

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月25日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655043

研究課題名（和文）レーザーアブレーション法を利用したプラズモン増強光触媒の作製と評価

研究課題名（英文）Preparation and characterization of plasmon-assisted photocatalysts by applying a laser ablation method.

研究代表者

橋本 修一（HASHIMOTO SHUICHI）

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：70208445

研究成果の概要（和文）：

金ナノ粒子のプラズモン増強により可視光励起を実現する、酸化チタンを骨格に持つ光触媒・金ナノ粒子担持チタノシリケート結晶の作製を試みた。チタノシリケート結晶 ETS-10 の作製過程に直径 3 nm 程度の金ナノ粒子を加えることで、金ナノ粒子の孤立分散した状態での包摂を示唆するピンク色に着色した結晶が得られた。光学顕微画像解析による金ナノ粒子の分散・凝集状態解明、および光電流測定によりプラズモン誘起光電流増強の確認を行った。加えて、レーザーアブレーション法による金ナノ粒子担持グリシン結晶作製にも成功している。

研究成果の概要（英文）：

We prepared gold nanoparticles-embedded titanosilicate crystal, on which plasmon-enhanced visible light response was expected. At first, we prepared a typical titanosilicate, ETS-10 crystal, whose size was varied from 1 to 5 μm by changing the boiling time of the materials gel. By adding gold nanoparticles (3 nm dia.) in the ETS-10 preparation process, we successfully obtained pink-colored titanosilicate crystal, indicating wide dispersion of gold nanoparticles in the crystal. In the

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	0	2,000,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	330,000	3,430,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：レーザーアブレーション・チタノシリケート・プラズモン増強・ゼオライト

1. 研究開始当初の背景

地球環境への意識が高まる中、酸化チタン (TiO_2) への注目はその高い光触媒活性にもとづく環境浄化能のため高まる一方である。しかし、酸化チタンの吸収帯は紫外領域である

ため反応効率は高いとはいえ高効率化が急がれている。そのアプローチとして注目されているのは、 TiO_2 を含むハイブリッド材料の合成である。近年では可視に強い吸収を持つ金ナノ粒子を担持させることで、可視光励起であっても高効率で光触媒活性を示すこ

とが明らかになっている(Adv. Mater., 2007, 19, 2802.その他多数)。

一方、最近我々は金ナノ粒子を担持したゼオライトの作製に成功した(S. Hashimoto et al., J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 15089.)。従来、金ナノ粒子をゼオライトの原材料であるシリカナノ粒子や電解質を含む原料ゲル中に分散させることは、凝集が生じてしまうため困難であったが、原料ゲル中にあらかじめ金粉末(μm オーダー)を加え、これにパルスレーザーを照射することで金粉末を選択的にアブレーションすることでゲル中に金を微細化しナノ粒子化した上で安定に分散させることに成功した(Fig. 1)。このように作製した金ナノ粒子・ゼオライト原料混合ゲルを包接結晶化することで、世界に先駆けて実現したものである。すなわち、金ナノ粒子を担持物としたハイブリッド材料の作製に成功しており、この手法が酸化チタンハイブリッド材料の作製にも有効ではとの着想に至った。

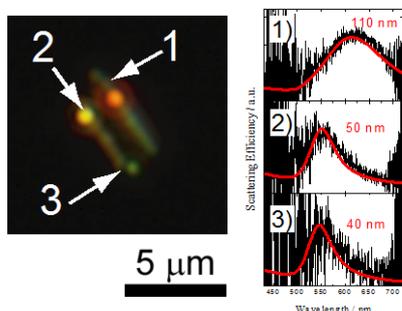


Fig. 1 金ナノ粒子担持ゼオライト結晶のレイリー散乱分光・イメージ(J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 15089.)

2. 研究の目的

レーザーアブレーションを用いた複合種混合ゲル作製法により金ナノ粒子を担持したチタノシリケート結晶の作製を目指す。金ナノ粒子を包埋することで可視光励起を実現し、ゼオライト型結晶にすることで選択的分子吸着を可能とする、従来以上の効率での光触媒反応が期待される。担持する金ナノ粒子のサイズ、濃度、分散・凝集状態、チタノシリケートの細孔サイズおよび金ナノ粒子周辺の結晶性はレーザー光強度、波長、照射時間により制御が可能と考えられ、究極には金ナノ粒子の粒径を制御した上で均一に単分散したチタノシリケート結晶を作製する。作製した結晶の光学特性、光電流特性、光触媒反応特性を評価し、より高い効率でかつ可視光(この場合太陽光)励起で光触媒活性を示す条件を模索する。本研究は、新奇光触媒材料開発という側面と同時に、プラズモン増強材たりえる金ナノ粒子を素材としたハイ

