

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05491

研究課題名(和文) 銀ナノプレートと機能性錯体との複合ナノ界面形成による近赤外光増強デバイスの構築

研究課題名(英文) Construction of NIR enhancement devices via the combination of Ag nanoplates and functional complexes on substrates

研究代表者

金井塚 勝彦 (KANAIZUKA, KATSUHIKO)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：50457438

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：近赤外領域に吸収を持つ化合物において、その光吸収効率を飛躍的に向上させることができれば、エネルギー変換素子、光触媒、光センシング技術を用いたバイオセンサーやバイオイメージング分野、医療等へ貢献できる。しかしながら近赤外に強い吸収をもつ化合物は限られており、近赤外の有効利用に関する研究領域はまだ未開拓である。本研究では、近赤外に強い吸収をもつ100nm程度のサイズの銀ナノプレートを合成に成功した。また、電極上に銀ナノプレートを選択的に固定する技術を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低エネルギーの有効利用の観点から、バイオイメージング、シースルー太陽電池、フォトンアップコンバージョンなどのデバイスアプリケーションへの貢献が期待できる。本研究では、テープ剥離によって、球状銀ナノ粒子と銀ナノプレートが固定された基板から、球状銀ナノ粒子のみが選択的に剥離できることを見出した。本手法によって作成された銀ナノプレート基板を用いることで、今後、増強光電流やSERSにおける銀ナノプレートの効果を精密に判断できるようになると考えている。

研究成果の概要(英文)：Metal nanoparticles (NPs) exhibit a unique optical property called as a localized surface plasmon resonance (LSPR), which induces an enhanced electric field in the nearby nano space of the NPs. The enhanced electric field enhances the absorption and Raman scattering of the surrounding molecules. Among the various shapes of AgNPs, the triangular Ag nanoplates (AgTNP) are one of the most interesting nanomaterials because of their broad absorption in the near-infrared region and the strong electric field. In this study, we prepared a AgNPs dispersion solution containing the AgTNP and spherical AgNPs and explored a simple method to obtain the substrate only fixed the AgTNP. The edge length of the synthesized AgTNP is 35-65 nm. The spherical AgNPs were not observed on the substrate after the tape peeling method.

研究分野：無機化学

キーワード：近赤外 ナノ界面 電子移動 増強 微粒子

1. 研究開始当初の背景

近赤外領域に吸収を持つ化合物において、その光吸収効率を飛躍的に向上できれば、化学・光学・生物学・医学など様々な分野へ貢献できる。しかしながら近赤外に強い吸収をもつ化合物は限られている。そのため、新規化合物合成はさることながら、近赤外光を効率よく吸収し、周囲に増強電場を発生し、その電場エネルギーを機能性分子の光吸収に利用する「異種物質の複合」に関する研究が注目を集めている。

新規化合物合成(前者)の観点では、化合物の吸収波長に対応する光を照射した際に、1個の光子が完全に吸収されるには数百から数千層の化合物を積層しなければならない(吸光度 = 2~3 に相当)。その改善策として化合物の吸収断面積を増大させることが考えられるが、数百から数千分子に相当するモル吸光係数の大きな巨大分子の合成は煩雑化し、さらに溶解度の低下も招くため非現実的である。また、化合物の積層も解決手段としては有効であるが、配向を制御しつつ数百層もの分子を積層することは容易ではない。

この状況をブレイクスルーするためには、(後者の)機能性分子 A の代わりに光子を効率よく吸収する物質 B を複合させ、物質 B から機能性分子 A へのエネルギー移動を利用することが1つの解決策になる。この物質 B の候補としては、ナノサイズの金属粒子が挙げられる。例えば、金ナノロッド(Xia,和歌山大・中原ら)、ITO ナノ粒子(京大・寺西ら)も報告例があるが、いずれも増強電場の効果は弱い。

2. 研究の目的

異種物質の界面接合技術確立に関する研究は珍しく、一方で、申請者はこの界面エンジニアリングに関する研究を10年に渡り牽引してきた。本研究では、形状の揃った銀ナノプレートを作成し、電極上への選択的銀ナノプレート固定を実現する。さらに機能性分子との複合界面形成とその光機能評価への展開の可能性も探る。

3. 研究の方法

3 - 1. 銀ナノプレート合成

攪拌子を入れた遠心管にシュウ酸銀とPVPK30水溶液を混合し、80℃で加熱攪拌した。攪拌開始1時間後に、過酸化水素水を加えた。76時間後に、反応溶液に蒸留水を加え、遠心分離した。デカンテーションして得た沈殿物に蒸留水を加え、再度遠心分離した。沈殿物を蒸留水に再分散させ、分散液に対してUV-vis吸収スペクトルと固体成分に対してSEMを測定し形状観察した。

