

元素間融合を基軸とする新物質創製と 機能性材料開発

独立行政法人科学技術振興機構 CREST 研究総括「玉尾皓平」
研究領域「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」

研究プロジェクト期間：平成23年10月～平成29年3月



研究代表者

北川 宏 (京大院理)



主たる共同研究者

松村 晶、永岡 勝俊、古山 通久、山室 修

(九大院工)

(大分大工)

(九大稲盛セ)

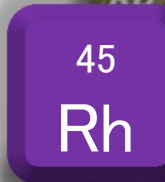
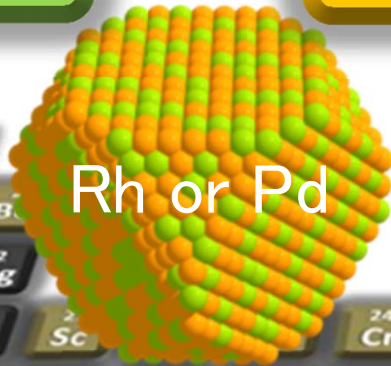
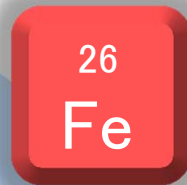
(東大物性研)

JST/CRESTプロジェクト概要

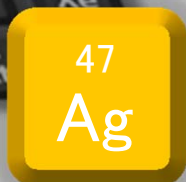
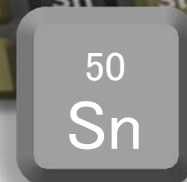
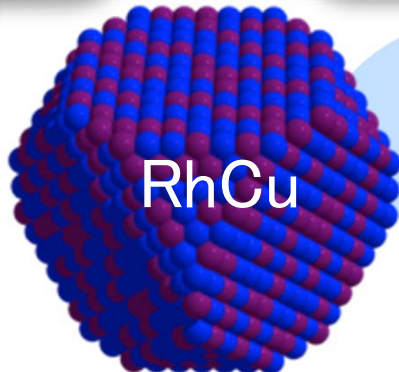
稀少元素代替、稀少元素使用量削減、有害元素代替



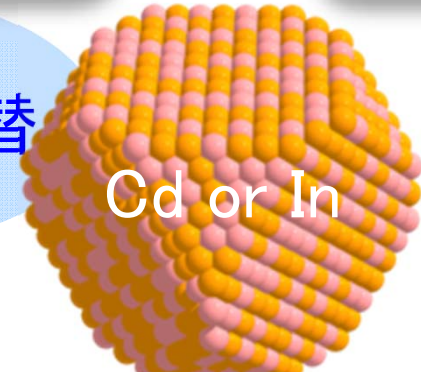
稀少元素代替



稀少元素
使用量削減

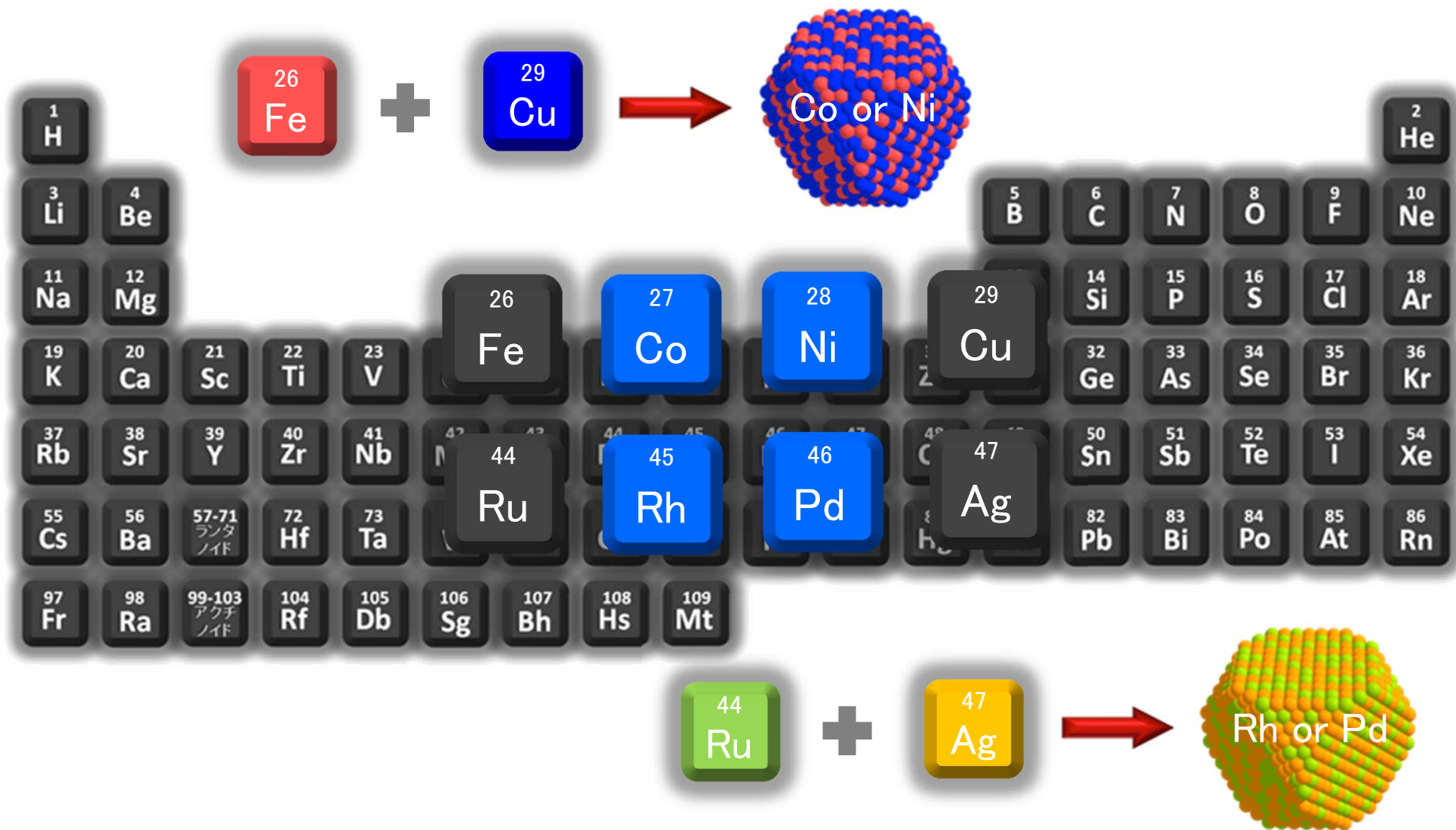


有害元素代替



JST/CRESTプロジェクト概要

稀少元素代替

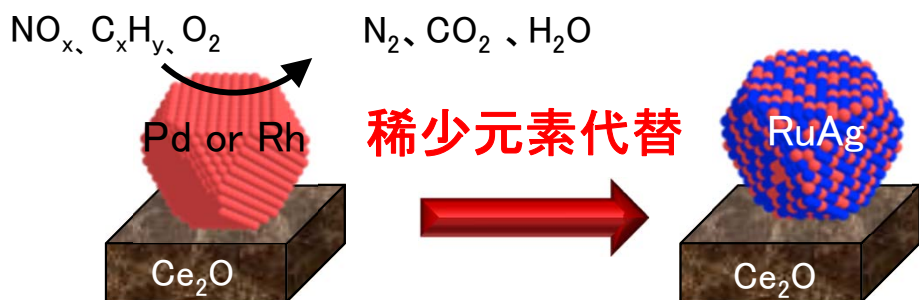


JST/CRESTプロジェクト概要

稀少元素代替触媒の開発

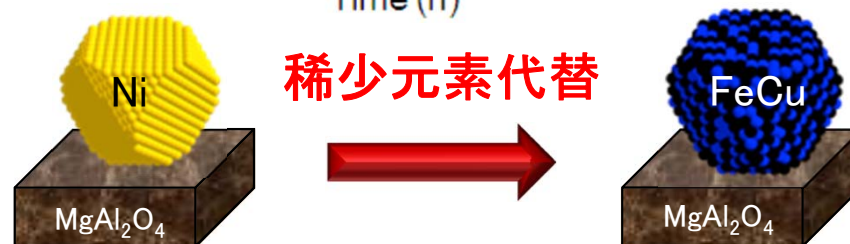
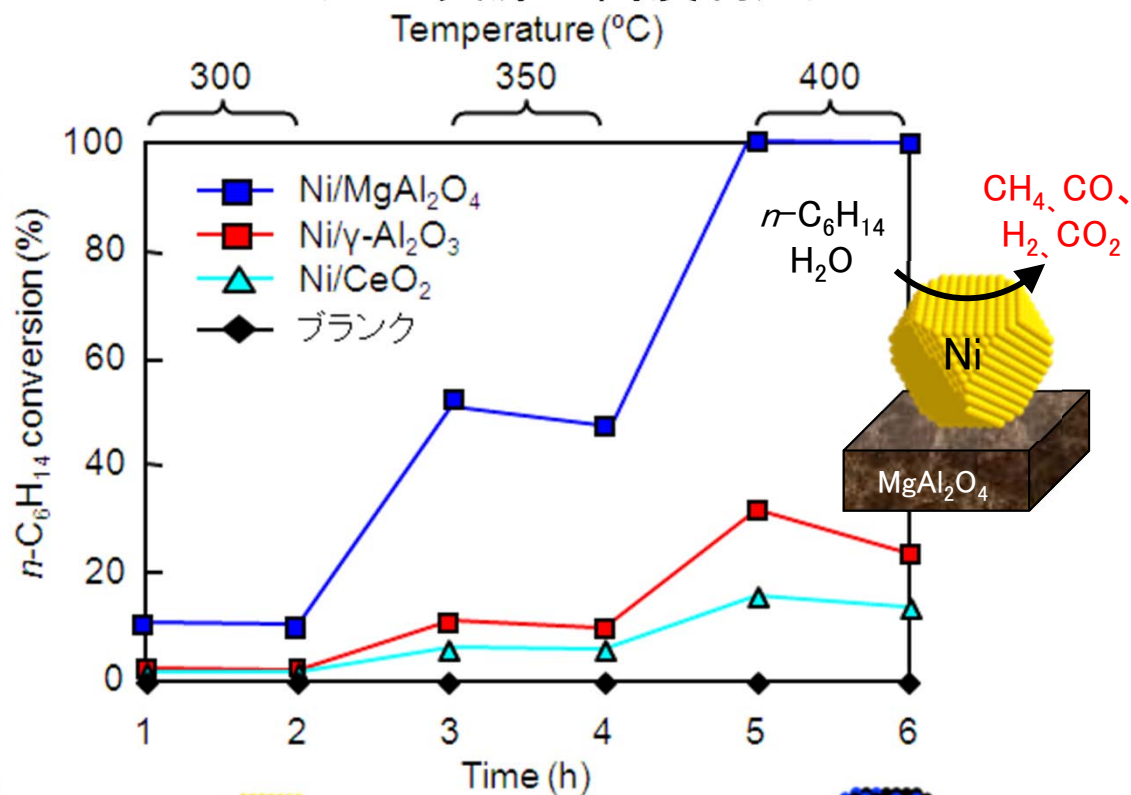
26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu
44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag

自動車NO_xの分解 (環境浄化触媒)



