

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13286

研究課題名(和文)合金ナノ粒子の革新的合成法の開発：リン化合物から合金へ

研究課題名(英文) Innovative Synthesis of Alloy Nanoparticles: From Phosphorus Compound to Alloy

研究代表者

佐藤 良太 (Sato, Ryota)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：80629890

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：パラジウム(Pd)とリン(P)で構成されるPd-Pナノ粒子がPd基合金ナノ粒子に変換する新奇合金化現象を発見し、本現象を活用することで、様々な粒径(3-50 nm)、結晶性(非晶質、結晶質)、形態(球、中空など)のPd-Pナノ粒子から、様々な組成のPd基合金ナノ粒子を創製に成功した。また、この反応が「元素選択的ガルバニック置換反応」という新奇現象であり、反応前後でナノ粒子の形態が保持される「仮晶反応」であることを明らかにした。加えて、本手法で得られたB2-PdInナノ粒子が可視光領域に局在表面プラズモン共鳴吸収を有することを世界に先駆けて発見し、材料創製における本手法の有用性を示した。

研究成果の概要(英文)：We discovered a novel alloying phenomenon in which Pd-P nanoparticles (NPs) composed of palladium (Pd) and phosphorus (P) convert to Pd-based alloy NPs. By using this phenomenon, Pd-based alloy NPs of various compositions were successfully synthesized from Pd-P NPs with various particle sizes (3-50 nm), crystallinities (amorphous, crystalline), and morphologies (spherical, hollow, etc.). It was also revealed that this reaction is a novel phenomenon we named "element-selective galvanic replacement" and is a "pseudomorphic reaction" in which the morphology of NPs is retained before and after the reaction. In addition, we discovered that B2-PdIn NPs obtained by this method show localized surface plasmon resonance absorption in the visible light region. This result demonstrated the usefulness of this alloying method in material creation.

研究分野：無機合成化学、ナノ構造化学

キーワード：ナノ粒子 コロイド リン化合物 合金 ガルバニック置換反応 仮晶反応 パラジウム プラズモン

### 1. 研究開始当初の背景

過去 30 年、「無機ナノ粒子」と総称される 1~100 nm の微粒子が、バルクとは異なる光学、電子、磁気および触媒特性を示すことから、研究対象として広く注目を集めてきた。このサイズ領域で起こる物性の変化は広く「量子サイズ効果」と呼ばれ、無機ナノ粒子の合成技術の著しい発達は、量子サイズ効果による新たな物性の発現とその理論体系の構築に大きく貢献している。その中で、無機核の合金化はナノ粒子の物性を制御する代表的な手法の一つとして挙げられ、基金族と合金化させる金属種を任意に変えることができれば、基金族の機能や特性を調整できるだけでなく、両金属が各々に有する機能の複合化や、さらには単一金属では示さないような新規特性の発現なども期待できる。また、ナノサイズ化によってバルクでは存在し得ない合金相の発見も期待されることから、新奇物質の創成による革新的な材料開発の観点からも、合金ナノ粒子に関する研究が今後より一層活発になることが容易に推測される。合金ナノ粒子の諸特性はその一次構造（粒径、形状、組成）に大きく依存することから、目的の特性を発現させるためには、ナノ粒子の一次構造は均一かつ可変的であることが好ましい。

### 2. 研究の目的

上述の背景から、ある特定の合金組成に限定しない、かつ一次構造の精密制御が可能な汎用性に優れた合金ナノ粒子の新規合成法の確立が求められている。このような要請の下、申請者はこれまでにパラジウム (Pd) とリン (P) が原子レベルで混合された非晶質 Pd-P ナノ粒子が、粒径や、形状、単分散性などの形態情報を保持したまま、様々な Pd 基合金ナノ粒子に変換する新奇合金化現象を発見している。本研究では、この合金化反応が反応前後でナノ粒子の形態が保持される「仮晶反応」であることに着目し、粒径および形状が極めて均一（単分散）なリン化合物ナノ粒子を出発物質（種粒子）として用いることで、種粒子の単分散性を保持した単分散合金ナノ粒子を合成する革新的な手法を確立する。加えて、本手法の適応が可能な「リン化合物（図 1：A-P 化合物）」と「合金化金属（図 1：B）」を精査し、多種多様な合金ナノ粒子の合成を可能とする極めて汎用性の高い手法へと昇華させることを目的とする。

