

多元系ハイエントロピー合金ナノ粒子の設計・合成と 新奇触媒機能探索

大阪大学 工学研究科ロケット材料生産科学専攻

准教授 森 浩亮

1. はじめに

ハイエントロピー合金(HEA)は5成分以上の元素がほぼ当原子組成比で含まれ、単相の固溶体を形成する材料である¹。近年は触媒材料としての応用も盛んであるが、その大きさはナノスケールオーダー(1-100 nm)であり、サブナノスケールの HEA 触媒の合成は未開拓領域である²。本研究では露出結晶面の異なる三種類の CeO₂ 担体(ロッド, 球状, キューブ)を用いて HEA 触媒の合成を試みた。還元性の高い(110)面を優先的に露出した CeO₂ ロッドを触媒担体として用いた場合でのみ HEA サブナノクラスターが形成した。この触媒を NO 還元反応に応用したところ、単金属触媒よりも高い NO 転化率を示した。また NO/H₂ 流通下にて特異な酸化還元応答性に伴う可逆的な構造変化を示した³。

2. 実験

形態制御したロッド状, キューブ状の CeO₂ は Ce(NO₃)₃·6H₂O を前駆体として用い、水熱合成法にて調製した。水熱合成時の NaOH 添加量と温度を調節することで形態の制御を行った⁴。球状の担体は参照触媒の JRC-CEO-2 を用いた。調製した担体は TEM, XPS, H₂-TPR, HD 交換反応にて還元性と水素スピルオーバー特性を評価した。HEA ナノ粒子は各種担体に Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Na₂PdCl₄ を含浸担持し、600 °C で 2 h 水素還元することで調製した。

調製した触媒は H₂-TPR, HAADF-STEM, *in situ* XAFS を用いたキャラクタリゼーションで構造の解析及び形成メカニズムの推定を行った。触媒特性は固定性流通系の反応装置を用い、水素を用いた NO 還元反応にて評価した。触媒の酸化還元特性評価は NO/H₂ 流通下で *in situ* XAFS 測定を行うことにて評価した。

3. 形態制御した CeO₂ 担体の水素スピルオーバー特性評価

HR-TEM 測定によって各 CeO₂ 担体を観察した。ロッド形状では(110)面と(100)面, キューブ形状では(100)面, 球状では(100), (110), (111)などの低指数面の露出が見られ、目的の露出結晶面が得られていることを確認した(図 1(a)-(c))。Ce 3d, O 1s XPS 測定より Ce³⁺の割合と酸素欠陥に吸着した活性酸素種(O_{ads})の割合を評価したところ、それぞれロッド>球状>キューブとなった。これらの結果から CeO₂ 担体の表面還元性の序列がロッド>球状>キューブである事がわかる。これらの CeO₂ 担体に Pd を担持した試料で HD 交換反応にて生成した HD 量から水素スピルオーバー特性を評価したところロッド>球状>キューブとなった。これらの結果から担体の表面還元性と水素スピルオーバー特性には正の相関があり、CeO₂ ロッドが最も優れた水素スピルオーバー特性を持つことが示唆された。

