

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23710117

研究課題名(和文)動的相分離溶液を反応場として作製した金ナノ四角プレートの光学特性及び触媒能評価

研究課題名(英文)Optical properties of gold nano-square plates synthesized in dynamic phase separating media of 2-butoxyethanol water

研究代表者

梶本 真司(Kajimoto, Shinji)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80463769

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：相分離過程にある溶液を反応場としたレーザー誘起光還元反応によって作製した金ナノ四角プレートについて、その生成メカニズムと光学的性質について調べた。レーザー光の照射時間依存性、及び遅延時間依存性から溶液中に存在する相のサイズによって金ナノ四角プレートの成長が制御され、サイズの均一性が比較的保たれたまま、レーザー光の繰り返し照射によって成長することが分かった。また、電子顕微鏡と暗視野顕微鏡を用いて、同一の金ナノ四角プレートを観測することによって、配向やサイズの違いによる金ナノ四角プレートの散乱スペクトルの変化について考察した。

研究成果の概要(英文)：The formation and growth mechanism and the optical property of gold nano-square plates synthesized via laser-induced photo-reduction gold ions in dynamic phase separating media were investigated. Phase separation was initiated by a nanosecond IR pulse, and after certain delay time, a UV pulse was introduced to induce photo-reduction in phase separating media, leading the formation of gold nanostructures. Based on the irradiation time and delay time dependence of the size distribution of gold nano-square plates synthesized, we concluded that the growth process of nano-squares by repetitive irradiation of IR and UV pulses was governed by the size of nanophases during phase separation. Optical properties of gold nano-square plates were also investigated. By taking SEM images, dark field images and scattering spectra of the same nanostructures, the size and orientation dependence of optical property was determined.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学/ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：金ナノ構造体 レーザー合成 相分離 反応場

### 1. 研究開始当初の背景

(1) いくつかの混合溶液は、下部臨界点を持ち、温度の上昇に伴って均一な1相から異なる2相に相分離することが知られている。このような混合溶液に高強度の近赤外レーザーパルス照射を照射し、急激に溶液温度を上昇させると、相分離が誘起され、分子レベルの溶液構造の再構築や巨視的な相の生成・成長過程を含む相分離過程を観測することが出来る。我々はこれまでに、このようなレーザー誘起相分離過程における分子の集団的挙動の解明を目指して研究を進めてきた。特に、ラマン分光法等の時間分解実験の結果から、相分離初期過程における異種分子間の水素結合の解離ダイナミクスの観測に成功している。(例えば、J. Hobley, S. Kajimoto, et al., Phys. Rev. E 73, No.011502 (2006)や J. Hobley, S. Kajimoto, et al., J. Phys. Chem. B 107, 11411-11418 (2003)など)。これらの結果から、温度ジャンプ後1 $\mu$ s程度の時間をかけて溶液内の分子集団が平衡濃度に達した相を形成し、その後はそのサイズだけが時間とともに成長する様に相分離が進むことが分かってきた。光学顕微鏡上では数10 $\mu$ sから数msまでかけて、数100nmから10 $\mu$ m程度までべき乗則に従いながら成長する様子が観測されている。このような動的に相分離過程にある溶液を反応場として金イオンの光還元反応を誘起することにより、他の合成方法では類を見ない1辺200nm程度、厚さ30nm程度の四角い金ナノプレートが再現よく得られることが分かった。また、近赤外光パルスと紫外光パルスの遅延時間を変えることによって得られるナノ四角形の大きさが変化することが分かっていった。しかし、このようなナノプレートの生成過程についてはよく分かっておらず、またその性質についても分かっていなかった。

(2) ナノメートル程度の大きさを持った金属微粒子は金属原子単体ともバルクの金属とも異なる性質を持つことが知られている。特に、金や銀等のナノ微粒子は表面プラズモン共鳴に由来した、可視光領域の光との相互作用によってバルクの金属では見られない光学的性質を示す。表面プラズモン共鳴の共鳴波長や共鳴の大きさはナノ粒子のサイズや形状に大きく依存することから、その性質の制御を目的としてこれまでに多くのサイズや構造を制御した選択的なナノ構造体の作製法が提案され、実際にセンサー等として応用されている。また、金属ナノ粒子はバルクの金属に比べて表面の割合が多いことからバルクでは見られない触媒能を持つことも知られている。特に、特定の結晶面を持ったプレート状のナノ粒子は触媒能を持つことが期待される。

