

平成 25 年度
学位（博士）論文

界面化学的手法を用いた貴金属／酸化チタン－
コア／シェルナノ粒子の調製とその光物性

東京理科大学大学院 理工学研究科
工業化学専攻

神田 崇

(学籍番号：7211701)

界面化学的手法を用いた

貴金属／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の調製とその光物性

目次

Chapter 1	1
緒論	
1.1 はじめに	1
1.2 金属ナノ粒子	2
1.3 酸化チタン（チタニア）	5
1.4 金属／半導体ナノ複合材料	6
1.5 本論文の構成	8
Chapter 2	9
<u>銀／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製とそのフォトクロミック特性</u>	
2.1 緒言	9
2.2 実験	11
2.2.1 試料	11
2.2.2 実験方法	11
2.3 結果および考察	15
2.3.1 銀コロイド溶液の物性評価	15
2.3.2 銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の物性評価	21
2.3.3 光特性（フォトクロミック特性）の検討	29
2.4 結言	35
Chapter 3	37
<u>金／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製とその光触媒活性（1）～均一系～</u>	
3.1 緒言	37
3.2 実験	38
3.2.1 試料	38
3.2.2 実験方法	38
3.3 結果および考察	41
3.3.1 金コロイド溶液の物性評価	41
3.3.2 金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の物性評価	49
3.3.3 光触媒活性性能の検討	62
3.4 結言	65

Chapter 4	67
<u>金／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製とその光触媒活性（2）～エマルション系～</u>	
4.1 緒言	67
4.2 実験	68
4.2.1 試料	68
4.2.2 実験方法	68
4.3 結果および考察	71
4.3.1 金コロイド溶液の物性評価	71
4.3.2 金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の物性評価	73
4.3.3 光触媒活性性能の検討	83
4.4 結言	85
 Chapter 5	 87
<u>金／銀／酸化チタンロッド－積層コア／シェル粒子の調製とその光触媒活性</u>	
5.1 緒言	87
5.2 実験	90
5.2.1 試料	90
5.2.2 実験方法	91
5.3 結果および考察	96
5.3.1 金ナノロッド分散液の物性評価	96
5.3.2 金／銀－コア／シェルナノロッド分散液の物性評価	103
5.3.3 金／銀／酸化チタンロッド－積層コア／シェル粒子の物性評価	107
5.3.4 光触媒活性性能の検討	117
5.4 結言	126
 Chapter 6	 128
<u>総括</u>	
 参考文献	 131
 論文リスト	 138
 謝辞	 139

Chapter 1

緒論（本研究の概要）

1.1 はじめに

「ナノテクノロジー」は今世紀のキーワードである。

20世紀の後半から、世界各国で「ナノ」に関する技術が注目を集め始めたが、「ナノテクノロジー」という言葉が初めて登場したのは1974年に日本で開催された「国際生産技術会議」(ICPE)で、当時東京理科大学理工学部機械工学科教授であった谷口紀男氏の口からだった。論旨は、ナノテクノロジー領域になるとばらつき誤差をいかに小さくするかを考えながら生産システムの開発を行う必要があり、そのためには、加工にあたってはプラズマやイオンなどを用いて分子・原子のオーダーまで加工単位を小さくする必要があるというものだった¹⁾。また、「ナノテクノロジー」が全世界の共通ワードとして認識されたのは、2000年6月に行われた、クリントンアメリカ大統領（当時）によるヒトゲノム解読記念宣言であった。その中でバイオの次のビッグプロジェクトとして「ナノテクノロジー」が始まった。ナノテクノロジーは次世代の産業革命をもたらす技術と認識され、莫大なアメリカ国家予算がつけ込まれようとしている²⁾³⁾。ナノテクノロジーとは、10億分の1メートルスケールの領域で進められるモノづくりのことで、1ナノメートル (nm) は、髪の毛の平均太さの約10万分の1、赤血球の1000分の1という超微細な単位である。また、少量の資源とスペースを有効に利用してIT（情報技術）革命を支えるハード面での基本技術であり、「物質を原子や分子のレベルで制御することにより、今までにはなかった新しい機能を発現させ、これを工業的に応用するまでを含む広範な技術」を指すという認識が多い。この観点でナノテクノロジーを考えると、原子や分子レベル（ナノメートル・nm）で制御された構造を有することで新機能を発現する材料が該当し、ナノ粒子材料、触媒、ナノ空孔材料、フォトニクス結晶などが、これにあたる。また、ナノスケール材料の創製や操作のアプローチには2つに大別される。1つは、大きな寸法領域からナノテクノロジー領域（数nmから百nm程度）を目指す「トップダウンテクノロジー」であり、もう1つは、小さな寸法領域からナノテクノロジー領域を目指す「ボトムアップテクノロジー」である⁴⁾。現在、高分解の透過型や走査型電子顕微鏡（TEM、SEM）や、表面プローブ顕微鏡（SPM）などの分析機器の開発および機能性向上、普及に伴い、後者のアプローチが急速に発達している。それによって、ナノテクノロジーの基幹材料の1つとして認識され始めている金属ナノ粒子の研究も大きく広がり、世界中で注目を浴びている⁵⁾⁶⁾。

金属ナノ粒子は、金属原子が集まって構成されるナノメートルのオーダーの小さな粒子である。ちょうどバルク（塊）の金属と原子の間であるが、バルクや原子にはない特異な物性が現れる⁷⁾ことから、触媒⁸⁾⁹⁾、電子材料¹⁰⁾、光学材料¹¹⁾¹²⁾、分析¹³⁾、色材¹⁴⁾¹⁶⁾などの種々の分野で研究が行われている¹⁷⁾。

一方、近年金属ナノ粒子をある種の半導体と組み合わせることで、単独では発現しない新たな特性が付与されることが報告されている¹⁸⁾。この金属／半導体ナノ複合材料は、

新規の光電変換（太陽電池）や光触媒、電子ペーパーへの応用¹⁹⁾⁻²⁵⁾が可能であり、「ナノテクノロジー」において今後の発展が期待される材料であると言える。

本研究では、金属／半導体ナノ複合材料の新規調製法として、カチオン界面活性剤の特性²⁶⁾に着目した。この特性を利用して、コア材料を金属ナノ粒子、シェル材料を半導体である酸化チタン（チタニア）としたコア／シェル型構造を有するナノ複合材料の調製をし、新たな機能性付与の検討を行った。

1.2 金属ナノ粒子

金属ナノ粒子とは、限定された個数の金属原子が集まって構成されるナノメートル（nm, 10^{-9} m）レベルのサイズ（粒子直径・粒径）の粒子のことである。金属錯体・クラスターというレベルよりやや大きい範疇に入り、微粒子と呼ばれる一般的にマイクロメートル（ μm , 10^{-6} m）サイズのものよりも小さい範疇に属する物質群である（Fig.1-1）。1つのナノ粒子が構成される原子数でいうと、例えば金原子の場合には、55個集まったものはその粒子径は約1.3 nmとなり、147個集まったものは約2.0 nmとなり、また1.0 nm程度の粒子径を持つものは15個程度の原子から成立していることが知られている⁶⁾。

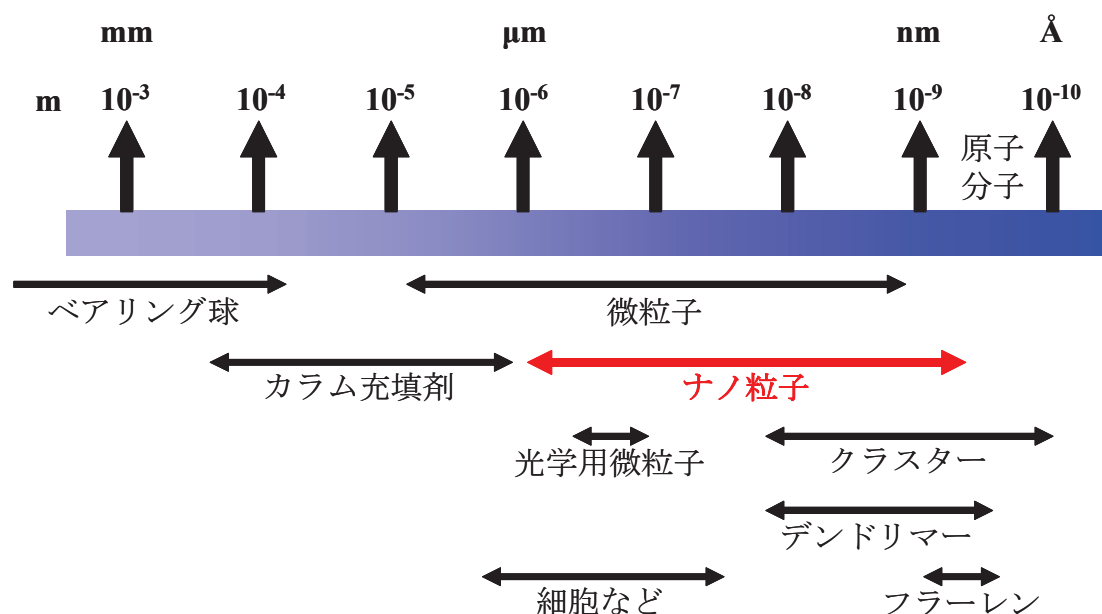


Fig.1-1 粒子径による物質の分類

金属ナノ粒子の歴史は非常に古く、ガラス工業の分野で金赤ガラスと呼ばれる、金のナノ粒子で赤く着色されたガラスを製造する技術はヨーロッパの中世の時点から存在したとされている。また、金属ナノ粒子を初めて分散系コロイドとして得たのは、今から150年前の1857年であり、物理化学者の M. Faraday が塩化金（III）酸を黄リンで還元して、カシウスの紫と呼ばれる金ナノ粒子を調製した²⁷⁾²⁸⁾。色材への利用としては、1679年にドイツの Johann Kunckel が金赤ガラスと呼ばれる、高彩色の赤色ガラスの着色製造手法を開発したことが初めてである。現在では、この呈色は金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴²⁹⁾に基づくことが解明され、その理論は Maxwell-Garnett³⁰⁾³¹⁾および

Mie³²⁾らによって確立されている³³⁾。

近年、金属ナノ粒子は粒子径が数十 nm 以下になると、バルク状態にはない特異な機能が見られることから、色材¹⁴⁾⁻¹⁶⁾の分野だけではなく、触媒⁸⁾⁹⁾、電子材料¹⁰⁾、光学材料¹¹⁾¹²⁾、分析¹³⁾などの種々の分野で注目を集め、ナノテクノロジーを構成する基本的な素材として考えられている。Fig.1-2 に金属ナノ粒子の特徴とその応用分野を示す^{7), 34)-36)}。

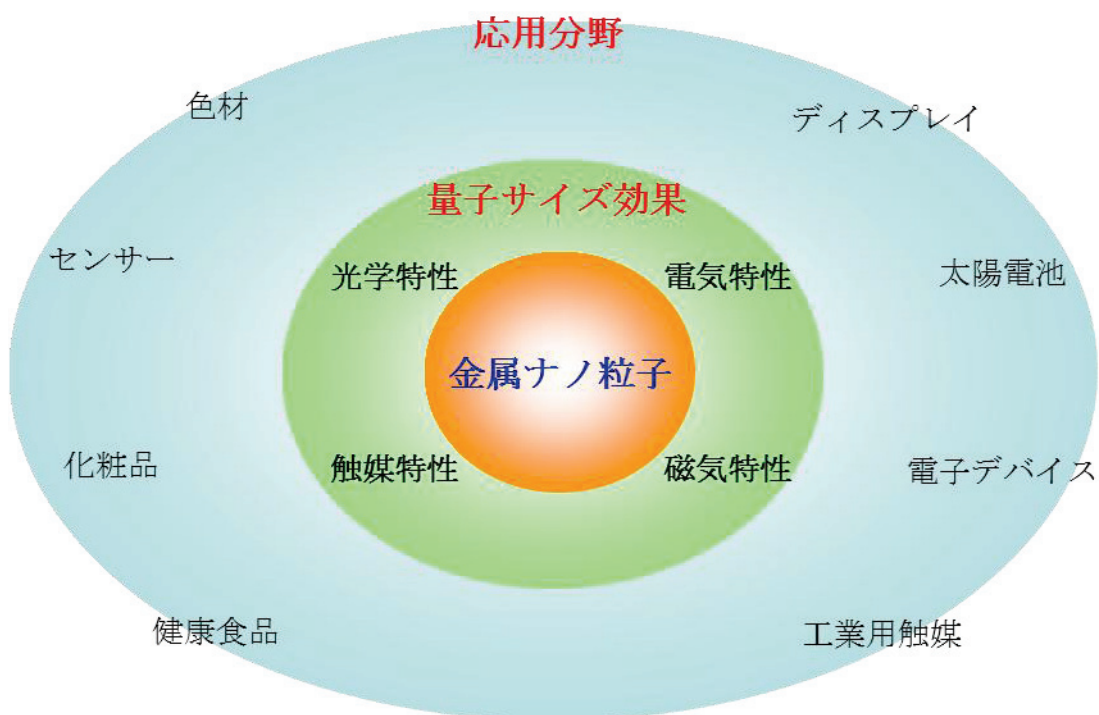


Fig.1-2 金属ナノ粒子の特徴と応用分野

次に、金属ナノ粒子の発色のメカニズムについて説明する³⁷⁾³⁸⁾。先ほども述べたように、金や銀、銅といった貴金属ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) と呼ばれる現象に基づいて発色する。この LSPR は、伝導電子である s 軌道の電子が関与していると考えられている。金属は、金属原子の束縛されていない伝導電子を持つことから、一種のプラズマ状態であるといえ、金属に光などの電磁波が入射すると、電子が分極された状態なる。この状態を打ち消そうと伝導電子が移動する。しかし、行き過ぎてまた戻るといった電子の振動状態が引き起こされる (Fig.1-3)。これをプラズマ振動と呼び、プラズマ振動の量子をプラズモンと呼ぶ。金属バルク中のプラズマ振動の振動数はきわめて高く、光との相互作用を起こさないが、金属表面には局在表面プラズモンといったモードが存在し、光との相互作用、すなわち LSPR を発現することが知られている。金属ナノ粒子はナノサイズであるため、表面部位に存在する金属原子は多く、LSPR は顕著に認められる。したがって、金ナノ粒子が分散した状態で存在した場合、LSPR により 530 nm 近傍にピークトップを有する緑色の光の吸収が起こり、人間の目にはその補色の赤色に見えることになる。同様に、銀ナノ粒子では 420 nm の紫色の光を吸収するため補色である黄色に発色し、銅ナノ粒子では赤色に発色することが知られている。

LSPR は原子核からの束縛の程度の低い伝導電子が関係しているため、束縛電子が関与する金属酸化物に比べてより少ない量でも強く発色することになる。

ただし、すべての金属が局在表面プラズモン共鳴による発色を示すわけではない。白金やパラジウムのような貴金属ナノ粒子やニッケル³⁹⁾やビスマス⁴⁰⁾のような卑金属ナノ粒子を調製することは可能であるが、LSPR に基づく発色は認められない。この理由を、金属の電子軌道を用いて説明する。LSPR に基づく発色が認められた、金や銀、銅の電子配列は、いずれも最外殻の s 軌道に電子が 1 個だけ入り、その内側の軌道はすべて電子で飽和した状態になっている (Table 1-1)。この電子構造は、伝導電子として働く最外殻の s 電子が原子核からの束縛をきわめて受けにくい状態にあると考えられる。よって、すなわち、金や銀、銅はプラズマ振動を発現しやすい伝導電子を有する金属であることが理解できる。このような金属のナノ粒子のみが LSPR に基づく光吸収を発現し、鮮やかに呈色するものと考えられる。

最後に、金属ナノ粒子の調製法について簡単に説明する^{5)6), 37), 41)42)}。その調製法は、化学的方法と物理的方法に大別できる。物理的方法は、バルク金属を物理的・機械的に粉砕して小さくすることで調製される。得られたナノ粒子は、高濃度であるが、粒度分布がブロードであるため色材等の応用には不適である。一方、化学的方法には気相法、液相法、固相法があるが、いずれも金属イオンを還元し、金属原子を成長させることでナノ粒子を調製する。得られたナノ粒子は、低濃度であるが、粒度分布がシャープであるため高彩度である。金属イオンの還元には、アルコール類、ヒドラジン、水素、水素化ホウ素塩、ジボランなどの化学的な還元剤を用いるか、 γ 線、X線、紫外光・可視光、熱、超音波などの物理的エネルギーを用いる。また、保護剤としてポリマーすなわち高分子保護剤や、クエン酸、界面活性剤などが用いられている。

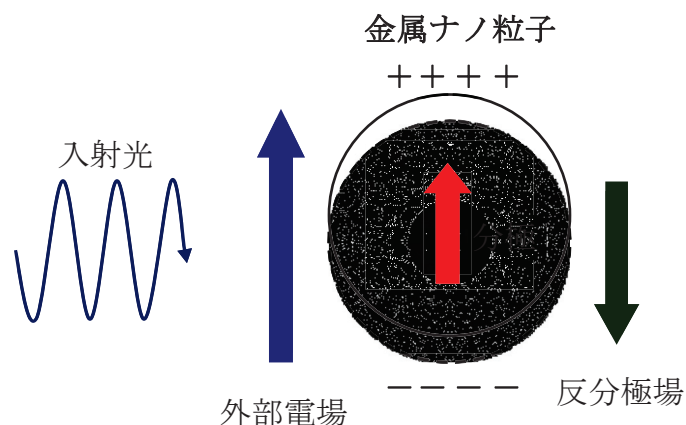


Fig.1-3 球状金属ナノ粒子の分極と反分極場

Table 1-1 各金属の電子配置

金属種	電子配置			
Cu	Ar	3d ¹⁰	4s ¹	
Ag	Kr	4d ¹⁰	5s ¹	
Au	Xe	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ¹
Ni	Ar	3d ⁸	4s ²	
Zn	Ar	3d ¹⁰	4s ²	
Pd	Kr	4d ¹⁰		
Pt	Xe	4f ¹⁴	5d ⁹	6s ¹
Hg	Xe	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²

1.3 酸化チタン (チタニア)

酸化チタンは白色の無機化合物で、無害かつ安定で、屈折率、誘電率、絶縁抵抗が極めて高いという特徴がある。チタン Ti は地球上の元素の中でも存在率が 9 番目に大きく、比較的安価であるため、主に顔料として広く用いられていた⁴³⁾。しかし、酸化チタン単独で顔料として用いた塗料などでは、外気や日光にさらされると劣化する傾向があり、長年、酸化チタンにアルミナやシリカを混ぜて、耐久性を高める研究が行われていた⁴⁴⁾⁻⁴⁶⁾。この劣化を引き起こしたのが、現在脚光を浴びている光触媒効果である。酸化チタンは、半導体であるためバンドギャップよりも大きなエネルギーを持つ光 (380 nm 以下の波長を持つ光：紫外光) を照射すると、Fig.1-4 に示すように、伝導帯に電子が価電子帯には正孔が生成する。この電子と正孔はそれぞれ高い還元力と酸化力を有し触媒反応を誘起する⁴⁷⁾⁴⁸⁾。酸化チタンが光触媒として一躍注目を集めたのは、1970 年前後に酸化チタン光電極を用いて水の光分解を行う本多-藤嶋効果⁴⁹⁾⁵⁰⁾が報告されてからである。この発見を機に、光を吸収したときに酸化チタン表面で生じる反応の原理が解明され、それに基づいて、水を分解して水素エネルギーを得る手段の開発の可能性が開けた。当時は、石油ショックで、石油に代わるエネルギー源として、太陽光エネルギーが注目され始めたことも、酸化チタンへの期待を高めたのである。

酸化チタンは高い光触媒活性を示し、安定性に優れ、無毒で安価という多くの利点を持つ光触媒材料であるが、光触媒としての機能を発揮するには 380 nm 以下の紫外光領域の光照射が不可欠であり、水銀灯やブラックライトなど紫外線を放出する光源が必要になる^{47)48), 51)}。室内灯や太陽光の大部分を占める可視光を有効に利用することができる酸化チタン光触媒が開発されれば、その用途は非常に大きく地球規模でのグリーンケミストリーの確立に大きく寄与することになる。そこで、可視光を吸収し可視光で作動する高効率な酸化チタン光触媒の研究開発が始まった。これまでに、酸化チタン中に酸素欠陥を付与した還元型酸化チタン⁵²⁾⁵³⁾や、窒素⁵⁴⁾⁻⁶²⁾、硫黄⁶³⁾⁶⁴⁾、炭素⁶⁵⁾などのアニオン種としてドーパしたアニオンドーパ型酸化チタンや、チタンイオンとの置換を目的とし

たカチオンドープ型酸化チタン^{63), 66)67)}などが報告されている。

酸化チタン光触媒は、主に光照射によって生成する正孔の強い酸化力が注目されているが、それと同時に励起された電子による還元反応も起こっている。この電子を利用した防錆、抗菌の研究も行われている。この研究の中で、酸化タングステンや酸化モリブデンにエネルギー貯蔵効果があり、酸化チタンと組み合わせることで、昼間の余剰な励起電子を貯蔵させ、夜間でもその効果を維持できることが報告された⁶⁸⁾⁻⁷⁰⁾。また、抗菌効果について、銀や銅といった抗菌作用を持つ金属との複合化によって光がないところでもその効果を発現することも報告されている⁷¹⁾⁷²⁾。さらに、光触媒としての反応性のほかに、光誘起超親水性という特性があることが1997年に発表され、その相乗効果によるセルフクリーニング効果が防汚などに有効に働くことがわかった⁷³⁾。このように、現在酸化チタンは白色顔料の原料である一方で、光触媒材料としての研究が盛んに行われている。

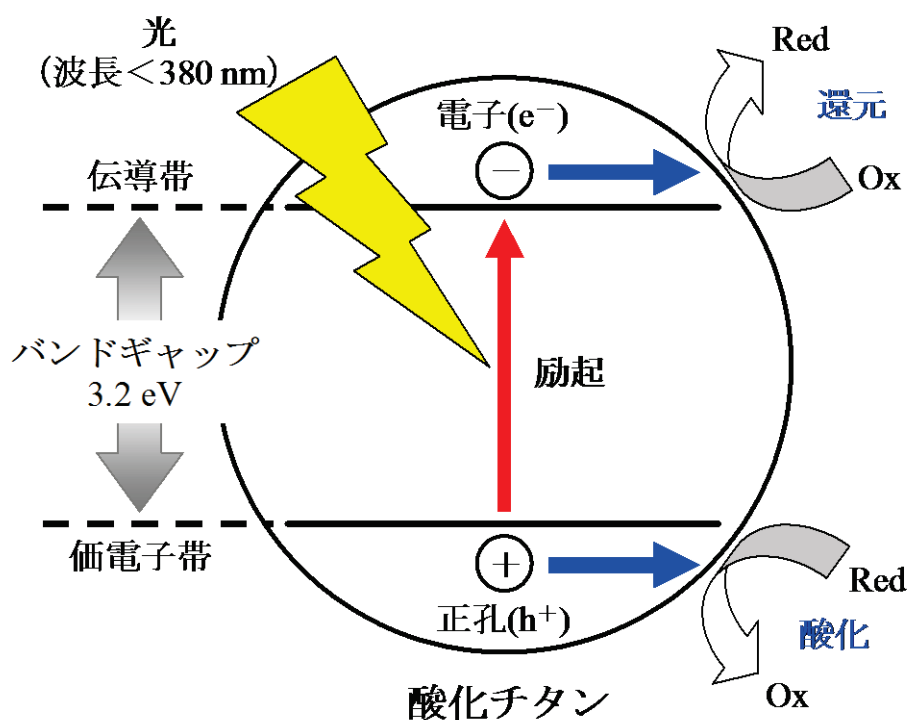


Fig.1-4 酸化チタンのバンド構造モデル図

1.4 金属／半導体ナノ複合材料

1.2 項より、金、銀、銅などの貴金属ナノ粒子は、特定の波長の可視光と共鳴し、表面の電子が集団で振動（局在表面プラズモン共鳴・LSPR）を起こし、この過程で可視光を吸収するため、その補色が発色することがわかる。これらの金属ナノ粒子は、金属の種類だけではなく、粒子の大きさ、形状、粒子間距離、周囲の屈折率などにも依存してさまざまな色を呈する⁷⁴⁾。また、1.3 項より、酸化チタンなどの半導体は光触媒として用いられるが、これに紫外光を照射すると、半導体の価電子帯から伝導帯に電子が励起され、価電子帯には正孔が生じる。生成した正孔は酸化反応を、励起電子は還元反応を引き起こすことが知られている。この貴金属ナノ粒子とある種の半導体を組み合わせ

れば、それぞれの欠点を補いつつ、新たな特性の付与が期待できる。具体的には、貴金属ナノ粒子は単独での分散安定性に乏しいが、半導体に担持させたり、被覆させたりすることで改善することができる。また、貴金属ナノ粒子の LSPR に基づく可視光吸収により、半導体との間に電荷分離を引き起こすことができ、吸収したエネルギーを電気エネルギーとして取り出したり、化学反応の推進に利用したりすることができる^{18), 75)}。これにより、光電交換⁷⁶⁾ (太陽電池) や可視光型光触媒などへの応用が可能であることが考えられている。

2003 年には大古、立間らによって酸化チタン多孔質膜のナノ細孔中に捕捉された銀イオンが、酸化チタンの光触媒作用に伴い析出・溶解を繰り返す、マルチカラーフォトクロミック特性を発現することが報告された²¹⁾。また、金ナノ粒子/酸化チタン系では、色素増感型と類似した太陽電池の開発が報告されている¹⁹⁾²⁰⁾。さらに、貴金属ナノ粒子と酸化チタンを複合させて、可視光に応答する光触媒の研究も行われている⁷⁷⁾⁻⁷⁹⁾。

ここで、銀/半導体ナノ複合膜におけるマルチカラーフォトクロミズムの原理について説明する^{18), 25), 74)}。フォトクロミズムとは、光を外部刺激とした (可逆的な) 色変化現象のことであり、この複合膜では照射した光と同様な色を、可逆的に呈することを見出した。Fig.1-5 に模式図を示す。酸化チタン多孔質膜に銀イオンを吸着させて、紫外光を照射すると酸化チタンの光触媒作用 (主に光還元作用) によって銀イオンが還元されて褐色に呈した。これは、酸化チタン多孔質膜のナノ細孔が鑄型となり、大きさや形状、酸化チタン (高屈折率材料) との接触率が異なる銀ナノ粒子が析出したことに起因する。この現象は、酸化チタン以外の n 型半導体 (酸化亜鉛) の多孔質膜でも発現した。

この褐色の複合膜に対して、可視光を照射したところ照射した光と同様な色を呈した。これは、ある特定の波長の光を吸収する銀ナノ粒子だけが共鳴し、励起された電子が酸化チタンや光励起されていない銀ナノ粒子を経て酸素に移動する。その結果、光励起された粒子は無色の銀イオンへと酸化され、この光を吸収する粒子が減少するために、蛍光灯などの白色光の下ではその複合膜は、特定の波長の光は吸収されずに反射されるために、その波長に起因する色を観察することができる。可視光全域を照射すれば、ほぼすべての銀ナノ粒子が銀イオンへと酸化されるため、ほぼ無色に変化する。

この複合膜に再び紫外光を照射すれば、酸化チタンの光触媒作用により銀イオンが還元され、銀ナノ粒子に戻るため、膜は再び褐色を呈する。

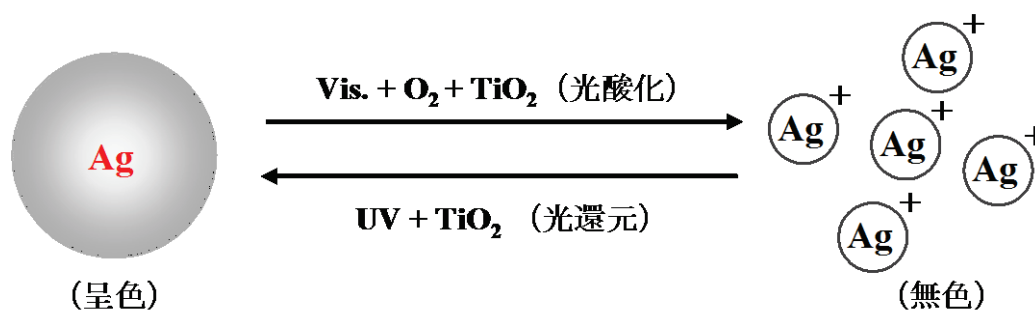


Fig.1-5 銀/酸化チタン複合系におけるフォトクロミズムの模式図

従来のフォトクロミック材料では、ある特定の2色間で変化するものであり、複数の材料を精巧に組み合わせなければ多色化は達成されていなかった。しかし、この銀/酸化チタンナノ複合膜においては、光による多色間での変化が可能である。このため、フルカラー電子ペーパー、書き換え可能なカラーコピー紙、持ち歩きに便利なフレキシブル表示媒体としての応用が期待されている。また、酸化チタン光触媒が持つ防汚性と銀が持つ抗菌性を合わせ、装飾用壁紙への応用や、レーザーを使って複数の波長で書き込みできる光学メモリーへの応用の可能性もある⁸⁰⁾。

1.5 本論文の構成

本学位（博士）論文は、「界面化学的手法を用いた貴金属/酸化チタン-コア/シェルナノ粒子の調製とその光物性」と題し、全6章にわたって論じた。以下各章ごとに概要を示す。

第1章「緒論」では、本博士論文の概要、研究背景および本研究の目的を述べた。

第2章「銀/酸化チタン-コア/シェル粒子の調製とそのフォトクロミック特性」では、液相還元法により銀ナノ粒子を調製し、保護剤として添加したカチオン界面活性剤の濃度変化の影響について検討した。また、保護剤として用いたカチオン界面活性剤の特性を利用し、銀ナノ粒子をコアとした銀/酸化チタン-コア/シェル粒子を調製し、光物性（フォトクロミック特性）の検討を行った。

第3章「金/酸化チタン-コア/シェル粒子の調製とその光触媒活性（1）」では、2章で得られた知見を活かし、コア材料を金として調製検討を行った。また、調製した金/酸化チタン複合粒子の光物性（可視光照射下での光触媒活性）の評価を行った。

第4章「金/酸化チタン-コア/シェル粒子の調製とその光触媒活性（2）」では、金/酸化チタン複合粒子の分散性を向上させるため、酸化チタンの形成反応場に注目して検討を行った。また、調製した金/酸化チタン-コア/シェル粒子の光物性（可視光照射下での光触媒活性）の評価を行った。

第5章「金/銀/酸化チタンロッド-積層コア/シェル粒子の調製と光触媒活性」では、より高効率な可視光応答型光触媒活性を発現させるために、コア材料とその形状に着目して検討を行った。コア材料を金/銀のコア/シェル、形状をロッドとし、2章で得られた知見を基に金/銀/酸化チタンロッド-積層コア/シェル粒子を調製し、光物性（可視光照射下での光触媒活性）の評価を行った。

第6章「総括」では、本学位（博士）論文で得られた界面化学的手法を用いた貴金属/酸化チタン-コア/シェルナノ粒子の調製および光物性評価について総括的に論じた。

Chapter 2

銀／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製と そのフォトクロミック特性

2.1 緒言

金や銀などの貴金属ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) に起因した種々の色を呈することが知られており^{33), 81)-83)}、またその大きさや形状に依存して特殊な触媒特性^{89), 84)}や光学特性^{11), 85)}を示すことから、多岐にわたる分野から注目を集めている¹⁰⁾⁻¹⁷⁾。その調製法は、金属イオンを還元し、金属原子を成長させることでナノ粒子とする化学的方法が生産性やコストといった事業面に加え、粒子径の制御が可能であることから主流になっている。また、広範な溶媒への対応ができるといった技術面を加えると液相還元法が最も汎用な調製法であるといえる。貴金属イオンの還元には、アルコール類、ヒドラジン、水素、水素化ホウ素塩、ジボランなどの化学的な還元剤を用いるか、γ線、X線、紫外光・可視光、熱、超音波などの物理的エネルギーを用いることが多い。しかし、貴金属イオンしか含まない水溶液を還元すると金属のバルク (塊) が生成するか、ないしは反応容器の内壁に金属鏡が形成してしまうため、ナノオーダーの貴金属微粒子を単独で応用することは困難である^{6), 37)}。そこで、ポリマー^{27), 86)-88)}、界面活性剤⁸⁹⁾やクエン酸⁹⁰⁾⁻⁹²⁾などを保護剤として貴金属ナノ粒子をコートさせることにより分散安定性を向上させる研究が盛んに行われている。一般に保護剤の種類・量および還元剤の種類を選択することで、粒子径や形状、分散性の異なる貴金属ナノ粒子の調製が可能である⁹³⁾。

また、ナノ粒子に新たな機能性を付与したり、その物性の欠点を補ったりするために、多成分あるいは多相からなる粒子を構築する複合化技術は、ナノ粒子の実際的な応用のためには重要になる⁹⁴⁾。貴金属ナノ粒子は、上記のように種々の特異的な特性を示す一方で、ナノオーダーでは分散安定性が低いという欠点がある。この欠点を補うために、界面活性剤などの分散剤の添加が行われている⁸⁹⁾。また、貴金属ナノ粒子の機能を保持しながら、新規機能性を付与するために、シリカで被覆したコア／シェルナノ粒子の作製が試みられている⁹⁵⁾⁻⁹⁸⁾。これは、シリカ層の光透過性の高さ、乾燥・成形に対する強さを利用しており、得られた粒子は、貴金属ナノ粒子の分散安定性の向上とともに、分散ガラスのような光材料への応用が期待できる。一方、近年光触媒材料として知られる⁴⁷⁾⁴⁸⁾酸化チタンを用いた複合材料において、可視光下での光触媒能^{74), 79)}や、光照射により色調が可逆的に変化するフォトクロミック特性^{19)-21), 24)}の発現が報告がされている。よって、新たな機能性の付与⁹⁹⁾⁻¹⁰¹⁾が期待できる酸化チタンによる貴金属粒子表面の被覆は今後の応用発展において注目に値する。これまでにも、貴金属／酸化チタン複合粒子に関してはいくつかの報告¹⁰²⁾⁻¹⁰⁴⁾があるが、独立したコア／シェルナノ粒子の調製については検討されていないのが現状である。貴金属ナノ粒子を酸化チタンで被覆し、独

Chapter 2

銀／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製とそのフォトクロミック特性

立したコア／シェルナノ粒子を調製することができれば、貴金属ナノ粒子にフォトクロミズムや可視光に対する光触媒活性性能などの新たな光機能性を付与とともに、それらの光物性の向上が期待できる。

そこで、貴金属ナノ粒子の周りを半導体である酸化チタンで被覆し、独立した貴金属／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を調製するための貴金属ナノ粒子の保護剤の選択条件は次のようになる。1つ目は、酸化チタンの形成反応を選択的に進行させるような保護剤であること。2つ目は、比較的粒径のそろった安定な貴金属ナノ粒子を形成できること。この条件を満たすものとして、界面活性剤が考えられる。界面活性剤はその種類や濃度によってさまざまな形状を取ることができ、それを鋳型として粒径や形状を制御できることが知られている。また、界面活性剤の中でも4級アンモニウム塩型のカチオン界面活性剤は、貴金属ナノ粒子の調製の報告例も多く、酸化チタンやシリカなどの金属酸化物の反応鋳型として用いられ、その形成反応において触媒的に働いていることが報告されている^{26), 105)}。

本章では、貴金属ナノ粒子として、酸化チタンとの複合によってフォトクロミック特性を発現する銀ナノ粒子を、その保護剤としてカチオン界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を用い、還元剤には貴金属全般に使用でき、種々の保護剤に対応できるヒドラジンおよびテトラヒドロほう酸 (水素化ホウ素) ナトリウムを用いて¹⁰⁶⁾⁻¹⁰⁹⁾銀コロイド溶液を調製し、その物性について検討を行った。さらに、CTAB の近傍だけで選択的に酸化チタンの形成反応が進行し得る酸化チタン前駆体として、水溶液中での反応性は高いものの、アルコール類に溶解させることで反応制御可能な金属アルコキシド¹¹⁰⁾¹¹¹⁾を用い、分散性の高い銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の調製を試み、得られた粒子の光物性 (フォトクロミック特性) について検討を行った。

2.2 実験

2.2.1 試料

2.2.1.1 界面活性剤

界面活性剤として、カチオン性であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$: CTAB, Aldrich 製) を使用した。

2.2.1.2 還元剤

還元剤として、ヒドラジーン水和物 ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 和光純薬工業 (株) 製) を使用した。

2.2.1.3 銀前駆体

銀前駆体として、硝酸銀 (AgNO_3 , 和光純薬工業 (株) 製) を使用した。

2.2.1.4 酸化チタン前駆体

酸化チタン前駆体として、チタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$: TTIP, 和光純薬工業 (株) 製) を使用した。

2.2.1.5 溶媒

溶媒として、超純水 ($> 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$)、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: EtOH, 和光純薬工業 (株) 製) を使用した。

2.2.2 実験方法

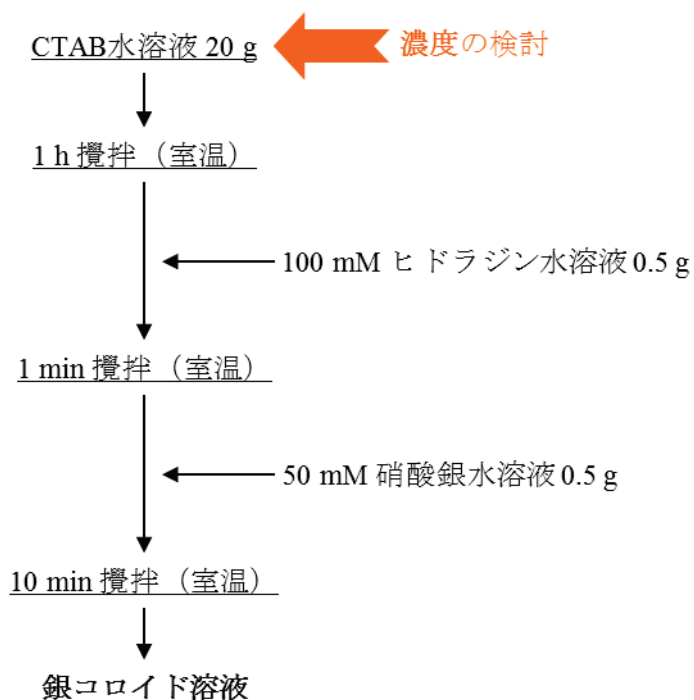
2.2.2.1 銀コロイド溶液の調製¹¹²⁾

界面活性剤を 20 g の超純水で溶解させ (室温)、種々の濃度の界面活性剤水溶液を調製した。それぞれの界面活性剤水溶液に 100 mM ヒドラジン水溶液 0.5 g を添加し、室温で 1 分間、密閉容器内で攪拌した。その後、50 mM 硝酸銀水溶液 0.5 g を加え、さらに室温で 10 分間、密閉容器内で攪拌することで銀コロイド溶液を調製した。Scheme2-1 にフローシートを示した。

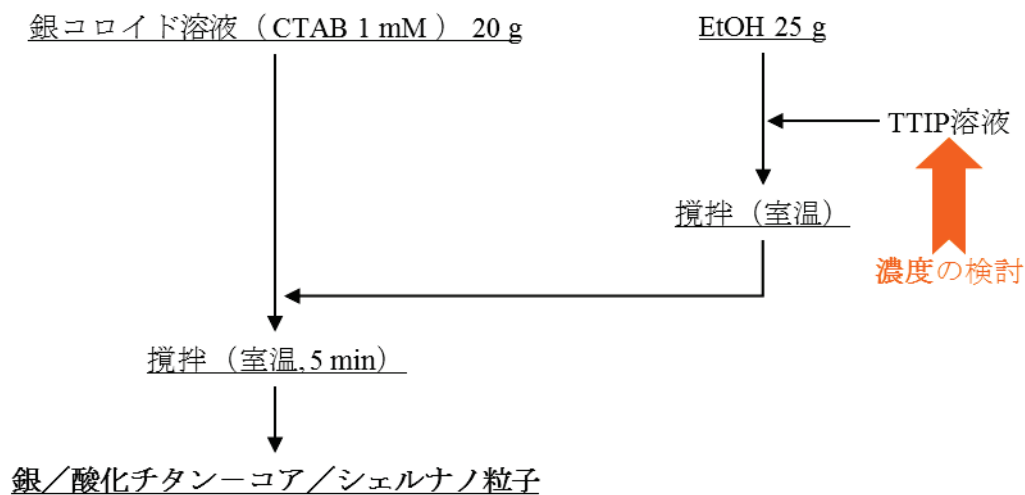
(得られた銀コロイド溶液は、必要に応じて遠心分離を 3500 rpm で 20 分間行った。)

2.2.2.2 銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の調製

TTIP をエタノール 25 g に溶解させた溶液を用意し、この溶液を 2.2.2.1 項に準じて調製した銀コロイド溶液 20 g 中に激しく攪拌しながら添加した。その後、室温で 5 分間、密閉容器内で攪拌することで銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を調製した。



Scheme2-1 銀コロイド溶液の調製



Scheme2-2 銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の調製

2.2.2.3 物性評価

銀コロイド溶液中での銀ナノ粒子の形成を確認するために、紫外・可視 (UV/vis) 吸収スペクトル測定および目視による観察を行った。また、銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子中に銀ナノ粒子が保持されているかを確認するために、UV/vis 吸収スペクトル測定を行った。装置は紫外・可視分光光度計 (日立計測器 (株) U-3310) を用いた。なお、測定サンプルは 1 mm の石英セルに入れ、標準サンプルには超純水を用いた。

生成した銀ナノ粒子および銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の大きさ、形状の評価を透過型電子顕微鏡 (TEM) (日立ハイテクフィールドイニング H-7650) により行った。試料には、調製した溶液をカーボン補強済コロジオン膜貼付銅メッシュ (応研商事製) に数滴滴下し、乾燥させたものを用いた。また、平均粒子径を動的光散乱 (DLS) により測定した。

さらに、銀ナノ粒子の構造評価および酸化チタンの結晶構造を粉末 X 線回折 (XRD) (理学電気 (株) RINT2100 CuK_α) により行った。なお、測定サンプルは、調製した溶液を乾燥させ (95 °C, 5 h、昇温速度 3 °C min^{-1})、得られた粒子を用いた。

2.2.2.4 光物性 (フォトクロミック特性) の評価

光特性として、光照射により色が可逆的に変化するフォトクロミック特性の検討を行った。調製した溶液中に形成している粒子を固定化するためにポリビニルアルコールの多孔質スポンジ (PVA スポンジ、アズワン (株) 製) を使用した。まず、5 cm×5 cm の PVA スポンジを用意し、15 ml 溶液中に含浸させた。その後、真空乾燥させ測定サンプル (ナノ粒子含浸 PVA スポンジ) を得た。この測定サンプルに対して可視光を 30、60、120、180 分間照射し、色の変化を目視で観察した。次に、30 分間可視光を照射した測定サンプルに対してエタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 和光純薬工業 (株) 製) 雰囲気下で紫外光を 30 分間照射し、色の変化を目視で観察した。さらに、30 分間紫外光を照射した測定サンプルに対して可視光を 30 分間照射し、色の変化を目視で観察した。光照射は紫外光 30 分、可視光 30 分を繰り返し行った。光照射による色調の変化は、反射紫外・可視スペクトルにより評価した。

可視光照射条件はガラスフィルター (HOYA 製、シャープカットフィルター-L-42) を使用し 420 ± 5 nm 以下の波長の光をカットし、さらに 90° 反射ミラーユニット (PerkinElmer・ILC テクノロジー社製、MR90) を使用し熱線 (赤外光) をカットした。また、紫外光条件はガラスフィルター (HOYA 製、紫外透過・可視吸収フィルター-U-340) を使用し 260 nm～390 nm の波長範囲以外の光をカットし、光強度を 10 mW cm^{-2} とした。ガラスフィルター-L-42 および U-340 の UV/vis 吸収スペクトルを Fig.2-1 および Fig.2-2 に示した。なお、可視照射装置は、可視照射装置は、CERMAX 高輝度クセノンイルミネーターシステム (PerkinElmer・ILC テクノロジー社製、LX300) を用い、光源ランプには 300 W CERMAX クセノンイルミネーターを用いた。また、紫外光照射装置は、紫外光ファイバースポット照射装置 (三永電気製作所 (株) SAN-EI SUPERCURE-203S) を用い、光源ランプには 200 W 水銀－キセノンランプを用いた。

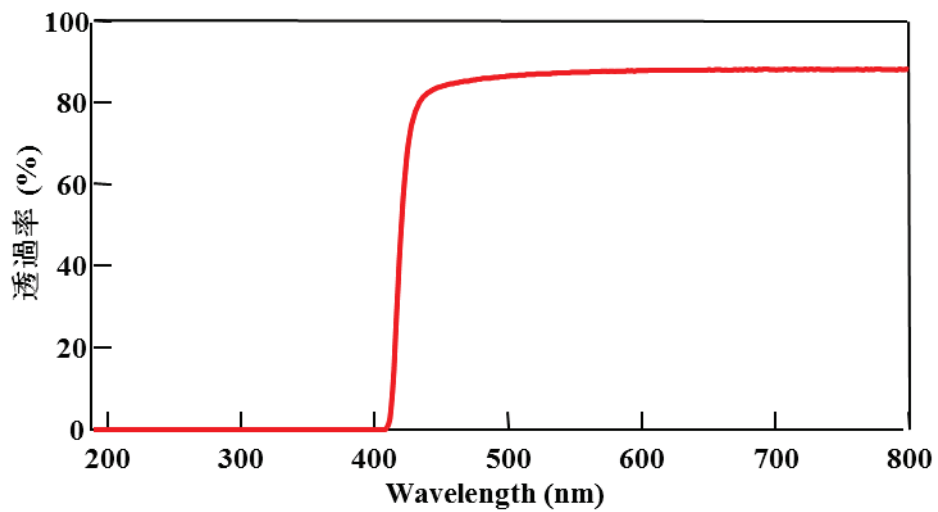


Fig.2-1 ガラスフィルターL-42 の UV/vis 吸収スペクトル

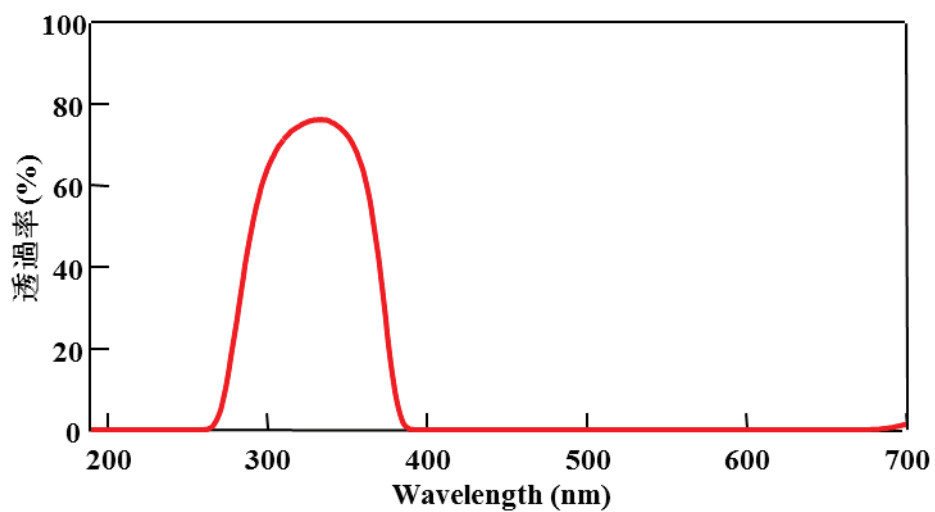


Fig.2-2 ガラスフィルターU-340 の UV/vis 吸収スペクトル

2.3 結果および考察

2.3.1 銀コロイド溶液の物性評価

2.3.1.1 界面活性剤濃度変化の影響

はじめに、カチオン界面活性剤である CTAB の濃度が銀ナノ粒子形成に及ぼす影響について検討した。保護剤である CTAB の濃度を 0.1~10 mM の範囲で変化させて銀コロイド溶液を調製した。得られた溶液の光物性を評価するために、目視による溶液の色調の観察および UV/vis 吸収スペクトル測定を行った。目視観察を Fig.2-3 に、UV/vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.2-4 にそれぞれ示した。

Fig.2-3 の目視観察より、得られた溶液は大きく 3 つに分類された。CTAB 0.1 mM では反応容器の内壁で銀鏡反応が進行していた。2~10 mM では溶液中に析出物があり、濃度が大きくなるにつれて色調が低下していた。1 および 1.5 mM では溶液中に析出物はなく透明であった。次に、各分類について考察する。銀鏡反応は保護剤である CTAB が不足し、銀イオンの還元を制御できなかつたために進行したものと考えられる。また、色調の低下は CTAB の濃度が大きくなるにつれて明確となつていたため、余剰の CTAB が還元剤の還元力を低下させるためと考えられる。ここで銀イオンについて、ヒドラジンによる還元反応と CTAB の対イオンである臭化物イオン (Br^-) との沈殿反応が競争的に起こり、CTAB の濃度が大きくなるにつれてバルク中の対イオン数が増加するため沈殿反応が優勢となり、銀ナノ粒子を形成できないということも考えられる。また、生成した析出物は CTAB のクラフト温度付近まで温度を上げても溶解しなかつたために、純粋に余剰の CTAB とはいえず、臭化物イオンと銀イオンの反応や CTAB とヒドラジンの相互作用などさまざまな要因が考えられる。現在の見解では、CTAB 20 mM で調製した溶液はほぼ無色であることから、色調の低下は主に、析出物の発生による銀イオンの減少にあると考えている。一方、CTAB 1 mM および 1.5 mM の場合、銀イオンの還元を制御しつつ、CTAB による析出物が発生しないため、銀コロイド溶液の調製に適している。この濃度は、CTAB の臨界ミセル濃度 (cmc)、すなわちミセル形成濃度付近であるため、保護剤としての CTAB 量が生成する銀ナノ粒子に対して適当であると考えられる。このため、バルク中に CTAB ミセルが生じず、後続の酸化チタン形成反応を考慮すると有効な条件であると示唆される。

Fig.2-4 の UV/vis 吸収スペクトルより、すべての溶液で銀ナノ粒子に起因する局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) が確認されたため、色調や溶液の状態は異なるものの、銀ナノ粒子が形成していることがわかつた。また、CTAB の濃度が小さくなるにつれて、LSPR の吸光度が増加し、よりシャープになっていることが確認された。これは、銀ナノ粒子の粒径分布が狭く、凝集が少ないためであると考えられる。また、銀ナノ粒子のサイズが大きくなつたためとも考えられる。

以上より、ヒドラジンを還元剤として用いた系では、簡便な操作で銀コロイド溶液を調製できることがわかつた。また、CTAB の最適濃度を、銀鏡反応が起こらず LSPR の吸光度が最も高い 1 mM とし、以後の実験では CTAB 1 mM で調製した銀コロイド溶液を使用した。

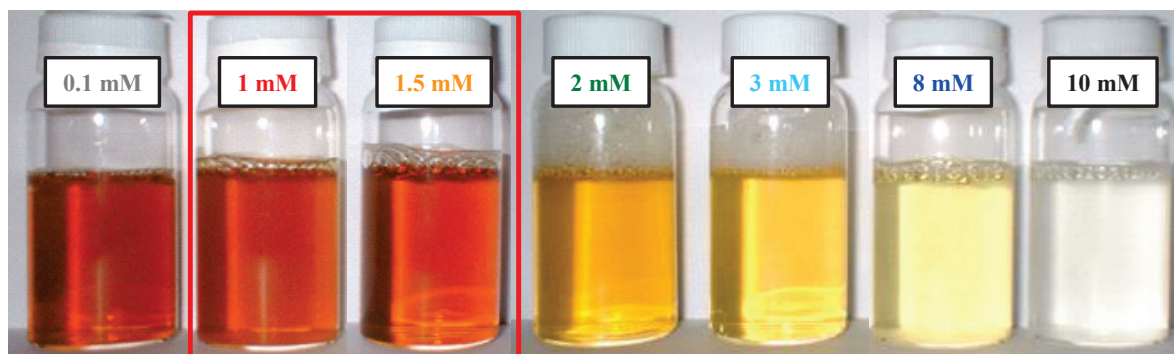


Fig.2-3 種々の CTAB 濃度で調製した銀コロイド溶液の目視観察（遠心分離後）

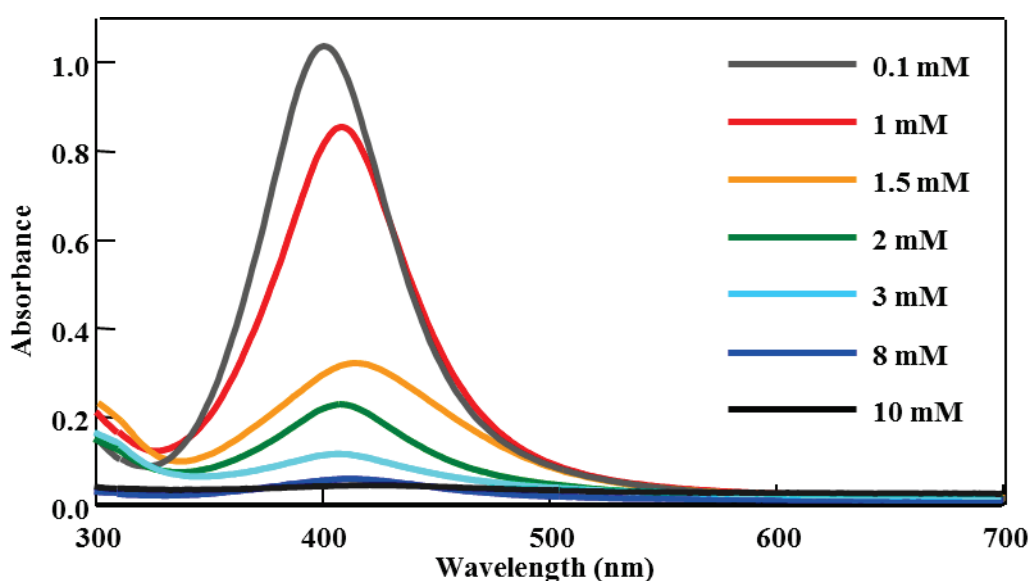


Fig.2-4 種々の CTAB 濃度で調製した銀コロイド溶液の UV/vis 吸収スペクトル

2.3.1.2 界面活性剤濃度 1 mM で調製した銀コロイド溶液の物性評価

CTAB 1 mM で調製した銀コロイド溶液の形状および結晶構造を評価するために、TEM 観察および XRD 測定を行った。TEM 観察結果を Fig.2-5 に、XRD 測定結果を Fig.2-6 にそれぞれ示した。

Fig.2-5 の TEM 像より、10 nm 程度の球形を有する銀ナノ粒子を確認した。また、動的光散乱による粒子径分布を測定したところ 10 nm 付近に粒子径のピークトップが確認されたため、溶液中の銀ナノ粒子は 10 nm 程度の球状粒子で分散した状態で存在していることが考えられる。

Fig.2-6 の XRD プロファイルより、銀コロイド溶液から採取した試料では、金属銀と一致する回折ピークが観測され、溶液中に銀ナノ粒子が存在していることが示唆された。また、金属銀以外にも、臭化銀 (AgBr) に一致する回折ピークも観測された。これは、銀ナノ粒子の保護剤として用いた CTAB の対イオンである臭化物イオンが乾燥処理の間に、銀ナノ粒子と相互作用し生成したものと考えられる。しかし、CTAB 濃度を増や

Chapter 2

銀／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製とそのフォトクロミック特性

していくと $[\text{AgBr}_2]^-$ などを形成して溶解するために、臭化銀の最強線である(200)面の回折ピーク強度が低下していくことが確認されたことから、どのような過程で臭化銀が生成するのかについては詳しくわかっていない。現在までの見解では、乾燥時における熱により極微量に存在する銀イオンと臭化物イオンとの沈殿反応が促進されたものと考えられる。CTABの濃度が2 mM以上では、銀ナノ粒子形成時にすでに臭化銀が存在しており、遠心分離により取り除いてしまっているため、上記の結果となった。

