

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21097

研究課題名(和文) 制限空間での粒子接合によるプラズモニックナノ接合体3次元周期構造作製プロセス開発

研究課題名(英文) Fabrication process for three-dimensionally periodic structure of plasmonic nano-clusters formed in a confined space

研究代表者

長尾 大輔(Nagao, Daisuke)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：50374963

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：大きさや種類の異なる2種類の単分散性粒子を同時に集積させる手法と、コア-シェル型構造の粒子を集積させる手法の両者において、プラズモニック(PL)ナノ粒子の空間配置を制御するプロセスを検討した。その結果、光学的相互作用の強いPLナノ粒子(例えば粒径が比較的大きく、液中での沈降速度が大きなナノ粒子)の配置を3次的に制御するには、コア-シェル型構造を有する複合粒子の活用が有効であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

配列体を構成する粒子の屈折率と、粒子間隙に充填する流体の屈折率をマッチングさせることで、PLナノ粒子本来有する特異な光学特性を、PLナノ粒子の集積体から効率よく引き出せることを明らかにしたことで、追加の熱処理プロセスによって粒子間隙で生じるPLナノ粒子の接合も併用すれば、非球形PLナノ粒子の空間配置制御につながると言える。

研究成果の概要(英文)：Two different approaches were conducted to obtain plasmonic nanoparticles periodically arranged with an appropriate distance apart. The first approach is a co-assembling of two types of particles with different materials and sizes. The second one is the use of core-shell structure of composite particles incorporating the plasmonic nanoparticles separated with the shell. For the plasmonic nanoparticles that have a high sedimentation velocity in suspension, it was indicated that the second approach is useful for three-dimensionally ordered plasmonic nanoparticles to exhibit intrinsically optical properties.

研究分野：材料化学工学

キーワード：プラズモニック ナノ粒子 周期構造

1. 研究開始当初の背景

貴金属ナノ粒子には、表面プラズモン共鳴に代表される特異な性質を示すものが多く存在する。これまでの研究では、プラズモンナノ粒子(PLナノ粒子)を設計通りに集積させたり、規則配列させたりすると、分散状態(互いに光学的相互作用をしない状態)で得られない光学特性が予想されており、特にナノ粒子を3次的に規則配列させた場合には、2次元規則配列させた場合とは異なる新たな特性が発現すると期待されていた。しかし、ナノ粒子は比表面積が大きく、熱力学的に不安定であることから、空間的な制約のないところでは容易に凝集することから、ナノ粒子を凝集させることなく3次元で規則配列させることには大きな障壁があった。

2. 研究の目的

ナノ粒子を凝集させることなく3次元空間に規則配列させる手法として、先行研究の結果^{1,2)}にならひ、大きさの異なる2種類の粒子を同時に規則配列させる手法を本研究では活用することにした。本手法は、粒径数100nm程度の単分散粒子(構造規定粒子)を自己組織化により配列させる過程において、構造規定粒子の間に生じる隙間に異種粒子(これ以後、充填ナノ粒子)を閉じ込める手法である。構造規定粒子としては、比較的容易に単分散粒子が得られる球状シリカ(SiO_2)粒子を選定した。単分散粒子の隙間にPLナノ粒子を閉じ込めることができれば、構造規定粒子のサイズによって、PLナノ粒子間距離を制御できる。また構造規定粒子の数に対するPLナノ粒子の個数を調整すれば、構造規定粒子の隙間に閉じ込められるPLナノ粒子の数を制御できると期待される。さらに、PLナノ粒子が同一の空隙に複数閉じ込められた粒子集積体については、それを温和に加熱することでPLナノ粒子同士が融着するので、構造規定粒子の空隙形状に準じたPLナノ粒子が得られるはずである。このような粒子集積と、それに続く熱処理プロセスによってPLナノ接合体の3次元集積プロセスを開発できれば、太陽光から電気へのエネルギー変換を始めとする各種エネルギー変換過程における光吸収効率を大幅に高められるものと期待した。

3. 研究の方法

構造規定粒子として用いるシリカ粒子は、金属アルコキシド法(ゾル-ゲル法)により合成した。PLナノ粒子として金ナノ粒子を選定した。金ナノ粒子は、塩化金酸の高温でのクエン酸還元により調製した。金ナノ粒子の粒径が、3次元集積プロセスで必要とするサイズに満たない場合は、シード成長法も活用した。シード成長法では、クエン酸還元過程での金ナノ粒子数を制御する目的で、必要に応じて金ナノ粒子の懸濁液を取り除き、後から加えた金ナノ粒子の原料(塩化金酸)が高効率で金ナノ粒子の成長に消費されるようにした。

