

コア-シェル型有機-金属ハイブリッドナノ構造体の作製と物性評価

及川 英俊*

1 はじめに

有機・高分子ナノ結晶に関わる蓄積された多くの知見、すなわち作製基盤技術の確立とナノ結晶化過程の解明、サイズに依存した光学特性や反応性、さらに、ナノ結晶の累積薄膜化による非線形光学感受率実効値の向上、いわゆる「液・晶」系などの応用例証を受けて^{1,2)}、さらなる展開として有機・高分子ナノ結晶と金属・半導体など異種物質・材料とのナノレベルでの複合化に関する研究を主に行っている。ナノコンポジットを含むこれまでの複合材料の特質は、構成成分の基本特性の加成性で説明されることが多いが、ここでは、特に光・電子物性における強い相関相互作用に起因する電子状態の混成・ハイブリッド現象の発現と、それに基づいた新規な光・電子機能性材料の創製を目指し、コア-シェル型の有機-金属ハイブリッドナノ結晶の作製法の検討と光学特性評価に関する研究を行っている。

本報告では、最初に本研究助成申請の研究背景となる(1)「銀ナノ粒子(コア)/ポリジアセチレン[PDA](シェル)型ハイブリッドナノ結晶のコア-シェル界面電子相互作用の解析」についての概略を述べた後、(2)逆構造に相当する「PDAナノ結晶(コア)/銀(シェル)型ハイブリッドナノ結晶の作製法『光触媒還元法』」および(3)その他のハイブリッドナノ結晶について詳細に報告する。

2 銀ナノ粒子(コア)/PDA(シェル)型ハイブリッドナノ結晶³⁻⁵⁾

「共沈法」の確立により、銀ナノ粒子(コア)/PDA(シェル)型ハイブリッドナノ結晶の作製に成功した。ここでは、通常の還元法で予め調製した銀ナノ粒子水分散液を貧溶媒として、再沈

* 東北大学 多元物質科学研究所

法と同様にジアセチレン[DA]モノマー溶液を注入する。銀ナノ粒子が一次核として作用し、その表面にDAシェルが形成される。さらに、紫外線(254 nm)照射により固相重合を誘起し、DAシェルをPDAシェルへ変換する。コア-シェル構造をSEMおよびTEMにより確認した。固相重合過程で、銀コア由来の局在表面プラズモン(LSP)の強度は、その共鳴周波数を変えることなく、減衰・消失した。同時に、PDAシェル形成による励起子吸収(EA)位置は長波長シフトした。SOR-XPS(NIMS/SPring-8:BL15XU)測定から、コア-シェル界面の電子的相互作用を議論した。固相重合によるPDAシェルの形成により、一次元 π -共役系が発達し、銀コアとの強い相互作用が生じ、界面に結合形成や分極(界面準位)が生じる。その結果、銀コア表面には局所的に非金属化ドメインが生成する。このドメイン内ではFermi準位が消え、バンドギャップが開く。ドメインは、銀コア価電子帯内の自由電子の散乱体として作用し、自由電子の平均自由行程が減少する。実質的に銀コアのサイズ減少に相当し、LSP強度は減少・消失する。一方、不純物準位の一種であるPDAシェル界面内に生成する金属誘起ギャップサイトのため、EA準位間が狭くなり、吸収位置が長波長シフトするものと考えられた。

3 PDAナノ結晶(コア)/銀(シェル)型ハイブリッドナノ結晶⁶⁻⁸⁾

逆構造であるPDAナノ結晶(コア)/銀(シェル)型ハイブリッドナノ結晶の作製法として、新たに「光触媒還元法」を確立した。これはPDAの光触媒能を利用し、PDAナノ結晶表面上で銀イオンを光触媒還元・析出させる方法である。コアとなるPDAナノ結晶を予め再沈-マイクロ波照射法で作製し、その水分散液に適量の硝酸銀水溶液とアンモニア水を加え、可視光を照射する。得られたハイブリッドナノ結晶分散

