2021年1月には過去最高の1グラム約76,000円を記録しました (同時期の1グラムあたりの金価格は約7,000円、白金は約4,000円)。また、自動車の排ガス規制は世界的に年々厳しくなっており、単に貴金属量を増やすだけでは規制値をクリアできなくなると言われていることから、Rh を凌駕する NO_x 浄化性能を持つ、新しい物質の開発が求められています。

本研究グループは過去に Rh よりも資源量が豊富なパラジウム (Pd) とルテニウム (Ru) を初めて原子レベルで混ぜる固溶化に成功し、ナノ合金の電子状態を Rh に近づけることで、NO_x の浄化に対する触媒活性が Rh を凌駕することを発見しました。しかし、検討を進めるにつれて、この PdRu 二元系ナノ合金は元々原子レベルでは混ざらない組み合わせであるため、高温に曝される三元触媒反応においては原子の拡散が著しくなり、次第に固溶構造が崩れ、活性劣化を引き起こすことがわかりました。この問題を解決するため、本研究グループは高温で固溶構造の安定化を狙ってナノ合金を多元素することに取り組みました。系のエネルギーを示す式の1つとして、ギブズの自由エネルギー (G)⁽⁷⁾があります。これは、 $G=H-TS$ で表され、 H はエンタルピー、 T は温度、 S はエントロピーを示します。今回の場合、 H は合金に含まれる金属元素の親和性によって決定され、 S は元素数と組成に依存し、元素数が増えると結晶構造内で同じサイトを占める元素の場合の数 (元素数が増えると結晶構造内で一つの元素の隣にどの元素が並ぶかの選択肢)が増えるため、 S は増大します。ギブズの自由エネルギーの式で S は温度 T に比例するため、 S が大きくなると G が減少し固溶体構造が安定化することになります。そこで、本研究では過去に開発した PdRu ナノ合金に第3の元素を加えた三元系 PdRuM ナノ合金 (M = 第3元素) の開発とその排ガス浄化性能について検討しました。

2. 研究手法・成果

本研究では過去に開発した PdRu ナノ合金に第3の元素としてイリジウム (Ir)、Rh、白金 (Pt)、銀 (Ag)、金 (Au) を加えた三元系 PdRuM ナノ合金の開発に着目しました。PdRuM ナノ合金は非平衡化学的還元法⁽⁸⁾により合成しました。

これまで本研究グループは、この合成方法を用いて、バルクでは混ざらない金属の組み合わせで原子レベルに混ざった (固溶体) ナノ合金粒子などを開発しており、今回は類似の手法を用いて、Pd と Ru、そして第3元素を均一に原子レベルで混合しました。具体的には、各金属イオンを含んだ溶液を、十分に加熱された還元剤溶液⁽⁹⁾に徐々に噴霧することにより、非平衡状態で3種の金属イオンを瞬間的に同時に還元します。還元により生成した各原子が溶液内で凝集する過程を保護剤で抑制し、ナノサイズの合金粒子を合成しました。

ナノ合金の結晶構造や電子状態は、原子分解能走査透過型電子顕微鏡⁽¹⁰⁾および大型放射光施設 SPring-8⁽¹¹⁾の BL02B2 における放射光粉末 X 線回折実験や BL15XU の硬 X 線光電子分光で、排ガス浄化触媒活性は固定床流通式⁽¹²⁾の反応装置で自動車の排ガスを模擬した混合ガスを用いて調べました。合成した PdRuM ナノ合金触媒の性能を調べたところ、PdRuIr ナノ合金が PdRu および Rh よりも高活性かつ、高耐久性であることを発見しました。特に、排ガス規制で問題になっている低温領域の活性が高いこともわかりました。また、東北大学金属材料研究所のスーパーコンピューター MASAMUNE-IMR を用いて第一原理計算を行ったところ、三元系 PdRuM ナノ合金の固溶体構造が第3元素による配置のエントロピーの増大によって高温領域で安定化され