以上より、CTAB 1 mMを保護剤とし、硝酸銀をヒドラジンで還元すると、10 nm程度の球形の銀ナノ粒子が形成することがわかった。

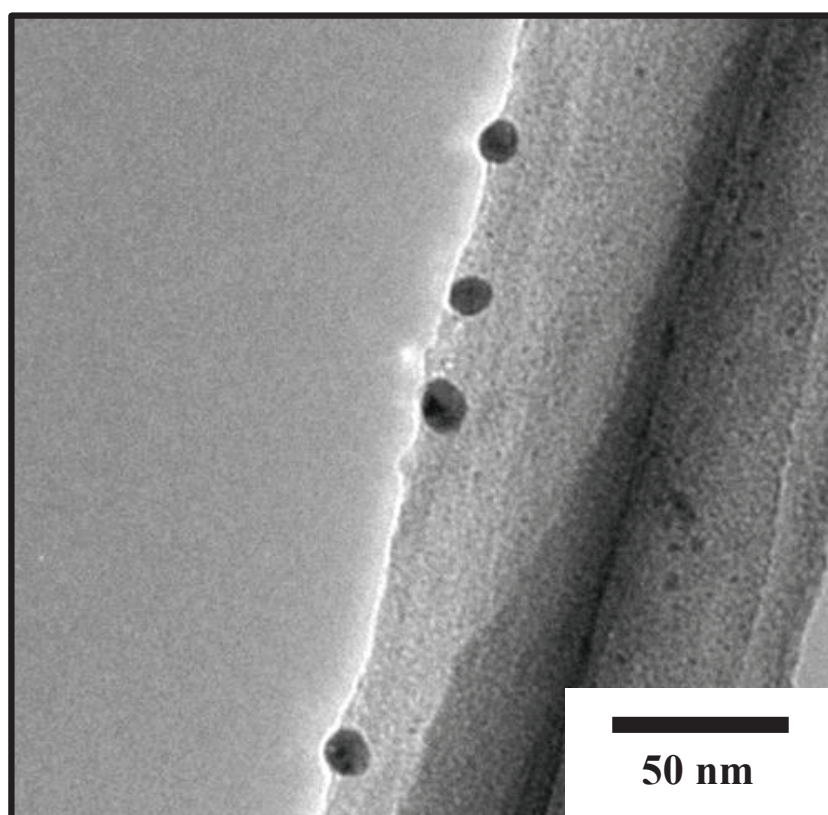


Fig. 2-5 CTAB 1 mM で調製した銀ナノ粒子の TEM 像

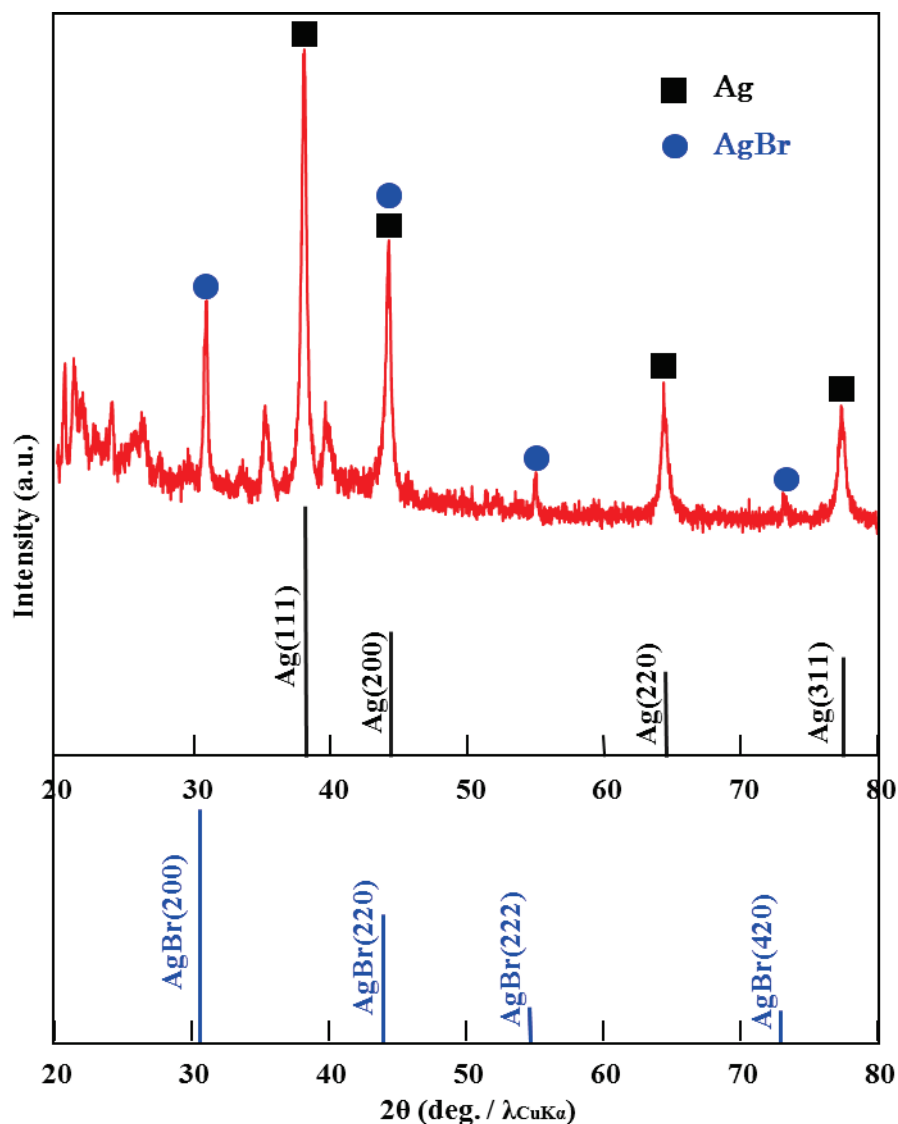


Fig.2-6 CTAB 1 mM で調製した銀コロイド溶液から得られた粒子の XRD パターン

2.3.1.3 銀ナノコロイドの形成機構の考察

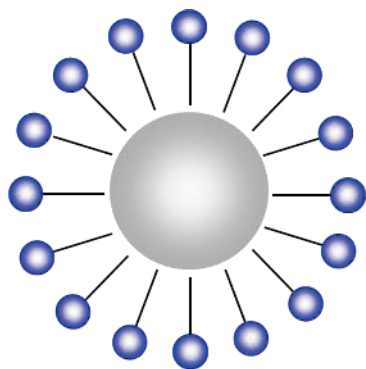
本項では、貴金属ナノコロイドの形成について、保護剤や還元剤の選択を交えて考察する。さらに、CTAB 溶液中でどのように貴金属ナノ粒子が形成するかについて、貴金属ナノ粒子の表面状態を考慮しながらモデル化を行う。

金属ナノ粒子の調製法は、物理的手法と化学的手法の 2 種類に大別できる。物理的手法では、バルク金属を小さくしてナノ粒子を得るが、一般的には均一な粒径を持つナノ粒子を大量に調製することは困難である⁶⁾。一方、化学的手法では、系内に溶媒、金属塩、保護配位子（有機分子、鎖状・樹状高分子、界面活性剤など）および還元剤が存在する。ナノ粒子生成機構として、まず還元剤により金属塩が金属原子に還元され、核生成、核成長過程を通り、保護配位子で安定化された金属ナノ粒子が形成する⁴⁾。系内にある 4 つの化学種（時として、還元剤が保護配位子や溶媒として働く場合もある）およ

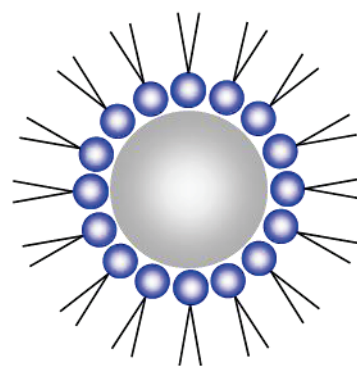
び反応温度をパラメーターとし、種々の方法で金属ナノ粒子が合成される。主に、保護配位子の種類・量および還元剤の種類を選択するのが一般的である¹¹³⁾¹¹⁴⁾。本系でも、この2つの化学種を選択し、保護配位子の濃度の検討を行った。

金属塩に銀の場合：硝酸銀を、金の場合：塩化金酸を、還元剤にヒドラジンおよびテトラヒドロほう酸ナトリウムを、保護配位子にカチオン界面活性剤である CTAB を用いた。2.1 項でも述べたように、本研究では貴金属ナノ粒子の表面を酸化チタンで選択的にコートした粒子を形成することが目的であるため、保護配位子として両親媒性物質である CTAB を選択した。また、還元剤には CTAB との組み合わせでの報告例が多いヒドラジンおよびテトラヒドロほう酸ナトリウムを選択した¹⁰⁶⁾⁻¹⁰⁹⁾。また、反応温度は、CTAB のクラフト温度 (25 °C) 以上で行った。

保護配位子として用いた界面活性剤 (両親媒性分子) は、親水基の部位と疎水基の部位から1つの分子が構成されていて、自己組織的にミセルや逆ミセルを形成するために、ナノ粒子の良い分散剤である。Fig.2-7 に界面活性剤によるナノ粒子の保護様式を示した。本系では、水溶媒を用いているため、臨界ミセル濃度 (cmc) 以上でミセルを形成し、そのミセル内は疎水的である。また、粒子／溶媒界面では吸着ミセルが形成し、ナノ粒子をこの部分で包埋しているのであり、決してナノ粒子と結合しているわけではない。実際、ミセルや逆ミセルはモノマーとの平衡系であって、形態が固定された一つの物質ではないため、ミセルサイズの単一なナノ粒子が形成することは困難である。よって、貴金属ナノ粒子の表面状態の違いによっても、その形状は容易に変化するものと考えられる。



界面活性剤ミセルによる保護様式



界面活性剤逆ミセルによる保護様式

Fig.2-7 界面活性剤によるナノ粒子の保護様式

ここで、本系で調製した銀ナノ粒子の表面状態を考え、CTAB の吸着形態について考察する。水溶液中での銀ナノ粒子の表面は、疎水的であることが報告されている¹¹²⁾。銀ナノ粒子が単独で水溶液中に存在すると仮定すると、その表面の状態から非常に不安定である。CTAB は親水基が4級アンモニウムイオンで、疎水基が直鎖のアルキル鎖 (C₁₆) である両親媒性物質であるため、疎水性である銀ナノ粒子表面と CTAB の疎水基部位とが van der Waals 相互作用により吸着するものと考えられる⁶⁾。これにより、銀ナノ粒子に吸着した CTAB は水との界面に親水基部位を向けているため水溶液中で安定に存在する。この考えをもとに CTAB 溶液中における銀ナノ粒子の形成機構をモデル

化し、そのモデル図を Fig.2-8 に示した。

一方で、金を代表として、一般的に金属ナノ粒子の表面は負に帯電していることが知られている。その場合、カチオン界面活性剤である CTAB は親水基部位を銀ナノ粒子の表面上に配向させ、2 分子膜構造をとって吸着していることが推測される。現段階では、どちらのモデルかを断定することはできないが、どちらの場合でも水溶液中では CTAB の親水基を水との界面に向けて配列していることが考えられる。

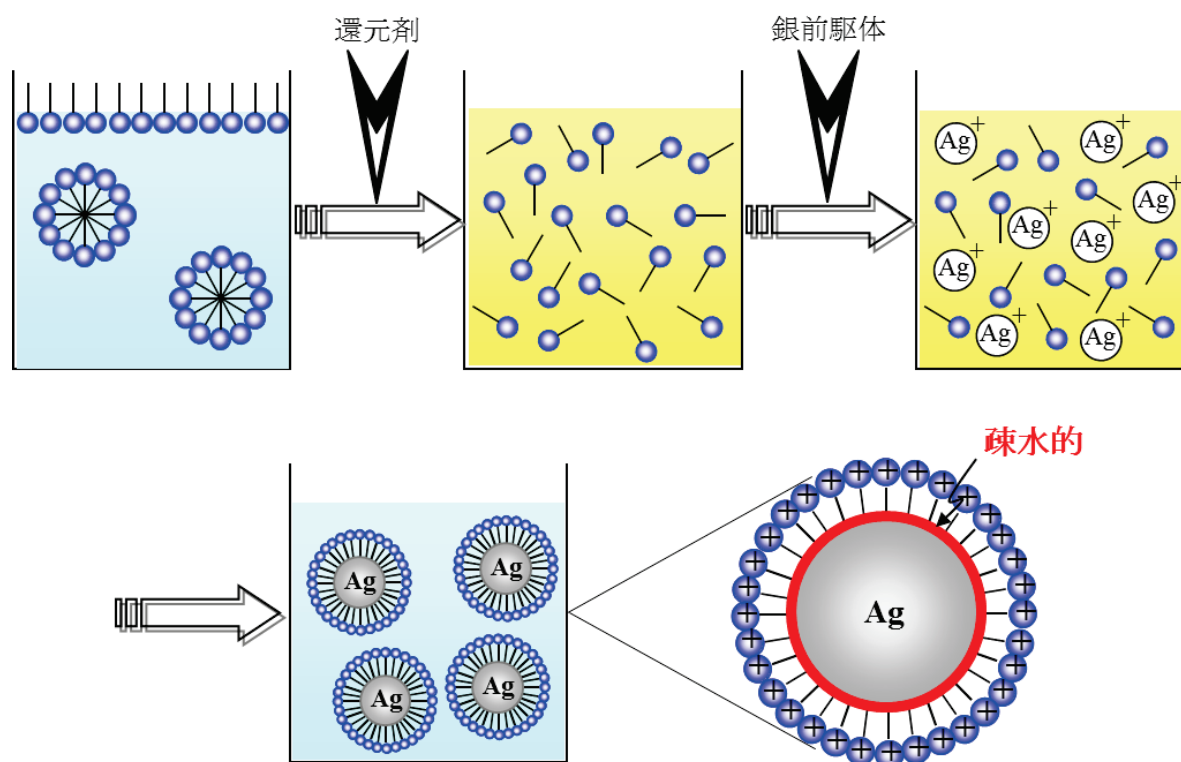


Fig.2-8 CTAB 溶液中における銀ナノ粒子の形成機構のモデル図
(CTAB が単分子吸着の場合)

2.3.2 銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の物性評価

2.3.2.1 酸化チタン前駆体濃度 1 mM で調製した粒子の物性評価

はじめに、TTIP 1 mM で調製した銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の光物性、形状および結晶構造を評価するために、UV/vis 吸収スペクトル測定、TEM 観察および XRD 測定を行った。UV/vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.2-9 に、XRD 測定結果を Fig.2-10 に、TEM 観察結果を Fig.2-11 にそれぞれ示した。

Fig.2-9 の UV/vis 吸収スペクトル (a) より、CTAB 1 mM で調製した銀コロイド溶液の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) は 405 nm 付近であったのに対して、銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を含む溶液の UV/vis 吸収スペクトル (b) では、銀ナノ粒子に起因する LSPR が観察されたものの、銀ナノ粒子単独のものより長波長シフトしていることが確認された。これは、被覆された酸化チタンの高い屈折率によるものであり¹¹⁵⁾¹¹⁶⁾、酸化チタンが銀ナノ粒子の周りをコートしていることが示唆される。また、LSPR の吸光度の減少は、TTIP エタノール溶液 25 mL 添加により、溶液中の銀ナノ粒子濃度が減少したことによるものである。

Fig.2-10 の XRD プロファイル (a) より、銀コロイド溶液から採取した試料では金属銀の回折ピークに一致する $2\theta = 38.0, 44.2, 64.4, 77.3^\circ$ でそれぞれ回折ピークが観測されたのに対して、銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を含む溶液から採取した試料の XRD プロファイル (b) でも銀の結晶構造に回折ピークは保持されていることがわかった。また、回折ピークの強度が低下していることが確認された。これは、銀ナノ粒子の周りに酸化チタンがコートしたことにより銀の回折強度が低下したためと示唆される。しかし、酸化チタンの結晶構造に帰属されるピークは確認することはできなかったことから、シェルの酸化チタンはアモルファスであることがわかった。

さらに、Fig.2-11 に示す TEM 像より、高分散かつ独立したコア／シェル型構造が確認できた。得られた粒子は、単一の銀ナノ粒子をコアとして、厚さ 5～10 nm の酸化チタンシェルによりコートされていることがわかった。また、コアの銀ナノ粒子のサイズは 10 nm 程度であり、2.3.1.2 項の CTAB 1 mM で調製した銀コロイド溶液中の銀ナノ粒子 (Fig.2-5) のサイズと一致した。

以上より、酸化チタン前駆体を金属アルコキシドである TTIP とし、1 mM の TTIP エタノール溶液で調製した場合、銀ナノ粒子の表面で選択的に酸化チタンの形成反応が進行し、高分散かつ独立した銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を形成することがわかった。

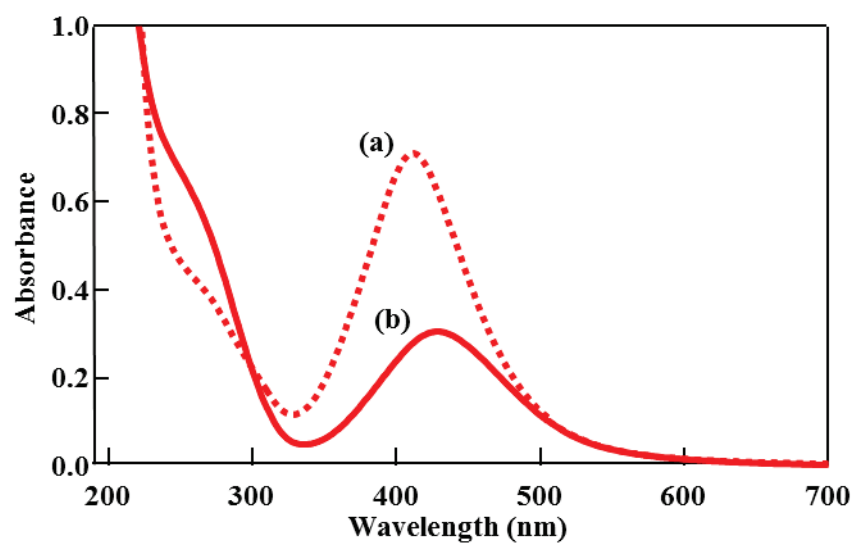


Fig.2-9 (a) 銀コロイド溶液、(b) TTIP 1 mM で調製した溶液の UV/vis 吸収スペクトル

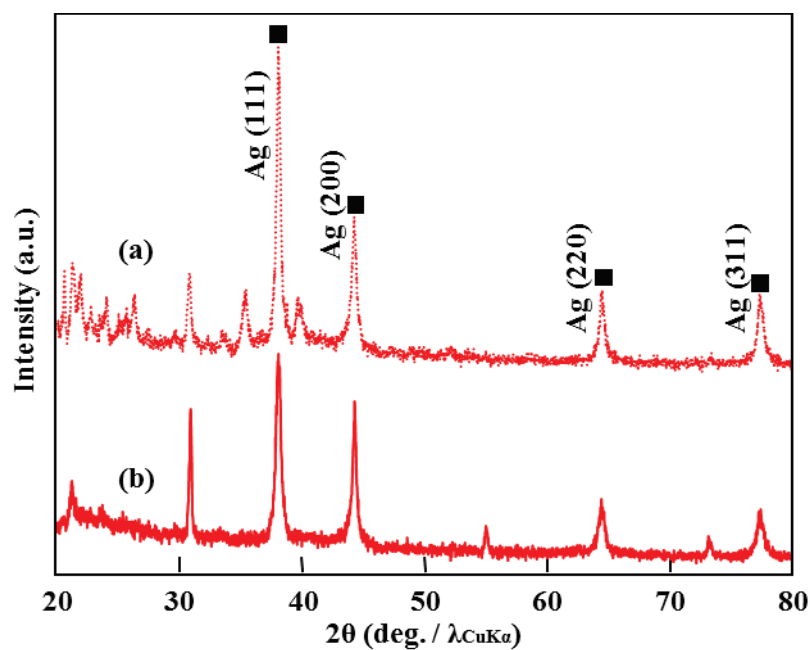


Fig.2-10 (a) 銀コロイド溶液、(b) TTIP 1 mM で調製した溶液から採取した粒子の XRD パターン

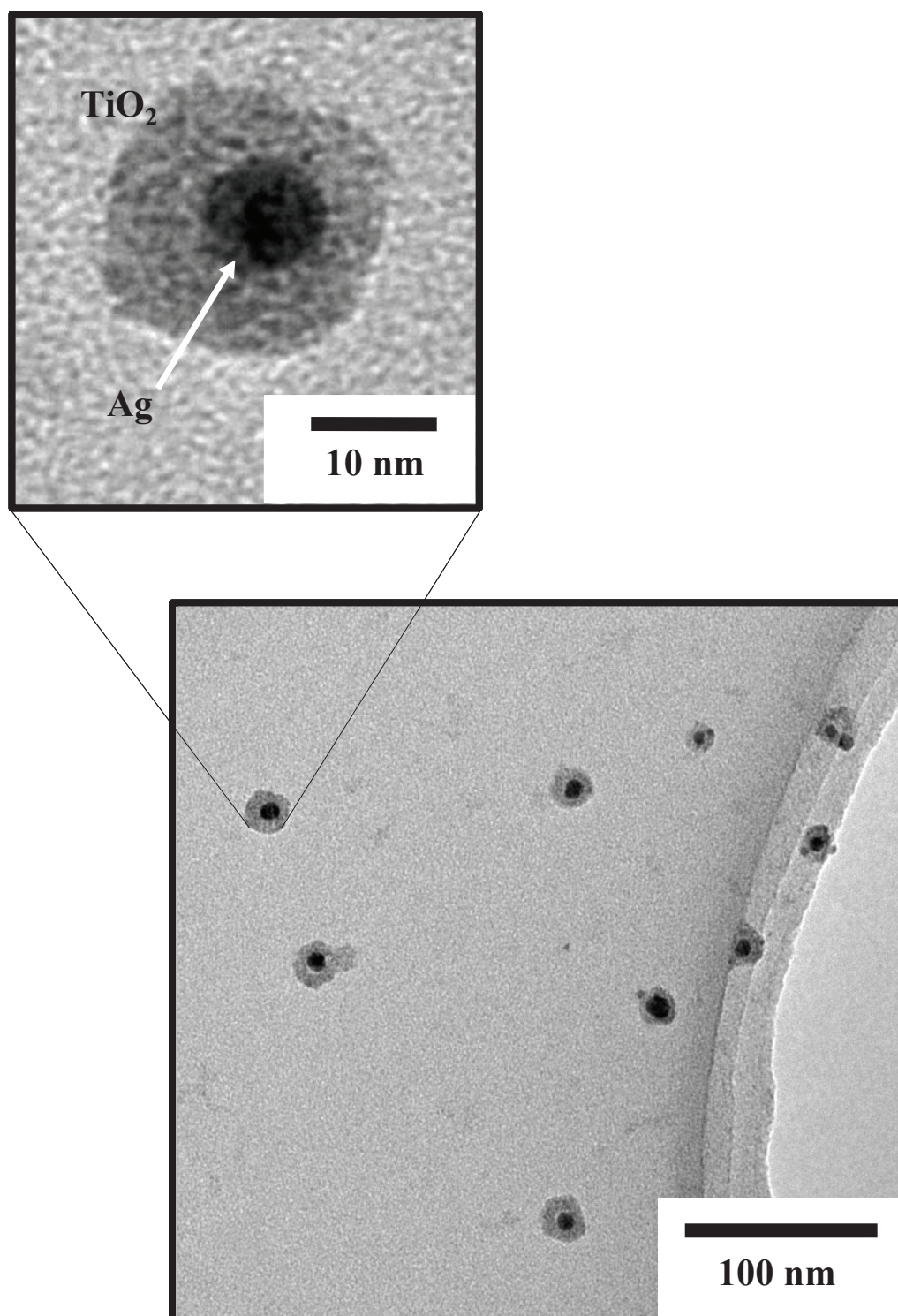


Fig.2-11 銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の TEM 像

2.3.2.2 酸化チタン前駆体濃度変化の影響

酸化チタン前駆体濃度がコア／シェルナノ粒子形成に及ぼす影響について検討した。CTAB 1 mM で調製した銀コロイド溶液中に、0.1、5、10 mM の TTIP エタノール溶液を添加し、銀／酸化チタン複合粒子を調製した。得られた粒子の光物性および形状を評価するために、UV/vis 吸収スペクトル測定および TEM 観察を行った。UV/vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.2-12 に、TEM 観察結果を Fig.2-13 にそれぞれ示した。

Fig.2-12 の UV/vis 吸収スペクトルより、TTIP 1 mM 以上の濃度において銀ナノ粒子に起因する LSPR は保持されていた。また、LSPR の吸収ピークが、銀ナノ粒子単独のものより長波長シフトしていることが確認されたため、酸化チタンが銀ナノ粒子の周りを完全にコートしていることが考えられる。さらに、TTIP の濃度が高くなるにつれて、300～400 nm 付近の酸化チタンに起因する吸収端が明確になっているため、酸化チタンの形成反応が促進されていることが示唆される。一方、TTIP 1 mM より低い濃度においては、LSPR の吸収ピークがブロードとなり不明確なものになっていた。これは酸化チタンによる銀ナノ粒子のコートが不十分であることが示唆される。このため、CTAB 保護の銀ナノ粒子は溶媒であるエタノールにさらされ、CTAB の保護効果が低下していることが考えられる。

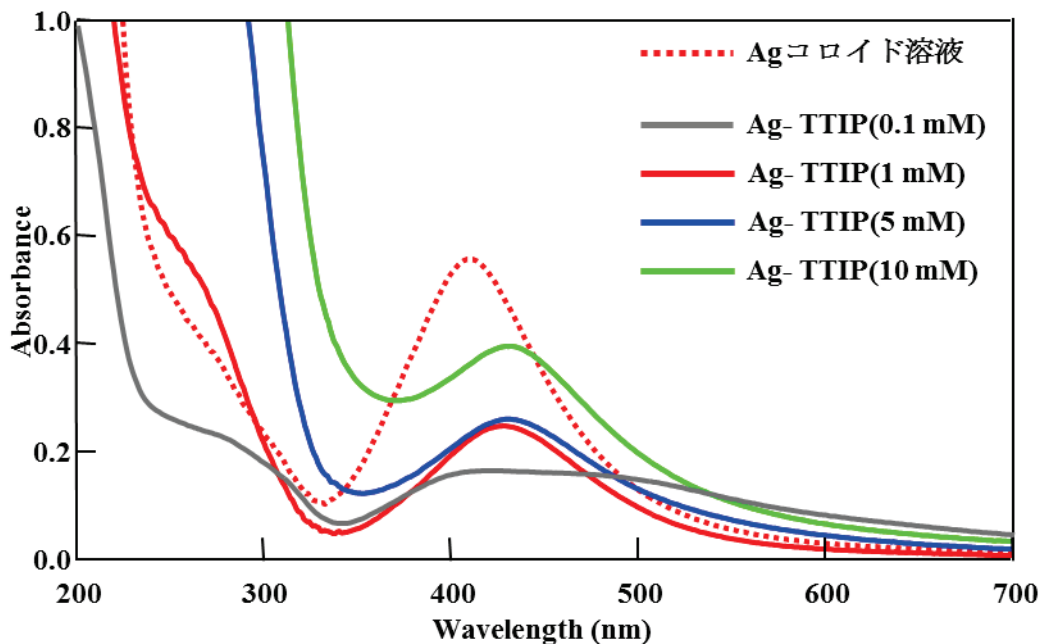


Fig.2-12 種々の TTIP 濃度で調製した溶液の UV/vis 吸収スペクトル

Fig.2-13 の TEM 像より、TTIP 1 mM 以上の濃度において濃度が高くなるにつれて、酸化チタンの膜厚が増加していることが確認された。TTIP 1 mM で調製した場合、酸化チタンのシェル厚は 5～10 nm であったのに対して、TTIP 5 mM では 10～15 nm、TTIP 10 mM では 15～20 nm と増加していた。一方、TTIP 0.1 mM では酸化チタンのシェルが確認されず、銀ナノ粒子同士が凝集し、形状変化していた。

以上より、TTIP 濃度が低いと、銀ナノ粒子を完全にコートするだけの酸化チタンシ

ェルを形成することができず、溶媒として用いたエタノールにより、銀ナノ粒子は形状変化してしまうことがわかった。逆に、TTIP 濃度を高くすると、TTIP のゾルーゲル反応は促進され、銀ナノ粒子表面上の酸化チタンシェルを厚くできることがわかった。また、TTIP の反応性を高めても、酸化チタンの形成反応は銀ナノ粒子上で選択的に進行し、高分散なコア／シェル型構造の形成に成功した。

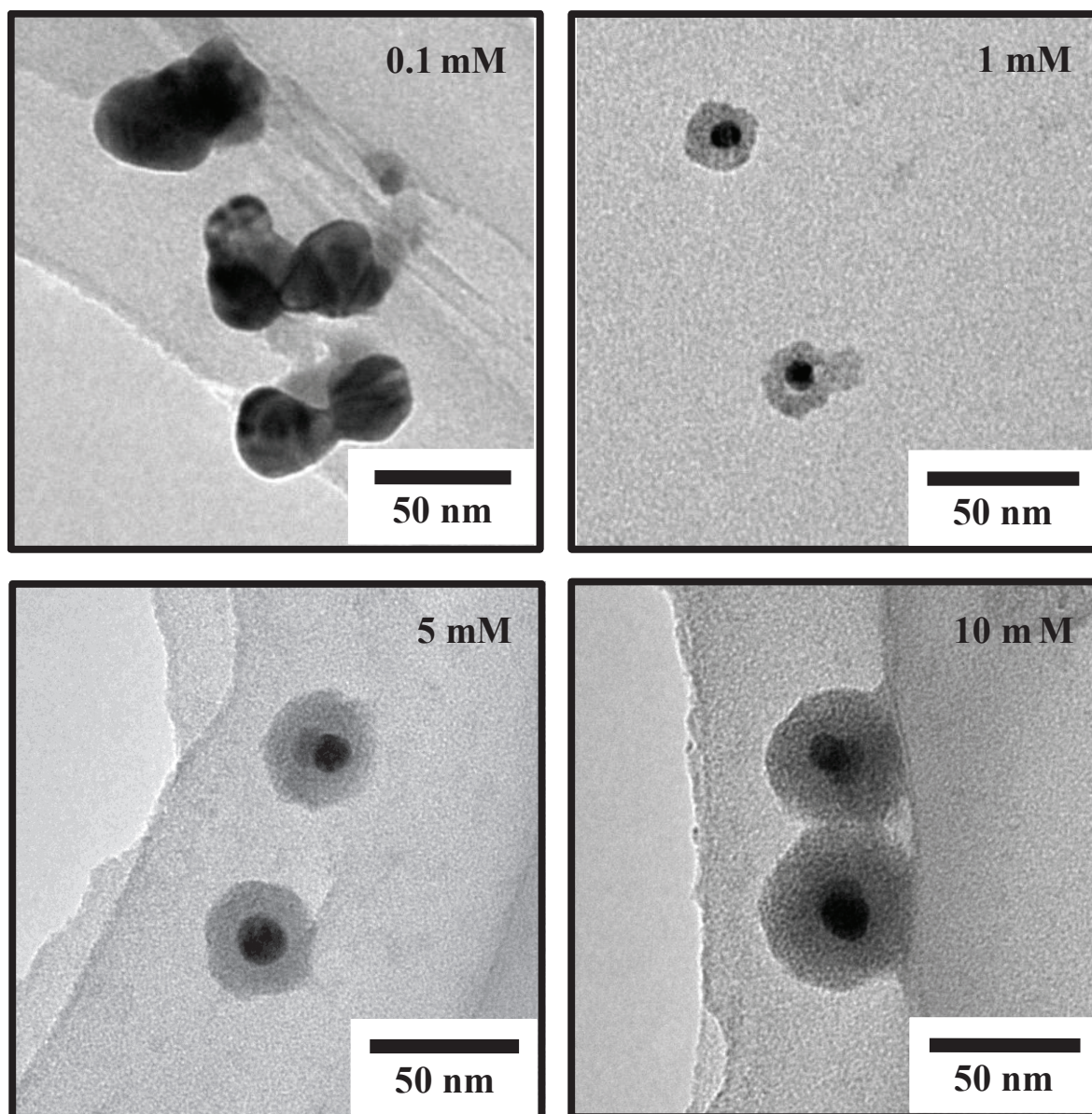


Fig.2-13 種々の TTIP 濃度で調製した銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の TEM 像

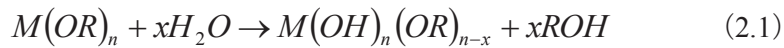
2.3.2.3 銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の形成機構

本項では、銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の形成について、2.3.1.3 項で論述した銀ナノ粒子の表面状態と酸化チタン前駆体として用いた金属アルコキシドである TTIP の反応機構および TTIP の溶媒として用いたエタノールの役割を交えて考察する。

まず、金属アルコキシドの反応機構（ゾルーゲル法）について考察する。ゾルーゲル法とは、金属の有機または無機化合物の溶液中で、化合物の加水分解・重縮合反応を進ませて金属酸化物あるいは水酸化物が溶解したゾルとし、さらに反応を進ませてゲル化させ、熱処理をすることにより酸化物固体を作製する方法である。これは低温での合成が可能であるため注目されている。酸化物前駆体として金属アルコキシドが最も多く用いられている。金属アルコキシドは反応性に富み、溶液中で酸素－金属－酸素の結合からなる金属酸化物重合体、すなわち金属化合物ゲルの前駆体を生成しやすいという特徴を有する¹¹⁰⁾¹¹¹⁾。今回酸化チタンの前駆体として用いた TTIP も反応性が高く、空気中でも容易に反応が起こる。金属アルコキシドによるゾルーゲル反応の例を、金属アルコキシドの一般式を $M(OR)_n$ として示す。ここで、M は金属元素、R はアルキル基、n は金属元素の酸化数を示している¹¹⁷⁾¹¹⁸⁾。金属アルコキシドは加水分解、重縮合の2つの反応を経て酸化物を生成する。基本的に加水分解反応は (2.1) 式のように進むが、実際の反応では条件により x の値は変化するものと考えられる。これは加水分解反応が完結する前に重縮合反応が起こるため、それより、次に起こる重縮合反応は脱アルコール反応 (2.2) 式と脱水反応 (2.3) 式の両式が考えられる。このような金属アルコキシドの反応性は触媒の有無、種類、溶液の濃度、温度などの条件によって異なる。

ここで、金属アルコキシドの酸触媒および塩基触媒による反応性の違いについて記す。反応機構を模式的に示した式をそれぞれ Scheme 2-3、Scheme 2-4 に示す¹¹⁹⁾。酸触媒下での加水分解は、ヒドロニウムイオンのプロトン H^+ が OR 基の O を攻撃する親電子機構によって起こり、これにより OR 基の1つが OH 基に変わる¹²⁰⁾。この反応は急速に起こり、出発物質である $M(OR)_4$ は反応開始後にはほとんどなくなっている。しかし、ここで多くの H_2O が使用されるため、出発溶液中の H_2O が少ない場合には特に、 $M(OR)_3(OH)$ 中の残り3つの OR 基の加水分解は進みにくくなると考えられる。そのため、後に起こる重縮合反応は、 $M(OR)_3OH$ 間でほとんど起こることから、架橋構造を生じる割合は少なく、直線的な1次元の重合体を生成しやすくなる。一方、塩基触媒下での加水分解は、 OH^- が $M(OR)_4$ の M 位置に結合し、OR が (OR^-) として M から遊離する親核機構により起こる¹²⁰⁾。 OH^- は中心金属原子を攻撃することから反応が大きく、1つの $M(OR)_4$ への最初の加水分解は起こりにくい。しかし、いったん1つの OR が OH に置換されると、加水分解をうけやすくなり、残りの OR 基は急速に OH 基に変わる。したがって、溶液中には加水分解の完了した $M(OR)_4$ が生じるとともに、全く加水分解を受けない $M(OR)_4$ が多量にそのままの形で残ることになる。そのため、後に起こる重縮合反応は3次的に進み、架橋構造の著しい構造になりやすくなる。

加水分解反応

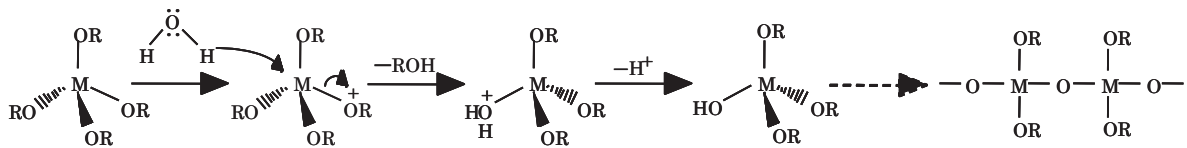
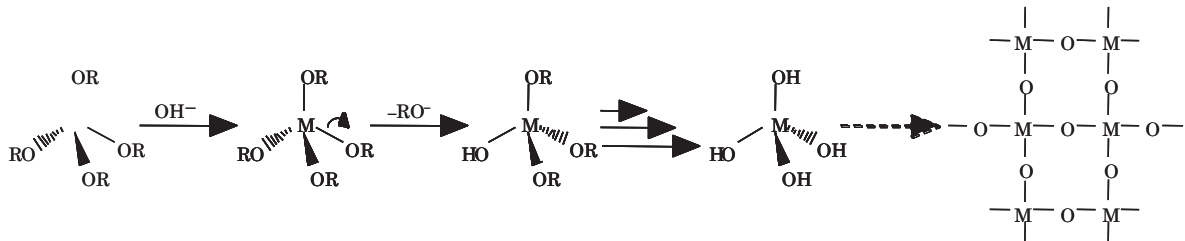


重合反応

(脱アルコール反応)



(脱水反応)

Scheme 2-3 酸性触媒下における金属アルコキシドの反応機構¹¹⁹⁾Scheme 2-4 塩基性触媒下における金属アルコキシドの反応機構¹¹⁹⁾

次に、酸化チタン粒子の形成について考察する。酸化チタン前駆体である TTIP は、水溶液中での反応性が高く、塩基性触媒下では重縮合反応は 3 次元的に進み、架橋構造を形成する。しかし、アルコールには安定に溶解し、全く重合反応が進行しないという性質を有している¹¹⁰⁾¹¹¹⁾。

ここで、本研究と同様にエタノール 25 g に溶解させた TTIP 溶液を用意した。この溶液を 1 mM の CTAB 水溶液 20 g (i) と水 20 g のみ (ii) に添加して攪拌を行った。この結果、(i) では攪拌後、うっすらと白濁し、TEM より球状の酸化チタン粒子を確認したが、(ii) では変化がなく、TEM でも粒子を確認することはできなかった。(i) の溶液中には CTAB ミセルが存在し、親水基を表面に向けているため、より水になじみやすくなっている。このミセル表面近傍が TTIP のゾルーゲル反応場として作用しているものと考えられる。(ii) の結果を考慮すると、CTAB ミセルは TTIP の反応触媒として作用していることが明らかとなる。

一方、銀コロイド溶液では、2.3.1.3 項に準ずれば、4 級アンモニウムイオンを水との界面に向けて配列している。つまり、銀ナノ粒子をコアとした擬似的なミセルを形成していることになる。ここで、バルク中に余剰な CTAB によるミセルが存在しなければ、酸化チタンの形成反応は銀ナノ粒子と CTAB とが形成する擬似的なミセルの表面近傍でのみ選択的に進行することが示唆される。もし、銀ナノ粒子表面での CTAB の吸着状

態が2分子膜状であったとしても、4級アンモニウムイオンは同じく水との界面に向けて配列しているため、酸化チタンの形成反応は同様に起こると考えられる。

以上より、CTAB 1 mM で調製した銀コロイド溶液中には、保護剤としての CTAB 量が適当であり、銀ナノ粒子／CTAB の擬似的なミセルが多数存在していることが示唆される。このため、Fig.2-14 に示したように TTIP のゾルーゲル反応が銀ナノ粒子に吸着した CTAB の表面近傍で選択的に進行し、高分散な銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子が形成したものと考えられる。この形成反応（ゾルーゲル反応）において、保護剤として用いた CTAB は擬似的なミセルを形成し、触媒的な作用をしていることがわかった。また、溶媒として用いたエタノールは、TTIP を安定に溶解させるとともに、ゾルーゲル反応速度を抑制し、粒子の分散性にも寄与していることもわかった。

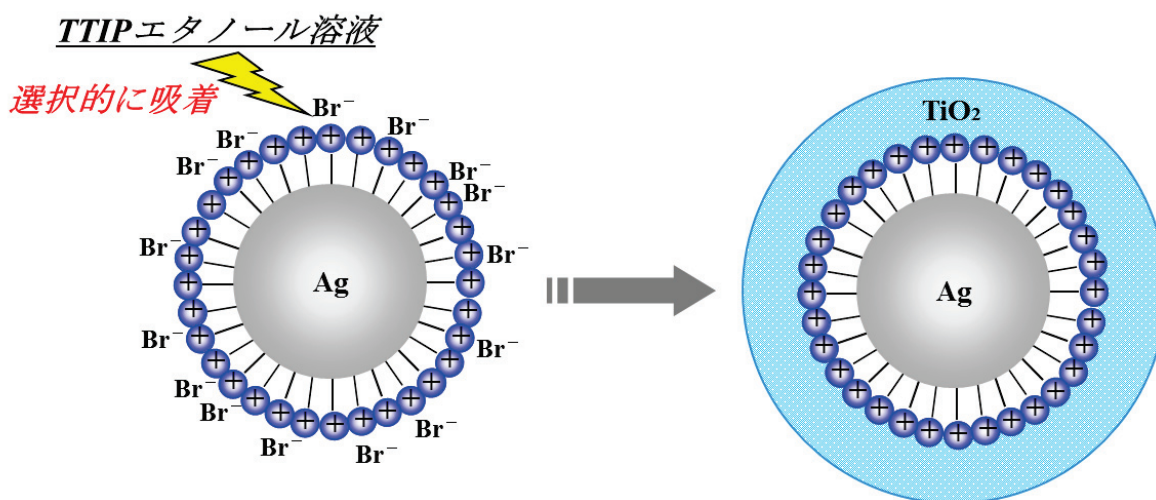


Fig.2-14 銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の形成機構
(CTAB が単分子吸着の場合)

2.3.3 光特性（フォトクロミック特性）の検討

2.3.3.1 可視光照射による銀ナノ粒子の光酸化

TTIP 1 mM で調製した銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子について光物性の検討を行った。

作製したナノ粒子含浸 PVA スポンジに可視光を照射し、各照射時間における色調の目視観察および反射 UV/vis スペクトル測定を行った。目視観察を Fig.2-15 に、反射 UV/vis スペクトル測定結果を Fig.2-16 にそれぞれ示した。

Fig.2-15 の目視観察より、可視光照射時間とともにナノ粒子含浸 PVA スポンジ表面の色が徐々に退色していることが観察された。また、Fig.2-16 の反射 UV/vis スペクトルより、退色とともに LSPR の最大吸収波長 (λ_{\max}) における吸光度が減少していることが確認された。

以上より、銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を含浸して得られた PVA スポンジの可視光照射による変化は、コアの銀ナノ粒子が酸化チタンシェルの光触媒作用により銀イオンに酸化されたことに起因するものと考えられる。

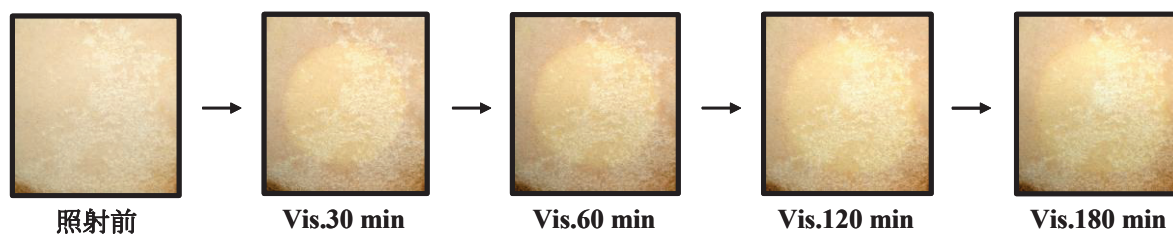


Fig.2-15 PVA スポンジの目視観察

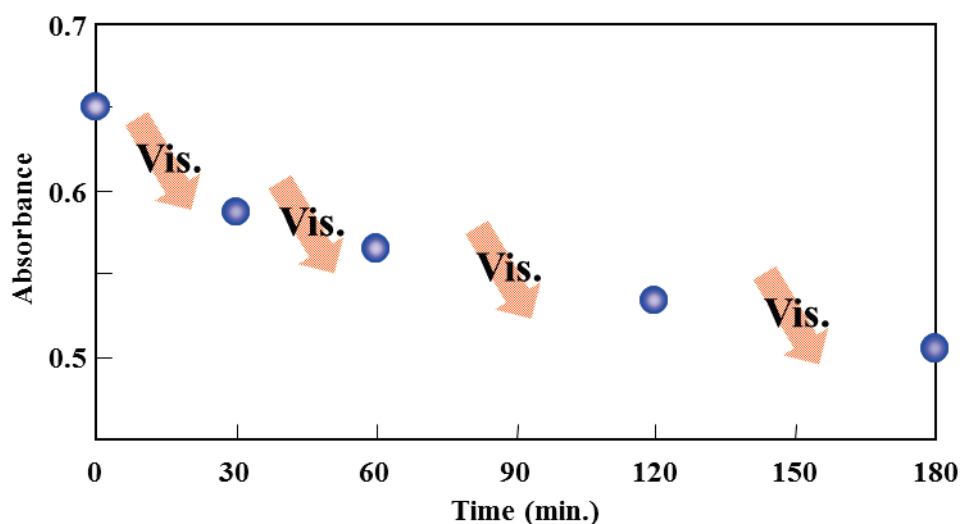


Fig.2-16 可視光照射による λ_{\max} における吸光度変化

2.3.3.2 光照射によるフォトクロミック特性の発現

可視光を 30 分間照射したナノ粒子含浸 PVA スポンジに紫外光、可視光を繰り返し照射して、フォトクロミック特性の検討を行った。

まず、可視光、紫外光を繰り返し照射し、各光照射による色調の可逆的变化の目視観察および反射 UV/vis スペクトル測定を行った。目視観察を Fig.2-17 に、反射 UV/vis スペクトル測定結果を Fig.2-18 にそれぞれ示した。

Fig.2-17 の目視観察より、可視光を 30 分間照射した試料に、紫外光を照射すると退色した試料が銀ナノ粒子特有の黄色に呈色していることが観察された。また、Fig.2-18 の反射 UV/vis スペクトルより、LSPR の λ_{\max} における吸光度が増加していることが確認された。よって、紫外光照射により酸化チタンの光還元作用が発現し、銀イオンが還元されて銀ナノ粒子が形成したものと考えられる。紫外光照射面が光照射前に比べ、より黄色を呈しているのは、形成した銀ナノ粒子のサイズおよび形状がそろっていることを意味している。酸化された銀イオンは酸化チタンシェル内に内包されており、紫外光照射によって光還元される際、酸化チタンシェルが鑄型となり、ある程度均一な粒子が形成できたものと考えられる。その後、呈色した試料に可視光を照射すると、退色し、LSPR の吸光度は減少していることが確認された。さらに、紫外光・可視光を繰り返し照射したところ、呈色・退色を繰り返し、LSPR の吸光度は増減を繰り返した。また、2 回目以降の紫外光照射では、吸光度の増加率が徐々に下がっているのが確認された。これは、以下の 2 つの理由が考えられ、これにより生成される銀ナノ粒子が少ないためであると推測される。①酸化チタンの結晶構造がアモルファス(不定形)であるために、紫外光照射により発現する光還元能が低いこと、②可視光照射により光酸化された銀イオンが酸素と接触することで酸化銀 (Ag_2O) が生成することである。

以上より、銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を含まない PVA スポンジにおいてフォトクロミック特性を発現することがわかった。また、酸化チタンの光還元作用による銀ナノ粒子の形成では、酸化チタンがアモルファスであるため、光還元能は低い、黄色に呈していることから酸化チタンシェルが鑄型となっていることがわかった。

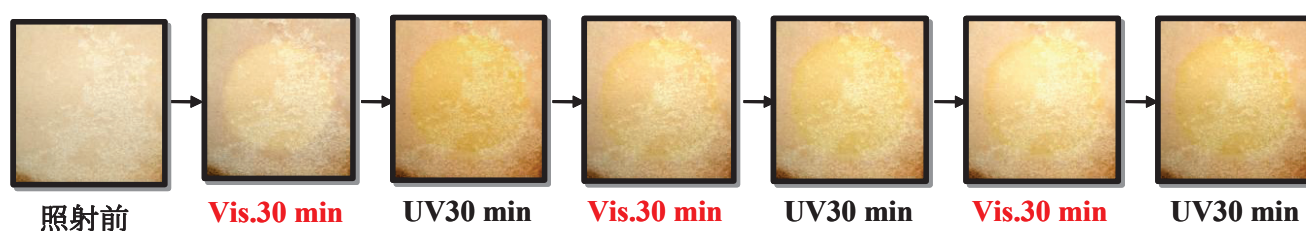
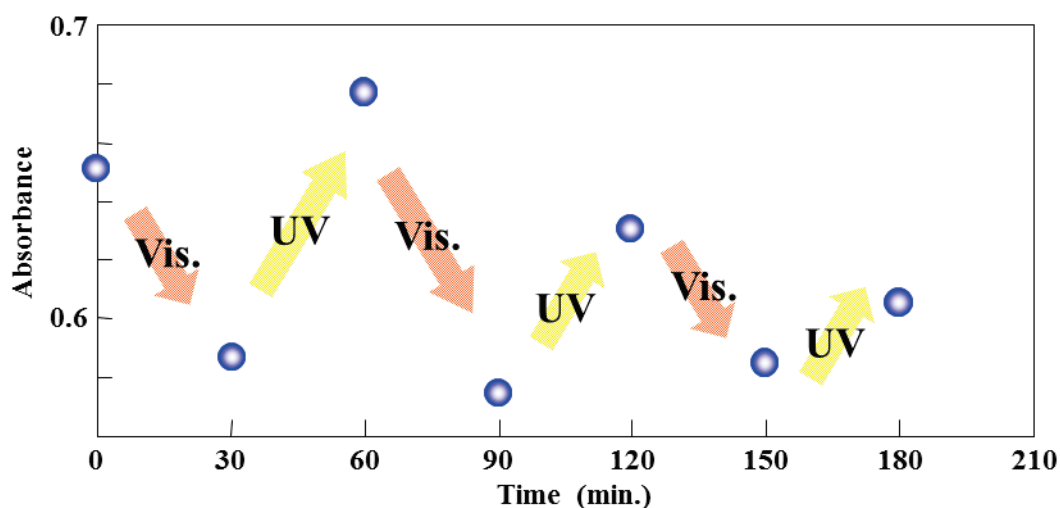


Fig.2-17 PVA スポンジの目視観察

Fig.2-18 可視・紫外光照射による λ_{\max} における吸光度変化

2.3.3.3 フォトクロミック特性の発現機構の考察

本項では、銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子において発現したフォトクロミック特性について、酸化チタンの光触媒作用と銀ナノ粒子および銀イオンの関わり合いを交えて考察する。

今回発現したフォトクロミック特性は、酸化チタンの光触媒作用により銀ナノ粒子が溶解（光酸化反応）、析出（光還元反応）を繰り返すことにより、色調が可逆的に変化したものである。以下に、銀ナノ粒子の光酸化反応および銀イオンの光還元反応の詳細を述べる^{18), 21)-25), 74)}。

はじめに、銀ナノ粒子の光酸化反応の模式図を Fig.2-19 に示す。銀ナノ粒子中には自由電子が存在し、この自由電子は光を吸収すると光子と強く相互作用し、共鳴的に振動することがある。これをプラズモン共鳴と呼び、一般に銀コロイド分散液が黄色であるのはこのためである。ある波長の可視光を吸収した銀ナノ粒子の電子は励起され、粒子表面の電子のエネルギーが高い状態になり、適当な電子受容体があればそちらに移動し、化学反応を起こす可能性がある。吸収する光の波長は銀ナノ粒子の大きさや形状などに依存する。今回の場合、銀ナノ粒子を内包した酸化チタン粒子は、銀ナノ粒子特有の黄色であるが、410 nm 以上の可視光を照射したところ、徐々に退色した。これは、内包された銀ナノ粒子が可視光を吸収したため、銀ナノ粒子中の電子が励起され、周囲に存

Chapter 2

銀／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製とそのフォトクロミック特性

在する酸素が電子受容体となり、銀イオンに酸化されたものと考えられる。銀ナノ粒子単独系に可視光を照射しても、退色を確認することはできなかったため、銀ナノ粒子が光酸化される過程で、銀ナノ粒子の周囲に存在する酸化チタンが何らかの役割を果たしている可能性が考えられるが、その詳細はわかっていない。本系では、銀ナノ粒子が完全に酸化チタンに被覆されているため、励起された電子が直接周囲の酸素に触れることはできない。よって、この励起電子は酸化チタンの伝導帯を経て酸素に移動したものと考えられる。すなわち、本系における酸化チタンは、励起電子を効率的に酸素に移動させる働きをしているものと考えている。これは、銀ナノ粒子と接する酸化チタンの表面近傍にショットキー障壁が形成されるために、銀表面の励起電子が酸化チタンに移りやすくなる、いわゆる電荷分離が促進されたのだと考えられる。

次に、酸化チタンの光還元反応の模式図を Fig.2-20 に示す。酸化チタンは n 型半導体であり、そのバンドギャップ（アナターゼ型の場合：3.2 eV）以上のエネルギーを持つ紫外光を照射すると酸化チタン中の電子が励起され、同時に正孔が生じる。このようにして生じた正孔は酸化反応を、励起された電子は還元反応をそれぞれ引き起こす。一般に、ある金属の酸化還元電位が酸化チタンの伝導帯の電位より正である場合には、その金属のイオンは還元され、金属ナノ粒子として酸化チタン表面に析出する。よって、本系では銀は酸化チタンより酸化還元電位が正であるので、紫外光照射で容易に銀イオンは銀に還元されると考えられる。しかし、還元反応は酸化反応と同時に発現するため、系内に酸化されやすい物質を共存させる必要がある。本系ではエタノール雰囲気下で反応を行った。光照射前の試料は銀ナノ粒子特有の黄色を呈しているが、紫外光照射後の試料は褐色を呈した。これは、光還元により析出した銀ナノ粒子の大きさ、形状および高い屈折率を有する酸化チタンとの接触率が異なるために、プラズモン共鳴波長がさまざまであり、結果的に褐色に呈したものと考えられる。また、本系ではすべての銀ナノ粒子が酸化チタンで被覆されているために、光酸化反応によって生じた銀イオンのほとんどは、酸化チタンの内部に閉じ込められているため、紫外光照射により再び、酸化チタンの内部に銀ナノ粒子が析出するものと考えられる。よって、銀イオンの溶出が起こらないため、繰り返し使用することができ、溶液中での特性の発現も期待できる。

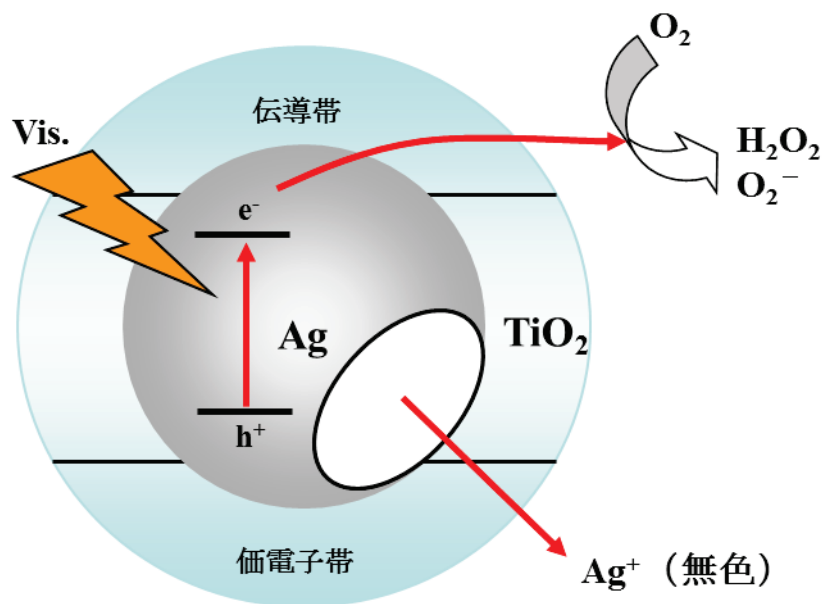


Fig.2-19 銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の可視光照射におけるプラズモン誘起溶解反応

