

令和 4 年 4 月 19 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22082

研究課題名（和文）ハイエントロピー合金ナノ粒子の新規創成とその触媒機能発現に関する研究

研究課題名（英文）Research on creation of high-entropy alloy nanoparticles and their new catalytic function development

研究代表者

森 浩亮（Mori, Kohsuke）

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90423087

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、二酸化チタン(TiO₂)上での水素スピルオーバー現象を利用し、Co、Ni、Cu、Ru、Pdから成るハイエントロピー合金ナノ粒子担持触媒を開発した。水素昇温脱離測定、X線吸収微細構造等の結果より、TiO₂上では5種類の金属前駆体が同時に還元されていることを示した。また、電子顕微鏡観察よりナノ粒子の平均粒子径は2ナノメートル程度であり、そのナノ粒子内で5種類の金属元素が均一に分散していることを確認した。

触媒性能を、二酸化炭素の資源化反応にて評価したところ、長時間反応においてもその粒子径はほとんど変化せず、単一の金属のみを担持した触媒に比べて極めて高い耐久性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した担持合金ナノ粒子は、調製が極めて簡便である、過酷な環境下においても安定性が高く分離・回収の容易な粉末状であるなど、実用化触媒に不可欠な基盤要素を兼ね備えている。また、CO₂資源化反応において、単一金属から成る既存の触媒より数倍優れた性能を示した。さらに本研究では、カクテル効果、遅い拡散効果が、触媒活性やナノ粒子の構造安定性に起因していることを、理論計算を用いて証明しており学術的な意義も極めて高い。

研究成果の概要（英文）：The facile fabrication of high-entropy alloy (HEA) nanoparticles (NPs) over conventional catalyst supports remains challenging. We demonstrate that titanium dioxide (TiO₂) is a promising platform for the low-temperature synthesis of supported CoNiCuRuPd HEA NPs at 400 °C. This process is driven by the hydrogen spillover effect on TiO₂. The CoNiCuRuPd HEA NPs on TiO₂ produced were found to be both active and extremely durable during the CO₂ hydrogenation reaction. Characterization by means of various in situ techniques and theoretical calculations elucidated that cocktail effect and sluggish diffusion originating from the synergistic effect obtained by this combination of elements.

研究分野：触媒科学

キーワード：ハイエントロピー合金 ナノ粒子 触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

『ハイエントロピー合金』は、1) 構成元素が5成分以上の多成分系、2) 等原子組成比、3) 単相固溶体を形成する、などの特徴から従来の合金とは異なる高い比強度、破壊靱性、高延性、高温強度、耐食性を示し、次世代高温構造材料として魅力的な金属材料である。しかしながら、国内外において、触媒材料として利用例はもちろんのこと、ハイエントロピー合金のナノ粒子化成功例に関する報告は皆無である。その要因としては、i)ナノ粒子化に伴う表面金属の酸化、ii)高温還元による金属ナノ粒子の肥大化、ならびに iii)低温において多成分金属の均一な核生成が困難である、といったことが考えられる。

2. 研究の目的

本申請課題では、触媒材料として全く未開拓な『ハイエントロピー合金』に着目し、触媒機能発現を目指したナノ粒子化法を確立する。具体的には、申請者がこれまで個々に発展させてきた『固体表面水素スピルオーバーを還元駆動力』とし、『規則的ナノ細孔空間を反応場』とするノウハウを統合し均一な合金ナノ粒子合成を試みる。さらに創製した合金ナノ粒子の触媒的性能を選択的水素化反応にて評価し、その利用可能性探索を世界に先駆け行う。高温強度、熱的安定性、耐食性において優れたハイエントロピー合金本来の特殊機能に加え、ナノ粒子化による量子サイズ効果、異種金属間で電子的配位子効果(リガンド効果)、ならびに幾何学的協奏効果(アンサンブル効果)により特異的な分子認識能を発現させ、活性・選択性の向上を狙う

