

研究報告書

「新しい人工光合成系を目指したナノ粒子超構造の構築」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 坂本 雅典

1. 研究のねらい

埋蔵資源の枯渇と地球環境の悪化により、大量の炭素フリーエネルギー資源の確保が急務となっている現在、クリーンで持続可能なエネルギー源である太陽光からエネルギーを生み出す人工光合成の研究が大きな注目を集めている。天然の太陽エネルギー変換機構である光合成を人工の材料により行う試みは、環境問題とエネルギー問題を一挙に解決する有力な手段として様々な分野において活発に研究がなされている。しかしながら、人工光合成を実現するためには、光捕集、触媒活性、耐久性、といった様々な要素を高い水準で満たす材料が必要であり、耐久性と効率を併せ持つ革新的な材料の開発が待ち望まれている。

ナノ粒子は、これらの問題に対応できる「高い耐久性」や「サイズに依存した吸収波長の変化」、「高い触媒能」、「多重励起子の発生」といった特質を持つ優れた材料だが、それ単体では人工光合成系に必要な複数の性能を満足させ、機能性を創出することは難しい。ナノ粒子を組み合わせて協奏的に機能させるためには、粒子の数、位置関係、接合界面の厳密な制御を行う技術の開発が必要不可欠である。そこで、本研究においては光捕集、触媒活性、キャリア輸送など様々な特質を有するナノ粒子を用途に応じて組み合わせることによって人工光合成に利用することを提案する。具体的には、①ナノ粒子に平面的に配位するプラットフォーム配位子を利用することにより、ナノ粒子同士を自在に接合させる、もしくは②イオン交換法やシードメディエイトド成長法などのナノ粒子合成技術を駆使してナノ粒子同士を直接接合させることにより新しいナノ粒子を作成する、という二つの方法論を通じて人工光合成の達成を試みる。最終的には、ナノ粒子を自在に組み合わせて超構造を作り上げるための基盤技術を確立すること、および人工光合成に寄与できる新たな機能を創出することを目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究においては、①ナノ粒子に平面的に配位するプラットフォーム配位子を利用することにより、ナノ粒子同士を自在に接合させる、②イオン交換法や seed-mediated 成長法などのナノ粒子合成技術を駆使してナノ粒子同士を直接接合させることにより新しいナノ粒子を作成する、という二つの方法論を通じて目標の達成を試みた。

①の方法論として、ポルフィリンやオリゴフェニレンエチニレンなど様々な骨格を有するプラットフォーム型配位子を系統的に合成し、これを保護配位子としてナノ粒子を合成した。プラットフォーム型配位子間の結合形成を利用してナノ粒子同士を接合することにより多量体を作成することに成功した。

②の方法論として、数種類の半導体/半導体接合を有するナノ粒子や金属/半導体接合を有するナノ粒子の合成を行った。CdS 相と CdTe 相が直接接合した異方性相分離構造を有するヘテロ

ペンシル状ナノ粒子や CuInS_2 相を核、 CdS 相を枝として有するテトラポッド状のナノ粒子の合成に成功した。過渡吸収測定によって、これらのナノ粒子の光誘起キャリアダイナミクスを明らかにした。また、金ナノ粒子などのプラズモン材料と各種半導体が接合した異方性相分離構造を有するナノ粒子を合成し、局所表面プラズモンの励起により効率的な電子注入が起こることを明らかにした。

(2) 詳細

研究テーマ A「配位子デザインによるナノ粒子超構造制御方法の基盤技術の確立」

金属ナノ粒子はその特異な光学および電気化学的性質から、多種多様な用途において大きな注目を集めている材料である。配位子は粒子間の融合を防ぎ均一なナノ粒子の形成を促進する保護材である半面、合成された粒子の構造や化学的、電気的特性に影響を及ぼす一面も持つが、有機配位子によりナノ粒子の光学的、電気化学的性質を積極的にコントロールするという試みは少ない。配位子の精密設計によりナノ粒子の粒径や粒子間接合の異方性を制御することができれば、本研究で提案する人工光合成プロセスに大きく貢献することができる。本研究期間において、我々は多座配位子を用いたナノ粒子の合成方法の確立とポルフィリンの軸配位を利用した結合異方性の創出という成果を上げることに成功した。また、各種分光法や計算化学的手法を用いることにより配位子とナノ粒子間に働く相互作用の詳細を明らかにした。

