

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810043

研究課題名(和文)自己組織化した二次元金属ナノ構造体による高機能デバイスの構築

研究課題名(英文) Fabrication of High-Performance Devices Using Self-Assembled Two-Dimensional Metal Nanostructures

研究代表者

西 弘泰 (Nishi, Hiroyasu)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：70714137

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：金属ナノ粒子を二次元的かつ規則的に配列させることで、粒子間の相互作用に起因する新たな機能の発現が期待できる。本研究では、金ナノ粒子の二次元規則配列構造が特徴的な反射スペクトルを示すことを見出し、それらを従来よりも高性能な局在表面プラズモン共鳴センサとして利用できることを明らかにした。また、金属ナノ粒子をITOや酸化チタン電極などに簡便に担持する方法を見出した。これによって作製した種々の金属ナノ粒子担持電極を用いて、金-銀合金ナノ粒子を用いたプラズモン誘起電荷分離や光誘起脱合金化、プラズモン誘起電荷分離の酸化力評価、電位走査型プラズモンセンサの開発などの研究を展開することができた。

研究成果の概要(英文)：It is expected that two-dimensional metal nanoparticle arrays exhibit new functions that are derived from interparticle interaction between the particles. We found that gold nanoparticle array shows characteristic reflection spectra and that can be used as a more sophisticated localized surface plasmon resonance (LSPR) sensor than the conventional one. We also found a facile method to deposit metal nanoparticles on ITO, titanium dioxide, and other electrodes. On the basis of the method, various electrodes modified with metal nanoparticles were fabricated and applied to studies on plasmon-induced charge separation (PICS) by the use of gold-silver alloy nanoparticles, photo-induced dealloying of the alloy nanoparticles, oxidation potential of PICS, and potential-scanning LSPR sensors.

研究分野：光電気化学

キーワード：金属ナノ粒子 局在表面プラズモン ナノ粒子 エレクトロクロミズム プラズモン誘起電荷分離 脱合金化 プラズモンセンサ 硫化銅

## 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) と呼ばれる現象によって光を吸収・散乱する性質がある。金属ナノ粒子が二次元的かつ規則的に配列した構造では、粒子間相互作用によって単一の粒子では見られなかった特徴的な光学特性の発現が期待できる。しかし、ナノ粒子の二次元規則配列構造の作製についての報告は多いが、それらを機能材料として利用した例は少ない。ナノ粒子を二次元的に担持した電極は、プラズモン誘起電荷分離 (Plasmon-Induced Charge Separation, PICS) (文献 ) 素子や LSPR センサ (文献 )、光アンテナ (文献 ) などとして利用できるため、規則構造とすることでこれらの素子の性能を向上できると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、金属ナノ粒子の二次元規則配列構造を作製し、それらを高性能な LSPR センサや PICS 素子に応用することを目的とした。また同時に、金属ナノ粒子を透明電極や半導体電極に簡便に担持する方法を考案し、それにより LSPR センサや PICS 素子に関する研究を展開することを目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) 金ナノ粒子の二次元規則配列構造の作製と LSPR センサとしての性能評価

ポリスチレンで被覆した金ナノ粒子のトルエン溶液をバイアル瓶に分注し、疎水化処理した透明電極 (インジウムスズ酸化物, ITO) を立てかけ、減圧下で加熱することで溶媒を蒸発させた。これにより、金属ナノ粒子の二次元規則配列構造を ITO 上に作製した。

作製したナノ粒子担持電極の吸収スペクトルや反射スペクトルを種々の屈折率の溶液中で測定し、LSPR センサとしての性能を評価した。

### (2) 各種金属ナノ粒子の担持方法の検討

クエン酸還元法で合成した金ナノ粒子や金-銀合金ナノ粒子の水溶液の pH を約 3.0 に調整し、ITO および酸化チタン電極を浸漬させた。これにより、金および金-銀合金ナノ粒子を電極上に担持した。

