(19)日本国特許庁(JP)　　(12)公表特許公報(A)　　(11)公表番号
特表2024-505329
(P2024-505329A)
(43)公表日　令和6年2月6日(2024.2.6)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
C25B	*1/04 (2021.01)*	C25B	1/04	4K011
C25B	*11/052 (2021.01)*	C25B	11/052	4K021
C25B	*11/065 (2021.01)*	C25B	11/065	5H018
C25B	*11/081 (2021.01)*	C25B	11/081	
C25B	*11/077 (2021.01)*	C25B	11/077	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全65頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2023-536346(P2023-536346)
(86)(22)出願日　令和3年12月15日(2021.12.15)
(85)翻訳文提出日　令和5年8月9日(2023.8.9)
(86)国際出願番号　PCT/US2021/063487
(87)国際公開番号　WO2022/132883
(87)国際公開日　令和4年6月23日(2022.6.23)
(31)優先権主張番号　63/125,918
(32)優先日　令和2年12月15日(2020.12.15)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　520159592
ユニバーシティ オブ メリーランド，カレッジ パーク
アメリカ合衆国，メリーランド州 ２０７４２ カレッジ パーク リージェンツ ドライブ ７８０９ リー ビルディング ０１３４ ユーエム ベンチャーズ
(74)代理人　110002066
弁理士法人筒井国際特許事務所
(72)発明者　フー，リアンビン
アメリカ合衆国，２０８５４ メリーランド州，ロックビル，デモクラシー レーン １０４０７
(72)発明者　ヤオ，ヨンガン
アメリカ合衆国，２０７４０ メリーラ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　多元素化合物ナノ粒子およびシステムならびにその製造方法および使用

(57)【要約】
構造は、１つまたは多元素化合物（ＭＥＣ）ナノ粒子を含むことができる。各ＭＥＣナノ粒子は、１つ以上の元素を含む複数の部位を有することができる。各部位は、ＭＥＣナノ粒子の少なくとも１つの他の部位と化合物結合を形成することができる。１つ以上の化合物結合は、共有結合、イオン結合、または金属結合を含むことができる。各ＭＥＣナノ粒子は、少なくとも３つの異なる元素から形成することができる。例えば、１つ以上のＭＥＣナノ粒子は、多元素酸化物ナノ粒子、多元素炭化物ナノ粒子、多元素金属間ナノ粒子、または任意の他の種類の化合物ナノ粒子であり得る。

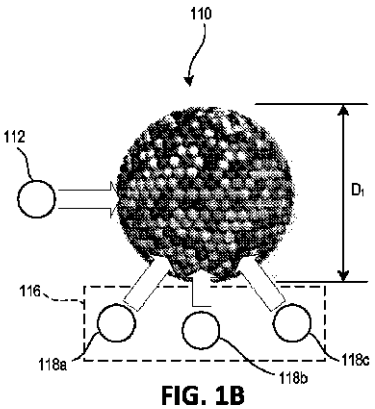


FIG. 1B

【特許請求の範囲】
【請求項１】
１つまたは複数の多元素化合物（ＭＥＣ）ナノ粒子を含む構造であって、
各ＭＥＣナノ粒子は、１つまたは複数の元素を含む複数の部位を有し、各部位は、化合物ナノ粒子の少なくとも１つの他の部位と化合物結合を形成し、
前記化合物結合の１つまたは複数は、共有結合、イオン結合、金属結合、または前述の任意の組合せを含み、
各ＭＥＣナノ粒子は、少なくとも３つの異なる元素から形成される、構造。
【請求項２】
各ＭＥＣナノ粒子が、２５ｎｍ以下の最大断面寸法を有する、請求項１に記載の構造。
【請求項３】
前記１つまたは複数のＭＥＣナノ粒子が、多元素酸化物ナノ粒子、多元素炭化物ナノ粒子、多元素金属間ナノ粒子、多元素窒化物ナノ粒子、多元素非晶質ガラスナノ粒子、多元素二ホウ化物ナノ粒子、多元素リン化物ナノ粒子、多元素硫化物ナノ粒子、多元素カルコゲナイドナノ粒子、多元素ケイ化物ナノ粒子、またはこれらの任意の組合せを含む、請求項１に記載の構造。
【請求項４】
さらに基板を含み、前記基板が、１つ以上のＭＥＣナノ粒子が、前記基板の１つ以上の表面上に形成され、１つ以上のＭＥＣナノ粒子が、前記基板の１つ以上の表面に結合され、またはその両方である、請求項１に記載の構造。
【請求項５】
前記基板が、カーボンナノファイバー（ＣＮＦ）、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、メソポーラスカーボンモレキュラーシーブ（ＣＭＫ）、カーボンペーパー、カーボンフェルト、カーボンブラック粉末もしくは粒子、グラファイト粉末もしくは粒子、グラフェン、炭化木材、半導体、テキスタイル、金属、誘電体、酸化物、またはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項４に記載の構造。
【請求項６】
前記１つまたは複数のＭＥＣナノ粒子のうちの少なくとも１つが、多元素酸化物（ＭＥＯ）ナノ粒子を含み、前記ＭＥＯナノ粒子が、単一の均質相中に酸素および少なくとも３つのカチオンを含む、請求項１に記載の構造。
【請求項７】
前記ＭＥＯナノ粒子が、前記単一の均質相中に５つよりも多いカチオンを含む、請求項６に記載の構造。
【請求項８】
前記ＭＥＯナノ粒子が、岩塩、スピネル、ルチル、フルオライト、タングステンブロンズ、およびペロブスカイトからなる群から選択される結晶構造を有する、請求項６に記載の構造。
【請求項９】
前記ＭＥＯナノ粒子を形成する前記少なくとも３つのカチオンが、Ｂａ、Ｃａ、Ｃｅ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｄｙ、Ｅｒ、Ｅｕ、Ｆｅ、Ｇｄ、Ｈｆ、Ｉｒ、Ｋ、Ｌａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎａ、Ｎｂ、Ｎｄ、Ｎｉ、Ｐｂ、Ｐｄ、Ｐｒ、Ｓｍ、Ｓｎ、Ｓｒ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｖ、Ｙ、Ｚｎ、およびＺｒである、請求項６に記載の構造。
【請求項１０】
前記少なくとも３つのカチオンが、少なくとも１つの遷移金属および少なくとも１つの貴金属を含む、請求項６に記載の構造。
【請求項１１】
前記ＭＥＯナノ粒子が、Ｐｄを含む、請求項６に記載の構造。
【請求項１２】
前記ナノ粒子は、$(Zr,Ce)_{0.6}(Mg,La,Y,Hf,Ti,Cr,Mn)_{0.3}Pd_{0.1}O_{2-x}$の式を有する十元酸化物であり、ここで、ｘは酸素空孔を表す、

請求項１１に記載の構造。
【請求項１３】
前記ナノ粒子は、（Ｚｒ，Ｃｅ，Ｈｆ，Ｔｉ，Ｌａ，Ｙ，Ｇｄ，Ｃａ，Ｍｇ，Ｍｎ）$Ｏ_{2-x}$の式を有する十元酸化物であり、ここで、ｘは酸素空孔を表す、請求項６に記載の構造。
【請求項１４】
前記ＭＥＯナノ粒子が、１３．５Ｊ／ｍｏｌ／Ｋ以上の配位エントロピーを有する、請求項６に記載の構造。
【請求項１５】
前記ＭＥＯナノ粒子上に形成され、前記ＭＥＯナノ粒子の少なくとも一部を取り囲むコーティングをさらに含む、請求項６に記載の構造。
【請求項１６】
前記コーティングが、Ｃ、ＯおよびＨを含むポリマーを含む、請求項１５に記載の構造。
【請求項１７】
前記コーティングが、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、ポリ二フッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、またはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項１５に記載の構造。
【請求項１８】
前記１つ以上のＭＥＣナノ粒子のうちの少なくとも１つが、多元素金属間（ＭＥＩ）ナノ粒子を含み、前記ＭＥＩナノ粒子が、単相中に少なくとも３つの金属元素を含む、請求項１に記載の構造。
【請求項１９】
前記ＭＥＩナノ粒子が、約３～６ｎｍの最大断面寸法を有する、請求項１８に記載の構造。
【請求項２０】
前記ＭＥＩナノ粒子が、第１および第２の副格子を有し、前記少なくとも３つの金属元素のうちの１つが、前記第１の副格子中に分布し、前記少なくとも３つの金属元素のうちの他の元素が、前記第２の副格子中に分布する、請求項１８に記載の構造。
【請求項２１】
前記第１の副格子が、貴金属原子のランダム分布を有し、前記第２の副格子が、非貴金属原子のランダム分布を有する、請求項２０に記載の構造。
【請求項２２】
前記ＭＥＩナノ粒子が、幾何学的に閉鎖充填された相またはトポロジー的に閉鎖充填された相を有する、請求項１８に記載の構造。
【請求項２３】
前記幾何学的に閉鎖充填された相が、$Ｌ１_{0}$、$Ｌ１_{1}$、$Ｌ１_{2}$、または$Ｂ_{2}$の格子構造を含み、前記トポロジー的に閉鎖充填された相が、ラーベス相、σ相、またはμ相を含む、請求項２２に記載の構造。
【請求項２４】
前記ＭＥＩナノ粒子が、５つよりも多い金属元素を含む、請求項１８に記載の構造。
【請求項２５】
前記ＭＥＩナノ粒子が、（$Ｐｔ_{0.8}Ｐｄ_{0.1}Ａｕ_{0.1}$）（$Ｆｅ_{0.6}Ｃｏ_{0.1}Ｎｉ_{0.1}Ｃｕ_{0.1}Ｓｎ_{0.1}$）の式を有する八元ナノ粒子である、請求項１８に記載の構造。
【請求項２６】
前記ＭＥＩナノ粒子が、少なくとも９０％の長時間秩序化（ＬＲＯ）を示す、請求項１８に記載の構造。
【請求項２７】
前記ＭＥＩナノ粒子が、約１００％のＬＲＯを示す、請求項２６に記載の構造。

【請求項２８】
前記１つ以上のＭＥＣナノ粒子のうちの少なくとも１つが、多元素炭化物ナノ粒子を含み、前記多元素炭化物ナノ粒子が、単一の均質相中に炭素および少なくとも３つの金属元素を含む、請求項１に記載の構造。
【請求項２９】
前記多元素炭化物ナノ粒子が、前記単一の均質相中に５つよりも多い金属元素を含む、請求項２８に記載の構造。
【請求項３０】
前記多元素炭化物ナノ粒子を形成する前記少なくとも３つの金属元素が、Ｂａ、Ｃａ、Ｃｅ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｄｙ、Ｅｒ、Ｅｕ、Ｆｅ、Ｇｄ、Ｈｆ、Ｉｒ、Ｋ、Ｌａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎａ、Ｎｂ、Ｎｄ、Ｎｉ、Ｐｂ、Ｐｄ、Ｐｒ、Ｓｍ、Ｓｎ、Ｓｒ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｖ、Ｙ、Ｚｎ、およびＺｒからなる群から選択される、請求項２８に記載の構造。
【請求項３１】
前記多元素炭化物ナノ粒子が、（ＴｉＺｒＶＮｂＭｏ）C_xの式を有する五元炭化物である、請求項２８に記載の構造。
【請求項３２】
前記構造が、熱化学反応または電気化学反応における触媒としての使用のために構成される、請求項１～３１のいずれか１項に記載の構造。
【請求項３３】
（ａ）その上に複数の金属塩前駆体を有する基板を提供し、前記金属塩前駆体の少なくとも１つが、Ｏを含み、前記複数の金属塩前駆体が、少なくとも３つの異なる金属元素を含み；
（ｂ）前記基板を初期温度から少なくとも10^4Ｋ／ｓの第１の加熱速度で第１の温度まで加熱し；
（ｃ）前記基板を前記第１の温度に第１の期間にわたって維持し；
（ｄ）前記第１の時間の終わりに、前記基板を前記第１の温度から少なくとも10^5Ｋ／ｓの第１の冷却速度で第２の温度まで冷却し；
前記初期温度および前記第２の温度は、５００Ｋ未満であり、
前記（ｂ）の加熱、前記（ｃ）の維持、および前記（ｄ）の冷却により、前記基板上の前記金属塩前駆体が、１つ以上の多元素酸化物（ＭＥＯ）ナノ粒子に変換され、各ＭＥＯナノ粒子は、単一の均質相中にＯおよび少なくとも３つの金属元素を含む、方法。
【請求項３４】
前記初期温度、前記第２の温度、または両方が、約２９０～３００Ｋである、請求項３３に記載の方法。
【請求項３５】
前記第１の温度が、１４００Ｋ以上１６００Ｋ以下の範囲であり、前記第１の時間が、約５０～５５ｍｓである、請求項３３に記載の方法。
【請求項３６】
前記第１の温度が、１２００Ｋ以上１４００Ｋ以下の範囲であり、前記第１の時間が、約２００ｍｓである、請求項３３に記載の方法。
【請求項３７】
前記（ｂ）の加熱、前記（ｃ）の維持、および前記（ｄ）の冷却が、希ガスの雰囲気中で行われる、請求項３３に記載の方法。
【請求項３８】
前記希ガスが、Ａｒを含む、請求項３７に記載の方法。
【請求項３９】
前記複数の金属塩前駆体が、Ｎｉ、Ｃｕ、またはＦｅを含み、前記（ｂ）の加熱、前記（ｃ）の維持、および前記（ｄ）の冷却が、酸素分圧を有する雰囲気中で行われる、請求項３３に記載の方法。

【請求項４０】
前記雰囲気が、周囲空気を含む、請求項３９に記載の方法。
【請求項４１】
前記少なくとも３つの金属元素が、Ｂａ、Ｃａ、Ｃｅ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｄｙ、Ｅｒ、Ｅｕ、Ｆｅ、Ｇｄ、Ｈｆ、Ｉｒ、Ｋ、Ｌａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎａ、Ｎｂ、Ｎｄ、Ｎｉ、Ｐｂ、Ｐｄ、Ｐｒ、Ｓｍ、Ｓｎ、Ｓｒ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｖ、Ｙ、Ｚｎ、およびＺｒからなる群から選択される、請求項３３に記載の方法。
【請求項４２】
前記複数の金属塩前駆体が、１０種の異なる金属元素を含み、そのうちの少なくとも１種が、貴金属である、請求項３３に記載の方法。
【請求項４３】
前記貴金属が、Ｐｄである、請求項４２に記載の方法。
【請求項４４】
前記ナノ粒子は、$(Zr,Ce)_{0.6}(Mg,La,Y,Hf,Ti,Cr,Mn)_{0.3}Pd_{0.1}O_{2-x}$の式を有する十元酸化物であり、ここで、ｘは酸素空孔を表す、請求項４２に記載のナノ粒子。
【請求項４５】
前記ナノ粒子は、$(Zr,Ce,Hf,Ti,La,Y,Gd,Ca,Mg,Mn)O_{2-x}$の式を有する十元酸化物であり、ここで、ｘは酸素空孔を表す、請求項３３に記載のナノ粒子。
【請求項４６】
前記基板が、カーボンナノファイバー（ＣＮＦ）、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、メソポーラスカーボンモレキュラーシーブ（ＣＭＫ）、カーボンペーパー、カーボンフェルト、カーボンブラック粉末もしくは粒子、グラファイト粉末もしくは粒子、グラフェン、炭化木材、半導体、テキスタイル、金属、誘電体、酸化物、またはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項３３に記載の方法。
【請求項４７】
前記加熱が、直接ジュール加熱、伝導加熱、放射加熱、マイクロ波加熱、レーザー加熱、プラズマ加熱、またはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項３３に記載の方法。
【請求項４８】
前記冷却が、（ｉ）放射、伝導、またはそれらの両方による受動的冷却、（ｉｉ）伝導、対流、または両方による能動的冷却、（ｉｉｉ）熱吸収によって誘発される相または化学転移による能動的冷却、または（ｉｖ）前記（ｉ）、（ｉｉ）、および（ｉｉｉ）の任意の組み合わせを含む、請求項３３に記載の方法。
【請求項４９】
前記（ｄ）の冷却の後にさらに以下を含む、請求項３３に記載の方法：
（ｅ）１つまたは複数のＭＥＯナノ粒子上にコーティングを提供すること、および１つまたは複数のＭＥＯナノ粒子を少なくとも部分的に取り囲むこと、
（ｆ）第１の加熱速度よりも遅い第２の加熱速度で基板を第３の温度から第４の温度に加熱すること、
（ｇ）前記基板を第２の期間にわたって前記第４の温度に維持すること、
（ｈ）前記第２の期間の終わりに、前記第４の温度から少なくとも10^5Ｋ／ｓの第２の冷却速度で前記第４の温度から第５の温度まで基板を冷却すること、
を含み、
前記第３の温度および前記第５の温度は、５００Ｋ未満であり、
前記（ｆ）の加熱、前記（ｇ）の維持、および前記（ｈ）の冷却により、１つまたは複数のＭＥＯナノ粒子およびコーティングが、１つまたは複数の多元素炭化物ナノ粒子に変換され、各多元素炭化物ナノ粒子は、単一の均質相中にカーボンおよび少なくとも３つの金属元素を含む。
【請求項５０】

前記（ｄ）の冷却の後にさらに以下を含む、請求項３３に記載の方法：
（ｅ）１つまたは複数のＭＥＯナノ粒子上にコーティングを提供すること、および１つまたは複数のＭＥＯナノ粒子を少なくとも部分的に取り囲むこと、
（ｆ）前記基板を少なくとも10^4Ｋ／ｓの第３の加熱速度で第３の温度から第４の温度に加熱すること、
（ｇ）前記基板をある期間にわたって第４の温度に維持すること、
（ｈ）前記期間の終わりに、少なくとも10^5Ｋ／ｓの第２の冷却速度で、前記基板を前記第４の温度から第５の温度まで冷却すること、
（ｉ）前記（ｆ）の加熱、前記（ｇ）の維持、および前記（ｈ）の冷却を１回以上繰り返して、第２の期間を画定すること、
を含み、
前記第３の温度および前記第５の温度は、５００Ｋ未満であり、
前記（ｆ）の加熱、前記（ｇ）の維持、前記（ｈ）の冷却、および前記（ｉ）の繰り返しにより、１つまたは複数のＭＥＯナノ粒子およびコーティングが、１つまたは複数の多元素炭化物ナノ粒子に変換され、各多元素炭化物ナノ粒子は、炭素および少なくとも３つの金属元素を単一の均質相中に含む。
【請求項５１】
前記第３の温度、前記第５の温度、またはそれらの両方が、約２９０～３００Ｋである、請求項４９～５０のいずれか１項に記載の方法。
【請求項５２】
前記第４の温度が、前記第１の温度よりも少なくとも２００Ｋ高く、前記第２の期間が、前記第１の期間よりも少なくとも１００倍長い、請求項４９～５０のいずれか１項に記載の方法。
【請求項５３】
前記第４の温度が、約２０００Ｋであり、前記第２の期間が、約６０秒である、請求項４９～５０のいずれか１項に記載の方法。
【請求項５４】
前記コーティングが、Ｃ、Ｏ、およびＨを含むポリマーを含む、請求項４９～５０のいずれか１項に記載の方法。
【請求項５５】
前記コーティングが、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、ポリ二フッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、またはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項４９～５０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５６】
（ａ）１つ以上の高エントロピー合金（ＨＥＡ）ナノ粒子をその上に有する基板を提供し、各ＨＥＡナノ粒子は、少なくとも５つの異なる金属元素を含み；
（ｂ）少なくとも10^4Ｋ／ｓの第１の加熱速度で前記基板を第１の温度に加熱し；
（ｃ）前記基板を第１の期間にわたって第１の温度に維持し；
（ｄ）前記第１の期間の終わりに、前記基板を前記第１の温度から少なくとも10^5Ｋ／ｓの第１の冷却速度で第２の温度まで冷却し；
前記第２の温度は、５００Ｋ未満であり、前記第１の温度は、１０００Ｋより高く、前記第１の期間は、１分～１０分の範囲内であり、
前記（ｂ）の加熱、前記（ｃ）の維持、および前記（ｄ）の冷却により、１つまたは複数のＨＥＡナノ粒子が、１つまたは複数の多元素金属間（ＭＥＩ）ナノ粒子に変換され、各ＭＥＩナノ粒子は、少なくとも５つの金属元素を単相中に含む、方法。
【請求項５７】
前記（ａ）の提供は、
（ａ１）前記基板上に複数の金属塩前駆体を提供することであって、複数の金属塩前駆体が、少なくとも５つの異なる金属元素を含むこと；

（ａ２）少なくとも10^4Ｋ／ｓの第２の加熱速度で基板を初期温度から第３の温度に加熱すること；
（ａ３）前記基板を第２の期間にわたって第３の温度に維持すること；
（ａ４）前記第２の期間の終了時に、少なくとも10^5Ｋ／ｓの第２の冷却速度で前記第３の温度から第４の温度まで基板を冷却すること；
を含み、
前記初期温度および前記第４の温度は、５００Ｋ未満であり、
前記第３の温度は、１０００Ｋより高く、前記第２の期間は、１０ｍｓ～１００ｍｓの範囲内であり、
前記（ａ２）の加熱、前記（ａ３）の維持、および前記（ａ４）の冷却により、前記基板上の前記金属塩前駆体が、１種または複数のＨＥＡナノ粒子に変換される、請求項５６に記載の方法。
【請求項５８】
前記初期温度、前記第２の温度、および前記第４の温度のうちの１つ、いくつか、または全てが、約２９０～３００Ｋである、請求項５７に記載の方法。
【請求項５９】
前記第３の温度が、約１１００Ｋであり、前記第２の期間が、約５０～５５ｍｓである、請求項５７に記載の方法。
【請求項６０】
前記第１の温度が、約１１００Ｋであり、前記第１の期間が、約５分である、請求項５６に記載の方法。
【請求項６１】
各ＭＥＩナノ粒子が、幾何学的に閉鎖充填された相またはトポロジー的に閉鎖充填された相を有する、請求項５６に記載の方法。
【請求項６２】
前記幾何学的に閉鎖充填された相は、$L1_0$、$L1_1$、$L1_2$、またはB_2の格子を含み、前記トポロジー的に閉鎖充填された相は、ラーベス相、σ相、またはμ相を含む、請求項６１に記載の装置。
【請求項６３】
前記１つ以上のＭＥＩナノ粒子が、７つを超える金属元素を含む、請求項５６に記載の方法。
【請求項６４】
各ＭＥＩナノ粒子が、$(Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1})(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1})$の化合物を有する八元ナノ粒子である、請求項６３に記載の方法。
【請求項６５】
各ＭＥＩナノ粒子が、少なくとも９０％の長時間秩序化（ＬＲＯ）を示す、請求項５６に記載の方法。
【請求項６６】
各ＭＥＩナノ粒子が、約１００％のＬＲＯを示す、請求項６５に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
（関連出願の相互参照）
本出願は、２０２０年１２月１５日に出願された「多元素化合物ナノ粒子およびその作製方法」と題された米国仮出願第６３／１２５，９１８号の利益を主張し、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。
【０００２】
本開示は、一般に、操作された多元素粒子に関し、より詳細には、多元素化合物ナノ粒子、ならびにそのようなナノ粒子を作製および使用する方法に関する。

【背景技術】
【０００３】
多元素化合物（ＭＥＣ）ナノ粒子は、異なる元素間の相乗的相互作用を提供することができ、これはしばしば、それらの単独の対応物よりも優れている。しかしながら、ＭＥＣナノ粒子を合成することは、一部にはナノスケールで複数の異なる元素を混合することが困難であるため、依然として重要な課題である。比較的低い温度（例えば、３００～６７３Ｋ）で行われる従来の湿式化学アプローチ（例えば、水熱および共沈）は、複数の元素を混合するための運動障壁を克服し、化合物形成を駆動するための活性化エネルギーを欠いている場合がある。結果として、従来のアプローチは、相分離を伴う最終生成物を生じる傾向がある。高温熱処理（例えば、＞７００Ｋ）は、より高い活性化エネルギーおよびより速い動力学を提供し、それによって、単一相への多元素混合を促進する。しかしながら、従来の高温戦略（例えば、焼結）は、エネルギー集約的であり、ナノ材料の合成のための制御が困難である。例えば、従来のアプローチは、所望の高温に加熱するためにかなりの時間を必要とし得、比較的長い反応時間（例えば、数分程度）をもたらし、これは、粒子の広範な過剰成長および凝集をもたらし得る。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
開示される主題の実施形態は、とりわけ、上述の問題および欠点のうちの１つまたは複数に対処し得る。
【０００５】
開示される主題のシステムの実施形態は、多元素化合物（ＭＥＣ）ナノ粒子、ならびにその作製および使用のシステムおよび方法を提供する。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本明細書に開示される高温製造戦略は、単独でまたは組み合わせて、基板上の前駆体の分解、および複数の元素（例えば、５～１０種の異なる元素などの３種以上の異なる元素）のその後の混合、ならびに多元素酸化物（ＭＥＯ）ナノ粒子、多元素炭化物（ＭＥ－炭化物）ナノ粒子、および多元素金属間（ＭＥＩ）ナノ粒子などであるが、これらに限定されない多様な組成の化合物の形成を駆動するために使用することができる。加熱は、所望の組成、構造、および／または他の特性を達成するように正確に制御することができる。例えば、いくつかの実施形態では、高温への曝露は、構造劣化および／または粒子凝集を回避するために十分に短くすることができる。いくつかの実施形態では、同じまたは異なる温度（例えば、より高い）および／またはより長い持続時間（例えば、１～１０分）での追加の加熱が、例えば、ＭＥＯナノ粒子をＭＥ－炭化物ナノ粒子に変換するために、または無秩序多金属粒子をＭＥＩナノ粒子に変換するために、続いて投与され得る。
【０００７】
１つ以上の実施形態において、構造は、１つ以上のＭＥＣナノ粒子を含むことができる。各ＭＥＣナノ粒子は、１つ以上の元素を含む複数の部位を有することができる。各部位は、化合物ナノ粒子の少なくとも１つの他の部位と化合物結合を形成することができる。１つ以上の化合物結合は、共有結合、イオン結合、および／または金属結合を含むことができる。各ＭＥＣナノ粒子は、少なくとも３つの異なる元素から形成することができる。
【０００８】
１つ以上の実施形態では、方法は、その上に複数の金属塩前駆体を有する基板を提供することを含むことができる。金属塩前駆体の少なくとも１つは、酸素（Ｏ）を含むことができ、複数の金属塩前駆体は、少なくとも３つの異なる金属元素を含むことができる。該方法は、基板を初期温度から少なくとも10^4Ｋ／ｓの第１の加熱速度で第１の温度に加熱することと、基板を第１の時間にわたって第１の温度に維持することとをさらに含むことができる。該方法は、また、第１の時間の終わりに、少なくとも10^5Ｋ／ｓの第１の冷却速度で基板を第１の温度から第２の温度に冷却することを含むことができる。初期温

度および第２の温度は、５００Ｋ未満であり得る。加熱、維持、および冷却は、基板上の金属塩前駆体が１つ以上のＭＥＯナノ粒子に変換されるようなものであり得る。各ＭＥＯナノ粒子は、Ｏおよび少なくとも３つの金属元素を単一の均質相中に含むことができる。

【０００９】

いくつかの実施形態では、方法は、１つまたは複数のＭＥＯナノ粒子上にコーティングを提供すること、および１つまたは複数のＭＥＯナノ粒子を少なくとも部分的に取り囲むことをさらに含むことができる。本方法は、また、第１の加熱速度よりも遅い第２の加熱速度で、基板を第３の温度から第４の温度に加熱することを含むことができる。該方法は第４の温度で第２の期間にわたって基板を維持することと、第２の期間の終了時に、少なくとも10^5Ｋ／ｓの第２の冷却速度で第４の温度から第５の温度まで基板を冷却することとをさらに含むことができる。第３の温度および第５の温度は、５００Ｋ未満であり得る。第４の温度への加熱、第４の温度での維持、および第４の温度からの冷却は、１つまたは複数のＭＥＯナノ粒子およびコーティングが１つまたは複数のＭＥ－炭化物ナノ粒子に変換されるようにすることができる。各多元素炭化物ナノ粒子は、炭素（Ｃ）および少なくとも３種の金属元素を単一の均質相で含むことができる。