オリゴフェニレンエチニレン骨格を有する2座配位子によるナノ粒子の粒径制御法の確立

本研究においては、特殊な多座配位子を用いることにより金ナノ粒子の粒径をコントロールすることを試みた。二つの配位部位を持つ剛直な配位子である $\text{Ln}(n:1 \sim 3)$ を用いて粒子合成を行い、ナノ粒子の粒径が配位部位間の距離が大きくなるにつれて上昇することを発見した(図 1a)。

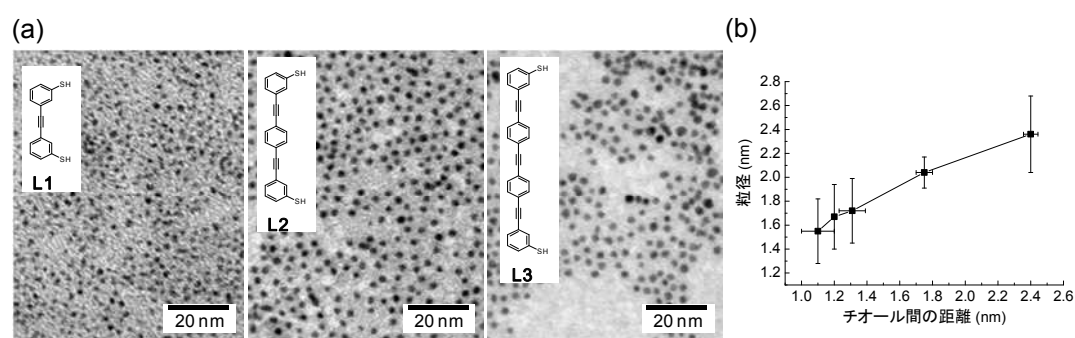


図 1. (a) Ln に保護された金ナノ粒子の TEM 像、(b) Ln のチオール間距離とナノ粒子の粒径の関連。

この事実は金属ナノ粒子の粒径が配位子の構造に大きく影響を受けることを示しており、この性質を利用することによってナノ粒子の粒径を 1~2 nm の間で精密に制御することに成功した(図 1 b)。また、金ナノ粒子表面に存在する Ln の個数および分子配向を詳細に調査した結果、金ナノ粒子の表面原子のうち 30%以上が Ln によって連結されたときに配位子の構造に依存した粒径

制御がおこなうことが分かった。これらの結果から、Ln による粒径制御は、剛直な多座配位子がナノ粒子表面の原子を連結し粒子の成長を妨げるという新しい機構により進行していることが明らかになった。

ポルフィリン骨格を有する4座配位子に保護された立方体状のナノ粒子の合成

ポルフィリンを骨格とする配位子を合成し、これを用いて金ナノ粒子を合成することにより、等方的なナノ粒子に立方体状の異方性を与えることに成功した。

立方体構造を有するナノ粒子を合成するため、ポルフィリン誘導体 SC_nP ($n = 0 \sim 2$) を合成し、(図 2a, b)これを保護配位子としてナノ粒子を合成した(SC_nP -AuCs)。得られた SC_nP -AuCs の粒径は、 1.9 ± 0.3 nm (SC_0P -AuCs)、 1.2 ± 0.2 nm (SC_1P -AuCs)、 1.1 ± 0.1 nm (SC_2P -AuCs) であった。 SC_0P -AuC の組成を HAADF-STEM と ICP-AES を用いて調査した結果、 $Au_{309}(SC_0P)_{14}$ であることが示唆された。次に、 SC_1P -AuC と SC_2P -AuC の構造を、質量分析、元素分析、走査型トンネル顕微鏡を用いて調査した結果、 $Au_{65}(SC_1P)_6$ と $Au_{66}(SC_2P)_6$ が得られ、これらはポルフィリンが金クラスターに平面配位した立方体型ナノ構造体であることが示唆された(図 2c)。

