



## ハイレントロピー合金の これまでとこれから ハイレントロピー合金ナノ粒子の触媒応用とこれから

向吉 恵 Megumi MUKOYOSHI 草田康平 Kohei KUSADA  
北川 宏 Hiroshi KITAGAWA

ハイレントロピー合金は、主要元素を特定せず複数の元素（通常5種類以上）をほぼ等しい割合で含む多成分系バルク合金として2004年に提案された。2018年にはナノ粒子においても合成とその特異な触媒特性について報告され、それ以降ナノ粒子としての物質開発が世界中で精力的に進められてきた。本稿ではハイレントロピー合金の歴史と特徴について簡単に触れた後に、ハイレントロピー合金ナノ粒子に関して筆者らの研究成果を中心に紹介し、ハイレントロピー合金における可能性と物質開発の課題について述べる。

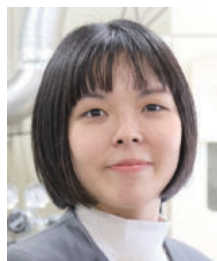
### ハイレントロピー合金とは：定義と歴史

人類は古くから、単一の金属では得られない特性を生み出すために、様々な合金を開発してきた。例えば、銅に亜鉛を加えた黄銅（真鍮）は、銅単体よりも強度と耐食性に優れ、美しい光沢を持つため、楽器や建築装飾、電気部品などに用いられている。従来の合金設

むこよし・めぐみ

京都大学大学院理学研究科化学専攻 助教  
〔経歴〕2014年京都大学大学院理学研究科修士課程修了。昭和電工株式会社、ダイキン工業株式会社を経て、22年論文博士（理学）取得（京都大学大学院理学研究科）。京都大学理学研究科特定助教などを経て現職。〔専門〕無機化学・触媒化学・錯体化学。〔趣味〕楽器演奏（クラリネット）、双子と遊ぶこと。

E-mail: mukoyoshi@ssc.kuchem.kyoto-u.ac.jp



くさだ・こうへい

九州大学高等研究院/総合理工学研究院 准教授  
〔経歴〕2013年京都大学大学院理学研究科博士課程修了、博士（理学）取得。旭化成ケミカルズ株式会社、京都大学大学院理学研究科特定助教、同大学白眉センター特定准教授を経て、25年より現職。〔専門〕ナノ物質化学・無機化学・触媒化学。〔趣味〕少年野球観戦・パン屋巡り。

E-mail: kusada@kuchem.kyoto-u.ac.jp



きたがわ・ひろし

京都大学大学院理学研究科化学専攻 教授  
〔経歴〕1991年京都大学大学院理学研究科博士後期課程単位取得退学、92年博士（理学）。分子科学研究所助手、英国王立研究所研究員、北陸先端科学技術大学院大学助手、筑波大学助教授、九州大学教授を経て、2009年から現職。〔専門〕固体物性化学、錯体化学、ナノ物質化学。〔趣味〕飲み歩き。

E-mail: kitagawa@kuchem.kyoto-u.ac.jp



計では、主要な金属の特性を向上させる目的で、少量の添加元素を加えるのが一般的だった。しかし、主要元素を定めず、複数の金属をほぼ等しい割合で混ぜると、どのような特性を持つ合金が得られるだろうか？

この発想から生まれたのが、ハイレントロピー合金（High-Entropy Alloys, HEAs）である。この概念は2004年にCantorら<sup>1)</sup>とYehら<sup>2)</sup>によって提唱された。HEAは、主要元素を特定せず、複数の元素（通常5種類以上）をほぼ等しい割合（一般に $X_M = 0.05 \sim 0.35$ ）で含む多成分系合金として定義される<sup>3,4)</sup>。この定義は配置のエントロピーの大きさに基づいている。 $N$ 成分系の等モル比における固溶合金の配置のエントロピーは、 $S_{\text{config}} = R \ln N$ （ $R$ は気体定数）で表される。このとき、2成分系では $S_{\text{config}} = 0.69R$ 、5成分系では $S_{\text{config}} = 1.61R$ 、

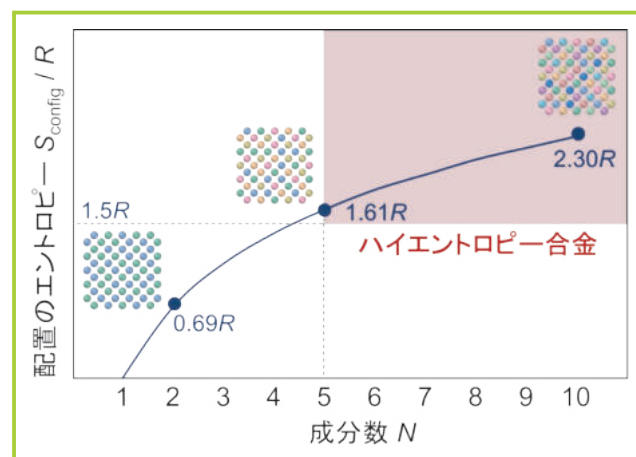


図1 配置エントロピーの成分元素数に対する依存性

10成分系では $S_{\text{config}}=2.30R$ となる(図1)。通常、 $S_{\text{config}}\geq 1.5R$ となる合金をHEAと定義する。