(3) 金ナノ構造体以外にも、銀や白金等のナノ構造体についても様々な作製法が提案され、様々な形状や大きさを持ったナノ粒子が作製され、それぞれの性質や応用について

多くの研究がなされている。金ナノ粒子と同様に還元剤を用いた化学反応による合成方法の他に、紫外光によって光化学的に作製する方法も提案されているが、その多くが表面の保護剤として界面活性剤やポリマー分子を含んだ溶液中での合成方法であった。そこで、白金イオンに対しても金と同様に相分離過程にある溶液中で光誘起還元反応を誘起することによって界面活性剤等の保護剤を含まない溶液中での構造制御を試みた。

### 2. 研究の目的

パルスレーザー誘起相分離過程の初期に現れる溶液内微小相を反応場として金イオンの還元反応を行うと、これまでに報告例のない金四角プレート等の新奇ナノ構造体を得られる。本研究では、得られた金ナノ四角プレートの分光学的な物性評価を行う。特に、電子顕微鏡と光学顕微鏡を用いて同一の粒子を観測することによって、粒子の形状・サイズ、及び配向と光学的性質について考察する。また、その成長過程についても種々の顕微手法や分光手法を用いて考察する。特に、レーザー光の照射時間依存性からパルス光の繰り返し照射によるナノ構造体の成長について考察し、その自己触媒的な成長メカニズムについて考察する。

さらに、白金イオン等の金イオン以外の溶質に対しても同様に、相分離過程にある溶液中での光化学反応によって、種々の金属ナノ構造体を作製し、それらについても同様に光学特性・触媒能評価を行い、新奇な性質を持ったナノ構造体の探索を行う。

### 3. 研究の方法

(1) 相分離過程にある溶液を反応場とした際の金ナノ四角プレートの生成及び成長過程を観測するために、レーザー光照射時間の変化によるナノ粒子のサイズ・形状の変化を電子顕微鏡によって観測した。試料には2-ブトキシエタノール(2BE)と水の混合溶液に塩化金酸カリウムを溶かして用い、相分離過程は、ナノ秒近赤外光照射によって誘起した。近赤外光照射後、一定の遅延時間において紫外光パルスを照射し、相分離過程にある溶液中で金の還元反応を誘起し、金のナノ構造体を得た。試料はフローセル中を循環させ、照射時間を変化させながら、それぞれの照射時間において得られる生成物を電子顕微鏡等で観測し、その成長の様子を調べた。生成物へのレーザー照射をさける時には試料の循環をやめ、2つのピーカーを用意し、一方のピーカーから他方のピーカーへの流路の途中にフローセルを設置し、レーザー光を照射した。

また、溶媒となる2BEと水の混合比率を変化させながら、塩化金酸カリウム溶液に紫外光パルスを照射し、それぞれの混合溶液における生成物を同様に電子顕微鏡で確認した。(2) 2BE-水混合溶液における光還元反応に

よる金ナノ粒子生成の初期生成物とそのダイナミクスを観測するために、過渡吸収実験を行った。光還元反応はナノ秒紫外光パルスを用いて誘起し、マイクロ秒フラッシュランプを白色光源としてナノ秒、及びマイクロ秒オーダーの吸収スペクトルの変化をモノクロ分光器および光電子像陪観を用いて観測した。また、溶媒の混合比の違いによる反応中間体の寿命の違いから反応過程における溶媒の効果について考察した。

(3) 得られた金ナノ四角プレートの光学的性質を調べるために、暗視野顕微鏡下で散乱スペクトルを測定した。特に、孤立した金ナノ構造体の形状や配向を走査型電子顕微鏡によって確認した後に、光学顕微鏡下で同一の粒子を観測することによって、粒子の形状とその配向について調べた。

(4) 2BE-水の混合溶液に白金イオンを溶質として加え、金イオンの場合と同様に、相分離過程にある溶液中において光還元反応を誘起することによって、白金ナノ粒子の作製を試みた。溶液の相分離過程はナノ秒近赤外パルスによって誘起し、その後一定の遅延時間において、266 nmの紫外光パルスを照射することによって白金ナノ粒子を得た。特に、得られたナノ粒子の発光特性について蛍光スペクトル、及び励起スペクトルから考察した。

