

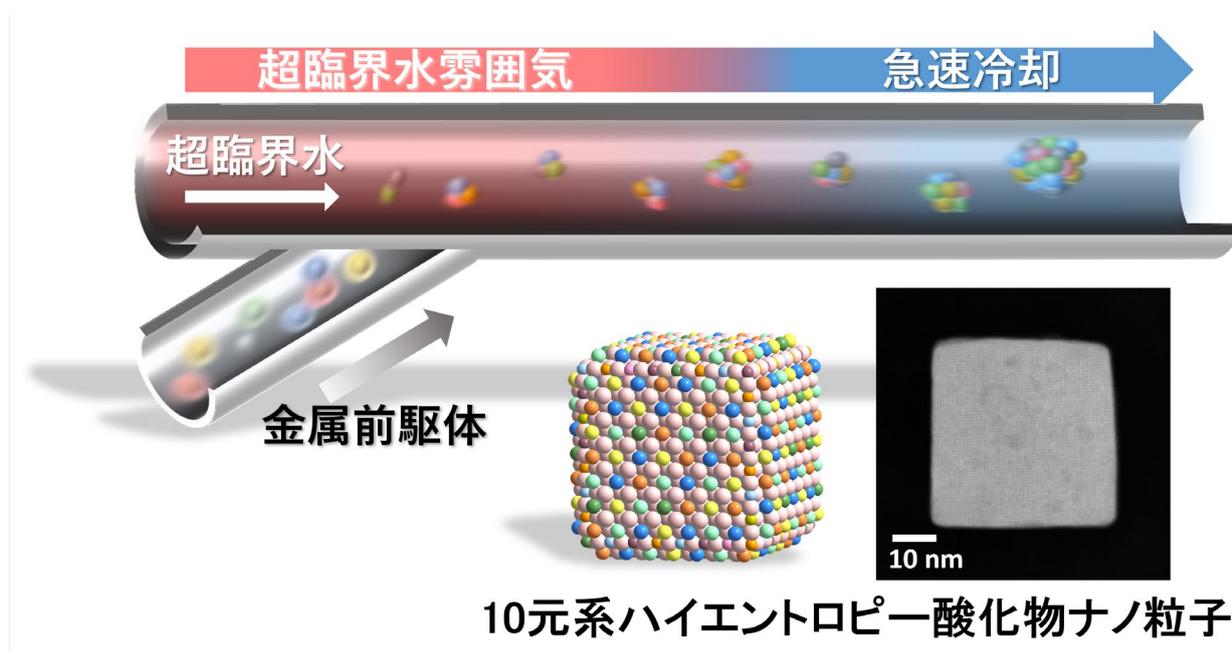
10 元系多元素酸化物ナノ結晶の瞬時合成

—1 秒未満で合成完了！焼成が不要な合成方法—

概要

京都大学 大学院理学研究科 北川 宏 教授、同大学 白眉センター 草田 康平 特定准教授（高等研究院/同研究科 連携准教授 兼任）らの共同研究グループは、10 種類の金属元素を含むペロブスカイト型ハイエントロピー酸化物（HEO）ナノ粒子の瞬時合成に世界で初めて成功しました。HEO は、多数の元素を混合することで新しい物性を発現させる近年注目されているハイエントロピー物質の一種で、イオン伝導体、触媒⁽¹⁾、熱電材料などとして研究されています。本研究では超臨界水フロー反応装置を用いることによって、急速加熱・冷却を実現し、一瞬で様々な性質を持つ異なる金属イオンが複合化した酸化物ナノ粒子を合成することに成功しました。本手法は他の金属イオンの組み合わせにも適用できると考えられ、今後、触媒をはじめとした酸化物ナノ粒子の性能向上が期待されます。また、従来の合成手法では得られなかった新たな元素の組み合わせも可能となり、新しい酸化物ナノ物質の開発につながります。現在、これらの成果を広く社会に提供するために、企業との共同研究や試料提供を進めています。

本成果は、2023 年 12 月 28 日（現地時間）に米国の国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」にオンライン掲載されました。



超臨界水フロー反応装置と得られた 10 元系ハイエントロピー酸化物ナノ粒子のイメージおよび、その電子顕微鏡像（右下）。粒子のイメージで異なる色の球は異なる元素を表す。