粒子を3次的に配列させる際には、対向基板引き上げ法を用いた。本法では、親水化処理したガラス基板に向かい合う位置に別の基板(図1ではガラスセルの内壁)を配置し、両基板の間を粒子懸濁液で満たした状態で、一方の基板を引き上げる手法である。この手法の利点は、少量の粒子懸濁液で規則配列体を作製できる点にある。単一基板の場合は、基板全面を液に浸すのに十分な量の懸濁液を確保する必要があるが、本手法では対向する基板間に形成される空間に懸濁液を満たせばよいので、懸濁液の量を十分に確保できない場合に有効である。また、粒子配列体の形成は、ガラス基板の一方にのみ限定されるため、粒子配列構造の解析が容易である。

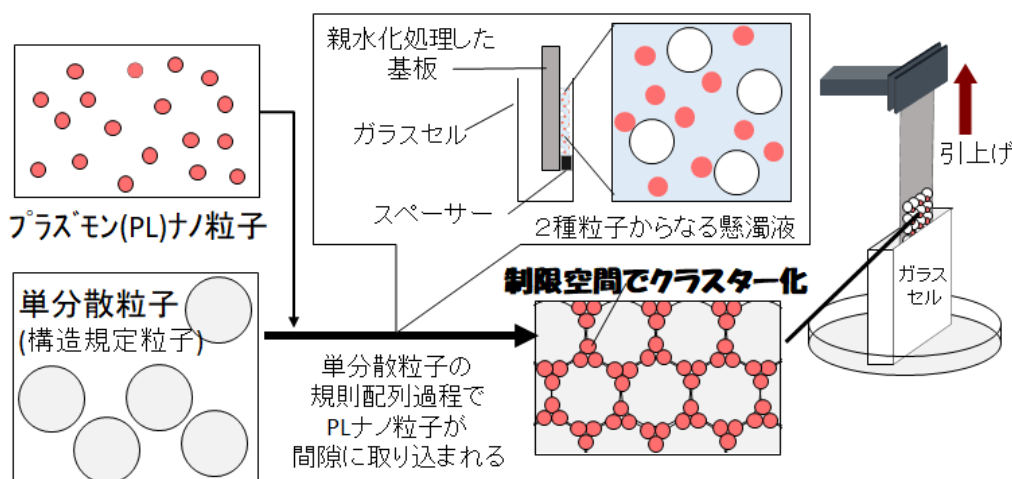


図1 対向基板引き上げ法による粒子の規則配列化

4. 研究成果

(1) 2成分コロイド系を利用した金ナノ粒子の規則配列化の検討

先行研究³⁾にならない、単分散シリカ粒子を構造規定粒子とし、その粒子間隙に金ナノ粒子を充填することを検討した。先行研究では粒径約 15 nm の金ナノ粒子をポリスチレン粒子(構造規定粒子)の間隙に充填したが、本研究では、強い光学的相互作用が期待できる粒径の大きな(100 nm 程度)金ナノ粒子を充填ナノ粒子として用いることにした。両粒子の個数比を適切に調整し、対向基板引き上げ法により、金ナノ粒子の規則配列を試みたところ、光学特性を評価するのに十分な金ナノ粒子の充填率が得られなかった。金ナノ粒子の充填率が低かった要因として、基板の引き上げ速度、すなわち基板上に形成される気液界面の降下速度に対して、金ナノ粒子の沈降速度が十分に小さくなかったことが考えられる。

(2) コア-シェル構造を利用した金ナノ粒子の規則配列化の検討

上記(1)の結果を受け、配列させる粒子の構造を変更した。これにより3次元空間での金ナノ粒子分布の均一化をねらった。具体的には、2成分コロイド系ではなく、粒径約 100 nm を適切な厚さのシリカ層で被覆したコア-シェル型の金-シリカ複合粒子(1成分)を配列させることにした。コア-シェル型複合粒子が最密充填構造を形成した場合、シリカシェルが構造を規定する部位となり、金ナノ粒子の中心間距離はシリカシェルの厚さによって支配されることになる。