#### 4. 研究成果

(1) これまでの報告ではナノ粒子の生成量を増やすために溶液をフローセル中に循環させながら、近赤外光と紫外光を繰り返し照射していた。この場合、生成した金ナノ構造体が循環することで、繰り返し赤外光パルスと紫外光パルスを照射される可能性がある。このようなレーザーパルスの繰り返し照射の影響を考察するために、まずレーザー光の繰り返し照射を防ぐために、試料溶液の循環をやめ、レーザー照射後の生成物を含む溶液をビーカーの中にためるようにした。Fig. 1に繰り返し照射が起こらないような条件下で得られた金ナノ四角プレートのSEM画像を示す。5  $\mu$ s遅延時間をつけた近赤外光パルスと紫外光パルスを用いることによって、相分離過程にある溶液を反応場とした。

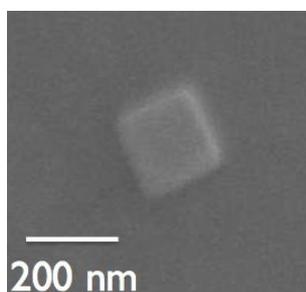


Fig.1 相分離過程にある溶液を反応場として

得られた金ナノ四角プレート。

(遅延時間:5  $\mu$ s, 繰り返し照射なし)

繰り返し照射なしの条件でも、金四角ナノプレートが得られたが、その1辺の長さは75–100 nm程度であり、30分間繰り返し照射した際に得られるナノ四角プレートに比べて、ずっと小さかった。また、溶液を循環させながら繰り返し照射した場合には、遅延時間によって得られるナノ四角プレートの大きさが変化したのに対して、繰り返し照射がない場合には遅延時間によらず、100 nm程度の金ナノ四角プレートが得られた。これらの結果から、相分離過程にある溶液は金ナノ四角プレートの生成過程ではなく、繰り返し照射によるナノ粒子の成長過程に影響を与え、サイズの制御を可能にしていると考えた。

繰り返し照射による金ナノ四角プレートのサイズ変化を観測するために、試料を循環させながら近赤外光パルスと紫外光パルスを繰り返し照射しながら、それぞれの照射時間において得られた金ナノ四角プレートをSEMで観測した。遅延時間を5  $\mu$ sとした際のそれぞれの照射時間におけるサイズ分布をFig.2に、遅延時間を3  $\mu$ sとした際の結果をFig.3に示す。図に示したように、照射時間が短い際には、遅延時間によらず、75 nm程度の金ナノ四角プレートが得られた。この生成物のサイズは、上で示した繰り返し照射なしの結果とよく一致したことから、10分程度までの照射時間が短い場合には繰り返し照射の効果が無視でき、一度のレーザーパルスの照射によってナノ粒子が主に得られていることが分かる。遅延時間が5  $\mu$ sの時には、照射時間が徐々に長くなると得られる金ナノ四角プレートが徐々に大きくなり、30分程度の照射時間で150 nm程度の金ナノ四角プレートが、120分程度の繰り返し照射によって300 nm程度の金ナノ四角プレートが得られた。一方、遅延時間を3  $\mu$ sとした際には、照射時間が15分を超えると75 nm程度の金ナノ四角プレートの割合が徐々に減少し、数100 nmから数  $\mu$ m程度と大きな金四角プレートが得られた。

これらの結果から、遅延時間を5  $\mu$ sとした際には、パルスレーザーの繰り返し照射に伴う金ナノ四角プレートの成長が相分離過程の溶液構造によって制御され、その結果としてサイズの均一性をある程度保ちながら段階的に徐々にせいちょうしていることが分かった。一方、遅延時間を3  $\mu$ sとした際には、このような溶液構造による金ナノ四角プレートの成長制御が見られず、初期のレーザー照射によって生成した75 nm程度の金ナノ四角プレートに再びレーザーパルスが照射されることによって、数100 nmから数  $\mu$ mへと爆発的に成長したと考えられる。これまでのラマン分光法を用いた実験結果から、遅延時間1  $\mu$ s以降は平衡濃度に達したそれぞれの相がその濃度を保ちながら、空間的なサイズを成長させることで相分離が進むと考えられることから、この遅延時間の違いによる段階的な成長、あるいは爆発的な成長の違い

