



Press RELEASE ご取材案内

配布先: 文部科学記者会, 科学記者会, 名古屋教育記者会

報道各社:科学部・社会部 ご担当者各位

2025年7月23日

早稲田大学名古屋大学

液体ガリウムを使ってハイエントロピー酸化物超薄膜を作る

歪みの効果で高率的な酸素発生反応を実現

【発表のポイント】

- 液体ガリウム上に形成される酸化ガリウム層に,5種類のハイエントロピー酸化物(HEO)**1 超 薄膜を形成させることに初めて成功しました。
- 酸化ガリウム層が多くの金属イオンと高い親和性を有することを活用することで、ハイエントロ ピー酸化物超薄膜の汎用的な作製法を開発しました。
- ハイエントロピー酸化物超薄膜への歪みの導入により、酸素発生反応(OER)^{※2}の自由エネルギー障壁を下げ、酸素発生反応に高い活性を示す電極触媒を得ることができました。
- 様々な組成のハイエントロピー酸化物超薄膜を得ることができる本手法は, 触媒や電池などへ応 用可能な材料の開発につがなります。

ハイエントロピー酸化物(HEO)は 5 種類以上の金属元素を均一に含むことにより,単一の材料では 実現が難しい高い化学安定性,触媒活性,電気化学的特性などを同時に発現できることが期待されてお り,次世代の触媒材料やエネルギーデバイス材料として有望視されています。しかし,その構造的複雑 さゆえに, HEO の超薄膜の合成は依然として大きな課題となっていました。

早稲田大学 理工学術院 菅原義之(すがはらよしゆき)教授,名古屋大学大学院工学研究科 山内悠輔(やまうちゆうすけ)卓越教授らの研究グループは,液体ガリウムの上に自然に形成される酸化ガリウム層を用いて、HEO 超薄膜の合成を実現しました。液体ガリウム上の酸化ガリウム層が多くの金属イオンと強い親和性を持つことを利用し、5種類の金属イオンを表面に取り込んだ後、HEO 超薄膜へと変換しました。変換時にはガリウムから酸化ガリウムが生成し、この時 HEO 超薄膜に導入される歪みにより酸素発生反応(OER)の自由エネルギー障壁を低下させることがわかりました。HEO 超薄膜が持つ、大きな表面積と多くの活性サイトも反応効率の向上に寄与します。結果として、酸化ガリウム上のHEO 超薄膜は非貴金属電極触媒として優れた OER への触媒活性を示しました。本研究は、酸化ガリウム層が HEO 合成の優れた基板であることを示しています。

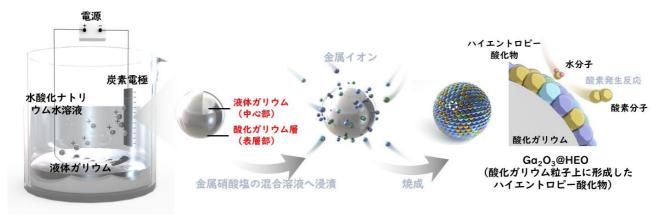


図1 液体ガリウムを用いたハイエントロピー酸化物の形成プロセス





キーワード:

ハイエントロピー酸化物,液体ガリウム,酸素発生反応,電極触媒,歪み

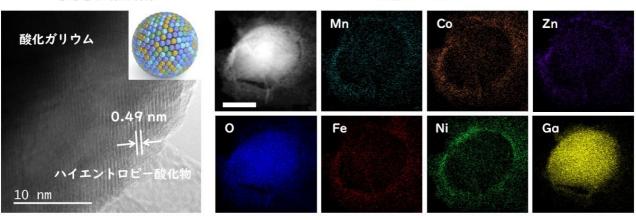
(1) これまでの研究で分かっていたこと

5種類以上の金属を含む HEO は、多様な組成が可能であることから、単一の材料では実現が難しい高い化学安定性、触媒活性、電気化学的特性などを同時に発現できることが期待されており、次世代の触媒材料やエネルギーデバイス材料として有望視されています。一方、触媒に関しては、バルク材料と比べて、ナノサイズで低次元な触媒は高い活性を示し、二次元材料では基板により活性が向上することが知られています。しかしながら、HEO に関しては、バルク材料やナノ粒子に関する研究報告は数多く存在する一方で、薄膜の合成や基板を利用した触媒活性の向上に関する研究は限られていました。特に、ナノメートルスケールの厚みをもつ HEO 超薄膜の作製においては、構成する金属元素がそれぞれ性質や原子半径などの物理的特性を異にするため、加熱や成膜の過程で特定の元素が偏在したり、分離したりする傾向があります。その結果、すべての金属を凝集させることなく均一に分散させ、さらに安定した数ナノメートル厚の薄膜として形成するには、極めて高度な技術が要求されるという課題がありました。

