



ハイエントロピー合金ナノ粒子が拓く触媒開発の新展開

森 浩亮 Kohsuke MORI

5種類以上の金属元素から成るハイエントロピー合金 (HEA) は主役となる元素をもたない。それゆえ、多元素の相互作用により単純な元素の足し合わせでは想像できない物性の発現が期待される次世代金属材料である。本稿では、触媒材料としてまだまだ未開拓な HEA のナノ粒子化法、ならびにその触媒特性に関して紹介する。構造、組成が無限の HEA ナノ粒子は、新たな触媒設計指針創出の可能性を秘めている。

ハイエントロピー合金のナノ粒子化

ハイエントロピー合金 (High Entropy Alloy; HEA) とは、金属材料科学の分野で2004年に提唱された新材料である¹⁾。5種類以上の金属元素をほぼ等原子組成比で含み、かつ単相の固溶体を形成する材料のことを指す。いわゆる core effect (ハイエントロピー効果, 格子歪み効果, カクテル効果, 格子歪み効果) により、従来の合金では見られない特異な合金効果が発現するため、幅広い分野で注目されている金属材料である。特に予測不能な物性を意味するカクテル効果の発現やその学理の構築は HEA 研究の醍醐味である。バルク材料としての研究が盛んなこの HEA をナノ領域に落とし込めれば、量子サイズ効果と相まって、さらに新機能発現が期待できる²⁾。加えて、ナノ触媒材料としての利用を想定した場合、格子歪み効果や、カクテル効果に誘起された電気的、立体的にアンバランスな粒子表面は分子の特異的な吸着・活性化を駆動する。一方で、ハイエントロピー効果や合金中での金属の遅い拡散効果に起因する高温安定性や凝集抑制効果は、実用触媒開発には大変魅力的である (図1)。

しかしながら、現状ではナノ粒子化に課題がある。

もり・こうすけ

大阪大学大学院工学研究科 教授

〔経歴〕2003年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了, 博士 (工学)。04年 UC バークレー 博士研究員 (学振PD), 05年大阪大学大学院工学研究科助手, 講師, 准教授を経て25年より現職。15年 JST さきがけ研究員兼任。23年 JACI-GSC 文部科学大臣賞。〔専門〕触媒材料科学。〔趣味〕料理, 温泉。

E-mail: mori@mat.eng.osaka-u.ac.jp

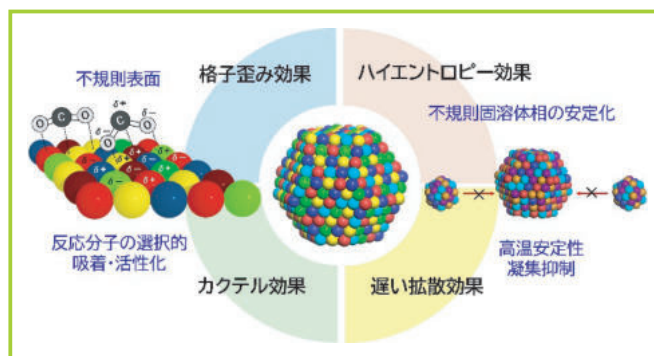


図1 HEA ナノ粒子の触媒としてのポテンシャル

バルク材料からのトップダウン法では、100 nm 程度までの微細化が限界であり、粒子径や組成の精密制御は困難である。一方ボトムアップ法では、5種類以上の還元電位の異なる金属前駆体を、均一組成になるよう同時に還元する必要がある。2200 °C 以上の瞬間加熱装置や高温高压装置の利用でこの問題を解決している研究もあるが、汎用的ではない。本稿では、水素スピルオーバーという現象を還元駆動力とする簡便な HEA ナノ粒子触媒の合成法と、その特異な触媒特性について紹介する。

水素スピルオーバーが駆動する HEA ナノ粒子合成

水素スピルオーバーとは、気相の水素分子が酸化物表面上に吸着した金属を介して水素原子として流れ出し、高速に拡散する現象である^{3,4)}。二酸化チタン (TiO_2) のような還元性酸化物では、担体元素のレドックス ($\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$) によって水素原子がプロトンと電子のペア (H^+ と e^-) に解離し容易に移動できる。H/D 交換反応を利用して TiO_2 , Al_2O_3 , MgO のスピル

オーバー特性を比較すると、還元性酸化物のTiO₂ではAl₂O₃、MgOのような非還元性酸化物に比べて交換速度が著しく速く、非常に優れたスピルオーバー特性を有していることがわかる。

筆者らは以前、水素スピルオーバー能に優れたTiO₂を用いると、従来法では調製が困難なRuNiやRhCuといった非平衡固溶体合金ナノ粒子が合成できるという興味深い現象を見いだしている⁵⁾。すなわち、スピルオーバーしたH⁺/e⁻ペアは気相水素に比べて極めて強力な還元力を有していると言える。そこで水素スピルオーバーを還元駆動力として還元電位の異なる5種類の金属前駆体の同時還元が可能であると考えた。

