

ハイエントロピー金属間化合物を用いた 触媒設計の新展開—アセチレン部分水素化を例に—

(北海道大^{*1}・さきがけ^{*2}) ○古川森也^{*1,2}・馬嘉敏^{*1}・清水研一^{*1}

1. 研究背景

二元系金属間化合物 A_mB_n の両サイトをそれぞれ A, B に類似した元素で部分置換し、五元素以上の多元系に拡張することで「ハイエントロピー金属間化合物」(high-entropy intermetallics: HEI, $(A_{1-x-y}A'_xA''_y)_m(B_{1-p-q}B'_pB''_q)_n$) を合成することができる¹⁾。HEI は (1) 混合エントロピーに由来する高い熱力学的安定性や (2) 多元素によるシナジーなどのハイエントロピー合金 (HEI と異なり完全ランダム配列) が有するメリットに加え、(3) 生成エンタルピーも負に大きいいため熱力学的安定性がさらに向上することや、(4) 規則構造を有するため活性金属の孤立化 (アンサンブル効果の最大化: 副反応抑制戦略の一つ) が容易である、などの様々な利点を有する¹⁾。実際、プロパン脱水素などの耐久性や副反応抑制が課題となる高温領域での反応において、HEI が極めて優れた触媒性能を示すことを我々は報告してきた^{2,3)}。一方で我々は最近、HEI が比較的低温領域での反応に対し(1)~(4)とは異なる新たな効果を示すことも見出した⁴⁾。

2. 研究内容

二元系金属間化合物 NiGa の Ni サイトと Ga サイトをそれぞれ Fe/Cu, Ge で部分置換した HEI 触媒: $(NiFeCu)(GaGe)/SiO_2$ を調製した。HAADF-STEM-EDX, XRD および EXAFS 解析による検討から HEI 構造を有するナノ粒子の形成を確認した。本触媒は 200°C 以下でのアセチレン部分水素化において、NiGa/SiO₂ に比べ圧倒的に高いアセチレン水素化活性とエチレン逐次水素化抑制能を示した。また既報触媒に対しても 5 倍以上高い活性を示した。詳細な検討の結果、多元素化により表面エネルギーが低下し、それによりアセチレンとエチレン双方の吸着が弱くなることが触媒性能向上の主要因であると結論した。この様に、本研究では HEI の新たな機能を発見するとともに、それを利用した革新触媒の開発にも成功した⁴⁾。

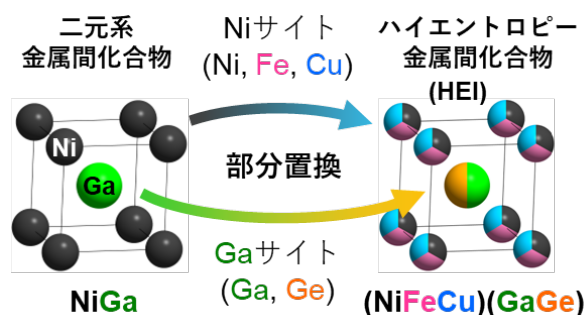


図 1. 本研究で合成したハイエントロピー金属間化合物の結晶構造.

文献

- 1) Y. Nakaya, S. Furukawa, *Chem. Rev.*, in press. (DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00356)
- 2) Y. Nakaya, E. Hayashida, H. Asakura, S. Takakusagi, S. Yasumura, K. Shimizu, S. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 15944 (2022)
- 3) F. Xing, J. Ma, K. Shimizu, S. Furukawa, *Nat. Commun.*, **13**, 5065 (2022)
- 4) J. Ma, F. Xing, Y. Nakaya, K. Shimizu, S. Furukawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202200889 (2022)