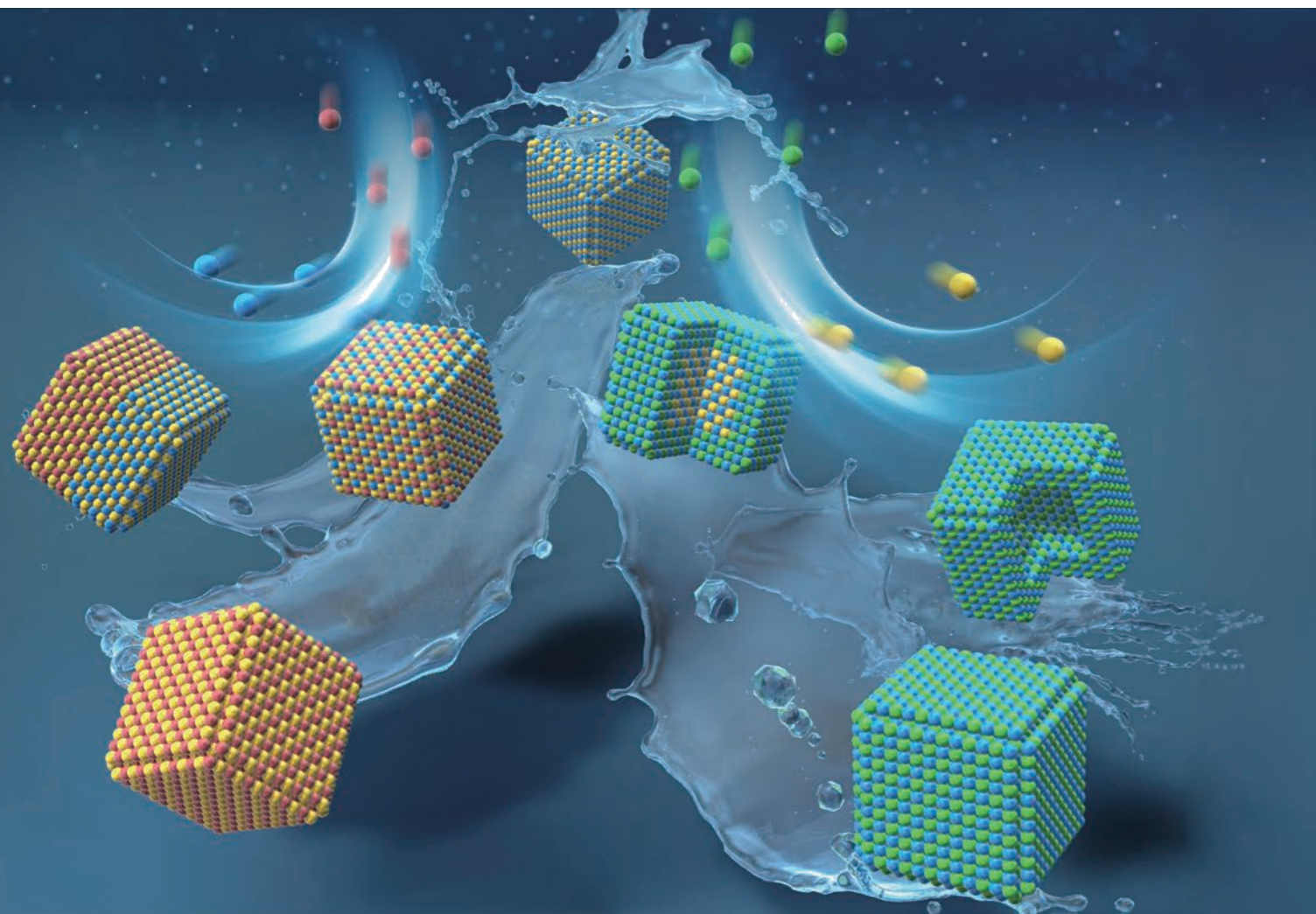


# ナノ元素置換が拓く物質科学



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<sup>\*1</sup>、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、現在の科学技術や産業に必要不可欠です。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ます。現在用いられているナノ粒子は、熱力学的に安定な一次粒子です。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法が開拓できれば、優れた革新的な新材料開発が可能になります。