1. 背景

ハイエントロピー酸化物 (HEO) とはハイエントロピー合金に代表されるハイエントロピー物質の一種であり、2015 年に初めて報告された物質群です。ハイエントロピー材料のアイデアは、通常の合金や化合物よりも複雑な元素の組み合わせによって新しい物性を発現させることにあります。これにより、物質がより高い耐久性、熱伝導率、触媒活性などを持つ可能性があります。最初に研究が加速したハイエントロピー合金は、5 種以上の元素を原子レベルでおよそ等しい比率で混合した合金のことです。この合金は従来の合金に比べて多種の原子が結晶格子内の原子位置において乱雑に配置されるため（配置のエントロピーが大きい）、機械的特性や耐熱性に優れ、高い耐腐食性を示すとして、高温ガスタービンやエンジン部品などの高温構造材料などとして研究が行われています。また、ごく最近、数ナノメートルの粒子径をもつナノ合金として、触媒応用の面などで開発が進んでいる材料ですが、いまだ分かっていない点も多くある新物質群といえます。HEO も同様に多種の元素が原子レベルで混合（固溶）した物質であり、近年、イオン伝導体や触媒、超伝導体、熱電材料として研究されています。

我々は 2020 年に、白金族 6 元素全て（白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru)、オスmium (Os)）を均一に混合したナノメートルサイズの白金族ハイエントロピー合金を、2022 年に貴金属 8 元素（白金族元素 + 金 (Au)、銀 (Ag)）から成る貴金属ハイエントロピー合金、2023 年に IV 族から XV 族の元素 15 種を含む超ハイエントロピー合金ナノ粒子を世界で初めて合成し、それらが電気化学的アルコール酸化反応や水素発生反応に対して極めて高い活性を示すことを報告しました。今回、さらに多元素ナノ物質開発を推進するため、これまでに培った合成技術に超臨界水⁽²⁾を用いることで HEO の合成手法を開発しました。

ペロブスカイト型酸化物は、化学式が ABO_3 で表され、A および B がそれぞれ異なる金属元素の金属酸化物です (図 1)。一般的なペロブスカイト構造は、立方晶格内に配置された酸素イオン (O^{2-}) を中心に、A サイトに置かれた大きな陽イオン (A^{3+}) と、B サイトに置かれた小さな陽イオン (B^{2+}) から構成されます。この構造を有する酸化物材料は多数あり、様々な魅力的物性を示し、触媒、酸素イオン電導体、磁性材料、誘電体、光学材料などとして研究されています。例えば、チタン酸バリウム ($BaTiO_3$) やチタン酸カルシウム ($CaTiO_3$) は強誘電性を示し、セラミックコンデンサ材料として電子機器で利用されています。また、ランタン酸化鉄 ($LaFeO_3$) 系は自己再生機能を持つ触媒として排ガス浄化触媒として研究されています。今回、 $LaFeO_3$ 系ペロブスカイト型酸化物にアルカリ土類金属であるカルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、3d 遷移金属のマンガン (Mn)、コバルト (Co)、白金族の Ru、Pd、Ir と性質の大きく異なる 8 つの元素を混ぜることに挑戦し、その触媒特性を調べました。

2. 研究手法・成果

10 元系ペロブスカイト型酸化物ナノ粒子は、超臨界フロー合成装置により合成しました。これまで当研究グループは、フロー合成装置を用いて、金属イオンを還元剤で還元して、従来バルクでは混ざらないと考えられてきた金属の組み合わせを中心に、原子レベルで混ざった（固溶体）ナノ合金を開発してきました。今回は類似の手法を用いて、超臨界水を用いることで、金属 10 元素を均一に原子レベルで混合し、10 元系ペロブスカイト型酸化物ナノ粒子の作製に成功しました。具体的には、背圧弁を備えたフロー合成装置で水を加圧して加熱することにより、超臨界水を作り、そこに各金属イオンを含んだ溶液をポンプで注入することによって、非平衡状態で 10 種の金属イオンを瞬間的に酸化・混合します。超臨界水に注入された金属イオンが析出、脱水されることにより酸化物ナノ粒子が形成され、瞬時に冷却されることにより、ナノサイズの HEO 粒子が合成

されました。リアクターの流路、反応溶液の流速、を考慮すると、1秒もかからずに HEO ナノ粒子が合成できることがわかりました。

ナノ粒子の結晶構造は、原子分解能走査透過型電子顕微鏡⁽³⁾および大型放射光施設 SPring-8⁽⁴⁾における放射光粉末 X 線回折により明らかにしました。各金属イオンはそれぞれ異なるイオン半径、価数を持ちますが、このペロブスカイト型 HEO ナノ粒子では、La、Ca、Sr、Ba が A サイトに、Fe、Mn、Co、Ru、Ir が B サイトに、Pd が A、B サイトに無秩序に存在することがわかりました（図 2）。

