

UV-Vis-NIR 分光法によるナノマテリアル研究

© 2021 John Wiley & Sons Ltd, The Atrium,
Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19
8SQ, UK

顕微鏡検査法 EKB シリーズエディター : Julian
Heath 博士

分光法と分離法 EKB シリーズエディター :
Christina Poggel 博士

目次

- 4 ナノマテリアル入門
- 7 UV-VIS-NIR による特性評価 – 理論と背景
- 17 UV-VIS-NIR による特性評価 – 実践編
- 21 ケーススタディ
- 27 ナノマテリアルの特性評価における共通の課題
- 33 ナノマテリアル研究の未来
- 36 その他の情報





エッセンシャルナレッジブリーフィングについて

エッセンシャルナレッジブリーフィングは、John Wiley & Sons 社から出版されており、分析科学で使用される最新の技術、応用例、機器に関する短いガイドシリーズで構成されている。EKB は毎年改訂・更新されており、各専門分野の重要な開発について理解を深めたい研究者や産業界で働く研究者にとって、不可欠な情報源となっている。様々な電子フォーマットで無料でダウンロードできる EKB シリーズは、www.essentialknowledgebriefings.comから入手できる。

ナノマテリアル入門

ナノマテリアルは、その性質上、目に見えにくい。少なくとも1少なくともひとつの寸法が100ナノメートル（10億分の1メートル）未満であり、球状の粒子や長いナノチューブから、原子や分子1個分の厚さの平板まで様々な形態が含まれる（表1参照）。

その非常に小さなサイズของ材料が、強度、高い電気伝導性、明るい蛍光性、効率的な触媒作用など、多くの有用な特性をもたらし、興味深い存在になっている。ナノマテリアルは、実際のサイズが量子効果の影響を受けるほど小さいことに対して大きな表面積を持

ナノマテリアルの種類		例 ¹	用途	関連する光学特性
金属ナノ粒子		金ナノロッド、銀ナノワイヤー、酸化チタンナノ粒子	光触媒、医療用画像処理・治療、日焼け防止、センサー、ディスプレイ	吸収、散乱
半導体ナノマテリアル		量子ドット、二硫化タングステン、酸化銅 (I)	光触媒、太陽電池、コンピューター、光検出器、ディスプレイ	吸収、蛍光、反射
炭素系ナノマテリアル		カーボンナノチューブ、グラフェン	コンポジット、バッテリー、コンピューター、センサー	吸収、散乱
2D 素材		グラフェン、二セレン化モリブデン、MXene	光触媒、コンピューター、コンポジット、センサー、電磁波シールド	吸収、散乱

1.異なるタイプにまたがるナノマテリアルもある。例えば、グラフェンは炭素系材料であると同時に2D素材でもある。

表1：さまざまな種類のナノマテリアル

つことから、コンピューター、太陽電池、バッテリー、化学製造など様々な分野で活用されている。

ナノマテリアル分析技術

ナノマテリアルは目に見えにくい、光との相互作用によって多くの情報を得られるため、UV-Vis-NIR 分光法は、ナノマテリアルの特性評価において重要な技術となっている。

UV-Vis-NIR 分光法では、試料に光線を照射し、試料の背後に置かれた検出器で試料を透過した光の強度を測定する。ブランク時の光の強さと試料を設置した際に検出器で測定される光の強さの差分が、試料にどれだけ光が吸収されたかを示す。これを紫外線（UV）から可視光線、近赤外線（NIR）までの個々の波長の光について実施することによって吸収スペクトルを作成し、最も効果的に吸収される波長の光を明らかにすることができる。

この分析法は、光触媒、光検出器、太陽電池材料など、光と相互作用するように設計されたナノマテリアルにとって重要な、試料の光学的特性を明らかにするだけでなく、ナノマテリアルのサイズ、形状、組成、電気的特性など、光の吸収に影響を与えうる、さまざまな特性を明らかにすることができる。

しかし、この測定は思った以上に難しい。なぜなら、ナノマテリアルの中には、入射光を吸収するだけでなく、反射や散乱させるものもあり、それによって

検出器に届く光の量も変化するからである。そのため、吸収スペクトルを計算する際には、この反射や散乱の影響を考慮する必要がある。この計算は、最新の UV-Vis-NIR 分光光度計に付属するさまざまなアクセサリを用いて行うことができる。さらに、この反射と散乱に関する情報は、それ自体でも役に立つ。

このような情報を提供することができる UV-Vis-NIR 分光法は、このテクニカルブリーフィングが明らかにするように、透過型電子顕微鏡や誘導結合プラズマ質量分析法と並び、ナノマテリアルの特性評価における標準的かつ広く用いられる技術となっている。

UV-VIS-NIR による特性評価

－ 理論と背景

UV-Vis-NIR 分光法

UV-Vis-NIR 分光法は、他の分光法と同様に物質と電磁波の相互作用を観察する手法であるが、可視光の両側の波長に焦点をあてた分光法である。その名の通り、実際には、紫外線（200 - 400 nm）、可視光線（400 - 800 nm）、近赤外線（800 - 2500 nm）の波長域をカバーする。

透明でない素材はすべて、特定の可視波長を吸収、散乱、反射し、それによって色が決まる。また、特定の紫外線や近赤外線の波長も吸収する。このように、UV-Vis-NIR 分光法は、物質がどのような波長を吸収、散乱、反射するかという光学的性質を判断するために使用することができる。しかしそれ以外にも、この方法は物質の構造、組成、電子的性質など、光学特性に影響を与えるさまざまな特性を調べることができる。

UV-Vis-NIR 分光法は、特定の波長の光を物質に照射し、その背後にある検出器に到達した光の強さ（透過率として知られる）を記録する仕組みである。検出器に記録された強度が元のビームに比べて低下した場合、その波長の光の一部が試料で吸収、反射、または散乱（総称して「消光」という）されたことを意味する。

