

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25年 5月 2日現在

機関番号：13904

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22760539

研究課題名（和文） 酸化物メソポーラス材料を用いた形状制御金属ナノ粒子の3次元規則配置と光・触媒特性

研究課題名（英文） Three-Dimensionally-Arranged Shape-Controlled Metal Nanoparticles on Mesoporous Oxide Templates and the Optical and Catalytic Properties

研究代表者

河村 剛 (KAWAMURA GO)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10548192

研究成果の概要（和文）：規則的な細孔構造を有する酸化物鋳型中で、金属のナノ粒子を析出させる手法に関して研究を行った。析出させる金属には、可視～近赤外の光と相互作用を示す金と銀を用いた。異形状を有する金を一軸配列させることで、波長選択型超薄膜偏光子への応用が可能であることを示した。また、鋳型にチタニアを含有させることで、様々な波長の光と相互作用を示す光触媒の合成に成功した。

研究成果の概要（英文）：Deposition of metal nanoparticles on oxide templates with ordered mesopores was investigated. Gold and Silver nanoparticles which can resonate with visible/near infrared light were deposited on the templates. The possibility of application of unidirectionally aligned anisotropic gold nanoparticles to a wavelength-selective ultra-thin polarizer was unveiled. A photocatalyst that works with light of various wavelengths was successfully prepared by adding titania to the template.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

金、銀、銅のナノ粒子は可視～近赤外の光と共鳴し、局在型表面プラズモン（LSP）を発現することが知られている。このLSPの共鳴波長はナノ粒子の形状や集合状態に依存して大きく変化するため、ナノ粒子の形態制御

を行い、目的のLSP特性を得るための研究が活発に行われている。特に液相法でのナノ粒子の合成では多くの報告があり、精密な形態制御が可能となっている。

しかし、合成したナノ粒子の集合体を規則配

列させるには、粒子の自己組織化を利用する必要があり、その配列パターンには制限が多く、目的のLSP特性を示すナノ粒子集合体を合成することは大変困難である。

2. 研究の目的

金属ナノ粒子の形状制御、配列制御を簡便に達成するため、規則細孔を有するメソポーラス酸化物鋳型を利用する手法を研究した。

これまでの先行研究では、球状ナノ粒子の分散や、棒状、ワイヤー状粒子の合成のためにメソポーラス鋳型が使われていたが、それらをさらに発展させ、棒状などの異方ナノ粒子の形状を制御し、さらにナノ粒子を広範囲で一軸配向させることにより、偏光子や高機能光触媒への応用を検討した。

3. 研究の方法

メソポーラス酸化物鋳型はその目的に応じて、主に二種類を作製し利用した。一つは広範囲に一軸配向した筒状細孔を有する薄膜 SiO_2 とし、もう一方はチタニアナノ結晶を含んだ粉末 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ とした。共に金属アルコキシドを原料とし、ゾルーゲル法により作製した。

得られたメソポーラス鋳型を金または銀のイオンを含んだ溶液に浸し、化学還元または光還元により、鋳型の細孔内に金属を析出させた。金属イオン還元の際に、同時に光酸化を起こすことによって、ナノ粒子の形状制御を試みた。

得られた試料に対して、それぞれ期待される偏光特性もしくは光触媒特性の評価を行った。

4. 研究成果

(1) 波長選択型超薄膜偏光子

表面異方性を持たせたマイカ基板にメソポーラスシリカ膜をゾルーゲルディップ法で成膜することで、広範囲に一軸配向した筒状細孔を有する鋳型の作製に成功した。この鋳型に金ナノ粒子を析出させることで、異形状を有する金ナノ粒子が広範囲で一軸配向した試料を得ることができた。

図1に示すように金ナノ粒子の析出条件を変えることで、ナノ粒子の形状が変化し、LSP特性も変化するため、多様な波長特性を有する偏光子の作製が容易にできることがわかった。また、偏光子の膜厚を100 nmほどまで薄くすることができるため、現在市販され