Seed-mediated growth 法で合成した金ナノロッドをエタノールと混合し、そこに ITO を浸漬することで、金ナノロッドを電極上に担持した。

### (3) 金-銀合金ナノ粒子の PICS 特性評価

電子ドナーとしてヒドロキノンを含む電解液中で、3. 研究の方法(2) で作製した金-銀合金ナノ粒子担持酸化チタン電極の光電流応答を測定した。

同電極の純水中での可視光照射に伴う吸収スペクトル変化や粒子形状変化を追跡した。

### (4) 金ナノ粒子を用いた PICS の酸化力評価

支持電解質を含む水中で、3. 研究の方法(2) で作製した金ナノ粒子担持酸化チタン電極の光照射に伴う吸収スペクトル変化を測定した。

吸収スペクトル変化の pH 依存性および照射光波長依存性を測定し、PICS の酸化力がどのような因子に支配されているかを調べた。

### (5) 電位走査型 LSPR センサの開発

支持電解質を含む水中で 3. 研究の方法(2) および で作製した金ナノ粒子および金ナノロッド担持 ITO 電極に電位を印加・掃引しながら吸収スペクトルを測定した。

特定の波長における吸光度を電位に対してプロットして得られるピーク電位の屈折率依存性を評価し、新しい原理に基づく新規 LSPR センサ (電位走査型 LSPR センサ) が実証可能かを検討した。

## 4. 研究成果

(1) 3. 研究の方法(1) に述べた方法によって、金ナノ粒子の二次元規則配列構造を ITO 電極上に作製できた (図 1)。作製した電極の吸収スペクトルは、粒子周辺の屈折率を変化させても大きくシフトしなかった。この屈折率変化に対するスペクトルのシフト量 (屈折率感度) は、LSPR センサの性能を表す指標あり、大きいほど高感度なセンサとして利用できることを意味する。一方、同電極の裏面から光を入射した際の反射スペクトルには、可視領域に 2 つのディップと 2 つのピークが現れ、それぞれが屈折率変化にตอบสนองしてシフトすることがわかった。このような反射スペクトルの形状は、ITO 電極上で金ナノ粒子が二次元規則配列構造を形成していることに起因しており、理論計算でも再現することができる。また、ディップの屈折率感度は、ランダムに電極上に担持した金ナノ粒子の吸収スペクトルの感度より最大で 6 - 7 倍高いことが明らかとなった。以上の結果から、安価で入手しやすい球状金ナノ粒子を用いているにも関わらず、二次元規則配列構造とすることで高感度なセンシングが可能であることがわかった。また、光を電極裏面から入射して反射スペクトルを測定するため、従来の LSPR センサとは異なり、試料の色や濁りの影響を受けずに測定を行えると考えられる。

(2) 3. 研究の方法(2) および に述べた方法によって、電極をナノ粒子溶液に浸漬するだけで簡便に金ナノ粒子や金-銀合金ナノ粒

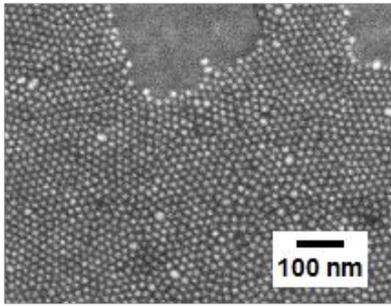


図1 金ナノ粒子の二次元規則配列構造

子、金ナノロッドを担持することができた。従来、金属ナノ粒子を電極に担持するためには、金と相互作用をする官能基を有するシランカップリング剤などであらかじめ基板を処理する必要があったが、本研究ではそのような処理の必要のない、非常に簡便な手法を見出した。余分な分子で電極を覆う必要がないため、金属ナノ粒子と電極界面の接触が重要な PICS や、電極上の金属ナノ粒子に電位を印加するような実験において非常に有用な方法となる。本手法を用いて以下の研究で使用する金属ナノ粒子担持電極を作製した。

(3) 金-銀合金ナノ粒子は、金ナノ粒子と銀ナノ粒子の中間的な性質を示し、化学組成に応じて吸収特性を制御できることが知られている(図2)。そこで、金-銀合金ナノ粒子を担持した酸化チタン電極の PICS 特性を電子ドナーの存在下で評価したところ、合金組成に依存して吸収スペクトルだけでなく、光電流の波長依存性(作用スペクトル)も変化することが明らかになった。さらに、銀の割合が多い粒子ほど、光電変換効率が高いことがわかった。以上のことから、PICS における吸収波長や効率を、合金ナノ粒子の組成を変化させることで制御できることが示された。これに関する主要な成果は、〔雑誌論文〕のに記載されている。