もくろみどおり、5種類の金属前駆体(Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Ru³⁺、Pd²⁺)をTiO₂上に担持させた試料を水素雰囲気下で昇温すると400℃という低温で平均粒子径2 nm程度の均一なHEAナノ粒子が合成できた⁶⁾。水素昇温還元(H₂-TPR)やX線吸収微細構造(XAFS)を用いて各金属前駆体イオンの還元挙動を詳細に追跡したところ、単一の金属のみを担持した試料では、還元電位に依存して還元温度は大きく異なり、電位の高いPd²⁺($E^0(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0) = +0.99 \text{ V}$)は低温で、電位の低いCo²⁺($E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0) = -0.28 \text{ V}$)やNi²⁺($E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0) = -0.26 \text{ V}$)では高温でそれぞれ金属イオンの還元が進行する。一方、5種類の金属イオンを同時に担持した試料では、難還元性イオンの還元温度が大きく低下し、170℃付近で急速に同時還元が起こる。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では起こらない。

HEAナノ粒子形成メカニズムを図2に示す。まず構成元素中最も還元性の高いPd²⁺が一部還元されて金属Pd核を形成し(図2 step 1)、これを介して水素が解離

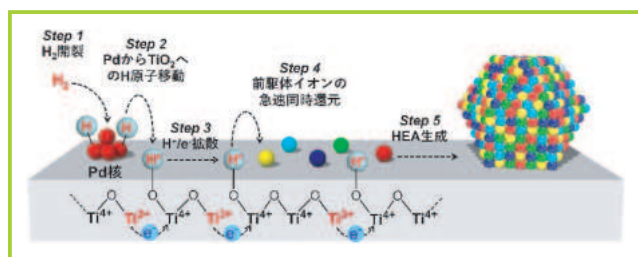


図2 表面水素スピルオーバーを還元駆動力とするHEAナノ粒子の形成メカニズム

吸着する。解離した水素は、 $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$ レドックスによってH⁺とe⁻に解離しTiO₂上に流れ出す(図2 step 2)。この原子状水素種は高速にTiO₂上を拡散し(図2 step 3)、ほかの金属前駆体イオンを同時にかつ急速に還元することでHEAナノ粒子が形成する(図2 step 4, 5)。

HEA ナノ粒子の触媒機能と安定性

HEA/TiO₂はCO₂水素化反応(逆水性シフト反応: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, メタネーション: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)に優れた触媒性能を示す。MgOとAl₂O₃を担体として調製した5元素触媒の活性に比べて極めて高いことから、スピルオーバー能に優れたTiO₂上でのみ均一なHEAナノ粒子が生成したと言える。また、HEA/TiO₂はメタン選択性が高いのに対して、Pd/TiO₂では主生成物としてCOが得られ、その活性も低い。このようなHEAの特異な触媒性能は、多元素の相乗効果に由来するカクテル効果の発現により、単純な元素の足し合わせとは異なる独自の電子特性が生じたことによって説明できる。

HEAナノ粒子触媒の重要な特徴の1つに構造安定性がある(図3)。Pd/TiO₂は粒子径の増大を伴いながら徐々に触媒活性が減少するのに対して、HEA/TiO₂では長時間にわたり粒子径、HEA構造および触媒活性・選択性を維持する。環境TEMを用いた電子線照射下では、Pd/TiO₂はknock-onダメージ(照射損傷)の影響を強く受けるのに対し、HEA/TiO₂ではエッジ/コーナーでも原子のコントラスト変化が比較的小さく、電

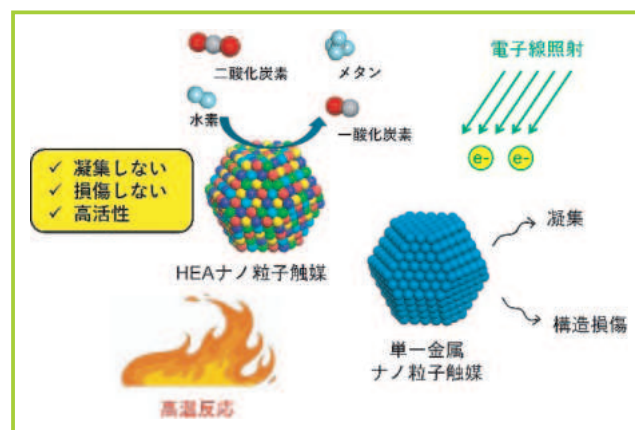


図3 HEAナノ粒子触媒の特徴

子線照射に耐性を持つことが明らかとなった。分子動力学 (MD) により見積もった HEA の低い拡散係数も考慮すると、ハイエントロピー効果 (高い配置, あるいは混合のエントロピーに由来する固溶体相安定化効果) だけでなく, HEA に特徴的な遅い拡散効果がナノ粒子領域においても優位に発現し, 不可逆的な凝集や放射線損傷の抑制に影響を及ぼしていることを示している。