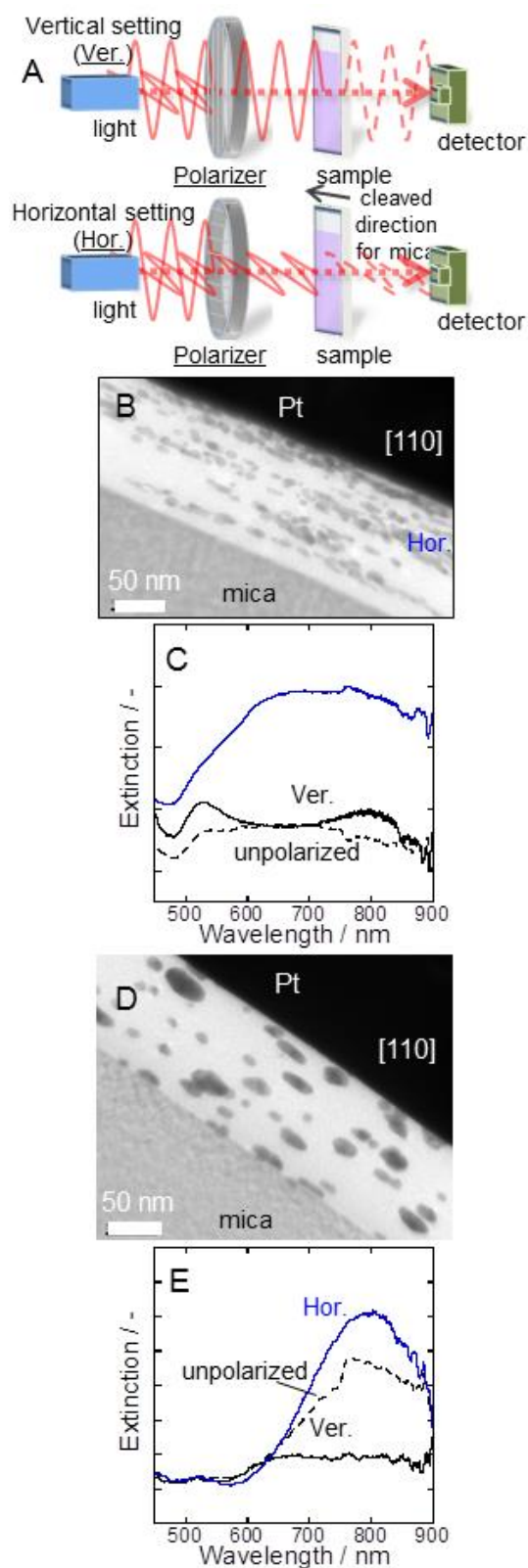


図1 A: 偏光特性評価装置の概略図。B, D: 金ナノ粒子の析出条件を変えて作製した試料の断面TEM像。析出した金ナノ粒子の形状が異なる様子がわかる。C, E: 試料B, Dの偏光透過スペクトル。それぞれ異なる波長範囲で偏光特性を示した。

ている超薄膜偏光子と比べて一桁以上の薄膜化が可能であることも示唆された。

これらの成果は、後述する〔雑誌論文〕の③および〔産業財産権〕にて公開している。

(2)筒状細孔内での銀ナノロッドの長さ制御
筒状の細孔内で金属イオンを還元析出させると、一次元ナノ粒子が形成するが、その長さを精密に制御することは大変困難である。本研究では、鋳型にチタニアナノ結晶を添加し、金属種に銀を採用することで、チタニア/銀間での電子移動を利用した銀ナノロッドの長さ制御を試みた。

図2に示すように、長い銀ナノロッドがLSPを示す光を当てた場合、LSPが励起された長い銀ナノロッドのみが解離して短くなることを確認した。これを利用して、各種波長の

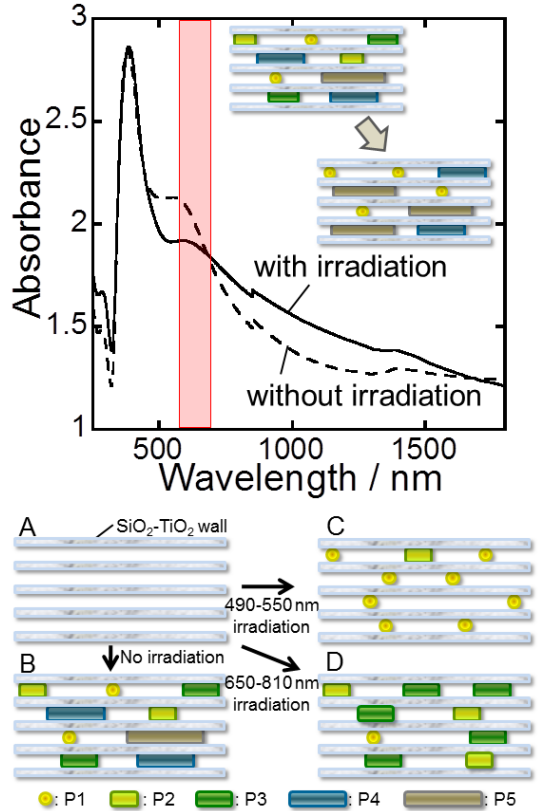


図2 上図: 種々の長さの銀ナノロッドが析出した試料に550-690 nmの波長の光を照射した場合の拡散反射スペクトルの変化と、その際の銀ナノロッドの形状変化を示したイラスト。照射された光でLSPが励起される特定の長さの銀ナノロッドのみが解離し、その他の銀ナノロッドが成長している。下図: 各種波長を有する光を照射しながら銀ナノロッドを成長させた場合のナノロッド形状のイラスト。LSPが励起される長さ以下の銀ナノロッドのみを析出させることができる。