ブリッド材料作製手法の汎用性確立に向けての一里塚としても位置づけられる。

3. 研究の方法

Ti ソースとして硫酸チタン、Si ソースとして SiO_2 ナノ粒子などを共に含むゲルに金粉末を加え、これにナノ秒パルスレーザー(1064 nm または 532 nm, 355 nm, 266 nm, パルス幅 6 ns)を照射することで金フレークのみを選択的にアブレーションし、ゲル内に金ナノ粒子を安定に分散させる。このように作製した合成ゲルを蒸発法により金ナノ粒子担持チタノシリケート結晶を作製する。この手順で作製されるチタノシリケートは ETS-10 と呼ばれる結晶形を示すと考えられる。透過型電子顕微鏡、X 線回折測定、拡散反射分光測定、およびレイリー散乱顕微鏡による評価結果を参照しつつ、レーザーパワー、レーザー波長、照射時間、および原材料比の調整、界面活性剤の添加によって、チタノシリケートの結晶性、含まれる金ナノ粒子の濃度およびサイズ、粒子間距離、金ナノ粒子凝集の多寡を調節できるよう、条件だしを行う。

4. 研究成果

まず、韓国 Sogang 大の Kyung Byung Yoon 教授に助力を仰ぎ、チタノシリケート結晶 ETS-10 の作製手法を習得した。Ti ソースとしてチタンイソプロポキシドに硫酸を加えて加水分解した TiO_2 ナノ粒子を用い、Si ソースとしてケイ酸ナトリウムに NaOH を加えたものを混ぜ、沸騰させた。沸騰時間を変化させることにより結晶サイズを 1~5 μm の範囲で制御することができた(Fig. 2)。

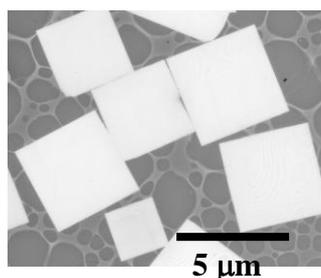


Fig. 2 ETS-10 結晶の透過型電子顕微鏡像

続いて、この ETS-10 結晶合成過程での金ナノ粒子の担持を試みた。メルカプトプロピオン酸を保護剤とする直径 3 nm 程度の金ナノ粒子存在下で上記の ETS-10 結晶化を行ったところ、金ナノ粒子の孤立分散した状態での包摂を示唆するピンク色に着色した結晶

が得られた。現在、共焦点レイリー散乱顕微分光およびTEMによるEST-10内の金ナノ粒子の分散・凝集状態解析、その反映である光学特性の評価のため拡散反射分光測定、プラズモン共鳴に基づく可視光照射による光電流発生を確認するため薄膜化しての光電流アクションスペクトル測定、以上の三種一組の特性評価に取り組んでおり、程なくして総括に至る状況にある。Fig. 3 に暗視野光学顕微鏡写真を示す。これより、結晶内に金粒子が担持されていることが確認できた。

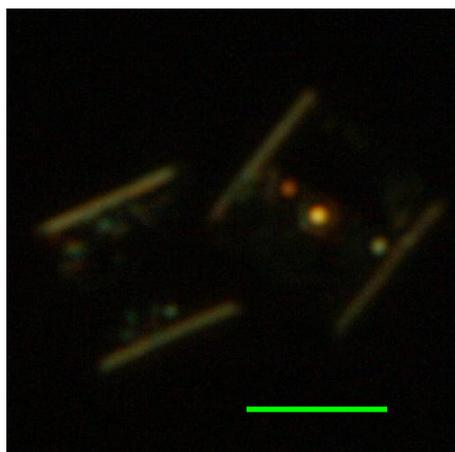


Fig. 3 金ナノ粒子担持チタノシリケートEST-10の光学顕微鏡写真 (スケールバー 10 μm)。

この、通常のチタノシリケート作製手法発展による ETS-10 結晶への金ナノ粒子包摂に想定以上の時間を要したため、レーザーアブレーションを用いて ETS-10 原料ゲル内に金ナノ粒子を安定に分散させることで安定な金ナノ粒子包摂 ETS-10 結晶を作製するアプローチは未だ途上にある。レーザーパワー、レーザー波長、照射時間、および原材料比の調整、界面活性剤の添加によって、チタノシリケートの結晶性、含まれる金ナノ粒子の濃度およびサイズ、粒子間距離、金ナノ粒子凝集の多寡を調節できる汎用的ハイブリッド材料作製法となりうる可能性を秘めているため、今後、引き続き条件出しを進め方法論の確立を目指したい。