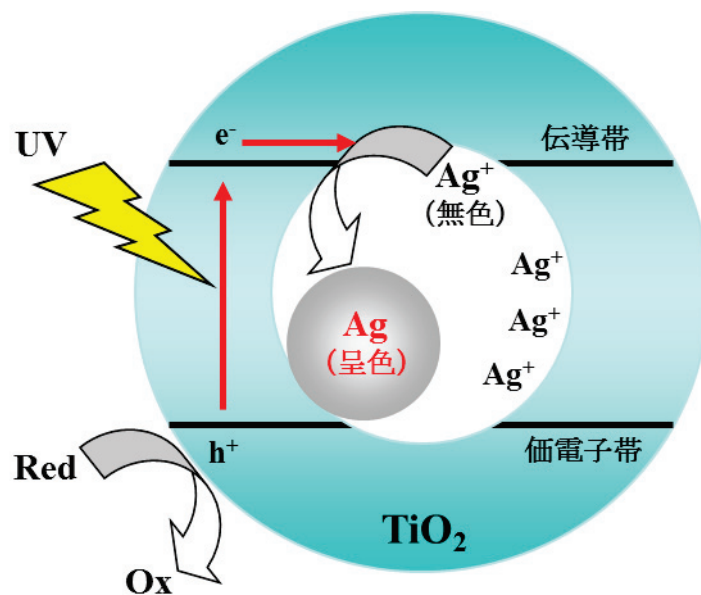


Fig.2-20 酸化チタンの光還元反応を利用した銀ナノ粒子の析出

2.3.3.4 可視光照射による酸化チタン中空カプセルの形成

銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子に対して可視光を照射すると、コアである銀ナノ粒子が光酸化することがわかった。本項では、可視光照射による銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の形状変化を観察することを試みた。なお、PVA スポンジ測定サンプル中から粒子を取り出し観察することは困難であるため、2.2.2.2 項に準じて調製した溶液をカーボン補強済コロジオン膜貼付銅メッシュに数滴滴下し、乾燥させたものを試料とし、この試料に直接可視光を 180 分間照射した。得られた粒子の形状を評価するために、TEM 観察を行い、その観察結果を Fig.2-21 に示した。

Fig.2-21 の TEM 像より、コアが中空となった酸化チタンカプセルが確認できた。得られた粒子は、粒径が 20 nm 程度で、酸化チタンの壁膜が 5 nm 程度であることがわかった。これは、コアである銀ナノ粒子が可視光により光酸化され、無色の銀イオンに変化したためであると考えられる。

以上より、可視光照射によりコア部が銀イオンに光酸化した、高分散な酸化チタンナノカプセルを形成することがわかった。この粒子は、除菌、消臭効果があることが知られている銀イオン^{71), 121)}を酸化チタンでカプセル化した構造を有し、ナノオーダーである。このため、酸化チタンの本来の光触媒効果に、銀イオン特有の効果が付与された新規ナノ複合材料としての応用が期待される。

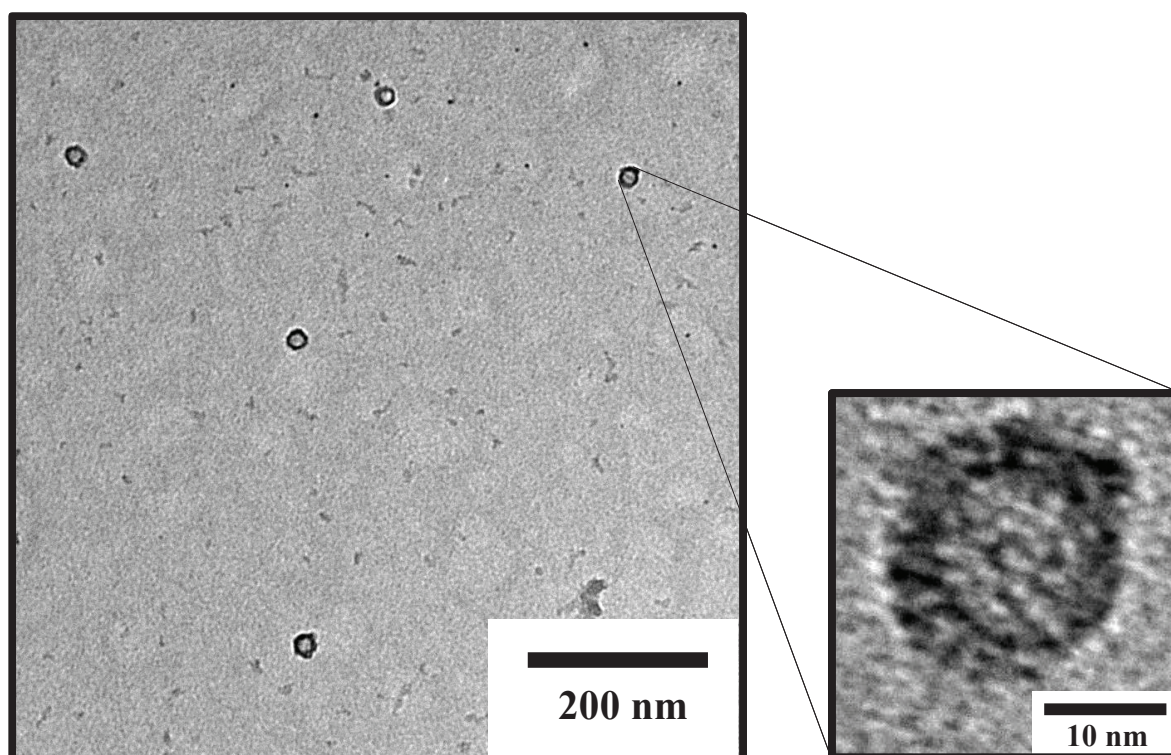


Fig.2-21 可視光照射により得られた酸化チタン中空カプセルの TEM 像

2.4 結言

本章では、銀ナノ粒子をカチオン界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を保護剤として調製し、酸化チタン前駆体として、金属アルコキシドであるチタンテトライソプロポキシド (TTIP) を用いて調製した銀／酸化チタン複合粒子について論述した。その結果、非常に簡便な手法で分散性の高い銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の新たな創製法を確立した。以下詳細を述べる。

保護剤としてカチオン界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を用いて、還元剤を使用した液相還元法により銀コロイドの調製を行った結果、以下の知見が得られた。

還元剤として塩基性の化合物であるヒドラジンをを用い、CTAB 濃度 0.1～10 mM の範囲で銀コロイド溶液を調製することができた。CTAB 1 mM で調製した溶液は、銀ナノ粒子特有の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) の吸光度が最も高く、粒径 10 nm 程度の銀ナノ粒子の形成が確認できた。

形成した銀ナノ粒子は、表面が疎水的である、もしくは金を代表とする一般的な金属ナノ粒子同様に負に帯電していることが考えられる。どちらの状態であっても、CTAB は銀ナノ粒子の表面に吸着して、4 級アンモニウムイオンを表面に向けて配列していることが考えられる。以上より、銀コロイド溶液は CTAB を保護剤として、安定な状態を保持することができた。

続いて、酸化チタン前駆体として水溶液中での反応性は高いが、アルコール類に溶解させることで反応制御可能な金属アルコキシドであるチタンテトライソプロポキシド (TTIP) を用いて、銀／酸化チタン複合粒子の調製を行った結果、以下の知見が得られた。

銀コロイド溶液に TTIP エタノール溶液を添加すると、それまでエタノール中で安定に溶解していた TTIP が銀コロイド溶液中で反応 (ゾルーゲル反応) を起こし、銀／酸化チタン複合粒子の形成が確認できた。CTAB 1mM で調製した銀コロイド溶液と 1 mM の TTIP エタノール溶液の組み合わせで複合粒子の調製を行ったところ、高分散でかつ独立したコア／シェル型構造を有する銀／酸化チタン複合粒子の形成に成功した。このコア／シェルナノ粒子は、10 nm 程度の単一な銀ナノ粒子をコアとして、厚さ 5～10 nm の酸化チタンシェルによりコートされた構造をとっていることがわかった。

高分散なコア／シェルナノ粒子の形成反応において、以下に示す 2 つの事柄が見出された。①銀ナノ粒子の表面上に吸着した CTAB の親水基 (4 級アンモニウムイオン) が酸化チタン形成反応において触媒的に作用し、位置選択的に TTIP のゾルーゲル反応が進行していた。②溶媒として用いたエタノールは TTIP を安定に溶解させ、ゾルーゲル反応速度を抑制させるとともに、形成した粒子の分散性に寄与していた。この結果を裏

Chapter 2

銀／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製とそのフォトクロミック特性

付けるものとして、TTIP エタノール溶液を水 20 g 中に添加しても反応は進行しないが、CTAB 1 mM の水溶液 (20 g) 中に同様に添加したところ、反応が進行し、さらに形成した酸化チタン粒子は球形で高分散であった。

また、TTIP 濃度によって酸化チタンシェル厚を変化させることができた。TTIP 1 mM の場合、厚さ 5～10 nm であったのに対して、TTIP 5 mM では 10～15 nm、TTIP 10 mM では 15～20 nm となり、TTIP 濃度増加によりゾルーゲル反応性が高くなりシェルを厚くする結果となった。

さらに、銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子は光照射によりフォトクロミック特性を発現した。可視光照射過程では、コアの銀ナノ粒子は酸化チタンシェル内で銀イオンに光酸化されるため、銀イオンを内包した酸化チタンナノカプセルの調製に成功した。この酸化チタンナノカプセルは粒径が 20 nm 程度で、酸化チタンの壁膜は 5 nm 程度であった。

Chapter 3

金／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製と

その光触媒活性（１）

～均一系～

3.1 緒言

前章（Chapter 2 銀／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製とそのフォトクロミック特性）では、銀ナノ粒子をカチオン界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド・CTAB を保護剤として調製し、酸化チタン前駆体として、金属アルコキシドであるチタンテトライソプロポキシド (TTIP) を用いて調製した銀／酸化チタン複合粒子について論述した。その結果、非常に簡便な手法で分散性の高い銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の新たな創製法を確立した。見出した創製法は、4 級アンモニウム塩型のカチオン界面活性剤 (CTAB) の触媒的な作用を利用した金属アルコキシド (TTIP) の位置選択的なゾルーゲル反応およびアルコール（エタノール）を用いた金属アルコキシドの安定な溶解とゾルーゲル反応速度制御による高分散な貴金属（銀）／金属酸化物（酸化チタン）－コア／シェルナノ粒子の調製である。また、銀ナノ粒子に酸化チタンを複合化させることにより、新たな光特性であるフォトクロミック特性を発現することが明らかになった。

本章では、コア材料として銀より長波長側に局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示し、LSPR を利用した可視光照射下での光触媒能の発現が報告されている金ナノ粒子に着目した^{74), 76), 79)}。前章と同様に貴金属ナノ粒子の保護剤としてカチオン界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を用い、還元剤には貴金属全般に使用でき、種々の保護剤に対応できるヒドラジンおよびテトラヒドロほう酸（水素化ホウ素）ナトリウムを用いて¹⁰⁶⁾⁻¹⁰⁹⁾金コロイド溶液を調製し、その物性について検討を行った。さらに、前章で得られた知見をもとに金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の調製を試み、得られた粒子の光触媒活性性能について検討を行った。

3.2 実験

3.2.1 試料

3.2.1.1 界面活性剤

界面活性剤として、カチオン性であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$: CTAB, Aldrich 製) を使用した。

3.2.1.2 還元剤

還元剤として、ヒドラジン－水和物 ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 和光純薬工業 (株) 製)、テトラヒドロほう酸 (水素化ホウ素) ナトリウム (NaBH_4 , 和光純薬工業 (株) 製) を使用した。

3.2.1.3 金前駆体

金前駆体として、テトラクロロ金酸 (塩化金酸) 四水和物 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を使用した。

3.2.1.4 酸化チタン前駆体

酸化チタン前駆体として、チタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$: TTIP, 和光純薬工業 (株) 製) を使用した。

3.2.1.5 溶媒

溶媒として、超純水 ($> 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$)、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: EtOH, 和光純薬工業 (株) 製) を使用した。

3.2.2 実験方法

Chapter2 での手法を応用した。以下詳細に述べる。

3.2.2.1 金コロイド溶液の調製

界面活性剤を 20 g の超純水で溶解させ (室温)、種々の濃度の界面活性剤水溶液を調製した。それぞれの界面活性剤水溶液に 100 mM ヒドラジン水溶液 0.5 g を添加し、室温で 1 分間、密閉容器内で攪拌した。その後、2.5 mM テトラクロロ金酸水溶液 0.5 g を加え、さらに室温で 10 分間、密閉容器内で攪拌することで金コロイド溶液を調製した。

また、還元力の異なる 100 mM テトラヒドロほう酸ナトリウム水溶液を用いた系でも同様の方法で金コロイド溶液を調製した。

3.2.2.2 金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の調製

TTIP をエタノール 25 g に溶解させた溶液を用意し、この溶液を 3.2.2.1 項に準じて調製した金コロイド溶液 20 g 中に激しく攪拌しながら添加した。その後、室温で 5 分間、密閉容器内で攪拌することで金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を調製した。

3.2.2.3 物性評価

金コロイド溶液中での金ナノ粒子の形成を確認するために、紫外・可視 (UV/vis) 吸収スペクトル測定および目視による観察を行った。また、金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子中に金ナノ粒子が保持されているかを確認するために、UV/vis 吸収スペクトル測定を行った。装置は紫外・可視分光光度計 (日立計測器 (株) U-3310) を用いた。なお、測定サンプルは 10 mm の石英セルに入れ、標準サンプルには超純水を用いた。

生成した金ナノ粒子および金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の大きさ、形状の評価を透過型電子顕微鏡 (TEM) (日立ハイテクフィールドイニング H-7650) により行った。試料には、調製した溶液をカーボン補強済コロジオン膜貼付銅メッシュ (応研商事製) に数滴滴下し、乾燥させたものを用いた。

さらに、金ナノ粒子の構造評価および酸化チタンの結晶構造を粉末 X 線回折 (XRD) (理学電気 (株) RINT2100 CuK_α) により行った。なお、測定サンプルは、調製した溶液を乾燥させ (95 °C, 5 h、昇温速度 3 °C min⁻¹)、得られた粒子を用いた。

3.2.2.4 光触媒活性の測定

光触媒活性の評価は Fig.3-1 の概略図に示すような、2-プロパノールの気相酸化反応により行った。2-プロパノールは紫外光照射、加熱による自動酸化が起こらず酸化チタン表面での光触媒反応でのみアセトンを経て二酸化炭素に酸化分解される。以下に手順を示す。あらかじめ調製した溶液を 2.2.2.4 項と同様な方法で PVA スポンジに含浸させた。その PVA スポンジを Fig.3-2 に示すガラス製の 300 mL セルに入れ、石英製のふたをし、密閉した。その後、2-プロパノールの濃度が 423 ppm になるように注入し、暗所で静置した。ガスクロマトグラフィーにより 2-プロパノールの濃度が一定になったことを確認し、光照射を行った。可視光照射条件はガラスフィルター (HOYA 製、シャープカットフィルター L-42) を使用し 420 ± 5 nm 以下の波長の光をカットし、さらに 90° 反射ミラーユニット (PerkinElmer・ILC テクノロジー社製、MR90) を使用し熱線 (赤外光) をカットした。なお、ガスクロマトグラフィーのカラムには 3 m のガラスカラムを、充填剤には Sorbitol (ジーエルサイエンス (株) 製) を、検出器として水素炎イオン化検出器を用いた。また、可視照射装置は、CERMAX 高輝度クセノンイルミネーターシステム (PerkinElmer・ILC テクノロジー社製、LX300) を用い、光源ランプには 300 W CERMAX クセノンイルミネーターを用いた。

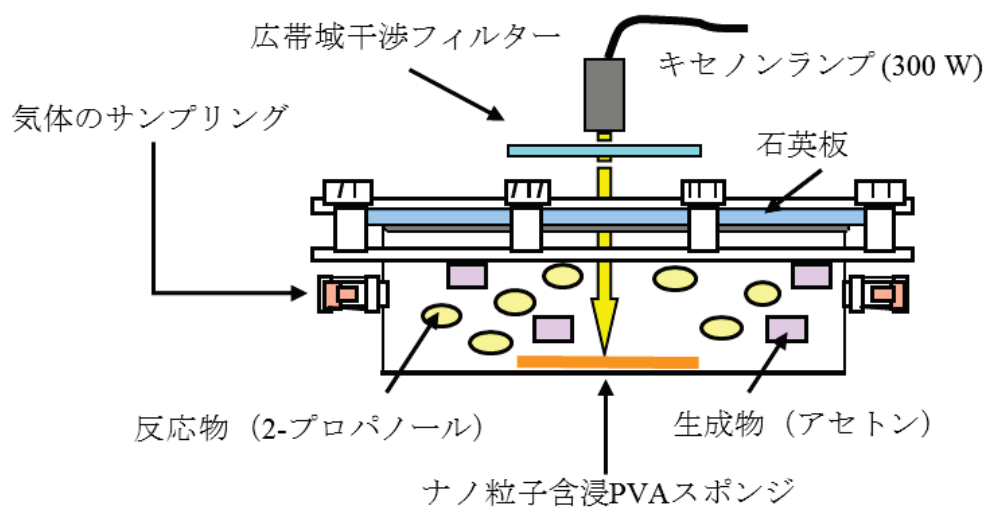


Fig.3-1 光触媒活性性能測定セル概略図



Fig.3-2 光触媒活性性能測定用セル

3.3 結果および考察

3.3.1 金コロイド溶液の物性評価

3.3.1.1 界面活性剤濃度変化の影響

銀コロイド溶液の調製と同様に、カチオン界面活性剤である CTAB を保護剤として金コロイド溶液を調製し、CTAB の濃度が金ナノ粒子形成に及ぼす影響について検討した。CTAB の濃度を 0.1～20 mM の範囲で変化させて得られた溶液の光物性を評価するために、目視による溶液の色調の観察および UV/vis 吸収スペクトル測定を行った。目視観察を Fig.3-3 に、UV/vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.3-4 にそれぞれ示した。

Fig.3-3 の目視観察より、得られた溶液は金コロイド溶液の代表色である赤色ではなく、青色または紫色を呈した。一般に、金コロイド溶液が紫色を呈する場合、ナノ粒子が凝集している状態であるとされている⁶⁾。また、銀コロイド溶液とは異なり、CTAB の濃度を高くしても析出物は生じず、すべての溶液で透明であった。これは CTAB の対イオンである臭化物イオンと反応する物質が存在しないからである。

Fig.3-4 の UV/vis 吸収スペクトルより、すべての溶液で金ナノ粒子に起因する LSPR が確認された。しかし、その値は本来の金コロイド溶液の 520 nm 近傍より長波長側であった。一般に、LSPR の波長は、粒子の大きさ、形状、分散状態や周囲に存在する物質の屈折率に依存するといわれている。長波長にシフトしたことから、形成したナノ粒子の大きさと分散状態が主に関与しているものと考えられる。また、LSPR の吸収ピークが銀コロイド溶液に比べ、ブロードであることから、粒子の分散性が関与していることが考えられる。

今回、還元剤として用いたヒドラジンは比較的温和な還元剤であり、形成した粒子はしばしばフロキュレート（緩やかに凝集）することが知られている⁶⁾。このため、金の 3 価のイオンを還元して調製された金コロイド溶液は、青色または紫色を呈し、LSPR の吸収ピークは長波長シフトしたものと考えられる。CTAB の濃度による色調および LSPR の吸収ピークの傾向が見られなかったのは、ヒドラジンの還元力では分散した小さな金ナノ粒子を調製することができないためであると示唆される。

以上より、銀コロイド溶液のように CTAB の濃度による傾向が見られなかったものの、ヒドラジンを還元剤として用いた系では、簡便な操作で金コロイド溶液を調製できることがわかった。また、CTAB の臨界ミセル濃度 (cmc) である 1 mM で調製した金コロイド溶液は、バルク中に存在する界面活性剤ミセルが少ないと考えられ、LSPR の吸光度も最も高いことから、金コロイド溶液調製の最適濃度とした。以後の実験では CTAB 1 mM で調製した金コロイド溶液を使用した。

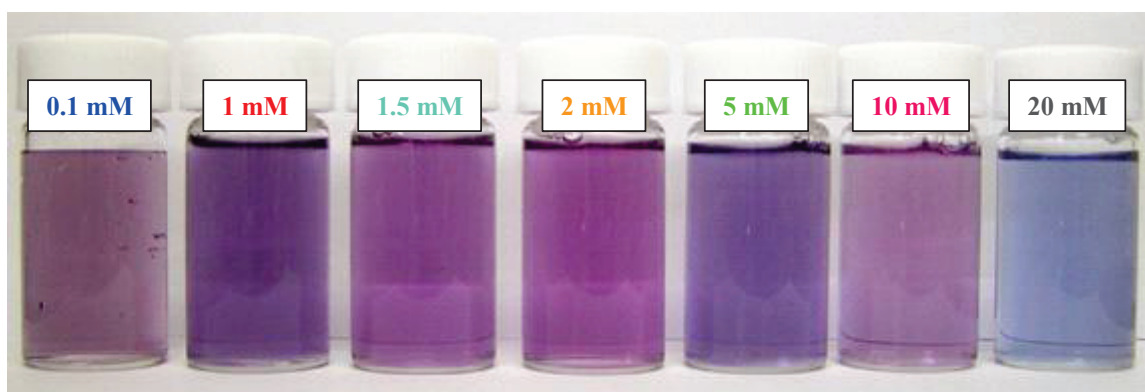


Fig.3-3 種々の CTAB 濃度で調製した金コロイド溶液の目視観察

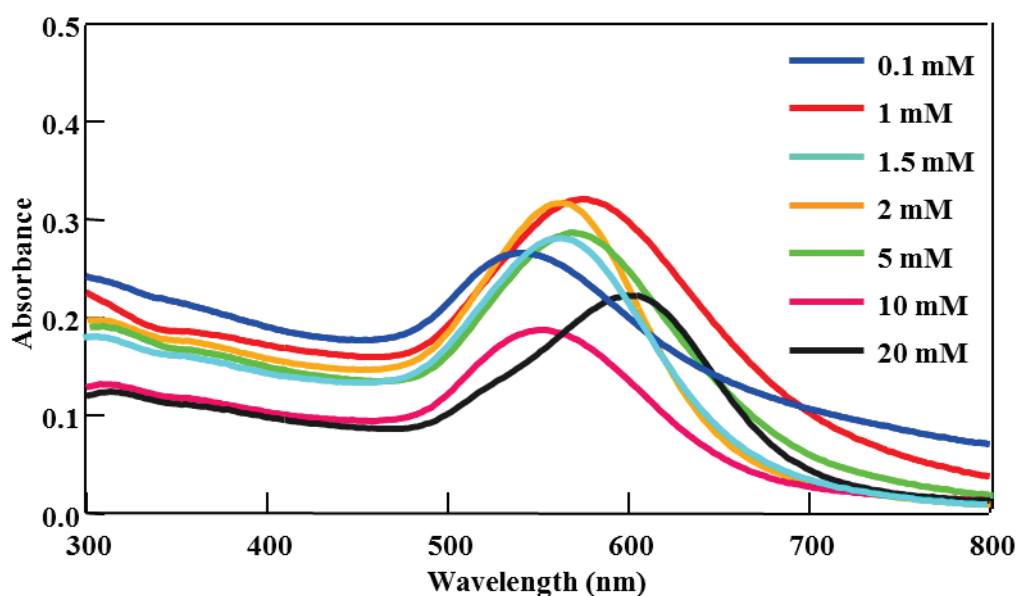


Fig.3-4 種々の CTAB 濃度で調製した金コロイド溶液の UV/vis 吸収スペクトル

3.3.1.2 界面活性剤濃度 1 mM で調製した金コロイド溶液の物性評価

CTAB 1 mM で調製した金コロイド溶液の形状および結晶構造を評価するために、TEM 観察および XRD 測定を行った。TEM 観察結果を Fig.3-5 に、XRD 測定結果を Fig.3-6 にそれぞれ示した。

Fig.3-5 の TEM 像より、10～20 nm の球形を有する金ナノ粒子を確認した。結果より、ヒドラジン還元剤として調製した金ナノ粒子は、粒径分布の幅が広く、粒子同士が緩やかに凝集した状態で存在していた。このために、Fig.3-6 のように LSPR の吸収ピークは長波長側でブロードになったものと考えられる。また、粒子サイズだけを見れば、調製した金コロイド溶液は赤色を呈するが、Fig.3-5 のような結果になったのは主に、溶液中での金ナノ粒子の分散状態に起因しているものと示唆された。

Fig.3-6 の XRD プロファイルより、金コロイド溶液から採取した試料では金属金と一致する回折ピークが観測され、溶液中に金ナノ粒子が存在していることが示唆された。

Chapter 3

金／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製とその光触媒活性（1）～均一系～

以上より、CTAB 1 mM を保護剤とし、塩化金酸をヒドラジンで還元すると、10～20 nm 程度の球状の金ナノ粒子が形成することがわかった。ヒドラジン還元の場合、金（Ⅲ）イオンを CTAB 保護剤中で分散した小さな金ナノ粒子を調製するだけの還元力がないために、粒径に幅のある金ナノ粒子が形成したものと考えられる。

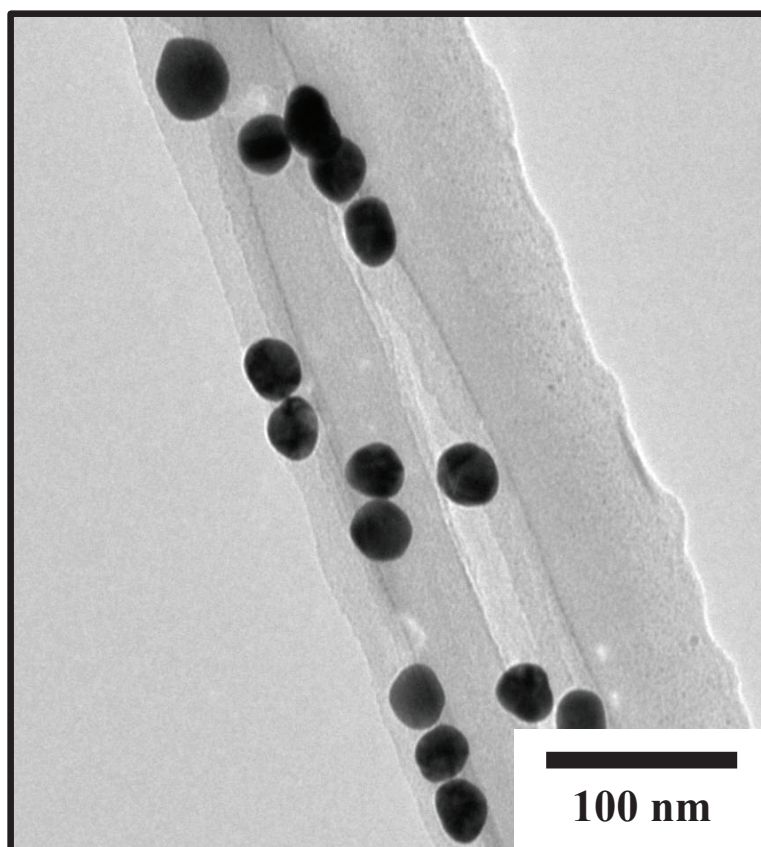


Fig. 3-5 CTAB 1 mM で調製した金ナノ粒子の TEM 像

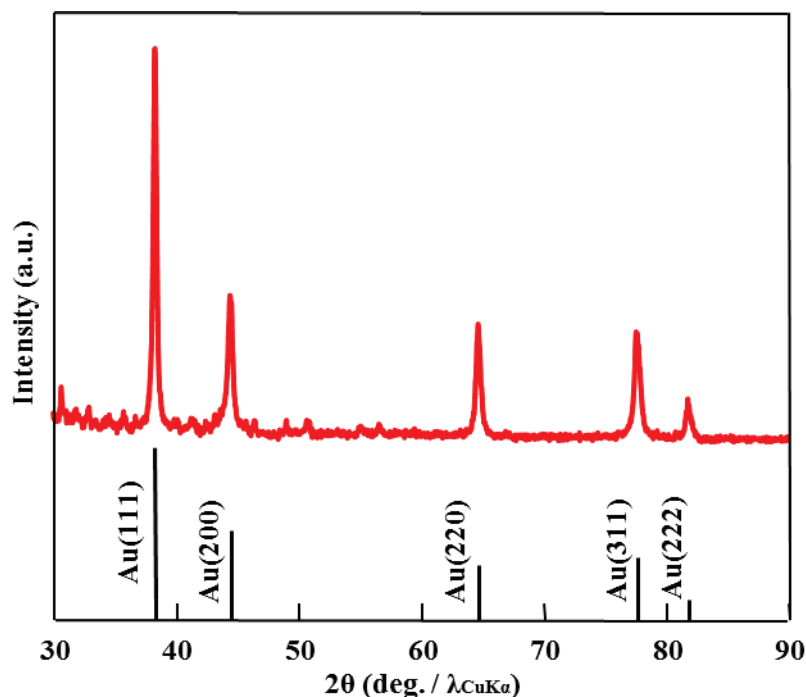


Fig. 3-6 CTAB 1 mM で調製した金コロイド溶液から得られた粒子の XRD パターン

3.3.1.3 還元力の違いによる金コロイド溶液の物性変化

前項で論じたように、ヒドラジンを還元剤とした系では、その還元が比較的温和であるために、CTAB の保護剤中で分散した小さな金ナノ粒子を調製することができなかった。そこで、より還元力の強いテトラヒドロほう酸ナトリウム (NaBH_4) を還元剤として、金コロイド溶液を調製し、その変化を検討した。

はじめに、CTAB の濃度を 0.1～20 mM の範囲で変化させて得られた溶液の光物性を評価するために、目視による溶液の色調の観察および UV/vis 吸収スペクトル測定を行った。目視観察を Fig.3-7 に、UV/vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.3-8 にそれぞれ示した。

Fig. 3-7 の目視観察より、得られた溶液は金コロイド溶液特有の赤色を呈し、濃度が大きくなるにつれて色調が低下し、5 mM 以上では溶液は褐色に変化した。この理由として、2つのことが考えられる。1つ目は、濃度が大きくなるにつれて色調の低下が明確となっていたため、CTAB の影響により NaBH_4 の還元力が低下したものと考えられる。2つ目は、形成した金ナノ粒子の粒径が非常に小さいために LSPR を示さないことが考えられる。金ナノ粒子は大きさのみを議論すれば、本来、20 nm 程度のサイズになると赤色を示すようになり、3 nm より小さくなると色を示さなくなって、溶液の色は黒褐色となることが知られている¹²²⁾。実際、ロッド状の金ナノ粒子を作製する手法として確立されている化学的合成法では、高濃度の CTAB 溶液中で化学還元により作製したシード(種粒子)を塩化金酸、CTAB を含む溶液中で金ナノロッドに成長させている。このときのシード溶液の色調は褐色であり、その大きさは 5 nm より小さく TEM での観察は困難である^{6), 123)-127)}。5 mM 以上での溶液の色調から考えると、後者の理由のよう

に非常に微細な金ナノ粒子が形成しているものと示唆される。

Fig.3-8 の UV/vis 吸収スペクトルより、CTAB の濃度が 5 mM 未満で調製した溶液では金ナノ粒子に起因する LSPR が確認された。LSPR の吸収波長は金コロイド溶液特有の 520 nm 付近であったが、その吸光度は非常に低い値であった。濃度が大きくなるにつれて、LSPR の吸光度が徐々に低下し、短波長シフトしていることが確認された。Fig.2-10 から、 NaBH_4 を還元剤として用いた系では、CTAB 濃度が大きくなるにつれて、形成する金ナノ粒子のサイズが小さくなり、5 mM 以上の濃度では LSPR を示さないほど小さな粒子が形成しているものと示唆される結果となった。

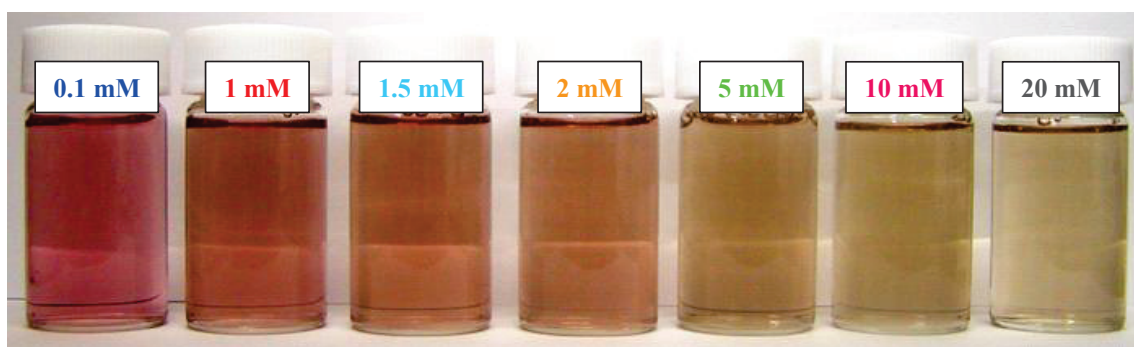
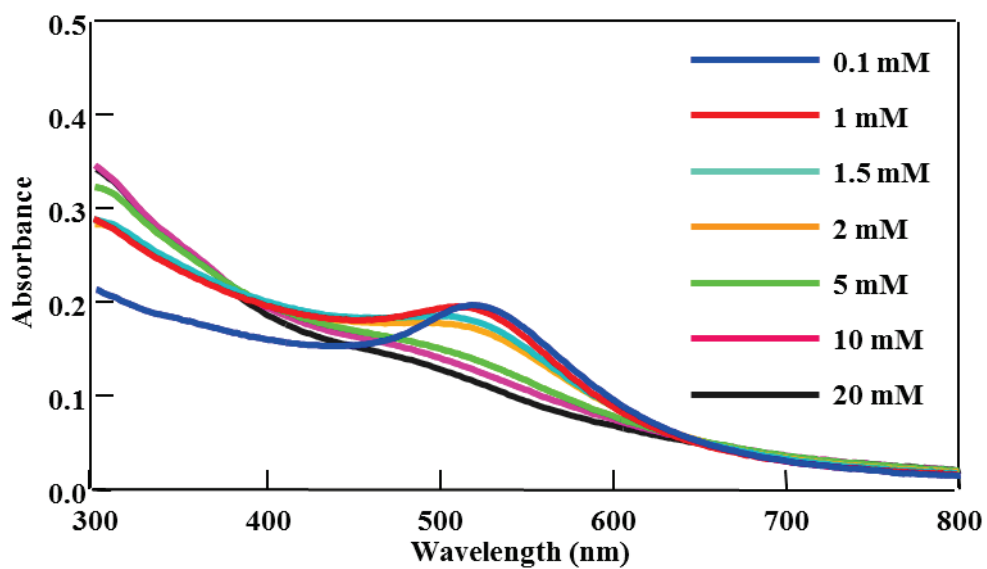
以上より、ヒドラジンより還元力の強い NaBH_4 を用いた場合、金（III）イオンは容易に還元され、金コロイドを調製できることがわかった。本系では、ヒドラジンをを用いた系とは異なり、CTAB の濃度が増大するほど小さな粒子が形成していることが示唆された。また、CTAB の臨界ミセル濃度（cmc）である 1 mM で調製した金コロイド溶液は、バルク中に存在する界面活性剤ミセルが少ないと考えられることから、後続の酸化チタン形成反応を考慮して金コロイド溶液調製の最適濃度とした。以後の実験では CTAB 1 mM で調製した金コロイド溶液を使用した。

次に、CTAB 1 mM、還元剤を NaBH_4 として調製された金コロイド溶液の形状および結晶構造を評価するために、TEM 観察および XRD 測定を行った。TEM 観察結果を Fig.3-9 に、XRD 測定結果を Fig.3-10 にそれぞれ示した。

Fig.3-9 の TEM 像より、5 nm 以下の微細な金ナノ粒子を確認した。Fig.3-8 の LSPR の吸光度が低かったのは、粒子径の小ささに起因するものであった。

Fig.3-10 の XRD チャートより、金コロイド溶液から採取した試料では金属金と一致する回折ピークが確認され、溶液中に金ナノ粒子が存在していることが示唆された。

以上より、より還元力の強い NaBH_4 を還元剤として用いると、5 nm 以下の微細な金ナノ粒子が形成することがわかった。 NaBH_4 還元の場合、その還元力の強さから金（III）イオンを容易に還元でき、Fig.3-7 の目視観察から形成した金ナノ粒子は溶液中では安定に存在するが、その粒径が非常に小さいために、TEM 観察や XRD 測定用の試料作製時に行われる真空乾燥や昇温乾燥において、CTAB の保護剤だけではその形状を安定に保つことができず、粒子間距離が非常に狭い TEM 像になったものと考えられる。ここで、より微細で分散性に優れた金ナノ粒子の調製には、 NaBH_4 などの還元力の強い還元剤を用い、さらに保護剤として金原子と強い親和性を有する硫黄原子を含んだチオール（-SH 基）が用いられる^{6), 128)129)}。このように、金においては還元剤や保護剤の選択により、粒径や形状、分散性の異なる金ナノ粒子を調製できることがわかった。

Fig.3-7 還元剤としてNaBH₄を用いて調製した金コロイド溶液の目視観察Fig.3-8 還元剤としてNaBH₄を用いて調製した金コロイド溶液のUV/vis吸収スペクトル

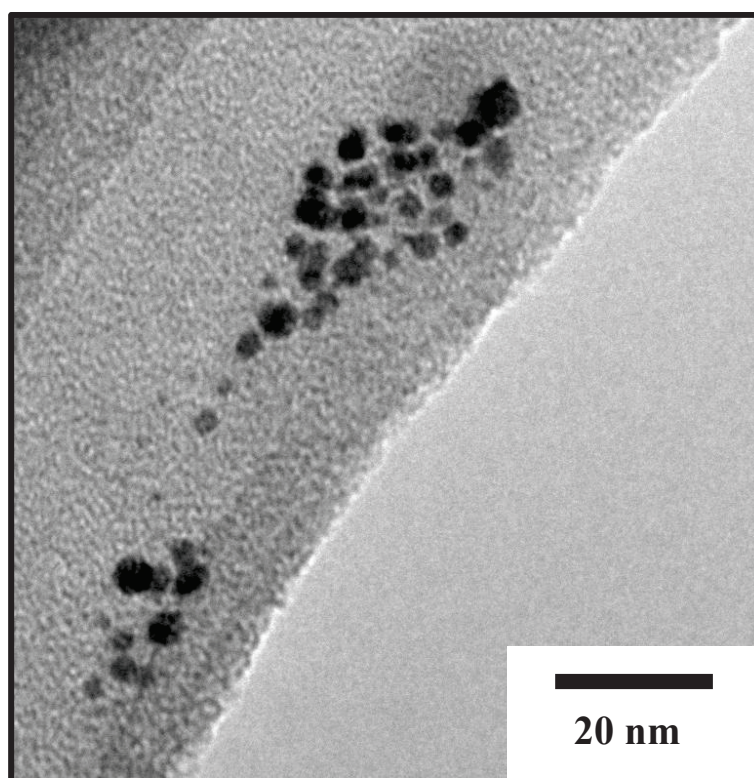


Fig.3-9 還元剤として NaBH_4 を用いて調製した金ナノ粒子の TEM 像 (CTAB 1 mM)

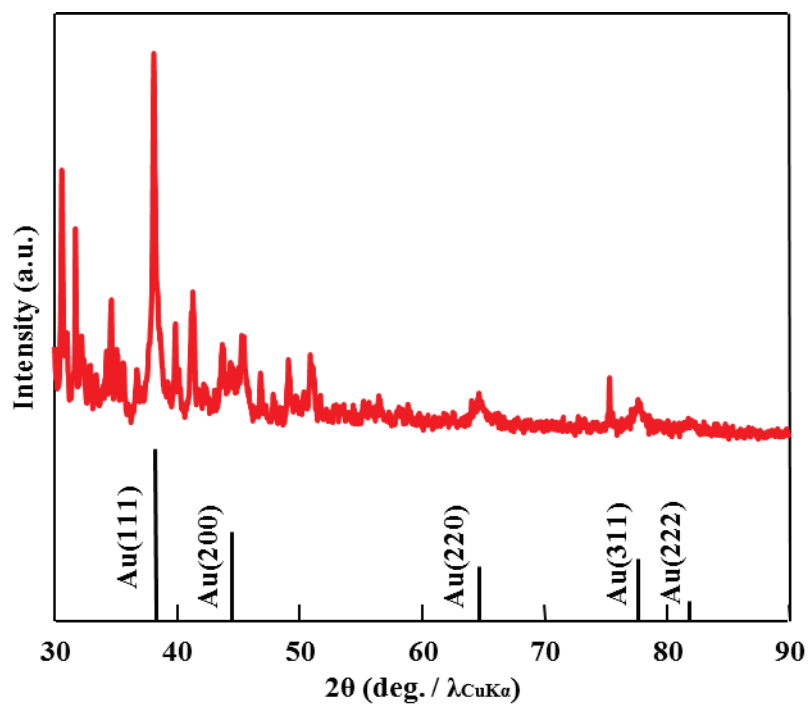


Fig.3-10 還元剤として NaBH_4 を用いて調製した金コロイド溶液から得られる粒子の XRD パターン (CTAB 1 mM)

3.3.1.3 金ナノコロイドの形成機構の考察

前章で貴金属ナノコロイドの形成について、保護剤や還元剤の選択を交えて考察した。その考察をもとに、CTAB 溶液中でどのように金ナノ粒子が形成するかについて、金ナノ粒子の表面状態を考慮しながらモデル化を行う。

金ナノ粒子表面には、CTAB の対イオンである Br^- が吸着していると考えられるため、表面はアニオン性を示し、その静電反発によって分散している¹³⁰⁾。また、金ナノ粒子の表面は親水的であることも知られている⁶⁾。よって、金ナノ粒子表面と CTAB の親水基部位とが吸着しているものと考えられる。本系は水中であるため、CTAB は 2 分子膜状に金ナノ粒子表面上に配列することになる。Fig.3-11 に CTAB 溶液中における金ナノ粒子の形成機構をモデル化して示した。

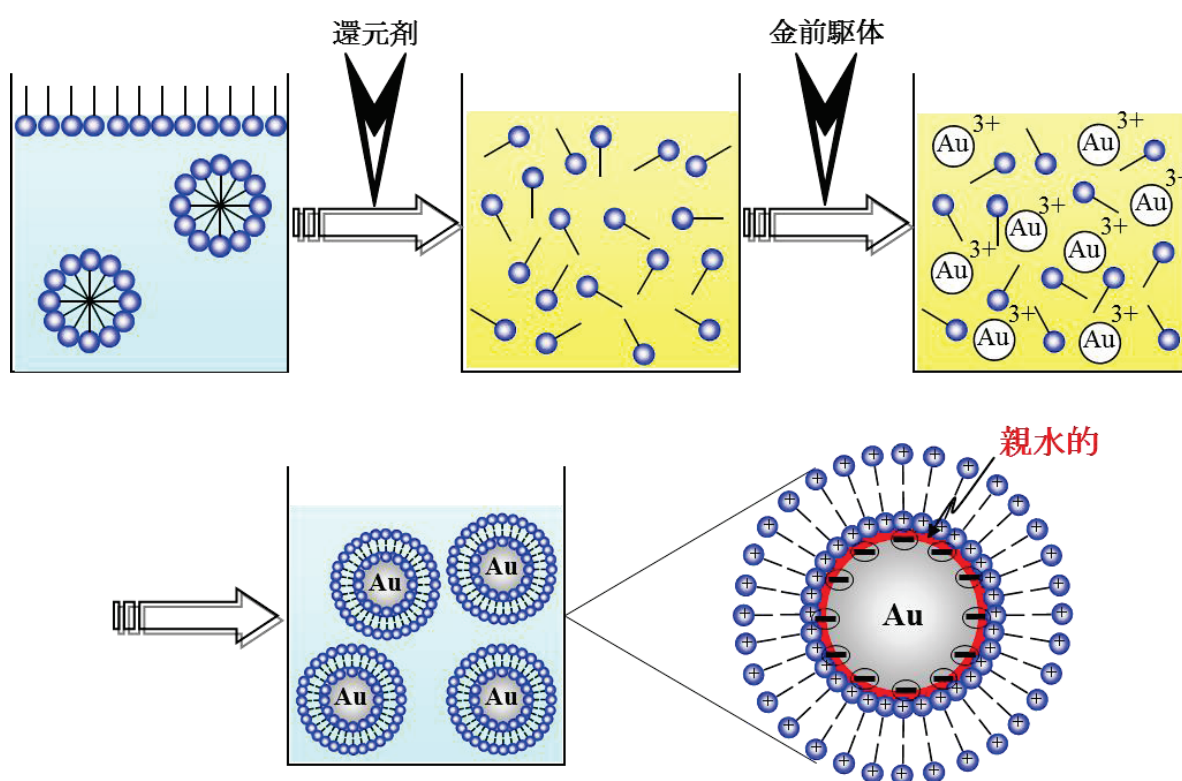


Fig.3-11 CTAB 溶液中における金ナノ粒子の形成機構のモデル図

3.3.2 金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の物性評価

3.3.2.1 酸化チタン前駆体濃度変化の影響

はじめに、銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の調製において最適条件であった、CTAB 1 mM、TTIP 1 mM で金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を調製した。得られた粒子の光物性および形状を評価するために、紫外・可視 (UV/vis) 吸収スペクトル測定および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。紫外・可視吸収スペクトル測定結果を Fig.3-12 に、TEM 観察結果を Fig.3-13 にそれぞれ示した。

Fig.3-12 の UV/vis 吸収スペクトル (a) より、CTAB 1 mM で調製した金コロイド溶液の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) は 580 nm 付近であったのに対して、金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を含む溶液の UV/vis 吸収スペクトル (b) は、金ナノ粒子に起因する LSPR が観察されたものの、金ナノ粒子単独のものより短波長側にシフトしていることが確認された。これは、TTIP エタノール溶液の添加により、金ナノ粒子の凝集状態が解けたものと考えられる。また、LSPR の吸光度の減少は、TTIP エタノール溶液 25 mL 添加により、溶液中の金ナノ粒子濃度が減少したことによるものである。

Fig.3-13 の TEM 像より、金ナノ粒子は酸化チタンにより被覆されているものの、バルク中でも TTIP のゾルーゲル反応の進行が確認され、明確な金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を得ることはできなかった。この結果より、バルク中にも CTAB ミセルが存在していることが示唆される。そこで、CTAB の濃度を 1 mM より低い 0.1 mM として同様の検討を行った。しかし、バルク中での酸化チタン粒子形成を減らすことはできなかった。次に、金ナノ粒子に吸着した CTAB 量が少ないことが示唆される。3.3.1.3 項で論述したように、金ナノ粒子表面にはその表面状態から CTAB が 2 分子膜状に配列していることが考えられる。そこで、CTAB の濃度を 1 mM より高い 2~20 mM の範囲で同様の検討を行った。しかし、明確な金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子は得られず、CTAB 濃度は高くなるにつれてバルク中での酸化チタン形成は促進される結果となった。

以上より、金ナノ粒子表面上に吸着できる CTAB 量は粒子径により限界があるため、CTAB 濃度を変化させてもコア／シェルナノ粒子の形態を改善することはできなかった。

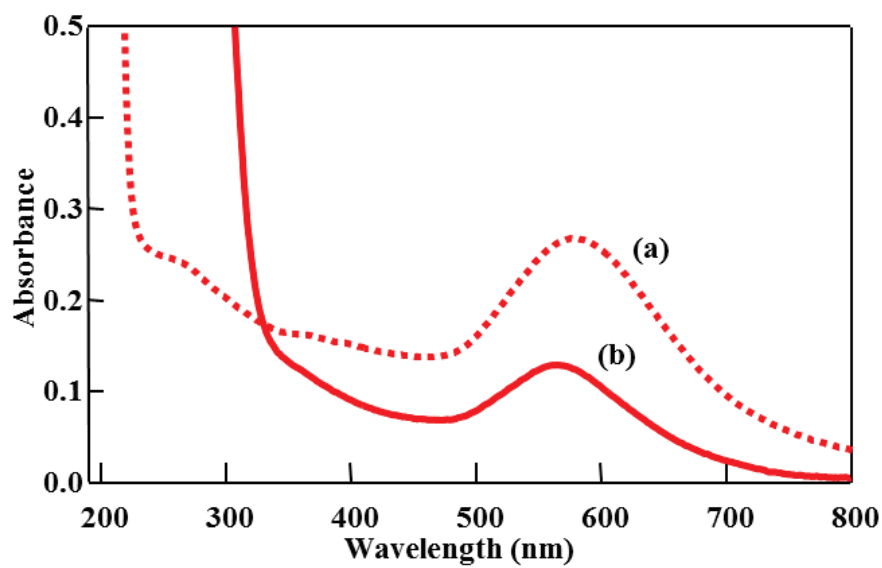


Fig.3-12 (a) 金コロイド溶液、(b) TTIP 1 mM で調製した溶液の UV/vis 吸収スペクトル

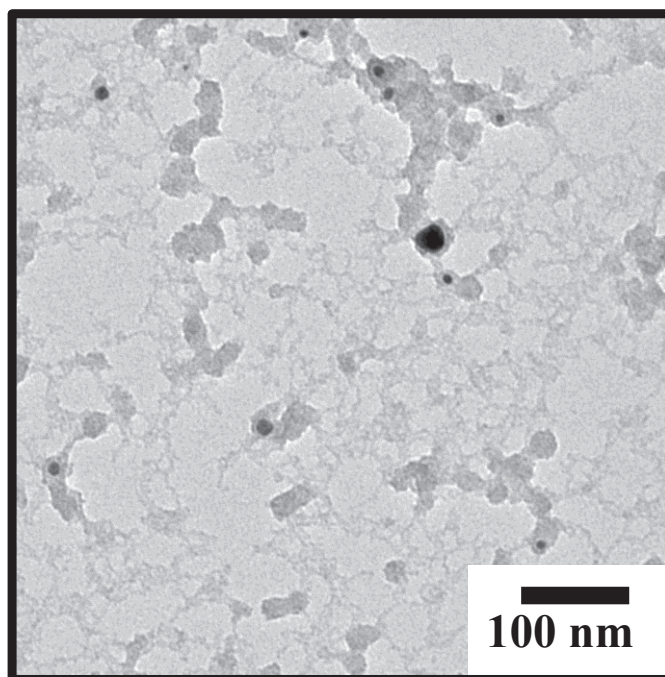


Fig.3-13 TTIP 1 mM で調製した金／酸化チタン複合ナノ粒子の TEM 像

ここで、酸化チタン前駆体濃度を変化させ、金ナノ粒子表面近傍での TTIP の反応性に及ぼす影響について検討した。CTAB 1 mM で調製した金コロイド溶液中に、5、10 mM の酸化チタン前駆体溶液を添加し、金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を調製した。得られた粒子の光物性および形状を評価するために、UV/vis 吸収スペクトル測定および TEM 観察を行った。UV/vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.3-14 に、XRD 測定結果を Fig.3-15 に、TEM 観察結果を Fig.3-16、3-17 にそれぞれ示した。

Fig.3-14 の UV/vis 吸収スペクトルより、どちらの TTIP 濃度においても金ナノ粒子に起因する LSPR が保持されていた。TTIP 1 mM と同様に TTIP エタノール溶液の添加により、LSPR の吸収ピークは短波長側にシフトしていた。また、TTIP 濃度が高いほど、400 nm 近傍の酸化チタンに起因する吸収端が明確になっているため、酸化チタンの形成反応が促進されていることが示唆された。

Fig.3-15 の XRD プロファイル (a) より、金コロイド溶液から採取した試料では金属金の回折ピークに一致する $2\theta = 38.3, 44.4, 64.7, 77.6, 81.8^\circ$ でそれぞれ回折ピークが観測されたのに対して、TTIP 10 mM で調製した金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を含む溶液から採取した試料の XRD プロファイル (b) でも金の結晶構造に回折ピークは保持されていることがわかった。また、回折ピークの強度が低下していることが確認された。これは、金ナノ粒子の周りに酸化チタンがコートしたことにより金の回折強度が低下したためと示唆される。しかし、酸化チタンの結晶構造に帰属されるピークは確認することはできなかったことから、シェルの酸化チタンはアモルファスであることがわかった。

Fig.3-16 の TEM 像より、TTIP 5 mM において、1つの金ナノ粒子を内包したコア／シェル型構造を確認することができた。得られた粒子は、単一の金ナノ粒子をコアとして、厚さ 10～15 nm の酸化チタンシェルによりコートされていることがわかった。また、コアの金ナノ粒子のサイズはおおよそ 10 nm であった。一方、Fig.3-17 の TEM 像より、TTIP 10 mM においてもコア／シェル型構造を確認することができた。また、酸化チタンのシェル厚は 15～20 nm であり、TTIP 濃度の増加により TTIP のゾルーゲル反応性が促進され、より厚い酸化チタンシェルになったものと考えられる。さらに、コアのない単独の酸化チタン粒子が Fig.3-16、3-17 の両方で確認できた。これは、バルク中に CTAB ミセルが存在し、酸化チタン粒子形成に寄与していると示唆される。

以上より、酸化チタン前駆体濃度を高くすることで、金ナノ粒子に吸着した CTAB 近傍での TTIP のゾルーゲル反応性が促進され、単一の金ナノ粒子をコアとしたコア／シェルナノ粒子が調製できることがわかった。しかし、バルク中に存在する CTAB ミセルにより、コアのない単独の酸化チタン粒子も形成することがわかった。

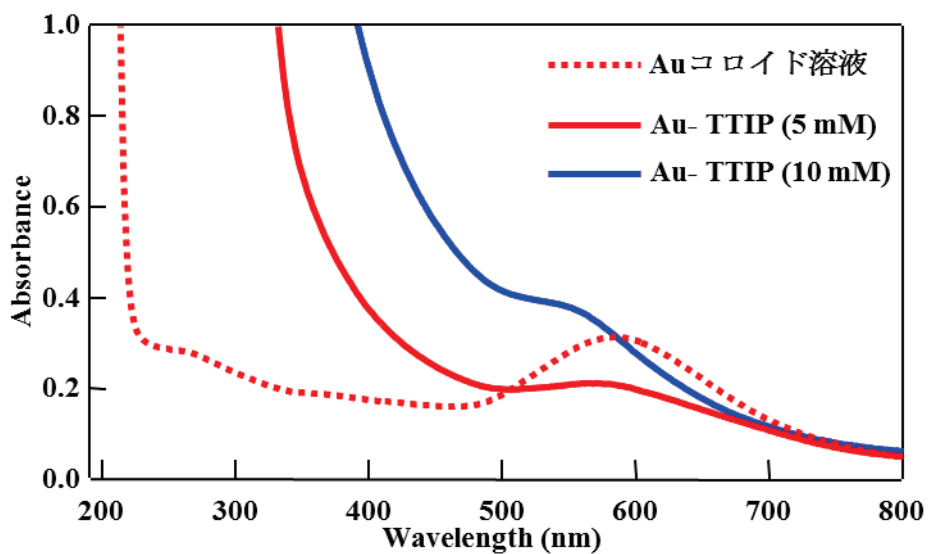


Fig.3-14 種々の TTIP 濃度で調製した溶液の UV/vis 吸収スペクトル

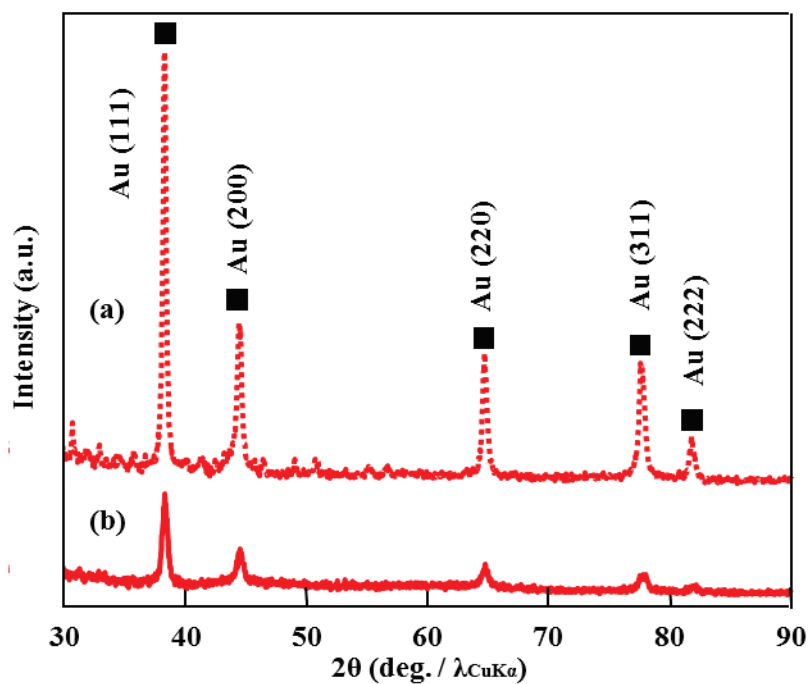


Fig.3-15 (a) 金コロイド溶液、(b) TTIP 10mM で調製した溶液から採取した粒子の XRD パターン

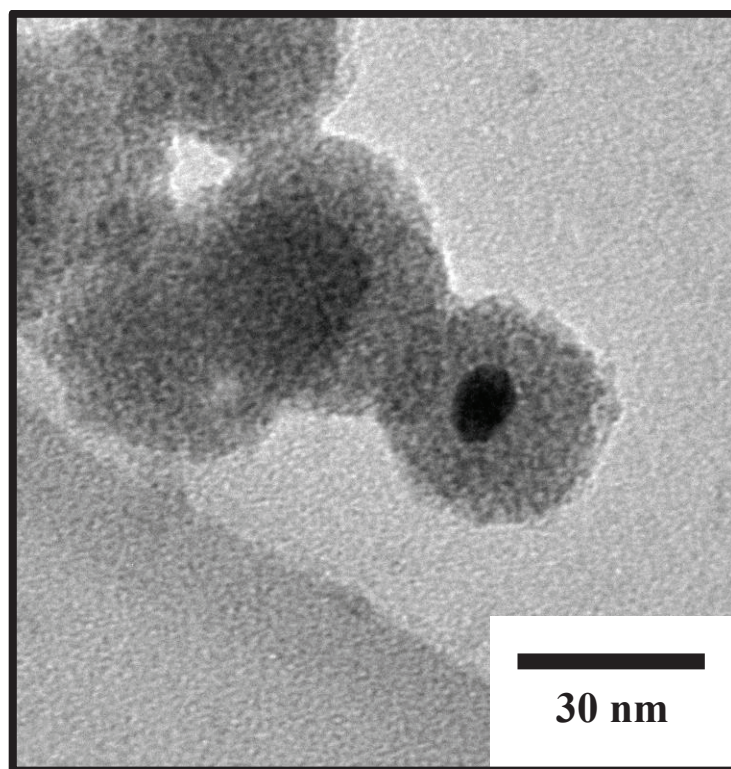


Fig.3-16 TTIP 5 mM で調製した金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の TEM 像

