

令和元年6月24日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03826

研究課題名(和文)新金属相ナノ粒子群の創製と触媒機能の開拓

研究課題名(英文) Synthesis of Novel Metallic Phase Nanoparticles and Development of Their Catalysis

研究代表者

寺西 利治 (Teranishi, Toshiharu)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：50262598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、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、貴金属ナノ粒子が従来もつ物性を凌駕する新金属相ナノ粒子群の創製を目的とした。低周期dブロック金属であるパラジウムと電気陰性度の近いpブロック元素リンとの化合物ナノ粒子であるPd-Pナノ粒子の合成に成功した。次に、Pd-P合金ナノ粒子と各種金属前駆体から、Pd-Pナノ粒子の単分散性を概ね保持したPd基合金ナノ粒子を生成させることに成功し、11族元素に類似したバンド構造をもつB2-Pd基合金が、新たに可視領域に局在表面プラズモン共鳴吸収を示すナノ粒子群であることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに得ることができなかった貴金属と卑金属からなる新たな合金ナノ粒子の合成法を開発した。また、これまでに可視領域に局在表面プラズモン共鳴吸収を示す球状無機ナノ粒子として、金・銀・銅ナノ粒子以外の金属ナノ粒子があることを発見し、そのメカニズムを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：This research aims at the synthesis of novel metallic phase nanoparticles with excellent properties, compared with the noble metal nanoparticles, by tuning the electronic structures. The Pd-P metal compound nanoparticles were successfully synthesized by introducing the element P, which has the similar electron negativity with the element Pd, into the Pd nanoparticles. Then, the Pd-base metal alloy nanoparticles was synthesized by the pseudo-galvanic replacement reaction of the Pd-P nanoparticles with various base metal ions. Furthermore, it was demonstrated that the B2-Pd-base metal alloy nanoparticles (e.g., B2-PdIn) possessing the similar band structures with group 11 elements showed the localized surface plasmon resonance in the visible region.

研究分野：無機合成化学

キーワード：ナノ粒子 電子構造 パラジウム リン 合金 局在表面プラズモン共鳴

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

ナノスケール金属（金属ナノ粒子）は、不均一固体触媒や電子・プラズモン材料など幅広い分野で実用化されており、科学技術や産業に必要な不可欠であることは言を待たない。特に、水素社会の到来を目前に控え、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（第5、6周期dブロック金属）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使用量の低減が図られてきた（図1）。例えば、Ptナノ粒子は燃料電池の水素酸化および酸素還元触媒として高い触媒能と耐久性を示すが、その希少性（総採掘量：~200 m³）ゆえに、粒径制御による比表面積増大、形状制御による露出結晶面制御（Chen et al., *Science* **2014**, *343*, 1339.）、相構造制御（Zhang et al., *JACS* **2014**, *136*, 15921.）等によりPt使用量の低減が行われてきた。

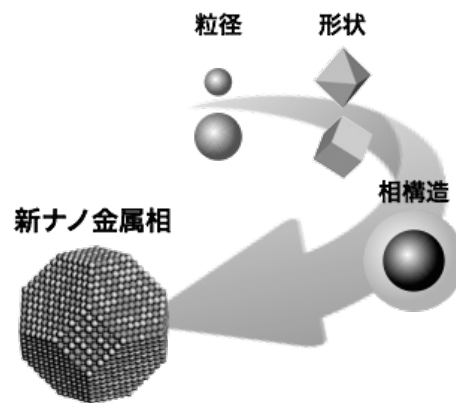


図1. 希少貴金属ナノ粒子の高効率利用のための構造制御から新ナノ金属相創製へ

申請者らも、酸素還元固体触媒開発において、多重双晶Pdナノ粒子表面に荒れた高指数面をもつPt層を数原子層成長させることにより、9割超の低Pt化と酸素還元触媒能の大幅増強（E-TEK製参照触媒比14倍のPt質量活性）を達成した（特願2014-249393）。さらに申請者らは、固体触媒への応用のみならず、電子・プラズモン・磁性材料として様々な貴金属ナノ粒子を開発してきた（例えば、*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 307; *JACS* **2008**, *130*, 4210; *JACS* **2012**, *134*, 816; *ACS Nano* **2012**, *6*, 2798; *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 824; *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2007; *Nanoscale* **2015**, *7*, 12435.）。確かに貴金属ナノ粒子は優れた機能材料ではあるが、dバンドセンターがフェルミ準位より数eV低いという貴金属の本質的なバンド構造が高い触媒能や貴金属物性を決定しているため、貴金属の縛りから脱却することは大変困難なように思われる。