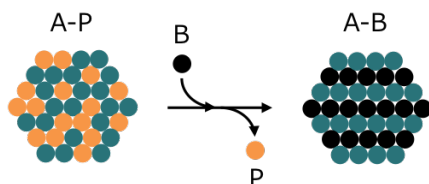


図 1 リン化合物 (A-P) ナノ粒子から合金 (A-B) ナノ粒子への仮晶変換の概念図

### 3. 研究の方法

下記 (1) ~ (4) の項目を順次検討することで、リン化合物を媒介した新奇合金化現象を、多種多様な合金ナノ粒子の合成を可能にする極めて汎用性の高い合成手法へと発展させる。同時に、(5) において得られた単分散合金ナノ粒子の材料応用を検討することで、材料創製における本手法の有用性を示す。

- (1) 反応機構の解明
- (2) Pd 基合金ナノ粒子の組成制御
- (3) Pd 基合金ナノ粒子の形態制御
- (4) Pd-P ナノ粒子の結晶性についての検討
- (5) 合金ナノ粒子の機能性材料への応用

### 4. 研究成果

#### (1) 反応機構の解明

反応機構の解明を目的として、X 線光電子分光法 (XPS) を用いて各元素の化学状態を測定したところ、Pd-P ナノ粒子中の Pd は反応前後で価数に変化はなく 0 価の状態であるのに対し、P は反応前では原子状の P よりも酸化数が低い状態である一方、反応後に検出された P はリン酸塩中の P のような高酸化状態であることが判明した。以上の結果は、本現象が「合金ナノ粒子における元素選択的ガバナニック置換反応」という新規現象であることを強く示唆している。

#### (2) Pd 基合金ナノ粒子の組成制御

Pd-P ナノ粒子と反応させる金属前駆体を変更し、様々な組成の単分散 Pd 基合金ナノ粒子を合成した。種粒子として用いた単分散非晶質 Pd-P ナノ粒子は、既報の方法<sup>(1)</sup>を参考に、Pd 前駆体である Pd(acac)<sub>2</sub> と P 前駆体であるトリオクチルホスフィン (TOP) を保護配位子兼還元剤兼溶媒となるオレイルアミン (OAm) に溶解させ、N<sub>2</sub> 雰囲気下 250 で反応させることで合成した (図 2e)。得られた 6 nm Pd-P ナノ粒子を種粒子としてホモエピタキシャル成長させることで、単分散非晶質 Pd-P ナノ粒子の粒径は 5~50 nm の広範囲で任意制御が可能であった。また、何れの粒径においても標本数  $n = 200$  での標本標準偏差  $s^2$  は標本平均  $\bar{x}$  の 10% 未満であり高い単分散性を有していた。このようにして合成された非晶質 Pd-P ナノ粒子と金属粉末 (または金属カルボン酸塩)、保護配位子となる OAm およびオレイン酸 (OAc) を混合し、N<sub>2</sub> 雰囲気下で 330 に加熱することで、Pd-P 中の P と金属粉末の金属原子が置き換わり、種粒子の単分散性を保持した Pd 合金ナノ粒子が形成される。金属前駆体として Nb、Ti、Al を使用した場合には合金ナノ粒子は形成されず、Sn、Co、In、Cd、Fe、Zn、Mn を使用した場合には、それぞれ Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>、Al-CoPd<sub>3</sub>、B2-PdIn、B2-PdCd、Al-FePd<sub>3</sub>、L1<sub>0</sub>-ZnPd、Al-MnPd<sub>3</sub> 合金ナノ粒子が得られた (図 2f)。