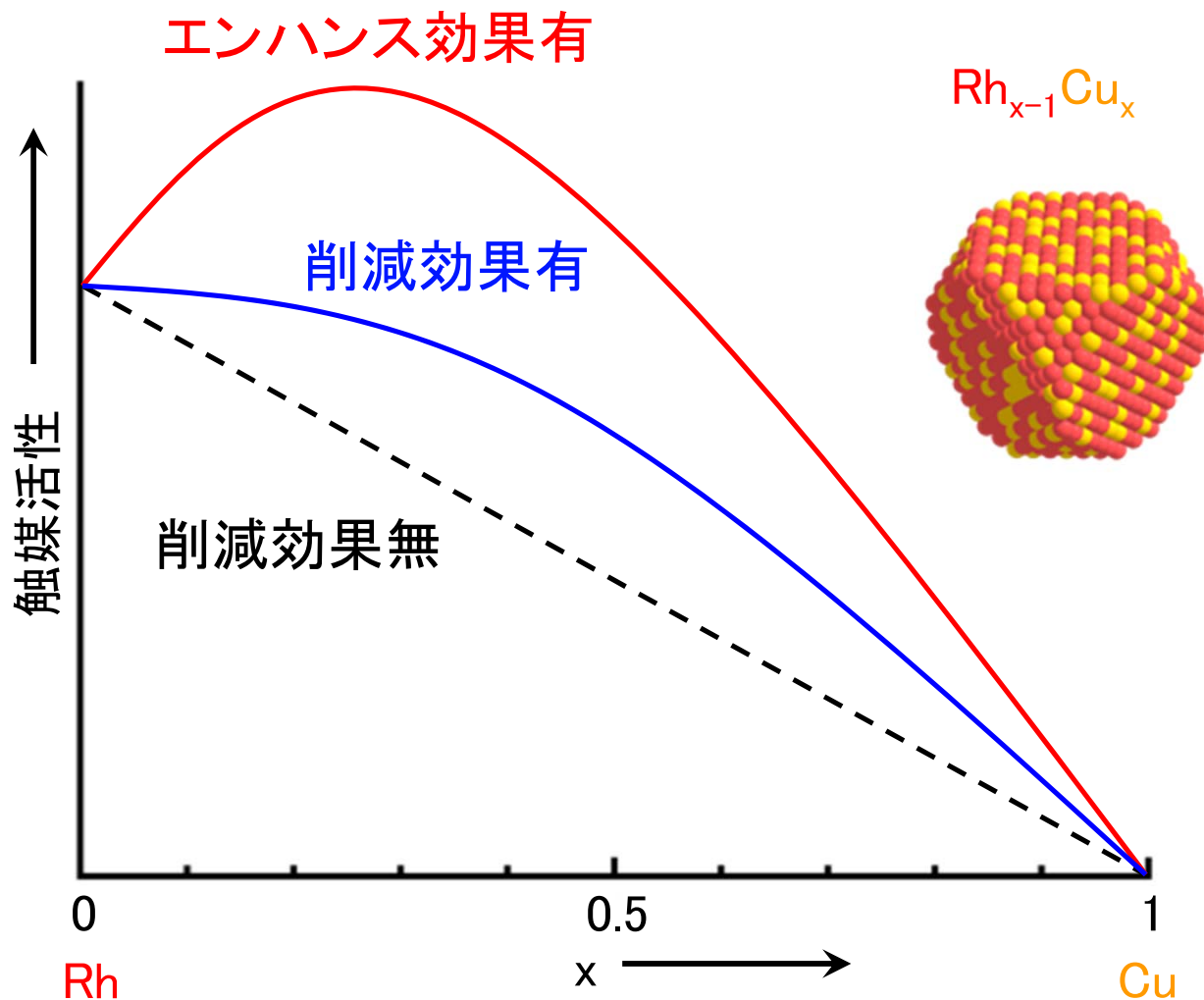
炭化水素の水蒸気改質

(石油資源の高度利用)



JST/CRESTプロジェクト概要

稀少元素使用量削減



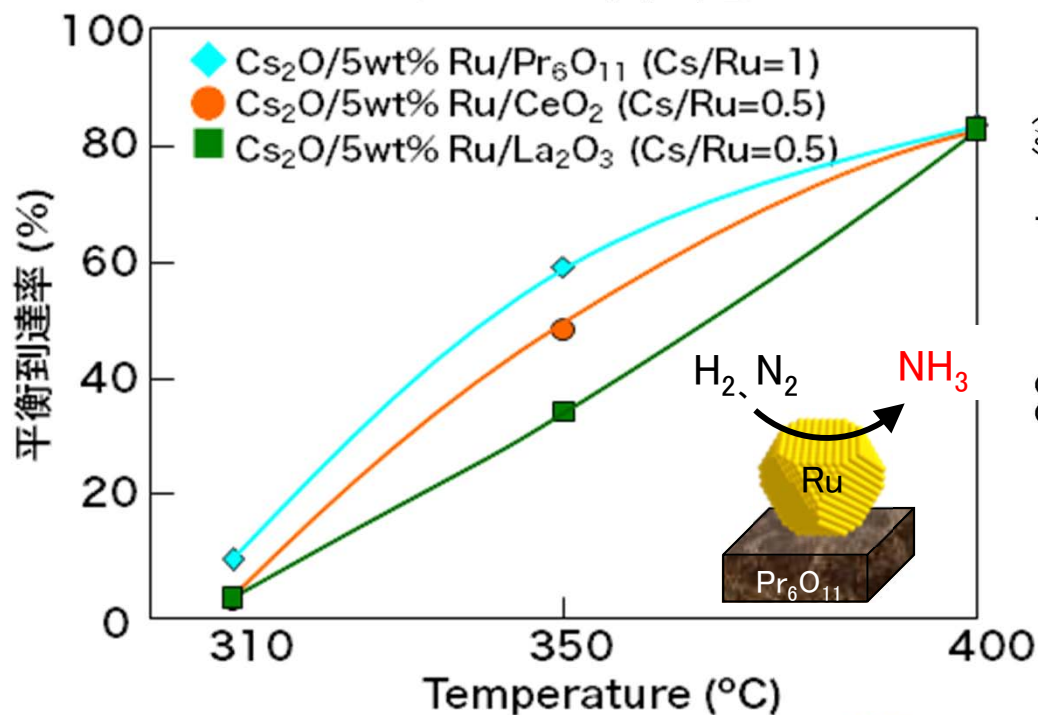
稀少元素であるPd、Co、Rhなどを豊富な元素(Cuなど)に一部置き換える

JST/CRESTプロジェクト概要

稀少元素使用量削減触媒の開発

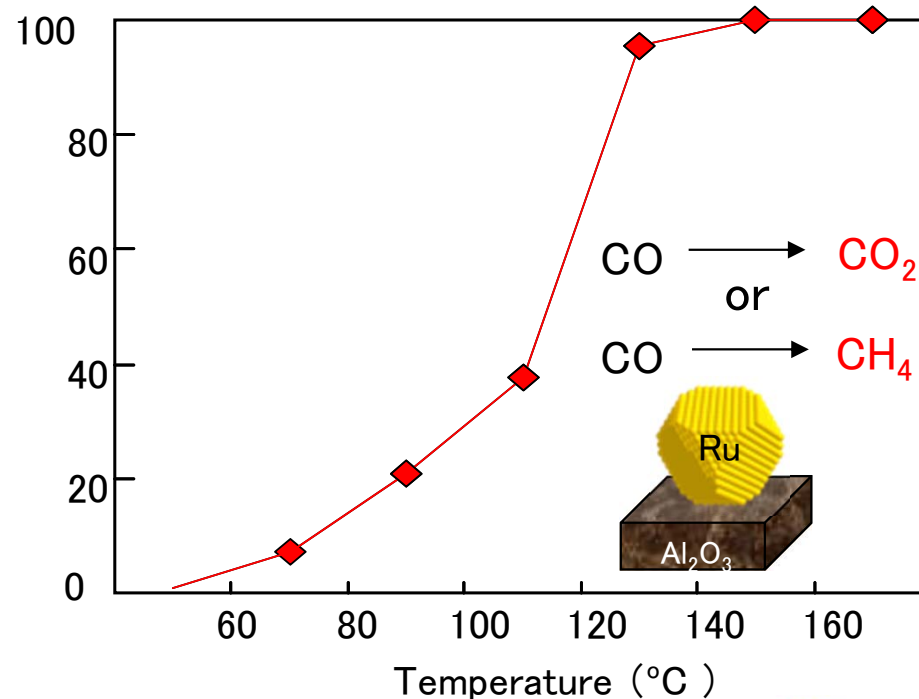
アンモニア合成

(人工窒素固定)



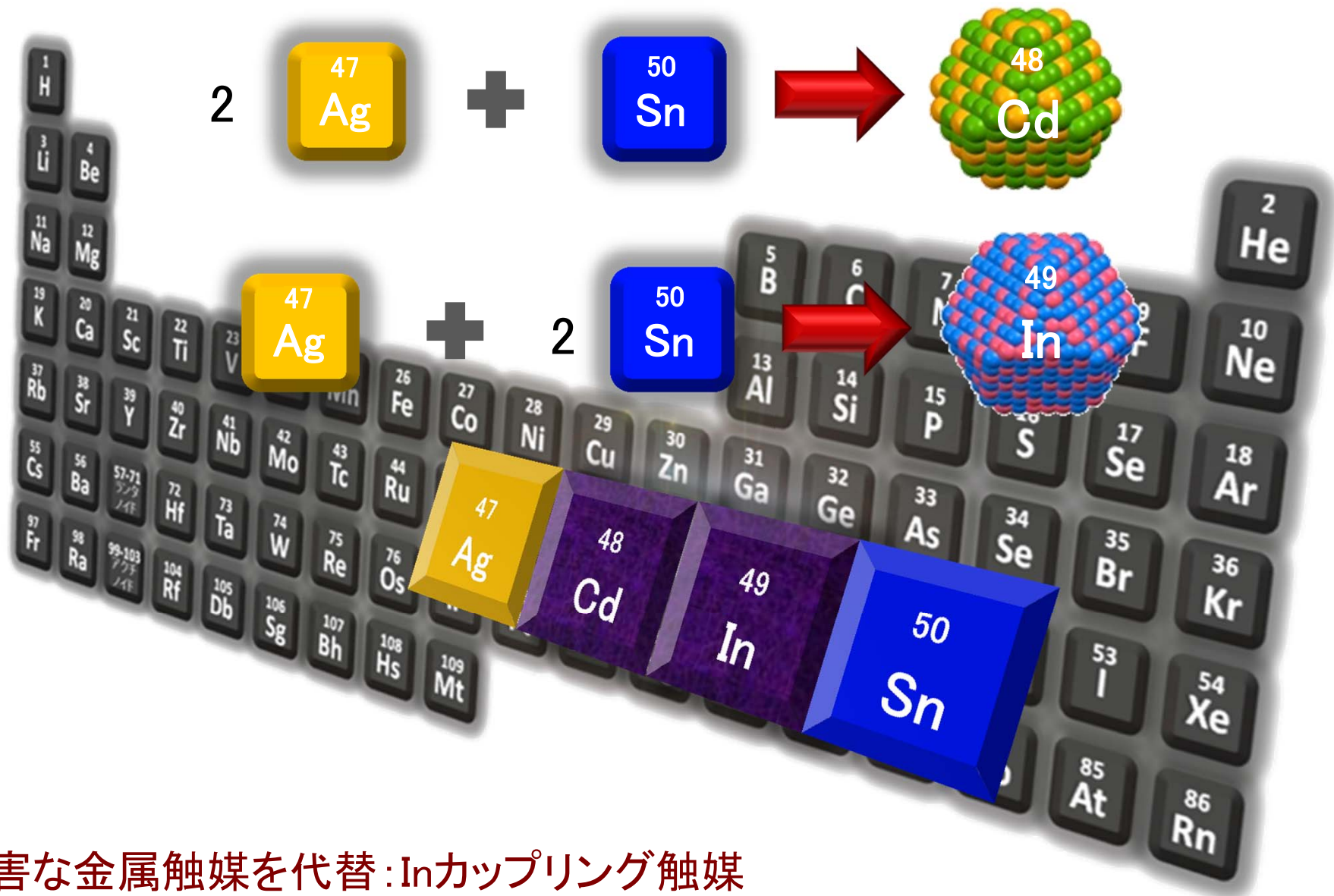
COの選択酸化、選択メタン化

(燃料電池用CO除去)