ることがわかり、PdRuIr の場合では二元系 PdRu と比較すると 900°Cも固溶構造の安定化温度を低下させることを明らかにしました。固溶体構造が安定化したことにより、PdRuIr ナノ合金触媒は 20 回触媒試験を繰り返しても全く活性が落ちないことがわかりました。2021 年 2 月現在の金属価格を参考に原価で比較した場合、PdRuIr (Pd:Ru:Ir=1:1:1) は Rh の約 10 パーセントの価格となり、9 割のコスト削減につながります。

3. 波及効果、今後の予定

本研究で開発された PdRuM ナノ合金は、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 ACCEL で株式会社フルヤ金属と量産化技術に関して共同開発し、すでに大量生産に向けたフロー型合成装置のパイロット機を導入し、1nm 級のナノ合金の安定量産化に成功しています。さらに厳しくなる排ガス規制に対応すべく、実用化に向けて複数の自動車・自動二輪製造メーカーと実機での耐久試験などの共同研究を実施中であり、今後は理論研究やインフォマティクスの活用などにより、高活性の起源を探るとともに、新たに改良された触媒の開発に取り組む予定です。本研究が波及することにより、より安価で高活性かつ高耐久性の排ガス浄化触媒が開発され普及に繋がれば、環境破壊の抑制に貢献できることが期待されます。また、本研究は多元素による配置エントロピーを活かした材料設計による結果であり、従来高温で構造変化により劣化していた材料の改良策として、排ガス浄化触媒以外の用途にも応用が可能と考えられます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は JST 戦略的創造研究推進事業 ACCEL 「元素間融合を基軸とする物質開発と応用展開」(研究代表者:北川 宏、プログラムマネージャー:岡部 晃博、研究開発期間:平成27年8月~令和3年3月、JPMJAC1501)、一部は JSPS 科学研究費助成事業 特別推進研究「非平衡合成による多元素ナノ合金の創製」(研究代表者:北川 宏、研究開発期間:令和2年8月~令和7年3月)、文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム事業の九州大学超顕微解析研究センターおよび NIMS 「微細構造解析プラットフォーム」の支援を受けて実施しました。

<用語解説>

(1) **自動車排ガス**: 自動車の走行に伴って排出されるガスです。窒素酸化物(注2)、一酸化炭素、未燃焼の燃料などを含みます。大気汚染などの環境問題を引き起こす原因となるため、排出が厳しく規制されており、規制値を満たさない車両は登録、販売ができません。

(2) **窒素酸化物 (NOx)**: エンジン内で燃料が燃焼する過程で、燃料中の窒素や空気中の窒素と酸素が高温に曝されることで発生します。NOx (ノックス) とも称されます。光化学スモッグや酸性雨の原因となり、人体に対しても有害です。

(3) **ユーロ 6、ユーロ 7**: 欧州で施行されている自動車排ガス規制の総称で、世界で最も厳しい基準として、他国でも参考にしている影響力が大きい基準です。現在はユーロ 6 が適用されていて、次の規制としてユーロ 7 (仮) が 2023~2024 年に開始することが有力視されています。

(4) **配置のエントロピー**: 統計力学において、系のエントロピー (乱雑さ) のうち、構成粒子の離散的な代

表位置に関連する部分です。例えば、合金中で原子が詰め込まれるやり方の数などを指します。

(5) **固溶体**：2種類以上の元素（金属の場合も非金属の場合もある）が互いに溶け合い、全体が均一の固相となっているものです。

(6) **三元触媒**：ガソリン車の排ガスに含まれる有害成分（窒素酸化物、一酸化炭素、炭化水素）を同時に浄化する触媒です。貴金属が活性成分として含まれており、特にロジウムは窒素酸化物の還元にとって必須の成分です。

(7) **ギブズの自由エネルギー**：熱力学や電気化学などで用いられる、等温等圧条件下で非膨張の仕事として取り出し可能なエネルギーを表す示量性状態量です。等温等圧条件下ではギブズ自由エネルギーは自発的に減少しようとします。すなわち、 G の変化が負であれば化学反応は自発的に起こります。さらに、ギブズエネルギーが極小の一定値を取ることは系が平衡状態にあることに等しくなります。