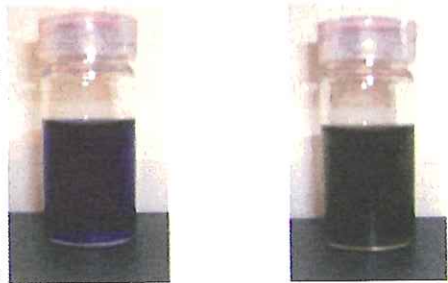


図1 (a) PDA ナノ結晶(コア)水分散液,
(b) PDA(コア)/銀(シェル)型ハイブリッド
ナノ結晶水分散液

液を図1に示す。図2のTEM像および電子線回折パターンから、PDAコアナノ結晶(サイズ: 約150nm)表面上に、多数の銀ナノ粒子(サイズ: 5~15nm)が析出しているのが判る。本手法は銀イオンを捕捉するための界面活性剤や還元剤を用いていないことから、コア-シェル界面が直接接合していると言える。

分散液の消失スペクトルを図3に示す。銀シェル由来のLSPが明瞭に出現し、一方、PDAコアのEA位置は長波長シフトした。銀ナノ粒子単独と比較し、PDAコア表面に析出した銀ナノ粒子間の双極子相互作用とサイズの増加によるDephasing効果のため、LSPは広幅化し、長波長シフトしたと考えられる。また、EAの長波長シフトは、銀ナノ粒子によるPDAコア表面の誘電率変化のためと推定される。

光触媒還元法は、金属イオンの酸化還元電位がコアの価電子帯と伝導帯の間に位置する関係であれば、種々の材料の組み合わせが可能と考える。さらに、コアのサイズ・形状に基本的には影響されないため、 π -共役系有機・高分子物質の金属コートへの適用が期待される。実際、作製条件のさらなる最適化、 π -共役系高分子コアおよび金属シェルの組み合わせの拡充を行った。

図4(a)は K_2PtCl_4 塩を用いて、同様に作製したPDAナノ結晶(コア)/白金(シェル)型ハイブリッドナノ結晶のTEM像である。白金ナノ粒子のサイズは、銀の場合よりもさらに小さく(サイズ:2~3nm)、均一且つ稠密に析出している。さらに、HCHO処理を施すと、析出した白金ナノ粒子の自己触媒能によって、「白金ナノシェル構造」を構築することに成功した(図4(b))。また、この手法が高分子コ

アのサイズ・形状に影響されず、ファイバー状PDAナノ結晶コア表面上にも銀および白金のナノ粒子が析出されることを確認した。さらに、可視域に吸収をもつ他の π -共役系高分子が