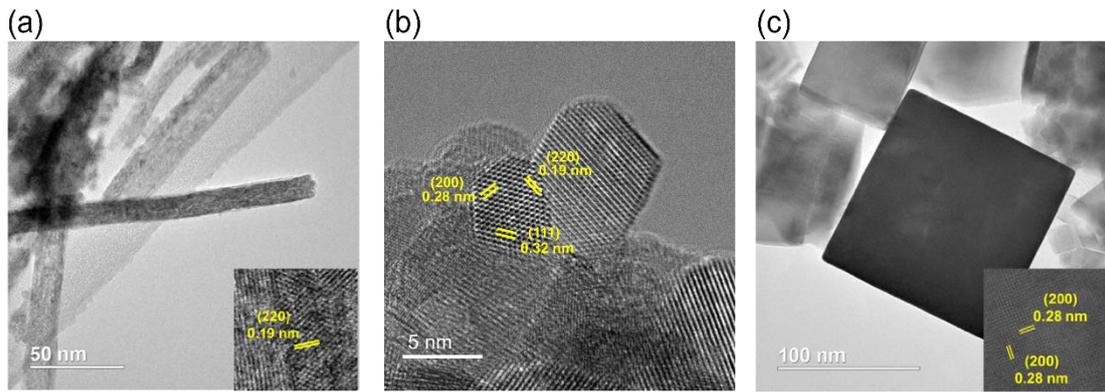


図 1. CeO₂ ナノロッド (NRs), ナノ粒子 (NPs), ナノキューブ (NCs)の HR-TEM 像

4. HEA ナノ触媒の合成とキャラクタリゼーション

CeO₂ ロッド担体に Co, Ni, Cu, Zn, Pd の金属前駆体イオンを担持した試料を用いて H₂-TPR 測定を行ったところ、5 種類の金属を担持した試料において還元電位の異なる金属元素が同時に還元していることが明らかになった(図 2)。ロッド、球状の CeO₂ を用いた場合には担持金属の急速還元が確認できたのに対して、キューブ状の CeO₂ ではピークがブロード化した。5 元素を担持し、水素還元を行った試料の HAADF-STEM 像からは明瞭な粒子像は確認できなかった(図 3)。これは担持金属-担体間の Z コントラストが弱いためである。EDX マッピングより、CeO₂ ロッド上では 5 元素が高分散に担持されていることが確認され、微細なクラスターが形成していることが示唆された。球状担体では 10 nm 程度の HEA ナノ粒子が形成していることが示された。一方で水素スピルオーバー能の低いキューブ状担体では HEA ナノ粒子は形成せず、CoNi ナノ粒子と CuZnPd ナノ粒子が確認された。以上の結果より、担持金属の還元速度及び HEA ナノ粒子の形成は担体の露出結晶面の影響を強く受けることがわかる。

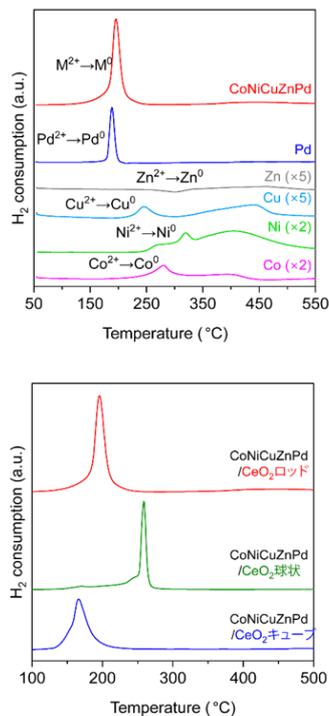


図 2. H₂-TPR スペクトル

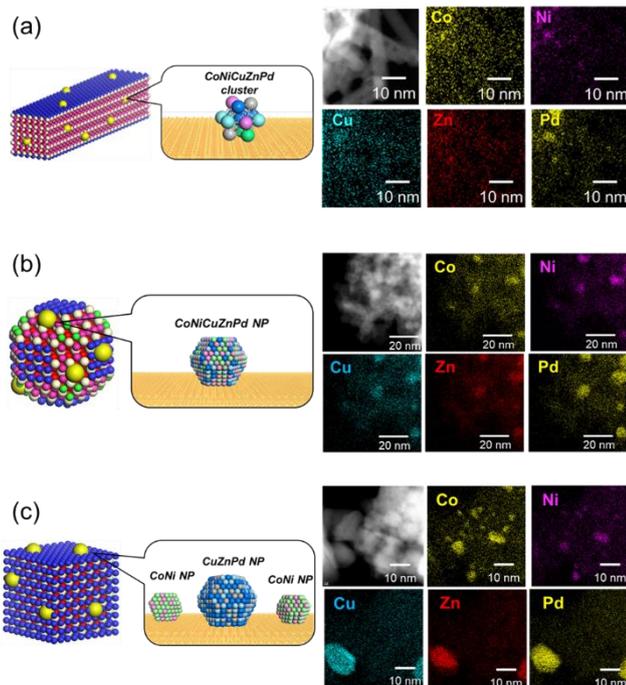


図 3. HAADF-STEM 像

CeO₂ ロッド上の金属前駆体イオンの還元挙動を詳細に調査するために水素流通下で *in situ* XAFS 測定を行った。得られた FT-EXAFS スペクトルを図 4 に示す。室温では M-O(Cl)に由来する結合のみが観察されたが、200 °C まで昇温することですべての元素において M-O(Cl)の減衰と M-M 結合の形成が確認され、金属前駆体の還元が示唆された。500 °C まで昇温することですべての元素において M-M 結合が支配的となった。とくに Pd においては 200 °C で観察されていた Pd-Pd 結合に帰属される 2.5 Å の結合が 500 °C では 2.0 Å へとシフトした。これは合金化による Pd-卑金属結合の形成を示唆している。CoNiCuZnPd における Pd の XANES スペクトルは金属 Pd 箔とは異なる平坦な構造を示した(図 5)。XANES シミュレーションにてこの原因を調査したところ、13 核 HEA クラスターの構造にて平坦な XANES スペクトルが再現された。EXAFS カーブフィッティングからは Pd 原子の平均配位数が 5.6 となった。これは 13 核クラスターの平均配位数 5.5 とほぼ一致する。これらの結果から CeO₂ ロッド上では HEA サブナノクラスターが形成していると考えられる。