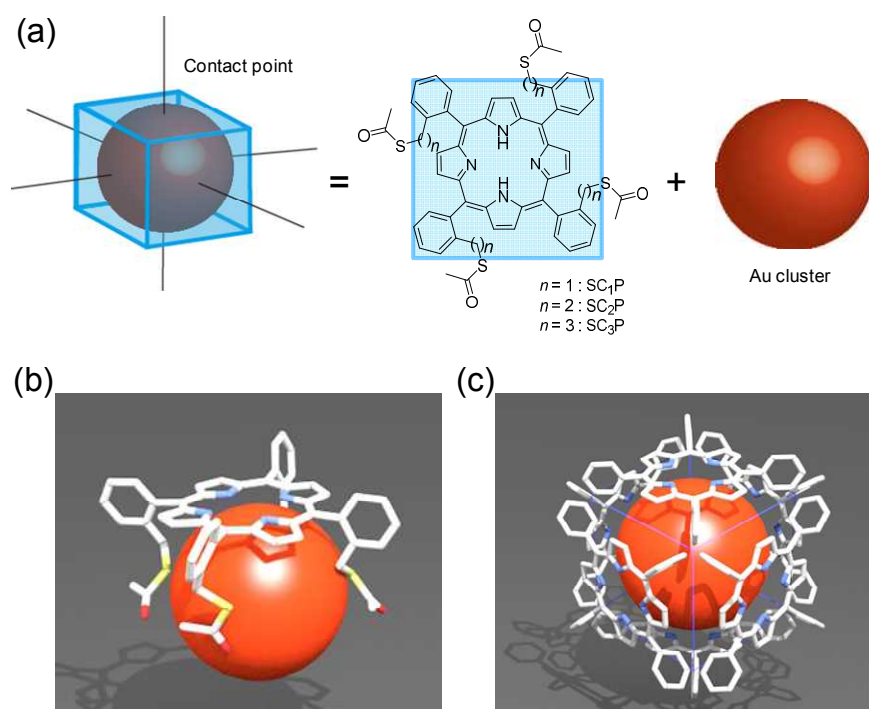


図 2. (a)ポルフィリン骨格を有する配位子(SC_nP)に保護された立方体状ナノ粒子形成の機構、(b) SC_nP の配位様式、(c) 立方体状ナノ粒子の構造図。

これらの一連の研究により、オリゴフェニレンエチニレンやポルフィリンなどの機能性分子を保護配位子として有するナノ粒子を合成する方法を開発した。また、有機分子とナノ粒子の間で働く電子的相互作用について明らかにした。ポルフィリン骨格は軸配位により結合方向に異方性を出すことができるため、ポルフィリン骨格を有する配位子を使用して高次の超構造を構築するこ

とができる。

研究テーマB「半導体/半導体および半導体/金属複合構造を有するナノ粒子の合成とその光誘起キャリアダイナミクスの解明」

異方性相分離構造を有するナノ粒子は高効率な光誘起電荷分離や機能集積のため、触媒やエネルギー変換など様々な用途への応用が期待されている。本研究において、我々は異方性相分離構造を有する CdS/CdTe ナノペンシルおよび CuInS₂/CdS ヘテロテトラポッドを合成し、その光誘起電荷分離過程を調査した。

CdS/CdTe ナノペンシルの合成とその光誘起キャリアダイナミクスの解明

CdS ナノペンシルを種粒子としてアニオン交換反応を利用することにより、CdS ナノペンシルの(002)面から選択的に CdTe 相を形成させ、CdS/CdTe ヘテロナノペンシルを合成した(図 3a)。過渡吸収測定により、CdS/CdTe ヘテロナノペンシルの CdTe 相を励起することで CdS 相へ効率的な電荷分離が起こることが分かった。

CuInS₂/CdS ヘテロテトラポッドの合成とその光誘起キャリアダイナミクスの解明

カルコパイライト型の結晶構造を有する CuInS₂ ナノ粒子を種粒子として CdS の枝を成長させることにより、CuInS₂ ナノ粒子の(112)面から選択的に CdS 相を形成させ、CuInS₂/CdS ヘテロテトラポッド(核/枝の順に表記)を合成することに成功した(図 3b)。

過渡吸収測定により、CuInS₂/CdS ヘテロテトラポッドの CuInS₂ 相と CdS 相の伝導帯に平衡が生じていることが明らかになった。室温での伝導帯での平衡の形成はヘテロ接合ナノ粒子においては珍しく、この性質を利用することにより今までにない優れた光電変換材料が作成できることが期待される。

