

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05426

研究課題名(和文) 液相レーザー微粒子生成における金属錯イオンの新規な光還元メカニズム

研究課題名(英文) Photoreduction mechanism underlying laser-induced particle formation of metal ion complexes

研究代表者

中西 隆造 (Nakanishi, Ryuzo)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 東海量子ビーム応用研究センター・主幹研究員

研究者番号：70447324

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：溶液中の金属イオンを光還元して金属原子を凝集させる液相光還元法は金属微粒子を生成する手法の一つとして広く用いられている。この光還元レーザー照射を用いるレーザー光誘起微粒子化において、光励起初期や粒子成長期に進行する還元過程にどのようにレーザー光が関与するのか、詳細な反応機構は明らかになっていない。本研究ではロジウム、パラジウム、金といった貴金属の錯イオンを前駆体とした反応系について、時間分解エネルギー分散型XAFSを用いた電子状態・構造変化の追跡や量子化学計算を用いた関連分子種の電子・幾何構造解明を通じて反応機構解析を実施し、新規反応や新規反応中間体の存在を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

レーザー光誘起微粒子化における金属錯イオンの光還元について実験・理論の両面からその反応機構の解明に取り組み、ロジウム・パラジウム・金が関与する光還元反応について、提唱されていた反応機構を検証するとともに、新たな反応経路を提唱した。金属錯イオンの液相光還元は微粒子合成、金属回収、触媒表面修飾に使われている手法であり、詳細な反応機構研究は新規な微粒子生成法や金属分離・回収法の開発に繋がると期待される。

研究成果の概要(英文)：Laser-induced particle formation has opened up a unique approach for synthesizing various types of metal particles; pulsed laser irradiation effectively reduces metal ions to neutral atoms and induces the growth of embryonic particles. However, the photochemical reaction mechanism underlying these processes remains unclear. To address this gap, we investigated the kinetics and dynamics of the laser-induced processes involving noble metal ions such as Rh, Pd, and Au by employing time-resolved energy-dispersive XAFS (DXAFS) and quantum chemical calculations. In situ measurements of DXAFS allowed us to trace the electronic and structural changes of metal precursors during the photoreduction. Our results revealed that the new reaction pathways and the reaction intermediates are involved in each reaction system, providing insights into the intricate details of the reaction processes.

研究分野：レーザー物理化学

キーワード：レーザー光還元 微粒子化反応 エネルギー分散型XAFS 量子化学計算

1. 研究開始当初の背景

溶液中の金属錯イオンを光還元し、金属原子を凝集させる光還元微粒子化法は、金属微粒子をボトムアップ式に生成する手法として、あるいは工場廃液などに含まれる有害・有用金属を分離・回収する手法として注目されている。多くの光還元微粒子化反応では、溶液中の金属イオンや光増感剤が光励起されることによって金属イオンが中性原子へと還元され、この金属原子の凝集によって核生成が進み、凝集核表面上で金属イオンがさらに自発的に還元されて粒子成長が促進される(自己触媒成長) という機構で説明されている。

近年、この光還元反応の光源にパルスレーザーを用いたレーザー誘起微粒子化(Laser-induced particle formation) が多くの金属微粒子生成に適用されはじめており、従来のモデルでは説明できない新たな反応過程の発現が観測されてきた。塩化パラジウムを前駆体とした微粒子生成では、ランプ光や連続レーザー光では生成しないような大径サブミクロンサイズの結晶性粒子が生成する[1]。また、自己触媒成長過程においてレーザー光が多光子的に寄与していること[2]が明らかとなっている。強酸中の塩化金イオンを前駆体とする金微粒子のレーザー誘起生成においても、自己触媒成長が自発的に進まず、光照射によって誘起されること[3]が見出されている。これらの現象はパルスレーザー照射特有の化学・物理現象が進行していることを示唆しているが、金属錯イオンの光照射初期および粒子成長期いずれの還元反応にも、素過程レベルで未解明な点が残されている。レーザー誘起微粒子化を新しいレーザープロセッシング技術開発につなげるには、これらの反応メカニズムの解明が不可欠となっていた。

