	研究代表者	京都大学・化学研究所・教授 寺西 利治 (てらにし としはる)	研究者番号：50262598
	研究課題情報	課題番号：24H00053 キーワード：ナノ粒子、超格子、元素置換、メガライブラリ、先鋭機能	研究期間：2024年度～2028年度

なぜこの研究を行おうと思ったのか (研究の背景・目的)

●研究の全体像

ナノスケール無機物質 (無機ナノ粒子) は、発光材料やプラズモン材料、不均一固体触媒、永久磁石など幅広い分野で実用化されており、科学技術や産業に必要不可欠であることは言うを俟たない。特に、持続可能な水素社会の到来を目前に控え、光・電子機能材料や固体触媒としてのナノ粒子の果たすべき役割はますます重要になっている。しかし、その大部分を熱力学的に安定な一次粒子としての合成法・機能しか検討されていないことが最大の課題である。無機物質の原子配列・結晶相配列の自由度の観点から、無機ナノ粒子には未だ多くの未踏物性・機能が潜在しており、これまでの構造 (粒径、形状、組成) 制御の延長線上に乗らない構造制御に基づく優れた革新的な新奇材料開発が必要である (図1)。

一段化学合成で熱力学的準安定構造を得ることは不可能に近いが、研究代表者は令和5年度までの基盤研究(S)において、二段化学合成 (ポスト処理) や異種元素の微量置換により無機物質の準安定構造の創製が可能であることを示してきた。本研究では、①元素置換 (イオン交換) をsub-nm (髪の毛の10万分の1以下) のクラスターから数十μmのイオン結晶ナノ粒子集合体 (超格子) に適用し、これらナノ物質の構造を維持したまま電子構造を大きく変調し、従来のイオン結晶がもつ物性・触媒特性を圧倒的に凌駕する (準安定) イオン結晶ナノ物質群を創製する。さらに、②金属元素間相溶性の利用により、従来の金属ナノ粒子がもつ物性・触媒特性を圧倒的に凌駕する未踏規則化合金ナノ粒子群を創製する。これらの研究を通じて、「基底電子構造 (安定状態にある物質の電子構造) 変調」という概念に根ざした「ナノ元素置換科学」という新しい物質科学の対象を大幅に拡充し、先鋭機能をもつ未踏ナノ物質群を創製する。

元素置換反応のメガライブラリ構築

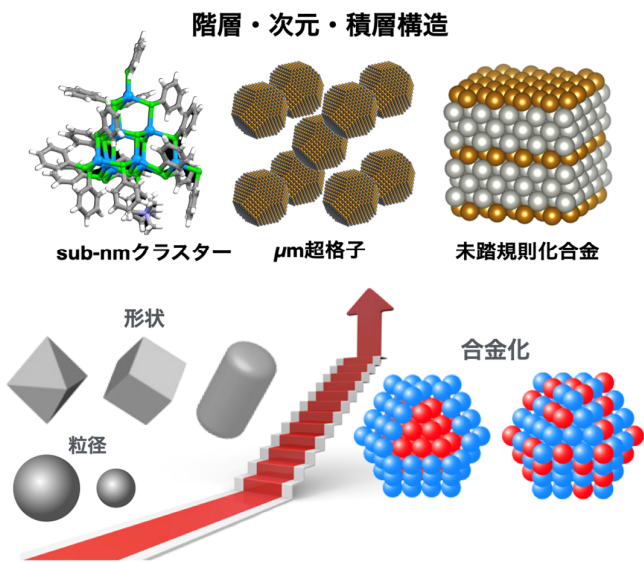


図1 元素置換による先鋭機能をもつ未踏ナノ物質群の創製

●本研究の学術的独自性と創造性

熱力学的に安定なsub-nmイオン結晶クラスターから数十μmのイオン結晶ナノ粒子超格子の形状を維持したままイオン交換することにより、元素に由来する基底電子状態のみが大きく変調された (準安定) イオン結晶ナノ物質群を創製する点に本研究の第一の学術的独自性・創造性がある。本手法を用いることにより、バルクでは存在しないナノスケール特有のイオン結晶相が生成する可能性が極めて大きい。また、二種類の金属元素からなる二元合金への異種元素微量置換により、定常的・連続的に電子構造が変調された一連の未踏規則化合金ナノ粒子群を創製する点に第二の独自性・創造性がある。さらに、これらナノ粒子群がもつ電子構造に特有の物性や触媒特性を追究することにより、熱力学的に安定な従来のイオン結晶・金属ナノ粒子のもつ物性・触媒特性を圧倒的に凌駕する、あるいは、未踏構造に特異な物性・触媒特性を開拓する点に本研究の最大の独自性がある。

