



Title	Design of Supported High-Entropy Alloy Nanoparticles for Catalytic Applications
Author(s)	橋本, 直樹
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/96068">https://hdl.handle.net/11094/96068</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名(橋本直樹)	
論文題名	Design of Supported High-Entropy Alloy Nanoparticles for Catalytic Applications (触媒への応用を志向したハイエントロピー合金ナノ粒子の設計)
論文内容の要旨	
<p>ハイエントロピー合金(High-Entropy Alloy: 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とされている。HEAは高い比強度、耐食性、熱的安定性の発現が報告されており、新規金属材料として魅力的な材料である。触媒科学領域においても特異な電子構造や熱的安定性に起因する高い触媒活性や選択性・耐久性の発現から注目されているが、その合成には異なる5種類以上の金属前駆体カチオンを同時に還元する必要がある。既存の手法は異なる還元電位を持つ5種類以上の金属を同時に還元するために、試料の急速昇温・超高温を必要とし、汎用性に欠けるという問題点が存在する。本論文では、より簡便かつ温和な条件でのHEAナノ粒子の新規合成法を提案し、その特異な触媒機能の発現を目指した。</p> <p>第1章ではHEAの基本的な構造や特性について概説した。加えてナノ粒子の調製法や多元系金属ナノ粒子における特異な合金効果、その触媒応用について述べた。さらにHEAナノ粒子を合成するうえで重要な因子となる水素スピルオーバーについて、その原理や物理・化学的特性、触媒反応・触媒調製へ応用について最新の研究動向を交え記述した。また、本論文の目的および各章の概要を記した。</p> <p>第2章ではTiO<sub>2</sub>上の水素スピルオーバー現象を利用し、Co, Ni, Cu, Ru, PdからなるHEAナノ粒子を合成した。H<sub>2</sub>-TPR, TEM, XAFS測定から5元素が粒子内で均一に混合したHEAナノ粒子の形成が確認された。HEAナノ粒子の形成は還元性担体であるTiO<sub>2</sub>上でのみで生じ、難還元性担体のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgOでは生じなかつため水素スピルオーバーがHEAナノ粒子の形成に重要な役割を果たしていると考えられた。CoNiCuRuPd HEAナノ粒子はCO<sub>2</sub>水素化反応にて単金属触媒より高い耐久性を示した。分子動力学計算・電子線照射実験からHEAでは原子拡散が抑制され、粒子の凝集が進行しにくくなつたために高い耐久性を示したと推察した。</p> <p>第3章ではTiO<sub>2</sub>上でのHEAナノ粒子の形成メカニズムについて詳細な調査を行った。in situ XAFS, in situ XRD, in situ TEMより還元初期にスピルオーバー水素による急速還元によってPd@M (M = Co, Ni, Cu, Ru, Pd)コアシェル構造を形成し、その後高温で保持することで熱拡散によって単相のfcc構造を持つHEAナノ粒子が形成することが見出された。加えて、FT-EXAFS, WT-EXAFSより各元素の配位環境が異なることが示され、HEA中に短距離規則性が存在していることが推察された。</p> <p>第4章ではCeO<sub>2</sub>担体の露出結晶面が触媒特性に与える影響を調査した。CeO<sub>2</sub>ロッドの露出する(110)面が最も還元性が高く、Ce<sup>3+</sup>及び酸素空孔が多量に導入されていることが明らかとなった。Niを担持したCeO<sub>2</sub>ロッドをCO<sub>2</sub>メタン化反応に応用したところ他の形態よりも高い活性を示した。これは酸素空孔がCO<sub>2</sub>を効率よく活性化したためであり、触媒の露出結晶面がその活性に大きな影響を与えることが明らかとなった。</p> <p>第5章では第4章で得られた知見を元に形態制御したCeO<sub>2</sub>上で水素スピルオーバーによるHEA触媒の合成を行った。担体の露出結晶面を変化させることで、異なる形状・組成の合金ナノ粒子が得られ、最も還元性の高いCeO<sub>2</sub>ロッド上では水素スピルオーバーが促進されHEAサブナノクラスターが形成した。Co, Ni, Cu, Zn, PdからなるHEAサブナノクラスターはNO還元反応にて単金属触媒よりも高活性を示した。HEAでは合金化による電子的・幾何学的構造の変化によってNO還元特性が向上していることが明らかとなった。加えてNO/H<sub>2</sub>流通下でHEA<math>\leftrightarrow</math>Pd@MO<sub>x</sub>(M = Co, Ni, Cu, Zn)という特異な構造変化を示した。</p> <p>第6章ではマイクロ波急速還元により還元型酸化グラフェン(rGO)上にHEAナノ粒子を合成した。マイクロ波還元ではrGO担体が急速に加熱されるとともに炭素が還元剤として機能することで担持金属前駆体が同時還元されHEAナノ粒子が形成した。Fe, Co, Ni, Cu, PdからなるHEAナノ粒子は電気化学的水素生成反応において単金属触媒よりも高活性を示した。DFT計算よりHEAナノ粒子では合金化によりd-band centerが構成元素の中間程度となり、水素の吸着力が最適化されたために活性が向上したと推察した。</p> <p>第7章では論文の総括を行った。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

