

元素戦略プロジェクト〈産学官連携型〉
平成19年度採択課題の概要

脱貴金属を目指すナノ粒子自己形成触媒の新規発掘

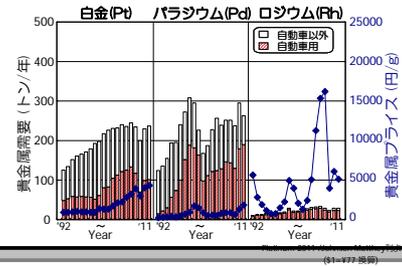
実施者

独立行政法人 日本原子力研究開発機構
 ダイハツ工業株式会社、北興化学工業株式会社、国立大学法人 大阪大学

背景

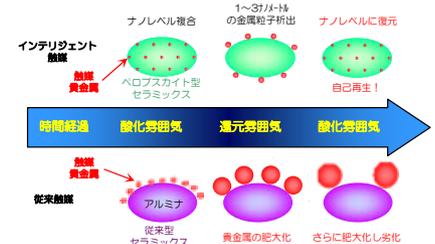
自動車による大量の貴金属消費

- (1) 自動車排出ガス規制の世界的強化(1990年以降)
- (2) 近年の中国やインドなどでの自動車普及加速
- (3) 他の工業的用途を圧迫

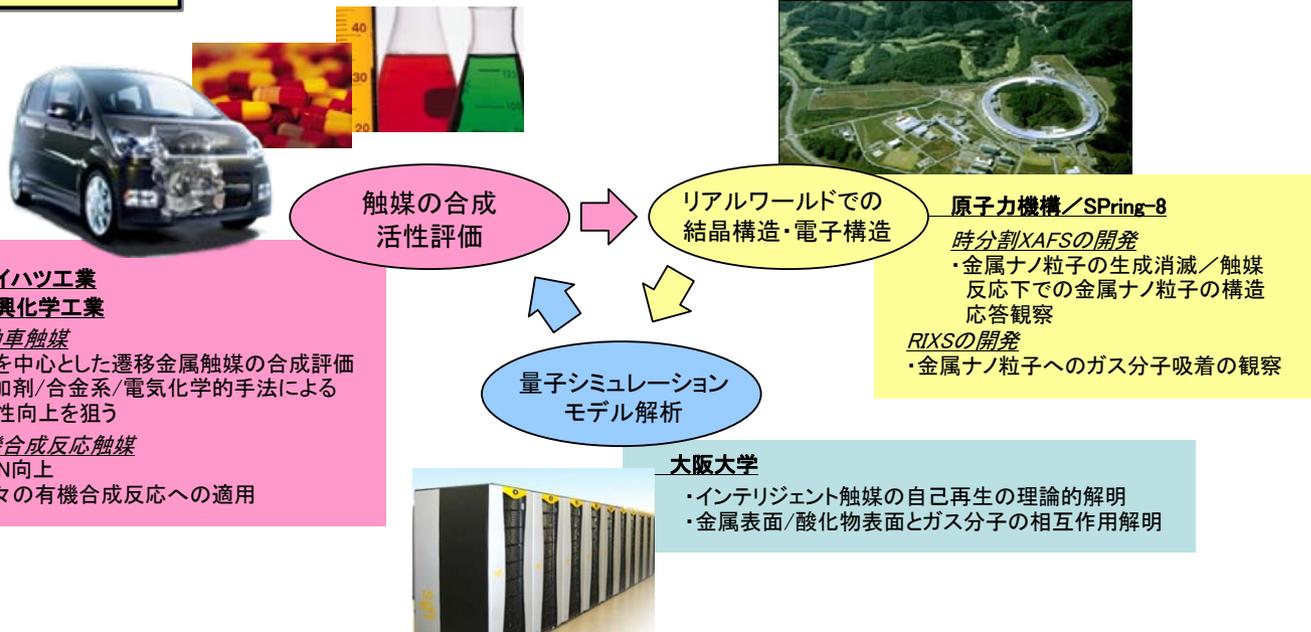


目的

自動車排出ガス浄化触媒における貴金属(パラジウム、白金、ロジウム)の自己再生現象(インテリジェント触媒)のメカニズムを解明し、遷移金属元素へ応用することにより、貴金属の使用量を低減し、更に脱貴金属を目指す。また自動車触媒だけでなく、貴金属が工業的に広く使われている有機合成分野へも展開する。



