

「ナノポーラス超多元触媒」の開発

高知工科大学 環境理工学群
教授 藤田 武志



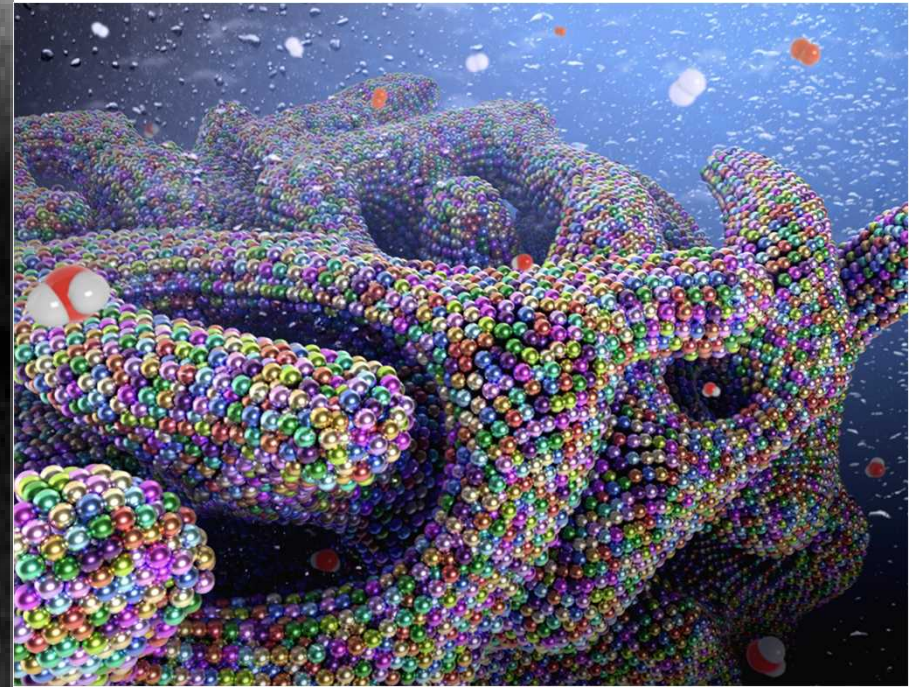
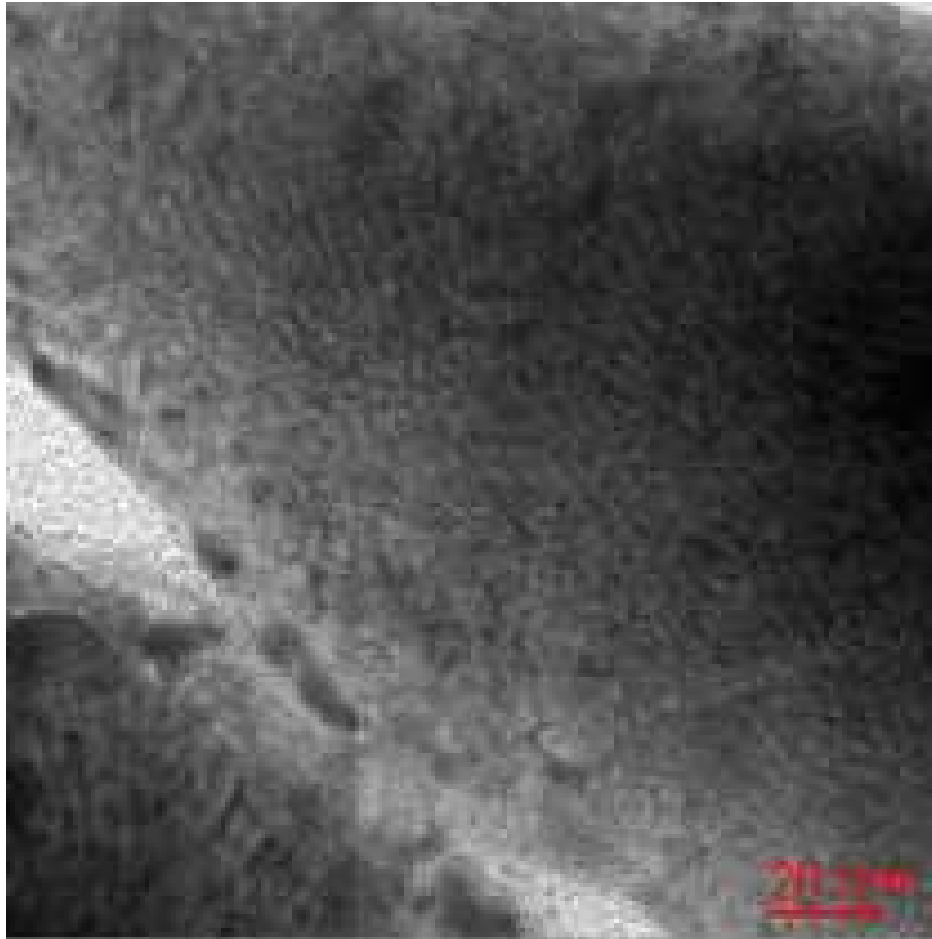
生命の多様性はどこからくるのか？

DNA配列のエントロピーが由来



「生命」に相当する程の複雑性(エントロピー)を材料に与えると、iPS細胞のような「多能性(pluripotency)」が発現するのか。

万能(多能)触媒の誕生(?)



極めて高い複雑性(エントロピー)を材料に与えると、iPS細胞のような「多能性(pluripotency)」が発現するのか。

反応場によって誘起されるナノ相分離
(根留触媒と命名)

多能(万能)触媒の誕生(?)

