



ハイエントロピー合金の化学 4

電気化学的手法を用いたハイエントロピー合金メソ多孔体の合成

横島時彦 Tokihiko YOKOSHIMA 朝倉裕介 Yusuke ASAKURA
 山内悠輔 Yusuke YAMAUCHI 江口美陽 Miharu EGUCHI

両親媒性ブロック共重合体からなるミセルを鋳型として用いた、ハイエントロピー合金メソ多孔体の電気化学的合成について解説する。本手法では、酸化還元電位の異なる金属を均一に析出させるため、ミセルの親水基に金属イオンを包接し、局所的な金属イオン濃度を精密に制御する。高温・高圧といった過酷な条件を必要とせず、水溶液系ソフトケミストリーによって確立された合成法である。

ハイエントロピー合金の電気化学合成

ハイエントロピー合金は従来の合金とは異なり、合金で特定の構成金属を持たずに複数の主要元素（通常5種類以上）からなる金属材料であり、複数の元素がバランス良く混ざり合って単一相を形成する。このような組成により、通常の合金には見られない特異な性質が発現すると言われている。合成方法としては、冶金的な手法（急冷法など）、機械的合成法（メカニカル

ミリング法など）、薄膜成膜法（スパッタリング法など）などが広く用いられている。

電気化学的手法は還元析出が可能な金属に限られるものの、比較的幅広い金属や合金が成膜可能であり、ほかの手法より低エネルギーで成膜可能なソフトプロセスであるため、広く研究が行われている。検討例としては CoNiCuFeMn など、均一な合金形成が容易な Co, Ni, Fe, Cu と、共析が容易な Mn, Mo, Cr, W を含めた5種類以上を組み合わせたハイエントロピー合金が報告されている¹⁾。また、非水系溶媒を用いた系においては、水系では析出不可能な Al と一般的な Co, Ni, Fe, Cu などとの合金析出が可能であり、様々な検討例が多数報告されている¹⁾。

電気化学析出では、一般的には外部電源を用いた電解析出と浴中に還元剤を用いて自己触媒的な析出を行う無電解析出が挙げられる。電解析出においては、浴組成、pH、電流密度、印加電位を制御することで析出する薄膜の組成と構造を制御し、均一な組成を持つハイエントロピー合金を実現している²⁾。無電解析出においては、自己分解的な核発生と自己触媒的な反応を組み合わせた粒子状析出についても多数報告されている²⁾。ここでは、電解析出法における電流密度や電位での制御に変わり、還元剤とその活性を決める温度での制御を行う。例えば、Co, Ni, Feなどは、添加剤をほとんど使用しなくても比較的均一な成膜が可能な条件もあり、ハイエントロピー合金の均一成膜が可能となっている²⁾。一方、電極触媒に期待される Pt 系金属を用いるハイエントロピー合金の研究も進められている²⁾。しかし、Au, Pt, Pdなどは、酸化還元電位が高

よこしま・ときひこ

名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻 特任教授

〔経歴〕2002年早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士後期課程修了、博士(工学)。同大学理工学部助手、産業技術総合研究所産総研特別研究員、早稲田大学理工学術院研究院主任研究員/准教授、上級研究員/同研究院教授を経て、23年より現職。〔専門〕電気化学、材料化学。〔趣味〕LEGO。E-mail: yokoshima.tokihiko@material.nagoya-u.ac.jp



えぐち・みはる

早稲田大学先進理工学部応用化学科 准教授
 〔経歴〕2006年東京都立大学工学研究科応用化学専攻博士課程修了、博士(工学)。米ベンシルベニア州立大学博士研究員、筑波大学数理工学物質科学研究科化学域助教、さきがけ研究員(兼任)、物質材料研究機構主任研究員を経て、23年より現職。豪クイーンズランド大学 visiting academic。〔専門〕界面化学、光化学。〔趣味〕料理、散歩。E-mail: eguchi@waseda.jp



あさくら・ゆうすけ

名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻 准教授

〔専門〕無機合成化学。〔趣味〕漫画、酒、猫カフェ。

やまうち・ゆうすけ

名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻 卓越教授

〔専門〕無機合成化学、無機物質化学。

く、核発生および核成長の制御が容易ではないため、所望の構造を得るのが難しい。これらの系に、さらにCuやMoなどを合金化する場合には、それらの酸化還元電位の差が大きく、平滑な析出膜や安定した合金析出の実現は容易ではない。一般に貴金属を成膜する場合、金属イオンを安定化させるために錯化剤や添加剤を用いるが、それらの組成は金属種ごとに異なり、多元系合金の析出を難しくしていると言える。