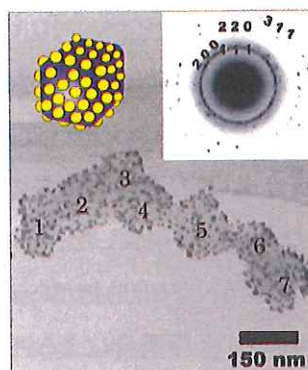


図2 PDA(コア)/銀(シェル)型ハイブリッドナノ結晶のTEM像と電子線回折像

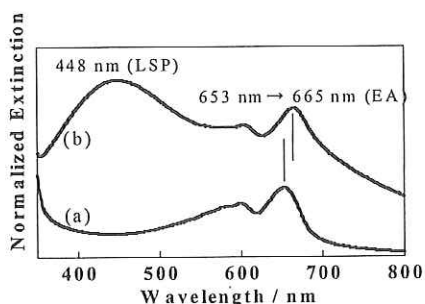


図3 消失スペクトル：(a) PDA ナノ結晶分散液；(b) PDA(コア)/銀(シェル)型ハイブリッドナノ結晶水分散液

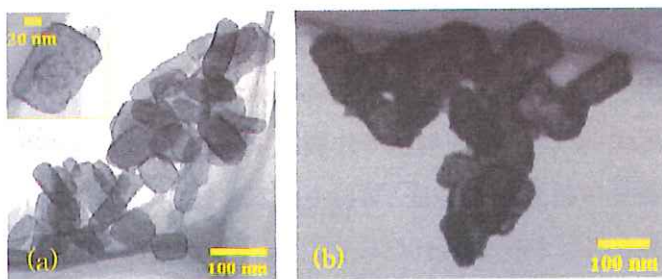


図4 PDA(コア)/白金(シェル)型ハイブリッドナノ結晶のTEM像：(a) 光触媒還元処理，(b) HCHOによる後処理

リアルキルチオフェンにも適用可能なことも明らかとなった。

図5は光触媒還元機構のモデル図である。ここで、金属イオンの酸化還元電位が高分子コアの価電子帯と伝導帯の間に位置することが重要である。

このため、基本的にコアのサイ

ズや形状には影響されない。析出する金属ナノ粒子のサイズとその表面析出密度は、金属イオンの酸化還元電位と析出した金属の仕事関数との関係で定性的に説明された。

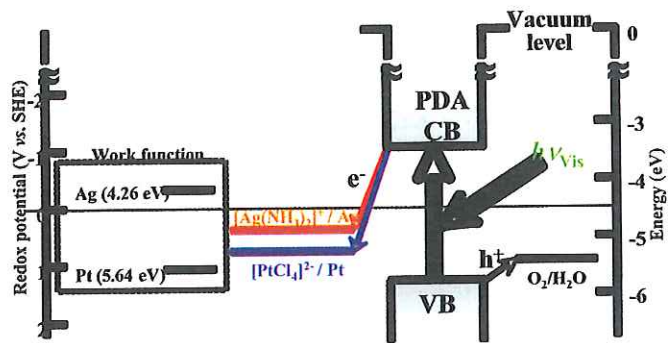


図5 光触媒還元機構

4 バナジルフタロシアニンナノ結晶(コア)/金(シェル)型ハイブリッドナノ結晶

再沈法で作製したバナジルフタロシアニン[VOPcR₄:R = -SH₁₃C₆]ナノ結晶表面に金属ナノ粒子シードを析出させた後、自己触媒的に金属錯体を還元することによってシードを成長させ、金属ナノシェル構造の構築を図った。図6(a)は、VOPcR₄ナノ結晶水分散液にNaAuCl₄塩を加えて、マイクロ波照射による加熱処理を行ない、金ナノ粒子シード(サイズ:5nm程度)を析出させた際のTEM像である。遊離した金シードは確認されず、ほぼ均一に析出していることが判る。電子線回折像とEPMAから金であると同定された。さらに、チオ尿素-金錯体と還

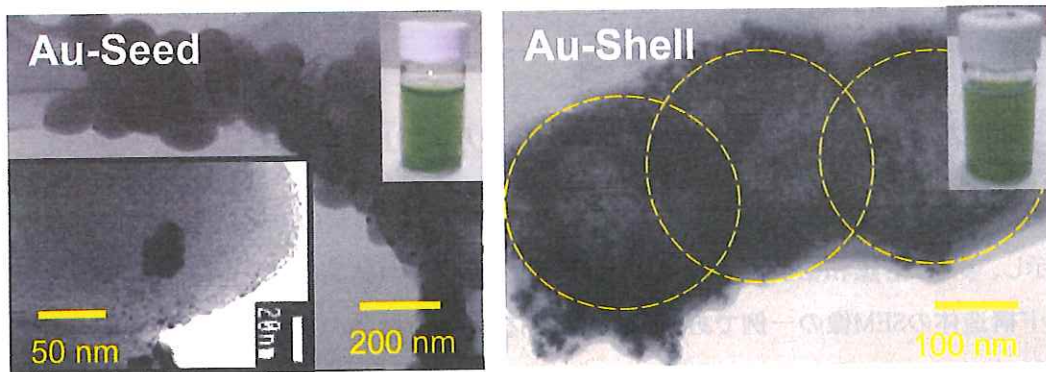


図6 VOPcR₄(コア)/金(シェル)型ハイブリッドナノ結晶のTEM像:(a) 金ナノ粒子シード、(b) 金ナノシェル構造

元剤[HCHO]、安定剤[PVP]を添加し、金ナノシェル構造体を構築した[図6(b)]。シェルの厚さは10~20nm程度で、非常に稠密なナノ構造である。さらに、 K_2PtCl_4 塩を用いた場合も同様に、白金シード(サイズ:2nm程度)の析出、白金ナノシェル構造の構築にも成功した。

