

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02517

研究課題名（和文）多元機能活性サイトの構築に基づく革新的触媒系の開発とその学理の深化

研究課題名（英文）Development of innovative catalytic systems based on the construction of multifunctional active sites and deepening of their science

研究代表者

古川 森也（Furukawa, Shinya）

北海道大学・触媒科学研究所・准教授

研究者番号：10634983

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、2元系金属間化合物  $A_mB_n$  の A サイトおよび B サイトのいずれかもしくは両方を周期表で近い元素で部分置換することにより  $(A_{1-x}A'_x)_mB_n$  あるいは  $(A_{1-x-y}A'_x A''_y)_m(B_{1-p-q}B'_p B''_q)_n$  で表される擬二元系合金に拡張性し、それにより触媒性能が劇的に向上することを実証した。具体的にはメチルシクロヘキサンやプロパンの脱水素、 $NO_x$ 還元、 $CO_2$ を用いたプロパン酸化脱水素などの反応系において、世界最高を含む極めて高い性能を示す触媒群を開発することに成功した。特に両サイトを多元置換したものはハイエントロピー金属間化合物と呼ばれ、材料面で極めて高い新規性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

最近、ハイエントロピー合金（high-entropy alloy: HEA, 5元素以上からなる固溶体合金）が構造材料分野を中心に、触媒も含めた様々な分野で注目されてきている。一方でHEAは固溶体合金であるため原子の配列はランダムであり、触媒反応場の精密設計に不可欠な秩序構造を基本的に持たない。この点において我々が切り拓いたHEIの触媒化学は、現在の先進研究のさらに先を行く最新鋭の研究分野であり、なおかつ産学に対する影響力も極めて大きい。特に $CO_2$ を用いたプロパン酸化脱水素は化石資源によるプロピレン製造をカーボンニュートラル化できるため、Net Zero 2050に対する貢献も計り知れない。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have demonstrated that partial substitution of either or both of the A and B sites of the binary intermetallic compound  $A_mB_n$  by a close element in the periodic table can be extended to a quasi-binary alloy represented by  $(A_{1-x}A'_x)_mB_n$  or  $(A_{1-x-y}A'_x A''_y)_m(B_{1-p-q}B'_p B''_q)_n$ , thereby dramatically improving catalytic performance. Specifically, they succeeded in developing a group of catalysts that exhibit extremely high performance, including the world's highest, in reaction systems such as methylcyclohexane and propane dehydrogenation,  $NO_x$  reduction, and propane oxidation dehydrogenation using  $CO_2$ . In particular, those with multi-element substitutions on both sites are called high-entropy intermetallic compounds, and have shown extremely high novelty in terms of materials.

研究分野：触媒化学

キーワード：擬二元系合金 金属間化合物 ハイエントロピー 触媒

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

2 元系合金を主体とした合金触媒材料の研究開発はここ 20 年で大幅に進展してきた一方、その課題も浮き彫りになってきていた。一つは、構造や組成、元素数に限りがあるため材料設計としての自由度・柔軟性が無いということである。例えば、Pt に Co あるいは Fe といった第二金属を合金化させて実現できる電子状態 (電子密度、d バンド中心) や結晶構造には限りがあり、Pt の状態を連続的に任意に変化させることは困難である。もう一つは、Sabatier の原理に由来する「触媒活性の頭打ち」を打破する触媒の開発が困難であるということである。これらは主として、合金の構成元素が二つ (活性な主金属 + 第二金属) に限られているというところに起因している。実際、三種以上の元素からなる合金材料では、多彩な電子状態や結晶構造を実現することができ、それに基づく自由度・柔軟性の高い触媒設計が可能になる。またそれだけでなく、火山型序列に関与するファクターとは独立した新たな機能 (第三軸) を第三元素によって反応場に付与することで、火山の頂点を超えるパラダイムシフトも可能になると期待される。しかしながら三種以上の元素からなる合金材料の構造は緻密かつ複雑であり、適切な触媒設計・触媒調製には冶金学的知見と触媒工学的知見の双方が不可欠となる。触媒化学・工学の分野においては、こういった冶金学的な観点からの研究が圧倒的に不足しており、三元系合金の触媒材料への系統的な検討・理解があまりなされていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、申請者がこれまでの研究の中で培ってきた合金触媒化学の知見、設計指針、研究手法、触媒調製ノウハウを一層発展させ、新規三元系合金を基盤材料とした、革新的触媒設計技法を確立する。特に、上述した既存材料の問題点を克服するため、柔軟性と拡張性を併せ持つ活性点構造「多元機能活性サイト」を構築し、さらにそれらを応用することで従来材料では成しえない、革新的に高効率な触媒系の構築を目指した。またそれだけでなく、詳細なキャラクタリゼーションと計算化学を融合したメカニズム研究を進めることで、三元系合金の触媒化学の学理構築を促進するとともに、新規設計指針の妥当性を検証した。