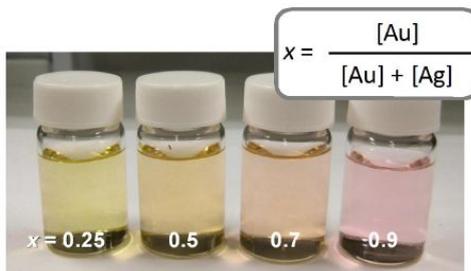


図2 金-銀合金ナノ粒子の化学組成と吸収特性

さらに、同電極に電子ドナーが存在しない状態で可視光を長時間照射すると、PICS に基づく銀成分の溶出(脱合金化)が進行し、多孔質なナノ粒子が得られることが明らかとなった(図3)。これまで、化学的あるいは電気化学的な手法で脱合金化を行い、金属の多孔質構造体を作製した例はあるが、光電気化学的に行った例は本研究が初めてである。

さらに、従来の方法では難しかった、粒径 25 nm 以下の小さな合金ナノ粒子も多孔質にできることがわかった。以上のことから、PICS が脱合金化の手段として利用できることを示せた。これに関する主要な成果は、〔雑誌論文〕のに記載されている。

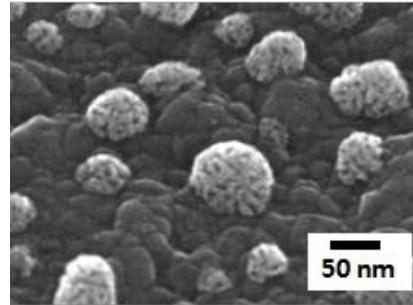


図3 光電気化学的な脱合金化によって得られた多孔質な金属ナノ粒子

(4) PICS では半導体側で還元反応、金属ナノ粒子側で酸化反応が起こるが、後者における酸化力がどの程度なのかということについて詳細な検討を行った例はない。本研究では、PICS で生じた酸化力によって金ナノ粒子表面が水酸化され、吸収スペクトルがわずかに変化することに着目し、どのような pH および照射光波長で水酸化反応が起こるかを確かめ、酸化力を支配する因子を特定することを目指した。なお、pH を変化させると、酸化チタンの伝導帯下端の電位(フラットバンド電位,  $E_{fb}$ )を制御でき、照射光波長を変化させると金ナノ粒子内の電子が獲得するエネルギー( $h\nu$ )を変化させることができる。実験の結果、図4に示すように、酸化チタンのフラットバンド電位から金ナノ粒子が吸収した光のエネルギー分だけ正側の電位( $E_{fb} + h\nu$ )が PICS の酸化電位に相当することがわかった。この結果は、PICS 素子の高性能化を図る上で非常に重要な知見である。これに関する主要な成果は、〔雑誌論文〕のに記載されている。

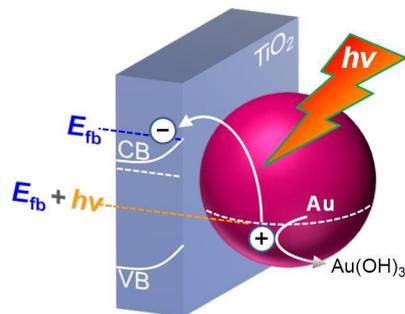


図4 PICS におけるバンド構造と酸化力

(5) 上述のとおり、ITO 電極上に簡便に金属ナノ粒子を担持できる方法を見出し、ナノ粒子に容易に電位を印加することが可能となった。その過程で、ナノ粒子に印加する電位

