

## 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 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750169

研究課題名（和文）

異形状金属ナノ構造体の高次配列化による新規光電変換素子の創製

研究課題名（英文）

Photoelectrochemical properties of metal nanostructures and their arrays

研究代表者

岡崎 健一 (OKAZAKI KEN-ICHI)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：70402485

研究成果の概要（和文）：金属ナノ構造体は、形状に依存して表面プラズモンなどのバルクとは異なる特異な性質を発現する。とくに、立方体中空フレーム構造やナノリング構造は、粒径だけでなく、フレームやリングの微細な構造(太さなど)を制御することにより、容易に光学特性を変調することが可能である。このような金属ナノ構造体は、規則的に配列することにより、その周期性に依存した光学特性を付加的に発現することが期待される。本研究では、自己組織化単分子膜で表面修飾した金属ナノキューブをテンプレートとして電気化学析出により金属ナノフレームを、また、コロイド粒子の自発集積を利用してナノリング構造をそれぞれ作製し、これらの金属ナノ構造体の形状および周期的な配列制御を試み、光応答挙動の配列状態依存性などについて検討を行った。

研究成果の概要（英文）：Metal nanostructures have attracted much attention because they exhibit unique optical properties depended on their size and shape. In particular, an electric field is significantly enhanced at sharp ends of nanostructures by the localized surface plasmon resonance (SPR). Individual nanostructures display distinct optical scattering spectra and their assembly with close-packed structures can strongly couple to external electromagnetic fields. Previously, we have successfully prepared the cubic gold nanoframe by a site-selective electrochemical deposition technique. In order to fabricate Au nanoframe array, it is necessary to assemble silver (Ag) nanocubes used as a template for nanoframes in a desired structure on an electrode. In this study, we demonstrate the bottom-up assembly of Ag nanocubes into macroscopic two-dimensional superlattices. Furthermore, a two-dimensional assembled structure, gold nanoring array, was also prepared by evaporation of solvent on a glass substrate after spread of a mixed dispersion of polystyrene beads and gold nanoparticles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

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：金属ナノ粒子、金ナノフレーム、金ナノリングアレイ、プラズモン、自己組織化、電気化学析出、光電変換

## 1. 研究開始当初の背景

数～数百ナノメートルの粒径を有する金属微粒子は、その構成元素(単体、合金化)、形状(大

きさ、かたち)に依存して、表面プラズモン共鳴 (SPR)吸収の波長領域が変化する。そのため、近年、この特徴を利用する光応答デバイスの開発が盛んに研究されている。また、形状の制御や粒子の異方性により SPR バンドが近赤外領域におよぶことから、生体内での光温熱治療などへの応用も期待されている。このように金属ナノ構造体の形状・サイズを精密に制御することは、その光学特性を制御する上で極めて重要である。また、SPR により粒子表面に形成される光電場増強場では、有機分子の二光子吸収励起反応が進行することが報告されている。これは、光電場増強場では、低エネルギー(近赤外領域)の光子を利用して、より高いエネルギー(紫外線)を必要とする化学反応の進行が可能であることを示している。これまでに、近赤外領域に SPR 吸収バンドを持つような金属ナノ構造として、ロッド形状やディスク形状、中空構造などが報告されてきた。このうち、中空構造を有する金(Au)ナノ立方体は、これまで置換めつき法により作製されているが、この作製法の場合、金の析出反応と同時にテンプレートに用いた銀(Ag)の溶解反応が進行することから、得られる中空構造の形状を制御することは困難である。結果として、作製した構造体の光学特性を厳密に制御することも困難であった。これに対して、構造テンプレートを用いた電気化学析出法は、適切な前駆体を用いて厳密に析出電位と電気量を制御することにより、テンプレート構造を変化させることなく、析出量を制御して異種金属を析出することが可能である。その結果、厳密に構造制御した複合ナノ粒子や、その複合体からテンプレートを除去することにより、テンプレート構造を厳密に反映した中空ナノ構造が形成することが期待される。

