

機関番号：13901

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・工学研究科・教授

研究者番号：60271029

研究成果の概要（和文）：金などの金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴 (SPR) 吸収を光励起すると、入射光よりも桁違いに増強された局在電場がナノ粒子表面近傍に生じる。本研究では、粒子間距離を精密に制御した金属-半導体ナノ粒子複合体を作製し、金属粒子近傍の光電場増強場による半導体ナノ粒子の光電気化学特性の向上を目指した。ナノ複合体粒子の光触媒活性・発光強度・光-電気エネルギー変換効率、そのナノ構造に依存して大きく変化した。これは、SPR 励起により生じた金属粒子近傍の光電場増強場によって、半導体ナノ粒子が効率よく光励起されたためである。

研究成果の概要（英文）：The photoexcitation of localized surface plasmon resonance (SPR) peak of metal nanoparticles such as gold produces the locally enhanced electric field. In this study, we fabricate novel metal-semiconductor nanocomposites particles and then try to improve the photoelectrochemical properties of semiconductor particles with the SPR-induced electric field near metal particles. The photochemical properties, such as, photocatalytic activity, PL intensity, and the photon-to-electron conversion efficiency, were greatly dependent on the nanostructure of composite particles, probably due to the enhanced photoexcitation of semiconductor nanoparticles, caused by the SPR-induced local electric field on metal particles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,100,000	0	9,100,000
2008年度	14,500,000	0	14,500,000
2009年度	13,600,000	0	13,600,000
2010年度	10,000,000	0	10,000,000
総計	47,200,000	0	47,200,000

研究分野：電気化学

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：半導体ナノ粒子、金属-半導体複合ナノ構造体、コア・シェル構造、表面プラズモン共鳴、光触媒、水素発生、光エネルギー変換、太陽電池

1. 研究開始当初の背景

太陽光エネルギーの高効率利用を目指して、半導体粒子を用いる光触媒反応が活発に研究され、有機汚染物質の光無害化や新規有機合成反応の開発が行われている。なかでも、量子サイズ効果を示す半導体ナノ粒子は、粒

子サイズに依存して、物理化学特性が変化し、さらにバルク半導体粒子に比べて、光生成した電子・正孔がそれぞれ高い還元力・酸化力を示すことから、光触媒として注目されている。しかしながら、半導体ナノ粒子の光触媒活性は、実用化にはまだまだ低いものであり、

高効率化が必要である。

光触媒反応の高効率化のためには、半導体ナノ粒子の光吸収効率の向上があげられる。このための1つの手段として、金属粒子近傍に生じる光電場増強場を利用する手法がある。AuやAgなどの金属ナノ粒子は、強い表面プラズモン共鳴 (SPR) 吸収をしめし、この吸収帯を光励起すると、粒子近傍に入射光よりも 10^2 - 10^5 倍増強された光電場が生じる。SPR 励起により生じた光電場増強場に、分子が存在するとその光励起確率が増強される。これまでに、この局在電場を利用して、表面増強ラマン散乱による高感度センシングや蛍光色素の発光増強が活発に研究されている。半導体ナノ粒子光触媒についても、この光電場増強場を利用して高効率化することが可能であると期待されるが、現在まで、明確な証拠は得られていない。

2. 研究の目的

本研究では、まず、金属ナノ粒子として Au 粒子を用い、金属-半導体ナノ粒子間距離を精密に制御しつつ、Au 粒子の近傍に半導体ナノ粒子を固定し、新規金属-半導体ナノ構造体を作製した。さらに、得られた複合体の光化学特性を測定し、金属-半導体ナノ粒子間距離が及ぼす影響を評価した。

3. 研究の方法

金属-半導体ナノ構造体の作製とその光化学特性評価の評価を行い、さらに、表面プラズモンを効果的に利用するための新規ナノ構造体の作製を、以下の項目についてそれぞれ行った。

- (1) Au-CdS ナノ複合体粒子の合成と光触媒活性評価。
- (2) Au ナノ粒子および CdTe ナノ粒子からなる交互積層薄膜の作製と光化学特性評価。
- (3) 新規金属ナノ構造体の作製。
- (4) 表面プラズモン共鳴励起を利用する中空シリカ粒子のナノ構造制御