	氏名 ( 橋本直樹 )	
	(職)	氏名
論文審査担当者	主査 教授 山下 弘巳	
	副査 教授 関野 徹	
	副査 教授 吉矢 真人	
	副査 准教授 森 浩亮	

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、急速還元法を用いてハイエントロピー合金(HEA)ナノ粒子の合成を行い、その構造解析・合成メカニズムの解明を行っている。加えて、HEA が発現する核心的効果が熱的・電気化学的触媒反応における触媒特性に与える影響についても評価を行っている。

本論文は以下のように要約される。

- (1)  $TiO_2$  上の水素スピルオーバー現象を利用し金属前駆体を急速還元することで、CoNiCuRuPd からなる HEA ナノ粒子の合成に成功している。得られた HEA ナノ粒子が  $CO_2$  水素化反応において高い活性と耐久性を持つことを見出しており、合金化による表面状態の変化や構造安定性の向上が寄与していることを明らかとしている。
- (2)  $TiO_2$  上での水素スピルオーバーによる HEA ナノ粒子の形成過程について詳細に評価を行っている。種々のその場測定によって水素還元中の合金ナノ粒子形成は、低温域での金属前駆体の同時還元と高温域でのナノ粒子内の原子拡散による HEA の形成という 2 段階で進行していることを見出している。
- (3) 形態制御した  $CeO_2$  担体を用いて担体の露出結晶面が触媒特性に与える影響について評価を行っている。Ni を担持した  $CeO_2$  触媒を用いて  $CO_2$  水素化反応にて評価している。担体の還元性と触媒活性には相関があり、最も高い還元性を有するロッド形状の  $CeO_2$  を担体として用いた場合が最も高い  $CO_2$  転化率を示すことから、担体の酸素欠陥が効率的に  $CO_2$  を活性化することを見出している。
- (4) 形態制御した  $CeO_2$  担体を用いて水素スピルオーバーにより CoNiCuZnPd からなる HEA ナノ粒子の合成を検討している。担体に依存して形成する粒子の組成・粒子径が変化すること、最も還元性の高い  $CeO_2$  ロッドを用いた際に HEA サブナノクラスターが形成することを見出している。この HEA サブナノクラスターが窒素酸化物(NO)還元反応に高活性を示し、NO/H<sub>2</sub> 流通下で特異な酸化還元応答による構造変化を示すことを見出している。
- (5) マイクロ波照射による急速還元を行うことで、還元型酸化グラフェン(rGO)上に FeCoNiCuPd からなる HEA ナノ粒子の合成に成功している。形成したナノ粒子は電気化学的な水素生成反応にて単金属触媒よりも高い活性を示し、これが合金化による d-band center の制御に起因することを見出している。

以上のように、本論文では水素スピルオーバー現象やマイクロ波照射を利用した急速還元によって HEA ナノ粒子の合成を実現している。さらに得られた HEA ナノ粒子の構造と物性を詳細に調査し、合金の微細構造が熱触媒・電極触媒活性に与える影響を明らかにしており、学術的意義は大きい。これらの成果は、材料科学分野や触媒科学分野の基礎・応用面に大きく貢献する内容である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。