一方、規則的に配列したナノ構造体(金属、半導体、絶縁物質など)は、その構造周期性に応じた異方的な光学特性を発現する。たとえば、球状シリカやポリスチレンビーズなどの最密構造からなるフォトニック結晶は、その構造周期性に依存して、特定の波長の光が透過することを抑制するフォトニックバンドギャップ(ストップバンド)という特異な光学特性を発現する。このような観点から、構造周期性を有する厳密に形状制御された金属ナノ構造体を構築することにより、プラズモン特性とフォトニック結晶の性質をあわせもつ光学デバイスが作製できると考えられる。

これまで、規則的に配列した金属ナノ構造体を作製する手法として、フォトリソグラフィや電子線リソグラフィなどの手法が利用されてきた。しかしながら、これらの手法は、大型かつ高価な装置が必要不可欠であり、一般的に普及することは困難であるとともに、デバイスとして作製される面積(サイズ)が比較的狭いという問題があった。そのため、簡便な作製方法で厳密に構造制御された金属ナノ構造体を作製し、それらを規則的に配列することができれば、金属ナノ構造体をもつ特異な光学特性を有効に利用する光電変換

デバイスの構築が可能となる。

## 2. 研究の目的

本研究では、分子の自己組織化や、コロイド粒子の自己集積化という、熱力学的に安定な方向へ自発的に進行する過程を利用して、金属ナノ粒子をビルディングブロックに用い、テンプレート技術や自己集積を利用するボトムアップ的な手法により、より高次の金属ナノ構造体や周期的に配列した金属構造体を作製し、広い波長領域で光機能を発現させるとともに、これを自在に制御することを目指した。このような観点に基づいて、(1) Ag ナノキューブをテンプレートとした位置選択的電気化学析出による Au ナノフレームの作製、(2) イオン液体へのスパッタ蒸着により作製した Au ナノ粒子の自発集積による Au ナノフレームの作製、(3) 溶媒蒸発にともなうコロイド粒子の自発集積を利用した Au ナノリングアレイの作製を検討した。

## 3. 研究の方法

(1) チオール分子の自己組織化単分子膜により表面修飾した立方体 Ag ナノ構造体(Ag ナノキューブ)をテンプレートとして、金(Au)を電気化学的手法により、その頂点・稜部分に位置選択的に複合化した新規金属複合ナノ構造体(Au-Ag ナノ複合体)を作製する。さらにテンプレートを除去することにより立方体形状中空 Au ナノフレーム構造体を作製する。得られるナノ構造体は、異方性(フレームのアスペクト比)に依存して広い波長領域において局在表面プラズモン共鳴吸収特性を示すことが期待される。

(2) Au と親和性の低い分子(アルキル鎖)、および親和性の高い分子で逐次的に表面微細パターンニングを行った銀(Ag)ナノキューブをテンプレートに用い、イオン液体中でスパッタ蒸着することにより作製した Au ナノ粒子と共分散させ、加熱攪拌することにより、溶媒中に分散した(1)と同様の Au-Ag ナノ複合体を作製した。さらに、テンプレートを除去することにより、Au ナノフレームを作製した。

(3)ゼータ電位を調整したサブマイクロメートルサイズの球状ポリスチレン(PS)と Au ナノ粒子とを含む分散液をガラス基板上に滴下したのち静置することにより、溶媒蒸発にともなう、PS が自発的に二次元最密充填構造を形成する。さらに溶媒蒸発が進行することにより、毛細管現象により個々の PS 粒子の周囲に Au ナノ粒子が自発集積して、Au ナノリング構造を形成した(図 1)。

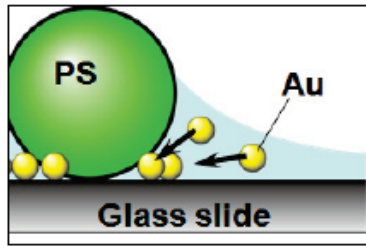


図1 溶媒蒸発に伴うコロイド粒子の自発集積を利用したナノ構造体の作製イメージ。

#### 4. 研究成果

##### (1) Ag ナノキューブをテンプレートに用いる Au ナノフレームの作製

分子の自己組織化により表面を微細パターン化した Ag ナノキューブをテンプレートに用い、キューブの頂点・稜部分に位置選択的に、Au を電気化学析出することにより、Au フレームと Ag キューブが複合化した新規 Au-Ag ナノ複合体を作製することに成功した(図 2)。さらに、この複合体から Ag キューブのみを酸化溶解して、中空骨格構造である Au ナノフレームの作製にも成功した。この方法では、テンプレートサイズによりフレームの長さを、また電析電気量の制御によりフレームの太さを、それぞれ自在に変化させることができることから、近赤外領域にピークを持つ表面プラズモン共鳴バンドの自在な制御が期待される。