(2) 新たに実現しようとしたこと、明らかになったこと

本研究では、HEO 超薄膜の合成手法を開発し、得られた HEO 超薄膜が酸素発生反応の電極触媒として優れた活性を示すことを見出すことで、本手法の有効性を示しました。その実現のために、液体ガリウム上の酸化ガリウム層が多くの金属と高い親和性を示すことを活用し、超薄膜形成のための"基板"として用いました。酸化ガリウム層に集積された金属イオンを、熱処理により酸化し、HEO 超薄膜を得ました。透過型電子顕微鏡を用いた元素マッピング分析で、5つの金属が液体ガリウムから生じた酸化ガリウムの外側に集積されている様子がわかります(図 2)。制御された金属イオンの吸着により、HEO 超薄膜の厚みを 10 nm 程度まで減少させることができました。酸化ガリウム層と金属イオンとの高い親和性は、相分離を防いで HEO 単一相の形成を促すとともに、液体ガリウムから生じる酸化ガリウムと HEO 超薄膜との間の強い相互作用をもたらしています。その結果、生成したに HEO 超薄膜は歪みが導入されました。HEO 超薄膜を酸素発生反応の電極触媒として評価したところ、標準的に用いられる酸化ルテニウムより優れた活性を示しており、これはナノサイズの低次元物質であること、ハイエントロピー効果、歪みの効果によるものと考えられました。

透過電子顕微鏡像



元素マッピング

図 2 酸化ガリウム粒子上に形成した HEO の電子顕微鏡観察, 及び元素マッピング





(3)研究の波及効果や社会的影響

本研究で開発した HEO 超薄膜が優れた電極触媒であることから、水の電気分解による水素製造においてボトルネックとなる酸素発生反応の改善に貢献します。また、本手法が様々な組成の HEO 超薄膜 作製に応用可能であることから、HEO 超薄膜の電池や触媒への応用への利用を促します。

(4)課題,今後の展望

本手法により、様々な組成の HEO 超薄膜へ展開可能なことから、電池や触媒以外の応用が実現することが期待されます。

(5)研究者のコメント

本研究は、複数の金属元素を吸着・固定化できる材料として液体ガリウム表面の酸化ガリウム層が有効であることを見出しました。そして液体金属ガリウム表面の酸化ガリウム層を"基板"として用いることで、HEO 酸化物超薄膜を容易に合成し、これを電気化学触媒に応用することが可能となりました。本研究は、液体ガリウムとその表面の酸化ガリウム層の広い応用の可能性を示しています。

(6) 用語解説

※1 ハイエントロピー酸化物(HEO)

5種類以上の陽イオンをほぼ等モル比で単一の構造の中に含む酸化物。

※2 酸素発生反応(OER)

水の電気分解において、水あるいは水酸化物イオン(OH⁻)が酸化されて酸素が発生する反応。電気分解によって水から水素を効率的に製造するためには、酸素発生反応の反応速度を向上させることが必要とされている。

(7) 論文情報

雑誌名: Nature Communications

論文名: A universal approach for ultrathin high-entropy oxides regulated by Ga_2O_3 layers for oxygen evolution reaction

執筆者名(所属機関名): Wenyang Zhang(早稲田大学), Huixin Jin(東京理科大学)*, Yanna Guo(早稲田大学), Yinghao Cui, (早稲田大学) Jingyu Qin(山東大学), Jianxin Zhang(山東大学), Yusuke Yamauchi(名古屋大学・クイーンズランド大学)*, and Yoshiyuki Sugahara(早稲田大学)*

*: 責任著者

掲載日時: 2025年7月19日

掲載 URL: https://www.nature.com/articles/s41467-025-60399-9

DOI: https://doi.org/10.1038/s41467-025-60399-9

(8)研究助成

研究費名: JST-ERATO

研究課題名:山内物質空間テクトニクスプロジェクト研究代表者名(所属機関名):山内悠輔(名古屋大学)





プロジェクトマネージャー: 菅原義之(早稲田大学)

研究費名:科研費 特別研究員奨励費

研究課題名:ナトリウム含有傾斜 SEI を用いた高サイクル安定性カリウムイオン電池の設計

(24KF0072)

研究代表者名(所属機関名): 菅原義之(早稲田大学)