このようなHEAは、後述のような従来の合金とは異なる様々な特性を示すことから近年精力的に研究が行われてきた。当初、HEAは立方最密充填、六方最密充填、体心立方充填のような単純な構造を持つ合金を中心に研究されてきた。しかし、近年ではその概念が酸化物や窒化物などのセラミック材料にも応用され、多成分系セラミックスとしての研究も進んでいる。

### ハイエントロピー合金の特徴

HEAは、高い強度、優れた耐熱性・耐食性など従来の合金とは異なる様々な特性を示す点が注目されている。この特性の鍵となるのが、ハイエントロピー効果とカクテル効果である。

ハイエントロピー効果とは、高い配置エントロピーにより固溶体相が安定化する効果のことである。熱力学的には、ギブス自由エネルギーの式 $G=H-TS$ (ここで、 $G$ はギブス自由エネルギー、 $H$ はエンタルピー、 $T$ は熱力学温度、 $S$ はエントロピー)によって説明できる。温度が十分に高い場合、エントロピーの寄与が大きくなり、より高いエントロピーを持つ相が安定化しやすくなる。

カクテル効果とは、合金を構成する各元素の特性が単純に加算されるのではなく、相互作用によって新たな特性が生まれる現象を指す。カクテルにおいて互いの成分がバランス良く調和し、単体では得られない独特の味わいが生まれるように、HEAでは各元素の寄与が複雑に絡み合い、構成元素の特性の足し合わせからは予想もつかなかった特性が生じる。この効果により、新素材としての可能性が広がっている。

当初、HEAの研究は機械特性(強度、硬度、靱性など)に焦点を当てたものが中心であった。しかし近年ではその概念がさらに広がり、触媒、電極材料、生体材料、熱電材料などにも展開されている。このように、HEAは単なる合金設計の新しい枠組みを超え、次世代の機能性材料としての道を切り開いている。

### ハイエントロピー合金ナノ粒子

バルク物質におけるHEAに続いて、HEAナノ粒子

(HEA NPs)の研究が近年ますます注目されている。配置のエントロピーを考慮すると高温ほどHEAは合成しやすくなるが、熱は粒子の凝集も促進してしまう。そのため、数nm程度の粒径を保持しつつ、多元素を原子レベルで均一に固溶するために種々の方法が開発されている。例えば、Carbothermal Shock法(CTS法)は2018年にYaoらによって報告された方法であり、種々の金属塩を担持したカーボンナノファイバーに電流を流すことで2000 K程度まで急速加熱・冷却( $\sim 10^5$  K/s)し、8元素PtPdCoNiFeCuAuSn HEA NPsなどの合成に成功している<sup>5)</sup>。その後、液相還元法やパルスレーザー法など様々な方法で多数の新物質が合成されており、これらのHEA NPsは触媒への応用が期待されている。例えば、アンモニア酸化反応において均一に元素が混ざったPtPdRhRuCe HEAは700℃以上で99%のNO<sub>x</sub>選択性を示すのに対して、相分離した同金属組成の合金は20%程度の低い選択性しか示さない。また、このHEAは30時間も同程度の触媒特性を維持することが報告されている<sup>5)</sup>。

筆者らもこれまでにIrPdPtRhRu HEA NPsをはじめ、全白金族6元素IrOsPdPtRhRu HEA NPs、全貴金属8元素AgAuIrOsPdPtRhRu HEA NPs、4族から15族の元素を用いた15元素BiCoCuFeGaInIrNiPdPtRhRuSbSnTi HEA NPsなど液相還元法を用いて初めて合成に成功しており、これらの合金ナノ粒子が電気化学的水素発生反応(HER)やアルコール酸化触媒として、従来触媒に比べて極めて高い活性を示すことを明らかにしてきた(図2)<sup>6~9)</sup>。例えば、HER触媒活性は触媒表面での水素吸着エネルギーに相関があると知られ、水素吸着エネルギーは触媒金属の価電子帯であるdバンドの重心位置(dバンドセンター)と比例関係にあることが知られている。筆者らの実験結果では、単金属触媒のHER活性とdバンドセンターは火山型の相関を示すのに対して、5元素IrPdPtRhRu HEA触媒ではその相関から大きく外れて高活性を示し、HEA触媒の活性は従来のdバンドセンター理論では理解できないことが示唆された<sup>6)</sup>。また、興味深いことに、貴金属8元素HEAには単金属としてHER不活性なAu、Ag、OsをIrPdPtRhRu白金族5元素に加えたにも関わらず、その活性が5元素IrPdPtRhRu HEA触媒の4倍以上になる

