

研究課題別評価

1 研究課題名: 光化学的に構造制御したナノ複合機能材料の創製

2 研究者氏名: 鳥本 司

ポスドク研究員: ポナマリ パル (研究期間: 平成 14 年 4 月 ~ 平成 17 年 3 月)

ポスドク研究員: 村上 伸也 (研究期間: 平成 14 年 4 月 ~ 平成 16 年 2 月)

3 研究の狙い:

金属や半導体などのナノ粒子をそれとは異なる材料で被覆したコア・シェル構造体は、シェルを構成する材料を適切に選択することにより、コア粒子のサイズや形状を変化させることなく機能化できる。また、コアとシェルのいずれの材料とも異なる特性の発現が期待できるために、高活性触媒や新規光機能性材料として注目を集めている。本研究においては、半導体ナノ粒子をシリカ薄膜で被覆したコア・シェル構造粒子を対象として、コアである半導体ナノ粒子の光化学反応を利用することにより、複合体粒子のナノ構造を精密に制御する手法を開発するとともに、内部に空隙を有する新規ナノ複合材料の開発を行った。また、得られた複合体粒子のナノ構造がその光化学特性におよぼす影響を解明するとともに、自己組織化を利用して粒子を基板上に集積し、新規光触媒および光機能性材料としての応用を試みた。

4 研究成果:

単分散半導体ナノ粒子作製法として、本報告者はサイズ選択的光エッチング法を独自に開発し、さきがけ研究以前に報告している。本研究では、半導体ナノ粒子をコア、シリカ薄膜をシェルとするコア・シェル構造粒子に、サイズ選択的光エッチングを適用することにより、そのナノ構造を制御し、新規光機能性材料の開発を行った。以下にその概要を示す。

(1) サイズ選択的光エッチング法を用いる新規ナノ複合材料の作製

コア・シェル構造をもつシリカ被覆硫化カドミウムナノ粒子 (SiO_2/CdS) に、サイズ選択的光エッチング法を適用することにより、粒子のナノ構造制御を行った。光エッチング後の粒子では、照射光波長に依存してコアである CdS 粒子のサイズが減少した。一方、シェルサイズに変化はなく、 SiO_2 シェルと CdS 粒子との間に空隙が形成された。また、シェル内部の空隙サイズは光エッチングに用いた単色光波長が短くなるほど大きくなった。得られた複合体粒子は、“鈴”に類似した新規ナノ構造をもち、我々はその構造を“ジングルベル型構造”となづけた。

(2) シェルの機能化によるジングルベル型粒子の光化学特性制御

3-メルカプトプロピオン酸 (MPA) を部分的に化学修飾した CdS 粒子をコアとして、ジングルベル型 SiO_2/CdS 粒子を作製した。この粒子を光エッチングすると、MPA が CdS 粒子から脱離し、 SiO_2 シェルに分子サイズの開口が形成されることがわかった。ジングルベル型構造粒子の発光強度は、メチルピオロゲン (MV^{2+}) を溶液中に添加することにより消光されるが、その度合いはシェル開口をもつジングルベル型粒子で特に顕著となった。これは、添加した MV^{2+} が SiO_2 シェルに形成された開口を通してシェル内部に進入し、CdS コア粒子表面に直接吸着したためと説明できる。

(3) シェル内部空隙をナノフラスコとする半導体 - 金属ナノ接合形成

CdS ナノ粒子の光触媒反応を用いて、ジングルベル型 SiO_2/CdS 粒子の空隙内部に金 (Au) ナノ粒子を光析出させた。Au の光析出に伴って CdS コア粒子の光化学特性が変化したことから、シェル内部に金属 - 半導体ナノ接合をもつ複合粒子が形成されたことが示唆された。また、析出した Au ナノ粒子サイズは、用いる構造体粒子の空隙サイズに依存して変化し、小さな空隙をもつ SiO_2/CdS 粒子を用いたほどより小さな Au ナノ粒子が光析出した。このことから、ジングルベル型構造体粒子内部の空隙がナノフラスコとして利用できることがわかった。

(4) ジングルベル型構造半導体ナノ粒子複合体の光触媒活性

SiO₂/CdS 粒子を光触媒として用いてメタノール脱水素反応を行った。光照射時間とともに水素発生量が直線的に増大し、SiO₂/CdS 粒子が失活することなく光触媒として働くことがわかった。この挙動は、光触媒反応の進行とともに容易に凝集して失活する従来の半導体ナノ粒子とは、全く異なったものであった。また、CdS サイズの減少とともに光触媒反応速度は大きく増大し、ジングルベル型粒子の光触媒活性が CdS コア粒子サイズにより制御できることを明らかにした。

(5) 光による発光波長制御

SiO₂ シェルで被覆された CdSe ナノ粒子 (SiO₂/CdSe) をサイズ選択的光エッチングすることが可能であり、波長が短い単色光を照射するほど生成する CdSe ナノ粒子が小さくなることがわかった。また、光エッチング前の SiO₂/CdSe はほとんど発光しなかったが、光エッチング後の CdSe ナノ粒子は強いバンドギャップ発光を示した。さらにより短い波長の単色光で光エッチングを行ったものほど、発光のピーク波長が短波長側にシフトした。

