

組成が違っても触媒活性が同等な新規 Rh-Cu ナノ粒子の電子状態の観測

～合金の複合的な電子状態が寄与することを示唆～

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 シンクロトロンX線グループ坂田修身グループリーダー、京都大学大学院理学研究科北川宏教授、大分大学永岡勝俊准教授からなる研究チームは、排ガス浄化触媒¹活性を持つロジウム (Rh) と銅 (Cu) からなる合金ナノ粒子において、Rh 組成（ここでは原子数比）が変わっても同等の触媒活性を示すナノ粒子の電子状態を初めて明らかにしました。その結果、ナノ粒子の触媒活性と電子状態が簡単に関係づけられないことが判明しました。今後、触媒活性と電子状態の関係を詳細に解析することで、合金ナノ粒子に Rh ナノ粒子と同等の触媒活性を持たせるために、単純に電子状態が同等になるようにするだけでない、新たな方法が見つかる可能性を示唆しています。
2. 自動車などの排ガス浄化触媒として期待される希少元素 Rh ですが、コスト低減のため使用量を削減することが求められています。これまで、京都大学の北川グループによって、バルク²では合金になり得ない Rh と Cu の合金ナノ粒子が作製され、大分大学の永岡グループによって、この合金ナノ粒子が、Rh 組成を減らしても Rh 単体のナノ粒子と同等に、CO、NO_xなどの排ガス成分を酸化する触媒活性を持つことが確かめられています。組成が異なれば電子状態が変化すると考えられる一方、触媒活性は材料の電子状態と密接に関係するとも考えられるため、この Rh-Cu 合金ナノ粒子系の電子状態には興味が持たれていましたが、実験の困難さからこれまで調べられておらず未解明でした。そこで今回、NIMS の坂田グループが中心となり、Rh の組成が異なる複数の Rh-Cu 合金ナノ粒子の電子状態を初めて観測しました。
3. ナノ粒子の電子状態をエネルギーの低い通常の（軟）X線を使った光電子分光測定³で調べる場合、ナノ粒子の凝集を防ぐための表面保護材に阻まれるためにナノ粒子自体の電子状態を正確に評価するのは極めて困難です。そこで保護材を透過することのできるエネルギーの高い（硬）X線を用いて、ナノ粒子全体から電子状態の情報を得るために、大型放射光施設（SPring-8）⁴にある物質・材料研究機構のビームラインを用いて光電子分光測定を行いました。約 8 割が Rh である高 Rh 組成のタイプと、約半分が Rh で残りが Cu である 2 つのタイプの合金ナノ粒子の電子状態（酸化数⁵）を調べました。その結果、Rh 組成が多いタイプでは、Rh ナノ粒子と類似の酸化状態が観測されましたが、Cu 組成が約半分であるタイプでは Rh ナノ粒子で観測された Rh の酸化状態をもつ割合が減り、Cu の酸化成分が増大することが観測されました。
4. 同じ触媒活性を持つ 2 種類の合金ナノ粒子の酸化数が異なるという今回の研究成果は、触媒等の新機能性物質の創製において、より詳細な電子状態の評価が重要であることを示しています。今後、触媒活性と電子状態の関係について理論的な検討も進める予定です。さらに、新機能性物質の創製をますます加速させるため、合金ナノ粒子以外の様々な物質についても、電子構造や原子配列に関するデータを提供し、データを活用した情報統合型物質・材料研究（マテリアルズ・インフォマティクス）の基盤を形成していきます。
5. 本研究は、文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム事業、および国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）ACCEL における研究課題「元素間融合を基軸とする物質開発と応用展開」（研究代表者：北川宏教授）による支援を受けて実施しました。
6. 本研究成果は Scientific Reports 誌にて現地時間 2017 年 1 月 25 日 10 時（日本時間 2017 年 1 月 25 日 19 時）に掲載されました。

研究の背景

近年、エネルギー枯渇や大気汚染の克服のために、さらには低炭素社会を実現するためナノ触媒の利用に注目が集まっています。特にCO、NO_x酸化などの機能を有する排ガス浄化触媒は自動車排気ガスの除去などで期待されており、この分野の研究は世界的に急進展しています。その代表的な触媒の一つがロジウム (Rh) 金属です。

京都大学の北川グループは、Rhの重要性に注目しパラジウム (Pd) とルテニウム (Ru) が原子レベルで混ざった人工ロジウムと呼ばれる新しい合金の開発に2014年に成功しました。さらに希少元素Rhを削減することにより大幅な材料費低減効果を狙って研究を進め、RhとCuからなる固溶型の合金ナノ粒子を作製することに成功しました (T. Komatsu, et. al. First-Principles Calculation, Synthesis and Catalytic Properties of Rh-Cu Alloy Nanoparticles Chem. Eur. J. **23**, 57-60 (2017) DOI:

10.1002/chem.201604286)。Cuの成分が少なくRhの組成が多い合金ナノ粒子がRh並みの触媒活性を示すことはあまり驚きませんが、Cu組成が約半分を占めるのに触媒性能が劣化しないのは産業应用的には好ましい驚きの結果でした (図1)。このような触媒性能は、材料の電子状態と密接に関係しているため、開発されたRh-Cu合金ナノ粒子の電子状態の測定を行いました。