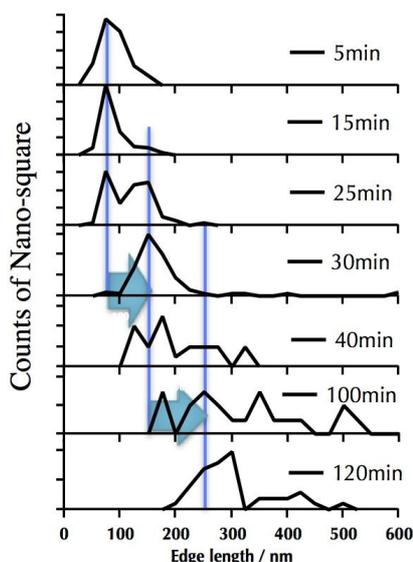


Fig.2 遅延時間を 5  $\mu$ s とした際の各照射時間において得られた金ナノ四角プレートのサイズ分布

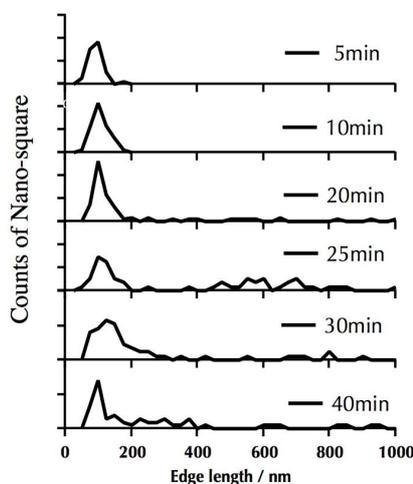


Fig.3 遅延時間を 3  $\mu$ s とした際の各照射時間において得られた金ナノ四角プレートのサイズ分布

は相のサイズに起因すると結論づけた。つまり、相分離過程に溶液中で金ナノプレートに紫外光パルス照射することによって、ナノ粒子を含む、相のサイズによってナノ四角プレートの成長速度が変化すると考えた。また、金ナノ四角プレートの表面は金(100)面であり、溶液中には保護剤が含まれていなかったことから金ナノ四角プレートの表面は2BE分子が吸着しており、金(100)面を保護していると考えて、金ナノ四角プレートの成長メカニズムについてモデルをたてて考察した。  
 (2)2BE水混合溶液中における金ナノ四角プレートの生成初期過程を調べるために、紫外光照射による過渡吸収スペクトルを測定した。Fig.4に355nmのナノ秒紫外光パルス照

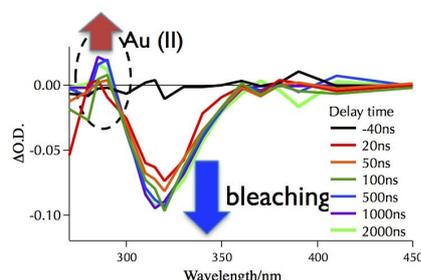


Fig.4 355 nm 紫外光パルス照射による過渡吸収スペクトル (2BEのモル分率: 0.026)

射後各遅延時間における溶液の過渡吸収スペクトルを示す。紫外光パルスの照射によって300 nmから360 nmにかけて、塩化金酸イオンのMLCTバンドのブリーチングが観測された。また、280 nm付近にはAu(II)に由来する新しい吸収バンドが観測された。塩化金酸イオンの光還元を経たナノ粒子生成では、このAu(II)の不均化反応によってAu(I)を経て、ナノ粒子が生成すると考えられている。金イオンの濃度を一定として、いくつかの2BEと水の混合比の溶液に対して過渡吸収強度を行った結果から、臨界濃度の混合溶液では反応速度が遅いことが分かった。これは、アルコールの濃度増加による溶液の粘性の増加によって不均化反応が遅くなったためと考えた。この結果と、各混合比の溶液における金ナノ四角プレートの収量の比較から、相分離過程にある溶液中では形成した水相においてAu(II)の不均化反応を経て、金ナノ四角プレートが生成したと考えた。

また、一旦溶液中に金ナノ四角プレートが生成すると、溶液内には保護剤となり得る界面活性剤分子が含まれていないことから、溶媒である2BE分子が金(111)表面に吸着しており、それが異方的な成長を助けていると考えられる。このことから、金ナノ四角プレートを含む溶液中に再び、近赤外光が照射され、相分離が開始すると、金ナノ四角プレートに吸着した2BE分子が2BE相の核として働き、金ナノ四角プレートを中心として2BE相が成長すると考えられる。この結果、相のサイズがある程度大きくなると水相に溶ける金イオンの供給がなくなり、金ナノ四角プレートの成長が制限されると考えられる。一方、遅延時間が短く、相分離開始後間もない時に紫外光パルスが照射されると、2BE相があまり成長していないために水相からの金イオンの供給が制限されず、爆発的な成長が起こったと考えられる。このように過渡吸収分光法、及び生成物の照射時間、遅延時間依存性から紫外光パルスの繰り返し照射による金ナノ四角プレートの成長過程について考察した。  
 (3)遅延時間を3  $\mu$ sとして相分離過程にある溶液中で作製した金ナノ四角プレートのSEM画像をFig.5に示す。また、同領域を暗視野光学顕微鏡によって観測した結果を