REVIEW SUMMARY

NANOMATERIALS

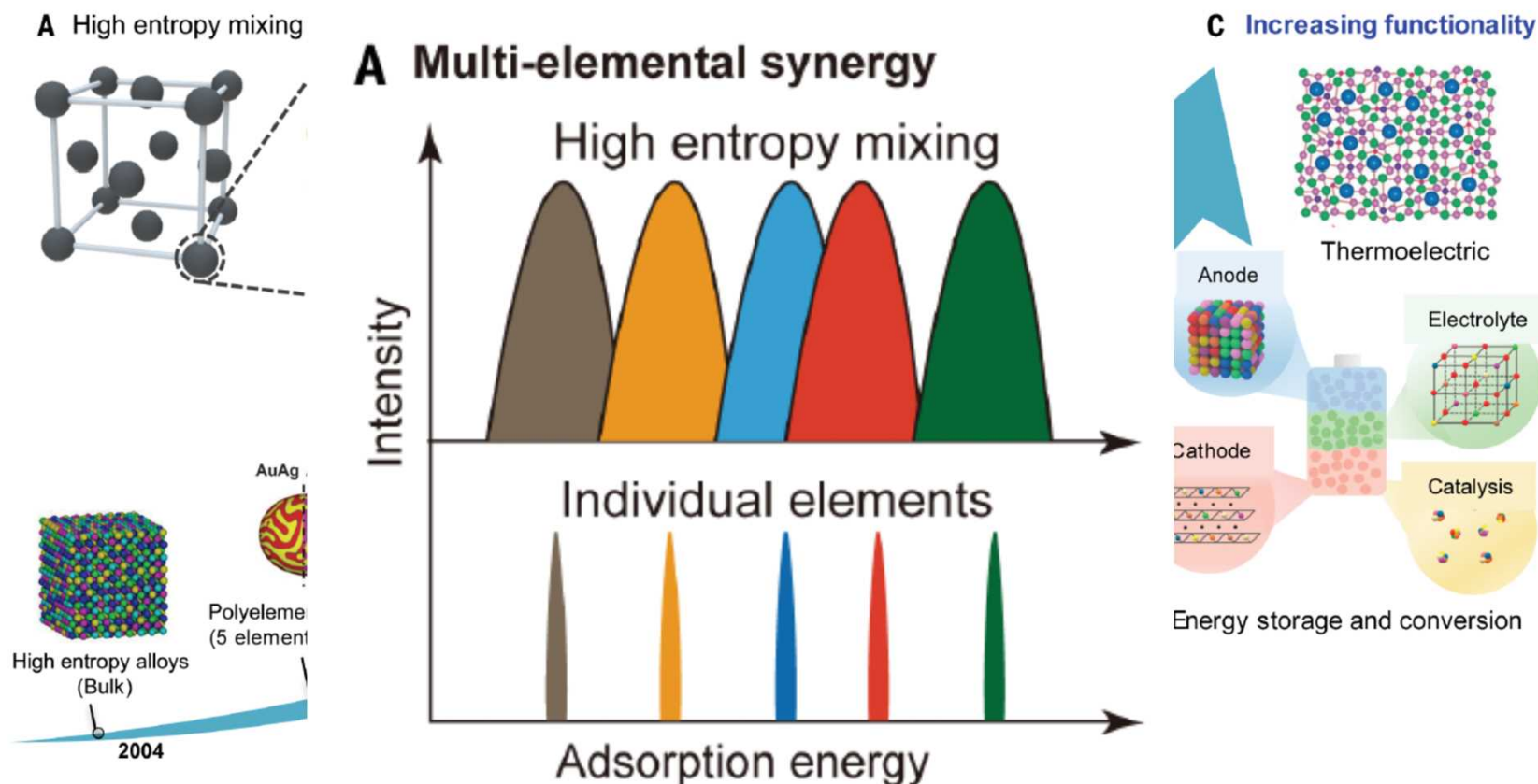
ナノ粒子

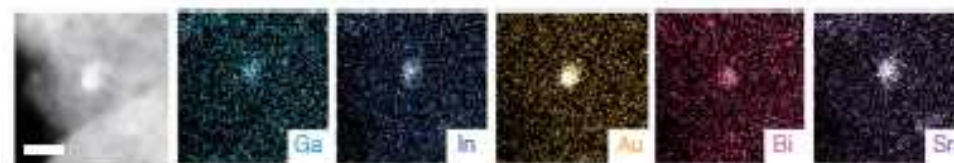
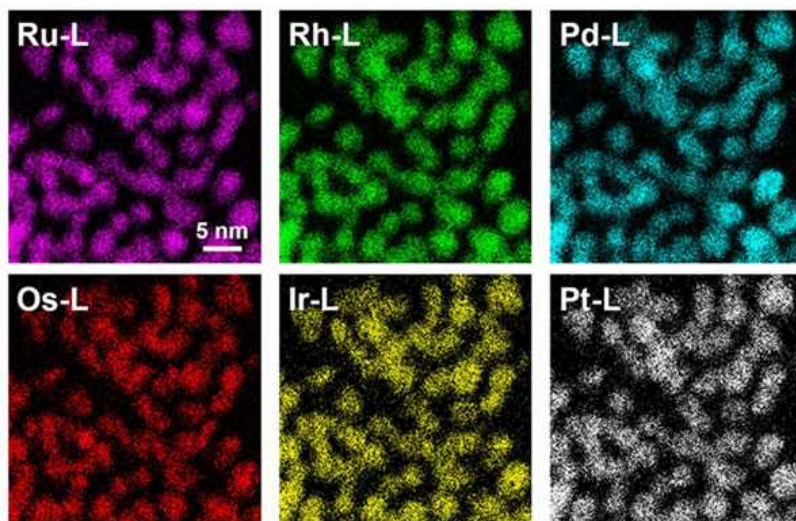
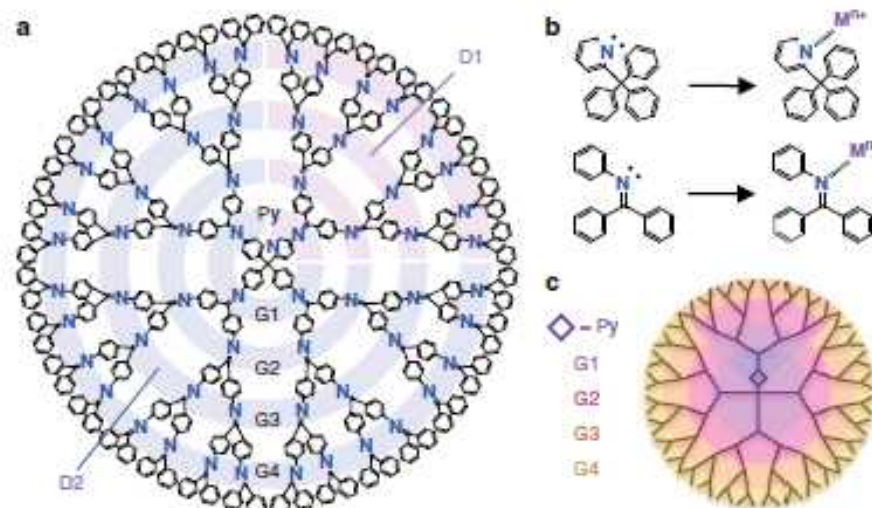
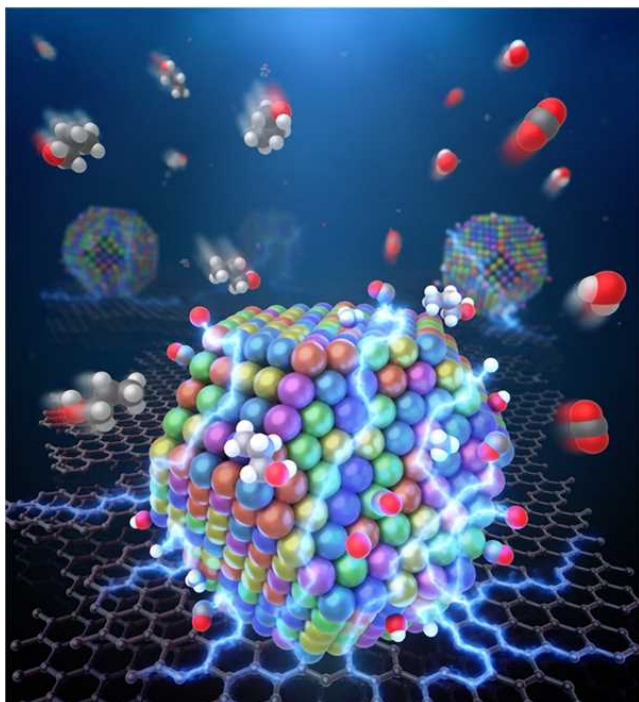
High-entropy nanoparticles: Synthesis-structure-property relationships and data-driven discovery

Scienceジャーナル レビュー

Yonggang Yao†, Qi Dong†, Alexandra Brozena, Jian Luo, Jianwei Miao, Miaofang Chi, Chao Wang, Ioannis G. Kevrekidis, Zhiyong Jason Ren, Jeffrey Greeley, Guofeng Wang, Abraham Anapolsky, Liangbing Hu*

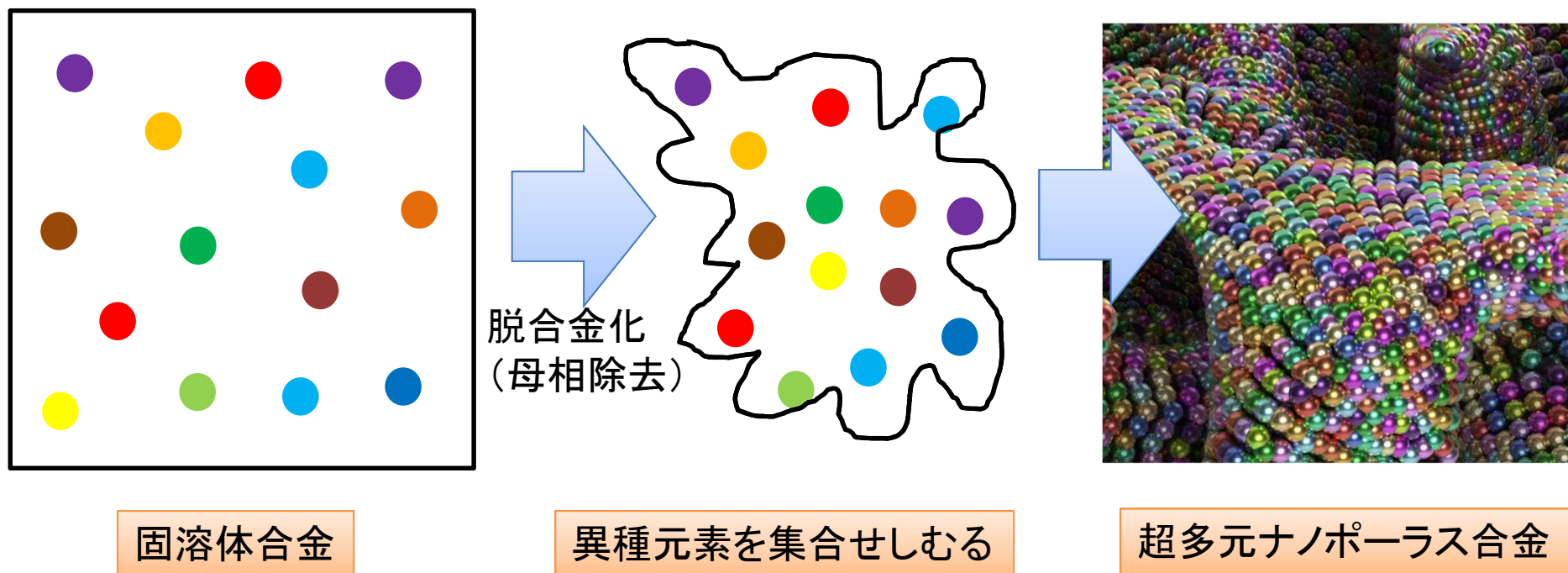
Y. Yao et al., Science 376, eabn3103 (2022). DOI: 10.1126/science.abn3103