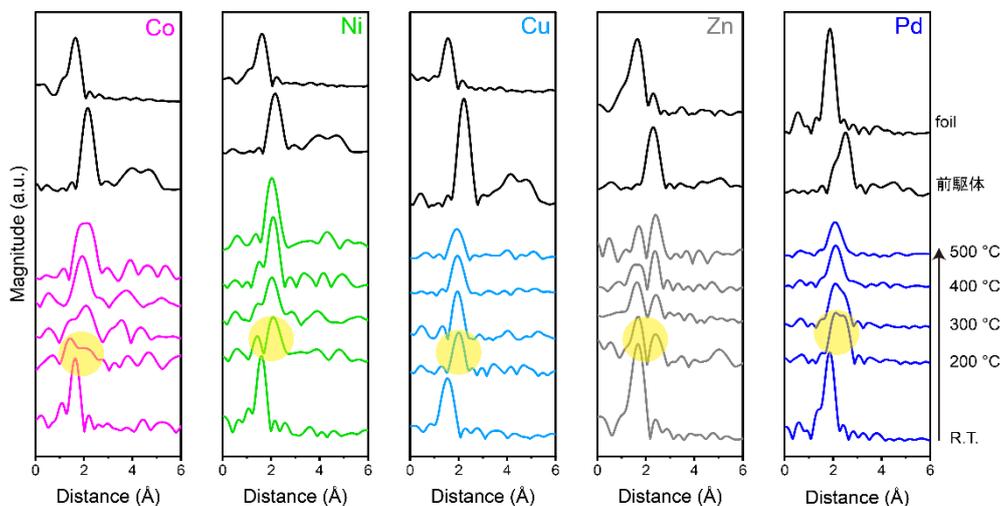


図 4. CoNiCuZnPd/CeO₂-NR の *in situ* FT-EXAFS スペクトル

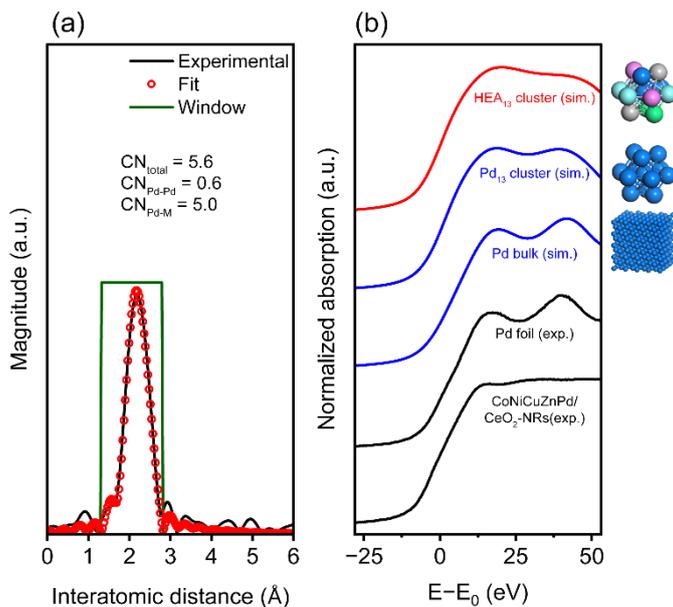


図 5. (a) CoNiCuZnPd/CeO₂-NR の Pd K-edge FT-EXAFS スペクトルと XANES シミュレーション

これらの結果より水素スピルオーバーによる HEA ナノ粒子の形成メカニズムを以下のように提案する(図 6). (1)最も還元されやすい Pd 原子が気相の水素分子によって還元され Pd 核を形成, (2)Pd-CeO₂ 界面で水素分子が解離吸着, (3)H⁺-e⁻ペアが CeO₂ 上を拡散, (4)担持金属前駆体の急速還元, (5)HEA の形成, 表面還元性が高い CeO₂ ロッドでは(2), (3)が促進されたために金属前駆体の還元が加速され HEA サブナノクラスターの形成に至ったと考えられる.