多くの非反射性試料において、検出器に到達しない光は試料に吸収されることが考えられるため、

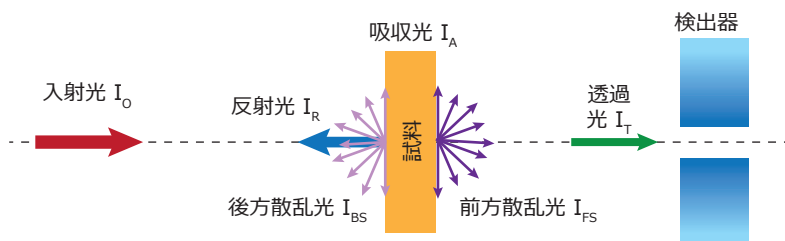


図 1 : UV-Vis-NIR 分光における吸収、反射、散乱、透過

透過率は吸光度に直接関連する。これをさまざまな波長で行うと、吸収スペクトルができ、試料に最も効果的に吸収される波長の光が明らかになる。

しかし、平滑なフィルムや乳液など、光を反射・散乱させる試料では、光の一部が吸収ではなく反射・散乱されてしまうため、同じ仮定は成り立たない（図 1 参照）。吸収と同じように消光が波長によって変化し、同じようなスペクトルが得られることが多いため、これは問題にならない場合もある。しかし多くの場合、研究者たちは、試料によって吸収、反射、散乱される光の量を正確に把握したいと考えており、測定された消光に対するそれぞれの寄与を判断する方法を明らかにしたいと考えるだろう。

ナノマテリアルの特性評価

UV-Vis-NIR 分光法は、薄膜からオイルシェール、DNA に至るまで、固体・液体を問わずさまざまな物質の探索によく用いられている。最近では、金属

ナノ粒子、量子ドットなどの半導体ナノマテリアル、カーボンナノチューブ、およびグラフェンなどの2次元 (2D) 素材など、さまざまなナノマテリアルの研究に有用な技術であることが証明されている。これらのナノマテリアルは通常、何らかの溶媒（多くは水）に分散された状態である。これは、濃縮粉末よりも分散体の方が分析しやすい傾向があるからである。

他の材料と同様に、UV-Vis-NIR 分光法はナノマテリアルの光学特性を調べるだけでなく、それらの光学特性に影響を与える属性（ナノマテリアルではサイズ、形状、安定性など）の特性評価にも使用される。関連する光学的な分光法として蛍光分光法があり、ナノマテリアルに関するさらなる情報を得ることができる。この分析法は、ナノマテリアルが吸収する波長を記録するのではなく、特定のナノマテリアルが元の光を吸収した結果として放出する蛍光量を同様の装置で分析するものである。

ナノマテリアルが紫外線や可視光線の光を吸収する仕組みは、光のエネルギーによって電子が高いエネルギー準位に励起されるからである。ナノマテリアルによっては、近赤外波長も含むこれらの波長光は、構成原子間の結合の振動を誘起して吸収され、ナノマテリアルを発熱させる。特に異なる原子間の結合は異なる近赤外波長で吸収するため、ナノマテリアルの組成に関する情報を明らかにすることができる。

金属ナノ粒子

金属ナノ粒子では、表面に存在する電子のひろがりや紫外線や可視光線が相互作用する。その時、電子はもはや原子に束縛されていないため、ナノ粒子上を自由に動き回ることができる。これらの表面電子はすべて一定の周波数で共振する傾向があり、局在型表面プラズモン共鳴（LSPR）と呼ばれる現象を起こし、似た周波数の光を吸収し、異なる周波数の光を散乱させる。その結果、金属ナノ粒子は、光の吸収によって触媒能力を発揮する光触媒や、特定の波長の光を吸収・反射する透明電極やスマートウィンドウ、タッチスクリーンディスプレイに応用され、開発が盛んに行われている。

ナノ粒子の LSPR 周波数は、ナノ粒子の材質、大きさ、形状など様々な要因で決まる。これらの要因は、光の周波数と波長は反比例の関係にあるため、試料中のナノ粒子が吸収する光の波長を測定することで明らかになるが、そのナノ粒子の光学特性が既知の場合に限られる。また、これらの因子を調整することで、希望する光学特性を持つナノマテリアルを製造することも可能である。

金属ナノ粒子の吸収スペクトルは、最大吸収のピークに向かって上昇するベル型の曲線を取る（図 2 参照）。もし、あるサイズの特定の金属ナノ粒子についてこの最大吸収がわかれば、UV-Vis-NIR 分光法では、ピークの位置から、異なる試料中の同じ種類の金

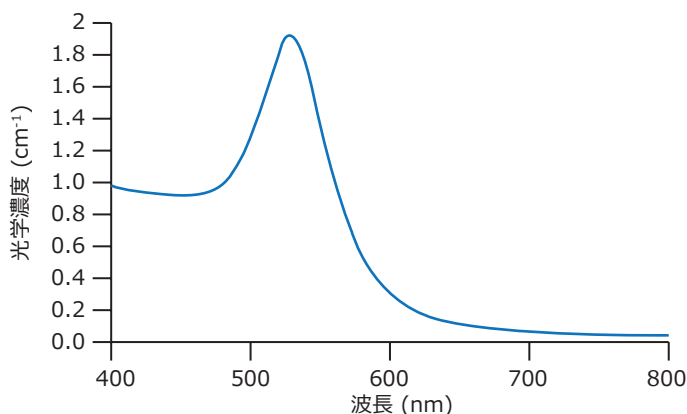


図 2 : 50 nm の金ナノ粒子の吸収スペクトル

属ナノ粒子がサイズが大きい小さいかを判断することができる。これは、小さい金属ナノ粒子がより短い波長の光を吸収するためである。

UV-Vis-NIR 分光法は、金属ナノ粒子の溶液の他の様々な特性も同様に判断することができる。一つは、ナノ粒子の粒径分布である。吸収ピークが狭いということは、溶液中のナノ粒子はすべて同じようなサイズであり、小さな波長のセットを吸収することになるからだ。一方幅広なピークは、ナノ粒子がより多くの波長を吸収するため、粒径範囲が広いことを意味する。

