

# 精密無機合成化学研究領域の研究活動

## 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（高効率光子濃縮、長寿命電荷分離、可視光水完全分解、磁気交換結合、協奏触媒・光機能）の開拓を目指し、様々な無機（金属、半導体）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）を液相で精密制御することにより、電荷密度、局在プラズモン共鳴波長、励起子寿命、触媒能、スピン、協奏反応場の精密な制御に取り組んでいます。

### 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<sup>[1]</sup>

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技術で注目されています。また、光の回折限界以下での近接物質へのエネルギー伝播やキャリア移動は、LSPR に特徴的な応用例です。LSPR 波長は、ナノ粒子の形状・粒径、ナノ粒子内外の誘電率、キャリア密度、プラズモン結合などで制御できます。あらゆる波長の光を隈なく活用するために LSPR 波長の制御は重要な課題であり、我々は様々なナノ粒子合成の手法を駆使してその制御に取り組んでいます。

### 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）<sup>[2]</sup>

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、相分離構造が加わります。等方的な相分離の場合、化学種がランダムに結晶のサイトを占める固溶体構造や各化学種が同心球状に分離したコアシェル層構造が想定できます。さらに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。我々は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/半導体などの界面を持つナノ材料も開発しています。

### 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<sup>[3]</sup>

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です。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。さらに、この一年で元素置換に伴うイオン性ナノ結晶の構造変化が、ナノ結晶の形状に依存することを世界に先駆けて報告しました<sup>[3c]</sup>。

#### 4. 新しい結晶相ナノ粒子群の創製と光・触媒機能の開拓<sup>[4]</sup>

新規ナノスケール無機物質を創製する手法として、原子層配列制御による非平衡結晶相の創出があります。第一原理計算で予測した設計指針に基づき、イオン交換や異種元素導入により非平衡構造イオン結晶・規則合金ナノ粒子群を合理的に創製し、高性能酸素還元反応触媒や新奇光物性・光機能の開拓を行います。また、配列スケールをナノからメゾへ展開し、平衡・非平衡結晶相ナノ粒子から三次元超構造体を創製し、結晶相集積により初めて生み出される協奏機能の発見と高効率化を目指します。

#### 5. 高性能永久磁石創製を目指した磁性ナノ粒子の合成<sup>[5]</sup>

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  $Nd_2Fe_{14}B$  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  $Nd_2Fe_{14}B$  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。我々は精密な制御手法を開発し、ナノコンポジット磁石の交換結合の解明や最強磁石の機能向上に取り組んでいます。

#### 【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] (a) S. Kim *et al.* *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1523–1530. (b) M. Saruyama *et al.* *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 765–755. (c) Z. Li, *et al.* *Science* **2021**, *373*, 332–337.
- [4] K. Matsumoto *et al.*, manuscript under revision.
- [5] (a) J. Kim *et al.* *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1054–1057. (b) K. Matsumoto *et al.* *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 2598–2605. (c) T. T. Trinh *et al.* *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2021**, *22*, 37–54.