2. 研究の目的

レーザー誘起微粒子化は電子励起、光解離、光還元、核生成等、多数の過程からなる複雑な現象が溶液中で進行するため機構全容の理解は容易ではないが、近年の X 線吸収微細構造分光法によるその場観察技術の向上によって、反応機構を詳細に調べることが可能になってきた。本研究ではエネルギー分散型 X 線吸収微細構造(Dispersive X-ray absorption fine structure: DXAFS)分光とナノ秒パルスレーザー照射による反応装置を組み合わせた実験系を構築し、金属錯イオンのレーザー誘起微粒子化反応を追跡することで還元反応メカニズムを解明することを目的とした。具体的には、塩化ロジウムイオン、塩化金イオン、塩化パラジウムイオンを前駆体とした微粒子化反応を研究対象とした。また、パラジウムの微粒子生成機構については量子化学計算による反応機構解明を実施した。

3. 研究の方法

(1) DXAFS 分光による反応追跡

放射光施設 SPring-8 のビームライン BL14B1 においてレーザー誘起微粒子化装置と DXAFS 分光セットアップを組み合わせた測定系を構築した。レーザー誘起微粒子化装置はナノ秒パルスレーザー、レーザーラインミラーやシャッターなどの光学系、試料溶液を封入した試料セルから構成されている。DXAFS 測定では、分光結晶で空間分散させた白色 X 線を試料溶液に集光照射し、透過した X 線を試料後方の位置敏感型検出器(CCD)でマルチチャンネル測定した。試料へのレーザー照射開始と同期して DXAFS を数 100 ms 間隔で繰り返しデータ取得し、時間分解 DXAFS スペクトルを測定した。

ロジウムイオン(Rh^{3+})のレーザー誘起微粒子化では Na_3RhCl_6 水溶液とポリビニルピロリドン(PVP, K30)のエタノール溶液を等量混合したものを石英セル(光路長 1 cm)に封入した試料を用いた。試料溶液をスターラーで攪拌しながら 266 nm パルスレーザー光を X 線に直交する方向から試料セルに照射することにより反応を誘起した。時間分解 DXAFS は Rh K-edge(23.2 keV)付近の吸収スペクトルを測定した。

金イオン(Au^{3+})からのレーザー誘起微粒子化では塩化金酸 $HAuCl_4$ 水溶液、PVP 水溶液、エタノールを混合した試料を調整し、355 nm レーザー光照射によって反応を誘起した。試料へのレーザー照射と並行して Au L3-edge(11.9 keV)近傍の DXAFS スペクトルを繰り返し測定した。このエネルギー領域の X 線は石英、水とも吸収が強いので、新たに本測定のための試料セルを制作した。セルはレーザー光照射用の石英窓と X 線照射用のカプトン窓あるいはポリエステル窓が設けられた組み立て式であり、X 線の光路長は 5 mm となっている。また、ハロゲンランプからの白色光を試料セルに入射し、その透過光をファイバマルチチャンネル分光器で検出することで可視吸収スペクトルを同時測定した。(図 1)

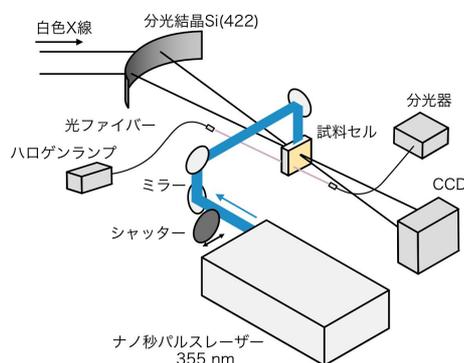


図 1. レーザー微粒子化反応の DXAFS 測定装置

(2) 量子化学計算

量子化学計算を用いた反応機構研究では、第一原理計算による塩化パラジウムイオン PdCl_4^{2-} の光励起状態、光反応の解明にフォーカスした研究を行った。紫外光照射によって励起される PdCl_4^{2-} の 1E_u 状態からの光解離について、解離に参与するポテンシャルエネルギー面 (potential energy surfaces, PESs) を Multi-reference configuration interaction (MRCI) 計算によって求め、解離経路について検討した。さらに、この解離後にメタノール水溶液中で起こりうる反応について、連続誘電体モデルでの溶媒効果を含めたエナジエティクスを計算し、 $\text{Pd}(0)$ 種の生成につながる反応経路を探索した。MRCI 計算については MOLPRO2019 を、反応エナジエティクスの計算については Gaussian16 を用いた。

