

戦略的創造研究推進事業 ACCEL

研究開発課題

「元素間融合を基軸とする物質開発と応用展開」

研究開発終了報告書

(延長分追記版)

研究代表者 氏名 北川 宏

プログラムマネージャー 氏名 岡部 晃博

1. 研究開発成果

1-1. 実施概要

不安定な同位体を除き、使用可能な 80 種類前後の元素の中で、合金の組み合わせは 2 元系だけでも 1,200 余りある。その内、室温で固溶する（ランダムに且つ均一に物質中に各元素が分布する）合金の割合は全体の僅か 30% 程度であり、大部分は相分離する合金系である。バルクでは相容れない元素同士を原子レベルで混ぜ合わせる事が出来たなら、2 元系だけでも 800 以上の未知の新物質が誕生することになる。

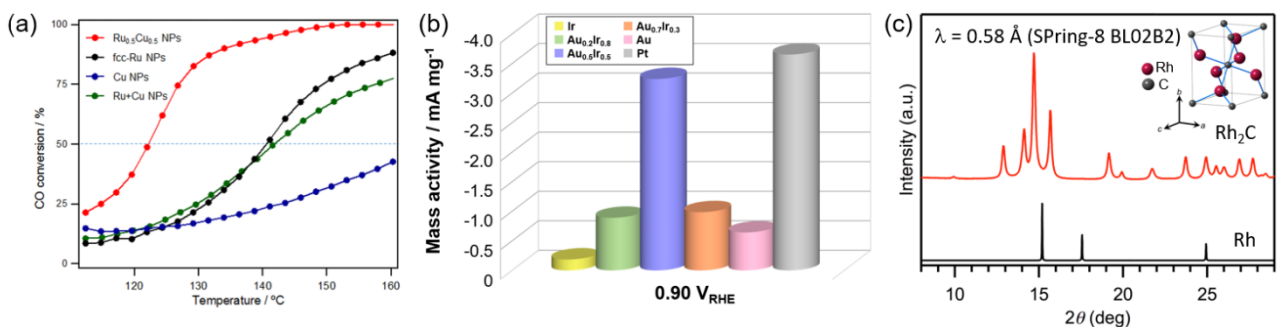
研究代表者の北川宏は、水素プロセス法により、本来相容れない白金とパラジウムを原子レベルで固溶させることに成功し、固溶型ナノ合金 $Pd_{1-x}Pt_x$ ($0 < x < 1$) が Pd を凌ぐ水素吸蔵能を有することを発見した。これを機に、バルク状態では相分離する金属元素の組み合わせを原子レベルで固溶化させること（元素間融合）による新物質開発に着手した。2010 年には、元素周期表上でパラジウムの両隣に位置する銀とロジウムを原子レベルで固溶させることに世界で初めて成功し、Ag-Rh 固溶型ナノ合金がパラジウムと類似の性質を有することを見出した。謂わば「現代の錬金術」とも言える成果であり、「人工パラジウム」、「擬パラジウム」として世界中で広く報道された。これが契機となり、2011 年に本 ACCEL プログラムの前身プログラムである JST-CREST 研究に「元素間融合を基軸とする新物質創製と機能性材料開発」の課題が採択され、2014 年にバルクでは 1000°C 以上の高温領域でも固溶相を形成しないパラジウム (Pd) とルテニウム (Ru) が原子レベルで固溶した新規合金ナノ粒子の創製に成功し、この新規合金ナノ粒子が、Pd や Ru のナノ粒子よりも高い一酸化炭素 (CO) 酸化活性を有すること (J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 1864-1871)、そしてその合金が元素周期表上で Pd と Ru の間に位置するロジウム (Rh) に類似した電子状態を有し、Rh ナノ粒子を凌ぐ自動車排ガス浄化反応活性を有すること (Sci. Rep. 2016, 6, 28265) を見出した。Rh は自動車排ガス浄化には不可欠な元素であるが、その価格は高価且つ、不安定であるため、代替触媒が強く求められている。しかしながら、北川らが開発した PdRu 自動車排ガス浄化触媒は繰り返しの使用により、その固溶体構造が崩れ活性が劣化していくことが分かった。

本 ACCEL プログラム (2015 年 8 月～) では、構造・物性予測を基に、バルク状態では相分離する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）で革新的なナノ合金触媒の開発を行うと共に、安定量産製造技術を確認しサンプルを提供することで潜在ユーザーである企業との協業に導くことを目的とした。プロジェクト前半は顕在化用途として特に自動車排ガス触媒

