

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔令和5（2023）年度 中間評価用〕

令和5年3月31日現在

研究期間：2021～2025
課題番号：21H05010
研究課題名：超臨界水熱合成によるハイエントロピー・ナノセラミクス創成
研究代表者氏名（ローマ字）：阿尻 雅文（ADSCHIRI Tadafumi）
所属研究機関・部局・職：東北大学・材料科学高等研究所・教授
研究者番号：60182995

研究の概要：本研究では、超臨界法に特徴的な歪・無秩序性の発生機構を解明し、その合成基盤を確立する。電子・酸素イオン伝導性の発現機構について、放射光測定と計算科学により原理解明を図り、設計基盤構築を行う。これらの結果から、低温廃熱による水素製造や特異的電子状態を利用した光触媒・環境触媒開発を行い、CO₂排出ゼロに貢献する新化学プロセスの創成を図る。

研究分野：化学工学

キーワード：超臨界；放射光科学；ナノサイズ効果；金属酸化物；格子歪

1．研究開始当初の背景

従来、気・液・固相プロセスで行われてきた材料合成を超臨界相で行えば、新材料を創成できる。最近、超臨界相合成により、巨大歪・欠陥を有するナノ粒子（ハイエントロピー・ナノセラミクス）が生成し、その特異な構造により低温での電子・酸素イオン伝導性が3桁以上も大きいことが新たに見出された。この現象は既知の「量子サイズ効果」とは異なっており、新学術の創成も期待される。

本研究では、超臨界法に特徴的な歪・無秩序性の発生機構を解明し、その合成基盤（歪制御）を確立する。電子・酸素イオン伝導性の発現機構について、原子観察技術、放射光測定と計算科学を融合させ原理解明を図る。の結果から、新化学プロセスの創成を図る。特に低温廃熱による水素製造、廃棄物ゼロ CO₂ 化学サイクル、特異的電子状態を利用した光触媒、環境触媒の開発を検討する。

2．研究の目的

本研究では、ハイエントロピー・セラミクスに特徴的な歪・欠陥構造に対する1)生成機構解明、2)機能発現の原理解明、3)新化学機能を発現に焦点を当てる。超臨界法に特徴的な歪・無秩序性の発生機構を解明し、その合成基盤を確立するとともに、その電子・酸素イオン伝導性の発現機構について、放射光測定と計算科学により原理解明を図り、設計基盤構築を行う。これらの結果から、CO₂排出ゼロに貢献する新化学プロセスの創成を図る。

3．研究の方法

超臨界水熱合成場で得られる微小有機修飾ナノ粒子の歪・欠陥の生成と消失に焦点を当て、時間とともに成長・再配列する過程を追跡するため、高速混合・急速冷却クエンチ法として導入する。生成するナノ粒子の歪・欠陥の生成と消失の速度論解明を図る。

歪度・欠陥導入の異なるハイエントロピー・ナノセラミクスについて、放射光分析により、歪・欠陥量・分布評価、そして歪と酸素イオン伝導性・電子状態の評価を行い、歪と有機修飾、歪と機能との関係を探る。また、ハイエントロピー・ナノセラミクスの低温での酸素貯蔵能評価および移動速度評価を行う。

超臨界条件下で合成された巨大歪を導入したハイエントロピー・ナノセラミクスについて、光触媒活性の変化を検討する。また、ハイエントロピー・ナノセラミクスを利用したリサイクル・改質反応・水素製造プロセスの研究を行う。

4. これまでの成果

超臨界水熱合成場で得られる微小有機修飾ナノ粒子の歪・欠陥の生成と消失に焦点を当ててナノ材料合成の研究を行った。反応時間とともに成長・再配列する過程を追跡するため、高速混合・急速冷却クエンチが可能な流通式装置を作成した。従来と比較してより短時間で的高速クエンチを達成し、生成物の構造のミリ秒単位での変化を評価した。CeO₂ナノ粒子の合成をモデル反応系として、ミリ秒単位の制御を行うことで最も小さい場合には2 nm以下の超微細粒子が得られた。粒子径と反応時間の関係から、核発生および成長過程のデータを取得し、反応物の転化率測定の結果と合わせて考察することにより、ナノ粒子の形成初期の機構が古典的核生成理論だけでは説明できず、非古典核発生（核発生後の凝集）が大きく寄与していることを明らかにした。ナノ粒子生成過程における結晶の歪を評価したところ、4 nm以下の粒子について、結晶格子が大きく膨張することが明らかとなった。放射光X線吸収分光により、大きな歪を含む超微細粒子の化学状態解析を行ったところ、酸素欠損は少なく、サイズが極めて小さい場合を含めてCeは4価の化学状態を取っていた一方で、酸素は構造歪の影響を受けて、4 nm以下の微細粒子については、対称性の乱れた多様な化学状態を取っていることが明らかとなった。核生成直後結晶化するまで対称性の低い乱れた状態を取っており、非古典的核発生（核の衝突・融合によるナノ粒子発生）により粒径が大きくなるとともにバルクに近いナノ結晶へと変化していることが分かった。

5. 今後の計画

ナノ粒子合成については、CeO₂以外のZrO₂やTiO₂などの金属酸化物や、CeO₂への金属ドーピングの系で、3 nm以下の超微細粒子を合成し、その生成機構を解明するとともに、ナノサイズ化による新規物性発現の可能性を検討する。放射光実験を行い、超微細粒子の電子状態の解明を行う。加えて、超微細粒子の熱的安定性・焼結性に着目し、非古典的核生成と関連付けながら、超微細粒子の焼結に関する速度論的研究を行う。さらに、光物性や磁性など、超微細化により期待される新規物性発現の可能性について研究を行う。

6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

* Adschiri, T., Takami, S., Umetsu, M., Ohara, S., Naka, T., Minami, K., Hojo, D., Togashi, T., Arita, T., Itoh, M., Taguchi, M., Aoki, N., Seong, G., Tomai, T., Yoko, A.

“Supercritical Hydrothermal Reactions for Material Synthesis”

Bulletin of the Chemical Society of Japan, **96(2)**, 133–147 (2023)

Omura, Y., Yoko, A., Seong, G., Nishibori, M., Ninomiya, K., Tomai, T., * Adschiri, T.

“Uniform Organically Modified CeO₂ Nano-Particles Synthesized from Carboxylate Complex under Supercritical Hydrothermal Conditions: Impact of Ce Valence”

The Journal of Physical Chemistry C, **126(13)**, 6008–6015 (2022)

* Yoko, A., Kamonvarapitak, T., Seong, G., Tomai, T., * Adschiri, T.

“Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic-Modified Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ} (0 ≤ x ≤ 1) Nanoparticles as a Low-Temperature Oxygen Carrier”

ChemNanoMat, **8(4)**, e202100495 (2022)

7. ホームページ等

https://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/ajiri_lab/