さらに、濃度が高いほどナノ粒子の数が多くなるため、光の吸収量も大きくなり、大きなピークが得られるため、溶媒中のナノ粒子の濃度を知ることができる。また、ナノ粒子の凝集を判定することも可能である。これは、凝集によりはっきりと区別でき

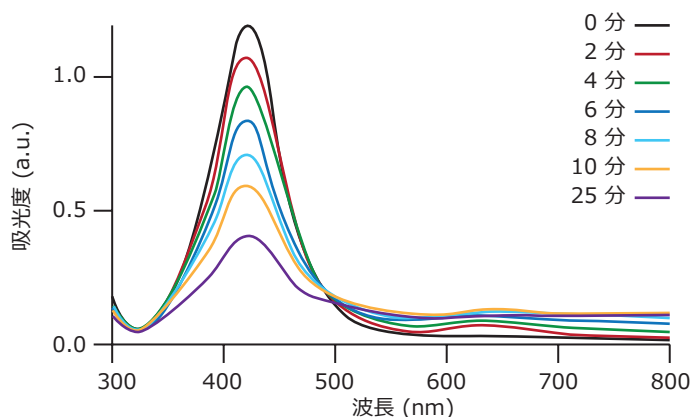


図 3：銀ナノ粒子が、濃厚な塩溶液の添加により、良好な分散状態から凝集状態へ移行する際の吸収スペクトル

るナノ粒子数が減少することで、ピークも減少し、幅広になるためである（図 3 参照）。最後に、ナノ粒子の表面に何らかの分子が結合しているかどうかを判断することができる。これは、LSPR が変化することで吸収される波長が変わり、金属ナノ粒子が結合する分子に対するセンサーとして機能するようになるからである。

研究者たちは、大きさによって異なる色に輝く純金や純銀のナノ粒子から、光触媒として開発されている鉄やチタンベースの複雑なナノ粒子まで、さまざまな金属材料から金属ナノ粒子を合成している。しかし、いずれも金属的な性質を備えるため、LSPR を介して光を吸収するのである。

半導体ナノマテリアル

しかし、他の金属含有ナノマテリアルは、金属というよりむしろ半導体として振る舞う。セレン化カドミウムや硫化亜鉛などのような、量子ドットとして知られている半導体ナノ結晶や、二硫化タングステンのような単層分子で構成される 2D 素材がその例である。これらの材料も同じく電子が高いエネルギー準位に励起されることによって光を吸収するが、LSPR を介さないため、その仕組みは異なる。

正確に述べると、半導体材料中の電子が取りうるエネルギー準位は、低い価電子帯を構成する準位と高い伝導帯を構成する準位の間に大きなギャップがある。これはバンドギャップとして知られている。光は波長が短いほどエネルギーが大きいため、一定以下の波長では、半導体材料中の電子にこのギャップを越え

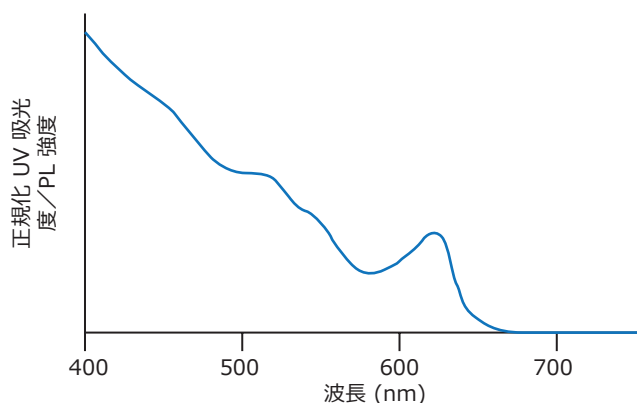


図 4 : セレン化カドミウム量子ドットの吸収スペクトル

るのに十分なエネルギーを与えることができ、価電子帯から伝導帯へと励起する。

UV-Vis-NIR 分光法では、異なる波長の光の吸収を観察することで、その波長が電子を価電子帯から伝導帯に励起するのに十分なエネルギーを持つ時点特定することができる。これは、励起子ピークと呼ばれる吸収スペクトルの明確なピークとして反映される（図 4 参照）。バンドギャップが大きいと電子を励起するために必要なエネルギーが大きくなるため、励起子ピークの波長からバンドギャップの大きさを判断することができる。この知見は、例えば、従来の太陽電池のシリコンに代わる半導体ナノ粒子を開発する際に役立つと考えられる。

量子ドットの場合、このバンドギャップの大きさは量子ドットの大きさに依存し、通常 2 nm から 10 nm の間で変化し、ドットが小さいほどバンドギャップは大きくなる。つまり、より小さなドットはより短い波長の光を吸収することを意味し、このことから UV-Vis-NIR 分光法を使ってドットの大きさを判断することができる。金属ナノ粒子と同様に、UV-Vis-NIR 分光法では、量子ドットの試料のサイズ分布、濃度、凝集、結合分子の存在も測定することができる。

量子ドットでは、伝導帯への励起が不安定なため、電子はすぐに価電子帯に落ち、余分なエネルギーを光子として放出する。このことは、量子ドットはバンドギャ

ップの大きさ、つまり物理的な大きさによって発光する波長が異なるが、その蛍光は常に励起光よりも長い波長（つまり低いエネルギー）であるということを意味する。これは電子がまず振動としてエネルギーを失うことで、伝導帯を構成するさまざまなエネルギー準位を通過して下り、その後光子を放出することでバンドギャップを越えるのである。そのため、それらは蛍光を発する前にすでに励起エネルギーの一部を失っている。

