

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

令和5年3月31日現在

研究期間	：2021～2025
課題番号	：21H05023
研究課題名	：超周期表を指針とするサブナノハイブリッド合金粒子のオンデマンド合成
研究代表者氏名（ローマ字）	：山元 公寿（YAMAMOTO Kimihisa）
所属研究機関・部局・職	：東京工業大学・科学技術創成研究院・教授
研究者番号	：80220458

研究の概要：

本研究は超周期表を基盤として、独自に開発した精密原子ハイブリッド法を駆使し、狙った多元素物性を発現するサブナノハイブリッド合金を世界に先駆け創製し、他に類例のないオンデマンド合成法として提案する事を目的とする。サブナノハイブリッド合金を新しい元素材料としてライブラリーを作成し、未来化学の礎となるサイエンスを創出したい。

研究分野：ナノ材料科学 キーワード：サブナノ粒子、 dendrimer

1. 研究開始当初の背景

サブナノオーダーの粒子はクラスターとして物理化学の分野で古くから知られているが、気相中の化学として自在合成の材料までには至っていない。レーザー蒸発のため、原子数の制御はできずあらゆる原子数の粒子が生成し、磁場による質量分別が必要なうえにピコモルオーダーでしか得られない。一方で、近年アルカンチオールなどの配位子で強く保護して粒子を合成し、クロマトグラフィーでサイズ分別して単離する手法も報告され始めている次世代のポストナノ材料として注目されている原子精度のサブナノオーダーの合金粒子（サブナノハイブリッド合金）は、118種類存在する元素を原料に、元素種、原子数、原子組成の組み合わせが無制限大に存在する新物質として、注目されている。

2. 研究の目的

本研究は申請者らのサブナノ粒子の超周期表を設計指針として、独自に開発した精密原子ハイブリッド法を駆使し、狙った多元素物性を発現するサブナノハイブリッド合金を世界に先駆け創製し、他に類例のないオンデマンド合成法として提案する事を目的とする。

3. 研究の方法

周期表を指針として、精密原子ハイブリッド法を駆使し、狙った多元素物性を発現するサブナノハイブリッド合金を創製する。具体的には代表者独自の dendrimer を鋳型として、所望の原子数で原子精度の異種元素混同を達成する。 dendrimer への精密集積を基盤として、原子精度のサブナノ合金粒子の合成を実施する。、下記4項目を中心に行う。

1. 機能性ハイブリッドサブナノ合金の設計と合成
2. 超周期表による元素代替超原子の設計と合成
3. 超多元素サブナノ合金の創製
4. サブナノハイブリッド合金の原子構造と機能解明

4. これまでの成果

1. 新しい機能性ハイブリッドサブナノ合金の設計と合成を可能とするため、準サブナノ粒子の新合成法の確立に取り組んだ。「アトムハイブリッド法」を応用し、これまで困難とされた 50～100 原子粒子「準サブナノ粒子」の精密な合成に初めて成功した。 dendrimer の超分子カプセルを利用して、84 個程度の原子からなる準サブナノサイズのロジウム粒子の精密合成を初めて達成した
2. 高性能の水素発生触媒を設計するため、AI を用いて合金サブナノ粒子を探索した。 Zr 酸化物と Pt 金属との合金粒子の触媒としての可能性を突き止めた。電気化学的水素発生反応（HER）に基づく触媒ベンチマークを使用して、36 種類の二元サブナノ粒子およびナノ粒子の組み合わせを系統的に評価した。 Pt と Zr の組み合わせで最も大きな相乗効果が発現することを見出した。
3. 元素代替超原子を合成するための異種金属配合手法として、精密鋳型 dendrimer へ集積順の入れ替え法を新たに開発した。27 パターンの組成を持つ Pt-Sn サブナノ合金粒子が合成され、4 層で 60 の金属塩を含む錯体では、細かく組成制御できるほぼすべての集積パターンを達成した。
4. 本研究を推進する中で、サブナノ粒子の動的観察法を確立し、新しいサブナノ物質の観測に成功した。バルクの状態で常温では混ざらない金銀銅が、原子の世界では AuAgCu の3原子が結合した分子として存在できることを初めて明らかにできた。

5. 今後の計画

1. 機能性ハイブリッドサブナノ合金の設計と合成

周期表上の多様な金属元素に着目し、これまでに開発に成功した「アトムハイブリッド法」を用いることで、様々な金属サブナノ粒子及び合金サブナノ粒子の新規合成を行なう。

2. 超周期表による元素代替超原子の設計と合成

超周期表を基に構造と価電子数を制御し、超原子機能の理論予測を指標とした超原子の構築システムを組み上げ、人工元素の創製に繋げる。

3. 超多元素サブナノ合金の創製

デンドリマー集合体を鋳型として用いることで、多元素混合ナノ粒子の合成を引き続き展開、構造や物性データを収集し、機能解明を追求する。

4. サブナノハイブリッド合金の原子構造と機能解明

原子分解能走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いて、サブナノスケールの物質特有の原子動態をリアルタイムかつ定常状態として捉える画像処理・解析技術を開発する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

