

Pd-Ru 合金ナノ粒子の室温フロー合成と CO 酸化反応特性評価

京都大学 大学院工学研究科 化学工学専攻
段上 翔太郎・渡邊 哲

近年、バルク状態では非相溶な二元系あるいは多元系をナノ粒子領域で固溶させる技術が注目されている。一方、合成に必要な高温・高圧条件や有機溶媒の使用が工業化の面で課題である。本稿では、高い混合性能を持つ中心衝突型マイクロリアクタを利用することで、Pd-Ru 合金ナノ粒子の室温・水溶液系フロー合成を可能とした研究について紹介する。



この記事はクリエイティブ・コモンズ [表示 4.0 国際] ライセンスの下 CC BY に提供されています。 <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>

1. はじめに

省エネルギーや環境負荷低減に対する社会的な要請が一層高まるなか、貴金属など限られた資源をいかに効率よく活用するかが大きな課題となっている^[1]。こうした背景から、数種の金属元素をナノスケールで組み合わせる合金ナノ粒子の開発が注目されている。複数の元素が互いに原子レベルで均一に・ランダムに混在（固溶）すると、電子状態が変化し、単一組成では実現困難な物理的・化学的性質を発現する可能性がある。そのため、組成や粒子サイズを調整することによる高性能化と希少資源の有効利用を同時に実現し得る点が魅力的である。

Pd-Ru 系は、バルク状態ではほとんど混ざり合わず、融点未満の熱平衡下では固溶体として安定に共存しにくい組み合わせとされる^[2]。しかし、近年、ポリオール法などの化学還元的なボトムアップ合成法により、核生成・粒子成長過程を経由して数 nm 程度のナノ粒子として得ることで、バルクの熱力学では非典型的な固溶相を生成できることが明らかになった^[3]。興味深いことに、この Pd-Ru 合金ナノ粒子は、CO 酸化^[3]や NO_x 還元^[4]などの排ガス処理において、周期表上で Pd と Ru の間に位置する Rh を上回る触媒性能を示した。一方、このような非典型的な固溶体型合金ナノ粒子の合成には、高温・高圧条件や有機溶媒の使用など、工業化の面でリスクや熱負荷の高いプロセスが必要となることが課題である^[5]。

本研究では、この問題を解決するために、高い混合効率を有するフロー型マイクロリアクタを用いて、水溶液中かつ室温という穏和な条件下で Pd-Ru 合金ナノ粒子を合成する手法を開発した。高速かつ均一な混合を実現することで、反応の初期段階で生じる核生成と粒子成長の空間的・時間的な制御につながり、目的とする合金ナノ粒子を再現性よく得ることが可能となった。本稿ではまず、Pd-Ru 合金ナノ粒子の室温フロー合成の要点を述べ、続いて、得られた合金ナノ粒子担持触媒の CO 酸化反応特性を紹介する。

2. Pd-Ru 合金ナノ粒子の室温フロー合成

本研究で用いたフロー型マイクロリアクタは、複数の流路を中央で衝突させる中心衝突型マイクロリアクタである^[6]。本反応器は数百 μm 程度の狭い流路を持ち、流体の混合・拡散がミリ秒オーダーで完結することが特徴である^[7]。合成法としては、 Pd^{2+} および Ru^{3+} のイオン前駆体水溶液に保護剤（ポリビニルピロリドン：PVP）をあらかじめ加え、もう一方に大過剰濃度の還元剤（水素化ホウ素ナトリウム： NaBH_4 ）水溶液を用意し、これら二つをシリンジポンプでマイクロリアクタに 10 mL min^{-1} で送液し、マイクロ流路の中心点で衝突させることで、混合場における濃度勾配を極限まで抑えつつ、急激な還元反応を誘起する（図 1）。例えば、 Pd^{2+} と Ru^{3+} イオンを 1 対 1 に仕込み合成し、透過型電子顕微鏡（TEM）観察を行ったところ、5.3