4. 研究成果

(1) Au-CdS ナノ複合体粒子の合成と光触媒活性評価。

金属粒子と半導体粒子とを複合化すると、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化学特性が大きく変化する。金属-半導体粒子複合体の光触媒活性も、金属粒子近傍に生じる光電場増強場によって大きく影響されると期待されるが、詳細ははまだ明らかとはなっていない。本研究では、光触媒として CdS ナ

ノ粒子を用い、この粒子をシリカ (SiO_2) 被覆した Au ナノ粒子と結合させることによって、半導体-絶縁体-金属構造をもつ新規ナノ複合体粒子 ($\text{CdS}/\text{SiO}_2/\text{Au}$) を作製した。さらに、この複合体粒子を光触媒として 2-プロパノール水溶液からの水素発生反応を行い、その光触媒活性に及ぼす粒子ナノ構造の影響を調べた。

Au ナノ粒子として、粒径 19 nm および 73 nm の2種類の粒子を用いた。これをコア粒子として、その表面を種々の厚さのシリカシェルで被覆した粒子 (SiO_2/Au) を作製した。さらに、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPTS) で修飾した CdS ナノ粒子 (粒径: 5 nm) を SiO_2/Au に結合させたのち、トリメトキシシリル基を加水分解することによって CdS-Au ナノ複合体粒子 ($\text{CdS}/\text{SiO}_2/\text{Au}$) を作

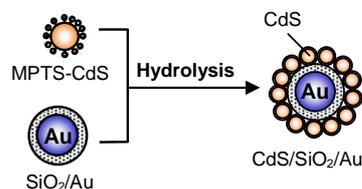


図1 CdS-Au 複合粒子の作製。

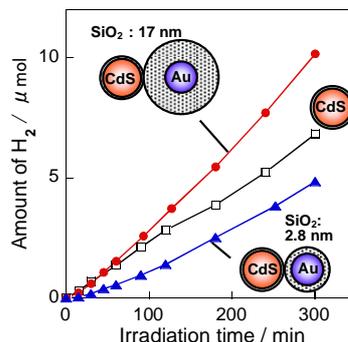


図2 種々の光触媒粒子を用いる水素発生反応の経時変化。光触媒として、CdS 粒子 (□) および CdS/SiO₂/Au 複合粒子 (SiO₂ 膜厚: 17 nm (●), 2.8 nm (▲)) を用いた。

製した (図 1)。CdS/SiO₂/Au 複合体の TEM 観察から、SiO₂ シェル上に密に、CdS ナノ粒子が固定されていることが確認された。

CdS/SiO₂/Au 粒子に、助触媒として Rh を光電着させて光触媒とし、50 vol% 2-プロパノール水溶液中で、Xe ランプ照射 ($\lambda > 350$ nm) した。図 2 に Au コア粒子サイズが 19 nm の複合体粒子を光触媒としたときに発生した水素量の経時変化を示す。いずれの光触媒を用いた場合においても、照射とともに水素発生量が直線的に増大したが、その速度は光触媒として用いた複合体粒子のナノ構造