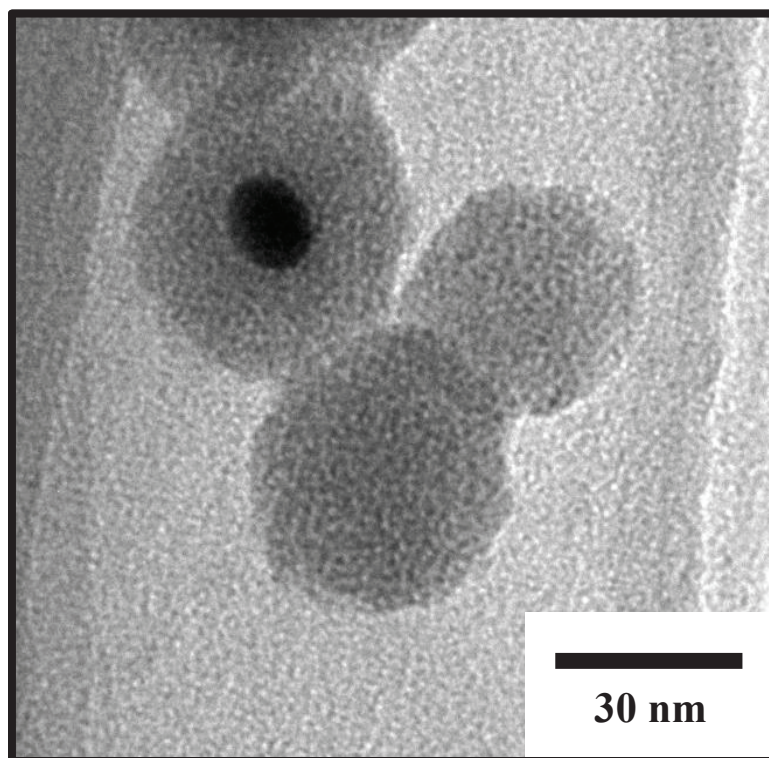


Fig.3-17 TTIP 10 mM で調製した金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の TEM 像

3.3.2.2 金前駆体濃度変化の影響

本項では、より高分散なコア／シェル型構造の形成のために、金前駆体濃度の検討を行った。前項では、バルク中に存在する CTAB ミセルにより、コアのない単独の酸化チタン粒子の形成が確認された。そこで、高濃度の金前駆体溶液を用いれば、より多くの金ナノ粒子が形成し、CTAB の保護剤としての使用量も増加するものと考えられる。金前駆体濃度を 2.5 mM から 50 mM の範囲で変更させて金コロイド溶液を調製した。得られた溶液の光物性を評価するために、目視による溶液の色調観察および UV/vis 吸収スペクトル測定を行った。金前駆体濃度 10 mM で得られた溶液の目視観察を Fig.3-18 に、UV/vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.3-19 にそれぞれ示した。

Fig.3-18 の目視観察より、高濃度の金前駆体を用いることで溶液は青色から濃い紫色に変化した。これは、金コロイド溶液の分散性が関与している⁶⁾ものと考えられる。

Fig.3-19 の UV/vis 吸収スペクトルより、金ナノ粒子に起因する LSPR が 560 nm 付近に確認されたため、金ナノ粒子が形成していることがわかった。また、LSPR の吸光度が増加し、やや短波長側にシフトしていることから、形成した金ナノ粒子の粒子サイズや凝集状態が変化していることが考えられる。それにより溶液の色調が変化したのである。一方、さらに高濃度の金前駆体溶液で調製した場合、LSPR の吸光度が低く、350 nm 付近に金ナノ粒子に還元しきれていない中間体のピークが確認された。

以上より、金前駆体濃度 10 mM で得られた金コロイド溶液を、より高分散なコア／シェル型構造の形成のために使用した。

次に、前項と同様に TTIP 1、5、10 mM として金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を調製した。得られた粒子の光物性および形状を評価するために、UV/vis 吸収スペクトルおよび TEM 観察を行った。UV/vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.3-20 に、TEM 観察結果を Fig.3-21、3-22、3-23 にそれぞれ示した。

Fig.3-20 の UV/vis 吸収スペクトルより、すべての TTIP 濃度において金ナノ粒子に起因する LSPR は保持されていた。また、300～400 nm 付近の酸化チタンに起因する吸収端が確認されるため、得られた粒子は金ナノ粒子と酸化チタンの複合体であることが示唆された。

Fig.3-21、3-22、3-23 の TEM 像より、すべての TTIP 濃度で1つの金ナノ粒子を内包したコア／シェル型構造を確認することができた。Fig.3-21 と Fig.3-13 とを比較すると、金前駆体濃度を高くすると、明らかにバルクでの酸化チタンの形成反応が抑制されていた。この結果は、バルクに存在する CTAB ミセルが TTIP のゾルーゲル反応を引き起こしていることの根拠となった。また、TTIP 濃度を高くすることで、TTIP のゾルーゲル反応が促進され、より厚い酸化チタンシェルとなっていることが確認された。Fig.3-22 と Fig.3-16 とを、Fig.3-23 と Fig.3-17 とをそれぞれ比較すると、コアのない単独の酸化チタン粒子が減少し、分散性が向上していた。

以上より、バルクに存在する CTAB ミセルを減らすことで、CTAB で保護した金ナノ粒子表面上で選択的に酸化チタンの形成反応が起こりやすくなり、分散性の向上したコア／シェル型構造を形成させることがわかった。

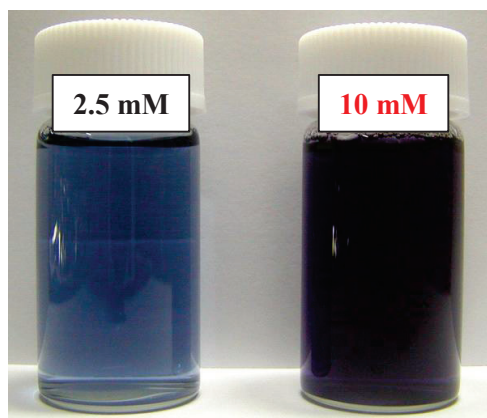


Fig.3-18 異なる金前駆体濃度で調製した金コロイド溶液の目視観察

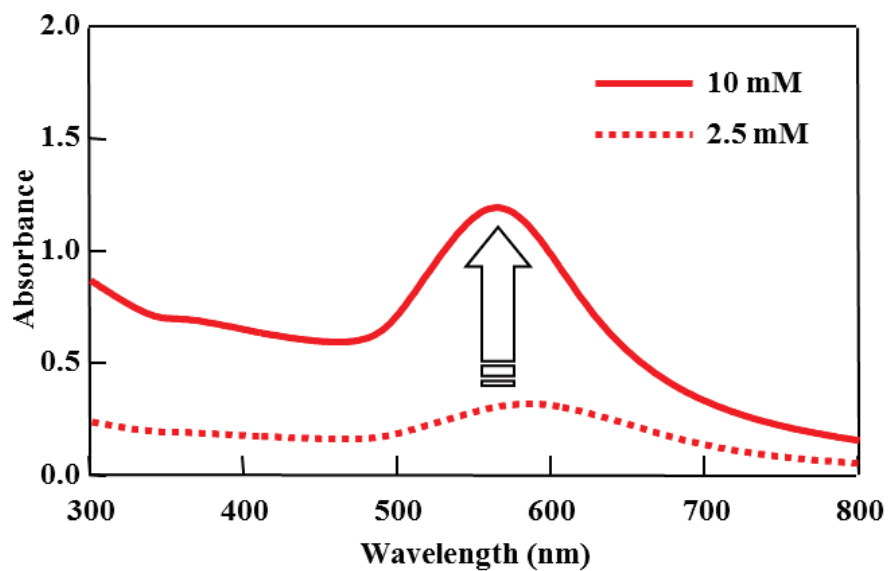


Fig.3-19 異なる金前駆体濃度で調製した金コロイド溶液の UV/vis 吸収スペクトル

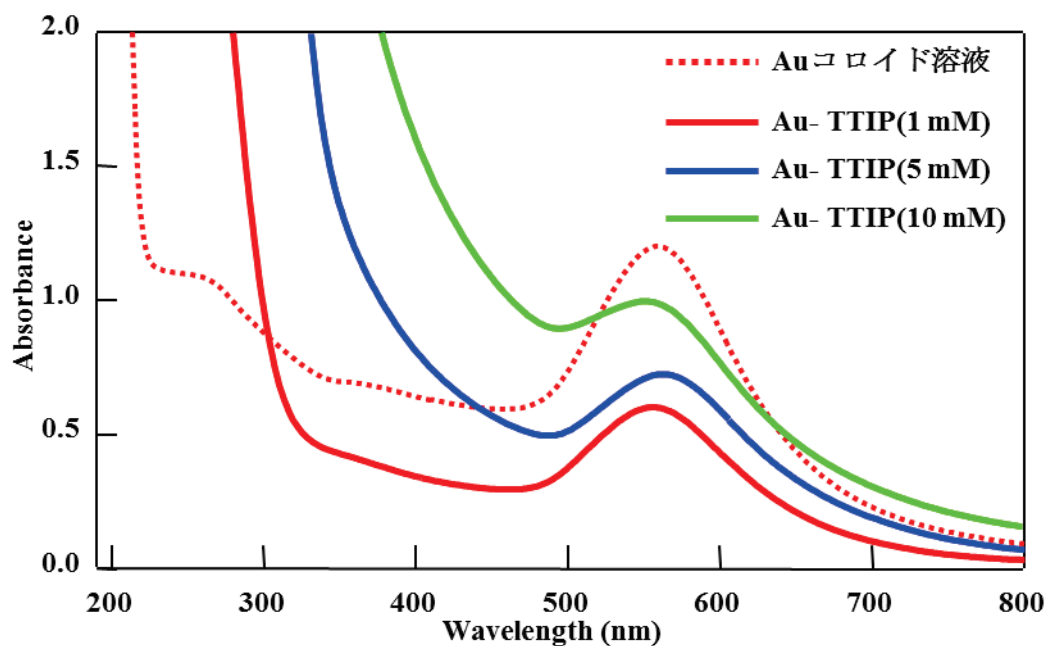
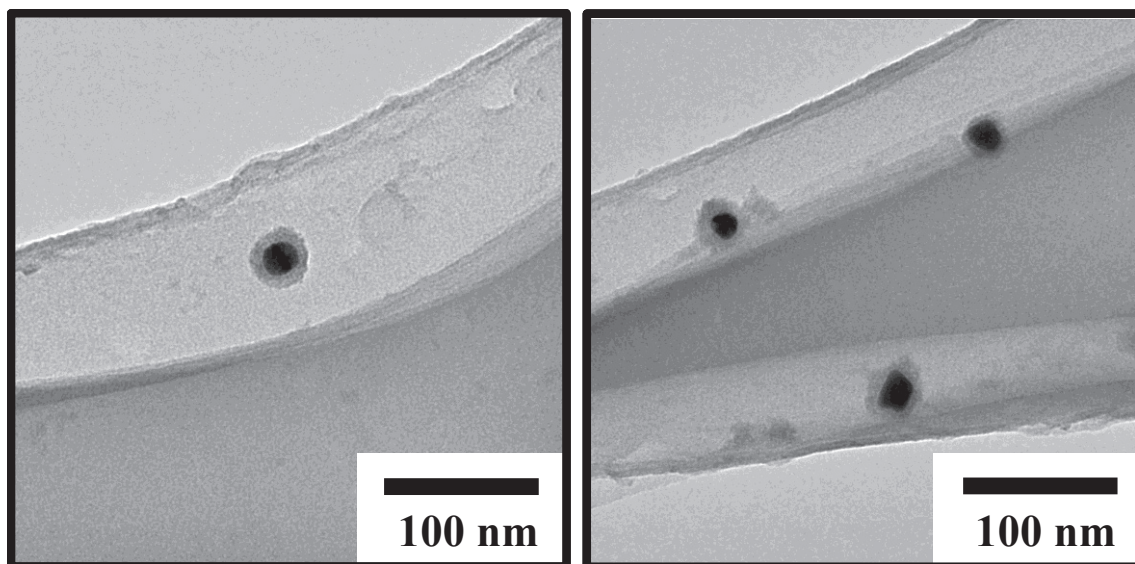


Fig.3-20 種々の TTIP 濃度で調製した溶液の UV/vis 吸収スペクトル

Fig.3-21 TTIP 1 mM で調製した金／酸化チタンーコア／シェルナノ粒子の TEM 像
(金前駆体濃度：10 mM)

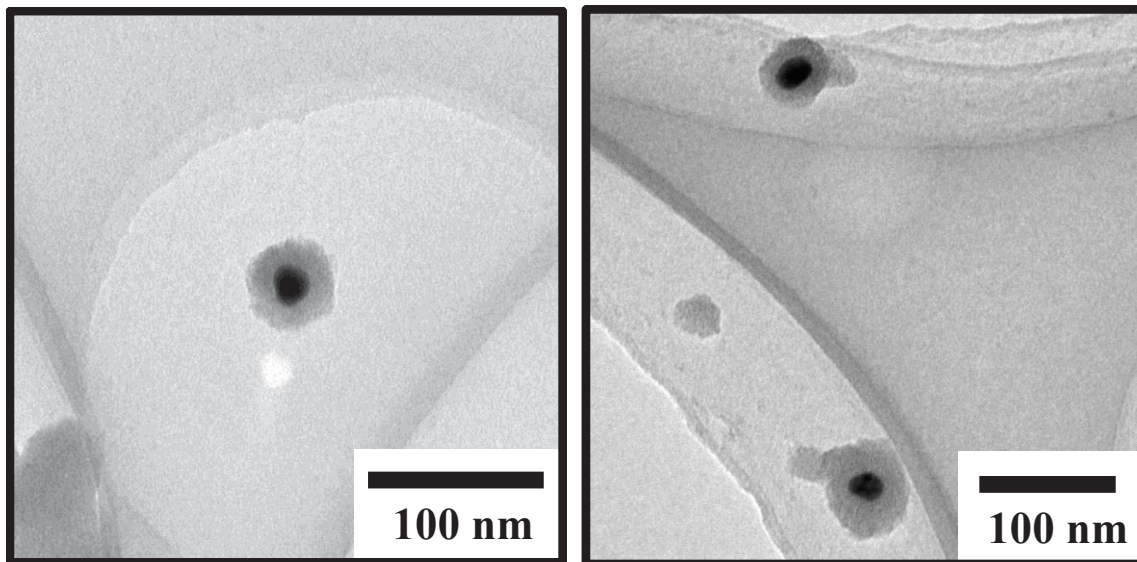


Fig.3-22 TTIP 5 mM で調製した金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の TEM 像
(金前駆体濃度：10 mM)

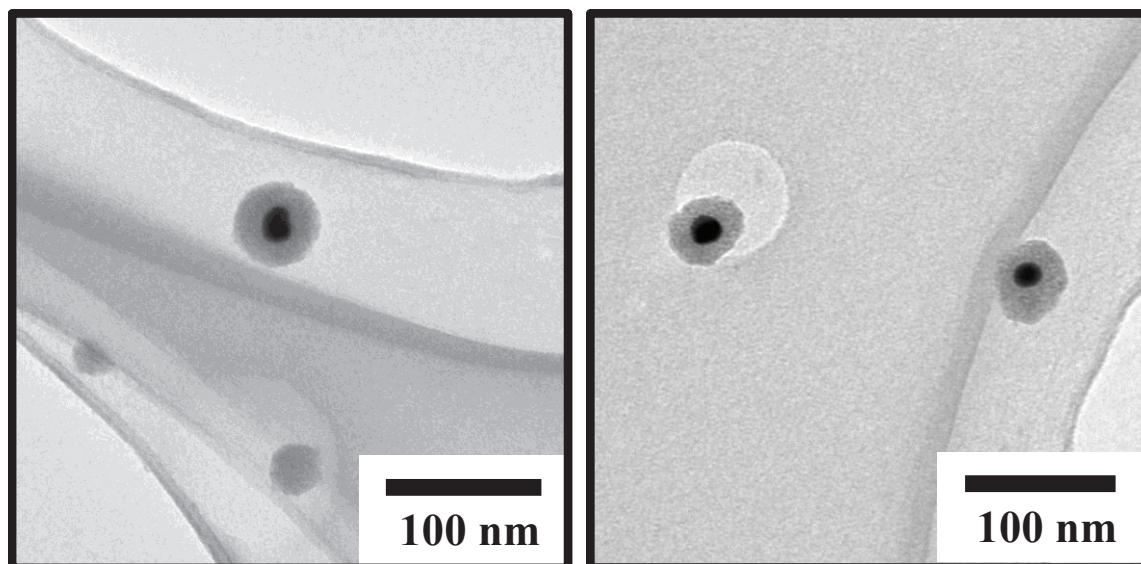


Fig.3-23 TTIP 10 mM で調製した金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の TEM 像
(金前駆体濃度：10 mM)

3.3.2.3 還元力の違いによる影響

還元力の違いにより異なるサイズ、分散状態の金ナノ粒子が形成することがわかっている。この結果をふまえ、金ナノ粒子のサイズや分散状態がコア／シェル型ナノ粒子に与える影響について検討した。金コロイド溶液は還元力の強いテトラヒドロほう酸ナトリウム (NaBH_4) を還元剤として調製した。

はじめに、銀／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の調製において最適条件であった、CTAB 1 mM、TTIP 1 mM で調製を行った。得られた粒子の光物性および形状を評価するために、UV/vis 吸収スペクトル測定および TEM 観察を行った。UV/vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.3-24 に、TEM 観察結果を Fig.3-25 にそれぞれ示した。

Fig.3-24 の UV/vis 吸収スペクトル (b) より、CTAB 1mM で調製した金コロイド溶液の LSPR は 510 nm 付近であったのに対して、金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を含む溶液の UV/vis 吸収スペクトル (a) は、金ナノ粒子に起因する LSPR が観察されたものの、金ナノ粒子単独のものより長波長側にシフトしていることが確認された。これは、 N_2H_4 還元の場合と異なる結果であった。長波長シフトの要因として考えられるものは、金ナノ粒子の周りに屈折率の高い酸化チタンが存在することである¹¹⁵⁾¹¹⁶⁾。 NaBH_4 還元の場合、形成される金ナノ粒子の粒径は 5 nm 以下と非常に小さいため、酸化チタンの形成反応が複数の金ナノ粒子のかたまりで起こることが考えられる。よって、個々の金ナノ粒子の分散状態に変化が生じないために、LSPR の吸収ピークシフトは金ナノ粒子の周りの物質、つまり酸化チタンの屈折率に左右されたものと示唆される。また、LSPR の吸光度の減少は、TTIP エタノール溶液 25 mL 添加により、溶液中の金ナノ粒子濃度が減少したことによるものである。

Fig.3-25 の TEM 像より、 N_2H_4 還元の場合とは異なり複数の金ナノ粒子が酸化チタンシェルより被覆されていた。しかし、 N_2H_4 還元の場合と同様にバルク中でも TTIP のゾルーゲル反応の進行が確認され、明確な金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を得ることはできなかった。

そこで、 N_2H_4 還元の場合と同様に TTIP の反応性を高めるために、酸化チタン前駆体濃度を 10 mM として調製を行った。得られた粒子の光物性および形状を評価するために、UV/vis 吸収スペクトル測定および TEM 観察を行った。UV/vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.3-26 に、TEM 観察結果を Fig.3-27 にそれぞれ示した。

Fig.3-26 の UV/vis 吸収スペクトルより、TTIP 1 mM と同様の結果が得られた。TTIP 10 mM の場合、400 nm 近傍の酸化チタンの吸収端が明確になっているため、酸化チタンの形成反応が促進されていることが示唆される。

Fig.3-27 の TEM 像より、多数の金ナノ粒子を酸化チタンシェルで内包した金／酸化チタン複合ナノ粒子が確認できた。得られた粒子は、粒径が 40 nm 程度であり球形の分散性に優れたものであった。また、内包された金ナノ粒子の粒径は 5 nm 以下であり、調製された金ナノ粒子の TEM 像 (Fig.3-9) と比較するとサイズはほぼ一致していることがわかった。

以上より、還元剤の選択により異なる形状の金／酸化チタン複合粒子が形成されることがわかった。これは、主にコアである金ナノ粒子のサイズおよび分散性に影響されるものと考えられる。

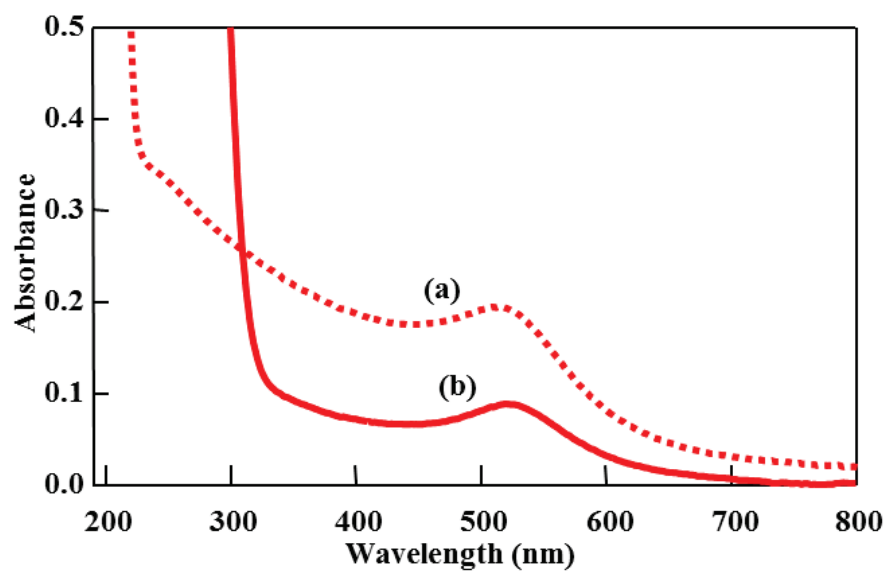


Fig.3-24 (a) 金コロイド溶液、(b) TTIP 1 mM で調製した溶液の UV/vis 吸収スペクトル (NaBH₄還元)

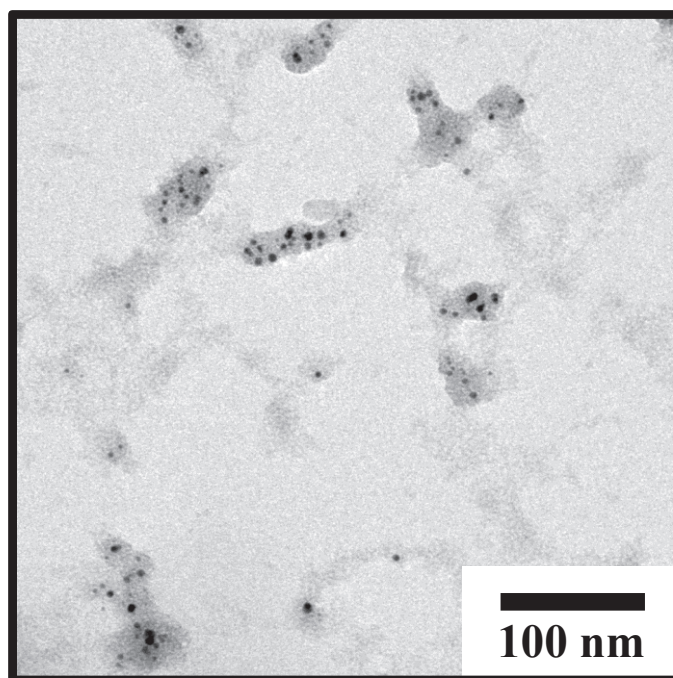


Fig.3-25 TTIP 1 mM で調製した金／酸化チタン複合ナノ粒子の TEM 像 (NaBH₄還元)

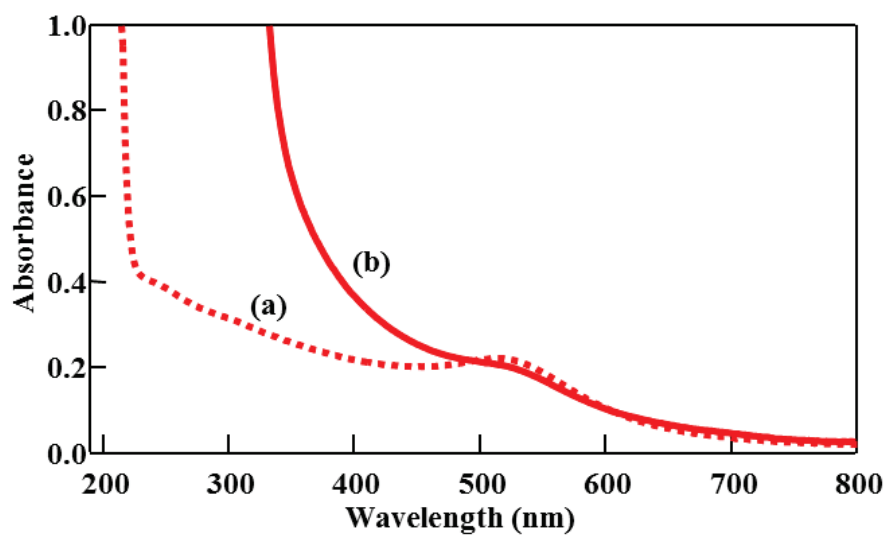


Fig.3-26 (a) 金コロイド溶液、(b) TTIP 10 mM で調製した溶液の UV/vis 吸収スペクトル (NaBH₄ 還元)

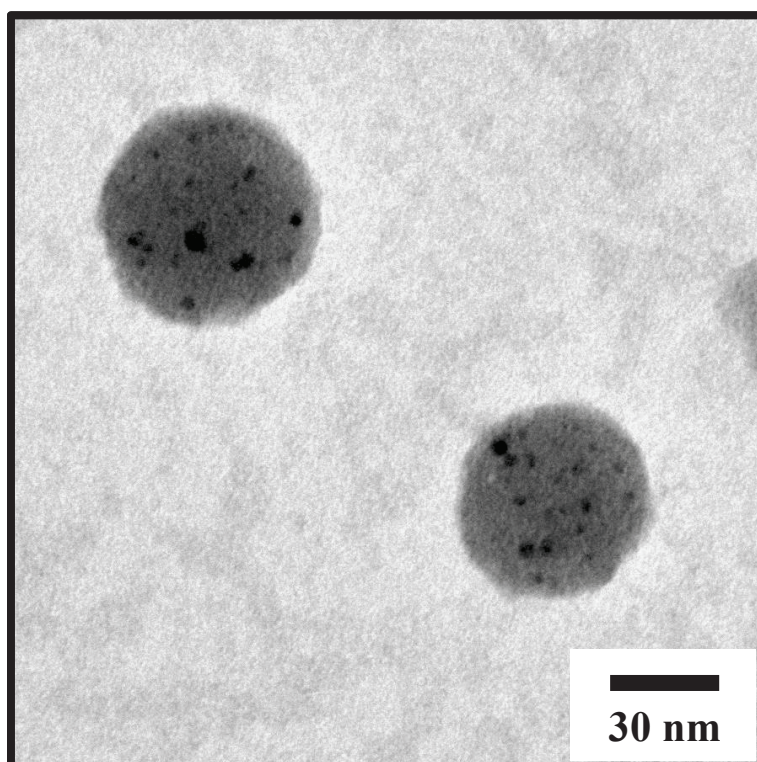


Fig.3-27 TTIP 10 mM で調製した金／酸化チタン複合ナノ粒子の TEM 像 (NaBH₄ 還元)

3.3.2.4 金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の形成機構

本項では、金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の形成について、3.3.1.3 項で述べた金ナノ粒子の表面状態と 2.3.2.3 項を参考にして考察する。

2.3.2.3 項より、TTIP のゾルーゲル反応は CTAB が金粒子表面に形成する吸着層の表面のみで選択的に進行することがわかった。また、3.3.1.3 項に準ずれば、金コロイド溶液では CTAB が金ナノ粒子上に親水基部位を吸着させ、2 分子膜状に配列していると考えられる。つまり、金ナノ粒子をコアとした擬似的なミセル（ベシクル）を形成していることになる。ここで、バルク中に余剰の CTAB によるミセルが存在しなければ、銀／酸化チタン系と同様に、TTIP のゾルーゲル反応は金ナノ粒子と CTAB とで形成される擬似的ミセルの表面のみで選択的に進行することが示唆される。

以上より、金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の形成機構を Fig.3-28 に示した。銀／酸化チタン系と同様に、保護剤として用いた CTAB はミセルを形成することでゾルーゲル反応において触媒的な効果を示し、また溶媒として用いたエタノールは、TTIP を安定に溶解させるとともに、ゾルーゲル反応速度を抑制することが示唆される。

しかし、金ナノ粒子は表面が親水性であり、保護剤が非常に少ない状態でも、ある程度安定に存在することが知られており⁶⁾。このため、保護剤として吸着する CTAB 量が銀ナノ粒子に比べ少ないことが推測され、よりバルク中で CTAB ミセルを形成しやすくなっているものと考えられる。つまり、高分散な金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の形成には、バルク中に存在する CTAB ミセルと金ナノ粒子に吸着する CTAB 量を考慮しなくてはならなかった。種々検討を行ったところ、TTIP 濃度と金前駆体濃度とともに高くすることで、CTAB に対する TTIP のゾルーゲル反応性を高めるとともに、バルク中の CTAB ミセルを減少させることができるため、分散性が向上した金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の形成につながったものと考えられる。

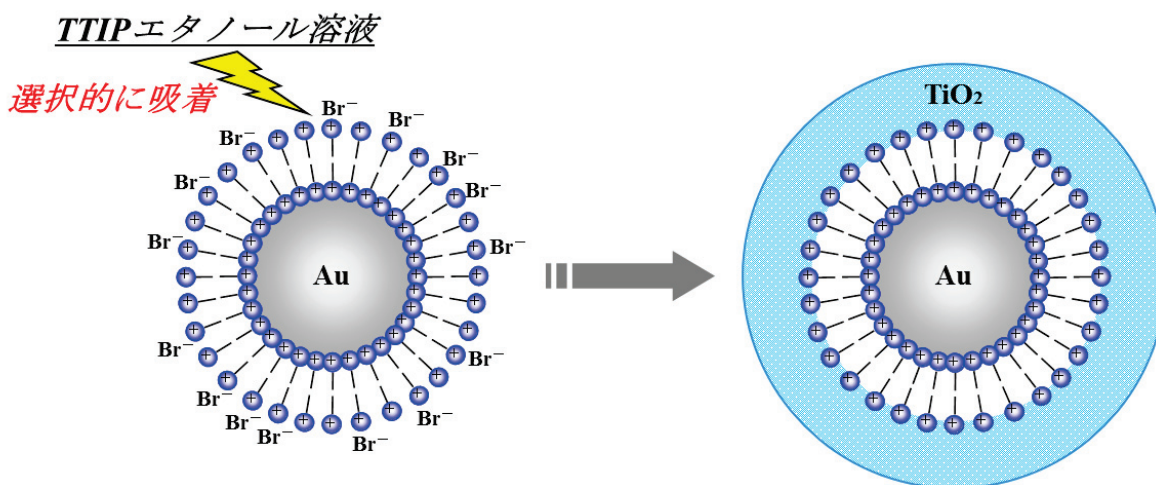


Fig.3-28 金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の形成機構

3.3.3 光触媒活性性能の検討

3.3.3.1 可視光照射下での光触媒活性性能の評価

得られた試料の可視光照射下での光触媒活性性能を、2-プロパノールの気相酸化分解反応により評価した。測定試料として CTAB 1 mM、TTIP 10 mM で調製した金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を含浸した PVA スポンジを、比較試料として CTAB 1 mM、TTIP 10 mM で調製した金ナノ粒子を含まない単独の酸化チタン粒子を含浸した PVA スポンジを用いた。その測定結果を Fig.3-29 に示した。

Fig.3-29 より、金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子では、2-プロパノールの分解とアセトンの生成がわずかに確認された。以上より、金ナノ粒子が可視光照射下での光触媒活性性能の発現に関与していることが示唆された。

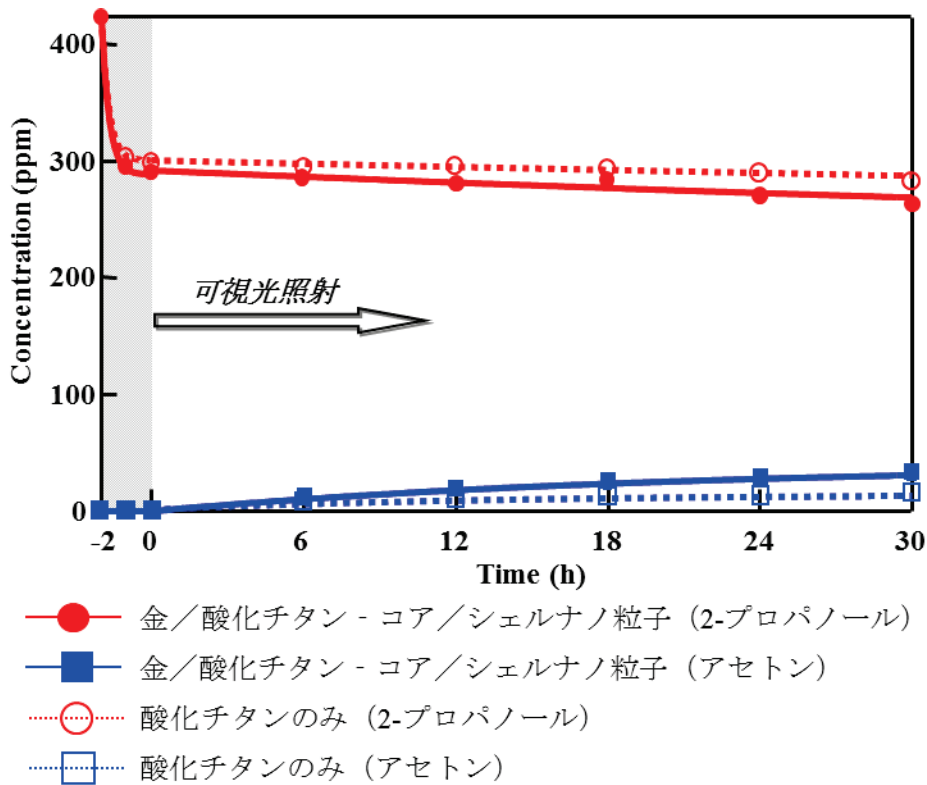


Fig.3-29 可視光照射下での2-プロパノールとアセトンの濃度の経時変化

3.3.3.2 光触媒活性の発現機構の考察

本項では、金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子において発現した可視光照射下での光触媒活性について、酸化チタンの光触媒の原理および金ナノ粒子が光触媒活性に与える効果を交えて考察する。

はじめに、酸化チタンの光触媒の原理について述べる^{43)44), 48), 132)-139)}。酸化チタンは n 型半導体であり、紫外光照射により光触媒活性を発現する。大きなエネルギーを持つ紫外光の照射により酸化チタンの価電子帯にある電子が伝導帯に励起され、電子－正孔対を生成する。その生成した電子と正孔はそれぞれ高い還元力と酸化力を有し触媒反応を誘起する。つまり、紫外光よりエネルギーの小さな可視光照射では電子の励起が十分に起こらないために、光触媒活性を発現できない。

一方、金などの貴金属ナノ粒子は、特定波長の光とプラズモン共鳴を起こし、その光を吸収する。近年、この貴金属ナノ粒子と酸化チタンのような n 型半導体とを組み合わせることで、プラズモン共鳴に基づく光吸収によって電荷分離を引き起こすことができ、吸収したエネルギーを電気エネルギーとして取り出したり、化学反応の推進に利用したりすることができることが報告されている^{18), 74)}。

このようなプラズモン誘起電荷分離が起こる理由としては以下のようなことが考えられる。金属と n 型半導体が接触すると、金属の仕事関数が半導体の仕事関数（または電子親和力）より大きければ、ショットキー接合となる。金と酸化チタンが接触した場合、このことが成立する。両者の接触によって半導体から金へ電子が流入し、フェルミレベルが一致する。界面近傍の半導体内部には正電荷が残ることになるため、この領域を空間電荷層または空乏層と呼ぶことができる。この領域では、Fig.3-30 のようなバンドの曲がりが生じ、電子に対するショットキー障壁が形成される。何らかの要因により金表面の電子が励起されれば、この障壁を越え、半導体内部に運ばれる可能性がでてくると考えられる^{18)-20), 24), 74), 76)}。

金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子では、可視光が照射された場合、金ナノ粒子表面の電子がプラズモン共鳴によって励起され、この障壁を越えることができるために、酸化チタン内部に運ばれる。このとき、金ナノ粒子は同時に正電荷を持つことになり、適度な還元力を持つ電子ドナーが存在すれば、そこから電子を引き抜き酸化反応が生じるものと考えられる^{18), 74)}。

以上より、金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子において、可視光照射下でも光触媒活性を発現できたものと示唆され (Fig.3-31)、新しい可視光応答型光触媒としての応用が期待される。

本系ではその酸化力は必ずしも強くないが、より安定な金ナノ粒子を用いているので、銀ナノ粒子系や色素増感系における、酸化チタンの光触媒作用による銀ナノ粒子の酸化や、色素の分解が起こらないという利点がある^{18)-20), 24), 74), 76)}。

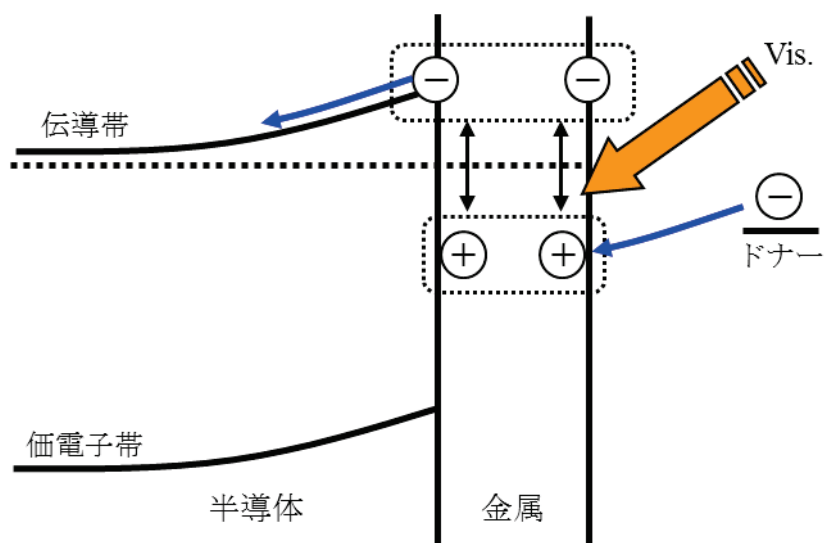


Fig.3-30 貴金属／酸化チタン界面におけるプラズモン誘起電荷分離機構（推定）⁷⁴⁾

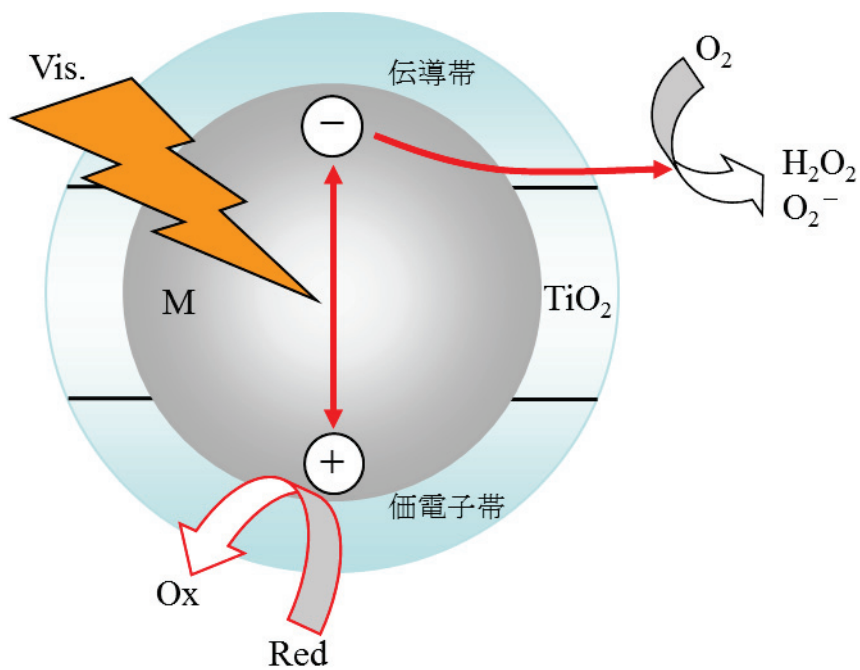


Fig. 3-31 貴金属／酸化チタン系における電荷分離過程と光触媒反応¹³⁷⁾

3.4 結言

本章では、コア材料として銀より長波長側に局在表面プラズモン共鳴（LSPR）を発現し、LSPR を利用した可視光照射下での光触媒能の発現が報告されている金ナノ粒子に着目し、前章で確立した創製法を応用して調製した金／酸化チタン複合粒子について論述した。以下詳細を述べる。

銀コロイド系と同様にして保護剤としてカチオン界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）を用いて、還元剤を使用した液相還元法により金ナノコロイドの調製を行った結果、以下の知見が得られた。

還元剤にヒドラジンをを用いて、CTAB 濃度 0.1～20 mM の範囲で金コロイド溶液を調製することができたが、ヒドラジンは CTAB 保護剤中で分散した小さな金ナノ粒子を調製するだけの還元力がないため、得られた金コロイド溶液は紫色または青色を呈した。CTAB 1 mM で調製した溶液では、粒径 10～20 nm で径に幅のある金ナノ粒子の形成が確認できた。一般的にヒドラジンを還元剤とした場合、得られた粒子は溶液中で緩やかに凝集することが知られている。本系でも LSPR の吸収ピークはブロードでかつ長波長側にあるため、得られた金ナノ粒子は上記のような状態にあることが示唆された。

一方、還元力の強いテトラヒドロほう酸ナトリウムを還元剤とした場合、金コロイド溶液特有の赤色を呈した溶液を調製することができた。CTAB 1 mM で調製した溶液では、径が 5 nm 以下の微細な金ナノ粒子の形成が確認できた。よって、還元力の違いにより異なる色調の金コロイド溶液を調製することに成功した。これは、得られた金ナノ粒子の粒径や分散状態が異なることに起因する。

また、形成された金ナノ粒子は、表面が負に帯電し、親水的であると考えられるため、CTAB は金ナノ粒子表面に対して、親水基部位を向けて 2 分子膜状に配列しているものと示唆される。以上より、金コロイド溶液は CTAB を保護剤として、安定な状態で保持することができた。また、表面の状態から、比較的低濃度の CTAB 溶液でも安定な金コロイド溶液が調製できることを確認した。

続いて、銀／酸化チタン系で得られた知見を基に、金／酸化チタン複合粒子の調製を行った結果、以下の知見が得られた。

金コロイド溶液に TTIP エタノール溶液を添加すると、それまでエタノール中で安定に溶解していた TTIP が金コロイド溶液中で反応（ゾルーゲル反応）を起こし、金／酸化チタン複合粒子の形成が確認できた。銀／酸化チタン系において最適な条件であった CTAB 1mM、TTIP 1 mM で調製を行ったところ、バルク中でも TTIP のゾルーゲル反応の進行が確認され、明確な金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を得ることはできなかった。

Chapter 3

金／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製とその光触媒活性（1）～均一系～

そこで、TTIP 濃度を 10 mM として調製を行ったところ、金ナノ粒子を内包したコア／シェルナノ粒子を形成できた。このコア／シェルナノ粒子は、10 nm 程度の単一な金ナノ粒子をコアとして、厚さ 15～20 nm の酸化チタンシェルによりコートされた構造をとっていることがわかった。しかしこの条件では、コアのない単独の酸化チタン粒子の形成も確認できた。これは、バルク中に存在する余剰の CTAB が形成した CTAB ミセルの影響であるものと考えられる。

また、金前駆体濃度を 10 mM として調製された金コロイド溶液では、形成する金ナノ粒子数が増加していることがわかった。この金コロイドを使用し、TTIP 濃度を 10 mM として調製を行ったところ、分散性の向上したコア／シェル型構造を有する金／酸化チタン複合粒子の形成に成功した。この金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子は、2-プロパノールの気相酸化反応による光触媒活性性能の測定において、可視光照射下でも活性を示すことがわかった。

さらに、ヒドラジンよりも還元力の強いテトラヒドロほう酸ナトリウムを還元剤として調製された金コロイド溶液を使用し、TTIP 濃度を 10 mM として調製を行ったところ、多数の金ナノ粒子を酸化チタンシェルで内包した金／酸化チタン複合ナノ粒子の形成を確認できた。この複合ナノ粒子は、5 nm 以下の複数の金ナノ粒子を内包した粒径が 40 nm 程度の球形を有する分散性に優れた粒子であることがわかった。よって、還元剤の選択により異なる形状の金／酸化チタン複合粒子の形成に成功した。これは、主にコアである金ナノ粒子のサイズや分散性に影響されるものと考えられる。

Chapter 4

金／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製と

その光触媒活性（２）

～エマルション系～

4.1 緒言

前章(Chapter 3 金／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製とその光触媒活性(1))では、銀／酸化チタン系で見出した新規創製法を用いて調製した金／酸化チタン複合粒子について論述した。その結果、同様な手法により複合化粒子の形成には成功したものの、銀／酸化チタン系のような分散性の高いコア／シェルナノ粒子の調製には至らなかった。一般的に、ゾルーゲル法はアルコールなどのプロトン溶媒中での加水分解反応では、金属アルコキシドが水と素早く反応する。反応が速すぎると、核の発生密度をあるレベル以下に制御できないので粒子の成長が抑制されたり、一方では核同士の凝集が起こったりする。これは金属アルコキシドの加水分解（ゾルーゲル反応）での最大の課題であり、前章で、分散性の高いコア／シェルナノ粒子の調製には至らなかった原因のひとつであると考えられる。克服する方法として、アルコキシドを修飾して、反応させにくくさせる、高級アルコールを溶媒とする、非アルコール系溶媒を組み合わせた混合溶媒を使用するなどが考えられる¹⁴⁰⁾。また、金属アルコキシドをエマルションとして析出させ、金属アルコキシドの加水分解を行い、ゲル化や凝集を抑制し、かつ、粒子形態や粒度、粒度分布、化学組成の制御された高純度単分散コロイドを調製することが試みられており、これまでにアルミナ、ムライト、チタン酸バリウム、酸化鉄など従来のゾルーゲル法では合成が困難であった酸化物の単分散粒子の合成に成功した例が報告されている¹⁴¹⁾⁻¹⁴³⁾。これまでの報告によると、金属アルコキシドをエマルションとして有機溶媒中に析出させるには有機溶媒に対して選択基準がある。エマルションが生成するための非水溶媒の条件として、①溶解パラメーターがアルコールより大きいこと、②アルコキシドと反応しないこと、③水素結合特性が弱いことである。これらの条件に合う溶媒を使うと容易に単分散粒子が得られる。しかし、この条件を満足しないとエマルションは生成せず単分散粒子をえることは困難である。エマルションが生成するための非水溶媒の条件を満たすものとしてアセトニトリルがあり、杉本らはアセトニトリルとアルコールを用いて単分散チタニアの調製に成功している¹⁴⁴⁾。

本章では、杉本らのアセトニトリルとアルコールを用いた単分散チタニア調製方法^{140), 144)}および銀／酸化チタン系で見出した新規創製法を応用して、新たに金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の調製を試みた。さらに、前章同様に得られた粒子の光触媒活性能について評価を行った。

4.2 実験

4.2.1 試料

4.2.1.1 界面活性剤

界面活性剤として、カチオン性であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$: CTAB, Aldrich 製) を使用した。

4.2.1.2 還元剤

還元剤として、ヒドラジーン水和物 ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 和光純薬工業 (株) 製) を使用した。

4.2.1.3 金前駆体

金前駆体として、テトラクロロ金酸 (塩化金酸) 四水和物 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を使用した。

4.2.1.4 酸化チタン前駆体

酸化チタン前駆体として、チタンテトラブトキシド ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$: TTBO, アルドリッチ製)、を使用した。

4.2.1.5 溶媒

溶媒として、超純水 ($> 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$)、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: EtOH, 和光純薬工業)、1-プロパノール ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$: PrOH, 和光純薬工業)、1-ブタノール ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$: BuOH, 和光純薬工業)、1-ペンタノール ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$: PeOH, 和光純薬工業)、1-ヘキサノール ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$: HeOH, 和光純薬工業)、1-オクタノール ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$: OcOH, 和光純薬工業)、アセトニトリル (CH_3CN : AN, 和光純薬工業) を使用した。

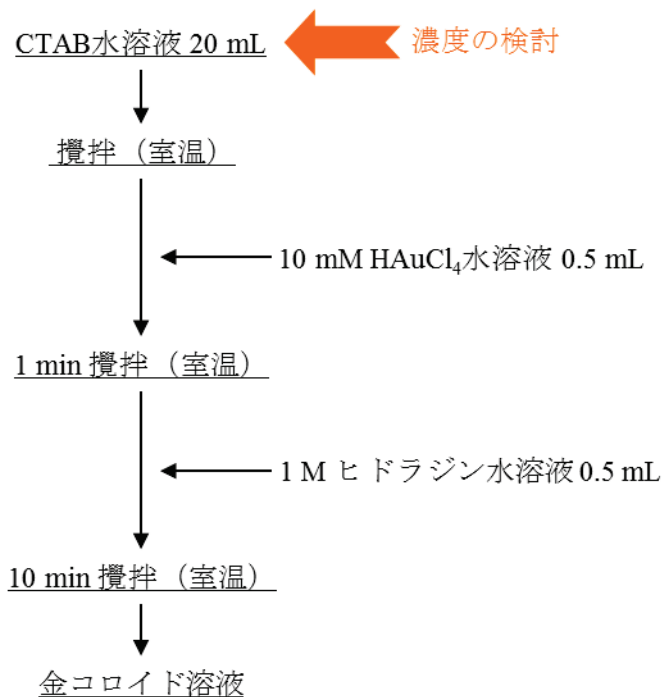
4.2.2 実験方法

4.2.2.1 金コロイド溶液の調製

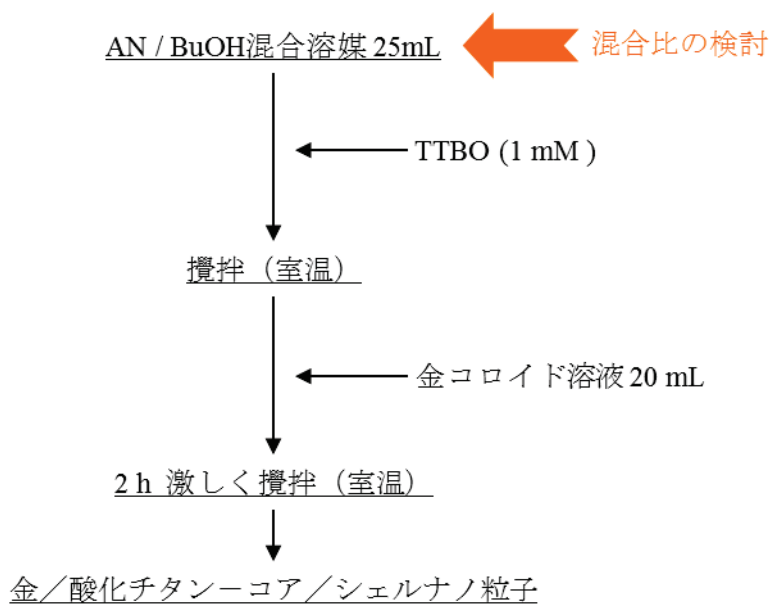
界面活性剤を 20 mL の超純水で溶解させ (室温)、種々の濃度の界面活性剤水溶液を調製した。それぞれの界面活性剤水溶液に 10 mM テトラクロロ金酸水溶液 0.5 mL を添加し、室温で 1 分間、密閉容器内で攪拌した。その後、1 M ヒドラジン水溶液 0.5 mL を加え、さらに室温で 10 分間、密閉容器内で攪拌することで金コロイド溶液を調製した。Scheme 4-1 にフローシートを示した。

4.2.2.2 金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の調製

アセトニトリルとブタノールの混合溶媒 25 mL に TTBO を 1 mM 溶解させた溶液を用意し、この溶液に 4.2.2.1 項に準じて調製した金コロイド溶液 20 mL を攪拌しながら添加した。その後、室温で 2 時間、密閉容器内で攪拌することで金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を調製した。Scheme 4-2 にフローシートを示した。



Scheme 4-1 金コロイド溶液の調製



Scheme 4-2 金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の調製

4.2.2.3 物性評価

金コロイド溶液中での金ナノ粒子の形成を確認するために目視および紫外・可視(UV/vis)吸収スペクトル測定による評価を行った。また、金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子中での金ナノ粒子の保持を確認するために、UV/vis 吸収スペクトル測定を行った。装置は紫外・可視分光光度計(Agilent 8453A)を用いた。なお、測定サンプルは 10 mm の石英セルに入れ、標準サンプルには超純水を用いた。

生成した金ナノ粒子および金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の大きさ、形状の評価を透過型電子顕微鏡(TEM)(日立ハイテクフィールドイニング H-7650)により行った。試料には、調製した溶液をカーボン補強済コロジオン膜貼付銅メッシュ(応研商事製)に数滴滴下し、乾燥させたものを用いた。

4.2.2.4 光触媒活性能の測定

光触媒活性能の評価は、3.2.2.4 項と同様な手法で行った。なお、可視光照射条件はバンドパスフィルター(Shott VG-9)を使用し、金ナノ粒子のLSPRに起因した波長を含む、500～560 nmのみとした。

4.3 結果および考察

4.3.1 金コロイド溶液の物性評価

4.3.1.1 界面活性剤濃度変化の影響

これまでと同様に、カチオン界面活性剤である CTAB を保護剤として金ナノ粒子分散液を調製し、CTAB の濃度が金ナノ粒子形成に及ぼす影響について検討した。CTAB の濃度を 0.1～20 mM の範囲で変化させて得られた溶液の光物性を評価するために、目視による溶液の色調の観察および UV/vis 吸収スペクトル測定を行った。目視観察を Fig.4-1 に、UV/vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.4-2 にそれぞれ示した。

Fig.4.1 の目視観察より、得られた溶液は CTAB 濃度が 0.1 mM では青紫色を、1 mM では紫色を呈しており、金コロイド溶液の代表色である赤色ではなかった。一般に、金コロイド溶液が紫色を呈する場合、ナノ粒子が凝集している状態であるとされており、本系においても粒子同士の凝集が示唆される⁹⁾。一方、CTAB 濃度が 1.5 mM 以上になるとすべての溶液で金コロイド溶液の代表色である赤色を呈し、分散性の良い金ナノ粒子の形成が示唆される。また、CTAB の濃度を高くしても析出物は生じず、すべての溶液で透明であった。

Fig.4-2 の UV/vis 吸収スペクトルより、目視観察で粒子同士の凝集が示唆された CTAB 濃度が 0.1、1 mM の溶液では、金ナノ粒子の LSPR に起因するピークがブロードであることから粒子同士の凝集が示唆された。一方、CTAB 濃度が 1.5 mM 以上になると全ての溶液において 520 nm 近傍に金ナノ粒子の LSPR に起因するピークが見られた。特に CTAB 濃度 2 mM で調製した溶液の LSPR に起因するピークは最も吸光度が高く、シャープであったことから金ナノ粒子調製における最適濃度とした。以後の実験では CTAB 2 mM で調製した金コロイド溶液を使用した。