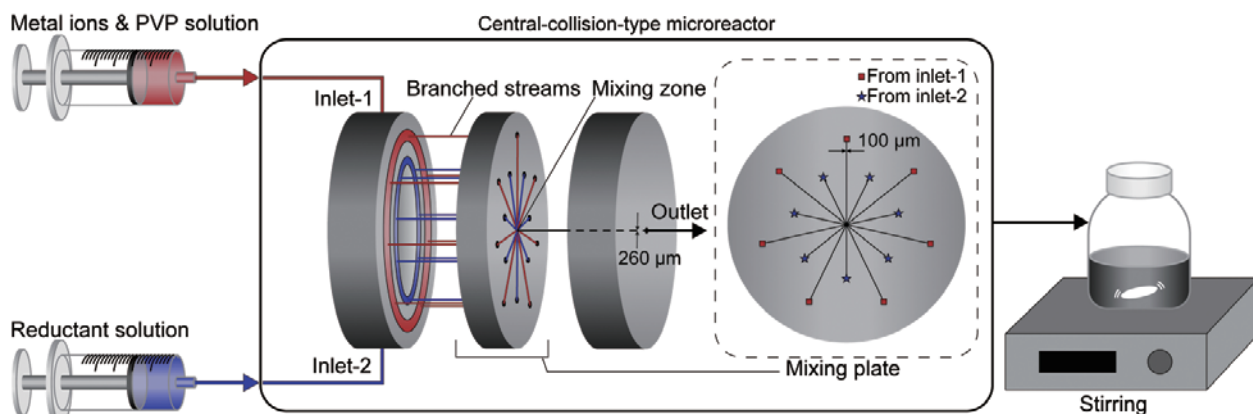


図1 中心衝突型マイクロリアクタを用いた Pd-Ru 合金ナノ粒子の室温フロー合成の概要。

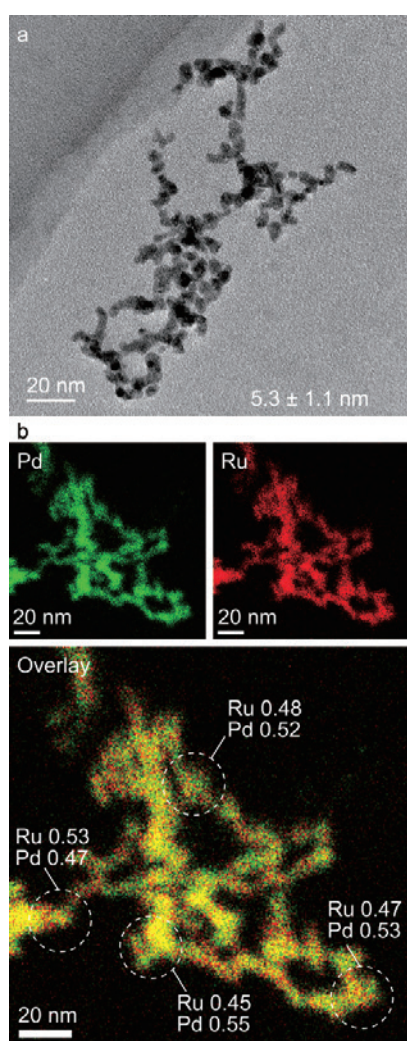


図2 室温フロー合成された Pd-Ru 合金ナノ粒子の (a) TEM 画像、および (b) STEM-EDX 元素マッピング像。左上から Pd-L 線、Ru-L 線のマッピング像、並びにこれらの重ね合わせ像。重ね合わせ像中の数値は各スポットの元素分析値 (原子分率)。スケールバーはすべて 20 nm。

±1.1 nm サイズの粒子が PVP ポリマー鎖に沿った樹状配列を形成している様子が認められ、1 nm オーダーの極めて小さなナノ粒子が保護剤によって安定化されていることが明らかになった (図 2(a))。また、粒子組成を、走査透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (STEM-EDX) 測定により評価したところ、初期供給組成と合金組成がよく一致し、かつ粒子内部で Pd と Ru が均一に分布していた (図 2(b))。さらに、仕込み組成を変えて合成しても、得られる粒子組成は仕込み組成と一致し、数 nm 級のナノ粒子が同様に形成された。放射光粉末 X 線回折の解析からも、Pd と Ru が置換型固溶体を形成していることが示され、したがって全組成域にわたって Pd-Ru 合金ナノ粒子の室温・水溶液系フロー合成に成功した。