(8) **非平衡化学的還元法**：通常原子レベルでは混合しない合金系においても、異種の金属イオンを瞬時に還元することで、非平衡な状態の固溶ナノ合金を合成する方法です。

(9) **還元剤溶液**：金属イオンを還元して原子化し、ナノ粒子を合成することに用いる還元剤の溶液です。本研究ではトリエチレングリコールを用いました。

(10) **原子分解能走査透過型電子顕微鏡**：透過型電子顕微鏡の1つです。集束レンズによって細く絞った電子線プローブを試料上で走査し、各々の点での透過電子を検出することで像を得ます。空間分解能が原子サイズよりも小さいため、原子レベルでの粒子の観察を可能とします。本研究では九州大学超顕微研究センターのJEM-ARM200CFを利用しました。

(11) **大型放射光施設 SPring-8**：兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、利用者支援などは高輝度光科学研究センター（JASRI）が行っています。SPring-8の名前はSuper Photon ring-8 GeV（ギガ電子ボルト）に由来します。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、指向性が高く強力な電磁波のことです。SPring-8では、この放射光を用いて、ナノテクノロジーやバイオテクノロジー、産業利用まで幅広い研究が行われています。

(12) **固定床流通式**：固体の触媒を反応器の中央に固定し、反応ガスを流通させて反応させる方法です。

<研究者（草田）のコメント>

日本は資源の少ない国であり、あらゆる産業が外国の情勢によって影響を受けます。元素を自在に操る技術を確立することで、稀少元素の代替材料や、高性能な材料の開発を推進し、日本の産業に貢献しつつ、いま世界が抱えている問題に貢献できることを願っております。今回の自動車排ガス浄化は日本が得意とする技術でも

あるので、実用化に向けてさらに研究を進めていきたいと思います。

<論文タイトルと著者>

タイトル Highly Stable and Active Solid-Solution-Alloy Three-Way Catalyst by Utilizing Configurational-Entropy Effect

著者 Kohei Kusada, Dongshuang Wu, Yusuke Nanba, Michihisa Koyama, Tomokazu Yamamoto, Xuan Quy Tran, Takaaki Toriyama, Syo Matsumura, Ayano Ito, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka, Okkyun Seo, Chulho Song, Yanna Chen, Natalia Palina, Loku S.R. Kumara, Satoshi Hiroi, Osami Sakata, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, Hiroshi Kitagawa

掲載誌 Advanced Materials

DOI <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202005206>

<お問い合わせ先>

<研究に関するお問い合わせ>

北川 宏 (きたがわ ひろし)

京都大学 大学院理学研究科 教授

〒606-8502 京都府京都市左京区北白川追分町

TEL : 075-753-403 FAX : 075-753-4036

E-mail : [kitagawa\[at\]kuchem.kyoto-u.ac.jp](mailto:kitagawa[at]kuchem.kyoto-u.ac.jp)

草田 康平 (くさだ こうへい)

京都大学 白眉センター 特定准教授

〒606-8502 京都府京都市左京区北白川追分町

TEL : 075-753-4036 FAX : 075-753-4036

E-mail : [kusada\[at\]kuchem.kyoto-u.ac.jp](mailto:kusada[at]kuchem.kyoto-u.ac.jp)

古山 通久 (こやま みちひさ)

信州大学 先鋭領域融合研究群 先鋭材料研究所 教授

〒380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

E-mail : [koyama_michihisa\[at\]shinshu-u.ac.jp](mailto:koyama_michihisa[at]shinshu-u.ac.jp)

永岡 勝俊 (ながおか かつとし)

名古屋大学 大学院工学研究科 教授

〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

TEL : 052-789-3388

E-mail : [nagaoka.katsutoshi\[at\]material.nagoya-u.ac.jp](mailto:nagaoka.katsutoshi[at]material.nagoya-u.ac.jp)