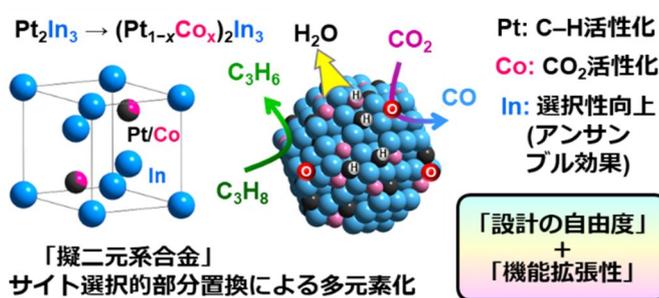
### 3. 研究の方法

触媒は pore-filling freeze-drying 法及び含侵法により調製した。反応はいずれも常圧固定床流通式反応装置にて行った。触媒のキャラクタリゼーションとして XDR、XAFS、HAADF-STEM-EDX による構造解析を行った。また、DFT 計算により合金表面での触媒作用を再現し、合金を多元素化することで得られる促進効果を楚歌低レベル、原子レベルで明らかにした。

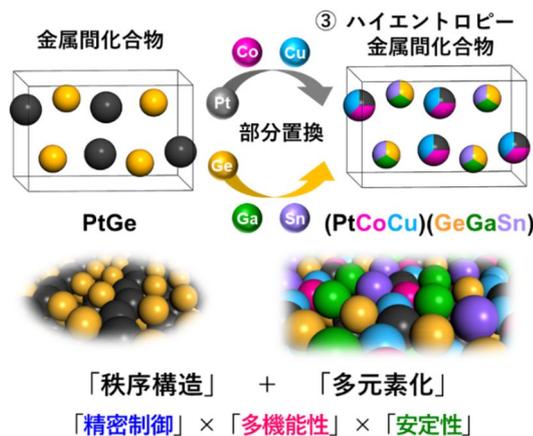
### 4. 研究成果

本研究では、2 元系金属間化合物  $A_m B_n$  の A サイトおよび B サイトのいずれかもしくは両方を周期表で近い元素で部分置換することにより  $(A_{1-x}A'_x)_m B_n$  あるいは  $(A_{1-x-y}A'_x A''_y)_m (B_{1-p-q}B'_p B''_q)_n$  で表される擬二元系合金に拡張性し、それにより触媒性能が劇的に向上することを実証した。具体的にはメチルシクロヘキサンやプロパンの脱水素、 $NO_x$  還元、 $CO_2$  を用いたプロパン酸化脱水素などの反応系において、世界最高を含む極めて高い性能を示す触媒群を開発することに成功した。特に両サイトを多元素置換したものはハイエントロピー金属間化合物 (HEI) と呼ばれ、材料面で極めて高い新規性を示した。例えば  $(Pt_{1-x}Co_x)_2 In_3$  触媒による  $CO_2$  を用いたプロ

パン酸化脱水素では、PtがプロパンのC-H活性化、CoがCO<sub>2</sub>の活性化、Inが副反応の抑制、と各々の必要機能が噛み合うことで（右図）活性、選択性、耐久性、CO<sub>2</sub>利用効率の全てが世界最高となる超高性能触媒を開発できた。



また HEI 触媒の例では、PtGe の Pt サイトと Ge サイトをそれぞれ Co/Cu、Ga/Sn で部分置換した (PtCoCu)(GeGaSn) 触媒がプロパン脱水素に極めて高い耐久性を示し、600°Cで2か月間安定に機能するという驚異的な性能を示した。HEI はこれまで担持ナノ粒子としての合成や熱触媒への利用は皆無であった革新材料であるが、我々はこれらを世界に先駆けて達成した。



