

## ＜研究紹介・自己紹介＞

### 研究項目 A02 公募研究 「ナノ粒子の自己集積による金属複合超格子構造の作製」

研究代表者 岡崎 健一（名古屋大学）

研究項目 A02 公募研究「ナノ粒子の自己集積による金属複合超格子構造の作製」の代表者の岡崎健一です。このたびは、科学研究費補助金新学術領域「電磁メタマテリアル」に参画する機会を与えて頂きまして、誠にありがとうございます。簡単に自己紹介と研究紹介をさせていただきます。



私は現在、名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻に所属しております。本専攻は応用化学分野と物理工

学(材料工学と応用物理学)分野の 8 研究室で構成されており、そのなかでも「化学」、特に電気化学、光化学および材料化学をバックグラウンとした研究室で、金属や半導体のナノ粒子・ナノ複合体の作製およびそれらの機能化(太陽電池、燃料電池をはじめ、発光材料などへの応用)を目指して研究を行っています。

ナノスケールの金属構造体は、局在表面プラズモン共鳴などの興味深い光学特性を示すことが知られています。このような金属ナノ構造体をビルディングブロックとして、テンプレート技術や自己集積を利用するボトムアップ的な手法により、より高次の金属ナノ構造体や周期的に配列した金属構造体を作製し、広い波長領域で光機能を発現させるとともに、これを自在に制御することを目指しています。このような観点に基づいて、これまでに (1) Ag ナノキューブをテンプレートとした位置選択的電気化学析出による Au ナノフレームの作製、(2) イオン液体へのスパッタ蒸着により作製した Au ナノ粒子の自発集積による Au ナノフレームの作製、(3) 溶媒蒸発にともなう粒子の自発集積を利用した Au ナノリングアレイの作製などを行ってきました。

#### (1) Ag ナノキューブをテンプレートに用いる Au ナノフレームの作製

分子の自己組織化により表面を微細パターンニングした Ag ナノキューブをテンプレートに用い、キューブの頂点・稜部分に位置選択的に、Au を電気化学析出することにより、Au フレームと Ag キューブが複合化した新規金属ナノ複合体を作製することに成功した(図 1)<sup>[1]</sup>。さらに、この複合体から Ag キューブのみを酸化溶解して、中空骨格構造である Au ナノフレームの作製にも成功した<sup>[1]</sup>。この方法では、テンプレートサイズによりフレームの長さを、また電析電気量の制御によりフレームの太さを、それぞれ自在に変化させることができることから、近赤外領域にピークを持つ表面プラズモン共鳴バ

ンドの自在な制御が期待される。

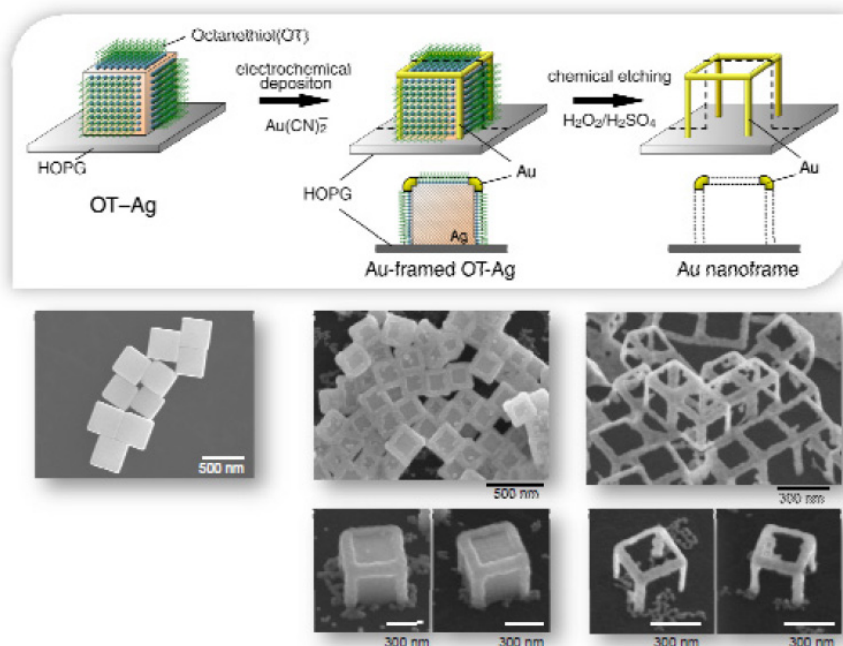


図 1 表面修飾した Ag ナノキューブをテンプレートとする Au ナノフレームの作製。

## (2) Au ナノ粒子の自発集積による Au ナノフレームの作製

当研究グループではこれまでに、蒸気圧の極めて低いイオン液体に対して金属をスパッタ蒸着することにより、ナノサイズの金属および合金微粒子を作製するという、独自のナノ粒子合成法を開発してきた(図2)<sup>[2]</sup>。この方法では、液相化学合成法で必要とされる還元剤や安定化剤を加えなくても、イオン液体中に均一に分散した金属ナノ粒子を作製することができる。このようにして作製した Au ナノ粒子と、金との親和性が異なる二種類の分子で表面を修飾した Ag ナノキューブとを、イオン液体中に分散したのち加熱することにより、Au ナノ粒子が位置選択的に Ag キューブ上に集積して Au-Ag ナノ複合体を形成し、さらにテンプレートを除去することにより、溶液中に均一に分散した Au ナノフレームを作製することに成功した(図3)<sup>[3]</sup>。