量子ドットは大きさが異なると発光色も異なるため、様々なイメージングやディスプレイへの応用が期待されている。また、蛍光分光分析により、量子ドットが発する光の波長から光学特性に関する追加情報を得ることができ、サイズやバンドギャップの決定に使用することができる。

炭素系ナノマテリアル

カーボンナノチューブやグラフェンなどの炭素系ナノマテリアルは、光を吸収するよりも散乱・反射させる傾向が強いため、UV-Vis-NIR 分光法では分析が難しい傾向にある。しかし、最近の UV-Vis-NIR 分光光度計には、吸収光、散乱光、反射光を区別するためのアクセサリーが用意されているため（問題点と解決策を参照）、それらを利用することで光学特性を調べることが可能である。

その他の特性評価技術

UV-Vis-NIR 分光法は、ナノマテリアルのさまざまな特性を評価するために用いることができるが、研究者の多くはそれを光学特性の探査にのみ用い、特に新規のナノマテリアルにおいて、サイズなどを特性評価する際、他の技術を利用することが多い。その理由の一つは、UV-Vis-NIR 分光法では、サイズが分かっている同一のナノ粒子の吸収スペクトルと比較することでしか、サイズや凝集などの特性を判断できないからである。

透過型電子顕微鏡（TEM）などの技術は、調査対象のナノ粒子について既知な値を知らなくても、その大きさを判断することができる。しかし TEM は、最小限の試料準備で済み、完全に非破壊でありながらも、UV-Vis-NIR 分光法よりも実施が複雑である。

TEM に加えて、ナノ粒子の元素組成を判断するために、UV-Vis-NIR 分光法と誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）を組み合わせることがよくある。ICP-MS は帯電したプラズマで試料中のナノ粒子を構成元素に分解し、それらを質量分析で同定する仕組みで、個々のナノ粒子を解析するのに十分な感度を持つ（詳細は関連論文 *Nanoparticle Analysis Using the Sensitivity of ICP-MS* を参照のこと）。

UV-VIS-NIR による特性評価 – 実践編

UV-Vis-NIR 分光光度計

標準的な UV-Vis-NIR 分光光度計は、光源、光源が発する広い波長範囲から単一の波長を分離するモノクロメーターまたは回折格子、試料室に置かれた試料に光線を導くための光学系、および試料後方の検出器から構成されている（図 5 参照）。

必要な波長をすべてカバーするために、複数の光源を使用することが多い。紫外線の波長には重水素ランプを、可視光の波長にはタングステンランプやハロゲンランプが使用されているが、徐々に、より寿命が長く、すべての波長をカバーできるキセノンランプに置き換わっている。

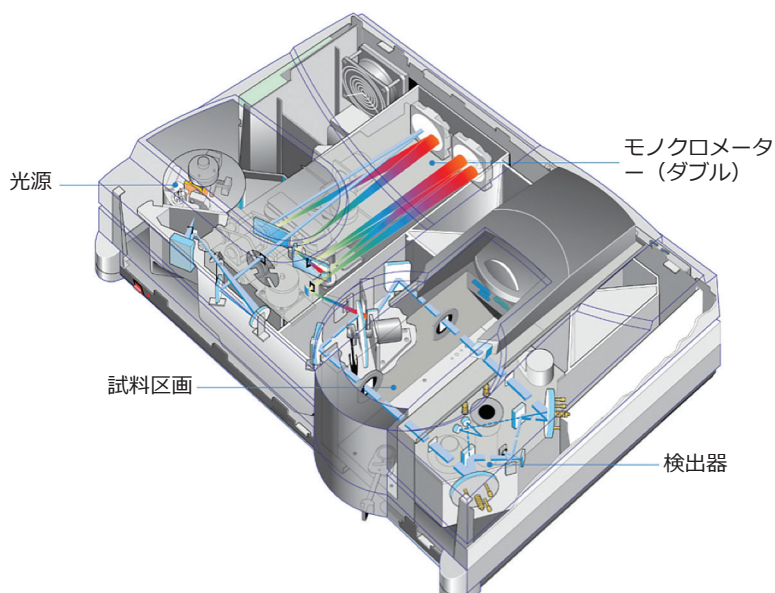


図 5 : UV-Vis-NIR 分光光度計の模式図

異なる波長域を研究するために、さまざまな装置が設計されており、200 nm から 900 nm までの紫外・可視域の波長だけを研究するものもあれば、近赤外域まで研究する場合もある。例えば、Agilent は Cary ブランドで様々な分光光度計を製造しており、いずれも紫外波長から始まり、可視波長を過ぎた 900 nm から近赤外域に入った波長の 3300 nm まで様々な波長域に及ぶ製品がある。

検出器にはインジウムガリウム砒素 (InGaAs) などの半導体材料を使い、当たった光を電流に変換し、その電流の大きさが光の強さに比例する仕組みになっている。

光学設計

光源からのビームは通常、基準信号を生成するために分割され、2つの異なる経路で送られる (図 5 参照)。これは透明な部分と鏡の部分がある回転円盤を使い、光線を試料にまっすぐ通すことと、反射させて検出器まで別の経路をたどることを交互に繰り返すことで実現できる。このダブルビーム方式は、光源強度や光源のいかなる経時変化、温度などのいかなる環境変化をも考慮したものであり、試料と相互作用するビームから参照ビームによって生成される信号を差し引くことによって実現する。この方式を採用した分光光度計は、ダブルビーム分光光度計と呼ばれている。

ナノマテリアルは通常、溶媒に分散させた状態で、100 μL から 3.5 mL 程度の容量のガラスまたは石英のキュベットに入れて分析される。しかし、この場合、溶媒とキュベットの両方が特定の波長の光を吸収するという問題が生じるため、ナノマテリアルの吸収スペクトルを作成する際にはこの問題を考慮する必要がある。最近の分光光度計では、まず試料を伴わない状態で溶媒とキュベットの基準測定を行い、その後に行う試料の測定からこの基準測定値を差し引くことでこれを行う。