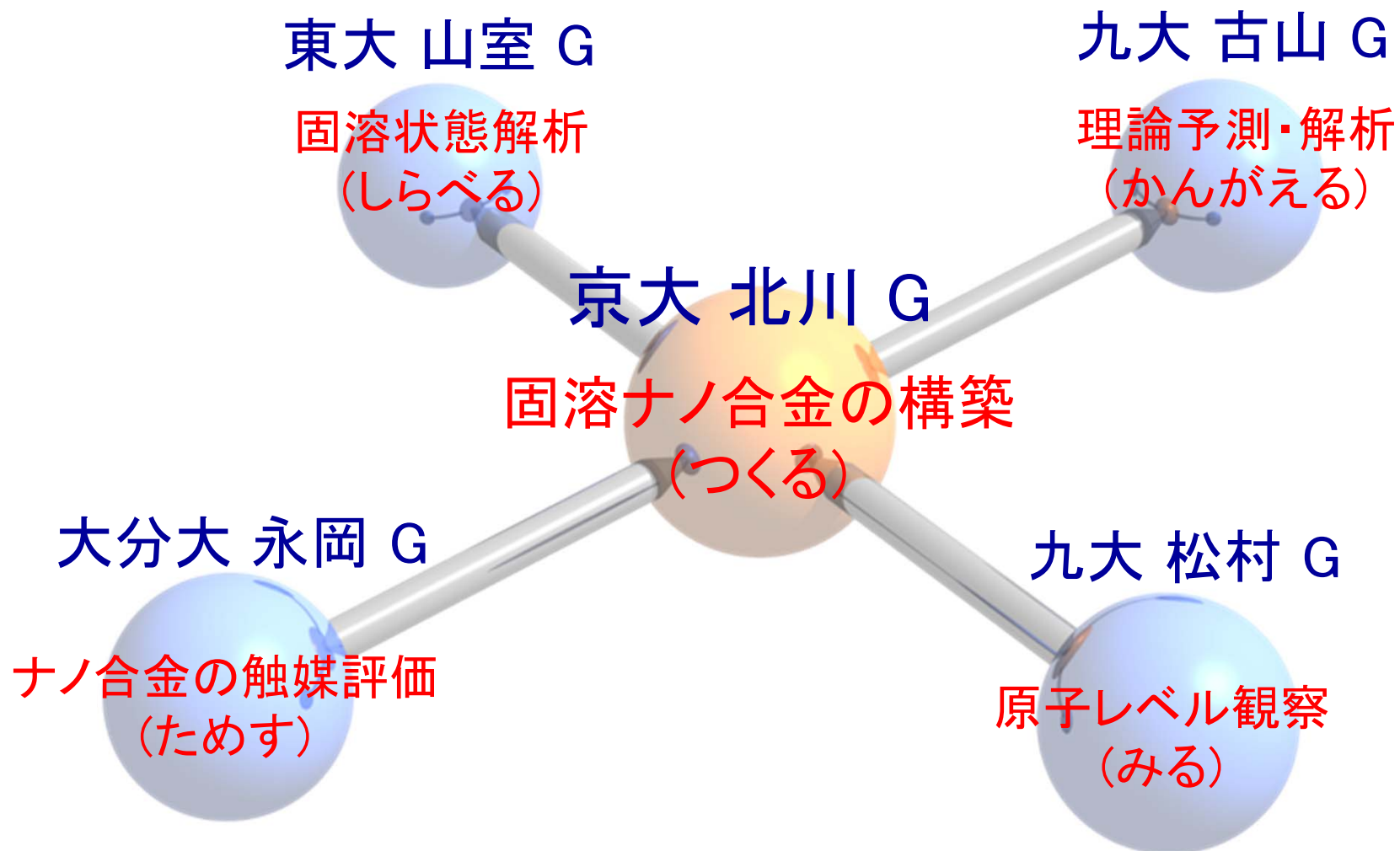
JST/CRESTプロジェクト概要

無害元素融合による有害元素代替



研究実施体制

複数企業からアドバイザー参画

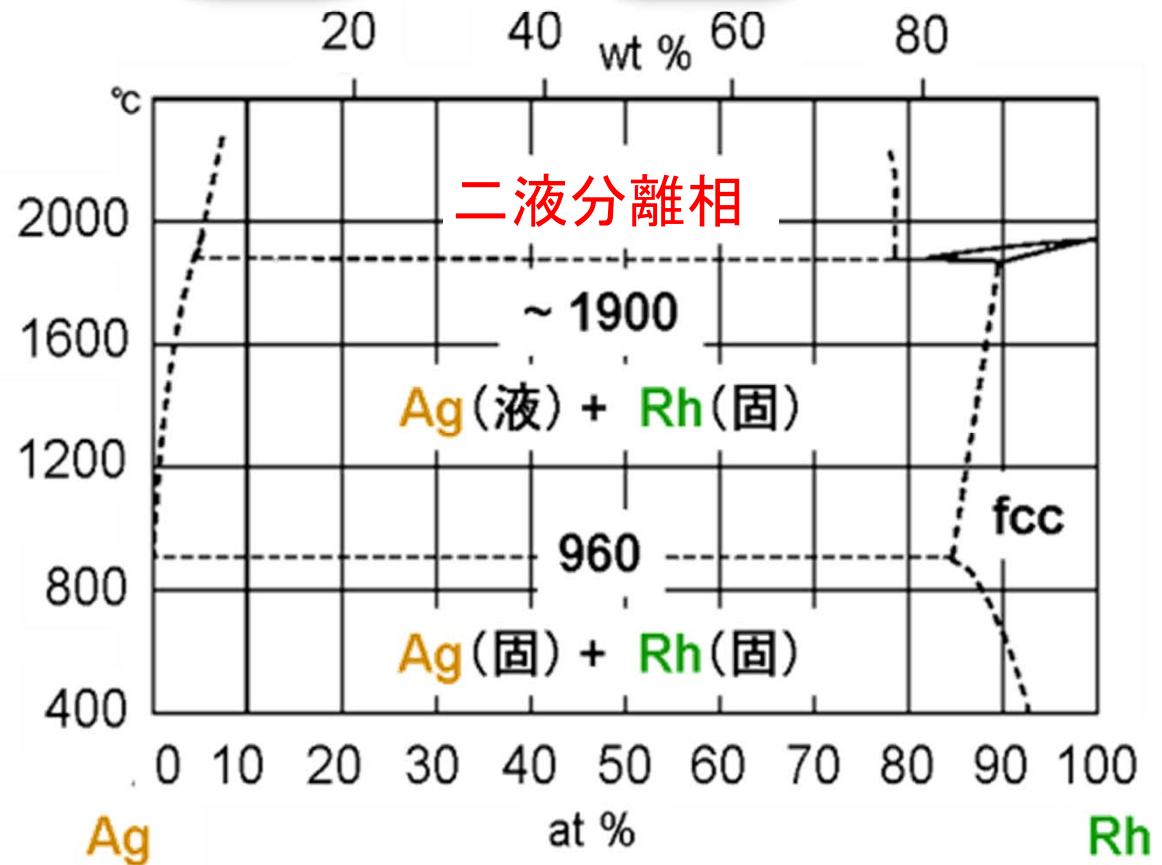


人工パラジウムの開発

RhとAgは最悪の元素ペア(液体でも相分離)



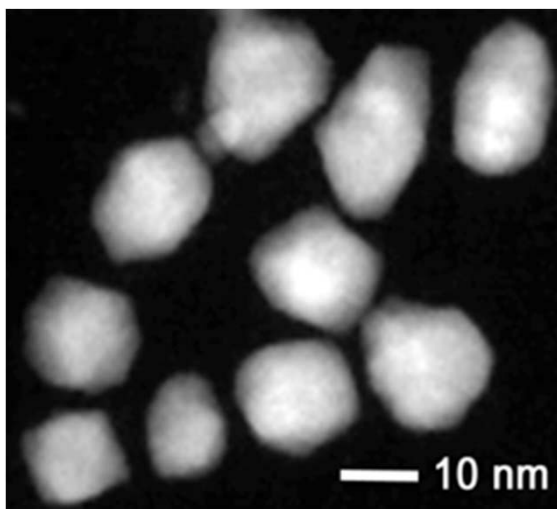
27 Co	28 Ni	29 Cu
45 Rh	46 Pd	47 Ag
77 Ir	78 Pt	79 Au



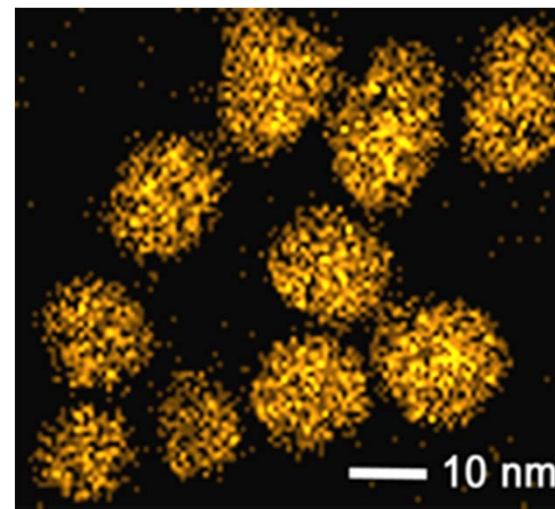
人工パラジウムの開発

RhとAgの元素融合に成功

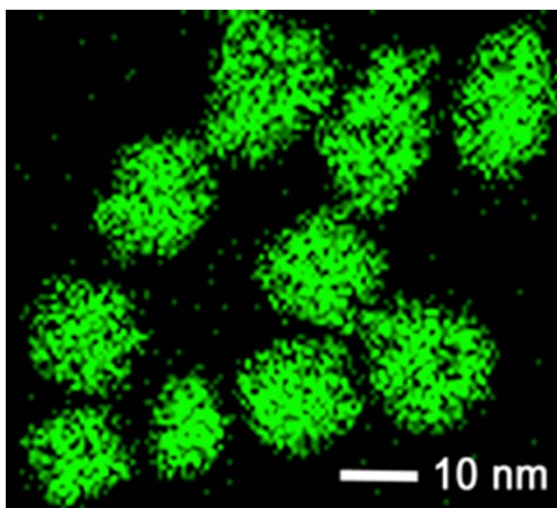
HAADF-STEM image



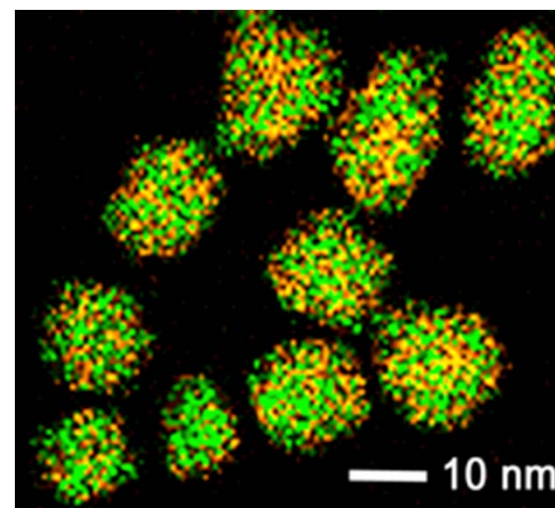
Ag-L EDX map



Rh-L EDX map



Ag-L + Rh-L EDX map



白金族と呼ばれる 希少で貴重な元素群



水素化触媒, 炭素骨格変換触媒
ハードディスクの記憶量の増大
電子回路接点, 抵抗器, ペン先
食塩水電解用の電極(塩素の製造)

ルテニウム 101.1
44 Ruthenium



自動車の排ガスをきれいに
する触媒(NOxを減らす)
水素化触媒, 酢酸の合成触媒
銀装飾品の表面メッキ

ロジウム 102.9
45 Rhodium



水素化, アセトアルデヒド合成や
クロスカップリング触媒
900倍の体積の水素を吸蔵
自動車の排ガスをきれいに
する触媒

パラジウム 106.4
46 Palladium



万年筆のペン先(RuやIrとの合金)
四酸化オスmiumOsO₄は酸化
剤, 酸化触媒, 生物組織固定剤
いん石の年代測定(Re-Os法)

オスmium 190.2
76 Osmium



昔のメートル原器はPt-Ir合金
最も変質しにくい金属
恐竜絶滅の原因とされる巨大隕石の
地球衝突時に異常濃縮された元素

イリジウム 192.2
77 Iridium



キログラム原器
キログラム原器(Pt-Ir合金)
アクセサリーや硬貨の材料
燃料電池の水素交換膜用電極材
抗がん剤(シスプラチン)

