

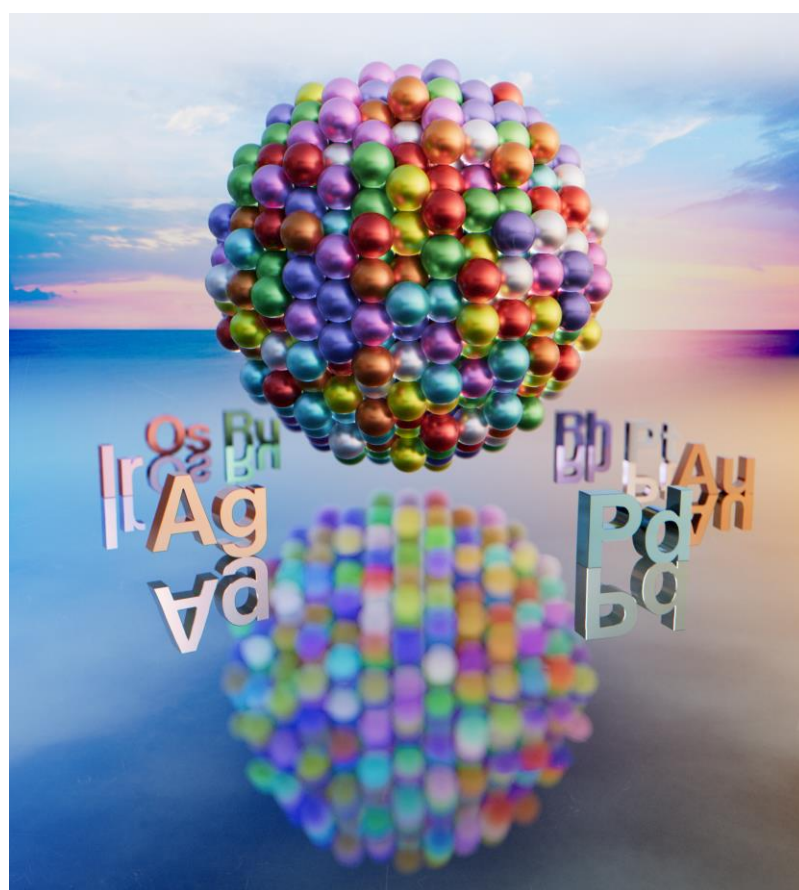
# 貴金属 8 元素合金の合成に成功

## — 多元素の混合で新しい原子が生まれる —

### 概要

京都大学 大学院理学研究科 北川 宏 教授、同大学 白眉センター 草田 康平 特定准教授（同研究科 連携准教授 兼任）、同研究科 吳 冬霜 特定助教、信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所 古山 通久 教授らの共同研究グループは、貴金属と呼ばれる全ての元素（金 (Au)、銀 (Ag)、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)）を原子レベルで均一に混ぜ合わせたナノメートルサイズの合金（ナノ合金）の開発に世界で初めて成功しました。合金の歴史は今から約 5000 年前の青銅器時代<sup>(1)</sup>に遡りますが、人類が全ての貴金属元素を原子レベルで混ぜ合わせて合金にしたのは今回が初めてです。また、多元素から構成されるナノ合金では、ナノ合金を構成するそれぞれの原子は多種の異元素に囲まれ、その取り得る局所的な原子配置はナノ合金の構成原子数を遙かに上回ります。そのため、貴金属 8 元素合金を構成する各原子は、単一成分の時とはまったく異なる電子状態を持っていて、元の性質とは大きく異なる個性を有する新しい原子として生まれ変わることを、第一原理計算<sup>(2)</sup>により明らかにしました。さらに、貴金属 8 元素合金は水電解<sup>(3)</sup>の陰極（還元）反応である水素発生反応電極触媒<sup>(4)</sup>として、市販の Pt 触媒と比較して 10 倍以上高い活性を示すことを明らかにしました。金、銀、オスミウムなど、従来から水素発生反応触媒としては機能しないと考えられてきた元素を加えたにも拘わらず、このように格段に触媒活性が向上したことは、多元素が原子レベルで混合したことにより、不活性な元素が反応を促進する電子状態を持つ原子へ、或いは活性な元素がさらに高活性な原子へと、新しく生まれ変わっているためと考えられます。

