

京都大学等の研究グループは、貴金属 8 元素の合金化に世界で初めて成功した。貴金属 8 元素を原子レベルで混ぜ合わせ、各元素の電子状態が大きく変わることによって全く新しい性質を持ち、水電解の陰極（還元）反応である水素発生反応電極触媒として市販の白金の約 10 倍以上の高い活性を示した。

大学名	国立大学法人京都大学大学院理学研究科		
研究分野	数学・数理解析、物理学・宇宙物理学、地球惑星科学、化学、生物科学の各専攻、学部は理学科 1 学科で構成。これまで複数のノーベル賞・フィールズ賞受賞者を輩出するなど、各分野で国内外に誇れる研究業績を上げている。		
所在地	〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町		
T E L	075-753-7531	U R L	https://www.sci.kyoto-u.ac.jp/
資本金	—	在籍者数	—

【本技術の概要】

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、貴金属元素である（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た。今回開発した貴金属 8 元素合金は、水電解の陰極（還元）反応である水素発生反応電極触媒として、市販の Pt 触媒と比較し 10 倍以上も高い活性を示した。

従来、金、銀、オスミウムなどの元素は、水素発生反応触媒として機能しないと考えられていたが、それらの元素を加え大幅に触媒活性が向上した。このことは、多元素が原子レベルで混合したことで、不活性な元素が反応を促進する電子状態を持つ原子へ、ある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たためと考えられた。この結果は、従来の金属触媒では達成できなかった反応に対しても、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た。

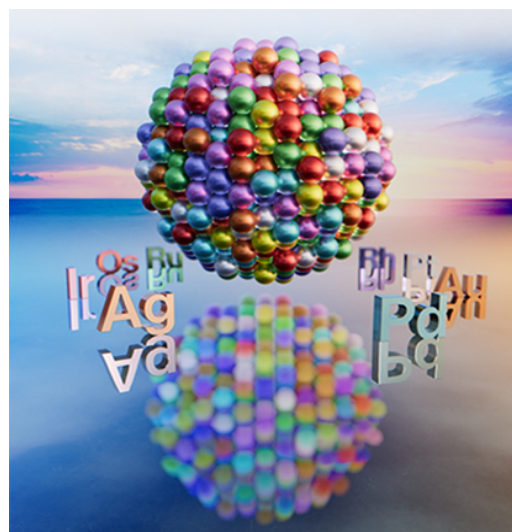


図 1 国際学術誌「Journal of the American Chemical Society」の表紙として掲載されたイメージ図

引用元：<https://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research-news/2022-02-16>

本研究成果は、2022 年 2 月 16 日「Journal of the American Chemical Society」にオンライン掲載された。

【背景】

合金の作成は、今から約 5,000 年前の青銅器時代より始められたが、貴金属である金 (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) の 8 元素 (表 1) 全てを均一に混ぜ合金化することはできなかった。今回、これらの貴金属元素を原子レベルで均一に混ぜ合わせることで、ナノサイズ (ナノは 10 億分の 1 程度) の合金 (ナノ合金) の開発に成功した。多元素から構成されるナノ合金の原子は多種の異元素に囲まれ、その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る。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ち、元の性質とは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明らかにした。また、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も見出した。

【貴金属元素の特徴】

表 1 元素の周期律表

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	* * *	57 Hf	58 Ta	59 W	60 Re	61 Os	62 Ir	63 Pt	64 Au	65 Hg	66 Tl	67 Pb	68 Bi	69 Po	70 At	71 Rn
87 Fr	88 Ra	**	89 Rf	90 Db	91 Sg	92 Bh	93 Hs	94 Mt	95 Ds	96 Rg							

貴金属 8 元素は元素周期表上で隣接する元素群だが、水と油のように混ぜにくい組み合わせもある。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、オスニウムは 3,000°C を超える極めて高い融点を持つ。また、金や銀は安定で反応不活性であるが、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た。

同研究グループは、2020 年、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合金の開発に世界で初めて成功した。この合金は、白金族ハイエントロピー合金^(注1)と呼ばれているもので、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した。こ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たが、その物性に起因する元素の電子状態に関してはほとんどわかっていなかった。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った。

(注1) 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ほぼ等しい比率で混合した合金のことで、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タイプの合金である。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、高温構造材料などの用途として研究が行われている。