白金 195.1
78 Platinum

ロジウムって、どこに使用？



排ガス浄化触媒



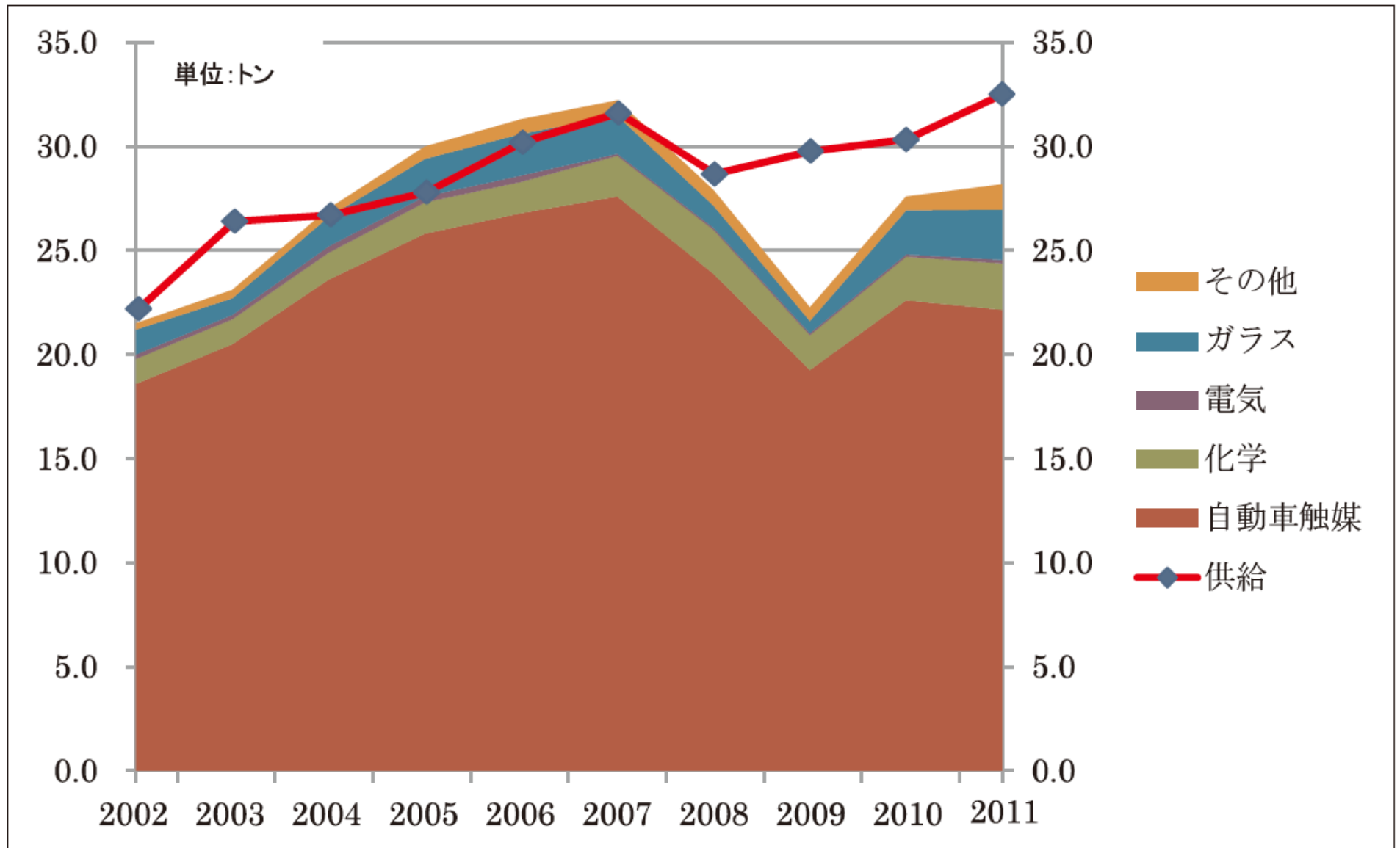
指輪（ホワイトゴールドの着色、耐アレルギー）

めっき（耐摩耗）



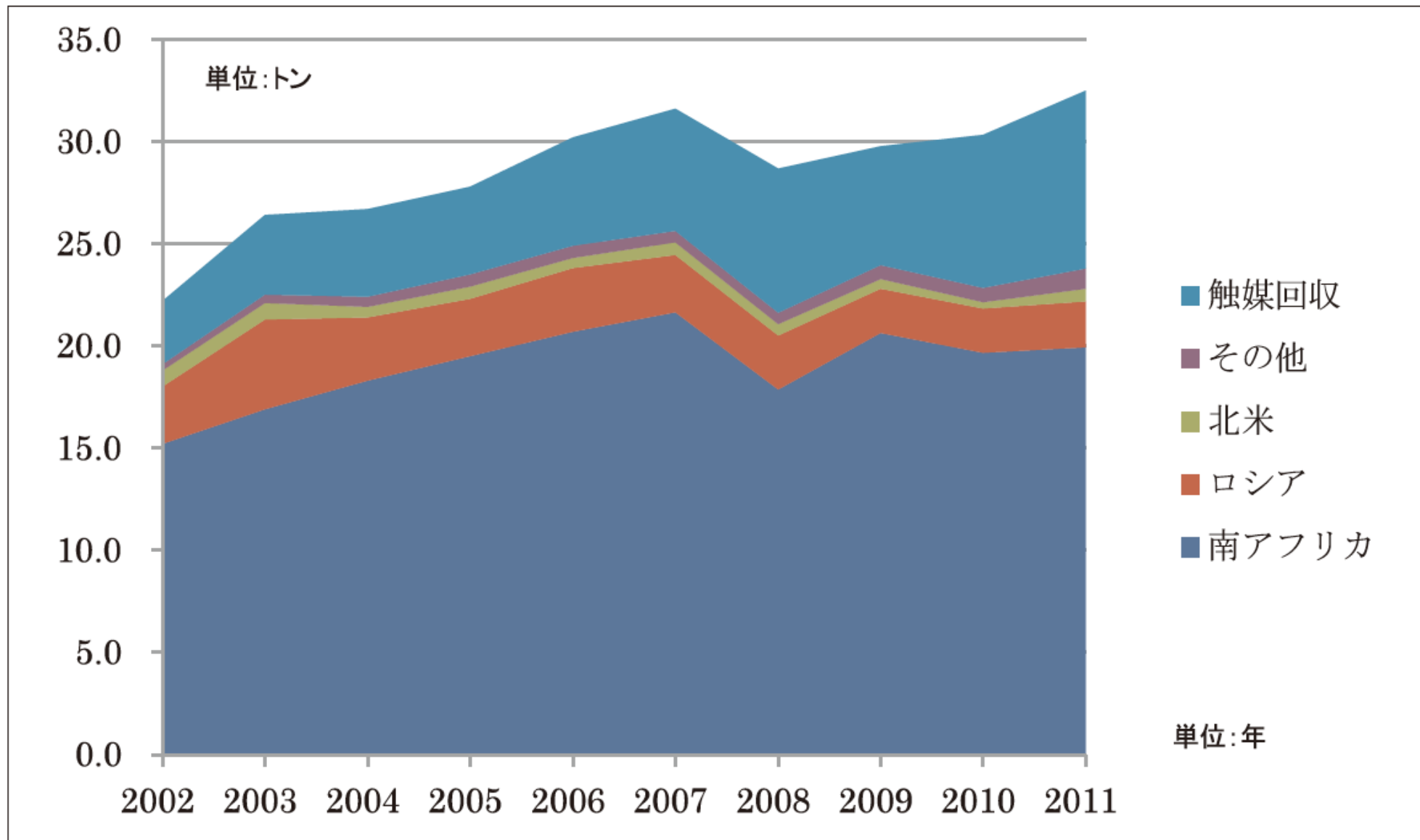
需要量の推移

自動車業界の好不況に大きく影響

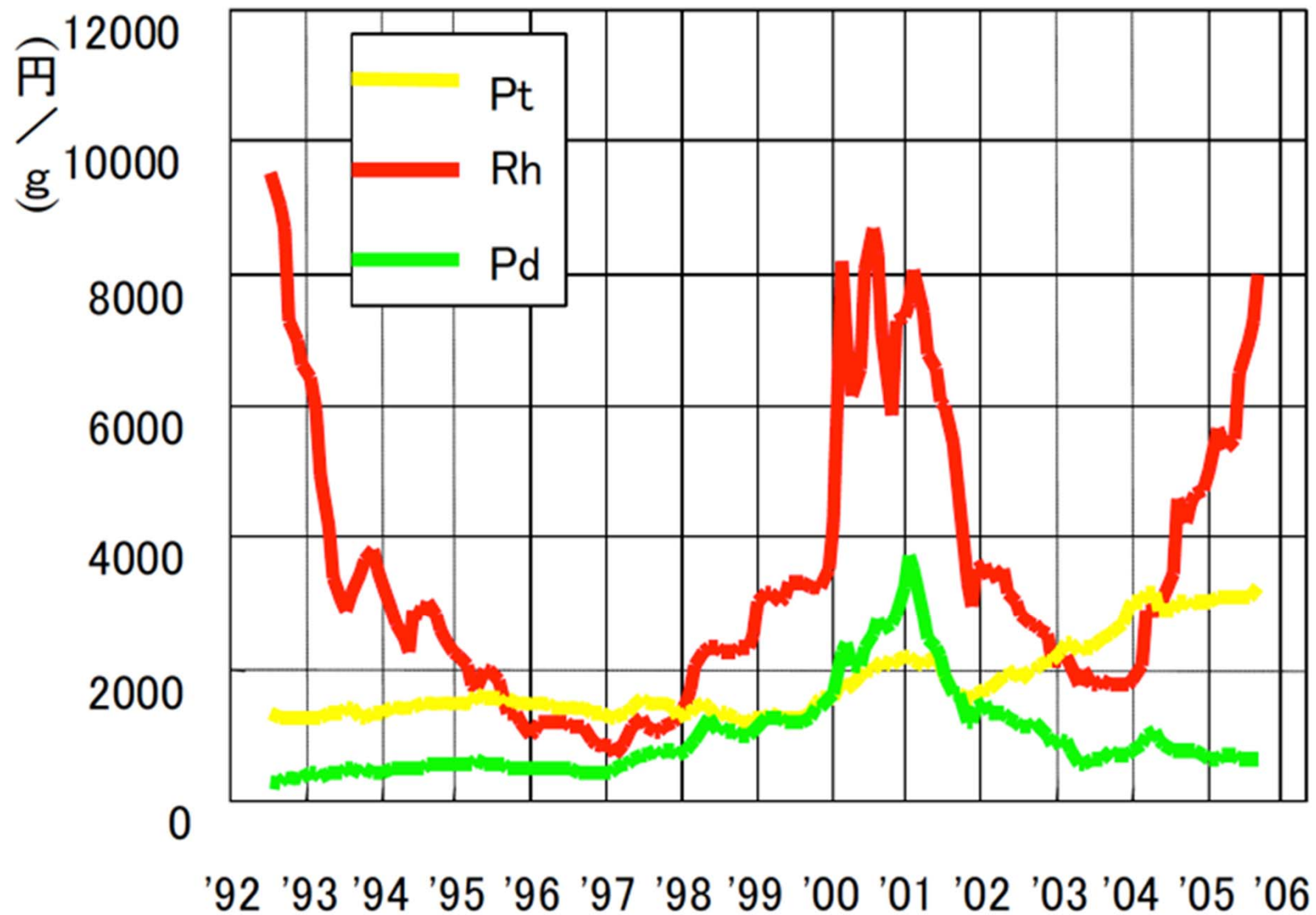


Rh供給状況の推移

南アフリカに局在、触媒回収は必須

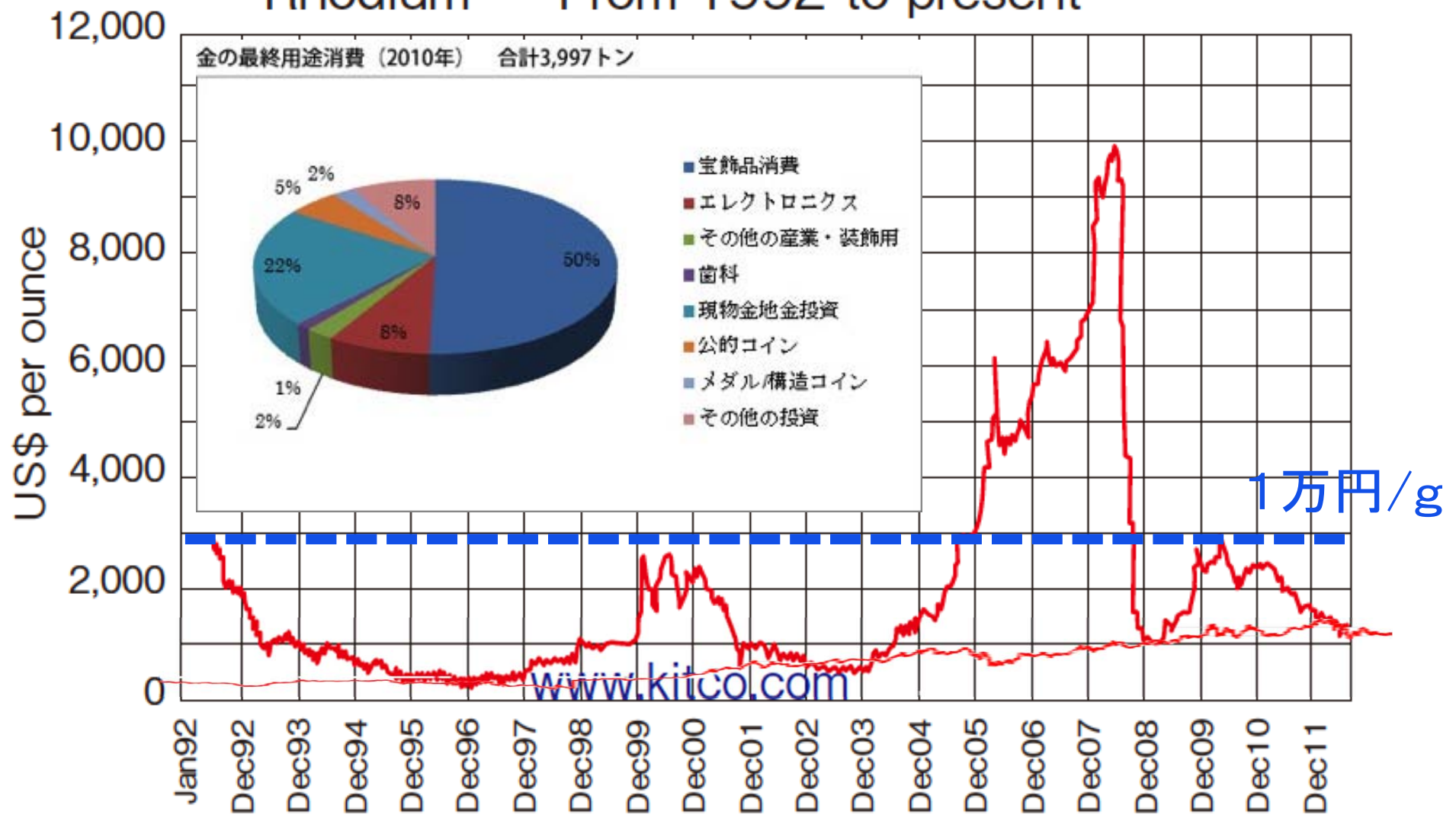


白金族価格推移 円/g



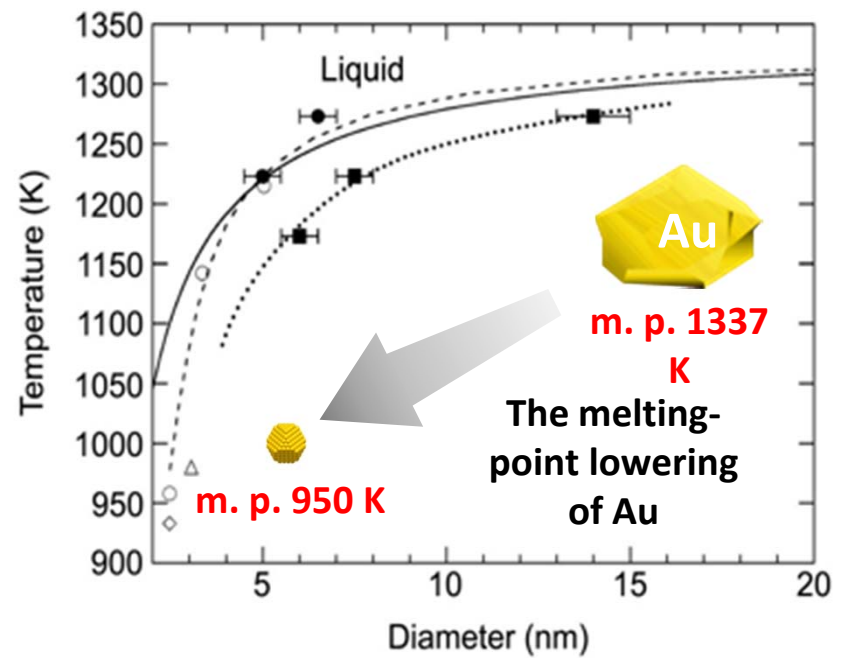