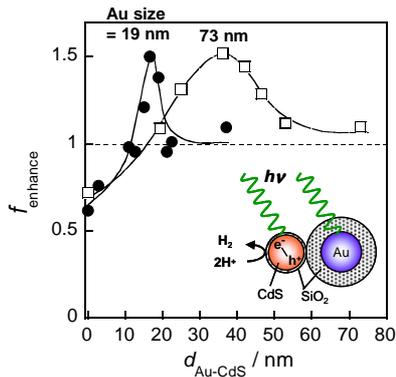


図 3 光触媒反応の増強率と CdS-Au 粒子間距離との関係。Au コアサイズ: 19 nm (●), 73 nm (□)。

に依存して大きく変化した。

図 2 の直線部分から水素発生速度をもとめ、さらに CdS ナノ粒子のみを用いた場合の反応速度に対する CdS/SiO₂/Au 複合体粒子のものの比を、増強率 (f_{enhance}) として得た (図 3)。SiO₂ 膜厚が薄く、CdS-Au 粒子間距離 ($d_{\text{CdS-Au}}$) が小さい場合には、複合体粒子の水素発生速度は、CdS のみの場合よりも大きく低下した。複合体粒子中では SiO₂ シェルが絶縁層として働くために、CdS 粒子から Au 粒子への直接的な光誘起電子移動は起こらない。従って、複合体中の $d_{\text{CdS-Au}}$ が非常に短いときに見られる反応速度の減少は、光励起した CdS 粒子から Au 粒子へのエネルギー移動が効率よく起ったために、光触媒反応に利用される電子-正孔対の割合が減少したことを示す。一方、SiO₂ シェル膜厚が増大し $d_{\text{CdS-Au}}$ が大きくなると、いずれのサイズの Au 粒子を用いた場合にも、 f_{enhance} が増大した。これは、CdS から Au へのエネルギー移動が起こりにくくなり、Au 粒子が形成する光電場増強場により、CdS 粒子の光励起確率が増大したためと考えられる。最大の f_{enhance} のときの $d_{\text{CdS-Au}}$ は用いる Au 粒子サイズによって変化し、Au 粒子サイズが 19 から 73 nm に増大すると、最適な $d_{\text{CdS-Au}}$ も 17 から 40 nm へと増加した。理論的な解析から、より大きなサイズの Au 粒子を用いるほど、Au 粒子近傍に存在する CdS 粒子がエネルギー移動によってより広範囲にクエンチングされることを明らかにした。このことにより、CdS 粒子の光電場増強場による励起確率の増大と、エネルギー移動によるクエンチング割合とのバランスが変化し、最適な $d_{\text{CdS-Au}}$ が Au 粒子サイズの増加とともに増大する。

(2) Au ナノ粒子および CdTe ナノ粒子からなる交互積層薄膜の作製と光化学特性評価。

金属ナノ粒子の持つ局在表面プラズモンによって生じた光電場増強場を用いると、適

切な距離に配置した半導体ナノ粒子を効果的に光励起することができる。本研究では Au 粒子を高密度で集積したナノ粒子薄膜上に、交互積層法を用いて CdTe ナノ粒子単一層を積層した複合薄膜を作製した。さらに、得られた薄膜の発光特性および光電気化学特性を測定し、CdTe-Au 粒子間距離が及ぼす影響を検討した。

イオン液体(BMI-PF6)に Au をスパッタ蒸着することにより、Au 粒子を合成した。この粒子を、シランカップリング剤で処理した石英基板と反応させ、Au 粒子薄膜を基板上に形成させた。続いて粒子膜上に PSS/PDDA 交互吸着膜を積層し、さらに最外層として CdTe ナノ粒子を担持して、Au-CdTe 複合膜を得た。得られた Au 粒子膜は 620 nm に SPR に由来する吸収ピークを示した。石英基板上に固定した CdTe 粒子の発光強度は、PSS/PDDA 積層数に関わらず一定であったのに対し、Au 粒子薄膜上に (PSS/PDDA)_n 層を挟んで固定した CdTe においては、そのバンドギャップ発光の強度は、スペーサである PSS/PDDA 積層数に依存して大きく変化した (図 4)。PSS/PDDA 積層数が少ないとき、Au 粒子薄膜上の CdTe 粒子は弱い発光しか示さなかった。これは Au-CdTe 間距離が非常に近いために、CdTe から Au へのエネルギー移動が起こり、光励起された CdTe が失活するためである。しかし、PSS/PDDA 積層数の増加とともに発光強度は増大し、PSS/PDDA が 20 層以上になると石英基板上的 CdTe よりも強く発光した。このことは、Au 粒子膜の SPR 励起により生じる光電場によって、CdTe 粒子の励起効率が増大したためである。

一方、この複合膜の光電気化学特性も Au ナノ粒子薄膜の存在により大きく変化した。フッ素ドープ酸化スズ電極 (FTO) 上に、シランカップリング剤を修飾した後、Au ナノ粒子と反応させることによって、高密度に Au 粒子を固定した FTO 電極を作製した。この電極上にチタニアナノシートとポリマーを交互積層法により積層し、最外層として CdTe ナノ粒子を固定し、光電極とした。得られた