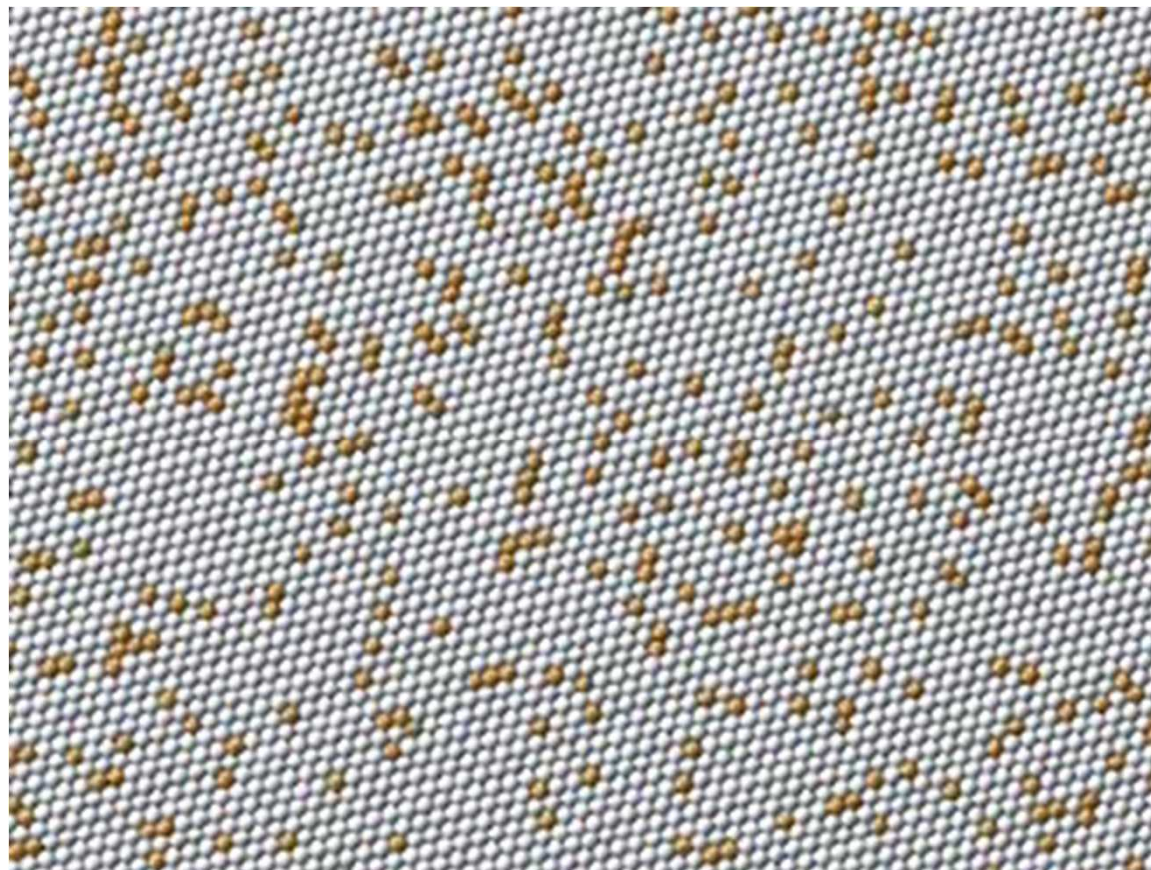
NATURE COMMUNICATIONS | (2018) 9:3873

最大8元素



脱合金化(デアロイイング)という簡便な手法で作られないか。

脱合金のシミュレーション



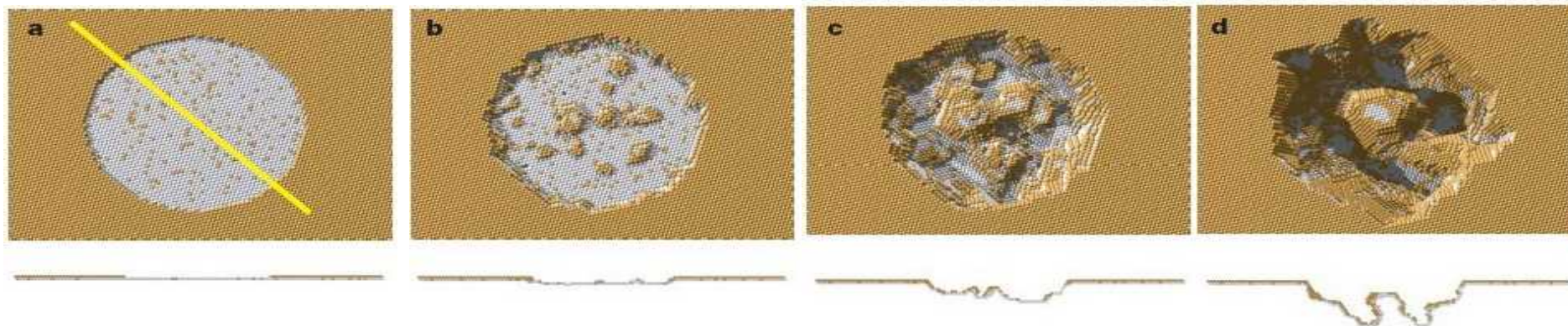
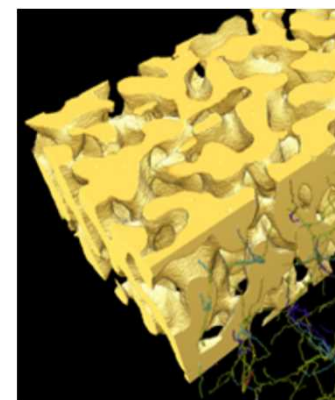
腐食のプロセス

(a) 銀の溶出が始まる

(b) 金が表面を移動

(c) 金が集合し始める

(d) ひも状構造が発達



元素の周期表

周期\族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族/周期
1	1 H 水素 1.008																	2 He ヘリウム 4.003	1
2	3 Li リチウム 6.941	4 Be ベリリウム 9.012											5 B ホウ素 10.81	6 C 炭素 12.01	7 N 窒素 14.01	8 O 酸素 16.00	9 F フッ素 19.00	10 Ne ネオン 20.18	2
3	11 Na ナトリウム 22.99	12 Mg マグネシウム 24.31											13 Al アルミニウム 26.98	14 Si ケイ素 28.09	15 P リン 30.97	16 S 硫黄 32.07	17 Cl 塩素 35.45	18 Ar アルゴン 39.95	3
4	19 K カリウム 39.1	20 Ca カルシウム 40.08	21 Sc スカンジウム 44.96	22 Ti チタン 47.88	23 V バナジウム 50.94	24 Cr クロム 52	25 Mn マンガン 54.94	26 Fe 鉄 55.85	27 Co コバルト 58.93	28 Ni ニッケル 58.69	29 Cu 銅 63.55	30 Zn 亜鉛 65.39	31 Ga ガリウム 69.72	32 Ge ゲルマニウム 72.61	33 As ヒ素 74.92	34 Se セレン 78.95	35 Br 臭素 79.9	36 Kr クリプトン 83.8	4
5	37 Rb ルビジウム 85.47	38 Sr ストロンチウム 87.62	39 Y イットリウム 88.91	40 Zr ジルコニウム 91.22	41 Nb ニオブ 92.91	42 Mo モリブデン 95.94	43 Tc テクネチウム (99)*	44 Ru ルテニウム 101.1	45 Rh ロジウム 102.9	46 Pd パラジウム 106.4	47 Ag 銀 107.9	48 Cd カドミウム 112.4	49 In インジウム 114.8	50 Sn スズ 118.7	51 Sb アンチモン 121.8	52 Te テルル 127.6	53 I ヨウ素 126.9	54 Xe キセノン 131.3	5
6	55 Cs セシウム 132.9	56 Ba バリウム 137.3	57~71 ランタノイド	72 Hf ハフニウム 178.5	73 Ta タンタル 180.9	74 W タングステン 183.8	75 Re レニウム 186.2	76 Os オスミウム 190.2	77 Ir イリジウム 192.2	78 Pt 白金 195.1	79 Au 金 197.0	80 Hg 水銀 200.6	81 Tl タリウム 204.4	82 Pb 鉛 207.2	83 Bi ヒスマス 209.0	84 Po ポロニウム (210)	85 At アスタチン (210)	86 Rn ラドン (222)	6
7	87 Fr フランシウム (223)	88 Ra ラジウム (226)	89~103 アクチノイド	104 Rf ラザホーシウム (261)*	105 Db ドブニウム (262)*	106 Sg シーボギウム (263)*	107 Bh ホーリウム (264)*	108 Hs ハッシウム (265)*	109 Mt マイトネリウム (268)*	110 Uun ウンウンニリウム (269)*	109 Uuu ウンウンウニウム (272)*	112 Uub ウンウンビウム (277)*		114 Uuq ウンウンクアジウム (289)*		116 Uuh ウンウンヘキシウム (289)*		118 Uuo ウンウンオクチウム (296)*	7

*をつけた元素は人工的につくられたもので、天然には存在しない *原子番号110番以降は暫定的な名称で性質は解明されていない

()をつけた値は、その元素の代表的な放射性同位体の質量数である(IUPAC)

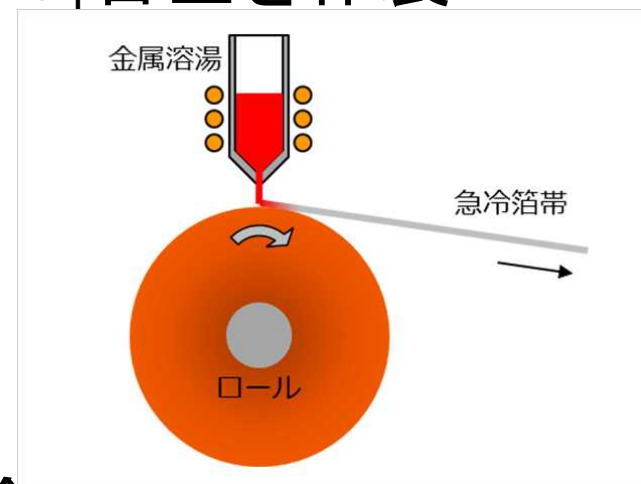
Ver. 2.10 4/30/2005 著作: 清藤英樹@理科学アドベンチャー(<http://www.hello.to/science>)

