

2019年度 若手・女性研究者奨励金 レポート

研究課題	Au-Pd ナノリングを用いた光化学反応場の創成
キーワード	①金属ナノリング、②局在表面プラズモン共鳴、③光触媒

研究者の所属・氏名等

フリガナ 氏名	ヨコタ ユキエ 横田 幸恵	所属等	上智大学 理工学部 助教
プロフィール	北海道大学大学院情報科学研究科にて博士（情報科学）を取得した。2017年2月に東京理科大学理学部第一部化学科の助教に着任し、任期満了後の2020年4月より現職に至る。 金ナノ構造を用いた表面増強ラマン散乱に関する研究で博士課程を修了し、これまでに半導体加工技術を用いた金属ナノ構造の光学特性に関する研究を行ってきた。現在は化学合成手法を用いた金属ナノ構造の作成を行い、新規光化学反応場への応用を目指して研究を行っている。		

1. 研究の概要

本研究では、金とパラジウムという二元金属に着目し、化学合成により金属ナノ構造を作成した。金属ナノ構造による**局在表面プラズモン共鳴**を利用した**光化学反応を促進する反応場の構築を行った**。任意のプラズモン共鳴波長を有する Au-Pd ナノリングを用いた光化学反応を行うことにより**副反応を抑制**し、遠心分離等で Au-Pd ナノリングを**回収可能**であることから光触媒としても期待できる。

1) 形状・配置を制御したAu-Pdナノリングの合成方法の確立

自己組織化による積層パラジウムナノシート-金ナノリングの合成方法を行い、ナノ粒子周辺の保護剤を変えた複数種のナノ粒子合成に成功した。

2) Au-Pdナノリングを用いた光照射下での還元反応

4-ニトロフェノールから4-アミノフェノールへの還元反応はPdナノ粒子を触媒としたモデル反応として検討されている。本研究では、近赤外光を照射し、光照射有無での反応速度を比較した。

3) Au-Pdナノリングを用いた水溶液中でのラマン分光測定

合成したAu-Pdナノリングを用いて増強ラマン散乱を測定し、プラズモン共鳴による増強効率を明らかにした。

2. 研究の動機、目的

金はナノメートルサイズまで小さくなると赤色を示すため、ヨーロッパのステンドグラスや日本の江戸切り子などに利用されてきた。これは、金ナノ粒子が光と相互作用することで「表面プラズモン共鳴」という現象を引き起こして色を呈する。ナノテクノロジー・ナノサイエンスの発展により、金や銀といった貴金属はナノメートルサイズになることでプラズモン共鳴を引き起こすことが明らかになり、最近では、金ナノ粒子表面の屈折率変化によって色変

化を起こすことから、迅速に判断できるインフルエンザ検査チップにも利用されている。金属ナノ粒子による表面プラズモン共鳴を用いることでこれまでにない光学材料や光触媒などへの応用が期待できる。

ナノ粒子にすることで表面積を大きくすることができることから、本研究では、触媒としても良く用いられているパラジウムと可視から近赤外で高いプラズモン共鳴を誘起する金に着目した。これまでに安価でかつ大量に作成できる金-パラジウムナノ粒子を化学的に合成する研究を行ってきた。金属ナノ粒子の形状や配置を制御することでプラズモン増強によりこれまで紫外域でしか反応しなかった光化学反応を可視・近赤外の微弱な光を高効率に取り込むことができる。そこで本研究では金-パラジウムのナノリングを合成して、光触媒への応用を目指して研究を行った。

3. 研究の結果

(1) 形状・配置を制御した Au-Pd ナノリングの合成方法の確立

本研究では、酢酸ナトリウムを用いてパラジウムナノシートを積層させ、金前駆体量を変えて金リング合成を行った。(Fig. 1) 透過型顕微鏡での観察から、金前駆体の量が増えて金リングが太くなると、積層数が減少し、Fig. 1(d)のようにバラバラになった。Fig. 1(e)の吸収度測定から積層 Au リングのプラズモン共鳴スペクトルが現れた。予想していた赤外域の吸収が現れなかったが、数値計算(有限差分時間領域法)を行い、積層数を変えた金ナノリングのシミュレーションによる吸収スペクトル結果と良い一致を示すことも見出した。

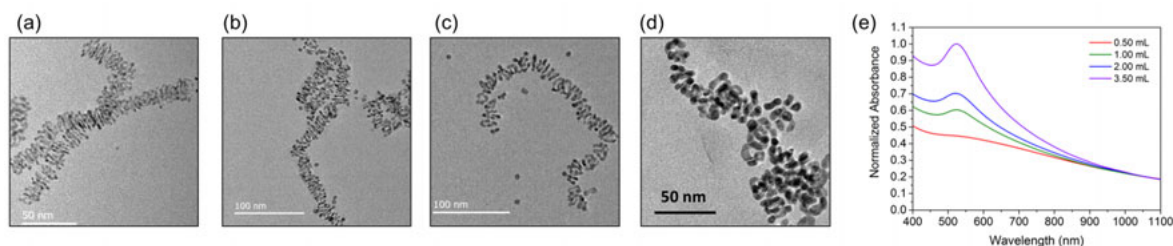


Fig. 1 合成した積層 Au-Pd ナノリングの透過型顕微鏡像。金前駆体の量(a)0.5 mL、(b)1.0 mL、(c)2.0 mL、(d)3.5 mL。(e)エタノール溶液中での吸収スペクトル