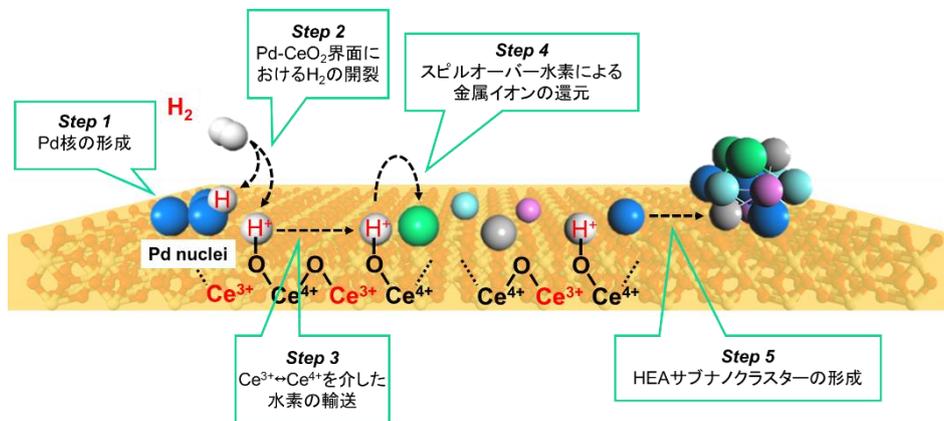


図 6. スピルオーバーを駆動力とした HEA クラスターの合成メカニズム

5. HEA ナノ触媒による NO 還元

HEA の触媒特性は NO 還元反応($2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$)にて評価した(図 7). HEA の形成が確認されたロッド状, 球状 CeO₂ 上の CoNiCuZnPd 触媒は単金属 Pd 触媒と比較して活性が向上した. 一方で HEA が形成していなかった CoNiCuZnPd/CeO₂ キューブは Pd/CeO₂ キューブよりも活性が低下した. すなわち HEA の形成は NO 還元反応の促進に寄与しているものだと考えられる.

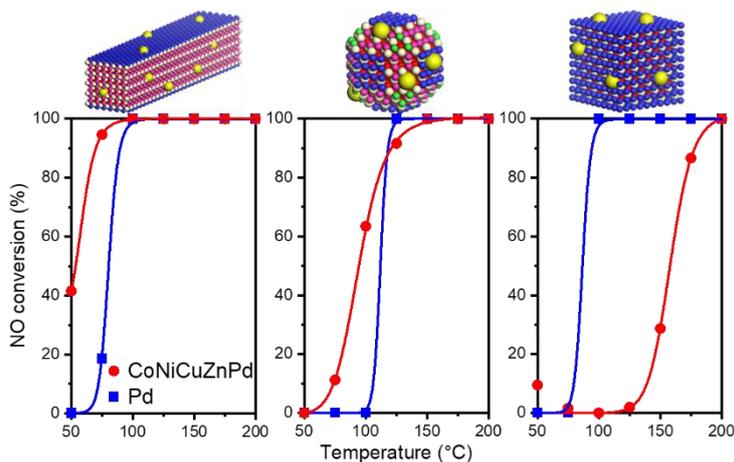


図 7. NO 還元反応

6. HEA サブナノクラスターの酸化還元特性評価

HEA サブナノクラスターの酸化還元特性評価を *in situ* XAFS 測定にて評価した. 酸化還元特性は NO と H₂ を交互に流通させ, そのときの価数変化から評価している. 単金属 Pd の場合

は NO 流通下で Pd-Pd 結合が減衰し Pd-O 結合が出現，水素流通下で Pd-O 結合が消失し，Pd-Pd 結合が再生という，単純な Pd の酸化還元が確認された(図 8(a)). 一方で，CoNiCuZnPd 中の Pd は初期状態では 2.0 Å に Pd-卑金属結合に帰属されるピークが確認されていたが，NO 雰囲気下ではこの Pd-卑金属結合が減衰し，より長距離側に Pd-Pd 結合に由来するピークが出現した．また，NO 雰囲気においても Pd-O 結合は確認されなかった．水素流通下に切り替えると，この Pd-Pd 結合が消失し Pd-卑金属結合が再生した(図 8(b)). 同様の測定を Co, Ni, Cu, Zn についても行った(図 8(c)). 卑金属元素は NO 流通下で即座に酸化し，H₂ 流通下で再還元していることが明らかとなった．以上の結果より HEA サブナノクラスターは NO 雰囲気下において卑金属元素が犠牲的に酸化されることによって Pd@MO_x(M = Co, Ni, Cu, Zn) 構造へと変化する(図 8(d)). 水素雰囲気下では MO_x シェルが再還元され，HEA サブナノクラスターの構造が再生していると考えられる．