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な反応に対しても、多元素からなるナノ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、2022 年 2 月 16 日（日本時間）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ました。



※イメージ図（上）は国際学術誌「Journal of the American Chemical Society」の表紙として掲載されます。

## 1. 背景

貴金属と呼ばれるのは、金 (Au)、銀 (Ag)、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) の 8 元素です。これらは、現代の社会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 8 元素は元素周期表上で互いに隣接しあう元素群ですが、水と油のように混ぜにくい組み合わせもあり、青銅器時代から約 5000 年の歴史においても、貴金属 8 元素全てを均一に混ぜることに誰も成功してきませんでした。

これら 8 元素は、周期表上で隣り合う元素群であるにもかかわらず、それぞれ異なる特徴を有しています。例えば金は軟らかく安定で、銀は良く電子を運び、イリジウムは硬く変形しにくく、オスmiumは 3000°C を越える極めて高い融点を有します。また、金や銀は安定で反応不活性である一方、他の 6 元素は特異的に様々な反応において高い触媒活性を示すことが知られています。触媒反応は、金属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ような表面を有する触媒が高活性を示すこととなります。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<sup>(5)</sup>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・プロトンが一堂に会して関与する複雑な反応がたくさん存在します。また、一見単純な反応でも、吸着・解離・結合といったように様々な中間状態を経由します。そのため、多種多様な分子・中間体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こそが高活性となり得ると考え、我々は表面に多彩な吸着サイトを与え得る多元素からな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とは、5 種以上の元素を原子レベルでおおよそ等しい比率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）、機械的特性や耐熱性に優れ、高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。また、ごく近年、ナノ合金としても開発が進んでいる材料ですが、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。

我々は 2020 年に、白金族 6 元素全て (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os) を均一に混合したナノメートルサイズの白金族ハイエントロピー合金を世界で初めて合成し、それらが電気化学的エタノール酸化反応や水素発生反応に対して極めて高い活性を示すことを報告しました。我々の研究以外にも世界的にハイエントロピー合金が様々な触媒反応に対して、高い活性を示すことが報告されていますが、その物性に起因する電子状態に関してはほとんど調べられていませんでした。そこで本研究では、ハイエントロピー合金の物性・電子状態は構成元素の元の物性・電子状態の単純な足し合わせでは表現できないと考え、特に電子状態に着目して研究を行いました。

## 2. 研究手法・成果

貴金属 8 元素ナノ合金は、非平衡化学的還元法<sup>(6)</sup>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、従来バルクでは混ざらないと考えられてきた金属の組み合わせを中心に、原子レベルで混ざった（固溶体）ナノ合金を開発してきた。今回は類似の手法を用いて、貴金属全 8 元素を均一に原子レベルで混合し、世界で初めての貴金属 8 元素ナノ合金の作製に成功しました。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<sup>(7)</sup>に徐々に滴下することにより、非平衡状態で 8 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、ナノサイズの合金を合成しました。

ナノ合金の結晶構造と電子状態は、原子分解能走査透過型電子顕微鏡<sup>(8)</sup>および大型放射光施設 SPring-8<sup>(9)</sup>における放射光粉末 X 線回折および硬 X 線光電子分光実験、東北大学 金属材料研究所 計算材料学センターのスーパーコンピューティングシステム MASAMUNE -IMR を用いた第一原理計算により明らかにしました。原子は異種元素の原子が隣り合い結合することで、元の状態と違う電子状態となります。今回 8 種の貴金属元素が原子レベルで混合するため、原子配置のパターンは粒子を構成する原子数よりもずっと多くなるため、粒子内の各原子はそれぞれ異なる環境となり、一つ一つが違う電子状態を取ることが第一原理計算により解明されました。つまり、貴金属 8 元素合金の各原子は、多元素の混合により、我々が通常考える元素固有の特性（電子状態）をもつのではなく、それぞれが全く新しい個性を有する別の原子として生まれ変わったと言えます。