研究概要

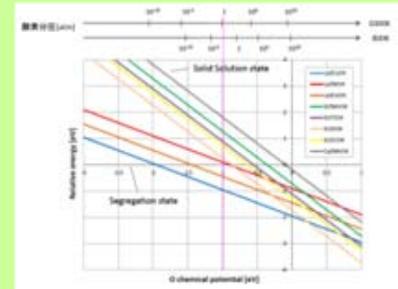
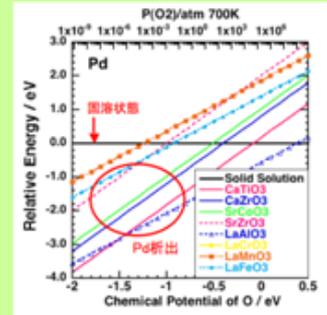
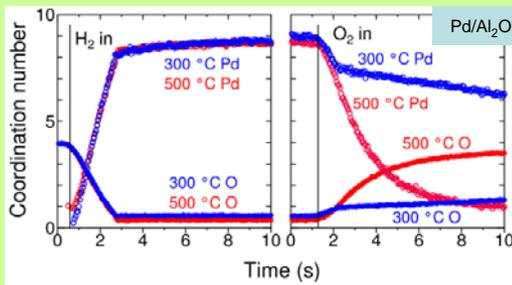
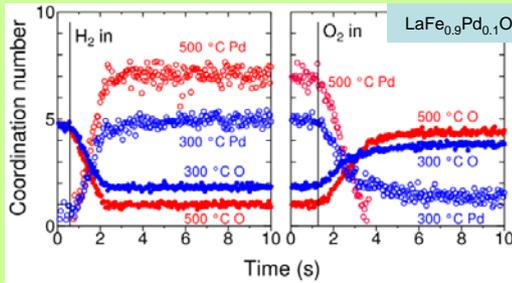
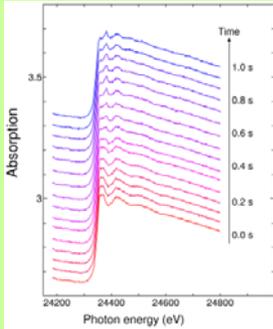
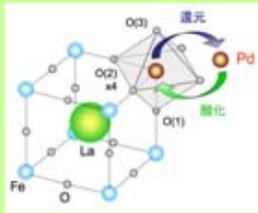


本プロジェクト全体のまとめ

- (1) 貴金属ナノ粒子の生成・消滅(自己再生現象)のメカニズムを解明した。
- (2) 触媒反応メカニズムについて、貴金属の高活性の要因を明らかにし、貴金属代替としてCu表面の酸化層や格子欠陥を有するペロプスカイト酸化物表面を利用した触媒反応メカニズムを提案した。
- (3) 遷移金属として主としてCuを取り扱い、実際にその固溶・析出を実現したが、触媒活性を向上させるために担体への添加剤、合金系、電気化学的アシストを提案した。将来は、これらを組み合わせた方法が期待される。
- (4) 鈴木カップリング反応の触媒としてTON~200万を実現し、更に Heck 反応、菌頭反応など他のカップリング反応にも適用拡大した。

研究成果

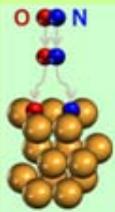
貴金属の固溶・析出と触媒設計(貴金属から遷移金属へ)



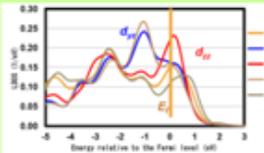
放射光SPRing-8の時分割XAFSによる酸化還元雰囲気変動下のPdの挙動：ペロブスカイト酸化物では、貴金属の周りの酸素欠陥が優先的に生じ、金属ナノ粒子が生成・消滅する。