松村 晶 (まつむら しょう)

九州大学 大学院工学研究院 教授

〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

E-mail : syo[at]nucl.kyushu-u.ac.jp

<JST 事業に関すること>

寺下 大地 (てらした だいち)

科学技術振興機構 戦略研究推進部

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

TEL : 03-6380-9130 FAX : 03-3222-2066

E-mail : suishinf[at]jst.go.jp

<報道に関するお問い合わせ>

京都大学総務部広報課 国際広報室

TEL : 075-753-5729 FAX : 075-753-2094

E-mail : comms[at]mail2.adm.kyoto-u.ac.jp

信州大学総務部総務課広報室

TEL : 0263-37-3056 FAX : 0263-37-2182

E-mail : shinhp[at]shinshu-u.ac.jp

名古屋大学管理部総務課広報室

TEL : 052-789-3058 FAX : 052-789-2019

E-mail : nu_research[at]adm.nagoya-u.ac.jp

九州大学 広報室

TEL : 092-802-2130 FAX : 092-802-2139

E-mail : koho[at]jimu.kyushu-u.ac.jp

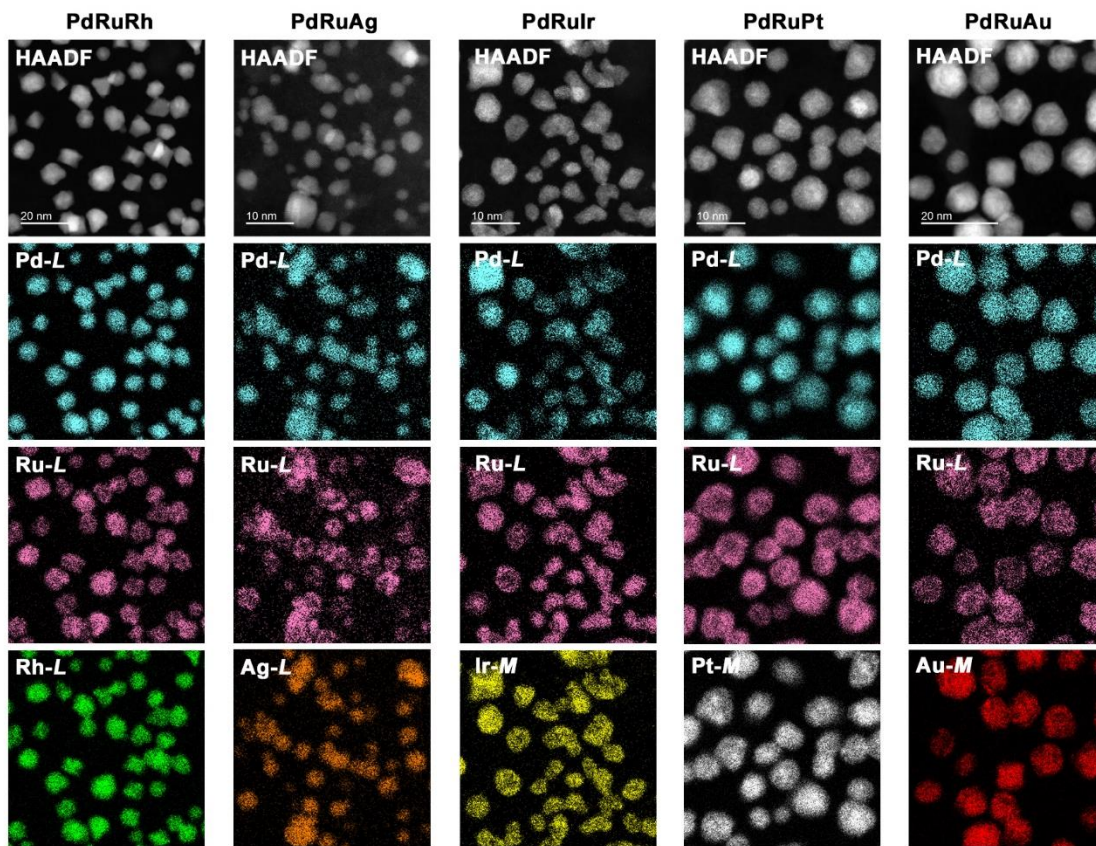
科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