HEA サブナノクラスター

$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ の可逆的なレドックス能に優れるセリア (CeO_2) は, TiO_2 同様水素のスピルオーバーが発現する。特にロッド状の CeO_2 が有する (110) 面は酸素モビリティが高く, 酸素欠陥を形成しやすい。それゆえ表面還元性も高く, (100) 面や (111) 面に比べてより効率良く水素スピルオーバーを促進する。

ロッド状の CeO_2 が有する (110) 面で発現する水素スピルオーバーの還元駆動力を利用すると, 担持された 5 種類の金属前駆体イオン (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+}) の同時還元が進行し HEA 化が低温で可能となる⁷⁾。Cs 補正走査型電子顕微鏡像では, 直径 1 nm 未満のサブナノクラスターの形成が示唆された。広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) カーブフィッティングより全配位数は 5.5 となり, その大きさは 0.89 nm と見積もられた。興味深いことに, Pd K 殻 X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルは, 金属 Pd で観測される特徴的なピークがなく, 独特の形状を示した。このスペクトルは, シミュレーションより 13 元素から成る HEA でよく再現でき, サブナノクラスターの生成が示唆された (図 4a)。

HEA サブナノクラスターは, 一酸化窒素 (NO) の水素による還元反応において 100 °C で 100% の NO 転化率を示し, 単金属触媒に比べて飛躍的に高い活性を示す。すなわち, サブナノ領域においても複数元素の相乗効果 (いわゆるカクテル効果) が発現し, NO 還元活性が向上することを示している。

さらにこの HEA サブナノクラスターでは非常に興味深い酸化還元応答が発現し, NO 雰囲気下で Pd は酸化されず, 代わりに卑金属が犠牲的に酸化され酸化物シェルを形成し, $\text{Pd}@\text{MO}_x$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) のよ

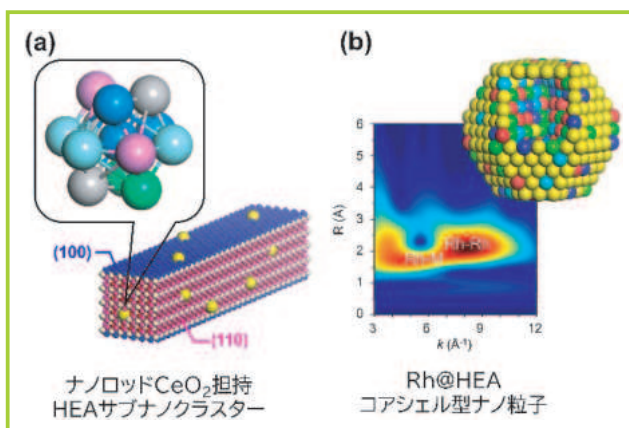


図 4 特殊構造の HEA ナノ粒子

うなコアシェル構造により金属 Pd が保護される。続く H_2 雰囲気下の還元的条件下では, 高い可逆性を保って元の HEA サブナノクラスターに変換される。一方で単金属 Pd ナノ粒子では, NO の酸化的条件下で PdO クラスターに変換され, H_2 の還元的条件下では 0 価のナノ粒子へ再生する。

おわりに

本稿では, TiO_2 や CeO_2 といった還元性酸化物上でスピルオーバーした原子状水素を還元駆動力とすることで, 低温で還元電位の異なる 5 種類の金属元素を同時に還元し HEA ナノ粒子やサブナノクラスターが合成可能なことを紹介した。また最近ではナノ粒子の元素組成分布の制御にも成功している (図 4b)。HEA ナノ粒子は, 単一金属触媒では成し得ない特異な触媒活性・耐久性・酸化還元応答性など示す。今後, 資源, エネルギー, 環境の制約が厳しくなる世界的状況の中で, 既存触媒の改良ではなく未開拓材料への期待はますます強くなっていく。構造, 組成が無限の HEA ナノ粒子は, 既存の金属触媒では成し得ない反応の達成や, 新たな知見・概念の創出の可能性を秘めている。

- 1) J.-W. Yeh et al., *Adv. Eng. Mater.* **2004**, 6, 299.
- 2) N. Hashimoto, K. Mori et al., *Nano Lett.* **2024**, 24, 7063
- 3) R. Prins, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2714.
- 4) K. Shun, K. Mori et al., *Nat. Commun.* **2024**, 15, 6403.
- 5) K. Shun, K. Mori et al., *Chem. Sci.* **2022**, 13, 8137.
- 6) K. Mori, N. Hashimoto et al., *Nat. Commun.* **2021**, 12, 3884.
- 7) N. Hashimoto, K. Mori et al., *JACS Au* **2023**, 3, 2131.

© 2025 The Chemical Society of Japan