を走査してセンシングを行う「電位走査型 LSPR センサ」という新しいタイプの LSPR センサを着想した。本センサの原理を図5に示す。従来の LSPR センサでは、波長を走査して吸光度を測定し、粒子周辺の屈折率変化に伴う吸収ピークのシフトを検出する。一方、特定の波長の吸光度を、金ナノ粒子に印加する電位に対してプロットすると、電位ピークが得られる。これは、電位の印加によって金属ナノ粒子内の自由電子密度が変化し、吸収特性が変化するためである。この電位ピークは、粒子周辺の屈折率が高くなるにつれて負電位側にシフトする。すなわち、単一波長の吸光度を電位を走査しながら測定することで LSPR センサと同様の測定ができる。電位走査型 LSPR センサは分光器が不要で、LED などの安価な単色光源を使用することができるため、従来のセンサよりも安価で小型化に有利と考えられる。本研究では電位走査型 LSPR センサの原理を提案し、球状金ナノ粒子担持電極を用いて上記原理に基づき屈折率変化を検出できることを実証した。また、金ナノロッドを使用することで、感度を向上できることも示すことができた。これに関する主要な成果は、〔雑誌論文〕の に記載されている。

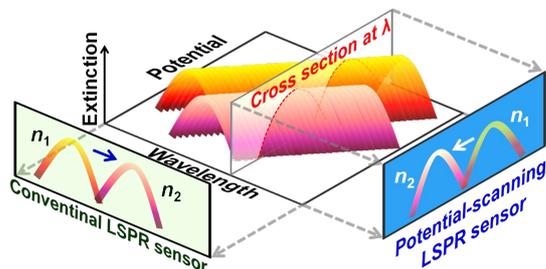


図5 電位走査型 LSPR センサの原理

(6) 近年、金属ナノ粒子だけでなく、化合物ナノ粒子も LSPR を示すことが報告されている。例えば、硫化銅ナノ粒子は、近赤外域に LSPR を示し、化学組成 ( $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ) によってその特性が大きく変化することが知られている。そこで、金属ナノ粒子以外にも研究を展開することを着想し、硫化銅ナノ粒子を用いた新しい素子の作製を目指した。

硫化銅ナノ粒子を担持した ITO 電極に電位を印加すると、硫化銅ナノ粒子の酸化還元反応に伴う化学組成変化によって、LSPR 特性が可逆的に変化することが明らかになった (図6)。この結果は、近赤外光の透過率を電気的に制御できるスマートウィンドウとして硫化銅ナノ粒子が利用できることを示している。また、応答速度が数秒程度と早いことや、酸化還元反応が水酸化物イオンの交換を伴って起こっていることなども明らかになった。本系はナノ粒子の二次元的な構造ではないが、半導体ナノ粒子の二次元規則配列構造に研究を展開する際の足がかりとなることが期待できる。これに関する主要な成果は、〔雑誌論文〕の に記載されている。

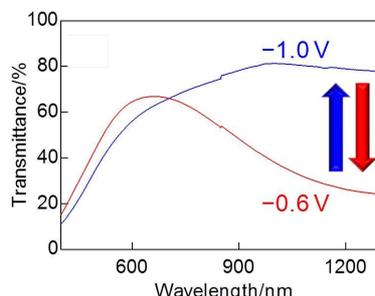


図6 硫化銅ナノ粒子のエレクトロクロミズム

(7) 研究を進める中で、酸化チタンで覆われたシリカ粒子を二次元的に規則配列させた構造をテンプレートとし、その上に作製した金属ナノ構造体を用いて PICS を行うことを着想した (図7)。通常、金属薄膜は LSPR を示さないが、図7のような規則構造上に作製した金属構造体は LSPR を示すことが報告されている。実際に、上記構造体を用いて、電子ドナー存在下で光電流応答を測定したところ、PICS 素子として機能することが明らかとなった。単純にナノ粒子を半導体電極に担持したものよりも、ブロードで強い光吸収を示すことから、光電変換素子や光触媒などとしての応用が期待できる。また、金属薄膜と用いるため、ナノ粒子の状態では安定性に不安の残る銀や銅なども利用できる可能性がある。これに関する主要な成果は、〔雑誌論文〕の に記載されている。

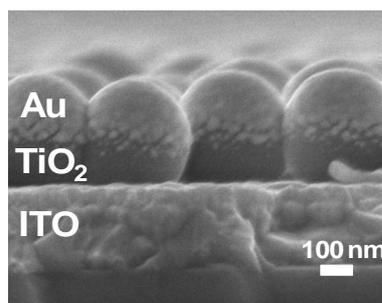


図7 酸化チタンで覆われたシリカ粒子の二次元規則配列構造上に作製した金属ナノ構造体

< 引用文献 >

Yang Tian, Tetsu Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632-7637 (2005)