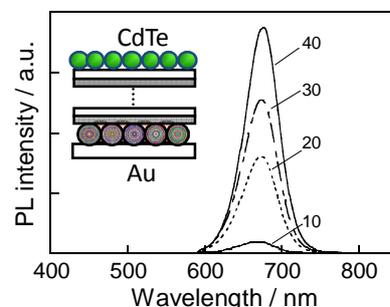


図 4 Au/(PSS/PDDA)_n/CdTe 薄膜の発光スペクトル。図中の数字は、スペーサの積層数 n を表す。

光電極を、正孔捕捉剤としてトリエタノールアミンを含むアセトニトリル溶液に浸漬して、照射を行ったところ、 -0.4 V vs Ag/AgCl よりも正の電極電位において、CdTe 粒子によるアノード光電流が観察され、n 型半導体類似の光応答をすることがわかった。また、光電流の値は、Au ナノ粒子層のない光電極に比べて、約 2 倍以上大きなものとなった。この光電流の増強割合の波長依存性を調べたところ、電極に固定した Au ナノ粒子層の表面プラズモン共鳴ピークとよく一致したことから、Au 粒子近傍に形成される光電場増強場によって、複合膜中の CdTe 粒子の光励起確率が増加し、光電流が増大したことがわかった。そこで、光電流値の Au-CdTe 粒子間距離依存性を調べたところ、Au-CdTe 粒子間距離が 7.8 nm までは、距離の増加に対して光電流が増加した。しかし、これ以上、Au-CdTe 粒子間距離が増大すると、光電流値は逆に低下した。

以上のように、Au-CdTe 複合膜のナノ構造を制御して、Au-CdTe 間距離を適切なものとするにより、その発光特性・光電気化学特性を自在に制御することに成功した。

(3) 新規金属ナノ構造体の作製。

金属粒子の SPR 吸収波長は、金属の種類、粒子のサイズや形状によって変化することから、粒子のナノ構造を精密に制御することは極めて重要である。本研究では、アルカンチオールで表面修飾した立方体 Ag 粒子をテンプレートとして、チオールの自己組織化単分子膜 (SAM) の欠陥に位置選択的に Au を電気化学析出させ、新規 Au-Ag 複合構造体を作製した。さらに、得られた複合構造体から Ag 粒子を化学的に酸化溶解することにより、立方体形状 Au ナノフレームを作製し、その形状制御を試みた (図 5a)。

ポリビニルピロリドンの存在下、ポリオール法により作製した立方体 Ag 粒子 (一辺約 350 nm) の表面を、オクタンチオール (OT) の SAM で修飾し、グラファイト (HOPG) 電極上に担持した。これを作用極とし、 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ を含むリン酸バッファー (pH 6.8) 中で、 $-0.50\text{ V vs. Ag/AgCl}$ の電位を印加し、10 mC の析出電気量で Au を電析させた。得られた Au-Ag 複合ナノ構造体の SEM 観察から、OT 修飾立方体 Ag 粒子の頂点・稜部分に、選択的に Au が析出したことがわかった。このことは、チオール SAM で完全に被覆された立方体 Ag 粒子の平坦な表面では電気化学反応が阻害されたのに対し、立方体 Ag 粒子の頂点・稜部分では SAM に欠陥が生じて Ag 表面が部分的に露出しているために、 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ の還元反応が起こったためである。この構造体から Ag 粒子を酸化溶解することによって、立方体形状 Au ナノフレームを得た (図 5b)。フレームの平

