

● 草田 康平 特定准教授 *Kohei KUSADA (Associate Professor)*

研究課題：統計学を用いたハイエントロピー合金触媒の開発手法の構築と革新的触媒開発
(Innovative High-Entropy Alloy Catalysts and their Efficient Development Method based on Statistics)

専門分野：ナノ材料，無機化学（Nanomaterials, Inorganic chemistry）

受入先部局：高等研究院 物質－細胞統合システム拠点（iCeMS）
(The Institute for Integrated Cell-Material Sciences (iCeMS))

前職の機関名：京都大学 大学院理学研究科（Graduate School of Science, Kyoto University）



持続可能な循環型社会を実現する物質変換を可能とする触媒や、身の回りのデバイスを小型化する電子材料の開発などのため、物質を原子や分子のスケール（ 10^{-9} m = 1nm（ナノメートル））で自在に制御する技術（ナノテクノロジー）の重要性が益々高まっています。私は中学生の時に万物が様々な原子の組み合わせで出来ていることを知ってから、原子をコントロールして物質を創造できる「化学」という学問に興味を持ちました。私は、これまでに化学的な手法で金属をナノサイズ化した粒子（金属ナノ粒子）を合成し、それらを触媒として応用する研究を行ってきました。特に、原子レベルで制御された新しいナノ物質を合成することに力を入れており、白眉プロジェクトでは、更に複雑化した多元素ナノ合金の研究を推進し、その効率的な開発手法の構築と、触媒としての応用開発を軸に基礎研究を進めるとともに、未来社会の一端を担うナノ材料の開発を目指します。

金属ナノ粒子とは

物質をナノサイズ化すると、物質を構成する原子数が少なくなることや比表面積（単位体積あたりの表面積）が著しく大きくなることにより、肉眼で確認できるような嵩高い塊（バルク）とは異なる現象が生じます。たとえば金属をナノサイズ化していくと、その融点が数百度も下がることや、通常黄金色の金が赤色を呈するといった現象などが観測されます。また、金属ナノ粒子は比表面積が大きく、表面で分子反応を効率的に促進することができるため、触媒としての応用が盛んに研究されています。金属ナノ粒子を作製する方法は、トップダウン法とボトムアップ法に大別されます。トップダウン法は大きな物質を微細加工によりナノスケー

The importance of nanotechnology to freely control materials at the atomic and molecular scale (10^{-9} m = 1 nm (nanometer)) is increasing for development such as catalysts that enable material conversion for realizing a sustainable recycling society and electronic materials that miniaturize devices around us. Since I learned that everything is made up of a combination of various atoms in my junior high school, I have been interested in chemistry which allows creating materials by controlling atoms. So far, I have been studying the synthesis of nano-sized metal particles (metal nanoparticles) using chemical methods and their catalytic application. In the Hakubi Project, I will promote basic research on multi-element nanoalloys, their efficient development methods, and applications as catalysts, which leads to developing new nanomaterials that would play a role in future society.

ルまで小さくする方法であり、ボトムアップ法は原子や分子を組み立ててナノスケールまで成長させていく方法です。私は、原子レベルで制御を行うため、ボトムアップ法の一手法である液相還元法に着目しています。液相還元法は、溶液中で金属イオンを還元し、原子化した後、原子が凝集して粒子となる過程をポリマーや界面活性剤などの保護剤で成長を抑制することでナノメートルサイズの微粒子を作製する手法です。様々な反応条件で金属イオンから粒子を構築することにより、これまで存在しないとされていた物質を合成することにも成功してきました。

混ざらない金属を混ぜる

身の回りにはステンレスを始めたくさんの合金素材が利用されています。しかし、金属の組み合わせによっては、水と油のように混ざらないものも存在します。このような組み合わせを原子レベルで混ぜることは困難ですが、バルクとは環境の違うナノ粒子の場合、合成条件を最適化することで、原子レベルで混合した新規の固溶ナノ合金の合成ができることが分かりました。さらに、開発した新規固溶ナノ合金は構成元素単体にはない物性を発現したり、単体金属の有する良い特性を更に向上させたりと希少金属代替や削減効果の可能性があることが分かりました。

多成分系への展開

近年、ハイエントロピー合金と呼ばれる、新しい種類の合金が着目されています。ハイエントロピー合金は、五種以上の構成元素が概ね等しい量において原子レベルで混合した合金のことです。この合金は、同一の結晶構造の中に、多種の元素が存在し、各原子サイトで取り得る場合の数が多くなるため、従来の合金（ある元素が主成分として構成される合金）に比べて配置のエントロピーが大きくなります。それにより、 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ で示されるギブス自由エネルギーにおいて、系のエントロピー（ ΔS ）が大きくなることで、高温領域で固溶相が極めて安定化するという特徴があります。我々はこのような合金のナノ粒子化を行い、新規物性開拓を始めました。構成元素が多くなると混ざりやすい組み合わせと混ざりにくい組み合わせが混在するため、均一なナノ粒子の合成が困難となりますが、これまで開発してきた合成法を応用して、白金族6元素全てを混合したハイエントロピーナノ合金などの合成に成功してきました（図）。このナノ合金の表面には多種の元素が多様な配位環境で存在するため、各原子の局所電子状態はそれぞれ異なることが予想され、単金属では促進されない複雑な反応にも高い活性があることなどわかってきました。しかしながら二元系合金とは異なり、組成だけでも膨大な数の組み合わせがあり、その構造や物性の解釈も難解であるため、材料開発を行うにあたって方針をたてることも困難となります。そこで、本プロジェクトでは、これまで培った実験的

技術を基に、統計学の要素を取り入れ、ハイエントロピー合金触媒研究を牽引する方法論の確立と、その手法により従来の不均一系金属ナノ触媒では達成されなかった高難度な反応における革新的触媒の創出を目指したいと考えています。



参考文献

- K. Kusada and H. Kitagawa, “A Route for Phase Control in Metal Nanoparticles: A Potential Strategy to Create Advanced Materials” Adv. Mater., 28, 1129-1142 (2016).
K. Kusada, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, K. Sato, K. Nagaoka, K. Terada, Y. Ikeda, Y. Hirai, H. Kitagawa, “Nonequilibrium Flow-Synthesis of Solid-Solution Alloy Nanoparticles: From Immiscible Binary to High-Entropy Alloys”, J. Phys. Chem. C, 125, 458-463 (2021).
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).