

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19083

研究課題名（和文）量子ドットを用いる次元ハイブリッド集積体の創製と量子・光システム開拓

研究課題名（英文）Preparation of Quantum Dot Hybrid Arrays for the Application to Light Conversion Systems

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

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：イオン液体表面に金属を逐次的にスパッタ蒸着することで、金属-半導体複合ナノ粒子からなる単粒子膜を作製した。まず、イオン液体にAuをスパッタ蒸着して、Auナノ粒子単粒子膜を液体表面に作製した。これにNiをスパッタ蒸着して空気酸化し、Au-NiO<sub>x</sub>複合ナノ粒子単粒子膜とした。水平付着法によってグラッシーカーボン電極基板に写し取り、Au-NiO<sub>x</sub>複合ナノ粒子単粒子膜のサイクリックボルタモグラムを測定した。Au表面の酸化皮膜の還元ピークに加えて、Ni(II)のNi(III)への酸化ピークが観測された。このことから、Au-NiO<sub>x</sub>金属-半導体複合ナノ粒子からなる単粒子膜の生成が確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属・半導体からなるナノ粒子は、サイズや形状に依存して物理化学特性が大きく異なる。さらにナノ粒子を異なる材料と複合化させると、ナノ粒子の形状を維持したまま特性を変調でき、触媒活性・光特性の向上を目指して活発に研究されている。本研究では、従来の液相化学合成法とは異なるイオン液体/金属スパッタ蒸着法を用い、新たな複合ナノ粒子の合成法を確立した。さらに得られた複合ナノ粒子の自己組織化による単粒子層形成を確認できた。この方法をさらに発展させることで、従来法では作製困難な複合ナノ粒子集積体が作製できるようになり、新たな機能材料開発の手法になると期待される。

研究成果の概要（英文）：A monolayer film composed of metal-semiconductor composite nanoparticles was fabricated by sequentially sputter-depositing metals onto an ionic liquid surface. At first, Au was sputter-deposited onto the ionic liquid, forming a monolayer film of Au nanoparticles on the liquid surface. Subsequently, Ni was sputter-deposited onto this film and then air-oxidized to produce a monolayer film of Au-NiO<sub>x</sub> composite nanoparticles. This film was transferred onto a glassy carbon electrode substrate using a horizontal deposition method. The cyclic voltammogram of the Au-NiO<sub>x</sub> composite revealed an oxidation peak corresponding to the oxidation of Ni(II) to Ni(III), in addition to the reduction peak of the AuO<sub>x</sub> monolayer on the Au surface. This confirms the formation of a monolayer film composed of Au-NiO<sub>x</sub> metal-semiconductor composite nanoparticles using a method involving sequential metal sputtering onto an ionic liquid.

研究分野：電気化学

キーワード：イオン液体 金属スパッタリング 単粒子層 複合ナノ粒子 金属-半導体複合体

## 1. 研究開始当初の背景

サイズが 10 nm 以下の半導体ナノ粒子は、バルク材料とは異なった物理化学特性を示し、その新たな光機能の開拓が活発に行われている。さらにこの粒子を構成要素として、規則的に配列させてナノ粒子集積体とすると、近接したナノ粒子間の電子的相互作用やエネルギー移動が容易に起こるために、新たな光化学特性の発現が報告されている。

半導体ナノ粒子の特性を変調させるための手法の 1 つに、ナノ粒子をそれとは異なる材料と複合化させて複合ナノ粒子とする方法がある。この方法では、元の半導体ナノ粒子の形状を維持したまま特性を変調することができるために、触媒活性・光特性の向上を目指して半導体ナノ粒子と金属ナノ粒子の複合化など、様々な組成・形状をもつ複合ナノ粒子の合成と物性評価の研究が活発になされている。また、金属と半導体を接合させた複合ナノ粒子を構成単位としてナノ粒子集積体を作製することができれば、粒子中の金属-半導体ヘテロ接合に由来する特異な物理化学特性が現れると期待される。しかしこれまでのナノ粒子集積体の研究の多くは、単一成分からなるナノ粒子が用いられてきた。これは、液相化学合成法で作製した複合ナノ粒子を集積化させる場合には、粒子の異方性/配向性を揃えて集積化することが困難であるためである。

一方で、私たちの研究グループでは、これまでに世界に先駆けて、イオン液体に減圧下で金属スパッタ蒸着を行い、単分散な金属ナノ粒子を高精度に作製することに成功した(イオン液体/金属スパッタ蒸着法)(1, 2)。この手法は、物理的な合成法であり、何ら安定化剤を添加する必要がなく、さらに副生成物を生じない非常にクリーンな方法である。さらにこの手法を、ヒドロキシル基を持つイオン液体に適用することで、イオン液体表面に金属ナノ粒子が二次元的に配列したナノ粒子単粒子膜を 1 段階で作製できることを報告している(3, 4)。