さらに、水素発生反応触媒活性は酸性溶液を用いて三電極式測定法<sup>(10)</sup>で調べました。本研究の貴金属 8 元素合金触媒は同様の条件下で、水素発生反応において基準とされている市販の Pt 電極に比べ 10 倍以上も最も高い活性を示すことが明らかとなりました。我々は 2020 年に白金族である 5 元素（白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム）を混合した多元素ナノ合金が水素発生反応に対して高活性を示すことを報告していました。面白いことに、今回は単独では水素発生反応に不活性な金、銀、オスミウムをこの 5 元素に加えたにも関わらず、その活性が 4 倍以上になることが分かりました。これは、第一原理計算で示されたように、多元素化によって、不活性だった元素の特性が変化したり、活性だった元素がさらに高活性になったりという変化が生じた結果と考えられます。

### 3. 波及効果、今後の予定

今回、貴金属全 8 元素を自在に原子レベルで混合する技術を確立したことで、貴金属原子を任意の組成で均一に混合することが可能となりました。これにより、従来から高い活性を示す貴金属触媒の性能を更に向上できる可能性が大きく広がりました。また、貴金属を自在に制御することにより、ごく小数の優れた元素に依存する材料開発ではなく、多種多様な元素の組み合わせを選択することが可能になるかもしれません。しかしながら、ハイエントロピー合金の触媒としての利用はまだ始まったばかりで、不明なことばかりです。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、更なる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<sup>(11)</sup>、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や、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など、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。

現在、京都大学はこれら成果を広く社会に提供することを目的に、(株)フルヤ金属と協働して安定量産化やエンドユーザー向けの試料提供を進めています。

#### 4. 研究プロジェクトについて

本研究は科学技術振興機構 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、プログラムマネージャー:岡部 晃博、研究開発期間:平成 27 年 8 月~令和 3 年 3 月、JPMJAC1501)、日本学術振興会 科学研究費助成事業 特別推進研究「非平衡合成による多元素ナノ合金の創製」(研究代表者:北川 宏、研究開発期間:令和 2 年 8 月~令和 7 年 3 月)、及び、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) **青銅器時代**: 武器・器具・装身具などの製作に青銅が基本的な材料として用いられた時代です。紀元前 3000 年から 2000 年ごろメソポタミアに始まり、中国では、殷(いん)・周の時代がこれにあたります。
- (2) **第一原理計算**: 「第一原理」というのは考えている範囲で最も基礎的な法則という意味です。ここでは、量子力学のシュレディンガー方程式に則って、 そのような物質の中の電子の運動をコンピュータの力を借りて計算する方法です。そして、計算した電子の運動から、さまざまな物質の性質を求め、調べることができます。
- (3) **水電解**: 電気の力を利用して水 ( $H_2O$ ) を酸素 ( $O_2$ ) と水素 ( $H_2$ ) に分解することです。
- (4) **触媒**: 触媒自体は反応の前後で変化しないで化学反応を促進する物質のことです。厳密には、触媒はその反応に対して何らかの相互作用を生じ、反応中に触媒自身も変化します。これによって反応の経路を変え、反応を促進することができます。反応した後、触媒は元に戻ることで、結果的に触媒自体は見かけ上変化しません。
- (5) **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。
- (6) **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、非平衡な状態のナノ合金を合成する方法で、特に原子レベルで多元素が混じり合う固溶合金の合成に威力を発揮します。
- (7) **還元剤溶液**: 金属陽イオンに電子を与えて電氣的に中和・還元して金属原子に戻してナノ合金を合成するため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。
- (8) **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原子の像を得ます。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。

(9) **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、指向性が高く高輝度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。

(10) **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における一般的な測定方法です

(11) **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、燃料の燃焼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。

(12) ***d*バンド中心 (参考の図2)**：占有軌道中の *d* 軌道のエネルギー準位の中央値です。分子が触媒表面に吸着するエネルギーと相関があると考えられていて、触媒の活性を議論する際に指標となる値です。

#### <研究者のコメント>

ナノ合金を多元素化することで触媒としての性能が向上することを見出してきましたが、同時に物質系が飛躍的に複雑になり、その反応メカニズムや合金構造の解明が困難になりました。そのため、研究開発技術の更なる向上も求められるところでありますが、多種の元素を自在に混ぜ合わせる技術と膨大な探索空間の中で効率的に探索する方法が確立された暁には、現在の様々な環境問題やエネルギー問題など社会課題を解決できるような夢の触媒の発見につながると信じて研究を続けていきます。(北川 宏)

