

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔令和3（2021）年度 中間評価用〕

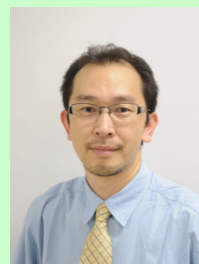
令和元年度採択分
令和3年3月31日現在

ナノ元素置換科学：ナノ結晶相の構造変換と新奇機能開拓
Nanoscale Element Replacement Science: Structural Transformation of Nanocrystalline Phases and Development of Novel Functions

課題番号：19H05634

寺西 利治 (TERANISHI Toshiharu)

京都大学・化学研究所・教授



研究の概要（4行以内）

光機能材料や固体触媒としての希少貴金属ナノ粒子の性能を凌駕する新奇ナノ物質創出には、低周期 d ブロック元素の基底電子構造の自在変調を可能にする学理の構築が必要である。本研究では、元素置換による未踏合金ナノ粒子および、イオン結晶ヘテロ構造ナノ粒子群を創製し、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を開拓する。

研究分野：無機材料化学、エネルギー関連化学

キーワード：ナノ粒子関連化学、コロイド、物質変換と触媒、エネルギー変換材料

1. 研究開始当初の背景

持続可能な水素社会の到来を目前に控え、光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、その大部分を希少貴金属に依存していることが最大の課題であり、ナノ粒子の様々な構造制御により希少貴金属の物性変調や使用量低減が図られてきた。貴金属の電子構造に由来する優れた性能を凌駕するためには、簡易な方法で資源の豊富な低周期 d ブロック元素の基底電子構造（バンド構造、フェルミ準位、欠陥準位）の自在変調を可能にする学理の構築が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、元素置換反応を駆使し、理論・実験両面から貴金属の性能を凌駕する一連の新奇ナノ粒子群を創製する。すなわち、①低周期 d ブロック金属ナノ粒子への p ブロック元素の導入や低酸化還元電位金属とのガルバニック置換による合金化により電子構造を大きく変調し、貴金属ナノ粒子がもつ物性・触媒特性を凌駕する新金属相ナノ粒子群を創製する。②低周期 d ブロック金属からなるヘビードープ半導体ナノ粒子のイオン交換により、結晶構造・電子構造を部分的に変調し、貴金属ナノ粒子では困難な全近赤外光エネルギー変換ヘテロ構造ナノ粒子群を創製する。これらの研究を通じて、基底電子構造変調という新しい概念に根ざした「ナノ元素置換科学」

という物質科学を開拓する。

3. 研究の方法

○ 金属化合物ナノ粒子群および未踏合金ナノ粒子群の合成と新奇機能の開拓

低周期 d ブロック金属と 13~15 族 p ブロック元素からなる一連の金属化合物ナノ粒子の合成手法を確立し、卑金属イオンとの擬ガルバニック置換反応により、未踏合金ナノ粒子群を創製する。さらに、電子構造変調に基づく基礎物性の開拓、希少貴金属を凌駕する高性能触媒への展開を図る。

○ イオン結晶ヘテロ構造ナノ粒子群の合成と近赤外プラズモニクスの開拓

近赤外領域に局在表面プラズモン共鳴を示すヘビードープ半導体ナノ粒子の部分イオン交換により新奇ヘテロ構造ナノ粒子を合成し、全近赤外プラズモン励起による高効率長寿命電荷分離を実現することにより、近赤外光エネルギー変換ナノ粒子群の創製を目指す。

4. これまでの成果

遷移金属が p ブロック元素と共有結合した金属化合物ナノ粒子として、PdP_x ナノ粒子等の合成を行った。得られた PdP_x ナノ粒子は非晶質であり、3~42 nm の範囲で精密粒径制御が可能であり、PdP_x ナノ粒子の粒径に関係なく元素置換反応が進行することが分かった。これら新奇合金ナノ粒子のうち、対称性の高い B2-PdIn 等が 11 族元素と類似した電子構造

