

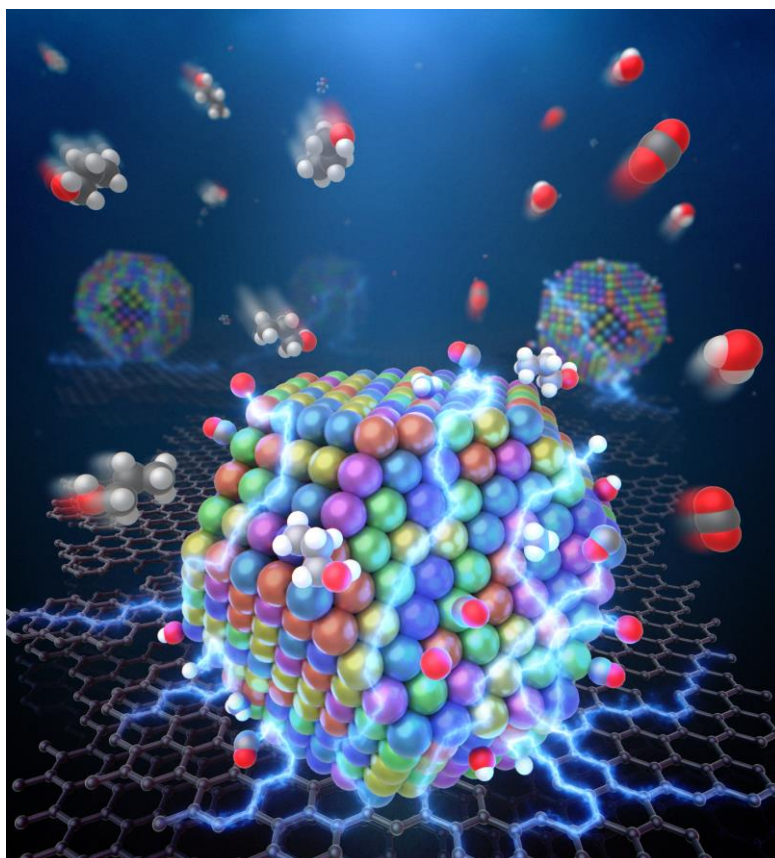
白金族ハイエントロピー合金ナノ触媒の合成に成功

—“One for all, all for one”の6 銃士触媒が高難度反応を達成—

概要

京都大学大学院理学研究科 北川宏 教授、草田康平 同特定助教、Dongshuang Wu 同特定研究員らの研究グループは、白金族元素（Platinum Group Metals: PGMs）である6元素（白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）、オスミウム（Os））を全て原子レベルで均一に混ぜ合わせたハイエントロピー合金（HEA）ナノ粒子（PGM-HEA）の合成に成功しました。さらに、PGM-HEA ナノ粒子はエタノール酸化反応電極触媒として、既報の触媒と比較して記録的に高い活性を示すだけでなく、従来の単純な金属触媒では達成できなかった12電子完全酸化反応が進行していることを明らかにしました。この反応は多様な反応中間体が存在し、12個の電子とプロトンが関与する極めて複雑な反応ですが、PGM-HEAは各構成元素それぞれが特異な素反応に対して高活性を示す白金族であり、かつそれらが原子レベルで混合することで粒子表面に多彩な吸着サイトを有するため、複雑な反応の各素反応を協奏的に促進させたものと考えられます。この結果は、従来の金属触媒では達成できなかったその他の高難度反応に対しても、ハイエントロピー合金触媒が高活性をもつ可能性を示しています。

本成果は、2020年7月中に米国の国際学術誌「Journal of the American Chemical Society」にオンライン掲載される予定です。



1. 背景

白金族元素 (Platinum Group Metals: PGMs) である 6 元素 (白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru)、オスmium (Os)) は、我々の生活において家庭から産業界まであらゆるところで活躍している元素です。これらの元素は、それぞれ特異的に種々の酸化反応や還元反応などにおいて高活性を示すことが知られています。触媒反応は、触媒表面に吸着した分子や中間体が他の原子と結合したり、結合が開裂したりすることで進んでいきます。この時の吸着エネルギーが強すぎても弱すぎても反応は上手く進みません。つまり、反応に関与する分子や中間体に適当な吸着エネルギーを与える表面を有する触媒が高活性を示すということになります。数個の分子や電子・プロトン (陽子) しか関与しない単純な反応の場合、反応律速段階⁽¹⁾に関与する分子や中間体は限られているので、それらに適当な吸着エネルギーを与えることで、従来の単金属や 2 元系合金触媒でも十分に反応は促進されてきました。しかしながら、世の中には多数の分子や中間体、電子・プロトンが一度に関与する複雑な反応が沢山存在します。この場合、多種多様な分子に対して同時に適当な吸着エネルギーを与える理想的な触媒は単金属触媒などでは実現できません。そこで、我々は表面に多彩な吸着サイトを与え得るハイエントロピー合金に着目しました。