試料の取り扱い

キュベットと溶媒の選択は重要である。なぜなら、両者は吸収カットオフ波長を持つため、それ以下では溶媒やキュベットがすべての光を吸収してしまい、試料による吸収を評価する際に役に立たないからである。水の場合、吸収カット付波長は 180 nm で、短波長の紫外線以外は通過するが、アセトンの場合には 329 nm で、可視光の波長と境界を接することとなり問題となり得る。同様に、ガラスの吸収カットオフ波長は約 300 nm だが、石英の吸収カットオフ波長は 160 nm であり、紫外波長に吸収を持つナノマテリアルの研究には、石英キュベットがより適している。

もちろん、多くの材料は紫外、可視、近赤外の波長の光を吸収するだけでなく、反射や散乱もするため、透過率、ひいては計算上の吸光度に影響を与える

ことは明らかである。この問題はナノマテリアルの研究においては重要である可能性があり、水中に浮遊するナノマテリアルは光を非常によく散乱させるのに対し、小さなナノ粒子は散乱量が少ない傾向があるからである。

幸いなことに、UV-Vis-NIR 分光光度計には、反射や散乱の程度を判定する鏡面反射や拡散反射のアクセサリーが複数用意されている。これらのアクセサリーは、試料の吸収をより正確に測定できるだけでなく、薄膜の分析やスマートウィンドウの材料開発の際などにおいては、反射や散乱の度合い自体も有用な情報となり得るのだ。アクセサリーについては、ナノマテリアルの特性評価における共通の課題の章で詳しく説明する。

ケーススタディ 1: 窒化グラファイトカーボンを用いた水の分解 (Dong-Liang Peng、廈門大学、中国)

電気自動車はようやくガソリン車より優位に立ち始めたかもしれないが、だからといって研究者がその性能向上の努力をやめるわけではない。その一つが、より多くの電気を蓄えることができる優れたバッテリーを開発して、電気自動車が 1 回の充電でより長い距離を走行できるようにすることである。もう一つは、水素などのクリーンな燃料から発電する燃料電池の開発で、これは将来、電池の代わりになり得る。

新しいナノマテリアルは、両方の努力の中心的存在で、廈門大学材料学院の Dong-Liang Peng 教授をはじめとする研究者たちは、これらのナノマテリアルの開発と、UV-Vis-NIR 分光法などの技術による特性評価で充実した研究活動を送っている。

燃料電池に使う水素を製造する最もクリーンな方法は、水を分解することである。これは水に電流を流して電気分解することによって行われるが、よりクリーンな方法は、太陽光のみを動力源として水を分解する光触媒を使う方法である。水素製造に向けた光触媒として多くの可能性を示しているナノマテリアルに、半導体である窒化グラファイトカーボン ($g-C_3N_4$) が挙げられる。

太陽光が $g\text{-C}_3\text{N}_4$ に当たると、物質の電子が伝導帯に励起され、水を分解するためのエネルギーになる。しかし、励起された電子はすぐに価電子帯に落ちてしまい、水を分解する機会を得られないことが多い。そこで Peng のチームは、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を他のナノマテリアルと組み合わせて、これを防ぐための実験を行っている。

最近の研究で彼らは、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ と二セレン化モリブデン (MoSe_2) という、遷移金属ジカルコゲン化合物と呼ばれる 2D 素材の組み合わせに挑戦した。そして得られたナノコンポジットを、TEM、エネルギー分散型 X 線分光法、UV-Vis 分光法などのさまざまな手法で特性評価した。

UV-Vis 分光法によって、彼らはこのナノコンポジットが、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ と同じバンドギャップを持ち（よって同様に水を分解できることを意味する）、420 nm 以上の波長、つまり可視領域の吸収に優れていることを明らかにした。その結果、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 単体よりも速い速度で水から水素を生成することができ、より効果的な光触媒であることが判明した。

Zeng D, Wu P, Ong W-J, et al. Construction of network-like and flower-like 2H-MoSe₂ nanostructures coupled with porous $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for noble-metal-free photocatalytic H₂ evolution under visible light. *Appl Catal, B* 2018; **233**:26–34. (<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.102>)

ケーススタディ 2 : 銅酸化物ナノ粒子の光学特性 (Kathryn Knowles、ロチェスター大学、米国)

ナノマテリアルの光学特性は、その組成、サイズ、形状、電子特性など、さまざまな要因によって影響を受ける。ロチェスター大学の Kathryn Knowles らは、UV-Vis-NIR 分光法を用いて、少なくとも金属ナノ粒子については、表面の酸化状態もこのリストに加えることができることを最近明らかにした。

Knowles らは、さまざまな有機反応に有効な光触媒であることが実証されている酸化銅 (I) (Cu_2O) のナノ粒子について研究を進めており、その内の一つに、二酸化炭素の一酸化炭素への還元研究があった。これは、燃料などの有用な製品に変換する最初のステップとなるものである。金属銅のナノ粒子も有効な光触媒になるが、光の吸収が LSPR を媒介するため、その働きは異なる。一方、 Cu_2O ナノ粒子は半導体であり、LSPR を有さない。

しかし、銅ナノ粒子と Cu_2O ナノ粒子は、酸化と還元を経て、互いに転化することができる。このプロセスでは、純銅のコアを Cu_2O の層で覆ったナノ粒子のようなハイブリッド型も製造可能である。Knowles らは、この酸化と還元の過程で、LSPR に何が起きているのかを明らかにすることに興味を持った。

そこで、いくつかの形態の銅ナノ粒子を合成し、UV-Vis-NIR 分光法でその光学的特性を探った。銅ナノ粒子は、 Cu_2O ナノ粒子を合成した後、窒素にさらして表面の酸化銅種をすべて除去し、そして銅ナノ粒子を合成した後、空気にさらして酸化銅種を含む Cu_2O の表面層を形成させたものである。