【００１０】

１つまたは複数の実施形態では、別の方法は、１つまたは複数の高エントロピー合金（ＨＥＡ）ナノ粒子をその上に有する基板を提供することを含むことができる。各ＨＥＡナノ粒子は、少なくとも３つの異なる金属元素を含むことができる。該方法は、基板を少なくとも10^4Ｋ／ｓの第１の加熱速度で第１の温度に加熱する工程と、基板を第１の時間にわたって第１の温度に維持する工程とをさらに含むことができる。該方法は、また、第１の時間の終わりに、少なくとも10^5Ｋ／ｓの第１の冷却速度で基板を第１の温度から第２の温度に冷却することを含むことができる。第２の温度は、５００Ｋ未満とすることができ、第１の温度は、１０００Ｋを超えることができ、第１の期間は、両端値を含む１分～１０分の範囲内とすることができる。加熱、維持、および冷却は、１つまたは複数のＨＥＡナノ粒子が１つまたは複数の多元素金属間（ＭＥＩ）ナノ粒子に変換されるようにすることができる。各ＭＥＩナノ粒子は、少なくとも５つの金属元素を単相で含むことができる。

【００１１】

いくつかの実施形態では、基板上に１つ以上のＨＥＡナノ粒子を提供することは、基板上に複数の金属塩前駆体を提供することと、基板を初期温度から少なくとも10^4Ｋ／ｓの第２の加熱速度で第３の温度まで加熱することと、基板を第２の時間にわたって第３の温度に維持することと、第２の時間の終わりに、基板を第３の温度から少なくとも10^5Ｋ／ｓの第２の冷却速度で第４の温度まで冷却することとを含むことができる。複数の金属塩前駆体は、少なくとも５種の異なる金属元素を含むことができる。初期温度および第４の温度は、５００Ｋ未満とすることができ、第３の温度は、１０００Ｋより大きくすることができ、第２の期間は、１０ｍｓ以上１００ｍｓ以下の範囲とすることができる。第３の温度への加熱、第３の温度での維持、および第３の温度からの冷却は、基板上の金属塩前駆体が１つまたは複数のＨＥＡナノ粒子に変換されるようなものであり得る。

【００１２】

本開示の様々な革新のいずれも、組み合わせて、または別々に使用することができる。この概要は、以下の詳細な説明においてさらに説明される概念の選択を簡略化された形態で紹介するために提供される。この概要は、特許請求される主題の主要な特徴または本質的な特徴を特定することを意図するものではなく、特許請求される主題の範囲を限定するために使用されることも意図するものでもない。開示された技術の前述および他の目的、特徴、および利点は、添付の図面を参照して進められる以下の詳細な説明からより明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

以下、実施形態について、必ずしも一定の縮尺で描かれていない添付の図面を参照して

説明する。適用可能な場合、いくつかの要素は、基礎となる特徴の例示および説明を助けるために、簡略化されるか、または、そうでなければ、図示されない場合がある。図面全体を通して、同様の参照番号は、同様の要素を示す。

【図１Ａ】図１Ａは、複数の相を有する従来の多元素ナノ粒子の態様を示す簡略化された概略図である。

【図１Ｂ】図１Ｂは、開示される主題の１つまたは複数の実施形態による、単一の均質相を有する多元素酸化物（ＭＥＯ）ナノ粒子の態様を示す簡略化された概略図である。

【図１Ｃ】図１Ｃは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、ＭＥＯナノ粒子を有するカーボンナノファイバー（ＣＮＦ）基板の簡略化された概略図である。

【図１Ｄ－１Ｅ】図１Ｄ－１Ｅは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、ＭＥＯナノ粒子が作製されたＣＮＦ基板の概要および拡大図を示す走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像である。

【図２Ａ】図２Ａは，不秩序固溶体相を形成する多元素高エントロピー合金（ＨＥＡ）の態様を示す簡略化した概略図である。

【図２Ｂ】図２Ｂは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、秩序的な固溶体相を有する多元素金属間（ＭＥＩ）ナノ粒子の態様を示す簡略化された概略図である。

【図２Ｃ】図２Ｃは、開示された主題の１つ以上の実施形態による、八元ＭＥＩナノ粒子の例示的な格子構造を示す。

【図２Ｄ－２Ｆ】図２Ｄ－２Ｆは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、作製された八元（$Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1}$）（$Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1}$）ＭＥＩナノ粒子の高角度環状暗視野撮像（ＨＡＡＤＦ）走査透過型エレクトロン顕微鏡（ＳＴＥＭ）画像を示す。

【図２Ｇ】図２Ｇは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、ＭＥＩナノ粒子を有するＣＮＦ基板の簡略化された概略図である。

【図３Ａ】図３Ａは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、ＭＥＯナノ粒子を形成するための例示的な方法のプロセスフロー図である。

【図３Ｂ】図３Ｂは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、ＭＥＯナノ粒子を形成するために使用され得る例示的なパルス加熱プロファイルの態様を示すグラフである。

【図３Ｃ】図３Ｃは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、単相ＭＥＯナノ粒子を形成するための例示的な合成戦略を図示する概略図である。

【図３Ｄ】図３Ｄは、異なる元素の酸化電位を示す温度の関数としての、異なる酸化物のＧｉｂｂｓ形成自由エネルギーのグラフである。

【図３Ｅ】図３Ｅは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、１０００Ｋで合成された（Ｚｒ，Ｃｅ，Ｈｆ，Ｔｉ）O_Xナノ粒子（相分離を示す）、１５５０Ｋで合成された（Ｚｒ，Ｃｅ，Ｈｆ，Ｔｉ）O_2ナノ粒子、および１１５０ＫでＣＮＦ基板上に合成された（Ｃａ，Ｍｇ）（Ｔｉ，Ｎｂ，Ｍｎ）O_{3-X}ナノ粒子のｘ線回折（ｘ線回折）図形を示す。

【図３Ｆ】図３Ｆは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、低P_{O_2}（～１ｐｐｍ）合成によって作製された（Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｃｕ）ナノ粒子、高P_{O_2}（空気）合成によって作製された（Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｃｕ）O_xナノ粒子、および高P_{O_2}（空気）合成によって作製された（Ｍｎ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉ）$_3O_{4-x}$ナノ粒子のｘ線回折図形を示す。

【図３Ｇ】図３Ｇは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、（Ｚｒ，Ｃｅ，Ｈｆ）$_{0.9}$ $Pd_{0.1}$ O_xナノ粒子（相分離を示す）および（Ｚｒ，Ｃｅ，Ｈｆ，Ｔｉ，Ｌａ，Ｙ，Ｇｄ，Ｓｍ，Ｄｙ，Ｐｄ）O_{2-x}ナノ粒子（単相を示す）のｘ線回折図を示す。

【図４Ａ】図４Ａは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、多元素炭化物（ＭＥ－炭化物）ナノ粒子を形成するための例示的な方法のプロセスフロー図である。

【図４Ｂ】図４Ｂは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、単相ＭＥ－炭化物ナノ粒子の例示的合成を図示する概略図である。

【図４Ｃ】図４Ｃは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、ＭＥ－炭化物ナノ粒子を形成するために使用され得る、炭化のための例示的な加熱プロファイルの態様を示すグラフである。
【図４Ｄ】図４Ｄは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、ＭＥ－炭化物ナノ粒子を形成するために使用され得る、炭化のための別の例示的な加熱プロファイルの態様を示すグラフである。
【図５Ａ】図５Ａは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、多元素金属間（ＭＥＩ）ナノ粒子を形成するための例示的な方法のプロセスフロー図である。
【図５Ｂ】図５Ｂは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、ＭＥＩナノ粒子を形成するための例示的な加熱プロファイルの態様を示すグラフである。
【図５Ｃ】図５Ｃは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、～１１００Ｋでの様々なアニール時間から得られる、五元Ｐｔ（白金）（$Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$）ＭＥＩナノ粒子のＸ線回折図形を示す。
【図５Ｄ】図５Ｄは、開示される主題の１つ以上の実施形態による、五元ＭＥＩナノ粒子サイズの関数としての長時間秩序化（ＬＲＯ）のグラフである。
【図６】図６は、開示される技術が実装され得るコンピューティング環境の一般化された例を示す。
【図７Ａ】図７Ａは、$(Zr,Ce)_{0.6}(Mg,La,Y,Hf,Ti,Cr,Mn)_{0.3}Pd_{0.1}O_{2-x}$ナノ粒子（１０－ＭＥＯ－ＰｄＯ）および$(Zr,Ce)_{0.6}(Mg,Hf,Ti,Cr,Mn,Fe,Cu)_{0.3}Pd_{0.1}O_x$ナノ粒子（１０－ＭＥＯ－ＦｅＣｕ）の対照試料を用いた実験装置におけるメタン転化率のグラフである。
【図７Ｂ】図７Ｂは、PdO_x、Ｐｄを含まない９－ＭＥＯ（$(Zr,Ce)_{0.66}(Mg,La,Y,Hf,Ti,Cr,Mn)_{0.34}O_{2-x}$）、および１０－ＭＥＯ－ＰｄＯを触媒として用いた実験装置におけるメタン転化率対反応温度の図である。
【図７Ｃ】図７Ｃは、触媒としてＰｄＯｘ、４－ＭＥＯ－Ｐｄ（$(Zr,Ce)_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x$）、および１０－ＭＥＯ－ＰｄＯを用いた実験装置におけるメタン転化率の経時変化を示す図である。
【図７Ｄ】図７Ｄは、開示された合成技術を用いて製造された、異なるＰｄ含有量を有する拒否元素粒子のＸＲＤパターンを示す。
【図７Ｅ】図７Ｅは、１２７３Ｋで２時間Ａｒ雰囲気中においてアニールすることによって合成された、１０ａｔ％のＰｄを有する拒否元素粒子のＸＲＤパターンを示す。
【図８Ａ】図８Ａは、５ｍＶ／ｓの走査速度での線形掃引ボルタンメトリーを使用した、様々な酸化物および炭化物ナノ粒子の水素発生反応（ＨＥＲ）性能を比較するグラフである。
【図８Ｂ】図８Ｂは、１０ｍＡ／cm^2でのクロノアンペロメトリーを用いた、MoO_2および（ＴｉＺｒＶＮｂＭｏ）C_xナノ粒子のＨＥＲ性能を比較する図である。
【図９Ａ】図９Ａは、五元Ｐｔ（$Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$）ナノ粒子のオーダー加熱時間の関数としてのＬＲＯの図である。
【図９Ｂ】図９Ｂは、様々なオーダーの加熱時間における五元Ｐｔ（$Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$）ナノ粒子のＸ線回折図形を示す。
【図９Ｃ－９Ｅ】図９Ｃ－９Ｅは、０．５秒のオーダー加熱時間における五元Ｐｔ（$Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$）ナノ粒子のＳＴＥＭ画像である。
【図９Ｆ】図９Ｆは、陽極触媒として八元（$Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1}$）（$Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1}$）金属間ナノ粒子を使用するエタノール燃料電池試験装置の簡略化された概略図である。
【図９Ｇ】図９Ｇは、サイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）を用いた、１Ｍ　ＫＯＨおよび１Ｍ　ＥｔＯＨ中での、八元（$Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1}$）（$Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1}$）金属間ナノ粒子、二元ＰｔＦｅナノ粒子、および市販のＰｔ／Ｃ触媒のエタノール電気酸化反応（ＥＯＲ）性能の図である。

【発明を実施するための形態】
【００１４】
一般的な考慮事項
本説明の目的のために、本開示の実施形態の特定の態様、利点、および新規な特徴が本明細書に記載される。開示された方法およびシステムは、決して限定的であると解釈されるべきではない。代わりに、本開示は、単独で、ならびに互いの様々な組合せおよび下位組合せで、開示される様々な実施形態の全ての新規かつ非自明な特徴および態様を対象とする。方法およびシステムは、任意の特定の態様、特徴、またはそれらの組み合わせに限定されず、開示される実施形態は、任意の１つまたは複数の特定の利点が存在すること、または問題が解決されることを必要としない。任意の実施形態または実施例からの技術は、他の実施形態または実施例のうちの任意の１つまたは複数において説明される技術と組み合わせることができる。開示された技術の原理が適用され得る多くの可能な実施形態を考慮すると、図示された実施形態は、例示的なものにすぎず、開示された技術の範囲を限定するものとして解釈されるべきではないことを認識されたい。
【００１５】
開示される方法のうちのいくつかの動作は、便利な提示のために特定の順番で説明されるが、特定の順序付けは、以下で説明される特定の言語によって必要とされない限り、この説明の方式は、並べ替えを包含することを理解されたい。例えば、連続して説明される動作は、場合によっては並べ替えられるか、または同時に実行され得る。さらに、簡略化のために、添付の図面は、開示された方法が他の方法と併せて使用され得る様々な方法を示していない場合がある。さらに、説明は、開示された方法を説明するために、「提供する」または「達成する」のような用語を使用することがある。これらの用語は、実行される実際の操作の高レベルの抽象化である。これらの用語に対応する実際の動作は、特定の実装形態に応じて異なり得、当業者によって容易に認識可能である。
【００１６】
数値範囲の開示は、特に断りのない限り、端点を含む範囲内の各離散点を指すものと理解されるべきである。別段の指示がない限り、本明細書または特許請求の範囲で使用される、成分の量、分子量、百分率、温度、時間などを表す全ての数は、用語「約」によって修飾されると理解されるべきである。したがって、別段の暗示的または明示的な指示がない限り、または文脈がより明確な構成を有すると当業者によって適切に理解されない限り、記載される数値パラメータは、当業者に知られているように、求められる所望の特性および／または標準試験条件／方法下での検出の限界に依存し得る近似値である。議論された先行技術から実施形態を直接的かつ明示的に区別する場合、実施形態番号は、「約」という単語が列挙されない限り、近似ではない。「実質的に」、「およそ」、「約」、または同様の言語が特定の値と組み合わせて明示的に使用される場合は、常に、明示的に別段の定めがない限り、その値の１０％までの変動が意図される。
【００１７】
方向および他の相対参照は、本明細書における図面および原理の説明を容易にするために使用され得るが、限定することを意図されない。例えば、「内側」、「外側」、「上側」、「下側」、「上部」、「底部」、「内側」、「外側」、「左側」、「右側」、「前側」、「後側」、「後部」等のような用語を使用することができる。このような用語は、該当する場合、特に図示の実施形態に関して、相対的関係を扱う際に、記述のいくつかの明確性を提供するために使用される。しかし、このような用語は、絶対的な関係、位置、および／または方向を意味することを意図していない。例えば、物体に関して、「上側」部分は、単に物体を反転させることによって「下側」部分になる。それにもかかわらず、それは依然として同じ部分であり、物体は同じままである。
【００１８】
本明細書で使用される場合、「含む」という手段、および単数形「ａ」または「ａｎ」または「ｔｈｅ」は、文脈が明らかに、そうでないことを示さない限り、複数の言及を含む。用語「または」は、文脈が明らかにそうでないことを示さない限り、記載された代替

要素の単一の要素または２つ以上の要素の組み合わせを指す。

【００１９】

本明細書に記載される様々な構成要素、パラメータ、動作条件などの代替があるが、それらの代替が必ずしも同等であり、および／または等しく良好に機能することを意味しない。また、特に明記しない限り、選択肢が好ましい順序で列挙されていることも意味しない。特に明記しない限り、以下に定義する基のいずれも、置換されていても置換されていなくてもよい。

【００２０】

別段の説明がない限り、本明細書で使用される全ての技術用語および科学用語は、本開示が属する技術分野の当業者に一般に理解されるのと同じ意味を有する。本明細書に記載のものと類似または同等の方法および材料を本開示の実施または試験において使用することができるが、適切な方法および材料を以下に記載する。材料、方法、および実施例は、例示にすぎず、限定することを意図するものではない。本開示の主題の特徴は、以下の詳細な説明および添付の特許請求の範囲から明らかになるであろう。

【００２１】

用語の概要

特定の用語および略語の以下の説明は、開示される主題の様々な態様の説明を容易にし、開示される主題の実施において当業者を案内するために提供される。

【００２２】

ナノ粒子：複数の元素（例えば、少なくとも２つの元素、例えば、少なくとも３つの元素、少なくとも５つの元素、または少なくとも８つの元素）から形成され、１μｍ以下、例えば、約１００ｎｍ以下の、最大限の断面寸法（例えば、粒子は、球形、例えば、図１ＢのＤ$_1$または図２ＢのＤ$_2$である場合の径）を有する、加工された粒子。いくつかの実施形態では、各ナノ粒子は、約２０～２５ｎｍの最大断面寸法を有する。他の実施形態では、各ナノ粒子は、１０ｎｍ以下、例えば、約３～６ｎｍの最大断面寸法を有する。

【００２３】

多元素化合物（ＭＥＣ）ナノ粒子：１つ以上の元素を含む複数の部位を有し、各部位が少なくとも１つの他の部位と化合物結合を形成するナノ粒子。いくつかの実施形態において、化合物結合は、共有結合、イオン結合、および／または金属結合である。いくつかの実施形態において、ＭＥＣナノ粒子は、多元素酸化物（ＭＥＯ）ナノ粒子、多元素炭化物（ＭＥ－炭化物）ナノ粒子、多元素中間体（ＭＥＩ）ナノ粒子、多元素窒化物ナノ粒子、多元素非結晶ガラスナノ粒子、多元素ジボリドナノ粒子、多元素リン化物ナノ粒子、多元素硫化物ナノ粒子、多元素カルコゲニドナノ粒子、または多元素シリサイドナノ粒子である。

【００２４】

相分離：２つ以上の異なる相が単一の均一な相または混合物から生じるナノ粒子または他の構造。

【００２５】

導入部

開示される主題の実施形態は、相分離を伴わない少なくとも３つの異なる元素（例えば、単結晶構造を示す単相、例えば、単一固溶体）と、その製造（本明細書では、合成または作製とも呼ばれる）のための高温技術とを有する多元素化合物（ＭＥＣ）ナノ粒子を提供する。それぞれの多元素化合物ナノ粒子は、少なくとも３つの元素、例えば、Ａ$_x$，Ｂ$_y$，Ｃ$_z$を有することができ、ここで、Ａ，Ｂ，およびＣは、分子化合物中の様々な元素（例えば、１つ以上の金属、１つ以上の非金属、または前述の任意の組合せ）を表し、ｘ，ｙ，およびｚは、分子化合物中のそれぞれの元素の原子の数を表す。いくつかの実施形態では、ＭＥＣナノ粒子は、複数の部位からなり、各部位（例えば、部位Ａ、部位Ｂ、部位Ｃなど）における元素のうちの１つの少なくとも１つの原子を有する。各部位は、ナノ粒子中の少なくとも１つの他の部位と化合物結合を形成することができる。

【００２６】

ＭＥＣナノ粒子を製造するために、高温を使用して、前駆体の分解およびその後の多元素混合および化合物形成を促進することができる。しかしながら、温度印加は、例えば、高温の短いパルスを印加するように加熱プロファイルを調整することによって、構造劣化および粒子凝集を回避するように正確に制御することができる。いくつかの実施形態では、ＭＥＣナノ粒子を合成するために使用される高温が例えば、５００Ｋ～４０００Ｋ（例えば、１０００～２０００Ｋを含む）の範囲内であり得、高温の持続時間は、例えば、１ミリ秒（ｍｓ）～１秒（ｓ）（例えば、１０～１００ｍｓを含む）の範囲内であり得る。高温への移行／高温からの移行は、例えば、１０Ｋ／分以上10^7Ｋ／分以下の加熱速度および／または冷却速度で、比較的迅速に達成することができる。いくつかの実施形態では、同じまたは異なる温度（例えば、２０００Ｋ以上）および／またはより長い持続時間（例えば、１～１０分）での追加の加熱を、その後に投与して、異なる組成物および／または材料特性のナノ粒子を達成することができる。

【００２７】

そのようなＭＥＣナノ粒子は、（１）強い共有結合を有する化合物形成構造、および／または（２）構造安定性を熱力学的および動力学的に改善することができる高い混合エントロピーに少なくとも部分的に起因して、安定な構造を示すことができる。加えて、開示された技術によって可能になる迅速な合成能力は、特定の用途における適合性のための要素の組み合わせのハイスループＰｔスクリーニングを可能にすることができる。いくつかの実施形態では、人工知能（ＡＩ）（例えば、機械学習）は、特定の用途のために異なるＭＥＣナノ粒子組成物を製作および評価するために、ならびにＭＥＣナノ粒子の特性を最適化するために（例えば、加熱温度、温度持続時間、加熱ランプ速度、冷却ランプ速度などの製作パラメータを変更することによって）、開示された技術と併せて使用され得る。

【００２８】

いくつかの実施形態では、ＭＥＣナノ粒子が熱化学反応および／または電気化学反応のための触媒として特に有用であり得る。例えば、熱化学反応は、アンモニア（NH_3）合成または分解、メタン（CH_4）熱分解および変換、二酸化炭素（CO_2）メタン化および変換、石炭ガス化、水性ガスシフト反応、合成ガス変換反応、または前述の任意の組合せを含むことができるが、これらに限定されない。例えば、電気化学反応は、水分解（例えば、水素および酸素発生）、燃料電池用途（例えば、水素酸化および酸素還元反応）、CO_2還元反応、窒素（N_2）還元反応、または前述の任意の組合せを含むことができるが、これらに限定されない。

【００２９】

<u>多元素酸化物（ＭＥＯ）ナノ粒子およびＭＥＯナノ粒子構造</u>

上述のように、従来の製造技術は、単相を有する多元素ナノ粒子を製造することができない。むしろ、図１Ａに示されるように、少なくとも２つの異なる元素１０２、１０４から形成される従来のナノ粒子１００は、明確な相分離をもたらす。対照的に、開示された技術に従って製造されたＭＥＣナノ粒子は、複数の異なる元素を組み合わせて、単一の均一な酸化物相を有する化合物ナノ粒子にすることができる。例えば、図１Ｂは、酸素（Ｏ）１１２および少なくとも３つの異なるカチオン１１８ａ～１１８ｃの組み合わせから形成される例示的な多元素酸化物（ＭＥＯ）ナノ粒子１１０を示す。いくつかの実施形態では、カチオン１１８ａ～１１８ｃのうちの１つ、いくつか、または全ては、金属の群１１６、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタノイド、アクチノイド、遷移金属、または遷移後金属から選択され得る。例えば、いくつかの実施形態では、群１１６の少なくとも１つのカチオン１１８ａ～１１８ｃは、遷移金属であり得、群１１６の少なくとも別のカチオン１１８ａ～１１８ｃは、貴金属（例えば、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、およびＡｕ）であり得る。いくつかの実施形態では、ＭＥＯナノ粒子１１０は、約２０～２５ｎｍの最大限の断面寸法（例えば、直径）D_1を有することができる。

【００３０】

いくつかの実施形態では、ＭＥＯナノ粒子１１０は、従来の酸化物ナノ粒子１００の構

成エントロピーよりも大きい構成エントロピーを有することができる。一般に、配位エントロピーは、カチオンの数とともに増加する可能性があり、カチオンの数は、従来の製造プロセスの制限のために、５以下に制限される可能性がある。配位エントロピーΔＳｃｏｎｆｉｇは、ＭＥＯ材料（例えば、Ｍがカチオン性元素であるフッ化物酸化物（ＭＯ２））について、下記の式１で表される。

【００３１】

【数１】

$$\Delta S_{config} = -R * \left(\sum_{i=1}^{n} x_i \ln x_i\right)_{M-site} \quad (1)$$

【００３２】

式中、Ｒはガス定数であり、ｘｉは金属カチオンのモル分率を表し、Ｍサイトはカチオン部位を表し、ｎはカチオンの総数である。例えば、従来の酸化物ナノ粒子の配位エントロピーは、１３．３８Ｊ／ｍｏｌ／Ｋ未満（例えば、５カチオンについて）であり得、一方、開示される主題の実施形態に従って製造されたＭＥＯナノ粒子は、１３．５Ｊ／ｍｏｌ／Ｋを超える配位エントロピー、例えば、１０カチオンを有するＭＥＯナノ粒子について約１９．１４Ｊ／ｍｏｌ／Ｋを実証し得る。いくつかの実施形態では、このようなエントロピーの増加は、例えば、特定の用途において過酷な環境に曝露された場合、ＭＥＯナノ粒子の構造安定性を向上させることができる。

【００３３】

いくつかの実施形態において、複数のＭＥＣナノ粒子１１０は、構造（例えば、触媒構造）を形成するために、基板上に支持され、および／または基板と一体化され得る。いくつかの実施形態では、基板は、最初に、その上に装填され、その後加熱される複数の前駆体（例えば、金属塩）からナノ粒子を形成するために使用されるのと同じ構造であり得る。例えば、いくつかの実施形態では、基板が炭素系構造であってもよく、開示された精密制御加熱（例えば、熱衝撃プロセス）のための加熱要素として機能することができる。代替的にまたは追加的に、基板は、前駆体を複数の分離されたナノ粒子に変換するための所望の熱衝撃を提供する加熱要素と熱連通（例えば、伝導性、対流性、または放射性）して配置され得る（例えば、隣接するナノ粒子１１０間の最小間隔は、～１０ｎｍから～１００ｎｍまで変化する）。

【００３４】

図１Ｃを参照すると、例示的な触媒構造１２０の簡略図が示されている。図示の例では、触媒構造１２０は、実質的に同じ組成を有するＭＥＯナノ粒子１１０のランダム配列を有する基板１２２（例えば、炭素系構造）を有する。例えば、いくつかの実施形態では、基板１２２は、図１Ｃに示すように、カーボンナノファイバー（ＣＮＦ）１２４のネットワークで形成することができる。ＭＥＯナノ粒子１１０は、ＣＮＦ１２４の表面上に直接形成することができる。したがって、ＭＥＯナノ粒子１１０のうちのいくつかは、ＣＮＦネットワーク内に配置され得るが、他のものは、ＣＮＦネットワーク（例えば、基板１２２）の外部に面する表面上に配置されると考えられ得る。結果として生じる触媒構造１２０は、反応物の流れが基板１２２に対して垂直に方向付けられ得るように（例えば、反応物がＣＮＦネットワーク内のナノ粒子１１０に接触することを可能にするように）、多孔性であると考えることができる。代替的にまたは追加的に、反応物は、基板１２２の主表面または活性外部表面に実質的に平行に方向付けることができる。

【００３５】

図１Ｃでは、基板１２２は、概して、矩形プリズムとして成形される。しかしながら、いくつかの実施形態では、基板は、図１Ｃに示されるものとは異なる形状（例えば、フィルム、膜、多面体プリズム、不秩序形状構造、粒子など）、および／または図１Ｃに示されるものとは異なるＭＥＯナノ粒子１１０の配列（例えば、基板の露出表面上のＭＥＯナノ粒子の秩序的なアレイ）を有することができる。例えば、いくつかの実施形態では、ＭＥＯナノ粒子を形成および／またはその後支持するために使用される基板は、ＣＮＦ、カ

ーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、メソ多孔性カーボンモレキュラーシーブ（ＣＭＫ）、カーボンペーパー、カーボンフェルト、カーボンブラック粉末もしくは粒子、グラファイト粉末もしくは粒子、グラフェン、炭化木材、半導体、テキスタイル、金属、誘電体、酸化物、または前述のもの任意の組み合わせを含むことができる。

【００３６】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載される迅速な非平衡技術の使用は、単相構造および均一な分散を有するＭＥＯナノ粒子の合成を可能にする。非平衡合成は、ＭＥＯを形成するための多元素混合を促進する急速な高温加熱を特徴とし、一方、短い加熱時間は、粒子凝集および酸化物還元を効果的に回避する。いくつかの実施形態では、ＭＥＯナノ粒子のための元素間の差異（例えば、酸化電位、カチオン半径、結晶構造など）のために、加熱は、酸素分圧の存在下で行われてもよく、および／またはエントロピーを増加させるために追加の元素が加えられてもよく、そうでなければ従来の技法では、可能ではないカスタマイズされた構造を有する独特のＭＥＯナノ粒子の合成を可能にする。

