

科学研究費助成事業（特別推進研究）公表用資料 〔令和4（2022）年度 中間評価用〕

令和4年3月31日現在

研究期間：2020～2024
課題番号：20H05623
研究課題名：非平衡合成による多元素ナノ合金の創製

研究代表者氏名（ローマ字）：北川 宏（KITAGAWA Hiroshi）
所属研究機関・部局・職：京都大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：90234244

研究の概要（4行以内）：

本研究では、多元素高エントロピー効果により、多くの元素種を固溶化させることで、新しいナノ固溶合金を開発すると共に、革新的な触媒機能の創成を行う。プロセス・インフォマティクスの適用により、一気通貫型の革新的プロセス開発を行い、人間の経験知からでは獲得出来ない、個々の触媒反応に関する「元素の特徴・特性」について機械学習を通して知ることを目標としている。

研究分野：無機化学、ナノ物質化学、触媒化学

キーワード：多元素ナノ合金、高エントロピー、非平衡プロセス、触媒

1．研究開始当初の背景

世の中には、水と油の関係のように、どう工夫しても混ざらないものがある。例えば鉄と銅は原子レベルでは混じり合わない元素同士である。安定な金属元素は50種あるので理屈上2元素合金は1,200程度存在することになるが、その内任意の割合において原子レベルで混ぜられるのは（全率固溶合金）は約3割であり、人類は約7割の組み合わせを完全に利用出来ていないことになる。研究代表者は、水と油の関係にある金属元素同士を原子レベルで混ぜ合わせ、新しい物質をつくり出す「元素間融合」の研究を推進してきた。触媒として極めて優れているが大変高価な元素「ロジウム」に着目し、周期表上でその左右にあり、混ざらないとされてきたパラジウムとルテニウムを原子レベルで混ぜ合わせた新合金を開発し、この合金がロジウムを置き換えて余りある優れた材料であることを見いだしている。

2．研究の目的

本研究では、多元素高エントロピー効果により、多くの元素種を固溶化させることで、新しいナノ固溶合金を開発すると共に、革新的な触媒機能の創成を行う。研究代表者が独自に開発した、超臨界ソルボサーマル連続フロー合成法により、多種金属元素を原子レベルで融合させ、新元素、新物質、新材料の探索を徹底的に行う。具体的にはこれまで誰も成功していない、1）貴金属8元素からなる高エントロピー固溶ナノ合金（Pd-Rh-Ru-Pt-Ir-Os-Ag-Au）の作製、2）貴金属-卑金属12元素からなる高エントロピー固溶ナノ合金（例：Pd-Rh-Ru-Pt-Ir-Os-Ag-Au-Fe-Co-Ni-Cu）の作製、3）貴金属-卑金属-軽元素16元素からなる高エントロピー固溶ナノ合金（例：Pd-Rh-Ru-Pt-Ir-Os-Ag-Au-Fe-Co-Ni-Cu-B-C-N-P）の作製に挑戦する。さらに、プロセス・インフォマティクスの適用により、一気通貫型の革新的プロセス開発を行う。本研究開発により、人間の経験知からでは獲得出来ない、個々の触媒反応に関する「元素の特徴・特性」について機械学習を通して知り得るものと期待される。「非平衡合成法を極限まで駆使し、多元素化により配置エントロピーを極限まで増大させたら、任意に選んだ幾つかの元素を任意の割合において原子レベルで混ぜ合わせることが果たして出来るのか？」が、研究課題の核心をなす学術的「問い」である。

3．研究の方法

主に前半の2カ年間はナノ合金の非平衡合成法の開発を行う。また、配置エントロピーを増大させて、不安定な非平衡状態を熱力学的な安定相に移行させることも合わせて実施する。以上の事項の達成のために、固溶ナノ合金合成用スラリー対応型超臨界ソルボサーマル連続フロー装置の開発を行う。また後半の3カ年間は、開発した超臨界ソルボサーマル連続フロー装置を用いて、貴金属8元素からなる高エントロピー固溶ナノ合金、貴金属-卑金属12元素からなる高エントロピー固溶ナノ合金、貴金属-卑金属-軽元素16元素からなる高エントロピー固溶ナノ合金の合成などに挑戦し、様々な元素の組合せと組成比を変えた合金の作製を行う。また、作製した多元素固溶ナノ合金の構造評価、基礎物性評価、熱安定性評価、触媒活性評価を行う。さらにプロセス・インフォマティクスの基盤となるデータの整備と手法の開発に取り組む。具体的には、原子レベルの構造情報を参照しつつ、固溶型ナノ合金を的確に理論モデル化し、並列化第一原理計算により電子状態や金属間距離、混合・偏析状態などの固溶型ナノ合金の電子・原子レベル構造データを蓄積する。蓄積したデータに基づき、有限温度下における多元素ナノ合金中の安定元素配置を高速に予測するための手法を開発する。触媒活性についても、第一原理計算やニューラルネットワーク