これらの一連の研究によって、ナノ粒子を直接接合することにより一つのナノ粒子中で効率的に長寿命電荷分離を達成できるということが明らかになった。この事実は、半導体ナノ粒子同士を接合させることにより優れた光・エネルギー変換材料を作成できることを示唆しており、ナノ粒子複合系の人工光合成への応用における高い可能性を示唆した。

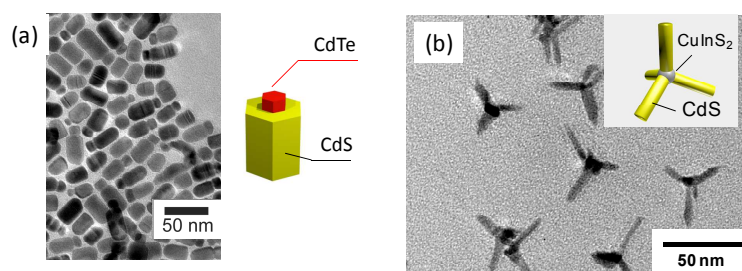


図 3. (a) CdS/CdTe ヘテロナノペンシル、(b) CuInS₂/CdS ヘテロテトラポッドの TEM 像。

3. 今後の展開

本研究期間に推進した研究により、多様な有機配位子で保護された一連のナノ粒子の合成に成功した。また、半導体/半導体接合、金属/半導体接合を有する異方性相分離構造を有するナノ粒子を作成し、粒子内での光誘起キャリアダイナミクスを明らかにした。一連の知見のうち、プ

ラズモンを利用した金属/半導体異方性相分離ナノ粒子における光誘起電子注入は、高耐久度の光触媒の開発に応用が可能と考えられ、今後研究を進めていく予定である。また、本研究で合成された多様な有機配位子で保護された一連のナノ粒子に関しては、配位子間の連結により、高次の機能を持った超構造の構築を試みるが、同時に単電子トランジスタのクーロン島のようなナノエレクトロニクスデバイスへの応用も考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では様々な配位子を利用したナノ粒子合成方法の確立に成功しており、この研究を進めることにより最終的に人工光合成に応用可能なナノ粒子超構造の構築を達成することは可能であると考えられる状況まで研究は進展した。また、本研究期間中に合成した異方相分離構造を有するナノ粒子は過渡吸収測定の結果から、優れた光触媒となりうるポテンシャルを持っていることが明らかになっており、機構を生かした光触媒への応用を検討している。これらの研究成果は、論文として国際的学術誌に掲載され、高い評価を受けた。このように興味深い成果をあげることができた一方で、当初提案した水準まで研究を展開することはできなかった。これは、研究期間中に所属する研究室が他大学への移籍を行ったため、引っ越しの準備と研究環境の立ち上げのために研究時間の多くを割く必要があり、この損失からの修正に失敗したことが主な原因である。

本研究期間中に得られた成果の応用の可能性に関しては、研究期間を通じて得られた一連の知見のうち、プラズモンを利用した金属/半導体異方性相分離ナノ粒子における光誘起電子注入は、新しい原理で機能する高耐久度の光触媒の開発に応用できる。多様な有機配位子で保護された一連のナノ粒子は、より高次の機能を持った超構造の構築を行うためのビルディングブロックとして興味深い。同時に、単電子トランジスタのクーロン島に代表されるナノエレクトロニクスデバイスへの応用の観点からも重要な材料となると考えられる。現時点では得られた成果は学術的なものにとどまっているが、十分な開発期間を設けることができれば将来の科学技術及び社会・経済へ大きな波及効果を及ぼすことのできる研究に発展させることができる。

研究体制に関しては、当初より研究担当者が主に進めてきたが、研究の進展を考慮すると研究費で実験補助員を雇用すれば効率的に研究を進展することができたと考えられる。研究費の執行に関しては期間内に全て終わらせることができ、また、研究の進行を考えた上で有効に使用することができた。

総合すると、期間中に提案研究を完遂することは難しかったが、今後の研究の将来展望、展開を考慮するうえで重要な知見が見つかったという観点から、おおむね満足のいく成果を得られたのではないかと考えられる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

