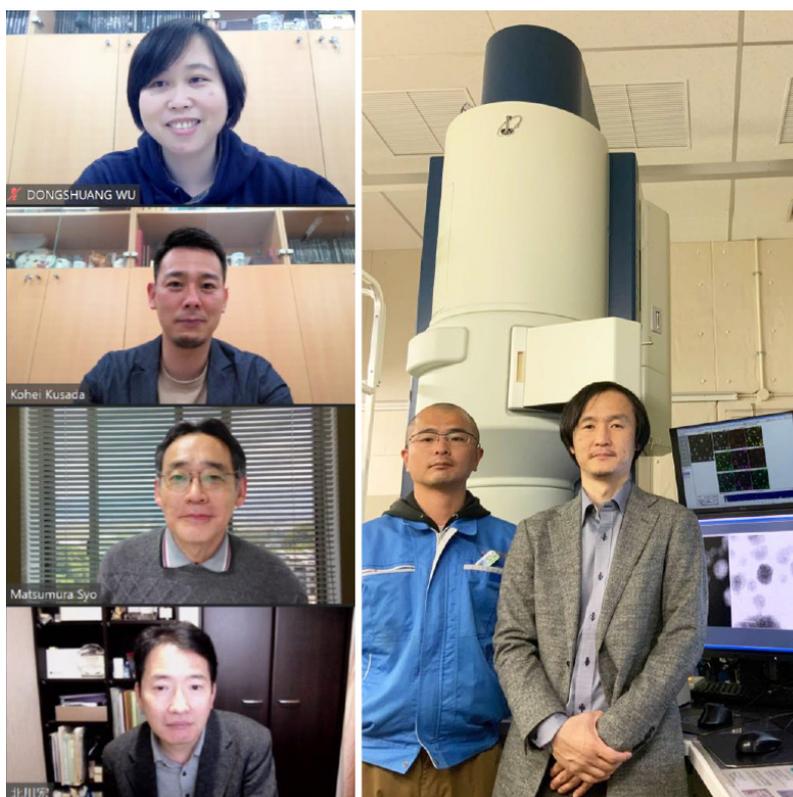


文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 令和3年度秀でた利用成果

非平衡合成による多元素ナノ合金の原子分解能構造解析

京都大学 北川 宏, 草田 康平, 吳 冬霜
九州大学 鳥山 誉亮, 山本 知一, 松村 晶



左ウィンドウ 上から 吳 冬霜, 草田 康平 (京都大学), 松村 晶 (九州大学), 北川 宏 (京都大学)
右ウィンドウ (左) 鳥山 誉亮, (右) 山本 知一 (九州大学)



1. はじめに

白金族元素 (Platinum Group Metals : PGM) である白金 (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, それぞれ特異的に種々の酸化反応や還元反応などに対して高い活性を示すことが知られており, それらの金属ナノ粒子はさまざまな反応触媒として広く使用されている [1]. すなわち, これらの PGM は, 例えば燃料電池電極 (Pt), クロスカップリング (Pd), NO_x 還元 (Rh), 水電解 (Ir), CO 酸化 (Ru), 水素添加 (Os) などの反応を促進する触媒になくはならない金属である. 反応触媒表面では特定の分子や中間体が局所的に付着して結合を開裂し, 他の原子などと再

結合した後に表面から脱離することで新たな生成物が生成される. すなわち, 金属表面への反応分子の吸着エネルギーが強すぎても弱すぎても反応は進まず, 適度であることが触媒の活性を高める大きな要因となる. 少数の電子・プロトン (陽子) しか関与しない単純な反応では, 律速する分子や中間体の状態は限られており, 純金属や 2 成分系の合金でそれらに適度な吸着エネルギーを与えて反応を促進することができていた. 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で重要な反応が多く存在している. これらの複雑な反応を効率よく進めるには, 多様な分子や中間体に対して同時に適度な吸着エネルギーと結合の開裂を与えることが必要となり, 従来の単純な構造の触媒ではそのような効果は得られない. そこで筆者らは, 触媒表面

に多様な状態を作り得るドリームチーム合金と言える、6種類のPGMを全て混合した固溶体合金のナノ粒子を合成することに挑戦した [2].