3 - 2. 液液界面法を利用した形状分離と実験手順

液液界面法とは、ナノ粒子表面のチオール誘導体による修飾や、表面電位制御剤としてエタノールの添加などによって接触角をコントロールすることでナノ粒子を液液界面に吸着、集積させる方法である。先行研究を参考に希釈した銀ナノ粒子分散液にヘキサンを加えることで液液界面を作り、表面電位制御剤としてエタノールを添加していくことで、銀ナノ粒子の接触角をコントロールし、液液界面に銀ナノ粒子を集積させる方法を試した。基板は、UV-ozone処理した基板を用い、ディップコーターで10 mm・sec⁻¹の速度で基板を動かした。

3 - 3 . テープ剥離法による形状分離と実験手順

球状銀ナノ粒子のみを基板から除くために、ここで着目したのが、AgTNP と球状銀ナノ粒子における、基板に対する吸着力の違いである。点で吸着している球状銀ナノ粒子と比べ、面で吸着している AgTNP の方が、基板に強く吸着していると考えた。そこで、何らかの外力(テープの粘着力)を与えることで球状銀ナノ粒子のみを剥がせるのではないかと考えた。そのような考えのもと、3M 社 Scotch メンディングテープ(CAT.NO.810-1-18)を用い、先に作製した銀ナノ粒子基板に対してテープ剥離を行った。テープ剥離後の基板に対し、ヘキサン中で超音波処理をした。作製した基板の吸収スペクトルを測定し、AFM による表面形状の観察を行った。

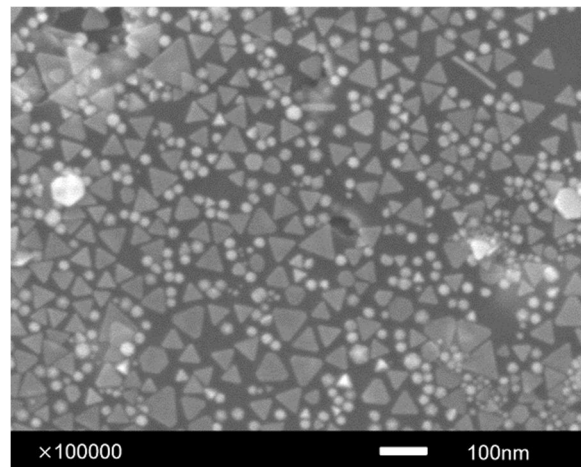
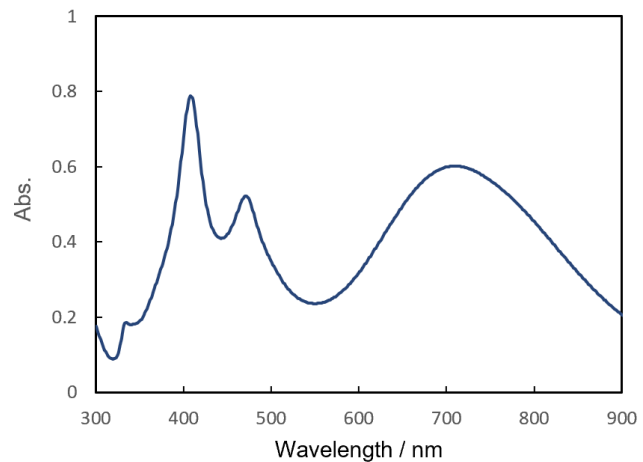
4 . 研究成果

4 - 1 . 銀ナノプレートの評価

上記3 - 1 で記載した合成について得られた生成物溶液の吸収スペクトル(右上)と SEM 像(右中央)を示す。吸収スペクトルの結果より、335 nm に AgTNP の面外四重極共鳴によるピーク、408 nm に球状銀ナノ粒子によるピーク、471 nm に AgTNP の面内四重極共鳴によるピーク、712 nm に AgTNP の面内双極子共鳴によるピークが確認できた。

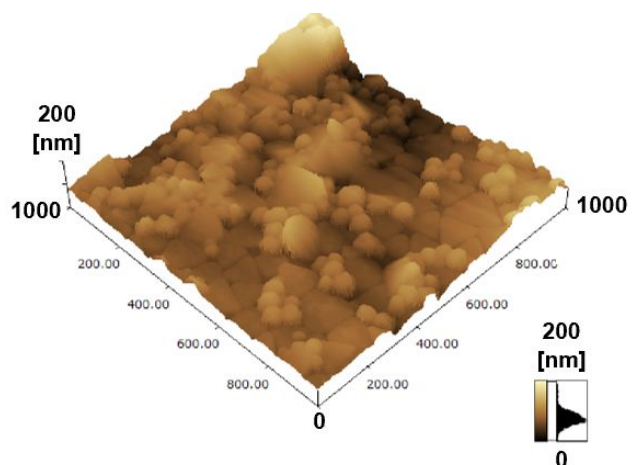
これらのことから、今回の条件では球状銀ナノ粒子および銀ナノプレートが合成されていることがわかった。

また、SEM 像からも、AgTNP と球状銀ナノ粒子(10nm 程度)の存在が確認された。AgTNP について、粒径を測ると一辺 35-65 nm の粒子が主であることが分かった。