電気化学析出法とソフトテンプレート法を用いたメソ金属多孔体の合成

電極触媒として利用する場合、反応は主に表面で起こるため、単位面積あたりだけでなく単位体積あたりでも高い比表面積が求められる。そのため、ナノ構造を有する材料の研究が進められ、特に均一な細孔を有する多孔体が広く検討されている。特に、細孔径が2~50 nmのメソポーラス構造は、電極触媒において高い表面積を示すとともに、細孔中での物質の拡散性向上による高い反応効率を示す注目すべき多孔体である。一般的に、均一なメソポーラス構造は分子鋳型を用いたゾルゲル反応によるメソポーラスシリカ（シリカメソ多孔体）の合成が有名である³⁾。しかし、これまで無機酸化物を中心としてきた本物質系では、電気・電子を介する応用には不向きであり、それを打破する必要があった。

そこで、メソ細孔を形成する方法として両親媒性ブロック共重合体が形成する高分子ミセルを鋳型とするソフトテンプレート法と電気化学的手法を組み合わせることで、金属系への展開が可能となった³⁾。今では、簡便で汎用性が高い手法として広く研究され出している。合成プロセスを図1に示すが、高分子ミセルを形成し、そのミセルの外側部分の親水部に金属イオンが吸着しているため、ミセル表面上での還元が容易になり、ミセル構造を壊すことなくそのまま含有したまま成膜を実現する。膜内に残った高分子ミセルは、水や溶媒への浸漬、UV照射などで除去できる。また、高分子ミセル自体が析出界面に存在しているためにめっきの平滑剤のような効果を示し、析出した析出膜は極めて平滑となる。図1にポリスチレンとポリエチレンオキシドからなる両親媒性ブロック共重合体PS-PEOからなるミセルを用いたメソポーラスAu薄膜の例を示す。25 nmのミセルを鋳型としたほぼ同じ大き

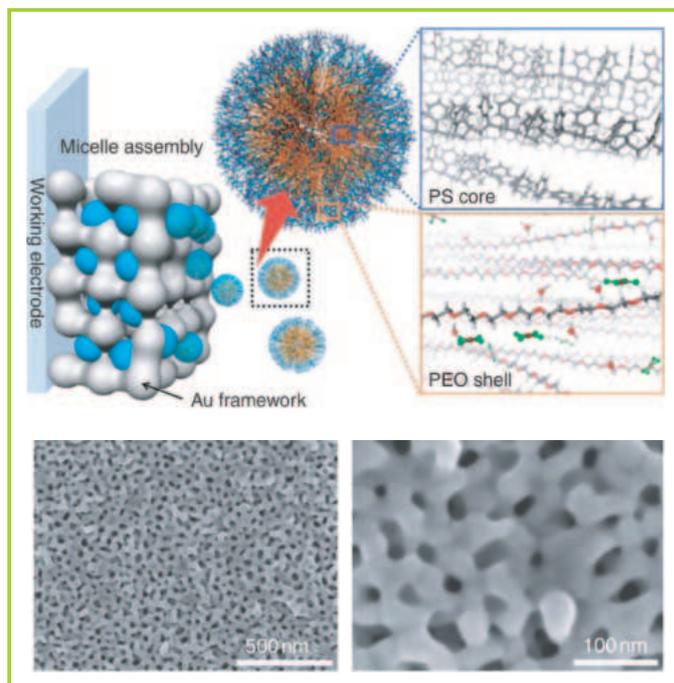


図1 メソ多孔体薄膜の合成のイメージと実際に合成したAuメソ多孔体薄膜⁵⁾

さの均一な細孔が膜全面に形成される。

本手法は電解析出による基板上への成膜ができるばかりではなく、無電解析出によるメソ細孔を有するナノ粒子の合成も可能である。本手法では、2~3種類の金属を用いた合金形成も多く報告されており⁴⁾、ハイエントロピー合金系への展開も可能である。

ハイエントロピー合金メソ多孔体薄膜の合成

ミセルを鋳型とするソフトテンプレート法を用いて⁵⁾ハイエントロピー合金メソ多孔体の合成を試みた(図2)⁶⁾。ミセルの親水基部分に金属イオンを含有させることが可能であることから、ハイエントロピー合金を形成する複数の金属イオンを含んだ前駆体を形成し、親水基部分に所望の金属イオンを包含させる。一般に酸化還元電位の異なる金属イオンを還元する場合は、濃度と組成および拡散速度に依存するため、簡単に組成の制御ができないが、この構造をとることで還元電位が異なる金属イオンにおいても同一の印可電位で析出させることが可能である。また、組成比も比較的イオン組成比に近い組成となりやすい。このことは、ミセルがイオン拡散を阻害して抵抗となるため過電圧が比較的小さい条件においても拡散律速を実現し