ハイエントロピー合金は、5 種以上の構成元素がおおむね等しい量において原子レベルで混合した合金のことであり、2004 年に台湾国立清華大の葉均蔚 (Jien-Wei Yeh) 教授らによって提案された新しいカテゴリーの合金です。この合金は従来の合金に比べて多種の原子が結晶格子内の原子位置において乱雑に配置されるため (配置のエントロピーが大きい)、機械的特性や高温特性に優れ、良い耐腐食性を示すとして、高温ガスタービンやエンジン部品などの高温構造材料などとして研究が行われています。バルク (塊) のハイエントロピー合金は日立製作所で 3D プリントを用いた作製技術が開発されるなど、実用化の検討も進んでいます。また、ごく近年、ナノ粒子としても合成が成功した物質ですが、いまだ分かっていない点も多くある新物質群といえます。

2. 研究手法・成果

本研究では、複雑な反応における高活性触媒を開発するため、白金族 6 元素から成るハイエントロピー合金 (PGM-HEA) ナノ粒子に着目しました。PGM-HEA ナノ粒子は非平衡化学的還元法⁽²⁾により合成しました。

これまで当研究グループは、この合成方法を用いて、バルクでは混ざらない金属の組み合わせで原子レベルに混ざった (固溶体) ナノ合金粒子などを開発しており、今回は類似の手法を用いて、白金族全 6 元素を均一に原子レベルで混合し、世界で初めて PGM-HEA の合成に成功しました。具体的には、各金属イオンを含んだ溶液を、十分に加熱された還元剤溶液⁽³⁾に徐々に滴下することにより、非平衡状態で 6 種の金属イオンを瞬間的に同時に還元します。還元により生成した各原子が溶液内で凝集する過程を保護剤で抑制し、ナノサイズの合金粒子を合成しました。

ナノ合金の結晶構造は、原子分解能走査透過型電子顕微鏡⁽⁴⁾および大型放射光施設 SPring-8⁽⁵⁾の BL02B2 における放射光粉末 X 線回折実験で、エタノール酸化反応触媒活性はアルカリ溶液を用いて三電極式測定法⁽⁶⁾で調べました。エタノール酸化反応は $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$ で記載されるように、完全酸化で 12 電子反応ですが、従来の金属触媒 (例えば Pt や Pd) は酢酸類が生成する 4 電子反応を促し、反応が途中で停止する上に、副生物である CO による被毒が問題となっていました。2019 年に Au@PtIr/C⁽⁷⁾ という触媒が 12 電子反応を促進し、これまでで最高活性を示したという報告がありましたが、本研究の PGM-HEA 触媒は同様の条件下で、Au@PtIr/C よりも低い過電圧で 12 電子反応を促進しかつ、既報の触媒の中で最も高い活性を示すことが明らかとなりました。また、PGM-HEA は単金属触媒に比べ、2.5~30 倍も高い活性を示

すことが分かりました。さらに、PGM-HEA 触媒は CO 被毒による活性の劣化も観測されず、高活性と高耐久性を両立する触媒を実現することに成功しました。

これらの触媒特性は、物理的に 6 元素それぞれのナノ粒子を混ぜた触媒では見られないことから、ハイエントロピー合金となり、各元素が C-C 結合開裂、C1 成分の酸化など協奏的に各素反応に携わることで実現したものであると考えられます。

3. 波及効果、今後の予定

ハイエントロピー合金ナノ粒子の触媒としての利用はまだ始まったばかりで、未解明なことばかりです。また、ハイエントロピー合金は構成元素が多く、その複雑さから、実験のみで全ての組成を網羅することが困難であり、理論的なサポートが求められます。しかしながら、その複雑さゆえに効率的な理論的手法や適切な構造モデルがまだ確立されておらず、触媒反応メカニズムの解明および、触媒デザインにはこれらの成熟も必要となります。しかしながら、熱的および化学的安定性と、多種の元素が織成す多彩な表面構造をもつハイエントロピー合金は、従来の金属触媒では達成されなかった複雑な高難度触媒反応において、高活性と高耐久性を兼ね備える夢の触媒となる可能性を秘めています。例えば、低温で高活性を示す排ガス浄化触媒、耐硫黄被毒特性を有するメタン酸化触媒⁽⁸⁾、高活性・高耐久性を有する水解触媒に加え、プラスチックをモノマーへと分解して現在世界的に問題となっている海洋プラスチックごみの削減に資する触媒であったり、多段階で行わざるを得ない酸化と還元を伴う物質変換反応を一段階で行う省エネルギー触媒であったりと、これまで実現不可能とも思っていた反応が達成される可能性があります。

