研究論文
J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**〔2〕，43–49（2014）

貴金属／チタニアーコア／シェルナノ粒子の調製とその光物性

神田　崇*・鳥越幹二郎*・柴田裕史**・阿部正彦*,***・酒井秀樹*,***,†

*東京理科大学理工学部　千葉県野田市山崎2641（〒278-8510）
**千葉工業大学工学部　千葉県習志野市津田沼2-17-1（〒275-0016）
***東京理科大学総合研究機構　千葉県野田市山崎2641（〒278-8510）
† Corresponding Author, E-mail: hisakai@rs.noda.tus.ac.jp

（2013年12月18日受付，2014年1月17日受理）

要　旨

貴金属ナノ粒子（銀，金）を内包したコア／シェル型チタニアナノ粒子を界面化学的手法により調製した。貴金属ナノ粒子は，セチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）を保護剤として貴金属前駆体（硝酸銀，塩化金酸）を還元剤（ヒドラジン，水素化ホウ素ナトリウム）で還元することにより調製した。貴金属ナノ粒子をコアとして，チタンテトライソプロポキシド（TTIP）のゾルゲル反応により貴金属ナノ粒子の表面で選択的にチタニアを合成した。透過型電子顕微鏡（TEM）観察より，コア／シェル型チタニアナノ粒子は貴金属ナノ粒子をコアとした単独のナノ粒子であることがわかった。また，調製された粒子は，貴金属ナノ粒子特有の表面プラズモン吸収を示し，この吸収を利用した光物性（フォトクロミック特性，可視光応答性光触媒）を発現することがわかった。

キーワード：貴金属ナノ粒子，貴金属／チタニアーコア／シェルナノ粒子，フォトクロミック特性，光触媒特性

1. 緒　言

銀（Ag），金（Au）などの貴金属ナノ粒子は表面プラズモン共鳴（SPR）に起因した特徴的な色調を呈することが知られており[1-3]，またそのサイズや形状に依存して特殊な触媒特性[4,5]や光学特性[6,7]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[8]。しかし，ナノオーダーの貴金属微粒子は，分散安定性が低く，凝集しやすいために，ナノ粒子単独での応用が困難である。そこで，ポリマー[9-11]，界面活性剤[12]やシリカ[13-15]などで貴金属ナノ粒子の表面を被覆す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。これにより，ナノ粒子の凝集を防ぐだけでなく新たな物性を付与できる可能性がある。

一方，チタニア（酸化チタン，TiO_2）は代表的な光触媒材料であり，紫外光領域でその活性を発現する。この光触媒活性を利用し，防臭・防汚・抗菌など多くの分野で応用されている。近年，銀ナノ粒子を析出させたチタニア薄膜にさまざまな波長の単色光を照射することで，銀ナノ粒子がサイズ選択的に溶解と析出を繰り返し，可逆的に色調が変化する多色フォトクロミズムを発現することが報告されている[16,17]。また，銀－チタニア複合体において，チタニアの光励起により生じた励起電子が銀ナノ粒子中へ注入され，その後放電するという可逆的な充電および放電効果を発現することが報告されている[18]。さらに，貴金属ナノ粒子をチタニアに複合化することにより，SPRを利用した可視光下での光触媒能が発現することも報告されている[19]。もし，貴金属ナノ粒子をチタニアで被覆し，独立した貴金属／チタニアーコア／シェルナノ粒子を調製することができれば，貴金属ナノ粒子の分散安定性を向上させる方法として期待できるとともに，フォトクロミズムや可視光に対する光触媒活性能など種々の光学的現象[20-22]が発現し，応用範囲がさらに広がるものと期待される。これまでに貴金属／チタニア複合粒子に関してはいくつかの報告[23-25]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ほとんど検討されてこなかった。

そこで本研究では，カチオン界面活性剤の親水基である四級アンモニウム塩の特性を利用して，チタニアのゾルゲル反応を貴金属ナノ粒子の表面選択的に行うことにより，①高い吸光度を有する銀／チタニアーコア／シェルナノ粒子，②長波長に吸収を有する金／チタニアーコア／シェルナノ粒子を調製し，その光物性を検討することを目的としている。われわれのグループではこれまでに①銀／チタニアーコア／シェルナノ粒子の調製に成功しており，すでに報告している[26]。本論文では，新たに金／チタニアーコア／シェルナノ粒子の調製について検討するとともに，各コア／シェル粒子の光物性（フォトクロミック特性および可視光照射下での光触媒作用）について検討した。

2. 実　験

2.1　試薬

貴金属前駆体として，和光純薬工業㈱製の硝酸銀（$AgNO_3$），テトラクロロ金酸（塩化金酸）四水和物（$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$）を使用した。

還元剤として，和光純薬工業㈱製のヒドラジン一水和物（$H_2NNH_2 \cdot H_2O$），水素化ホウ素（テトラヒドロほう酸）ナトリウム（$NaBH_4$）を使用した。

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（$CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$：CTAB，Aldrich製）を使用した。

チタニア前駆体として和光純薬工業㈱製のチタンテトライソ

© 2014 Journal of the Japan Society of Colour Material