VOPcR₄ナノ結晶の可視吸収スペクトルはS帯(波長:400~500nm)・Q帯(波長:600~700nm)に吸収ピークを与えるため、ハイブリッド化前後のスペクトル変化は複雑となる。そこでスペクトルシミュレーションが必要となる。ここでは、予め分光エリプソメーターでVOPcR₄の複素屈折率の波長分散を測定し、実際の金属ナノシェル構造の不連続性を考慮した実効的な複素屈折率をMaxwell-Garnett理論から求め、Mie散乱理論を用いて行った。その一例を図7に示す。波長900nm付近の吸収ピークが金ナノシェル構造からのLSPである。短波長側における実測値とシミュレーションの不一致は表面ラフネスの影響と考えられる。

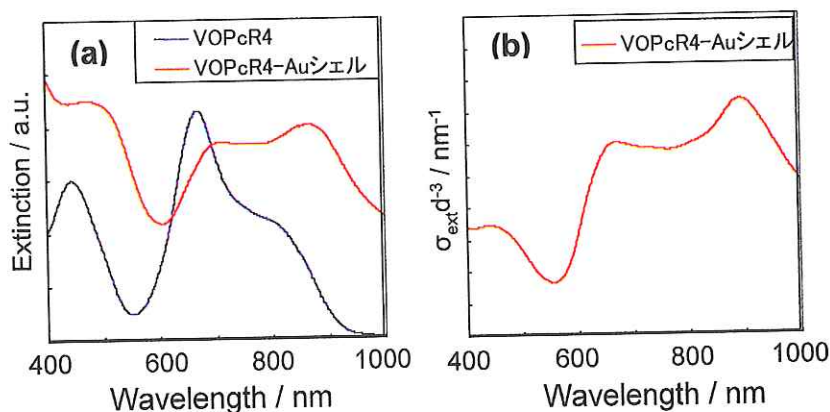


図7 VOPcR₄(コア)/金(シェル)型ハイブリッドナノ結晶水分散液の光消失スペクトル:
(a) 実測値, (b) シミュレーション

5 フラーレンマイクロ結晶(コア)/金(シェル)型ハイブリッドマイクロ結晶^{9,10)}

再沈法で作製されるフラーレンC₆₀マイクロ結晶のサイズ・形状は非常に強い溶媒依存性を示し、多くは溶媒和結晶として得られる。図8はC₆₀マイクロ結晶(コア)/金(シェル)型ハイブリッド構造体のSEM像の一例であるが、コアであるマイクロ結晶の形態が再沈法で用いる溶媒種によって大きく異なることが判る。この他にもベルト状・分岐状・バンドル状などの形状が確認されている。

このC₆₀マイクロ結晶エタノール分散液にHAuCl₄塩を加え、加温処理するだけで、C₆₀マイクロ結晶表面に非常に稠密な金ナノシェル構造を構築できた。シェルの厚さと被覆率は加熱条件で制御可能である。現在、さらなるナノサイズ化、累積多層薄膜化とともに、電子線重合による形状の固定化を試みている。

