

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：35403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05564

研究課題名(和文)分光電気化学測定によるプラズモン誘起めっき反応解析

研究課題名(英文) Analysis of plasmon induced plating reaction by spectroelectrochemical measurements

研究代表者

吉川 裕之 (Yoshikawa, Hiroyuki)

広島工業大学・情報学部・准教授

研究者番号：00314378

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：可視光照射により金ナノ粒子を高密度に固定した基板表面に銀ナノ構造が形成されるプラズモン誘起めっき反応のメカニズムの解明や応用研究に取り組んだ。金ナノ粒子/ITO電極を作製し、分光電気化学計測により、光照射によって電極電位がネガティブシフトし、銀イオンの還元電位近傍に達することにより銀が析出する反応メカニズムが明らかになった。電極電位の制御により、銀ナノ構造の作製と消去を繰り返し実施できることも示した。酸化半導体薄膜上に反応を誘起することにも成功し、酸化亜鉛薄膜上では高い導電性を持つ銀ナノ構造が形成されることも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

貴金属ナノ構造のプラズモン共鳴を利用した化学反応について、基礎から応用まで研究が盛んである。本研究では反応メカニズムとともに、反応を定量的に解析するための分光電気化学的な新しいアプローチを示した点においても学術的意義が高く、センサーや光エネルギー変換などへの応用展開にもつながると期待される。また、ガラス基板以外の機能性材料表面への構造形成や、書き換え可能なレーザー微細描画など、プラズモンナノ材料を活用するために有用な新技術を提案することができた。

研究成果の概要(英文)：Mechanism and applications of plasmon induced plating (reduction) reactions, in which silver nanostructures were fabricated on gold-nanoparticle (AuNP) immobilized substrate by visible light irradiation, were investigated. Spectroelectrochemical analysis revealed that the potential of AuNP/ITO electrodes showed shifts in the negative direction toward the silver reduction potential by light irradiation, followed by deposition of silver nanostructures. Controlling the electrode potential, laser microfabrication of silver nanostructures and their electrochemical oxidation to silver ions could be conducted repeatedly. Plasmon induced plating reactions were successfully performed on some oxide semiconductor films and silver nanostructures showed a high electrical conductivity on a zinc oxide film.

研究分野：物理化学，顕微分光，バイオセンシング

キーワード：局在表面プラズモン共鳴 電気化学 レーザー描画 ナノ構造 銀めっき 酸化還元反応 プラズモン誘起還元反応

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

可視光照射により、金ナノ粒子を高密度に固定した基板表面に銀ナノ構造が形成される“プラズモン誘起めっき反応”は、プラズモン特性を有する銀ナノ構造を微細パターンニングでき、光学特性や電気電子特性をサブマイクロオーダーで制御できる革新的なレーザープロセッシング技術として期待できる。[1-2] しかし現状では基板（主にガラス）や金属（銀）が限定され、反応メカニズムについても未解明の点が多いため、本技術をより広い学術・産業に展開するためには、メカニズムの理解を深化させ、他の材料への応用について探索する必要がある。

2. 研究の目的

1) 分光分析、電気化学測定、表面微細構造解析、数値シミュレーション等により、プラズモン誘起めっき反応プロセスや、反応の結果得られる銀ナノ構造について定量的に評価・解析し、反応メカニズムの理解を深化させる。

2) ガラス基板、および半導体など他の基板材料表面に本反応を誘起して、銀ナノ構造を作製するための条件（試薬、レーザー波長、強度、電極電位など）を探索し、実際に得られる構造や物性を評価する。

3. 研究の方法

1) ITO 透明電極上に金ナノ粒子を高密度に固定した金ナノ粒子/ITO 電極を作製し、還元剤（クエン酸）、銀イオン（硝酸銀）を含む溶液内で電気化学測定と、光吸収または反射スペクトル測定を実施する。プラズモンを励起する可視光を電極表面に照射し、開回路電位の変化や、電極電位と反射・吸収スペクトルの関係から、金ナノ粒子と銀イオン、クエン酸の間での電子の授受、さらにそれらの波長依存性について調べる。

2) プラズモン誘起めっき反応で形成される銀ナノ構造の吸収・反射スペクトル、光照射下での金ナノ粒子および銀ナノ構造近傍の光電場分布、局所温度上昇などを数値計算によりシミュレーションする。