金のようなPLナノ粒子間で生じる光学的相互作用には様々なものがあるが、その一つとして、表面格子共鳴(Surface lattice resonance: SLR)がある。SLRの発現は、配列させるPLナノ粒子の大きさ(粒径)だけでなく、PLナノ粒子間の光学距離、配列したPLナノ粒子の構造周期性などの影響を強く受ける。従来、2次元の粒子配列体を中心にSLRに関する研究が進んできたが、3次元の周期構造を形成したPLナノ構造体のSLR特性については検討されてこなかった。そこで本研究では、コア-シェル型の金-シリカ複合粒子を基本構成要素(ビルディングブロック)とし、それを3次元最密充填で集積させた構造体を作製し、その光学特性を評価することにした。

SLR発現に適した金ナノ粒子間隔を予測するため、3次元空間における電磁場計算に基づいた構造の最適化を実行した。最適化においては、粒径 100 nm の球状金ナノ粒子が面心立方格子(fcc)の(111)面で積層した構造と、六方最密充填(hcp)構造をそれぞれ仮定した場合について計算した。金ナノ粒子中心間距離(d_{CC} , center-to-center distance)と層数(l)の光学特性への影響を調べるため、単層においては粒子中心間距離 d_{CC} を 300-550 nm で計算した。その計算結果に基づき、粒子中心間距離 $d_{CC} = 450$ nm において $l = 1-6$ 層で消光断面積に表れる影響を調べた。その結果、粒径 100 nm の球状金ナノ粒子の場合、 $d_{CC} = 450$ nm を超える粒子間距離において、光閉じ込め効率の指標となる Q 値(Quality factor)が大きく現れる傾向が得られ、ナノ粒子間隔(d_{CC})を 450 nm 以上離れた空間配置であれば、SLR特性の発現が期待できることがわかった。積層させるコア-シェル粒子の層数(l)に関しては、fcc および hcp 構造のいずれの空間配置においてもSLR由来のピークは積層数の増加とともに強く現れる傾向が得られた。

以上のような計算結果に基づき、粒径約 100 nm (実際は 93 nm) の金ナノ粒子を多段階シード成長法により合成し、その金ナノ粒子をゾルーゲル法によりシリカ被覆した。ゾルーゲル反応(金属アルコキシドの加水分解と縮合反応)3回繰り返したところ、図2

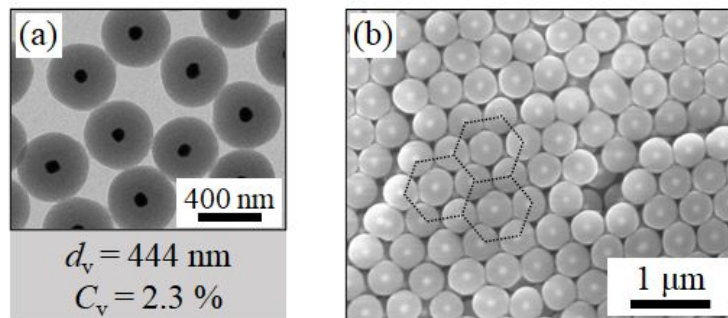


図2 多段階シード成長法により調製したコア-シェル型金-シリカ複合粒子に透過型電子顕微鏡像(a)と同粒子を規則配列させた集積体の走査型電子顕微鏡像(b)

(a)に示すように粒径約 445 nm の単分散なコア-シェル型金-シリカ複合粒子を合成することができた。この複合粒子の単分散性は高く、粒子集積化により同図(b)に示すような最密充填構造を形成した。このことは、得られた集積体の金ナノ粒子間距離(d_{CC})が、前述の数値計算で見積もられた d_{CC} に関する条件を満たしている、すなわち十分な粒子中心間距離で配列していることを意味する。

コア-シェル粒子の間隙をジメチルスルホキシド(DMSO)水溶液で満たした粒子集積体の紫外可視吸光スペクトルを図3に示す。同図中には単層、二層および多層(三層以上)の粒子集積体の各スペクトルを示してある。なお、間隙に充填したジメチルスルホキシド水溶液の組成は、シリカの屈折率と同程度になるよう DMSO に対する水の添加量を調整してあり、このような粒子間隙への DMSO 水溶液の充填により、入射した光のシリカシェル界面での散乱を大幅に抑制できる。

すなわち、金ナノ粒子の周囲にあるシリカシェルが光学的に透明となり、入射光が金ナノ粒子に高効率で届くようになる。図3において、いずれの粒子集積体においても波長約610 nmにSLRに由来する鋭い消光ピークを観測された。これらの消光ピークは、層数の増加とともに強く観測されるようになった。また、多層においては、波長390 nmおよび550 nm付近に消光度の増大がみられた。これらのスペクトル形状は、hcp構造を仮定して計算した結果に類似しているという興味深い結果も得た。また、高いQ値(Quality factor)を得るには、集積した粒子の規則配列性をさらに高めることが重要になることも、このようなコア-シェル型粒子の規則配列体のスペクトル測定と電磁場計算の比較から明らかになった。