#### <論文タイトルと著者>

タイトル： Noble-Metal High-Entropy-Alloy Nanoparticles: Atomic-Level Insight into the Electronic Structure  
(貴金属ハイエントロピー合金ナノ粒子：原子レベルでの電子構造の解明)

著者： Dongshuang Wu, Kohei Kusada, Yusuke Nanba, Michihisa Koyama, Tomokazu Yamamoto, Takaaki Toriyama, Syo Matsumura, Okkyun Seo, Ibrahim Gueye, Jaemyung Kim, Loku Singgapulige Rosantha Kumara, Osami Sakata, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, Hiroshi Kitagawa

掲載誌： Journal of the American Chemical Society

DOI： <https://doi.org/10.1021/jacs.1c13616>



< 参考図表 >

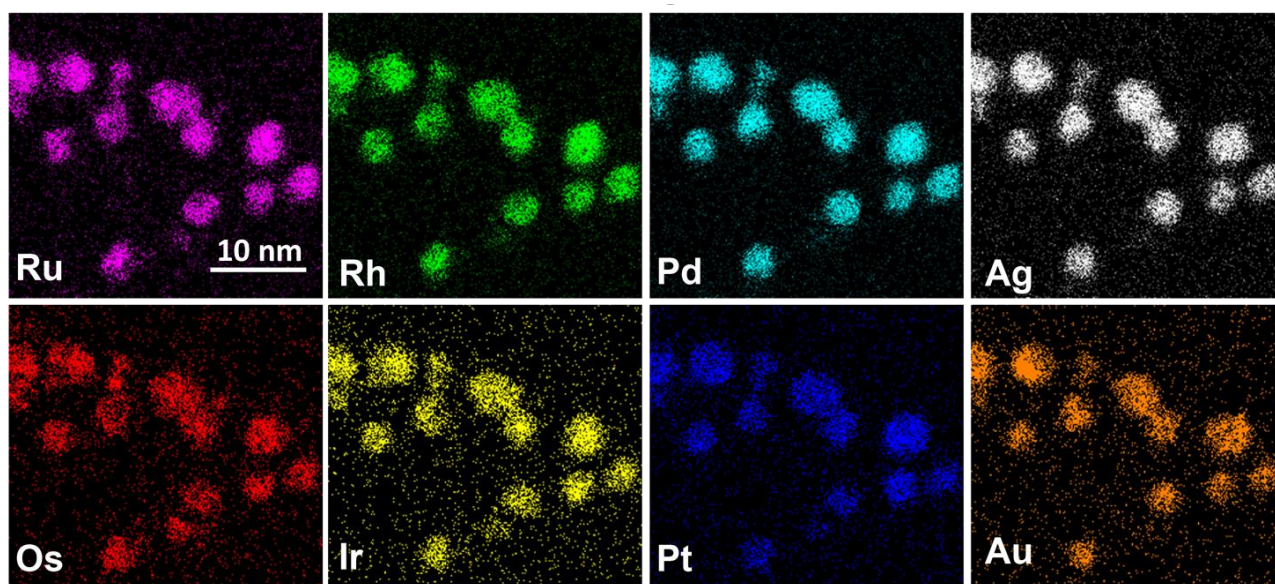
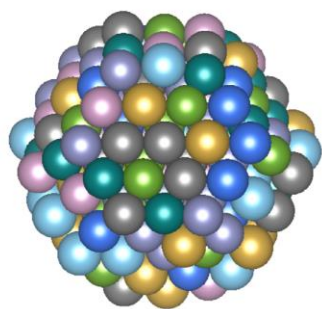


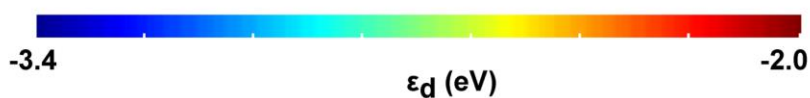
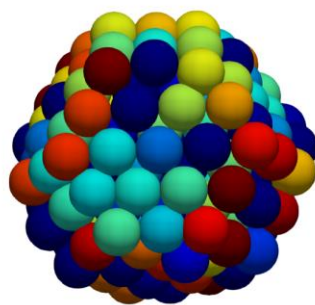
図1 走査透過型電子顕微鏡観察によって得られた貴金属8元素ナノ合金の元素マップ：8元素すべてが各粒子に均一に存在していることが分かる。