3) 酸化チタンや酸化亜鉛などのワイドバンドギャップ半導体薄膜をガラス基板表面に作製し、プラズモン誘起めっき反応を応用して銀ナノ構造-半導体界面の構築、レーザーパターンニングに取り組み。半導体薄膜の作製方法、作製条件と表面微細構造について調べ、金ナノ粒子を半導体薄膜表面に均一かつ高密度に修飾する条件（熱処理温度・時間など）を検討する。得られた銀ナノ構造のサイズ、形状、光学特性、プラズモン特性、導電性について調べ、半導体薄膜の微細構造や物性との関係を示す。

4. 研究成果

1) 透明電極 ITO 上に金薄膜をスパッタし、250 度で 7 時間アニーリングすることにより、表面に金ナノ粒子を固定化した金ナノ粒子/ITO 電極の作製し、数 / の低いシート抵抗と、約 $3 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ の高い金ナノ粒子密度を達成した。この金ナノ粒子/ITO 電極を作用極としてサイクリックボルタメトリーなどの電気化学測定を行い、測定前後で金ナノ粒子の剥離や光学特性の変化が起こらず、高い安定性を有することを確認した。また、従来の金ナノ粒子を固定したガラス基板と同様に、金ナノ粒子/ITO 電極上に反応溶液（硝酸銀 5 mM、クエン酸 60 mM 水溶液）を滴下して、可視光を照射すると、プラズモン誘起めっき反応により銀ナノ構造が形成されることも確認した。

2) 電気化学セル、ポテンショスタット、光照射光学系、マルチチャンネル分光器を統合した分光電気化学測定システムを構築し、サイクリックボルタモグラムと反射スペクトルの同時計測による分光電気化学測定により金ナノ粒子/ITO 電極の電位とプラズモン誘起めっき反応の関係について解析した。

・電解質中にクエン酸ナトリウムを添加し、硝酸銀を添加しない場合、電極電位を -0.2V から 0.7V (vs Hg/Hg₂SO₄) の範囲で変化させると、電位がポジティブ側では長波長側に、ネガティブ側では短波長側にプラズモン共鳴波長が可逆的に変化するエレクトロクロミック反応が見いだされた。波長シフト量は約 24 nm/V と、クエン酸イオンを含まない先行研究の 2 倍以上のシフト量であり、金ナノ粒子の電子密度変化にクエン酸イオンが寄与していると考察した。

・電解質中にクエン酸ナトリウムと硝酸銀を添加した場合、電荷密度の変化に加え、銀の析出・溶出に起因する可逆的な反射スペクトル変化が観測された。電極電位を約 -0.05 V よりもネガテ

イブにすると銀が表面に析出し、約 0.1 V よりもポジティブにすると銀の酸化による溶液中への溶出が起こることを明らかにした (図 1)。

3) 電極電位を自然電位近傍の -0.05 V に規制した状態で光照射しても反応が誘起されず、一方、光未照射において電極電位を約 -0.05 V よりもネガティブにすると銀が表面に析出し、還元電流が急激に増加した。また、自然電位よりも高い 0.3 V に規制した後、開回路状態にして光照射すると、自然電位から光照射を開始した場合に比べて反応 (銀の析出量) が抑制されることが明らかとなった。光照射による銀の析出反応には -0.1 V 付近に存在する銀イオンの還元電位が関係していることが示された。

4) 以上の実験結果を踏まえ、光照射下における開回路電位の時間変化について、光照射直前の電極電位との関係について調べた結果、以下のことが明らかとなった。(図 2) 光照射とともに、電極電位がネガティブにシフトするが、直前の電位が自然電位に近い場合 (図中 ①), 短い照射時間で電極電位が還元電位に達する。直前の電位が自然電位よりも高い場合 (図中 ②), 電位が還元電位に達するまでに長い照射時間が必要であり、銀の析出量も ① に比べ少ない。このように、光照射によって電極電位がネガティブシフトし、銀イオンの還元電位近傍に達することにより銀が析出する反応メカニズムが明らかとなった。

5) 反応後の電極のサイクリックボルタモグラム (CV) を -0.05 V から 0.7 V の範囲で測定し、0 ~ 0.1 V 付近に現れる銀の酸化電流ピークの面積から電極表面に析出していた銀の量 (モル数) および反応の量子収率を定量的に解析した。その結果、LED 照射時間に対して銀の析出量がほぼ線形に増加すること、中心波長 530 nm と 617 nm の LED を照射して反応を誘起した場合、前者の量子収率が約 2 倍高いことなどが示された。金ナノ粒子/ITO 電極の局在表面プラズモン共鳴による吸光度は波長 530 nm よりも波長 617 nm の方が高く、数値シミュレーションからも温度上昇は数度以下と見積もられるため、光吸収に伴う温度上昇が反応の主たる要因ではなく、プラズモン共鳴に伴うホットキャリアの生成が反応に寄与していることが示された。