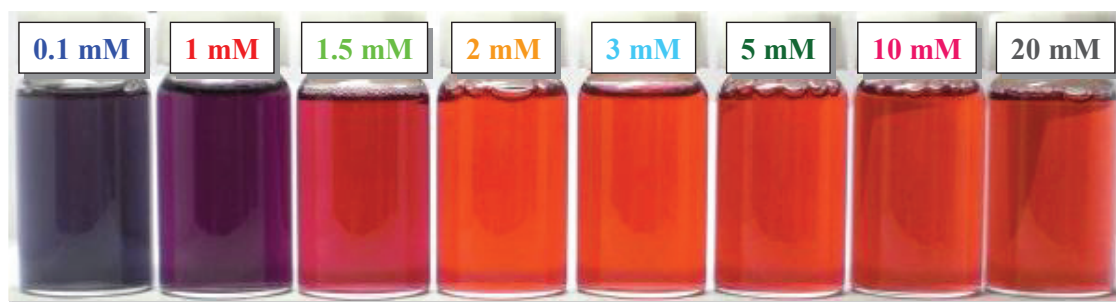


Fig. 4-1 種々の CTAB 濃度で調製した金コロイド溶液の目視観察

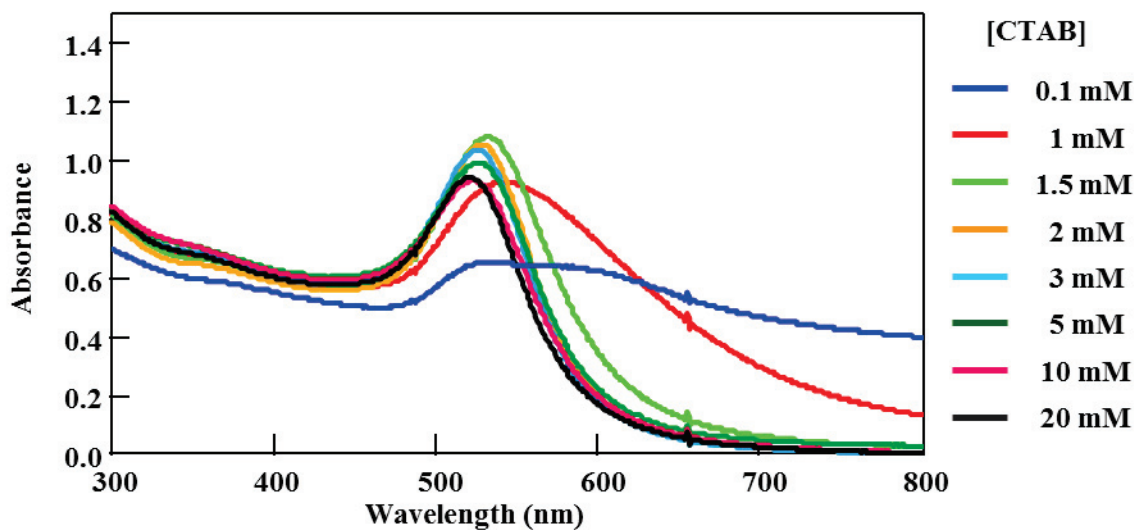


Fig. 4-2 種々の CTAB 濃度で調製した金コロイド溶液の UV/vis 吸収スペクトル

4.3.1.2 界面活性剤濃度 2 mM で調製した金コロイド溶液の物性評価

CTAB 2 mM で調製した金コロイド溶液の形状および粒子径を評価するために、TEM 観察を行った。観察結果を Fig.4-3 に示した。

Fig.4-3 の TEM 像より、10～15 nm の球形を有する金ナノ粒子を確認した。結果より、ヒドラジン還元剤として調製した金ナノ粒子は、粒子同士の凝集がなく分散性のよいものが得られた。また DLS 測定より、金ナノ粒子の平均粒子径はおよそ 13 nm であり、TEM 観察結果と一致していることがわかった。

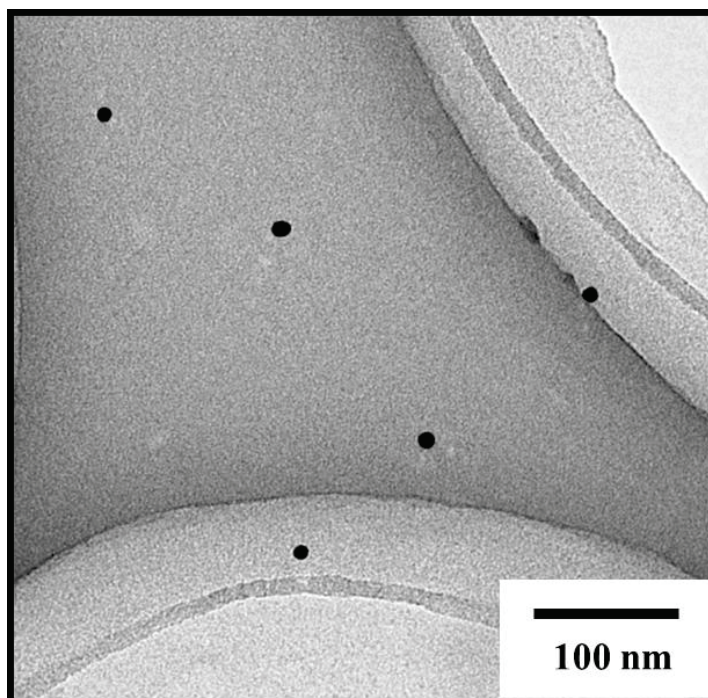


Fig.4-3 CTAB 2 mM で調製した金ナノ粒子の TEM 像

4.3.2 金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の物性評価

4.3.2.1 アセトニトリル／ブタノール混合溶媒中のアセトニトリル比の影響

アセトニトリル／ブタノール混合溶媒中のアセトニトリルの混合比が得られる粒子にどのような影響を与えるのか検討を行った。アセトニトリルの混合比 {アセトニトリル / (アセトニトリル / ブタノール)} は体積比で 0～1 とし、得られた粒子の形状を評価するために TEM 観察を行った。観察結果を Fig.4-4 に示した。

Fig.4-4 に示す TEM 像より、混合比 0 (a)、すなわちアルコール (ブタノール) のみの場合には、酸化チタンがバルク中でも形成し、金ナノ粒子表面上で選択的な反応は起こらなかった。この結果は、前章のエタノール単独系と同様である。混合比 0.25 (b)、すなわちアセトニトリル濃度がブタノール濃度に対して比率が低い場合には、酸化チタンの形成反応が金ナノ粒子表面上で起こっているのが確認された。しかし、依然としてバルク中での酸化チタンの形成反応を制御できていない。以上のことから、コア／シェル型構造の形成にはアセトニトリルが関与していることが示唆された。一方、混合比 0.75 (c)、すなわちアセトニトリル濃度がブタノール濃度に対して比率が高い場合には、酸化チタン粒子同士が凝集し、独立したコア／シェル粒子を得ることはできなかった。混合比 1 (d)、すなわち非水溶媒 (アセトニトリル) のみの場合には、混合比 0.75 よりも酸化チタン粒子同士の凝集が激しいことがわかった。以上のことから、アルコールであるブタノールは酸化チタンの形成反応 (金属アルコキシドである TTBO のゾルーゲル反応) を抑制する作用があり、一方で非水溶媒であるアセトニトリルは、その反応を促進させる作用があるものと考えられ、また粒子の形状および凝結状態に影響を与えることがわかった¹⁴⁵⁾。よって、アセトニトリルの混合比率がコア／シェル型構造の形成において重要なファクターになっていることがわかった。そこで次項では、混合比 0.5 で調製した粒子について述べる。

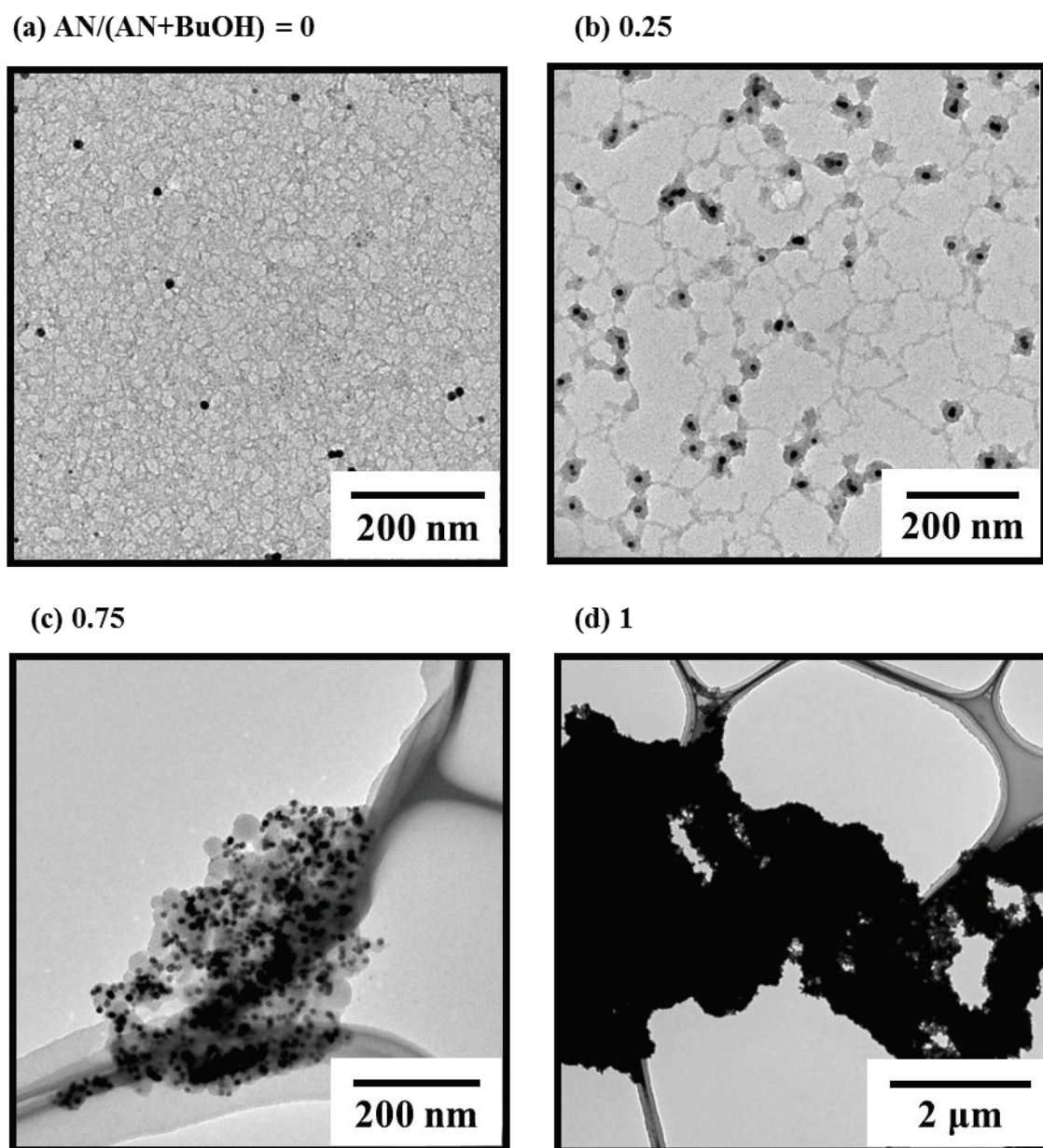


Fig. 4-4 AN/BuOH 混合溶媒の混合比率を変化させて調製した金／酸化チタン複合ナノ粒子の TEM 像

4.3.2.2 アセトニトリル／ブタノール混合溶媒の混合比 0.5 で調製した 金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の物性評価

アセトニトリル／ブタノール混合溶媒の混合比が等しい混合比 0.5 で調製した金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の光物性および形状を評価するために、UV/vis 吸収スペクトル測定および TEM 観察を行った。UV/vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.4-5 に、TEM 観察結果を Fig.4-6 にそれぞれ示した。

Fig. 4-5 の UV/vis 吸収スペクトル (a) より、酸化チタン前駆体である TTBO 添加前の金コロイド溶液では、金ナノ粒子の LSPR が 527 nm 付近に確認されたのに対して、TTBO 添加後の UV/vis 吸収スペクトル (b) では、金ナノ粒子に起因する LSPR が 537 nm 付近に 10 nm 程長波長側へシフトしていた。このことから屈折率の高い酸化チタンで金ナノ粒子が被覆されたことが示唆された。ただし、TTBO 添加後にピークがブロードになったことから生成したコア／シェル粒子同士の凝集も考えられる⁶⁾。溶液の目視観察では、酸化チタン前駆体である TTBO 添加前の金コロイド溶液は金ナノ粒子特有の赤色であり、TTBO を添加することで紫色に変化した。しかし、TTBO 添加後も析出物や沈殿物は確認されなかった。

Fig.4-6 に示す TEM 像より、単一の金ナノ粒子をコアとして、厚さ 10～25 nm の酸化チタンシェルによりコートされた分散性の良い独立したコア／シェル粒子を確認することができた。また、コアの金ナノ粒子のサイズは 10～15 nm 程度であり、4.3.1.2 項で論述した CTAB 2mM で調製した金コロイド溶液中の金ナノ粒子 (Fig.4-3) のサイズと一致した。

以上より、酸化チタン前駆体を金属アルコキシドである TTBO とし、1 mM TTBO のアセトニトリル／ブタノール=1/1 (v/v) 混合溶液で調製した場合、分散性の良い独立した金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を形成することがわかった。

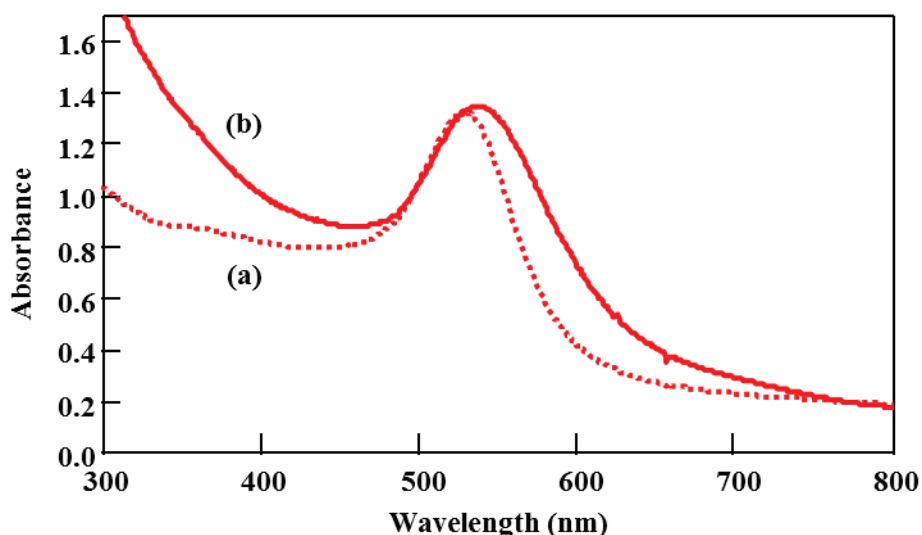


Fig. 4-5 (a) 金コロイド溶液、(b) TTBO 1 mM で調製した溶液の UV/vis 吸収スペクトル

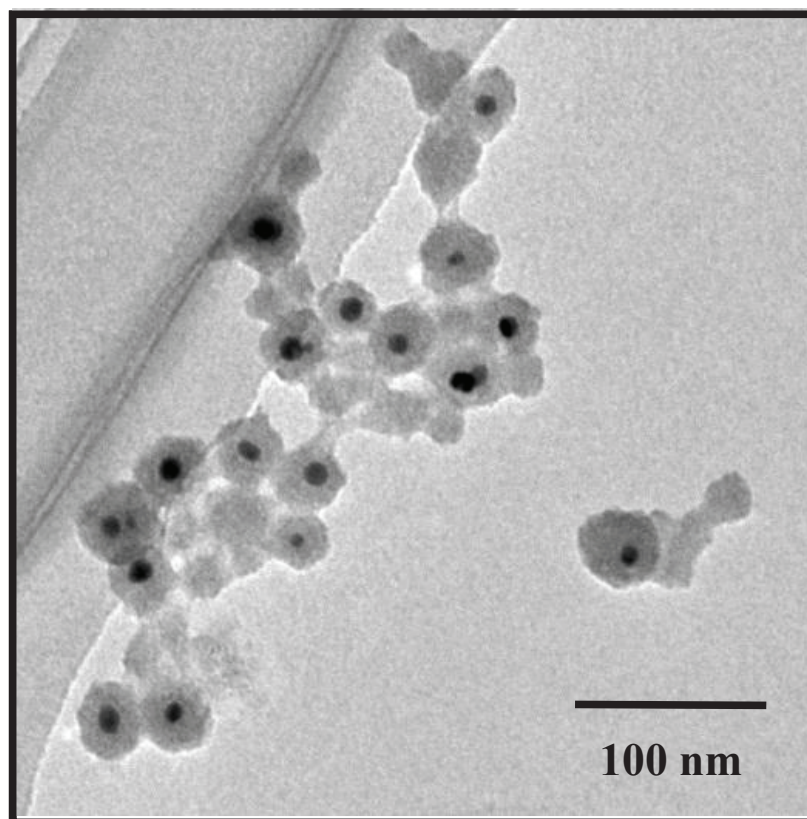


Fig. 4-6 金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の TEM 像

4.3.2.3 反応温度の影響

本項では、反応温度が酸化チタン前駆体の加水分解反応速度に与える影響について検討を行った。調製方法は 4.2.2.2 項に準じ、反応温度を 0、25、80 °C として金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の調製を行った。ただし、4.3.2.1 および 4.3.2.2 項で得られた結果をふまえ、ブタノールとアセトニトリルの混合比（体積比）を $(AN/(AN+BuOH)) = 0.5$ とした。なお、これ以降の実験では全て、溶媒の混合比を 0.5 とした。得られた粒子の形状を評価するために、TEM 観察を行った。その観察結果を Fig.4-7 に温度ごとに示した。

Fig.4-7 の TEM 像より、反応温度が低い（0 °C）場合は得られる粒子サイズが不均一であり、反応温度が高い（80 °C）場合は生成粒子が凝集していた。一方、室温で（25 °C）で調製した場合は分散性の良い粒子が確認された。これらの結果より、加水分解反応速度に関して考察を行う。まず高温の場合、温度により反応速度が促進され、加水分解が急速に進んだため、多数の核が一度に生成し粒子同士の凝集が起こったと考えられる¹⁴⁶⁾。一方、低温の場合、加水分解速度が比較的遅いため、加水分解反応の開始点が一定ではなく、核生成の初期に生成した核が成長した粒子と、核生成の末期に生成した核が成長した粒子との間に粒子径の大きな差が生じたと考えられる¹⁴⁶⁾。よって、室温付近では核生成と粒子成長が分離できたと考えられるため分散性の良い粒子が得られたものと示唆される¹⁴⁷⁾。これらの温度条件を、Fig.4-8 を用いて考察する。グラフは粒子

の直接的な前駆体モノマー ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) 濃度を y 軸に、時間軸を x 軸にとっている。時間とともにモノマー濃度が上昇し、飽和溶解度を超える。この段階では核生成は通常起きない。氷生成における過冷却現象と同様であり、その後臨界飽和溶解度を超えると、核生成が起こる。核生成と同時に、生成した核の成長も起こるので、核生成期が極端に短いと、サイズ分布が小さくなることが理解できる。核生成と成長によってモノマーが急速に消費されるので、溶液中のモノマー濃度は減少傾向に転じ、やがて臨界過飽和度を下回り、成長のみが起こる段階となる。核生成が瞬時に終わり、ほとんど成長のみが起こるような条件であれば、粒子のサイズは自然と揃う (Fig.4-8 (a))。ただし、反応温度が高く、加水分解速度が速い場合には生成核数が多く、粒子同士が凝集しやすくなると考えられる。逆に加水分解速度が遅く、核生成が連続的に起こると、最初に生じた核の成長度合いが異なり、サイズ分布が大きくなることを理解できる (Fig.4-8 (b))。

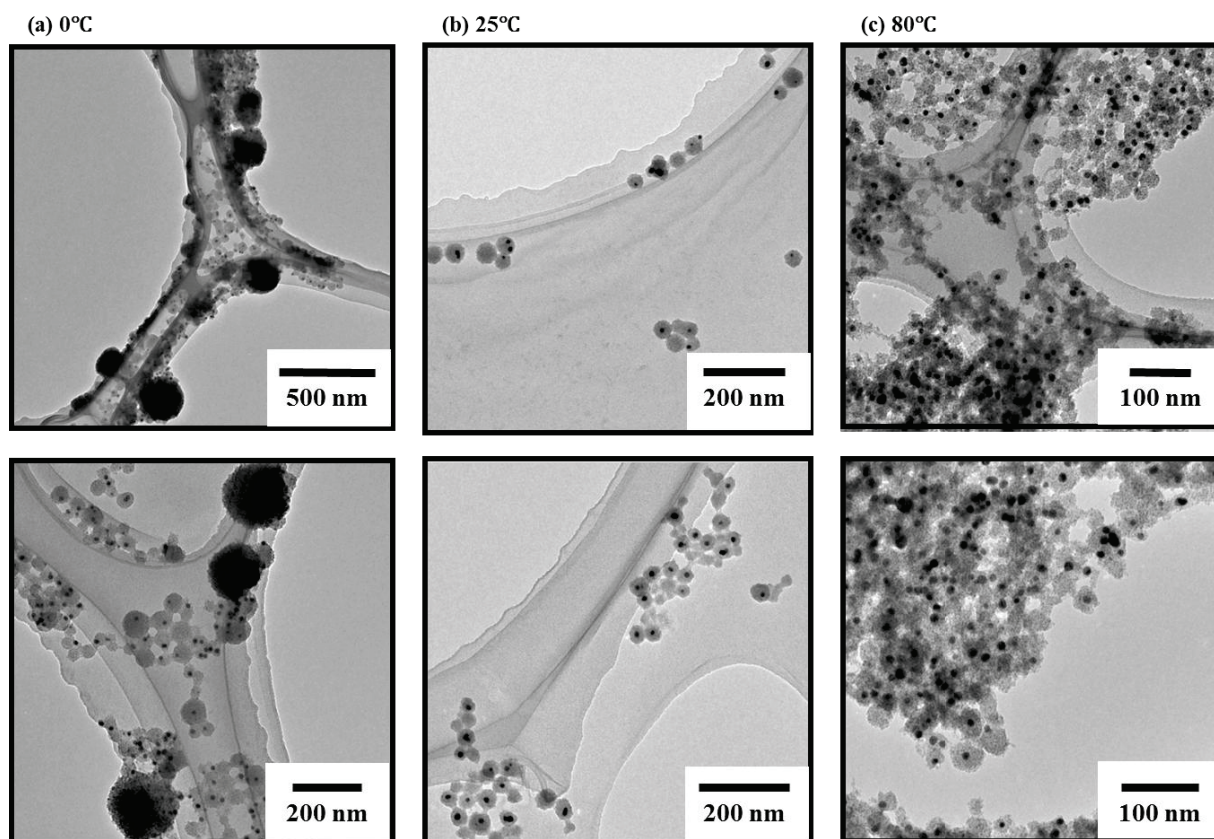
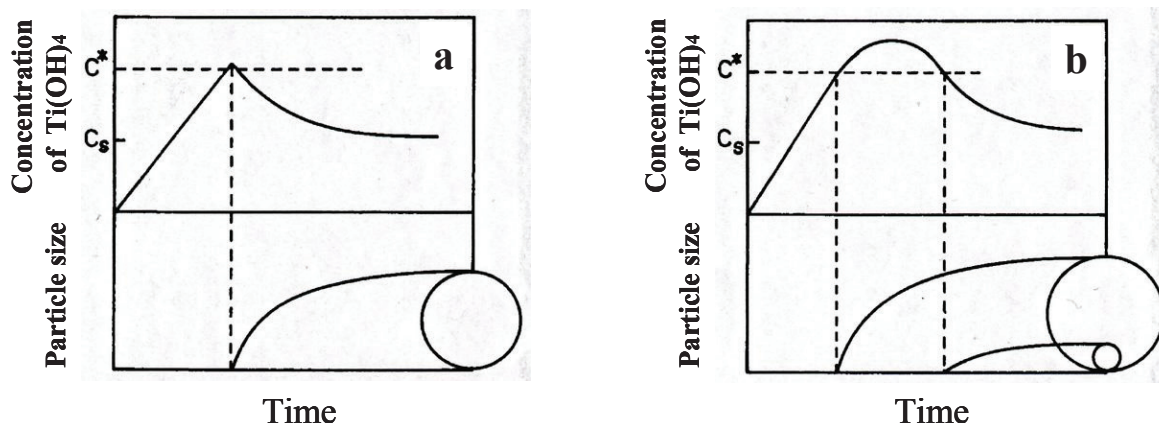


Fig. 4-7 反応温度を 0、25、80 °C と変化させて調製した金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の TEM 像



C^* : 臨界過飽和度、 C_s : 飽和溶解度

Fig.4-8 酸化チタンの前駆体モノマー濃度と粒子サイズ vs 時間¹⁴⁷⁾

4.3.2.4 疎水性溶媒（アルコール種）の影響

これまでに、酸化チタン前駆体である TTBO を疎水性溶媒であるブタノールと親水性溶媒であるアセトニトリルの混合溶媒に溶解させることによりコア／シェル粒子の調製に成功した。

本項では疎水性溶媒であるアルコールが得られる粒子に与える影響について検討を行った。種々の鎖長のアルコールを用いて調製を行い、得られる粒子の形状を観察した。調製方法は 4.2.2.2 項に準じ、1-ブタノール (C_4) 以外のアルコール（直鎖）としてエタノール (EtOH (C_2))、1-プロパノール (PrOH (C_3))、1-ペンタノール (PeOH (C_5))、1-ヘキサノール (HeOH (C_6))、1-オクタノール (OcOH (C_8)) を用いた。得られた粒子の形状を評価するために、TEM 観察を行った。その観察結果を Fig.4-9 に使用したアルコールごとにそれぞれ示した。

Fig. 4-9 の TEM 像より、すべてのアルコールにおいてコア／シェル粒子が確認された。また、アルコールのアルキル鎖長により得られる粒子の酸化チタンシェルの厚さが変化していることがわかった。TEM 像より、アルキル鎖長が長くなるにつれて酸化チタンシェルの厚さが増加する傾向が観察された。それぞれのシェル厚は、溶媒が EtOH のときおおよそ 4～7 nm、PrOH では 4～7 nm、BuOH では 10～25 nm、PeOH では 16～30 nm、HeOH では 36～54 nm、OcOH では 38～78 nm であった。

このような結果が得られた要因としては、主に 3 つのことが考えられる¹⁴⁶⁾。1 つ目として、低級アルコールに比べ高級アルコールの方が酸化チタン前駆体分子を溶解しやすく、核生成までの誘導期間が長いために少数の粒子がゆっくりと大きく成長していると考えられる。2 つ目として、高級アルコールの方が金属アルコキシドのアルコキシル基がアルコール交換反応により、炭素鎖の長い加水分解されにくいアルコキシル基に置換することが考えられる¹⁴⁸⁾。3 つ目として、高級アルコールの方がより大きなエマルションをアセトニトリル（非水溶媒）／アルコール混合溶媒中に形成していることが考えられる。以上のことから、アルコールのアルキル鎖長を長くするにつれて、より粒径の大きなコア／シェル粒子が形成された。

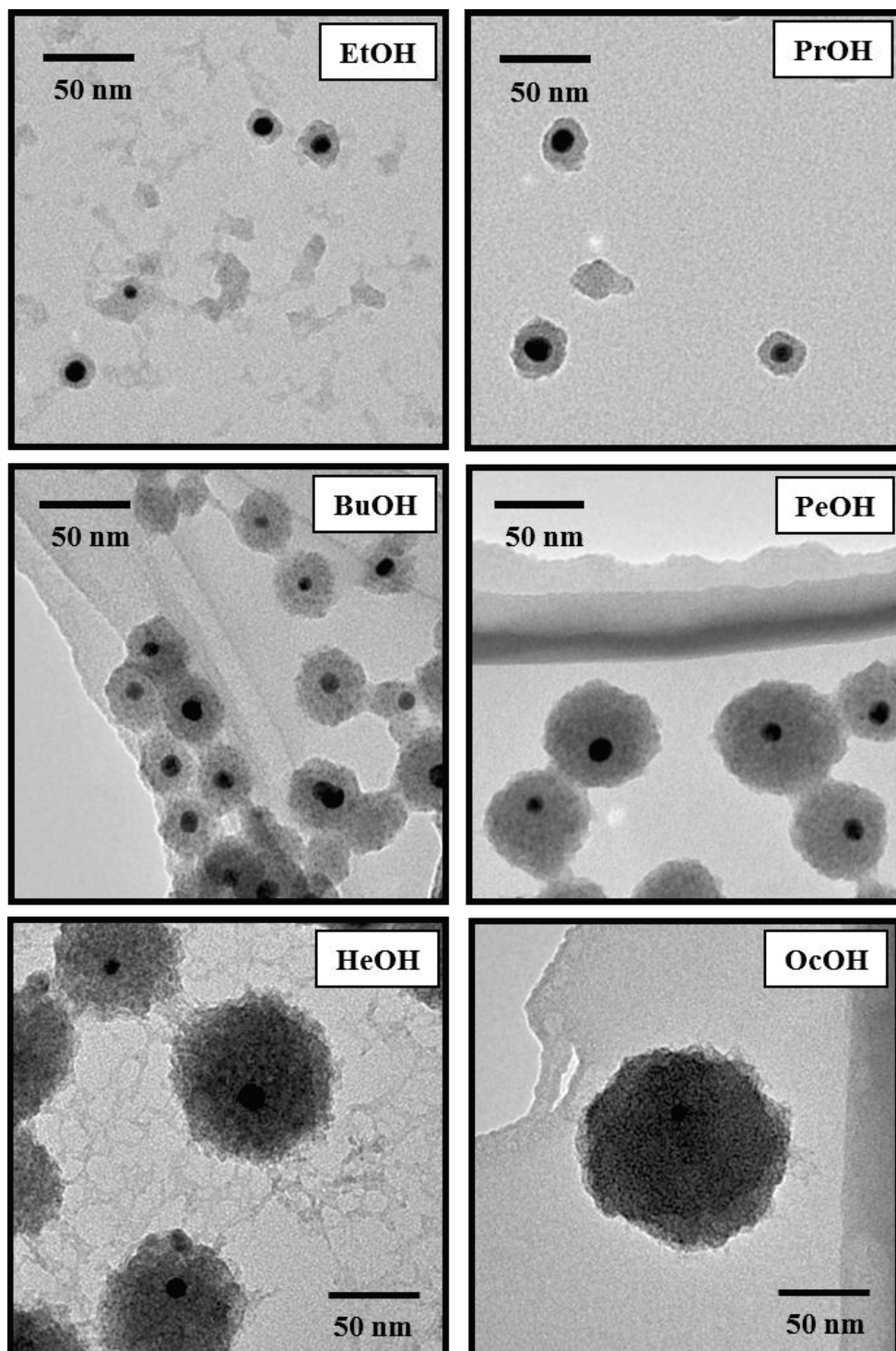


Fig.4-9 種々のアルコールを用いて調製した金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子のTEM像

4.3.2.5 金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の形成機構

本項では、金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の形成について、3.3.1.3 項で論述した金ナノ粒子の表面状態と酸化チタン前駆体として用いた金属アルコキシドである TTBO の反応機構および TTBO の溶媒として用いたアセトニトリル／ブタノール混合溶媒の役割を交えて考察する。金属アルコキシドの反応機構に関しては、2.3.2.3 項ですでに論述しているので、本項では割愛する。

今回酸化チタン前駆体として用いた TTBO は、水溶液中での反応性が高く、塩基性触媒下では重縮合反応が 3 次元的に進み、架橋構造を形成することが知られているが、アルコールには安定に溶解し、全く重合反応が進行しないという性質を有している¹¹⁰⁾¹¹¹⁾。しかしながら、3 章の結果からもわかるように酸化チタン前駆体がアルコール中で安定に溶解していたとしても、金コロイド用液などの水溶液と混合した場合、酸化チタン前駆体の反応速度が速いためすぐに加水分解が起こってしまい、分散性の良いコア／シェル構造をとることができなかった。そこで本章では、この問題点を改善するために、4.1 項で述べたように、酸化チタン前駆体である TTBO を有機溶媒中にエマルションとして存在させるエマルション法を用いて^{140),144)}、調製を行った。

アルコキシドをエマルションとして有機溶媒中に析出させるには、有機溶媒に対して選択基準がある。例として、単分散アルミナ粒子を調製する際の非水溶媒とエマルションとの関係を Table 4-1 および Table 4-2 に示す¹⁴⁰⁾。ここで、エマルションが生成するための非水溶媒の条件として、①溶解パラメーターがアルコールより大きいこと、②アルコキシドと反応しないこと、③水素結合特性が弱いことの 3 つがある。①の場合、この値の差が小さいほど溶解度が高く、相溶しやすいので、この差が大きい方が望ましい。②の場合、アルコキシドを非水溶媒中に析出させる必要があるため、反応性の低い溶媒を用いなければならない。③の場合、非水溶媒の水素結合特性が強いほど、①同様にアルコールとの相溶性が高くなるので、比較的弱いものを用いる必要がある。これらの条件を満たす溶媒を使うと容易に単分散粒子が得られることが知られている。しかし、この条件を満足しないとエマルションは生成せず単分散粒子を得ることは困難である。Table 4-1 および Table 4-2 より、エマルションが生成するための非水溶媒の条件を満たすものとして、アセトニトリルがあり、杉本らはアセトニトリルとアルコールを用いて単分散チタニアの調製に成功している¹⁴⁴⁾。本章でもこの結果を参考にしてアセトニトリルとブタノールを用いることにした。このアセトニトリル／ブタノール混合溶媒系では、疎水性である酸化チタン前駆体である TTBO が、同じく疎水性であるブタノール中に安定に溶解し、親水性非水溶媒であるアセトニトリル溶媒の共存下では、TTBO は主にアセトニトリルで形成されるエマルションとしてアルコール中に分散しているものと考えられる。また、エマルション法で用いる金属アルコキシドの選択基準の一つに、親水性溶媒であるアセトニトリルやプロピレンカーボネートなどの溶媒に極端に溶解性が低いことが望ましいとされている¹⁴⁹⁾。この観点から、アセトニトリルに対し極端に溶解性の低い TTBO を選択した。TTBO は 3 章で用いた TTIP に比べ、アセトニトリルとの相溶性が低く、加水分解反応速度が遅いことが特長である。

また、金コロイド溶液は、3.3.1.3 項に論述したように金ナノ粒子の表面状態から、CTAB がナノ粒子表面に親水基部位を吸着させ、2 分子膜状に金ナノ粒子表面上に配列

していると考えられる。つまり、金ナノ粒子をコアとした擬似的なミセル（ベシクル）を形成していることになる。また、当研究室でこれまでに得られた知見から、CTAB ミセル表面ではバルク中に比べ、極所的に OH⁻の偏りがあり、やや OH⁻リッチになっていることが考えられる。これにより、酸化チタンのゾルーゲル反応が選択的に進行していることが示唆される^{6),26)}。この際、CTAB はゾルーゲル反応において触媒的に作用しているものと考えられる。CTAB 表面での酸化チタンのゾルーゲル反応に関する考察は、2.3.2.3 項で論述している。

以上のことから、TTBO がエマルションとして分散したブタノール／アセトニトリル混合溶媒中に CTAB で保護された金ナノ粒子分散液を添加すると、大部分の水分子は親水性のアセトニトリルに溶媒和される。そして、水分子と TTBO が接触することによって表面で TTBO の加水分解反応が進行し、連続的に加水分解が進行することで球状の酸化チタン粒子ができるものと考えられる。その際、金ナノ粒子はゾルーゲル反応において触媒的に作用すると考えられる CTAB で保護されているため、金ナノ粒子近傍で TTBO の加水分解が起こる確率が高くなることが予想される。また、金コロイド溶液中の CTAB のほとんどが金ナノ粒子の保護剤として表面上に配向されており、バルク中に余剰の CTAB ミセルが少ないことが示唆される。したがって形成された粒子の大部分が、金ナノ粒子をコアとして、酸化チタンが被覆された金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子となっていると考えられる。

本章で、金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の調製に成功したのは、上記に示したように、単分散コロイド粒子形成のための選択基準を満たした親水性溶媒と疎水性溶媒の混合溶媒、そして選択された親水性溶媒に対して極端に溶解性が低い酸化チタン前駆体を用いたことが大きな要因となった。つまり、この方法では金コロイド溶液中の水分子は親水性の溶媒分子（アセトニトリル）に溶媒和され、アルコキシド分子は疎水性分子（アルコール）に溶媒和されている。そのため水分子とアルコキシド分子との直接の接近が阻害され加水分解反応が抑制され、酸化チタン粒子の形成が適当に制御されるというメカニズムが最も妥当であると考えられる¹⁵⁰⁾。そして水分子とアルコキシド分子の反応が徐々に進むことにより縮重合が相対的に遅くなり、核の生成もゆっくり進むことになる。すなわち、アルコキシドは加水分解速度が速いため、アルコールのみに溶解させた場合、反応が関与する「場」が大きく、形状のコントロールが非常に困難であった。一方、アルコキシド溶液をエマルション粒子として狭い「場」に閉じ込めることにより、反応場が小さく限定されるため、この場だけで反応が進行し、形状のコントロールが容易となった。Fig.4-10 エマルション法を用いたコア／シェルナノ粒子の形成メカニズムを示す。

Chapter 4

金／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製とその光触媒活性（２）～エマルション系～

Table 4-1 非水溶媒の溶解パラメーターおよびアルコキシドとの反応性¹⁴⁰⁾

	Solubility parameter δ (MPa ^{1/2})	$\Delta \delta$		Reactivity
		Butanol (23.3)	Octanol (21.1)	
Emulsion				
Propylene carbonate	27.2	3.9	6.1	No reaction
Acetonitrile	24.3	1.0	2.2	No reaction
Dimethyl sulfoxide	24.5	1.2	2.4	No reaction
Dimethyl formamide	24.8	1.5	2.7	No reaction
Nitromethane	26.0	2.7	4.9	
Clear solution				
Methyl ethyl ketone	19.0	- 4.3	- 2.1	Reaction
Acetone	20.2	-3.1	- 0.9	Reaction
Methyl isobutyl ketone	17.2	- 6.1	- 4.1	Reaction
Methyl propyl ketone	17.8	- 5.5	- 3.7	Reaction

Table 4-2 非水溶媒とエマルションの生成および生成粒子との関係性¹⁴¹⁾

Organic solvent	Hydrogen bonding capacity	Solution	Hydrolysis product	Comment
Esters				
Propylene carbonate	Moderate	Emulsion	Particle	Monodisperse
Nitriles				
Acetonitrile	Moderate	Emulsion	Particle	Monodisperse
Propionitrile	Poor	Emulsion	Particle	Monodisperse
Butyronitrile	Poor	Emulsion	Particle	Aggregation
Sulfur compounds				
Dimethyl sulfoxide	Moderate	Emulsion	Particle	Monodisperse
Amides				
Dimethyl formamide	Moderate	Emulsion	Particle	Monodisperse

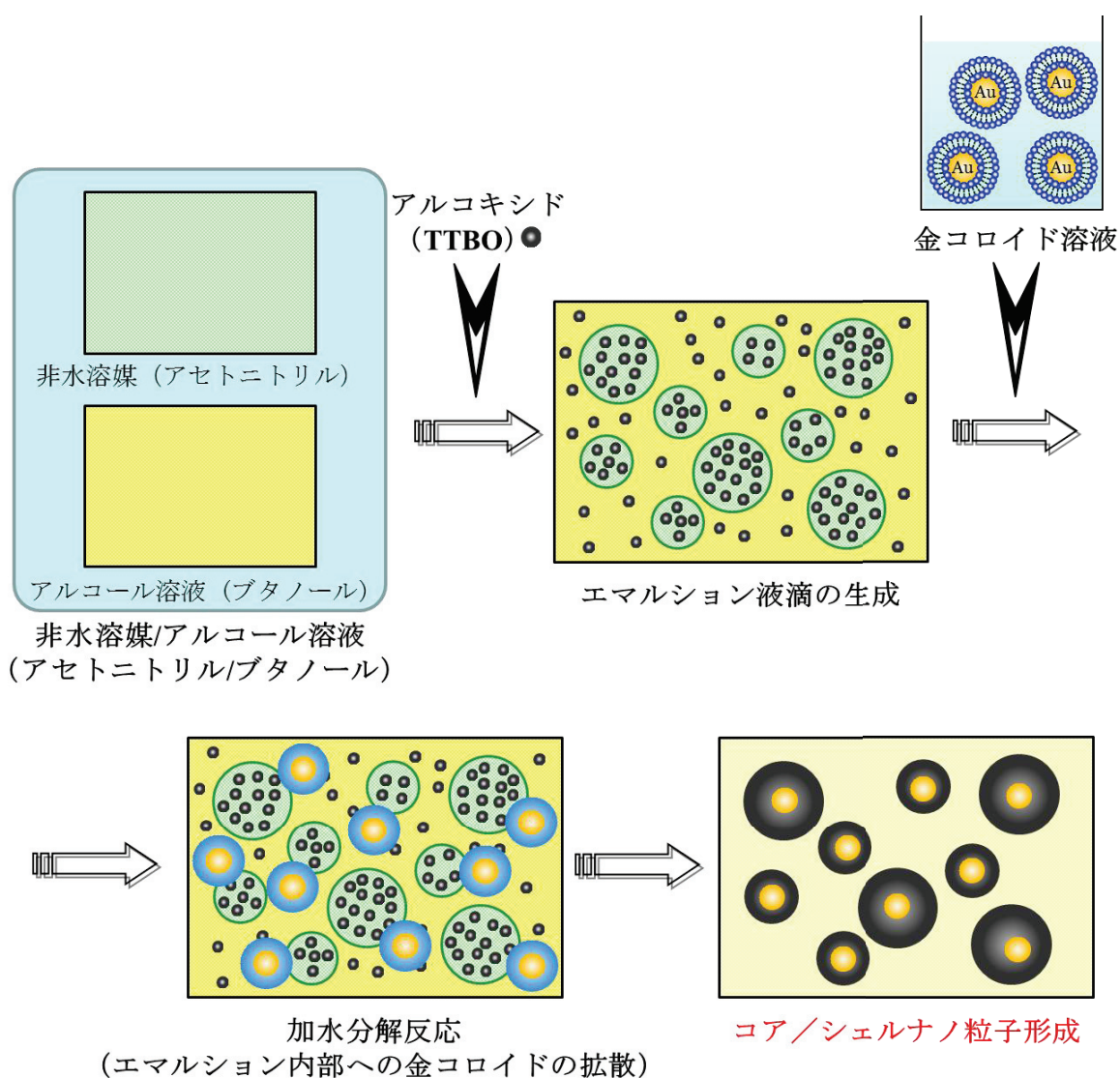


Fig.4-10 エマルジョン法を用いたコア／シェルナノ粒子の形成メカニズム

4.3.3 光触媒活性性能の検討

4.3.3.1 可視光照射下での光触媒活性性能の評価

得られた試料の可視光照射下での光触媒活性性能を、2-プロパノールの気相酸化分解反応により評価した。測定試料としてアセトニトリル／ブタノール=1/1 (v/v)の混合溶媒を用いて TTBO 1 mM で調製した金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子を含浸させた PVA スポンジを、比較試料として TTBO 1 mM で調製した金ナノ粒子を含まない単独の酸化チタン粒子を含浸させた PVA スポンジを用いた。測定結果を Fig.4-11 に示した。

Fig.4-11 より、どちらの試料においても光照射前に 2-プロパノール濃度の減少が見られた。これは、試料表面への 2-プロパノールの吸着によるものであり、試料の比表面積の大きさや表面の親／疎水の状態により吸着量が異なっている。また、どちらにおいても試料を注入してから 2 時間経過すると 2-プロパノール濃度が一定になっていることから、2 時間で 2-プロパノールの吸着と脱着が平衡に到達していると判断される。その

後、それぞれの試料に可視光（波長 500～560 nm）を照射し、2-プロパノール濃度およびアセトン濃度の変化を測定した。その結果、比較試料である単独の酸化チタン粒子では、濃度変化はほとんど認められなかったものの、金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子においては、2-プロパノールの分解（濃度の減少）とアセトンの生成（濃度の増加）が確認された。以上より、金ナノ粒子を内包した酸化チタン粒子が可視光照射下においても光触媒活性を発現することがわかった。これは、金ナノ粒子の LSPR が大きく関与していることが考えられる。発現機構の考察に関しては、3.3.3.2 項で論述している。また、3.3.3 項で示した同様な実験の結果と比較すると、光触媒の活性が大きく向上していることがわかる。これは、エマルション法により、ほとんどの酸化チタン粒子のコアに金ナノ粒子が内包され、より多くの分散性の良い金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子が形成されたためであると考えられる。

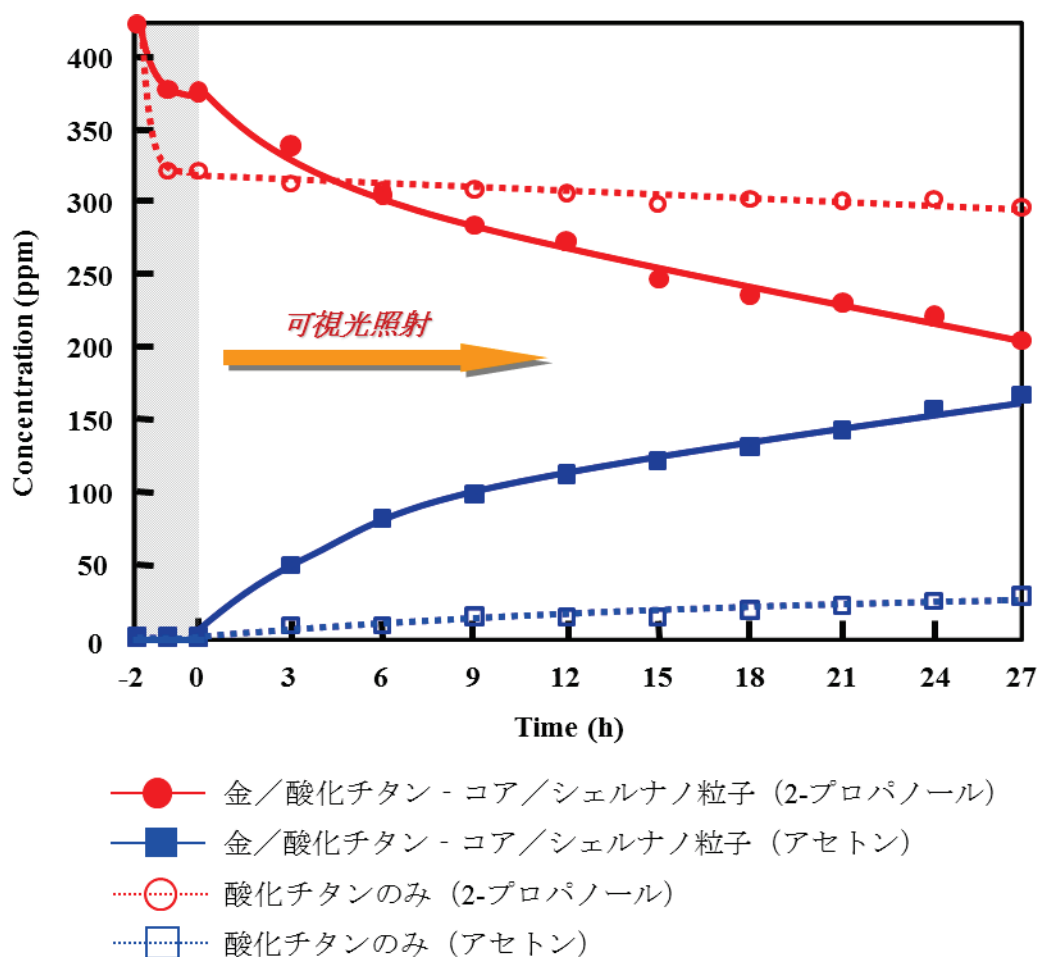


Fig.4-11 可視光照射下での2-プロパノールとアセトン濃度の経時変化

4.4 結言

本章では、単分散コロイド粒子の調製として知られているエマルション法を応用し、カチオン界面活性剤であるセチルトリメチルブロミド (CTAB) を保護剤として調製した金ナノ粒子と酸化チタン前駆体である金属アルコキシド、チタンテトラブトキシド (TTBO) を用いて調製した金／酸化チタン複合粒子について論述した。その結果、均一系では達成できなかった (3 章) 分散性の良い金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の非常に簡便に調製できる新たな創製法を確立した。以下詳細を述べる。

保護剤としてカチオン界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を用いて、還元剤を使用した液相還元法により金ナノ粒子の調製を行った結果、以下の知見が得られた。

還元剤にヒドラジンをを用いて、CTAB 濃度 0.1～20 mM の範囲で金コロイド溶液を調製することができた。LSPR による吸光度が大きく CTAB 2 mM で調製した溶液を最適条件とした。なお、CTAB 2 mM で調製した溶液は、金ナノ粒子特有の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) の吸光度が高く、粒子径の揃っており、その粒径はおよそ 10～15 nm であった。

また、形成された金ナノ粒子は、3 章と同様に、表面が負に帯電し、親水的であると考えられるため、CTAB は金ナノ粒子表面に対して、親水基部位を向けて 2 分子膜状に配列しているものと示唆された。以上より、金コロイド溶液は CTAB を保護剤として、安定な状態で保持することができた。また、表面の状態から、比較的低濃度の CTAB 溶液でも安定な金コロイド溶液が調製できることがわかった。

また、溶媒としてアセトニトリル／ブタノール混合溶媒を採用し、酸化チタンの前駆体をチタンテトライソプロポキシド (TTIP) よりも反応性が低い TTBO として金／酸化チタン複合粒子の調製を行った結果、以下の知見が得られた。

金コロイド溶液を酸化チタン前駆体である TTBO を溶解させたアセトニトリル／ブタノール混合溶媒に添加すると、それまで混合溶媒中で主にアセトニトリルにより形成されたエマルション内に安定に存在していた TTBO が、金ナノ粒子分散液がこのエマルション内部に拡散し、CTAB が表面に配向された金ナノ粒子近傍で選択的に反応 (ゾルゲル反応) を起こし、金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の形成に成功した。このコア／シェルナノ粒子は、10～15 nm 程度の単一な金ナノ粒子をコアとして、厚さ 10～25 nm の酸化チタンシェルによりコートされた構造をとっていることがわかった。

分散性の良い独立したコア／シェル粒子の調製に成功した要因として、親水性溶媒と疎水性溶媒の混合溶媒を用いることで金属アルコキシドである酸化チタン前駆体を含んだエマルション液滴が形成され、金コロイド溶液を添加しても酸化チタン前駆体と水分子の直接の接近が疎外され、加水分解反応が抑制され、形成したエマルション内で選

Chapter 4

金／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製とその光触媒活性（2）～エマルション系～

択的に進行したことによるものと考えられる。

また、アセトニトリル／ブタノール／の混合比は形状する粒子の状態に関与し、アセトニトリル／ブタノール=1/1 (v/v) が最適であり、反応温度は加水分解速度に影響を与え、分散性の観点で室温下が最適であった。形成される酸化チタンのシェル厚に関しては、アルコールのアルキル鎖長が長くなるにつれて酸化チタンのシェル厚が増加し、アルキル鎖長によりコントロールが可能であることがわかった

さらに、この金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子は、2-プロパノールの気相酸化反応による光触媒活性の測定において、可視光照射下でも活性を示し、その活性が3章で得られた粒子より高いことがわかった。

Chapter 5

金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の 調製とその光触媒活性

5.1 緒言

金ナノロッドとは棒状の金ナノ粒子であり、微小な金の単結晶である。通常の球状金ナノ粒子では約 520 nm にのみ表面プラズモン共鳴 (LSPR) を発現するのに対し、そのアスペクト比 (長軸長／短軸長の値) を制御することにより、可視光線から近赤外光線まで任意の特定波長を吸収することが可能な非常にユニークな性質を有する。また、アスペクト比が大きいほど、吸収波長は高波長側にシフトする。金ナノロッドはこのような選択的吸収特性に加えて、耐薬品性、耐侯性、導電特性、そして生体への安全性といった金由来の特性をいかした検討が行われている注目材料であり、近赤外域の光を用いた新しい機能材料・フォトンクス材料などとして期待されている^{6), 123), 124), 151)}。また、第 2 章および第 3 章で論述したように、近年、金ナノ粒子の LSPR を利用した光触媒の可視光応答化の研究が盛んに行われており、長軸由来の高波長側に存在する LSPR 波長を任意に制御することができれば、太陽光の約 46 % を占める可視光領域の光エネルギーを効率よく利用することが可能となると考えられる。

最初にこの金ナノロッドの生成を報告したのは江角と鳥越らである¹²⁵⁾。「Preparation of Rodlike Gold Particles by UV Irradiation Using Cationic Micelles as a Template」と題された最初の報告では、セチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTAC) のミセル溶液中で光化学的に還元することで金ナノロッドが得られたとしている。その後、Yu らはセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を用いて電気化学的に形状が均一な金ナノロッドが作製可能であることを報告した¹⁵²⁾。現在、最も広く用いられている金ナノロッド合成法は Murphy^{153), 154)} や El-Sayed¹²⁷⁾ らによって報告された塩化金酸の化学還元法による方法 (Seed-Growth 法) である。化学還元による金ナノロッド作製方法は比較的高い再現性を有し、形状の制御が幅広く可能であることが特徴である。これとは別に、Kim らは光化学的な金ナノロッド合成法を報告している¹⁵⁵⁾。光化学的な方法は非常に高い再現性を示すことが特徴であるが、反応時間が長いこと、さらに形状を制御できる範囲が狭いことなどが化学還元法に劣る点である。しかし、山田と新留らによって改善され、ごく短時間で簡便に金ナノロッドを合成する方法が報告されている¹⁵⁶⁾。この方法は金ナノロッドの大量合成の基本技術になっている。

上記に述べたように現在までに知られている合成方法は、電気化学的合成法、化学的合成法、光合成法の 3 種である。電気化学的合成法では、界面活性剤 (CTAB、テトラドデシルアンモニウムブロミド (TC₁₂AB))、アセトン、シクロヘキサン、水からなる電解液を超音波照射下、金板 (陽極)、白金板 (陰極) により電解する方法である。銀板の浸漬面積により金ナノロッドのアスペクト比の制御が可能である¹⁵⁷⁾。化学的合成

法では、化学還元で作製したシードを塩化金酸、CTAB を含む溶液中で金ナノロッドに成長させる方法である¹⁵⁸⁾。一方、光合成法（化学還元＋光照射）は、電気化学的合成法と同様の水溶液中に塩化金酸と硝酸銀を添加し、紫外線を照射することにより、金ナノロッドを生成させる方法である¹⁵⁵⁾。

Fig.5-1 に通常の吸光光度計を用いて得られた典型的な金ナノロッド分散液の表面プラズモン共鳴（LSPR）を示した。520 nm 付近の小さなピークは金ナノロッドの短軸方向の LSPR であり、一方 830 nm 付近の大きなピークは長軸方向の LSPR である。長軸方向の LSPR は金ナノロッドの形状に依存して大きく変化する¹²⁴⁾。金ナノロッドの LSPR の理論的な取り扱いはいは El-Sayed らの研究グループによって報告されている^{83), 159), 160)}。

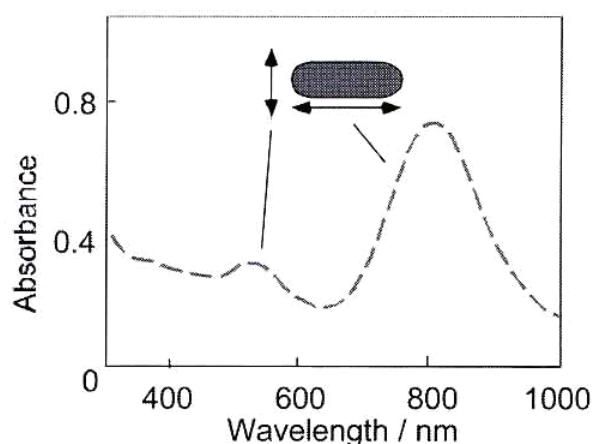


Fig.5-1 金ナノロッドの代表的な局在表面プラズモン共鳴

これまでに述べたように、金ナノロッドは、その形状から2つの LSPR を有するが、長軸に由来する長波長側（830 nm 付近）の吸光度の大きなピークは近赤外領域にも達しているため、光触媒の可視光応答化への応用を考えるとやや長波長側であり、短軸に由来する短波長側（520 nm 付近）のピークは吸光度が低いと課題がある。そこで、可視光領域（380～750 nm）に LSPR に起因する吸収帯を有し、それらピークが高い吸光度を有することができれば、より高効率な可視光応答型光触媒として応用可能であることが期待できる。Fig.5-2 に、球状の金ナノ粒子と銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に關与する誘電率、吸光係数をそれぞれ示す。Fig.5-2 よりわかるように、金ナノ粒子の最大吸光係数は約 0.5 であり、その時の吸収波長は約 520 nm であるが、銀ナノ粒子の最大吸光係数は約 1.1 であり、その時の吸収波長は約 410 nm である。以上のように銀ナノ粒子は金ナノ粒子に比べ長波長領域の吸収では劣るが、吸光係数が 2～3 倍大きくなるのがわかる。