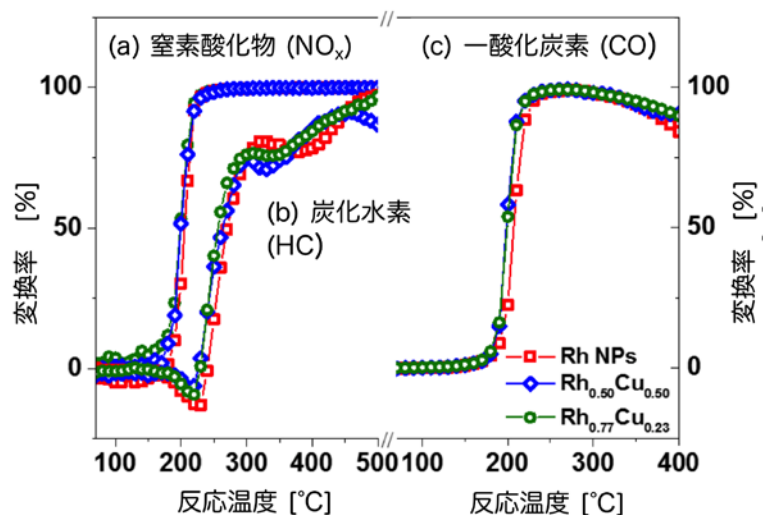


図1 排ガス浄化触媒活性の反応温度依存性を調べた結果。Rh-Cu固溶型の合金ナノ粒子が組成に依らずRhナノ粒子と匹敵する優れた触媒活性を有することが分かる。

研究内容と成果

材料の電子状態を高エネルギー分解能で測定するには大型放射光施設 (Spring-8) にあるNIMSのビームラインが適しており、このビームラインにおいて高分解能硬X線光電子分光スペクトルを測定しました。具体的には、高輝度X線を試料に照射し、たたき出された電子の量を運動エネルギーの関数として高分解能でスペクトルを記録することで、試料の電子状態を観測しました。試料としてRhナノ粒子 (直径1.6 nm)、Rh組成が多いRh_{0.77}Cu_{0.23}ナノ粒子 (直径1.6 nm)、Cu組成が約半分を占めるRh_{0.5}Cu_{0.5}ナノ粒子 (直径1.9 nm)、Rh_{0.53}Cu_{0.47}ナノ粒子 (直径1.7 nm) を用いました。Rhナノ粒子の結果とRh_{0.77}Cu_{0.23}ナノ粒子の結果は同様であり、またRh_{0.53}Cu_{0.47}ナノ粒子の結果はRh_{0.5}Cu_{0.5}ナノ粒子とほとんど差異がなかったため、Rh_{0.77}Cu_{0.23}ナノ粒子とRh_{0.5}Cu_{0.5}ナノ粒子の結果のみを示します。X線の入射エネルギーと測定された電子の運動エネルギーとの差から束縛エネルギーを見積もりました。図2の横軸は内殻電子の束縛エネルギーの関数で表されています。本研究ではこの得られたスペクトルから酸化数の情報を得ました。

得られた観測結果をまとめると以下のことが分かりました。

- 1) Rh組成が多い場合、Rh^{(3-δ)⁺} (酸化数が3より少ないという意味でδと表記しています) が多数を占めている (図2(a)) のに対し、Cu組成が半分の場合Rh⁰ (酸化数がゼロであることを意味します) が多かった (図2(b))。
- 2) Rh組成が多い場合、Cuはほとんど酸化していなかった (図2(c)) が、Cuの組成が半分の場合Cuが酸化しCu²⁺が観測された (図2(d))。CuからRhに電子が移動していると考えられる。つまりCu組成が半分の場合、多くのRh^{(3-δ)⁺}はCuからの電子を受け取り、酸化数ゼロである成分が増えて

いる。

以上のように、Rh 組成が多い場合と Cu 組成が半分の場合とではナノ粒子の電子状態はかなり異なっていることが分かりました。また、Rh 組成が多い場合と Cu 組成が半分の場合とでは触媒活性は変わらないことから、Rh 組成が多いタイプでは $Rh^{(3-\delta)+}$ という Rh の表面酸化層が触媒機能と関連している一方、Cu 組成が約半分であるタイプでは Cu^{2+} の酸化成分が触媒機能と関連しているという、異なる電子状態が触媒機能と関係することが示唆されます。