6) ガラス基板上に作製した酸化チタン、酸化亜鉛薄膜に金ナノ粒子を固定化し、プラズモン誘起めっき反応による銀ナノ構造形成とその物性について調べた。ゾル-ゲル法により作製した酸化チタンおよび酸化亜鉛薄膜を用いた場合、従来のガラス基板より前者で 1 桁程度、後者では 4 桁程度低いシート抵抗を示し、高い導電性が得られた。低温水熱合成法により作製した酸化亜鉛薄膜を用いた場合、合成温度が 65 °C の基板では、ガラス基板より 2 桁以上低いシート抵抗を示したが、75 °C および 85 °C の基板では導電性が消失した。また、得られた銀ナノ構造の表面増強ラマン散乱 (SERS) 特性を調べた結果、ゾル-ゲル法により作製した酸化亜鉛薄膜が最も高い SERS 増強度を示した。電子顕微鏡観察や EDX 分析の結果、これらの物性の変化は酸化物半導体の表面微細構造に起因すると結論した。このように酸化物半導体薄膜を用いる事により、光学特性やプラズモン特性だけでなく、電気電子物性を制御出来ることを示した。

7) 金ナノ粒子/ITO 電極表面に、プラズモン誘起めっき反応により銀ナノ構造をレーザー微細描画し、電極電位を 0.1 V 以上に掃引すると、銀ナノ構造が酸化され、電極表面から消失した。その後、電位を自然電位付近まで掃引することにより、再度プラズモン誘起めっき反応により銀ナノ構造を構築できることを示した。同じ電極を用いて、このレーザー描画による微細パターンングと消去、再構築を繰り返し実施することに成功した。

< 引用文献 >

- H. Yoshikawa et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 23932 (2016)
- H. Yoshikawa et al., *Analytical Methods*, **11**, 2991-2995 (2019)

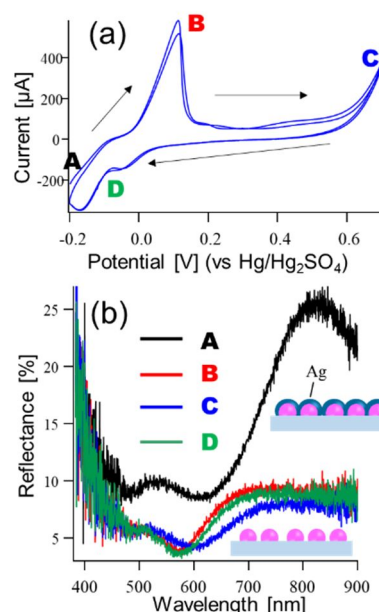


図 1 (a) サイクリックボルタモグラム (b) 反射スペクトル

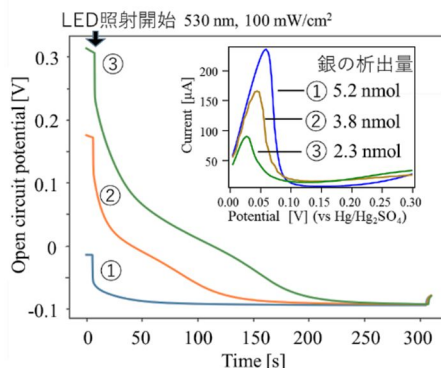


図 2 光照射時の開回路電位の時間変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 吉川裕之、斎藤真人、民谷栄一	4. 巻 52
2. 論文標題 光を利用したPOCT/デジタルヘルス指向のバイオセンサー	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 光化学	6. 最初と最後の頁 60-66
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 オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉川裕之
2. 発表標題 情報技術を利用した分子・バイオセンシングの 実用化展開
3. 学会等名 日本経営システム学会 イノベーション指向データ分析研究部会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉川 裕之、児玉 尚樹、室 太裕、小島 翔太
2. 発表標題 金ナノ粒子電極の電気化学プロセスを利用したプラズモン誘起反応の繰り返し制御
3. 学会等名 日本化学会 第102春季講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉川 裕之、大畑 竜太郎、民谷 栄一
2. 発表標題 金ナノ粒子/ITO電極のエレクトロクロミック現象の分光電気化学測定
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉川 裕之、大畑 竜太郎、民谷 栄一
2. 発表標題 光反応と電気化学反応による金ナノ粒子/ITO電極上への銀ナノ構造の作製と消去
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉川 裕之
2. 発表標題 分子・ナノ物質の計測とその応用
3. 学会等名 計測自動制御学会中国支部 計測制御シンポジウム2022（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関