さらに、CO 酸化反応触媒活性を固定床流通式の高ス反応装置を用いて調べました。10 元素 HEO ナノ粒子は同様の条件下で、同じペロブスカイト型の LaFeO₃ ナノ粒子に比べ低温で高い活性を示すことが明らかとなりました。面白いことに、10 元素 HEO ナノ粒子は 100°C 以下の低温でも CO 酸化活性を示しました（図 3）。この低温領域での反応メカニズムを解明するため、酸素同位体 ¹⁸O を用いた試験を行ったところ、低温領域では C¹⁶O₂ が主に観測され、気相の酸素ではなく、10 元素 HEO ナノ粒子中に含まれている格子酸素が反応に寄与していることが明らかとなりました。つまり、ハイエントロピー化することによって、格子内酸素の活性が高くなっていることが示唆されました。これは多元化による局所的な格子の歪みやカチオンサイトの多様な酸化状態に由来すると考えられます。

3. 波及効果、今後の予定

今回、アルカリ土類金属、ランタノイド金属、3d 遷移金属、貴金属を含む 10 元素を単一の酸化物として自在に原子レベルで混合する技術を確認したことで、多様な組み合わせの金属原子を任意の組成で均一に混合する技術の確立に大きく一歩近づきました。これにより、従来から触媒や触媒担体として使用されている酸化物ナノ粒子の性能を更に向上できる可能性が大きく広がりました。また、金属イオンを自在に制御することにより、これまでのバルクの状態図に縛られた限られた範囲内での材料開発ではなく、多種多様な元素の組み合わせやこれまで混合することのできなかつた組み合わせを選択することが可能になるかもしれません。しかしながら、HEO ナノ粒子は物質として研究され始めた歴史は浅く、さらにその触媒としての利用はまだ始まったばかりで、不明なことばかりです。HEO は構成元素が多く、その複雑さから、実験のみで全ての組成を網羅することが困難であり、更なる理論的なサポートが求められます。しかしながら、その複雑さゆえに効率的な理論的手法や適切な構造モデルがまだ確立されておらず、触媒反応メカニズムの解明および、触媒デザインにはこれらの成熟も必要となります。しかしながら、熱的および化学的安定性と、多種の元素が織成す多彩な表面構造をもつ HEO は、従来の触媒では達成されなかつた複雑な高難度触媒反応において、高活性と高耐久性を兼ね備える夢の触媒となる可能性を秘めています。

現在、京都大学はこれら成果を広く社会に提供することを目的に、複数の企業との共同研究やエンドユーザー向けの試料提供を進めています。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 さきがけ「金属ナノ粒子における原子の三次元自在配列技術の構築」（研究代表者：草田康平、研究開発期間：令和 2 年 12 月～令和 6 年 3 月、JPMJPR20A3）、日本学術振興会 科学研究費助成事業 特別推進研究「非平衡合成による多元素ナノ合金の創製」（研究代表者：北川 宏、研究開発期間：令和 2 年 8 月～令和 7 年 3 月）、及び、文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム事業の九州大学超顕微解析研究センター「微細構造解析プラットフォーム」の支援を受けて実施しました。

<用語解説>

- (1) **触媒**：触媒自体は反応の前後で変化しないで化学反応を促進する物質のことです。厳密には、触媒はその反応に対して何らかの相互作用を生じ、反応中に触媒自身も変化します。これによって反応の経路を変え、反応を促進することができます。反応した後、触媒は元に戻ることで、結果的に触媒自体は見かけ上変化しません。
- (2) **超臨界水**：超臨界状態の水です。超臨界状態とは、臨界点以上の温度・圧力下においた物質の状態のことで、気体と液体の区別がつかない状態といわれ、気体の拡散性と、液体の溶解性を持ちます。水の場合、22.1 MPa、374°C以上の状態です。
- (3) **原子分解能走査透過型電子顕微鏡**：透過型電子顕微鏡の1つです。集束レンズによって細く絞った電子線プローブを試料上で走査し、各々の点での透過電子を検出することで原子の像を得ます。空間分解能が原子サイズよりも小さいため、原子レベルでの粒子の観察を可能とします。本研究では九州大学超顕微研究センターの JEM-ARM200CF を利用しました。
- (4) **大型放射光施設 SPring-8**：兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、利用者支援などは高輝度光科学研究センター（JASRI）が行っています。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV（ギガ電子ボルト）に由来します。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、指向性が高く高輝度な電磁波のことです。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジーやバイオテクノロジー、産業利用まで幅広い研究が行われています。