57~71 ランタノイド	57 La ランタン 138.9	58 Ce セリウム 140.1	59 Pr プラセオジム 140.9	60 Nd ネオジム 144.2	61 Pm プロメチウム (145)	62 Sm サマリウム 150.4	63 Eu ユウロピウム 152.0	64 Gd ガドリニウム 157.3	65 Tb テルビウム 158.9	66 Dy ジスプロシウム 162.5	67 Ho ホルミウム 164.9	68 Er エルビウム 167.3	69 Tm ツリウム 168.9	70 Yb イットルビウム 173.0	71 Lu ルテチウム 175.0
89~103 アクチノイド	89 Ac アクチニウム (227)	90 Th トリウム 232.0	91 Pa プロトアクチニウム 231.0	92 U ウラン 238.0	93 Np ネプツニウム (237)*	94 Pu プルトニウム (239)*	95 Am アメリシウム (243)*	96 Cm キュリウム (247)*	97 Bk バークリウム (247)*	98 Cf カリホルニウム (252)*	99 Es アインスタイニウム (252)*	100 Fm フェルミウム (257)*	101 Md メンデレヴィウム (256)*	102 No ノーベリウム (259)*	103 Lr ローレンシウム (260)*

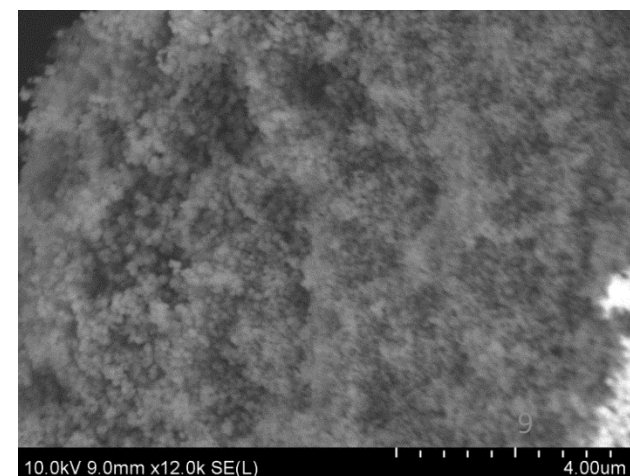
触媒用途の元素の頻出度合いから選択

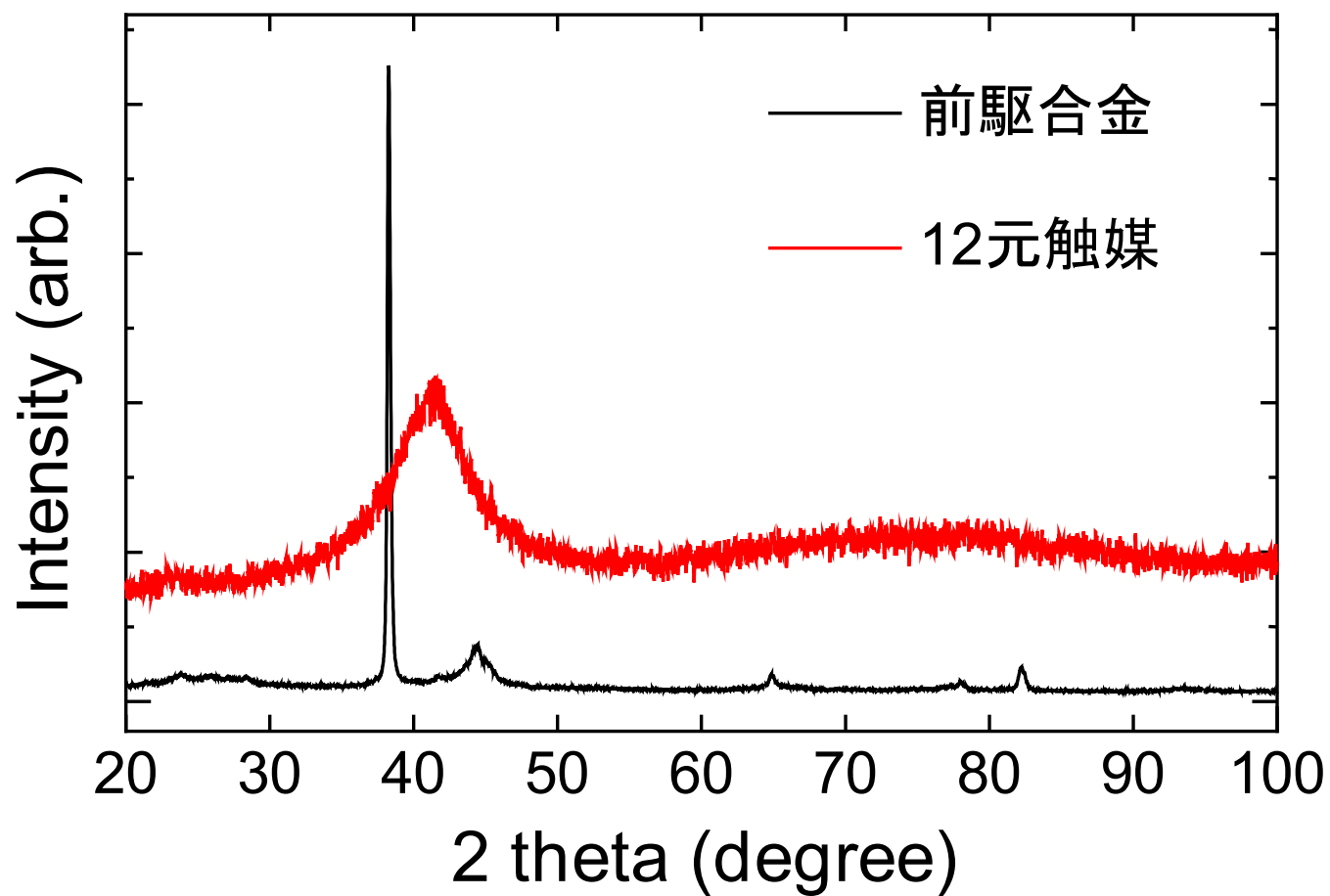
1. $\text{Al}_{89}\text{Ag}_1\text{Au}_1\text{Co}_1\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{Ir}_1\text{Ni}_1\text{Pd}_1\text{Pt}_1\text{Rh}_1\text{Ru}_1$ 合金を作製