以上のように、光学的相互作用の強いPLナノ粒子の配置を3次的に制御するには、コア-シェル型構造を有する複合粒子の活用が有効である。また、屈折率を調整した溶液(本研究ではDMSO水溶液)の粒子間隙への充填が光学特性評価に有効である。この知見は、強い光学的相互作用が期待できないPLナノ粒子に適用可能であり、粒子集積後の熱処理(図1参照)と組み合わせれば、非球形PLナノ粒子の空間配置制御の実現につながると思われる。

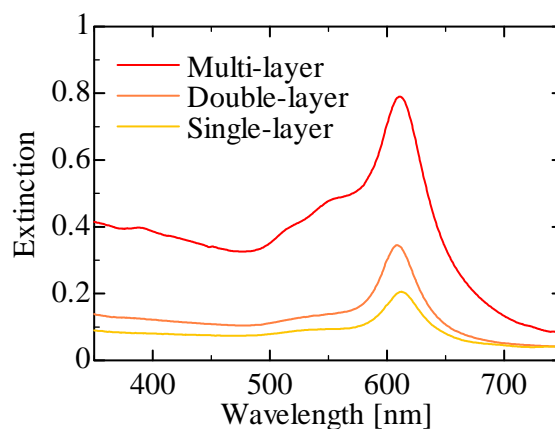


図3 規則配列したコア-シェル型金-シリカ複合粒子の消光スペクトル(ただし、複合粒子の間隙はDMSO水溶液で満たしてある)

(3) 引用文献

- 1) D. Nagao, R. Kameyama, Y. Kobayashi, M. Konno, *Colloids Surf A*, 311, 26-31 (2007).
- 2) D. Nagao, R. Kameyama, H. Matsumoto, Y. Kobayashi, M. Konno, *Colloids Surf A*, 317, 722-729 (2008).
- 3) A. Yahata, H. Ishii, K. Nakamura, K. Watanabe, D. Nagao, *Adv. Powder Tech.*, 30, 2957-2963 (2019)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Namigata Hikaru, Watanabe Kanako, Okubo Saya, Hasegawa Masashi, Suga Keishi, Nagao Daisuke	4. 巻 14
2. 論文標題 Double-Inverse-Opal-Structured Particle Assembly as a Novel Immobilized Photocatalytic Material	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 28 ~ 28
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma14010028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kota Fujimoto, Shunho Ishikawa, Kanako Watanabe, Haruyuki Ishii, Keishi Suga, Daisuke Nagao	4. 巻 6
2. 論文標題 Correlation of Secondary Particle Number with the Debye-Huckel Parameter for Thickening Mesoporous Silica Shells Formed on Spherical Cores	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 17734-17740
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.1c02293	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 持明佳祐、渡部花奈子、菅恵嗣、長尾大輔
2. 発表標題 球状集積体の構成粒子数とSERS効果に関する検討
3. 学会等名 第22回先端研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 波形光、渡部花奈子、菅恵嗣、長尾大輔
2. 発表標題 動的な性質を有する3次元粒子配列体作製に向けたコア内包型中空粒子の設計
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長谷川将史、渡部花奈子、菅恵嗣、長尾大輔
2. 発表標題 Far-field couplingの効果的な発現のための金属ナノ粒子空間配置デザイン
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Nanigata, K. Watanabe, S. Okubo, K. Suga, D. Nagao
2. 発表標題 Design of Photocatalytic Particle Assemblies Applicable to a Continuous Water Purification Process
3. 学会等名 2020 Virtual AIChE Annual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 辻大輝、波形光、渡部花奈子、菅恵嗣、長尾大輔
2. 発表標題 光触媒反応のための階層的なチタニア複合材料の作製
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 持明佳祐、長谷川将史、渡部花奈子、菅恵嗣、長尾大輔
2. 発表標題 金ナノ粒子集積体を利用した生体システム解析基盤の提案
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川将史、持明佳祐、渡部花奈子、菅恵嗣、長尾大輔
2. 発表標題 電磁場シミュレーション結果に基づいた3次元プラズモニク構造体の作製
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

長尾研究室HP https://www.che.tohoku.ac.jp/~mpe/
--

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		
オランダ	Utrecht University		