このように合金設計を適切に進めることで、例えばアルカン脱水素の系においては高温耐久性などの面で世界最高性能を自身で複数回更新するなど、材料設計と触媒性能の両面において世界の最先端を走り続ける成果を出すことに成功した。また自身の材料開発だけでなく、様々な合金材料と触媒反応を基礎学理の面から総括した包括的総説 (Chemical Reviews, 2023, 123, 5859) も代表著者として発表しており、合金触媒化学の学理構築を進めるとともに当該分野の進展に世界的な貢献を果たした。

最近、ハイエントロピー合金 (high-entropy alloy: HEA, 5 元素以上からなる固溶体合金) が構造材料分野を中心に、触媒も含めた様々な分野で注目されてきている。例えば大型科研費では新学術領域研究「ハイエントロピー合金」や特別推進研究「非平衡合成による多元素ナノ合金の創製」などが有名である。一方で HEA は固溶体合金であるため原子の配列はランダムであり、触媒反応場の精密設計に不可欠な秩序構造を基本的に持たない。この点において我々が切り拓いた HEI の触媒化学は、現在の先進大型研究のさらに先を行く最新鋭の研究分野であり、なおかつ産学に対する影響力も極めて大きい。実際、HEI を含む上記の成果はいずれも Nature 姉妹紙 3 報を含むトップ誌に掲載され、世界に対し強烈なインパクトを与えた。その結果、国内外の複数の企業から本触媒技術の工業化に関するオファーを受け、現在は成型やスケールアップなど、実用化のためのステップを着々と進めている。また「CO<sub>2</sub>を用いたプロパン酸化脱水素」は化石資源 (プロパン) によるプロピレン製造をカーボンニュートラル化できるため、Net Zero 2050 に対する貢献も計り知れない。また権威ある総説誌において学理総括を進めた点からも、当該分野におけるアカデミックな認知度、影響力は非常に高いレベルにあるといえる。以上のように本研究では、基礎化学、応用面の双方で劇的な進歩が得られ、想定を上回る大きな成果を得ることに成功した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yuki Nakaya, Feilong Xing, Hyungwon Ham, Ken-ichi Shimizu, Shinya Furukawa	4. 巻 60
2. 論文標題 Doubly Decorated Platinum-Gallium Intermetallics as Stable Catalysts for Propane Dehydrogenation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 19715-19719
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202107210	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Feilong Xing, Yuki Nakaya, Shunsaku Yasumura, Ken-ichi Shimizu, Shinya Furukawa	4. 巻 5
2. 論文標題 Ternary platinum-cobalt-indium nanoalloy on ceria as a highly efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation of propane using CO <sub>2</sub>	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Catalysis	6. 最初と最後の頁 55-65
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-021-00730-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jianshuo Zhang, Ruoyun Ma, Hyungwon Ham, Ken-ichi Shimizu, Shinya Furukawa	4. 巻 1
2. 論文標題 Electroassisted Propane Dehydrogenation at Low Temperatures: Far beyond the Equilibrium Limitation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JACS Au	6. 最初と最後の頁 1688-1693
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.1c00287	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Wiyanti F. Simanulang, Jiamin Ma, Ken-ichi Shimizu, Shinya Furukawa	4. 巻 11
2. 論文標題 Silica-decorated Ni-Zn alloy as a highly active and selective catalyst for acetylene semihydrogenation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 4016-4020
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CY00709B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakaya Yuki, Miyazaki Masayoshi, Yamazoe Seiji, Shimizu Ken-ichi, Furukawa Shinya	4. 巻 10
2. 論文標題 Active, Selective, and Durable Catalyst for Alkane Dehydrogenation Based on a Well-Designed Trimetallic Alloy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 5163 ~ 5172
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c00151	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakaya Yuki, Hirayama Jun, Yamazoe Seiji, Shimizu Ken-ichi, Furukawa Shinya	4. 巻 11
2. 論文標題 Single-atom Pt in intermetallics as an ultrastable and selective catalyst for propane dehydrogenation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2838
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-16693-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Furukawa Shinya, Komatsu Takayuki, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 8
2. 論文標題 Catalyst design concept based on a variety of alloy materials: a personal account and relevant studies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 15620 ~ 15645
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TA03733H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jeon Jaewan, Ham Hyungwon, Xing Feilong, Nakaya Yuki, Shimizu Ken-ichi, Furukawa Shinya	4. 巻 10
2. 論文標題 PdIn-Based Pseudo-Binary Alloy as a Catalyst for NOx Removal under Lean Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 11380 ~ 11384
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c03427	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jing Yaxuan, Wang Yanqin, Furukawa Shinya, Xia Jie, Sun Chengyang, Hulseley Max J., Wang Haifeng, Guo Yong, Liu Xiaohui, Yan Ning	4. 巻 133