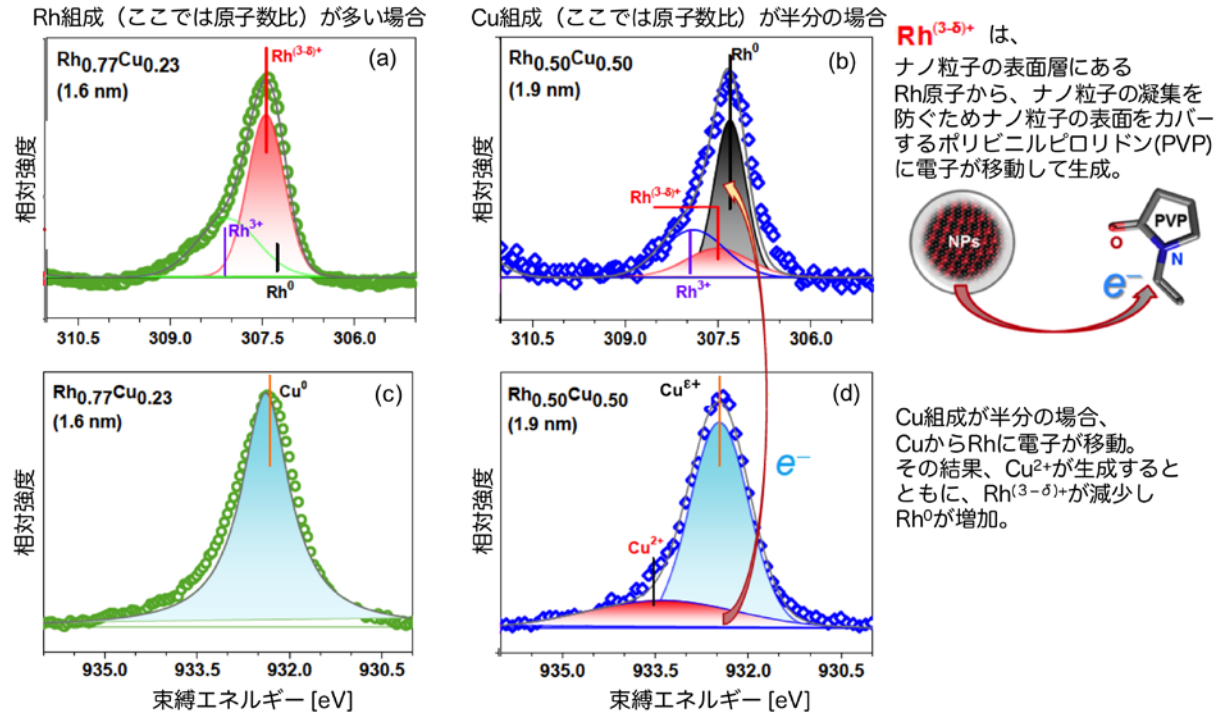


図2 高輝度放射光の高分解能硬X線光電子分光測定のスเปクトル分析の結果。(a)、(b)は Rh 3d の内殻スペクトル。(c)、(d)は Cu 2p の内殻スペクトル。

今後の展開

新しい固溶型の合金（2元触媒、3元触媒など）に、そのナノ粒子の複数の電子状態が新機能を創製させる可能性を示唆しています。今後、計算科学のグループとともに、電子状態と触媒機能との関係を明らかにし、新しい固溶型の合金を創製することを目指します。また、高輝度放射光を活用して得られる電子状態を提供し、データを活用した情報統合型物質・材料研究（マテリアルズ・インフォマティクス）の基盤形成を続けます。

掲載論文1

題目：Electronic structure evolution with composition alteration of Rh_xCu_y alloy nanoparticles
 著者：Natalia Palina, Osami Sakata, L. S. R. Kumara, Chulho Song, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka, Tokutaro Komatsu, Hirokazu Kobayashi, Kohei Kusada, and Hiroshi Kitagawa
 雑誌：Scientific Reports
 掲載日時：2017年1月25日10時（現地時間）
 DOI: 10.1038/srep41264

用語解説

(1) 触媒

特定の化学反応の反応速度を速める物質で、自身は反応の前後で変化しないもの。また、反応によって消費されても反応の完了と同時に再生し、変化していないように見えるものも触媒と呼ぶ。

(2) バルク

ナノメートルスケールに比べてはるかに大きいサイズをもつ立体的な結晶や固体を意味する。つまり、その表面の原子数が内部の原子数よりも無視できるほど十分に少ないものである。

(3) 光電子分光測定

X線を試料に照射し、たたき出された電子の量を運動エネルギーの関数としてスペクトルを記録する測定法。今回、通常の実験室にあるX線装置では分析が困難な物質表面の電子状態、電子構造を高いエネルギー分解能で調べるため、高輝度放射光を用いた高分解能硬X線光電子分光法を用いた。

(4) 大型放射光施設 SPring-8

国立研究開発法人理化学研究所が所有する、兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高の放射光を生み出す施設。その運転管理と利用者支援は公益財団法人高輝度光科学研究センター（JASRI）が行っている。SPring-8の名前はSuper Photon ring-8 GeVに由来する。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波のことである。SPring-8では、この放射光を用いてナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。SPring-8は日本の先端科学・技術を支える高度先端科学施設として、日本国内外の大学・研究所・企業から年間延べ1万4千人以上の研究者に利用されている。

(5) 酸化数

原子の荷電状態を示す数。元素の単体の酸化数を0とする。原子が電子ひとつ失うと酸化数は+1、ひとつ受け取ると-1となる。