2. 急冷リボン材を作製

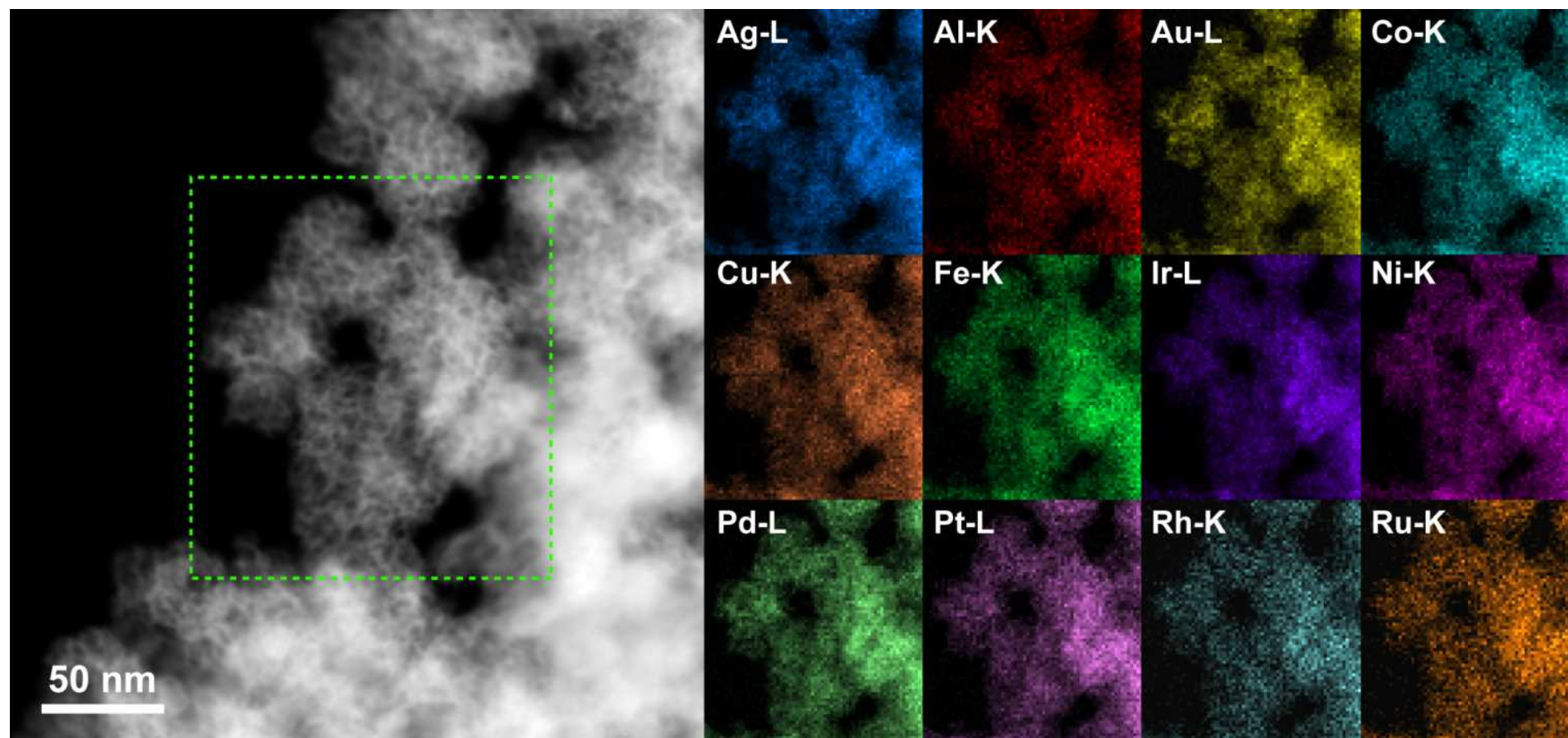


3. アルカリ溶液(0.5M NaOH)でAl脱合金





前駆合金における金属間化合物相の抑制が重要。



12元素が均一に分布したナノポーラス構造体が形成。

13元触媒の実現

元素の周期表

周期\族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族\周期
1	1 H 水素 1.008																	2 He ヘリウム 4.003	1
2	3 Li リチウム 6.941	4 Be ベリリウム 9.012											5 B ホウ素 10.81	6 C 炭素 12.01	7 N 窒素 14.01	8 O 酸素 16.00	9 F フッ素 19.00	10 Ne ネオン 20.18	2
3	11 Na ナトリウム 22.99	12 Mg マグネシウム 24.31											13 Al アルミニウム 26.98	14 Si ケイ素 28.09	15 P リン 30.97	16 S 硫黄 32.07	17 Cl 塩素 35.45	18 Ar アルゴン 39.95	3
4	19 K カリウム 39.1	20 Ca カルシウム 40.08	21 Sc スカンジウム 44.96	22 Ti チタン 47.88	23 V バナジウム 50.94	24 Cr クロム 52	25 Mn マンガン 54.94	26 Fe 鉄 55.85	27 Co コバルト 58.93	28 Ni ニッケル 58.69	29 Cu 銅 63.55	30 Zn 亜鉛 65.39	31 Ga ガリウム 69.72	32 Ge ゲルマニウム 72.61	33 As ヒ素 74.92	34 Se セレン 78.95	35 Br 臭素 79.9	36 Kr クリプトン 83.8	4
5	37 Rb ルビジウム 85.47	38 Sr ストロンチウム 87.62	39 Y イットリウム 88.91	40 Zr ジルコニウム 91.22	41 Nb ニオブ 92.91	42 Mo モリブデン 95.94	43 Tc テクネチウム (99)*	44 Ru ルテチウム 101.1	45 Rh ロジウム 102.9	46 Pd パラジウム 106.4	47 Ag 銀 107.9	48 Cd カドミウム 112.4	49 In インジウム 114.8	50 Sn スズ 118.7	51 Sb アンチモン 121.8	52 Te テルル 127.6	53 I ヨウ素 126.9	54 Xe キセノン 131.3	5
6	55 Cs セシウム 132.9	56 Ba バリウム 137.3	57~71 ランタノイド	72 Hf ハフニウム 178.5	73 Ta タンタル 180.9	74 W タングステン 183.8	75 Re レニウム 186.2	76 Os オスミウム 190.2	77 Ir イリジウム 192.2	78 Pt 白金 195.1	79 Au 金 197.0	80 Hg 水銀 200.6	81 Tl タリウム 204.4	82 Pb 鉛 207.2	83 Bi ヒスマス 209.0	84 Po ポロニウム (210)	85 At アスタチン (210)	86 Rn ラドン (222)	6
7	87 Fr フランシウム (223)	88 Ra ラジウム (226)	89~103 アクチノイド	104 Rf ラザホーシウム (261)*	105 Db ドブニウム (262)*	106 Sg シーボークニウム (263)*	107 Bh ホーリウム (264)*	108 Hs ハッシウム (265)*	109 Mt マイトネリウム (268)*	110 Uun ウンウンニリウム (269)*	109 Uuu ウンウンニウム (272)*	112 Uub ウンウンビウム (277)*		114 Uuq ウンウンクアジウム (289)*		116 Uuh ウンウンヘキシウム (289)*		118 Uuo ウンウンオクチウム (296)*	7

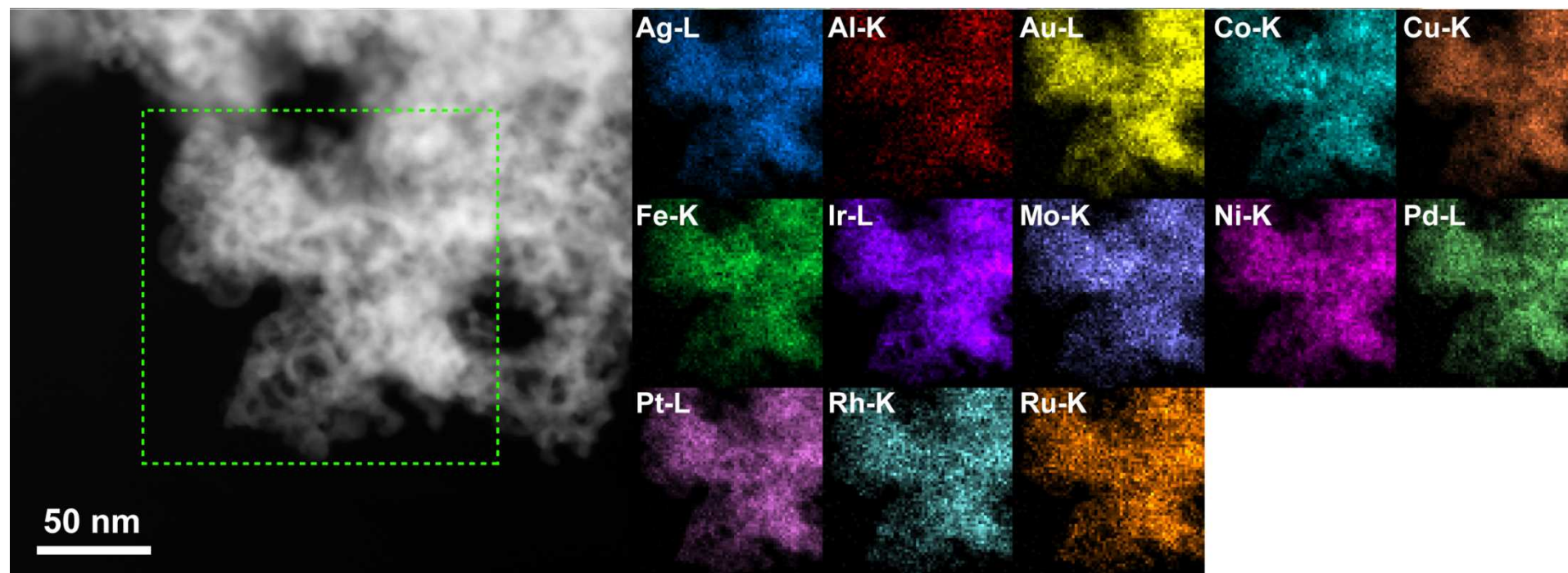
*をつけた元素は人工的につくられたもので、天然には存在しない *原子番号110番以降は暫定的な名称で性質は解明されていない

()をつけた値は、その元素の代表的な放射性同位体の質量数である(IUPAC)

Ver. 2.10 4/30/2005 著作: 清藤英樹@理科学アドベンチャー(<http://www.hello.to/science>)

57~71 ランタノイド	57 La ランタン 138.9	58 Ce セリウム 140.1	59 Pr プラセオジム 140.9	60 Nd ネオジム 144.2	61 Pm プロメチウム (145)	62 Sm サマリウム 150.4	63 Eu ユウロピウム 152.0	64 Gd ガドリニウム 157.3	65 Tb テルビウム 158.9	66 Dy ジスプロシウム 162.5	67 Ho ホルミウム 164.9	68 Er エルビウム 167.3	69 Tm ツリウム 168.9	70 Yb イットルビウム 173.0	71 Lu ルテチウム 175.0
アクチノイド	89 Ac アクチニウム (227)	90 Th トリウム 232.0	91 Pa プロトアクチニウム 231.0	92 U ウラン 238.0	93 Np ネプツニウム (237)*	94 Pu プルトニウム (239)*	95 Am アメリシウム (243)*	96 Cm キュリウム (247)*	97 Bk バークリウム (247)*	98 Cf カリホルニウム (252)*	99 Es アインスタイニウム (252)*	100 Fm フェルミウム (257)*	101 Md メンデレヴィウム (256)*	102 No ノーベリウム (259)*	103 Lr ローレンシウム (260)*