坂本博士は、単分散ナノ粒子調製などで実績のある研究者である。さきがけ研究では半導体ナノ粒子、金属ナノ粒子などのナノ粒子集合体をトップダウン手法、バルク焼成手法などで調製するのではなく、ナノ粒子集合体を設計図に基づいて、段階的に組み上げていくボトムアップ手法の開発に関する意欲的研究提案が採択された。実際の研究展開においては、主にナノ粒子に平面的に配位するプラットフォーム配位子やナノ粒子の成長中配位することによりサイズ制御の可能を有する直鎖状配位子を合成し、ナノ粒子のサイズを精密に制御することに成功している。他にも、種結晶上に異種結晶を成長させることにより多種類のヘテロ接合ナノ粒子の新規合成に成功している。当初意図していたナノ粒子同士を選択的に設計図に従って接合する段階にまでは至っていないが、その足がかりとなる基礎的知見が多く得られている。ボトムアップ手法によるナノ粒子集合体形成への挑戦は坂本博士のオリジナルな発想によるものであり、人工光合成領域で具体的にどのように展開するかが期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. M. Sakamoto, D. Tanaka, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, Y. Minagawa, Y. Majima, and T. Teranishi, Platonic Hexahedron Composed of Six Organic Faces with an Inscribed Au Cluster, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 816–819.
2. M. Sakamoto, K. Inoue, M. Saruyama, Y.-G. So, K. Kimoto, M. Okano, Y. Kanemitsu, and T. Teranishi, Investigation on Photo-Induced Charge Separation in CdS/CdTe Nanopencils, *Chem. Sci.* 2014, 5, 3831–3835.
3. M. Sakamoto, D. Tanaka, and T. Teranishi, Rigid Bidentate Ligands Focus the Size of Gold Nanoparticles, *Chem. Sci.* 2013, 4, 824–828.
4. D. Tanaka, Y. Inuta, M. Sakamoto, A. Furube, M. Haruta, Y.-G. So, K. Kimoto, I. Hamada, and T. Teranishi, Strongest π -Metal Orbital Coupling in a Porphyrin/Gold Cluster System, *Chem. Sci.* 2014, 5, 2007–2010.
5. T. Teranishi, M. Sakamoto, Charge Separation in Type-II Semiconductor Heterodimers, *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 2013, 2867–2873. "Perspective".

(2) 特許出願

該当なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

M. Sakamoto, D. Tanaka, T. Teranishi, Ultrafast Charge Separation/Recombination of Porphyrin Face-Coordinated Au Cluster, International Association of Colloid and Interface Scientists 2012, Sendai, Japan, 2012/5/16.

M. Sakamoto, D. Tanaka, T. Teranishi, Size Control of Gold Nanoparticles Using Rigid Bidentate Ligands, GOLD2012, Tokyo, Japan, 2012/9/7.

坂本 雅典、寺西 利治、ポルフィリンが近接平面配位した金クラスターの構造と界面相互作用、ナノ学会第 12 回大会、京都大学 宇治キャンパス、ナノ学会第 12 回大会、2014/5/23

M. Sakamoto, T. Teranishi, Synthesis and Properties of π -Conjugated Molecule Coordinated Gold Clusters, The 2nd Kyoto University & National Taiwan University Symposium 2014, Kyoto University, Kyoto, Japan, 2014/9/1. (Invited)

受賞

第 11 回ナノ学会ポスター賞

“剛直な多座配位子によるナノ粒子の形状および異方性の制御”

“Controlling the Shape and Anisotropy of Nanoparticles by Rigid Multidentate Ligands”

The 11th Annual Meeting of Society of Nano Science and Technology Society of Nano Science and Technology, 2013/6/6

著作物

坂本 雅典、新しい人工光合成系を目指したナノ粒子超構造の構築、化学経済、77、2011、化学工業日報社

坂本 雅典、剛直な 2 座配位子を利用した金ナノ粒子の粒径制御、ナノ学会会報、12、1、7、2013、ナノ学会

坂本 雅典、「ベンゾフェノンの光化学」光化学の事典、4.2、154、2014、朝倉書店