## 2. 研究の目的

本研究では、イオン液体/金属スパッタ蒸着法を用い、金属-半導体などのヘテロ接合を粒子内部にもつ複合ナノ粒子を作製し、その二次元的集積体である単粒子膜を簡便に合成する手法を開発する。さらに、それを電極上に固定し電気化学特性を評価することで、金属-半導体ナノ粒子集積体の特異な触媒活性の解明を目指す。

## 3. 研究の方法

水酸基を持つイオン液体である 1-(2-ヒドロキシエチル)-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートガラス基板上に塗布し、Au をスパッタ蒸着することで Au ナノ粒子単粒子膜をイオン液体表面に形成させた。さらにイオン液体表面に形成された Au ナノ粒子膜上に Ni をスパッタ蒸着したのち、Ni を部分的に空気酸化することにより、Au-NiO<sub>x</sub> 複合ナノ粒子からなる単粒子膜を作製した。得られたナノ粒子膜を、水平付着法によってグラッシーカーボン電極に転写し、0.1 M 尿素を含む 0.1 M KOH 水溶液中でサイクリックボルタモグラムを測定することで、電極触媒活性を評価した。

#### 4. 研究成果

イオン液体上に形成された Au ナノ粒子単粒子膜は、青色に呈色し、ブロードな表面プラズモン共鳴 (LSPR) ピークが 580 nm に観察された。この単粒子膜上に Ni を 2 分間スパッタ蒸着した後では、膜の色が赤紫色に変化し、LSPR ピークが 550 nm に短波長シフトした。さらに Ni スパッタ蒸着時間を長くすると、ナノ粒子膜が赤紫から茶色へと変化し、LSPR ピークが消失した。これは Au 粒子表面に Ni が付着し、Au 粒子の LSPR ピーク強度が減少したことを示す。TEM 観察から、Au ナノ粒子単粒子膜では、粒径 4.6 nm の Au ナノ粒子が密に配列した構造であることが確認できた。一方、Ni スパッタ蒸着後の単粒子膜の TEM 観察では、Ni スパッタ蒸着時間の増加とともに、複合ナノ粒子単粒子膜内のナノ粒子サイズが増大し、もとの Au ナノ粒子よりも 0.7~2.2 nm だけ平均粒径が大きくなった。また、複合ナノ粒子単粒子膜の Ni 含有率は Ni スパッタ時間の増加と共に単調に増加した。得られた複合ナノ粒子単粒子膜の XPS 測定を行ったところ、Ni(0)に帰属されるピークはほとんど見られず、Ni(II)および Ni(III)のピークが観測された。これらの結果から、スパッタされた Ni 原子が Au ナノ粒子単粒子膜中の個々の Au 粒子表面に付着して NiOx 半導体シェル層を形成したことが示唆される (図 1a)。

得られた Au-NiOx 複合ナノ粒子単粒子膜をグラッシーカーボン電極に担持した。Ni の電気化学活性表面積 (ECSA) を求めるために、尿素を含まない塩基性水溶液中でサイクリックボルタモグラムを測定したところ、Au 表面の酸化皮膜の還元ピークに加えて、Ni(II)の Ni(III)への酸化ピークが観測された。このことから、Au-NiOx 金属-半導体複合ナノ粒子からなる単粒子膜の生成が確認できた。Ni の ECSA は、Ni(II)の酸化ピークから求めた。

次に、Au-NiOx 複合ナノ粒子膜の塩基性の尿素水溶液中における尿素酸化に対する電極触媒活性を評価した (図 1b)。図 2 は、異なる Ni 含有量 ( $f_{Ni}$ ) をもつ Au-NiOx 複合ナノ粒子単粒子膜 ( $f_{Ni}$ : 0.88, 0.52) のサイクリックボルタモグラムである。比較として、カーボンブラック (CB) に担持した NiOx ナノ粒子を用いた。電流値は、触媒表面に存在する Ni サイトの ECSA で規格化した。いずれの触媒でも、0.45 V vs