5種類以上の構成元素を概ね等しい組成で混合した固溶体合金は、一般にハイエントロピー合金 (HEA) と呼ばれている [3]. これは、総数が N 個の原子からなる合金固溶体で成分元素 i ($i = A, B, \dots$) の組成が x_i の場合に、結晶格子点上にこれら N 個の成分原子を配置する仕方 (微視的状态) の数 Ω は

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_i (N x_i!)}$$

となり、Boltzmann の原理から配置のエントロピー S_C が

$$S_C = -Nk_B \sum_i x_i \ln x_i$$

となって、等比組成 ($x_A = x_B = \dots = x_i = \dots$) で最大となるとともに成分数とともに増加することによっている。ここで、 k_B は Boltzmann 定数である。ちなみに、2成分系と5成分系の等比組成での S_C の値は、それぞれ $0.69Nk_B$, $1.61Nk_B$ となる。一般に Nk_B の前の係数が 1.5 以上となる合金固溶体が HEA とされており、前述のように成分数が 5 以上でこの条件を満たす組成領域が現れる。HEA の特徴としては、比較的温度が高くなると S_C の増加によるギブスエネルギーの低下によって固溶体が安定化しやすくなるとともに、単一相ではあるがその内部や表面に原子レベルでは多種多様な局所状態が形成されることにある。そのために、格子欠陥である転位や原子拡散の移動度が一般に抑えられて、優れた力学的性質や高温特性、放射線損傷や腐食への耐性を示すことが知られており、

様々な新材料の可能性を秘めた合金材料として強い期待が寄せられている。我々は、多成分化によって表面原子の隣接環境が多様化して様々な価電子状態が表面に形成されて、複雑な反応での素過程のそれぞれを同時に活性化化する触媒が実現することを狙っている。



2. 6元 PGM-HEA ナノ粒子の合成

筆者らはこれまで液相の非平衡還元法によって、形状や結晶構造を制御した金属ナノ粒子や、バルク状態では混合しない金属元素を組み合わせた合金ナノ粒子などを開発してきた [4]. 液相非平衡還元法では、目的とする組成に調整した成分金属塩の混合水溶液を加熱した還元剤溶液に加えることによりナノ粒子は生成される。一般に、それぞれの金属イオンは異なる還元ポテンシャルを有しており、穏やかな反応条件ではその還元速度の違いによって固溶状態のナノ粒子を得ることはできない。成分金属イオンが同時に還元されるためには還元速度を高める必要があり、反応の危険度も高まるとともに、目的とする合金の成分やその数とともに反応条件が難しくなる。

本研究では、図 1 に示すように、還元材であるトリエチレングリコール (TEG) にナノ粒子の保護材となるポリビニルピロリドン (PVP) を加えた溶液を 230 °C に加熱して、そこに PGM を含む化合物、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, K_2PdCl_4 , $\text{OsCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, H_2IrCl_6 , K_2PtCl_4 を等モル比で混合した水溶液を徐々に滴下することで、瞬間的に還元反応を生じさせて PGM6 元素が混合したナノ粒子を合成した。

