

原子・分子の自在配列・配向技術と分子システム機能
2021 年度採択研究代表者

2021 年度 年次報告書

寺西 利治

京都大学 化学研究所
教授

原子層・結晶相自在配列による未踏ナノ物質群の創出

§ 1. 研究成果の概要

従来の安定平衡構造ナノ粒子の性能を凌駕する新奇ナノ物質を創出するため、ナノスケール原子層配列からメゾスケール結晶相配列に至る階層的自在配列手法を開拓し、準安定非平衡構造の基底電子構造(バンド構造、フェルミ準位)の自在変調と協奏機能発現を目指した。本年度はまず、結晶相配列制御による協奏機能構造体(三次元超構造体)の創製と機構解明を行った。粒径分布を容易に制御できる球状リン化ニッケル(NiP_x)ナノ粒子を対象とし、合成溶液中における自発的な超格子形成を観察したところ、前駆体であるニッケルアセチルアセトナト($\text{Ni}(\text{acac})_2$)に対するトリオクチルホスフィン(TOP)のモル比によって、 NiP_x ナノ粒子の配列規則化度を制御できることを見出した。この機構を解明するために、*in situ* 小角 X 線散乱測定を行ったところ、TOP/ $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 比が大きいほど自己集合前の NiP_x ナノ粒子のサイズ分散が小さく、規則的な最密充填構造に集積しやすいことが分かった。また、TOP/ $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 比に関わらず自己集合が開始する粒子サイズはほぼ一定(約 9 nm)であり、成長した NiP_x ナノ粒子同士の大きなファンデルワールス引力が主な駆動力であることを明らかにした。また、配列規則化度によってナノ粒子間隙のサイズ分布が大きく変化することも窒素吸脱着測定により明らかにしており、細孔内での分子選択的な触媒反応への展開が期待される。その他に、露出結晶面の熱力学的安定性に関する理論計算に基づき、Roxbyite 型 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ナノプレートのカチオン交換により種々の非平衡イオン結晶ナノ粒子群を合成し、また、合金相の生成エネルギーの理論計算に基づき、Pd および Pt をベースとする種々の擬二元非平衡規則化合金ナノ粒子群を合成した。さらに、 Cu_{2-x}S ナノ粒子、カチオン交換により得られる様々な非平衡構造ナノ粒子、ハライドペロブスカイトナノ粒子などの光物性・光機能の解明や新奇光協奏機能の発見を目指し、高速分光システムや顕微分光システムの構築と分光計測を開始した。

§ 2. 研究実施体制

(1) 寺西グループ

- ① 研究代表者: 寺西 利治 (京都大学化学研究所 教授)
- ② 研究項目
 - ・原子層配列制御による非平衡イオン結晶ナノ粒子群の創製と新奇物性・触媒特性評価
 - ・原子層配列制御による擬二元非平衡規則化合物ナノ粒子群の創製と触媒特性評価
 - ・結晶相配列制御による三次元超構造体群の創製と新奇協奏機能の開拓

(2) 金光グループ

- ① 主たる共同研究者: 金光 義彦 (京都大学化学研究所 教授)
- ② 研究項目
 - ・原子層配列制御による非平衡イオン結晶ナノ粒子群の創製と新奇物性・触媒特性評価

【代表的な原著論文情報】

- 1) “*In Situ* Control of Crystallinity of 3D Colloidal Crystals by Tuning the Growth Kinetics of Nanoparticle Building Blocks”, J. Am. Chem. Soc., vol. 144, No. 13, pp.5871–5877, 2022