【基本的な考え方】

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、結合が開裂することで進む。そのため反応に関与する分子や中間体に、最適な吸着エネルギーを与える触媒が高活性を示す。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、反応律速段階に関与する分子や中間体は限られるため、それらに最適な吸着エネルギーを与えることで、単金属や2元素合金触媒で十分に反応は促進された。しかし、多数の分子や中間体、電子・プロトンが関与する複雑な反応では、吸着・解離・結合などの様々な中間状態を経由するため、多種多様な分子・中間体に対して同時に最適な吸着エネルギーを与える触媒が高活性となる可能性があると考え、表面に多彩な吸着サイトを与える多元素からなるハイエントロピー合金に着目した。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考えた。

【研究の方法・成果】

貴金属8元素ナノ合金は、非平衡化学的還元法^(注2)により合成したもので、同研究グループはこの合成方法を用い、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（固体）ナノ合金を開発してきた実績がある。これらと類似の手法を用いて、世界で初めての貴金属8元素ナノ合金の作製に成功した。

具体的には、各金属イオン溶液を加熱された還元剤溶液^(注3)に滴下し、非平衡状態で8種の金属イオンを瞬間的に還元した。この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^(注4)および大型放射光施設 SPring-8^(注5)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、物質の中の電子の運動をコンピュータにより計算した電子の運動から、物質の性質を調べる第一原理計算という手法により明らかにした。原子は異種元素の原子が隣り合い結合し、元の状態と違う電子状態となる。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。そのため、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わかった。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考えられた。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^(注6)で調べたところ、同研究の貴金属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倍以上も高い活性を示すことが明らかとなった（図2参照）。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わかった。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、活性だった元素がさらに高活性になった結果と考えられた。

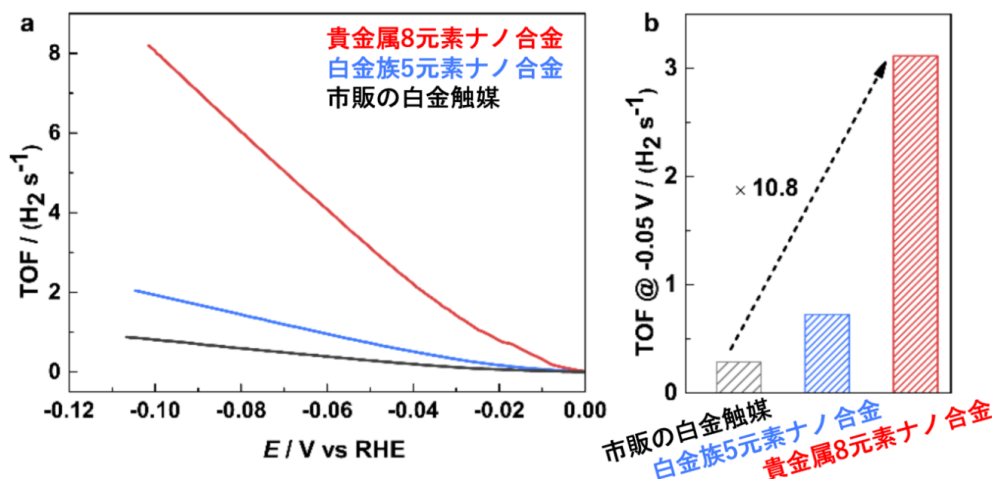


図2 水素発生反応触媒特性

- (a) 0.15 M H_2SO_4 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。

引用元: <https://www.kyoto-u.ac.jp/sites/default/files/2022-02/20220216-kitagawa-2cf8254cc60a4a6bb984358ebe51efa0.pdf>

- (注2) 通常原子レベルでは混合しない合金系でも、異種の金属イオンを瞬時に還元することで、非平衡状態のナノ合金を合成することが可能な方法。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する。
- (注3) 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。本研究ではトリエチレングリコールを用いた。
- (注4) 透過型電子顕微鏡の一種で、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、原子の像を得る。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が可能。本研究では九州大学超顕微研究センターの JEM-ARM200CF を用いた。
- (注5) 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) が行っている。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV (ギガ電子ボルト)。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。
- (注6) 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。

【今後の予定と課題】

今回の成果から貴金属を自在に制御することにより、少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と期待される。しかし、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、効率的な理論的手法や適切な構造モデルの確立、触媒反応メカニズムの解明および、触媒デザインの成熟などが必要となる。

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る。たとえば、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^(注7)、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

【有望技術紹介 No.94】

がある。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る。

(注7)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る。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る。

<北川 宏教授のコメント>

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。

引用元：<https://www.kyoto-u.ac.jp/sites/default/files/2022-02/20220216-kitagawa-2cf8254cc60a4a6bb984358ebe51efa0.pdf>

【論文紹介】

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】

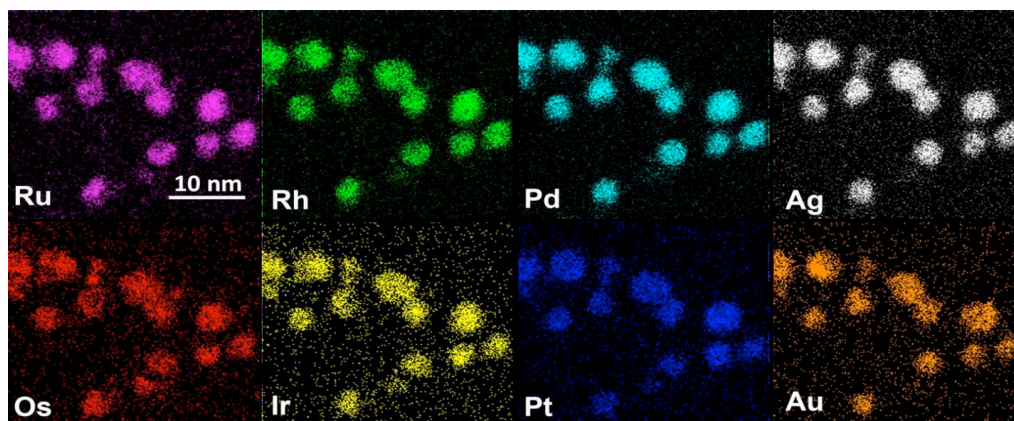


図1 走査透過型電子顕微鏡観察によって得られた貴金属8元素ナノ合金の元素マップ
8元素すべてが各粒に均一に存在していることがわかる。

引用元：<https://www.kyoto-u.ac.jp/sites/default/files/2022-02/20220216-kitagawa-2cf8254cc60a4a6bb984358ebe51efa0.pdf>

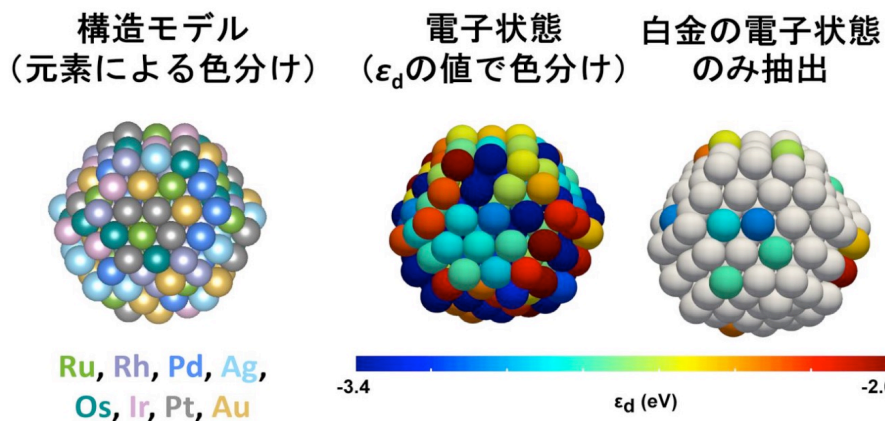


図2 第一原理計算に用いた貴金属8元素ナノ合金の(左)元素種で色分けされた構造モデルと、(中央)計算により得られた電子状態で各原子を局所的なdバンド中心(注8. (ϵ_d))の値で色分けしたもの、および(右)白金原子の電子状態のみを抽出して色分けしたもの。貴金属8元素ナノ合金の中では同じ白金原子でも全く異なる電子状態を有することがわかった。

(注8) 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関連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。

引用元: <https://www.kyoto-u.ac.jp/sites/default/files/2022-02/20220216-kitagawa-2cf8254cc60a4a6bb984358ebe51efa0.pdf>

専門家による目利きコメント

貴金属を自在に制御することにより、少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を可能とする技術が開発されつつある。その技術を活用し、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触媒の発見に期待したい。

お問い合わせ

京都大学大学院理学研究科 化学専攻相関化学講座
 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町 理学研究科1号館231号室
 サイエンス連携探索センター(略称:SACRA) 講師
 博士(理学) 常見俊直(つねみ としなお)
 TEL 075-753-3640 FAX:075-753-3645
 E-Mail: tsunemi@sci.kyoto-u.ac.jp