第一原理計算にもとづいた固溶・析出相図による触媒設計を確立(貴金属→遷移金属へ)

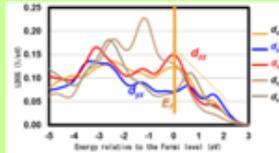
NO還元反応の活性要因



NO吸着前のRhの電子状態



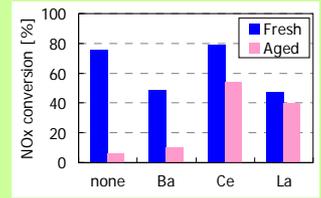
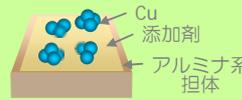
NO吸着後のRhの電子状態



表面の金属の電子、特にd軌道の電子が解離したN原子、O原子と結合しやすい。NOの解離吸着構造が安定で活性化障壁が小さく、かつ電子の授受が起こりやすい表面状態のデザインが必要。

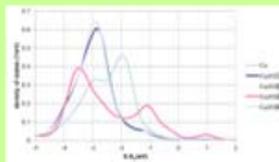
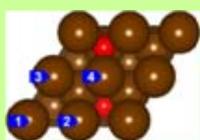
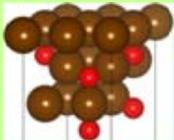
触媒活性向上の試み

- ・添加材による金属-担体間相互作用の制御
- ・合金化(Cu-Ni)による酸化還元特性の制御
- ・電気化学的アシスト(プラズマ等)

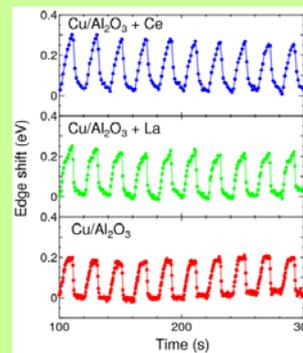


添加材によるNOx還元能

新触媒のデザイン

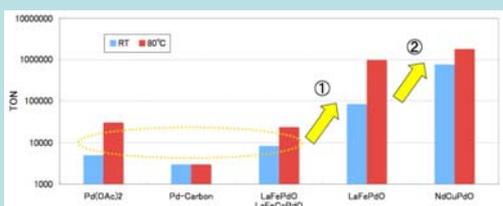


Cu₂Oの原子終端の表面はCuの深いd軌道のエネルギー順位を引き上げ、NOへの電子の供給を容易にし、解離吸着を促進させることを見出した。他にも、ペロブスカイト酸化物の酸素欠陥を利用した触媒反応チャンネルの提案も行った。

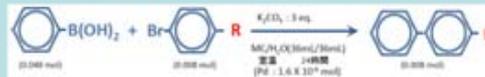


CO/NO雰囲気切替えによるCuナノ粒子の電子状態の変化：添加材によるCuの酸化還元速度と内部酸化の進行の制御には触媒活性と相関がある。

有機合成反応触媒



鈴木-宮浦カップリング反応



Pd原子利用回数(TON)の向上(≒200万)

- ①有機溶媒の最適化(IPA→MC)
- ②ペロブスカイト構造・組成の最適化(113系→214系)

更に、ヘック反応、菌頭反応などへも適用を拡大した。

低希土類元素組成高性能異方性 ナノコンポジット磁石の開発

実施者

日立金属(株)NEOMAXカンパニー、
愛媛大学、物質・材料研究機構、九州工業大学

背景

磁石材料は多くの電子機器および電動機器において磁力を発生する機能材料として使用されています。近年、先端産業の基盤材料である永久磁石に対しても原料の希土類元素資源が特定地域に偏在する問題が顕在化し、希土類元素への依存度を低減した新磁石の開発が急務となっています。

