

原子・分子の自在配列と特性・機能
2020年度採択研究代表者

2022年度
年次報告書

草田 康平

京都大学 白眉センター
特定准教授

金属ナノ粒子における原子の三次元自在配列技術の構築

研究成果の概要

本研究では、金属原子の三次元配列を自在に制御し、金属ナノ粒子において選択的な結晶相の制御（『相制御 (Phase control)』）を達成することで、自然界には存在しない新規ナノ物質を開発することを目的とする。具体的には、金属元素及び合金組成を変えることなく、金属の三大基本構造である「面心立方格子 (fcc)」、「六方最密格子 (hcp)」、「体心立方格子 (bcc)」を化学的合成手法により選択的に作り分ける技術の構築とそのメカニズムの解明を行い、「相制御」という新たな金属ナノ粒子の設計指針を基に、単金属および固溶体における新規ナノ物質開発を行う。

第三年次はこれまでに引き続き単金属ナノ粒子の bcc-hcp-fcc 自在制御を達成するため、単金属ナノ粒子の合成を検討した。金属前駆体や配位子による表面エネルギーの利得による構造制御から検討しているが、バルクエネルギー差が大きな金属では良い成果が得られておらず、より熱力学的に容易な金属系での検討を開始した。また、昨年度より固溶体合金ナノ粒子における物質開発を開始した。本年度は三元系における三大結晶構造制御の検討を引き続き行った。非平衡液相合成法による三種の元素をナノ粒子内で均一に固溶化する検討を行った。加えて、計画より先行して開始した金属原子半径の大きく異なる合金系での固溶体と金属間化合物の作り分けも引き続き検討した。昨年度、バルクの相図では存在しない固溶体ナノ合金の合成に成功し、本年度は同じ組成でその構造を金属間化合物として直接合成することにも成功した。興味深いことに、結晶構造にはサイズ依存性が見られた。この現象に関して第一原理計算による理論的解釈を得るために計算化学者と共同研究を開始した。第四年次は引き続き上記の研究を進め、単金属、固溶体、金属間化合物において結晶構造の作り分けを目指し、その物性開拓を行い、さきがけ研究期間の総まとめを行う。

【代表的な原著論文情報】

- 1) “Chemical Synthesis, Characterization and Properties of Multi-Element Nanoparticles”, Kohei Kusada, Megumi Mukoyoshi, Dongshuang Wu, and Hiroshi Kitagawa, *Angewandte Chemie International Edition*, 61, e202209616 (2022).
- 2) “Continuous-Flow Reactor Synthesis for Homogeneous 1-nm-Sized Extremely Small High-Entropy Alloy Nanoparticles”, Hiroki Minamihara, Kohei Kusada, Dongshuang Wu, Tomokazu Yamamoto, Takaaki Toriyama, Syo Matsumura, Loku Singgapulige Rosantha Kumara, Koji Ohara, Osami Sakata, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, and Hiroshi Kitagawa, *Journal of the American Chemical Society*, 144, 11525-11529 (2022).
- 3) “Compositional Dependence of Structures and Hydrogen Evolution Reaction Activity of Platinum-Group-Metal Quinary RuRhPdIrPt Alloy Nanoparticles”, Yuto Maruta, Kohei Kusada, Dongshuang Wu, Tomokazu Yamamoto, Takaaki Toriyama, Syo Matsumura, Okkyun Seo, Satoshi Yasuno, Shogo Kawaguchi, Osami Sakata, Yoshiki Kubota, and Hiroshi Kitagawa, *Chemical Communications*, 58, 6421-6424 (2022).