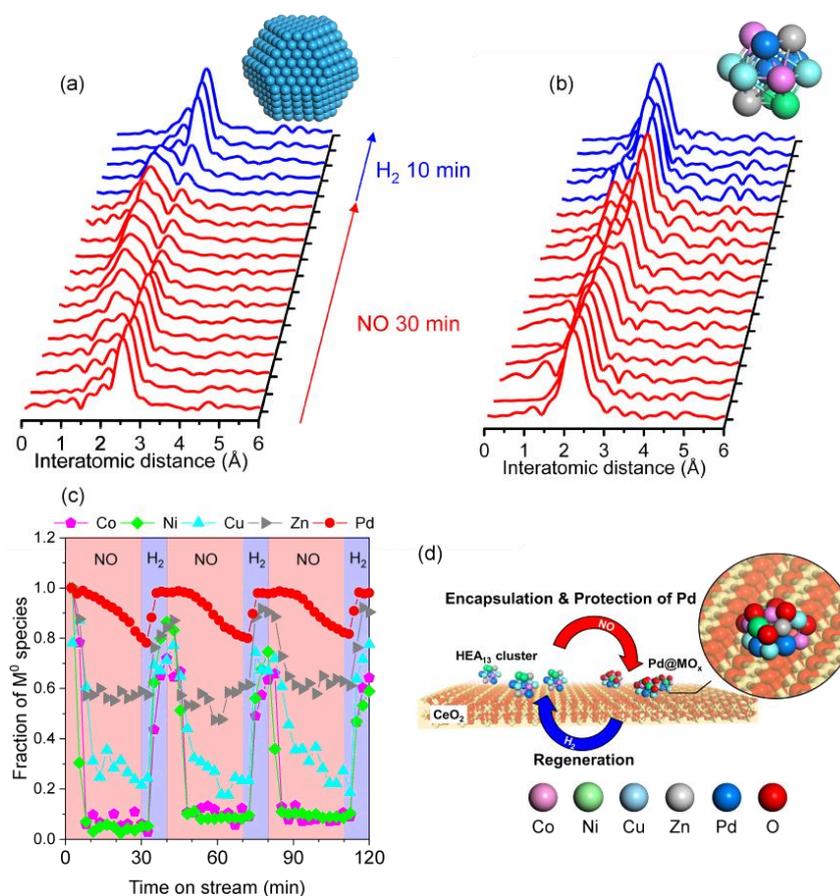


図 8. NO/H₂ 流通下 400 °C における Pd K-edge *in situ* FT-EXAFS スペクトル(a) Pd/CeO₂-NR and (b) CoNiCuZnPd/CeO₂-NR, (c) CoNiCuZnPd/CeO₂-NRs における M⁰ 種の割合変化, (d) NO/H₂ 流通下における CoNiCuZnPd/CeO₂-NRs の構造変化.

7. まとめ

本研究では、還元性担体である CeO₂ 上での水素スピルオーバーを利用することで還元電位の異なる Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pd²⁺ イオンを同時還元し，ハイエントロピー合金(HEA)ナノ粒子を合成した．CeO₂ 担体の形態制御に基づく露出結晶面制御により水素スピルオーバー特性

が変化し、還元性の高い(110)面を優先的に露出したロッド状 CeO₂ 上では 1 nm 以下の HEA サブナノクラスターが形成した。NO 還元反応にて CeO₂ ロッド上の HEA サブナノクラスターは最も高い活性を示し、単金属 Pd ナノ粒子触媒よりも飛躍的に活性が向上した。さらにこのサブナノクラスターは NO/H₂ 流通下で単金属 Pd ナノ粒子とは異なる特異な酸化還元応答性に伴う可逆的な構造変化を示した。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) F J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **2004**, *6*, 299.
- 2) K. Mori, N. Hashimoto, N. Kamiuchi, H. Yoshida, H. Kobayashi, H. Yamashita, *Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 3884.
- 3) N. Hashimoto, K. Mori, S. Matsuzaki, K. Iwama, R. Kitaura, N. Kamiuchi, H. Yoshida, H. Yamashita, *JACS Au*, **2023**, *3*, 2131.
- 4) H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu, C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 24380.
- 4) N. Wang, W. Qian, W. Chu, F. Wei, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*, 3594.