2. 研究の目的

上記背景を考慮すると、あらゆる科学技術の分野において、従来の貴金属性能を凌駕する新奇ナノ金属相を創出するためには、簡易な方法で資源の豊富な低周期dブロック金属の基底電子構造（バンド構造やフェルミ準位）の自在変調を可能にする学理の構築が必要である。そこで本研究では、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金属相を創製する。すなわち、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、貴金属ナノ粒子が従来もつ触媒特性・物性を圧倒的に凌駕する新金属相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『新ナノ金属相科学』という新しい物質科学を開拓し、得られた新金属相ナノ粒子群を酸素還元ならびに液体水素源からの新奇水素生成触媒へと展開する。

3. 研究の方法

(1) 金属化合物ナノ粒子群の合成と物性

これまでに、5~100 nmのスケールで結晶性Fe₃C₂、非晶質PdC_x、結晶性Sm₂Fe₁₇N₃、非晶質NiP_x、結晶性Ni₁₂P₅、結晶性Ni₂Pナノ粒子が得られており、特に、水還元反応において金属性Ni₁₂P₅ナノ粒子がPtナノ粒子に匹敵する触媒能を示すことを明らかにしている。以上を踏まえ本研究では、低周期dブロック金属（Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag）と13~15族pブロック元素（B、C、N、P）からなる一連の金属化合物ナノ粒子（複数の化学量論組成を含む）の合成手法を5~20 nmのスケールで確立し、各金属化合物相の電子構造（バンド構造とフェルミ準位）を理論・実験両面から明らかにする。電子構造変調に基づく電気伝導率・プラズモン特性などの基礎物性を明らかにする。

(2) 未踏合金ナノ粒子群の合成と触媒特性

粒径5.6±0.3 nmの非晶質PdP_xナノ粒子を種々の異種金属錯体と高温反応させたところ、Mn（Mn²⁺+2e⁻→Mn：E₀=-1.18 V vs. NHE）より貴な標準酸化還元電位をもつ金属イオンがすべて還元され、Pdと金属間化合物を形成することを発見した（特願2014-185749、特開2016-056431）。この結果を踏まえ、Al（Al³⁺+3e⁻→Al：E₀=-1.68 V vs. NHE）より貴な標準酸化還元電位を有する一連の金属イオンを異種金属のターゲットとし、金属化合物ナノ粒子とのガルバニック置換反応（酸化還元反応を通したpブロック元素と異種金属元素の元素置換反応）により、従来得られなかった未踏合金ナノ粒子群を創製する。さらに、その電子構造変調に基づく電気伝導率・プラズモン特性などの基礎物性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 金属化合物ナノ粒子群の合成と物性

低周期dブロック金属として同族のニッケル（Ni）およびパラジウム（Pd）を用い、電気陰性度の近いpブロック元素リン（P）との化合物ナノ粒子合成について検討した。パラジウム

ーリン (Pd-P) ナノ粒子は、Pd 前駆体と P 前駆体を窒素雰囲気下で加熱することで合成し、3 ~ 50 nm の範囲での粒径精密制御が可能であった (図2)。粉末 X 線回折 および制限視野電子線回折の結果から合成された Pd-P ナノ粒子は非晶質であり、X 線光電子分光から Pd-P ナノ粒子中の Pd と P は共に 0 価の状態であることが明らかとなった。また、DFT 計算によってフェルミ準位近傍の状態密度を導出した結果、Pd-P が金属的な電子構造を有していることが示された。以上の結果から、得られた Pd-P ナノ粒子は非晶質合金であると結論付けられた。Ni-P ナノ粒子も同様に合成可能であった。