ポテンシャルに基づき高速に予測するための手法を構築し、高機能化に向けた理論予測を行う。超臨界・亜臨界ソルボサーマル連続フロー合成の各種条件（元素種、金属塩種、還元剤、温度、圧力、流速など）をインプット・パラメータとして機械学習し、触媒活性を予測する手法を開発する。後半の3カ年間は、プロセス・インフォマティクスによって安定で高活性な触媒の創製に取り組む。本格稼働する合成実験のデータに加えて、多数の第一原理計算データに基づき予測した多元素ナノ合金の安定性や触媒活性、ならびに連続フロー合成の各種条件もインプット・パラメータとして用いたプロセス・インフォマティクスを実施し、実験とプロセス・インフォマティクスのフィードバックサイクルを繰り返す。

4. これまでの成果

令和2~3年度において、本研究の主軸となるスラリー対応型超臨界ソルボサーマル連続フロー装置の開発を行った。これまで、バッチ式の非平衡合成条件下で新規固溶ナノ合金を合成してきた過程で得られた知見を活かし、世界初となる装置を設計・導入した。本装置では、40 MPa、500 までの合成条件を実現することが可能である。この装置を用いると、様々な金属イオンが溶けている溶媒を瞬時に超臨界・亜臨界流体に移行させ、高温・高圧下で各金属イオンを瞬時に金属原子に還元・合金化し、瞬時に室温に冷却させて1 nm 級の固溶合金を合成することが出来る。また、本装置はロボットを用いた自動スラリー作製装置を搭載しており、連続運転を行うことで、これまで1日1サンプルが限度であった多元素ナノ合金触媒の合成が1日に20サンプル程度まで合成可能となる。令和4年度からは、本装置を本格運用し、得られた触媒の合成条件と性能をデータとしてインフォマティクスを用いることによって材料開発を推進し、多元素化の組み合わせ爆発を回避する。

5. 今後の計画

超臨界・亜臨界ソルボサーマル連続フロー合成の各種条件（元素種、金属塩種、担体種、還元剤、温度、圧力、流速など）をインプット・パラメータとして、水電解反応、CO酸化反応、NO_x浄化、水素化反応などの触媒活性をアウトプット・パラメータとして機械学習させることによって、データ駆動型プロセス開発を実施する。インプット・パラメータを装置限界の極限まで広げ、合成失敗作も学習させることによって、人間の思考の常識を越える一気通貫型の材料開発が可能になるものと期待される。多元素ナノ合金の連続フロー合成に関するプロセス・インフォマティクス技術を基盤技術として確立するとともに、多元素酸化物など、金属以外の多元素系の物質探索にも展開できるよう機能拡張に取り組む。

6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

- (1) Noble-Metal High-Entropy-Alloy Nanoparticles: Atomic-Level In-sight into the Electronic Structure, *D. Wu, *K. Kusada, Y. Nanba, *M. Koyama, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, O. Seo, I. Gueye, J. Kim, L. Kumara, R. Singgapulige, O. Sakata, S. Kawaguchi, Y. Kubota, *H. Kitagawa, **J. Am. Chem. Soc.**, 144, 3365-3369 (2022).
- (2) Crystal Structure Control of Binary and Ternary Solid-Solution Alloy Nanoparticles with a Face-Centered Cubic or Hexagonal Close-Packed Phase”, *Q. Zhang, *K. Kusada, D. Wu, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, S. Kawaguchi, Y. Kubota, *H. Kitagawa, **J. Am. Chem. Soc.**, 144, 4224-4232 (2022).
- (3) Efficient Overall Water Splitting in Acid with Anisotropic Metal Nanosheets, *D. Wu, *K. Kusada, S. Yoshioka, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, Y. Chen, O. Seo, J. Kim, C. Song, S. Hiroi, O. Sakata, T. Ina, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kobayashi, *H. Kitagawa, **Nature Communications**, 12, 1145 (2021).
備考：投稿日が研究開始前だが、本特推の成果を追記して2021年11月26日に改訂した論文である。
- (4) Highly Stable and Active Solid-Solution-Alloy Three-Way Catalyst by Utilizing Configurational-Entropy Effect, *K. Kusada, D. Wu, Y. Nanba, *M. Koyama, T. Yamamoto, X. Q. Tran, T. Toriyama, S. Matsumura, A. Ito, K. Sato, K. Nagaoka, O. Seo, C. Song, Y. Chen, N. Palina, L. S. R. Kumara, S. Hiroi, O. Sakata, S. Kawaguchi, Y. Kubota, *H. Kitagawa, **Advanced Materials**, 33, 2005206 (2021).
- (5) Nonequilibrium Flow-Synthesis of Solid-Solution Alloy Nanoparticles: From Immiscible Binary to High Entropy Alloys”, *K. Kusada, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, K. Sato, K. Nagaoka, K. Terada, Y. Ikeda, Y. Hirai, *H. Kitagawa, **Journal of Physical Chemistry C**, 125, 458-463 (2021).

7. ホームページ等

http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/osscc/j_index.html