

非平衡合成法を用いた固溶化と相制御による機能性金属ナノ粒子の開発

(京大白眉セ・JST さきがけ・京大院理・京大 iCeMS) ○草田 康平

Development of Functional Metal Nanoparticles by Solid Solution and Phase Control through Non-equilibrium Synthesis (*Hakubi Center, Kyoto Univ., JST-PRESTO, Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ., iCeMS, Kyoto Univ.*) ○Kohei Kusada

Metal nanoparticles, which are small particles that range around 10^{-9} meters in size, show unique physical and chemical properties. Although many kinds of synthesis techniques controlling their particle size and shapes have been developed to tune their properties, it was difficult to obtain the nanoparticles having a nonequilibrium phase. We have developed nonequilibrium synthesis with chemical reduction methods and obtained a variety of novel metal nanoparticles such as solid-solution alloys consisting of immiscible elements in the phase diagram, multi-element solid-solution alloys, and metal nanoparticles with a selectively controlled crystal structure. These nanoparticles exhibit superior properties including catalysis to conventional metal nanoparticles. Their syntheses, structures, and properties will be introduced in the presentation.

Keywords : Metal nanoparticles; Solid-solution Alloy; Phase control; Catalysis; Multi elements

金属ナノ粒子は 10^{-9} m 程度の粒径を有する微粒子であり、バルクに比べ構成原子が少ないこと、比表面積が大きいことなどから、バルクとは異なる物理的・化学的性質を示す。これまでに、その物性制御を目的に、サイズ、形状などを精密に制御する合成方法が確立されている。しかし、その多くはバルクの金属状態図に従った物質開発であり、それを逸脱することで金属ナノ粒子における機能性新規物質開発の可能性があった。我々は、化学的な手法で非平衡合成法を開発することにより、バルクでは非混和な元素を固溶させたナノ合金や、多元素を固溶させたナノ合金、またバルク平衡状態図にない結晶構造を有する金属ナノ粒子などを多数開発し、古くから構築されてきたバルクの状態図から逸脱した新物質開発を推進している。これらの物質は従来の金属ナノ粒子とは異なる物性を示しており、金属ナノ粒子における新物質開発の有用性を見出した。本発表では関連する研究成果の中からいくつか取り上げ紹介する。

一つ目は、非平衡合成法を用いた新規固溶ナノ合金の合成と機能開拓である。我々の身の回りには様々な合金材料が存在し、快適な生活を支えている。しかしながら、元素周期表に利用可能な金属元素は約 60 種存在するにもかかわらず、実際にはそのほとんどは任意の組成で混ぜ合わせることができない。つまり、2 元系から多元系合金まで数えきれないほどの未開拓物質が存在する。我々は化学的還元法を利用して異種の金属イオンを瞬時に同時還元することで、これまで合成が不可能だった多様な固溶ナノ合金の合成に成功した。多様な元素を任意に混合できることにより、合金の電子状態を制御し、所望の物性を有する物質開発が可能となる。例えば、Rh は窒素酸化物の (NO_x) 還元の高い触媒活性を示し、大気汚染などの環境問題を引き起こす原

因となる自動車排ガスに含まれる NO_x、一酸化炭素 (CO)、未燃焼の燃料 (炭化水素) を同時に浄化する三元触媒に必須の元素である。しかしながら、Rh は希少元素の一つであり、その価格は近年高騰しているため、Rh に匹敵する性能を持つ代替物質の開発が求められている。元素周期表上で、Ru、Rh、Pd は順に並んでいることから、Pd と Ru が 1 : 1 で固溶した合金はその間に位置する Rh に類似した電子状態・物性を示すことが期待されるが、固溶体は得られていなかった。我々が合成した PdRu ナノ合金は Rh の電子状態に酷似していることが DFT 計算で明らかになり、その三元触媒反応における NO_x 還元能は天然の Rh を上回るものであることを発見した^{1,2)}。さらに、固溶体構造の熱耐久性を向上させるため、この PdRu に第 3 の元素を加え、多元素化することで配置エントロピーを増大させた種々のナノ合金の開発に成功した。PdRuIr ナノ合金は三元触媒反応の NO_x 還元において、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た³⁾。また、多元素化による物質開発として、白金族全 6 元素を均一に固溶化した白金族ハイエントロピー合金ナノ粒子を初めて合成することにも成功し、極めて高い電気化学的エタノール酸化触媒活性があることを明らかにすることで、多元素ナノ合金が従来の合金ナノ材料と異なる物性を示すことを見出した⁴⁾。これらの固溶ナノ合金のフロー合成装置の開発にも成功した⁵⁾。

2 つ目は金属ナノ粒子における選択的結晶構造制御と機能開拓である。多くの金属は体心立方構造 (bcc)、六方最密構造 (hcp)、面心立方構造 (fcc) の 3 つ構造の何れかを有し、それは各金属の全電子エネルギーによって決定される。結晶構造が異なればその電子状態は変化するため、物性も異なる。例えば、バルクの Ru は全温度領域で hcp しか存在せず、Ru ナノ粒子も hcp 構造を有し、CO 酸化反応に対して優れた触媒能を示すことが知られていた。我々は化学的還元法において金属前駆体の種類を変えることで、fcc の Ru ナノ粒子を初めて合成することに成功し、fcc は hcp よりも高い CO 酸化活性を有することを明らかにした⁶⁾。また、fcc の Au と hcp の Ru の固溶ナノ合金において、還元速度を精密に制御することでナノ粒子全体の結晶構造を選択的に制御できることを発見した⁷⁾。これらの結果から、これまで制御不可能と考えられていた「結晶構造」が金属ナノ材料設計の新たな自由度になり得ることを示した。

1) 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, K. Kusada, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 1864-1871. 2) A Synthetic Pseudo-Rh: NO_x Reduction Activity and Electronic Structure of Pd-Ru Solid-solution Alloy Nanoparticles, K. Sato, et al., *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 28265. 3) Highly Stable and Active Solid-Solution-Alloy Three-Way Catalyst by Utilizing Configurational-Entropy Effect, K. Kusada, et al., *Adv. Mater.*, **2021**, 33, 2005206. 4) Platinum-Group-Metal High-Entropy-Alloy Nanoparticles, D. Wu, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 13833-13838. 5) Nonequilibrium Flow-Synthesis of Solid-Solution Alloy Nanoparticles: From Immiscible Binary to High-Entropy Alloys, K. Kusada, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125, 458-463. 6) Discovery of Face-centered Cubic Ruthenium Nanoparticles: Facile Size-controlled Synthesis using the Chemical Reduction Method, K. Kusada, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 5493-5496. 7) Selective control of fcc and hcp crystal structures in Au-Ru solid-solution alloy nanoparticles, Q. Zhang, et al., *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 510.