

合金の長い歴史の中で, ハイエントロピー合金は提唱されてからまだ約 20 年と, 新しいカテゴリーの材料である。その諸物性の 発現メカニズムには未解明の点も多いが, ハイエントロピー合金の無限に広がる材料設計の可能性は, 様々な産業にとって魅力 的である。本稿では, ユニチカにおける高表面積化を中心としたハイエントロピー合金の開発について紹介する。

はじめに

ハイエントロピー合金は、5種類以上の金属をそれ ぞれ等モル比で混合した合金と定義されている¹⁾。従 来の固溶体型や金属間化合物型の合金では、隣接する 金属元素は同一または規則性を持っていた。しかし、 ハイエントロピー合金では異なる金属元素が不規則に 隣接している。その結果、結晶構造には不均一な歪が 生じ、この歪によるカクテル効果により、従来の合金 では得られない特性が発現する^{2~4)}。

ハイエントロピー合金は、代表的な組成である Cantor 合金(CrMnFeCoNi)において、従来の合金をしの ぐ高強度と延性の両立が報告された⁵⁾。そのため、高強 度材料として高い期待を受け、活発に研究が行われる ようになった。また、近年では、結晶構造に生じる不

みよ・ますみ ユニチカ株式会社技術統括部総合研究所 テーマ リーダー 〔経歴〕2017 年東京大学大学院理学系研究科化学 専攻修士課程修了。〔専門〕ナノマテリアル, 無機 材料, 合金。 E-mail: masumi-miyo@unitika.co.jp



たけだ・ひろたか ユニチカ株式会社技術統括部総合研究所 グルー プ長 〔経歴〕2004 年大阪市立大学大学院理学研究科物 質分子系専攻修士課程修了。〔専門〕ナノマテリア ル, 無機材料, 合金。 E-mail: hiro621-takeda@unitika.co.jp



均一な歪が電子構造をランダム化することで,触媒活 性や触媒耐久性の飛躍的な向上が期待されている。例 えば,京都大学の北川教授は貴金属系ハイエントロ ピー合金ナノ触媒の合成に成功しており⁶⁾,東北大学 の和田山教授はハイエントロピー合金を用いた燃料電 池の電極触媒⁷⁾,名古屋大学の山内教授はハイエント ロピー合金メソ多孔体により水素生成触媒⁸⁾の飛躍的 な性能向上を実証している。

このような背景の下,本稿では,筆者らが進めてい る各種触媒をターゲットとしたハイエントロピー合金 粒子の開発について紹介する。

ユニチカにおけるハイエントロピー合金の開発

筆者らは、液相還元法による金属粒子の合成時に磁 場や電場などの外部刺激を与えることで、特殊な形状 のナノ材料やマイクロ材料の作製を検討しており、こ れまでに、磁性を持つナノスケールの繊維(ナノワイ ヤー)(図1)や、表面にウィスカを強制成長させた高 表面積のナノマテリアルなどを開発してきた。

これらの材料創出に重要な要素である磁場や電場





図 2 CrMnFeCoNiCuZnZrの SEM-EDX 像

は,研究室レベルの小スケールで少量の材料を合成す る際には問題にならないが,工業的に量産する際に は,長時間にわたって磁場や電場を一定に維持するこ とが難しい。そのため,液相還元法のハイスピード化 が必要であった。

筆者らのハイエントロピー合金の開発においては、 この高速化された液相還元法を応用し、複数種の金属 元素を極めて短時間で同時に還元することで、ハイエ ントロピー合金の合成を可能にしている。これまで に、筆者らはRu, Rh, Pd, Ptの貴金属や、Cantor 合 金を構成する Cr, Mn, Fe, Co, Niに加え, Cu, Zn, Y, Zr, In, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Wを用いたハイエント ロピー合金化を検討することにより、FeCoNiCuZn, CrFeCoNiZr, FeCoNiCuY, CrMnFeCoNiCuZn, CrMn-FeCoNiCuZnZr, CrFeCoNiZrLa, CuRuRhPdPt などのハ イエントロピー合金の合成に成功している。その例と して、図2に CrMnFeCoNiCuZnZr の SEM-EDX による 元素マッピングを示す。

高表面積ハイエントロピー合金

筆者らのハイエントロピー合金の特徴の1つは表面

表 1 ハイエントロピー合金の合成条件による比表面積の違い (組成:FeCoNiCuZn)

合成条件	比表面積 (m ² g ⁻¹)
水溶液下	94
水/有機溶媒 A の混合溶媒	163
水/有機溶媒 B の混合溶媒	78
原料低濃度	65

表 2 合成した高表面積ハイエントロピー合金の例

ハイエントロピー合金の組成	比表面積 (m ² g ⁻¹)
FeCoNiCuZn	94
CrMnFeCoNi	140
CrFeCoNiCu	262
CrFeCoNiZr	249
CrMnFeCoNiCu	230
CrMnFeCoNiCu	163
CrMnFeCoNiCuZn	201
CrMnFeCoNiCuZnZr	285
CrFeCoNiZrLa	314