4. 研究成果

(1) DXAFS 分光による反応追跡

Rh のレーザー微粒子化[4]：図 2(a) にレーザー光 (266 nm, 76 mJ/cm²) を照射した時の X 線吸収端近傍構造 (XANES) の形状変化を示す。時間が経つにつれ、23.245 keV 付近のバンド強度が減少し、23.265 keV 付近のバンド強度が増加する。照射 100 分以降の XANES 形状は変化がなく、Rh foil のスペクトル (緑破線) とほぼ一致することより、この時間領域では Rh(III) Rh(0) への光還元は終了していると結論した。この反応系に参与する Rh 種数を特定するために、時間分解 XANES データに特異値分解を適用し、反応系は 3 成分で説明できると結論した。さらに成分数 3 として交互最小自乗法による多変量スペクトル分解 (multivariate curve resolution, MCR) 解析を適用し、スペクトル分解を行った。その結果、図 2(b) に示す各成分の XANES が得られた。標準試料との比較より、成分 1 は Rh(III) に、成分 3 は Rh(0) に帰属した。成分 2 の吸収端が成分 1 よりも低エネルギー側にシフトしており、既報 Rh(I) の XANES と一致していることから、成分 2 は Rh(I) に帰属した。MCR 解析により得られた各成分の濃度の時間変化についての速度論的解析から、準安定な Rh(I) イオンを経由した 2 段階還元 Rh(III) Rh(I) Rh(0) で中性 Rh が生成すること、Rh(I) Rh(III) の光酸化過程が競合していること、Rh 微粒子による自己触媒成長過程が多光子的に誘起されていることを見出した。

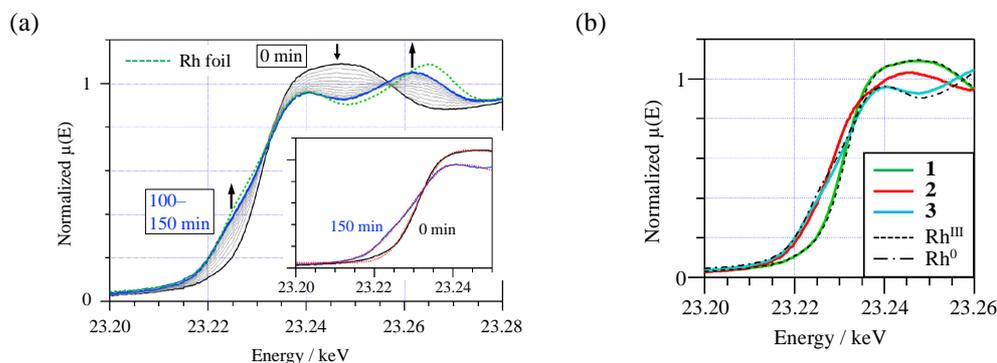


図 2. (a) Rh K-edge における XANES の経時変化, (b) MCR 解析によって得られた 3 成分の純 XANES スペクトル[4]