【００３７】

【表１Ａ】

表１Ａ：ＭＥＯナノ粒子を形成するための例示的な組成物

ＭＥＯナノ粒子	岩塩構造 (AO)	スピネル構造 (A_3O_4)	ルチル構造 (AO_2)
元素の選択	A_1 = Mg, Ca, Mn, Ba, Sr A_2 = Ni, Fe, Co, Cu, Zn	A_1 = Fe, Co, Mn A_2 = Cr, Ni, Cu	A = Ti, Pb, V, Mn, Cr
二元素	$(A_1A_1)O$	$(A_1A_1)_3O_4$	$(AA)O_2$
三元素	$(A_1A_1A_1)O$	$(A_1A_1A_1)_3O_4$	$(AAA)O_2$
四元素	$(A_1A_1A_1A_1)O$	$(A_1A_1A_1A_2)_3O_4$	$(AAAA)O_2$
五元素	$(A_1A_1A_1A_1A_2)O$	$(A_1A_1A_1A_1A_2)_3O_4$	$(AAAAA)O_2$

【００３８】

【表１Ｂ】

表１Ｂ：ＭＥＯナノ粒子を形成するための例示的な組成物

ＭＥＯ ナノ粒子	蛍石構造 (AO_2)	タングステンブロンズ 構造($A\times B_{10}O_{30}$)	ペロブスカイト構造 (ABO_3)
元素の 選択	A_1 = Zr, Ce, Hf, La, Y, Gd, Nd, Pr, Er, Sm, Dy, Eu A_2 = Cr, Mn, Fe, Co, Pd	A = Ca, Sr, Ba, Pb, Li, Na, K, Mg B = Nb, Ta, Ti	A = Ba, Ca, Mg, La, Sr B = Ti, Zr, Hf, Sn, Nb, Ta, Mn
二元素	$(A_1A_1)O_2$	$A\times B_{10}O_{30}$	ABO_3
三元素	$(A_1A_1A_1)O_2$	$(AA)\times B_{10}O_{30}$	$A(BB)O_3$
四元素	$(A_1A_1A_1A_1)O_2$	$(AAA)\times B_{10}O_{30}$	$(AA)(BB)O_3$
五元素	$(A_1A_1A_1A_1A_1)O_2$	$(AAA)\times(BB)_{10}O_{30}$	$(AA)(BBB)O_3$
十元素	$(A_1A_1A_1A_1A_1A_1A_1A_1A_1A_2)O_2$	$(AAAAAAA)\times(BBB)_{10}O_{30}$	$(AAAAA)(BBBBB)O_3$

【００３９】

表１Ａ～１Ｂは、異なる結晶構造を有するＭＥＯナノ粒子の例示的な組成物を提供する。一例とＸして、例えば、前駆体でコーティングされた基板を約１５００～１５５０Ｋで約５０ｍｓ加熱することによって、１０－ＭＥＯ－ＭｇＭｎ（ここで、ｘは酸素空孔を表す）として示される十元ＭＥＯナノ粒子（例えば、Ｚｒ，Ｃｅ，Ｈｆ，Ｔｉ，Ｌａ，Ｙ，Ｇｄ，Ｃａ，Ｍｇ，Ｍｎ）O_{2-x}が製造された。製造後の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）イメージングにより、図１Ｄ～１Ｅに示すように、基板のＣＮＦ１２４上に均一で高密度

のナノ粒子１１０が形成されていることが明らかになった。

【００４０】

いくつかの実施形態では、製造されたＭＥＯナノ粒子をさらに処理して、異なる組成を有するナノ粒子を得ることができる。例えば、多元素炭化物（ＭＥ－炭化物）ナノ粒子は、ＭＥＯナノ粒子と炭素との反応から誘導することができる。いくつかの実施形態では、ＭＥ－炭化物ナノ粒子は、炭素と共有結合した３つ以上の金属元素の炭化物化合物であり得る。ＭＥ－炭化物ナノ粒子中の異なる元素は、高いエントロピーでランダムに分布させることができる。

【００４１】

いくつかの実施形態では、ＭＥ－炭化物ナノ粒子は、本明細書の他の箇所でさらに詳細に記載されるように、ＭＥＯナノ粒子を少なくとも炭素（Ｃ）を含有するコーティングで（部分的にまたは完全に）封入し、次いで、コーティングされたＭＥＯナノ粒子をさらなる加熱（例えば、炭化）に供することによって形成することができる。例えば、コーティングは、Ｃ、酸素（Ｏ）、および水素（Ｈ）を含むポリマー、例えば、限定されないが、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、ポリビニリデンジフルオリド（ＰＶＤＦ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、またはこれらの任意の組み合わせであってもよい。ＭＥ－炭化物ナノ粒子は、ＭＥＯナノ粒子とＣとの反応から直接誘導されるので、ＭＥ－炭化物は、ＭＥＯナノ粒子と同様の組成空間を有する。表１Ａ～１Ｂに上記した実施例に加えて、表２は、ＭＥ－炭化物ナノ粒子のためのさらなる例示的な組成物を示す。

【００４２】

【表２】

表２：多元素炭化物ナノ粒子を形成するための例示的な組成物

ＭＥ－炭化物ナノ粒子	化学式	組成
単元素	(a)C	a: Ti, Zr, V, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Cr
二元素	(a,b)C	a≠b: Ti, Zr, V, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Cr
三元素	(a,b,c)C	a≠b≠c: Ti, Zr, V, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Cr
四元素	(a,b,c,d)C	a≠b≠c≠d: Ti, Zr, V, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Cr
五元素	(a,b,c,d,e)C	a≠b≠c≠d≠e: Ti, Zr, V, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Cr
＞五元素	(a,b,c,d,e,f,...)C	Ti, Zr, V, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Cr の任意の組み合わせ

【００４３】

多元素金属間（ＭＥＩ）ナノ粒子およびＭＥＩナノ粒子構造

いくつかの実施形態では、多金属無秩序（ＭＭＤ）ナノ粒子は、長時間秩序化（ＬＲＯ）を有する多元素金属間（ＭＥＩ）ナノ粒子に変換することができる。ＭＭＤナノ粒子は、例えば、加熱パルス（例えば、１０～１００ｍｓの間≧１０００Ｋ）を基板上の金属前駆体に印加することによって形成される、少なくとも３つの異なる金属を含むことができる。いくつかの実施形態では、ＭＭＤナノ粒子は、５つ以上の異なる金属を有することができ、したがって、高エントロピー合金（ＨＥＡ）ナノ粒子とみなすことができる。例えば、図２Ａは、複数の金属２０２、例えば、無秩序な固溶体合金を形成する少なくとも５つの異なる元素２０４ａ～２０４ｅから形成されるＨＥＡナノ粒子２００を示す。ＭＥＩナノ粒子を形成するために、ＭＭＤナノ粒子は、ＭＭＤナノ粒子を形成するために使用される加熱パルスよりも長い持続時間の間、第２の加熱（例えば、アニーリングまたは秩序化加熱期間）に供され得る。第２の加熱は、ＭＭＤ形成加熱パルスと同じ温度、または異なる温度（例えば、ＭＭＤ形成加熱パルスよりも小さいかまたは大きい）であり得る。い

くつかの実施形態では、ＭＭＤナノ粒子は、ＭＭＤ形成加熱パルスより少なくとも２桁大きい期間、例えば、≧１０００Ｋで１～１０分間加熱することによってＭＥＩナノ粒子に変換することができる。

【００４４】

より長い時間のアニーリングは、ＭＭＤ中の原子を、より熱力学的に安定な金属間構造（例えば、無秩序から秩序への転移）に再配列することを可能にし、続いて、急冷（例えば、少なくとも10^4Ｋ／ｓ）が、最終的な秩序構造を適所に固定する。例えば、図２Ｂは、ＭＭＤ－ナノ粒子（例えば、図２ＡのＨＥＡナノ粒子２００）をアニールすることによって形成された例示的なＭＥＩナノ粒子２１０を示す。図示の例では、ＭＥＩナノ粒子２１０は、ＬＲＯを有する単一の固溶体相を形成する複数の金属２１２、例えば少なくとも５つの異なる元素２１４ａ～２１４ｅから形成される。ＭＭＤナノ粒子から形成される場合、ＭＥＩナノ粒子２１０の金属２１２は、ＭＭＤナノ粒子の金属２０２（例えば、ＨＥＡナノ粒子２００）と同じであり得る。いくつかの実施形態では、元素２１４ａ～２１４ｅのうちの１つ、いくつか、または全ては任意の公知の金属、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタノイド、アクチノイド、遷移金属、または遷移後金属から選択され得る。いくつかの実施形態では、ＭＥＩナノ粒子２１０は、１０ｎｍ以下（例えば、３～６ｎｍ、例えば、３．５～５ｎｍ）の最大限の断面寸法（例えば、直径）、D_2を有し得る。

【００４５】

ＭＥＩナノ粒子２１０は、２つの副格子（例えば、超格子および非超格子）上で長時間秩序化を示すことができる。いくつかの実施形態において、ＭＥＩナノ粒子は、少なくとも７０％、例えば、少なくとも９０％（例えば、約１００％）のＬＲＯを示すことができ、これは次式２で定義される。

【００４６】

【数２】

$$LRO = \frac{I_{110}/I_{111}}{I^*_{110}/I^*_{111}} \times 100 \qquad (2)$$

【００４７】

ここで、Ｉ１１０およびＩ１１１は、それぞれ、超格子（１１０）および非超格子（１１１）のピーク強度であり、Ｉ＊は、完全に秩序化された構造の対応するピーク強度である（例えば、ＬＲＯ　＝１００％）。いくつかの実施形態では、ＭＥＩナノ粒子は、幾何学的に閉鎖充填された相またはトポロジー的に閉鎖充填された相を有することができ、その形成は、ナノ粒子の材料選択および化学量論比に依存し得る。例えば、ＭＥＩナノ粒子の幾何学的に閉鎖充填された相の格子構造は、$L1_0$（例えば、面心立方（ｆｃｃ）構造の正方晶歪み）、$L1_1$、$L1_2$、B_2などを含むことができ、トポロジー的に閉鎖充填された相の格子構造は、ラーベス相、σ相、μ相などを含むことができる。

【００４８】

二元金属間化合物において、各副格子は、単一の元素によって占有され得る。しかしながら、利用可能な副格子よりも多くの構成要素を有するＭＥＩ相では、少なくとも１つの副格子（または両方の副格子）は、その部位を占める２つ以上の元素を有することができる。例えば、八角形ＡＢＣＤＥＦＧＨの金属間化合物２２０は、図２Ｃに概略的に示されているように、１つの副格子２２０ａ上に元素Ａ、ＢおよびＣ（例えば、Ｐｔ、ＰｄおよびＡｕ）のランダム分布と、第２の副格子２２０ｂ上に元素Ｄ、Ｅ、Ｆ、ＧおよびＨ（例えば、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、ＣｕおよびＳｎ）のランダム分布とを有していてもよい。作製した例では、$(Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1})(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1})$の組成を有する八元ＭＥＩナノ粒子を合成した。八元ＭＥＩナノ粒子は、図２Ｄ～２ＦのＳＴＥＭ画像に示されるように、それぞれ３．７３、２．７６、および

２．３４Åの間隔を有する（００１）、（１１０）、および（１１１）面を特徴とするＬ１$_0$金属間化合物を形成した。

【００４９】

いくつかの実施形態では、複数のＭＥＩナノ粒子２１０は、構造（例えば、触媒構造）を形成するために、基板上に支持され、および／または基板と一体化され得る。いくつかの実施形態では、基板は、最初に、その上に装填された複数の前駆体（例えば、金属塩）から（またはＨＥＡナノ粒子２００などの予め形成されたＭＭＤナノ粒子から）ナノ粒子を形成し、その後加熱するために使用されるのと同じ構造であり得る。例えば、いくつかの実施形態では、基板は、炭素系構造とすることができ、開示された精密制御加熱（例えば、熱衝撃プロセス）および／または順序付けのための後続のアニーリングのための加熱要素として機能することができる。代替的または追加的に、基板は、所望の熱衝撃および／または順序付けのためのアニーリングを提供する加熱要素と熱連通（例えば、伝導性、対流性、または放射性）して配置され得る。

【００５０】

図２Ｇを参照すると、例示的な触媒構造２３０の簡略図が示されている。図示の例では、触媒構造２３０は、実質的に同じ組成を有するＭＥＩナノ粒子２１０のランダム配列を有する基板１２２（例えば、炭素系構造）を有する。例えば、いくつかの実施形態では、基板１２２は、図２Ｇに示すように、カーボンナノファイバー（ＣＮＦ）１２４のネットワークで形成することができる。ＭＥＩナノ粒子２１０は、ＣＮＦ１２４の表面上に直接形成することができる。したがって、ＭＥＩナノ粒子２１０のうちのいくつかは、ＣＮＦネットワーク内に配置され得るが、他のものは、ＣＮＦネットワーク（例えば、基板１２２）の外部に面する表面上に配置されると考えられ得る。結果として生じる触媒構造１２０は、反応物の流れが基板１２２に対して垂直に方向付けられ得るように（例えば、反応物がＣＮＦネットワーク内のナノ粒子２１０に接触することを可能にするように）、多孔性であると考えることができる。代替的にまたは追加的に、反応物は、基板１２２の主表面または活性外部表面に実質的に平行に方向付けることができる。

【００５１】

図２Ｇでは、基板１２２は、概して、矩形プリズムとして成形される。しかしながら、いくつかの実施形態では、基板は、図２Ｇに示されるものとは異なる形状（例えば、フィルム、膜、多面体プリズム、不秩序形状構造、粒子など）、および／または図２Ｇに示されるものとは異なるＭＥＩナノ粒子２１０の配列（例えば、基板の露出表面上のＭＥＩナノ粒子の秩序的なアレイ）を有することができる。例えば、いくつかの実施形態では、ＭＥＩナノ粒子を形成および／またはその後支持するために使用される基板がＣＮＦ、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、メソ多孔性カーボンモレキュラーシーブ（ＣＭＫ）、カーボンペーパー、カーボンフェルト、カーボンブラック粉末もしくは粒子、グラファイト粉末もしくは粒子、グラフェン、炭化木材、半導体、テキスタイル、金属、誘電体、酸化物、または前述の任意の組み合わせを含むことができる。

【００５２】

いくつかの実施形態では、２段階加熱技術（例えば、前駆体を無秩序ナノ粒子に変換する急速パルス加熱、その後、ナノ粒子の無秩序－秩序転移を引き起こすためのより長い持続時間のアニール加熱）の使用は、明確な原子配列、小さい粒径（例えば、＜１０ｎｍ）、およびカスタマイズされた組成物および相構造（例えば、二元ＰｔＦｅ、三元ＰｔＣｏＮｉ、五元ＰｔＦｅＣｏＮｉＣｕ、八元ＰｔＰｄＡｕＦｅＣｏＮｉＣｕＳｎなど）を有する秩序ある金属間ナノ粒子を生じ得、そうでなければ、従来の技術では不可能であろう。限定されるものではないが、開示される主題の実施形態によるＭＥＩナノ粒子のためのさらなる例示的な組成物が表３に示される。

【００５３】

【表３】

表３：ＭＥＩナノ粒子を形成するための例示的な組成物

ＭＥＩ ナノ粒子	N:M = 1:1	N:M = 3:1
二元素	N_1M_1	$(N_1)_3M$
三元素	$(N_1)(M_1)_x(M_2)_{1-x}$	$(N_1)_3(M_1)_x(M_2)_{1-x}$
四元素	$(N_1)(M_1)_x(M_2)_y(M_3)_{1-x-y}$	$(N_1)_3(M_1)_x(M_2)_y(M_3)_{1-x-y}$
五元素	$(N_1)(M_1)_x(M_2)_y(M_3)_z(M_4)_{1-x-y-z}$	$(N_1)_3(M_1)_x(M_2)_y(M_3)_z(M_4)_{1-x-y-z}$
八元素	$(N_1)_m(N_2)_n(N_3)_{1-m-n}$ $(M_1)_x(M_2)_y(M_3)_z(M_4)_o(M_5)_{1-x-y-z-o}$	$(N_1)_m(N_2)_n(N_3)_{3-m-n}$ $(M_1)_x(M_2)_y(M_3)_z(M_4)_o(M_5)_{1-x-y-z-o}$
M_1, M_2, M_3, M_4, M_5は、Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Bi, およびTiのいずれでもよい。 N_1, N_2, N_3は、Pt, Pd, および Auのいずれかとすることができる。		

【００５４】

他の多元素化合物（ＭＥＣ）ナノ粒子および構造

本明細書に開示される技術は、ＭＥＯナノ粒子（例えば、（Ｃｅ，Ｚｒ，Ｈｆ，Ｔｉ）O_2）、ＭＥ－炭化物ナノ粒子（例えば、Ｔｉ，Ｚｒ，Ｍｏ，Ｖ，Ｎｂ）Ｃ）、およびＭＥＩナノ粒子（例えば、（ＦｅＣｏＮｉＣｕ）Ｐｔ）などの様々なタイプのＭＥＣナノ粒子を製造するために使用することができる。本明細書に提示される議論および具体例は、ＭＥＯ、ＭＥ－炭化物、およびＭＥＩナノ粒子に焦点を当てているが、開示される主題の実施形態は、それらに限定されない。むしろ、当業者は、本明細書に提示される教示が限定されないが、多元素窒化物ナノ粒子、多元素二ホウ化物ナノ粒子、多元素リン化物ナノ粒子、多元素硫化物ナノ粒子、多元素カルコゲニドナノ粒子、多元素シリサイドナノ粒子、多元素アモルファスガラスナノ粒子などの他のタイプのＭＥＣナノ粒子を形成するように拡張され得ることを容易に理解できるであろう。例えば、表４Ａ～４Ｂは、開示される主題の実施形態に従って形成されてもよい様々な他のＭＥＣナノ粒子の例示的な組成物を提供する。

【００５５】

さらに、上記および本明細書の他の箇所での議論は、実質的に球状のＭＥＣナノ粒子の特定の例に焦点を当てているが、本明細書に提示される教示は、異なる組成（例えば、様々な化合物および／または異なる元素）、異なるサイズ（例えば、原子化合物から断面寸法（例えば、最大または最小断面寸法）で１μｍまで）、異なる形状（例えば、三角形、円筒形ロッド、長方形など）、異なる微細構造、異なる構成（例えば、中空、異種混合物、コアーシェルなど）、または前述の任意の組合せを有する変形形態を提供するように容易に拡張することができる。いくつかの実施形態では、製造されたナノ粒子のサイズは、例えば、前駆体負荷を変化させること、基板のタイプまたは構成を変化させること、合成条件（例えば、パルス温度および／または持続時間）を変化させること、または前述の任意の組み合わせによって変化させることができる。いくつかの実施形態では、製造されたナノ粒子の形状は、例えば、合成条件（例えば、パルス温度および／または冷却速度）を変更することによって変化させることができる。いくつかの実施形態では、製造されたナノ粒子の微細構造が例えば、（例えば、コアーシェル構造を形成するために）段階的合成プロセスを使用することによって変化させることができる。いくつかの実施形態では、製造されたナノ粒子の構成は、例えば、別の基板および／またはナノ粒子と組み合わせることによって変化させることができる。

【００５６】

【表４Ａ】

表４Ａ：他のＭＥＣナノ粒子の例示的な組成物

ＭＥＣ ナノ粒子	二ホウ化物	窒化物	リン化物
二元素	$(Hf,Zr)B_2$	$(Nb,Ta)N_x$	$(Ni,Cu)P_x$
三元素	$(HF,Zr,Ta)B_2$	$(Nb,Zr,Al)N_x$	$(Ni,Cu,Zn)P_x$
四元素	$(Hf,Zr,Ti,Nb)B_2$	$(Nb,Ta,Zr,V)N_x$	$(Fe,Ni,Cu,Zn)P_x$
五元素	$(HF,Zr,Ta,V,Nb)B_2$	$(Al,Cr,Ti,Nb,Ta)N_x$	$(Fe,Co,Ni,Cu,Zn)P_x$
一般	一般組成 Ax, By, Cz。 A, B, およびＣ部位については、（１）少なくとも１つの部位が多元素混合であり、（２）少なくとも２つの部位が化合物結合を形成する。		

【００５７】

【表４Ｂ】

表４Ｂ：他のＭＥＣナノ粒子のための例示的な組成物

ＭＥＣ ナノ粒子	硫化物	シリサイド
二元素	$(Mo,W)S_x$	$(Cr,Mn)Si_x$
三元素	$(Mo,W,Co)S_x$	$(Cr,Mn,W)Si_x$
四元素	$(Mo,W,Co,Sn)S_x$	$(Cr,Mn,Mo,W)Si_x$
五元素	$(Mo,W,Co,Sn,Ni)S_x$	$(Cr,Mn,Mo,Sb,W)Si_x$
一般	一般組成 Ax, By, Cz。A, B, およびＣ部位については、（１）少なくとも１つの部位が多元素混合であり、（２）少なくとも２つの部位が化合物結合を形成する。	

【００５８】

ＭＥＯナノ粒子の製造方法

図３Ａは、図１ＢのＭＥＯナノ粒子１１０および／または図１ＣのＭＥＯナノ粒子を組み込んだ構造１２０などのＭＥＯナノ粒子を形成するための例示的な方法３００を示す。方法３００は、処理工程３０２で開始することができ、所望のＭＥＯナノ粒子中の複数の元素の前駆体が選択される。上述のように、各ＭＥＯナノ粒子は少なくとも３つの異なるカチオン（例えば、金属元素）と組み合わせてＯから形成することができる。したがって、いくつかの実施形態では、前駆体は、溶液（例えば、エタノール、水、またはそれらの混合物）中の金属塩（例えば、金属塩化物塩、金属硝酸塩水和物塩など）を含むことができる。いくつかの実施形態では、前駆体のうちの少なくとも１つは、Ｏを含み得る。

【００５９】

方法３００は、決定工程３０４に進むことができ、ここで、選択されたカチオンの１つが貴金属であるかどうかが決定される。以下により詳細に記載されるように、貴金属の選択は、ＭＥＯナノ粒子の適切な形成を可能にするために、追加の合成戦略を必要とし得る。貴金属が選択される場合、方法３００は、決定工程３０４から決定工程３０６に進むことができ、ここで、選択された構成要素の数が、ＭＥＯナノ粒子の形成を可能にするのに十分なエントロピーを提供するかどうかがさらに決定される。例えば、いくつかの実施形態では、ＭＥＯナノ粒子中に貴金属を含めることは、化合物酸化物の適切な形成のために、６つ以上の他の金属元素（例えば、少なくとも１０種の異なる金属合計）を必要とし得る。不十分な数の元素が選定された場合、方法３００は、追加の前駆体の選定を介して追加のカチオンを含めるために処理工程３０２に戻ることができる。

【００６０】

決定工程３０６で十分な数の元素が選択されたと判定された場合、または決定工程３０

４でＭＥＯナノ粒子が貴金属を含まないと判定された場合、方法３００は、処理工程３０８に進み、選択された前駆体が基板上に装填される。いくつかの実施形態では、装填が選択された前駆体を含有する１つ以上の溶液中に基板を浸漬コーティングし、次いで（例えば、室温で）乾燥させることによって提供することができる。代替的にまたは追加的に、装填は、限定されないが、溶液を基板上に注ぐこと、刷毛塗りすること、噴霧すること、印刷すること、または圧延することなど、任意の他の適用技術を介することができる。前駆体の装填は、例えば、所望の原子比のカチオンが達成されるように、得られるナノ粒子の混合物のための所望の組成を反映することができる。

【００６１】

方法３００は、決定工程３１０に進むことができ、ここで、選択されたカチオンのいずれかが容易に還元されるかどうかが決定される（例えば、１４００～１６００Ｋなどの粒子合成に必要な高温に曝されるとき）。１つまたは複数のカチオンが容易に還元される場合、方法３００は、処理工程３１２に進むことができ、前駆体を有する基板は、後続の加熱のために酸素分圧を有する雰囲気中に置かれる。例えば、基板は、周囲空気の雰囲気中に置くことができる。代替的にまたは追加的に、基板は、少なくとも１５体積％のＯ（例えば、～２０．９５体積％）を含有し、および／または少なくとも１５０ｍｂａｒ（例えば、～２１２．３ｍｂａｒ）の酸素分圧を有する雰囲気中に置くことができる。そうではなく、カチオンが容易に還元されない場合、方法３００は、決定工程３１０から処理工程３１４に進むことができ、ここで、基板は、後続の加熱のために、実質的に酸素分圧を有さない雰囲気（例えば、≦１ｐｐｍのＯ）に置かれる。例えば、基板は、アルゴン（Ａｒ）などの希ガスの雰囲気中に置くことができる。

【００６２】

方法３００は、処理工程３１２または処理工程３１４のいずれかから処理工程３１６に進むことができ、ここで、前駆体がその上にある基板は、選択された大気中で高温T_{high}に加熱される。該方法３００は、判定工程３１８に進むことができ、ここで、該基板が、所定のパルス周期または滞留時間t_{dwell}の間、高温に維持されているかどうかが判定される。所定の滞留時間が満たされていない場合、方法３００は、処理工程３１６に戻り、加熱が継続されて基板を高温に維持する。そうでなければ、所定の滞留時間が満たされると、方法３００は、判定工程３１８から処理工程３２０に進むことができ、ここで、基板は、比較的低温のT_{low}に急速に冷却される。

【００６３】

いくつかの実施形態では、方法３００の工程３１６～３２０が基板を熱衝撃プロセスに供することができる。熱衝撃プロセスは例えば、図３Ｂに示すように、パルス加熱プロファイル３３０によって達成することができる。パルス加熱プロファイル３３０は、比較的低温（例えば、＜５００Ｋ、例えば、室温（例えば、２９０～３００Ｋ））で開始することができ、（ｉ）急速加熱ランプ３３２ａ（例えば、$(T_{high}-T_{low})/(t_1-t_0) \geqq 10^4$Ｋ／ｓ）、（ｉｉ）ピーク温度またはピーク温度付近、T_{high}（例えば、≧１２００Ｋ）における短い滞留期間３３２ｂ（例えば、$(t_2-t_1) \leqq$２００ｍｓまたは≦１００ｍｓ）、および（ｉｉｉ）急速冷却ランプ３３２ｃ（例えば、$(T_{high}-T_{low})/(t_3-t_2) \geqq 10^4$Ｋ／ｓ）を含むことができる。例えば、いくつかの実施形態では、滞留時間３３２ｂのピープ温度T_{high}は、約５０～５５ｍｓの間、１４００～１６００Ｋ（両端を含む）の範囲（例えば、約１５００～１５５０Ｋ）であり得る。あるいは、いくつかの実施形態では、滞留時間３３２ｂの持続時間は、ピーク温度がより低い場合、例えば、１２００～１４００Ｋの範囲のピーク温度T_{high}について約２００ｍｓだけ延長することができる。いくつかの実施形態では、冷却ランプ速度（例えば、約10^5Ｋ／ｓ）は、加熱ランプ速度（例えば、約10^4Ｋ／ｓ）よりも大きくてもよい。

【００６４】

いくつかの実施形態では、パルス加熱プロファイルは、ジュール加熱を提供するために、電流を基板に通すことによって提供され得る。代替的にまたは追加的に、いくつかの実

施形態では、パルス加熱プロファイルが基板と熱連通し、図３Ｂの加熱プロファイルを提供することができる別個の加熱機構（例えば、直接ジュール加熱、伝導加熱、放射加熱、マイクロ波加熱、レーザー加熱、プラズマ加熱、または前述の任意の組合せ）によって提供され得る。開示された主題の実施形態において使用することができる熱衝撃プロセスに関するさらなる詳細は、２０１９年５月３０日に公開された米国特許出願公開第２０１９／０１６１８４０号に見出すことができ、その詳細は参照により本明細書に組み込まれる。

【００６５】

図３Ａに戻ると、処理工程３１６での基板の急速加熱は、その上の前駆体の急速な熱分解および混合を誘導することができ、処理工程３２０でのその後の急速冷却は、集合、凝集、元素偏析、または相分離を受けることなく、混合前駆体を化合物酸化物ナノ粒子に形成することができる。方法３００は、処理工程３２２に進むことができ、ここで、得られたＭＥＯナノ粒子を特定の用途で使用することができる。例えば、いくつかの実施形態では、ＭＥＯナノ粒子は、ＭＥ－炭化物ナノ粒子などの他のＭＥＣナノ粒子の製造のための出発材料として使用することができる。代替的にまたは追加的に、ＭＥＯナノ粒子（製造のために使用される基板の有無にかかわらず）は、熱化学反応および／または電気化学反応のための触媒として使用することができる。