目的

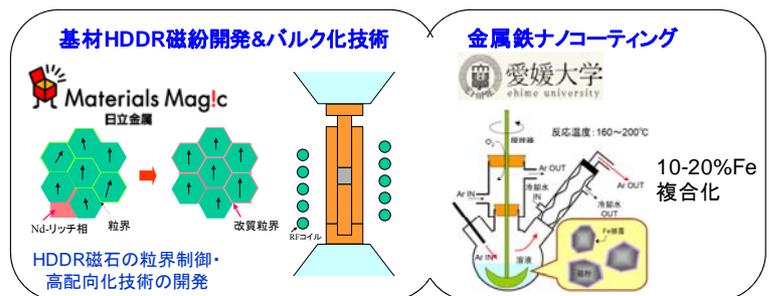
低希土類組成の高性能異方性ナノコンポジット磁石の可能性を追求し、将来の大量需要に備えた、次世代磁石材料創成を目的とします。その実現のため、高保磁力基材磁石粉末および、強磁性金属ナノ複合化技術の開発と、その基盤となる組織生成および保磁力発現メカニズムの解明を進めます。

研究概要

1. 基材とする異方性磁石粒子の開発

異方性集合組織を有しかつ高保磁力を持つ粉末粒子の作製に、焼結磁石よりも一桁小さな組織の作製が可能な希土類・鉄・ほう素化合物のHDDRプロセスを用います。

この基材磁石のマルチスケール組織解析、短波長光による高解像度磁区観察技術の研究を推進し、組織生成および保磁力発現機構の解明に基づいて基材粒子の高保磁力化を目指します。



2. 異方性コンポジット磁石の開発

この高保磁力粒子にナノサイズの強磁性金属を複合化させ、バルク化することにより、希土類元素の使用量を削減した、低希土類組成異方性ナノコンポジット磁石の可能性を追求します。

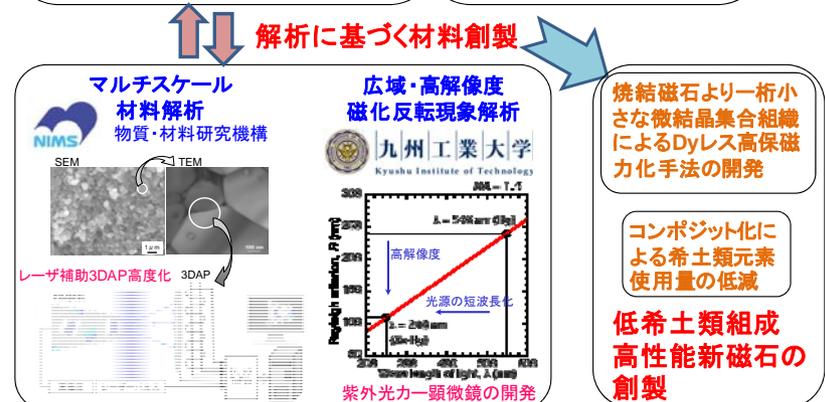


図1. プロジェクトの概要と研究体制

主要な成果

1. 基材粒子の高保磁力化:

基材となる多結晶HDDR異方性磁石粒子の保磁力発現機構に関する研究に基づき、Nd-Cu共晶合金粉末等混合熱処理による高保磁力化に成功しました。
(日立金属、物質・材料研究機構 磁性材料センター 大久保グループ)

2. 高解像度磁区解析技術:

サブミクロンサイズの微細組織を有する本開発対象材料における加熱時の磁界反転挙動を磁界中でその場観察できる紫外光を用いた磁区観察装置、広域動画撮影、画像差分法による解析技術を開発し、適用しました。(九州工業大学 竹澤グループ)

3. コンポジット磁石化技術:

不活性雰囲気下で酸素等の不純物の混入を抑制し、還元反応を減ることなく金属鉄層を基材粒子表面に形成できるナノコーティング技術を開発しました。
(愛媛大学 山室グループ)