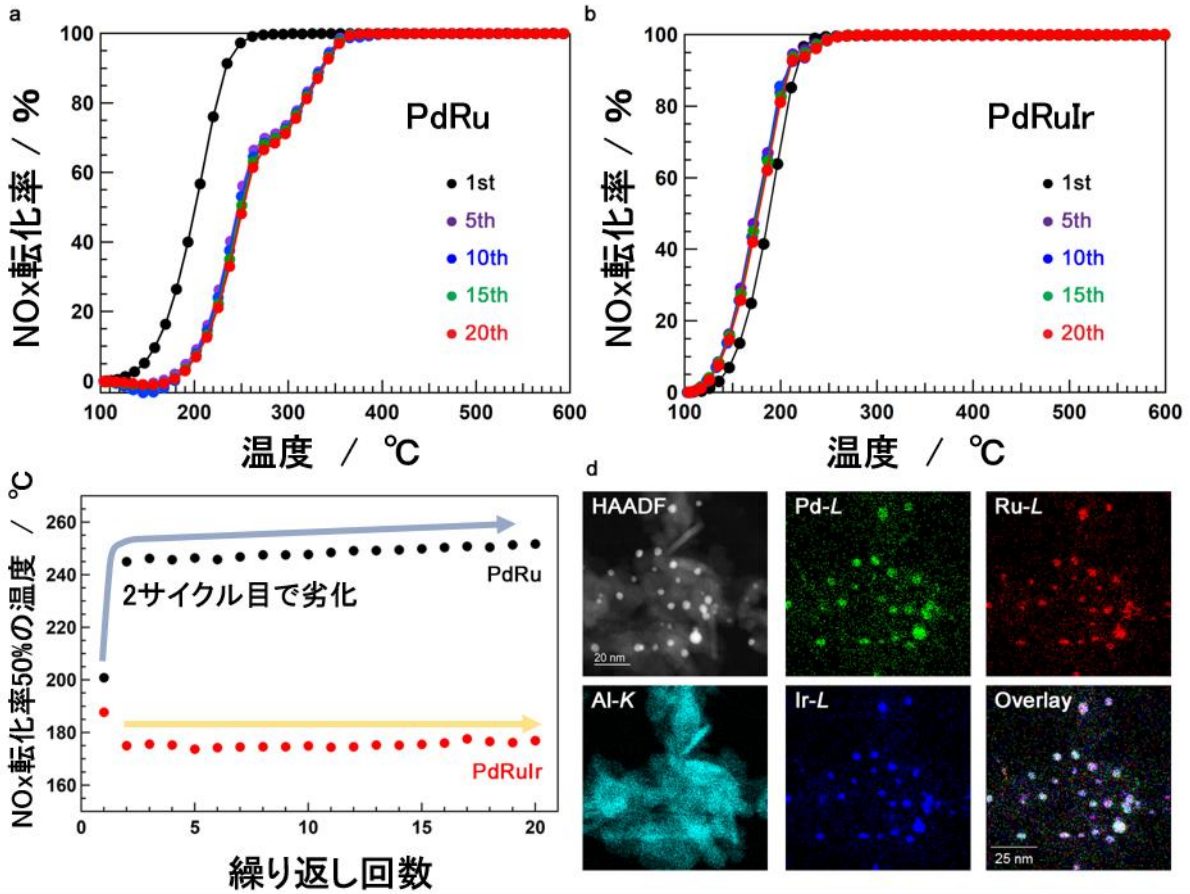
TEL : 03-5214-8404 FAX : 03-5214-8432

E-mail : jstkoho[at]jst.go.jp

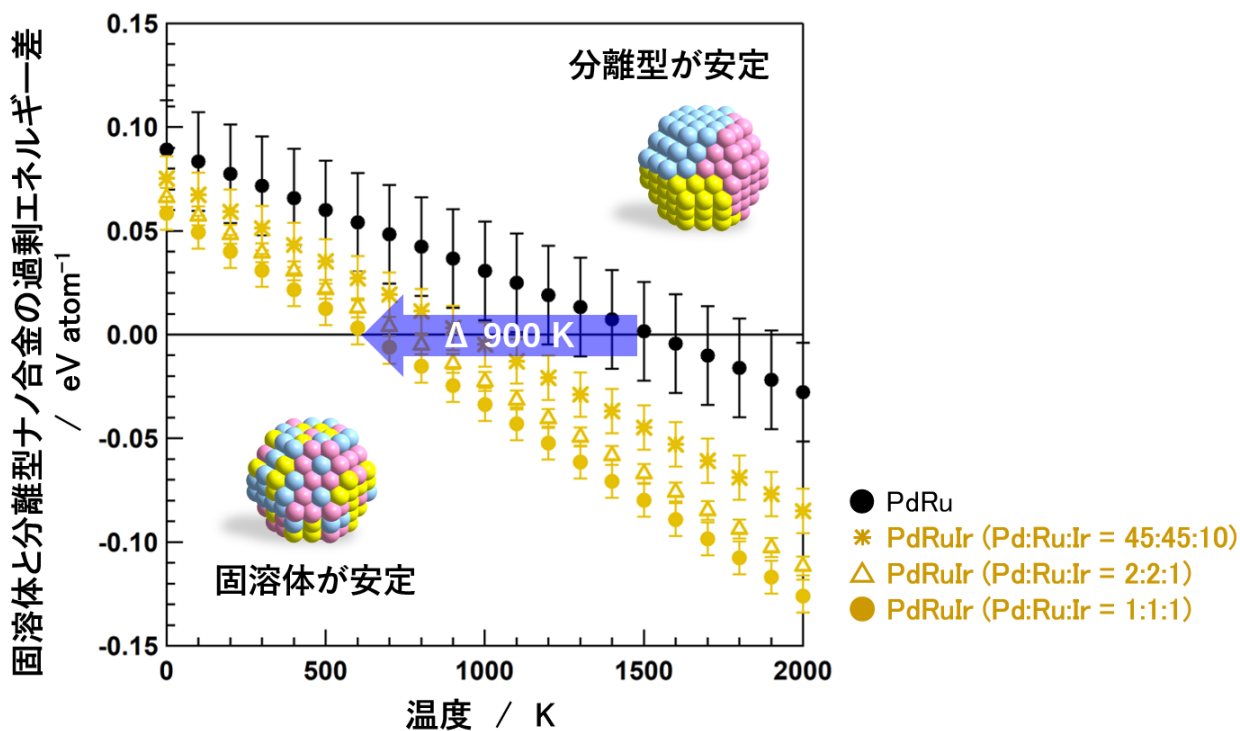
< 参考図表 >



合成された PdRuM ナノ合金の走査透過電子顕微鏡法の円環状検出器による暗視野像とエネルギー分散型 X 線分光法による各元素マップ。各ナノ合金粒子内で 3 元素が混合していることがわかる。



PdRu および PdRuIr ナノ合金触媒（1wt%を γ - Al_2O_3 に担持した触媒を使用）の三元触媒サイクル試験での NO_x 転化率(a,b,c)と 20 サイクル後の PdRuIr ナノ合金触媒の構造(d)。PdRuIr ナノ合金は活性劣化を示さず、元素マップより 20 サイクル後も 3 元素が 1 つの粒子内に均一に存在しており、固溶体構造が維持されていることがわかる。



ナノ粒子モデルを用いた第一原理計算による固溶体相の安定性の評価結果。過剰エネルギー差が負の値の場合、固溶体構造が安定であり、第3元素を増やすほど配置のエントロピーの増大によって高温領域で安定化されることがわかります。PdRuIr の場合では二元系 PdRu と比較すると 900°C も固溶構造の安定化温度を低下させることを明らかにしました。