Cu_2O ナノ粒子の表面から酸化銅種をすべて除去することで、表面が酸化されていない銅で覆われるため、*LSPR* が形成され、金属銅ナノ粒子上の *LSPR* と同様の波長で光を吸収する。 Cu_2O と酸化銅種で覆われた銅ナノ粒子も *LSPR* を持つが、この *LSPR* は金属銅ナノ粒子上の *LSPR* よりも長く、低エネルギーの波長を吸収することがわかった。

このことは、銅ナノ粒子の表面酸化状態がその光学特性に強い影響を与えることを示しており、光学特性や触媒特性を調整する新しい方法を提供できる可能性がある。

Tariq M, Koch MD, Andrews JW and Knowles KE. Correlation between surface chemistry and optical properties in colloidal Cu_2O nanoparticles. *J Phys Chem C* 2020; **124**:4810–4819. (<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10753>)

ケーススタディ 3 : 透明電極に向けた半導体ナノ粒子 (Enrico Della Gaspera、RMIT 大学、オーストラリア)

一般に、金属を含むナノマテリアルは、金属のように振る舞う (*LSPR* を持つ) か、半導体のように振る舞う (*LSPR* を持たない) かのどちらかである。しかし、研究者達は、金属含有ナノ粒子にガリウムやランタンなどの元素をドーピングすることで、半導体のように振る舞い、*LSPR* も持つが、可視光ではなく *NIR* の波長を吸収する金属含有ナノ粒子を開発することに成功した。

RMIT 大学の Enrico Della Gaspera らは、このようなナノ粒子を次世代の透明電極として開発している。現在、透明電極は主にタッチスクリーンディスプレイに使用されているが、スマートウィンドウや太陽電池にも応用できる可能性がある。タッチパネルの透明電極には、酸化インジウムスズが最も広く使われているが、インジウムよりも安価で、より豊富な元素を利用できる代替材料の探索が行われている。

このような材料には、導電性や可視光線に対する透明性が当然必要だが、スマートウィンドウなどの用途において、理想的には近赤外波長の光を反射または吸収することも必要とされる。そのため、近赤外線の波長と相互作用する *LSPR* を持つ

半導体ナノ粒子の開発に注目が集まっている。

Della Gaspera らは、ガリウムをドーブした酸化亜鉛 (ZnO) ナノ結晶、ランタンをドーブしたスズ酸バリウム (BaSnO_3) ナノ結晶、フッ素をドーブした酸化スズ (SnO_2) ナノ結晶などのナノ粒子をいくつか開発している。ドーパントは、ナノ結晶を構成する元素と結合した後、余剰電子を残し、この余剰電子が *LSPR* を形成する。つまり、ドーピングはナノ結晶に *LSPR* を与えるのである。

ナノ結晶を合成した後、*Della Gaspera* らは、UV-Vis-NIR 分光法でその光学特性を評価した。例えば、フッ素をドーブした SnO_2 ナノ結晶では、バンドギャップにより波長 275 nm 付近に吸収ピークを持ち、近赤外波長 $1,000\text{ nm}$ 付近以上で吸収する *LSPR* も持っていることを、UV-Vis-NIR 分光法を使用して明らかにした。さらに、この *LSPR* はドーブされていない SnO_2 ナノ結晶には存在しないこと、フッ素のドーブ量が多いほど吸収強度が増加することを確認した。

Kendall O, Wainer P, Barrow S, et al. Fluorine-doped tin oxide colloidal nanocrystals. *Nanomaterials* 2020; **10**:863. (<https://doi.org/10.3390/nano10050863>)

ナノマテリアルの特性評価における共通の課題

反射・散乱

標準的に動作として UV-Vis-NIR 分光法では、異なる波長における消光、つまりナノマテリアル試料を通過した光がその背後にある検出器に到達するのを妨げる吸収、反射、散乱の組み合わせを求める(図 1参照)。しかし、研究者達はしばしば、ナノマテリアルの光学特性を完全に評価するためには、吸収、反射、散乱の各特徴を区別することを求める。

さらに複雑な要素として、この反射と散乱にはいくつかの異なる形態があるということである(図 6参照)。例えば、鏡のように表面が平らで光沢のある素材は、

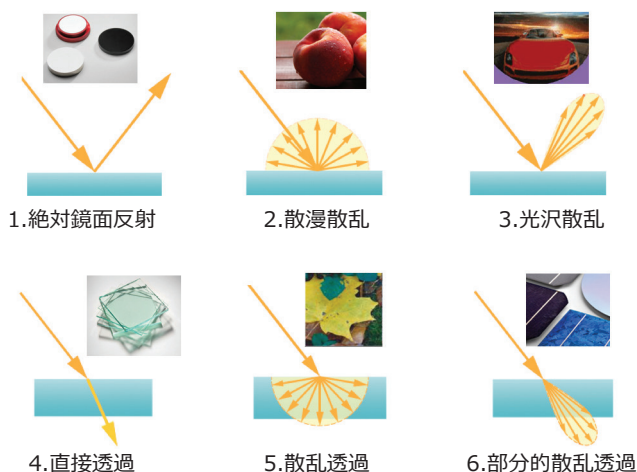


図 6 : 反射、散乱、透過の異なる形態

光線が表面に当たったのと同じ角度で反射する鏡面反射を示す。それに対し、紙のように表面が粗い素材は、光がさまざまな角度で反射する散漫散乱を示す。また、車の磨き上げられた表面のように、光が拡散散乱よりも狭い角度で反射される光沢散乱もある。

このような反射・散乱の多くが、光が物質の表面に当たって反射・散乱して戻ってくるときに起こるが、光が物質を透過して出てくるときにも散乱が起こることがあり、その場合は前方散乱と呼ばれている。ナノマテリアルの試料が特定の波長において透明であれば、光は全く散乱することなく直進して通過し、検出器に到達する。この場合でも、光は空気中とはわずかに異なる速度で試料中を進むため屈折し、光が試料から出る角度と試料に入る角度は異なることになる。