に着目し研究を行った。北川 G による半経験的な手法と中西 G・古山 G による第一原理シミュレーションを用いた理論予測・解析により、PdRu 合金に他の元素を加えた多元系 PdRu 固溶型ナノ合金触媒を開発した。多元系とすることで設計の幅は大きく広がり、例えば PdRuX (X は Pd、Ru 以外の元素) のように 3 元系に限定した場合でも、理論予測・解析に基づく第 3 元素 (X) の選択により耐熱性や触媒



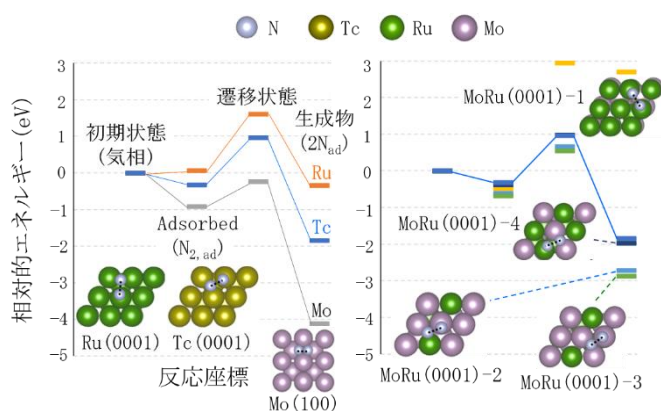
性能が大きく向上する材料を見出すことができた(Adv. Mater., 2021, 33, 2005206)。社会実装に向けては、3 元素に限定せずに多元系 PdRu 固溶型ナノ合金触媒を設計することで、高温反応条件における固溶構造の崩壊を完全抑制することに成功し、自動車メーカー企業による実機試験を進めた。また、北川 G とフルヤ金属 G で安定量産製造技術の確立を目指し、バッチ式技術およびソルボサーマル連続フロー型合成装置の開発に成功した(プレスリリース：固溶ナノ合金の量産化技術を確立～大気汚染物質や温室効果ガスの排出削減により持続可能な社会の実現に貢献～、2019 年 9 月 30 日)。この技術は安定量産を可能にただけでなく、固溶ナノ合金の小粒径化も可能とし、1nm 級のナノ合金触媒の作製にも成功した。また、永岡 G による種々の触媒反応への展開により、化学プロセス触媒などの潜在用途開発も行った。その他、松村 G・山室 G・坂田 G による電子顕微鏡・中性子・放射光分析を用いた固溶化度を規定する方法論の確立や触媒の分析が着手され、本プロジェクトオリジナルの新しい材料・概念開発を行った。プログラム後半の 2017 年 6 月からは新たに羽田 G が加わり、ナノ合金触媒の反応環境下での解析が行われ、触媒開発が実験・理論面共に促進された。さらに顕在化用途であった排ガス浄化触媒に加え、潜在用途として化学プロセス触媒、電極触媒にも注力し、バルク状態では相分離する金属元素の組み合わせを元素間融合技術により新規ナノ合金の開発を行った。例えば、元素周期表で Pt の両隣りにある元素である Ir と Au はバルクでは不混和であり、それぞれ単金属では酸素還元反応 (ORR) に対して活性を示さないが、AuIr 新規固溶ナノ合金の合成に成功し、Au : Ir = 1 : 1 の新規固溶ナノ合金は Pt に匹敵する ORR 活性を示すことを明らかとした (Chem. Sci., 2019, 10, 652–656)。また Au–Ru は Au を固溶させることで Ru の OER における耐久性を向上させることに成功し (Chemical Science, 2019, 10, 5133–5137)、ある一定の組成では fcc 構造と hcp 構造の作り分けに成功した (Nat. Commun., 2018, 9, 510)。このような合金の結晶構造の作り分けはこれまでに世界的に報告例もなく、極めて新規性の高い成果であり、結晶構造が新たなナノ合金物質設計の自由度となりうることを示した。また、卑金属と貴金属の組み合わせとしては、卑金属である Cu と貴金属 Ru または Ir の新規固溶ナノ合金を開発した。Cu を固溶させることで、Cu–Ru は CO 酸化反応活性 (J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, 4643–4646; Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 1–6) を、Cu–Ir は ORR および酸素発生反応 (OER) 活性を向上させることに成功した (Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 4505–4509)。さらに、d 電子と sp 電子の混成による物質開発を展開するため、貴金属と典型元素の組み合わせにも着目した。中西 G は第一原理計算を用いて Ru–B が Rh 様の電子状態・物性を示すことを予測し、軽元素を含めた物質開発の有用性を確認した (特願 2017-014554)。Pd–B ナノ合金はバルクでは存在しない hcp 様の結晶構造を有し、B の 2p 軌道と Pd の 4d 軌道の混成により、Pd ナノ粒子の強い常磁性磁化率が抑制されることを示した (Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 6578–6582)。また、バルクでは決して混じりあわない Rh と C を組み合わせることにも成功した。液相還元法におい