一方で、並行して金ナノ粒子担持グリシン結晶の作製を行った。グリシンはアミノ酸の一種であり、有機低分子結晶作製のモデルとして頻繁に採用されている。我々はこれまで、フェムト秒レーザーによってグリシン水溶液の溶媒である水をアブレーションし、ブレイクダウン(誘電破壊)を誘起することで強制的にグリシンの濃度ゆらぎを作り出し、結晶核形成を誘起し結晶を作製することに成功している(T. Uwada et al., J. Cryst. Growth.

2012, in press.)。本研究の枠組みにおいて、このフェムト秒レーザーアブレーション誘起結晶作製法をハイブリッド結晶作製へと発展させた。グリシン過飽和溶液へ市販の金ナノ粒子(粒径 40 nm)を加え、ここへフェムト秒レーザーを集光照射し、グリシン結晶形成を誘起したところ、得られた結晶には金ナノ粒子が内部に広く分散していることがわかった(Fig. 4)。結晶のサイズはフェムト秒レーザーのパルス繰り返し周波数によって制御が可能であり、繰り返しが低いほど核形成頻度が下がるため結晶サイズは増大する。また、グリシン結晶内部における金ナノ粒子の濃度は原料のグリシン過飽和溶液内に加えた金ナノ粒子の濃度により調節が可能であることもわかった。金ナノ粒子を加えないグリシン過飽和溶液からの結晶化と比べ、金ナノ粒子を加えた時のほうが結晶化効率は大幅に下がるため、金ナノ粒子が不純物として結晶核形成に寄与している可能性は排除できる。このフェムト秒レーザーアブレーションに基づくハイブリッド材料作成手法は、上記のナノ秒レーザーに寄る金ナノ粒子のアブレーションに基づく手法と比べて溶媒と溶質の選択に注意を要するものの、ホスト結晶そのものを強制的に作製することができるため、金ナノ粒子包摂をしづらいホストであってもハイブリッド材料を作製しうる有効な手段であると考えられる。双方を相補的なハイブリッド材料作成手法として、今後も引き続き確立・発展させてゆきたい。

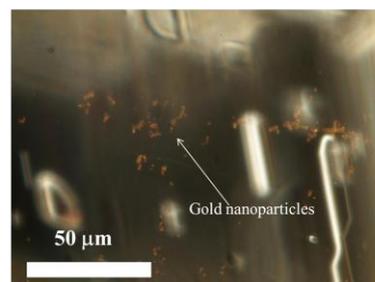
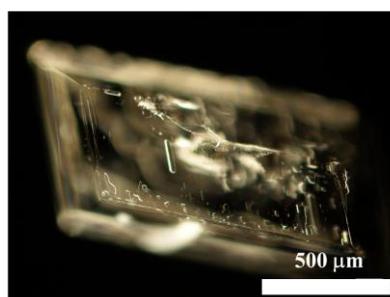


Fig. 4 (上) 金ナノ粒子担持グリシン結晶 (下) (上)の結晶の拡大像。オレンジ色の輝点が単一金ナノ粒子に対応。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① S. Hashimoto, D. Werner, T. Uwada, Studies on the Interaction of Pulsed Lasers with Plasmonic Gold Nanoparticles toward Light Manipulation, Heat Management, and Nanofabrication, 査読有り, Vol. 13, 2012, pp. 28-54.

DOI:10.1016/j.jphotochemrev.2012.01.001

② S. Hashimoto, Optical Spectroscopy and Microscopy Studies on the Spatial Distribution and Reaction Dynamics in Zeolites, J.Phys. Chem. Lett., 査読有, Vol. 2, No. 5, 2011, pp. 509-519.

DOI:10.1021/jz101572u

[その他]

橋本研究室ウェブサイト

<http://www.eco.tokushima-u.ac.jp/a1/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋本 修一 (HASHIMOTO SHUICHI)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス
研究部・教授

研究者番号：70208445

(2) 研究分担者

宇和田 貴之 (UWADA TAKAYUKI)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学
研究科・非常勤研究員

研究者番号：30455448

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

鍋谷 悠 (NABETANI YU)

首都大学・東京都市環境科学研究科・研究
員

研究者番号：50457826