積が広くなるように合成していることである。開発した技術では、同じ組成のハイエントロピー合金であっても、液相還元時の溶媒の種類や、原料と還元剤の濃度比、温度、混合速度などの合成条件によって、表面積(BET 法による比表面積測定値)が数倍変化する(表 1)。

これらの要因を制御し,より高い表面積を持つよう に合成したハイエントロピー合金の例を表2に示す。 組成によって合成可能な比表面積は異なるが,100~ 300 m²g⁻¹の比表面積を持つハイエントロピー合金が 得られている。

次に、これらの高表面積化の要因を調べるために、 比表面積が285 m²g⁻¹のCrMnFeCoNiCuZnZr 粉末のモ ルフォロジー観察を行った結果を図**3**に示す。

SEM像の観察結果から、CrMnFeCoNiCuZnZrは50~ 100 nmの粒子状であると判断できる。一方、STEM(走 査透過電子顕微鏡)による微細構造の確認では、各粒 子が鱗片状の構造を持つ凝集体が観察された。この結 果から、筆者らの高表面積ハイエントロピー合金は鱗 片状の凝集体であるため、ミクロからメソスケールの



図 3 CrMnFeCoNiCuZnZr(比表面積=285 m² g⁻¹)のモル フォロジー観察 左図は SEM で観察した像,右図は STEM で拡大した像。



(▲)比表面積 140 m²g⁻¹の Cantor 合金, (●) 比表面積 9 m²g⁻¹の Cantor 合金(文献 9 のトレース), (■) 比表面積 11 m²g⁻¹のニッケル粒子。

空隙が形成され,高表面積化が促進されると考えられる。

高表面積化の効果を検証するため、Cantor 合金 (CrMnFeCoNi)を用いたモデル実験として、p-ニトロ フェノールの水素化における触媒性能を評価した結果 を図4に示す。

p-ニトロフェノールの水素化触媒として,高い触媒 性能を発揮するものの1つにニッケル粒子が知られて いる¹⁰⁾。このニッケル粒子の毎分の変換効率は0.3% 程 度であったが、同様の比表面積のハイエントロピー合 金(Cantor 合金)を触媒として使用すると、毎分の変 換効率は約 3% まで向上する。さらに、筆者らが開発 した高表面積 Cantor 合金を使用すると、毎分の変換効 率はさらに約 20% まで向上することを確認しており、 ハイエントロピー合金の高表面積化が触媒効果に及ぼ す影響は非常に大きいと判断している。

おわりに

現在,筆者らはこの高表面積化したハイエントロ ピー合金の実用化に向けて,貴金属の低含有率化や カーボンへの担持を検討している。

また,筆者らが開発したハイエントロピー合金の合 成技術は,ハイスループット実験に適した合成系であ るため,機械学習を活用した最適化により,開発期間 の短縮を図っていきたいと考えている。

[謝辞] 本研究の一部は, 文部科学省「マテリアル先端 リサーチインフラ」事業(課題番号 JPMXP1224KT0006) の支援を受け実施された。

- J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.* **2004**, *6*, 299.
- 2) M. H. Tsai, J.-W. Yeh, *Mater. Res. Lett.* 2014, *2*, 107.
- Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, Z. P. Lu, Prog. Mater. Sci. 2014, 61, 1.
- 4) Y. Zou, H. Ma, R. Spolenak, Nat. Commun. 2015, 6, 7748.
- B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George, R. O. Ritchie, *Science* 2014, 345, 1153.
- D. Wu, K. Kusada, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 13833.
- Y. Chida, T. Tomimori, T. Ebata, N. Taguchi, T. Ioroi, K. Hayashi, N. Todoroki, T. Wadayama, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 4492.
- Y. Kang, O. Cretu, J. Kikkawa, K. Kimoto, H. Nara, A. S. Nugraha, H. Kawamoto, M. Eguchi, T. Liao, Z. Sun, T. Asahi, Y. Yamauchi, *Nat. Commun.* 2023, 14, 4182.
- H. Peng, Y. Xie, Z. Xie, Y. Wu, W. Zhu, S. Lianga, L. Wang, J. Mater. Chem. A 2020, 8, 18318.
- A. Wang, H. Yin, H. Lu, J. Xue, M. Ren, T. Jiang, *Catal. Commun.* 2009, 10, 2060.

 ${\ensuremath{\mathbb C}}$ 2025 The Chemical Society of Japan