図(左)CuRu 固溶ナノ合金と Cu および Ru ナノ粒子の CO 酸化反応活性の比較、(中)AuIr 固溶ナノ合金と Pt ナノ粒子の酸素還元反応活性の比較、(右)Rh₂C ナノ粒子の X 線回折パターンと結晶構造

て有機酸化剤を Rh の還元抑制剤および炭素の供給源として用いることで、新規の Rh 炭化物 Rh₂C の合成に成功した。得られた Rh₂C は Rh よりも高い水素発生反応 (HER) 活性を示し、それは Pt に匹敵することが明らかとなった (J. Am. Chem. Soc., 2020, 142, 1247-1253)。

また、元素間融合技術を用いた高い活性を示す固溶ナノ合金触媒の理論的探索を実施した。具体的に擬テクネチウム (Tc) となりうる元素の組み合わせを探索し、その熱力学安定性および触媒活性を評価した。Tc はすべての同位体が放射性の元素であり、その機能は極めて限定的にしか知られていない元素である。これはすべての Tc の同位体が放射性元素であり、安定な同位体は存在しないためである。目的の性質・特徴を元素間の原子レベルでの混合によってデザインするという状態密度 (Density of states : DOS) エンジニアリングのコンセプトに基づき、遷移金属の組み合わせによって Tc テクネチウムと同様の状態密度を再現し、擬 Tc の候補となる合金を探索した。第一原理計算から元素周期表において、Tc の隣に位置するモリブデン (Mo) とルテニウム (Ru) の組み合わせによって擬 Tc が得られる可能性があり、固溶型 Mo-Ru 合金は N₂ 解離のエネルギー障壁や反応物と生成物のエネルギー差について Mo および Ru とは異なる値を示し、Tc に近い値を示した。DOS エンジニアリングの観点から予測した Mo-Ru 合金は目的である Tc と同じ性質・特徴を示すことが理論的に示され、特にアンモニア合成触媒として有望な活性を有することが予測された (Chem. Sci., 2019, 10, 5461-5469)。



図：第一原理計算による擬テクネチウム(触媒活性)の予測

2. 社会実装／実用化に向けた取組

2-1. 実施概要

固溶型ナノ合金の社会実装に向け、①材料設計、②量産化技術、③用途選定を重要課題とした取り組みを実施。現行使用されている貴金属の代替材料が望まれる顕在化用途から、今後新たな材料の展開が望まれる潜在用途まで含め、ユーザーニーズを迅速かつ的確に反映する研究開発を促進した。各重要課題についての検討内容具体化、効率的に解決するための適切な役割分担、効果的な情報共有と対応が実施できる体制を構築し、5年間で迅速に社会実装に向けた成果を挙げることを可能にした。

①材料設計については、材料開発 (北川 G)、反応評価 (永岡 G)、触媒反応解析 (羽田 G)、理論予測 (中西 G)、理論解析 (古山 G) の各 G 間で相互に検討結果をフィードバックし、触媒活性や耐久性向上のための設計指針を構築した。

②量産化技術については、新規材料の合成法を速やかに量産化技術に導くため、量産化技術 (フルヤ金属 G) の担当者を材料開発担当の北川 G に派遣して共同での開発を実施。これにより、従来困難とされていた液相還元法による固溶型ナノ合金の連続生産プロセスを構築した。

③用途開発については、ユーザーから得た情報を担当者間で毎月共有化し、ユーザー情報に基づいて検討内容の策定と修正を都度実施。それぞれの課題に関して、対象となるユーザーからの定期的なヒアリングと要望に応じてサンプルを提供した。ヒアリング結果とユーザーのサンプル評価結果から、

排ガス浄化触媒用途（二輪、四輪、メタン除去）、化学触媒用途（水添反応）、電極触媒用途（水電解）を、社会実装に向けた用途の候補として選定した。

ユーザーとなる企業の開発を基礎検討、探索、実用検討、量産検討、製品化の5つのステージに分類し、基礎検討、探索、実用検討までのステージを本プログラムとしての社会実装に向けた検討ターゲットとして設定した。特に二輪および四輪用の排ガス浄化触媒、水添反応触媒について量産検討の候補となるプロトタイプ触媒を提供するに至った。