Kathryn M. Mayer, Jason H. Hafner, *Chem. Rev.* **111**, 3828-3857 (2011)

Kosei Ueno, Saulius Juodkazis, Toshiyuki Shibuya, Yukie Yokota, Vygantas Mizeikis, Keiji Sasaki, Hiroaki Misawa, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6928-6929 (2008)

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

Hiroyasu Nishi, Tetsu Tatsuma, Photoregulated Nanopore Formation via Plasmon-Induced Dealloying of Au-Ag Alloy Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 2473-2480 (2017), 査読有り

Hiroyasu Nishi, Tetsu Tatsuma, Oxidation Ability of Plasmon-Induced Charge Separation Evaluated on the Basis of Surface Hydroxylation of Gold Nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 10771-10775 (2016), 査読有り

Keisuke Asami, Hiroyasu Nishi, Tetsu Tatsuma, Electrochemical Redox-Based Tuning of Near Infrared Localized Plasmons of CuS Nanoplates, *Nanoscale*, **8**, 14092-14096 (2016), 査読有り

Ling Wu, Hiroyasu Nishi, Tetsu Tatsuma, Plasmon-Induced Charge Separation at Two-Dimensional Gold Semishell Arrays on SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Colloidal Crystals, *APL Mater.*, **3**, 104406 (2015), 査読有り

Hiroyasu Nishi, Sayaka Hiroya, Tetsu Tatsuma, Potential-Scanning Localized Surface Plasmon Resonance Sensor, *ACS Nano*, **9**, 6214-6221 (2015), 査読有り

Hiroyasu Nishi, Tsukasa Torimoto, Tetsu Tatsuma, Wavelength- and Efficiency-Tunable Plasmon-Induced Charge Separation by the Use of Au-Ag Alloy Nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 4042-4046 (2015), 査読有り

〔学会発表〕(計25件)

Ling Wu, Gyu Min Kim, Hiroyasu Nishi, Tetsu Tatsuma, Plasmon-Induced Photoelectrochemical and Photovoltaic Properties of Two-Dimensional Metal Halfshell Array, 9th Asian Photochemistry Conference (APC2016), December 7 (2016), Singapore (Singapore)

Hiroyasu Nishi, Keisuke Asami, Tetsu Tatsuma, Fast Near-Infrared Electrochromism of Redox-Active Plasmonic Copper Sulfide Nanoparticles, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2016), October 5 (2016), Honolulu (USA)

Hiroyasu Nishi, Tetsu Tatsuma, Evaluation of Oxidation Ability for Plasmon-Induced Charge Separation: Approach from Coordinative Dissolution and Surface Passivation of Gold Nanoparticles, 2015

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), December 17 (2015), Honolulu (USA)

Hiroyasu Nishi, Tetsu Tatsuma, Oxidation Ability of Plasmon-Induced Charge Separation Evaluated on the Basis of Coordinative Dissolution and Surface Passivation of Gold Nanoparticles, 27th International Conference on Photochemistry (ICP2015), June 30 (2015), Jeju (Korea)

Hiroyasu Nishi, Tetsu Tatsuma, Photoregulated Porosification of Au-Ag Alloy Nanoparticles Based on Photoelectrochemical Dealloying, 日本化学会第97春季年会, 2017年3月16日, 慶応義塾大学(神奈川県横浜市)

西弘泰, 廣谷沙耶香, 立間徹, 電位走査型LSPRセンサの原理と実証, 電気化学会第82回大会, 2015年3月17日, 横浜国立大学(神奈川県横浜市)

西弘泰, 立間徹, 金-銀合金ナノ粒子を用いたプラズモン誘起電荷分離, 2014年光化学討論会, 2014年10月13日, 北海道大学(北海道札幌市)

〔図書〕(計0件)

〔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.iis.u-tokyo.ac.jp/~tatsuma/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西弘泰 (NISHI, Hiroyasu)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号: 70714137

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし