

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H06120

研究課題名(和文)異方性金属ナノ粒子の配向配列制御による高効率光エネルギー変換場の構築

研究課題名(英文)Formation of highly-efficient photoenergy conversion fields by controlling configuration and orientation of anisotropic metal nanoparticles

研究代表者

高橋 幸奈 (Takahashi, Yukina)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授

研究者番号：10596076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,400,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、金属ナノ粒子の組織化状態をボトムアップ手法で制御することによって、光エネルギーを高効率に利用できる系の構築を目指した。

疎水化手法を確立した従来よりも大粒径の球状金ナノ粒子によって、単層粒子膜を作製することに成功した。粒径によって、単層粒子膜の光学特性を制御できることを明らかにした。また、形状異方性金属ナノ粒子についても同様に疎水化手法を確立し、配向配列や担持密度をある程度制御した単層粒子膜を得ることに成功した。さらに、金属ナノ粒子の光捕集効果を高効率に利用できる系の構築にも成功した。これらの知見は、様々な光反応系において光エネルギー利用の高効率化に寄与すると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題で確立した、金属ナノ粒子の光捕集効果を含む光学特性を制御する技術は、さまざまな光反応系に適用可能である。近赤外光まで利用可能であるため、従来系の光エネルギー利用において高効率化に大きく貢献し得る技術である。

また、デバイスの実現と機構の解明は両輪であるが、本課題の遂行を通して、詳細な機構にまだ諸説があるプラズモン誘起電荷分離の、酸化力発生機構を提案するなど、新規な高効率光エネルギー変換システムの開発にも大いに役立つ知見が得られた。

以上のように、光エネルギーの高効率利用という課題に対して、社会的にも学術的にも大きなインパクトのある

研究成果の概要(英文)：In this study, I engaged to establish the novel and highly-efficient photoenergy conversion systems by controlling plasmonic metal nanoparticles.

First, I developed novel hydrophobization method of gold nanoparticles with larger size than before. I also succeeded in fabrication of monolayer films of the gold nanoparticles. I revealed that the diameter of gold nanoparticles can control their optical properties. Then, I applied the method to anisotropic metal nanoparticles. I also obtained their monolayer films which were controlled with the density and the orientation. Furthermore, I succeeded in the formation of the polymeric dyes located around the nanoparticles appropriately in nanoscale for highly effective photoenergy conversion systems.

These technologies should progress the field of photoenergy conversion systems with high efficiency.

研究分野：光電気化学

キーワード：金属ナノ粒子 局在表面プラズモン共鳴

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの貴金属ナノ粒子は、自由電子の集団振動である局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示し、強い光吸収を示す。光吸収によってナノ粒子表面に入射光に比べて著しく増大した電磁場(=高密度光子)が生じ、表面増強ラマン散乱に実際に応用されている。特に異方性ナノ粒子は、球状ナノ粒子と異なり、大きな電場の増幅が生じる。さらに2つ以上のナノ粒子が数ナノメートルまで接近すると、ナノ粒子のLSPRの双極子同士が共鳴的に増幅し合い、近接したナノ空間にホットサイトと呼ばれる空間が生じる(図1)。そこでは、単独のナノ粒子では実現不可能な数百万倍とも言われる極めて大きな電磁場が生じる。この電磁場を活用することが出来れば、分光応答も数百万倍に増幅することが期待され、超高感度センシングや二光子吸収を活用した、近赤外光のような微弱な光エネルギーを利用した、光反応や熱反応の進行を可能にすることが期待されている。LSPRを効果的にデバイスに応用するには、大面積に渡ってホットサイトを形成する必要がある。そのためには、高度に空間制御されたナノ粒子構造体を創製する技術の確立が不可欠である。現時点で、異方性ナノ粒子が精密に配置された例は、電子線リソグラフィに代表されるトップダウン手法のものしかなく、高コストで、長時間を要する上に、真空プロセスが必要なため小さな面積(5 × 5 mm²など)が主であり、応用は極めて困難である。そこで、大面積で異方性ナノ粒子が精密にかつ能動的に空間配置可能なボトムアップ手法の開発が望まれている。

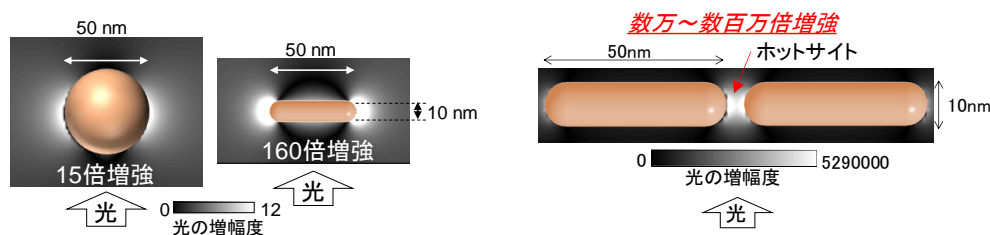


図1 球状または棒状金ナノ粒子の周囲に生じる増強電場(近接場光)による光増強度の比較

2. 研究の目的

特に棒状やプレート状のような形状異方性を持つ、金や銀のナノ粒子に着目し、その組織化状態をボトムアップ手法によって制御することにより、光と分子の相互作用が高効率に生じるナノ空間の精密なデザインを自在に可能にする手法の確立を目指した。ボトムアップの具体的な手法としては、Langmuir-Blodgett(LB)法などを採用した。LB法はそれ単独でもある程度の配向配列(組織化状態)制御は可能であるが、十分ではないため、ジチオールを導入することで、より精密な制御を目指した。ジチオールの導入および、LB法に粒子を適用するための疎水化には、本申請課題に先駆けて開発した、棒状金ナノ粒子の簡便な一段階疎水化反応を利用する(論文投稿中)。形成したホットサイトナノ空間における光捕集効果を理論と実験の両面から解析するとともに、ホットサイトに配置した分子のアップコンバージョンや非線形光反応を、微弱光によって進行可能にし、革新的な光電変換や光熱変換反応の実現を目指した。

3. 研究の方法

本課題は大きく分けて、以下の3つの検討から成り立っている。

- (1) まずは球状ナノ粒子を用い、疎水化法の確立、LB法で製膜する際の最適化を試みた。球状ナノ粒子はクエン酸を保護剤とした親水性のコロイドを、15-100 nmの直径で合成し、これを安定に疎水化する手法を開発し、LB膜を成膜するのに適用した。
- (2) 球状ナノ粒子を用いた検討で得られた知見を活かし、形状異方性を持つ金属ナノ粒子での検討を行った。棒状金ナノ粒子である金ナノロッドや三角形平板上銀ナノ粒子である銀ナノプレートは、市販の水分散コロイドを出発物質とし、疎水化手法を確立した。そののちに、疎水化した形状異方性ナノ粒子を用いて担持密度や配向配列を制御したLB膜の成膜法を検討した、これらの検討を通して、光エネルギーを効果的に利用できる金属ナノ粒子の会合状態について知見を得た。
- (3) また、金属ナノ粒子のLSPRが効果的に利用できるような色素配置を実現する検討も行った。金属ナノ粒子のLSPRに基づく光捕集効果が大きく得られる空間に、効果的に高分子色素を配置する手法の開発を行った。

4. 研究成果

それぞれの検討の成果は以下のとおりである。

(1) 球状金ナノ粒子の疎水化法の確立とLB膜の検討

金ナノ粒子は、単独の粒子では直径50 nm付近のものが、二粒子では直径100 nm付近のものが最もLSPRによる増強度が大きいことが理論計算によって求められている。二次元アレイを形成するLB膜において大粒径のものが適している可能性が高いと推察される。そこで、粒径が大きな球状金ナノ粒子を大量合成する手法を確立した。直径約50 nm程度までの金ナノ粒子を安定に疎水化することに成功した。乾燥保存後も安定に再分散可能であり、大粒径の金ナノ粒子の用途を広めることに成功した。次に、これを用いてLB膜を成膜したところ、いずれの粒径でも単層膜が作製でき、粒径によってLSPRの特性を制御できることを明らかにした(図2) [1]。

その後の検討によって、本手法を改良することによって直径 100 nm まで適用範囲を広げることができることも分かった[論文投稿準備中]。

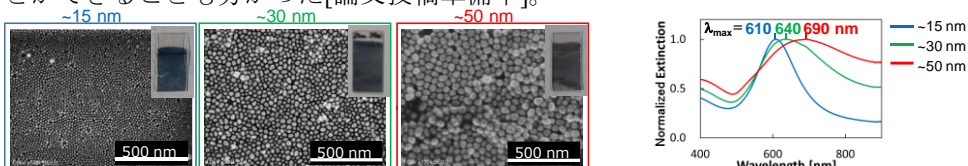


図2 開発した手法で疎水化した金の粒子を用いて LB 法で製膜した金ナノ粒子単層膜の例

(2) 形状異方性金属ナノ粒子を用いた検討

形状異方性金属ナノ粒子である金ナノロッドや銀ナノプレートは、アスペクト比等によって可視から近赤外まで自在に共鳴波長などの光学特性を制御できるなど、球状ナノ粒子には無い特殊な光学的性質を有している。特に近赤外の吸収強度は大きく、近赤外光を有効活用するエネルギー変換デバイス等への応用が期待されている。

そこで、金ナノロッドの保護剤をアルカンチオールで安定に置換する手法を開発した。これによって、LB 法が適用できるようになり、単層膜を作製することに成功した。金ナノロッドにおいては配向制御がある程度実現できた[論文投稿準備中]。

また銀ナノプレートにおいては、高分子で疎水化することにより、同様に LB 法による成膜が可能になり、完全面配向した単層膜を実現することができた。また、基板への転写時の表面圧を制御することによって、完全面配向した銀ナノプレートの担持密度を制御することも明らかにした。効果的な担持方法について、理論計算によっても明らかにした[論文投稿準備中]。

(3) LSPR を効果的に利用可能な色素配置の実現

LSPR によって金属ナノ粒子近傍に生じる近接場光は、光電気化学素子の光電流を増幅したり、色素の蛍光強度を増強できる。しかし、粒子表面では励起状態のクエンチによる減少効果も同時に生じる。これらの効果は、金属ナノ粒子と色素の距離や配置に対する依存性を詳しく解析することで、クエンチを抑えて増強効果を最大限に引き出すことが可能になる。そこで、各パラメータが粒子表面色素の光電流や蛍光の増強効果やクエンチ効果に及ぼす効果を系統的に調べた。

高分子色素と銀ナノ粒子を複合化した系において、色素量や銀ナノ粒子のサイズや形状が蛍光や光電流の増強効果に及ぼす影響を精査し、ナノ粒子が色素励起過程に及ぼす機構を明らかにした。有機薄膜太陽電池に銀ナノ粒子を組み込むことで、光電流が増強される。本課題の検討によって、電子輸送層への銀ナノ粒子の組み込み方によって増強効果が異なることを明らかにした。光活性層付近の電子輸送層に組み込んだ場合は、LSPR に基づく光捕集効果によって有機色素の励起光率が向上することで光電流が増加するのに対し、光活性層から離れた電子輸送層に組み込んだ場合は、導電性の向上や散乱の増加に起因して光電流が増加することを明らかにした[2]。

また、金ナノ粒子の組み込み方が有機薄膜光活性電極の特性に及ぼす効果を検討した。光電流と金ナノ粒子の導入量（密度）との相関を精査した結果、近接場光による光電流増強効果が単層未満の粒子密度で飽和すること、それ以上ではクエンチの効果が支配的となることを明らかにした。このとき、金ナノ粒子-高分子色素間に、膜厚 1 nm 程度のイオン性ポリマー層を導入することが、クエンチの抑制に有効であることも示した[3]。

さらに、金ナノ粒子-酸化チタン複合体で起きるプラズモン誘起電荷分離(PICS)を利用して、近接場光が生じる金ナノ粒子表面のナノ空間に、光の回折限界を超えて、ピロール、フェノール、3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)の空間選択的な光酸化重合に成功した。表面増強ラマン散乱が効果的に観察できることから、LSPR に基づく光捕集効果を効果的に利用できる系を、ナノレベルで実現できたことがわかった(図3)[4]。

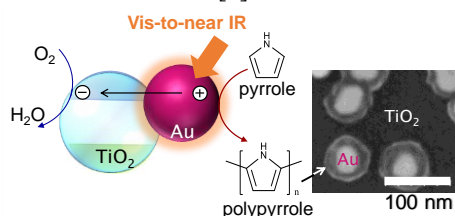


図3 LSPR を効果的に利用できる、空間選択的な光酸化重合の例 (ピロールを用いた場合)

引用文献

- [1] T. Ishida, Y. Tachikiri, T. Sako, Y. Takahashi,* S. Yamada,* *Appl. Surf. Sci.*, **404**, 350 – 356 (2017).
- [2] J. You, Y. Takahashi, K. Leonard, H. Yonemura, S. Yamada,* *J. Photochem. Photobio. A*, **332**, 586 – 594 (2017).
- [3] T. Ishida, M. Katagishi, Y. Takahashi,* S. Yamada,* *Chem. Lett.*, **46**, 1612 – 1615 (2017).
- [4] Y. Takahashi,* Y. Sota, T. Ishida, Y. Furukawa, S. Yamada, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 4202 – 4205 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takuya Ishida, Miho Katagishi, Yukina Takahashi, and Sunao Yamada	4. 巻 46
2. 論文標題 Space Optimization for Utilization of Plasmonic Effect on a P3HT-Gold Nanoparticle Photoelectrode	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1612-1615
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170707	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takuya Ishida, Yuki Tachikiri, Takayuki Sako, Yukina Takahashi, Sunao Yamada	4. 巻 404
2. 論文標題 Structural characterization and plasmonic properties of two-dimensional arrays of hydrophobic large gold nanoparticles fabricated by Langmuir-Blodgett technique	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 350-356
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.304	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 高橋幸奈, 山田 淳	4. 巻 90
2. 論文標題 金属ナノ構造の局在表面プラズモン共鳴を用いた光エネルギー変換	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Colour Material	6. 最初と最後の頁 426-430
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jing You, Yukina Takahashi, Kwati Leonard, Hiroaki Yonemura, Sunao Yamada	4. 巻 332
2. 論文標題 Influence of space arrangement of silver nanoparticles in organic photoelectric conversion devices	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 586-594
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.09.023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Y. Takahashi, Y. Sota, T. Ishida, Y. Furukawa, S. Yamada	4. 巻 124
2. 論文標題 Oxidation Reaction Energy in Photopolymerization Inspired by Plasmon-Induced Charge Separation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4202-4205
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09738	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 高橋幸奈	4. 巻 68
2. 論文標題 ナノスケール光貯蔵・局在化システムの設計、高性能化と分析科学への展開	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 分析化学	6. 最初と最後の頁 777-782
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.68.777	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 高橋幸奈	4. 巻 59
2. 論文標題 プラズモニクナノ粒子の熱的・化学的安定性の制御	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 伝熱	6. 最初と最後の頁 22-26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計26件(うち招待講演 10件/うち国際学会 8件)

1. 発表者名 高橋幸奈, 村山太郎, 新郷翔太, 山田 淳
2. 発表標題 銀ナノ粒子/p型半導体界面での新型プラズモン誘起電荷分離システムの開発
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Takahashi
2. 発表標題 Organization of Silver Nanoplates on a Substrate for Sensing Applications
3. 学会等名 Asian International Symposium - Photochemistry - (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Kimura, T. Murayama, Y. Takahashi
2. 発表標題 Development of plasmon-induced charge separation systems at the interfaces between p-type semiconductors and copper nanostructures
3. 学会等名 International Workshop on Advanced Nanoscience and Nanomaterials 2018 (IWANN2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Murayama, S. Shingo, S. Yamada, Y. Takahashi
2. 発表標題 Development of all-solid-state photoelectric conversion devices based on new type plasmon induced charge separation (PICS) with p-type semiconductors
3. 学会等名 International Workshop on Advanced Nanoscience and Nanomaterials 2018 (IWANN2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村山太郎, 新郷翔太, 山田 淳, 高橋幸奈
2. 発表標題 p型半導体を利用した新型プラズモン誘起電荷分離(PICS)による全固体光電変換デバイスの開発
3. 学会等名 第55回 化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋幸奈, 弥永洋平, 迫敬往, 山田 淳
2. 発表標題 棒状および球状金ナノ粒子の疎水化法と単層粒子膜作製法の開発
3. 学会等名 第78回 分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村山太郎, 越智亮太, 山田 淳, 高橋幸奈
2. 発表標題 銀ナノ粒子を用いた全固体プラズモン誘起電荷分離セル
3. 学会等名 ナノ学会第16回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Takahashi
2. 発表標題 Approaches to Orientation Control of Anisotropic Metal Nanoparticles for Photoelectrochemical and Analytical Applications
3. 学会等名 International Workshop on Advanced Nanoscience and Nanomaterials 2018 (IWANN2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋幸奈
2. 発表標題 ナノ領域光貯蔵・局在化システムの設計、高性能化と分析科学への展開
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋幸奈
2. 発表標題 金属酸化物薄膜が金属ナノ粒子の形状制御に及ぼす効果
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋幸奈
2. 発表標題 金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴を用いた高効率光エネルギー変換デバイスを目指して
3. 学会等名 エネルギー・環境・資源問題の解決に繋がる革新的材料創出に向けた光・量子ビーム応用技術調査専門委員会第3回研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 SOTA, Yusuke; TAKAHASHI, Yukina; YAMADA, Sunao
2. 発表標題 Near-infrared photoreactions with Au-TiO ₂ systems based on plasmon induced charge separation
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 弥永洋平、迫敬往、石田拓也、高橋幸奈、山田 淳
2. 発表標題 疎水性相互作用制御による金ナノ粒子二次元組織化膜の作製と分光特性
3. 学会等名 日本分析化学会第66回年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高橋幸奈, 曾田祐輔, 藤久義幸, 石田拓也, 山田 淳
2. 発表標題 近赤外光を光源としたプラズモン誘起電荷分離に基づく光エネルギー変換システムの検討
3. 学会等名 2017年電気化学秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yukina Takahashi
2. 発表標題 Improvement in Stabilities and Sensitivities of Silver Nanoplates for Practical Sensing Applications
3. 学会等名 ナノ構造・物性 - ナノ機能・応用部会合同シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高橋幸奈, 井手奈都子, 弥永洋平, 山田 淳
2. 発表標題 センシングデバイスへの応用を志向した平板状銀ナノ粒子単粒子膜の作製
3. 学会等名 第77回分析化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高橋幸奈, 弥永洋平, 石田拓也, 山田 淳
2. 発表標題 疎水性金属ナノ粒子を用いたLangmuir-Blodgett膜の作製
3. 学会等名 ナノ学会第17回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋幸奈
2. 発表標題 新型プラズモン誘起電荷分離を利用した全固体光電変換セルの開発
3. 学会等名 第16回プラズモニクスシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村山太郎, 新郷翔太, 山田淳, 高橋幸奈
2. 発表標題 全固体光電変換デバイスによるp型半導体を利用した 新型プラズモン誘起電荷分離(PICS)の評価
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村山太郎, 新郷翔太, 山田 淳, 高橋幸奈
2. 発表標題 Evaluation of plasmon induced charge separation (PICS) with p-type semiconductor for all-solid-state photoelectric cells
3. 学会等名 光化学討論会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Takahashi
2. 発表標題 Plasmonic Properties of Organized Silver Nanoplates on a Substrate for Sensing and Photoelectrical Applications
3. 学会等名 Workshop on Advanced Materials and Devices, Shanghai (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Takahashi
2. 発表標題 Development of optimal design of plasmonic metal nanoparticles for practical application
3. 学会等名 SPIE Conference 11082: Plasmonics: Design, Materials, Fabrication, Characterization, and Applications XVII (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋幸奈
2. 発表標題 金属ナノ粒子の会合状態が局在表面プラズモン共鳴特性に与える効果
3. 学会等名 OCU先端光科学シンポジウムーナノフォトニクスが切り拓く分子運動・化学反応制御の探求ー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Murayama, S. Shingo, S. Yamada, Y. Takahashi
2. 発表標題 Development of all-solid-state photoelectric conversion cells based on new type plasmon induced charge separation (PICS) with p-type semiconductors
3. 学会等名 International Workshop on Advanced Nanoscience and Nanomaterials 2019 (IWANN2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Takahashi
2. 発表標題 Nanosystems of Metals and Semiconductors for Analytical and Photoelectrochemical Applications
3. 学会等名 International Workshop on Advanced Nanoscience and Nanomaterials 2019 (IWANN2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋 幸奈, 村山 太郎, 中野 友里花, 山田 淳
2. 発表標題 金属ナノ粒子/p型半導体界面での新型プラズモン誘起電荷分離を利用した 全固体光電変換セルの開発
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

先生の森 https://www.kyushu-u.ac.jp/ja/university/professor/takahashi.html Yukina TAKAHASHI http://i2cner.kyushu-u.ac.jp/~yukina/
--

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	山田 淳 (Yamada Sunao)		