社会実装に向けた達成状況

開発ステージ	社会実装				
	基礎検討	探索	実用検討	量産検討	製品化
期間	1~3年	2年	1年	1年	
内容	仮説設定	市場評価	特定顧客評価	試験導入	上市
検討	ニーズ調査 性能向上	サンプルワーク 顧客評価	特定顧客向け 最適化	仕様確認	
製造技術	ラボ	ベンチ	ベンチパイロット	実機試作	実生産
コスト評価	コスト超概算	コスト概算	コスト試算	コスト精査	
排ガス触媒	(二輪・四輪) (メタン除去)				
水添触媒					
電極触媒					

(2021年7月追記)

1. 実施概要および主な成果

1-1. 実施概要と主な成果

本研究開発全体では、構造・物性予測を基に、バルク状態では相分離する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）で革新的ナノ合金触媒の開発を行うと共に、安定量産製造技術を確認しサンプルを提供することで潜在ユーザーである企業との協業に導くことができるかを実証した。バルク状態では相分離する元素からなる固溶型ナノ合金の用途として、顕在化用途および潜在用途に大別し、それぞれに向けたビジョン、シナリオを提案した。顕在化用途とは自動車排ガス触媒や燃料電池電極触媒、VOC分解触媒等の触媒用途であり、現行で貴金属触媒を使用しており、さらには今後も貴金属触媒をベースとする事業展開が前提となっている用途である。潜在用途とは、高効率触媒によるイノベーションを前提とするような化学プロセス、触媒用途として特にこれまで使用が難しかった特殊環境下での触媒利用等が挙げられる。

以下の2つを顕在化用途と潜在用途に共通するPOCとして設定し、実証した。

(1) 理論による構造・物性予測に基づき設計した新規固溶型ナノ合金の創出により、各用途の課題を解決する。(2) 創出した新規固溶型ナノ合金の安定量産製造技術を確認し、サンプルを提供することで、潜在ユーザーである企業との協業に導く。

本研究開発の重要課題と考えている用途選定、材料設計手法開発、量産化技術開発の3つの課題に照準を絞った第6年次の研究開発の成果を以下に示す。顕在化用途として挙げられている自動車排ガス触媒に関しては、これまでACCELプロジェクトの中心に据えていたPdRuナノ合金に関する成果を論文化し発表した。PdRuナノ合金はRhを凌駕するNO_x還元活性を示していたが、不混和な組み合わせであるため、高温に曝されることで相分離し活性が低下することが問題であった。これに第三元素を混ぜ込むことにより、混合エンタルピーに加え配置エントロピーの効果を利用することで、高温で固溶構造を安定化し、高いNO_x還元活性を維持しつつ、繰り返し使用しても活性劣化のないPdRuIrナノ合金の開発に成功した(Adv. Mater., 2021, 33, 2005206)。また、この合金は本プロジェクトで開発した連続フロー型ソルボサーマル反応装置でのスケールアップ合成にも成功している(J. Phys. Chem. C, 2021, 125, 458-463)。さらに今年度はプロジェクト後半で開発された多元素ナノ合金、特に白金族で構成される白金族ハイエントロピー合金(PGM-HEA)ナノ粒子の用途開発を行った。五元系IrPdPtRhRuナノ合金は水電解のカソード反応である水素発生反応(HER)において、酸性、アルカリ性どちらにおいても極めて高い活性を示すことが分かり、単金属や二元系合金で良く用いられるd-バンド重心と触媒活性の線形的な相関から逸脱して、遥かに高い活性を示すことが分かった(Chem. Sci., 2020, 11, 12731-12736)。また、白金族全6元素を含んだIrOsPdPtRhRuナノ合金がエタノール酸化反応電極触媒として、既報の触媒と比較して記録的に高い活性を示すだけでなく、従来の単純な金属触媒では達成できなかった12電子完全酸化反応が進行していることを明らかにした(J. Am. Chem. Soc., 2020, 142, 13833-13838)。これは、PGM-HEAは各構成元素それぞれが特異な素反応に対して高活性を示す白金族であり、かつ且つそれらが原子レベルで混合することで粒子表面に多彩な吸着サイトを有するため、複雑な反応の各素反応を協奏的に促進させたものと考えられる。このように多元素ナノ合金が種々の反応に対し高い触媒性能を示す可能性を示唆すると同時に、これらの開発には今後インフォマティクスの活用が効果的であることを見出した。