本合成法で特筆すべきは、バルクでは固溶体を形成しにくい Pd-Ru 系であっても、室温・水系という非常に穏和な条件下で合金化が実現できた点である。これは、反応の初期段階で大過剰濃度の還元剤と、Pd²⁺ と Ru³⁺ の両イオンが瞬時に均一な濃度場を形成することで、両イオンが同時に還元され、核生成の時点で両元素が混ざり合い、その後の成長段階でも組成バランスが保持されることによる。一方、バッチ式で同じ溶液を磁気スターラーにより攪拌する従来法では、粒子形成の初期段階において、溶液の濃度場が不均一となる。還元剤領域と金属イオン領域の界面において、酸化還元電位の観点から駆動力の大きな Pd イオンの還元が局所的に先行し、Pd リッチ核が先に生成し、Ru イオンは後から取り込まれるため、組成のばらつ

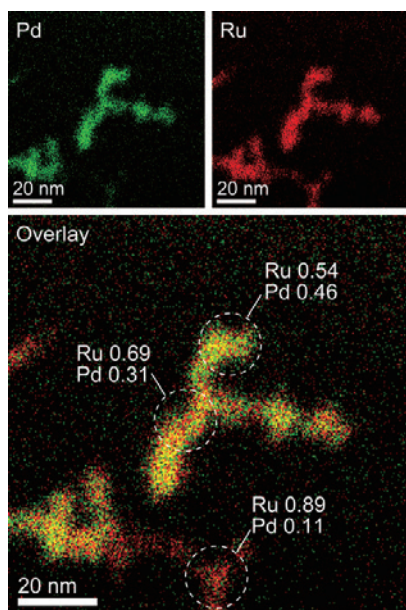


図3 バッチ式反応で合成されたPd-Ru合金ナノ粒子のSTEM-EDX元素マッピング像。左上からPd-L線、Ru-L線のマッピング像、並びにこれらの重ね合わせ像。重ね合わせ像中の数値は各スポットの元素分析値（原子分率）。スケールバーはすべて20 nm。

きが大きくなる（図3）。こうした従来のバッチ法における混合場の不均一な濃度分布の問題が、高強度の混合を達成するマイクロリアクタにより解決され、バルクでは非典型な固溶相の形成が室温・水溶液系で可能となったと考えられる。

3. CO酸化反応特性評価

室温フロー合成により得られたPd-Ru合金ナノ粒子の触媒特性を評価するため、湿式含浸法を用いて γ - Al_2O_3 上に担持してCO酸化速度を測定した。合金ナノ粒子を担持した粉末を圧縮成形、破碎し、篩い分けした触媒粒子（180–250 μm ）を固定床反応器に充填し、CO、酸素、窒素を含むガスを一定流量で通し、各反応温度においてガスクロマトグラフィによりCO転化率を求めた。合金組成としては、Pd単独（ $x=1$ ）からRu単独（ $x=0$ ）まで複数の中間組成（ $x=0.75$ 、 0.5 、 0.25 ）を系統的に合成し、その特性を比較した。その結果、いずれの合金組成でも単一金属のPdやRuと比べて低温側での活性向上が確認され、特にRuリッチ側（ $x=0.25$ ）で顕著なCO酸化活性を示した。この結果は、従来法では $x=0.5$ が最も低温域で高活性