本手法では、Au 析出時にテンプレートの溶解が進行せず、また、電析時の電気量を外部から制御できるため、形成するフレームの太さを自在に変化させることが可能である。同様に、テンプレートとなる Ag キューブサイズの見地により、Au ナノフレームの形状は自在に制御可能である。

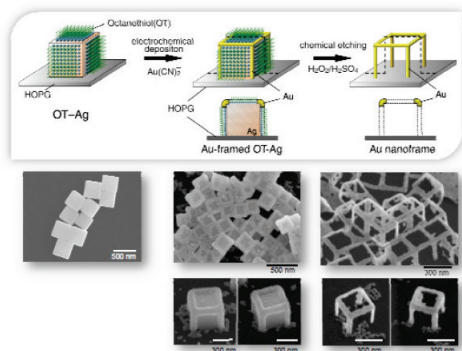


図2 表面修飾した Ag ナノキューブをテンプレートとする Au ナノフレームの作製。

今回提案する中空フレーム状金属ナノ構造体 (Au フレーム) は、可視～近赤外領域に特異的な SPR 吸収バンドを有することが理論計算から得られており、また頂点部分などの尖鋭な構造、およびフレーム部分の異形状に由来して、局所的な電場の増強が期待される。

##### (2) Au ナノ粒子の自発集積による Au ナノフレームの作製

これまでに、蒸気圧の極めて低いイオン液体に対して金属をスパッタ蒸着することにより、ナノサイズの金属および合金微粒子を作製するという、独自のナノ粒子合成法を開発してきた(図 2)。この方法では、液相化学合成法で必要とされる還元剤や安定化剤を加えなくても、イオン液体中に均一に分散した金属ナノ粒子を作製することができる。このようにして作製した Au ナノ粒子と、金との親和性が異なる二種類の分子で表面を修飾した Ag ナノキューブとを、イオン液体中に分散したのち加熱することにより、Au ナノ粒子が位置選択的に Ag キューブ上に集積して Au-Ag ナノ複合体を形成し、さらにテンプレートを除去することにより、溶液中に均一に分散した Au ナノフレームを作製することに成功した(図 3)。

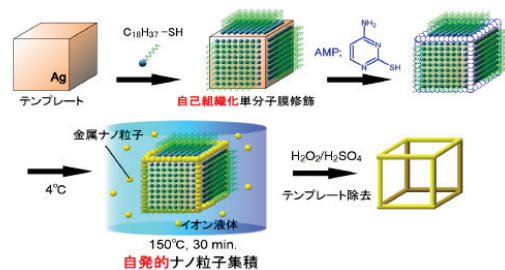
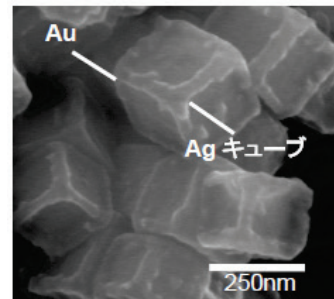


図3 Au ナノ粒子の自発集積を利用する新規



Au-Ag ナノ複合体の作製:(上)作製手順,(下)得られた Au-Ag ナノ複合体の電子顕微鏡像。

##### (3) 溶媒蒸発による粒子の自発集積を利用した Au ナノリングアレイの作製

球状ポリスチレン(PS)と Au ナノ粒子とを含む分散液を基板上に滴下し静置すると、溶媒蒸発にともなって Au ナノ粒子の自発集積が進行し、二次元的に配列した Au ナノリングを作製することができる。透過型電子顕微鏡による観察から、個々のリングは繋がった 1 つのリングではなく、ナノサイズのギャップを持つ粒子がリング状に集積した構造であることがわかった(図 4 挿入図)。このようにして形成する Au ナノ粒子のリング状集積体は、用いる粒子の直径や粒子数比を変化させることにより、形成するリングの太さや内径を