4 - 2 . 液液界面法を用いた銀ナノプレート基板作製

上記3 - 2 で記載した液液界面法を利用した結果について、作製した基板の AFM 像を示す(右下)。球状銀ナノ粒子と AgTNP の吸着が確認された。特に、基板に近い側にプレートが集まっており、そのプレートの上に球状粒子が吸着しているように見える。液液界面法によって銀ナノ粒子を基板に固定することはできたが、AgTNP のみを固定することはできなかった。原因として、形状分離に関しては、エタノール濃度の厳密なコントロール、膜の欠陥(膜密度のコントロール)としては、銀ナノ粒子分散液濃度、ディップコート速度、基板の



接触角などが考えられた。液液界面法による AgTNP 基板の作製は、これら多くのパラメータについて検討する必要があり、困難であると判断した。

4 - 3 . テープ剥離法を用いた銀ナノプレート基板作製

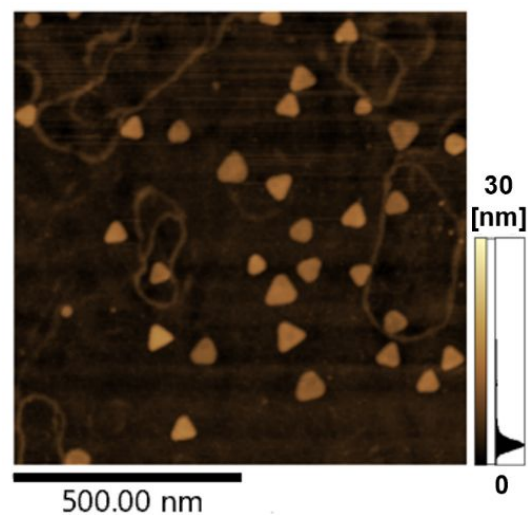
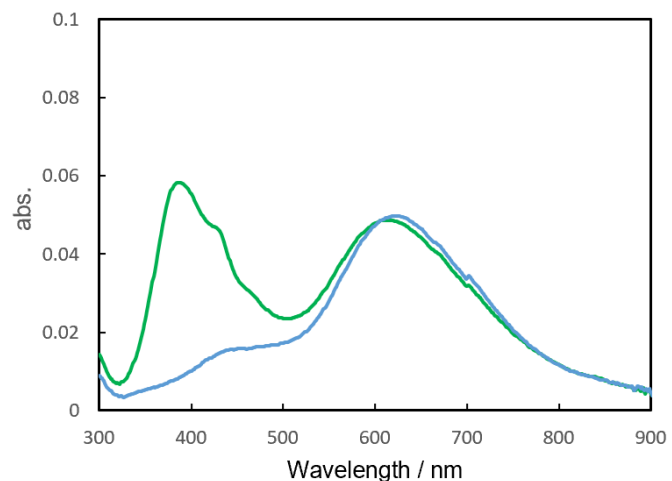
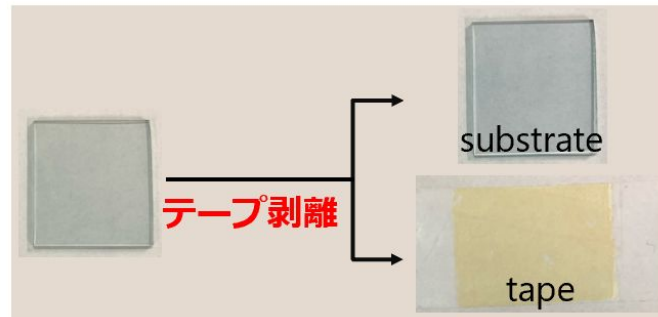
テープ剥離前後の銀ナノ粒子基板と剥離後のテープの写真(右上)、それぞれの基板の吸収スペクトル(右中央)、テープ剥離後の銀ナノ粒子基板のAFM像(右下)を示す。

緑色であった銀ナノ粒子基板はテープ剥離後青色になり(右上: substrate)、剥離後のテープは黄色であったため(右下: tape)、球状銀ナノ粒子のみの剥離が予想された。

テープ剥離前後の吸収スペクトル(右中央)を比較したところ(剥離前: 緑、剥離後: 青)、600 nm 付近の AgTNP による吸収の強度は変化しなかったものの、400 nm 付近の球状銀ナノ粒子によるピークが劇的に弱まり、球状銀ナノ粒子のみの剥離が示唆された。

さらに、原子間顕微鏡測定結果から、剥離後には球状銀ナノ粒子の存在は確認されず、AgTNP のみが確認された。

以上の結果より、テープ剥離によって、球状銀ナノ粒子のみを基板から剥離させ、三角形銀ナノプレートのみの固定に成功した。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Urino, A. Kodaira, H. Takahashi, C. Pac, S. Fujii, K. Kanaizuka, H. Moriyama	4. 巻 37
2. 論文標題 Construction of ultra-thin layer-by-layer films of oligothiophene derivatives on an electrode	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 978-982
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.0c03549	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 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

雨宮亨輔「テープ剥離法による三角形銀ナノプレートの選択的固定」修士論文

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
---------	---------