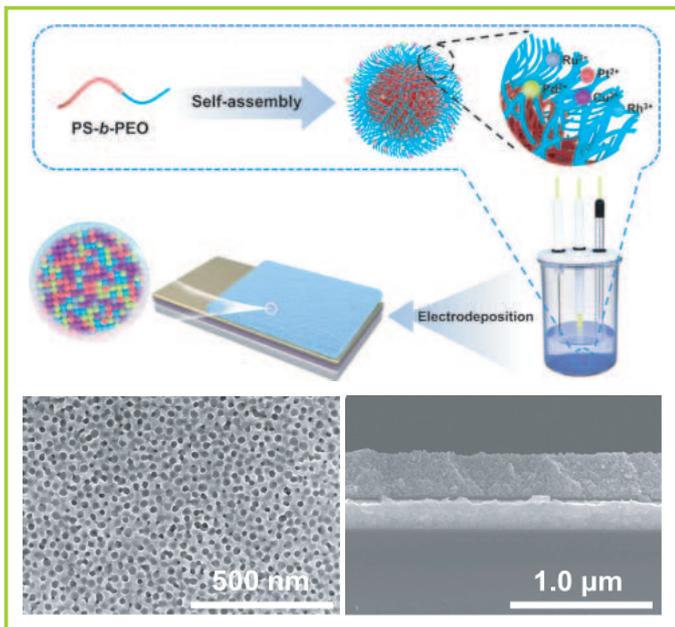


図2 ハイエントロピー合金ナノ多孔体薄膜の合成のイメージと作製した薄膜の表面および断面写真⁶⁾

ているためと考えている。PtPdRhRuCu メソポーラス膜では、金属塩比が Pt : Pd : Rh : Ru : Cu = 20 : 20 : 20 : 20 : 20 に対して、作製した組成比は、Pt : Pd : Rh : Ru : Cu = 25 : 25 : 16 : 9 : 25 となっており、どの金属も安定して析出している。つまり5種の金属塩を使用するという複雑な組成においても前駆体の設計が容易となる。作製した薄膜の組成分析を行った結果、析出膜全体で均一な組成を示し原子レベルで混合していることが確認された。電気化学触媒としてメタノール酸化反応の評価を行ったところ、優れた特性を示した。

ハイエントロピー合金メソ多孔体ナノ粒子の合成

メソ多孔体ナノ粒子の作製は、外部電源を用いて金属イオンを還元するのではなく、還元剤の自己放電による核発生と、自己触媒反応による核成長により金属粒子を形成する。ミセルの親水基部分には複数の金属イオンを含有しているために、金属が還元されて析出する際にミセルを保持したまま、細孔構造を示すハイエントロピー合金が実現する(図3)⁶⁾。組成と温度により核発生と核成長を厳密に制御することで、粒径の整ったハイエントロピー合金が生成可能であるが、金属組成の完全な均一性の観点では、金属の触媒活性の点からやや難しい。粒子全体の原子マッピングの結果

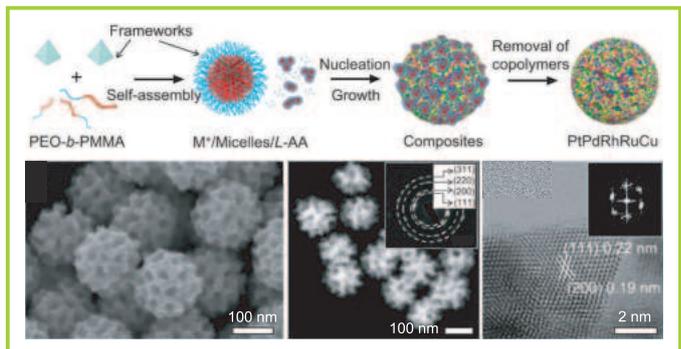


図3 ハイエントロピー合金ナノ多孔体粒子の合成のイメージと作製した粒子のSEM写真⁷⁾

から、Pdがやや粒子中心に固まる傾向があり、粒子全体でエントロピー値がやや異なる結果となっている。

おわりに

電気化学析出法を用いたハイエントロピー合金メソ多孔体の合成は、完全なソフトケミカルプロセスであり、今後、有望な合成手法としての発展が期待される。

本稿では詳しく触れなかったが、メソ細孔構造は単に表面積を飛躍的に向上させるだけでなく、細孔表面に触媒の活性サイトを効果的に露出させることができる。そのため、新しい電気化学触媒やセンサー材料としての応用が期待される。また、一般的なナノ粒子はオストワルト熟成などの影響を受けやすく、長期間の使用が難しいという課題がある。一方で、メソ多孔体は自立した細孔構造を持ち、高い安定性を維持できるため、長期間の使用が可能である。ハイエントロピー合金は、各金属元素が均一に分散しているため、再利用時に各元素を分離・回収することが困難である。しかし、一度合成されたハイエントロピー合金は、長期間にわたって使用できる究極のナノ材料となる可能性を秘めている。今後は多様な組成や構造の最適化を進め、実用化に向けたさらなる研究を展開していきたい。

- 1) Z. Shojaei et al., *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **2022**, 29, 1683.
- 2) H. Zhang et al., *Rare Met.* **2024**, 43, 2371.
- 3) M. Han et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2025**, 28, uoae136.
- 4) B. Jiang et al., *Adv. Sci.* **2015**, 2, 1500112.
- 5) C. Li et al., *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6608.
- 6) L. Fu et al., *ACS Nano* **2024**, 18, 27617.
- 7) Y. Kang et al., *Nat. Commun.* **2023**, 14, 4182.