Moを追加



13元素が均一に分布したナノポーラス構造体が形成。

前駆体 $\text{Al}_{88}\text{Ag}_1\text{Au}_1\text{Co}_1\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{Ir}_1\text{Ni}_1\text{Pd}_1\text{Pt}_1\text{Rh}_1\text{Ru}_1\text{Mo}_1$ から作製

14元触媒の実現

元素の周期表

周期\族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族\周期
1	1 H 水素 1.008																	2 He ヘリウム 4.003	1
2	3 Li リチウム 6.941	4 Be ベリリウム 9.012											5 B ホウ素 10.81	6 C 炭素 12.01	7 N 窒素 14.01	8 O 酸素 16.00	9 F フッ素 19.00	10 Ne ネオン 20.18	2
3	11 Na ナトリウム 22.99	12 Mg マグネシウム 24.31											13 Al アルミニウム 26.98	14 Si ケイ素 28.09	15 P リン 30.97	16 S 硫黄 32.07	17 Cl 塩素 35.45	18 Ar アルゴン 39.95	3
4	19 K カリウム 39.1	20 Ca カルシウム 40.08	21 Sc スカンジウム 44.96	22 Ti チタン 47.88	23 V バナジウム 50.94	24 Cr クロム 52	25 Mn マンガン 54.94	26 Fe 鉄 55.85	27 Co コバルト 58.93	28 Ni ニッケル 58.69	29 Cu 銅 63.55	30 Zn 亜鉛 65.39	31 Ga ガリウム 69.72	32 Ge ゲルマニウム 72.61	33 As ヒ素 74.92	34 Se セレン 78.95	35 Br 臭素 79.9	36 Kr クリプトン 83.8	4
5	37 Rb ルビジウム 85.47	38 Sr ストロンチウム 87.62	39 Y イットリウム 88.91	40 Zr ジルコニウム 91.22	41 Nb ニオブ 92.91	42 Mo モリブデン 95.94	43 Tc テクネチウム (99)*	44 Ru ルテニウム 101.1	45 Rh ロジウム 102.9	46 Pd パラジウム 106.4	47 Ag 銀 107.9	48 Cd カドミウム 112.4	49 In インジウム 114.8	50 Sn スズ 118.7	51 Sb アンチモン 121.8	52 Te テルル 127.6	53 I ヨウ素 126.9	54 Xe キセノン 131.3	5
6	55 Cs セシウム 132.9	56 Ba バリウム 137.3	57~71 ランタノイド	72 Hf ハフニウム 178.5	73 Ta タンタル 180.9	74 W タングステン 183.8	75 Re レニウム 186.2	76 Os オスミウム 190.2	77 Ir イリジウム 192.2	78 Pt 白金 195.1	79 Au 金 197.0	80 Hg 水銀 200.6	81 Tl タリウム 204.4	82 Pb 鉛 207.2	83 Bi ヒスマス 209.0	84 Po ポロニウム (210)	85 At アスタチン (210)	86 Rn ラドン (222)	6
7	87 Fr フランシウム (223)	88 Ra ラジウム (226)	89~103 アクチノイド	104 Rf ラザホーニウム (261)*	105 Db ドブニウム (262)*	106 Sg シーボギウム (263)*	107 Bh ホーリウム (264)*	108 Hs ハッシウム (265)*	109 Mt マイタネリウム (268)*	110 Uun ウンウンニリウム (269)*	109 Uuu ウンウンウニウム (272)*	112 Uub ウンウンビウム (277)*		114 Unq ウンウンクアジウム (289)*		116 Unh ウンウンヘキシウム (289)*		118 Uuo ウンウンオクチウム (296)*	7

*をつけた元素は人工的につくられたもので、天然には存在しない *原子番号110番以降は暫定的な名称で性質は解明されていない

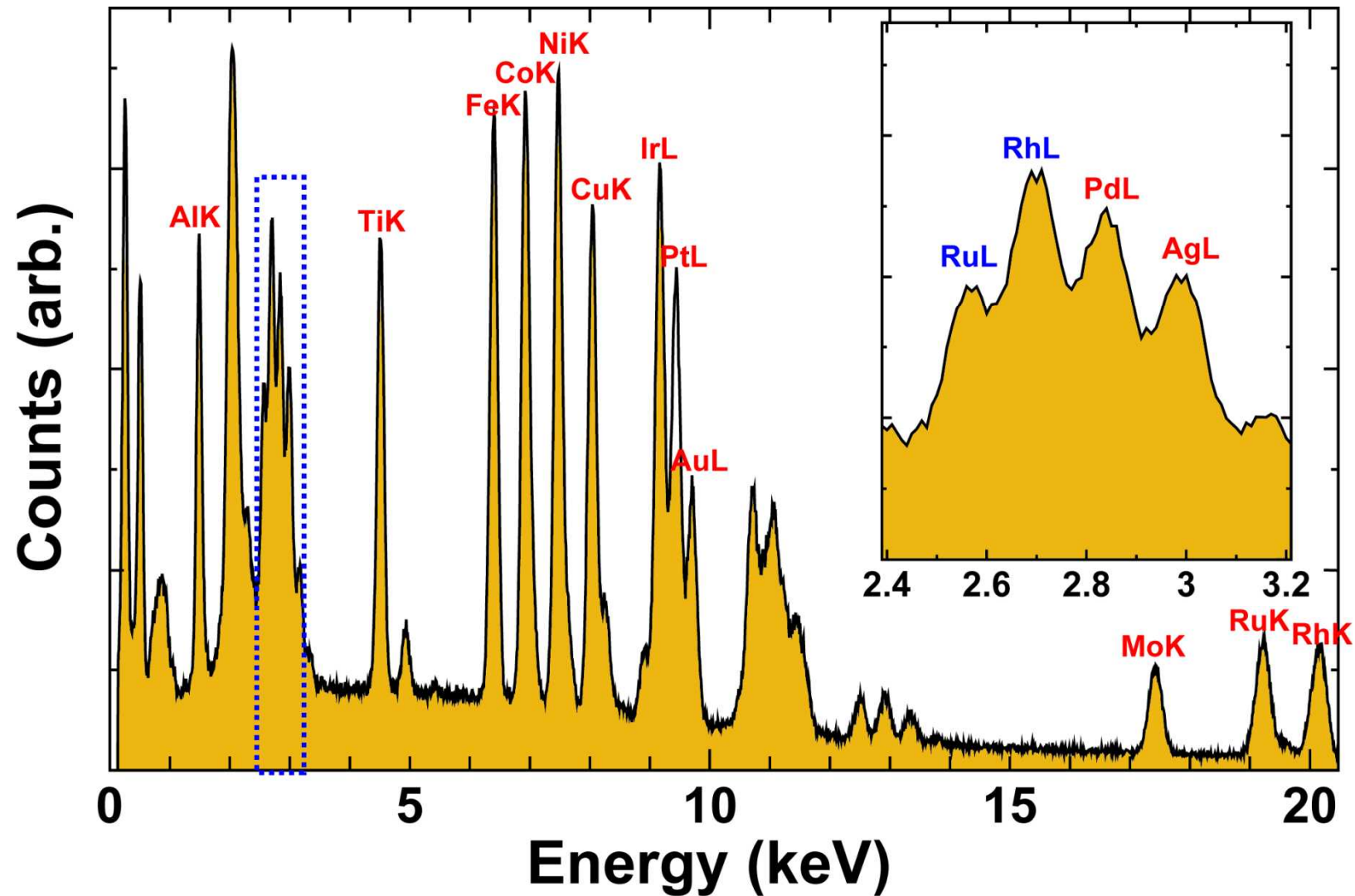
()をつけた値は、その元素の代表的な放射性同位体の質量数である(IUPAC)

Ver. 2.10 4/30/2005 著作: 清藤英樹@理科学アドベンチャー(<http://www.hello.to/science>)

