

精密無機合成化学研究領域における研究トピック

精密無機合成化学

寺西研究室では、革新的エネルギー機能（室温単電子輸送、高効率光子濃縮、長寿命電荷分離、磁気交換結合、可視光水完全分解）の開拓・発展を目標に、多種多様な無機ナノ粒子の一次構造（粒径、形状、組成、相分離様式）および二次構造（空間規則配列構造）を自在に制御する手法を開発し、閉じ込め電子数、電荷密度、局在プラズモン共鳴波長、励起子寿命、スピン、触媒能を精密に制御します。

1. 金属・ヘビードープ半導体ナノ粒子による可視・近赤外ナノプラズモニクスの開拓^[1]

局在表面プラズモン共鳴（LSPR）は、無機ナノ粒子中の自由キャリア（電子、ホール）が入射光のある波長に共鳴して集団振動する際に観察されます。自由キャリアの集団振動による分極の結果、ナノ粒子近傍には増強光電場が誘起され、周囲の誘電体中で急激に減衰します。この増強光電場は、光の回折限界を超えた微小領域に集約され、近接物質の光化学過程の増強や光学禁制遷移の許容化、分子の捕捉、生体内プロービングなどの点から注目されています。また、光の回折限界以下での近接物質へのプラズモンエネルギー伝播やキャリア移動が、LSPRの別の重要な応用です。LSPR波長は、物質の誘電率、ナノ粒子の形状・粒径、周囲の媒質の誘電率、キャリア密度、プラズモン結合などによって制御できます。あらゆる波長の光を隈なく利用するためにLSPR波長の制御は重要な課題であり、上記パラメータの中で粒子形状とキャリア密度がLSPR波長を大きく変化させることができます。

2. ヘテロ構造ナノ粒子を用いた高性能光触媒の創製（革新的水完全分解ナノ粒子触媒）^[2]

単一化学種からなるナノ粒子では、粒径、形状、結晶構造が主に制御すべき一次構造です。ナノ粒子が二種類以上の化学種からなる場合、一次構造制御因子として新たに組成、相分離構造（化学種がランダムに結晶のサイトを占める固溶体構造、各化学種が同心球状に分離したコアシェル層構造、異方的に相分離したヘテロ構造）が加わります。固溶体構造およびコアシェル層構造は、相分離の観点からはいずれも等方的です。二つの化学種が異方的に相分離したヘテロ構造が形成できれば、光励起により生じた励起電子・ホールを別々の相に分離することができ、長寿命電荷分離を達成することが可能になるため、高性能光触媒として機能します。光触媒として機能するヘテロ構造ナノ粒子として、半導体/半導体、金属/半導体などの組み合わせがあります。

3. 元素置換科学による未踏構造ナノ粒子の合成と新奇機能の開拓^[3]

貴金属ナノ粒子は優れた機能材料であり、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のように思われます。従来の貴金属性能を凌駕する新奇ナノ物質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ブロック元素の基底電子構造（バンド構造、フェルミ準位、欠陥準位）を自在に変調する必要があります。無機ナノ粒子は高比表面積のため元素置換反応が進行しやすく、低周期dブロック元素の基底電子構造変調が可能です。低周期dブロック金属ナノ粒子では、pブロック元素の導入や低酸化還元電位金属との元素置換（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する可能性

があります。また、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では、元素置換（イオン交換）により結晶構造・電子構造を部分的に変調させることで、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とができます。

4. π -金属軌道相互作用を利用した金属クラスター化学の開拓^[4]

等方性無機ナノ粒子を集積させ異方的な機能を発現させるためには、規定数の有機分子を配位させることにより等方性無機ナノ粒子に異方性結合サイトを導入する必要があります。また、有機分子と無機物質の機能融合による革新的機能（低抵抗有機-無機界面など）の創出のためには、単に有機分子と無機物質を物理的に接触させたり σ 結合で連結するのではなく、両者間を電子的に結合させることが望ましい。大環状 π 共役分子をナノ粒子表面に平面配位させることで、このような機能を発現させることができます。

5. 高性能永久磁石創製を目指した磁性ナノ粒子の合成^[5]

磁石材料の性能を表すエネルギー積 $(BH)_{\max}$ は、最強磁石である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石が開発されるまで飛躍的に向上してきました。現在、高飽和磁化、高異方性磁界を示す $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ よりも高性能な新規磁石材料を開発することが強く望まれています。一方、高磁化を有する軟磁性相と高保磁力を有する硬磁性相を組み合わせた構造を持つ交換結合ナノコンポジット磁石は、軟磁性相と硬磁性相の間に働く交換相互作用により、高保磁力と高磁化を併せ持つことができ、最大の $(BH)_{\max}$ が非常に高い高性能永久磁石として期待されています。効果的な交換結合の発現には、軟磁性相と硬磁性相のナノスケールでの精密な制御が必要であり、ナノ粒子をベースとした高性能交換結合ナノコンポジット磁石の創製が注目されています。

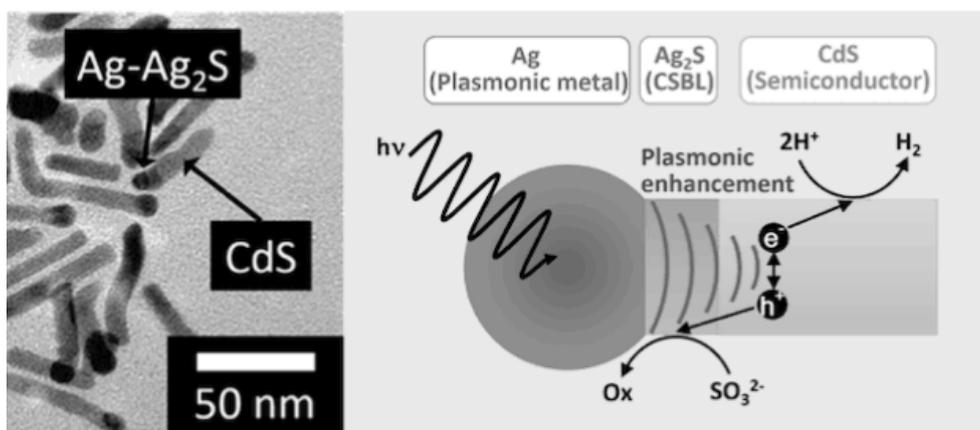


図. キャリア選択的遮断層によるプラズモン増強効果の改善^[1a]

【参考文献】

- [1] (a) T. Kawawaki *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8402–8406. (b) Z. Lian *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2446–2450. (c) M. Sakamoto *et al.* *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 406.
- [2] (a) T. Nishino *et al.* *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6862–6867. (b) Z. Lian *et al.* *ACS Nano* **2019**, *13*, 8356–8363.
- [3] S. Kim *et al.* *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1523–1530.
- [4] M. Sakamoto *et al.* *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 25877–25882.
- [5] (a) J. Kim *et al.* *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1054–1057. (b) K. Matsumoto *et al.* *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 2598–2605.