【００６６】

方法３００の工程３０２～３２２のうちのいくつかは、１回実行されるものとして説明されたが、いくつかの実施形態では、特定の処理工程の複数の繰り返しが、次の決定工程または処理工程に進む前に使用され得る。加えて、方法３００の工程３０２～３２２が別々に図示され、説明されているが、いくつかの実施形態では、処理工程が一緒に（同時に、または連続して）組み合わされ、実行され得る。さらに、図３Ａは、工程３０２～３２２の特定の順序を示しているが、開示される主題の実施形態は、それに限定されない。実際、特定の実施形態では、工程が図示されたものとは異なる順序で、または他の工程と同時に生じてもよい。

【００６７】

金属元素は、高温（例えば、エリングハム図による）で広範囲の酸化ポテンシャルを有することができ、そうでなければ、多元素系における逐次相分離または金属不純物（例えば、均一混合の失敗）をもたらし得る。したがって、上述のように、方法３００は、例えば、系のギブス自由エネルギー（ΔＧ＝ΔＨ－Ｔ×ΔＳ）に基づいて、最終ＭＥＯナノ粒子の所望の組成に基づいて異なる合成戦略を採用することができる。実際、酸化物材料は、純粋な金属よりも複雑な元素の組み合わせを特徴とするので、単相ＭＥＯナノ粒子の形成は、綿密な設計および合成ガイドラインを必要とする。ＭＥＯナノ粒子のための元素の選択は、Ｎｉ、Ｃｕ、およびＰｄなどのいくつかが高温で金属に還元され得るか、または還元条件（例えば、炭素および５％　H_2／Ａｒ）によって金属に還元され得るので、重要であり得る。元素の酸化物形成ポテンシャルは、図３Ｄに示すように、高温での酸化物の形成ギブス自由エネルギー（ΔＧ）を示すエリングハム図によって評価することができる。

【００６８】

エリングハム図をガイドとして用いて、開示された熱衝撃法を用いて、安定な酸化物ナノ粒子を形成することができる２４個の個々の元素について単元素ナノ粒子を合成した。この最初の単元素スクリーニングの後、元素を３つのカテゴリーに分けた：容易に酸化される元素（例えば、Ｙ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｚｒ）、容易に還元可能な元素（例えば、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｆｅ）、および希元素（例えば、Ｐｄ）。図３Ｃは、例示的な元素分類３４４ａ～３４４ｃの態様と、異なる酸化電位３４２を有する元素から様々な構造（例えば、蛍光体３４８ａ、ペロブスカイト３４８ｂ、スピネル３４８ｃ、岩塩３４８ｄ）を有する単相ＭＥＯナノ粒子３４６を生成するための関連する戦略とを示す概略図３４０である。これらの戦略（単独またはナノ粒子の構成元素に基づく組み合わせ）を用いることによって、ギブス自由エネルギーΔＧを低減することができ、それによって単相ＭＥＯナノ粒子の形成を

促進する。

【００６９】

第１の分類３４４ａは、容易に酸化されると決定される元素に割り当てることができ（例えば、別個の元素の実験的試験を介して）、温度駆動混合（例えば、合成温度、T_{high}、増加）を使用して、そこからＭＥＯナノ粒子を形成することができる。例えば、温度駆動混合は、元素を熱衝撃（例えば、１２００～１６００Ｋ、≦２００ｍｓ、例えば、～１５００Ｋ、５５ｍｓ）にさらすことによって生成することができる。例えば、図３（ｅ）に示すように、～１０００Ｋで合成した（Ｚｒ，Ｃｅ，Ｈｆ，Ｔｉ）O_Xナノ粒子のｘ線粉末回折（ｘ線回折）で相分離が観察されたが、合成温度を～１５５０Ｋに上げることにより、単相のフルオライト組織が成功裏に得られた。六元酸化物（Ｚｒ、Ｃｅ、Ｈｆ、Ｔｉ、Ｌａ、Ｙ）O_{2-x}、十元酸化物（Ｚｒ、Ｃｅ、Ｈｆ、Ｔｉ、Ｌａ、Ｙ、Ｇｄ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｍｎ）O_{2-x}（フルオライト）、十元酸化物（Ｚｒ、Ｃｅ、Ｈｆ、Ｔｉ、Ｌａ、Ｙ、Ｖ、Ｎｂ、Ｃａ、Ｍｎ）O_{2-x}（フルオライト）、および五元酸化物（Ｃａ、Ｍｇ）（Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｎ）O_{3-x}（ペロブスカイト）ナノ粒子もまた、この方法で成功裏に合成され、図３Ｅ、ＳＴＥＭ原子イメージング、およびＴＥＭマッピングのＸＲＤパターンは、これらの材料の単相構造を確認する。

【００７０】

第２の分類３４４ｂは、容易に還元されると決定される元素に割り当てることができ（例えば、別個の元素の実験的試験を介して）、また、酸化駆動混合（例えば、混合エンタルピー、ΔＨ、低減）を使用して、そこからＭＥＯナノ粒子を形成することができる。例えば、酸化駆動混合は、熱衝撃合成中に酸素分圧（P_{O_2}）（例えば、～１ｐｐｍの酸素から～２１２．３ミリバールの酸素分圧まで）を増加させることによって生成することができる。例えば、岩塩構造を特徴とする均質な酸化物（Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｃｕ）O_Xナノ粒子は、図３ＦのＸＲＤパターン、ＳＴＥＭ原子イメージング、およびＴＥＭ元素マッピングによって確認されるように、空気中（例えば、高いP_{O_2}）で合成を行うことによって、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、およびＣｕを含む前駆体から形成することができる。対照的に、アルゴン充填グローブボックス（例えば、～１ｐｐｍの低いP_{O_2}）中で同様の合成を行った場合、図３Ｆに示されるように、面心立方（ｆｃｃ）金属構造が観察された。四元酸化物（Ｍｎ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉ）$_3O_{4-x}$（スピネル構造）と単元素酸化物（Ｍｇ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｚｎ，Ｃｕ）Ｏナノ粒子（岩塩構造）も成功裡に合成された。

【００７１】

第３の分類３４４ｃは、貴金属（例えば、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、およびＡｕ）である元素に割り当てることができ、また、エントロピー駆動混合（例えば、混合エントロピーの増加、ΔＳ）を使用して、そこからＭＥＯナノ粒子を形成することができる。例えば、エントロピー駆動混合は、元素の数（例えば、１０カチオン）を増加させて、ＭＥＯナノ粒子中の貴金属の含有および安定化を可能にすることによって生成することができる。例えば、図３Ｇに示されるように、空気中において高温（～１５００Ｋ）で合成された（Ｚｒ，Ｃｅ，Ｈｆ）$_{0.9}$Ｐｄ$_{0.1}O_X$中のＰｄ金属および酸化物の相分離を観察することができる。しかしながら、組成物にさらに６つのカチオンを添加することによって、エントロピーが効果的に増加し、それによって、図３Ｇに示されるように、その酸化状態でＰｄ（～１０ａｔ％）を含有する十元ＭＥＯナノ粒子の形成が可能になる。そうでなければ、そのような組成物は、従来の加熱方法（例えば、図７Ｄ～７Ｅに示されるような方法）を用いて合成される場合、金属Ｐｄの相分離をもたらす。同様の結果は、十元ＭＥＯ中の酸化Ｒｈの安定化についても達成された。

【００７２】

ＭＥ－炭化物ナノ粒子の製造方法

図４Ａは、ＭＥ－炭化物ナノ粒子を形成するための例示的な方法４００を示す。方法４００は、ＭＥＯナノ粒子が基板上に提供される処理工程４０２を開始することができる。例えば、ＭＥＯナノ粒子は、図３Ａの方法３００を介して基板上に形成され、その後、ＭＥ－炭化物ナノ粒子への別々の変換のために提供され得る。あるいは、いくつかの実施形

態では、図３Ａおよび図４Ａの方法は、例えば、図４Ａの方法４００の処理工程４０２を図３Ａの方法３００の工程３０２～３２０に置き換えることによって組み合わせることができる。

【００７３】

方法４００は、処理工程４０４に進むことができ、ここで、炭素源は、薄層またはコーティング（例えば、ＭＥＯナノ粒子の最大断面寸法以下の厚さを有する）としてＭＥＯナノ粒子上に形成される。例えば、炭素源コーティングは、ＭＥＯナノ粒子（例えば、基板から露出したＭＥＯナノ粒子の全ての外面）を少なくとも部分的に取り囲むか、または取り囲むことができる。いくつかの実施形態では、基板は、追加の炭素源（例えば、ＣＮＦ、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、メソポーラスカーボンモレキュラーシーブ（ＣＭＫ）、カーボンペーパー、カーボンフェルト、カーボンブラック粉末または粒子、グラファイト粉末または粒子、グラフェン、炭化木材など）として作用することができ、その結果、コーティングおよび基板の組み合わせは、各ＭＥＯナノ粒子を完全に取り囲み、隣接するＭＥＯナノ粒子からＭＥＯナノ粒子を隔離する。いくつかの実施形態では、炭素源コーティングは、少なくとも炭素（Ｃ）を含むことができ、酸素（Ｏ）および／または水素（Ｈ）も含むことができるが、これらに限定されない。例えば、コーティングは、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、ポリ二フッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）および／またはポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）などのポリマーを含むことができる。いくつかの実施形態では、コーティングがポリマー－アルコール溶液を基板上に注ぎ、続いて（例えば、空気中で）乾燥させることによって適用することができる。代替的または追加的に、コーティングは、浸漬コーティング、ブラッシング、噴霧、印刷、圧延、堆積、前駆体のｉｎ　ｓｉｔｕ重合などの任意の他の適用技術によって適用することができるが、これらに限定されない。

【００７４】

方法４００は、決定工程４０６に進むことができ、ここで、炭化のための加熱プロファイルを選択することができる。例えば、衝撃波加熱が所望される場合、方法４００は、処理工程４０８に進むことができ、ここで、ＭＥＯナノ粒子をその上に有する基板は、ＭＥＯナノ粒子を形成するために使用される、高温T_{high}と同じであっても異なっていてもよい（例えば、より高いまたはより低い）高温T_{carb}に加熱される。該方法４００は、判定工程４１０に進むことができ、ここで、該基板が、所定のパルス周期または滞留時間t_{pulse}の間、高温に維持されているかどうかが判定される。所定のパルス期間が満たされていない場合、方法４００は、処理工程４０８に戻ることができ、加熱は、基板を炭化温度に維持するために継続される。そうでなければ、所定のパルス周期が満たされると、方法４００は、判定工程４１０から処理工程４１２に進むことができ、ここで、基板は、ＭＥＯナノ粒子を形成するために使用される低温T_{low}と同じであっても異なっていてもよい（例えば、より高いまたはより低い）、比較的低い温度に急速に冷却される。該方法４００は、判定工程４１４に進むことができ、ここで、炭化に必要な全加熱時間t_{carb}が満たされたかどうかが判定される。総加熱時間が満たされていない場合、方法４００は、加熱パルスの繰り返し印加のために処理工程４０８に戻ることができる。

【００７５】

いくつかの実施形態では、方法４００の工程４０８～４１４は、基板を熱衝撃波プロセスに供することができる。熱衝撃波プロセスは、例えば、図４Ｄに示すように、マルチパルス加熱プロファイル４７０によって達成することができる。マルチパルス加熱プロファイル４７０は、それぞれが実質的に同一の形状および／または持続時間であり得る、複数の個々のパルス４７２から構成され得る。それぞれの個々のパルス４７２は、比較的低温（例えば、＜５００Ｋ、例えば、室温（例えば、２９０～３００Ｋ））で開始することができ、（ｉ）急速加熱ランプ４７４ａ（例えば、≧10^4Ｋ／ｓ）、（ｉｉ）炭化温度またはその付近における短い滞留期間４７４ｂ（例えば、１０ｍｓ～１ｓを含む）、T_{carb}（例えば、１５００～３０００Ｋ）、および（ｉｉｉ）急速冷却ランプ４７４ｃ（例えば、≧10^4Ｋ／ｓを含むことができる。例えば、いくつかの実施形態では、各々の滞

留時間４７４ｂの炭化温度Ｔｃａｒｂは、ＭＥＯナノ粒子の生成に使用される最高温度Ｔｈｉｇｈ（例えば、Ｔｃａｒｂでは約２０００Ｋ、Ｔｈｉｇｈでは約１５００Ｋ）よりも高くすることができる。いくつかの実施形態では、それぞれのパルスｔｐｕｌｓｅの周期は、例えば、約５０～５５ｍｓの、ナノ粒子の生成に使用される滞留時間ｔｄｗｅｌｌと同様であり得る。加熱プロファイル４７０は、炭化の総時間ｔｃａｒｂに達するまで、個々のパルス４７２を順番に印加することができる。例えば、総時間ｔｃａｒｂは、約１～２分（例えば、両端を含む１０～１００回のパルス４７２の繰り返し）であり得る。

【００７６】

図４Ａに戻ると、判定工程４０６において衝撃波加熱が望まれない場合、方法４００は、処理工程４１８に進むことができ、ここで、ＭＥＯナノ粒子をその上に有する基板は、高温Ｔｃａｒｂに加熱される。該方法４００は、判定工程４２０に進むことができ、ここで、炭化に必要な全加熱時間ｔｃａｒｂが満たされたかどうかが判定される。炭化時間が満たされていない場合、方法４００は、処理工程４１８に戻り、加熱は、基板を炭化温度に維持するために継続される。そうでなければ、炭化時間が満たされると、方法４００は、判定工程４２０から処理工程４２２に進み、ここで、基板は、比較的低温、例えば、Ｔｌｏｗに急速に冷却される。

【００７７】

いくつかの実施形態では、方法４００の工程４１８～４２２は、炭化のための連続アニーリングに基板を供することができる。連続アニールは、例えば、図４Ｃに示すように、加熱プロファイル４６０によって達成することができる。加熱プロファイル４６０は、比較的低温（例えば、＜５００Ｋ、例えば、室温（例えば、２９０～３００Ｋ））で開始することができ、（ｉ）加熱ランプ４６２ａ（例えば、＜10^4Ｋ／ｓ）、（ｉｉ）炭化温度、Ｔｃａｒｂ（例えば、１５００～３０００Ｋ）またはその付近の延長された滞留期間４６２ｂ（例えば、１～２分を含む）、および（ｉｉｉ）急速冷却ランプ４７４ｃ（例えば、≧10^4Ｋ／ｓ）を含むことができる。例えば、いくつかの実施形態では、滞留期間４６２ｂの炭化温度Ｔｃａｒｂは、ＭＥＯナノ粒子の生成に使用される最高温度Ｔｈｉｇｈ（例えば、Ｔｃａｒｂでは約２０００Ｋ、Ｔｈｉｇｈでは約１５００Ｋ）よりも高くすることができる。いくつかの実施形態では、加熱ランプ４６２ａ速度は、ＭＥＯナノ粒子形成に使用される速度よりも少なくとも１桁遅くすることができ、および／または冷却ランプ４６２ｃ速度は、ＭＥＯナノ粒子形成に使用される速度と実質的に同じであることができる。

【００７８】

図４Ａに戻ると、処理工程４０８または４１８のいずれかにおいて、それぞれの加熱プロファイルは、ジュール加熱を提供するために、電流を基板に通すことによって提供され得る。代替的にまたは追加的に、いくつかの実施形態では、加熱プロファイルは、基板と熱的に連通し、図４Ｃまたは４Ｄの加熱プロファイルを提供することができる別個の加熱機構（例えば、直接ジュール加熱、伝導加熱、放射加熱、マイクロ波加熱、レーザー加熱、プラズマ加熱、または前述の任意の組合せ）によって提供され得る。いくつかの実施形態では、高温適用中に、コーティングを炭素（例えば、非晶質炭素）に変換することができ、それによって、ＭＥ－炭化物形成のための炭素源として作用する。方法４００は、処理工程４２２から、または決定工程４１４から処理工程４１６に進むことができ、ここで、得られたＭＥＣナノ粒子を特定の用途で使用することができる。例えば、いくつかの実施形態では、ＭＥＣナノ粒子（製造のために使用される基板の有無にかかわらず）は、熱化学反応および／または電気化学反応のための触媒として使用することができる。

【００７９】

方法４００の工程４０２～４２２のうちのいくつかは１回実行されるものとして説明されたが、いくつかの実施形態では、特定の処理工程の複数の繰り返しが、次の決定工程または処理工程に進む前に使用され得る。加えて、方法４００の工程４０２～４２２が別々に図示され、説明されているが、いくつかの実施形態では、処理工程が一緒に（同時に、または連続して）組み合わされ、実行され得る。さらに、図４Ａは、工程４０２～４２２

の特定の順序を示しているが、開示される主題の実施形態は、それに限定されない。実際、特定の実施形態では、工程は、図示されたものとは異なる順序で、または他の工程と同時に生じてもよい。

【００８０】

図４Ｂを参照すると、ＭＥＣナノ粒子の製造のための例示的な２段階加熱プロセスが示されている。金属塩前駆体４３２は、基板４３４上に均一に装填されて、初期アセンブリ４３０を形成することができる。例えば、金属塩を有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル、メチルエーテルなど）に溶解することができ、得られた溶液を基板上に塗布（例えば、注入、滴下、コーティングなど）し、続いて乾燥させることができる。いくつかの実施形態では、基板４３４は、炭素（例えば、ＣＮＦ）を有することができ、および／または炭素から形成することができる。アセンブリ４３０への急速熱衝撃（例えば、図３Ｂのパルス加熱プロファイル３３０；１０００～２０００Ｋ；１０ｍｓ～１ｓのパルス持続時間）の適用４３６は、金属塩前駆体４３２をＭＥＯナノ粒子４４０（例えば、高エントロピー酸化物ナノ粒子）に変換することができ、高温は、前駆体分解、酸化物の形成、および高エントロピー均一混合へのさらなる混合を駆動する。

【００８１】

酸化物を炭化物に変換するために、アセンブリ４３８は、コーティングプロセス４４２に供され、それによって、ポリマー層４４６がＭＥＯナノ粒子４４０上に提供され、炭素源として作用する。例えば、ポリマー（例えば、ＰＶＡ、ＰＶＰ、ＰＶＤＦ、ＰＴＦＥなど）は、アルコールに溶解することができ、基板上に適用され（例えば、注入され、滴下され、コーティングされ、など）、その後、乾燥されて、ポリマー層４４６を形成することができる。アセンブリ４４４への延長加熱（例えば、図４Ｃの炭化アニールまたは図４Ｄの衝撃波加熱）の適用４４８は、ＭＥＯからの炭化物形成反応を駆動し、それによってＭＥＯナノ粒子４４０を基板４３４上の均一なＭＥ－炭化物ナノ粒子４５２に変換する（例えば、それによって構造４５０を形成する）。高温変換プロセスの間、ＭＥＯナノ粒子４４０は、コーティングされたポリマー層４４６によって物理的に閉じ込められ、したがって、それらのサイズおよび分布を維持した。コーティングされたポリマー層４４６は、炭素源を供給するだけでなく、炭化中のナノ粒子４４０の望ましくない凝集または熟成を制限した。いくつかの実施形態では、基板４３４（例えば、ＣＮＦ）は、ＭＥ－炭化物ナノ粒子４５２がエッチングされた基板表面上にしっかりと固定されるようにする完全な変換を確実にするための別の炭素源としても機能することができる。

【００８２】

ＭＥ－炭化物の形成は、固相反応（例えば、ＭＥＯ＋ＣがＭＥ－炭化物に変換する）であり、したがって、拡散および相転移のためにさらなる時間を必要とし得る。したがって、加熱の適用４４８は、アニーリングまたは衝撃波プロファイルを介してであろうと、ＭＥＯ　４４０からＭＥ－炭化物４５２への完全な変換を可能にするために、比較的より長い期間（例えば、１～２分など、数十秒程度）にわたって提供される。いくつかの実施形態では、連続アニーリングは、長時間拡散によるナノ粒子の凝集をもたらし得る。したがって、いくつかの実施形態では、衝撃波加熱は、短時間拡散しか生じず、したがって、反応時間および粒径に関してより制御可能であり得るので、好ましい場合がある。

【００８３】

いくつかの実施形態では、ＭＥ－炭化物ナノ粒子構造設計および合成からのその全体的な安定性への寄与が３倍であり得る。第１に、結合強度は、金属－金属（Ｍ－Ｍ）から金属－酸素（Ｍ－Ｏ）（例えば、ＭＥＯナノ粒子４４０中）、金属－炭素（Ｍ－Ｃ）（例えば、ＭＥ－炭化物ナノ粒子４５２中）への製造シーケンスに続いて増大させることができる。したがって、炭化物構造は、過酷な動作条件において電極触媒として使用される場合、望ましい特定の化学的安定性を可能にすることができる。第２に、均一な混合および高エントロピー安定化効果は、電気触媒反応中の寄生反応に対する化学的および構造的安定性をさらに改善することができる。熱力学的に、系の反応温度（Ｔ）およびエントロピー（ΔＳ）の増大は、ギブス（Ｇｉｂｂｓ）自由エネルギー（ΔＧ）の減少につながる可能

性があり、高温および高エントロピーが共にＭＥ－炭化物ナノ粒子を形成するのに好ましいことを示唆している。第３に、ＭＥ－炭化物形成中のエッチング機構のために、これらのナノ粒子は、（緩く付着されるのではなく）ＣＮＦ基板内および／または上にしっかりと埋め込まれ、それによって構造の安定性を改善し、ナノ粒子の脱離を回避することができる。まとめると、埋め込まれたＭＥ－炭化物ナノ粒子は、共有結合、高エントロピー安定化、および超高安定性に向かう表面構造の利点を組み合わせることができる。

【００８４】

ＭＥＩナノ粒子の製造方法

図５Ａは、図２ＢのＭＥＩナノ粒子２１０および／または図２ＧのＭＥＩナノ粒子を組み込んだ構造２３０などのＭＥＩナノ粒子を形成するための例示的な方法５００を示す。方法５００は、決定工程５０２で開始することができ、多元素出発ナノ粒子（例えば、高エントロピー合金（ＨＥＡ）または多金属無秩序（ＭＭＤ））が提供されるかどうかが決定される。出発ナノ粒子が提供された場合、方法５００は、処理工程５１２に進むことができ、そうでない場合、方法５００は、処理工程５０４に進んで、出発ナノ粒子の製造を開始することができる。

【００８５】

処理工程５０４では、所望のＭＥＩナノ粒子のための複数の金属前駆体が基板上に装填される。上述のように、各ＭＥＩナノ粒子は、少なくとも３つの異なる金属元素（例えば、高エントロピー構成のための少なくとも５つの異なる金属元素）から形成することができる。したがって、いくつかの実施形態では、前駆体は、溶液中の金属塩（例えば、金属塩化物塩）（例えば、エタノール、水、またはそれらの混合物）を含むことができる。いくつかの実施形態では、装填が選択された前駆体を含有する１つ以上の溶液中に基板を浸漬コーティングし、次いで（例えば、室温で）乾燥させることによって提供することができる。代替的にまたは追加的に、装填は、限定されないが、溶液を基板上に注ぐこと、刷毛塗りすること、噴霧すること、印刷すること、または圧延することなど、任意の他の適用技術を介することができる。前駆体の装填は、例えば、金属の所望の原子比が達成されるように、得られるナノ粒子の混合物のための所望の組成を反映することができる。

【００８６】

方法５００は、処理工程５０６に進むことができ、そこで、前駆体をその上に有する基板は、第１の高温T_{H1}に加熱される。該方法５００は、判定工程５０８に進むことができ、ここで、該基板が、所定のパルス時間または滞留時間t_{dwell}の間、第１の高温に維持されているかどうかが判定される。所定の滞留時間が満たされていない場合、方法５００は、処理工程５０６に戻り、加熱が継続されて、基板を第１の高温に維持する。そうでなければ、所定の滞留時間が満たされると、方法５００は、判定工程５０８から処理工程５１０に進むことができ、ここで、基板は、第１の比較的低温T_{L1}に急速に冷却され、それによって、基板上に複数のＭＭＤナノ粒子（例えば、ＨＥＡナノ粒子）を形成する。

【００８７】

方法５００は、処理工程５１２に進むことができ、ここで、ＭＭＤナノ粒子をその上に有する基板は、第２の高温T_{H2}に加熱され、この第２の高温は、第１の高温と同じであっても異なっていてもよい（例えば、より高いまたはより低い）。方法５００は、決定工程５１４に進むことができ、ここで、基板は、ナノ粒子内の金属原子の長時間秩序化（例えば、ＬＲＯ≧９０％）を引き起こすために、所定の期間、第２の高温に維持されたかどうかが決定される。所定の順序付け期間が満たされていない場合、方法５００は、処理工程５１２に戻り、加熱は、基板を第２の高温に維持するために継続される。そうでなければ、所定の順序付け周期が満たされると、方法５００は、判定工程５１４から処理工程５１６に進むことができ、ここで、基板は、第２の比較的低温T_{L2}（例えば、T_{L1}と同じ、またはT_{L1}より高い、あるいはT_{L1}より低い）に急速に冷却され、それによって、基板上に複数のＭＥＩナノ粒子を形成する。

【００８８】

いくつかの実施形態では、方法５００の工程５０４～５１６は、基板を２段階加熱プロセスに供することができる。２段階加熱プロセスは、例えば、図５Ｂに示すように、加熱プロファイル５２０によって達成することができる。いくつかの実施形態では、第１の段階５２２において、加熱プロファイル５２０は例えば、（例えば、図３Ｂに示されるよう）ＭＥＯナノ粒子を製造するために、および／または（例えば、図４Ｄの個々のパルス４７２によって示されるように）ＭＥ－炭化物ナノ粒子を製造するために使用されるものと形状および／またはタイミングが類似する、急速加熱パルスを含むことができる。例えば、第１の段階５２２の加熱は、比較的低温、T_L（例えば、室温（例えば、２９０～３００Ｋ）など、＜５００Ｋ）で開始することができ、（ｉ）急速加熱ランプ５２４ａ（例えば、≧10^4Ｋ／ｓ）、（ｉｉ）第１の高温、T_H（例えば、＞１０００Ｋ、例えば、約１１００Ｋ）またはその付近における短い滞留時間５２４ｂ（例えば、１０～１００ｍｓ、例えば、約５０～５５ｍｓ）、（ｉｉｉ）急速冷却ランプ５２４ｃ（例えば、≧10^4Ｋ／ｓ）を含むことができる。

【００８９】

第１の段階５２２の後、第２の段階５２６の加熱を、例えば、急速冷却ランプ５２４ｃの完了後の遅延（例えば、（t_2-t_1）≧１００ｍｓ、例えば１秒）で実行することができる。いくつかの実施形態では、第２の段階５２６において、加熱プロファイル５２０は、例えば、（例えば、図４Ｃのプロファイル４６０によって示されるように）ＭＥ－炭化物ナノ粒子を製造するために使用されるものと形状および／またはタイミングが類似する、長時間加熱を含むことができる。例えば、第２の段階５２６の加熱は、比較的低温、T_L（例えば、＜５００Ｋ、例えば、室温（例えば、２９０～３００Ｋ））で開始することができ、（ｉ）急速加熱ランプ５２８ａ（例えば、≧10^4Ｋ／ｓ）、（ｉｉ）第２の高温、T_H（例えば、＞１０００Ｋ、例えば、約１１００Ｋ）またはその付近における長期滞留時間５２８ｂ（例えば、１～１０分、例えば、約５分を含む）、（ｉｉｉ）急速冷却ランプ５２８ｃ（例えば、≧10^4Ｋ／ｓ）を含むことができる。