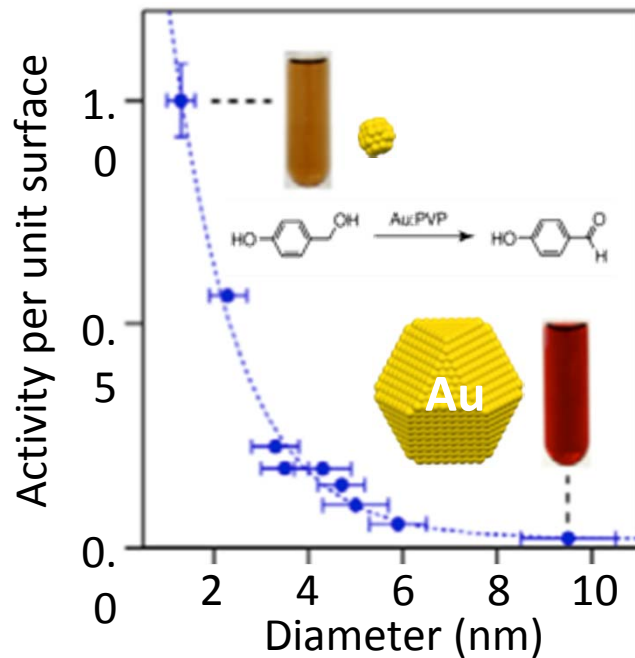
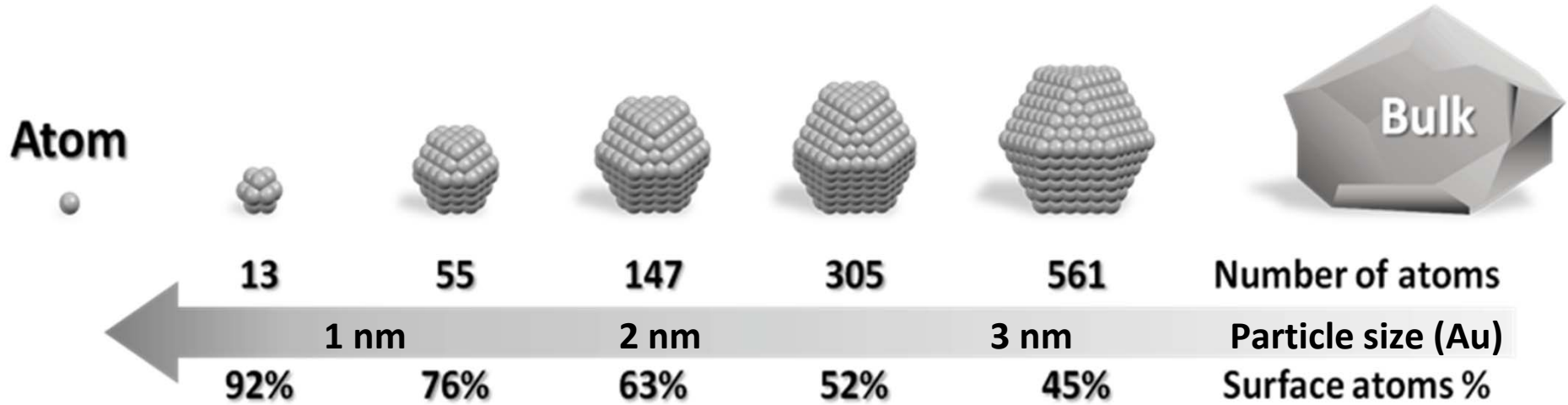
Rh価格推移 U\$/オンス ≒ 31g

Rhodium — From 1992 to present



ナノ粒子

原子とバルクの狭間に位置する



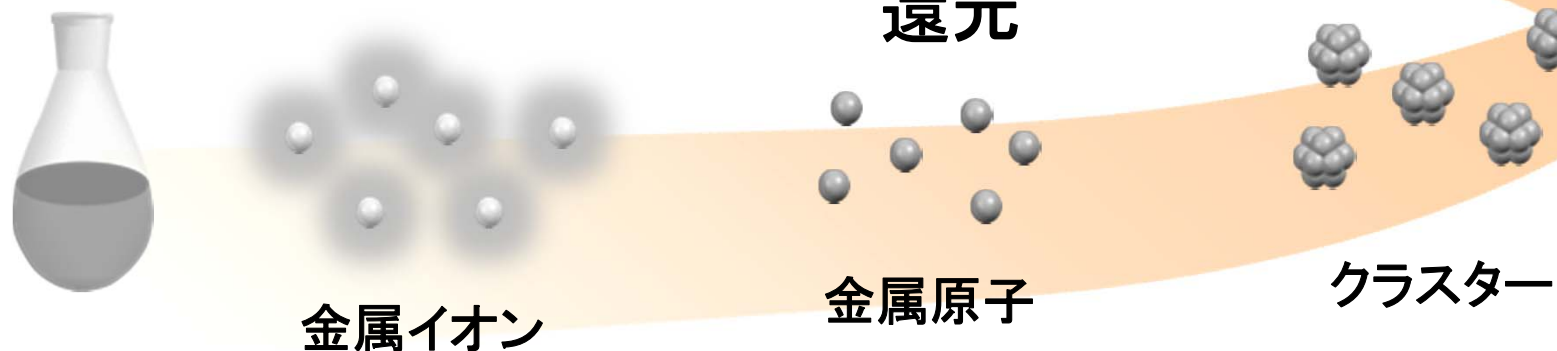
ナノ粒子の作製法

化学的手法は簡便にサイズ制御可能

物理的手法: トップダウン

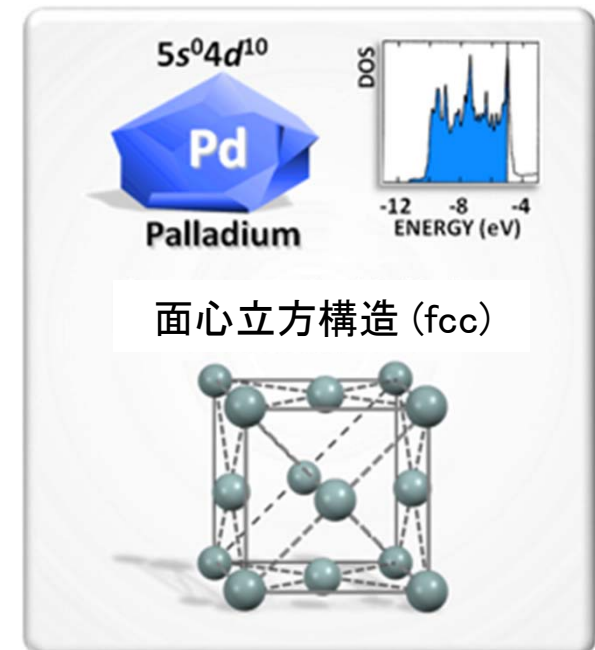
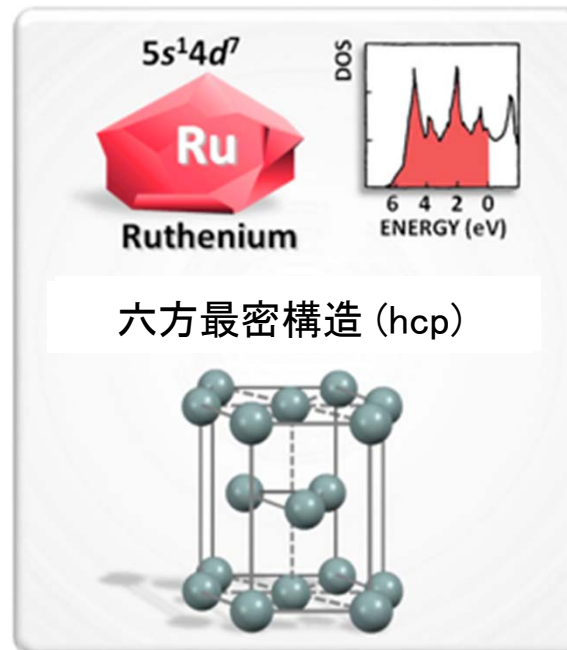


