

# 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

## Atomic-level characterization of high-entropy alloy nanoparticles synthesized by liquid phase reduction

ユーザー氏名: 北川 宏, 草田 康平, 吳 冬霜 / Hiroshi Kitagawa, Kohei Kusada, Dongshuang Wu  
(京都大学 大学院理学研究科 / Graduate School of Science, Kyoto University)

実施機関担当者: 鳥山 誉亮, 山本 知一, 松村 晶 / Takaaki Toriyama, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura  
(九州大学 超顕微解析研究センター / The Ultramicroscopy Research Center, Kyushu University)

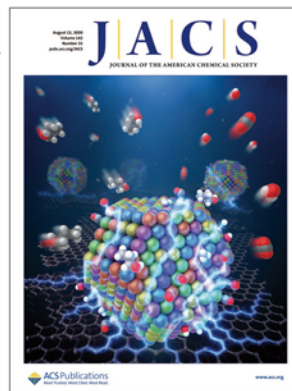
▶ KEY WORDS Nanoparticle, High-Entropy Alloy, Pt-Group Metals, Catalysis, XEDS, Heterogeneity

### 概要 | Overview

5種以上のほぼ等量の構成元素が原子レベルで混合したハイエントロピー合金(HEA)は、ある元素を主成分とする従来合金に比べて結晶格子での配置のエントロピーが大きくなるために、固溶相が安定化することが期待できる。我々は、このような特徴を有するHEAのナノ粒子を作製することに挑戦して、その原子レベル状態を同定するとともに、触媒としての新たな活性発現の可能性を開拓した。

In high-entropy alloys (HEAs) consisting of five or more elements in near-equiatomic concentrations, the enlarged configurational entropy stabilizes crucially the solid solutions. We have challenged to produce HEA nanoparticles of all six platinum-group metals (denoted as PGM-HEA) using a facile wet chemical synthesis. The atomic-level mixing in PGM-HEA has been successfully characterized by high-resolution STEM-XEDS, and PGM-HEA has been confirmed to catalyze an ethanol oxidation reaction (EOR) with complex 12-electron/12-proton transfers with record-high activity and high stability.

(成果発表論文) *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 13833-13838 (2020).



### 合成された6元PGM-HEAの固溶状態の解析と触媒活性

Characterization of the solid-solution in six-elements PGM-HEAs and their catalytic activity

#### ● 平均的状态

合成された6成分のナノ粒子について、Spring-8におけるX線回折(XRD)と蛍光X線分析(XRF)ならびにX線光電子分光(XPS)で全体の平均的な状態を解析した。図1のXRDプロファイルは格子定数 $a=0.3847$  nmの面心立方格子(fcc)の単一相であることを示している。XRFでも各元素の電子状態について明確なピークが出現して金属状態であることが確認できた。XRFと表面状態に敏感なXPSから求めた組成を図2と比較すると両者にほとんど差異がなく、表面と内部で組成はほぼ等しいと判断できる。

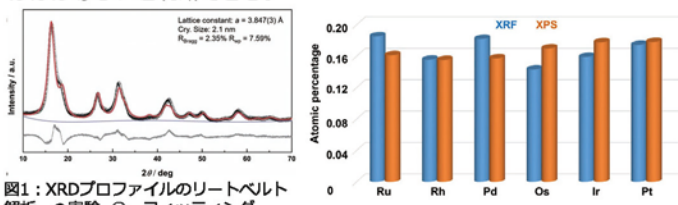


図1: XRDプロファイルのリートベルト解析。●実験, ○フィッティング, - 残差, ▭バックグラウンド, ( $\lambda=0.062938$  nm)

図2: XRFとXPSから求めた合金組成。

#### ● 九州大学の収差補正高分解能電子顕微鏡: ACCELARM

合成されたナノ粒子は直径が5 nm未満と小さく、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。このような合金ナノ粒子の組成とその内部での局所変化を定量評価するには、極めて高感度なX線検出システムを装備した収差補正高分解能電子顕微鏡が必須であり、その機能を最大限に高めた第3世代と言える装置(ACCELARM)を新規に開発して2014年に導入できたことは、本課題に限らずナノテクノロジープラットフォームで多くの先端的な研究成果を導く上に大きく貢献した。

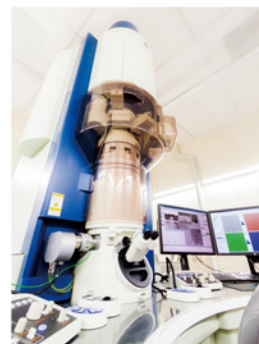


図3: 九州大学のACCELARM

#### ● 局所組成の定量統計

図4の2次元元素マップから、ボクセル( $0.7 \times 0.7 \times (\leq 4.0) \text{ nm}^3$ )の局所組成を定量した結果を表1と表2に示す。表2では総じて小さな数字が並んでおり、局所的な組成変動は少なくほぼ均質であることが示されている。

表2: セル組成の相関係数

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

表1: ナノ粒子の局所組成の統計定量, ボクセルサイズ:  $0.7 \times 0.7 \times (\leq 4.0) \text{ nm}^3$

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

#### ● XEDS元素マッピング

図4に、STEM-XEDSで取得したPGM-HEAの元素マップを示す。6元素ともほぼ同様な像を呈しており、固溶状態が得られている。

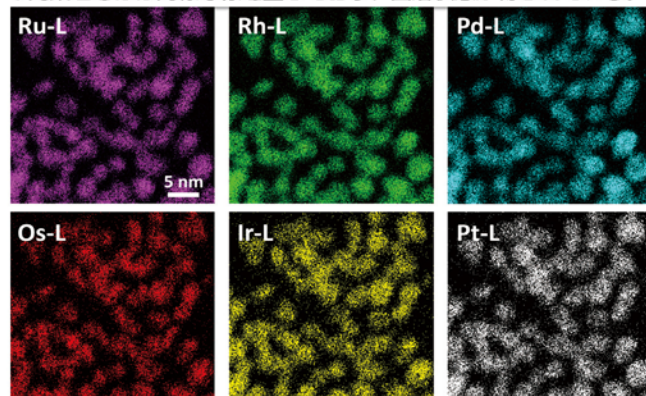


図4: 白金族6元素からなるPGM-HEAのXEDSマッピング。

#### ● 触媒活性

作製したPGM-HEAの触媒が単一金属では促進できない12電子反応過程を有する複雑なエタノール完全酸化反応  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$  の電極触媒として高効率に働くことを明らかにした(図5)。

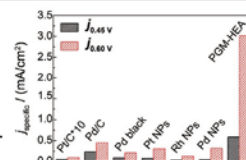


図5: 様々なPGM触媒の活性。

CONTACT

北川 宏, 草田 康平 京都大学 / Prof. Hiroshi Kitagawa, Prof. Kohei Kusada, Kyoto University  
実施機関: 松村 晶, 山本 知一 / Syo Matsumura, T. Yamamoto

NanotechJapan  
Nanotechnology Platform