3. 研究の方法

Cr、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Znなどの卑金属を構成主成分とするハイエントロピー合金のナノ粒子化に関する成功例がこれまで無い最大の理由は、低温において多成分金属の均一な核生成が困難であることが考えられる。本課題を克服するため、『固体表面水素スピルオーバーを還元駆動力とした均一ナノ粒子合成法』を利用する。水素親和性の強い貴金属上で生成したヒドリド種は非常に強力な還元力を有し、隣接した難還元性卑金属の還元を促進する。特に『二酸化チタン(TiO_2)』上では、水素スピルオーバーの協同作用で本効果がより顕著に発現し、複数の金属前駆体が低温にて同時に還元され、従来法では調製が困難である非平衡相から成る合金ナノ粒子の合成に成功している。ここでは、本技術をさらに発展させ、熱力学的状態図、電気陰性度、イオン化ポテンシャルなどの物性およびこれまでの知見に基づいて合金の候補を抽出し、固体表面水素スピルオーバーを還元駆動力にした合成プロセスにおける条件の最適化を系統的に行い、均一なハイエントロピー合金ナノ粒子を合成する手法を確立する。

4. 研究成果

触媒担体である TiO_2 上に湿式含浸法を用いて5種類の金属イオン(Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ru^{3+} , Pd^{2+})を担持し、400 °C で水素還元を行うことで HEA ナノ粒子担持 $\text{TiO}_2(\text{CoCuNiPdRu}/\text{TiO}_2)$ を調製した。 TiO_2 上での金属前駆体イオンの還元挙動を、水素昇温還元(H_2 -TPR)を用いて測定した。単一の金属のみを担持した試料では、還元温度は各金属イオンの還元電位に依存して大きく異なり、電位の高い Pd^{2+} ($E^0(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0) = +0.99 \text{ V}$) は低温で、電位の低い Co^{2+} ($E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0) = -0.28 \text{ V}$) や Ni^{2+} ($E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0) = -0.26 \text{ V}$) では高温でそれぞれ還元反応が進行する。一方で5種類の金属イオンを同時に担持した試料では、一本

のシャープなピークのみが確認され、難還元性イオンの還元温度が大きく低下し 170 °C 付近で急速に同時還元が起こっていることが分かる。このような現象は TiO₂ 上で特異的に観測され、スピルオーバー能に劣る非還元性の Al₂O₃ や MgO ではブロードな還元ピークが確認されたことから同時還元は起こっていないと考えられる。

HAADF-STEM、EDX マッピング観察により平均粒子系 1.9 nm で 5 種類の金属元素が粒子内に均一に分散している合金ナノ粒子が確認された(Fig. 1A)。また、*in situ* XRD 測定より合金ナノ粒子は単一の固相から成ることが判明した(Fig. 1B)。さらに、*in situ* XAFS 測定より、いずれの元素も金属状態で存在しているが、その金属-金属結合由来のピークは単一金属のものとは異なり、HEA ナノ粒子の生成が支持された。H₂-TPR 測定の結果より TiO₂ 上に担持した 5 種類の金属前駆体は 170 °C 付近で同時かつ急速に還元した。このような急速還元は水素スピルオーバー能の高い TiO₂ 上でのみ発現し、MgO や Al₂O₃ 担体では観測されない。

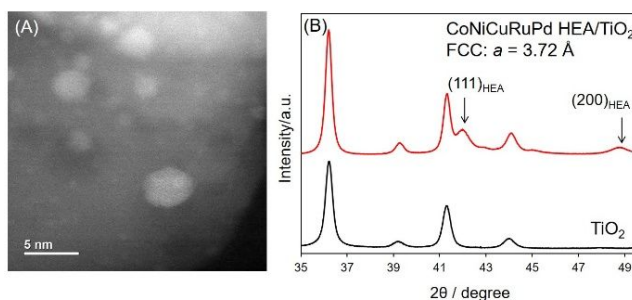


Fig. 1 (A) STEM image and (B) XRD pattern of HEA/TiO₂.