【００９０】

図５Ａに戻ると、処理工程５０６または５１２のいずれかにおいて、それぞれの加熱プロファイルは、ジュール加熱を提供するために、電流を基板に通すことによって提供され得る。代替的にまたは追加的に、いくつかの実施形態では、加熱プロファイルは、基板と熱的に連通し、図５Ｂの加熱プロファイルを提供することができる別個の加熱機構（例えば、直接ジュール加熱、伝導加熱、放射加熱、マイクロ波加熱、レーザー加熱、プラズマ加熱、または前述の任意の組合せ）によって提供され得る。方法５００は、処理工程５１６から処理工程５１８に進むことができ、ここで、得られたＭＥＩナノ粒子を特定の用途で使用することができる。例えば、いくつかの実施形態では、ＭＥＩナノ粒子（製造のために使用される基板の有無にかかわらず）は、熱化学反応および／または電気化学反応のための触媒として使用することができる。

【００９１】

方法５００の工程５０２～５１８のうちのいくつかは１回実行されるものとして説明されたが、いくつかの実施形態では、特定の処理工程の複数の繰り返しが、次の決定工程または処理工程に進む前に使用され得る。加えて、方法５００の工程５０２～５１８が別々に図示され、説明されているが、いくつかの実施形態では、処理工程が一緒に（同時に、または連続して）組み合わされ、実行され得る。さらに、図５Ａは、工程５０２～５１８の特定の順序を示しているが、開示される主題の実施形態は、それに限定されない。実際、特定の実施形態では、工程が図示されたものとは異なる順序で、または他の工程と同時に生じてもよい。

【００９２】

開示される主題の実施形態は例えば、低エンタルピーによって駆動される秩序的な金属間化合物の制御可能な合成を使用することによって、複数の元素を有するＭＥＩナノ粒子を提供することができる。いくつかの実施形態では、製造がより熱力学的に安定な構成をもたらす多元素無秩序－秩序相転移戦略（例えば、ＨＥＡからＭＥＩ）に依存することが

できる。開示された技術は、例えば、約４～５ｎｍのサイズおよび／または８個もの異なる金属元素を有するＭＥＩナノ粒子を、従来の金属間製造技術において一般に遭遇する粒子成長および／または相分離なしに合成するために使用することができる。ＭＥＩ形成を可能にする無秩序‐秩序相転移を調べるために、種々の時間～１１００Ｋで加熱することにより、五元Ｐｔ（$Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$）試料のアレイを合成し、図５Ｃに示すように、ＸＲＤを介してそれらの秩序度を特性化した。計算された仮想ＸＲＤパターンによれば、２４．２°の（００１）と３３．４°の（１１０）の回折ピークは、Ｐｔ（$Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$）の理想的な$L1_0$金属間構造の超格子ピークである。これらのピークの強度に基づいて、異なる五元素試料の秩序化度を、ＬＲＯパラメータを用いて定量化した（上記の式（２）参照）。

【００９３】

０．０５ｓの加熱で作製した試料では、超格子回折ピークは観察されず、短い加熱時間は、$Pt_1Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$の無秩序－秩序相転移を誘導できないことを示唆した。加熱時間が０．５秒から５分に増加することにつれて、$L1_0$，（００１）および（１１０）の特徴的な回折ピークは、図５Ｃに示されるように、徐々に増強した。その結果、ＬＯは、１０％（０．５秒）から６０％（１分）、最終的には、～１００％（５分）に増加し（図９Ａ参照）、５分の加熱後に完了する無秩序相から秩序相への転移プロセスを実証した。五元Ｐｔ（$Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$）のＬＲＯに及ぼす加熱温度と時間の影響は、～１００％のＬＲＯを～１１００Ｋで～５分間加熱することによってのみ達成できた。この無秩序から秩序への転移過程（０．５秒～５分）は、異なる加熱時間の間、～１１００Ｋで合成された五元Ｐｔ（$Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$）ＭＥＩナノ粒子の走査透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）画像化（図９Ｃ～９Ｅ）とも一致する。例えば、図９Ｃ～９Ｅは、無秩序なＨＥＡナノ粒子構造が～５分間の加熱の過程でＭＥＩ構造に変換されることを示す。

【００９４】

不混和性元素の単相ＭＥＩへのこの無秩序相から秩序相への転移は、ナノスケールでのみ達成され得る。五元Ｐｔ（$Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$）ナノ粒子について、４～５ｎｍの直径を有する粒子について完全秩序化$L1_0$構造（ＬＲＯ＝１００％）を得ることができた。しかしながら、図５Ｄに示されるように、ＬＲＯは、粒子合成方法（例えば、低速冷却またはより長い加熱時間）にかかわらず、５ｎｍより大きい粒子の粒子サイズと共に減少する。粒径が約６０ｎｍ以上に増加すると、ＳＴＥＭおよびエネルギー分散Ｘ線分析（ＥＤＸ）によって確認されるように、粒子は、無秩序または他の相分離ヘテロ構造を示す。

【００９５】

<u>ナノ粒子製造のためのシステム</u>

いくつかの実施形態では、ＭＥＣナノ粒子製造のためのシステムは、例えば、本明細書に開示される加熱プロファイルのいずれかを達成するために、加熱機構と、加熱機構に動作可能に結合され、加熱機構を制御するように構成されたコントローラとを含むことができる。例えば、加熱メカニズムは、ダイレクトジュール加熱器、伝導加熱器、放射加熱器、マイクロ波加熱器、レーザー、プラズマ、またはこれらの任意の組合せ、または半連続加熱もしくはパルス加熱のための任意の他の手段を含むことができる。いくつかの実施形態では、ＭＥＣナノ粒子は、提供および／または結合される基板が加熱機構の一部であり得る（例えば、ジュール加熱を提供するために基板に電流を流すことによって）。

【００９６】

いくつかの実施形態では、製造システムは、任意選択で、急速冷却機構を含むことができる。例えば、急速冷却メカニズムは、放射、伝導、または両方による受動的冷却；伝導、対流、または両方による能動的冷却；吸熱によって誘発される相または化学転移による能動的冷却；急速冷却のための任意の他の手段（例えば、少なくとも10^4Ｋ／ｓ）；または前述の任意の組合せを含むことができる。いくつかの実施形態では、コントローラは、例えば、本明細書に開示される加熱プロファイルのいずれかを達成するために、急速冷

却機構に動作可能に結合され、急速冷却機構を制御するように構成され得る。

【００９７】

ナノ粒子製造システムの構成要素および／またはその構成の構成要素は、２０２１年１２月７日に公開された米国特許出願公開第１１，１９３，１９１号、２０１９年１２月２７日に公開された米国特許出願公開第２０１８／０３６９７７１号、２０２０年１２月１７日に公開された国際公開ＷＯ２０２０／２５２４３５号、および／または２０２０年１１月２６日に公開された国際公開ＷＯ２０２０／２３６７６７号に記載された加熱システムと同様とすることができ、これらは、全て参照により本明細書に組み込まれる。

【００９８】

図６は、上述のナノ粒子製造システム、方法３００、方法４００、および／または方法５００の態様など、上記に説明したイノベーションが実装され得る、適切なコンピューティング環境６３１の一般化された例を示す。コンピューティング環境６３１は、様々な汎用または専用コンピューティングシステムにおいて革新が実装され得るので、使用または機能性の範囲に関していかなる限定も示唆することを意図していない。例えば、コンピューティング環境６３１は、様々なコンピューティングデバイス（例えば、デスクトップコンピュータ、ラップトップコンピュータ、サーバコンピュータ、タブレットコンピュータなど）のいずれかであり得る。

【００９９】

図６を参照すると、コンピューティング環境６３１は、１つまたは複数の処理ユニット６３５、６３７と、メモリ６３９、６４１とを含む。図６において、この基本構成６５１は、破線内に含まれる。処理ユニット６３５、６３７は、コンピュータ実行可能命令を実行する。処理ユニットは、汎用中央処理ユニット（ＣＰＵ）、特定用途向け集積回路（ＡＳＩＣ）内のプロセッサ、または任意の他のタイプのプロセッサであり得る。マルチ処理システムでは、複数の処理ユニットがコンピュータ実行可能命令を実行して、処理能力を増大させる。例えば、図６は、中央処理ユニット６３５と、グラフィック処理ユニットまたはコプロセッシングユニット６３７とを示す。有形なメモリ６３９、６４１は、揮発性メモリ（例えばレジスタ、キャッシュ、ＲＡＭ）、不揮発性メモリ（例えば、ＲＯＭ、ＥＥＰＲＯＭ、フラッシュメモリなど）、または処理ユニットによってアクセス可能な２つの何らかの組合せであり得る。メモリ６３９、６４１は、処理ユニット（複数可）による実行に適したコンピュータ実行可能命令の形態で、本明細書で説明する１つまたは複数のイノベーションを実装するソフトウェア６３３を記憶する。

【０１００】

コンピューティングシステムは、追加の特徴を有することができる。例えば、コンピューティング環境６３１は、ストレージ６６１、１つ以上の入力デバイス６７１、１つ以上の出力デバイス６８１、および１つ以上の通信接続６９１を含む。バス、コントローラ、またはネットワークなどの相互接続機構（図示せず）が、コンピューティング環境６３１の構成要素を相互接続する。典型的には、オペレーティングシステムソフトウェア（図示せず）がコンピューティング環境６３１において実行する他のソフトウェアのためのオペレーティング環境を提供し、コンピューティング環境６３１の構成要素のアクティビティを調整する。

【０１０１】

有形なストレージ６６１は、取り外し可能または取り外し不可能であってもよく、磁気ディスク、磁気テープまたはカセット、ＣＤ－ＲＯＭ、ＤＶＤ、または非一時的な方法で情報を記憶するために使用することができ、コンピューティング環境６３１内でアクセスすることができる任意の他の媒体を含む。ストレージ６６１は、本明細書で説明する１つまたは複数のイノベーションを実装するソフトウェア６３３のための命令を記憶することができる。

【０１０２】

（１つまたは複数の）入力デバイス６７１は、キーボード、マウス、ペン、またはトラックボールなどのタッチ入力デバイス、音声入力デバイス、走査デバイス、またはコンピ

ューティング環境６３１に入力を与える別のデバイスであり得る。出力デバイス６７１は、ディスプレイ、プリンタ、スピーカ、ＣＤライタ、またはコンピューティング環境６３１からの出力を提供する別のデバイスとすることができる。

【０１０３】

（１つまたは複数の）通信接続６９１は、通信媒体を介して別のコンピューティングエンティティへの通信を可能にする。通信媒体は、コンピュータ実行可能命令、オーディオもしくはビデオ入力もしくは出力、または変調データ信号内の他のデータなどの情報を伝達する。変調データ信号は信号内の情報を符号化するように、その特性のうちの１つまたは複数が設定または変更された信号である。限定ではなく例として、通信媒体は、電気、光、無線周波数（ＲＦ）、または別のキャリアを使用することができる。

【０１０４】

開示された方法のいずれも、１つまたは複数のコンピュータ可読記憶媒体（例えば、１つまたは複数の光媒体ディスク、揮発性メモリ構成要素（ＤＲＡＭまたはＳＲＡＭなど）、または不揮発性メモリ構成要素（フラッシュメモリまたはハードドライブなど））上に記憶され、コンピュータ（例えば、コンピューティングハードウェアを含むスマートフォンまたは他のモバイルデバイスを含む、任意の市販のコンピュータ）上で実行される、コンピュータ実行可能命令として実装され得る。コンピュータ可読記憶媒体という用語は、信号および搬送波などの通信接続を含まない。開示された技術を実施するための任意のコンピュータ実行可能命令、ならびに開示された実施形態の実施中に作成され、使用される任意のデータは、１つまたは複数のコンピュータ可読記憶媒体に記憶され得る。コンピュータ実行可能命令は、例えば、ウェブブラウザまたは他のソフトウェアアプリケーション（リモートコンピューティングアプリケーションなど）を介してアクセスまたはダウンロードされる専用ソフトウェアアプリケーションまたはソフトウェアアプリケーションの一部であり得る。そのようなソフトウェアは、例えば、単一のローカルコンピュータ（例えば、任意の適切な市販のコンピュータ）上で、または１つまたは複数のネットワークコンピュータを使用してネットワーク環境（例えば、インターネット、ワイドエリアネットワーク、ローカルエリアネットワーク、クライアントサーバネットワーク（クラウドコンピューティングネットワークなど）、または他のそのようなネットワークを介して）で実行され得る。

【０１０５】

明確にするために、ソフトウェアベースの実装形態のいくつかの選択された態様のみが説明される。当技術分野で周知の他の詳細は省略する。例えば、開示される技術は、任意の特定のコンピュータ言語またはプログラムに限定されないことを理解されたい。例えば、開示される技術の態様は、Ｃ＋＋、Ｊａｖａ、Ｐｅｒｌ、任意の他の適切なプログラミング言語で書かれたソフトウェアによって実装することができる。同様に、開示される技術は、任意の特定のコンピュータまたはハードウェアのタイプに限定されない。適切なコンピュータおよびハードウェアの特定の詳細は周知であり、本開示で詳細に説明する必要はない。

【０１０６】

本明細書で説明される任意の機能は、ソフトウェアの代わりに、少なくとも部分的に、１つまたは複数のハードウェア論理構成要素によって実行され得ることもまた、十分に理解されるべきである。例えば、限定ではなく、使用することができる例示的なタイプのハードウェア論理構成要素は、フィールドプログラマブルゲートアレイ（ＦＰＧＡ）、プログラム特定集積回路（ＡＳＩＣ）、プログラム特定標準製品（ＡＳＳＰ）、システムオンチップシステム（ＳＯＣ）、複合プログラマブル論理デバイス（ＣＰＬＤ）などを含む。

【０１０７】

さらに、ソフトウェアベースの実施形態のいずれか（例えば、コンピュータに開示された方法のいずれかを実行させるためのコンピュータ実行可能命令を含む）は、適切な通信手段を介してアップロード、ダウンロード、または遠隔アクセスすることができる。そのような好適な通信手段は、例えば、インターネット、ワールドワイドウェブ、イントラネ

ット、ソフトウェアアプリケーション、ケーブル（光ファイバーケーブルを含む）、磁気通信、電磁気通信（高周波、マイクロ波、および赤外線通信を含む）、電子通信、または他のそのような通信手段を含む。上記の例および実施形態のいずれにおいても、システム、構成要素、デバイスなどの間の要求（例えば、データ要求）、指示（例えば、データ信号）、命令（例えば、制御信号）、または任意の他の通信の規定は、有線接続またはワイヤレス接続による適切な電気信号の生成および送信によるものであり得る。

【０１０８】

作製例と実験結果

ＭＥＯナノ粒子

酸化物（Ｚｒ、Ｃｅ、Ｈｆ、Ｔｉ、Ｌａ、Ｙ、Ｇｄ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｍｎ）O_{2-x}（１０－ＭＥＯ－ＭｇＭｎ（ｘは酸素空孔を表す）と表記）ナノ粒子を、開示された製造技術に従って合成した。特に、導電性カーボンナノファイバー（ＣＮＦ）を基板として選択し、制御可能な大きさおよび持続時間で急速な高温加熱を提供するためにジュール加熱に利用した。ジメチルホルムアミド中８重量％の濃度を有するポリアクリロニトリルの溶液を、１３ｋＶの電圧および１５ｃｍの紡糸距離で、ポリアクリロニトリル繊維にエレクトロスピニングした。これらの紡糸されたままのフィルムを、まず、空気中において５５３Ｋで６時間安定化させ、次いで、アルゴン中において１２７３Ｋで２時間炭化させて、基板としてのＣＮＦを調製した。それぞれの元素の多数の塩前駆体を、溶液相（０．０５ｍｏｌ／Ｌ）中で等モル量で混合し、混合した前駆体塩を１００μＬ／cm^2の負荷でＣＮＦ基板上に均一にコーティングした。例えば、$CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$（９９．０％），$LaN_3O_9 \cdot 6H_2O$（９９．９９％），$YN_3O_9 \cdot 6H_2O$（９９．９％），$CaN_2O_6 \cdot 4H_2O$（９９．０％），$MgN_2O_6 \cdot 6H_2O$（９９．０％），$GdN_3O_9 \cdot 6H_2O$（９９．９％），$MnN_2O_6 \cdot 4H_2O$（９７．０％），$FeN_3O_9 \cdot 9H_2O$（９８．０％），$CoN_2O_6 \cdot 6H_2O$（９８．０％），$CuN_2O_6 \cdot 6H_2O$（９８．０％），$NiN_2O_6 \cdot 6H_2O$（９８．０％），$InN_3O_9 \cdot xH_2O$（９９．９％），$CrN_3O_9 \cdot 9H_2O$（９９．０％），$ZnN_2O_6 \cdot 6H_2O$（９８．０％），$PdCl_2$（９９．０％），$HfCl_4$（９９．９％），$ZrCl_4$（９９．９％），$TiCl_4$（９９．９％），VCl_3（９７．０％），および $NbCl_5$（９９．９％）を、９／１の体積比でエタノール／水混合物に溶解して、異なる塩溶液（０．０５ｍｏｌ／Ｌ）を調製した。種々の塩を選択し、多元素合成において等モル量で混合した。これらの溶液を、１００ｍＬ／ｃｍの^{2}の充填量でＣＮＦフィルム上に充填し、次いで、高温加熱前に室温で乾燥させた。

【０１０９】

電気ジュール加熱による高温合成をアルゴン雰囲気（Ｐｏ２：　～１ｐｐｍ）または制御酸素分圧（高Ｐｏ２：空気中）中で行った。ＣＮＦまたはカーボンペーパーフィルムを５ｍｍ×２０ｍｍのサイズに切断し、これを、銀ペーストを用いてスライドガラスによって支持された銅電極に接着し、次いで電流供給装置で接続した。異なる入力電流を材料に印加し、得られた高温は、放出光を生成し、これを、高速度カメラを用いて記録して、試料温度を決定した。高温加熱（例えば、１５００Ｋ、５０ｍｓ）後、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）イメージングにより、ＣＮＦ上に均一で高密度のナノ粒子が形成されることが明らかになった。粒径および分布は、合成の持続時間を調節することによってさらに調整することができ、例えば、より短い加熱時間は、より狭い粒径分布を有するより小さい粒径（例えば、１０ｍｓ加熱パルスについて８ｎｍ）を生じ、より長い加熱時間は、より大きい粒径分布を有するより大きい粒径（例えば、５００ｍｓ加熱パルスについて４０ｎｍ）を生じる。

【０１１０】

１０‐ＭＥＯ－ＭｇＭｎナノ粒子の走査透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）元素マッピングにより、明らかな元素偏析または相分離なしに、作製したナノ粒子全体に１０種の異なる元素が均一に混合することを明らかにした。１０個のカチオン性元素およびそれらのそれぞれの単一元素酸化物は、カチオン半径（０．７４～１．１６Å）および結晶構造（例えば

、蛍光体、ルチル、および岩塩）の範囲を含む非常に異なる物理化学的特性を有し、そうでなければ、従来の製造技術における単相均一混合を防止することになることに留意されたい。対照的に、開示された技術は、高温を使用して、ＭＥＯナノ粒子形成のための多元素混合を促進する一方で、加熱持続時間が粒子の粗大化および相分離を防止するのに十分に短いことを確実にする。したがって、この独特の高速加熱技術および上述の３つのＭＥＯ合成戦略により、バルク材料中で観察されず、必ずしも安定ではない、調整可能な組成（単一元素混合から十元素混合まで）を有する酸化物ナノ粒子のライブラリが達成された。

【０１１１】

密度汎関数理論（ＤＦＴ）計算を行い、一連の酸化物系の形成における各熱力学パラメータを評価した。例えば、対応する単一元素酸化物からの二元（Ｚｒ，Ｔｉ）O_2の形成温度は、２８２８Ｋであると予測されたが、四元（Ｚｒ，Ｃｅ，Ｈｆ，Ｔｉ）O_2は、１０７５Ｋの温度で単相構造を形成することができた。この結果は、単一相ＭＥＯ形成（温度駆動混合）には高温が必要であることを示し、一方、成分数の増加を伴う高エントロピー系のより低い形成温度は、エントロピー駆動混合効果を示す。（Ｚｒ，Ｃｅ，Ｈｆ，Ｔｉ）O_2の計算したギブス自由エネルギーは、P_{O_2}の増加と共に減少し、材料の酸化駆動安定化を示した。さらに、ＤＦＴ計算結果は、形成された単相ＭＥＯの格子歪と種々の分解経路を考慮することにより、合理的な構造的および化学的安定性を予測する。したがって、ＤＦＴの結果は、温度、酸化、およびエントロピーが単相ＭＥＯの形成を駆動するのに重要な役割を果たすことを確認するものである。

【０１１２】

速度論的には、高温は、多元素混合のための速度論的障壁を克服するために重要であるが、温度が高すぎると、粗大化、凝集、および相分離（例えば、金属不純物）などの粒子劣化を不利に誘発する可能性がある。実験的に、（Ｚｒ，Ｃｅ，Ｈｆ，Ｔｉ，Ｍｎ，Ｃｏ）O_{2-x}について、約１２００Ｋの低合成温度で、均一なナノ粒子の形成は、ＣＮＦ基板上に観察されなかった。むしろ、不十分な反応のために、テラス形状の酸化物が存在した。一方、合成温度を１８００Ｋまで上昇させると、粒子の成長と凝集（＞８０ｎｍ）が加速され、炭素熱還元による金属不純物（例えばＣｏ）が導入される。したがって、最適化された温度（～１５００Ｋ）は、例えば、形成されたままの酸化物が凝集して炭素と反応するのを防ぎながら、全ての元素を混合するのにちょうど十分なエネルギーを提供することによって、ＣＮＦ上に均一なＭＥＯナノ粒子を合成するために使用され得る。

【０１１３】

高温合成およびエントロピー安定化により、ＭＥＯナノ粒子は、当然、優れた熱安定性を有する。実験的に、ＭＥＯの構造安定性を、三元酸化物（Ｃｅ，Ｇｄ，Ｙ）O_{2-x}、四元酸化物（Ｚｒ，Ｃｅ，Ｈｆ，Ｔｉ）O_2、および１０‐ＭＥＯ－ＭｇＭｎナノ粒子を２９８Ｋから１０７３Ｋまでｉｎ　ｓｉｔｕ　ＳＴＥＭで加熱することにより観察した（試料は画像を撮る前に各温度で１時間安定化した）。１０７３Ｋで、１０‐ＭＥＯ－ＭｇＭｎナノ粒子は、優れた形態とサイズ安定性を示し、相分離なしに均一な混合を維持した。対照的に、三元試料の形態およびサイズの変化、ならびに三元酸化物および四元酸化物の両方の元素分離が観察された。ＭＥＯの熱安定性に関するこれらの実験結果は、力場シミュレーションと一致し、本発明者らの十元ＭＥＯナノ粒子の優れた熱安定性を明らかにしたが、このことは、熱力学的安定性と動力学的安定性の両方を特徴とするその高エントロピー構造によるものと思われる。

【０１１４】

開示されたハイスループット合成方法は、例えば、周期表中のほとんどの元素を混合することによって、ＭＥＯナノ粒子の大きなライブラリの理論的設計および迅速な探索を可能にすることができる。このようなＭＥＯナノ粒子は、触媒用途、例えばメタン燃焼に特に有利であり得る。従来の火炎燃焼と比較して、メタンの触媒燃焼は、低温での燃料の完全な酸化を安定化することができ、同時に、排出物（例えば、最小のＮＯｘ排出）を低減する。しかしながら、そのような反応に典型的に使用されるＰｄＯｘ触媒は、ナノ粒子の

焼結および反応中のＰｄＯｘの金属Ｐｄへの変換による不活性化を被る。したがって、性能および安定性が向上したＰｄ系触媒の開発は、触媒CH_4燃焼プロセスのエネルギー効率を効果的に改善することができる。

【０１１５】

ＭＥＯ触媒を配合する場合、異なる群からの元素、例えば、アルカリ金属、３ｄ～５ｄ遷移金属、および貴金属Ｐｄを含めることができ、これらは、別個の触媒機能を提供し、例えば、レドックス工程中の電子の移動を促進し、レドックス能力を改善し、より多くの酸素欠陥を作り出し、CH_4をそれぞれ活性化する。ＭＥＯ触媒は、開示された高温合成法を用いて、各触媒中に～２重量％の酸化物担持量で調製した。単一元素ＰｄＯｘナノ粒子も同様のＰｄ装填量で合成し、本研究における対照として役立った。第１の工程では、カーボンペーパー上に担持された４－ＭＥＯ（Ｘ　Ｙ）$_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x$（ここで、ＸおよびＹは、異なる金属元素を表す）ナノ粒子をCH_4燃焼のための触媒としてスクリーニングし、ＰｄＯｘ対照試料と比較した。ガス空間速度（ＧＨＳＶ）１０，８００Ｌ／（g_{pd}ｈ）および５ｖｏｌ％CH_4および供給ガスの２０ｖｏｌ％O_2をN_2でバランスさせた栓流反応器を用いて、５７３～９７３Ｋで触媒活性を系統的に測定した。熱重量分析（ＴＧＡ）により９７３Ｋ以下では、裸のカーボン紙基板は、大気中で劣化せず、さらにCH_4燃焼に対して不活性であることが確認された。４‐ＭＥＯでは、反応開始温度は、～６２３Ｋであり、CH_4転化率は、反応温度と共に増加した。ふるい分けした４‐ＭＥＯ触媒の中で、（Ｚｒ，Ｃｅ）$_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x$は、最良の性能（～８２３Ｋで１００％の転化率）を示し、これは、対照制御PdO_x（８２３Ｋで７４％の転化率）よりはるかに活性である。

【０１１６】

第２の工程では、４‐ＭＥＯ（例えば、（Ｚｒ，Ｃｅ）$_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x$）の間でスクリーニングした後、３ｄ‐５ｄ遷移金属の８種の異なる元素を（Ｚｒ，Ｃｅ）$_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x$に添加して、（Ｚｒ，Ｃｅ）$_{0.6}$（Ｚ）$_{0.15}Mg_{0.15}Pd_{0.1}O_x$（Ｚ＝　Ｌａ、Ｙ、Ｈｆ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、およびＣｕ）の組成を有する一連の５‐ＭＥＯを構築した。５‐ＭＥＯ試料の触媒活性を６２３Ｋで測定し、４‐ＭＥＯ（Ｚｒ，Ｃｅ）$_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x$と比較した。Ｚ　＝　Ｌａ、Ｙ、Ｈｆ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎの場合、これらの５‐ＭＥＯは、（Ｚｒ，Ｃｅ）$_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x$を上回ったが、ＦｅとＣｕの添加で毒作用が観察された。最後に、第２の工程（例えば、Ｌａ、Ｙ、Ｈｆ、Ｔｉ、Ｃｒ、およびＭｎ）から遮蔽された６つの元素を、最良の性能の（Ｚｒ，Ｃｅ）$_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x$　（４－ＭＥＯ－Ｐｄ）と組み合わせることによって、これらのＭＥＯ触媒の中で最も高いエントロピーを有する非金属酸化物（Ｚｒ、Ｃｅ）$_{0.6}$（Ｍｇ、Ｌａ、Ｙ、Ｈｆ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ）$_{0.3}Pd_{0.1}O_{2-x}$（１０－ＭＥＯ－ＰｄＯ）を合成した。

【０１１７】

触媒メタン燃焼は、固定床フロー反応器中において大気圧で行った。開示された高温ストラテジーを用いて、カーボンペーパーまたはAl_2O_3被覆カーボンペーパー上に～２ｗｔ％の充填量で、非金属酸化物ナノ粒子を形成した。使用したカーボンペーパーを、二酸化炭素雰囲気中、１１７３Ｋで１８０分間、最初に活性化した。さらに、カーボンペーパーおよびAl_2O_3被覆カーボンペーパーは、９７３Ｋまで安定であることが確認された。対照ＰｄＯｘ試料については、含浸法（例えば、前駆体を最初にカーボンペーパー上に装填し、次いで試料を空気雰囲気の炉中で熱処理（３Ｋ／分、７７３Ｋ、１２０分）して、同じＰｄ装填で粒子を調製した。例えば、５０ｍｇの触媒（例えば、２重量％の酸化物負荷を有するカーボンペーパー）を、マイクロフロー石英反応器（７ｍｍの内径）に充填した。触媒床を、反応器中の石英ウールプラグの間に配置した。Ｎ２（２０ｍＬ／ｍｉｎ）中で５Ｋ／ｍｉｎの速度で４７３Ｋ、５２３Ｋ、または５７３Ｋに加熱し、気体流を反応物供給物（１８ｍＬ／ｍｉｎ、空間速度＝１０，８００Ｌ（$g_{pd}h$）$^{-1}$または１８０ｍＬ／ｍｉｎ、空間速度＝１０８，０００Ｌ（g_{pd}ｈ）$^{-1}$）に切り替えた。残部としてN_2を有する反応物CH_4（９９．９９％）およびO_2（９９．９９９％）を、Ｃ