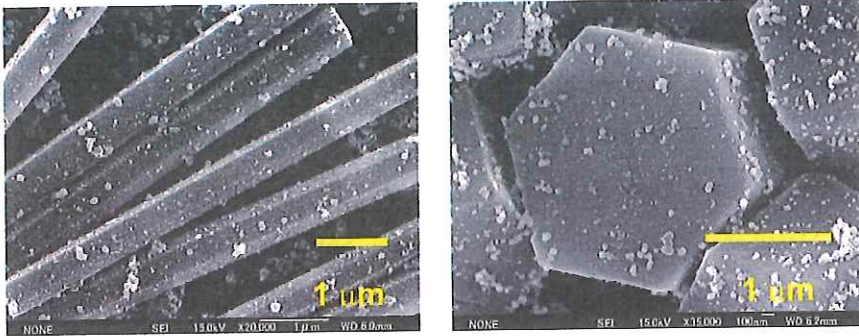


図8 C₆₀マイクロ結晶(コア)/金(シェル)型ハイブリッドナノ結晶のSEM像

6 まとめ

これらの貴金属ナノシェル構造を有する非線形光学媒質(π -共役系有機・高分子)は、LSPの光電場増強効果による非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ (ω)の増大が予測されており、光スイッチや光双安定素子、光メモリーとしての応用が想定されている。さらに、この貴金属ナノシェル構造の作製手法は負の屈折率を示す「メタマテリアル」開発の基盤技術と捉えることもでき、新規ハイブリッドナノ構造体構築のためのBuilding Blocksとして重要なナノ物質・材料と言える。

今後はこのようなハイブリッドナノ結晶の配列・配向制御、高次構造化の方へ研究を展開してゆく予定である。

謝 辞

本研究課題に対して、研究助成を頂いた(財)杉山産業化学研究所に心より御礼を申し上げます。

参考文献

- 1) H. Oikawa, H. Kasai, and H. Nakanishi: "Fabrication of Organic Microcrystals and Their Optical Properties (Chapter 11)" and "Some Applications of Organic Microcrystals (Chapter 12)" in *Anisotropic Organic Materials, -Approaches to Polar Order -*, Eds., R. Glaser and P. Kaszynski, ACS Symposium Series 798, ACS, Washington DC, 2001.
- 2) H. Oikawa and H. Nakanishi: "Reprecipitation Method for Organic Nanocrystals (Chapter 20)", "Optical Properties of Polymer Nanocrystals (Chapter 14)", and "Particle-Based Optical Devices (Chapter 29)", in *Single Organic Nanoparticles*, Eds., H. Masuhara, H. Nakanishi, and K. Sasaki, Springer, Berlin, 2003.
- 3) A. Masuhara, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, M. Terauchi, M. Tanaka, and H. Nakanishi: "Hybridized Microcrystals Composed of Metal Fine Particles and p-Conjugated Organic Microcrystals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L1129 (2001).
- 4) A. Masuhara, S. Ohhashi, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi: "Fabrication and Optical Properties of Nanocomplexes Composed of Metal Nanoparticles and Organic Dyes", *J. Nonlinear Opt. Phys. Mat.*, **13** 587 (2004).
- 5) H. Oikawa, A. M. Vlaicu, M. Kimura, H. Yoshikawa, S. Tanuma, A. Masuhara, H. Kasai, and H. Nakanishi: "Optoelectronic Interfacial Interaction in Metal-Polydiacetylene Hybridized Nanocrystals", *Nonlinear Opt., Quantum Opt.*, **34**, 275 (2005).
- 6) T. Onodera, H. Oikawa, H. Kasai, H. Nakanishi, and T. Sekiguchi: "Fabrication of Polydiacetylene Nanocrystals Deposited with Silver Nanoparticles for a Non-Linear Optical Material", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **846**, 257 (2005).
- 7) T. Onodera, Z. Tan, A. Masuhara, H. Oikawa, H. Kasai, H. Nakanishi, and T. Sekiguchi, "Silver-Coated Polydiacetylene Nanocrystals Fabricated Using Surfactants as Binder", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 379 (2006).
- 8) T. Onodera, H. Oikawa, A. Masuhara, H. Kasai, T. Sekiguchi, and H. Nakanishi: "Silver-Deposited Polydiacetylene Nanocrystals Produced by Visible-Light-Driven Photocatalytic Reduction", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L336 (2001).

- 9) A. Masuhara, Z. Tan, H. Kasai, H. Nakanishi, and H. Oikawa: "A Convenient Method to Prepare Gold-Coated C₆₀ Nanocrystals", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **492**, 262 (2008).
- 10) Z. Tan, A. Masuhara, H. Kasai, H. Nakanishi, and H. Oikawa: "Multi-Branched C₆₀ Micro/Nanocrystals Fabricated by the Reprecipitation Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 1426 (2008).