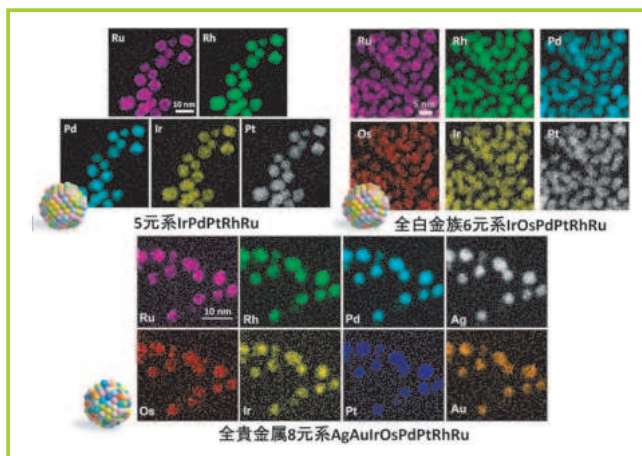


図2 5元素, 6元素, 8元素 HEA NPs の元素マップ

ことがわかった<sup>8)</sup>。これは多元素化によって電子状態が大きく変化することで、不活性だった元素が活性化、または活性な元素がさらに高活性化していると考えられる。実際に第一原理計算の結果から、HEA NPs 中の各原子は、例えば同じ白金原子であっても、それぞれが全く異なる電子状態(局所状態密度(LDOS))を有することがわかった<sup>8)</sup>。これは HEA NPs の原子の配置エントロピーが大きいことに起因している。HEA の場合、最近接原子の種類を考慮するだけでも、その原子配置のパターンは粒子を構成する原子数( $10^2 \sim 10^3$ )より十分に大きい。つまり、合金粒子内の原子はそれぞれ全く異なる配位環境にあり、合金粒子内の原子一つ一つは全く異なる電子状態を有すると考えられる。そのため、HEA NPs 内の各原子は、我々研究者がこれまで理解してきた元素固有の特性(電子状態)をもつのではなく、それぞれが全く異なる新しい電子状態を持つ原子となり、これが HEA 触媒の特異性を引き起こしていると考えられる。

### ハイレントロピー合金ナノ粒子の課題

多数の元素を原子レベルで混合することにより、材料探索範囲は桁違いに拡張される。これにより、高難度反応に対して高い触媒活性を示す新触媒発見の可能性が大きく広がっている。また、異種元素の混合により物性を自在に制御することで、価格変動の激しい稀少元素に依存するのではなく、国際情勢に応じて多種

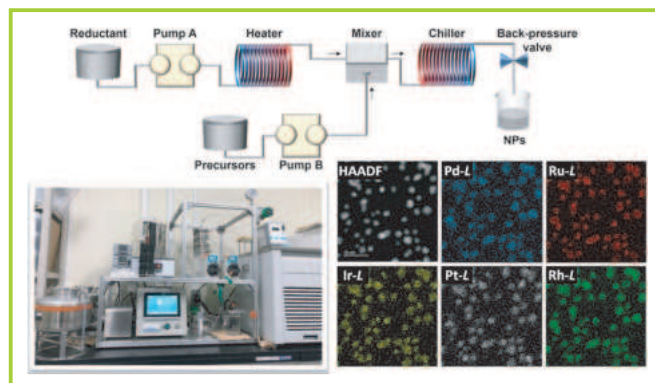


図3 フロー反応装置の概略図(上)と外観(左下)、およびフロー反応装置で合成した IrPdPtRhRu HEA NPs の高角度環状暗視野(HAADF)像と元素マップ(右下)

多様な元素の組み合わせから物質・材料を選択することが可能になるかもしれない。しかしながら、HEA NPs 触媒の研究は黎明期であり、その複雑さから実験的にすべての組成を網羅的に探索することは不可能であり、組成を変えたときの物性の変化も予測困難であるため未開拓な点が多い。これらの課題を乗り越えるには、合成・評価・計算実験のさらなる高効率化や、大量の複雑な情報を処理できるデータ科学の応用が必要になる。筆者らは世界に先駆けて多元素ナノ合金の超臨界・亜臨界フロー合成装置を開発し(図3)<sup>10)</sup>、現在ハイスループットフロー合成装置を駆使して、環境省委託事業「革新的多元素ナノ合金触媒・反応場活用による省エネ地域資源循環を実現する技術開発」においてデータ科学を援用した多種多様な合金触媒開発を進めている。世界中でも同様に自動化やAIを用いて物質開発が加速しており、今後さらなる HEA 触媒の開発・学理の構築がなされていくであろう。

- 1) B. Cantor et al., *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, 213, 375.
- 2) J.-W. Yeh et al., *Adv. Eng. Mater.* **2004**, 6, 299.
- 3) M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, *Mater. Res. Lett.* **2014**, 2, 107.
- 4) 乾 晴行編著, ハイレントロピー合金, 内田老鶴園, **2020**.
- 5) Y. Yao et al., *Science* **2018**, 359, 1489.
- 6) D. Wu et al., *Chem. Sci.* **2020**, 11, 12731.
- 7) D. Wu et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 13833.
- 8) D. Wu et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 3365.
- 9) H. Minamihara et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 17136.
- 10) K. Kusada et al., *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 458.