



## 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

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

やまもと きみひさ

山元 公寿

研究課題番号： 21H05023

研究者番号： 80220458

研究期間： 令和3年度～令和7年度 研究経費（期間全体の直接経費）： 148,600千円

キーワード： サブナノ粒子、 dendrimer, 超周期表

### 【研究の背景・目的】

サブナノ物質群はナノ物質のただの延長ではなく、ナノとサブナノは全く異なる物性を発現するため、新しいサイエンスが必要である。サブナノ粒子は原子数がおよそ30個以下であるため、軌道の縮退がとけて1原子ごとに全く違う電子状態をとる(図1)。

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で微量でしか得られない。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取する手法も報告されているが、安定な原子数の魔法数クラスターの単離にとどまっている。これらの合成手法では多元素へ拡張し、異種原子の組成比を自在に制御した精密合成は非常に困難である。これは、統計的に計算すれば容易に理解できる。例えば、5種元素がランダムに粒子を形成する場合、仕込みの比を望みの組成比に揃えても、統計的な計算では所望の原子数と組成を持つ粒子が生成する確率は0.1%に満たない。従って、サブナノ領域での複数の異種元素のハイブリッドは未開拓の領域である。しかも、異種元素の組み合わせは無限大にありながら、所望のハイブリッド合金粒子を得るための理論的設計の指針はないのが現状である。

近年、一回り大きいナノ粒子の世界では多元素を含む粒子の研究が活発になってきているが、本研究はその潮流の先を先取りし、世界に先駆け原子精度のサブナノサイズのハイブリッド合金粒子の創製を目指すものである<sup>1)</sup>。

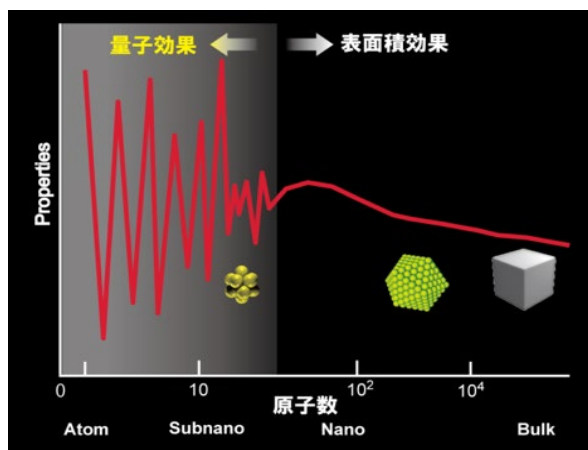


図1 ナノとサブナノ領域の物性の違い(サブナノ領域は量子化されて原子数毎に性質が変化する)

### 【研究の方法】

代表者らは、精密金属集積分子として、樹状構造体のフェニルアゾメチン dendrimer の開発に成功した。他に類例のない金属塩の多段階放射状錯形成を発見し、世界で初めて原子数と元素組成比を原子精度で集積する方法(原子ハイブリッド)を確立している(図2)。本手法により理論化学者が予測していた  $Al_{13}$  超原子の合成にも世界で初めて成功している。多元素集積 dendrimer を還元し、他に類例のない6種元素を含むサブナノハイブリッド合金の合成にも成功している。また、代表者らは数多くのサブナノ粒子の追及から、サブナノ粒子の構造と電子配置には、ある周期性が存在する事を見出し、サブナノ粒子の周期表として提案した。我々は独自の合成手法と超周期表を基盤として、サブナノサイズのハイブリッド合金粒子を創製する<sup>2)</sup>。

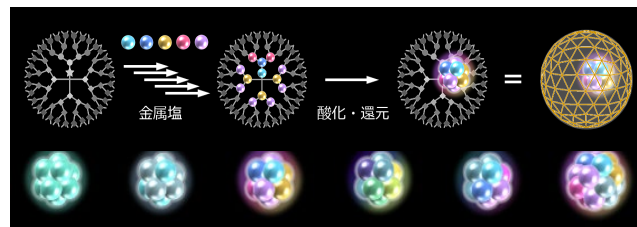


図2 dendrimer による超原子/サブナノ合金粒子の合成

### 【期待される成果と意義】

本研究は世界の中で始動し始めたナノ領域のダウンサイジングの潮流の先を、更に先取りして、世界に先駆け望みのサブナノサイズの合金粒子の創製に挑戦するものである。所望のサブナノ物質をこれまでの真空中ではなく、基盤上の固体化学として探求することが可能となる。新しい物質化学の分野を拓くもので、高活性触媒、超耐熱合金粒子などへ新材料の誕生が期待される。

### 【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- 1) Takamasa Tsukamoto, Tetsuya Kambe, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, Modern cluster design based on experiment and theory, *Nat. Rev. Chem.* 2021, 5, 338-347.
- 2) Kimihisa Yamamoto, Takane Imaoka, Makoto Tanabe, Tetsuya Kambe, New Horizon of Nanoparticle and Cluster Catalysis with Dendrimers, *Chem. Rev.* 2020, 120, 1397-1437.

### 【ホームページ等】

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