葉のように特定の波長において透明ではなく半透明の素材では、光が素材を通過する際に散乱し、さまざまな角度で出現する。これは散乱透過と呼ばれ、光の一部が検出器から遠ざかるように散乱されることになる。また、狭い範囲の角度で光が出現する部分散乱透過もある。

鏡面反射アクセサリーと拡散反射アクセサリー

UV-Vis-NIR 分光光度計には、反射光や散乱光を測定するためのさまざまなアクセサリーが用意されている。それらを使用するには、試料室に装着する必要がある。鏡面反射アクセサリーは試料の前に置き、入射

する光の角度を変えるために使用する (図 7 参照)。そして試料から生じた鏡面反射を集め、鏡のシステムを使って、試料の周りを回らせて検出器まで導く。

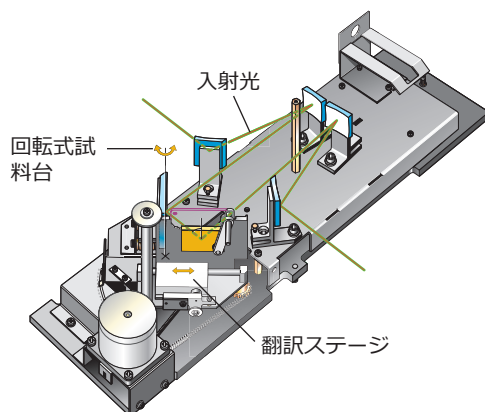


図 7 : 鏡面反射アクセサリー

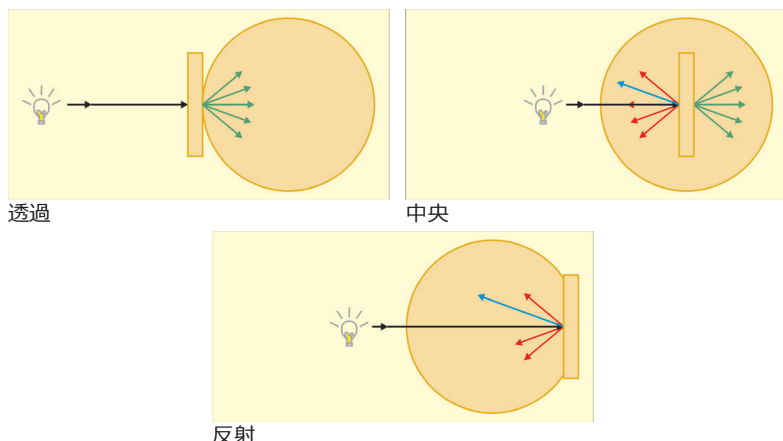
拡散反射アクセサリーは、積分

球の中に独自の検出器を持ち、拡散反射と鏡面反射、散乱透過を検出することができる (図 8 参照)。積分球とは、球体の内側に反射膜を施したもので、球体に入射した光は内面にある検出器に当たるまで反射を繰り返す。



図 8 : 底に検出器がある拡散反射アクセサリーの積分球

試料と球体を様々な配置にすることで、様々な反射・散乱の形態を検出することができる (図 9 参照)。鏡面反射と拡散反射を検出するために、球体の側面に開けられた穴と対向するように試料を置き、反対側の



透過と反射を示した模式図。散乱反射（赤）、鏡面反射（青）、散乱透過（緑）

図 9：反射・散乱を測定するための試料と積分球の異なる配置

第 2 の穴から光を照射して試料に当てる。これにより、試料で反射・後方散乱された光はすべて検出器に向けられる。

直接透過と散乱透過を検出するためには、球体の前に試料を置き、穴を覆うようにする。これにより、透過光と前方散乱光はすべて確実に穴を通過して球体に入り、検出器へと向かう。もしくは、球体の中心に試料を置き、穴から光を当てることもできる。このとき、試料で反射、散乱、透過した光はすべて検出器に向かう。

万能型測定用分光光度計

最近の技術の進歩により、Agilent は幅広い測定タイプを受け入れられる新しいシステムの開発を実現し

た。万能型分光器（Universal Measurement Spectrophotometer, UMS）は、反射光、散乱光、透過光を1台で識別できる。UMS は、試料を試料室の中央に設置し、試料の周囲を自由に移動できる検出器を利用することで、任意の角度で反射・散乱した光を自動的に測定することができる（図 9 参照）。

複数の測定を実施可能なことから、ほとんどの場合、UMS は他のアクセサリーの役割をすべて置き換えることができる。一つのアクセサリーのみを使用するだけで良い点は便利かつ、試料の位置が一定であるため、常に試料の同じ点を通して測定することになり、誤差を最小限に抑えることができる。しかし、広

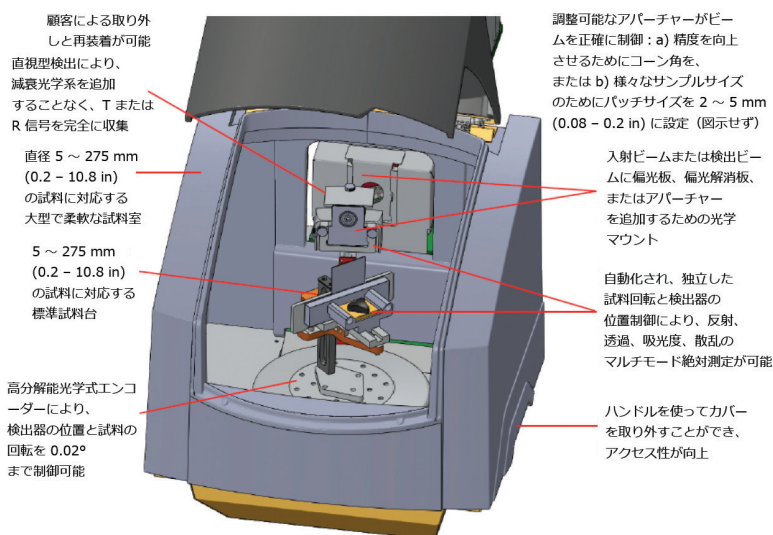


図 10 : Agilent Cary 7000 UMS

い円弧にわたって散乱光を集めるには、やはり拡散反射型アクセサリーの使用が推奨される。

集光の角度制御能により、UMS は拡散散乱や散乱透過を同時に測定する目的よりはむしろ、それぞれの特定の角度でどれだけ光が反射したかを正確に記録し、試料の光学特性に関するより深い知見を得ることができる。これはガラスや薄膜に付着したナノ粒子のような固体試料の分析には適しているが、液体溶媒中のナノ粒子の分散液の分析には、日常的には使用されない。