Au のレーザー微粒子化：試料溶液に 10 mJ/pulse の 355 nm レーザー光を照射した時の XANES 領域の時間変化では、先行研究同様に Au(III)由来の white line ピーク (11.92 keV) が減少するとともに、Au(0)由来のピーク (11.94 eV) が増加しており、レーザー照射による還元反応の進行が観測された。照射 1 時間後のスペクトルは Au 箔のスペクトルと一致しており、すべての Au イオンが還元されたことを示していた。この 1 時間程度で反応が終了するまでの XANES 領域の経時変化を見ると、複数の等吸収点が分単位のオーダーで逐次的に出現・消失し、最後の粒子成長期を含め少なくとも 4 段階の過程が進行していることが明らかとなった。反応途中にレーザー照射を停止すると反応が停止または逆反応が進行したことから、還元微粒子反応のどの段階においても反応の進行にはレーザー光照射が寄与していることがわかった。white line ピーク強度の経時変化を抽出したところ、レーザー照射開始から単調に減少するが、表面プラズモン共鳴の発現時間近傍で一度増大に転じた後に再び減少していくことがわかった。レーザー光強度、エタノール濃度、PVP 濃度を変えて測定したデータについても、white line は表面プラズモン共鳴の発現に併せて同様のふるまいを示していた。これらは金のレーザー微粒子化においてもパルスレーザー照射特有の反応過程が進行していることを強く示唆する結果である。今後はより詳細な解析により、反応機構の解明を進める。

(2) 量子化学計算による Pd 還元経路の探索

PdCl_4^{2-} の光解離経路[5,6]：MRCI 法で計算された PES の例として 1A_1 励起状態の PES を図 3 に示す。これは紫外光によって励起された 1E_u 状態と直接相関する状態となっている。この PES のランドスケープ形状から、 PdCl_4^{2-} は励起後にフランクコンドン領域 (図中赤×) から最大勾配方向 (図中緑矢印) へ Cl の 2 原子解離が進行し、 $\text{PdCl}_2^- + \text{Cl}^- + \text{Cl}^-$ へと至る。以前に計算していた単一 Cl 原子解離よりもフランクコンドン領域からの勾配が大きく、より有利な解離経路であ

ることが示された[5]。この解離によって生成する PdCl_2^- は直線構造 ($^2\Sigma_g^+$) の安定な Pd(I) イオン種であることが予測された[6]。対応する中性分子 PdCl_2 は C_{2v} 折れ線型 (1A_1) で、電子親和力は MRCI+Q レベルで 4.61 eV と見積られた。

解離生成物とメタノールの反応[7]：上記解離生成物とメタノール CH_3OH の反応、およびその後引き続き起こりうる反応に関与する分子種について MP2 レベルで構造最適化し、その構造での一点エネルギーを QCISD(T) レベルで求め、反応エネルギーを見積もった。その結果、初段の反応では $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl}$ によって CH_2OH が生成する経路が最も有利であった。さらに CH_2OH と PdCl_2^- の反応によって PdCl^- あるいは PdHCl が生成する反応が Pd(0) まで還元される経路として考えられることを見出した。 PdCl^- や PdHCl_2^- は、Pd-Pd 結合形成の前駆体となる可能性があり、この形成機構を解明していく予定である。

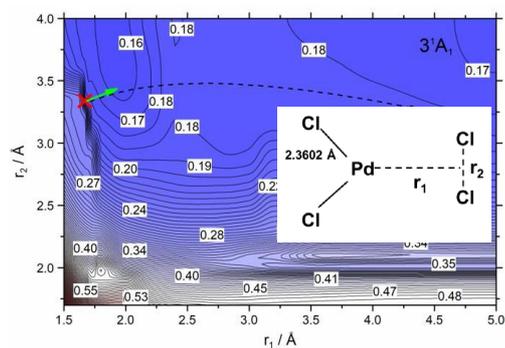


図3. $\text{PdCl}_4^{2-}(C_{2v})$ の 1A_1 励起状態のポテンシャル面[6]