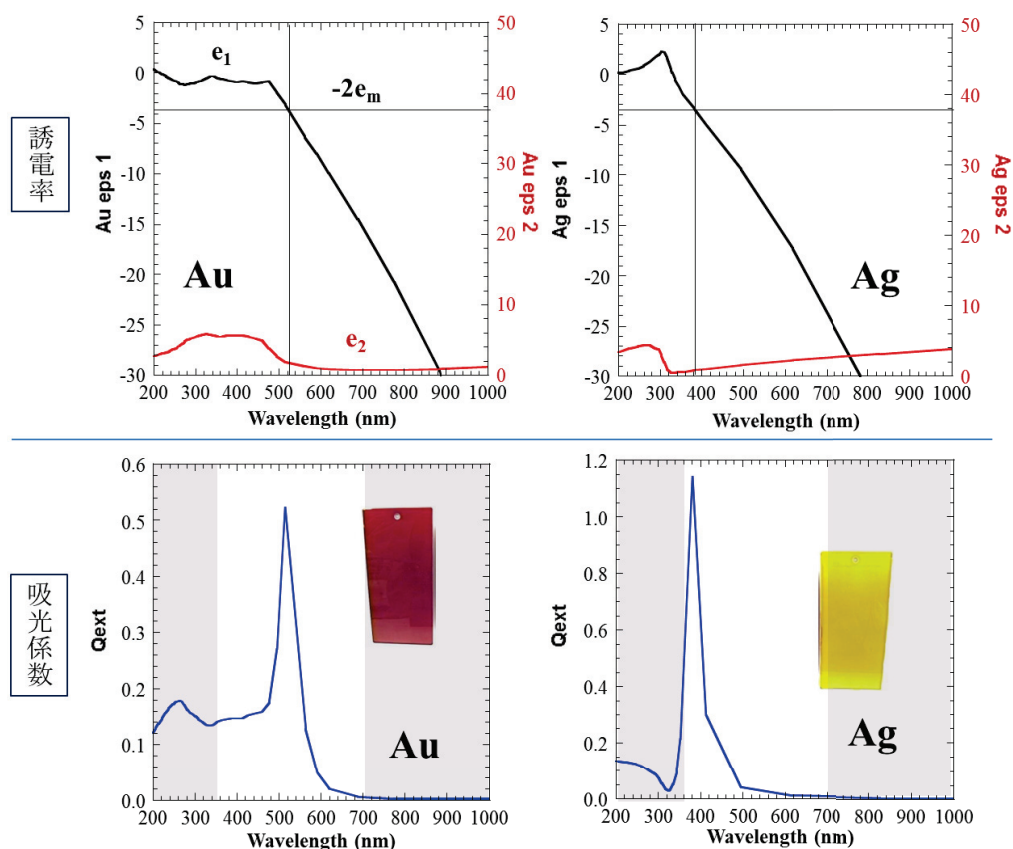


Fig.5-2 球状金ナノ粒子、球状銀ナノ粒子の誘電率と吸光係数

本章では、金ナノロッドの長波長側の吸収と銀ナノ粒子の高吸光係数に着目し、金ナノ粒子では実現できなかった、「長波長吸収」と「高吸光度」の両方を有するために、金ナノ粒子の形状をロッド状にし、その金ナノロッド表面上に銀コロイドを被覆した金／銀ーコア／シェルナノロッドを調製し、その物性について検討を行った。さらに、第2章での検討知見をいかし、得られた粒子の表面上にあらかじめカチオン界面活性剤である4級アンモニウム塩を配向させ、その表面近傍だけで選択的に酸化チタンの形成反応を進行させ、新たに金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェルナノ粒子の調製を試み、得られた粒子の光物性（光触媒の可視光応答性）について検討を行った。

5.2 実験

5.2.1 試料

5.2.1.1 界面活性剤

界面活性剤として、カチオン性であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$: CTAB, Aldrich 製)、セチルトリメチルアンモニウムクロリド ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$: CTAC, 東京化成工業 (株) 製) を使用した。

5.2.1.2 還元剤

還元剤として、テトラヒドロほう酸 (水素化ホウ素) ナトリウム (NaBH_4 , 和光純薬工業 (株) 製)、L-アスコルビン酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 東京化成 (株) 製) を使用した。

5.2.1.3 金前駆体

金前駆体として、テトラクロロ金酸 (塩化金酸) 四水和物 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 和光純薬工業 (株) 製) を使用した。

5.2.1.4 銀前駆体

銀前駆体として、硝酸銀 (AgNO_3 , 和光純薬工業 (株) 製) を使用した。

5.2.1.5 触媒

触媒として、硝酸銀 (AgNO_3 , 和光純薬工業 (株) 製) を使用した。

5.2.1.6 pH 調整剤

pH 調整剤として、水酸化ナトリウム (NaOH) を使用した。

5.2.1.7 酸化チタン前駆体

酸化チタン前駆体として、チタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$: TTIP, Aldrich 製) を使用した。

5.2.1.8 溶媒

溶媒として、超純水 ($> 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$)、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール (和光工業 (株) 製) を使用した。

5.2.2 実験方法

5.2.2.1 金ナノロッド分散液の調製

金ナノロッドは、B. Nikoobakht らの既報の Seed-Growth 法¹²⁷⁾を参考にして、以下に調製法を示す Seed 溶液および Growth 溶液により調製した。

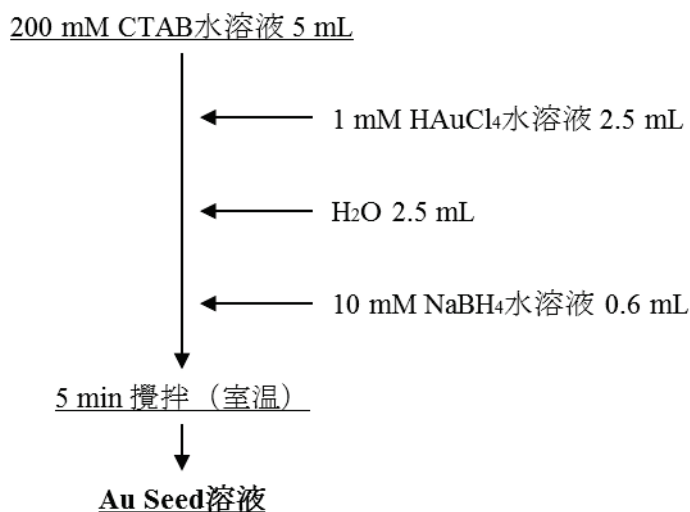
① Seed 溶液の調製

200 mM CTAB 水溶液 5 mL を攪拌しながら、1 mM テトラクロロ金酸水溶液 2.5 mL、超純水 2.5 mL を添加し、調製したばかりの 10 mM テトラヒドロほう酸ナトリウム水溶液 0.6 mL をさらに添加し、室温で 5 分間、密閉容器内で攪拌することで Seed 溶液を調製した。

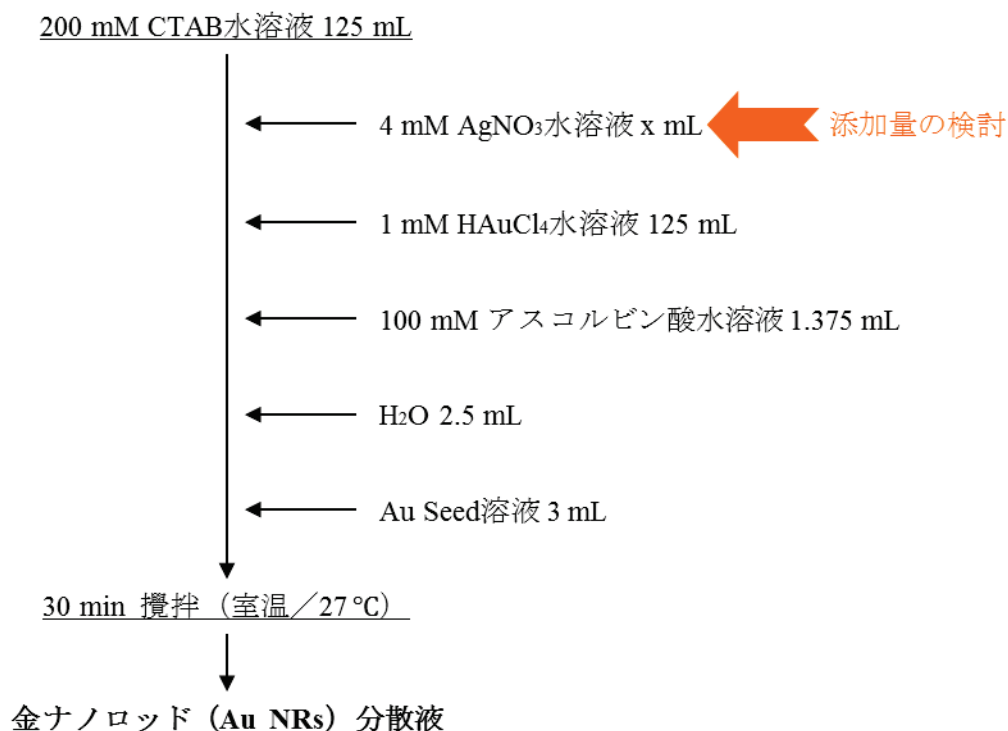
Scheme 5-1 にフローシートを示した。

② Growth 溶液の調製

200 mM CTAB 水溶液 125 mL を攪拌しながら、4 mM 硝酸銀水溶液 x mL (添加量を種々検討)、1 mM テトラクロロ金酸水溶液 125 mL を添加した。さらに、100 mM アスコルビン酸水溶液 1.375 mL、超純水 0.375 mL を添加し、最後に 5.2.2.1 項の①に準じて調製した Seed 溶液 0.3 mL を添加し、室温 (27 °C) で 30 分間、密閉容器内で攪拌することで金ナノロッド分散液を調製した。Scheme 5-2 にフローシートを示した。



Scheme 5-1 Seed 溶液の調製

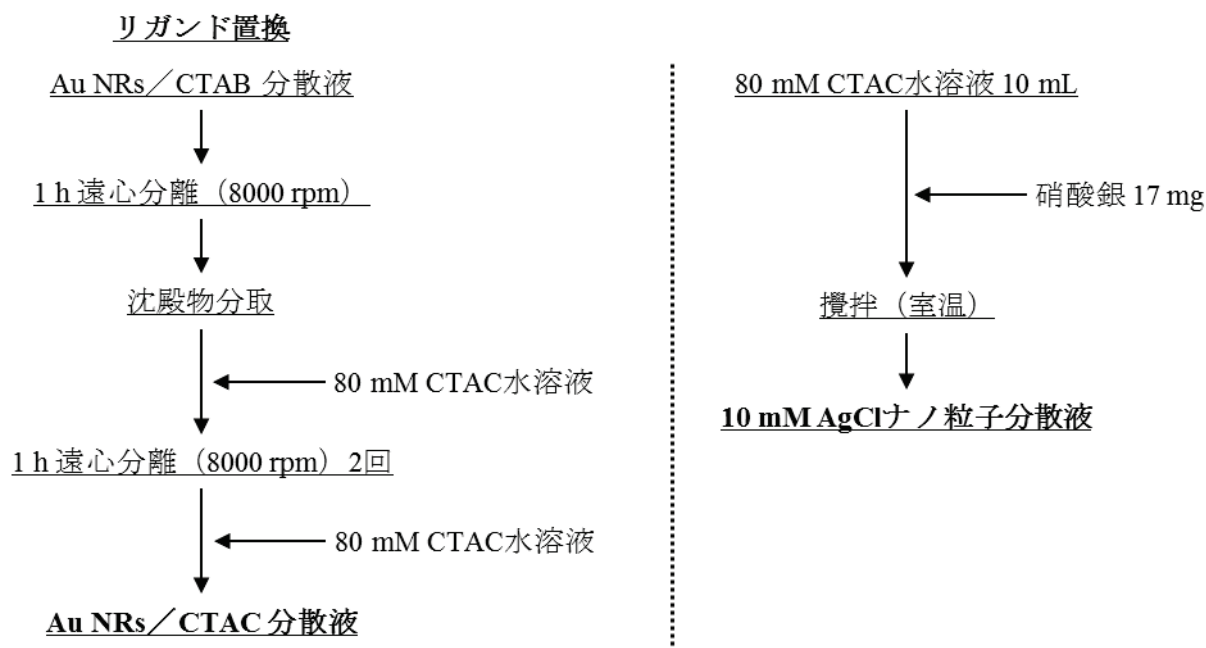


Scheme 5-2 金ナノロッド分散液の調製 (Growth 溶液)

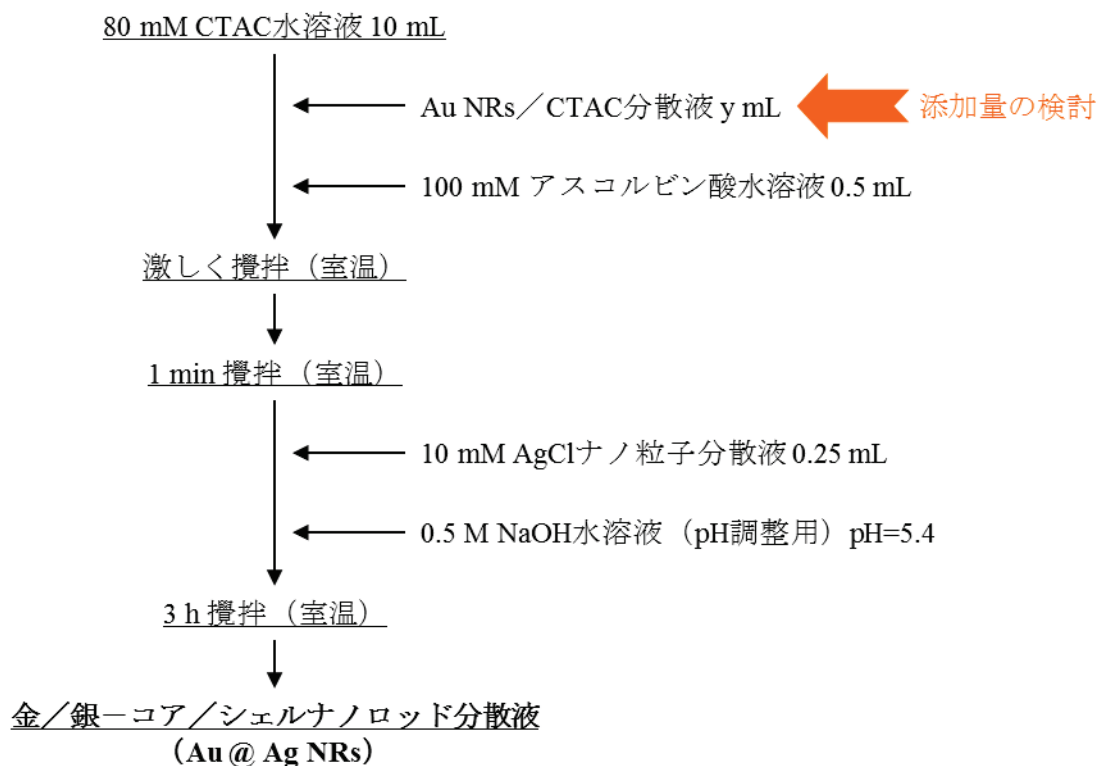
5.2.2.2 金／銀ーコア／シェルナノロッド分散液の調製

金／銀ーコア／シェルナノロッドは、Niidome らの既報の方法¹⁶¹⁾を参考にして調製した。

調製した金ナノロッドのリガンドを置換するために、80 mM CTAC 水溶液を用いて 1 時間の遠心分離 (8000 rpm) を 2 回行った。次に、80 mM CTAC 水溶液 10 mL に、硝酸銀 17 mg を添加し、室温で攪拌する (密閉容器内) ことで、銀前駆体である 10 mM AgCl ナノ粒子分散液を調製した。さらに銀シェルを形成させるために、80 mM CTAC 水溶液 10 mL に、リガンド置換した金ナノロッド分散液 y mL (添加量を種々検討)、100 mM アスコルビン酸水溶液 0.5 ml をそれぞれ添加し、激しく攪拌しながら、10 mM AgCl ナノ粒子分散液 0.25 mL を添加したのちに、pH を 5.4 に調整するために 0.5 M NaOH 水溶液を少量ずつ添加し、室温で 3 時間、密閉容器内で攪拌することで金／銀ーコア／シェルナノロッド分散液を調製した。Scheme 5-3、Scheme 5-4 にフローシートを示した。



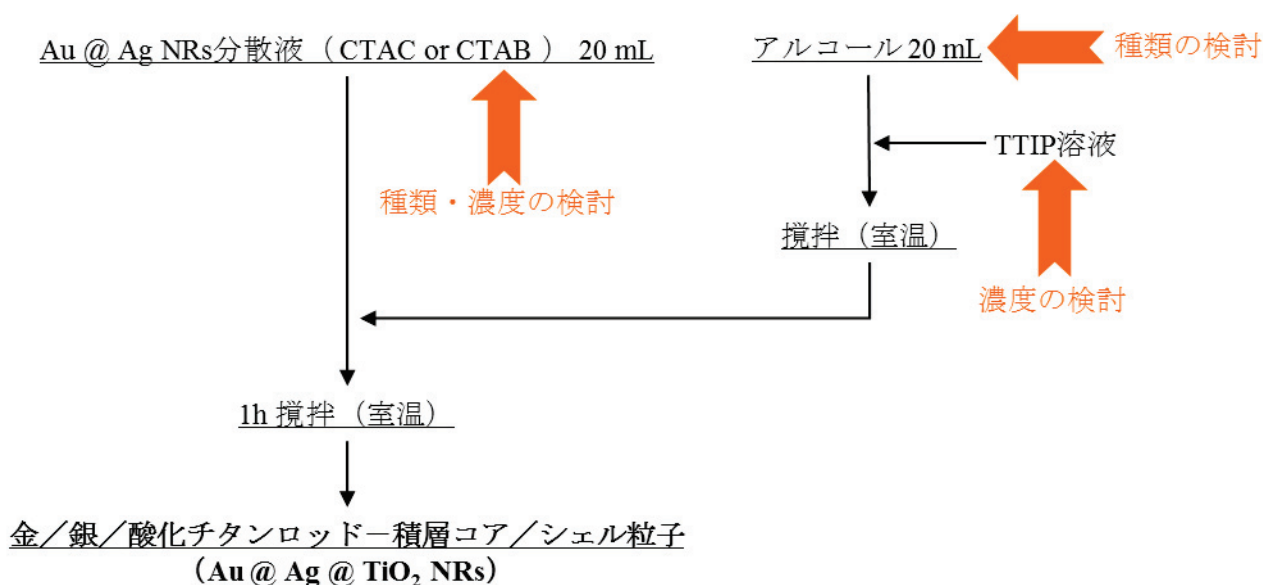
Scheme 5-3 リガンド置換および AgCl ナノ粒子分散液の調製



Scheme 5-4 金／銀ーコア／シェルナノロッド分散液の調製

5.2.2.3 金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の調製

はじめに、前項で調製した金／銀ーコア／シェルナノロッドの未反応物質の除去、リガンド置換のために、種々の濃度の界面活性剤水溶液（CTAC または CTAB）で1時間の遠心分離（8000 rpm）を2回行った。次に、酸化チタン前駆体である TTIP を種々のアルコール 20 mL に溶解させ、遠心分離した金／銀ーコア／シェルナノロッド分散液中に激しく攪拌させながら添加し、室温で1時間、密閉容器内で攪拌することで金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子を調製した。Scheme 5-5 にフローシートを示した。



Scheme 5-5 金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の調製

5.2.2.4 物性評価

調製したそれぞれの分散液中での金ナノロッドおよび金／銀ーコア／シェルナノロッドの形成を確認するために、紫外・可視（UV/vis）吸収スペクトル測定および目視による観察を行った。また、調製した金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の光学特性を評価するために、UV/vis 吸収スペクトル測定を行った。装置は紫外・可視分光光度計（Agilent 8453A）を用いた。なお、測定サンプルは 10 mm の石英セルに入れ、標準サンプルには超純水を用いた。

生成した金ナノロッド、金／銀ーコア／シェルナノロッドおよび金／銀ーコア／シェルナノロッドの大きさ、形状の評価を透過型電子顕微鏡（TEM）（日立ハイテクフィールドイニング H-7650）120 kV により行った。試料には、調製した分散液をコロジオン膜貼付メッシュ（日新 EM（株）製）に数滴滴下し、乾燥させたものを用いた。

5.2.2.5 光触媒活性性能の測定

光触媒活性の評価は、3.2.2.4 項を参考にして 2-プロパノールの気相酸化反応により行った。2-プロパノールは紫外光照射、加熱による自動酸化が起こらず、酸化チタン表面での光触媒反応でのみアセトンを経て二酸化炭素に酸化分解される。以下に手順を示す。

Chapter 5

金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の調製とその光触媒活性

あらかじめ調製した試料 50 mg を、シャーレ ($\phi=75$ mm) に均一に分散させた。そのシャーレを専用のガラス製の 300 mL セルに入れ、石英製のふたをし、密閉した。試料には、調製した金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子分散液を超純水で 5 分間の遠心分離 (3500 rpm) を 2 回行い、凍結乾燥して得られた粉末状粒子を用いた。

試料の表面清浄化、表面水酸基量を一定にするために紫外線 (2 時間, 10 mW cm^{-2}) を照射し、湿度 50 % 純空気をフローさせてセル内部の気体置換を行った。次に、2-プロパノールの濃度が 423 ppm ($0.4 \mu\text{L}$) になるように注入し、暗所で静置した。ガスクロマトグラフィーにより 2-プロパノールの濃度が一定になったことを確認し、光照射を行った。可視光照射条件はガラスフィルター (Kenko 製、カットフィルターU-420) を使用し 420 ± 5 nm 以下の波長の光をカットし、さらに 90° 反射ミラーユニット (PerkinElmer・ILC テクノロジー社製、MR90) を使用し熱線 (赤外光) をカットした ($\lambda > 420$ nm, ca. 500 mW cm^{-2})。なお、ガスクロマトグラフィーのカラムには 5 m のシリカカラムを、充填剤には Sorbitol (ジエールサイエンス (株) 製) を、検出器として水素炎イオン化検出器を用いた。また、可視照射装置は、CERMAX 高輝度クセノンイルミネーターシステム (PerkinElmer・ILC テクノロジー社製、LX300) を用い、光源ランプには 300 W CERMAX クセノンイルミネーターを用いた。

5.3 結果および考察

5.3.1 金ナノロッド分散液の物性評価

5.3.1.1 硝酸銀の添加量変化の影響

金ナノロッド形成に触媒として機能する硝酸銀の添加量が粒子形成に及ぼす影響について検討した。触媒である硝酸銀の添加量を 1.25~6.25 mL の範囲で変化させて金ナノロッド分散液を調製した。得られた金ナノロッド分散液の光物性を評価するために、目視による溶液の色調の観察および UV/vis 吸収スペクトル測定を行った。目視観察を Fig.5-3 に、UV/vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.5-4 にそれぞれ示した。また、金ナノロッドの形状を評価するために、TEM 測定を行った。TEM 像を Fig.5-5 に示した。さらに、得られた粒子のヒストグラムを Fig.5-6 に、その物性一覧を Table 5-1 に、硝酸銀添加量によるアスペクト比の変化を Fig.5-7 にそれぞれ示した。

Fig.5-3 の目視観察より、硝酸銀の添加量に伴い、金ナノロッド溶液の色調が劇的に変化することが確認された。これは、硝酸銀添加量により、形成する金ナノロッドの形状や分散性などが変化したことが示唆される。

Fig.5-4 の UV/vis 吸収スペクトルより、すべての溶液で金ナノロッドに特徴的な 2 つの表面プラズモン共鳴 (LSPR) に起因したピークが確認された。520 nm 付近に現れる吸収ピークは金ナノロッドの短軸側の LSPR であり、長波長側に現れる吸収ピークは金ナノロッドの長軸側の LSPR に起因したものであり、硝酸銀の添加量が増加するにつれて、長軸由来のピークが長波長側にシフトすることが確認された。一般に、LSPR の波長は、粒子の大きさ、形状、分散状態や周囲に存在する物質の屈折率に依存するといわれていることから、硝酸銀の添加量増加に伴い金ナノロッドの大きさや形状が変化していることが考えられる。

Fig.5-5 の TEM 像より、硝酸銀添加量 1.25 mL の系では、球状の金ナノ粒子が優勢であったのに対して、添加量 2.50~6.25 mL の系では、主に金ナノロッドの生成が確認された。また、硝酸銀の添加量が増加するにつれて、金ナノロッドの形状が変化していることも確認された。そこで、金ナノロッドの形状を表すファクターであるアスペクト比 (=長軸長/短軸長) を算出した。Fig.5-6 に示した短軸長、長軸長、アスペクト比のヒストグラム、Table 5-1 に示した物性一覧および Fig.5-7 より、硝酸銀添加量の増加に伴い、金ナノロッドのアスペクト比が増大、すなわち短軸長に対して長軸長がより長くなっていることがわかった。よって、硝酸銀の添加量により、得られる粒子形状のコントロールが可能であり、これに伴い、LSPR の吸収ピーク波長が変化し、分散液の色調が種々変わったのである。

以上の結果より、硝酸銀の最適な添加量を決定した。次のステップで金ナノロッドに銀シェルを被覆させた金／銀複合ロッドを調製するため、銀ナノ粒子の LSPR が 410 nm 付近と非常に短波長側にあることから、得られる粒子の LSPR は大きくブルーシフト(短波長シフト)することが予想される。そこで、そのコアとなる金ナノロッドはより長波長領域に LSPR が発現していることが望ましいと考えられる。よって、より長波長領域に吸収帯があり、より均一でかつ安定にロッドを調製できることが、これまでの検討でわかっている硝酸銀添加量 5.00 mL を最適値とした。以降の実験では、この添加量で金ナノロッド分散液を調製した。

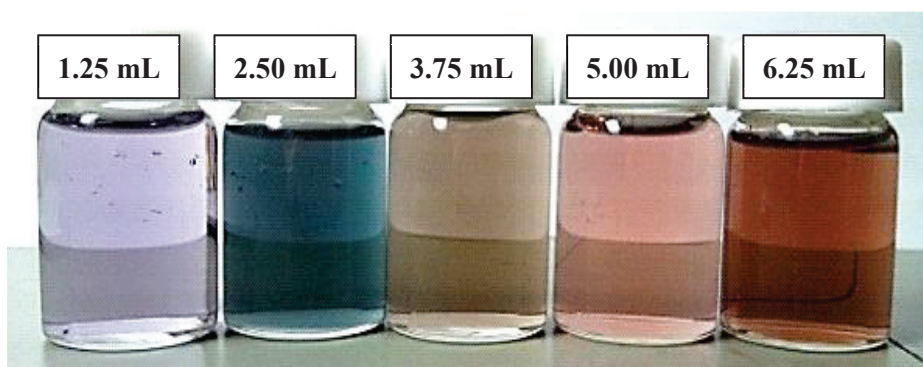


Fig.5-3 種々の硝酸銀添加量で調製した金ナノロッド分散液の目視観察

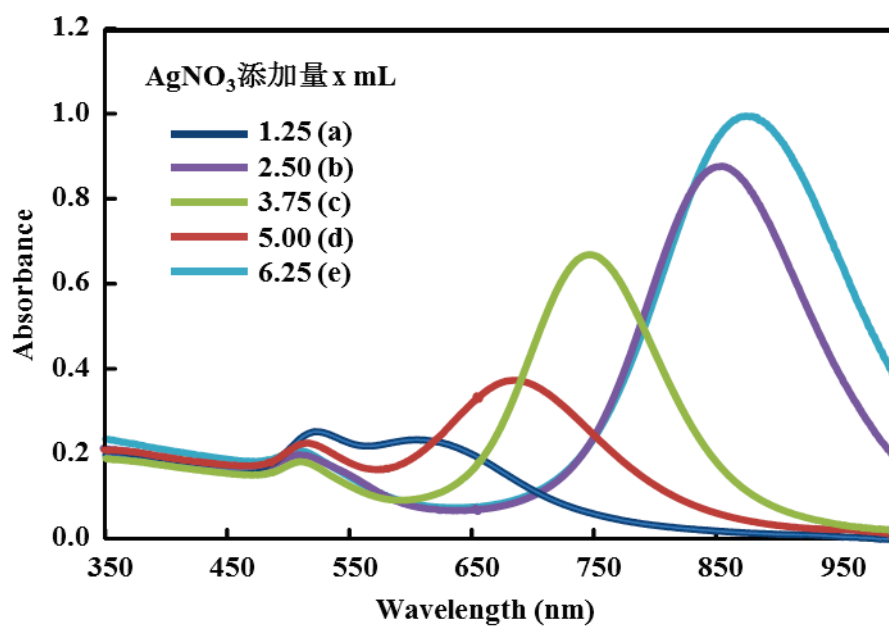


Fig.5-4 種々の硝酸銀添加量で調製した金ナノロッド分散液の UV/vis 吸収スペクトル

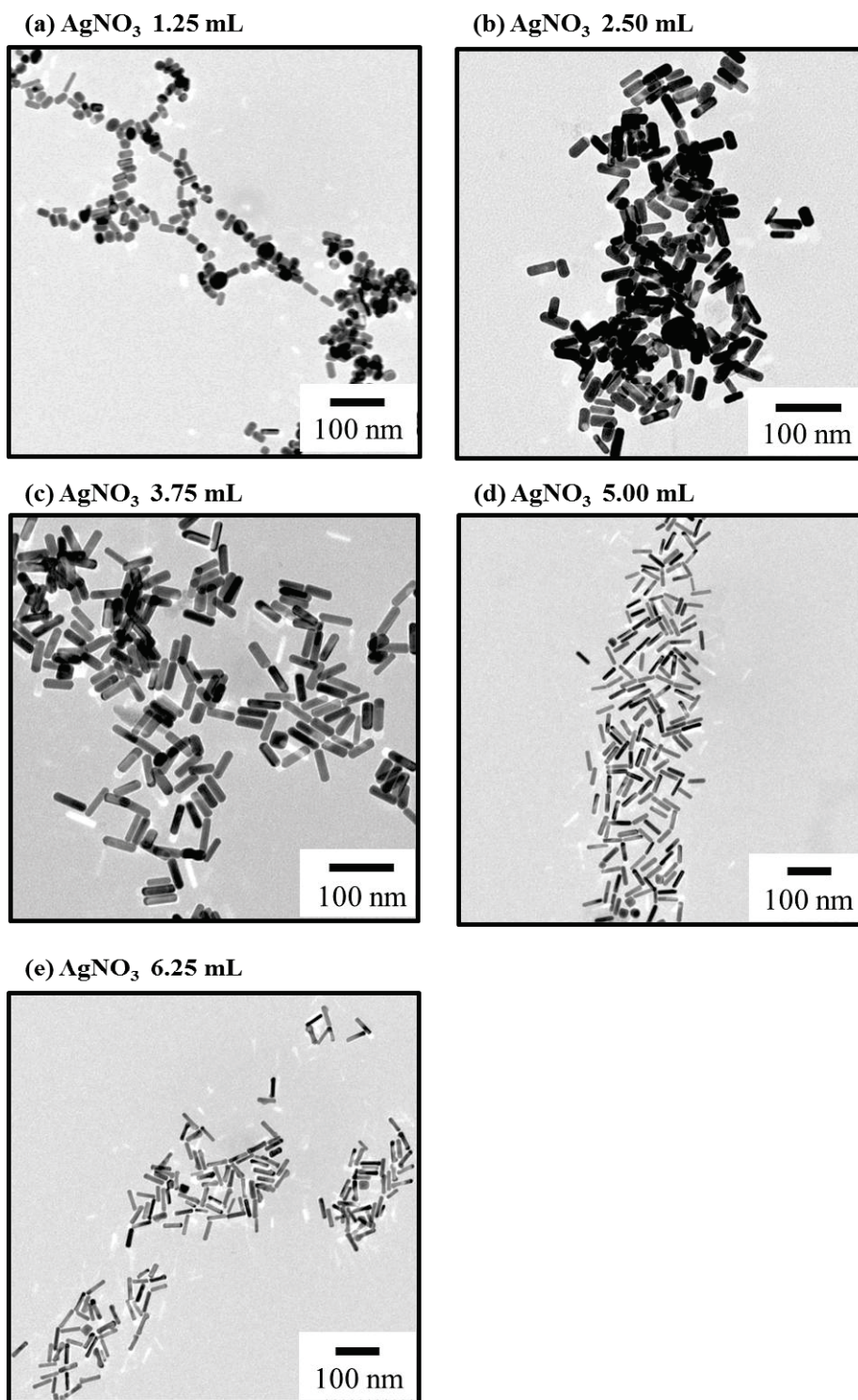


Fig.5-5 種々の硝酸銀添加量で調製した金ナノロッドの TEM 像

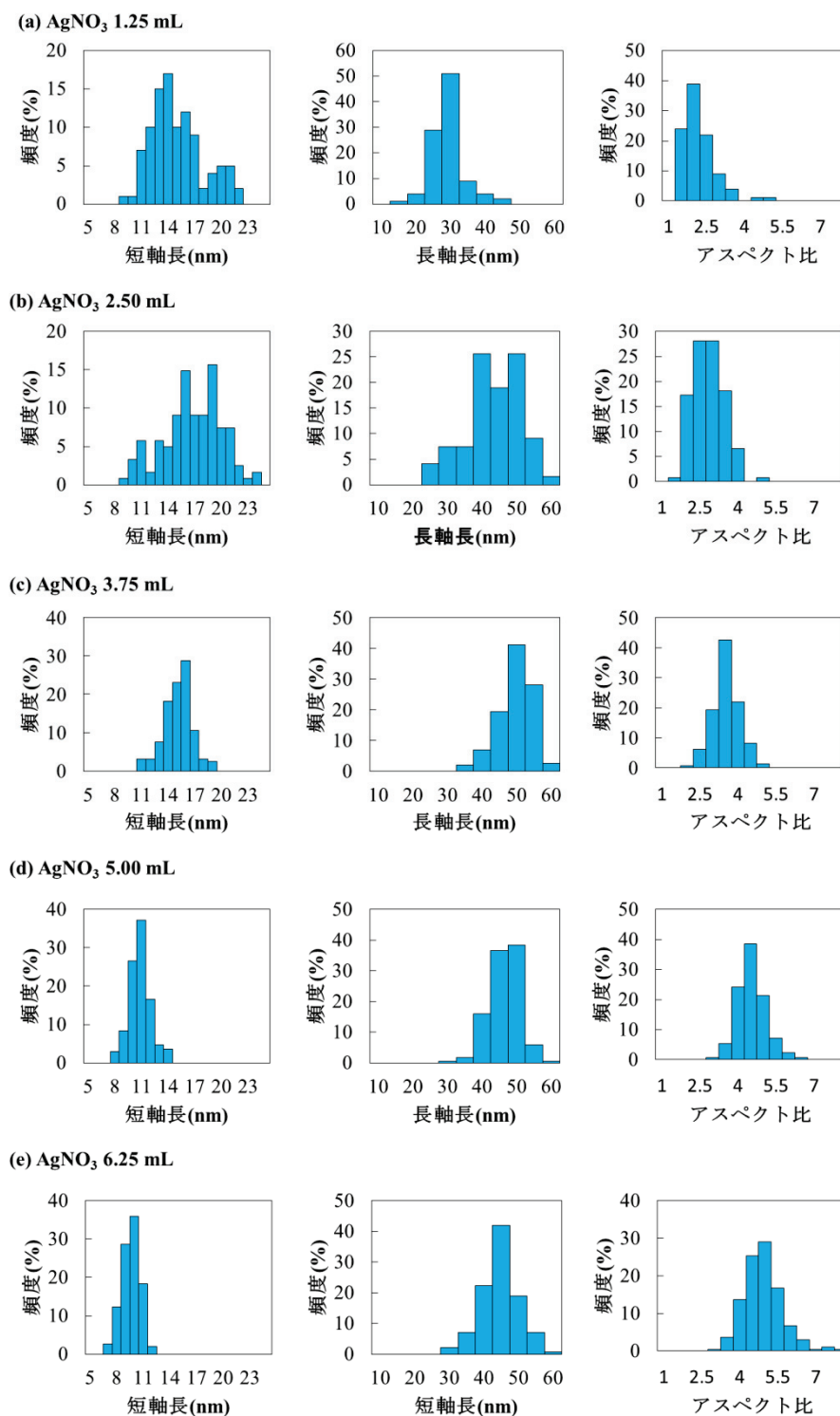


Fig.5-6 種々の硝酸銀添加量で調製した金ナノロッドのヒストグラム

Table 5-1 種々の硝酸銀添加量で調製した金ナノロッドの物性一覧 (平均値)

試料	硝酸銀添加量 (mL)	短軸長 (nm)	長軸長 (nm)	アスペクト比
a	1.25	14.6	26.7	1.93
b	2.50	16.3	40.9	2.59
c	3.75	14.6	47.2	3.27
d	5.00	10.4	44.2	4.30
e	6.25	9.11	42.1	4.67

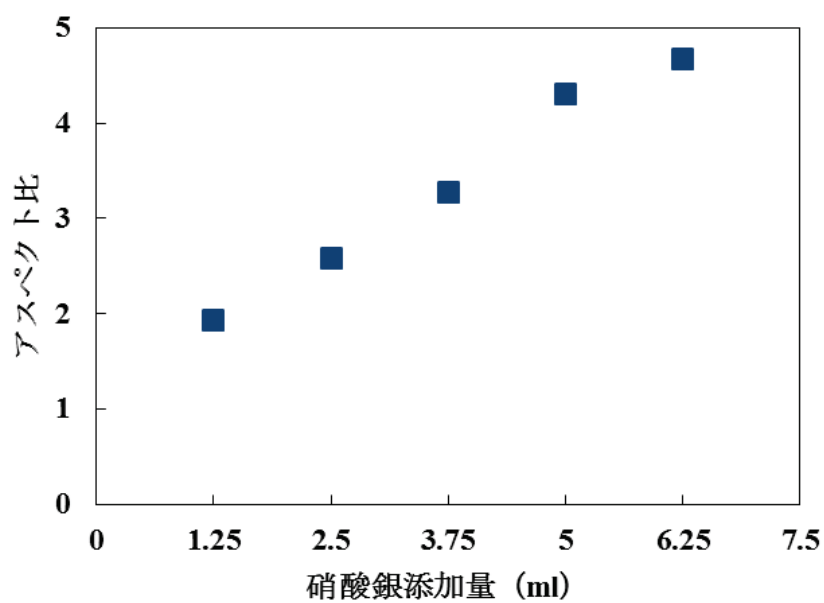
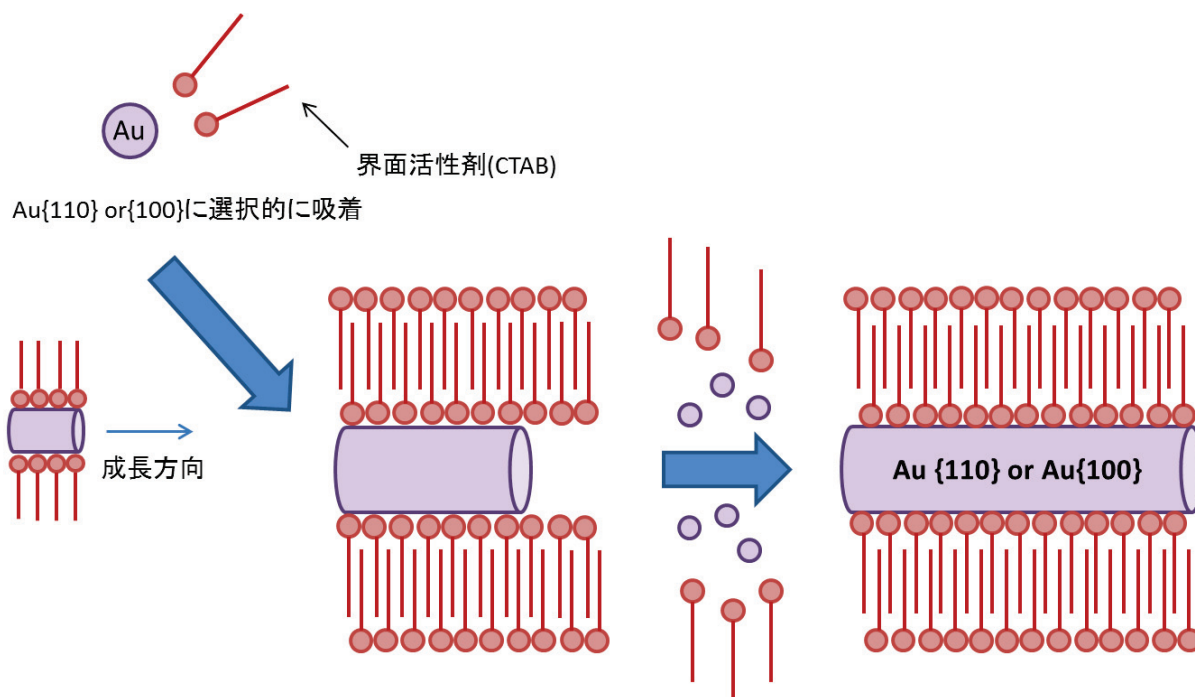


Fig.5-7 Seed-Growth 法により調製した金ナノロッドのアスペクト比の変化

5.3.1.2 金ナノロッドの形成機構

(1) 一般的な金ナノロッド形成機構

金ナノロッドの形成機構として以下の機構が提案されている。まず金粒子の核ができ、CTABがミラー指数 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ に優先的に吸着し、ナノロッドの成長中、その優先的吸着によりロッドの長軸に垂直な方向への成長が阻害され、それにより、ナノロッドの先端が成長する。CTABの二分子層形成もまたこの異方的な成長を促進させていると考えられる。CTAB分子は親水基を介してロッドの側面へ行きやすく、疎水鎖はファンデルワールス相互作用を介して疎水鎖同士で相互作用しやすい。そしてC₁₀TABが小さなアスペクト比のロッドさえ作らないことから、疎水鎖間相互作用は親水基と金表面との相互作用よりも大きいと予想される。より安定な二分子層を形成するために、より長いロッドの形成が促進されるものと考えられる。これは、金ナノロッドの長軸を「ジッピング」する隣接した界面活性剤二分子層の疎水鎖間のファンデルワールス相互作用を伴った機構である¹⁶²⁾。

Fig.5-8 金ナノロッドの成長機構¹⁶²⁾¹⁶³⁾(2) 硝酸銀による金ナノロッド形成機構^{127), 164)}

ソフトテンプレート法で金ナノロッドを調製する場合、CTAB以外の必要な原料として銀イオンが重要であることがわかっている。銀イオンの役割は、金イオンを還元する初期の段階で金ナノ粒子の成長を均一にロッド形状へと導く触媒的な働きをしていると推測される。

Janaらは、銀イオン存在下において球状の金ナノ粒子が金ナノロッドに変化し、銀イオンがAgBr₂⁻の形で金ナノ粒子表面に吸着し、金ナノ粒子の成長方向を制限することで金ナノロッドが形成されると報告している¹⁶⁵⁾。また、CTABで保護された金

ナノ粒子表面上の Ag-Br 対の存在は、表面増強ラマン散乱¹⁶⁶⁾や質量分析法¹⁶⁴⁾などにより証明されている。金ナノロッド表面は AgBr_2^- が吸着されていることからアニオン性であり、CTAB の 4 級アンモニウムカチオンと静電相互作用し Fig.5-7 のような構造を形成すると考えられる。さらに Ag-Br 対が形成されることで臭化物イオン上の電荷密度が低下し、金表面の CTAB 分子同士の反発が軽減される。つまり、銀イオンの存在は金ナノロッド表面上の CTAB モノマーをより密に詰める役割をしていると考えられる。CTAB 分子が密に金ナノロッドに吸着することによって、より長く異方的に成長するのだと推測される。つまり、銀イオンの添加量が多くなるにつれて、アスペクト比のより高い金ナノロッドに成長するのである。

一方近年、Giannici らは、金ナノロッドの成長において、その表面上には銀そのものが吸着され、金ナノ粒子の成長を制限していることを報告している¹⁶⁷⁾

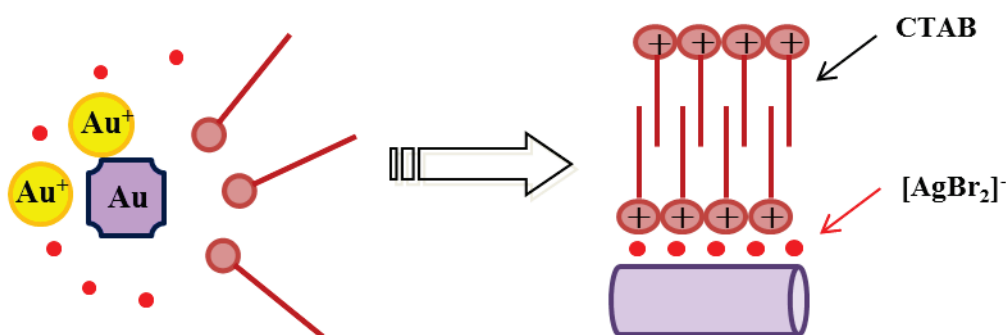


Fig.5-9 硝酸銀添加による金ナノロッドの形成機構

(3) 本系における金ナノロッド形成の考察

5.3.2.1 項 (1)、(2) の形成機構を参考にして本系における金ナノロッドの形成についてモデル化する。そのモデル図を Fig.5-10 に示した。

本系で調製した Seed、Growth 溶液中の金ナノ粒子の表面状態を考え、CTAB の吸着形態について考察する。金前駆体である塩化金酸溶液に強力な還元剤である水素化ホウ素ナトリウムを添加することによって、粒径約 3 nm の金 Seed が還元析出してくる。3.3.1.3 項で論述したように、金ナノ粒子表面には、金前駆体である塩化金酸由来のイオン (AuBr_2^-) が吸着していると考えられるため、表面はアニオン性を示し、その静電反発によって分散している¹³⁰⁾。また、金ナノ粒子の表面は親水的であることも知られている⁶⁾。よって、金ナノ粒子表面と CTAB の親水基部位とが吸着しているものと考えられる。本系は水中であるため、CTAB は 2 分子膜状に金ナノ粒子表面上に配列することになる。

また、Growth 溶液中では触媒として添加した硝酸銀由来のイオン (AgBr_2^-) もしくは銀そのものが金 Seed の {100}、{110} 面に対し選択的に吸着し^{165), 167)}、その表面上に CTAB 二分子膜が吸着していると考えられる。この特異的な吸着により金ナノ粒子の成長方向は束縛され、異方的なロッド状に金ナノ粒子が成長していくと推測される。

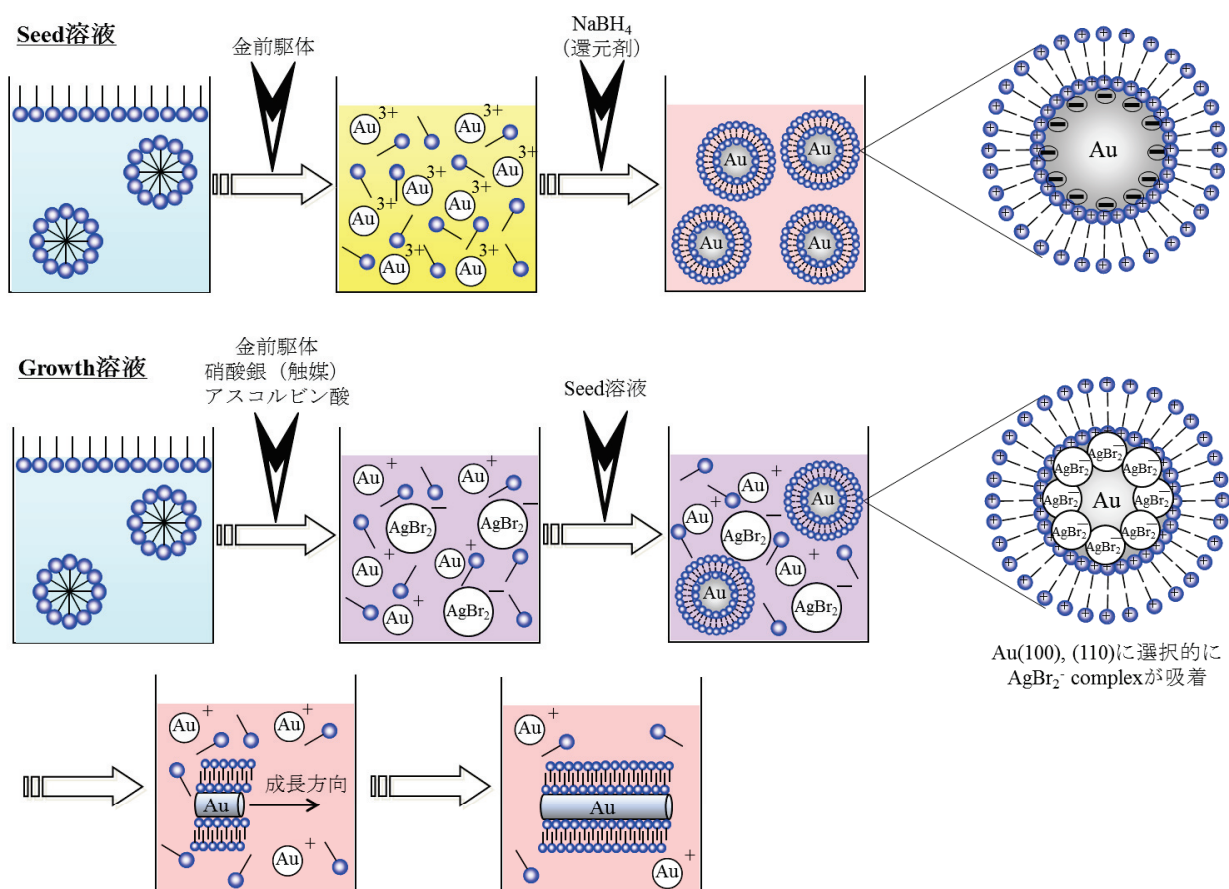


Fig.5-10 金ナノロッド形成のモデル図

5.3.2 金／銀ーコア／シェルナノロッド分散液の物性評価

5.3.2.1 銀／金モル比の検討

銀前駆体の添加量を一定 (5.00 mL) で金ナノロッドの添加量を変化させて調製した金／銀ーコア／シェルナノロッドの物性変化について検討した。

金ナノロッドの添加量を 6.5 (a) ~ 0.33 mL (e) の範囲で変化させて金／銀ーコア／シェルナノロッドを調製した。得られた金／銀ーコア／シェルナノロッド分散液の光物性を評価するために、目視による溶液の観察および UV/vis 吸収スペクトル測定を行った。目視観察を Fig.5-11 に、UV/vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.5-12 にそれぞれ示した。また、金／銀ーコア／シェルナノロッドを評価するために、TEM 測定を行った。その観察結果を Fig.5-13、物性の一覧を Table 5-2 にそれぞれ示した。

Fig.5-11 の目視観察より、Ag/Au モル比の変化に伴い、金／銀ーコア／シェルナノロッド分散液の色調が大きく変化することが確認された。銀前駆体の添加量に対して、金ナノロッド分散液の添加量が少ない Ag/Au=50 (e) では、銀単独のコロイド溶液と同じような色調である黄色を呈していた。このことから金／銀ーコア／シェルナノロッドの光学特性は、Ag/Au モル比が増加するにつれて、銀由来の LSPR が支配的になっていくことが示唆された。

Fig.5-12 の UV/vis 吸収スペクトルより、すべての溶液で直方体構造に特徴的な 4 つの

表面プラズモン共鳴 (LSPR) に起因したピークが確認され、吸収波長から金／銀複合ナノロッドに由来するものと考えられる。金ナノロッド単独では、最も長波長側のピークが 800 nm 付近にあるが、銀の被覆により予想通り短波長側にピークがシフトしていたが、銀被覆後も可視光域では長波長側である 660 nm 付近に LSPR ピークが存在し、金ナノロッド単独系よりも高い吸光度を有していることが確認された。このピークは、Ag/Au モル比が増加するに伴い、短波長側にシフトしていることから、応用として光触媒の可視光応答性を考えると Ag/Au モル比は重要なファクターであると考えられる。また、一般に、LSPR の波長変化は、粒子の大きさ、形状、分散状態や周囲に存在する物質の屈折率に依存するといわれていることから、Ag/Au モル比増加に伴い金／銀-コア／シェルナノロッドの大きさや形状、すなわち被覆される銀シェルの厚さが変化していることが示唆された。一方、最も短波長側の LSPR ピーク (340 nm 付近) は Ag/Au モル比を変化させてもほとんど波長のシフトは起こらなかった。

以上より、調製した金／銀-コア／シェルナノロッド分散液を、LSPR のピーク形状から (a) ~ (e) を下記の 3 つに分類した。

- ① 金ナノロッド由来の LSPR が支配的なスペクトルである (a)。
- ② 銀由来の LSPR が支配的なスペクトルである (d) (e)。
- ③ 金／銀複合ナノロッドに典型的な 4 つの LSPR ピークのスペクトルである (b) (c)。

次に Fig.5-13 の TEM 測定より、金／銀-コア／シェルナノロッドが確認できた。(a) では金ナノロッドの形状に沿った銀シェルが確認でき、(b) ~ (e) では金ナノロッドの周りを選択的に銀シェルが被覆しており、長軸面の銀シェルに比べ、短軸面の銀シェルが薄いことが確認できた。これは、Fig.5-14 に示した Pd などにも見られるような特徴的な結晶成長であり¹⁶⁸⁾、長軸面方向への成長が短軸面方向に比べ早いことが知られており¹⁶⁹⁾⁻¹⁷²⁾、Ag でも同様な現象が起こっていると考えられる。また、(e) では、コアである金ナノロッドの短軸面が観察できることから、金／銀-コア／シェルナノロッドがキューブ状までに成長し、TEM 観察用のグリッド上に垂直に立っていることが示唆される。

以上のように、Ag/Au モル比を変化させることで金／銀-コア／シェルナノロッドの光物性および形状が大きく変化することがわかった。Ag/Au モル比が大きい系では、銀ナノ粒子由来の高い吸光度を有するが、吸収波長領域が短波長領域のみとなってしまう、一方で、Ag/Au モル比が比較的小さい系では、長波長領域の吸収も可能であり、その吸光度も増加している。これらの結果より、金／銀-コア／シェルナノロッドの吸収波長が長波長領域に存在し、かつ吸光度の増加が確認された、Ag/Au モル比 5.0 (b) で調製した金／銀-コア／シェルナノロッドを以降の実験で用いることとした。