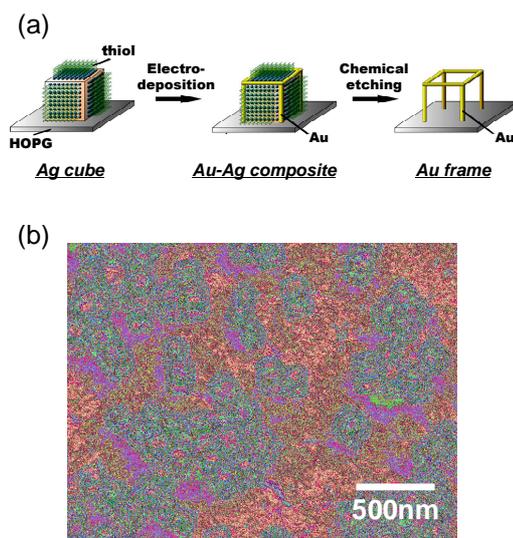


図 5 (a) AuAg 構造体および Au フレーム作製の模式図。(b) 得られた構造体の SEM 像。

均サイズは、長さ約 420 nm、太さ約 80 nm であり、テンプレートとした立方体 Ag 粒子の形状を反映した構造であった。

(4) 表面プラズモン共鳴励起を利用する中空シリカ粒子のナノ構造制御

数百～数ナノメートルの大きさの中空粒子は、その内部空間を化学反応サイトや分子吸着サイトとして利用することができるために、新規触媒担体の開発やドラッグデリバリーシステムへの導入が期待されている材料である。これらの目的のためには、外部溶液層と中空粒子の内部空隙との間の物質移動を制御することが必要となる。これを達成するための 1 つの手法として、ナノメートルサイズあるいはこれ以下のサイズで、中空粒子のシェルに細孔を形成させる研究が行われている。これは、シェルの細孔サイズに依存して、目的分子のシェル内部への移動を自在に制御することができると期待されるためである。しかしながら、これまで、十分な精度で中空粒子のシェルにサイズ制御された細孔を形成させる技術は、報告されていない。一方で、坪井らによって、Au ナノ粒子の表面プラズモン共鳴吸収を利用するポリマー表面の微細加工法が報告された [1]。この方法では、基板上に固定した Au 粒子の表面プラズモン共鳴をレーザー光によって強く光励起すると、Au 粒子は光エネルギーを吸収して爆発的に微細化し、基板上にクレータ状のナノ細孔を形成させることができる。そこで本研究では、表面プラズモン共鳴の励起によるナノリソグラフ法を利用して、中空シリカ粒子のシェルに細孔を形成させ、その

精密サイズ制御を目指した (図 6)。

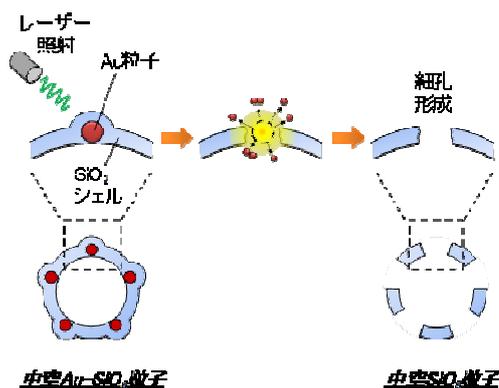


図 6 表面プラズモン共鳴励起を利用する中空シリカシェルの細孔径性の模式図。

まず、中空シリカ粒子表面に、Au 粒子を析出させ、その平均サイズを 5-70nm の間で、様々に変化させた。Au 粒子担持中空シリカ粒子にレーザー光を照射すると、520 nm の表面プラズモン共鳴吸収が消失した。このことから、光エネルギーにより Au 粒子が急激に加熱され、爆発的に微細化したことが示唆された。レーザー光照射後の中空シリカ粒子を TEM により観察したところ、担持した Au 粒子が消失しており、さらにシェルにナノメートルサイズの細孔が形成されていることが確認された。得られる細孔サイズは、用いる Au ナノ粒子の粒径を増加させることによって増大し、Au サイズを 6 ~ 40 nm の間で変化させることによって、細孔サイズを 17 ~ 56 nm の間で精密に制御することができた。

[1] Yamada, K. et al. *Appl. Phys. Express* **2008**, *1*, 087001.