< 引用文献 >

- [1] M. Saeki, T. Taguchi, N. Nakajima, H. Ohba, *J. Photochem. Photobiol. A* 299, 189 (2015).
- [2] M. Saeki, D. Matsumura, T. Yomogida, T. Taguchi, T. Tsuji, H. Saitoh, H. Ohba, *J. Phys. Chem. C* 123, 817 (2019).
- [3] R. Nakanishi, M. Saeki, T. Taguchi, H. Ohba, *J. Photochem. Photobiol. A* 383, 111994 (2019).
- [4] M. Saeki, D. Matsumura, R. Nakanishi, T. Yomogida, T. Tsuji, H. Saitoh, H. Ohba, *J. Phys. Chem. C* 126, 5607 (2022).
- [5] Y. Kurosaki, R. Nakanishi, M. Saeki, H. Ohba. *Chem. Phys. Lett.* 764, 138247 (2021).
- [6] Y. Kurosaki, R. Nakanishi, M. Saeki, H. Ohba. *Chem. Phys.* 551, 111349 (2021).
- [7] Y. Kurosaki, R. Nakanishi, M. Saeki, H. Ohba. *Chem. Phys.* 569, 111857 (2023).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kurosaki Yuzuru, Nakanishi Ryuzo, Saeki Morihisa, Ohba Hironori	4. 巻 551
2. 論文標題 Ab initio study of palladium dichloride PdCl ₂ and its anion PdCl ₂ ⁻	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 111349
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chemphys.2021.111349	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kurosaki Yuzuru, Nakanishi Ryuzo, Saeki Morihisa, Ohba Hironori	4. 巻 764
2. 論文標題 Ab initio MRCl study on potential energy surfaces for double Cl loss from the palladium tetrachloride anion PdCl ₄ ²⁻	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 138247
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cplett.2020.138247	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Saeki Morihisa, Matsumura Daiju, Nakanishi Ryuzo, Yomogida Takumi, Tsuji Takuya, Saitoh Hiroyuki, Ohba Hironori	4. 巻 126
2. 論文標題 Dispersive XAFS Study on the Laser-Induced Reduction of a Rh ³⁺ Ion Complex: Presence of a Rh ⁺ Intermediate in Direct Photoreduction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 5607-5616
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.1c10160	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kurosaki Yuzuru, Nakanishi Ryuzo, Saeki Morihisa, Ohba Hironori	4. 巻 569
2. 論文標題 Reaction pathways for palladium(I) reduction in laser-induced particle formation of Pd: An ab initio molecular orbital study	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 111857
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chemphys.2023.111857	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 佐伯盛久, 松村大樹, 中西隆造, 蓬田匠, 辻卓也, 齋藤寛之, 大場弘則
2. 発表標題 DXAFSによるRhIIIイオン錯体のレーザー誘起光還元機構の研究
3. 学会等名 第24回XAFS討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Saeki Morihisa, Matsumura Daiju, Yomogida Takumi, Taguchi Tomitsugu, Tsuji Takuyai, Saito Hiroyuki, Nakanishi Ryuzo, Ohba Hironori
2. 発表標題 In Situ Time-Resolved XAFS Study on Laser-Induced Particle Formation of Pd(II) Ion in a Solution
3. 学会等名 6th International Conference on Advanced Nanoparticle Generation & Excitation by Lasers in Liquids (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安齋愛子, 黒崎譲, 中西隆造, 佐伯盛久, 大場弘則, 村岡梓
2. 発表標題 密度汎関数法による塩化パラジウム錯イオン[PdCl ₄] ²⁻ のCl光解離過程の理論的研究
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安齋愛子, 黒崎譲, 中西隆造, 佐伯盛久, 大場弘則, 村岡梓
2. 発表標題 第一原理計算を用いた[PdCl ₄] ²⁻ のCl光解離過程における溶媒効果
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2021年秋季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐伯盛久, 松村 大樹, 中西 隆造, 蓬田匠, 辻卓也, 齋藤寛之, 大場 弘則
2. 発表標題 水/エタノール混合溶液中Rh3+イオン錯体の レーザー誘起還元反応に関する時間分解XAFS研究
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黒崎謙, 中西隆造, 佐伯盛久, 大場弘則
2. 発表標題 レーザー誘起Pd微粒子生成に関する理論的研究
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Nakanishi Ryuzo, Saeki Morihisa, Ohba Hironori
2. 発表標題 Sensitive Detection of Alkali and Precious Metals in Aqueous Solutions Using LIBS with Liquid Sheet Jets
3. 学会等名 SAAMT2022
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------