化学的手法: ボトムアップ



元素間融合による元素戦略

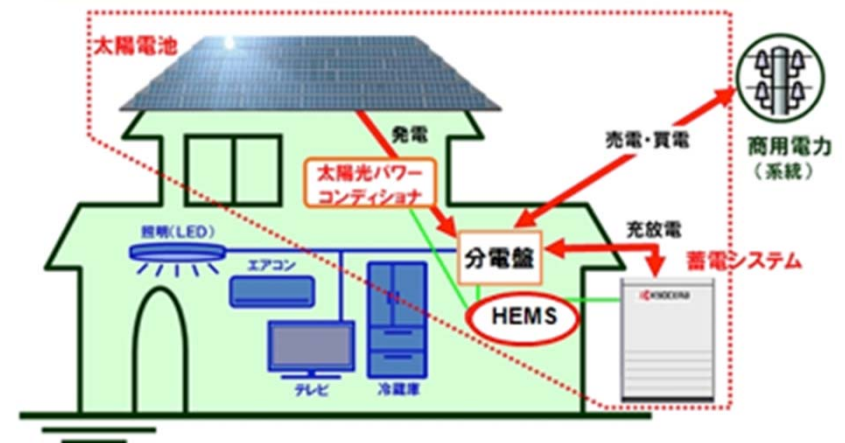
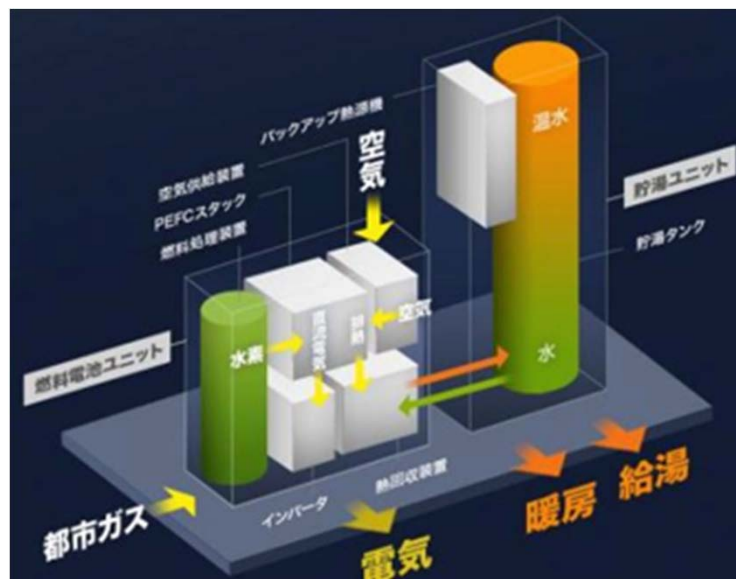
新規固溶体型Pd_xRu_{1-x}合金ナノの創製



- ・ **パラジウム**: 微粒子は工業的には自動車の排気ガス浄化用の触媒(三元触媒)や家庭用燃料電池エネファームなどにおける電極触媒などの触媒として使用。しかし、これらの触媒微粒子は、CO(一酸化炭素)などによって被毒され、高出力で長時間使用する事が困難となっている。
- ・ **ルテニウム**: COを酸化しCO₂とする触媒活性を有するために、CO被毒に耐久性を持つ。

エネファーム

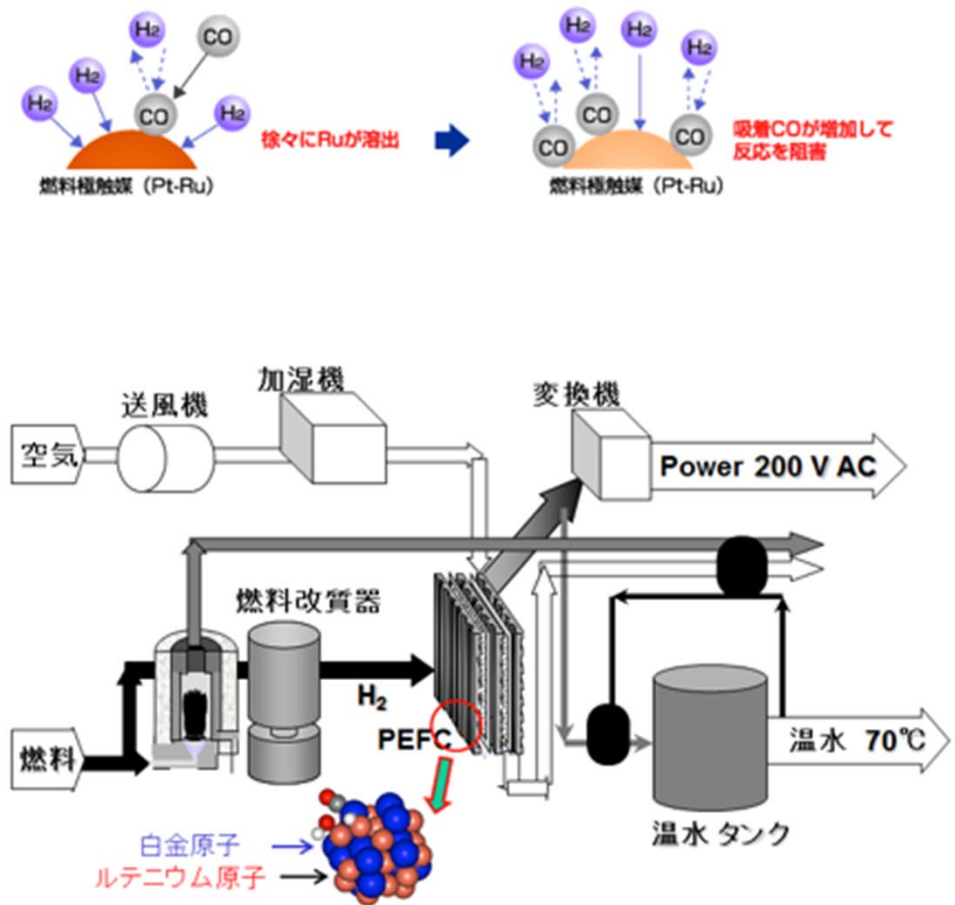
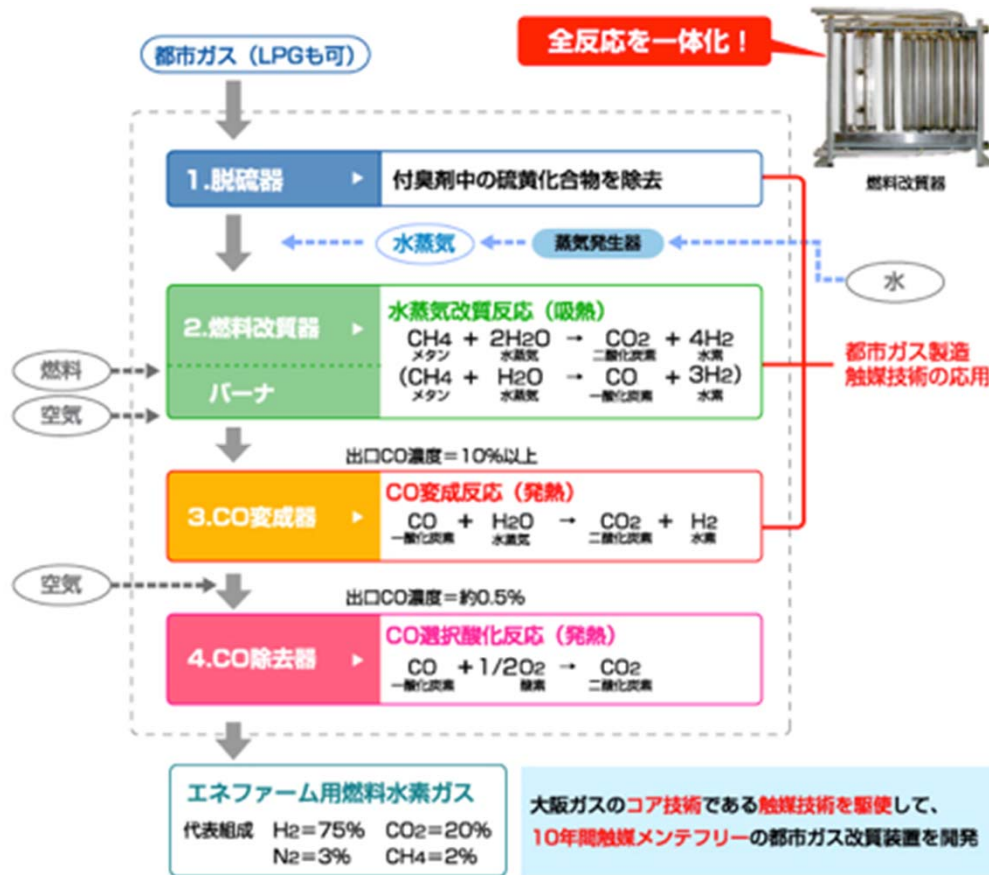
家庭用燃料電池コージェネレーションシステム



ハイブリッド化、スマート化

エネファーム

耐用年数に課題: 10年程度(販売開始5年)



Ru触媒: $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ の酸化反応で無毒化

元素間融合による元素戦略

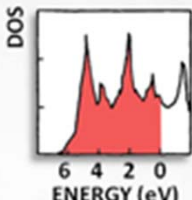
PdとRuも相性が最悪の元素カップル

26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu
44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag
76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au

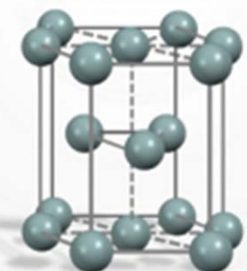
$5s^1 4d^7$

Ru

Ruthenium



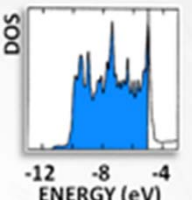
六方最密構造 (hcp)



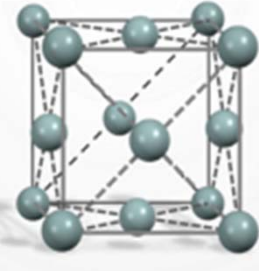
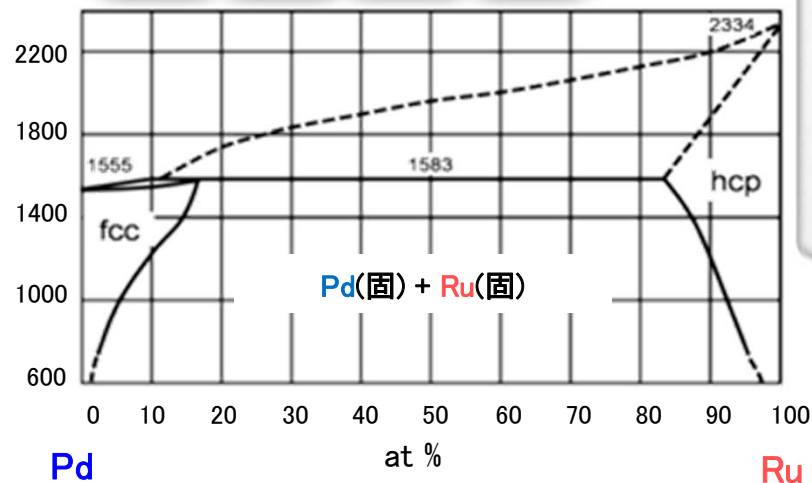
$5s^0 4d^{10}$