#### (3) Pd 基合金ナノ粒子の形態制御

球状の Pd-P ナノ粒子に加えて、中空状の

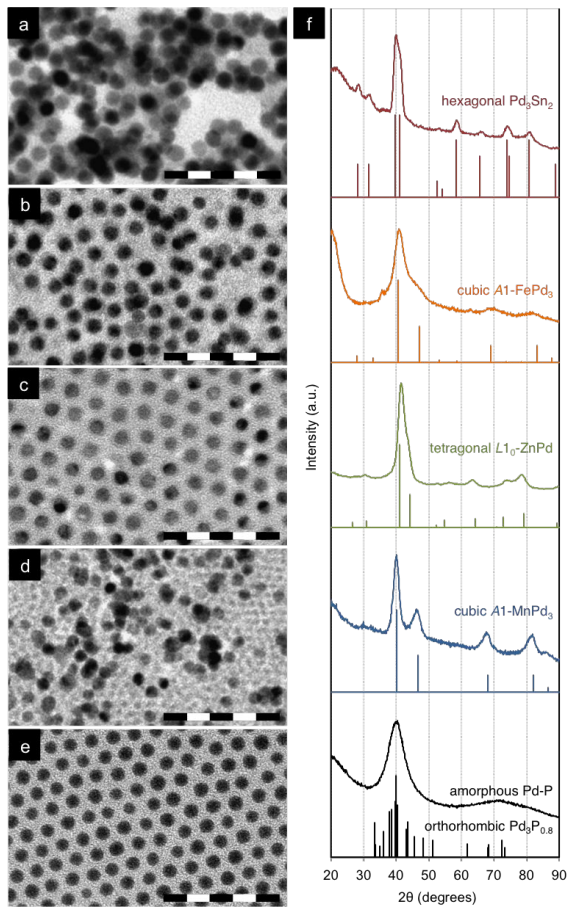


図2 (a)Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>、(b)A1-FePd<sub>3</sub>、(c)L1<sub>0</sub>-ZnPd、(d)A1-MnPd<sub>3</sub> ナノ粒子と (e) 種粒子として使用した 6 nm 非晶質 Pd-P ナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像及び (f) 粉末 X 線回折 (XRD) パターン

Pd-P ナノ粒子から中空状の Pd 基合金ナノ粒子を合成することに成功した。以上の結果は、本手法が粒子の形態を反応前後で保持することができる「仮晶反応」であることを示しており、Pd-P ナノ粒子の形態を制御することで Pd 基合金ナノ粒子の形態制御が可能であることを明らかにした。

(4) Pd-P ナノ粒子の結晶性についての検討

非晶質 Pd-P ナノ粒子に限らず、結晶性の Pd<sub>3</sub>P ナノ粒子においても同様の合金化が進行することを確認した。以上の結果から、様々なリン化合物に本手法が適応可能であることが期待される。

(5) 合金ナノ粒子の機能性材料への応用

B<sub>2</sub>-PdIn ナノ粒子が可視光域に局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) 吸収を有することを世界に先駆けて発見した。3 nm、6 nm、12 nm、24 nm の単分散 Pd-P ナノ粒子から合成した B<sub>2</sub>-InPd ナノ粒子の TEM 像、粉末 XRD パターン、可視光-近赤外 (Vis-NIR) 吸収スペクトルを図 3 に示す。以上の結果から、粒径にかかわらず B<sub>2</sub> 構造を有しており、6 nm 以上では明瞭な吸収ピークが可視光領域に存在する

ことが判明した。吸収ピーク波長  $\lambda$  は粒子径の増大とともに長波長シフトし、溶媒の屈折率  $n$  の変化に伴って  $\lambda$  が一次の関係で変化したことから、LSPR に起因する吸収ピークであることが判明した。線形関係における  $n$  の係数は屈折率感度と呼ばれ、52.3 nm/RIU という値は金 (Au) や銀 (Ag) の屈折率感度に近いことから、B<sub>2</sub>-PdIn が金 Au や Ag に匹敵する可視光プラズモン材料に成り得ることが期待される。

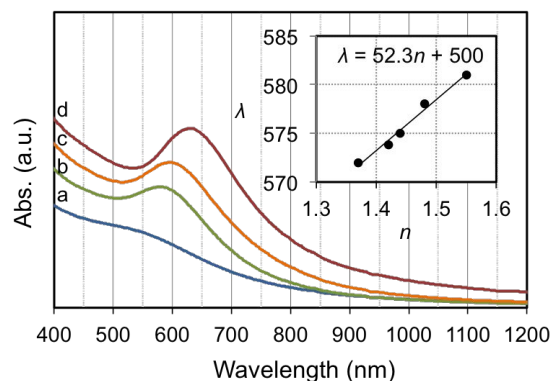
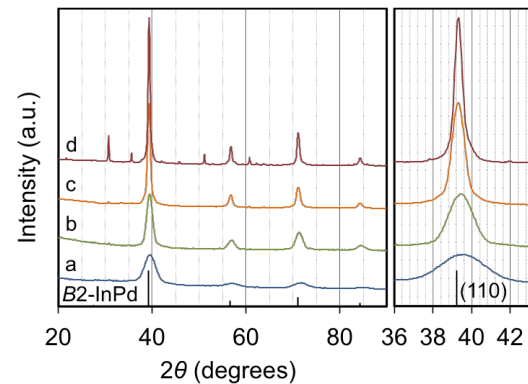
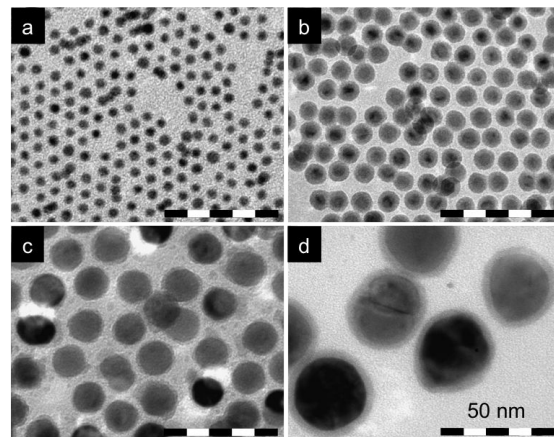