(2) Au-Pd ナノリングを用いた光照射下での還元反応

始めに、4-ニトロフェノールから 4-アミノフェノールへの還元反応をモデル反応として、光照射はソーラーシミュレーター(波長範囲: 600~1100 nm)を用いた。触媒としてパラジウムナノシートのみ(PdNS)、パラジウムナノシート-金ナノリング(PdNS-AuNR)を用いた。グラフを載せていないが、金属ナノ粒子を入れない場合、反応は進行しなかった。4-ニトロフェノールは pH10 以上で 4-ニトロフェノキシドイオンとなり、400 nm に吸収ピークをもつ。この 400 nm の吸光度変化から還元反応を追跡した。400 nm の吸光度を反応時間に対してプロットした図を Fig. 2 に示す。縦軸は反応時間 0 s における吸光度で規格化した吸光度(相対濃度)である。本反応を擬一次反応とみなすことができるため、得られた結果からそれぞれ反応速度定数を算出したところ、光照射時の方が反応速度は速くなった。本実験での触媒の濃度はかなり低いため、光を照射していない場合 4-ニトロフェノールと触媒が接近するまで時間がかかり反応誘導期が長くなっていると考えられる。しかし、PdNS 及び PdNS-AuNR を触媒に用いて光を照射

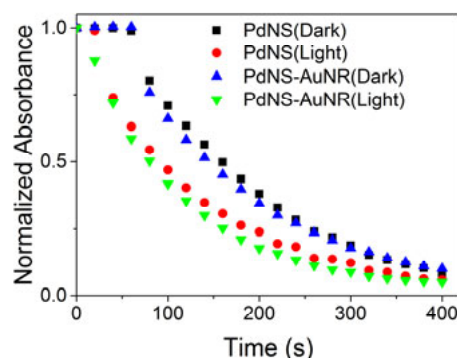


Fig. 2 各触媒を用いた場合の還元反応の時間依存(400 nm における吸光度を反応時間に対してプロット)

したところ、光照射時の方が反応速度は速くなった。本実験での触媒の濃度はかなり低いため、光を照射していない場合 4-ニトロフェノールと触媒が接近するまで時間がかかり反応誘導期が長くなっていると考えられる。しかし、PdNS 及び PdNS-AuNR を触媒に用いて光を照射

した場合、どちらも暗時に比べて反応誘導期が短くなった。これは可視光照射下での 4-ニトロフェノールの触媒への吸着速度が速くなったことが考えられる。この原因が局在表面プラズモン共鳴による影響であると現時点では断定できないが、これまでに見られなかった現象を明らかにした。

(3) Au-Pdナノリングを用いた水溶液中でのラマン分光測定

合成したAu-Pdナノリングをアミノシランカップリング剤でガラス基板に固定化し、水溶液系でラマン顕微分光計測ができる系の構築を行った。まずラマン活性の高い分子を用いてラマン増強とプラズモン共鳴の影響を考慮した測定系の構築を確認した。

4. 研究者としてのこれからの展望

これまでに得られた結果を現在まとめており、論文投稿予定である。また、Pd-Au ナノリングを触媒として用いた光照射下での還元反応において、暗時と異なる、これまでにない特徴的な結果が得られた。吸収スペクトル変化だけではどのような変化がおこっているのかわからないため、ラマン分光測定を用いて金属ナノ粒子表面近傍での光化学反応を追跡して、現象を明らかにしたい。

引き続き自己組織化・保護材を変えて、配列を制御した化学合成手法を模索し、弱いLEDやハロゲンランプを用いて光化学反応を促進する場の創成を目指す。貴金属は高価ではあるが、金など回収効率が高く、ナノの世界（小スケール）でこれまでにない材料の開発に注力して、マイクロ流路を利用するなど環境に優しい新規光触媒をつくりたい。

5. 社会に対するメッセージ

本奨学金をいただいて研究が滞りなく遂行でき、新たな課題や新しい現象を捉えることができました。本奨学金に申請した時に私自身の任期期限が迫っており、さらに子育てと研究の両立の大変さを痛感しておりました。本奨学金をいただくことが決まったときは大変嬉しく、やはりアカデミックで頑張っていこうと大きな励みになりました。さらに2020年4月から上智大学の現職を得ることが出来ました。大変感謝申し上げます。

今後も若手研究者・女性研究者が研究を継続できるよう、ご支援をよろしくお願い申し上げます。