また、同研究グループの開発した新合金ナノ触媒の大量製造技術は、株式会社フルヤ金属と共同で連続フロー合成法の開発の成功により実現しており、本研究成果による触媒の大量製造も行える見込みです。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は JST 戦略的創造研究推進事業 ACCEL「元素間融合を基軸とする物質開発と応用展開」(研究代表者：北川 宏、プログラマネージャー：岡部 晃博、研究開発期間：平成 27 年 8 月～令和 3 年 3 月、JPMJAC1501)、一部は新学術領域研究「ハイエントロピー合金：元素の多様性と不均一性に基づく新しい材料の学理」(研究代表者：乾 晴行、研究開発期間：平成 30 年 6 月～令和 5 年 3 月)、文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム事業の九州大学超顕微解析研究センター「微細構造解析プラットフォーム」の支援を受けて実施しました。

<用語説明>

(1) **反応律速段階**：化学反応がいくつかの段階を経て進むとき、そのうちで変化速度が最も遅い反応段階。この反応速度で全体の反応速度が支配されます。

(2) **非平衡化学的還元法**：通常原子レベルでは混合しない合金系においても、異種の金属イオンを瞬時に還元することで、非平衡な状態の固溶ナノ合金を合成する方法です。

(3) **還元剤溶液**：金属イオンを還元して原子化し、ナノ粒子を合成することに用いる還元剤の溶液です。本研究ではトリエチレングリコールを用いました。

(4) **原子分解能走査透過型電子顕微鏡**：透過型電子顕微鏡の1つです。集束レンズによって細く絞った電子線プローブを試料上で走査し、各々の点での透過電子を検出することで像を得ます。空間分解能が原子サイズよりも小さいため、原子レベルでの粒子の観察を可能とします。本研究では九州大学超顕微研究センターのJEM-ARM200CFを利用しました。

(5) **大型放射光施設 SPring-8**：兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、利用者支援などは高輝度光科学研究センター（JASRI）が行っています。SPring-8の名前はSuper Photon ring-8 GeV（ギガ電子ボルト）に由来します。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、指向性が高く強力な電磁波のことです。SPring-8では、この放射光を用いて、ナノテクノロジーやバイオテクノロジー、産業利用まで幅広い研究が行われています。

(6) **三電極式測定法**：作用電極、参照電極、カウンター電極(対極)の3つの電極を組み合わせて行う電気化学測定での一般的な測定方法です

(7) **Au@PtIr/C**：2019年にJournal of the American Chemical Society誌に発表された触媒で、コアのAu粒子にPtIrがシェルとして付着したカーボン担持触媒です。アルカリ溶液内でエタノールの直接12電子完全酸化反応を促進させ、これまでで最高活性を示すと報告されていた触媒です。

(8) **メタン酸化触媒**：メタンは強力な温室効果ガスでもあり、同量の二酸化炭素の21~72倍の温室効果をもたらすとされています。そのため、工場などから排出される微量のメタンを完全酸化して無害化する触媒の開発も求められています。