[雑誌論文] (計 12 件)

1. Dynamic Hetero-metallic Bondings Visualized by Sequential Atom Imaging, Minori Inazu, Yuji Akada, Takane Imaoka*, Yoko Hayashi, Chinami Takashima, Hiromi Nakai, Kimihisa Yamamoto*, *Nature Commun.*, **2022**, *13*, 2968-2976.
2. Liquid crystalline 2D borophene oxide for inorganic optical devices, Tetsuya Kambe, Shotaro Imaoka, Misa Shimizu, Reina Hosono, Dongwan Yan, Hinayo Taya, Masahiro Katakura, Hirona Nakamura, Shoichi Kubo, Atsushi Shishido, Kimihisa Yamamoto*, *Nature Commun.* **2022**, *13*, 1037.
3. Highly Accurate Synthesis of Quasi Sub Nanoparticles by Dendron Assembled Supramolecular Templates, Takamasa Tsukamoto, Kosuke Tomozawa, Tatsuya Moriai, Nozomi Yoshida, Tetsuya Kambe, Kimihisa Yamamoto*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202114353- e202114358.
4. Alloying at a Subnanoscale Maximizes the Synergistic Effect on the Electrocatalytic Hydrogen Evolution, Quan Zou, Yuji Akada, Akiyoshi Kuzume, Masataka Yoshida, Takane Imaoka*, Kimihisa Yamamoto*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202209675.
5. Poly-phenylene jacketed tailor-made dendritic phenylazomethine ligand for nanoparticle synthesis Ken Albrecht, Maki Taguchi, Takamasa Tsukamoto, Tatsuya Moriai, Nozomi Yoshida, Kimihisa Yamamoto*, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 5813-5817.
6. Equable Fine-tuning Techniques of Bimetallic Co-complexation in Dendrimer for Cluster Synthesis Covering a Wide Range of Composition, Takamasa Tsukamoto, Tetsuya Kambe, and Kimihisa Yamamoto*, *Chem. Lett.*, **2022**, *51*, 848-850.
7. Controlled Synthesis of Au₂₅ Superatom Using a Dendrimer Template, Hisanori Muramatsu, Tetsuya Kambe, Takamasa Tsukamoto, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto*, *Molecules.*, **2022**, *27*, 3398-3406.
8. Copper-bismuth Binary Oxide Clusters: an Efficient Catalyst for Selective Styrene Bisepoxidation, Koizumi Hiromu, Tanabe Makoto, Kambe Tetsuya, Imaoka Takane, Chun Wang-Jae, Yamamoto Kimihisa*, *Chem. Lett.*, **2022**, *51*, 317-320.
9. Synthesis and Magnetic Properties of Sub-nanosized Iron Carbides on a Carbon Support, Wakizaka Masanori, Chun Wang-Jae, Imaoka Takane*, Kimihisa Yamamoto*, *RSC Adv.*, **2022**, *12*, 3238-3242.
10. Metal Atom-guided Conformational Analysis of Single Polynuclear Coordination Molecules, Kenji Takada, Mari Morita, Takane Imaoka*, Junko Kakinuma, Ken Albrecht, Kimihisa Yamamoto*, *Science. Adv.*, **2021**, *7*, 9887-9994.
11. Highly Dispersed Molybdenum Oxycarbide Clusters Supported on Multilayer Graphene for the Selective Reduction of Carbon Dioxide, Masanori Wakizaka, Takane Imaoka*, Kimihisa Yamamoto*, *Small.*, **2021**, *17*, 2008127-2008133.
12. Development of Highly Sensitive Raman Spectroscopy for Subnano and Single-atom Detection, Yuanshen Tang, Naoki Haruta, Akiyoshi Kuzume*, Kimihisa Yamamoto*, *Molecules*, **2021**, *26*, 5099-5110.

[総説] (計 3 報)

1. Atom hybridization of metallic elements: Emergence of subnano metallurgy for the post-nanotechnology, Takane Imaoka, Akiyoshi Kuzume, Makoto Tanabe, Takamasa Tsukamoto, Tetsuya Kambe, Kimihisa Yamamoto*, *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *474*, 214826.
2. Functionalization of phenylazomethine dendrimers, Tetsuya Kambe, Kimihisa Yamamoto*, *Polymer J.* **2022**, *54*, 97-105.
3. Unique Functions and Applications of Rigid Dendrimers Featuring Radial Aromatic Chains, Takamasa Tsukamoto, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto*, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 4486-4497.

[受賞]

2023年4月 第75回日本化学会賞 精密サブナノ粒子の創製に関する研究

7. ホームページ等

URL: <http://www.res.titech.ac.jp/~inorg/>