Pd

Palladium



面心立方構造 (fcc)

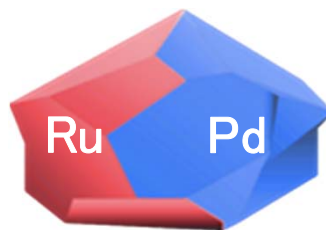
200円/g

2600円/g

高温でもPdとRuは固溶しない

ナノサイズ化

Rh : 4000円/g

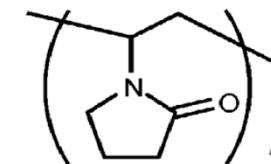


1400円/g

元素間融合による元素戦略

Pd_xRu_{1-x} ナノ粒子の合成

トリエチレングリコール (還元剤) + PVP (保護材)



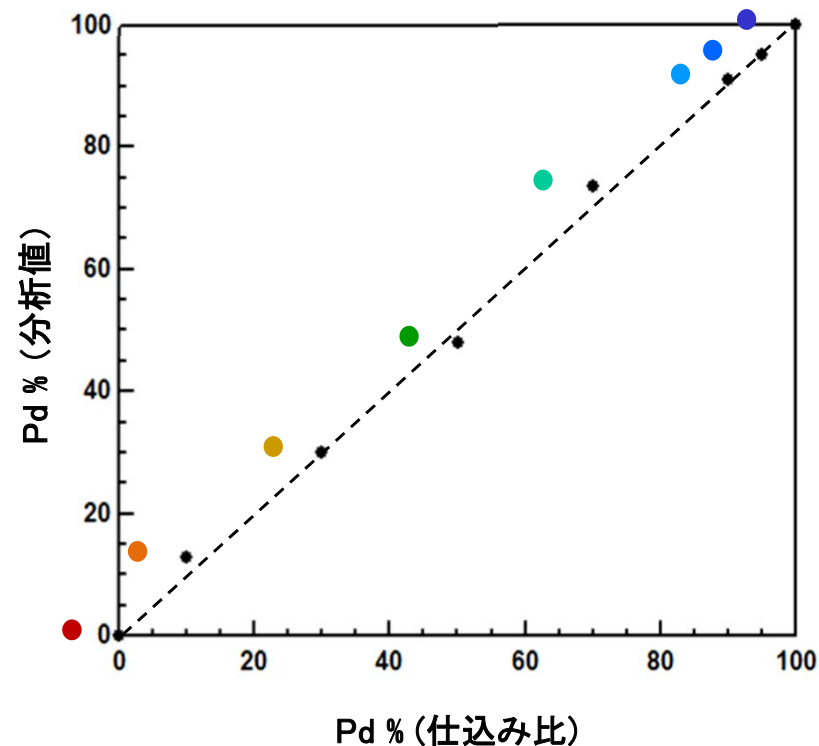
ポリビニルピロリドン (PVP)

200 °C

$K_2[PdCl_4] + RuCl_3$ の水溶液

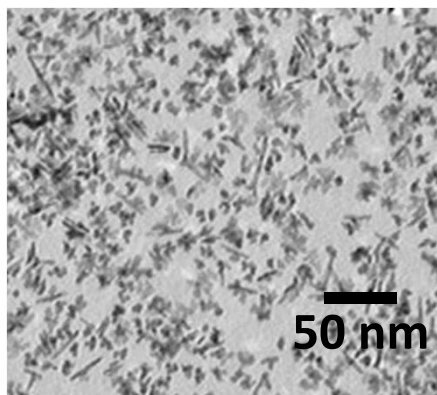
エネルギー分散型X線分析: EDX

Pd_xRu_{1-x} ナノ粒子

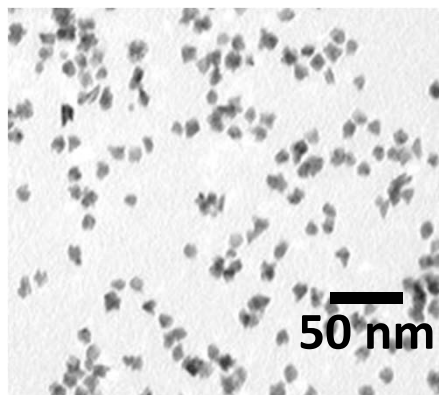


Pd_xRu_{1-x} ナノ粒子の電子顕微鏡(TEM)像

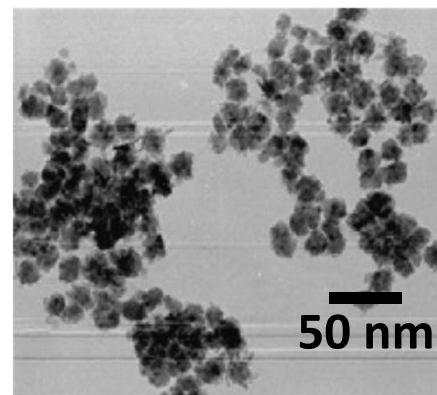
Ru



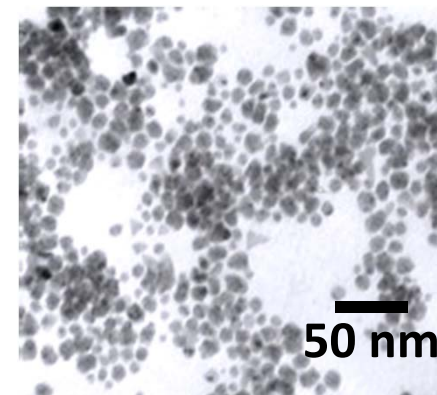
$Pd_{0.1}Ru_{0.9}$



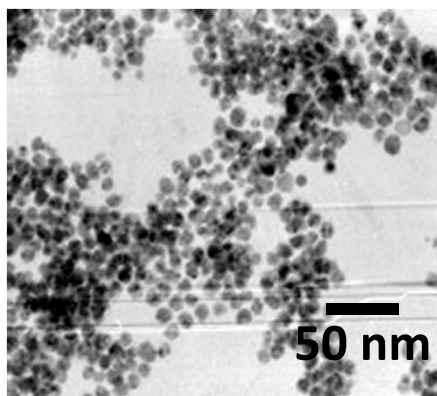
$Pd_{0.3}Ru_{0.7}$



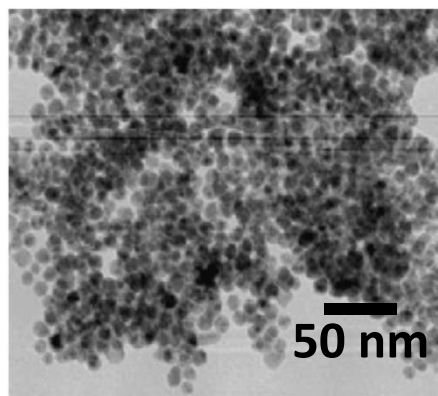
$Pd_{0.5}Ru_{0.5}$



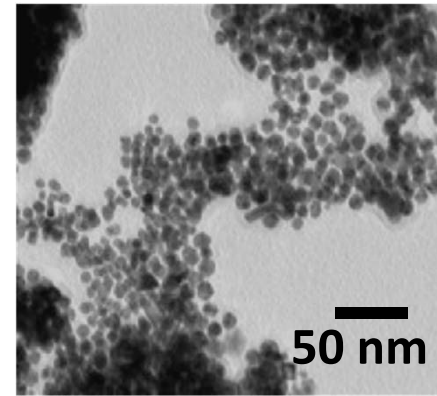
$Pd_{0.7}Ru_{0.3}$



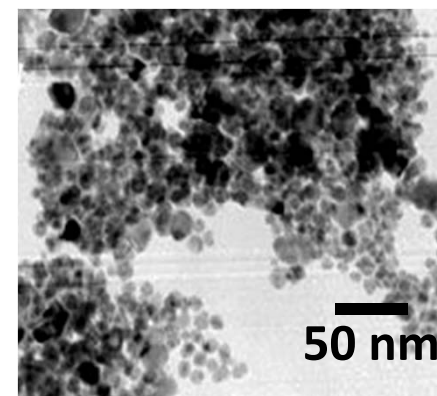
$Pd_{0.9}Ru_{0.1}$



$Pd_{0.95}Ru_{0.05}$

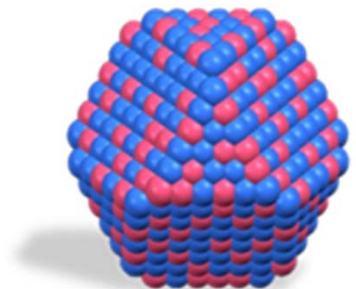
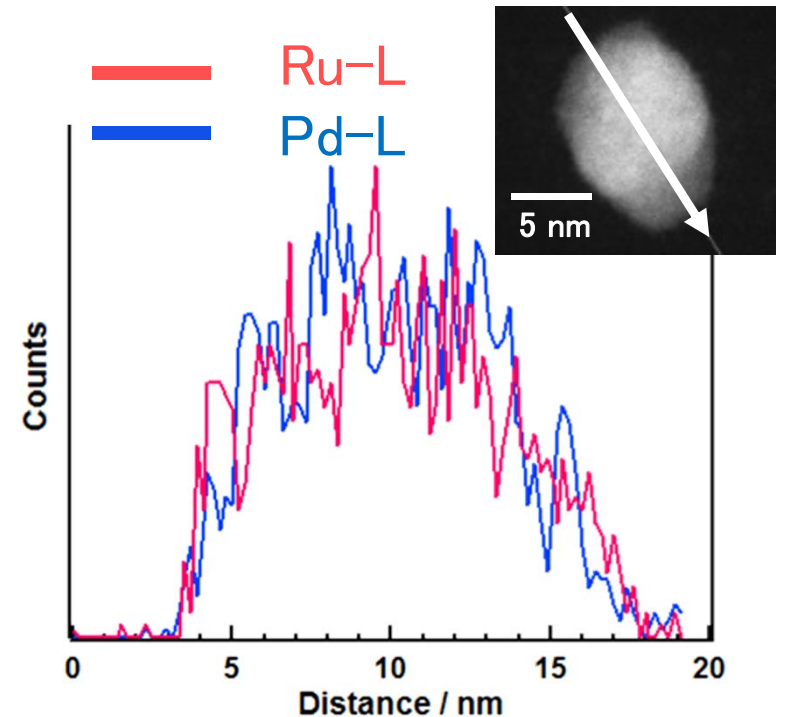
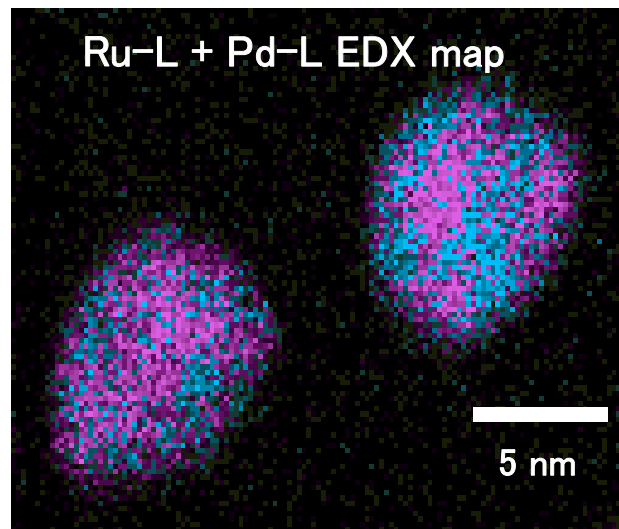
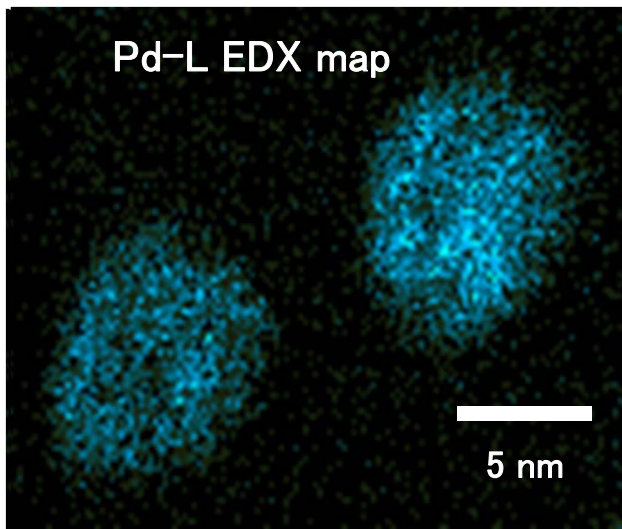
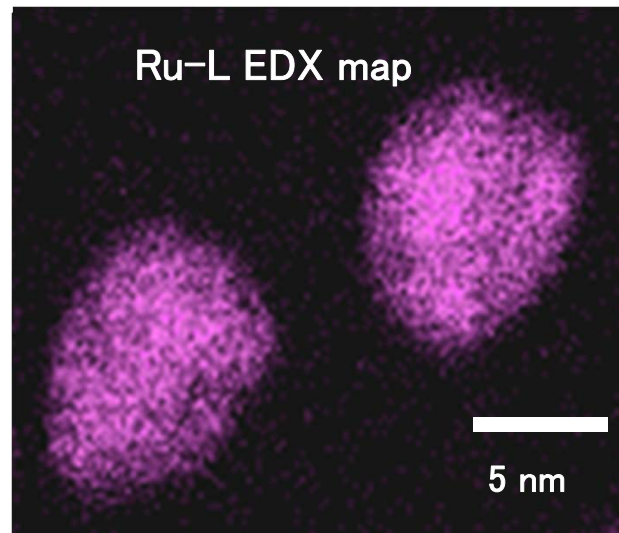
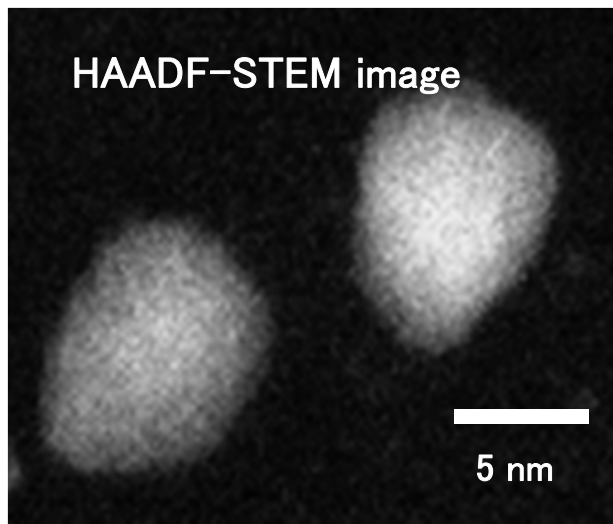