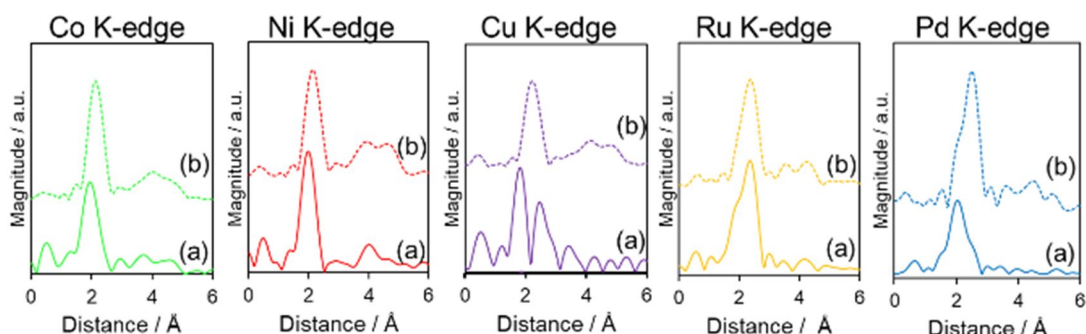


Fig. 2 In situ FT-EXAFS spectra at the Co, Ni, Cu, Ru, and Pd K-edge of (a) CoNiCuRuPd/TiO₂ acquired during reduction under H₂ at 500 °C and (b) the corresponding foil references.

触媒性能を大気圧下 400 °C、CO₂ 水素化反応 (逆水性シフト反応: CO₂ + H₂ → CO + H₂O, サバティエ反応: CO₂ + 4H₂ → CH₄ + 2H₂O)にて評価したところ HEA/TiO₂ は最も高い活性を示した。これは、MgO と Al₂O₃ を担体として同様に調製した五元系触媒の活性に比べてそれぞれ 2 倍、および 13 倍高い。これは、H₂-TPR 結果によって示されたように、スピルオーバー能に優れた TiO₂ 上でのみ均一な五元系 HEA ナノ粒子が生成したためと考えられる。また、CO と CH₄ の選択性も、触媒によって大きく異なった。HEA/TiO₂ は CH₄ に対して比較的高い選択性 (CH₄ 選択性 = 68 % @ 400 °C) を示した。これは、Al₂O₃ 担体試料 (CH₄ 選択性 = 72 % @ 400 °C) と同様であるが、MgO 担体試料と大きく異なる (CO 選択性 = 75 % @ 400 °C)。さらに同じ方法で調製した Pd/TiO₂ の活性は HEA/TiO₂ に比べ低く、主生成物として CO が得られた。これはナノ粒子の HEA 化によって表面状態が変化し、中間体である CO の吸着力に変化が生じたためである。また、Pd/TiO₂ は時間経過とともに触媒活性が大きく低下したのに対して、HEA/TiO₂ では 72 時間後もほぼ初期活性を維持し高い耐久性が示された。さらに *in situ* TEM により電子線照射による knock-on ダメージに対しても安定であることが見出された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Masuda Shinya, Mori Kohsuke, Kuwahara Yasutaka, Louis Catherine, Yamashita Hiromi	4. 巻 3
2. 論文標題 Additive-Free Aqueous Phase Synthesis of Formic Acid by Direct CO ₂ Hydrogenation over a PdAg Catalyst on a Hydrophilic N-Doped Polymer Silica Composite Support with High CO ₂ Affinity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 5847 ~ 5855
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00771	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 Masuda Shinya, Shimoji Yuki, Mori Kohsuke, Kuwahara Yasutaka, Yamashita Hiromi	4. 巻 3
2. 論文標題 Interconversion of Formate/Bicarbonate for Hydrogen Storage/Release: Improved Activity Following Sacrificial Surface Modification of a Ag@Pd/TiO ₂ Catalyst with a TiO _x Shell	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 5819 ~ 5829
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00744	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 Mori Kohsuke, Konishi Atsushi, Yamashita Hiromi	4. 巻 124
2. 論文標題 Interfacial Engineering of PdAg/TiO ₂ with a Metal Organic Framework to Promote the Hydrogenation of CO ₂ to Formic Acid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 11499 ~ 11505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c02457	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 Masuda Shinya, Shun Kazuki, Mori Kohsuke, Kuwahara Yasutaka, Yamashita Hiromi	4. 巻 11
2. 論文標題 Synthesis of a binary alloy nanoparticle catalyst with an immiscible combination of Rh and Cu assisted by hydrogen spillover on a TiO ₂ support	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 4194 ~ 4203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SC05612B	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 Mori Kohsuke, Matsuo Jumpei, Yamashita Hiromi	4. 巻 50
2. 論文標題 PdAg Nanoparticles Supported on an Amine-functionalized MOF as a Photo-switchable Catalyst for Hydrogen Storage/Delivery Mediated by CO ₂ /Formic Acid	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 607 ~ 610
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200905	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 Kohsuke Mori, Yuya Futamura, Shinya Masuda, Hisayoshi Kobayashi, Hiromi Yamashita	4. 巻 10
2. 論文標題 Controlled Release of Hydrogen Isotope Compounds and Tunneling Effect in the Heterogeneously-Catalyzed Formic Acid Dehydrogenation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4094-4104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.201900085	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 Meicheng Wen, Kohsuke Mori, Yasutaka Kuwahara, Mirim Navlani-Garacia, Taicheng An, and Hiromi Yamashita	4. 巻 9
2. 論文標題 Encapsulation of PdAg Nanoparticles within Zeolitic Imidazolate Framework with Core-Shell Structure: A Bifunctional Catalyst for Formic Acid-based Hydrogen Storage/Delivery	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Report	6. 最初と最後の頁 15675-15685
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-52133-5	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 該当する