H_4：O_2モル比１：４の較正質量流量制御装置を用いて反応器に共に供給した。

【０１１８】

水の存在下での触媒性能を試験するために、約４ｖｏｌ％のH_2Oを、３０３Ｋに維持された蒸気発生器を用いてガス供給物に添加した。反応温度を４７３Ｋ、５２３Ｋ、または５７３Ｋから９７３Ｋに段階的に上げ、転化率が一定になるまで各温度で反応を行った。反応物の転化率および生成物の形成を決定するために、シリカキャピラリーカラムおよびバリアイオン化放電（ＢＩＤ）検出器を備えたガスクロマトグラフを使用した。反応器出口とＧＣサンプリングループ入口との間の全てのラインを、生成物の凝縮を防ぐために４２３Ｋまで熱トレースした。メタン転化率は、次式（３）のように計算した：

【０１１９】

【数３】

$$CH_4\text{転化}(\%)=\frac{[CH_4]_{inlet}-[CH_4]_{outlet}}{[CH_4]_{inlet}}\times 100 \qquad (3)$$

【０１２０】

１０－ＭＥＯ－ＰｄＯは、他の触媒（単一のPdO_x、４－ＭＥＯ、および５－ＭＥＯ）と比較して高い触媒活性を示し、図７Ａに示されるように、６７３Ｋで完全な転化に達した。対照９－ＭＥＯ（Ｚｒ，　Ｃｅ）$_{0.66}$（Ｍｇ，Ｌａ，Ｙ，Ｈｆ，Ｔｉ，Ｃｒ，Ｍｎ）$_{0.34}O_{2-x}$試料（Ｐｄ無し）は、CH_4燃焼に対してはるかに活性が低く（例えば、図７Ｂに示されるように）、触媒性能を改善するために１０－ＭＥＯ－ＰｄＯ試料中のＰｄを安定化することの重要性を示した。

【０１２１】

図７Ｃに示すように、PdO_x、最良性能の４－ＭＥＯ－Ｐｄ、および１０－ＭＥＯ－ＰｄＯの触媒安定性も評価し、６４８Ｋで連続的に比較した（９７３Ｋでの触媒反応後）。１０－ＭＥＯ－ＰｄＯ触媒の高い触媒活性は、極めて安定であり、１００時間後に明らかな低下はなかったが、４－ＭＥＯ－ＰｄのCH_4転化率は、２６時間後に３１％から２０％に減少した。対照的に、PdO_x制御のCH_4変換は、より速く低下し、２２時間後に失活をもたらし、これは、延長安定性試験後のＸＲＤによって確認されるように、高温での動作中のPdO_xの金属Ｐｄへの還元に起因し得る。耐久性の傾向は、エントロピー効果（（Ｚｒ、Ｃｅ）$_{0.6}$（Ｍｇ、Ｌａ、Ｙ、Ｈｆ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ）$_{0.3}Pd_{0.1}O_{2-x}$＞Ｚｒ，Ｃｅ）$_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x$＞$PdO_x$）の利点をさらに確認し、これは、実質的に改善された全体的な触媒安定性のために高エントロピー構造においてカチオン状態でＰｄを安定化することができる。１０‐ＭＥＯ－ＰｄＯ十元酸化物触媒は、元素マッピングによる１００時間の耐久性試験後にも特性化され、構造均一性の変化は、ほとんど観察されなかった。

【０１２２】

過酷で実用的な応用下で触媒にさらにストレスを与えるために、１０‐ＭＥＯ－ＰｄＯ触媒を水（～４ｖｏｌ％）の存在下でのメタン燃焼について評価した。湿潤条件下での加速された炭素エッチングを回避するために、カーボンペーパー基板をAl_2O_3コーティングの薄層（原子層堆積を使用して堆積される）によって保護した。１０‐ＭＥＯ－ＰｄＯ触媒は、これらの過酷な条件にもかかわらず、～６７３Ｋで完全なCH_4転化の高い活性を示した。特に、１０８，０００Ｌ（ｇ$_{Pd}$ｈ）$^{-1}$の高いＧＨＳＶは、速度論的に制御されたレジームでの安定性評価を確実にする。特に、１０－ＭＥＯ－ＰｄＯ試料は、１００時間の連続操作の両方の場合において安定した性能を示し、触媒の固有の安定性を実証した。

【０１２３】

ＭＥ－炭化物ナノ粒子

Mo_2Cは、２段階高温変換中の詳細な機構を研究するためのモデル材料として最初に選択した。まず、金属塩前駆体で均一に被覆された静電紡糸法を用いてＣＮＦ基板を調製した。ポリアニリン（Ｍｗ＞１５，０００）をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドに８ｗｔ．

％で溶解した。ＣＮＦの前駆体は、適切な厚さを有する静電紡糸法（例えば、１５ｋＶ）によって調製した。ＣＮＦ膜は、ＣＮＦ前駆体を空気中において２８０°Ｃで６時間活性化し、その後Ａｒ中において１０００°Ｃで２時間炭化した。$TiCl_4$、$ZrCl_4$、VCl_4、$NbCl_5$および$MoCl_5$を、別々に０．０５Ｍの濃度でアルコールに溶解した。５つの等価な溶液を混合し、１００μＬ／ｃｍ^{2}の面密度でＣＮＦ基板上に注いだ。

【０１２４】

次に、装填されたＣＮＦ基板をジュール加熱装置（例えば、熱衝撃装置）に移した。例えば、乾燥後、混合前駆体塩をその上に有する１×０．５ｃｍのＣＮＦ基板を、銀ペーストを使用することによって、２つの銅テープ（ガラスシート上に固定された）の間に接着させた。次いで、得られたデバイスをグローブボックスに移し、銅テープの両端をワイヤによって電流源に接続した。ＭＥＯナノ粒子（例えば、MoO_2中間体ナノ粒子）は、５５ミリ秒の熱衝撃処理後に得ることができる。高速熱感知カメラを使用して、加熱設定から発する検出された光スペクトルを使用して、（例えば、黒体放射に基づいて）温度プロファイルを決定した。ジュール加熱設定は、急速加熱（例えば、ランプ速度＞10^4Ｋ／ｓ）および冷却（例えば、ランプ速度＞10^5Ｋ／ｓ）速度を可能にし、これは、～２０ｎｍの径を有する超小型MoO_2ナノ粒子がＣＮＦ基板上に均一に分布することを確実にした。これらのナノ粒子のＸ線回折パターンは、MoO_2相とよく一致し、合成の成功を示唆した。

【０１２５】

第２の工程では、ＣＮＦ基板上の得られたMoO_2ナノ粒子を、ポリマーの薄く均一な層（例えば、５０μＬ／ｃｍ^{2}ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）／アルコール溶液（０．０５ｇ／ｍＬ））でコーティングした。次いで、第２の高温処理（例えば、炭化）を行い、ＣＮＦ基板上に支持された最終ＭＥ－炭化物ナノ粒子を得た。ＣＮＦ基板に印加される電流を徐々に増加させることによって、システム温度を２０００Ｋまで徐々に上昇させ、１分間にわたって維持し、その後、電気信号を遮断することによって室温まで急速に急冷し、それによって、ＣＮＦ基板上にＭＥ－炭化物ナノ粒子を得た。

【０１２６】

同じＭＥＯからＭＥ－炭化物への変換プロセスのために、Ａｒ雰囲気中での従来の炉加熱を用いて、制御実験を並行して行った。炉システムの制限により、達成された最高加熱速度は、２０Ｋ／分であり、最高温度は、１２７３Ｋであった。したがって、プロセス全体は、開示されたジュール加熱法と比較して、～４－５桁長かった。加熱時間が長く、炉加熱による冷却速度が遅いため、ＭＥ－炭化物粒子は、激しく凝集することが分かった。対照的に、開示されたジュール加熱技術を用いて形成された全てのＭＥ－炭化物ナノ粒子は、～１５ｎｍの均一なサイズを有し、ＣＮＦ基板上にしっかりと埋め込まれた。基板上のＭＥ－炭化物ナノ粒子（例えば、Ｍｏ２Ｃ）の均一な分配をＸ線回析によって確認した。Ｍｏ２Ｃに加えて、ＴｉＣ、ＺｒＣ、ＶＣ、およびＮｂＣなどの他の単元金属炭化物ナノ粒子も同様に良好な材料品質で調製した。高エントロピー炭化物（ＨＥＣ）ナノ粒子（例えば、（ＴｉＺｒＶＮｂＭｏ）C_x）を、上記の単炭化物と同様の様式で、例えば、金属塩前駆体の混合物をＣＮＦ基板上に装填し、続いて２段階ジュール加熱することによって調製した（例えば、図３Ｂおよび図４Ｃまたは図４Ｄ）。

【０１２７】

選択された炭化物成分の中で、Ｍｏ２Ｃは、触媒活性成分として水素発生反応（ＨＥＲ）および酸素発生反応（ＯＥＲ）プロセスに対して良好な性能を示したが、ＴｉＣ、ＺｒＣ、ＶＣ、およびＮｂＣの添加は、安定性を高めるためにエントロピーを増加させることができる。炭化時に、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）により確認されるように、～２０ｎｍの直径を有する均一に分布したＨＥＣナノ粒子がＣＮＦ基板上に形成された。ＴＥＭ画像は、また、エッチング機構（例えば、ＣＮＦがポリマーコーティングに加えて炭素源として働く場合）により、ＣＮＦ基板内に埋め込まれたＨＥＣナノ粒子を示した。高エントロピー酸化物（ＨＥＯ）ナノ粒子およびＨＥＣナノ粒子のＸ線回折パターンを収集し、相転

移を確認するために比較した。合成時間が短い（例えば、５５ｍｓ）にもかかわらず、得られたＨＥＯナノ粒子は、高度に結晶性であった。炭化後、（ＴｉＺｒＶＮｂＭｏ）O_xナノ粒子は、（ＴｉＺｒＶＮｂＭｏ）C_xナノ粒子に完全に変換されることが分かった。

【０１２８】

各ジュール加熱段階の後、Ｍｏ　３ｄおよびＺｒ　３ｄスペクトルをＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）によって収集した。MoO_xの２２９．７、２３２．９および２３５．９ｅＶのピークは、それぞれＭｏ４＋、Ｍｏ６＋／Ｍｏ４＋およびＭｏ６＋に対応する。対照的に、MoC_xは、炭素による金属還元のために、それぞれＭｏ２＋およびＭｏ２＋／Ｍｏ５＋に対応する２２８．８および２３１．９ｅＶに２つの異なるピークを示す。同様の結果がＺｒ　３ｄについてＸＰＳによって得られ、ここで、１７９．７ｅＶでのピークは、第２のジュール加熱段階での炭化中のＺｒ４＋のＺｒ２＋への部分的還元を示す。

【０１２９】

電極触媒として調製したままのＨＥＣナノ粒子の安定性を評価するために、ＨＥＲをモデル反応として用いた。電気化学的試験は、０．５Ｍ　H_2SO_4中、カーボンロッドの対電極およびＡｇ／ＡｇＣｌ参照電極を用いて行った。ＣＮＦ基板上に固定されたＨＥＣナノ粒子は、作用電極として直接使用することができる。線形掃引ボルタンメトリー（ＬＳＶ）曲線を、０．１Ｖからピークが現れるまで５ｍＶ／ｓの走査速度で行い、室温で可逆水素電極（ＲＨＥ）に電位を補正した。安定性は、一定電位（例えば、～１０ｍＡ／cm^2の電流密度）で試験した。図８Ａは、それぞれのＣＮＦ基板上に担持されたMoO_2、Ｍｏ２Ｃ、および（ＴｉＺｒＶＮｂＭｏ）O_xナノ粒子の結果を示す。試験した試料の中で、（ＴｉＺｒＶＮｂＭｏ）C_xは、１０ｍＡ／cm^2の電流密度で１４０ｍＶの最低過電圧を示した。電流密度は、２００ｍＶの過電圧で（ＴｉＺｒＶＮｂＭｏ）C_xで最も高く、単一元素炭化物、単一元素酸化物およびＨＥＯ対応物と比較した。

【０１３０】

ＨＥＣナノ粒子の安定性を評価するために、クロノアンペロメトリーを、図８Ｂに示すように、長時間の操作時間で行った。ＭｏＯ２の電流密度は、１０時間で～０ｍＡ／cm^2まで急速に減衰した。対照的に、（ＴｉＺｒＶＮｂＭｏ）Ｃｘナノ粒子は、約１０ｍＡ／cm^2の電流密度で２５０時間安定なままであった。このような優れた安定性は、炭化物の共有結合、高いエントロピー安定化効果、および合成中の基板エッチングプロセスに起因し得る。長時間ＨＥＲ操作後のＨＥＣのＴＥＭ画像は、優れた構造安定性をさらに確認した。ＣＮＦ基板上のナノ粒子は、２５０時間の操作後でさえ、観察可能な凝集または脱離なしに均一に分散したままである。

【０１３１】

ＭＥＩナノ粒子

ＭＥＩナノ粒子を合成するために、炭素基板に、所望の金属塩前駆体の組み合わせ／比を装填し、加熱し、基板に印加される電力を調整することによって、温度および加熱／冷却速度を正確に制御した。特に、ＭＥＩナノ粒子は、炭化木材基板上でのジュール加熱によって合成された。例えば、バスウッド（例えば、サイズ１．５ｃｍｘ０．５ｃｍｘ０．５ｃｍ）を空気中において５３３Ｋで６時間、加熱速度５Ｋ／分で処理し、次いでアルゴン流中１２７３Ｋでさらに６時間維持して炭化した。得られた基板をCO_2流中において１０２３Ｋで６時間さらに活性化し、表面欠損を導入した。

【０１３２】

H_2PtCl_6、$PdCl_2$、$HAuCl_4$、$FeCl_3$、$CoCl_2$、$NiCl_2$、$CuCl_2$、および$SnCl_2$などの金属塩前駆体をエタノール（０．０５ｍｏｌ／Ｌ）中で提供した。前駆物質溶液（二元ＰｔＦｅ、五元$PtFe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$／$Pt_1Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}$、および八元$Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1}$）を化学量論的比率で混合し、～８００μＬ／ｃｍの負荷でマイクロピペットを用いてカーボン基板上に分配した。炭素基板の反対側の端部をスライドガラス上に懸濁し、銀ペーストを用いて２つの銅電極に接続した。次いで、前駆体装填炭素基板を３５３Ｋオーブン中で６時間乾燥

させ、ジュール加熱法のために直接使用した。例えば、調整可能な電流源を、Ａｒ充填グローブボックス内の前駆体充填炭素基板に接続した。異なる持続時間（０．０５秒、０．５秒、１分、および５分）を有する電気パルスを炭素基板に印加して、所望の温度および加熱時間（例えば、図５Ｂに示されるように）を生成し、ＭＥＩナノ粒子を合成した。

【０１３３】

まず、例えば～１１００Ｋで数十ミリ秒間金属前駆体を加熱することにより固溶体（ＨＥＡ）ナノ粒子を合成し、相分離なしに異なる元素を混合した。次に、無秩序相から秩序相への転移は、ナノ粒子の成長および／または凝集を同時に回避しながら、無秩序ＨＥＡ構造から秩序化された単相ＭＥＩ構造への所望の転移を完了するのに十分な制限された時間量で、材料を～１１００Ｋまでさらに～５分間急速に再加熱することによって達成される。最後に、素材を急冷する（～10^4Ｋ／ｓ）ことにより、単相ＭＥＩ組織と小粒径（～５ｎｍ）を保存した。

【０１３４】

提案した合成の多様性を実証するために、二元、五元、および八元金属間ナノ粒子を作製し、走査透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）、原子分解能ＳＴＥＭ、およびエネルギー分散Ｘ線分光法（ＥＤＸ）によって特性化した。ＰｔＦｅ二元とＰｔ（$Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$）五元金属間化合物ナノ粒子は、それぞれ５．４±０．８ｎｍと４．４±０．５ｎｍの小さな粒径と狭い粒径分布を示した。二元ＰｔＦｅナノ粒子の高角度環状暗視野ＳＴＥＭ（ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ）画像は、$L1_0$金属間構造に典型的なＦｅとＰｔ柱の交互層を示す。［１‐１０］方向に沿った秩序化$L1_0$構造の（００１）、（１１０）および（１１１）ファセットに対応するＳＴＥＭ像における３．７１、２．７３および２．２０Åの面間隔から、二元ＰｔＦｅ試料の秩序化$L1_0$構造をさらに確認した。

【０１３５】

同様に、五元Ｐｔ（$Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$）ナノ粒子は、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ，Ｃｕ原子の暗い列とＰｔ原子の明るい列を交互に示した。原子分解能ＥＤＸマッピングは、良く定義されたＰｔ原子が１つの副格子中にあり、一方、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、およびＣｕ原子が、$L1_0$構造の両方で、他の副格子中に均一に分布していることを示す。適合した拡張Ｘ線吸収微細構造（ＥＸＡＦＳ）によれば、Ｆｅ－Ｐｔ（６）の配位数は、Ｆｅ－Ｃｕ（１．２）、Ｃｕ－Ｆｅ（１．０）、Ｃｏ－Ｎｉ（２．０）、およびＮｉ－Ｃｏ（２）の配位数よりはるかに大きい。これらの結果は、静的金属間化合物中のＦｅ－Ｃｕ、Ｃｕ－Ｆｅ、Ｃｏ－Ｎｉ、およびＮｉ－Ｃｏ結合が局在し、秩序構造中の二次元層結合に限定される一方で、Ｆｅ－Ｐｔ結合が金属間化合物中の三次元構造中で起こる$L1_0$構造に従う。

【０１３６】

五元ＭＥＩナノ粒子はまた、異なる元素比ならびに異なる金属間構造（例えば、（$Pt_{0.8}Au_{0.1}Pd_{0.1}$）３（$Fe_{0.9}Co_{0.1}$）の$L1_2$相）で合成され、可能な金属間材料の範囲を広げるためのこの急速／限定加熱法の可能性を示した。最後に、八元（$Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1}$）（$Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1}$）ナノ粒子も合成され、それぞれ３．７３、２．７６、および２．３４Åの間隔を有する（００１）、（１１０）、および（１１１）面（例えば、図２Ｄ～２ＦのＳＴＥＭ画像に示されるように）を特徴とし、また$L1_0$金属間化合物構造を形成した。したがって、無秩序－秩序転移に基づく開示されたプロセスは、複数の元素（例えば、８まで）、ならびに異なる元素比および様々な金属間構造を有するナノスケールＭＥＩの合成を可能にする。

【０１３７】

対照的に、従来の方法による相分離なしにナノスケールＭＥＩを合成することは、非常に困難である。対照として、$Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1}$ナノ粒子を従来のアニーリング（例えば～１１００Ｋ，３ｈ）により作製した。これらの八元ナノ粒子は、ＳＴＥＭイメージングおよびＸＲＤに従って、所望の原子秩序化なしに、相分離ヘテロ構造を形成することが分かった。従来のアニーリ

ングの緩慢な加熱／冷却速度は、開示された技術によって合成されたＭＥＩナノ粒子（～５ｎｍ）とは異なる、八元$Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1}$ナノ粒子の大きな粒径および分布（～７６．２±４．２ｎｍ）をもたらすため、相分離が生じる。したがって、開示された技術を使用することによってのみ、相分離を回避することができ、それは、少なくとも部分的にはＭＥＩナノ粒子を、構成要素が十分に混合されているＨＥＡナノ粒子で開始することによって可能になる。この技術の制限された加熱時間はまた、ＭＥＩナノ粒子をうまく製造するために、粒子の成長を防ぎながら、無秩序から秩序への転移を可能にする。

【０１３８】

ＭＥＩ形成を可能にする無秩序‐秩序相転移をさらに調べるために、五元$Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1})$試料のアレイを～１１００Ｋで種々の時間加熱することにより合成した。次いで、ＸＲＤを実施して、それらの秩序化の程度を特徴付けた。計算された仮想ＸＲＤパターンによれば、２４．２°の（００１）と３３．４°の（１１０）の回折ピークは、$Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1})$の理想的な$LL1_0$金属間構造の超格子ピークである。これらのピークの強度に基づいて、上記の式（２）によって定義されるように、ＬＲＯパラメータを使用して、異なる五元試料の秩序化度を定量化することができる。０．０５ｓのジュール加熱のみで作製した試料では、超格子回折ピークは観察されず、短い加熱時間は、$Pt_1Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$の無秩序相転移を誘起できないことを示唆した。加熱時間が０．５秒から５分に増加することにつれて、$L1_0$、（００１）および（１１０）の特徴的な回折ピークは、徐々に増強した。その結果、ＬＲＯは、図９Ａに示されるように、１０％（０．５秒）から６０％（１分）、最後に～１００％（５分）に増加した。図９Ｂに示されるように、五元$Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1})$ＭＥＩのＸＲＤ結果のリートベルト微細化は、５分間加熱された試料の完全に秩序化された$L1_0$金属間構造の形成も明らかにし、ここで、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、およびＦｅ元素は、１つの副格子を占め、Ｐｔは、他の副格子を占める。

【０１３９】

この無秩序から秩序への転移過程（０．５秒～５分）は、異なる加熱時間（図９Ｃ～９Ｅに示されるように）で～１１００Ｋで合成された五元$Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1})$ＭＥＩナノ粒子のＳＴＥＭイメージングとも一致し、これは、無秩序ＨＥＡナノ粒子構造が～５分加熱の過程でＭＰＥＩ構造に変換することを示す。不混和性元素からなる単相ＭＰＥＩへのこの無秩序相から秩序相への転移は、ナノスケールでしか達成できない。五元$Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1})$ナノ粒子の場合、完全に秩序化した$L1_0$構造（ＬＲＯ＝１００％）が４～５ｎｍの粒子で得られた。しかしながら、より大きい粒子については、ＬＲＯが粒子合成方法にかかわらず、粒径と共に減少する（図５Ｄに示されるように）。粒径が約６０ｎｍ以上に増加すると、ＳＴＥＭとＥＤＸにより確認されるように、粒子は、無秩序または他の相分離ヘテロ構造を示す。

【０１４０】

異なるサイズのナノ粒子のモンテカルロ（ＭＣ）シミュレーションを行い、ＬＲＯ変化を１１００ＫでのＭＣ段階（反応時間に対応）の関数として追跡し、ナノスケールでの転移をさらに理解した。３．１ｎｍと４．６ｎｍの粒径の粒子のＬＲＯは、ＭＣ段階と共に増大し、$3x10^7$段階内で～１００％に達し、両粒子は、模擬進行のこの時点で無秩序‐秩序相転移を完了した。しかし、粒径が７．７ｎｍの場合、$3x10^7$のシミュレーション段階後には、部分的な無秩序－秩序転移（ＬＲＯ　＝４０％）しか達成できない。シミュレートした最大粒子は、１０．８ｎｍであり、同数のＭＣシミュレーション段階後に５％のさらに低いＬＲＯを示した。これらの知見は、ＸＲＤ（例えば、図５Ｃ）およびＳＴＥＭを用いた実験的観察と一致し、完全な無秩序－秩序相転移は、超小型ナノ粒子（＜５ｎｍ）において主に達成され、安定化される。

【０１４１】

いかなる特定の理論にも拘束されるものではないが、無秩序－秩序転移に対するサイズ

効果は、表面エネルギーの差に起因し得る。例えば、ＭＥＩは、より強い原子－原子相互作用を形成するので、ＭＥＩは、ＨＥＡよりも低い表面エネルギーを有することができる。小さなナノ粒子の大きな相対表面積のために、ＭＥＩとＨＥＡの小さなナノ粒子（～５ｎｍ）の間の表面エネルギーの差は、無秩序から秩序への転移を駆動するのに重要な役割を果たすことができる。より大きな粒子（例えば、１０～２０ｎｍ）は、無秩序－秩序転移を完了するために、より高いエネルギー障壁を克服する必要があることも可能である。５ｎｍよりも著しく大きい粒子（例えば、１５０ｎｍ）の場合、そのような大きなエネルギー障壁は、完全に秩序正しいＭＥＩの形成を妨げ得る。無秩序－秩序転移は、相安定なＭＥＩナノ粒子を形成するために熱力学的に好まれ得る。４～５ｎｍのサイズを有するＭＥＩナノ粒子のより低いエンタルピーを、五元および八元ＭＥＩおよびそれらの対応する無秩序ＨＥＡ出発材料について高温酸化物溶融液滴熱量測定を行うことによって検証した。熱量測定によれば、五元ＨＥＡからＭＥＩへのエンタルピー変化は、Ｐｔ（$Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$）式あたり－０．２０ｅＶであり、八元ＨＥＡからＭＥＩへのエンタルピー変化は、（$Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1}$）（$Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1}$）式あたり－０．３２ｅＶであり、秩序化ＭＥＩが熱力学的に有利であることを示した。

【０１４２】

１１００Ｋでの五元Ｐｔ（$Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$）ナノ粒子の原子配列のＭＣモデリングにより、無秩序相から秩序相への転移をさらにシミュレートした。これは、他の金属間化合物の転移過程と同様に、無秩序ＨＥＡ出発物質の原子が拡散して秩序ＭＥＩを形成することを示した。転移の間、スピン‐軌道結合と非貴金属３ｄと貴金属５ｄ状態間のハイブリダイゼーションを介した強い相互作用によって駆動されて、５次ＭＥＩの生成エンタルピー（ΔＨｆ）は、実質的に減少する。ＭＣモデリングによれば、減少したエンタルピーは、広い温度範囲（～２７３－１５００Ｋ）で（同じ五元組成Ｐｔ$Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$に基づく）ＨＥＡ（Ｇｄ）試料よりもＭＥＩ（Ｇｏ）のより低いギブス自由エネルギーを導いた。１５００Ｋ以下（および金属塩の分解温度以上）の温度では、ＭＥＩの低エンタルピーがギブス自由エネルギーを支配し、したがってＧｏ＜Ｇｄである。したがって、合成温度（～１１００Ｋ）では、無秩序から秩序への転移が熱力学的に有利であり（ΔＧｄ→ｏ＝Ｇｏ－Ｇｄ＜０）、室温では秩序化ＭＥＩは、熱力学的に安定な相である。

【０１４３】

無秩序から秩序への転移が完了すると、超小型ＭＥＩナノ粒子は、静的Ｐｔ（$Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$）ＭＥＩナノ粒子をｉｎ ｓｉｔｕ加熱し、同時にＳＴＥＭによるその相発生をモニタリングすることによって証明されるように、優れた相安定性を示すことができる。ジュール加熱により合成した五元ＭＥＩナノ粒子は、約１１００Ｋで１３分間加熱した後でも完全に秩序化した構造を示した。ナノ粒子は、さらに４７分間～１１００Ｋに維持されたが、相変化は、まだ観察されず、それによってＭＥＩナノ粒子の熱安定性を示した。対照的に、約１１００Ｋでの二元ＰｔＦｅナノ粒子（～５ｎｍ）は、秩序的な金属間構造（１４分）を示したが、徐々に無秩序合金（６０分）に変換し、二元金属間化合物と比較してＭＥＩの優れた熱安定性を示した。

【０１４４】

エタノール酸化反応（ＥＯＲ）用の電極触媒として使用するために、（$Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1}$）（$Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1}$）の八元ＭＥＩナノ粒子をケッチェンブラックカーボン担体（図Ｓ２２）上に作製した。ＥＯＲは、図９Ｆの燃料電池９００などの直接アルコール燃料電池における重要な反応である。特に、燃料電池９００は、その上にガス拡散層９０４を有するアノード９０２と、カソード９１０と、アノード９０２とカソード９１０との間に配置されたプロトン交換膜（ＰＥＭ）９０８とを含む。ＰＥＭ ９０８は、例えば、八元ＭＥＩナノ粒子の触媒構造を含む触媒層９０６をさらに含むことができる。エタノールは、ＰＥＭ９０８のアノード側の入口流９１２を介して、アノード９０２で酸化されてCO_2の出口流９１４を形成する。同時に、Ｐ