を有し、可視領域に局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) 吸収を発現することを発見した。

一方、近赤外プラズモン誘起電荷分離において、半導体の欠陥準位や p-n 接合を巧みに利用することで高い量子収率とマイクロ秒を超える長い電荷分離寿命が期待できるため、Cu 欠陥に基づく自由ホール数制御により近赤外領域での LSPR 波長が制御可能な p 型 Cu_{2-x}S ナノ粒子に着目した。まず、ディスク状 $p\text{-Cu}_7\text{S}_4$ ナノ粒子 (16.2 ± 0.9 nm 径 $\times 3.5 \pm 0.4$ nm 厚) の部分カチオン交換により、 9.2 ± 1.8 nm の n-CdS 相を p-n 接合した。ホール犠牲剤存在下で $p\text{-Cu}_7\text{S}_4/n\text{-CdS}$ ヘテロ構造ナノ粒子に赤外光 (> 800 nm) を照射したところ、水素生成反応における見かけの量子収率 (@1100 nm) が 3.3% に達した。 $p\text{-Cu}_7\text{S}_4$ ナノ粒子の近赤外 LSPR 励起により CdS 相に電子移動が起き、その電荷分離寿命が p-n 接合に起因して > 273 μs と非常に長いことが要因であると考えられる。一方、近赤外領域での LSPR 波長が制御可能な n 型 ITO ナノ粒子に SnO_2 相をヘテロ接合した系では、近赤外光 (1615–2280 nm) 照射により光電流が観測され、ITO ナノ粒子の近赤外プラズモン誘起により SnO_2 伝導体への電子移動が起きていることが明らかとなり、その電子注入効率は 33% に達した。一方、水酸化電極触媒として貴金属の代わりに遷移金属カルコゲニドが注目されており、立方晶 Cu_{2-x}Se ナノ粒子のカチオン交換で得られる種々の遷移金属カルコゲニドナノ粒子の水酸化電極触媒について検討した。 Cu_{2-x}Se ナノ粒子と Ni^{2+} イオンとのカチオン交換反応では、Se アニオン副格子が保持されるため、結果として非常に珍しい準安定相であるスピネル型 Ni_3Se_4 ナノ粒子が生成した (図 1a)。アルカリ性条件下での水酸化電極触媒特性は、貴金属酸化物には及ばないものの、 Ni_3Se_4 ナノ粒子および中間生成物である $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Ni}_3\text{Se}_4$ ヘテロ構造ナノ粒子が非常に高い触媒活性を示し (過電圧: 250、230 mV@10 mA cm⁻²)、そのポテンシャルの高さを実証した (図 1b,c)。

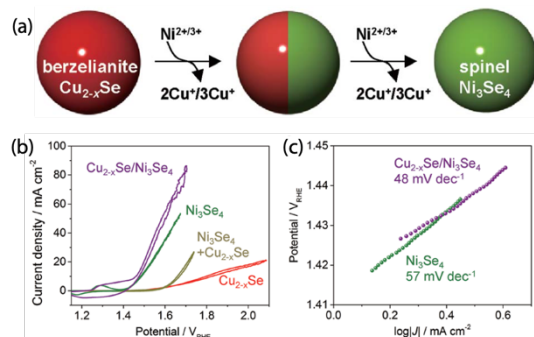


図 1. (a) Cu_{2-x}Se と Ni^{2+} とのカチオン交換の模式図、 Cu_{2-x}Se 、 Ni_3Se_4 、混合物、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Ni}_3\text{Se}_4$ ナノ粒子の (b) サイクリックボルタモグラムと (c) Tafel プロット

5. 今後の計画

金属化合物ナノ粒子群の元素置換により、従来の液相合成では得られない合金相をもつ未踏合金ナノ粒子群を創製し、その電子構造ならびにその基礎金属物性を、理論・実験両面から明らかにする。また、これら合金ナノ粒子の特長を生かした触媒反応への展開を図る。次に、p 型半導体 Cu_{2-x}S ナノ粒子を基盤とするヘテロ構造ナノ粒子の近赤外光フォトンアップコンバージョンへの応用を検討し、LSPR ピークでの変換効率 10% 程度を目指す。さらに、ITO ナノ粒子のヘテロ構造創製も引き続き検討し、透明太陽電池への展開も図る。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- 1) Transformations of Ionic Nanocrystals via Full and Partial Ion Exchange Reactions. M. Saruyama, R. Sato, T. Teranishi, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 765–775.
- 2) K. Nakagawa, T. Teranishi, Y. Kanemitsu et al., Interference effects in high-order harmonics from colloidal perovskite nanocrystals excited by an elliptically polarized laser. *Phys. Rev. Mater.* **2021**, *5*, 016001(1–6).
- 3) J. Shi, W. Ge, T. Teranishi et al., Core-Shell $\text{CsPbBr}_3@/\text{CdS}$ Quantum Dots with Enhanced Stability and Photoluminescence Quantum Yields for Optoelectronic Devices. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 7563–7571.
- 4) T. Nishino, T. Teranishi et al., Self-activated Rh-Zr mixed Oxide as a Nonhazardous Cocatalyst for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6862–6867.
- 5) J. Zhang, N. Kimizuka, T. Teranishi et al., Number of Surface-Attached Acceptors on a Quantum Dot Impacts Energy Transfer and Photon Upconversion Efficiency. *ACS Photonics* **2020**, *7*, 1876–1884.
- 6) E. Kobiyama, T. Teranishi, Y. Kanemitsu et al., Reduction of Optical Gain Threshold in CsPbI_3 Nanocrystals Achieved by Generation of Asymmetric Hot-Biexcitons. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 3905–3910.
- 7) S. Masuda, T. Teranishi, Y. Kanemitsu et al., Effect of A-site Cation on Photoluminescence Spectra of Single Lead Bromide Perovskite Nanocrystals. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 4022–4028.
- 8) S. Kim, M. Saruyama, T. Teranishi et al., Phase Segregated $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}-\text{Ni}_3\text{Se}_4$ Bimetallic Selenide Nanocrystals Formed through Cation Exchange Reaction for Active Water Oxidation Catalyst. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1523–1530.

7. ホームページ等

<https://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~teranisi/>