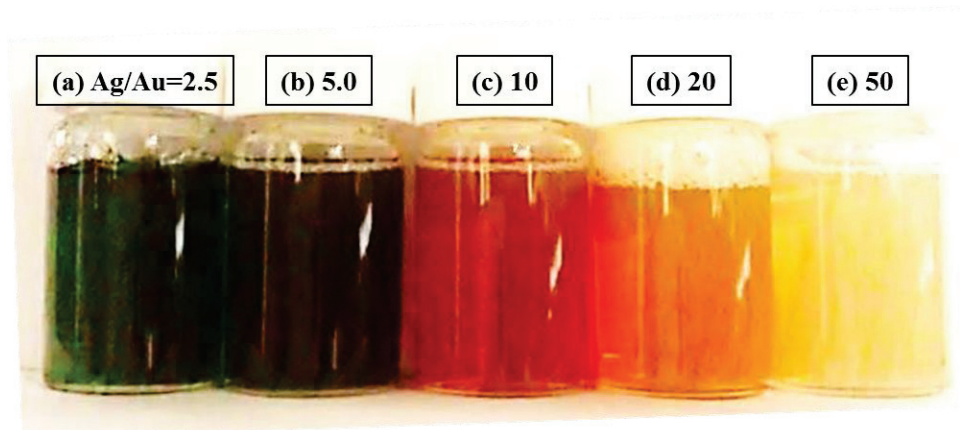


Fig.5-11 種々の Ag/Au モル比で調製した金／銀ーコア／シェルナノロッド分散液の目視観察

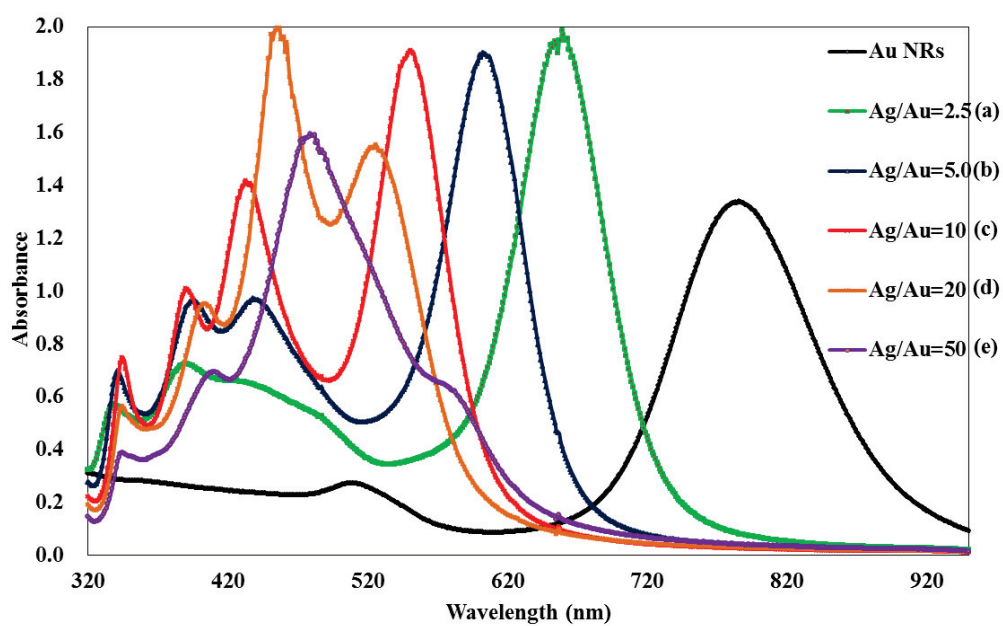


Fig.5-12 種々の Ag/Au モル比で調製した金／銀ーコア／シェルナノロッド分散液の UV/vis 吸収スペクトル

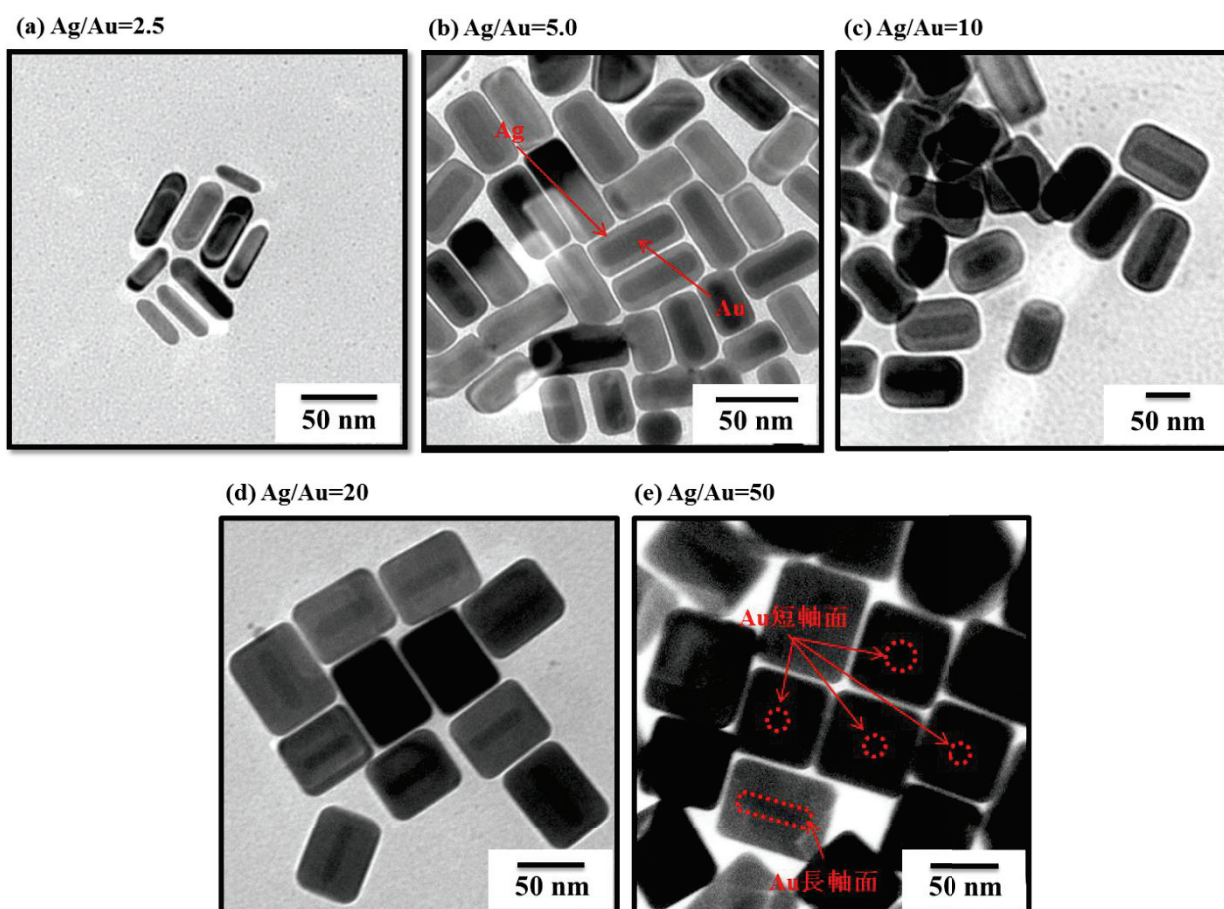


Fig.5-13 種々の Ag/Au モル比で調製した金／銀ーコア／シェルナノロッド TEM 像

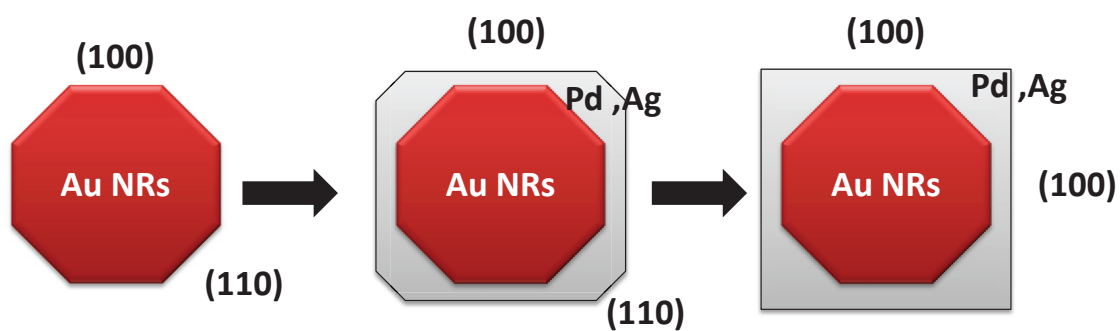


Fig.5-14 金ナノロッド表面の異方成長¹⁶⁸⁾

Table 5-2 種々の銀／金モル比で調製したナノロッドの物性一覧（平均値）

試料	銀／金モル比	短軸長 (nm)	長軸長 (nm)	アスペクト比
<i>Au</i>	0	10.4	44.2	4.30
a	2.5	14.2	47.3	3.33
b	5.0	17.0	47.8	2.81
c	10	19.9	49.2	2.47
d	20	24.7	51.1	2.07
e	50	37.8	56.6	1.50

5.3.3 金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の物性評価

5.3.3.1 界面活性剤 CTAC 濃度 60 mM で調製した粒子の物性評価

エタノール 20 mL に酸化チタン前駆体濃度が 10、25、50 mM となるように添加量を調整した。これらの溶液を、金／銀ーコア／シェルナノロッドの 60 mM CTAC 水溶液 20 mL に添加して、金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子を調製した。

調製した金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の光物性、形状を評価するために、調製して 5 分後の分散液を UV/vis 吸収スペクトル測定し、その後 TEM 観察を行った。UV/vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.5-15 に、TEM 観察結果を Fig.5-16 にそれぞれ示した。

Fig.5-15 の UV/vis 吸収スペクトルより、TTIP 濃度 10、25、50 mM で調製した試料では、調製に用いた金／銀ーコア／シェルナノロッドの最も長波長側の LSPR は 570 nm 付近であったのに対し、およそ 60 nm 長波長シフトしていることが確認された。これは、形成された酸化チタンの高い屈折率によるものであり⁸⁹⁾、酸化チタンが銀ナノ粒子の周りを被覆していることが示唆される。また、TTIP 濃度が増加するにつれて、吸光度が増加しているのは、生成した酸化チタンによって散乱が大きくなるためであると考えられる。

Fig.5-16 に示す TEM 像より、酸化チタンの形成が確認された。しかしながら、酸化チタンの大多数はバルク体であり、金／銀ーコア／シェルナノロッドをコアとして酸化チタンシェルに覆われた独立した粒子はごくわずかであった。以上より、銀の表面上に均一な酸化チタンシェルを形成させ、分散性の良い独立した金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子を得るには、酸化チタン前駆体の反応性の抑制やナノロッドの最表面に形成している銀の表面状態の制御（界面活性剤の吸着状態や吸着量）、バルク中の状態の制御（界面活性剤ミセル形成の抑制）が必要であることがわかった。

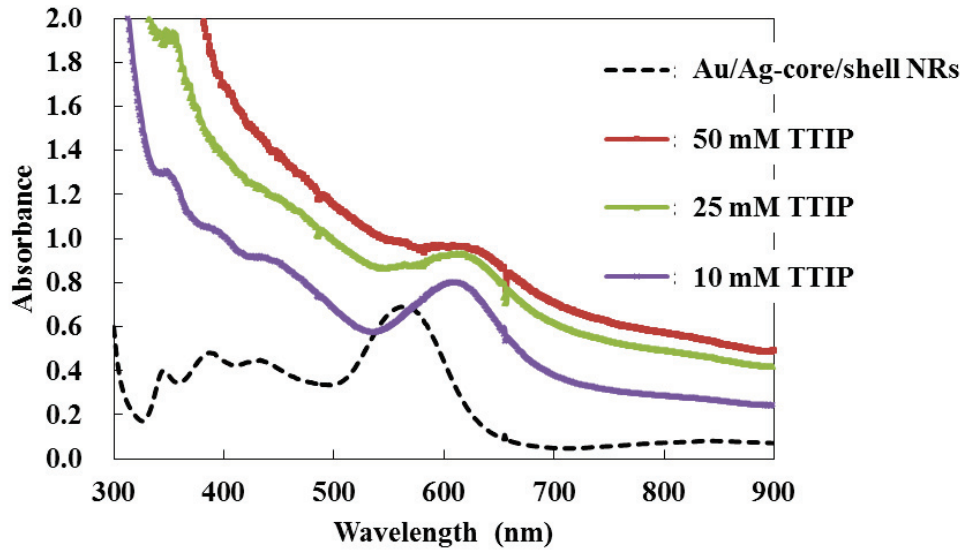


Fig.5-15 種々の TTIP 濃度で調製した金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子分散液の UV/vis 吸収スペクトル

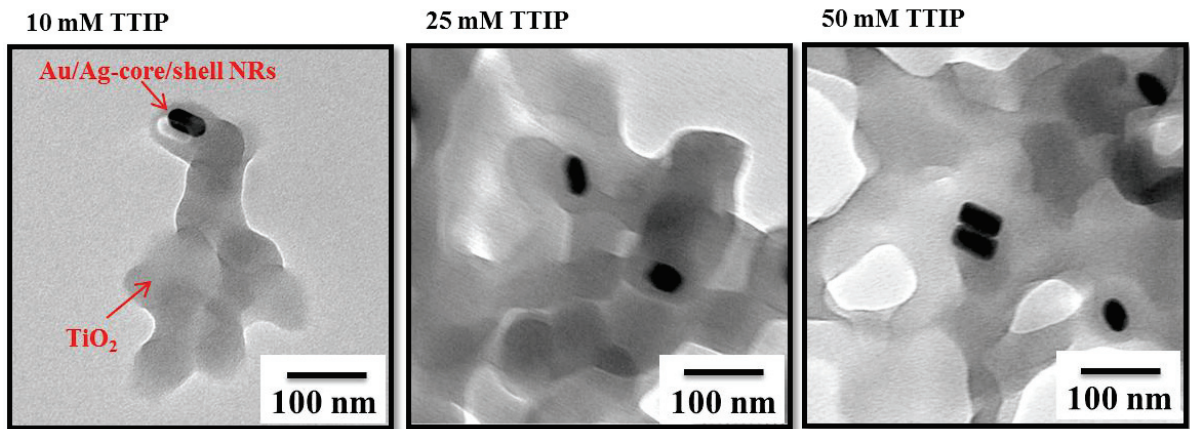


Fig.5-16 種々の TTIP 濃度で調製した金／銀／酸化チタンロッド複合ナノ粒子の TEM 像

5.3.3.2 アルコール種の影響

前項の結果より、均一な酸化チタンシェルを得るためのひとつに、バルク中の状態を制御が必要であることがわかった。酸化チタンがバルク体で生成する要因としては、①生成の核となる余剰な界面活性剤ミセルがバルク中に存在すること、②酸化チタンの反応性が高く、反応制御できていないことの2つが考えられる。そこで、バルク中の余剰の界面活性剤ミセルを減らすために濃度を 60 mM から、界面活性剤の臨界ミセル濃度 (cmc、CTAB の場合、 $9.8 \times 10^{-4} \text{M}$) 付近である 1 mM へ低減させ、第 2 章での知見を生かし、界面活性剤を CTAC から CTAB に変更し、酸化チタン前駆体の加水分解・重縮

合反応（ゾルーゲル反応）を抑制させるために、TTIP の溶媒であるアルコールの検討を行った。使用したアルコールは第 2 章で用いたエタノール (EtOH)、エタノールより鎖長が短く、極性の高いメタノール (MeOH)、TTIP のアルコキシド部位と同様のでエタノールより疎水的である 1-プロパノール (1-PrOH)、水に難溶の 1-ペンタノール (1-PeOH) をそれぞれ用いた。ここで、アルコール類の影響を十分に観察するため、調製に用いた TTIP アルコール溶液は 0.34 mM とし、反応性を抑えた。

調製した金／銀／酸化チタンロッド-積層コア／シェル粒子の光物性、形状を評価するために、UV/vis 吸収スペクトル測定、TEM 観察を行った。UV-vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.5-17 に、TEM 観察結果を Fig.5-18 にそれぞれ示した。

Fig.5-17 の UV/vis 吸収スペクトルより、EtOH、MeOH、1-PrOH で調製した分散液は 340 nm 近傍に酸化チタンに起因する吸収端を確認したことから、酸化チタンの生成が示唆される。また、TTIP アルコール溶液添加後も金／銀-コア／シェルナノロッドの LSPR に起因したピークも確認された。このピークは、金／銀-コア／シェルナノロッドの LSPR に比べ長波長シフトしていることから、屈折率の高い酸化チタンが金／銀-コア／シェルナノロッドの周りを被覆していることが示唆された。一方、1-PeOH では、水に難溶であることから濁度が高く UV-vis 吸収スペクトルの測定が不可能であった。この結果より、鎖長が長く水に難溶性であるアルコールは粒子形成のために好ましくないことがわかった。

Fig.5-18 の TEM 像より、MeOH、EtOH、1-PrOH では酸化チタンシェルが確認でき、金／銀-コア／シェルナノロッドの表面を選択的に被覆していることが観察できた。それぞれの酸化チタンシェル厚は、10 nm、8 nm、4 nm 程度であった。一方、1-PeOH では酸化チタンシェルの形成が確認できず、金／銀-コア／シェルナノロッドの凝集体が多数確認された。これは、1-PeOH が他のアルコールに比べ鎖長が長く極性が低いことから、金／銀-コア／シェルナノロッドの保護剤である CTAB の静電反発が弱まり凝集したと考えられる。

また、酸化チタンシェルの形成が確認された MeOH、EtOH、1-PrOH においても、MeOH の系では、バルク体の酸化チタンの形成が確認され、鎖長が伸びるにつれてバルクでの形成は減少していることがわかった。これは、酸化チタン前駆体のアルコール中での反応性の違いによるものであり、以下に示す Scheme5-6 の酸化チタンのアルコキシド部位の交換反応の模式図を用いて考察する。

式は本来、平衡反応であるが、本系では酸化チタン前駆体 (TTIP) に比べ、溶媒 (各種アルコール) が多量にあるためアルコキシド 4 部位すべてにおいて交換反応が起こっていると考えられる。また、酸化チタン前駆体の反応性はアルコキシド部位の嵩高さによって決まる。よって、今回の交換生成物ではメトキシドが最も反応性が高いため、MeOH 系では、バルク体が多数生成されたと考えられる。さらに、酸化チタンシェルが確認できた MeOH、EtOH、1-PrOH において、MeOH 系が最も酸化チタンシェルが厚く、鎖長が伸びるにつれて、シェルが薄くなることが確認できた。これは、各種アルコールの極性が関与していると考えられる。MeOH、EtOH、1-PrOH、および水の 4 種類の溶媒では水が最も極性が高く次いで、MeOH、EtOH、1-PrOH の順で極性が弱まっていく。また、金／銀-コア／シェルナノロッドの保護剤はカチオン性界面活性剤であり、ナノ

粒子表面にカチオン部位を最表面にして bilayer 構造で吸着しており、このカチオン部位で選択的に酸化チタン前駆体のゾルーゲル反応が進行すると考えられる。しかしながら、水溶液中では静電反発により安定に存在していたコロイド溶液に、極性の小さなアルコールを添加することにより、この bilayer 構造が破壊される。つまり、酸化チタン前駆体の反応と bilayer 構造の破壊は競争的に起こり、MeOH では酸化チタン前駆体の反応が優勢となり、1-PrOH では bilayer 構造の崩壊が優勢となる。つまり MeOH、EtOH、1-PrOH と極性が小さくなるにつれて、酸化チタン前駆体の反応性が抑制され、シェル厚が減少していくと考えられる。

以上のように、各種アルコールの極性、アルキル鎖の嵩高さから、酸化チタン前駆体の反応と bilayer 構造の破壊が協奏的であり、この相反する性質がどちらも優勢となっていない EtOH が酸化チタン前駆体の溶媒として好ましいと考えられる。以降の実験では、EtOH を溶媒として用いることとした。

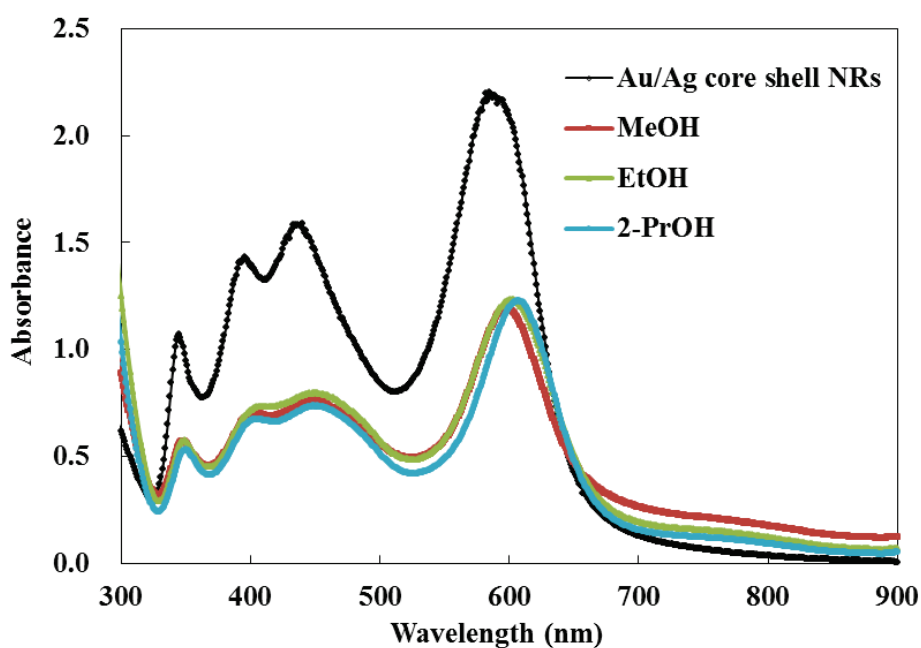


Fig.5-17 各種アルコールで調製した金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子分散液の UV/vis 吸収スペクトル

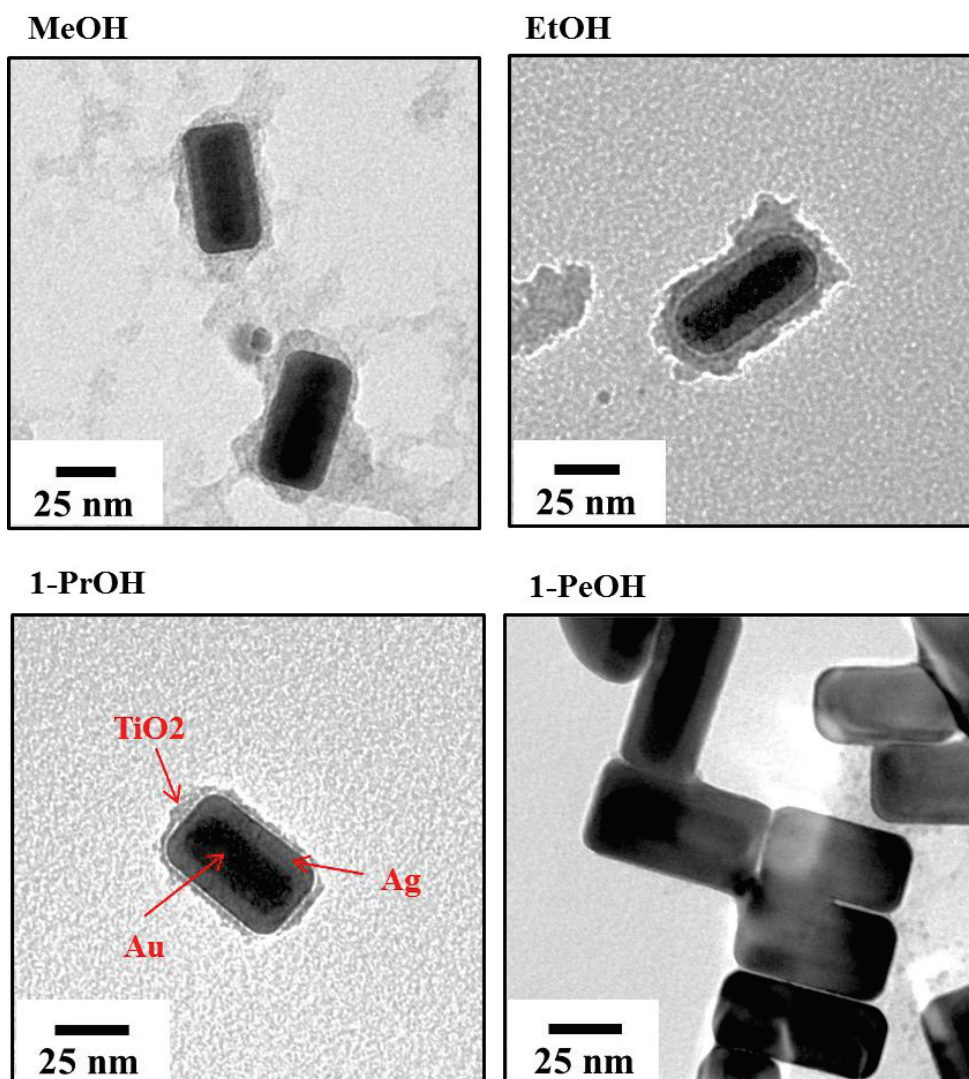
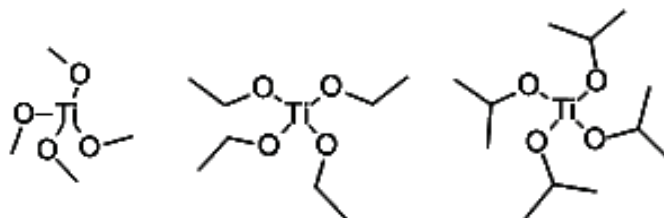
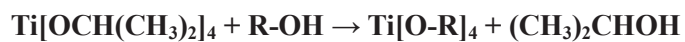


Fig.5-18 各種アルコールで調製した
金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の TEM 像



Scheme 5-6 酸化チタン前駆体 (TTIP) のアルコキシド部位の交換反応

5.3.3.3 銀／金モル比の変化による影響

酸化チタン前駆体である TTIP の濃度を一定 (1 mM) とし、TTIP の溶媒をエタノール (EtOH) とした系で、5.3.2.1 項を参考にして銀／金のモル比を変化させて (銀前駆体の添加量を一定で金ナノロッドの添加量を変化) 調製した金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の物性変化について検討した。

銀／金のモル比を 0 (a) ～20 (d) の範囲で変化させて金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子を調製した。得られた金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子分散液の光物性および形状を評価するために、UV/vis 吸収スペクトル測定および TEM 観察を行った。UV/vis 吸収スペクトル測定結果を Fig.5-19 に、TEM 観察結果を Fig.5-20 にそれぞれ示した。

Fig.5-19 の UV/vis 吸収スペクトルより、すべての溶液で金／銀複合ナノロッドに特徴的な 4 つの局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) に起因したピークおよび酸化チタンに由来するピークが確認された。どのモル比で調製した金／銀ーコア／シェルナノロッドにおいても、最も長波長側の LSPR は、TTIP エタノール溶液を添加することにより、長波長側にシフトしていることが確認された。これは、酸化チタンの高い屈折率によるものであり⁸⁹⁾、酸化チタンが金／銀ーコア／シェルナノロッドの周りを被覆していることが示唆される。

Fig.5-20 に示す TEM 像より、酸化チタンの形成が確認された。また、銀／金のモル比が 0 および 2.5 ではバルクでの酸化チタンの形成が確認できるのに対して、金／銀ーコア／シェルナノロッドのシェルである銀の形成量が多くなるにつれて、より酸化チタン形成がロッド表面で位置選択に反応していることが観察された。この結果は、第 2 章および第 3 章で論述した内容と類似しており、それぞれの金属の表面状態の違いから、酸化チタン前駆体の反応触媒として役割を担うと考えているカチオン界面活性剤である CTAB の金属表面での配向状態が異なることによるものと考えられる。よって、銀が最表面にあることにより、酸化チタンの位置選択的な形成に有利な状態で CTAB が配向していることが示唆される。酸化チタンシェル厚は 5～10 nm 程度であり、それぞれの平均値は、10 nm (a)、8 nm (b)、6 nm (c)、5 nm (d) であった。

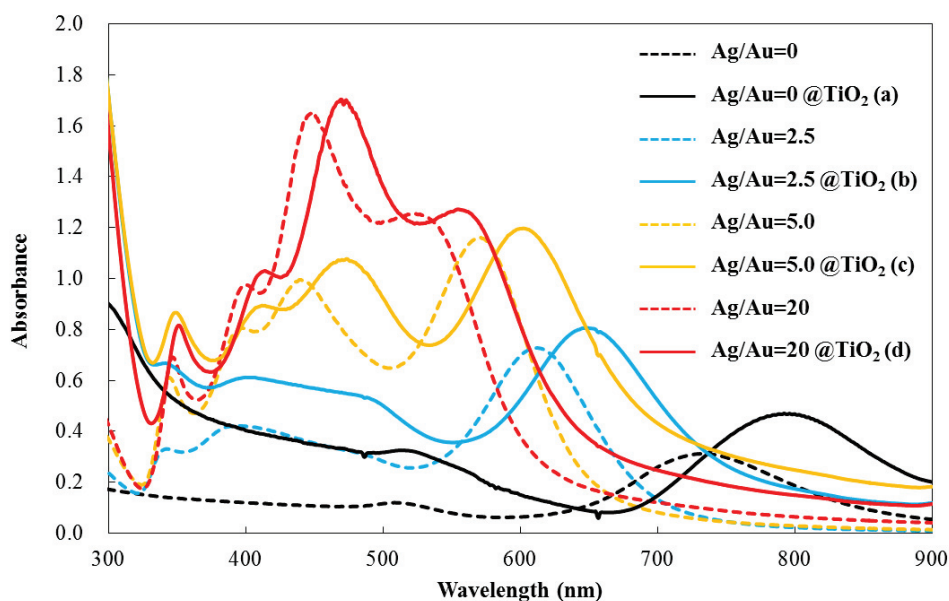
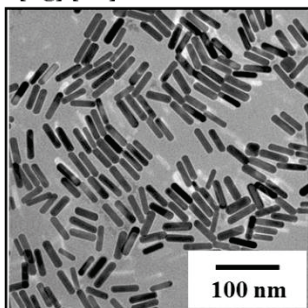


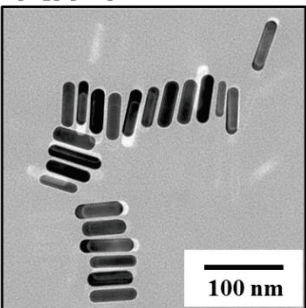
Fig.5-19 種々の Ag/Au モル比で調製した金／銀ーコア／シェルナノロッドおよび金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子分散液の UV/vis 吸収スペクトル

Au/Ag-core/shell NRs

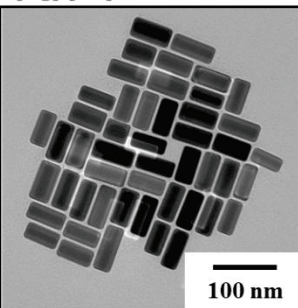
[Ag]/[Au]= 0



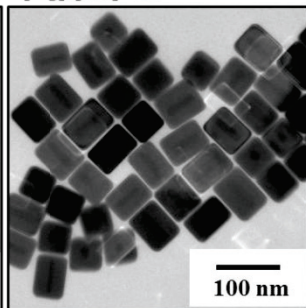
[Ag]/[Au]= 2.5



[Ag]/[Au]= 5.0

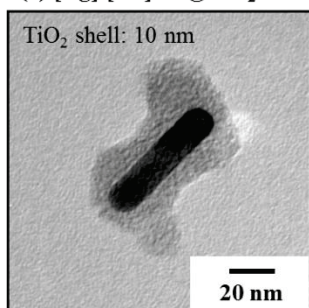


[Ag]/[Au]= 20

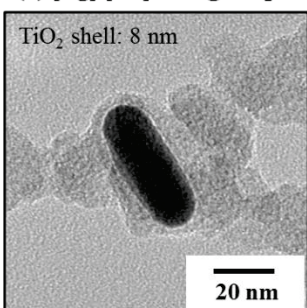


Au/Ag/TiO₂-core/shell NRs

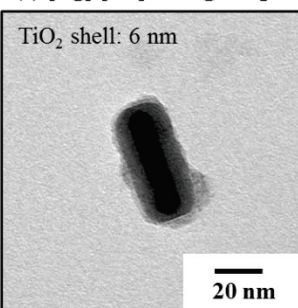
(a) [Ag]/[Au]=0 @TiO₂



(b) [Ag]/[Au]=2.5 @TiO₂



(c) [Ag]/[Au]=5.0 @TiO₂



(d) [Ag]/[Au]=20 @TiO₂

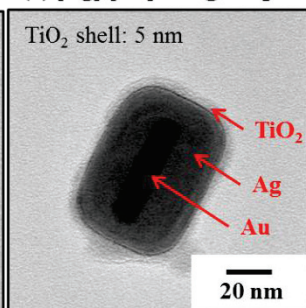


Fig.5-20 種々の Ag/Au モル比で調製した金／銀ーコア／シェルナノロッドおよび金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の TEM 像

5.3.3.4 酸化チタン前駆体濃度の変化による影響

銀／金のモル比を一定 ($\text{Ag}/\text{Au}=5.0$) とし、酸化チタン前駆体である TTIP の濃度を変化させて調製した金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の物性変化について検討した。なお、TTIP の溶媒は、本系の最適な溶媒であるエタノールを用いた。

TTIP 濃度を、0.5 (a) ～50 (f) の範囲で変化させて金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子を調製した。得られた金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子分散液の物性を評価するために、目視観察および TEM 観察を行った。目視観察を Fig.5-21 に、TEM 観察結果を Fig.5-22 にそれぞれ示した。

Fig.5-21 の目視観察結果より、分散液は $\text{Ag}/\text{Au}=5.0$ で調製した金／銀ーコア／シェルナノロッド分散液に起因した緑色を呈していることが観察された。TTIP 濃度 0.5、1.0 mM では TTIP エタノール溶液を添加し、攪拌した後も分散液は透明で、析出物は確認されなかった。一方で、TTIP 濃度を増加させた 5.0 mM では、分散液の濁度が増加していることが観察された。これは TTIP 濃度の増加により、酸化チタン形成の反応性が上がり、形成された粒子の粒径が大きくなったことに起因する。

Fig.5-22 の TEM 像より、検討したすべての TTIP 濃度において、金／銀ーコア／シェルナノロッドの表面上で選択的に酸化チタンが形成しており、表面上に沿って酸化チタンシェル層が均一に被覆していることがわかった。また、TTIP 濃度の増加に伴い、酸化チタンシェルが厚くなっていることも確認された。しかし、バルクでの酸化チタン形成も進行し、酸化チタン同士の凝集により分散性が低下していた。酸化チタンのシェル厚は、それぞれ 3 nm (a)、6 nm (b)、7 nm (c)、10 nm (d)、18 nm (e)、> 20 nm (f) であった。

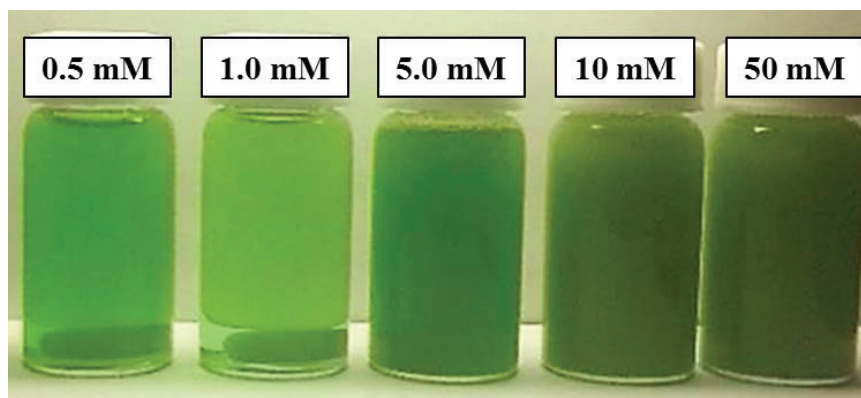


Fig.5-21 種々の TTIP 濃度で調製した金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の目視観察

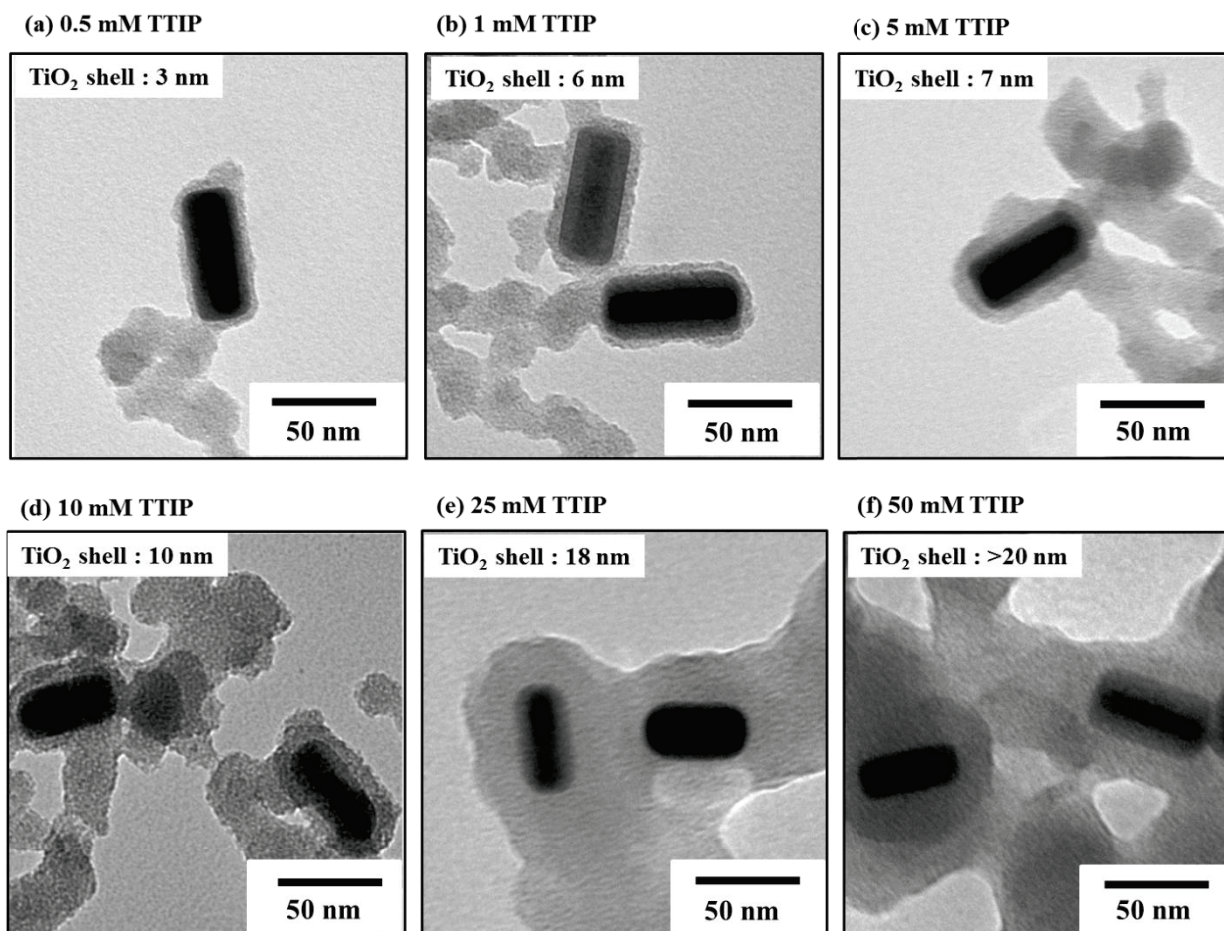


Fig.5-22 種々の TTIP 濃度で調製した
金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の TEM 像

5.3.3.5 各種最適条件で調製した

金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の物性評価

5.3.2.1 項、5.3.3.2 項および 5.3.3.4 項より決定した最適条件で調製した金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の物性をさらに詳細に検討した。それぞれの最適条件は、①銀／金のモル比は 5.0、②酸化チタン前駆体である TTIP の濃度は 1 mM、③ TTIP の溶媒はエタノールであった。得られた粒子の形状および元素分析の評価するために TEM-EDX 測定を行った。TEM 観察結果を Fig.5-23 に、EDX 分析結果を Fig.5-24 にそれぞれ示した。

Fig.5-23 の TEM 像より、酸化チタンが金／銀ーコア／シェルナノロッド表面上で選択的に形成し、分散性の良い金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の調製に成功していることがわかった。

また、Fig.5-24 の EDX 分析結果より、得られた粒子は Ti、O、Ag、Au の元素から構成されていることがわかった。この結果は、TEM で観察された粒子が金、銀、酸化チタンで構成されていることを裏付けるデータであった。なお、分析結果に Cu (銅) 元素が含まれているが、これは得られた分散液をコロジオン膜貼付銅メッシュ上に数滴滴

下し、測定サンプルを作製しているためである。

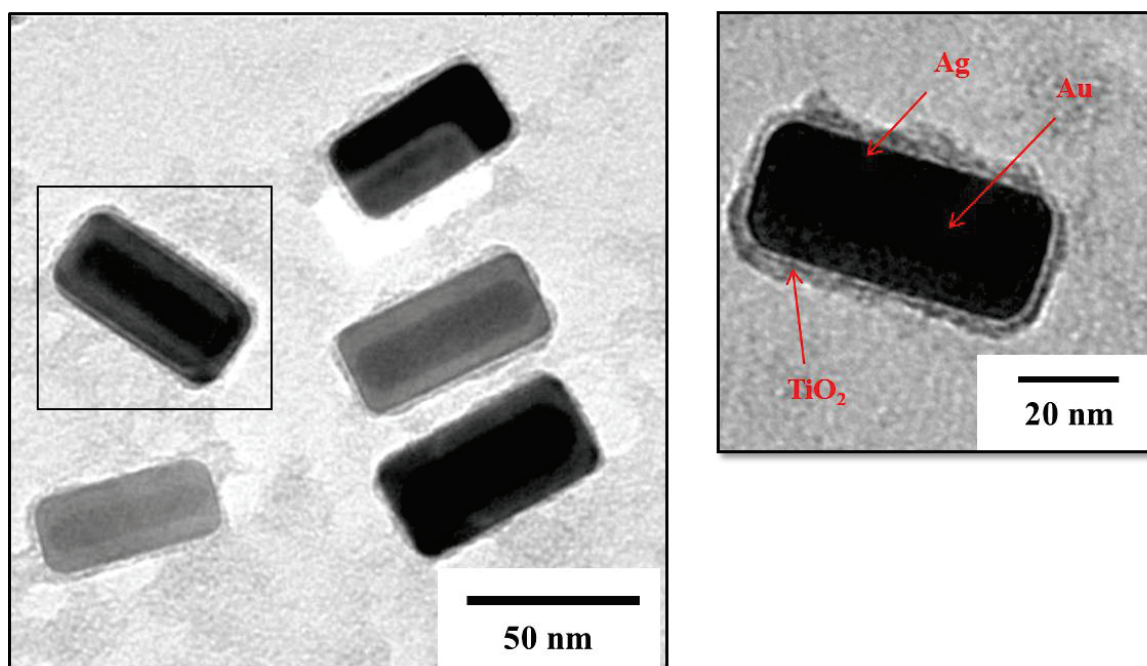


Fig.5-23 Ag/Au=5.0、TTIP 1 mM で調製した
金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の TEM 像

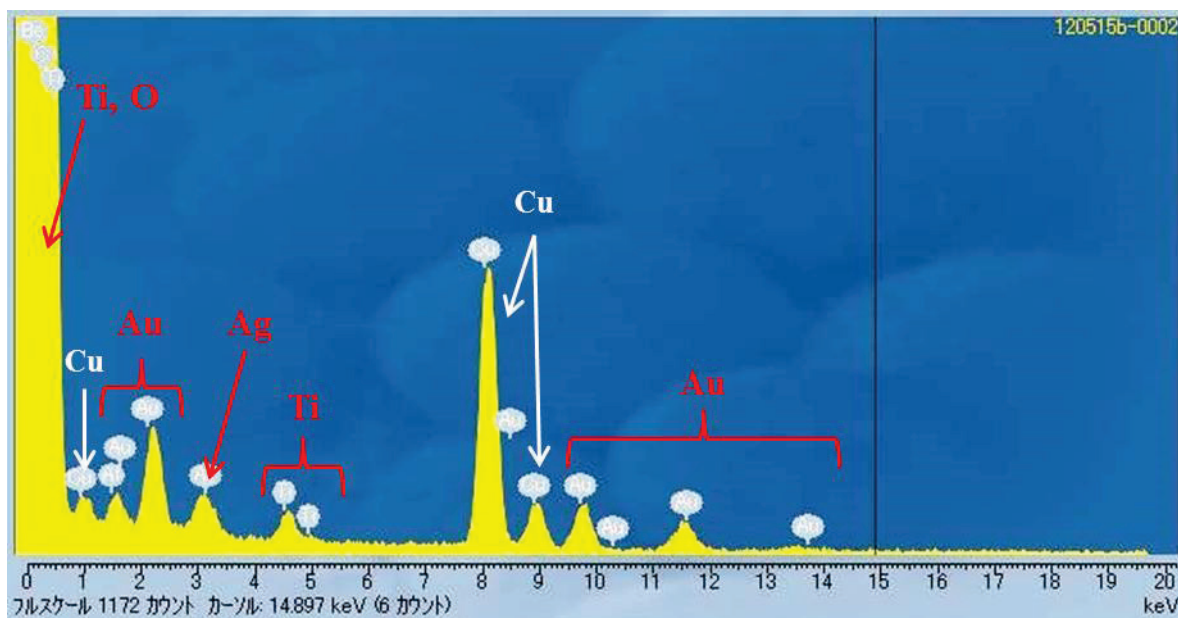


Fig.5-24 Ag/Au=5.0、TTIP 1 mM で調製した
金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の EDX 分析

5.3.3.6 金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の形成機構

本項では、金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の形成について、2.3.1.3 項で論述した銀コロイドの表面状態と、2.3.2.3 項で論述した酸化チタンの形成機構を基に考察することができる。本系では、酸化チタンロッドのコアとなった粒子は、金ナノロッドをコアとして銀により被覆された金／銀ーコア／シェルナノロッドであり、最表面は銀で形成されている。よって、2.3.1.3 項より、銀表面にカチオン界面活性剤である CTAB が吸着しており、4 級アンモニウムイオンを表面に向けて配列し、系中では平衡状態で安定に存在していると考えられる。現時点では CTAB が単層吸着しているか、2 分子膜状に吸着しているかは明らかになっていない。このナノロッド分散液中に、エタノール中に溶解させたチタンアルコキシド (TTIP) 溶液を添加すると、2.3.2.3 項より、CTAB がチタンアルコキシドのゾルーゲル反応において触媒的に作用し、銀表面上で選択的に酸化チタンの形成が進行したものと考えられる。また、溶媒として用いたエタノールは TTIP を安定に溶解させるとともに、反応抑制剤としても作用していることが示唆される。以上のことから、分散性の良い金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子が形成したものと考えられる。Fig.5-25 に形成機構をモデル化した図を示した。

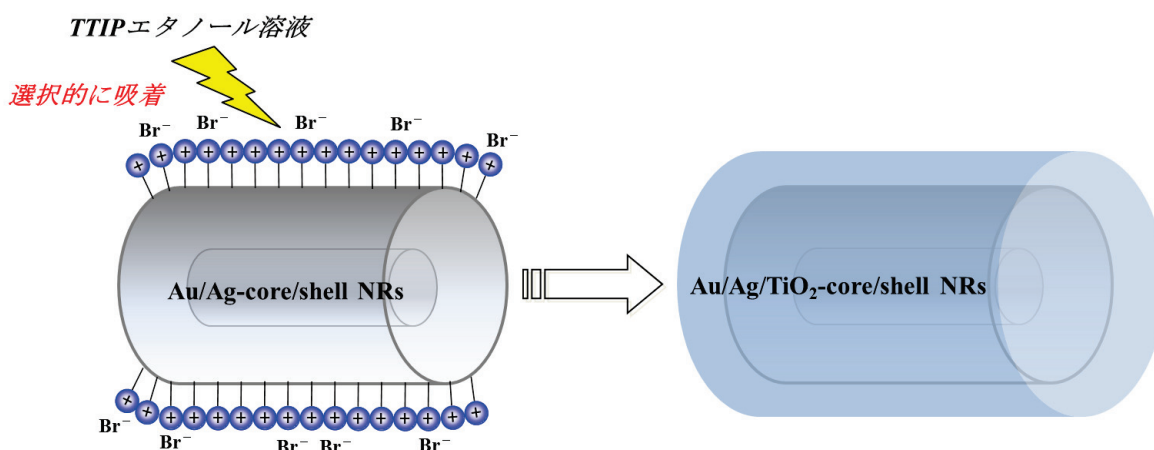


Fig.5-25 金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の形成機構
(CTAB が単分子吸着の場合)

5.3.4 光触媒活性能の検討

5.3.4.1 可視光照射下での光触媒活性能の評価 (1)

～銀シェル厚の影響～

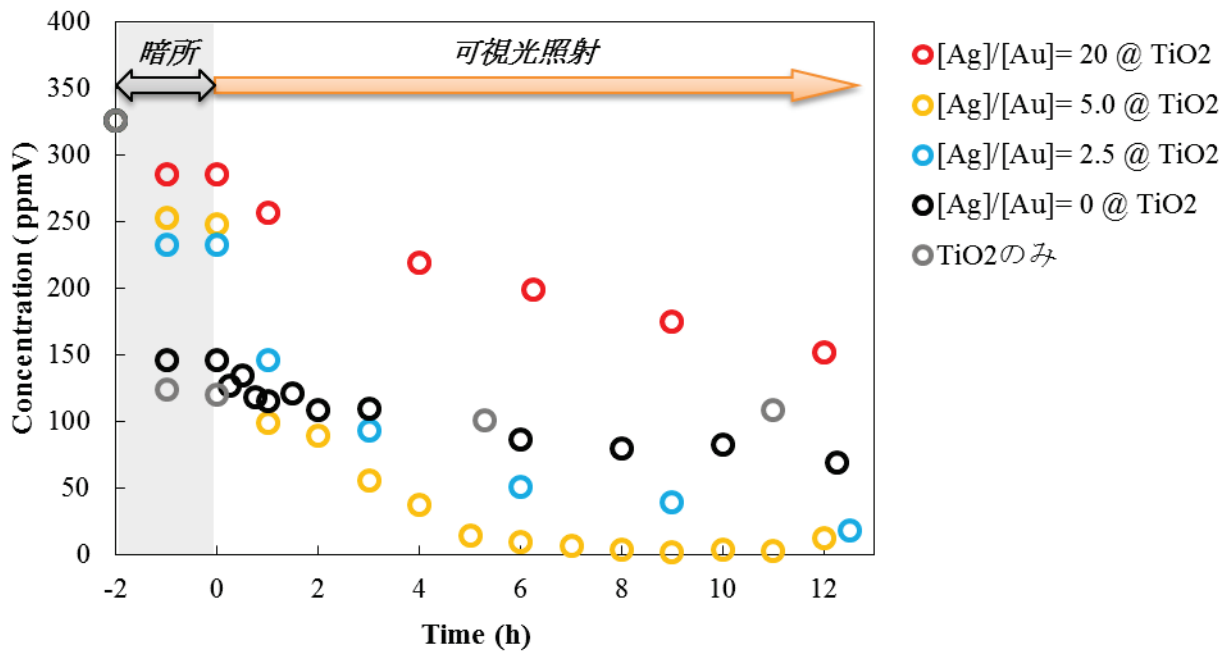
種々の条件で得られた粒子の光触媒活性能の評価を 2-プロパノールの気相酸化分解反応により評価した。測定試料は、銀／金モル比 0、2.5、5.0、20 で調製した金／銀ーコア／シェルナノロッドをコア材料として、CTAB 1 mM、TTIP 1 mM で調製したコアの物性が異なる 4 種類の金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子を用いた。また、比較試料として、コア材料である金／銀ーコア／シェルナノロッドを含まない、上記の条件で調製した単独の酸化チタン粒子を用いた。測定結果を Fig.5-26 にそれぞれ示した。なお、測定試料の作製および測定の方法は、5.2.2.5 項に準じた。得られた粒子

の詳細は、5.3.3.3 項で論述している。

Fig.5-26 より、すべての試料において光照射前に 2-プロパノール濃度の減少が見られた。これは、試料表面への 2-プロパノールの吸着によるものであり、試料の比表面積の大きさや表面の物性（親／疎水性など）の違いにより吸着量が異なっていると考えられる。どの試料においても 2-プロパノールを注入してから 2 時間後に、濃度の減少がほぼ見られなくなっていることから、2 時間までに 2-プロパノールの吸着と脱着が平衡に到達していることが確認された。そこで 2-プロパノールを注入してからの暗所放置時間を 2 時間と固定し、その後、それぞれの試料に可視光を照射することとした。可視光を照射すると 2-プロパノール濃度の減少すなわち分解およびアセトン濃度の増加すなわち生成を確認することができた。一方で、比較試料である単独の酸化チタン粒子では、濃度の変化がほとんど認められなかったことから、金／銀-コア／シェルナノロッドを含む粒子にのみこれらの濃度変化があることがわかった。以上の結果より、金／銀／酸化チタンロッド-積層コア／シェル粒子が、酸化チタンの構造がアモルファスにもかかわらず、可視光照射下で光触媒活性能を発現することに成功した。これは、金／銀-コア／シェルナノロッドが、酸化チタンに何らかの影響を及ぼし、発現したものであり、金／銀-コア／シェルナノロッドが可視光領域に有している LSPR が大きく関与したものと考えられる。また、コア材の物性の違いによって濃度変化に違いがあることがわかった。これを明らかにするために、2-プロパノールの分解速度定数を算出した。その結果を Fig.5-27 および Table 5-3 それぞれに示した。

Fig.5-27 および Table 5-3 より、Ag/Au=5.0 で調製した金／銀-コア／シェルナノロッドをコアとした試料が最も高い活性能を有しており、銀を含まない金ナノロッドのみをコアとした試料 (Ag/Au=0) に比べて、およそ 8 倍の活性能であり、銀が活性能の向上に関与していることがわかった。Fig.5-18 の UV/vis 吸収スペクトルより、銀／金モル比の違いにより、LSPR の吸収波長および吸光度が異なり、これらの違いが活性能に大きな差が出たものと考えられる。Table 5-3 より、吸収ピーク面積 (420~900 nm) を比較してみると銀を複合化することにより、面積が飛躍的に増加していることから、より多くの吸収量を有することが高い活性能につながっていると考えられる。一方で、最も吸収ピーク面積の大きな Ag/Au=20 では、最も低い活性能となっている。このことから、LSPR の吸光度は光触媒活性に与える因子のひとつではあるが、その他の因子も関与していることがわかった。考えられる因子としては、LSPR の最大吸収波長、銀シェルの厚さ、酸化チタンシェルの厚さが挙げられる。実際に LSPR の最大吸収波長はそれぞれ、800 nm (Ag/Au=0 @TiO₂ (a))、649 nm (Ag/Au=2.5 @TiO₂ (b))、602 nm (Ag/Au=5.0 @TiO₂ (c))、469 nm (Ag/Au=20 @TiO₂ (d)) となっており、より長波長 (600 nm 付近) の可視光領域 (380~750 nm) での吸収が活性能に関与しているという仮説が立てられ、この仮説を基にすると Ag/Au=5.0 の場合で最も活性能が高いことが説明できる。酸化チタンシェルの厚さによる影響については、次項で論述する。

2-プロパノール分解曲線



アセトン生成曲線

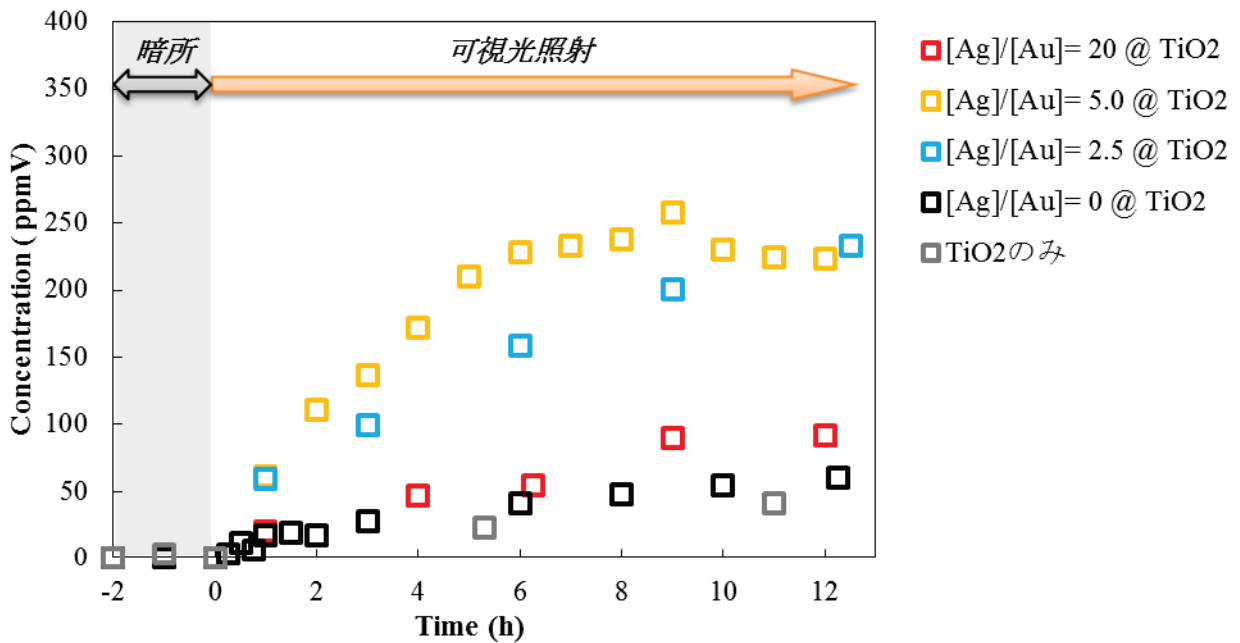


Fig.5-26 可視光照射下での2-プロパノールとアセトンの濃度の経時変化

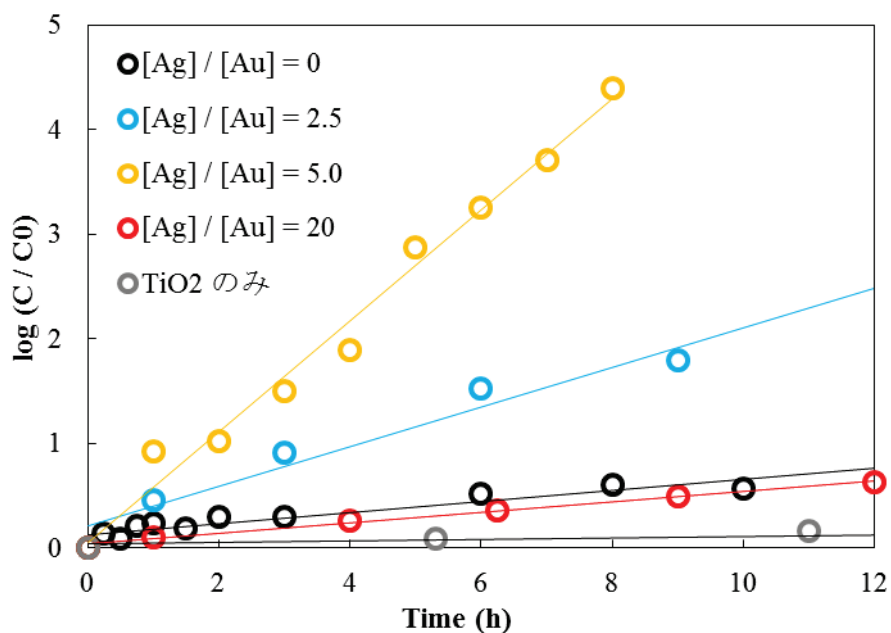


Fig.5-27 可視光照射下での2-プロパノールの濃度の経時変化（分解速度定数）

Table 5-3 可視光照射下での光触媒能と各種物性値

測定試料	k (min ⁻¹)	ピーク面積* (arb.unit)	最大吸収波長 (nm)	TiO ₂ シェル厚 (nm)
Ag/Au=20 @TiO ₂	0.051	290	469	5
Ag/Au=5.0 @TiO ₂	0.444	279	602	6
Ag/Au=2.5 @TiO ₂	0.189	181	649	8
Ag/Au=0 @TiO ₂ (Au @TiO ₂)	0.053	57	800	10
TiO ₂	0.007	-	-	-