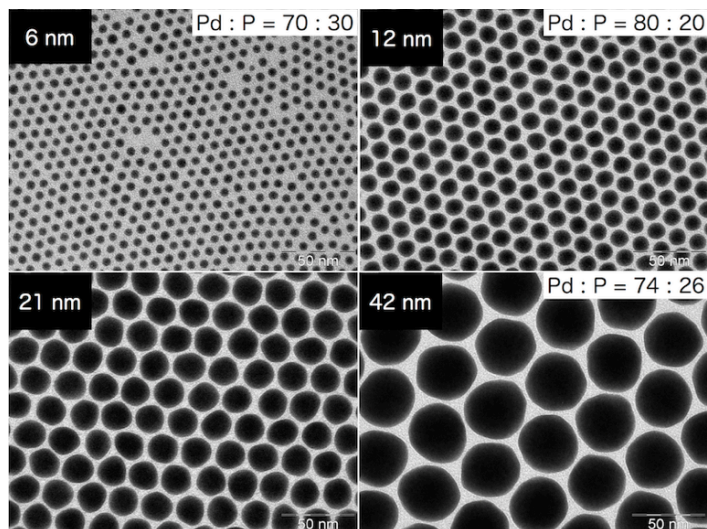


図2. 6 nm、12 nm、21 nm、42 nm Pd-P ナノ粒子透過電子顕微鏡像

(2) 未踏合金ナノ粒子群の合成と物性

Pd-P 非晶質合金ナノ粒子と各種金属前駆体を所定条件で反応させることによって、Pd-P 中の P と金属前駆体中の金属イオンとの間でガルバニック置換が進行し、Pd-P ナノ粒子の単分散性を概ね保持した Pd 基合金ナノ粒子が生成した。様々な金属前駆体を検討した結果、酸化還元電位が約 3.3 V (vs. vacuum) よりも貴な金属と Pd が合金化することが明らかとなり、Pd₃Sn₂、B2-PdCd、A1-FePd₃、L1₀-ZnPd、A1-MnPd₃、A1-CoPd₃ 及び B2-PdIn の Pd 基合金ナノ粒子の合成に成功した (図3)。本手法では、様々な Pd 基合金ナノ粒子の合成に成功しており、出発粒子となる Pd-P ナノ粒子の粒径や形状の単分散性が反応前後において保持される仮晶反応であることが確認されている。

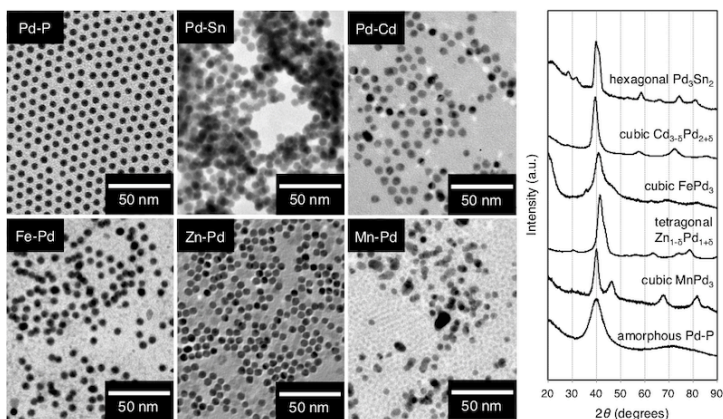


図3. Pd-P ナノ粒子の仮晶反応により得られた Pd₃Sn₂、B2-PdCd、A1-FePd₃、L1₀-ZnPd、A1-MnPd₃ ナノ粒子透過電子顕微鏡像と粉末 X 線回折

次に、出発物質となる Pd-P ナノ粒子を様々な形態に制御することで、Pd 基合金ナノ粒子の高度な形態制御を試みた。まず、平均稜長が 16 nm および 36 nm の立方体 Pd ナノ粒子と、リン源であるトリオクチルホスフィンとの反応により、カーケンドール効果を利用した 17 nm および 37 nm の中空 Pd-P ナノ粒子を合成した。得られた各粒径の中空 Pd-P ナノ粒子を In 前駆体と反応させることで、中空構造を保持した Pd-In 合金ナノ粒子を合成した。得られた中空 Pd-In ナノ粒子の XRD 測定を行ったところ、B2 (塩化セシウム) 型の結晶構造を有することが判明した。また、反応前後において中空構造が維持されていることから、本反応が高次の形態制御手法としても有用であることを明らかにした。以上の検討により、本手法が Pd 基合金ナノ粒子の粒径、形態、組成の任意制御を可能とする極めて汎用性の高い合成手法であることを実証した。