ＥＭ９０８のカソード側の入口流９１６を介して、カソード９１０で還元されて、H_2Oの出口流９１８を形成する。プロトンは、ＰＥＭ９０８を通って輸送され、一方、電子は、外部回路（図示せず）を通ってアノード９０２からカソード９１０に輸送され、それによって、負荷に電力を供給する。

【０１４５】

しかしながら、ＥＯＲは、高表面積、調整可能な組成、および良好な安定性を有する効率的な触媒を必要とし、その特徴は、アノード触媒９０６として八元ＭＥＩナノ粒子（（$Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1}$）（$Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1}$））を使用することによって可能になり得る。図９Ｇは、（$Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1}$）（$Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1}$）ＭＥＩナノ粒子、二元ＰｔＦｅ金属間ナノ粒子、および１Ｍ　ＫＯＨおよび１Ｍ　ＥｔＯＨ中で試験した市販のＰｔ／Ｃ触媒について得られたＥＯＲ定電圧（ＣＶ）曲線を示す。図９Ｇによって示されるように、ＭＥＩナノ粒子は、二元ＰｔＦｅ金属間化合物および市販のＰｔ／Ｃ触媒よりそれぞれ８倍および１２倍高い改善されたＥＯＲ活性を示す。さらに、八元ＭＥＩナノ粒子は、材料の多元素組成、秩序的な金属間構造、およびナノサイズに起因し得る、長期触媒操作中の優れた耐久性を実証する。

【０１４６】

開示された技術のさらなる追加の例

開示された主題の上述の実装を考慮して、本出願は、以下に列挙される付記条項における追加の例を開示する。単独での付記の１つの特徴、または組み合わせて記載された付記条項の２つ以上の特徴、および任意選択で、１つ以上のさらなる付記条項の１つ以上の特徴と組み合わせたさらなる例も、本出願の開示の範囲内に含まれることに留意されたい。

【０１４７】

付記１．

１つまたは複数の多元素化合物（ＭＥＣ）ナノ粒子を含む構造であって、

各ＭＥＣナノ粒子は、１つまたは複数の元素を含む複数の部位を有し、各部位は、化合物ナノ粒子の少なくとも１つの他の部位と化合物結合を形成し、化合物結合の１つまたは複数は共有結合、イオン結合、金属結合、または前述の任意の組合せを含み、各ＭＥＣナノ粒子は、少なくとも３つの異なる元素から形成される、ナノ粒子の構造。

【０１４８】

付記２．

本明細書の任意の節または例、特に付記１に記載の構造であって、

各ＭＥＣナノ粒子が、２５ｎｍ以下の最大断面寸法を有する、構造。

【０１４９】

付記３．

本明細書のいずれかの節または例の構造であって、

特に、１つまたは複数のＭＥＣナノ粒子が、多元素酸化物ナノ粒子、多元素炭化物ナノ粒子、多元素金属間ナノ粒子、多元素窒化物ナノ粒子、多元素非晶質ガラスナノ粒子、多元素二ホウ化物ナノ粒子、多元素リン化物ナノ粒子、多元素硫化物ナノ粒子、多元素カルコゲナイドナノ粒子、多元素ケイ化物ナノ粒子、または前述の任意の組合せを含む、付記１～２のいずれか１つに記載の構造。

【０１５０】

付記４．

本明細書のいずれかの節または例、特に、付記１～３のいずれか１つに記載の構造であって、

基板をさらに含み、前記基板は、１つ以上のＭＥＣナノ粒子が当該基板の１つ以上の表面上に形成され、１つ以上のＭＥＣナノ粒子が基板の１つ以上の表面に結合され、またはその両方である、構造。

【０１５１】

付記５．

本明細書、特に付記４の任意の節または例の構造であって、
基板が、カーボンナノファイバー（ＣＮＦ）、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、メソ多孔性カーボンモレキュラーシーブ（ＣＭＫ）、カーボンペーパー、カーボンフェルト、カーボンブラック粉末もしくはカーボン粒子、グラファイト粉末もしくはグラファイト粒子、グラフェン、炭化木材、半導体、テキスタイル、金属、誘電体、酸化物、またはこれらの任意の組み合わせを含む、構造。

【０１５２】

付記６．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記１～５のいずれか１つに記載の構造であって、
１つまたは複数のＭＥＣナノ粒子のうちの少なくとも１つが、多元素酸化物（ＭＥＯ）ナノ粒子を含み、ＭＥＯナノ粒子が、単一の均質相中に酸素および少なくとも３つのカチオンを含む、構造。

【０１５３】

付記７．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記６に記載の構造であって、
ＭＥＯナノ粒子が、単一の均質相中に５つを超えるカチオンを含む、構造。

【０１５４】

付記８．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記６～７のいずれか１つに記載の構造であって、
ＭＥＯナノ粒子が、岩塩、スピネル、ルチル、フルオライト、タングステンブロンズ、およびペロブスカイトからなる群から選択される結晶構造を有する、構造。

【０１５５】

付記９．
本明細書のいずれかの節または例、特に付記６～８のいずれか１つに記載の構造であって、
ＭＥＯナノ粒子を形成する少なくとも３つのカチオンが、Ｂａ、Ｃａ、Ｃｅ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｄｙ、Ｅｒ、Ｅｕ、Ｆｅ、Ｇｄ、Ｈｆ、Ｉｒ、Ｋ、Ｌａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎａ、Ｎｂ、Ｎｄ、Ｎｉ、Ｐｂ、Ｐｄ、Ｐｒ、Ｓｍ、Ｓｎ、Ｓｒ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｖ、Ｙ、Ｚｎ、およびＺｒからなる群から選択される、構造。

【０１５６】

付記１０．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記６～９のいずれか１つに記載の構造であって、
少なくとも３つのカチオンが、少なくとも１つの遷移金属および少なくとも１つの貴金属を含む、構造。

【０１５７】

付記１１．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記６～１０のいずれか１つに記載の構造であって、
ＭＥＯナノ粒子が、Ｐｄを含む、構造。

【０１５８】

付記１２．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記６～１１のいずれか１つに記載の構造であって、
ＭＥＯナノ粒子は$(Zr,Ce)_{0.6}(Mg,La,Y,Hf,Ti,Cr,Mn)_{0.3}Pd_{0.1}O_{2-x}$の式を有する十元酸化物であり、ｘは酸素空孔を表す、構造。

【０１５９】

付記１３．

本明細書のいずれかの節または例、特に、付記６～１１のいずれか１つに記載の構造であって、
前記ナノ粒子は、（Ｚｒ，Ｃｅ，Ｈｆ，Ｔｉ，Ｌａ，Ｙ，Ｇｄ，Ｃａ，Ｍｇ，Ｍｎ）O_{2-x}の式を有する十元酸化物であり、ここで、ｘは酸素空孔を表す、構造。
【０１６０】
付記１４．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記６～１３のいずれか１つに記載の構造であって、
ＭＥＯナノ粒子が、１３．５Ｊ／ｍｏｌ／Ｋ以上の配位エントロピーを有する、構造。
【０１６１】
付記１５．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記６～１４のいずれか１つに記載の構造であって、
ＭＥＯナノ粒子上に形成され、ＭＥＯナノ粒子の少なくとも一部を囲むコーティングをさらに含む、構造。
【０１６２】
付記１６．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記１５に記載の構造であって、
コーティングが、Ｃ、Ｏ、およびＨを含むポリマーを含む、構造。
【０１６３】
付記１７．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記１５～１６のいずれか１つに記載の構造であって、
コーティングが、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、ポリ二フッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、または前述のものの任意の組合せを含む、構造。
【０１６４】
付記１８．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記１～１７のいずれか１つに記載の構造であって、
１つまたは複数のＭＥＣナノ粒子のうちの少なくとも１つが、多元素金属間（ＭＥＩ）ナノ粒子を含み、ＭＥＩナノ粒子が、単相中に少なくとも３つの金属元素を含む、構造。
【０１６５】
付記１９．
本明細書の任意の節または例、特に付記１８に記載の構造であって、
ＭＥＩナノ粒子が、約４～６ｎｍの最大断面寸法を有する、構造。
【０１６６】
付記２０．
本明細書のいずれかの節または例の構造、特に、付記１８～１９のいずれか１つに記載の構造であって、
ＭＥＩナノ粒子が、第１および第２の副格子を有し、少なくとも３つの金属元素のうちの１つが、第１の副格子中に分布し、少なくとも３つの金属元素のうちの別のものが、第２の副格子中に分布する、構造。
【０１６７】
付記２１．
本明細書のいずれかの節または例の構造、特に付記２０に記載の構造であって、
第１の副格子が、貴金属原子のランダム分布を有し、第２の副格子が、非貴金属原子のランダム分布を有する、構造。
【０１６８】
付記２２．

本明細書のいずれかの節または例、特に、付記１８～２１のいずれか１つに記載の構造であって、
ＭＥＩナノ粒子が、幾何学的に閉鎖充填された相またはトポロジー的に閉鎖充填された相を有する、構造。
【０１６９】
付記２３．
本明細書のいずれかの節または例、特に付記２２に記載の構造であって、
幾何学的に閉鎖充填された相が、$L1_0$、$L1_1$、$L1_2$、またはB_2の格子構造を含み、トポロジー的に閉鎖充填された相が、ラーベス相、σ相、またはμ相を含む、構造。
【０１７０】
付記２４．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記１８～２３のいずれか１つに記載の構造であって、
ＭＥＩナノ粒子が、５つを超える金属元素を含む、構造。
【０１７１】
付記２５．
本明細書のいずれかの節または実例、特に、付記１８～２４のいずれか１つに記載の構造であって、
ＭＥＩナノ粒子が、$(Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1})(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1})$の構造を有する八元ナノ粒子である、構造。
【０１７２】
付記２６．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記１８～２５のいずれか１つに記載の構造であって、
ＭＥＩナノ粒子が、少なくとも９０％の長時間秩序化（ＬＲＯ）を示す、構造。
【０１７３】
付記２７．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記１８～２６のいずれか１つに記載の構造であって、
ＭＥＩナノ粒子が、約１００％のＬＲＯを示す、構造。
【０１７４】
付記２８．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記１～２７のいずれか１つに記載の構造であって、
１つまたは複数のＭＥＣナノ粒子のうちの少なくとも１つが、多元素炭化物ナノ粒子を含み、多元素炭化物ナノ粒子が、単一の均質相中に炭素および少なくとも３つの金属元素を含む、構造。
【０１７５】
付記２９．
本明細書のいずれかの節または例、特に付記２８に記載の構造であって、
多元素炭化物ナノ粒子が、単一の均質相中に５つを超える金属元素を含む、構造。
【０１７６】
付記３０．
本明細書のいずれかの節または例、特に付記２８～２９のいずれか１つに記載の構造であって、
多元素炭化物ナノ粒子を形成する少なくとも３つの金属元素が、Ｂａ、Ｃａ、Ｃｅ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｄｙ、Ｅｒ、Ｅｕ、Ｆｅ、Ｇｄ、Ｈｆ、Ｉｒ、Ｋ、Ｌａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎａ、Ｎｂ、Ｎｄ、Ｎｉ、Ｐｂ、Ｐｄ、Ｐｒ、Ｓｍ、Ｓｎ、Ｓｒ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｖ、Ｙ、Ｚｎ、およびＺｒからなる群から選択される、構造。
【０１７７】

付記３１．
本明細書のいずれかの節または例、特に付記２８～３０のいずれか１つに記載の構造であって、
多元素炭化物ナノ粒子が、（ＴｉＺｒＶＮｂＭｏ）C_x。である、構造。
【０１７８】
付記３２．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記１～３１のいずれか１つに記載の構造であって、
熱化学反応または電気化学反応における触媒としての使用のために構築される、構造。
【０１７９】
付記３３．
（ａ）その上に複数の金属塩前駆体を有する基板を提供し、前記金属塩前駆体の少なくとも１つがＯを含み、前記複数の金属塩前駆体が少なくとも３つの異なる金属元素を含み；
（ｂ）基板を初期温度から少なくとも10^4Ｋ／ｓの第１の加熱速度で第１の温度まで加熱し；
（ｃ）基板を第１の温度に第１の期間にわたって維持し；
（ｄ）前記第１の時間の終わりに、前記基板を前記第１の温度から少なくとも10^5Ｋ／ｓの第１の冷却速度で第２の温度まで冷却し；
初期温度および第２の温度は、５００Ｋ未満であり、
（ｂ）の加熱、（ｃ）の維持、および（ｄ）の冷却により、基板上の金属塩前駆体が１つ以上の多元素酸化物（ＭＥＯ）ナノ粒子に変換され、各ＭＥＯナノ粒子は、単一の均質相中に酸素および少なくとも３つの金属元素を含む、方法。
【０１８０】
付記３４．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記３３に記載の方法であって、
初期温度、第２の温度、または両方が、約２９０～３００Ｋである、方法。
【０１８１】
付記３５．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記３３～３４のいずれか１つに記載の方法であって、
第１の温度が、１４００Ｋ以上１６００Ｋ以下の範囲であり、第１の時間が、約５０～５５ｍｓである、方法。
【０１８２】
付記３６．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記３３～３４のいずれか１つに記載の方法であって、
第１の温度が、１２００Ｋ以上１４００Ｋ以下の範囲内にあり、第１の期間が、約２００ｍｓである、方法。
【０１８３】
付記３７．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記３３～３６のいずれか１つに記載の方法であって、
（ｂ）の加熱、（ｃ）の維持、および（ｄ）の冷却が、希ガスおよび／または雰囲気の雰囲気中で実施される、方法。
【０１８４】
付記３８．
本明細書のいずれかの節または例、特に付記３７に記載の方法であって、
希ガスがＡｒを含む、方法。
【０１８５】

付記３９．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記３３～３８のいずれか１つに記載の方法であって、
複数の金属塩前駆体が、Ｎｉ、Ｃｕ、またはＦｅを含み、
（ｂ）の加熱、（ｃ）の維持、および（ｄ）の冷却が、酸素分圧を有する雰囲気中で行われる、方法。
【０１８６】
付記４０．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記３９に記載の方法であって、
雰囲気が、周囲空気を含み、および／または雰囲気が、少なくとも１５体積％のＯ（例えば、～２０．９５体積％）を含み、および／または雰囲気が、少なくとも１５０ｍｂａｒ（例えば、～２１２．３ｍｂａｒ）の酸素分圧を有する、方法。
【０１８７】
付記４１．
本明細書のいずれかの節または例、特に付記３３～４０条のいずれか１つに記載の方法であって、
少なくとも３つの金属元素が、Ｂａ、Ｃａ、Ｃｅ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｄｙ、Ｅｒ、Ｅｕ、Ｆｅ、Ｇｄ、Ｈｆ、Ｉｒ、Ｋ、Ｌａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎａ、Ｎｂ、Ｎｄ、Ｎｉ、Ｐｂ、Ｐｄ、Ｐｒ、Ｓｍ、Ｓｎ、Ｓｒ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｖ、Ｙ、Ｚｎ、およびＺｒからなる群から選択される、方法。
【０１８８】
付記４２．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記３３～４１のいずれか１つに記載の方法であって、
複数の金属塩前駆体が、１０種の異なる金属元素を含み、そのうちの少なくとも１種が、貴金属である、方法。
【０１８９】
付記４３．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記４２に記載の方法であって、
貴金属が、Ｐｄである、方法。
【０１９０】
付記４４．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記３３～４３のいずれか１つに記載の方法であって、
ＭＥＯナノ粒子が、$(Zr,Ce)_{0.6}(Mg,La,Y,Hf,Ti,Cr,Mn)_{0.3}Pd_{0.1}O_{2-x}$の式を有する十元酸化物であり、ここで、ｘは酸素空孔を表す、方法。
【０１９１】
付記４５．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記３３～４３のいずれか１つに記載の方法であって、
ＭＥＯナノ粒子が、$(Zr,Ce,Hf,Ti,La,Y,Gd,Ca,Mg,Mn)O_{2-x}$の式を有する十元化合物であり、ここで、ｘは酸素空孔を表す、方法。
【０１９２】
付記４６．
本明細書のいずれかの節または例、特に、３３～４５のいずれか１つに記載の方法であって、
基板が、カーボンナノファイバー（ＣＮＦ）、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、メソ多孔性カーボンモレキュラーシーブ（ＣＭＫ）、カーボンペーパー、カーボンフェルト、カーボンブラック粉末もしくは粒子、グラファイト粉末もしくは粒子、グラフェン、炭化

木材、半導体、テキスタイル、金属、誘電体、酸化物、または前述のもの任意の組合せを含む、方法。

【０１９３】

付記４７．

本明細書のいずれかの節または例、特に、付記３３～４６のいずれか１つに記載の方法であって、

加熱が、直接ジュール加熱、伝導加熱、放射加熱、マイクロ波加熱、レーザー加熱、プラズマ加熱、または前述の任意の組み合わせを含む、方法。

【０１９４】

付記４８．

本明細書のいずれかの節または例、特に、付記３３～４７のいずれか１つに記載の方法であって、

冷却が、（ｉ）放射、伝導、または両方による受動的冷却、（ｉｉ）伝導、対流、または両方による能動的冷却、（ｉｉｉ）熱吸収によって誘発される相または化学転移による能動的冷却、または（ｉｖ）（ｉ）、（ｉｉ）、および（ｉｉｉ）の任意の組合せを含む、方法。

【０１９５】

付記４９．

本明細書のいずれかの節または例、特に、付記３３～４８のいずれか１つに記載の方法であって、

（ｄ）の冷却後に、

（ｅ）１つまたは複数のＭＥＯナノ粒子上にコーティングを提供すること、および１つまたは複数のＭＥＯナノ粒子を少なくとも部分的に取り囲むこと；

（ｆ）第１の加熱速度よりも遅い第２の加熱速度で基板を第３の温度から第４の温度に加熱すること；

（ｇ）基板を第２の期間にわたって第４の温度に維持すること；

（ｈ）第２の期間の終わりに、第４の温度から少なくとも10^5Ｋ／ｓの第２の冷却速度で第４の温度から第５の温度まで基板を冷却すること、

を含み、

第３の温度および第５の温度は５００Ｋ未満であり、

（ｆ）の加熱、（ｇ）の維持、および（ｈ）の冷却により、１つまたは複数のＭＥＯナノ粒子およびコーティングが１つまたは複数の多元素炭化物ナノ粒子に変換され、それぞれの多元素炭化物ナノ粒子は、単一の均質相中にカーボンおよび少なくとも３つの金属元素を含む、方法。

【０１９６】

付記５０．

本明細書のいずれかの節または例、特に、付記３３～４８のいずれか１つに記載の方法であって、

（ｄ）の冷却後に、

（ｅ）１つまたは複数のＭＥＯナノ粒子上にコーティングを提供すること、および１つまたは複数のＭＥＯナノ粒子を少なくとも部分的に取り囲むこと；

（ｆ）基板を少なくとも10^4Ｋ／ｓの第３の加熱速度で第３の温度から第４の温度に加熱すること；

（ｇ）基板をある期間にわたって第４の温度に維持すること；

（ｈ）該期間の終わりに、少なくとも10^5Ｋ／ｓの第２の冷却速度で、基板を第４の温度から第５の温度まで冷却すること；および

（ｉ）（ｆ）の加熱、（ｇ）の維持、および（ｈ）の冷却を１回以上繰り返して、第２の期間を画定すること、

を含み、

第３の温度および第５の温度は、５００Ｋ未満であり、

（ｆ）の加熱、（ｇ）の維持、（ｈ）の冷却、および（ｉ）の繰り返しにより、１つまたは複数のＭＥＯナノ粒子およびコーティングが、１つまたは複数の多元素炭化物ナノ粒子に変換され、各多元素炭化物ナノ粒子は、炭素および少なくとも３つの金属元素を単一の均質相で含む、方法。

【０１９７】

付記５１．

本明細書のいずれかの節または例、特に、付記４９～５０のいずれか１つに記載の方法であって、

第３の温度、第５の温度、または両方が、約２９０～３００Ｋである、方法。

【０１９８】

付記５２．

本明細書のいずれかの節または例、特に、付記４９～５１のいずれか１つに記載の方法であって、

第４の温度が、第１の温度よりも少なくとも２００Ｋ高く、第２の時間が、第１の時間よりも少なくとも１００倍高い、方法。

【０１９９】

付記５３．

本明細書のいずれかの節または例、特に、付記４９～５２のいずれか１つに記載の方法であって、

第４の温度が、約２０００Ｋであり、第２の期間が、約６０秒である、方法。

【０２００】

付記５４．

本明細書のいずれかの節または例、特に、付記４９～５３のいずれか１つに記載の方法であって、

前記コーティングが、Ｃ、Ｏ、およびＨを含むポリマーを含む、方法。

【０２０１】

付記５５．

本明細書のいずれかの節または例、特に、付記４９～５４のいずれか１つに記載の方法であって、

コーティングが、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、ポリ二フッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、または前述のものの任意の組み合わせを含む、方法。

【０２０２】

付記５６．

（ａ）１つ以上の高エントロピー合金（ＨＥＡ）ナノ粒子をその上に有する基板を提供し、各ＨＥＡナノ粒子は、少なくとも５つの異なる金属元素を含み；

（ｂ）少なくとも10^4Ｋ／ｓの第１の加熱速度で基板を第１の温度に加熱し；

（ｃ）基板を第１の期間にわたって第１の温度に維持し；

（ｄ）第１の時間の終わりに、前記基板を前記第１の温度から少なくとも10^5Ｋ／ｓの第１の冷却速度で第２の温度まで冷却し、

第２の温度は、５００Ｋ未満であり、

第１の温度は、１０００Ｋより高く、第１の時間は、１分～１０分の範囲内であり、

（ｂ）の加熱、（ｃ）の維持、および（ｄ）の冷却により、１つまたは複数のＨＥＡナノ粒子が、１つまたは複数の多元素金属間（ＭＥＩ）ナノ粒子に変換され、各ＭＥＩナノ粒子が、少なくとも５つの金属元素を単相で含む、方法。

【０２０３】

付記５７．

本明細書の任意の節または例、特に、付記５６に記載の方法であって、

（ａ）の提供は、

（ａ１）基板上に複数の金属塩前駆体を提供することであって、複数の金属塩前駆体が

、少なくとも５つの異なる金属元素を含むこと；
（ａ２）少なくとも10^4Ｋ／ｓの第２の加熱速度で基板を初期温度から第３の温度に加熱すること；
（ａ３）基板を第２の期間にわたって第３の温度に維持すること；
（ａ４）第２の期間の終了時に、少なくとも10^5Ｋ／ｓの第２の冷却速度で第３の温度から第４の温度まで基板を冷却すること、
を含み、
初期温度および第４の温度は、５００Ｋ未満であり、
第３の温度は、１０００Ｋより大きく、第２の時間周期は、１０ｍｓ～１００ｍｓを含み、
（ａ２）の加熱、（ａ３）の維持、および（ａ４）の冷却により、基板上の金属塩前駆体が、１つ以上のＨＥＡナノ粒子に変換される、方法。

【０２０４】
付記５８．
本明細書中の任意の付記または例の方法、特に、付記５７に記載の方法であって、
初期温度、第２温度、および第４温度の１つ、一部、または全てが、約２９０～３００Ｋである、方法。

【０２０５】
付記５９．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記５７～５８のいずれか１つに記載の方法であって、
第３の温度が約１１００Ｋであり、第２の期間が約５０～５５ｍｓである、方法。

【０２０６】
付記６０．
（ａ）その上に１つ以上の無秩序ナノ粒子を有する基板を提供し、１つ以上の無秩序ナノ粒子は、少なくとも３つの異なる金属元素を含み、５０％未満の長時間秩序化（ＬＲＯ）を有し；
（ｂ）少なくとも10^4Ｋ／ｓの第１の加熱速度で基板を第１の温度に加熱し；
（ｃ）基板を第１の期間にわたって第１の温度に維持し；
（ｄ）前記第１の時間の終わりに、前記基板を前記第１の温度から少なくとも10^5Ｋ／ｓの第１の冷却速度で第２の温度まで冷却し、
第２の温度は、５００Ｋ未満であり、
第１の温度は、１０００Ｋより高く、第１の時間は、１分～１０分の範囲内であり、
（ｂ）の加熱、（ｃ）の維持、および（ｄ）の冷却により、１つまたは複数の無秩序ナノ粒子が、１つまたは複数の多元素金属間（ＭＥＩ）ナノ粒子に変換され、各ＭＥＩナノ粒子は、少なくとも３つの金属元素を単相で含む、方法。

【０２０７】
付記６１．
本明細書の任意の節または例、特に、付記６０に記載の方法であって、
（ａ）の提供は、
（ａ１）基板上に複数の金属塩前駆体を提供することであって、前記複数の金属塩前駆体は、少なくとも３つの異なる金属元素を含むこと；
（ａ２）少なくとも10^4Ｋ／ｓの第２の加熱速度で基板を初期温度から第３の温度に加熱すること；
（ａ３）第３の温度で第２の期間にわたって基板を維持すること；
（ａ４）第２の期間の終了時に、少なくとも10^5Ｋ／ｓの第２の冷却速度で第３の温度から第４の温度まで基板を冷却すること；
を含み、
初期温度および第４の温度は、５００Ｋ未満であり、
第３の温度は、１０００Ｋより大きく、第２の時間周期は、１０ｍｓ～１００ｍｓを含

み、
（ａ２）の加熱、（ａ３）の維持、および（ａ４）の冷却により、基板上の金属塩前駆体が、１つ以上の無秩序ナノ粒子に変換される、方法。
【０２０８】
付記６２．
本明細書中の任意の節または例の方法、特に、付記６１に記載の方法であって、
初期温度、第２温度、および第４温度の１つ、一部、または全てが、約２９０～３００Ｋである、方法。
【０２０９】
付記６３．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記６１～６２のいずれか１つに記載の方法であって、
第３の温度が約１１００Ｋであり、第２の期間が約５０～５５ｍｓである、方法。
【０２１０】
付記６４．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記５６～６３のいずれか１つに記載の方法であって、
第１の温度が約１１００Ｋであり、第１の期間が約５分である、方法。
【０２１１】
付記６５．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記５６～６４のいずれか１つに記載の方法であって、
各ＭＥＩナノ粒子が、幾何学的に閉鎖充填された相またはトポロジー的に閉鎖充填された相を有する、方法。
【０２１２】
付記６６．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記６５に記載の方法であって、
幾何学的に閉鎖充填された相が、$L1_0$、$L1_1$、$L1_2$、またはB_2の格子組織を含み、トポロジカルに閉鎖充填された相が、ラーベス相、σ相、またはμ相を含む、方法。
【０２１３】
付記６７．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記５６～６６のいずれか１つに記載の方法であって、
１つまたは複数のＭＥＩナノ粒子が、６つを超える金属元素、７つを超える金属元素、または８つを超える金属元素を含む、方法。
【０２１４】
付記６８．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記５６～６７のいずれか１つに記載の方法であって、
それぞれのＭＥＩナノ粒子が、$(Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1})(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1})$の化合物を有する八元ナノ粒子である、方法。
【０２１５】
付記６９．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記５６～６８のいずれか１つに記載の方法であって、
各ＭＥＩナノ粒子が、少なくとも９０％の長時間秩序化（ＬＲＯ）を示す、方法。
【０２１６】
付記７０．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記５６～６９のいずれか１つに記載の方法であって、