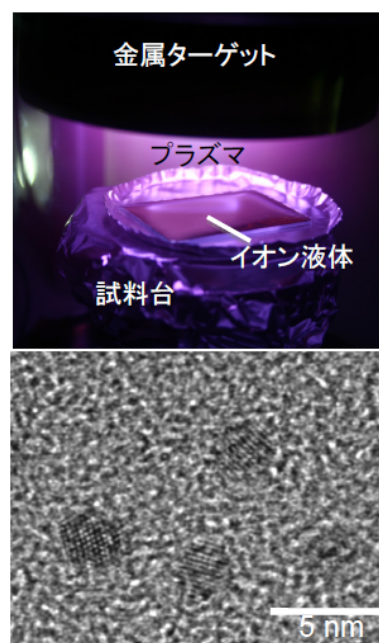


図 2 イオン液体へのスパッタ蒸着による Au ナノ粒子の作製とその TEM 像。

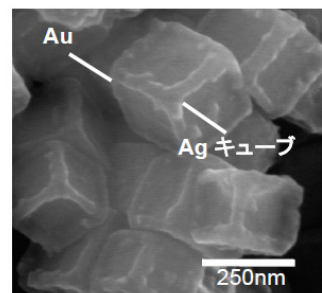
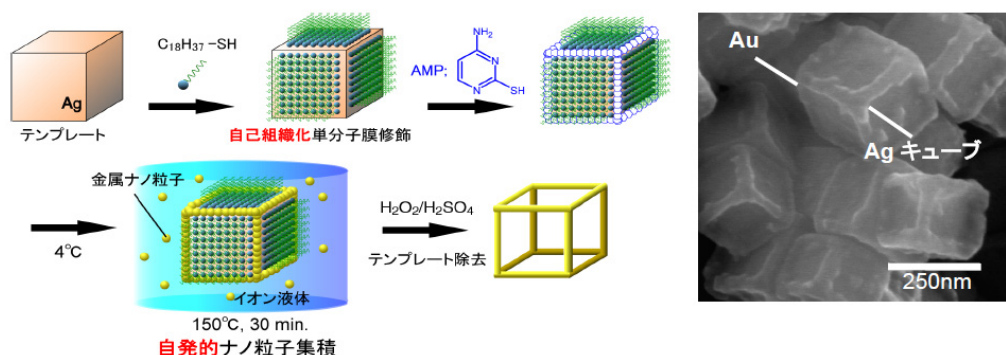


図 3 Au ナノ粒子の自発集積による Au ナノフレームの作製.

### (3) 溶媒蒸発による粒子の自発集積を利用した Au ナノリングアレイの作製

サブマイクロメートルサイズの球状ポリスチレン(PS)と Au ナノ粒子を含む分散液を基板に滴下し静置すると、溶媒蒸発に伴ってポリスチレンの自発的な配列、さらに毛細管現象による Au ナノ粒子の自発集積が進行し、二次元的に配列した Au ナノリングを作製することができる(図 4)。透過型電子顕微鏡による観察から、個々のリングは繋がった1つのリングではなく、ナノサイズのギャップを持つ粒子がリング状に集積した構造であることがわかった(図 4 挿入図)。このようにして形成する Au ナノ粒子のリング状集積体は、用いる粒子の直径や粒子数比を変化することにより、形成するリングの太さや内径を制御することが可能である。この作製方法をうまく改良することにより、周期的に配列したナノリングやスプリットリングの形成に繋がれると期待される。

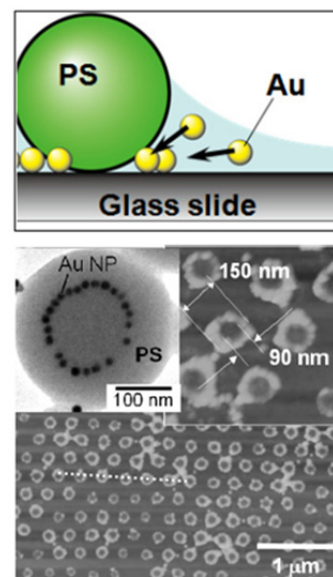


図 4 溶媒蒸発による粒子の自発集積を利用した周期配列 Au ナノリングの作製.

このように、これまで金属ナノ粒子やより高次の金属ナノ構造体の作製を中心に研究を行ってきました。これらの構造をより精密に、より広範囲で二次元/三次元的な周期性をもって作製できるように材料合成技術を発展させていくとともに、メタマテリアルとして機能発現する構造設計を行い、材料合成の観点から本領域の発展に貢献したいと考えています。

#### References

- [1] K. Okazaki et al., *Chem. Commun.*, 2917 (2009).
- [2] T. Torimoto et al., *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 243117 (2006) など.
- [3] K. Okazaki et al., *Chem. Lett.*, **40**, 84 (2011).