図3 (a) 3 nm、(b) 6 nm、(c) 12 nm、(d) 24 nm Pd-P ナノ粒子から合成した B<sub>2</sub>-InPd ナノ粒子の TEM 像、XRD パターン、Vis-NIR 吸収スペクトル

以上、(1) ~ (5) の検討を通じて、リン化合物を媒介した新奇合金化現象の反応機構の解明、汎用性の拡大、新規材料創出への応用について詳細な検討を行った。その結果、一つの手法で多種多様な合金ナノ粒子の合

成が可能であることを実証するとともに、材料創製への道筋を見出した。

#### 引用文献

(1) G. H. L. Savithra *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5403.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

佐藤良太、【若手注目研究】ナノ粒子における新奇合金化現象の発見、*Colloid & Interface Communication*、査読無、Vol. 41、No. 3、2016、pp.40 - 41

〔学会発表〕(計 8 件)

佐藤良太、寺西利治、パラジウム合金ナノ粒子の革新的合成：リン化合物から合金へ、ナノ学会第 13 回大会、2015/5/12、東北大学片平キャンパス（宮城県・仙台市）

Ryota Sato, Toshiharu Teranishi, Novel and Versatile Alloying Route for Nanoparticle Synthesis via Phosphorus Compound, International Conference of Colloids and Interface Science, 2015/7/23, Taipei (Taiwan) (招待)

佐藤良太、寺西利治、ナノ粒子における新奇合金化現象の発見：リン化合物から合金へ、第 66 回コロイドおよび界面化学討論会、2015/9/10、鹿児島大学郡元南キャンパス（鹿児島県・鹿児島市）

Ryota Sato, Toshiharu Teranishi, Precise Nanostructural Control of Binary Metallic Nanoparticles, Asian International Symposium in the 96th CSJ Annual Meeting, 2016/3/25, Kyotanabe (Japan) (招待)

佐藤良太、寺西利治、ナノ仮晶化学：ナノ結晶の結晶構造を化学する、ナノ学会第 14 回大会、16/6/14、北九州国際会議場（福岡県・北九州市）

佐藤良太、寺西利治、ナノ仮晶化学に基づく物質転換プロセスと材料創製、ナノ学会ナノ構造・物性 - ナノ機能・応用部会合同シンポジウム、16/12/26、グランドパレス川端（秋田県・大仙市）

佐藤良太、ナノ仮晶化学：新奇物質転換と材料創製、産研・化研ナノテク若手合同セミナー、2017/3/6、セミナーハウスクロス・ウェーブ梅田（大阪府・大阪市）  
江川鎮永、佐藤良太、寺西利治、ナノ仮晶合成による Pd 基合金ナノ粒子の形態制御、日本化学会第 97 春季年会、2017/3/16、慶應義塾大学日吉キャンパス（神奈川県・横浜市）

〔図書〕(計 1 件)

佐藤良太、寺西利治、情報機構、ナノ粒

子の表面修飾と分析評価技術～各種特性を向上するためのナノ粒子表面関連技術とその評価～、2016、pp.123 - 129

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

京都大学化学研究所

<http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/>

化学研究所教職員紹介

<http://rdb.kuicr.kyoto-u.ac.jp/researchers/view/233/ja>

所属研究室

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

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 良太 (SATO, Ryota)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号： 80629890

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者