Fig.6 に示す。

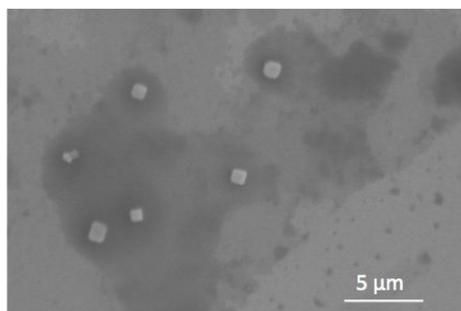


Fig.5 相分離過程にある溶液中において作製した金四角プレートのSEM画像

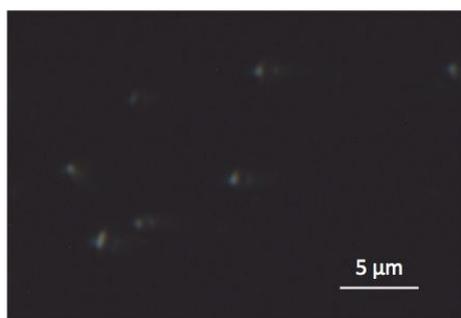


Fig.6 金ナノ四角プレート暗視野顕微鏡画像 (Fig.5 と同一の観測領域)

このように光学顕微鏡と電子顕微鏡を用いて、同一のナノ構造体を観測することによって、光学顕微鏡では直接観測できないナノ粒子の構造、及び配向によって金ナノ四角プレートの光学的な性質の違いについて考察した。さらに、それぞれの粒子について散乱スペクトルを測定することによって、サイズや配向に応じて 500 nm から 700 nm の可視領域にプラズモン共鳴バンドに由来する散乱ピークが存在することが分かった。さらにそれらのピークの偏光依存性から形状とプラズモンバンドの関係について考察した。

(4) 塩化白金酸イオンを含む混合溶液を試料として、相分離過程にある溶液中に紫外光パルス照射することにより光還元反応を誘起し、白金ナノ構造体の作製を試みた。塩化白金酸イオンの光還元反応を誘起する紫外光パルスとして Nd:YAG レーザーの第四高調波 (266 nm) を用いた。試料を循環させながら、繰り返し紫外光を照射すると、5 分程度から徐々に赤い発光が観測された。溶液を循環している流速と溶液の総量から溶液への一度のレーザー対 (赤外光パルスと紫外光パルス) の照射によって発光する物質が生成していると考えられる。30 分間照射した後、溶液の蛍光スペクトル、励起スペクトルを測定した。レーザー照射実験において観測された可視域の発光 (中心: 580 nm) の他に、紫外領域にも発光が観測された。特に、紫外領

域の発光は相分離を誘起する赤外光パルスを照射した場合にしか観測されなかったことから、近赤外光パルスによって反応生成物が変わったと考えられる。また、得られた溶液を遠心分離にかけ、ナノ粒子を沈殿させた後に、蛍光スペクトルを測定しても同様のスペクトルが得られたことから、発光性の物質は白金原子のナノクラスター、あるいは数個の白金原子を含む複核錯体であると考えられる。

#### 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 5 件)

- 1) S. Kajimoto, N.-H. Seong, H. Fukumura, D. D. Dlott, Picosecond Dynamics of Hydrogen Bond Rearrangements During Phase Separation of a Triethylamine and Water Mixture. *Photoch Photobio Sci* 2014. (in press DOI: 10.1039/c4pp00048j)
- 2) Y. Fujita, N. N. Horimoto, S. Kajimoto, and H. Fukumura, Bias Voltage-Dependent STM-Tip-Enhanced Raman Spectroscopy of Benzenethiol-Modified Gold Nanoplates. *Chem. Phys. Lett.*, 582, 110–114, 2013.
- 3) S. Kajimoto, D. Shirasawa, N. N. Horimoto, H. Fukumura, Additive-Free Size-Controlled Synthesis of Gold Square Nanoplates Using Photochemical Reaction in Dynamic Phase-Separating Media. *Langmuir* 29, 5889–5895, 2013.
- 4) H. M. Yusoff, I. I. Rzeźnicka, H. Hoshi, S. Kajimoto, N. N. Horimoto, K. Sogawa, and H. Fukumura, Excitation energy migration in yellow fluorescent protein (citric) layers adsorbed on modified gold surfaces, *Applied Surface Science*, 280, 776-782, 2013.
- 5) J. Hobley, S. Gorelik, Y. Kuge, S. Kajimoto, M. Kasuya, K. Hatanaka, and H. Fukumura, Dynamics of Volume Expansion of De-Mixing Liquids after Pulsed IR Heating, *Australian Journal of Chemistry*, 64, 1274–1281, 2011.