各ＭＥＩナノ粒子が、約１００％のＬＲＯを示す、方法。
【０２１７】
付記７１．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記１～３２のいずれか１つの多元素化合物ナノ粒子を製造するためのシステムであって、
パルスまたは半連続加熱機構を備える、システム。
【０２１８】
付記７２．
本明細書のいずれかの節または例、特に、付記７１に記載のシステムであって、
パルスまたは半連続加熱機構が、直接ジュール加熱器、伝導加熱器、放射加熱器、マイクロ波加熱器、レーザー、プラズマ、または前述のものの任意の組合せ、または加熱のための任意の他の手段のうちの１つまたは複数を備える、システム。
【０２１９】
付記７３．
本明細書のいずれかの節または例のシステム、特に、付記７１～７２のいずれか１つに記載のシステムであって、
急速冷却機構をさらに備える、システム。
【０２２０】
付記７４．
本明細書のいずれかの節または例、特に付記７３に記載のシステムであって、
急速冷却メカニズムが、（ｉ）放射、伝導、または両方による受動的冷却、（ｉｉ）伝導、対流、または両方による能動的冷却、（ｉｉｉ）吸熱によって誘発される相または化学転移による能動的冷却、（ｉｖ）急速冷却のための任意の他の手段、または（ｖ）（ｉ）、（ｉｉ）、（ｉｉｉ）、および（ｉｖ）の任意の組合せを含む、システム。
【０２２１】
付記７５．
本明細書のいずれかの節または例のシステム、特に、付記７１～７４のいずれか１つに記載のシステムであって、
パルス加熱機構および／または急速冷却機構に動作可能に結合され、それを制御するように構成されたコントローラをさらに備える。
【０２２２】
付記７６．
本明細書の任意の節または例、特に付記７５に記載のシステムであって、
コントローラが、１つまたは複数のプロセッサおよびコンピュータ可読記憶媒体を備える、システム。
【０２２３】
付記７７．
本明細書のいずれかの節または例、特に付記７６のシステムであって、
コンピュータ可読記憶媒体は、１つまたは複数のプロセッサによって実行されたとき、コントローラに、本明細書のいずれかの節または例に記載の方法の１つまたは複数の態様、特に付記３３～７０のいずれか１つの実行を行わせる、および／または制御信号を発行させる命令を記憶する、システム。
【０２２４】
結論
例えば、図１Ｂ～１Ｅ、２Ｂ～２Ｇ、３～７Ｄ、および８Ａ～９Ｇならびに付記１～７７に関して本明細書に図示または説明される特徴のいずれかを、例えば、図１Ｂ～１Ｅ、２Ｂ～２Ｇ、３～７Ｄ、および８Ａ～９Ｇならびに付記１～７７に関して本明細書に図示または説明される任意の他の特徴と組み合わせて、本明細書に他に図示または具体的に説明されない材料、構造、方法、および実施形態を提供することができる。本明細書に記載される全ての特徴は、互いに独立しており、構造的に不可能な場合を除いて、本明細書に

記載される任意の他の特徴と組み合わせて使用することができる。

【０２２５】

開示された技術の原理が適用され得る多くの可能な実施形態を考慮すると、図示された実施形態は、例にすぎず、開示された技術の範囲を限定するものとして解釈されるべきではないことが認識されるべきである。むしろ、範囲は、以下の特許請求の範囲によって定義される。したがって、本発明者らは、これらの特許請求の範囲の範囲および精神の範囲内に入る全てを権利請求するものである。

【図面】

【図１Ａ】

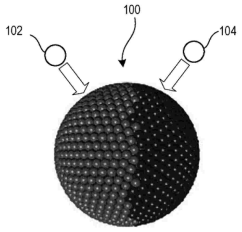


図 1A

【図１Ｂ】

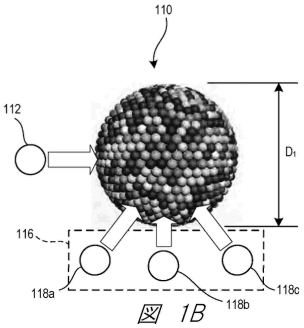


図 1B

【図１Ｃ】

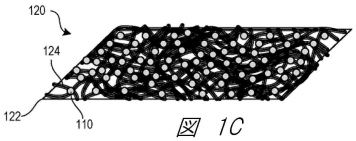


図 1C

【図１Ｄ－１Ｅ】

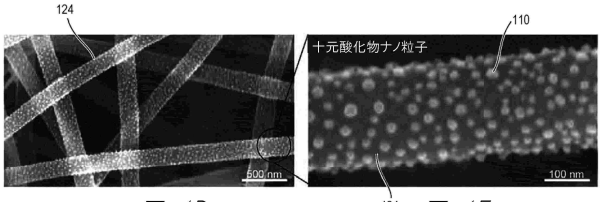


図 1D 図 1E

【図２Ａ】

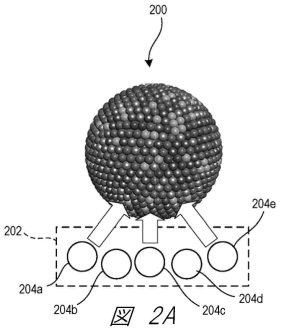


図 2A

【図２Ｂ】

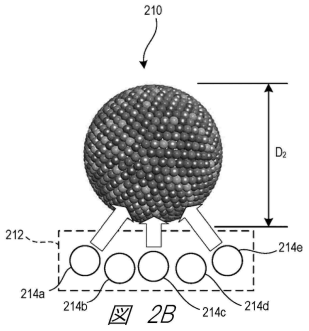


図 2B

【図２Ｃ】

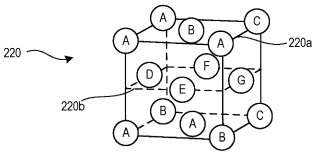


図 2C

【図２Ｄ－２Ｆ】

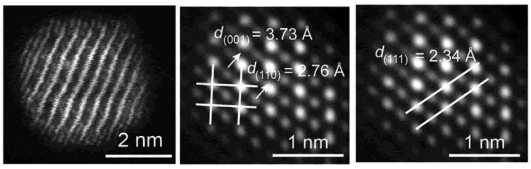


図 2D　図 2E　図 2F

【図２Ｇ】

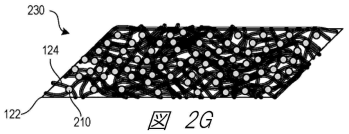


図 2G

【図３Ａ】

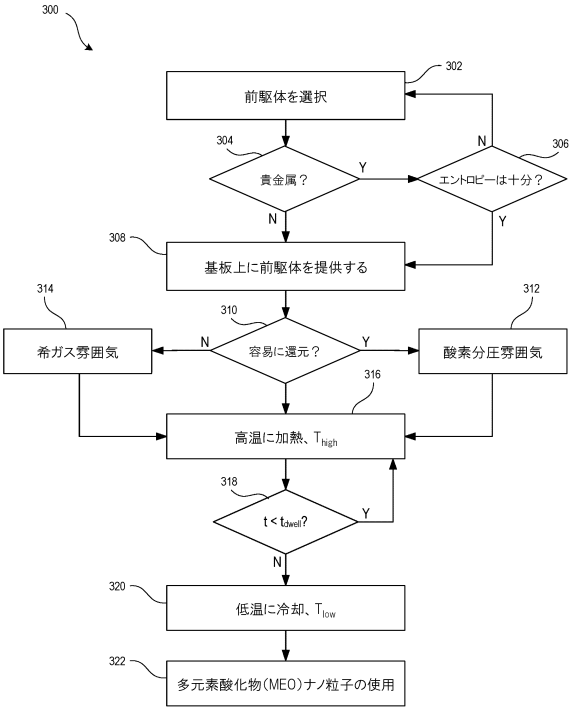


図 3A

【図３Ｂ】

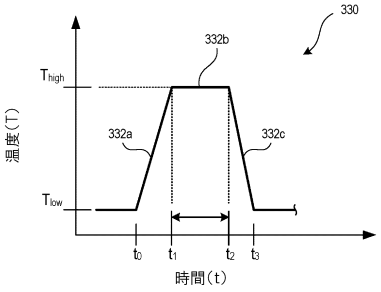


図 3B

【図３Ｃ】

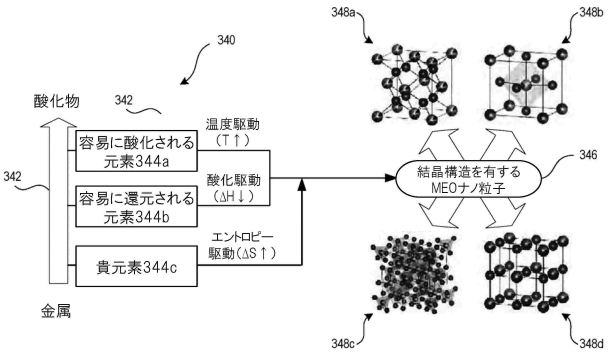


図 3C

【図３Ｄ】

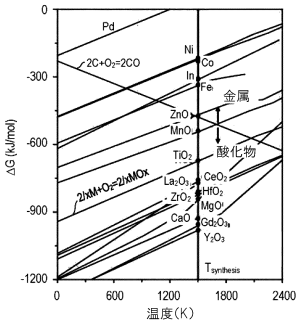


図 3D

【図３Ｅ】

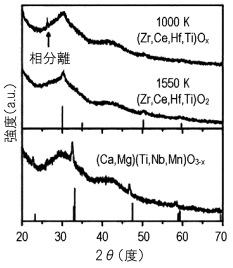


図 3E

【図３Ｆ】

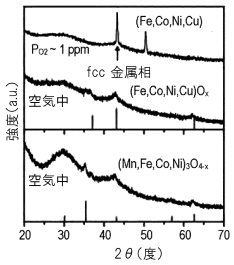


図 3F

【図３Ｇ】

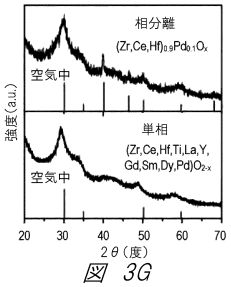


図 3G

【図４Ａ】

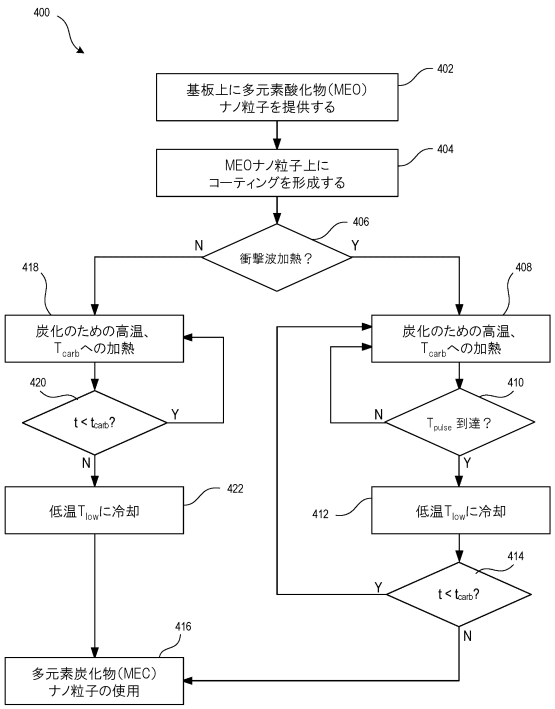


図 4A

【図４Ｂ】

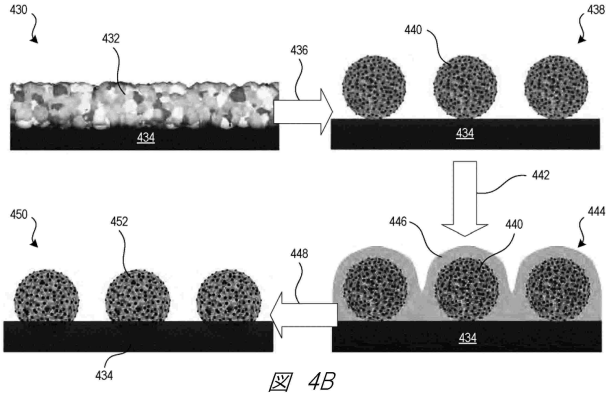


図 4B

【図４Ｃ】

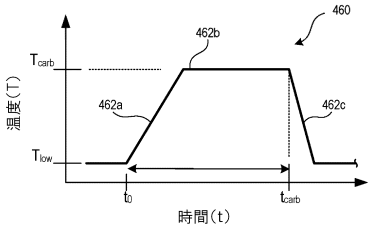


図 4C

【図４Ｄ】

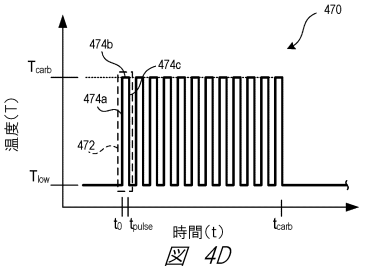


図 4D

【図５Ａ】

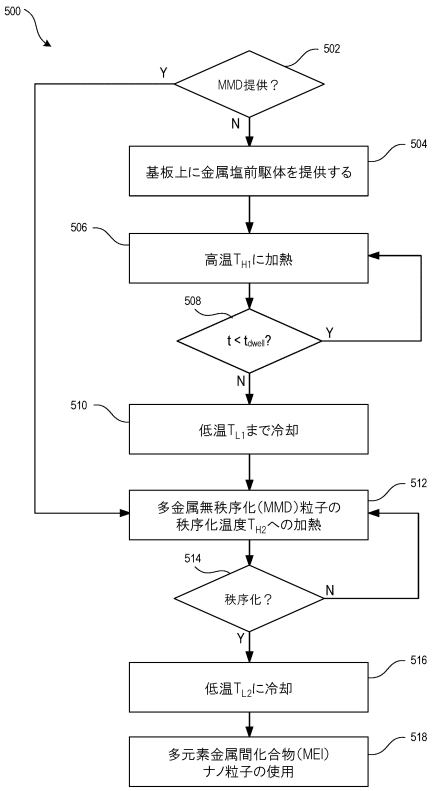


図 5A

【図５Ｂ】

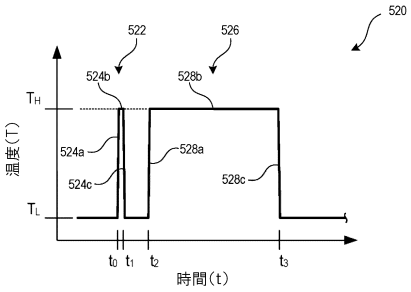


図 5B

【図５Ｃ】

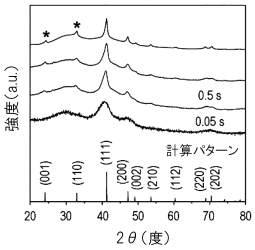


図 5C

【図５Ｄ】

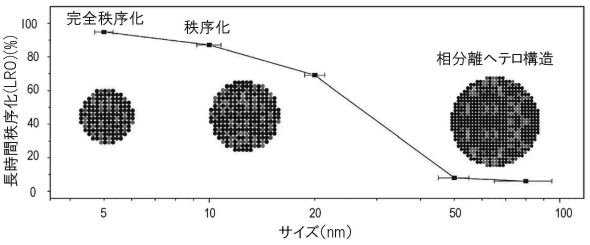


図 5D

【図６】

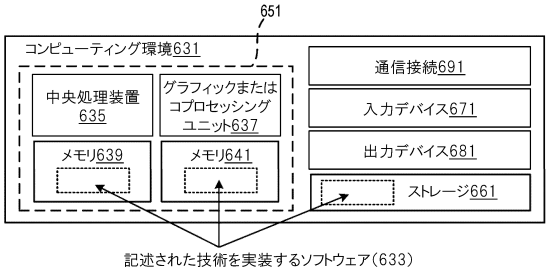


図 6

【図７Ａ】

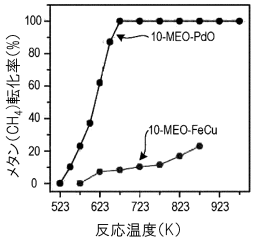


図 7A

【図７Ｂ】

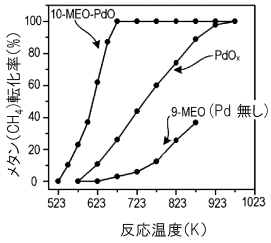


図 7B

【図７Ｃ】

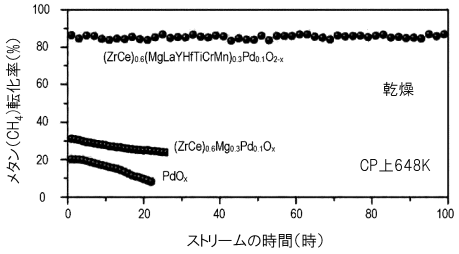


図 7C

【図７Ｄ】

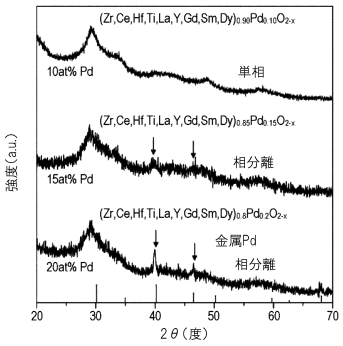


図 7D

【図７Ｅ】

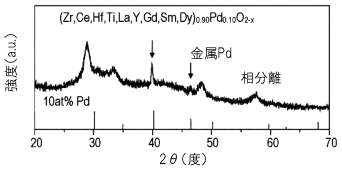


図 7E

【図８Ａ】

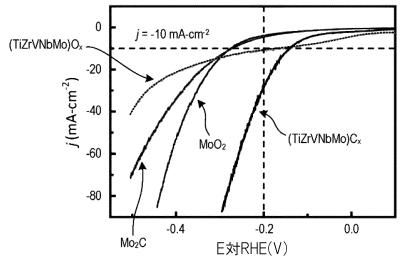


図 8A

【図８Ｂ】

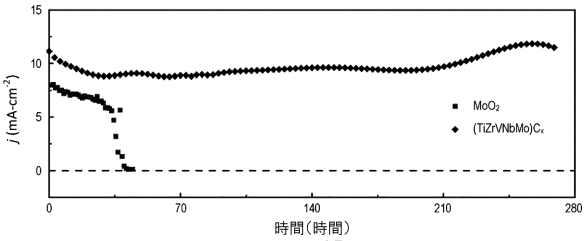


図 8B

【図９Ａ】

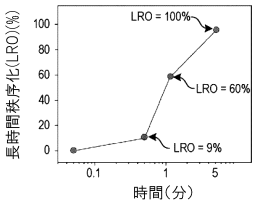


図 9A

【図９Ｂ】

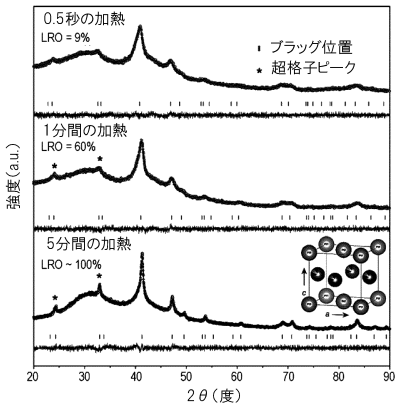


図 9B

【図９Ｃ－９Ｅ】

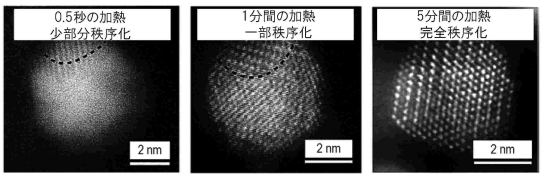


図 9C 図 9D 図 9E

【図９Ｆ】

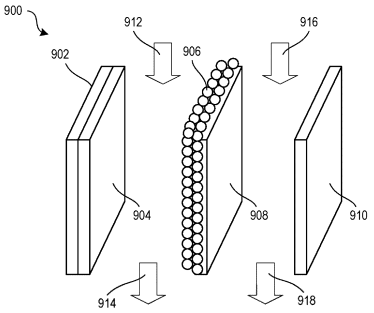


図 9F

【図９Ｇ】

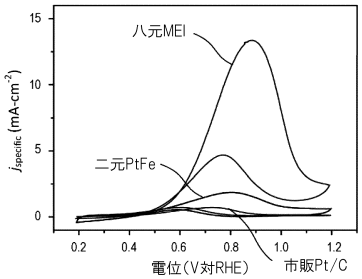

八元MEI
二元PtFe
市販Pt/C
15
10
5
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
電位(V対RHE)
$j_{specific}$ (mA-cm^{-2})

図 9G

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 21/63487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC - B22F 1/02; B22F 9/14; B22F 9/16 (2022.01)
CPC - B22F 9/24; C01B3 2/914; C22C 32/0052

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
See Search History document

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
See Search History document

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
See Search History document

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y --- A	US 2019/161840 A1 (University of Maryland, College Park) 30 May 2019 (30.05.2019) para [0005]-[0006], para [0015], para [0019], para [0033], para [0038], para [0055], para [0059], para [0100]-[0101], para [0131], Fig. 21A	1-5, 18-19, 24-27, 32/(1-5, 18-19, 24-27) --- 6-11, 14-17, 20-23, 28-31, 32/(6-11, 14-17, 20-23, 28-31) --- 12-13, 32/(12-13)
Y --- A	US 2019/177238 A1 (The Regents of The University of Michigan) 13 June 2019 (13.06.2019) para [0017], para [0023], para [0150], para [0229],	6-11, 14-17, 32/(6-11, 14-17) --- 12-13, 32/(12-13)
Y	ROGACHEV, A. S. Structure, Stability, and Properties of High-Entropy Alloys. Physics of Metals and Metallography. 10 October 2020, Vol. 121, No. 8, pg 1, ln 7-8, pg 6, col 2, ln 7-9, pg 13, col 1, ln, 6-13, pg 16, col 1, ln 34-36, pg 18, col 2, ln 44-49,	20-23, 32/(20-23)
Y	WANG, K. Microstructure and Mechanical Properties of (TiZrNbTaMo)C High Entropy Ceramic. Journal of Materials Science and Technology. 15 February 2020, Vol. 39, pg 8, ln 7-9,	28-31, 32/(28-31)
A	US 2018/043437 A1 (Nanoscale Powders, LLC) 15 February 2018 (15.02.2018) para [0023],	1
A	US 6,013,800 A (Lee et al.) 11 January 2000 (11.01.2000) col 1, ln 39-41,	6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
3 February 2022	APR 12 2022
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300	Authorized officer Kari Rodriquez Telephone No. PCT Helpdesk: 571-272-4300

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 21/63487

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
----------see supplemental box----------

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-32

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (2)) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 21/63487

Bx. III (Lack of Unity)

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be searched, the appropriate additional search fees must be paid.

Group I: Claims 1-32 is directed toward a structure comprising: one or more multi-element compound (MEC) nanoparticles, each MEC nanoparticle having a plurality of sites comprising one or more elements, each site forming a compound bond with at least one other site of the compound nanoparticle, wherein one or more of the compound bonds comprises a covalent bond, an ionic bond, a metallic bond, or any combination of the foregoing, and each MEC nanoparticle is formed of at least three different elements.

Group II: Claims 33-66 is directed toward a method comprising: (a) providing a substrate with a plurality of metal salt precursors thereon, at least one of the metal salt precursors comprising O, the plurality of metal salt precursors comprising at least three different metal elements; (b) heating the substrate from an initial temperature to a first temperature at a first heating rate of at least 104 K/s; (c) maintaining the substrate at the first temperature for a first time period; and (d) at an end of the first time period, cooling the substrate from the first temperature to a second temperature at a first cooling rate of at least 105 K/s, wherein the initial temperature and the second temperature are less than 500 K, and the heating of (b), the maintaining of (c), and the cooling of (d) are such that the metal salt precursors on the substrate are converted to one or more multi-element oxide (MEO) nanoparticles, each MEO nanoparticle comprising O and the at least three metal elements in a single homogenous phase; and a method comprising: (a) providing a substrate with one or more high entropy alloy (HEA) nanoparticles thereon, each HEA nanoparticle comprising at least five different metal elements; (b) heating the substrate to a first temperature at a first heating rate of at least 104 K/s; (c) maintaining the substrate at the first temperature for a first time period; and (d) at an end of the first time period, cooling the substrate from the first temperature to a second temperature at a first cooling rate of at least 105 K/s, wherein the second temperature is less than 500 K, the first temperature is greater than 1000 K, and the first time period is in a range of 1 minute to 10 minutes, inclusive, and the heating of (b), the maintaining of (c), and the cooling of (d) are such that the one or more HEA nanoparticles are converted to one or more multi-element intermetallic (MEI) nanoparticles, each MEI nanoparticle comprising the at least five metal elements in a single phase.

The inventions listed as Groups I-II do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

Special Technical Features.

The invention of Group I includes the special technical feature of a structure comprising: a plurality of sites comprising one or more elements, each site forming a compound bond with at least one other site of the compound nanoparticle, wherein one or more of the compound bonds comprises a covalent bond, an ionic bond, a metallic bond, or any combination of the foregoing, not required by Group II.

The invention of Group II includes the special technical feature of a method comprising: (a) providing a substrate with a plurality of metal salt precursors thereon, at least one of the metal salt precursors comprising O; (b) heating the substrate from an initial temperature to a first temperature at a first heating rate of at least 104 K/s; (c) maintaining the substrate at the first temperature for a first time period; and (d) at an end of the first time period, cooling the substrate from the first temperature to a second temperature at a first cooling rate of at least 105 K/s, wherein the initial temperature and the second temperature are less than 500 K, and the heating of (b), the maintaining of (c), and the cooling of (d) are such that the metal salt precursors on the substrate are converted to one or more multi-element oxide (MEO) nanoparticles, each MEO nanoparticle comprising O and the at least three metal elements in a single homogenous phase; and a method comprising: (a) providing a substrate with one or more high entropy alloy (HEA) nanoparticles thereon, each HEA nanoparticle comprising at least five different metal elements; (b) heating the substrate to a first temperature at a first heating rate of at least 104 K/s; (c) maintaining the substrate at the first temperature for a first time period; and (d) at an end of the first time period, cooling the substrate from the first temperature to a second temperature at a first cooling rate of at least 105 K/s, wherein the second temperature is less than 500 K, the first temperature is greater than 1000 K, and the first time period is in a range of 1 minute to 10 minutes, inclusive, and the heating of (b), the maintaining of (c), and the cooling of (d) are such that the one or more HEA nanoparticles are converted to one or more multi-element intermetallic (MEI) nanoparticles, each MEI nanoparticle comprising the at least five metal elements in a single phase, not required by Group I.

Shared Technical Features:

The inventions of Groups I-II share the technical features of one or more multi-element nanoparticles, wherein each multi-element nanoparticle is formed of at least three different elements.

However, these shared technical features do not represent a contribution over prior art, because the shared technical feature is being anticipated by US 2019/161840 A1 to University of Maryland, College Park (hereinafter "Maryland"). Maryland teaches one or more multi-element nanoparticles (para [0005], the present disclosure relates to a formation of multielement nanoparticles that include at least three elements), wherein each multi-element nanoparticle is formed of at least three different elements (para [0005], the present disclosure relates to a formation of multielement nanoparticles that include at least three elements).

As the common features were known in the art at the time of the invention, they cannot be considered special technical features that would otherwise unify the groups.

Therefore, Groups I-II lack unity under PCT Rule 13 because they do not share a same or corresponding special technical feature.

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C25B	*11/093 (2021.01)*	C25B	11/093		
C25B	*9/00 (2021.01)*	C25B	9/00	A	
C25B	*11/054 (2021.01)*	C25B	11/054		
H01M	*4/90 (2006.01)*	H01M	4/90	X	
H01M	*4/96 (2006.01)*	H01M	4/96	B	
H01M	*4/86 (2006.01)*	H01M	4/86	M	
H01M	*4/88 (2006.01)*	H01M	4/86	B	
C25B	*1/27 (2021.01)*	H01M	4/88	K	
C25B	*3/26 (2021.01)*	C25B	1/27		
C25B	*3/25 (2021.01)*	C25B	3/26		
		C25B	3/25		
		C25B	9/00	G	

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

（特許庁注：以下のものは登録商標）

１．ＪＡＶＡ

ンド州，カレッジ パーク，ウェストチェスター パーク ドライブ ５９３８

(72)発明者 リー，タンユアン

アメリカ合衆国，２０７４０ メリーランド州，カレッジ パーク，セント アンドリューズ プレイス ９２０５

(72)発明者 ツゥイ，ミンジン

アメリカ合衆国，２０７４０ メリーランド州，カレッジ パーク，セント アンドリューズ プレイス ９２０５

(72)発明者 ガオ，ジンロン

アメリカ合衆国，２０７４０ メリーランド州，カレッジ パーク，セント アンドリューズ プレイス ９２０５

Ｆターム（参考） 4K011 AA23 AA30 BA07 DA01

4K021 AA01 BA02 DB20 DB31 DB43 DB53 DC03

5H018 AA07 BB01 BB08 DD05 DD06 EE02 EE03 EE05 EE06 EE08 EE11 EE13 EE17 HH00 HH01 HH05 HH08 HH10