を示すと報告されていた^[3]のに対し、さらにPd使用量を抑制できる可能性を示唆するものであり、本研究の大きな特徴といえる。一般にCO酸化能力の向上には、CO吸着・脱着のバランスを最適化する必要があるとされる。Pd-Ru系では、PdからRuへの電子移動が生じてRu表面がより電子的に豊富になることでCO酸化が促進される可能性があるとして報告されている^[8]。また、ナノ粒子化による配位数の減少や局所的な無秩序がPdおよびRuの価数状態を変え、この変化がCO酸化速度を左右する要因になるとも報告されている^[8]。本研究での室温合成Pd-Ru粒子は、従来のポリオール法による合成で得られる合金粒子に比べて結晶性が低く、局所的な無秩序領域が多いことがXRD解析から示唆された。このような不完全な結晶構造が触媒活性サイトとして機能しやすく、より高いCO酸化性能に寄与したと考えられる。

4. おわりに

本稿では、バルク状態では固溶しないとされるPdとRuが、室温・水溶液系フロー合成によって数nmスケールで固溶化可能であること、そしてそのCO酸化特性について紹介した。マイクロリアクタを用いて高速かつ均一な混合場を実現することが室温合成における鍵因子であり、複数金属イオンを同時に迅速還元し、初期核生成時の組成の制御を可能とした。さらに得られたPd-Ru合金ナノ粒子は結晶構造の歪みや界面の乱れを含み、それがCO酸化反応における触媒活性を高める要因になりうることも示唆された。今後は、合金組成をより微細に変化させた反応特性評価や、他の元素を加えた高エントロピー合金ナノ粒子へ展開することにより、さらなる機能向上を目指した研究が進むと考えられる。穏和な反応条件で合金ナノ粒子を合成できる本手法は、安全性・省エネルギー性・環境負荷低減の観点からも有益であり、このフロー合成技術が広く普及することで、次世代の触媒開発や材料科学全般に新たな道が開かれると期待される。

謝辞

放射光粉末X線回折測定は、公益財団法人高輝度

光科学研究センターの承認の下、SPring-8 の BL13XU ビームラインにて実施されました（課題番号：2022B0555、2022B1578、2022B1892、2023A1696、2023A1701、2023B1574、2023B1863、2024A1808、2024A1911）。また、放射光粉末 X 線回折測定では河口彰吾博士（JASRI）に、高分解能 HAADF-STEM 測定では治田充貴先生（京都大）に、CO 酸化反応測定では萩崇先生（広島大）に、触媒調整では藤墳大裕先生（京都大）にお世話になりました。ここに、心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] T.E. Graedel, E.M. Harper, N.T. Nassar, B.K. Reck, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112**, 6295–6300 (2015).
- [2] S.N. Tripathi, S.R. Bharadwaj, S.R. Dharwadkar, *J. Ph. Equilib.* **14**, 638–642 (1993).
- [3] K. Kusada, H. Kobayashi, R. Ikeda, Y. Kubota, M. Takata, S. Toh, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 1864–1871 (2014).
- [4] K. Sato, H. Tomonaga, T. Yamamoto, S. Matsumura, N.D.B. Zulkifli, T. Ishimoto, M. Koyama, K. Kusada, H. Kobayashi, H. Kitagawa, K. Nagaoka, *Sci. Rep.* **6**, 28265 (2016).
- [5] K. Kusada, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, K. Sato, K. Nagaoka, K. Terada, Y. Ikeda, Y. Hirai, H. Kitagawa, *J. Phys. Chem. C* **125**, 458–463 (2021).
- [6] H. Nagasawa, N. Aoki, K. Mae, *Chem. Eng. Technol.* **28**, 324–330 (2005).
- [7] S. Watanabe, S. Ohsaki, A. Fukuta, T. Hanafusa, K. Takada, H. Tanaka, T. Maki, K. Mae, M.T. Miyahara, *Adv. Powder Technol.* **28**, 3104–3110 (2017).
- [8] C. Song, A. Tayal, O. Seo, J. Kim, Y. Chen, S. Hiroi, L.S.R. Kumara, K. Kusada, H. Kobayashi, H. Kitagawa, O. Sakata, *Nanoscale Adv.* **1**, 546–553 (2019).

（原稿受領 2025.03.04）