制御することが可能である。この作製方法をうまく改良することにより、周期的に配列したナノリングやスプリットリングの形成に繋がれると期待される。

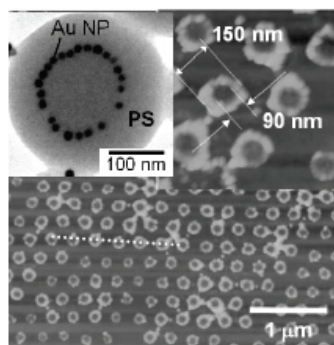


図4 ポリスチレンビーズをテンプレートとしたリング状集積 Au ナノ粒子アレイの AFM 像；ポリスチレンビーズに集積した Au ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像(挿入図)。

## 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5件)

- ① K. Furukawa, T. Kameyama, K. Okazaki, T. Yako, M. Otsuki, Y. Tsuboi, T. Torimoto, Nanoscale Laser Processing of Hollow Silica Microbeads Assisted by Surface Plasmon Resonance of Gold Particles, Chem. Lett., 査読有, 40, (2011) 1411-1413. DOI: 10.1246/cl.2011.1411
- ② T. Torimoto, H. Horibe, T. Kameyama, K. Okazaki, S. Ikeda, M. Matsumura, A. Ishikawa, H. Ishihara, Enhanced Photocatalytic Activity of Cadmium Sulfide Nanoparticle Immobilized on Silica-Coated Gold Particles, J. Phys. Chem. Lett., 査読有, 2 (2011) 2057-2062. DOI: 10.1021/jz2009049
- ③ 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: Chemistry, 査読有, 244 (2011) 244-249. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.02.029
- ④ R. Yasukuni, G. Laurent, K. Okazaki, M. Oki, T. Torimoto, T. Asahi, Modification of excimer emission of perylene dye thin films by single silver nanocubes, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 査読有, 244 (2011) 194-198. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.03.013
- ⑤ K. Okazaki, J. Sakuma, J. Yasui, S.

Kuwabata, K. Hirahara, N. Tanaka, T. Torimoto, Fabrication of Nanoframe Structures by Site-selectively Assembling Gold Nanoparticles on Silver Cubes in an Ionic Liquid, Chem. Lett., 査読有, 40 (2011) 84-86.

DOI: 10.1246/cl.2011.84

[学会発表] (計15件)

- ① K. Okazaki, Electrocatalytic oxidation of ethanol on AuPd alloy nanoparticles prepared by sputter deposition in ionic liquid, 日本化学会第 92 回春季年会, アジア国際シンポジウム, 慶応大学, 神奈川, 2012.03.25. (招待講演)
- ② 岡崎 健一, 新しい光電変換デバイスの創製を目指した金属ナノ構造体の作製, 第1回CSJ化学フェスター2011世界化学年記念大会—新化学技術推進協会(JACI)奨励研究講演会—将来の化学産業を切り拓く先進技術~, 早稲田大学, 東京, 2011.11.14. (招待講演)
- ③ 岡崎 健一, イオン液体へのスパッタ蒸着による金属ナノ粒子の合成と機能材料への応用, 第14回名古屋大学 VBL シンポジウム「キラルナノ化学・ソフトナノ化学、プロセスの新展開」, 名古屋大学東山キャンパス (VBL フロンティアプラザ), 名古屋, 愛知, 2010.11.09. (招待講演)
- ④ 岡崎 健一, 新規金属ナノ構造体の作製とその光化学特性, 第40回東海若手セラミスト懇話会 2010 年夏期セミナー, 下呂温泉山形屋, 岐阜, 2010.07.10. (招待講演)
- ⑤ 岡崎 健一, 電気化学会北海道支部設立 40 周年記念事業「電気化学の可能性を探る—北海道ゆかりの若手研究者」, 北海道大学(理学院大講義室), 札幌, 2010.07.03. (招待講演)

[その他]

ホームページ等

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-K-6/torimoto/index.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

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

### (2)研究分担者なし

### (3)連携研究者なし