2. 論文標題 Towards the Circular Economy: Converting Aromatic Plastic Waste Back to Arenes over a Ru/Nb2O5 Catalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie	6. 最初と最後の頁 5587 ~ 5595
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.202011063	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ham Hyungwon, Simanullang Wiyanti F., Kanda Yasuharu, Wen Yu, Hashimoto Ayako, Abe Hideki, Shimizu Ken ichi, Furukawa Shinya	4. 巻 13
2. 論文標題 Silica Decoration Boosts Ni Catalysis for (De)hydrogenation: Step Abundant Nanostructures Stabilized by Silica	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 1306 ~ 1310
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.202001946	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miyazaki Masayoshi, Furukawa Shinya, Komatsu Takayuki	4. 巻 93
2. 論文標題 Correlation between Activation Energy and the Electronic State of Pd-Based Bimetallic Catalysts for H <sub>2</sub> -D <sub>2</sub> Equilibration Obtained by XPS and DFT Calculations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1020 ~ 1025
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200085	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takayama Tomoaki, Kariya Rio, Nakaya Yuki, Furukawa Shinya, Yamazoe Seiji, Komatsu Takayuki	4. 巻 -
2. 論文標題 Hydrosilylation of carbonyls over electron-enriched Ni sites of intermetallic compound Ni <sub>3</sub> Ga heterogeneous catalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC07916B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 9件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 古川 森也
2. 発表標題 合金材料を基盤とした高効率NOx還元およびアルカン脱水素触媒の開発
3. 学会等名 石油学会第63回年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shinya Furukawa
2. 発表標題 Design of multi-functional catalyst based on alloy materials
3. 学会等名 The 8th International Symposium of Institute for Catalysis（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古川 森也
2. 発表標題 多元合金反応場設計に基づく 高効率脱水素触媒系の構築
3. 学会等名 第128回触媒討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shinya Furukawa
2. 発表標題 Design of trimetallic alloy catalysts for highly efficient alkane dehydrogenation
3. 学会等名 the 17th Japan-Taiwan Joint Symposium on Catalysis（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古川 森也・中谷勇希・清水研一
2. 発表標題 多元素合金を駆使した反応場の設計と高効率脱水素触媒システムの開発
3. 学会等名 MRMフォーラム2020 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古川 森也
2. 発表標題 多元素合金を駆使した 高効率脱水触媒システムの開発
3. 学会等名 水素エネルギー協会 第163回定例研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古川 森也
2. 発表標題 合金材料を用いた 触媒科学の研究
3. 学会等名 石油学会第20回北海道支部講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shinya Furukawa
2. 発表標題 Highly efficient catalysis based on multimetallic alloys
3. 学会等名 The 21st RIES-HOKUDAI International Symposium 間 [MA] (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古川 森也
2. 発表標題 合金材料を駆使した 革新的反応場の創製
3. 学会等名 令和2年度日本表面真空学会 東北・北海道支部講演会(招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計7件

産業財産権の名称 脱水素用触媒	発明者 古川森也、中谷勇 希、林田英悟	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-090373	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 脱水素用触媒	発明者 古川森也、中谷勇 希、林田英悟	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-166497	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 脱水素用触媒	発明者 古川森也、中谷勇 希、林田英悟	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2022/011639	出願年 2021年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 脱水素用触媒	発明者 古川森也、中谷勇 希、林田英悟	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、17/690,421	出願年 2021年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 脱水素用触媒	発明者 古川森也、中谷勇 希、林田英悟	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、202210224321.4	出願年 2021年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 酸化脱水素用触媒	発明者 古川森也、&#37026; 飛龍	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-088480	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 酸化脱水素用触媒	発明者 古川森也、&#37026; 飛龍	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2022/008760	出願年 2021年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------