(学会発表)(計 15 件)

- (1) S. Kajimoto, Hydrogen-Bond Breaking during Phase Separation in Triethylamine-Water Mixture: A Molecular Dynamics Study, Satellite Meeting of ICMS2013, Sendai,

- 2013.11.22 (依頼講演)
- (2) 梶本真司, 相分離過程に現れる溶液内ナノ構造を反応場とした金属ナノ粒子作製, 第3回 CSJ 化学フェスタ 2013, タワーホール船堀, 2013.10.22 (招待講演)
- (3) 岡本隆志, 白澤大輔, 梶本真司, 福村裕史, 相分離溶液を反応場として作製した(100)面を持つ金ナノ四角プレートの光学特性の評価, 光化学討論会, 愛媛大学, 松山, 2013.9.12
- (4) S. Kajimoto, D. Shirasawa, U. Y. Qazi, S. Kim, H. Fukumura (Tohoku Univ.), "Photochemical synthesis of metal nanoparticles in dynamic and static solution of water and butoxyethanol; the mechanism studied by transient absorption", IPC2013, Leuven, Belgium, July 21-26th, 2013
- (5) S. Kajimoto, "Photo-synthesis of metal nano-particles in phase separating media and aqueous solution", Collaborative Conference on Materials Research, Jeju, Korea, June 24-28, 2013 (invited talk)
- (6) 梶本真司, レーザー誘起相分離初期過程における気泡の発生と発光現象, 東京工業大学応用セラミックス研究所ワークショップ「局所高密度励起の化学と応用」, 東京, 12月7日, 2012 (招待講演)
- (7) D. Shirasawa, S. Kajimoto, U. Qazi, H. Fukumura, Detergent-free synthesis of Au nano-square plates in dynamic nano-phases during laser-induced phase separation; Effect of repetitive laser-irradiation, ANGEL2012, Sicily, Italy, 22-24 May 2012
- (8) D. Shirasawa, S. Kajimoto, H. Fukumura, "Effect of repetitive laser-irradiation on gold nanocrystal synthesis in dynamic nano-phases during laser-induced phase separation", IACIS2012, Sendai, 2012.5.13-18
- (9) 中村堯祉, 白澤大輔, 梶本真司, 福村裕史: 相分離状態において過渡的に現れる微小相を用いた銀・銅ナノ構造体の作製, 平成23年度化学系学協会東北大会, 仙台, 2011.9.17-18.
- (10) S. Kajimoto, "Effect of plasmon excitation on fluorescence lifetime of dye molecules nearby gold nanoparticles; two-color experiment" Workshop on characterizations for OPV materials and devices: part II, 5<sup>th</sup> Sep., 2011, Miyazaki (招待講演)
- (11) 梶本真司, 白澤大輔, 中村堯祉, 福村裕史, レーザー誘起相分離過程にある溶液を反応場とした金属ナノ構造体の作製, 「液相中の固体とレーザー光との相互作用: ナノ材料作製のための基礎から応用」, 6月11-12日, 香川大学, 高松, 2011 (招待講演)
- (12) S. Kajimoto, D. Shirasawa, T. Nakamura, H. Fukumura, Photo-fabrication of gold nano-square crystals in dynamic phase separating media, E-MRS 2011 Spring Meeting, Nice, France, 9-13<sup>th</sup>, May (2011)
- 〔図書〕(計 1 件)
- (1) J. Hobbey, D. Paramelle, P. Free, D. G. Fenig, S. Kajimoto, S. Gorelik, "Photothermal Laser Material Interactions – From the Sledgehammer to Nano-GPS" in "Advances in Bio-Imageing: From Physics to Signal Understanding Issues", Edited by Nicolas Lomenie, Daniel Racoceanu, Alexandre Gouaillard, Springer (2012)
- 〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)  
取得状況 (計 0 件)
- 〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.opc.chem.tohoku.ac.jp/>
6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
梶本真司 (SHINJI KAJIMOTO)  
東北大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号: 80463769