(6) 半導体ナノ粒子複合体の集積化とナノ構造制御

半導体ナノ粒子を光 - 電気エネルギー変換素子などの固体デバイスに応用するためには、基板上への固定化が必要不可欠である。水酸基どうしの脱水縮合によりガラス基板と SiO₂/CdS 粒子とを架橋させ、基板上にコア・シェル構造体粒子を自己組織化させた。さらに、この操作を繰り返すことにより粒子を積層できることを明らかにした。得られた複合体薄膜にサイズ選択的光エッチングを適用することにより、ジングルベル型ナノ構造体を基板上に形成できることを見いだした。

5 自己評価:

本研究では、サイズ選択的光エッチング法を用いて内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体 (ジングルベル型構造体) を作製することが、すべての研究のスタートであった。幸いにも、研究を開始してまもなくこのことに成功し、その作製法に関する特許を国内および外国出願することができた。また、得られた粒子の構造が“鈴”に似たナノ構造をとっていたことからジングルベル型構造と名付け論文発表した。その第1報では「非科学的な用語」として削除されたものの、それ以後の論文では採用され、今後の研究における類似の構造体の総称として認知されていくものと期待している。

ジングルベル型構造体の光化学特性が、シェル開口の有無や厚さなどのシェルのナノ構造を変化させることにより制御できることを明らかにした。また、この構造体を光触媒として用いた場合、従来法で作製した半導体ナノ粒子を用いた場合よりも、非常に高い活性を示し、この構造の有用性を明らかにすることができた。当初の目標で予定していた、シェル開口サイズを決定しその大きさを自在に制御することは、残念ながら研究期間中に達成できなかった。しかし、ジングルベル型構造体を利用する分子特異的光触媒反応および化学センサー開発のために、そのシェル開口サイズを制御することは非常に重要であり、現在も研究を継続中である。

自己組織化を利用して、構造体粒子の基板上への集積化は、水酸基どうしの脱水縮合反応による基板と粒子との間の架橋により達成することができた。また、固定されたナノ粒子薄膜の光化学特性は、光エッチング波長を変化させることにより制御でき、新規光機能性材料となる可能性を見いだした。一方、粒子固定状態はランダムであり、当初の目標に掲げた規則的配列をもつナノ粒子集積膜の作製は、未だ達成できていない。しかし、コア・シェル粒子のもつ単分散性および粒子表面状態を改善することにより、固定化される粒子の配列規則性が制御できると期待される。現在も、新規光機能デバイス作製を目指して研究を継続している。

以上まとめると、申請時に掲げた研究計画は、そのいくつかが現在も継続中であるものの、ほぼ達成できたといえる。さらに、申請時には、予定していなかった成果も見いだすことができた。このように効果的に研究が推進できたことは、参加した2名のポスドク研究員の寄与によるところが非常に大きい。特に、ジングルベル構造体の光触媒活性の評価および光記録材料としての応用に関しては、本報告者の得意とする分野ではなかったが、ポスドク研究員の持つ知識と努力によって新しく切り開くことができたことと感謝している。

6 研究総括の見解：

本研究においては、コアの半導体ナノ粒子をシェルのシリカ薄膜で被覆したコア・シェル構造粒子を作製し、コアである半導体ナノ粒子の光化学反応を利用して、その構造を精密に制御した。その手法を開発するとともに、内部に空隙を有する新規ナノ構造の特色を活かして新規光触媒および光機能性材料としての応用も試みている。

照射光の波長に強く依存して、コアである CdS 粒子のサイズが決まり、従って吸収の周波数端が決まるのが特長である。更にこのコア半導体に金属や分子を化学修飾する事にも成功している。また光触媒も、反応とともに失活することなく働き、CdS コア粒子サイズで光触媒性を制御することも可能にしている。

これらの発見の産業化には大変興味をひくが、重金属 Cd を使う点が難点となっている様である。環境問題からも安全な金属を用いて同様な機能を持つ半導体ナノ粒子をシェル薄膜で被覆した構造の作製が待たれる。

