

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750132

研究課題名(和文) 電荷分離促進ヘテロ接合硫化物半導体ナノ粒子の合成と可視光水素発生への応用

研究課題名(英文) Synthesis of heterostructured metal sulfide semiconductor nanoparticles for visible light hydrogen evolution

研究代表者

金原 正幸(KANEHARA MASAYUKI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・助教

研究者番号：40375415

研究成果の概要(和文): 波長制御可能な表面プラズモン共鳴(SPR)は伝導電子を有する無機ナノ粒子の代表的な特徴であり、非線形光学効果およびナノ粒子近傍に生じる光電場増強場の利用等の研究が進められている。我々は新規プラズモニックナノ粒子の開発をめざし、ナノ粒子中の伝導電子密度の制御というこれまでに無いアプローチを検討した。本研究では組成に応じた自由電子密度を有している導電性酸化物に着目し、代表的な導電性酸化物である酸化インジウムスズ(ITO)ナノ粒子をターゲット化合物としSPR波長制御を試みた。

研究成果の概要(英文):

Here we report the synthesis of conducting indium tin oxide (ITO) nanoparticles (NPs) and their SPR properties, where SPR peaks of the ITO NPs can be easily tuned by changing the concentration of Sn doping from 3 to 30 mol %. The shortest SPR wavelength of 1618 nm in 10 %Sn-doped ITO NPs may reflect the highest electron carrier density in the ITO NPs and represents the first example of well-defined SPR tunable conductive metal oxide NPs in the NIR region. The controllable SPR frequencies of metal oxides may offer a novel approach for noble metal-free SPR applications.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：コロイド・超微粒子

## 1. 研究開始当初の背景

波長制御可能な表面プラズモン共鳴(SPR)は伝導電子を有する無機ナノ粒子の代表的な特徴であり、非線形光学効果および

ナノ粒子近傍に生じる局在増強電場の利用等の研究が進められている。これまで、SPRを有するナノ粒子として主に金や銀等の貴金属ナノ粒子が用いられてきた。しかしなが

ら、貴金属は高価であり、融点が低いため融合しやすく、さらに酸化に対する化学的耐久性が乏しい問題点を有している。

## 2. 研究の目的

電磁波によって誘起される SPR は伝導電子を有するすべての物質が有する性質であり、その共鳴波長は伝導電子密度に依存する。我々は新規プラズモニクナノ粒子の開発をめざし、ナノ粒子中の伝導電子密度の制御というこれまでに無いアプローチを検討した。本研究では組成に応じた自由電子密度を有している導電性酸化物に着目し、代表的な導電性酸化物である酸化インジウムスズ (ITO) ナノ粒子をターゲット化合物とし SPR 波長制御を目的とし、実験を行った。

## 3. 研究の方法

ITO ナノ粒子は金属前駆体にインジウム(III)アセチルアセトナト、2-エチルヘキサノ酸スズ(II)を用い、スズ前駆対比を 0-40 mol% の範囲で制御し合成した。ITO ナノ粒子は粉末 X 線回折によって結晶構造を、XRF 測定によってスズドーパ量の定量評価を、UV-vis-NIR スペクトルによって光学特性を、また透過型電子顕微鏡を用いて粒径と粒径分散を評価した。

## 4. 研究成果

ITO ナノ粒子の TEM 像および蛍光 X 線分析 (図 1) から、約 10 nm のほぼ同様な粒径を保ちつつ、0-30% の範囲で極めて精密にスズドーパ比を制御した比較的単分散な ITO ナノ粒子の合成が確認された。XRD 測定から、スズドーパ比の異なるすべての ITO ナノ粒子は酸化インジウムと同様な回折パターンを示した。この結果はすべての ITO ナノ粒子において、結晶構造を保持したままスズ原子がインジウム原子と置き換わり、理想的なスズドーパが実現されていることを示している。注目すべきことに、従来のスパッタ等の真空プロセスで作製される ITO 薄膜においては、酸化スズの遊離等の不利な結晶構造変化を生じないスズドーパ比の範囲は約 10 mol% 以下であるのに対し、我々の ITO ナノ粒子においては 30 mol% の非常に高いスズドーパ比においても理想的な結晶構造を保持している。ナノ粒子の成長過程では、ナノ粒子核に対して 1 原子ずつ比較的ゆっくりとした核成長を経て粒子が成長するため、10 nm 程度の比較的小さな粒子サイズにおいては一つのナノ粒子は単結晶である場合が多い。このような理想的な結晶成長では 30 mol% の高いスズドーパ比においても結晶構造を損なわずに ITO 結晶が成長可能であることを示している。さらに、結晶性の良い ITO ナノ粒子においては、結晶の歪みに起因するキャリアのトラップが最

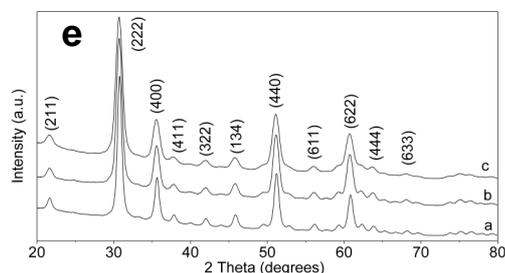
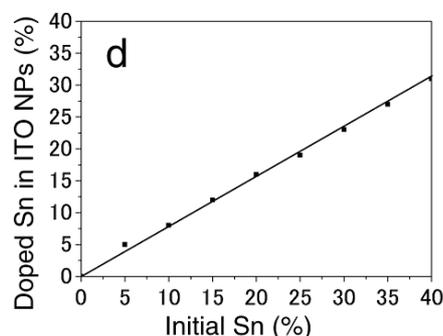
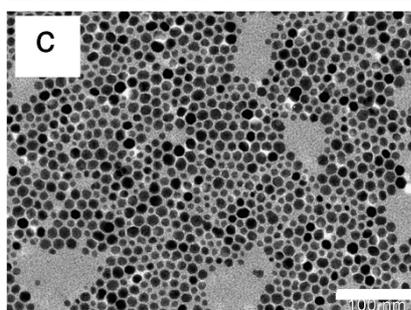
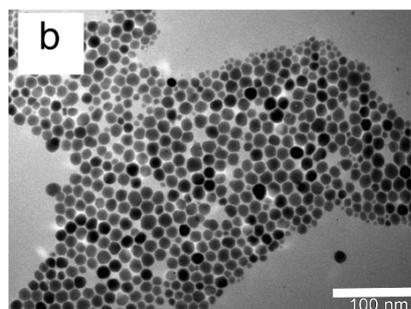
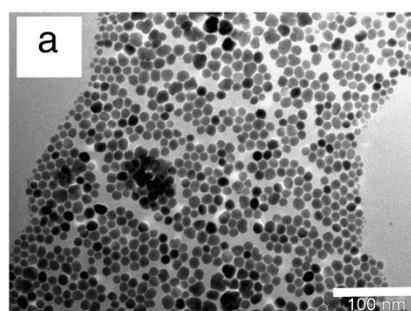


図 1 (a) 酸化インジウム (11.3±1.9 nm)、(b) 15% (12.8±1.8 nm) および (c) 30% (11.2±1.8 nm) スズドーパ ITO ナノ粒子の TEM 像。スケールバーは 100 nm を示す。(d) スズ仕込み比と ITO ナノ粒子中のスズドーパ比の関係。(e-a) 酸化インジウム、(e-b) 10% および (e-c) 20% スズドーパ ITO ナノ粒子の XRD パターン。

小限に抑えられると考えられるため、再現性の良い光学特性を得るためにも極めて重要である。スズドーパ比の異なる ITO ナノ粒子ヘキサン溶液の UV-Vis-NIR 吸収スペクトルを図 2-a, b に示す。ITO ナノ粒子においては、近赤外領域に酸化インジウムナノ粒子には見られない SPR ピークが観察された。スズ 10 mol% まではドーパ比を増やすほど短波長シフトしたシャープなピークが観察された。これはスズドーパ比の増大に伴い、キャリアとなる自由電子が増えたためであると考えられる。スズドーパ比を 30 mol% まで順次増大させると、逆に長波長シフトと共にピークのブロード化が観察された。ITO 中のスズの周囲にキャリアが拘束された結果、キャリア密度が減少したためであると考えられる。以上のように、スズドーパ比を変化させることによって、貴金属を用いない金属酸化物 ITO ナノ粒子において初めて、明確なピークを有する SPR を 1600 から 2000 nm を超える波長領域において制御することに成功した。これらのピークが SPR 応答であるならば、周囲の屈折率を変化させることによって、SPR 波長をさらに精密にコントロールできるはずである。図 2-d に示すように、ITO ナノ粒子を溶解させることが可能で、かつ 1.37-1.55 の範囲で異なる屈折率を示す各種溶媒を用い、ITO ナノ粒子溶液の UV-Vis-NIR 吸収スペクトルを測定したところ、屈折率に応じたりニアな SPR 波長変化が観察された。この結果は ITO ナノ粒子における近赤外のピークが実際に SPR であることを示している。我々の ITO ナノ粒子はヘキサンやトルエン等の非極性溶媒中で、1 年以上も沈殿を生じない溶液として保存できる極めて安定な粒子である。このような ITO ナノ粒子溶液を各種基板に塗布すると ITO ナノ粒子薄膜を簡単に作成可能である。図 2-e に示すように、トルエン溶液中では約 1600 nm に現れるスズ 8 mol% ドープ ITO ナノ粒子の SPR ピークが、ガラス基板上に塗布すると約 2000 nm までレッドシフトすることが分かる。これは貴金属ナノ構造と同様に、近接する ITO ナノ粒子における SPR カップリングの存在を示している。この基板を大気下 600 で焼成し有機配位子を除去すると SPR ピークは大きく長波長シフトした。酸化的雰囲気下での焼成によって ITO におけるキャリア発生を担う酸素欠陥が消失した物と考えられる。次に還元的雰囲気下での熱処理によって、酸素欠陥を再生させると約 2300 nm に SPR ピークが現れた。以上の一連の熱処理後も ITO ナノ粒子は融合せず、結晶子径は変化しないことが XRD 測定によって確かめられた。すなわち、我々の ITO ナノ粒子を用いることによって、容易に裸かつ SPR ホットスポットが高濃度に存在する基板を作成可能である。この

ような裸のナノ粒子と高濃度のホットスポットの実現はこれまでの融点が低い貴金属ナノ構造では成し遂げられなかったことであり、融点の高い金属酸化物を用いることによって初めて実現が可能となった極めて重要な点である。

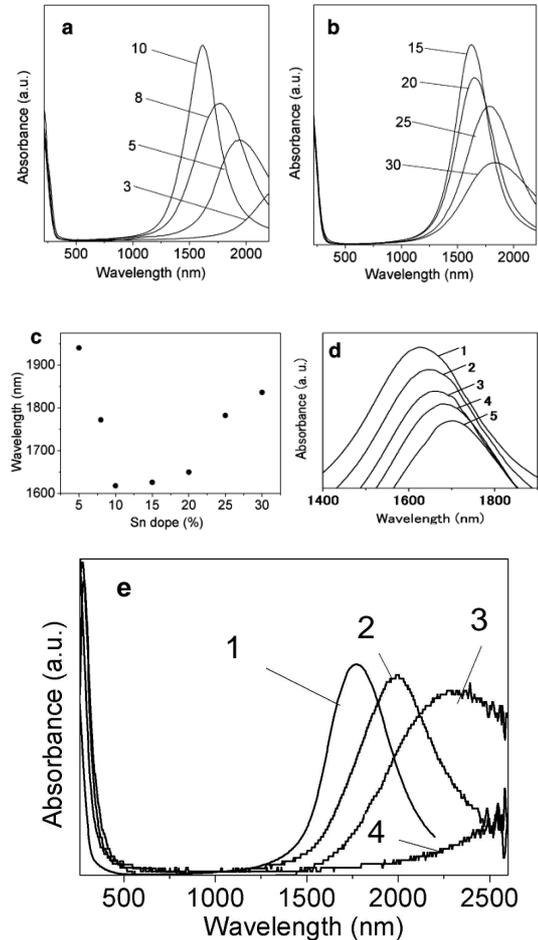


図 2 (a) 3-10%、(b) 15-30%スズドーパ ITO ナノ粒子の UV-Vis-NIR 吸収スペクトル (c) 5-30%スズドーパ ITO ナノ粒子のスズドーパ比と SPR ピークとの関係。5, 8, 10, 15, 20, 25, および 30%スズドーパ ITO ナノ粒子の SPR ピーク波長はそれぞれ 1940, 1772, 1618, 1626, 1650, 1782, および 1836 nm。 (d-1) ヘキサン (1.37) (d-2) シクロヘキサン (1.42, 1646 nm)、(d-3) デカヒドロナフタレン (1.48)  $\lambda$ 、*o*-ジクロロベンゼン (1.55) および ニトロベンゼン (1.55) 中でのスズ 8 mol% ドープ ITO ナノ粒子の SPR 吸収スペクトル。括弧の中は溶媒の屈折率およびピーク波長を示す。スズ仕込み比と ITO ナノ粒子中のスズドーパ比の関係。(e-1) スズ 8 mol% ドープ ITO ナノ粒子のトルエン溶液、(e-2) これを スピンコートした基板、(e-3) 大気下 600 で 30 分焼成した基板および (e-4) さらに 4% 水素/アルゴン雰囲気下で還元処理した基板の透過吸収スペクトル。

最後に、本結果は ITO に限定される物ではなく、フリーキャリアを有するすべての材料に展開可能なコンセプトである。今後、表面増強ラマン散乱等のセンシングから生体におけるサーモセラピー等への応用において、望みの波長領域を目指す貴金属フリー-SPR 材料の探索が加速するものと確信する。

#### 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、すべて査読有り)

1) M. Saruyama, M. Kanehara, and T. Teranishi, Drastic Structural Transformation of Cadmium Chalcogenide Nanoparticles Using Chloride Ions and Surfactants, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3280-3282.

2) K. Maeda, A. Xiong, T. Yoshinaga, T. Ikeda, N. Sakamoto, T. Hisatomi, M. Takashima, D. Lu, M. Kanehara, T. Setoyama, T. Teranishi, and K. Domen, Photocatalytic Overall Water Splitting Promoted by Two Different Cocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution under Visible Light, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4096-4099.

[学会発表](計 1 件)

1) 金原正幸、古部昭広、吉永泰三、寺西利治、電場増強を誘起する光機能性金属酸化物ナノ粒子、高感度表面・界面分光部会第 3 回シンポジウム、2010 年 12 月 3 日、産業技術総合研究所つくばセンター

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/teranisi/>

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

金原 正幸 (KANEHARA MASAYUKI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・助教

研究者番号：40375415