



## 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

東北大学・材料科学高等研究所・教授

あじり

阿尻

ただふみ

雅文

研究課題番号： 21H05010

研究者番号： 60182995

研究期間： 令和3年度～令和7年度 研究経費（期間全体の直接経費）： 144,300千円

キーワード： 超臨界水、歪、ナノ粒子、イオン伝導

### 【研究の背景・目的】

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（超イオン伝導）ことが新たに見出された。機構解明により更なる高機能化も可能であり、従来不可能だった低温廃熱を利用する化学反応も期待でき、産業社会インパクトが大きい。この現象は既知のナノテク「量子サイズ効果」機構とは異なっており、新たな学術の創成も期待される。

本研究では、超臨界水反応場で生成され巨大歪・欠陥をもつナノ粒子（ハイエントロピー・ナノセラミクス）の生成機構を解明し、歪の導入度を制御したナノ粒子合成の設計基盤を構築する。また、歪・欠陥に起因した低温超イオン伝導の発現原理の解明（新たな学理構築）を図る。それに基づき、エネルギー・環境社会の実現に寄与する特異化学現象の化学反応の低温改質プロセス、ケミカルリサイクルプロセス開発、新規光触媒等への応用展開を図る。

### 【研究の方法】

本申請の3つの研究領域は相互に連携する。

1) 超臨界反応とハイエントロピー・ナノセラミクスの生成機構解明（新材料創成）

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（短時間でのクエンチ）と消失（成長ともなう原子再構成）に焦点を当てる。

2) 無秩序巨大歪と新機能発現の原理解明（新たな材料科学創成）

A) 歪・欠陥量・分布評価および、酸素イオン伝導性・電子状態の関係

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、材料系の放射光 XANES、EXAFS 観測により、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。

B) 新規構造表現の導入と構造―機能（イオン伝導、電子状態）相関の解析

歪や欠陥のような無秩序構造に対し、最新の数学・離散幾何学ホモロジーは新たな構造表現を可能にした。AIMRの数学グループと共同で、構造―機能（イオン伝導、電子状態）相関を得、その相関に潜む原理解明に計算科学を導入する。本研究では多種金属 Dope

の効果を評価し、阿尻の実験的評価と比較を行う。上記の歪・欠陥構造とイオン伝導・電子状態との相関を原理へと結びつける。

3) ハイエントロピー・ナノセラミクスの応用化学（新技術創成・社会貢献）

A) 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電子バンド構造の変化を明確にするとともに、光触媒活性の変化を検討する。

B) ケミカルループプロセス（2塔間粒子循環）を用いた吸熱反応の速度論評価を行い、ハイエントロピー・ナノセラミクスの特性を明らかにしつつ、400°C以下の低温廃熱を利用し、CO<sub>2</sub>ゼロ・完全プラスチックリサイクルが可能であることを示す。

反応器 I  $M(\ ) + H_2O = M(O) + H_2$

反応器 II  $M(O) + \text{炭化水素} = M(\ ) + H_2 + CO_2$

### 【期待される成果と意義】

本研究では、①超臨界法に特徴的な歪・無秩序性の発現機構を解明し、その合成基盤（歪制御）を確立。②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、光電測定と計算科学を融合させ原理解明を図り、最先端の数学・離散幾何学（ホモロジー等）を導入し、構造―機能相関（設計基盤構築）を図る。①②の結果から、新化学プロセスの創成を図る。特に③低温廃熱による水素製造、廃棄物ゼロCO<sub>2</sub>化学サイクル、特異的電子状態を利用した光触媒、環境触媒を開発し、CO<sub>2</sub>ゼロ化学サイクル社会構築に貢献する。

### 【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- ・ Zhang, J., Kumagai, H., Yamamura, K., Ohara, S., Takami, S., Morikawa, A., Shinjoh, H., Kaneko, K., Adschiri, T., Suda, A. "Extra-low-temperature oxygen storage capacity of CeO<sub>2</sub> nanocrystals with cubic facets" Nano Letters, 11(2), 361–364 (2011). DOI: 10.1021/nl102738n
- ・ Hao, X., Yoko, A., Chen, C., Inoue, K., Saito, M., Seong, G., Takami, S., Adschiri, T., Ikuhara, Y. "Atomic-Scale Valence State Distribution inside Ultrafine CeO<sub>2</sub> Nanocubes and Its Size Dependence" Small, 14(42), 1802915/1–8 (2018). DOI: 10.1002/smll.201802915

### 【ホームページ等】

[https://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/ajiri\\_lab/index](https://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/ajiri_lab/index)