Pd 基合金ナノ粒子の金属物性として、中空 Pd-In 合金ナノ粒子の UV-Vis 吸収スペクトルを測定したところ、B2-PdIn の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) に起因する吸収ピークが可視領域に確認された。吸収ピークの極大波長は B2-PdIn ナノ粒子の粒径の増大とともに長波長側にシフトし、金属ナノ粒子の LSPR に特徴的な傾向が観測された。この LSPR 発現が、その結晶構造、すなわち、11 族元素に類似したバンド構造に由来することが理論計算から明らかになった。この理論計算から、B2 結晶構造をもち、12 族あるいは 13 族元素と Pd との合金ナノ粒子が可視領域に LSPR 吸収を示すことが示唆されたため、同様の手法で Pd-P ナノ粒子 B2-PdCd ナノ粒子の合成を試みた。その結果、B2 単相の PdCd ナノ粒子は得られなかったものの、(1) L1₀-PdCd ナノ粒子、(2) B2-PdCd ナノ粒子+L1₀-PdCd ナノ粒子 (75:25 v/v)、(3) B2-PdCd ナノ粒子+Pd₂Cd₁₁ ナノ粒子 (51:49 v/v) の合成に成功した。得られた 3 種類のナノ粒子の UV-Vis 吸収スペクトルを測定したところ、B2-PdCd ナノ粒子を含む試料のみ、可視領域に LSPR 吸収を示すことが分かった。すなわち、11 族元素に類似したバンド構造をもつ B2-Pd 基合金が、新たに可視領域に LSPR 吸収を示すナノ粒子群であることを実証した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

- ① S. Kim, T. Nishino, M. Saruyama, M. Sakamoto, H. Kobayashi, S. Akiyama, T. Yamada, K. Domen, and T. Teranishi, Formation of Layer-by-Layer Assembled Cocatalyst Films of S²⁻-stabilized Ni₃S₄ Nanoparticles for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction, *ChemNanoMat*, 査読有, 3, 2017, 764-771.
DOI: 10.1002/cnma.201700220
- ② D. Eguchi, M. Sakamoto, and T. Teranishi, Ligand Effect on the Catalytic Activity of Gold Clusters in the Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction, *Chem. Sci.*, 査読有, 9, 2018, 261-265.
DOI: 10.1039/c7sc03997b
- ③ T. Yoshinaga, M. Saruyama, A. Xiong, Y. Ham, Y. Kaung, R. Niishiro, S. Akiyama, M. Sakamoto, T. Hisatomi, K. Domen, and T. Teranishi, Boosting Photocatalytic Overall Water Splitting by Co doping into Mn₃O₄ Mixed Oxide Nanoparticles as Oxygen Evolution Cocatalysts, *Nanoscale*, 査読有, 10, 2018, 10420-10427.
DOI: 10.1039/c8nr00377g
- ④ M. Saruyama, S. Kim, T. Nishino, M. Sakamoto, M. Haruta, H. Kurata, S. Akiyama, T. Yamada, K. Domen, and T. Teranishi, Phase-Segregated NiP_x@FeP_yO_z Core@Shell Nanoparticles: Ready-to-Use Nanocatalysts for Electro and Photo-Catalytic Water Oxidation through in-situ Activation by Structural Transformation and Spontaneous Ligand Removal, *Chem. Sci.*, 査読有, 9, 2018, 4830-4836.
DOI: 10.1039/c8sc00420j
- ⑤ Z. Lian, M. Sakamoto, J. J. M. Vequizo, C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, T. Nagai, K. Kimoto, Y. Kobayashi, N. Tamai, and T. Teranishi, Plasmonic p-n Junction for Infrared Light to Chemical Energy Conversion, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 141, 2019, 2446-2450.
DOI: 10.1021/jacs.8b11544