Pd



Sample	Ru	$Pd_{0.1}Ru_{0.9}$	$Pd_{0.3}Ru_{0.7}$	$Pd_{0.5}Ru_{0.5}$	$Pd_{0.7}Ru_{0.3}$	$Pd_{0.9}Ru_{0.1}$	$Pd_{0.95}Ru_{0.05}$	Pd
Mean diameter (nm)	6.4 ± 1.7	9.4 ± 1.7	10.4 ± 1.8	10.0 ± 1.2	8.2 ± 1.6	8.6 ± 1.4	9.2 ± 1.9	8.4 ± 1.7

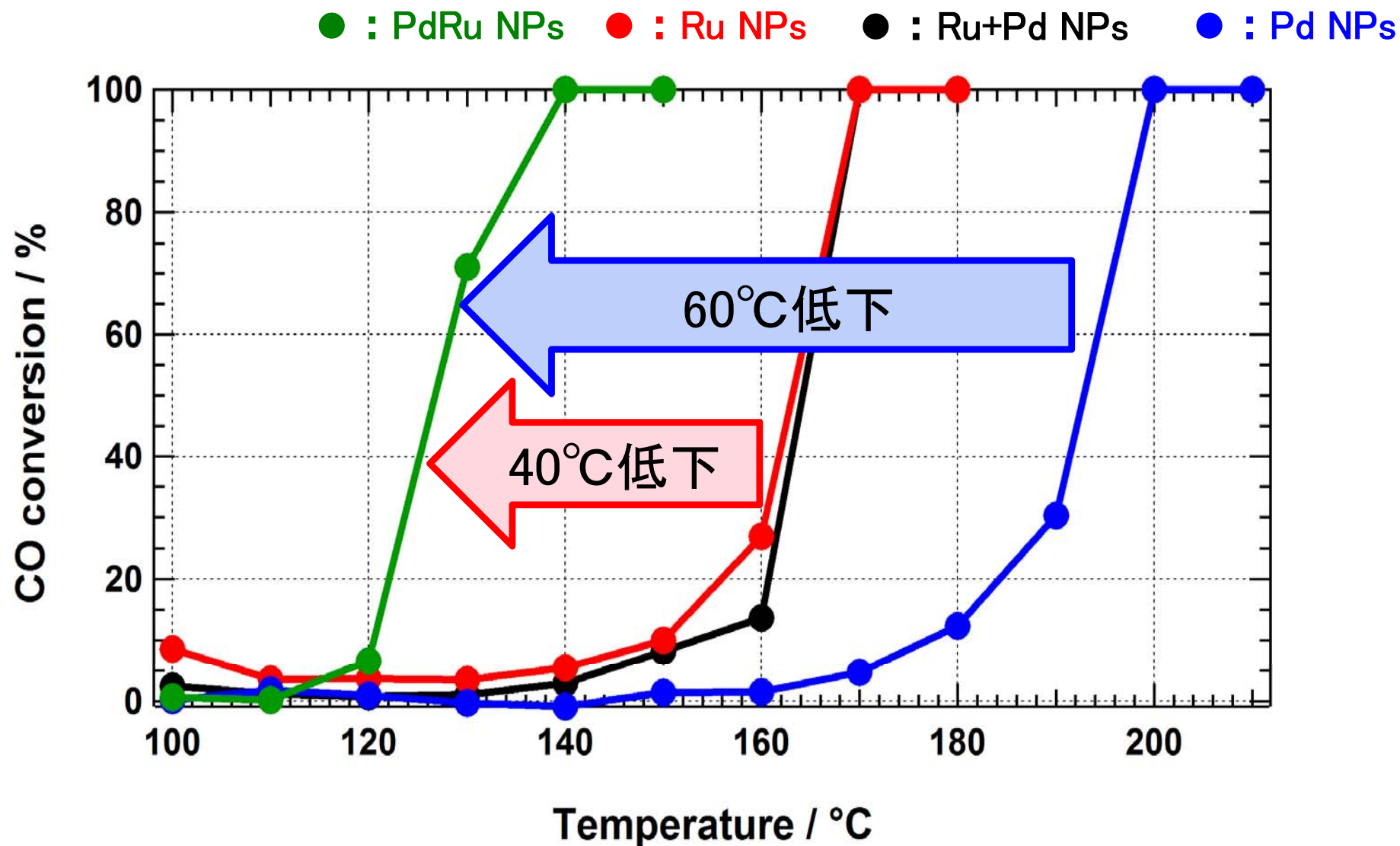
元素間融合による元素戦略 走査型電子顕微鏡(STEM)と元素マップ



固溶体合金の作製に成功

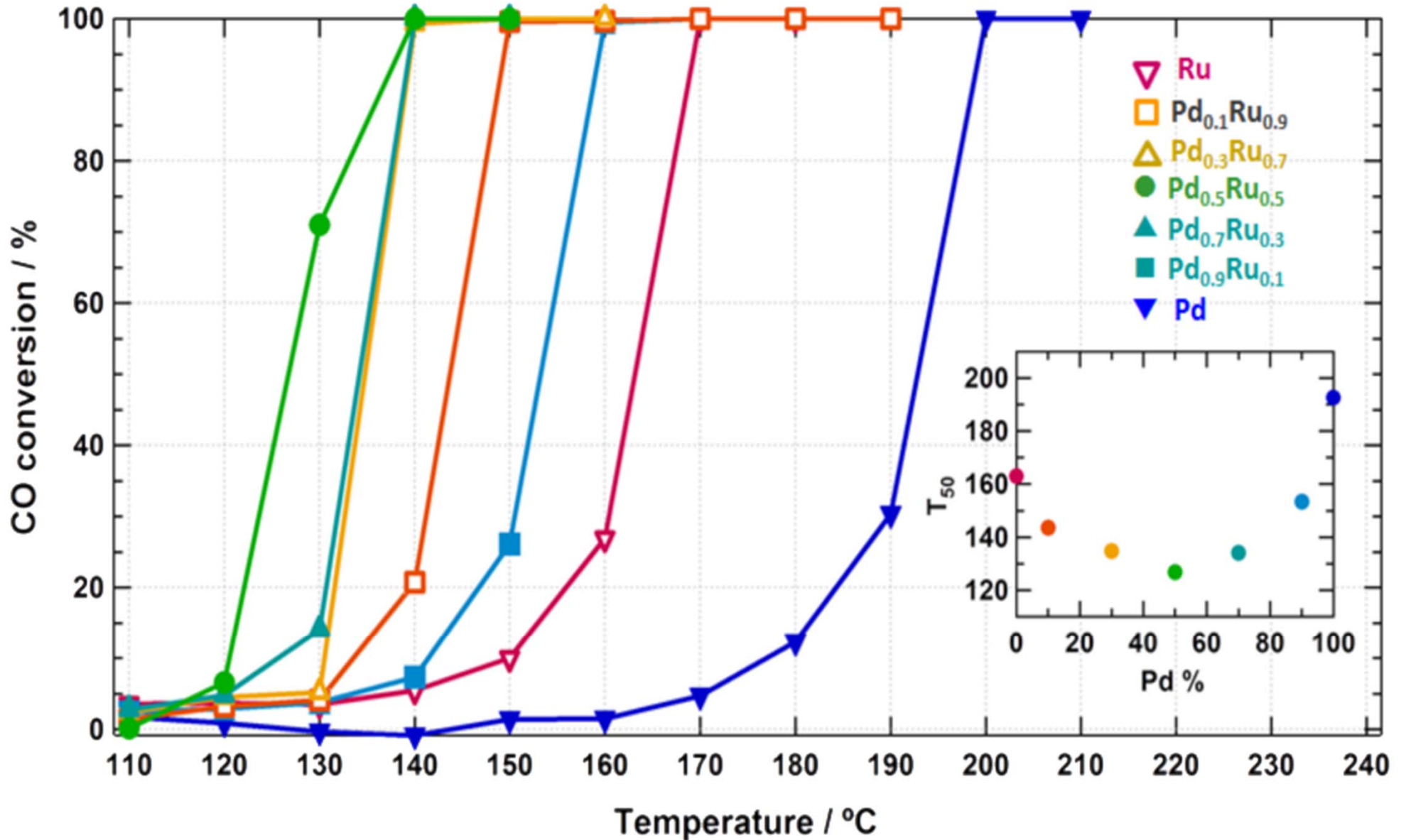
CO酸化触媒能評価

PdRu合金が最も高い活性を示す



CO酸化触媒能評価

Pd:Ru=1:1が最も高い活性を示す



特許について

科学技術振興機構(JST)から特許出願、特別支援化

日本出願：特願2012-204292(出願日：2012.9.18)

「PdRu固溶体型合金微粒子を用いた触媒及び製造方法」

日本出願：特願2013-46885(出願日：2013.3.8)

「PdRu固溶体型合金微粒子を用いた有機化合物の製造方法」

外国出願：PCT/JP2013/005512(出願日2013.9.18)

「PdRu固溶体型合金微粒子を用いた触媒」

JST知的財産戦略センターから、京都大学産学連携本部宛に
特許群支援(選定型)認定を受ける(2013年2月末)

人工ロジウムの開発に成功 — 価格は1/3に、性能はロジウムを凌駕 —

- ・自動車排ガス浄化触媒の性能大幅向上、耐久性向上
- ・価格は1/9(10%Pd添加) 1/4(30%Pd添加) 廉価化
- ・エネファームの耐用年数(10年)向上
- ・様々な反応触媒への応用
- ・シェールガスからの水素製造、基礎化学品製造
- ・天然ガス自動車普及に伴う高性能NO_x還元触媒の開発