構造モデル  
(元素による色分け)



Ru, Rh, Pd, Ag,  
Os, Ir, Pt, Au

電子状態  
( $\epsilon_d$ の値で色分け)



白金の電子状態  
のみ抽出

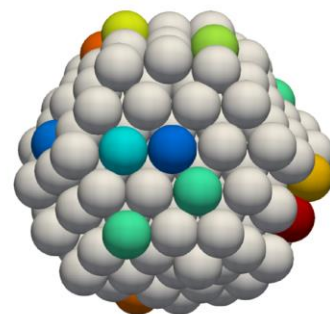


図2 第一原理計算に用いた貴金属8元素ナノ合金の(左)元素種で色分けされた構造モデルと、(中央)計算により得られた電子状態で各原子を局所的な  $d$  バンド中心<sup>(12)</sup> ( $\epsilon_d$ ) の値で色分けしたもの、および(右)白金原子の電子状態のみを抽出して色分けしたもの。貴金属8元素ナノ合金の中では同じ白金原子でも全く異なる電子状態を有することがわかる。

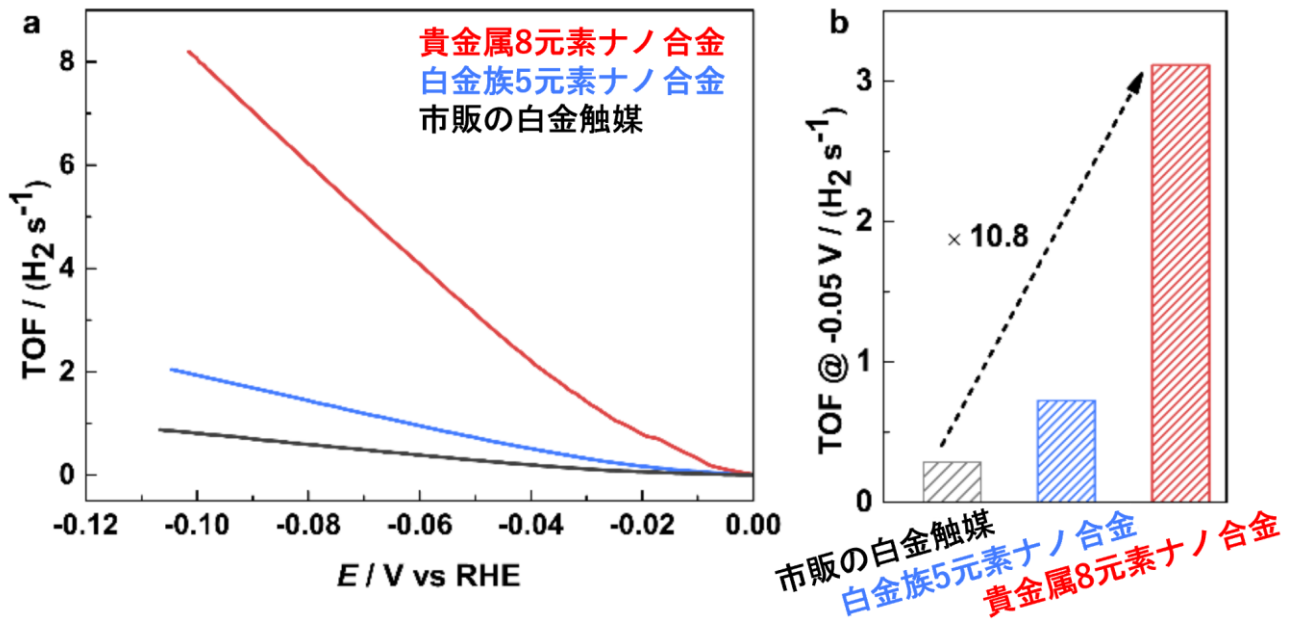


図3 水素発生反応触媒特性：(a) 0.15 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中における貴金属8元素ナノ合金、白金族5元素ナノ合金 (IrPdPtRhRu)、市販のPt触媒の触媒回頻度 (TOF)、(b) 0.05 VにおけるTOFの比較。