

非平衡合成法による多元素ナノ合金の作製と応用展開

Non-equilibrium Synthesis for Multi-element Solid-solution Nano-alloys

京大院理

Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ. °Hiroshi Kitagawa

E-mail: kitagawa@kuchem.kyoto-u.ac.jp

金属や合金のナノ結晶は触媒や光学材料など様々な用途として活発に研究されている。その物性制御の手法は、初期の頃からの「サイズ」は勿論のこと、最近では「形状」や「合金形態」など多岐にわたっており、より高機能、高性能なナノ材料が開発されている。一方、結晶構造は物性に大きく影響する要因の一つであるが、金属状態図にあるように、元素の種類や合金組成、温度・圧力の状態により安定な結晶構造が一義的に決まるため、構成元素を変えずに結晶構造を自在に制御することはこれまで達成されていなかった。本講演では、多元素ナノ合金に関する合成手法と機能・物性に関する研究を紹介する。

我々は、バルク状態では相分離する金属元素の組み合わせを、非平衡合成、ナノサイズ化、水素プロセス法などの手法により、原子レベルで固溶化させる研究を世界に先駆けて実施してきた。2014年には、天然ロジウムの NO_x 還元触媒活性を凌ぐ人工擬ロジウム合金 (Pd-Ru) の開発に成功した。共同研究者の NIMS の古山通久らは密度汎関数理論に基づき PdRu 固溶合金の電子状態を理論的に検討した。その結果 PdRu 固溶合金の電子状態は、予想通り Rh と非常によく似たバンド幅や状態密度を示すことが明らかとなった。また、PdRu 固溶合金が示す電子状態は Pd と Ru のその単純な足し合せではなく、Pd と Ru が原子レベルで混合した固溶体を形成することで初めて発現するということがわかった。この結果は PdRu 固溶ナノ合金が電子的に Rh と同等の特徴を備えること、すなわち「擬似ロジウム」として振る舞うことで NO_x の解離を促進し、優れた三元触媒活性を実現していることを示している。

しかしながら、自動車の排ガス浄化触媒として求められる 1000 °C耐熱性・耐久性は無く、そこで第三元素添加による熱安定性を試みた結果、1000 °C耐久性を有する幾つかの Pd-Ru-M 固溶ナノ合金触媒の開発に成功した。スパコンによる第一原理による全電子計算により、201 個の原子から構成されるナノ合金系では第 3 元素の添加が 1200 K にも及ぶ固溶型合金の安定化をもたらすことを明らかにした。多元素高エントロピー効果は通常 5 元系合金からとされているが、ナノ合金では配置エントロピーに加えて、振動エントロピーや表面エントロピーがバルクよりも大きく寄与することが期待され、ナノ合金における多元素高エントロピー効果は、バルク合金系とは異なり、3 元系以上の合金から固溶合金の安定性に大きく寄与することが予想される。最近では更なる高エントロピー多元系ナノ合金の開発に成功している。当日はこれら合金の安定量産化技術や触媒に関わる応用展開についても議論する。