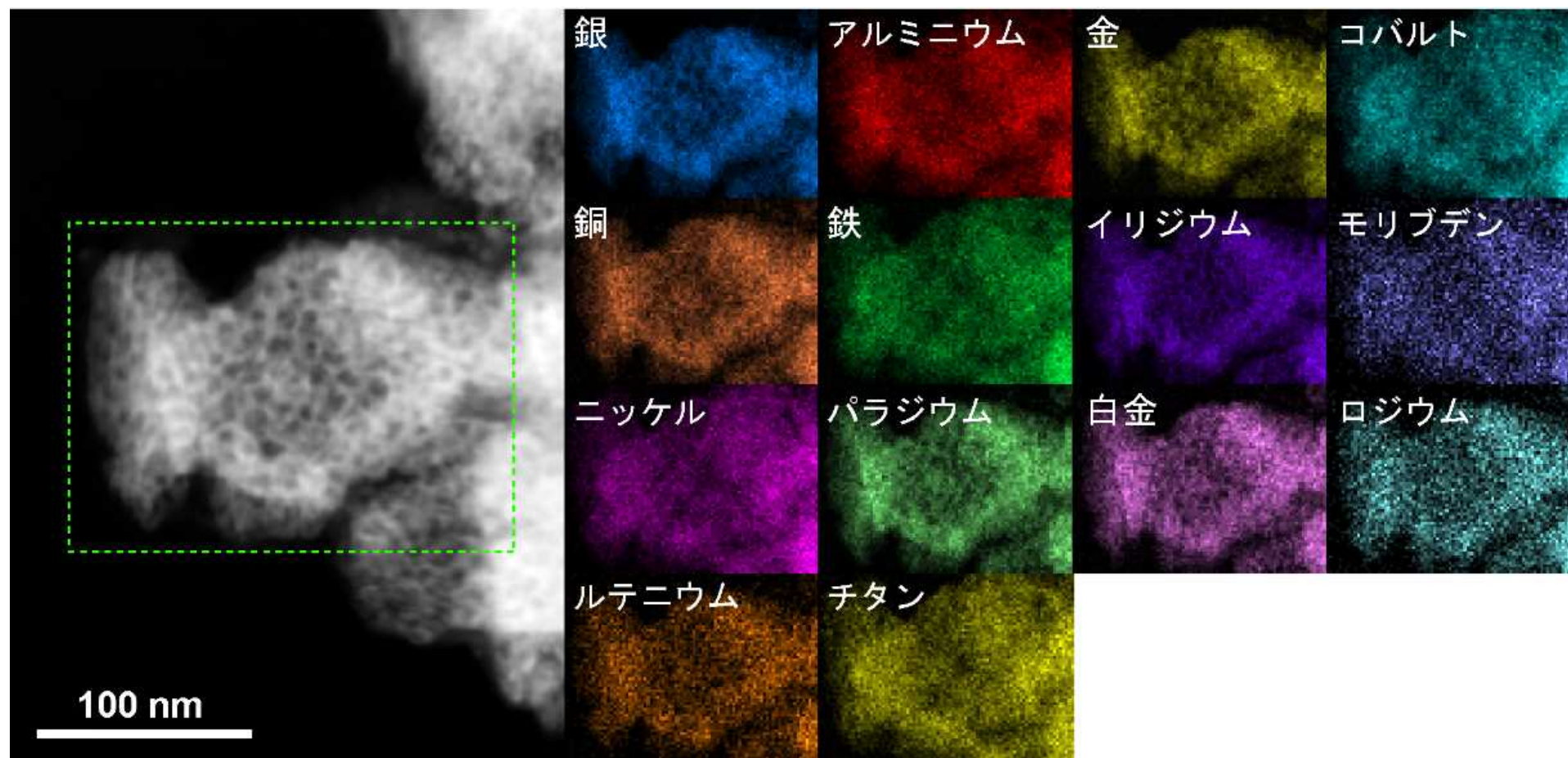
57~71 ランタノイド	57 La ランタン 138.9	58 Ce セリウム 140.1	59 Pr プラセオジム 140.9	60 Nd ネオジム 144.2	61 Pm プロメチウム (145)	62 Sm サマリウム 150.4	63 Eu ユウロピウム 152.0	64 Gd ガドリニウム 157.3	65 Tb テルビウム 158.9	66 Dy ジスプロシウム 162.5	67 Ho ホルミウム 164.9	68 Er エルビウム 167.3	69 Tm ツリウム 168.9	70 Yb イットルビウム 173.0	71 Lu ルテチウム 175.0
アクチノイド	89 Ac アクチニウム (227)	90 Th トリウム 232.0	91 Pa プロトアクチニウム 231.0	92 U ウラン 238.0	93 Np ネプツニウム (237)*	94 Pu プルトニウム (239)*	95 Am アメリシウム (243)*	96 Cm キュリウム (247)*	97 Bk バークリウム (247)*	98 Cf カリホルニウム (252)*	99 Es アインスタイニウム (252)*	100 Fm フェルミウム (257)*	101 Md メンデレヴィウム (256)*	102 No ノーベリウム (259)*	103 Lr ローレンシウム (260)*