* : 420 ≤ λ ≤ 900 nm の範囲内の面積

5.3.4.2 可視光照射下での光触媒活性能の評価（2）

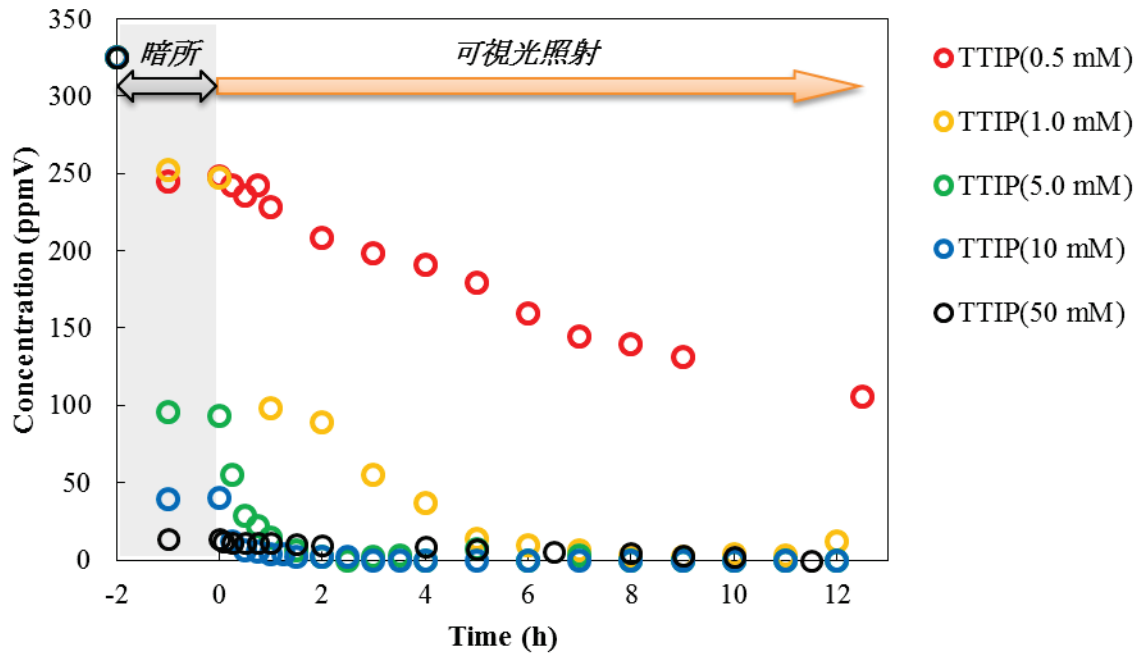
～酸化チタンシェル厚の影響～

種々の TTIP 濃度で得られた粒子の光触媒活性能の評価を 2-プロパノールの気相酸化分解反応により評価した。測定試料は、TTIP 0.5、1.0、5.0、10、50 mM とし、CTAB 1 mM で調製した酸化チタンシェル厚の異なる 5 種類の金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子を用いた。コアである金／銀ーコア／シェルナノロッドは、すべての試料で銀／金モル比 5.0 で調製したロッドを用いた。測定結果を Fig.5-28 にそれぞれ示した。なお、測定試料の作製および測定の方法は、5.2.2.5 項に準じた。得られた粒子の詳細は、5.3.3.4 項で論述している。

Fig.5-28 より、可視光を照射すると 2-プロパノール濃度の減少およびアセトン濃度の増加を確認することができた。よって、5.3.4.1 項と同様に、金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子は酸化チタンの構造がアモルファスにもかかわらず、可視光照射下で光触媒活性能を発現していた。また、酸化チタンのシェル厚により、活性能が高くなっていることがわかった。これを明らかにするために、2-プロパノールの分解速度定数を算出した。その結果を Fig.5-29 および Table 5-4 それぞれに示した。

Fig.5-29 および Table 5-4 より、TTIP 10 mM で調製した試料が最も高い活性能を有しており、5.3.4.1 項で論述した TTIP 1 mM で調製した試料に比べて、およそ 5 倍の活性能であり、TTIP の添加量が活性能の向上に関与していることがわかった。Table 5-4 より、酸化チタンのシェル厚を比較してみると、シェル厚が厚くなるに伴い、活性能が飛躍的に向上している一方で、最もシェル厚の厚い TTIP 50 mM では、低い活性能となっている。これは、3.3.3.2 項で論述したように、貴金属ナノ粒子による酸化チタンの可視光応答化では、可視光照射により特定の波長の光とプラズモン共鳴を起こし、これにより貴金属ナノ粒子表面の電子が励起され、酸化チタン内部を通過して還元反応が起こり、それと同時に貴金属ナノ粒子は正電荷を持ち、適当な還元力を持つ電子ドナーが酸化チタン内部を通過して、この正電荷と酸化反応を起こすことが推測されている。つまり、どちらも酸化チタン中に何らかのパスがあり、そこを通過することにより酸化還元反応が起こっているのである。よって、酸化チタンシェル厚が厚すぎるとその効率が低下することが考えられ、本系ではシェル厚 10 nm が最適値であった。

2-プロパノール分解曲線



アセトン生成曲線

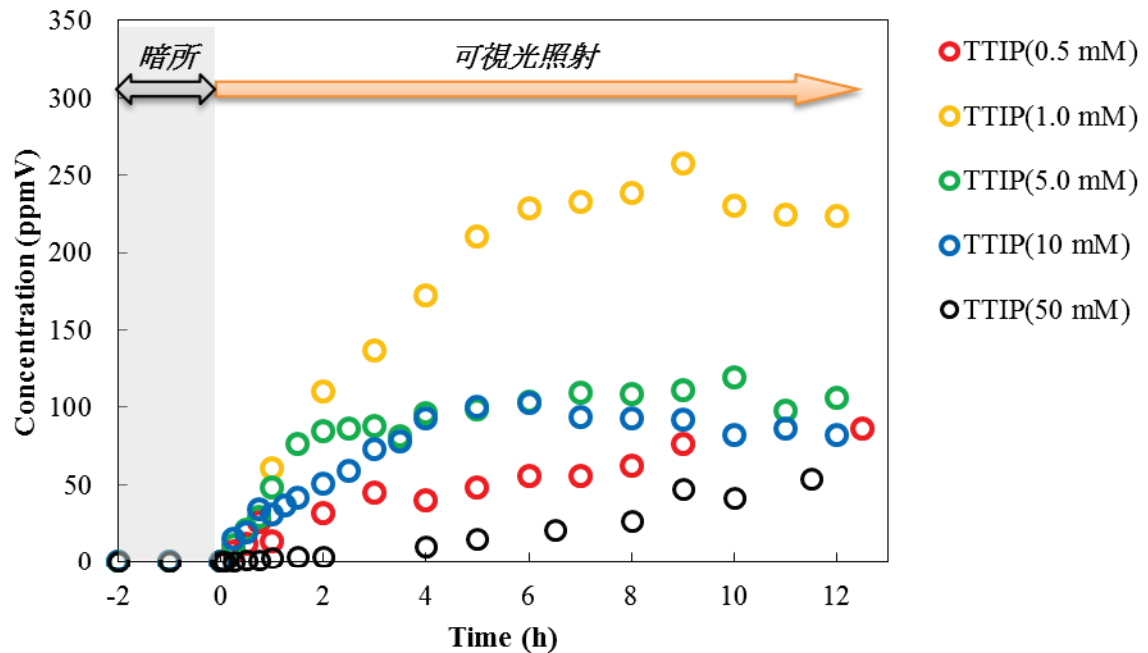


Fig.5-28 可視光照射下での2-プロパノールとアセトンの濃度の経時変化

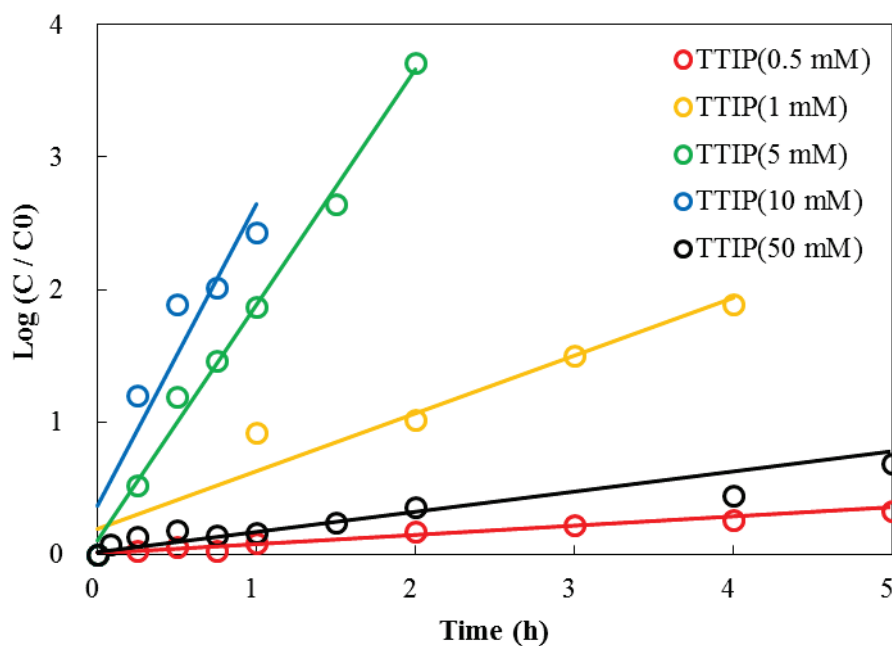


Fig.5-29 可視光照射下での2-プロパノールの濃度の経時変化（分解速度定数）

Table 5-4 可視光照射下での光触媒能と各種物性値

測定試料	k (min ⁻¹)	TiO ₂ シェル厚 (nm)
TTIP 0.5 mM	0.070	3
TTIP 1.0 mM	0.444	6
TTIP 5.0 mM	1.778	7
TTIP 10 mM	2.277	10
TTIP 50 mM	0.152	> 20

5.3.4.3 光触媒活性の発現機構の考察

本項では、金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子において発現した可視光照射下での高効率な光触媒活性について、既に 3.3.3.2 項で論述している酸化チタンの光触媒の原理および金ナノ粒子が光触媒活性に与える効果を交えて考察する。

5.3.4.1 項および 5.3.4.2 項の検討結果から、可視光照射下での光触媒活性に影響を及ぼす因子として、①局在表面プラズモン吸収 (LSPR) に起因する吸収ピークの面積と吸収波長、②銀シェル厚、③酸化チタンシェル厚の3つが重要であり、これらのバランスがとれたときに光触媒活性が最大となることがわかった。

これまでに、金、銀、またはそれらの複合ナノ粒子と酸化チタンの組み合わせにおいて、金属と半導体 (酸化チタン) の間に電子移動が、金属ナノ粒子の LSPR によって、可視光照射下でも起こるということは報告されている¹⁷³⁾⁻¹⁸³⁾。また、金または銀のナノ粒子と酸化チタンの複合体において可視光照射下で光触媒活性を発現することも報告されている^{104), 184)-187)}。このように金属ー酸化チタンの複合化による新たな特性に関する研究は盛んに行われている。さらに、最近の研究において、LSPR が光触媒活性に寄与するメカニズムについて報告されており¹⁷³⁾⁻¹⁷⁷⁾、それらのメカニズムは以下の3つである。①金属ナノ粒子の LSPR による分極すなわち、金属ナノ粒子表面上の電子が LSPR により励起され、酸化チタンの価電子帯に移動し、内部を通過して光還元反応が生じ、同時に金属ナノ粒子は正電荷を持つことになり、この正電荷が光酸化反応を引き起こす電子移動機構、②金属ナノ粒子の LSPR による分極すなわち電荷分離により、双極子モーメントが誘起され、金属ナノ粒子と酸化チタンの表面近傍の電場が増強されることにより、酸化チタンが励起され、電子と正孔を生じるエネルギー移動機構、③金属ナノ粒子により光散乱が増強され、半導体が効果的に光を吸収する機構が考えられている。Fig.5-30 に、これまでの報告から考えられる本系における可視光照射下での光触媒反応のモデル図を示した。

また、本系のように銀の複合化により、可視光照射下での光触媒活性が向上した理由について、Fig.5-31 に示した各種半導体および金属のエネルギーバンド構造から考察する。金と銀のフェルミレベルはそれぞれ、-5.1 eV、-4.7 eV であり、酸化チタンの伝導帯の最も低いエネルギーレベルである-4.3 eV と値が近く、金よりも銀の方がより近い値となっている。そのため、金属と酸化チタンとが接触している場合、可視光照射下での電子移動は金よりも銀の方が容易であると考えられる。この現象は、第2章で論述している銀ナノ粒子と酸化チタンによるフォトクロミック特性の発現からも説明ができる。また銀からの電子移動と同時に、可視光照射によりコアである金ロッドからも電子が移動され、相乗効果によって光触媒活性が向上したものと示唆される。このように、電子移動機構により考察すると、電子が移動する距離すなわちシェルの厚さが触媒活性に関与していることが考えられる。5.3.4.1 項および 5.3.4.2 項の検討結果からもわかるように、銀シェル厚や酸化チタンシェル厚の増加は、ある一定のレベルまでは活性が向上しているものの、一定値を超えると逆に活性が低下しており、それぞれのシェル厚には最適値があるものと考えられる。

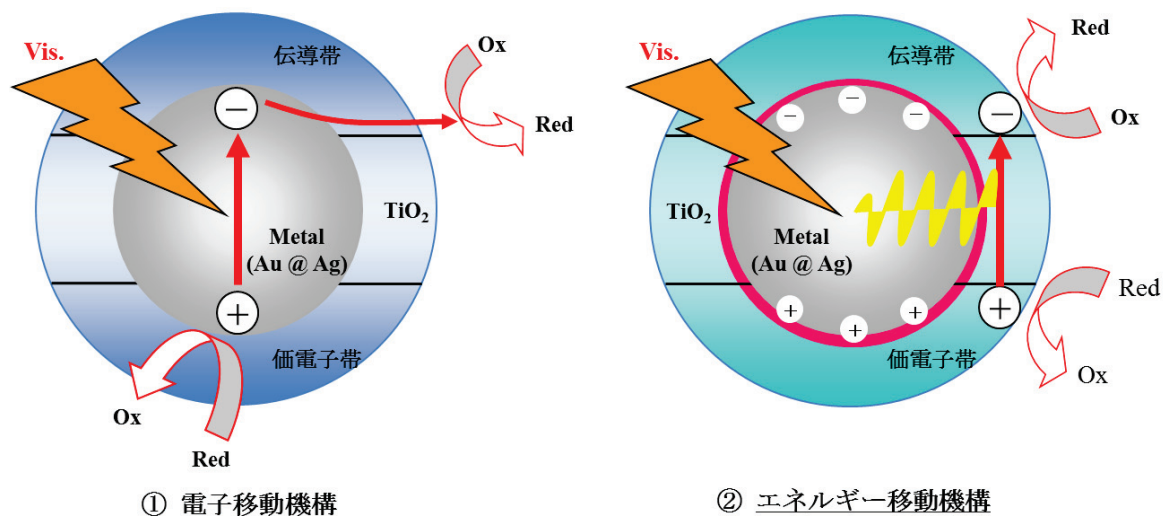


Fig.5-30 金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の光触媒反応のモデル図

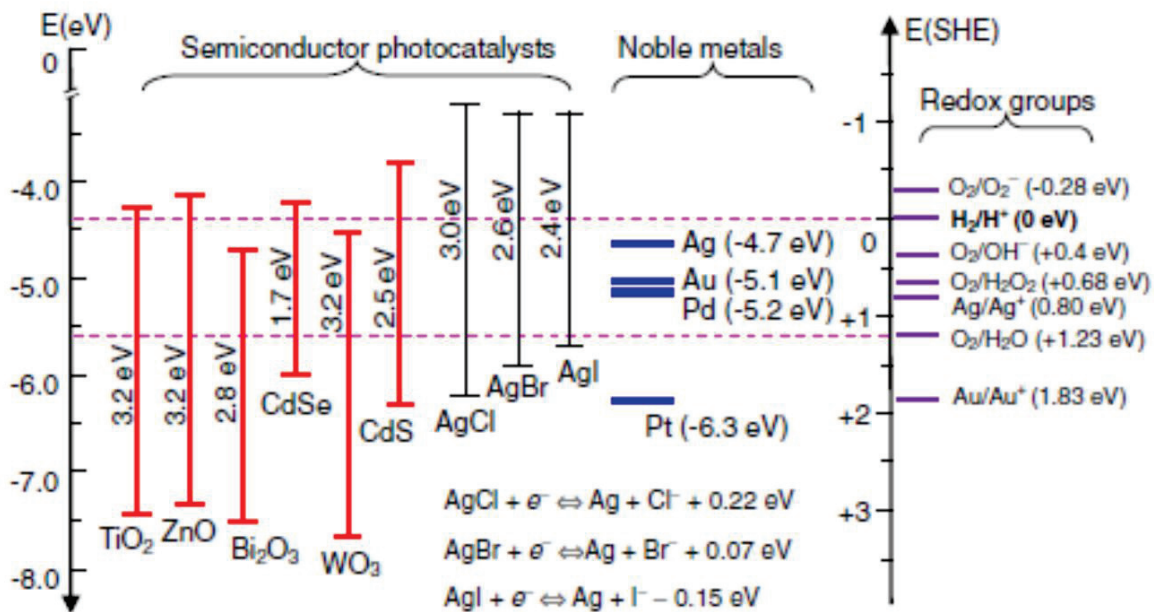


Fig.5-31 各種半導体および金属のエネルギーバンド構造¹⁷³⁾

5.4 結言

本章では、光触媒の高い可視光応答化の実現のために、金ナノロッドの長波長側での局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) と銀ナノ粒子の LSPR の高い吸光係数に着目し、金ナノ粒子では実現できなかった、「長波長吸収」と「高吸光度」の両方を有した金／銀-コア／シェルナノロッドを調製した。さらに、第2章で見出した知見を基に、酸化チタン前駆体として、金属アルコキシドであるチタンテトライソプロポキシド (TTIP) を用いて調製した金／銀／酸化チタン複合粒子について論述した。その結果、非常に簡便な手法で分散性の良い金／銀／酸化チタンロッド-積層コア／シェル粒子の創製法を確立した。さらに、得られたコア／シェルロッドは可視光下で高い光触媒活性能を発現した。以下詳細を述べる。

金粒子の微細な種 (Au Seed) を異方的に成長させる Seed-Growth 法を用いて、金ナノロッド分散液の調製を行った結果、以下の知見が得られた。

カチオン界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を保護剤として、テトラヒドロほう酸ナトリウムにより還元することで、Au Seed の調製を確認した。この Au Seed を保護剤として CTAB、還元剤としてアスコルビン酸、触媒として硝酸銀を用いて、異方的に成長させることで、金ナノロッドの調製を確認した。金ナノロッドの形成には、CTAB および還元剤以外に銀イオンが重要な因子であることがわかった。この硝酸銀の濃度を 1.25~6.25 mL で変化させると、得られた分散液の色調は大きく変化することが確認された。これは硝酸銀の添加量により、形成される金ナノロッドの形状 (アスペクト比) が変化し、吸収波長の異なる LSPR を有していることによるものであった。

硝酸銀 5.0 mL で調製した粒子は、短軸長 10.4、長軸長 44.2、アスペクト比 4.3 のロッド形状で均一な形状であった。また、LSPR は棒状構造に起因した2つのピークを有していることが確認でき、最大吸収波長はより長波長側であることがわかった。

続いて、銀前駆体として AgCl ナノ粒子を用いて金ナノロッド表面に銀を化学還元することにより、金／銀-コア／シェルナノロッド分散液の調製を行った結果、以下の知見が得られた。

金ナノロッドのリガンドを CTAB からカチオン界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTAC) に置換し、還元剤であるアスコルビン酸の共存下で、銀前駆体を添加し、還元することで金ナノロッドの周囲に銀シェルが被覆される金／銀-コア／シェルナノロッド分散液の調製に成功した。また、金ナノロッド分散液の添加量を 6.5~0.33 mL の範囲で変化させ、銀と金のモル比を調整 (Ag/Au=2.5~50) することにより、金／銀-コア／シェルナノロッドの銀シェル厚の制御に成功した。形成された銀シェルは異方的なシェル構造であることがわかった。これは、一般的に金ナノロッド

Chapter 5

金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の調製とその光触媒活性

ドの長軸方向への成長が短軸方向への成長よりも速いことが知られており、銀シェルの場合も同様であったと考えられる。

Ag/Au=5.0 で調製した粒子は、金ナノロッド粒子の短軸側に 3.6 nm、長軸側に 6.6 nm の銀シェルが形成され、金／銀ーコア／シェルナノロッドのアスペクト比は 2.8 あり、LSPR は直方体に起因した 4 つのピークが確認された。

最後に、第 2 章で論述した銀／酸化チタン系で見出された知見を基に、酸化チタン前駆体として水溶液中での反応性は高いが、アルコール類に溶解させることで反応制御可能な金属アルコキシドであるチタンテトライソプロポキシド (TTIP) を用いて、金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の調製を行った結果、以下の知見が得られた。

金／銀ーコア／シェルナノロッド分散液に TTIP エタノール溶液を添加すると、それまでエタノール中で安定に溶解していた TTIP が分散液中で反応（ゾルーゲル反応）を起こし、金／銀／酸化チタン複合粒子の形成が確認できた。CTAB 1 mM でコートした金／銀ーコア／シェルナノロッド分散液 (Ag/Au=5.0) と 1 mM の TTIP エタノール溶液の組み合わせで複合粒子の調製を行ったところ、分散性の良い、独立したコア／シェル型構造を有する金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の形成に成功した。このコア／シェルナノロッド粒子は、アスペクト比 4.3 の金ナノロッドの表面を銀でコートしたアスペクト比 2.8 の金／銀ーコア／シェルナノロッドをコアとして、厚さ 6 nm の酸化チタンシェルによりコートされた構造をとっていることがわかった。分散性の良い金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子の形成に関しては、銀／酸化チタンーコア／シェルナノ粒子の系と同様に考えることができる。

さらに、金／銀／酸化チタンロッドー積層コア／シェル粒子は、可視光照射下での光触媒高性能の高効率化を実現した。酸化チタンはアモルファス構造にも関わらず、得られた粒子は高い活性を示した。これは、コア材料として用いた金／銀ーコア／シェルナノロッドの LSPR に起因するもので、長波長吸収でかつ、高吸光度の LSPR ピークを有しているためと考えられる。また、コア／シェル型構造も金属ナノ粒子の表面が気相中に暴露されていない点で、高効率化につながったものと考えられる。

Chapter 6

総括（本研究のまとめ・意義）

金、銀などの貴金属ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴（LSPR）に起因した種々の色を呈することが知られており、またその大きさや形状に依存して特殊な触媒特性や光学特性を示すことから、多岐にわたる分野から注目を集めている。また、酸化チタンは光触媒材料であり、光化学の分野で盛んに研究が行われており、防臭・防汚・抗菌など多くの分野で応用されている。これらの特徴的な2つの材料を複合化させることで、これまでに発現しなかった新たな機能性の付与が期待できるとともに、お互いの物性の課題点を解決する可能性がある。

そこで本論文は、「界面化学的手法を用いた貴金属／酸化チタンーコア／シェルナノ粒子の調製とその光物性」と題して、カチオン界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）の酸化チタン形成反応における特異的な性質を利用して、コア材料を貴金属ナノ粒子とし、シェル材料を酸化チタンとしたコア／シェル型複合ナノ粒子の調製を行った。また、複合することによって、新たに付与される機能性について検討した。以下、各章ごとに概要および研究成果について簡単に述べる。

第1章「緒論」では本研究の背景として、金属ナノ粒子の特徴とその有用性、酸化チタンの光触媒特性について述べた。さらに、その2つを複合させることで付与が期待できる新規機能特性について触れ、本研究の位置づけと目的を述べた。

第2章「銀／酸化チタンーコア／シェル粒子の調製とそのフォトクロミック特性」では、CTABを保護剤として調製した銀ナノ粒子および金属アルコキシドであるチタンテトライソプロポキシド（TTIP）をエタノール溶媒で溶解した溶液を酸化チタン前駆体として調製した銀／酸化チタン複合粒子について論述した。その結果、非常に簡便な手法で分散性の高い銀／酸化チタンーコア／シェルナノ粒子を調製できる新たな創製法を確立した。

得られたコア／シェルナノ粒子は、10 nm程度の単一な銀ナノ粒子をコアとして、厚さ5～10 nmの酸化チタンシェルによりコートされた構造をとっていた。またこの粒子は、可視光・紫外光の繰り返し照射によりフォトクロミック特性を発現した。可視光照射過程では、コアの銀ナノ粒子は酸化チタンシェル内で銀イオンに光酸化されるため、銀イオンを内包した酸化チタンナノカプセルの調製に成功した。この酸化チタンナノカプセルは粒径が20 nm程度で、酸化チタンの壁膜は5 nm程度であった。

第3章「均一系での金／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製とその光触媒活」では、コア材料として銀より長波長側に局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を発現し、LSPR を利用した可視光照射下での光触媒能の発現が報告されている金ナノ粒子に着目し、第2章で確立した創製法を応用して調製した金／酸化チタン複合粒子について論述した。その結果、非常に簡便な手法により複合粒子の形成に成功した。

ヒドラジンを還元剤として用いて得られたコア／シェルナノ粒子は、10 nm 程度の単一な金ナノ粒子をコアとして、厚さ 15～20 nm の酸化チタンシェルによりコートされた構造を形成しており、ヒドラジンよりも還元力の強いテトラヒドロほう酸ナトリウムを還元剤として用いて得られた粒子は、5 nm 以下多数の金ナノ粒子を酸化チタンシェルで内包した粒径が 40 nm 程度の球形を有する複合ナノ粒子の構造を形成していた。またこの粒子は、可視光照射下で光触媒活性の発現を確認した。

第4章「エマルション系での金／酸化チタン－コア／シェル粒子の調製とその光触媒活性」では、単分散コロイド粒子の調製として知られているエマルション法を応用し、カチオン界面活性剤であるセチルトリメチルブロミド (CTAB) を保護剤として調製した金ナノ粒子と酸化チタン前駆体である金属アルコキシド、チタンテトラブトキシド・TTBO をアセトニトリル／ブタノール混合溶媒に溶解した溶液を用いて調製した金／酸化チタン複合粒子について論述した。その結果、第3章の単一系では達成できなかった分散性の良い金／酸化チタン－コア／シェルナノ粒子の非常に簡便に調製できる新たな創製法を確立した。得られたコア／シェルナノ粒子は、10～15 nm 程度の単一な金ナノ粒子をコアとして、厚さ 10～25 nm の酸化チタンシェルによりコートされた構造をとっていた。またこの粒子は、可視光照射下でも高い活性を示し、その活性能が3章で得られた粒子より高い結果となった。

第5章「金／銀／酸化チタンロッド－積層コア／シェル粒子の調製と光触媒活性」では、光触媒の高い可視光応答化の実現のために、金ナノロッドの局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) の長波長側での吸収と銀ナノ粒子の LSPR の高い吸光係数に着目し、金ナノ粒子では実現できなかった、「長波長吸収」と「高吸光度」の両方を有した金／銀－コア／シェルナノロッドを調製した。さらに、第2章で見出した知見を基に、酸化チタン前駆体として、金属アルコキシドであるチタンテトライソプロポキシド (TTIP) を用いて調製した金／銀／酸化チタン複合粒子について論述した。その結果、非常に簡便な手法で分散性の良い金／銀／酸化チタンロッド－積層コア／シェル粒子の創製法を確立した。

得られたナノロッドは、短軸長 10.4、長軸長 44.2、アスペクト比 4.3 の金ナノロッドの表面を短軸側に 3.6 nm、長軸側に 6.6 nm の銀シェルが形成したアスペクト比は 2.8 の金／銀－コア／シェルナノロッドをコアとして、厚さ 6 nm の酸化チタンシェルによりコートされた構造をとっていた。またこのロッドは、銀の複合化とコア／シェル型構造ゆえに、可視光下で最も高い光触媒活性を発現した。

第2、3、5章では、高分散なコア／シェルナノ粒子（ナノロッド）の形成反応において、以下に示す2つの知見が得られた。①貴金属ナノ粒子の表面上に吸着した CTAB の親水基（4級アンモニウムイオン）が酸化チタン形成反応において触媒的に作用し、位置選択的に TTIP のゾルーゲル反応が進行していた。②溶媒として用いたエタノールは TTIP を安定に溶解させ、ゾルーゲル反応速度を抑制させるとともに、形成した粒子の分散性に寄与していた。

これらの知見を基に、金属／半導体ーコア／シェル型複合ナノ粒子の新規創製法のための指針を示す。①コア材料として用いる物質を CTAB などの4級アンモニウム塩型のカチオン界面活性剤でコートし、その親水基（4級アンモニウムイオン）を表面に向けて配向させた構造を形成させる。②反応溶媒中に、余剰の界面活性剤（CTAB など）ミセルが形成しないような環境を作る。③シェル材料として水溶液中での反応性は高いものの、アルコール類などの溶媒に溶解させることで反応制御可能な金属アルコキシドを用いる。

第4章では、単一系では達成できなかった金／酸化チタン系での分散性の良いコア／シェルナノ粒子の形成反応において、以下に示す3つの知見が得られた。①非水系親水性溶媒であるアセトニトリル／疎水性溶媒（アルコール）であるブタノールの混合溶媒中に TTBO を溶解させると TTBO のエマルション液滴が生成し、このエマルションが酸化チタン形成（ゾルーゲル反応）のための反応場となった。②ブタノールは TTBO を安定に溶解させるとともに、アセトニトリル／ブタノール混合溶媒が酸化チタン前駆体のゾルーゲル反応速度を抑制し、さらに形成した粒子の分散性に寄与していた。③貴金属ナノ粒子の表面上に吸着した CTAB の親水基（4級アンモニウムイオン）が酸化チタン形成反応において触媒的に作用し、位置選択的な TTBO のゾルーゲル反応を助成した。

これらの知見を基に、金属／半導体ーコア／シェル型複合ナノ粒子の新規創製法のための指針を示す。①非水系親水性溶媒と疎水性溶媒の混合溶媒を用いて金属アルコキシドを有機溶媒中にエマルションとして析出させる溶媒を選択する。②アルコキシドの選択として非水系親水性溶媒（アセトニトリルやプロピレンカーボネートなど）に対する溶解性が極端に低い金属アルコキシドを選択する。

最後に、本研究では、カチオン界面活性剤の触媒的な作用を用いたコア／シェルナノ粒子の新規調製法を新たに見出した。これにより、コア材料としてさまざまな種類（銅や白金など）や形状（ロッドなど）を有する物質を用い、半導体シェル（酸化チタン、酸化亜鉛、ジルコニアなど）でコートした高分散でかつ独立したコア／シェルナノ粒子の調製が可能になるものと示唆され、その応用範囲が広がるものと期待できる。また、新たな機能性を付与した金属／半導体ナノ複合材料の今後の実用化と発展に大きく寄与するものと確信する。

参考文献

- 1) 東京理科大学報, 第 161 号 (2006).
- 2) M. -P. Pileni *et al.*, Chem. Innovation, February 2000, pp.25-33.
- 3) L. Balogh *et al.*, Chem. Innovation, March 2000, pp.19-26.
- 4) 寺西利治, “プラズモンナノ材料の設計と応用技術 3 章”, CMC (2006).
- 5) 戸嶋直樹, “微粒子・粉体の作製と応用 2 章”, CMC (2006).
- 6) 米澤徹監修, “金属ナノ粒子の合成・調製、コントロール技術と応用展開”, 技術情報協会 (2004).
- 7) G. Schmid, “Clusters and Colloids”, VCH, Weinheim (1994).
- 8) 春田正毅, 現代化学, 5 月号, 42 (1998).
- 9) 米澤徹, 戸嶋直樹, 表面, **34**, 426 (1996).
- 10) 小田正明, 表面技術, **47**, 910 (1996).
- 11) S. Ogawa, Y. Hayashi, N. Kobayashi, T. Tokizawa. and A. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, Pt.2, No.3A, L331 (1994).
- 12) 長山智男, 前田智弘, 横山正明, *M&BE 最前線*, **8**, 189 (1997).
- 13) J. Wieser, A. Wokaun and H. Hoffmann, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **76**, 271 (1998)
- 14) Y. Nakao and K. Kaneriyama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 269 (1988).
- 15) 中尾幸道, 高分子, **43**, 852 (1994).
- 16) 小林敏勝, 加茂比呂毅, 化学と工業, **53**, 909 (2000).
- 17) 黒川洋一, 細谷洋介, 表面, **34**, 100 (1996).
- 18) 立間徹, “プラズモンナノ材料の設計と応用技術 7 章”, CMC (2006).
- 19) Y. Tian and T. Tatsuma, *Chem. Commun.*, 1810 (2004).
- 20) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7632 (2005).
- 21) Y. Ohko *et al.*, *Nature Mater.*, **2**, 29 (2003).
- 22) K. Naoi, Y. Ohko and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3664 (2004).
- 23) K. Naoi, Y. Ohko and T. Tatsuma, *Chem. Commun.*, 1288 (2005).
- 24) K. Kawahara, K. Suzuki, Y. Ohko, and T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 3851 (2005).
- 25) 立間徹, 大古善久, “新規クロミック材料の設計・機能・応用 6 章”, CMC (2005).
- 26) H. Shibata, T. Ogura, T. Mukai, T. Ohkubo, H. Sakai and M. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16396 (2005).
- 27) M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc. London*, **147**, 145 (1857).
- 28) M. Kerker, *J. Colloid Interface Sci.*, **112**, 302 (1986).

- 29) H. Raether, *Surface Plasmon on Smooth and Rough Surface and on Gratings*. LSPRinger-verlag, Berlin (1998).
- 30) J. C. Maxwell-Garnett, *Phil. Trans.*, **203**, 385 (1904).
- 31) J. C. Maxwell-Garnett, *Phil. Trans.*, **205**, 237 (1906).
- 32) G. Mie, *Ann. Physik.*, **25**, 377 (1908).
- 33) T. Sato, Y. Yonezawa, and H. Hada, *Nippon Shashin Gakkaishi*, **51**, 122 (1988).
- 34) J. H. Fendler and I. Dékány eds., “Nanoparticles in Solids and Solutions”, Kluwer, Dordrecht (1989).
- 35) J. H. Fendler ed., “Nanoparticles and Nanostructured Films”, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- 36) G. Schmid ed., “Nanoparticles”, Wiley-VCH, Weinheim (2004).
- 37) 高分子学会編, “ナノ粒子合成とフォトニクスへの展開”, NTS (2006).
- 38) 石橋秀夫, “プラズモンナノ材料の設計と応用技術 5章”, CMC (2006).
- 39) 特開 2004-124237.
- 40) 特開 2004-99991.
- 41) 戸嶋直樹, “先端材料制御工学”, 槇書店 (1999).
- 42) 戸嶋直樹, “季刊化学総説 42, 無機有機ナノ複合材料”, 学会出版センター (1999).
- 43) 野坂芳雄, 野坂篤子, “入門 光触媒”, 東京図書 (2004).
- 44) 清野学, “酸化チタン 物性と応用技術”, 技報社 (1991).
- 45) N. Heaton, *J. Royal Soc. Arts*, **70**, 1052 (1922).
- 46) N. Heaton, *Chem. Abst.*, **16**, 17458.
- 47) 日本化学会編, “光が関わる触媒化学”, 学会出版センター (1994).
- 48) 窪川裕, 本多健一, 斉藤泰和, “光触媒”, 朝倉書店 (1988).
- 49) 藤嶋昭, 本多健一, 菊池真一, “工業化学雑誌”, **72**, 108 (1969).
- 50) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 51) 金子正夫, “光化学エネルギー変換 基礎と応用”, アイピーシー (1997).
- 52) I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara and K. Takeuchi, *J. Mol. Cat.*, **161**, 205 (2000).
- 53) T. Ihara, M. Miyoshi, M. Ando, S. Sugihara and Y. Iriyama, *J. Mat. Sci.*, **36**, 4201 (2001).
- 54) T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, and S. Sugihara, *Appl. Catal. B: Environmental*, **42**, 403 (2003).
- 55) S. Yin, Q. Zhang, F. Saito, and T. Sato, *Chem. Lett.*, **32**, 358 (2003).
- 56) T. Sano, N. Negisji, K. Koike, K. Takeuchi, and S. Matsuzawa, *J. Mater. Chem.*, **14**, 380 (2004).
- 57) Y. Aita, M. Komatsu, S. Yin, and T. Sato, *J. Sol. Sta. Chem.*, **177**, 3235 (2004).
- 58) S. Yang and L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1803 (2004).

- 59) J. L. Gole, J. D. Stout, C. Burda, Y. Lou, and X. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1230 (2004).
- 60) T. Ohkubo, T. Akita, H. Shibata, S. Niwa, K. Nishiyama, H. Sakai, and M. Abe, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **52**, 489 (2005).
- 61) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
- 62) 大脇健史, 森川健志, 青木恒勇, 旭良司, 多賀康訓, *工業材料*, **507**, 36 (2002).
- 63) T. Ohno, T. Mitsui and M. Matsumura, *Chem. Lett.*, **32**, 364 (2003).
- 64) T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, and K. Asai, *Chem. Lett.*, **32**, 330 (2003).
- 65) H. Irie, Y. Watanabe and K. Hashimoto, *Chem. Lett.*, **32**, 772 (2003).
- 66) T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, T. Mitsui, T. Mitsui, and M. Matsumura, *Appl. Catal. A: General*, **265**, 115 (2004).
- 67) T. Ohno, T. Tsubota, M. Toyofuku, and R. Inaba, *Catal. Lett.*, **98**, 255 (2004).
- 68) T. Tatsuma, S. Saitoh, Y. Ohko and A. Fujishima, *Chem. Mater.*, **13**, 2838 (2001).
- 69) T. Tatsuma, S. Takeda, S. Saitoh, Y. Ohko and A. Fujishima, *Electrochem. Commun.*, **5**, 793 (2003).
- 70) Y. Takahashi, P. Ngaotrakanwivat and T. Tatsuma, *Electrochim. Acta*, **49**, 2025 (2004).
- 71) 佐藤しんり, “図解雑学光触媒”, ナツメ社 (2004).
- 72) K. Sunada, T. Watanabe and K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobio. A*, **156**, 227 (2003).
- 73) R. Wang, *et al.*, *Nature*, **388**, 431 (1997).
- 74) T. Tatsuma and Y. Tian *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **78**, 359 (2005).
- 75) 秋山毅, 山田淳 “プラズモンナノ材料の設計と応用技術 6章”, CMC (2006).
- 76) N. Chandrasekharan, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10851 (2000).
- 77) 福村興介, 今井陽子, 田嶋和夫 第 57 回コロイドおよび界面化学討論会 (2004).
- 78) 高柳真理子, 今井陽子, 田嶋和夫 第 58 回コロイドおよび界面化学討論会 (2005).
- 79) 高柳真理子, 今井陽子, 田嶋和夫 第 59 回コロイドおよび界面化学討論会 (2006).
- 80) 市村國宏 “新規クロミック材料の設計・機能・応用 1 章”, CMC (2005).
- 81) J. Turkevich, G. Garton and P. C. Stevenson, *J. Colloid Sci.*, **9**, 26 (1954).
- 82) K. Uchida, S. Kaneko, S. Omi, C. Hata, H. Tanji, Y. Asahara and J. Ikushima, *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 1236 (1994).
- 83) S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8410 (1999).
- 84) M. Haruta, *Catal. Today*, **36**, 153 (1997).
- 85) T. Yonezawa, H. Matsune and T. Kunitake, *Chem. Mater.*, **11**, 33 (1999).
- 86) P. W. Wuelfing, S. M. Gross, D. T. Miles and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12696 (1998).
- 87) H. S. Kim, J. H. Ryu, B. Jose, B. G. Lee, B. S. Ahn and Y. S. Kang, *Langmuir*, **17**, 5817 (2001).
- 88) E. B. Barmatov, D. A. Pebalk and M. V. Barmatova, *Langmuir*, **20**, 10868 (2004).

- 89) C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M. El-Sayed, *Chem. Rev.*, **105**, 1025 (2005).
- 90) J. Turkevich, P. C. Stevenson and J. Hillier, *Disc. Faraday. Soc.*, **11**, 55 (1951).
- 91) J. Turkevich, *Gold Bull.*, **18**, 86 (1985).
- 92) K. Aika, L. L. Ban, I. Okura, S. Namba and J. Turkevich *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.*, **24**, 54 (1976).
- 93) M. A. Hayat *ed.*, “Colloidal Gold-Principles, Methods, and Applications”, vols 1-3, Academic Press, N. Y. (1989).
- 94) 細川益男監修 “ナノパーティクル・テクノロジー—ナノテクの玉手箱—”, 日刊工業新聞社 (2003).
- 95) B. Sun, D. T. Chiu, *Langmuir*, **20**, 4614 (2004).
- 96) T. Ung, L. M. Liz-Marzan and P. Mulvaney, *Langmuir*, **14**, 3740 (1998).
- 97) V. Salgueirino-Maceira, F. Caruso and L. M. Liz-Marzan, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10990 (2003).
- 98) E. Mine, A. Yamada, Y. Kobayashi, M. Konno and L. M. Liz-Marzan, *J. Colloid Interface Sci.*, **264**, 385 (2003).
- 99) C. Su, C. H. Liao, J. D. Wang, C. M. Chiu and B. Chen, *J. Catal. Today*, **97**, 71 (2004).
- 100) J. Keleher, J. Bashant, N. Heldt, L. Johnson and Y. Li, *J. Microbiology Biotechnology*, **18**, 133 (2002).
- 101) H. M. Sung-Suh, J. R. Choi, H. J. Hah, S. M. Koo and Y. C. Bae, *J. Photochem. Photobiol. A*, **163**, 37 (2004).
- 102) Y. H. Kim, Y. S. Kang and B. G. Jo, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 739 (2004).
- 103) I. Pastoriza-Santos, D. S. Koktysh, A. A. Mamedov, M. Giersig, N. A. Kotov and L. M. Liz-Marzan, *Langmuir*, **16**, 2731 (2000).
- 104) R. T. Tom, A. S. Nair, N. Singh, M. Aslam, C. L. Nagendra, R. Philip, K. Vijayamohan and T. Pradeep, *Langmuir*, **19**, 3439 (2003).
- 105) H. Shibata, H. Mihara, T. Mukai, T. Ogura, H. Kohno, T. Ohkubo, H. Sakai and M. Abe, *Chem. Mater.*, **18**, 2256 (2006).
- 106) M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin and C. J. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1655 (1995).
- 107) Y. Yamanoi, T. Yonezawa, N. Shirahata and H. Nishihara, *Langmuir*, **20**, 1054 (2004).
- 108) T. Yonezawa, H. Matsune and K. Kimizuka, *Adv. Mater.*, **13**, 140 (2001).
- 109) T. Yonezawa, H. Genda and K. Koumoto, *Chem. Lett.*, **32**, 194 (2003).
- 110) 作花済夫 “ゾルーゲル法の科学”, アグネ承風社 (1988).
- 111) 作花済夫 “ゾルーゲルプロセス”, 新材料プロセス”, 化学同人 (1988).
- 112) Oh *et al.*, *マテリアルインテグレーション*, **15**[4], 69 (2002).
- 113) D. V. Leff *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **99**, 7036 (1995).

- 114) M. T. Reetz *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7401 (1994).
- 115) R. H. Doremus, *J. Chem. Phys.*, **42**, 414 (1965).
- 116) P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, M. Giersig and T. Ung, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1259 (2000).
- 117) D. C. Bradley, *Advances in Chemistry Series*, **23**, 10 (1956).
- 118) R. C. Mehrotra, *J. Non-Cryst. Solid*, **100**, 1 (1988).
- 119) 中澄博行, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **68**, 245 (1995).
- 120) R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5705 (1950).
- 121) 西野敦, “抗菌剤の科学”, 工業調査会 (1997).
- 122) 黒川洋一, 鈴木敬一郎 *化学工業*, **49**, 249 (1998).
- 123) 平田寛樹 “プラズモンナノ材料の設計と応用技術 4章”, CMC (2006).
- 124) 新留康郎 “プラズモンナノ材料の設計と応用技術 15章”, CMC (2006).
- 125) K. Esumi, K. Matsuhisa, and K. Torigoe, *Langmuir*, **11**, 3285 (1995).
- 126) J. R. Nikhil *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4065 (2001).
- 127) B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed *Chem. Mater.*, **15**, 1957 (2003).
- 128) T. Teranishi, M. Haga, Y. Shiozawa and M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4237 (2000).
- 129) M. Burst, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 (1994).
- 130) D. A. Handley, “History of Colloidal Gold as a Microscopic probe”, in M. A. Hayat *ed.*, “Colloidal Gold”, vol 1, Academic Press, N. Y. (1989).
- 131) 橋本和仁, 藤嶋昭, “図解光触媒のすべて”, 工業調査会 (2003).
- 132) 大谷文章, “イラスト・図解光触媒のしくみがわかる本”, 技術評論社 (2003).
- 133) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也, “光クリーン革命”, シーエムシー (1997).
- 134) 秋山司郎, 埴田博史, “光触媒と関連技術”, 日刊工業新聞社 (2000).
- 135) 野浪亨, “光触媒とアパタイト”, 日刊工業新聞社 (2002).
- 136) 大谷文章, “光触媒標準研究法”, 東京図書 (2005).
- 137) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也, “光触媒のしくみ”, 日本実業出版社 (2000).
- 138) 埴田博史, “トコトンやさしい光触媒の本”, 日刊工業新聞社 (2002).
- 139) 竹内浩士, 指宿堯嗣, “光触媒ビジネス最前線”, 工業調査会 (2001).
- 140) T. Ogihara and N. Mizutani, *Inorg. Mater.*, **3**, 177 (1996).
- 141) T. Ogihara, N. Nakajima, T. Yanagawa, N. Ogata and K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2263 (1991).
- 142) 池田将基, 李 碩根, 篠崎和夫, 水谷惟恭, *セラミックス論文誌*, **100**, 680 (1991).
- 143) 荻原隆, 柳川昭明, 小形信男, 吉田幸吉, 井口真仁, 永田憲史, 小川賢治, *粉体工学* 会誌, **31**, 795 (1994).
- 144) T. Kojima and T. Sugimoto, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 18445 (2008).
- 145) T. Ogihara, T. Yanagawa *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 315 (1993).

- 146) M. Ikeda, S. K. Lee, K. Shinozaki, N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 680 (1992).
- 147) 池本正, 植松敬三, 水谷惟恭, 加藤誠軌, 窯業協会誌, **93**, 1261 (1985).
- 148) 山根正之監著, “ゾル・ゲル法によるガラス・セラミックスの製造技術とその応用”, 応用技術出版 (1989).
- 149) A. B. Hardy, W. E. Rhine, and H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 97 (1993).
- 150) N. Mizutani, M. Ikeda, S. K. Lee, K. Shinozaki and M. Kato, *Seramikkusu Ronbunshi*, **99**, 183 (1991).
- 151) 山田淳, “新規クロミック材料の設計・機能・応用 20章”, CMC (2005).
- 152) Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee and C. R. C. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6661 (1997).
- 153) B. D. Busbee, S. C. Obare and C. J. Murphy, *Adv. Mater.*, **15**, 414 (2003).
- 154) T. K. Sau and C. J. Murphy, *Langmuir*, **20**, 6414 (2004).
- 155) F. Kim, J. H. Song and P. Yong, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14316 (2002).
- 156) Y. Niidome, K. Nishioka, H. Kawasaki and S. Yamada, *Chem. Commun.*, 2376 (2003).
- 157) S.-S. Chang *et al.*, *Langmuir*, **15**, 701 (1999).
- 158) N. R. Jana *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4065 (2001).
- 159) S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10531 (2005).
- 160) K.-S. Lee and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 20331 (2005).
- 161) Y. Okuno, K. Nishioka, A. Kiya, N. Nakashima, A. Ishibashi and Y. Niidome, *Nanoscale*, **2**, 1489 (2010).
- 162) J. Geo, C. M. Bender and C. J. Murphy, *Langmuir*, **19**, 9065 (2003).
- 163) K. Nishioka and Y. Niidome, *Langmuir*, **23**, 10353 (2007).
- 164) Y. Niidome, Y. Nakamura, K. Honda, Y. Akiyama, K. Nishioka, H. Kawasaki and N. Nakashima, *Chem. Comm.*, 1754 (2009).
- 165) N. R. Jana, L. Gearheart and C. J. Murphy, *Adv. Mater.*, **13**, 1389 (2001).
- 166) C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **8**, 1739 (1996).
- 167) F. Giannici, T. Placido, M. L. Curri, M. Striccoli, A. Agostiano and R. Comparelli, *Dalton Trans.*, 10367 (2009).
- 168) Y. Xiang, X. Wu, D. Liu, X. Jiang, W. Chu, Z. Li, Y. Ma, W. Zhou, and S. Xie, *Nano Lett.*, **6**, 2290 (2006).
- 169) A. Sánchez-Iglesias, E. Carbó-Argibay, A. Glaria, B. Rodríguez-González, J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos and L. M. Liz-Marzán, *Chem. Eur. J.* **16**, 5558 (2010).
- 170) Y. Yang, W. Wang, X. Li, W. Chen, N. Fan, C. Zou, X. Chen, X. Xu, L. Zhang, and S. Huang, *Chem. Mater.* **25**, 34 (2013).
- 171) S. Pyne, P. Sarkar, S. Basu, G. P. Sahoo, D. K. Bhui, H. Bar and A. Misra, *J. Nanopart Res.*, **13**, 1759 (2011).
- 172) G. Park, C. Lee, D. Seo and H. Song, *Langmuir*, **28**, 9003 (2012).

- 173) X. Zhang, Y. L. Chen, R. S. Liu, D. P. Tsai, *Rep. Prog. Phys.*, **76**, 046401 (2013).
- 174) S. K. Cushing, J. Li, F. Meng, T. R. Senty, S. Suri, M. Zhi, M. Li, A.D. Bristow and N. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15033 (2012).
- 175) A. Primo, A. Corma and H. Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 886 (2011).
- 176) S. Linic, P. Christopher, D. B. Ingram, *Nat. Mater.*, **10**, 911 (2011).
- 177) H. Zhu, X. Chen, Z. Zheng, X. Ke, E. Jaatinen, J. Zhao, C. Guo, T. Xie and D. Wang, *Chem. Commun.*, 7524 (2009).
- 178) Z. Zheng, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai and M. H. Whangbo, *J. Mater. Chem.*, **21**, 9079 (2011).
- 179) A. Zielinska-Jurek, E. Kowalska, J. W. Sobczak, W. Lisowski, B. Ohtani and A. Zaleska, *Appl. Phys. B*, **101**, 504 (2011).
- 180) E. Kowalska, O. O. P. Mahaney, R. Abe and B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2344 (2010).
- 181) V. Subramanian, E. E. Wolf and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4943 (2004).
- 182) A. Furube, L. Du, K. Hara, R. Katoh and M. Tachiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14852 (2007).
- 183) X. Li, X. Fu and H. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 2809 (2011).
- 184) K. S. Mayya, D. I. Gittins and F. Caruso, *Chem. Mater.*, **13**, 3833 (2001).
- 185) Y. Yu and P. Mulvaney, *Korean J. Chem. Eng.*, **20**, 1176 (2003).
- 186) H.-W. Kwon, Y.-M. Lim, S. K. Tripathy, B.-G. Kim, M.-S. Lee and Y.-T. Yu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 2567 (2007).
- 187) E. Grabowska, A. Zaleska, S. Sorgues, M. Kunst, A. Etcheberry, C. Colbeau-Justin and H. Remita, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 1955 (2013).

論文リスト

主論文を構成する論文

Chapter 2

1. Preparation of Highly Dispersed Core/Shell-type Titania Nanocapsules Containing a Single Ag Nanoparticle

(高分散な銀粒子内包コア／シェル型チタニアナノカプセルの調製)

Hideki Sakai, Takashi Kanda, Hirobumi Shibata, Takahiro Ohkubo, and Masahiko Abe

Journal of the American Chemical Society Vol.128, 4944-4945, 2006.

Chapter 2, 3

2. Preparation of noble metal / titania - core / shell nanoparticles and their optical properties

(貴金属／チタニア-コア／シェルナノ粒子の調製とその光物性)

Takashi Kanda, Kanjiro Torigoe, Hirobumi Shibata, Masahiko Abe and Hideki Sakai

Journal of Japan Society of Colour Material, 2014, in press.

Chapter 4

3. Preparation of gold / titania core-shell nanocomposites with a tunable shell thickness

(シェル厚調整可能な金／チタニア コア-シェルナノ複合体の調製)

Takashi Kanda, Kazuyoshi Komata, Kanjiro Torigoe, Takeshi Endo, Kenichi Sakai, Masahiko Abe and Hideki Sakai

Journal of Oleo Science, 2014, in press.

Chapter 5

4. Preparation of Gold/Silver/Titania Trilayered Nanorods and Their Photocatalytic Activities

(金／銀／チタニア三層ナノロッドの調製とその光触媒活性)

Yoshimasa Horiguchi, Takashi Kanda, Kanjiro Torigoe, Hideki Sakai and Masahiko Abe

Langmuir, doi.org/10.1021/la404370s, 2014, in press. (January 8th web)

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始熱心にご指導、ご鞭撻を賜りました、東京理科大学理工学部工業化学科 酒井秀樹教授、阿部正彦教授に心から感謝の意を表します。

論文審査にあたり、親切なご指導、ご助言を賜りました、東京理科大学理工学部工業化学科 湯浅真教授、有光晃二准教授、物理学科 春山修身教授、機械工学科 上野一郎准教授に心から感謝の意を表します。

本研究のサポートおよびアドバイスを賜りました、東京理科大学理工学部工業化学科 鳥越幹二郎博士、駒田和良氏、山口隼人氏、堀口悦正氏、千葉工業大学工学部生命環境科学科 柴田裕史助教に心から感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、ご配慮を賜りました、Kao USA inc. Americans Research Laboratories Hair Beauty Research Lab Mr. Dave Ferguson、Mr. Keiji Monda、花王株式会社 研究開発部門 開発研究第1セクターヘアケア研究所 飯島誠室長、品質保証本部 品質保証センター 松尾貴史室長に深く感謝の意を表します。

最後に、私の研究活動に終始暖かい激励をしていただいた妻、そして両親には深く感謝しております。

2014年1月
神田 崇