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ですが、当研究室では、イオン結晶ナノ粒子のイオン交換や合金ナノ粒子の異種元素微量置換により、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ました。イオン交換反応においては、カチオンは一般にアニオンよりもはるかに小さなイオン半径をもつため、カチオン交換反応はアニオン交換反応よりもはるかに速く進行し、反応前後でブラベー格子<sup>\*2</sup>は変化することはありませんが、結晶系や形状は保持されます。この現象を利用すると、明確な熱力学的準安定構造や全く新しい構造が得られます。一方で、最近我々は、カチオン交換反応中に生じる格子の歪みとカチオンの拡散により、アニオン副格子構造が最安定相に再編成され形状が変化する異常現象を見出しました。六角形プレート形状Cu<sub>1.8</sub>Sナノ粒子のCo<sup>2+</sup>とのカチオン交換反応において、薄いプレート形状Cu<sub>1.8</sub>Sからは同じ六方晶系CoS（準安定構造）が生成する一方で、細長いロッド形状Cu<sub>1.8</sub>Sは立方晶系Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>（安定構造）に結晶構造が変化します。Cu<sub>1.8</sub>Sナノ結晶の「高さ」が生成物の結晶構造を決める唯一の因子であり、高さが約10 nmを境にして結晶構造が変化するという関係性を見出し、表面エネルギーの高い側面の面積により結晶構造が変化するを明らかにしました。さらに今年に入り、ナノ粒子の形状変化が起きないと考えられてきたカチオン交換反応において、六角形プレート形状Cu<sub>1.8</sub>Sナノ粒子中のCu<sup>+</sup>をMn<sup>2+</sup>で置換したときに、

一部のCu<sup>+</sup>のみを置換した場合は半月形状へと変化する一方で、全てのCu<sup>+</sup>を置換すると元の六角形プレート形状MnSナノ粒子が生成するという、特異な変形プロセスが生じることを発見しました。常識に捉われない注意深い観察が重要であることを再認識しました。

二種類の金属元素で構成される二元合金ナノ粒子では、特定の組成比をもつ二元金属間化合物においてさえ幾何学的に膨大な数の構造を取り得ますが、実際には安定に合成できる構造はごくわずかしか存在しません。我々は、熱力学的安定相としてL1<sub>2</sub>（Cu<sub>3</sub>Au）構造をとるFePd<sub>3</sub>合金に対して、Feとは固溶できないがPdとは固溶可能なInをPdの代わりに微量導入すると、全く新しいZ3-Fe(Pd,In)<sub>3</sub>相が形成されることを見出しました。Feとは固溶できないがPdとは固溶可能な元素を微量導入したときのみ、Z3型構造がL1<sub>2</sub>型構造よりも安定になり、特定の元素間相溶性が前例のないZ3型構造を安定化することが実証されました。

これまでの元素置換反応に関する研究では、十〜数十nmのナノ粒子が対象でしたが、これをsub-nmのクラスターから数十μmのナノ粒子集合体（超格子）に適用し、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、従来の熱力学的に安定なナノ粒子がもつ物性・触媒特性を圧倒的に凌駕する（準安定）ナノ物質群を創製することを今後の目標としています。これらの研究を通じて、「基底電子構造変調」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の創製を目指します。

※1 プラズモン材料

入射した光電場と共振して内部の自由電子・ホールが集団振動する現象（局在表面プラズモン共振）を示す材料をプラズモン材料と呼ぶ。光の回折限界以下の狭い領域への光のエネルギー閉じ込めなど、既存の光学材料とは異なる特徴をもつ。

※2 ブラベー格子

空間格子の対称性は7種類に区分できるが、複合格子まで考慮することにより14種類の独立な空間格子を区別することができ、これをブラベー格子とよぶ。

## 元素を置換して新しい構造を創る

ナノスケール無機物質を対象とする無機合成には、有機合成ほどの精密さはないが、粒径・形状・組成の制御により多様な物質を手に入れることができる。これら化学合成で得られる無機物質は、もちろん熱力学の制約を受けた構造になるが、熱力学的安定構造に元素置換というポスト処理を施すことで種々の準安定構造が得られる。ナノ元素置換反応は熱力学に縛られない多くの構造を生成することができ、その基底電子構造の変調を行うことで前例のないエネルギー機能などの発現が期待できる。



物質創製化学研究系 精密無機合成化学 教授 寺西 利治

2011年7月に化学研究所に着任してから13年余り…私の京都大学での研究生生活も終盤に入ってきました。アカデミック分野の研究者はサイエンスの発展に貢献すべきであり、私もこの信念のもとに0から1を生み出す研究に専念してきました。しかし、歳を重ねるにつれ応用や社会実装

にも興味を覚え始め、研究者としての立ち位置を改めて考えているところです。年齢とともに理想とする研究者像は変わっても良いのかなあと思いつつ、JST事業等で若手研究者の育成を手伝いつつ、余人をもって代え難い研究者として基礎・応用研究を進めていきたいと思っています。



研究室で行った歓迎迎会の様子