光を照射することで、照射された光ではLSPを発現しない銀ナノロッドのみを「生き残らせる」ことができ、それにより銀ナノロッドの長さ制御をする手法を提案できた。

この成果は、後述する〔雑誌論文〕の④にて主に公開している。

(3)多様な波長の光で機能する光触媒
チタニアナノ結晶を含むメソポーラス鋳型に金ナノ粒子を析出させることで、紫外光照射下では、チタニア/金界面でのショットキー障壁によりチタニアの光触媒能が向上し、可視光照射下では、金ナノ粒子のLSPによる光吸収に基づく光触媒反応が進行する材料を合成した。

また図3に示すように、可視光照射下での光触媒反応は多段階を経る特異なものであることを明らかとした。

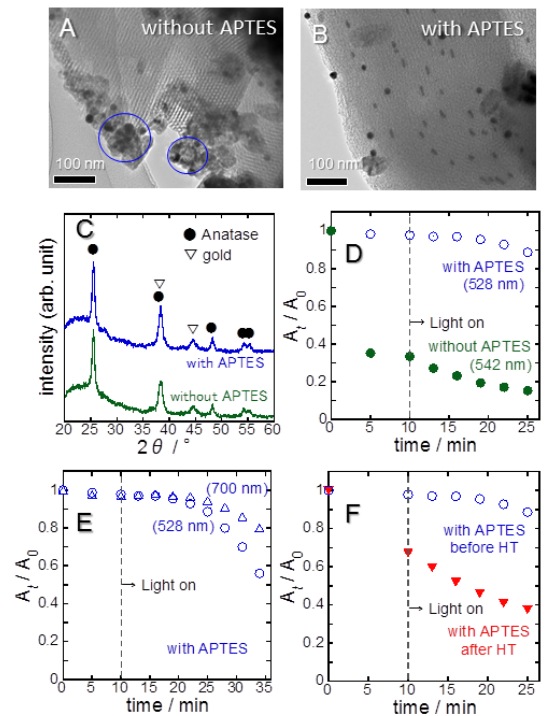


図3 A,B: 鋳型の内壁をアミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) で修飾した試料としていない試料のTEM像。析出する金ナノ粒子の形状が異なることがわかる。C: 試料のXRDパターン。チタニア結晶(アナターゼ)と金結晶が存在していることがわかる。D,E,F: メチレンブルー消色反応の経時観察結果。APTESなしの試料では、光照射開始後にメチレンブルーの吸光度が指数関数的に減少したが、APTESありの試料の場合、APTESを熱処理で分解除去しないと指数関数的現象が見られなかった。

この成果は、後述する〔雑誌論文〕の①にて主に公開している。

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 11 件)

- ① Go Kawamura, Teruhisa Okuno, Hiroyuki Muto and Atsunori Matsuda, “Visible-Light-Induced Photocatalysis of 2D-Hexagonal Mesoporous SiO₂-TiO₂ Deposited with Au Nanoparticles,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Accepted. 査読有
- ② Go Kawamura, Masayuki Nogami and Atsunori Matsuda, “Shape-Controlled Metal Nanoparticles and their Assemblies with Optical Functionalities,” *J. Nanomater.*, **2013**, 631350_1-17 (2013). DOI: 10.1155/2013/631350, 査読有
- ③ Go Kawamura, Ikuo Hayashi, Hiroyuki Muto and Atsunori Matsuda, “Anisotropically Assembled Gold Nanoparticles Prepared Using Unidirectionally Aligned Mesochannels of Silica Film,” *Scripta Materialia*, **66**, 479-482 (2012). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2011.12.023, 査読有
- ④ Go Kawamura, Mai Murakami, Teruhisa Okuno, Hiroyuki Muto and Atsunori Matsuda, “Length Control of Ag Nanorods in Mesoporous SiO₂-TiO₂ by Light Irradiation,” *RSC Adv.*, **1**, 584-587 (2011). DOI: 10.1039/C1RA00317H, 査読有

〔学会発表〕(計 22 件)

- ① Go Kawamura, “Liquid phase synthesis of morphology-controlled metal

nanoparticles and their assemblies (Invited Talk)”, Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia (2012. 3. 11-14)

- ② 河村剛、「金属ナノ粒子の合成と非晶質マトリックスとの複合化 (依頼講演)」、第 44 回ガラス部会夏季若手セミナー、pp. 53-61、京都 (2012. 8. 1-3).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 光デバイス用偏光子およびその製造法
発明者: 河村剛、林育生、村上舞、松田厚範、武藤浩行

権利者: 国立大学法人豊橋技術科学大学
種類: 特許

番号: 出願番号 2011056086

出願年月日: 2011 年 3 月 15 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://ion.ee.tut.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河村 剛 (KAWAMURA GO)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 10548192

(2) 研究協力者

松田 厚範 (MATSUDA ATSNORI)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 70295723