使用するアクセサリーの種類や使用方法は、測定して求める光学特性によって異なる。反射、散乱、透過、吸収のそれぞれの寄与を個別に判断するには、従来、試料を積分球の前と後ろの両方に置いて、さまざまな鏡面反射アクセサリーと拡散反射アクセサリーを使用する必要があったが、現在は、UMS ですべて行うことができる。拡散・透過散乱に関する角度情報を必要としない場合は、積分球の中に試料を入れ、反射・散乱・透過光を一括して測定することで、正確に吸光度を求めることができる。

ナノマテリアル研究の未来

ナノマテリアル研究

UV-Vis-NIR 分光法は、研究者が新しく開発されたナノマテリアルの特性評価に用いる一連の分析技術の重要な構成要素となっている。また、この分光法は、それらの光学特性を探索する唯一の実用的な選択肢であるだけでなく、材料と光の相互作用によって、材料に関するさまざまな追加情報を明らかにすることができる。TEM や ICP-MS のような一般的な特性評価手法とは異なり、UV-Vis-NIR 分光法は完全に非破壊で、ナノマテリアルを破壊したり、何らかの方法で調整したりする必要なく分析することができる。

その結果、UV-Vis-NIR 分光法は、ナノマテリアル研究の最も刺激的で活発な分野において中心的な役割を果たすようになってきている。例えば、グラフェンや二硫化タングステンなどの遷移金属ジカルコゲナイドなど、異なる2次元材料のスタック（ヘテロ構造）の作成が挙げられる。グラフェン層を積み重ねることでグラファイトが、二硫化タングステン層を積み重ねることでバルクの二硫化タングステンができることに対し、グラフェンと二硫化タングステンの積層は自然界に全く存在しないため、新規かつ興味深い特性を示す可能性がある。

また、有機カチオン、無機カチオン、ヨウ化物、臭化物、塩化物などのハロゲン化物アニオンからなるペロブスカイトと呼ばれる鉱物のナノ結晶という例も

ある。ある種のペロブスカイトは、非常に効果的な光の吸収体および放出体であることが証明されており、太陽電池や発光ダイオードへの応用が検討されている。さらに、ペロブスカイトナノ結晶は、従来の太陽電池の基礎となるシリコンと異なり、溶液中で加工できるため、印刷によって非常に安価に太陽電池を製造できる可能性がある。

ペロブスカイトナノ結晶と同様に、ナノマテリアルの多くは、光触媒、光検出器、携帯電話などの電子機器に使用される光センサーなど、光学特性を生かした用途で開発が進められている。しかし、それ以外にも、新しい電池材料や、スピントロニクスなどの新しいコンピューター技術に向けた材料など、さまざまな用途に開発が進められている。この場合、研究者たちは、光学特性を含むこれらの新規ナノマテリアルの特性の完全な評価を望んでいる。

UV-Vis-NIR 分光法の進歩

最近の UV-Vis-NIR 分光法の技術の進歩は、この点で役立っている。最新のキセノン光源、回折格子、検出器などが、この技術の感度と汎用性を高めている。光源はより広い波長域を発生させ、グレーティング技術はより良い波長選択性をより小さなパッケージで提供し、検出器はより広いダイナミックレンジを検出することに貢献している。さらに、このような進歩の中には、所有コストの削減につながるものもある。最新の

キセノン光源は従来品よりも耐久性が良く、より長く使えるようになっている。

感度や汎用性を高めるだけでなく、分析プロセスをできるだけ自動化することで、メーカーは UV-Vis-NIR 分光光度計をより使いやすくしようと努めている。理想としては、ボタンを押すだけで試料に必要な光学情報を正確かつ確実に測定できる装置である。

UMSは、試料による異なる波長の透過、反射、散乱を、多くの個別測定から成るとはいえ、1回の自動操作で区別して測定できるようにすることで、この目標に近づいている。また、最新の機器に付属するデータ解析ソフトウェアを利用することで、それらがどのように判断される場合であっても、異なる波長の透過率、反射率、散乱率を測定し、そのデータから吸収スペクトルを自動的に算出することができる。

ナノマテリアルの開発範囲とその潜在的な用途が拡大し続けている中、このような技術の進歩により、UV-Vis-NIR 分光法は、ナノマテリアルの特性評価にとって不可欠な技術であり続けることができるだろう。たとえば、それらが非常に見えにくいものであったとしても。

その他の情報

C&EN webinar. Advancing Nanomaterial Research with Optical Spectroscopy. Focus - Wet Chemical Synthesis of Semiconductor Nanomaterials. https://connect.acspubs.org/CENWebinar_Agilent_6_16_20?partnerref=Agilent

Mourdikoudis S, Pallares RM and Thanh NTK. Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale* 2018;10:12871. (<https://doi.org/10.1039/C8NR02278J>)

Nair AK, Mayeen A, Shaji LK, *et al.* Optical Characterization of Nanomaterials. In: *Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies*. Edited by Bhagyaraj SM, Oluwafemi OS, Kalarikkal N and Thomas S. Duxford: Woodhead Publishing, 2018. (<https://www.sciencedirect.com/book/9780081019733/characterization-of-nanomaterials>)