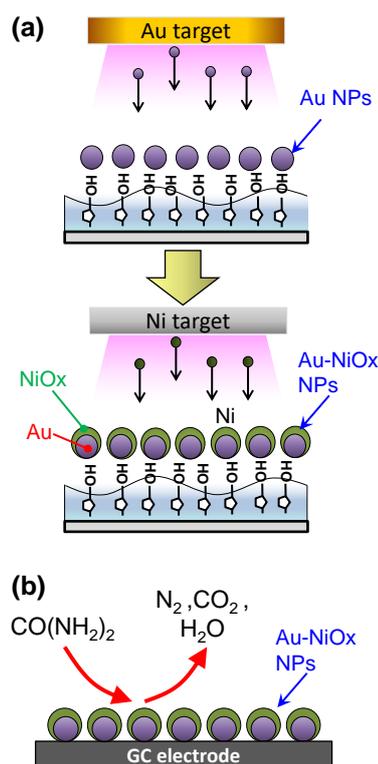


図1 (a) ヘテロ接合をもつ Au-NiOx 複合ナノ粒子単粒子膜の作製法。(b) Au-NiOx 複合ナノ粒子膜による尿素酸化の電極触媒活性評価の模式図。

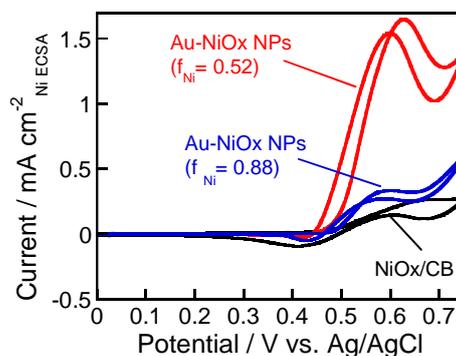


図2 Ni 含有率の異なる Au-NiOx 複合ナノ粒子膜 ( $f_{Ni}$ =0.88, 0.52) による尿素酸化のサイクリックボルタモグラム。比較として、NiOx 担持 CB 触媒を用いた。

Ag/AgCl よりも正電位側で、尿素酸化電流が観察された。Au-NiO<sub>x</sub> 複合ナノ粒子膜の Ni 含有率を 0.88 から 0.52 に減少させると尿素酸化による電流値は増大し、 $f_{Ni} = 0.52$  の Au-NiO<sub>x</sub> 複合ナノ粒子膜の尿素酸化に対する電極触媒活性は NiO<sub>x</sub> ナノ粒子より 7.9 倍も高くなった。このことは、Au-NiO<sub>x</sub> ヘテロ接合形成によって、Ni 原子から Au 原子への電子移動が生じ、表面の Ni サイト上での尿素酸化活性が向上したためと考えられる。

さらに本研究では、イオン液体/金属スパッタ蒸着法を用い、化合物半導体量子ドットを分散させたイオン液体を作製することにも成功した。イオン液体表面に自己組織化的に形成された Au ナノ粒子単粒子膜を足場とする本手法を用いると、様々な半導体量子ドットを逐次的に Au ナノ粒子上に析出させることができ、異方形状をもつ金属-半導体量子ドット単粒子膜が簡便に作製できるであろう。得られる複合ナノ粒子単粒子膜は、現時点でその配向異方性を確認することができていないものの、電極基板上に容易に積層することができた。本手法は、新たな光・電子機能材料の創製のための有用な手法となるに違いない。

#### 参考文献：

- (1) T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, and S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 243117 (2006).
- (2) K. Akiyoshi, Y. Watanabe, T. Kameyama, T. Kawawaki, Y. Negishi, S. Kuwabata and T. Torimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 24335-24344 (2022).
- (3) D. Sugioka, T. Kameyama, S. Kuwabata, and T. Torimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17(19)**, 13150-13159 (2015).
- (4) D. Sugioka, T. Kameyama, S. Kuwabata, T. Yamamoto, and T. Torimoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** (17).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yu Yao, Tetsuya Tsuda, Tsukasa Torimoto, and Susumu Kuwabata	4. 巻 23
2. 論文標題 Electrocatalyst Fabrication Using Metal Nanoparticles Prepared in Ionic Liquids	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Chemical Record	6. 最初と最後の頁 e202200274
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/tcr.202200274	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsukasa Torimoto, Tatsuya Kameyama, Taro Uematsu, and Susumu Kuwabata	4. 巻 54
2. 論文標題 Controlling optical properties and electronic energy structure of I-III-VI semiconductor quantum dots for improving their photofunctions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 100569
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jphotochemrev.2022.100569	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazutaka Akiyoshi, Yumezo Watanabe, Tatsuya Kameyama, Tokuhisa Kawawaki, Yuichi Negishi, Susumu Kuwabata and Tsukasa Torimoto	4. 巻 24
2. 論文標題 Composition control of alloy nanoparticles consisting of bulk-immiscible Au and Rh metals via an ionic liquid/metal sputtering technique for improving their electrocatalytic activity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 24335 ~ 24344
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2CP01461K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Tsukasa Torimoto
2. 発表標題 Preparation of Group I-III-VI-based Quantum Dots with Less Toxicity and Their Photofunctions
3. 学会等名 INSPINSA2022 (The 12th International Seminar on New Paradigm and Innovation on Natural Sciences and its Application) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤 由実, 秋吉 一孝, 亀山 達矢, 桑畑 進, 鳥本 司
2. 発表標題 イオン液体 / 金属スパッタ法によるコアシェル構造 Au@Ni ナノ粒子の作製と組成に依存する尿素酸化活性
3. 学会等名 第73回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鳥本 司
2. 発表標題 サイズ・組成により自在に制御できる多元量子ドットの光機能
3. 学会等名 電気化学会第90回大会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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