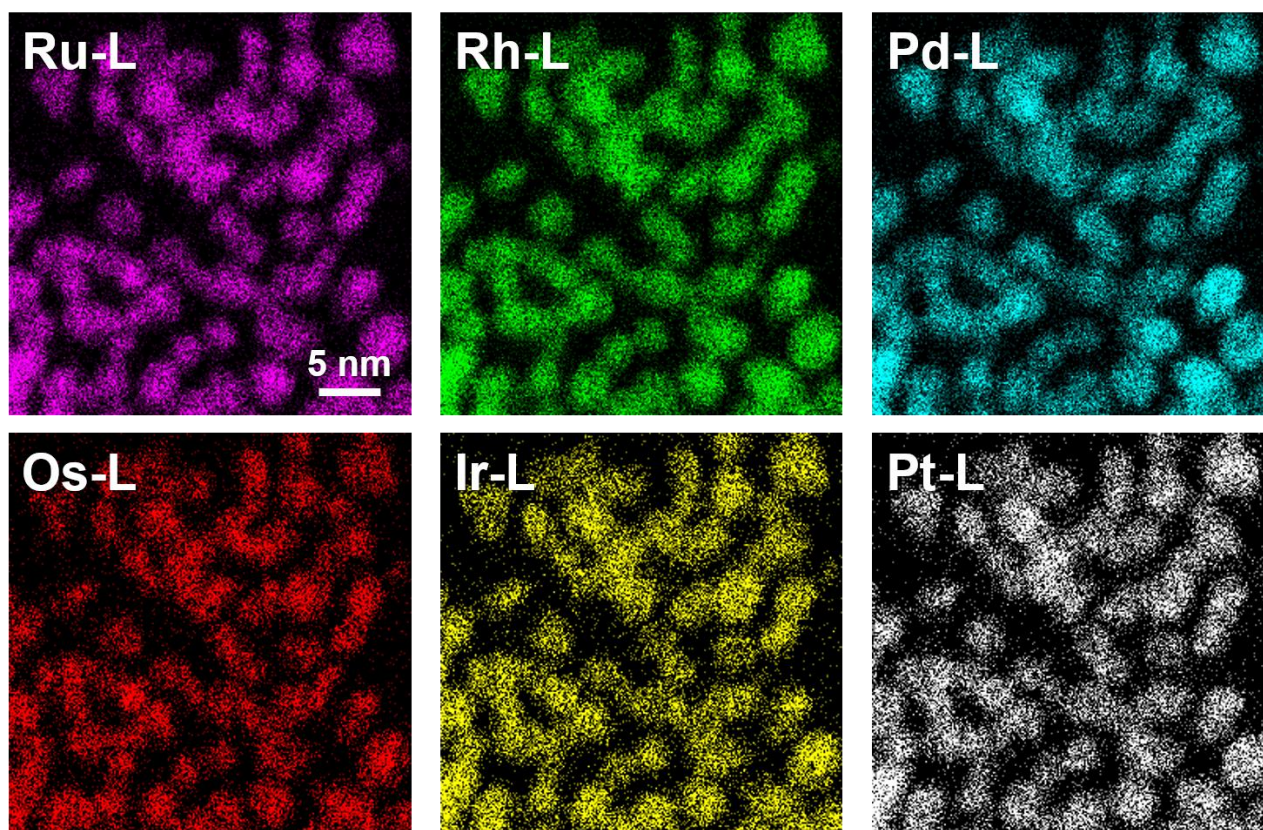
<研究者のコメント>

多元素にすることで触媒としては飛躍的に複雑になり、そのメカニズムや構造の解明が困難になってきます。それ故、研究のレベルとしてもハードルが高くなってきますが、自在に多種の元素を混ぜ合わせる技術と効率的な探索方法がそろった際には、現在の種々の社会問題を解決できるような夢の触媒材料の発見にもつながると信じ、研究を続けていきます。

<論文タイトルと著者>

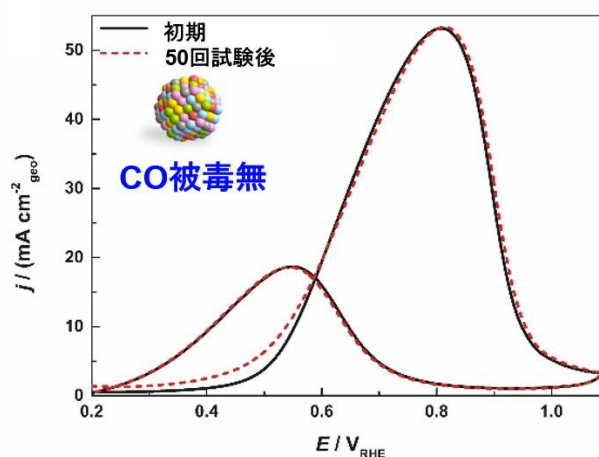
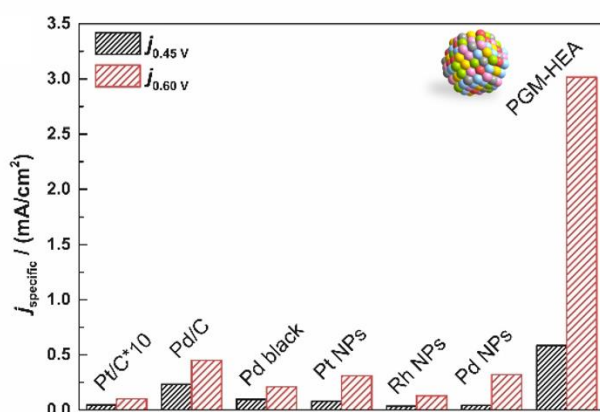
タイトル:Platinum-group-metal High-entropy-alloy Nanoparticles(白金族ハイエントロピー合金ナノ粒子)
著者：Dongshuang Wu, Kohei Kusada, Tomokazu Yamamoto, Takaaki Toriyama, Syo Matsumura, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, Hiroshi Kitagawa
掲載誌：Journal of the American Chemical Society DOI：DOI: 10.1021/jacs.0c04807

< 参考図表 >



白金族全6元素(Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os)の合金化に成功

PGM-HEA の STEM-EDS マップ：6 元素すべてが各粒子に均一に存在していることが分かる。



白金族多元素ナノ合金は極めて高いEtOH酸化触媒活性を示し、且つ高い耐久性も示す。

エタノール酸化反応触媒特性：(左) 0.45 V および 0.60 V における電流密度の単金属触媒との比較、(右) 繰り返し試験による PGM-HEA の耐久性評価。