7 主な論文等：

原著論文

- (1) "Preparation of Novel Silica-Cadmium Sulfide Composite Nanoparticles having Adjustable Void Space by Size-Selective Photoetching", T. Torimoto, J. P. Reyes, K. Iwasaki, B. Pal, T. Shibayama, K. Sugawara, H. Takahashi, and B. Ohtani, J. Am. Chem. Soc., 125, 316-317 (2003).
- (2) "Immobilization of Cadmium Sulfide Core-Silica Shell Nanoparticles Having Adjustable Void Space Between Core and Shell", T. Torimoto, J. P. Reyes, S.-y. Murakami, B. Pal, B. Ohtani, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 160, 69-76 (2003).
- (3) "Preparation and Characterization of Water-Soluble Jingle-Bell-Shaped Silica-Coated Cadmium Sulfide Nanoparticles", K. Iwasaki, T. Torimoto, T. Shibayama, H. Takahashi, and B. Ohtani, J. Phys. Chem. B, 108, 11946-11952 (2004).
- (4) "Size and Structure-dependent Photocatalytic Activity of Jingle-Bell-Shaped Silica-coated Cadmium Sulfide Nanoparticles for Methanol Dehydrogenation", B. Pal, T. Torimoto, K. Iwasaki, T. Shibayama, H. Takahashi, and B. Ohtani, J. Phys. Chem. B, 108, 18670-18674 (2004).
- (5) "Synthesis of Metal-Cadmium Sulfide Nanocomposites Using Jingle-Bell-Shaped Core-Shell Photocatalyst Particles", B. Pal, T. Torimoto, K. Iwasaki, T. Shibayama, H. Takahashi, and B. Ohtani, J. Appl. Electrochem., in press.
- (6) "Photocatalytic Preparation of Encapsulated Gold Nanoparticles by Jingle-Bell-Shaped Cadmium Sulfide Silica Nanoparticles", B. Pal, T. Torimoto, S. Ikeda, T. Shibayama, K. Sugawara, H. Takahashi, and B. Ohtani, Top. Catal., in press.

総説・解説

- (1) 「サイズ選択光エッチングによる半導体ナノ粒子の単分散化と光電気化学特性制御」, 鳥本 司, 化学工業, 53, 522-527 (2002).

著書

- (1) 「単分散半導体ナノ粒子の光化学的調製と複合機能材料合成への応用」, 鳥本 司, 大谷文章; 国武豊喜 監修, 図解 高分子素材のすべて, 工業調査会 (印刷中)。
- (2) 「光化学的手法による半導体ナノ粒子の精密粒径制御」, 鳥本 司, 大谷文章; 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦 監修, 光触媒, エヌ・ティー・エス (印刷中)。
- (3) 「コア・シェル構造をもつ無機半導体ナノハイブリッド」, 鳥本 司, 大谷文章; 国武豊喜 監修, ナノマテリアルハンドブック, エヌ・ティー・エス (印刷中)。

特許

国内特許 (4件)

- (1) 「内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体及びそれを構成要素とする構造体並びにこれらの調製方法」, 鳥本 司, 大谷文章, 岩崎健太郎, 特願 2002-052395 号
- (2) 「ナノ粒子複合体をコアとしたコア・シェル複合体及びそれを構成要素とする構造体並びにそれらとそれらから調製される構造体の調製方法」, 鳥本 司, 大谷文章, ボナマリ・パル, 特願 2003-096796 号
- (3) 「コア・シェル構造体からなる発光体及びそれを用いた分子マーカー、光記録媒体、並びにこれらの調製方法」, 鳥本 司, 村上伸也, 岩崎健太郎, 大谷文章, 特願 2003- 307338 号
- (4) 「光触媒及び光触媒反応」, 鳥本 司, ボナマリ・パル, 大谷文章, 特願 2004-043185 号

外国特許 (1件)

- (1) 「名称: 内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体及びそれを構成要素とする構造体並びにこれらの調製方法」, 鳥本 司, 大谷文章, 岩崎健太郎, PCT/JP03/01651

招待講演

- (1) 「サイズ選択光エッチングによる半導体ナノ粒子の単分散化と複合材料合成への応用」, 鳥本 司, 大谷文章, 第2回資源研フォーラム (東京) (平成 15 年 3 月 4 日)
- (2) 「サイズ選択光エッチングによるコア・シェル構造新規ナノ複合体の創製」, 鳥本 司, 新化学発展協会第 218 回先端科学技術部会講演会 (東京) (平成 15 年 3 月 5 日)
- (3) 「単分散半導体ナノ粒子の光化学的調製と新規コア・シェル構造体合成への応用」, 鳥本 司, 大谷文章, J. P. Reyes, B. Pal, 大谷文章, 第92回触媒討論会 (徳島) (平成 15 年 9 月 18-21 日)
- (4) “Photochemical Preparation of Jingle Bell-shaped Cadmium Selenide Core-Silica Shell Nanoparticles”, T. Torimoto, S. Murakami, K. Iwasaki, and B. Ohtani¹, 205th ECS Meeting (San Antonio, Texas) (平成 16 年 5 月 9-14 日)
- (5) “Preparation of Jingle-Bell-Shaped Cadmium Sulfide Core-Silica Shell Nanoparticles by Size-Selective Photoetching and Their Photocatalytic Activities”, T. Torimoto, B. Pal, K. Iwasaki, T. Shibayama, and B. Ohtani (Tokyo) (平成 17 年 2 月 23-24 日)
- (6) “Size- and Structure-Dependent Photocatalytic Activities of Silica-Coated Cadmium Sulfide Nanoparticles Having a Jingle Bell Structure”, T. Torimoto, B. Pal, K. Iwasaki, T. Shibayama, and B. Ohtani (Sapporo) (平成 17 年 3 月 9-10 日)

学会発表

国内学会 計19件

国際学会 計12件