一般的な実験室での合成で得られる合金ナノ粒子の量は限られるために、高輝度な X 線源である大型放射光施設

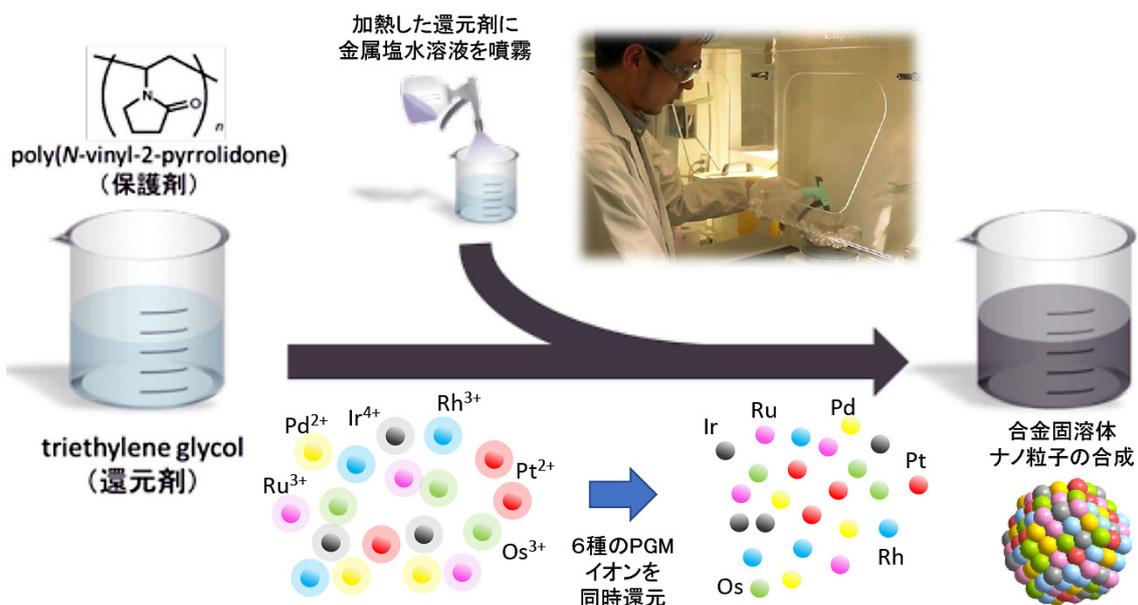


図 1 合成 PGM ナノ粒子の合成方法

設SPring-8のBL02B2ラインを利用して、合成PMGナノ粒子の粉末X線回折（XRD）実験を行った。そのプロファイルを図2に示す。Rietveld解析の結果、このプロファイルは、格子定数 $a=0.3847\text{nm}$ の面心立方格子（*fcc*）構造の単相状態にある直径が4.2nmのナノ粒子で良い一致が得られた。成分金属の安定構造は、RuとOsが最密六方格子（*hcp*）である以外、他は*fcc*である。これら純金属状態の第一隣接原子間距離を基にVegard則による単純な平均で*fcc*固溶体での期待される格子定数を見積もったところ、 $\bar{a}\approx 0.384\text{nm}$ となって実験結果とほぼ一致しており、合金固溶状態にあることが示唆される。

図3に示す合成ナノ粒子のX線光電子分光（XPS）で得られたプロファイルには、Pd-, Rh-, Ru-3dとPt-,

Ir-, Os-4fのダブルレットピークがそれぞれ明瞭に現れている。これらのピーク位置は各成分元素の純金属状態の報告値とほぼ一致しており、得られたナノ粒子も金属状態であることがわかる。XPSは線源にMg-K α ($E=1253.6\text{eV}$)を用いており試料への侵入深さは1nm程度と浅い。図3の信号強度から求めた表面付近の平均組成とX線蛍光分析（XRF）によるナノ粒子全体の平均組成を図4と比較したところ、ほぼ同様な値が得られており、特定元素の表面への偏析は認められない。以上のように、XRD, XPS, XRFによる合成ナノ粒子の全体的な解析結果からは、6種類のPGMが混合した金属固溶状態であることが示された。そこで、次に走査透過電子顕微鏡（STEM）による局所状態の解析を行うこととした。

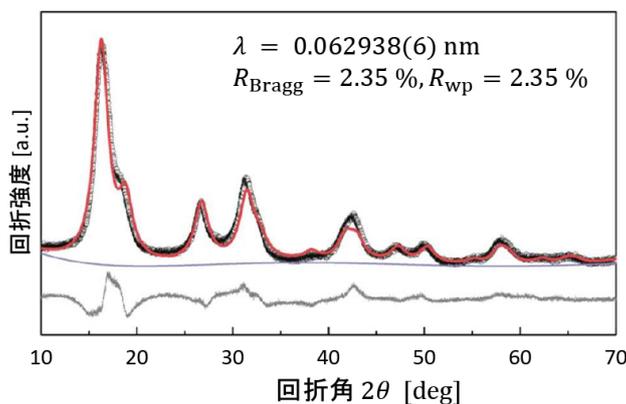


図2 合成PMGナノ粒子の粉末X線回折（XRD）プロファイル
出典：参考文献 [2] Fig. 1(a) より転載

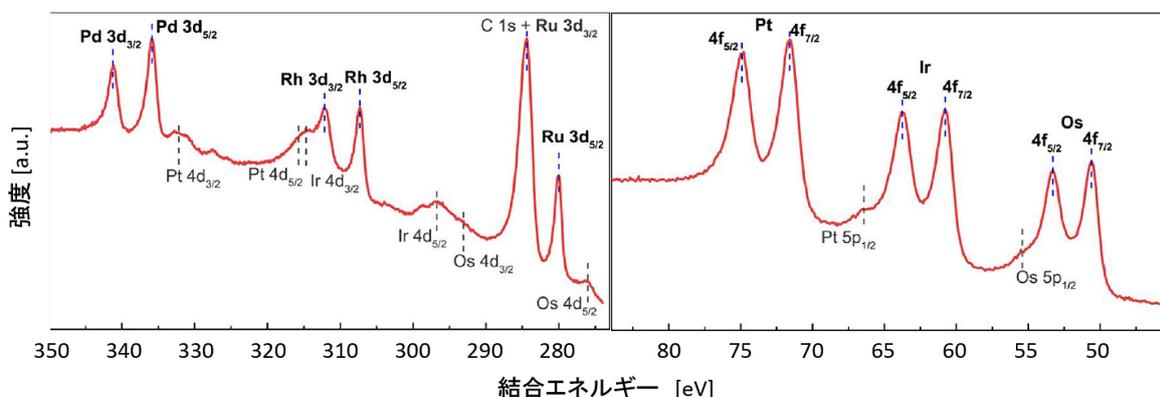


図3 合成ナノ粒子のX線光電子分光（XPS）プロファイル
出典：参考文献 [2] Fig. 2(a)(b) より転載

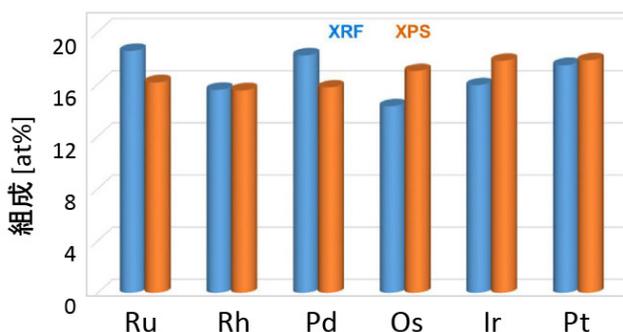


図4 XPSとXRFから求めた合成ナノ粒子の組成
出典：参考文献 [2] Fig. 2(c) より転載



3. 走査透過電子顕微鏡 (STEM) による状態解析

ここで用いた STEM 装置は、図 5 に示す JEM-ARM2000F ACCELARM である。この装置は「ナノテクノロジー・プラットフォーム事業」が開始された 2012 年度の本事業への補正予算（2013 年に執行）により、日本電子と九州大学が新しく開発して世に出したものである。外観は従来と同様であるが、対物レンズの上部に内蔵されている球面収差補正器が 5 次の係数まで補正する新しいタイプに置き換わっており、補正可能な電子線収束角度範囲が従来型より 2 倍以上に広がり、STEM での空間分解能と試料上での電子プローブ強度が向上したとともに、30kV まで加速電圧を下げて高い分解能で解析が可能になった。さらに、100mm² の広い有感面積を有するシリコンドリフト X 線検出器を 2 本装着しており、X 線



図 5 実験に用いた JEM-ARM2000F ACCELARM

エネルギー分散分光 (XEDS) のシグナル検出感度も大きく改善されている。この装置によって、従来では難しかったナノ粒子や電子線照射に弱い軽元素物質の原子分解能での解析など、様々なナノ構造物質の構造と状態解析の新たな可能性が拓かれた。

図 6 に合成されたナノ粒子の高角度環状暗視野 (HAADF) STEM 像を示す。(a) では様々な形状の粒子が観察されており、そのサイズは XRD からの見積もりと同様にほぼ 5nm 未満である。粒子の内部構造に注目すると結晶構造は *fcc* で、単結晶 (b)、双晶を含むもの (c)、*fcc* に特徴的な 5 回の多重双晶構造 (d) などが観察されている。

これらのナノ粒子の XEDS による元素マップを図 7 に示す。ここで合成されたナノ粒子は直径が 5nm 未満の小さなものであり、一つの粒子は 2000 程度の原子で構成されて、1 成分あたり高々 300 個程度の原子しか含まれていない。各ピクセルでの X 線のシグナルは微弱になるため、元素間のエネルギー分離が良い *K* 線ではなく、より強いシグナルが得られる *L* 線に着目して、重なったピークの成分分離を施してマップしている。これら 6 元素の固有 X 線のマップを見ると、ほぼ同様な強度分布をしており、6 元素が固溶してナノ粒子が形成されていることが視覚的に確認される。

図 7 のマップではピクセルサイズが約 (0.3nm)² と小さく、その中に含まれる原子数は多くても 25 個程度しかなく、組成という状態量を定義する領域としては小さすぎる。そこで、ピクセルをビンニングして (0.7nm)² に粗視化することで、それぞれでの固有 X 線強度からピクセルを底面とする各ボクセル領域での局所的な合金組成を見積もり、合成された合金ナノ粒子の固溶状態に関する定量的な統計評価を行った [5]。その結果を表 1 と表 2 に示す。表 1 の平均組成の値は等比組成である 17 at% 周辺で変化しているが、その半分程度の標準偏差が生じている。粗視化しても一ボクセルあたりに含まれる原子数は高々 150 個程度しかないため、原子 1 個が入れ替わるとそれだけで 1 at% 程度の変化をもたらす。このことを考えると、10 at% に近い標準偏差が生ずるのは必然的であり、有意な組成揺らぎが生じているとは言えないであろう。表 2 に示した Pearson 相関係数は、隣接するボクセル間での

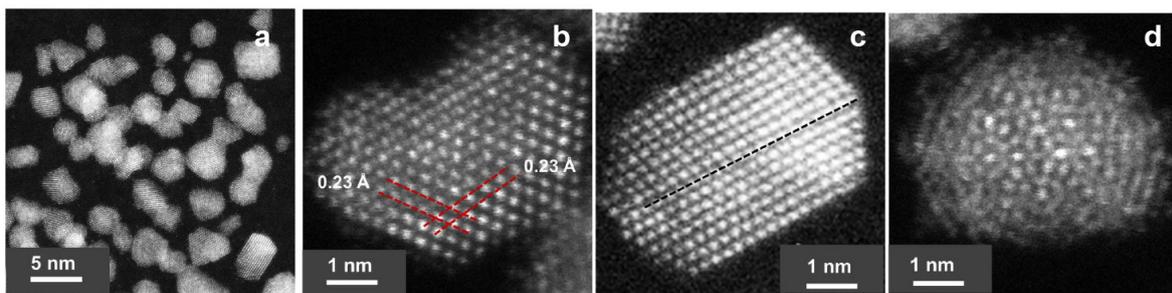


図 6 合成ナノ粒子の HAADF-STEM 像
出典：参考文献 [2] Fig. S3 より転載

微視的な組成変動の相関を示すものであり、1.0で自己相関を、-1.0で完全な置換関係を表す。かすかにIrとOsあるいはPtが正の相関、一方、PdとIr、Osが負の相関があるように見えるが、2元では犬猿の仲であるPdとRu

の間でも相関が現れておらず、ここからも有意な組成揺らぎは生じておらず、6種のPGM原子が原材料の組成に比例する確率でもって均質に固溶したナノ粒子状態であると結論づけられる。

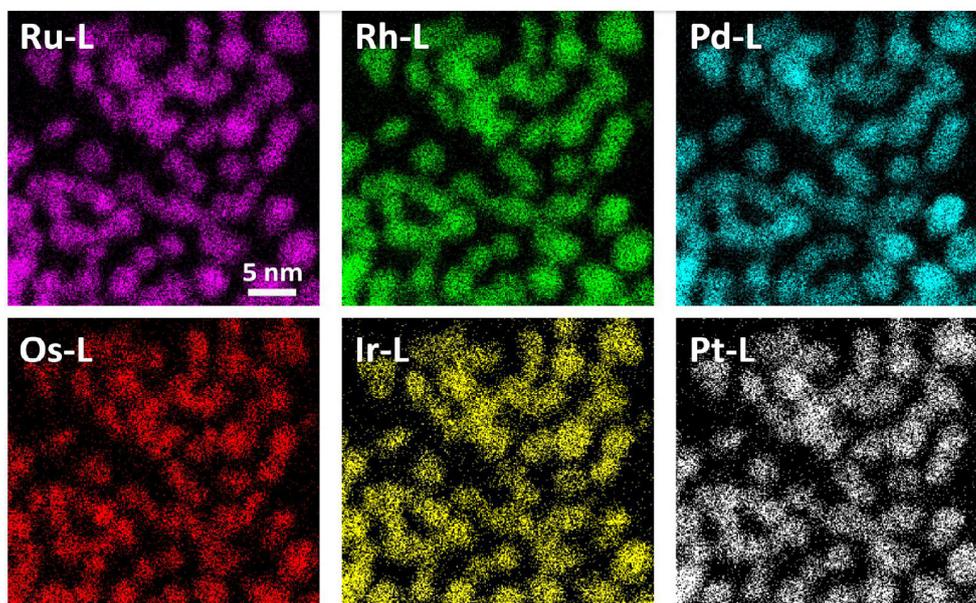


図7 合成したPGM-HEA ナノ粒子のXEDS マップ

表1 XEDS マップから求めた局所組成 (ボックスサイズ: $(0.7)^2 \times h[\text{nm}^3]$)

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
平均組成 [at%]	15	12	14	19	18	21
標準偏差 [at%]	8	7	10	10	9	9
幾何平均 [at%]	15	12	12	18	19	22
有心対数比変動 (CDA) [-]	0.23	0.31	0.52	0.33	0.28	0.25

表2 隣接ボックス間の組成に関する Pearson 相関係数

	Pt	Ir	Os	Pd	Rh	Ru
Ru	-0.06	-0.11	0.21	0.07	0.08	(1.00)
Rh	-0.02	-0.13	-0.13	0.15	(1.00)	
Pd	-0.07	-0.26	-0.23	(1.00)		
Os	-0.04	0.24	(1.00)			
Ir	0.36	(1.00)				
Pt	(1.00)					



4. エタノールの完全酸化反応

エタノールの完全酸化反応は



と表記されるように、12 個の電子とプロトンが関与する反応である。従来の Pt や Pd の触媒では、酢酸類が生成する 4 電子反応を促進するに止まって、反応が途中で停止する上に、副生成物である CO による被毒が問題となっていた。2019 年になって、Au@PtIr のコア・シェル粒子を炭素上に担持した Au@PtIr/C 触媒が 12 電子が関与するこの反応を促進する報告が行われて注目を浴びていた [6]。そこで、新たに合成した 6 元 PGM-HEA ナノ粒子をカーボンブラック (Vulcan XC-72R) に担持して、1.0M のエタノールを含む 1.0M KOH 水溶液を用いた三電極式測定法によってエタノール酸化反応の特性を検討した。その結果を図 8 に示す。ここでは、過電圧が 0.45, 0.65V での単位活性表面ならびに単位重量あたりの電流密度 j_{specific} , j_{mass} を各種触媒と比較している。図 8 からわかるように、6 元 PGM-HEA ナノ粒子触媒は、様々な製品化されている触媒や純金属ナノ粒子触媒と比較して、大きな電流値が得られており高い活性が示されている。これらの値は、上記の Au@PtIr/C 触媒の報告値よりも低い過電圧で反応を促進しており、既報の触媒の中で最高の活性であることを示している。さらに 50 回の試験を行っても活性はほとんど変化せず、CO 被毒による劣化がない高い耐久性を有することも明らかとなった。このような優れた触媒活性は、6 種類の純金属ナノ粒子を物理的に混合した触媒では現れず、HEA として合金化したことによる多様な表面局所構造によって、C-C 結合の開裂や C1 成分の酸化などの反応素過程の促進が協働して実現したためであると考えられる。



5. おわりに

本稿では、筆者らが最近進めてきた HEA ナノ粒子の新

たな触媒としての可能性の一端を紹介した。このほかに、Os 以外の PGM で構成された 5 元の HEA ナノ粒子触媒は、水電解のアノードでの水素発生反応 (HER) において、現在利用されている Pt 触媒と比べても非常に高い活性と耐久性を示すことも明らかになっており [7]、緒言で述べたように HEA ナノ粒子触媒は、従来の触媒では達成できなかった様々な複雑で高難度な反応を実現する正に触媒となって、それらの可能性を一つ一つ切り拓いていくと大きな夢が膨らむ。本研究は JST や科研費による大型研究と、微細構造解析プラットフォームの共同利用プログラムを組み合わせることで、想定以上の展開と研究の高度化を図ることができた。先端研究施設の共同利用プログラムは、主題の研究の進捗に臨機応変に先端研究を組み入れることを可能にする。このとき、利用研究者と施設研究者は対等な協力関係にあるパートナーとして進めることが、研究の高度化とそれぞれの領域の研究発展に重要である。

HEA の触媒への応用研究は緒についたばかりで、未解明なことが多い。HEA は構成元素が多く従来にない複雑さから、実験のみで様々な可能性を追求することは困難であり、理論面からのアプローチも同時に求められる。一方、理論で必要なモデルについては、その状態の実験による詳細な解析なくして成立しない。本稿では、STEM-XEDS によるナノ粒子の合金組成に関する解析を中心に紹介したが、ここで明らかになったように、達成されている空間分解能と測定感度に見合った状態の定量的記述方法についても、さらなる発展が必要になっている。これらの観点から、「ナノテクノロジープラットフォーム事業」を後継して、さらにマテリアル研究の DX を発展させようとする「マテリアル先端リサーチインフラ事業」には大きな期待を寄せている。