[学会発表] (計19件)

- ① T. Teranishi, Formation of Novel Nanocrystals by Element Replacement, ISCA Japan Workshop (国際学会), 2016年(招待)
- ② T. Teranishi, Nano-pseudomorphic Chemistry: Epochal Structural Transformation of Nanocrystals by Element Replacement, ISSPIC-18 (国際学会), 2016年(招待)
- ③ 寺西利治、無機ナノ粒子:設計の重要性と偶発の面白さ、日本セラミックス協会資源・環境関連材料部会講演会、2016年(招待)
- ④ T. Teranishi, Nano-pseudomorphic Chemistry: Novel Structural Transformation of Nanocrystals by Element Replacement, Applied Nanotechnology & Nanomaterials (国際学会), 2016年(招待)
- ⑤ T. Teranishi, Pseudomorphic Transformation of Nanocrystals by Element Replacement, France-Japan Workshop (国際学会), 2016年(招待)
- ⑥ 寺西利治、ナノ仮晶化学:新しいナノ結晶の作り方、第3回 OCU 物質科学フロンティアシンポジウム、2017年(招待)
- ⑦ T. Teranishi, Pseudomorphic Transformation of Nanocrystals by Element Replacement, 231st ECS Meeting (国際学会), 2017年(招待)
- ⑧ 寺西利治、原子を集めて入れ替える ~新しいナノ粒子の創り方と使い方~、第7回 CSJ フェスタ、2017年(招待)
- ⑨ T. Teranishi, Efficient Charge Separation in Heterostructured Nanoparticles, 5th CMS International Symposium on Photofunctional Chemistry and Molecular Systems (国際学会), 2017年(招待)
- ⑩ T. Teranishi, Near Infrared Plasmon-Induced Charge Separation in Heterostructured Nanoparticles, 233rd ECS Meeting (国際学会), 2018年(招待)
- ⑪ 寺西利治、ナノプラズモニクスの新展開、第3回固体化学フォーラム研究会、2018年(招待)
- ⑫ T. Teranishi, Pseudomorphic Transformation of Nanocrystals by Element Replacement, ISMANAM2018 (国際学会), 2018年(招待)
- ⑬ T. Teranishi, New Plasmonic Chemistry of Nanocrystals toward Photoenergy Conversion, 北京大学セミナー (国際学会), 2018年(招待)
- ⑭ 寺西利治、ナノ仮晶化学:元素置換による新しいナノ粒子の創り方ープラズモニクスにおける錬金術ー、日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム、2018年(招待)
- ⑮ T. Teranishi, Novel Plasmonic Alloy Nanocrystals formed by Pseudomorphic Reaction, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (国際学会), 2018年(招待)
- ⑯ 寺西利治、ナノ仮晶化学の開拓と近赤外プラズモニクスへの展開、錯体化学若手の会夏の学校、2018年(招待)
- ⑰ 寺西利治、ナノ仮晶化学:元素置換による新しいナノ粒子の創り方ープラズモニクスにおける錬金術ー、第3回精密無機有機合成化学研究会、2018年(招待)

- ⑮ 寺西利治、ナノ結晶の特異構造がもたらす高効率光エネルギー変換特性、第 22 回名古屋大学 VBL シンポジウム、2018 年（招待）
- ⑯ 寺西利治、ヘテロ構造ナノ粒子の近赤外プラズモン励起キャリアダイナミクス計測、2019 OCU シンポジウム、2019 年（招待）

〔図書〕（計 1 件）

- ① 寺西利治 他、化学同人、CSJ Current Review 32 プラズモンと光圧が導く物質科学、2019、196

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：可視光プラズモニック合金ナノ粒子、その製造方法、及びその用途

発明者：佐藤良太、寺西利治、川脇徳久、信定克幸、飯田健二

権利者：同情

種類：特許

番号：特願 2017-159786

出願年：平成 29 年

国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8 桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：坂本 雅典

ローマ字氏名：(SAKAMOTO, masanori)

研究協力者氏名：佐藤 良太

ローマ字氏名：(SATO, ryota)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。