Tiを追加

14元ナノポーラス合金のEDSスペクトル

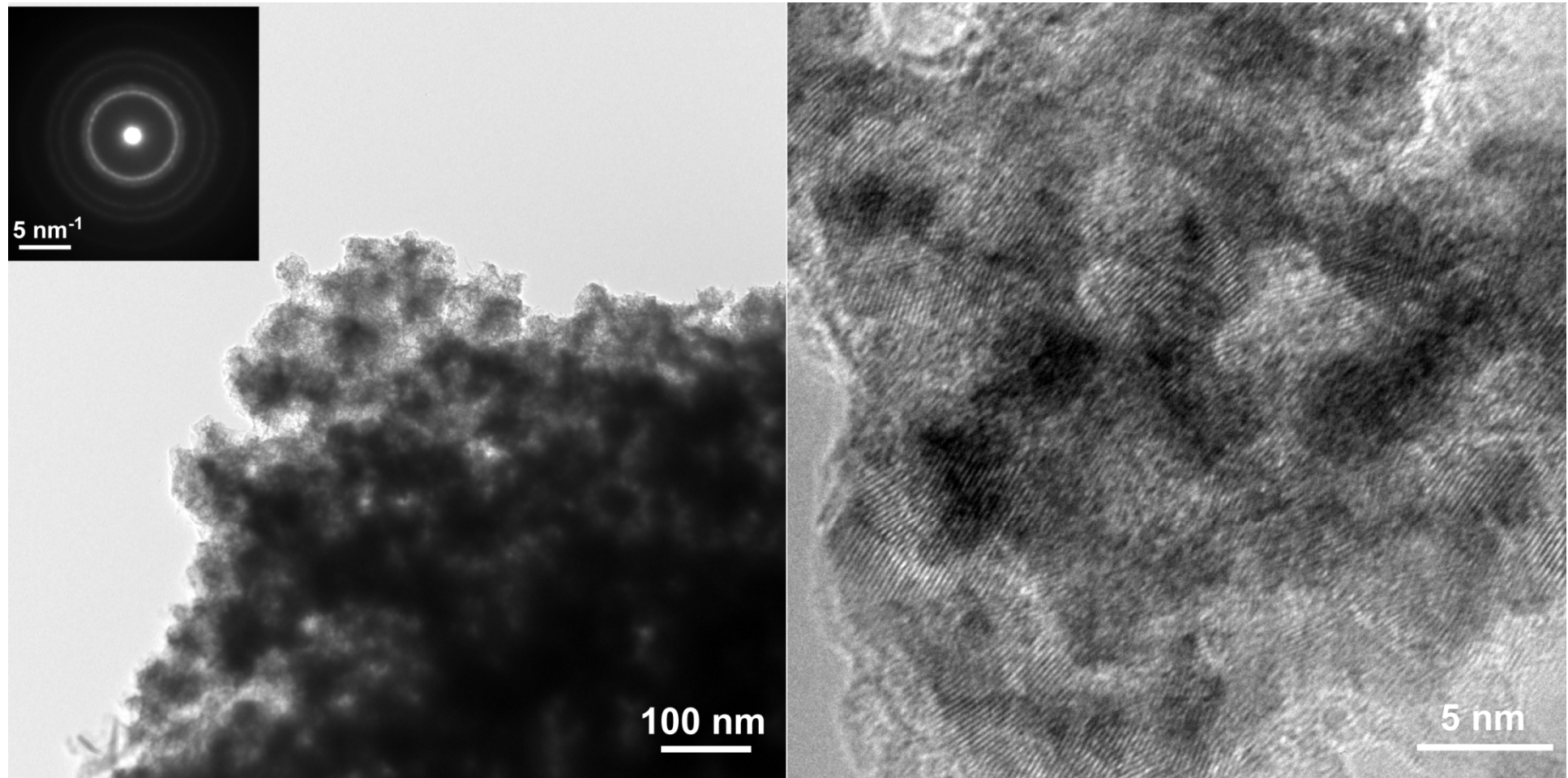


TEMメッシュにはナイロンメッシュ(金属不使用)を使用

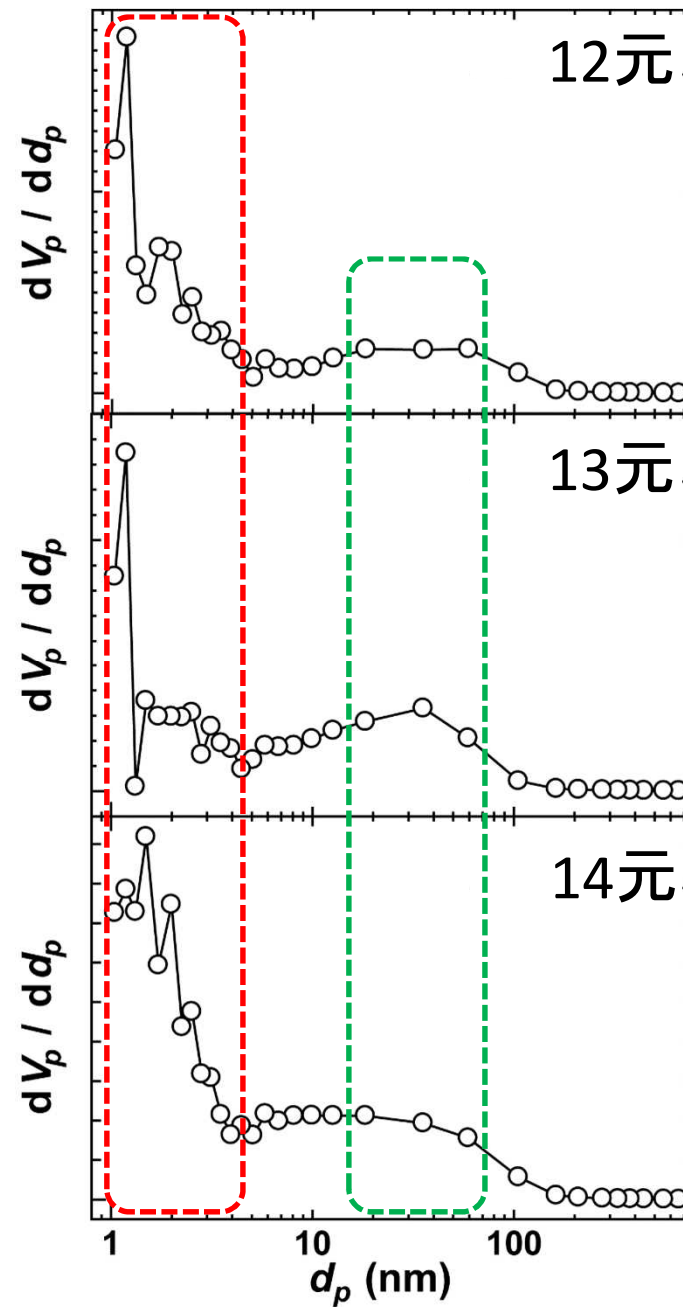


14元素が均一に分布したナノポーラス構造体が形成。

14元ナノポーラス合金のTEM観察



FCC構造 & ナノ結晶状態 & 階層構造

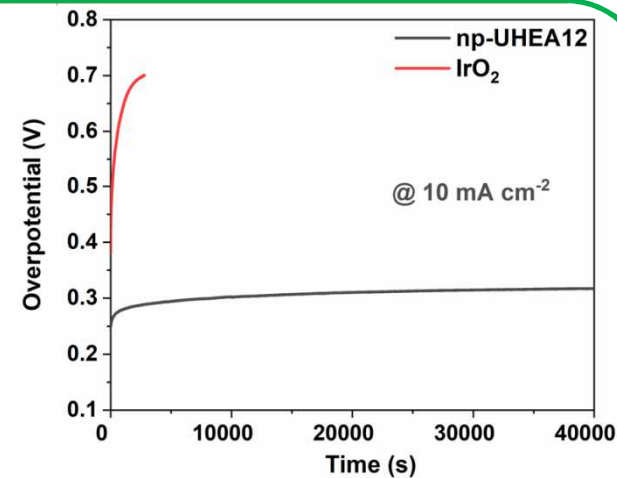
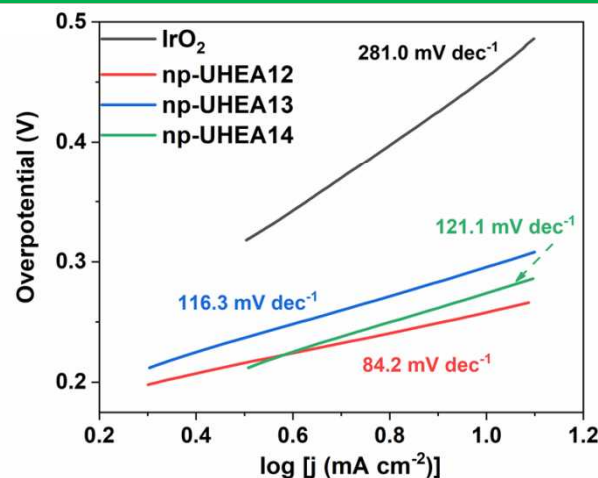
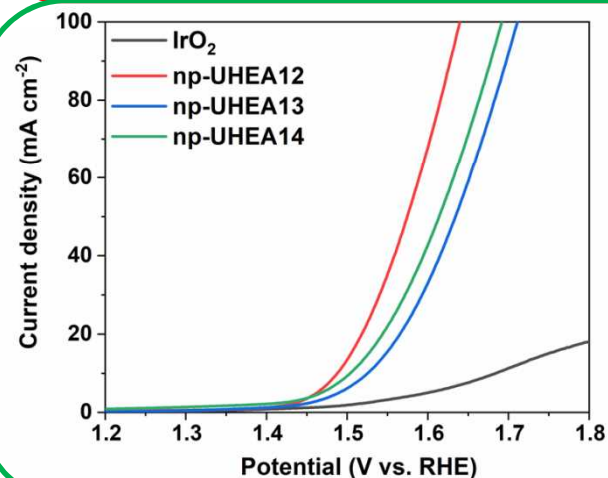
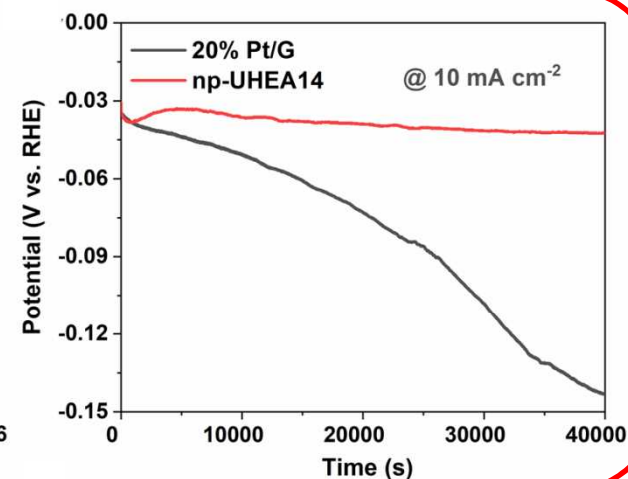
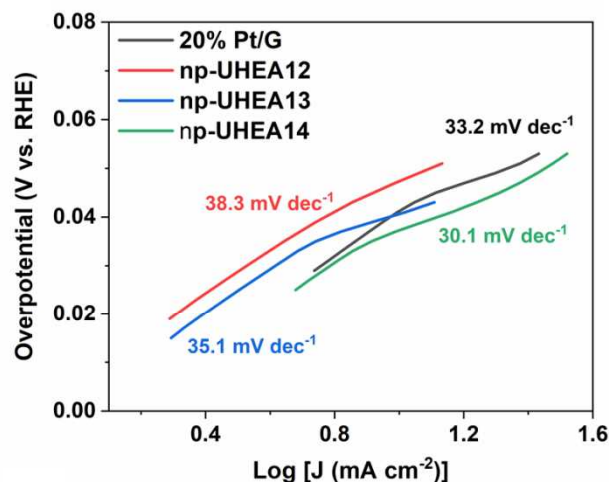
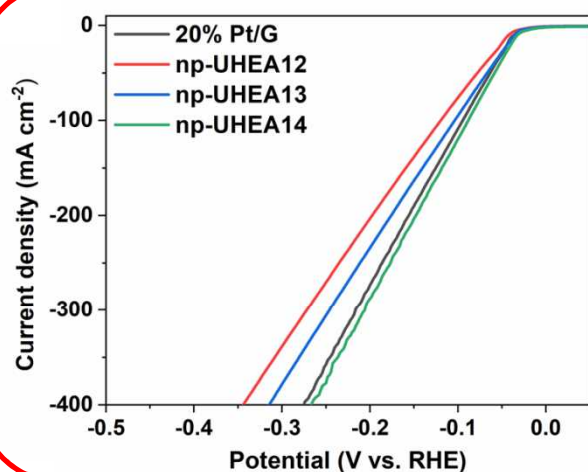


2-3 nmと20-40nmにピーク
TEM観察と一致
比面積 $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$

水の電気分解特性

水素発生極(HER)

0.5 M H_2SO_4
AgCl参照電極



酸素発生極(OER)

既存触媒のPt (HER)や IrO_2 (OER)よりも優れていた。

新技術の特徴・従来技術との比較

	ナノポーラス金属	ナノ粒子
スキーム	トップダウン	ボトムアップ
作製方法	脱合金 合金をアルカリ溶液に入れる	化学的還元 瞬間加熱
使用形態	多孔質 そのまま使う	ナノ粒子+基材
使用可元素	貴金属+遷移金属	貴金属がメイン (還元しやすい)
原料コスト	地金コストに依存 1g Pt = 4,500円	試薬コストに依存 1g 白金(II)アセチル アセトネート = 42,300円

想定される用途

- 水の電気分解電極
海水から効率的に水素を作り出す電極材。
- 有機合成反応触媒
高難易度な有機分子反応への応用

実用化に向けた課題

- 作製方法に技術的な課題はない。
ニーズの創出が必要。
- 使用する反応系についての検討が必要。
どの反応に応用するのか。
どの元素を選択すべきか。(取捨選択は必要か)

企業への期待

- 前駆合金の生産供給基盤の確立
脱合金化処理の大型化
- 脱合金化した廃液からの金属回収が必要。
(場合による)
- いろんな反応系での検討。ニーズの発掘。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 多元合金触媒、およびその製造方法
- 出願番号 : 特願2021-133953
- 出願人 : 高知県公立大学法人
- 発明者 : 藤田 武志

お問い合わせ先

高知工科大学

研究連携部 研究連携課 社会連携専門監

長山 哲雄

TEL 0887-57-2743

FAX 0887-53-9064

e-mail renkei@ml.kochi-tech.ac.jp