<研究者のコメント>

これまでナノ合金を多元素化することに成功しており、その触媒としての性能が向上することを見出してきましたが、その知見を活かし、HEO ナノ粒子の合成にも成功できました。元素数を増やすことで問題が複雑化し、メカニズム解析など困難になっていきますが、今後、成果を増やしていくことで、その解明に挑戦していきたいと考えています。そして、合金と酸化物の両方から、さらなる物質開発を推進し、現在問題となっているエネルギー問題や環境問題をはじめとした社会問題に貢献できる発見ができるよう研究を行います。（草田康平）

<論文タイトルと著者>

タイトル： Denary High-Entropy Oxide Nanoparticles Synthesized by Continuous Supercritical Hydrothermal Flow Process（超臨界水連続フロー法による 10 元系ハイエントロピー酸化物ナノ粒子の合成）

著者： Shota Hanabata, Kohei Kusada, Tomokazu Yamamoto, Takaaki Toriyama, Syo Matsumura, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, Yoshihide Nishida, Masaaki Haneda, and Hiroshi Kitagawa

掲載誌： *Journal of the American Chemical Society*

DOI： <https://doi.org/10.1021/jacs.3c07351>

<参考図表>

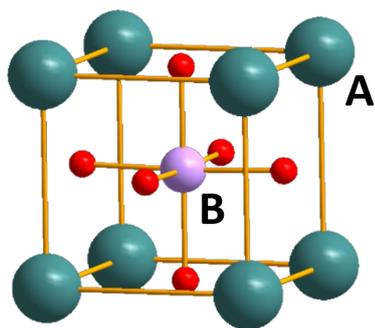


図1 ペロブスカイト型構造。緑がAサイトの陽イオン、紫がBサイトの陽イオン、赤が酸化物イオン (O^{2-}) を示す。

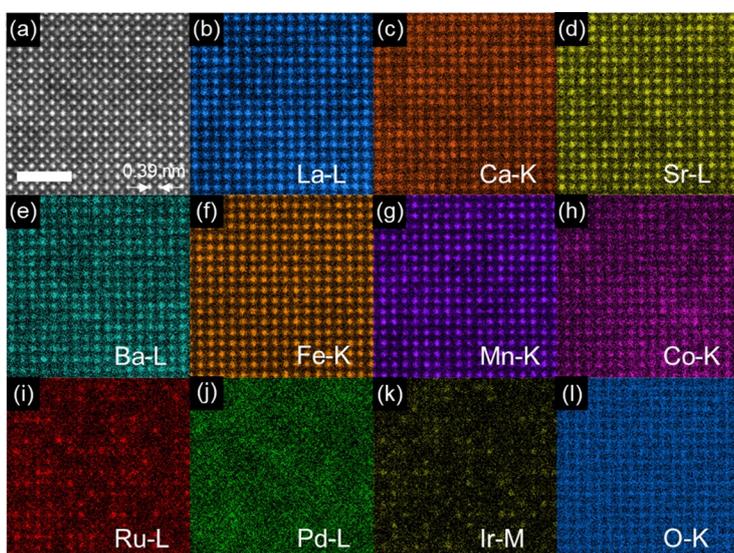


図2 走査透過型電子顕微鏡観察によって得られた10元素HEOナノ粒子の環状暗視野像(a)と元素マップ(b)–(l)：10元素すべてが存在していることが分かる。スケールバーは2 nmを示す。

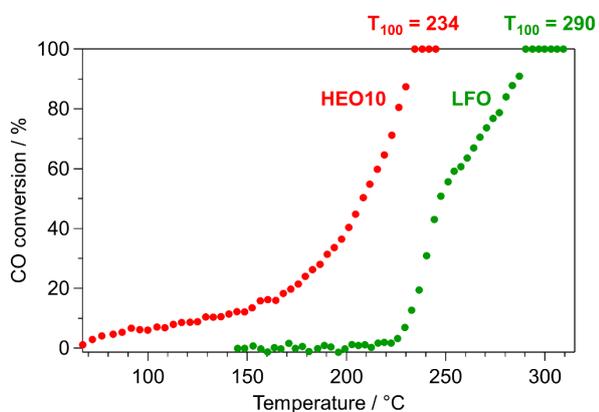


図3 CO酸化触媒特性：CO転化率の温度依存性の比較。10元素HEO (HEO10)の方が、 $LaFeO_3$ に比べ低温で転化率が上昇する。