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 31 件)

- ① K. Okazaki, J. Sakuma, J. Yasui, S. Kuwabata, K. Hirahara, N. Tanaka, and T. Torimoto, "Fabrication of Nanoframe Structures by Site-selective Assembly of Gold Nanoparticles on Silver Cubes in an Ionic Liquid", *Chem. Lett.*, **40**, 84-86 (2011). 査読：有。
- ② T. Kameyama, Y. Ohno, K. Okazaki, T. Uematsu, S. Kuwabata, T. Torimoto, "Surface-plasmon-enhanced Photocurrent Generation of CdTe Nanoparticle/Titania Nanosheet Composite Layers on Au

Particulate Films", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* (2011) in press. 査読：有。

- ③ 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。
- ④ T. Torimoto, S. Ogawa, T. Adachi, T. Kameyama, K. Okazaki, T. Shibayama, A. Kudo and S. Kuwabata, "Remarkable Photoluminescence Enhancement of ZnS-AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles by Postsynthesis Treatment", *Chem. Commun.*, **46**, 2082-2084 (2010). 査読：有。
- ⑤ T. Kameyama, T. Osaki, K. Okazaki, T. Shibayama, A. Kudo, S. Kuwabata and T. Torimoto, "Preparation and Photoelectrochemical Properties of Densely Immobilized Cu₂ZnSnS₄ Nanoparticle Films", *J. Mater. Chem.*, **20**, 5319-5324 (2010). 査読：有。
- ⑥ T. Suzuki, K. Okazaki, S. Suzuki, T. Shibayama, S. Kuwabata, and T. Torimoto, "Nanosize-Controlled Syntheses of Indium Metal Particles and Hollow Indium Oxide Particles via the Sputter Deposition Technique in Ionic Liquids", *Chem. Mater.*, **22**, 5209-5215 (2010). 査読：有。
- ⑦ K. Okazaki, T. Kiyama, T. Suzuki, S. Kuwabata, and T. Torimoto, "Thermally Induced Self-assembly of Gold Nanoparticles Sputter-deposited in Ionic Liquids on Highly Ordered Pyrolytic Graphite Surfaces", *Chem. Lett.*, **38**, 330-331 (2009). 査読：有。
- ⑧ K. Okazaki, J. Yasui, and T. Torimoto, "Electrochemical Deposition of Gold Frame Structure on Silver Nanocubes", *Chem. Commun.*, 2917-2919 (2009). 査読：有。
- ⑨ 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。
- ⑩ (10) O. P. Khatri, K. Adachi, K. Murase, K. Okazaki, T. Torimoto, N. Tanaka, S. Kuwabata, and H. Sugimura, "Self-Assembly of Ionic Liquid (BMI-PF6)-Stabilized Gold Nanoparticles on a Silicon Surface: Chemical and Structural Aspects" *Langmuir*, **24**, 7785-7792 (2008). 査読：有。
- ⑪ (11) T. Torimoto, T. Adachi, K. Okazaki, M. Sakuraoka, T. Shibayama, B. Ohtani, A.

Kudo, and S. Kuwabata, "Facile Synthesis of ZnS-AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles for a Color-Adjustable Luminophore", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12388-12389 (2007).
査読：有。

[学会発表] (計 15 件)

- ① T. Torimoto, H. Horibe, K. Okazaki, S. Ikeda, M. Matsumura, "Photocatalytic Activity of Core-shell-structured Au-SiO₂-CdS Nano-composite Particles", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 2010. 12. 15-20, Honolulu, USA
- ② T. Torimoto, T. Kameyama, Y. Ohno, T. Kurimoto, K. Okazaki, T. Uematsu, and S. Kuwabata, "Stacked-structure-dependent Photoluminescence Properties of CdTe-Au Multilayer films", 217th Electrochemical Society Meeting, 2010. 4. 25-30, Vancouver, Canada
- ③ T. Torimoto, T. Kameyama, T. Adachi, K. Okazaki, A. Kudo, and S. Kuwabata, "Photochemical Properties of Highly Luminescent ZnS-AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles", XXIV International Conference on Photochemistry, 2009.7.24., Toledo, Spain
- ④ T. Torimoto, T. Kameyama, T. Adachi, K. Okazaki, A. Kudo, and S. Kuwabata, "Layer-by-layer Accumulation of ZnS-AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles and Their Photoluminescence Properties", 215th ECS Meeting, 2009.5.25., San Francisco, USA
- ⑤ T. Torimoto, B. Pal, K. Iwasaki, and B. Ohtani, "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. 11-14, 2008, Taipei, Taiwan

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

岡崎健一 (OKAZAKI KEN-ICHI)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：70402485

(3) 連携研究者 なし