6. 謝辞

本研究は、科学技術振興機構 (JST) 戦略的想像研究推進事業 ACCEL 「元素間融合を基軸とする物質開発

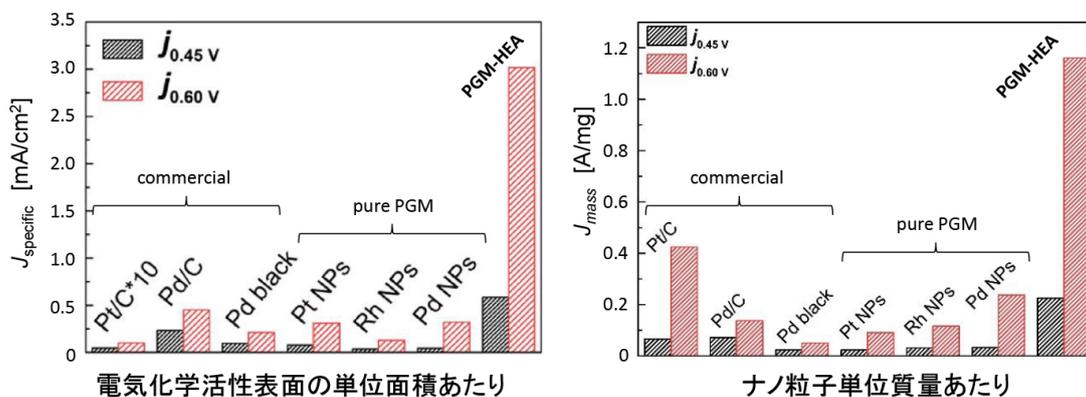


図 8 各種触媒のエタノール酸化反応活性
出典：参考文献 [2] Fig. 3(c), Fig. S7(c) より転載

と応用展開」(JPMJAC1501), 科学研究費補助金 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~」(19H05170), 同 特別推進研究「非平衡合成による多元素ナノ合金の創成」(10H05623) の支援を受けるとともに, ナノ粒子状態解析にあたって微細構造解析プラットフォーム (JPMXP09A20KU0366, JPMXP09A21KU0382) と SPring-8 共同利用課題 (2018B1480) の支援をいただいた, 厚く御礼を申し上げます。



参考文献

- [1] C. Shaffer, "Platinum Group Metals at Work: Industrial Applications", *Thermo Fischer Scientific Home Page*, <https://www.thermofisher.com/blog/metals/platinum-group-metals-at-work-industrial-applications/>
- [2] D. Wu, K. Kusada, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, "Platinum-Group-Metal High-Entropy-Alloy Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 13833-13838 (2020).
- [3] B.S. Murty, J.W. Ye, S. Ranganathan, "High Entropy Alloys", Elsevier (2014).
- [4] K. Kusada, D. Wu, H. Kitagawa, "New Aspects of Platinum Group Metal-Based Solid-Solution Alloy Nanoparticles: Binary to High-Entropy Alloys", *Chem. Eur. J.*, **26**, 5105-5130 (2020).
- [5] X.Q. Tran, Y. Kono, T. Yamamoto, K. Kusada, H. Kitagawa, S. Matsumura, "Statistical Evaluation of the Solid-Solution State in Ternary Nanoalloys", *J. Phys. Chem. C*, **124**, 21843-21852 (2020).
- [6] Z. Liang, L. Song, S. Deng, Y. Zhu, E. Stavitski, R. Adzic, J. Chen, J. Wang, "Direct 12-Electron Oxidation of Ethanol on a Ternary Au (core)-PtIr (shell) Electrocatalyst", *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 9629-9636 (2020).
- [7] D. Wu, K. Kusada, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, I. Gueye, O. Seo, J. Kim, S. Hiroi, O. Sakata, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, "On the Electronic Structure and Hydrogen Evolution Reaction Activity of Platinum Group Metal-Based High-Entropy-Alloy Nanoparticles", *Chem. Sci.*, **11**, 12731-12736 (2020).

(九州大学 松村 晶)



【お問い合わせ】

微細構造解析プラットフォーム

九州大学

☎ 092-802-3489

E-mail [nano_hvem\(at\)hvem.kyushu-u.ac.jp](mailto:nano_hvem(at)hvem.kyushu-u.ac.jp)

ホームページ

<http://nanoplat.hvem.kyushu-u.ac.jp/>