1. 著者名 Shinya Masuda, Kohsuke Mori, Yasutaka Kuwahara, and Hiromi Yamashita	4. 巻 7
2. 論文標題 PdAg Nanoparticles Supported on Resorcinol-Formaldehyde Polymers Containing Amine Groups: The Promotional Effect of Phenylamine Moieties on CO ₂ Transformation to Formic Acid	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 16356-16363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC02380A	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11件（うち招待講演 10件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 森浩亮
2. 発表標題 ギ酸/C02相互変換を指向した金属触媒ナノエンジニアリング
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会イノベーション共創プログラム（CIP）グリーン水素製造・貯蔵・利用技術の最前線（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kohsuke Mori
2. 発表標題 Nanocatalyst Engineering for Hydrogen Storage and Release Based on Formic Acid
3. 学会等名 Osaka-Shanghai Joint Workshop for Energy/Environmental Materials and Applications (JWEEMA2021)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kohsuke Mori
2. 発表標題 Nano-catalyst Engineering for Storage and Release of Hydrogen Energy using Formic Acid as a Promising Liquid Carrier
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森浩亮
2. 発表標題 水素エネルギーキャリアを合成・分解するための金属触媒ナノエンジニアリング
3. 学会等名 第126回触媒討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森浩亮
2. 発表標題 水素エネルギー分野への応用を指向した金属触媒ナノエンジニアリング
3. 学会等名 大阪大学ナノテクノロジー設備供用拠点 微細構造解析プラットフォーム, 2020年度 第1回地域セミナー (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋本 直樹、森 浩亮、山下 弘巳
2. 発表標題 ハイエントロピー合金ナノ粒子担持触媒の開発とCO2水素化活性
3. 学会等名 日本金属学会2020年春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森浩亮
2. 発表標題 ギ酸/CO2相互変換のための金属触媒ナノエンジニアリング
3. 学会等名 界面分子変換研究会ワークショップ - 表面界面での新規分子変換に向けた取り組み (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森浩亮
2. 発表標題 水素エネルギーの貯蔵・供給のための金属触媒ナノエンジニアリング
3. 学会等名 触媒材料の金属学研究会 第4回ミニシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohsuke Mori
2. 発表標題 Nanocatalyst Engineering for Hydrogen Storage and Delivery Based on Formic Acid
3. 学会等名 Osaka-Shanghai Joint Workshop for Energy/Environmental Materials and Applications (JWEEMA2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohsuke Mori
2. 発表標題 Nano-catalyst Engineering for Hydrogen Storage and Delivery Utilizing Formic Acid as a Carrier
3. 学会等名 International Chemical Engineering Symposia 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森浩亮
2. 発表標題 ギ酸/CO2相互変換のための金属触媒ナノエンジニアリング
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会ATP化学が導く未来のエネルギー (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>研究者総覧 http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/msp1/MSP1-HomeJ.htm</p>

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
---------	---------