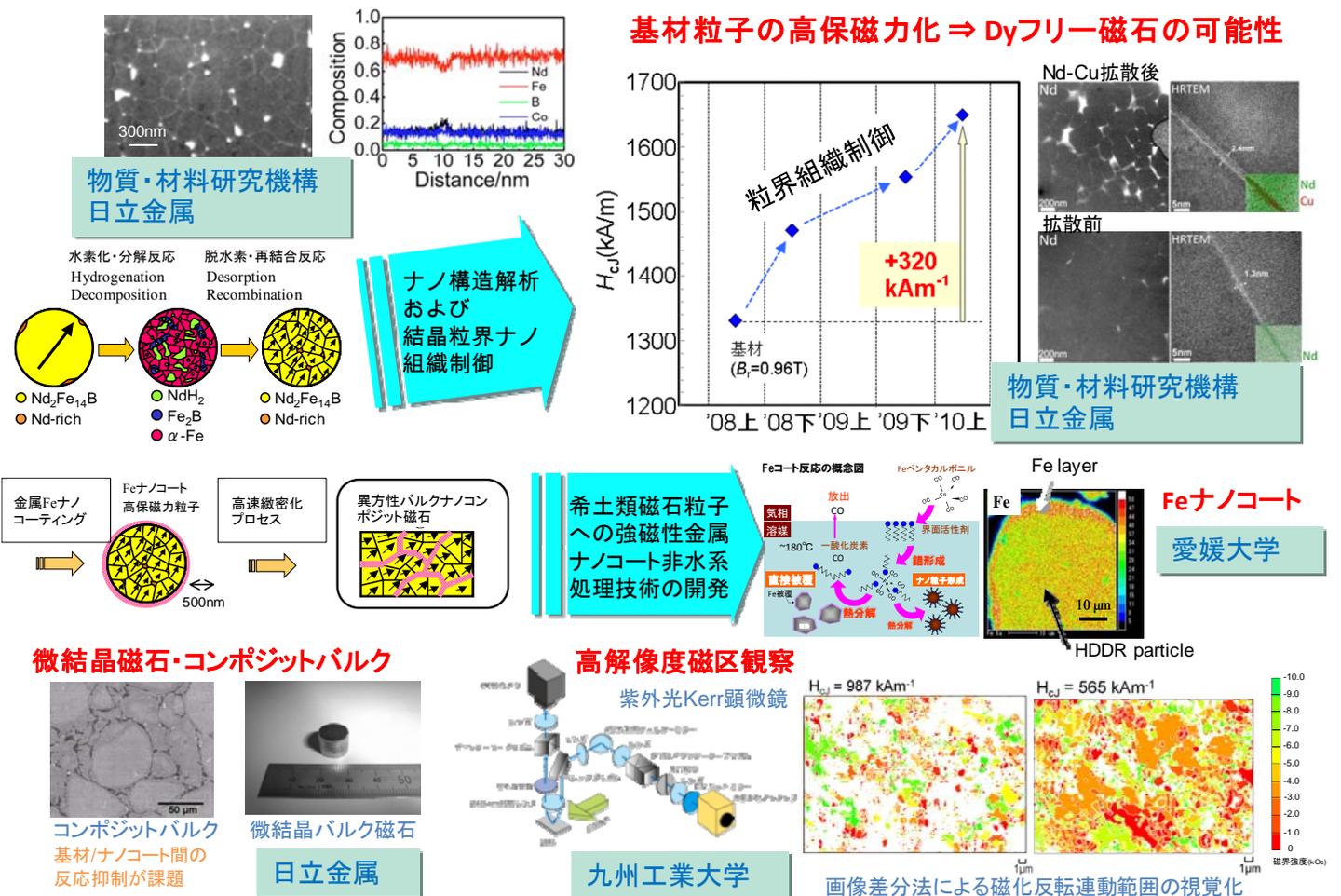


図2. プロジェクト研究項目と主要成果

まとめと期待されるインパクト

微結晶集合組織の結晶粒界組織制御によりNd-Fe-B磁石を高保磁力化できることを実証し、Dyフリー高保磁力磁石実現の可能性を示しました。今後、結晶配向のメカニズム解明などによる高性能基材磁石創製の研究が推進されることが期待されます。

本課題で開発した要素技術は、希少金属フリー、低希土類元素組成の次世代材料開発の基礎となるものであり、次世代材料技術開発への活用が期待されます。