

研究種目： 特定領域研究  
研究期間： 2007 ~ 2010  
課題番号： 19049009  
研究課題名（和文） ジングルベル型微粒子のナノ構造制御による新奇光反応場の創成  
研究課題名（英文） Structure Control of Jingle-bell-shaped Nanocomposite Particles and Their Application to Novel Photochemical Reactions

## 研究代表者

鳥本 司 (TORIMOTO TSUKASA)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号： 60271029

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 材料化学・機能材料・デバイス

キーワード： ナノ材料、量子ドット、触媒・化学プロセス、電子・電気材料、半導体ナノ粒子、光触媒反応、コア・シェル構造、表面プラズモン共鳴

## 1. 研究計画の概要

半導体粒子を金属粒子と複合化させると、金属粒子の表面プラズモン励起による光電場増強場によって、半導体光触媒反応が高効率で進行すると予想されるが、これら粒子を直接結合させた系では半導体から金属粒子への光誘起電荷移動が並行して進行するために、明確な証拠は未だ得られていない。本研究では、半導体ナノ粒子あるいはこの粒子を内部に持つ中空シェル粒子（ジングルベル型構造体）を金属粒子と結合させた複合体を作製し、その精密構造制御法を確立する。さらにこの複合体粒子のナノ構造が、半導体ナノ粒子の本来持つ光化学特性や光触媒活性に及ぼす影響を解明し、光-分子強結合反応場の構築を目指す。

## 2. 研究の進捗状況

金属粒子と半導体粒子を複合化すると、金属粒子の表面プラズモン励起による光電場増強場によって、半導体ナノ粒子の光励起が高効率で進行すると予想される。本研究では、金属-半導体ナノ複合体粒子を作製して、その光化学特性を詳細に検討し、以下の結果をえた。

(1) 発光性の半導体ナノ粒子である CdTe ナノ粒子を Au ナノ粒子薄膜上に固定して、その光化学特性変化を評価した。CdTe の発光強度は、金属-半導体粒子間距離に依存して大きく変化し、粒子間距離が 40 nm 以上になると、Au 粒子のない石英基板上に固定した半導体ナノ粒子よりも強く発光した。このことは、Au 粒子近傍に生じる光電場増強場によ

って半導体ナノ粒子の光励起確率が増加したためである。

(2) Au 粒子と CdS ナノ粒子の間に絶縁層としてシリカシェルをもつコア・シェル構造 CdS-Au ナノ複合体粒子を作製した。得られた複合体粒子の光触媒活性は、用いた粒子のナノ構造に依存して大きく変化した。Au-CdS 粒子間距離が 2.8 nm の場合では、CdS 粒子のみに比べて、光触媒活性が大きく低下したが、Au-CdS 粒子間距離が 16 nm の複合体粒子を用いると、CdS 粒子のみよりも、1.5 倍大きな触媒活性を示した。この光触媒活性の変化は、Au 粒子と CdS 粒子との間のエネルギー的な相互作用による。

(3) より大きな光電場増強場が期待される構造体として、金ナノフレーム構造体に注目し、そのナノ構造制御法を確立した。一辺が 350 nm の Ag 立方体粒子をテンプレートとして Au を電析した後、Ag を酸化溶解することにより、立方体形状 Au ナノフレームの作製に成功した。フレームの長さは、約 420nm であり、テンプレートとして用いた Ag 立方体粒子のサイズに近いものであった。またフレームの太さは、Au の析出電気量を変化させることで 80~120 nm の間で制御することができた。

## 3. 現在までの達成度

② おおむね研究は順調に進展している

現在までに、金属ナノ粒子-半導体ナノ粒子複合体の作製とその光化学特性評価、得られた複合体粒子の光触媒反応への応用、および新規金属ナノ構造体の作製を行ってきた。

いずれの研究項目も、当初予定の通りの成果を上げており、おおむね研究は順調に進展しているといえる。

#### 4. 今後の研究の推進方策

金属-半導体ナノ複合体では、これら粒子間距離に依存して、光化学特性が大きく変化することを見いだした。今後は、ナノ構造に依存して変化する複合体の光化学特性を利用することによって、高効率な光エネルギー変換システムの構築を目指す。具体的には、合成した新規 Au フレームナノ構造体と半導体ナノ粒子との複合化による高活性光触媒の開発と、構造体中の金属粒子の表面プラズモン共鳴吸収励起を利用する太陽電池の高活性化を行う。

#### 5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 24 件)

- (1) T. Kameyama, Y. Ohno, T. Kurimoto, K. Okazaki, T. Uematsu, S. Kuwabata and T. Torimoto, “Size Control and Immobilization of Gold Nanoparticles Stabilized in an Ionic Liquid on Glass Substrates for Plasmonic Applications”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 1804–1811 (2010) (査読有) .
- (2) T. Torimoto, S. Ogawa, T. Adachi, T. Kameyama, K. Okazaki, T. Shibayama, A. Kudo and S. Kuwabata, “Remarkable Photoluminescence Enhancement of ZnS–AgInS<sub>2</sub> Solid Solution Nanoparticles by Postsynthesis Treatment”, *Chem. Commun.*, **46**, 2082-2084 (2010) (査読有) .
- (3) K. Okazaki, J. Yasui, and T. Torimoto, “Electrochemical Deposition of Gold Frame Structure on Silver Nanocubes”, *Chem. Commun.*, 2917-2919 (2009) (査読有) .
- (4) T. Kameyama, K. Okazaki, K. Takagi, and T. Torimoto, “Stacked-Structure-Dependent Photoelectrochemical Properties of CdS Nanoparticle / Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheet Multilayer Films Prepared by Layer-by-layer Accumulation”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 5369-5376 (2009) (査読有) .
- (5) K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, and T. Torimoto, “Single-Step Synthesis of Gold-Silver Alloy Nanoparticles in Ionic Liquids by a Sputter Deposition Technique” , *Chem. Commun.*, 691-693 (2008) (査読有) .

[学会発表] (計 13 件)

- (1) T. Torimoto, *et al.*, “Photochemical properties of highly luminescent ZnS-AgInS<sub>2</sub> solid

solution nanoparticles”, XXIV International Conference on Photochemistry, 2009.7.24., Toledo, Spain

- (2) K. Okazaki, *et al.*, “Immobilization of gold nanoparticles sputter-deposited in ionic liquids on highly-ordered pyrolytic graphite via a thermal treatment”, 3rd Congress on Ionic Liquids (COIL-3), 2009.6.1, Cairns, Australia
- (3) T. Torimoto, *et al.*, “Layer-by-layer accumulation of ZnS–AgInS<sub>2</sub> solid solution nanoparticles and their photoluminescence properties”, 215th ECS Meeting, 2009.5.25., San Francisco, USA.
- (4) T. Torimoto, *et al.*, “Size- and Structure-Dependent Photocatalytic Activities of Silica-Coated Cadmium Sulfide Composite Nanoparticles Having a Jingle Bell Structure”, 6th Asian Conference on Electrochemistry (ACEC 2008), 2008.5. 11, Taipei, Taiwan

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]