これまでに数nm～数十nmの無機ナノ粒子の元素置換科学を開拓してきたが、元素置換反応をsub-nm～数十μmのナノ物質に拡充することができれば、準安定イオン結晶クラスターの基礎物性のみならず半導体デバイスのその場構造変換が可能となる。例えば、電極間に固定したイオン結晶ナノ粒子単電子島や超格子デバイス構造を維持したまま、ナノ粒子の構造のみを変換できる。また、未踏合金ナノ粒子のメガライブラリ構築は、新奇磁性材料や高性能酸素還元・水素生成触媒開発に大きな貢献が期待できるはずである。

この研究によって何をどこまで明らかにしようとしているのか

●全階層に渡るイオン結晶ナノ物質群の元素置換と先鋭物性・機能の開拓 (図2)

これまでに、熱力学的に安定な様々な形状 (球状、多面体、ディスク状) のイオン結晶ナノ粒子のイオン交換反応により、一段合成では決して得られない準安定構造の形成に成功している。特に、露出結晶面に依存した常温常圧結晶構造制御 (*Science* **2016**, *351*, 1306.)、ヘテロ構造ナノ粒子の欠陥経路近赤外プラズモン誘起電荷移動 (*Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2314; **2019**, *10*, 406)、カチオン交換反応における結晶系制御因子の発見 (*Science* **2021**, *373*, 332.)、半導体ナノ粒子における多重励起子の量子干渉 (*Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3179.) や高次高周波発生 (*Nat. Phys.* **2022**, *18*, 874) など、半導体光化学分野で重要な発見を行ってきた。本研究では、構造が規定されたsub-nmイオン結晶クラスターからメゾスケール領域のイオン結晶ナノ粒子超格子に至る全階層にイオン交換反応を拡充し、熱力学的に安定なイオン結晶ナノ物質の性能を凌駕する新奇ナノ物質群を創出する。

●未踏規則化合金ナノ粒子のライブラリ拡充と先鋭物性・機能の開拓 (図3)

結晶構造は、無機物質の物性に大きな影響を与える。これまでに、等方性 L_{12} -FePd₃ナノ粒子合成時に、Pdと固溶するがFeとは固溶しないInをPdと微量置換することにより、元素間相溶性に従い全く新しい異方性Z3合金構造が形成することを発見した (*Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1047)。そこで本研究では、貴金属元素と卑金属元素からなる金属間化合物ナノ粒子において、両元素との相溶性を考慮した第三元素を一方の金属元素と微量置換することにより、これまで合成例がない未踏規則化合金ナノ粒子群を創製し、元素の組合せ・組成、規則化方向をパラメータとしてライブラリ拡充を図る。さらに、特異電子構造変調に基づく基礎金属物性を明らかにした上で、表面異方性歪を利用し、貴金属を凌駕する高性能酸素還元触媒や水素生成電極触媒等への展開を図る。

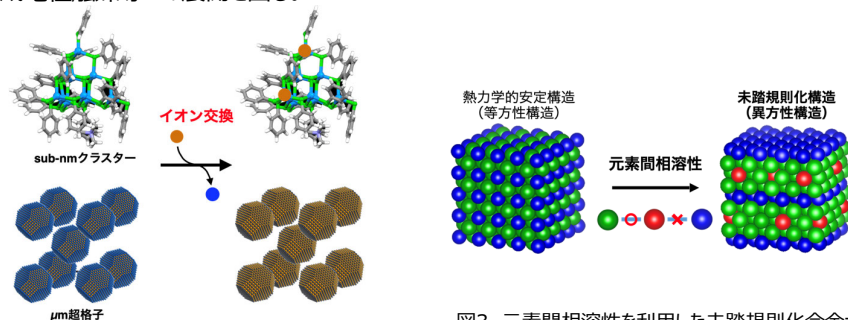


図2 全階層に渡るイオン結晶ナノ物質群の元素置換

図3 元素間相溶性を利用した未踏規則化合金ナノ粒子の合成

