

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22750059

研究課題名（和文）表面で次元性制御した分子エピタキシャル接合光蓄電応答素子の構築

研究課題名（英文）Creation of photo-responsive devices via dimension-controlled surface

研究代表者

金井塚 勝彦 (KANAIZUKA Katsuhiko)

山形大学・理学部・助教

研究者番号：50457438

研究成果の概要（和文）：

光を電子の流れに変換するデバイスには、光電変換素子や撮像素子が知られているが、その微細化・高効率化は化学のボトムアップにおいて重要な課題である。本プロジェクトでは、二種類の異なる機能性金属錯体を電極上に積み上げ、片方の膜の電子移動反応を他方の膜が制御できるような整流素子の構築に成功した。錯体薄膜の配向評価はSPring-8にて行い、錯体は垂直配向していることが明らかとなった。またこの系を応用した光電流発生システムの構築も可能となり、光で電荷をトラップできるナノスケールのデバイスが作製できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Photovoltaic cells and solid state image sensors have been known as photo-to-current conversion devices. And the precise control of molecular orientation on electrodes is an important factor of bottom-up fabrication processes. In this project the control of electron transfer reaction using two different components films was achieved on electrodes, and also photocurrent conversion systems were constructed. The orientation of molecules was determined by GISAXS measurement at SPring-8, and it have been clarified that molecules are perpendicularly fixed on the electrode.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・無機化学

キーワード：金属錯体化学・自己組織化単分子膜

## 1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまでに酸化還元活性や発光性などの機能性金属錯体を基板上に化学的に固定する研究を行ってきた。この研究の中で、

電極上に1次元カラム構造体を作る研究として、金属錯体をパイ共役で直線状に繋ぎ合わせた鎖が世界最高の長距離電子輸送ワイヤーとなることや電子移動の際に電子は鎖

外に出ず、鎖内のみを流れることを発見した。また、2次元構造体を作製する研究として、フラーレンをパイ共役かつ多点で固定させた膜が世界最高の光電流発生効率を示すことを見出したこれらの研究結果から、電子移動には分子と電極の結合の強さと分子同士のつながり方（集合構造）が重要であることがわかった。しかしながら、金属や酸化物などの「固い」物質ではなく、「柔らかい」機能性分子に関して、構造が精密に制御された「3次元の」配列体の作製に関する研究は世界的に見ても報告が限られており、例えば、基板上での分子配列に関しては Fisher 教授らの報告、結晶上での分子配列に関しては北川教授らの報告があるくらいである。申請者は次元制御配列体に着目した研究を進めている。X線を用いて評価できる高い規則構造体を構築するために超平坦サファイア（0001）を用いて研究を行った。この基板上に種々の銅錯体をボトムアップ法により積層させ、SPring-8 で構造評価を行った結果、この手法を用いることで世界で初めて「結晶性の」有機無機材料を基板上に作製できることを見出した。この成果から、ボトムアップ法を用いて分子1つ1つを基板上に丁寧に積み上げることで、異なる次元構造体を接合すること（例えば2次元錯体上に極薄の絶縁錯体層を挟み1次元錯体と連結させることや3次元構造体をつなぎ合わせたもの、図1）や、任意の空間をもつ次元制御配列体が構築できると考えた。異なる構造体すなわち機能を組み合わせることで従来では不可能であったプロトンの高速移動実現や新規電子移動メカニズムの解明、電子や正孔を求められる蓄電機能、種々の物質分離、他段階での触媒反応を実現できると考えられる。

## 2. 研究の目的

光を電子の流れに変換するデバイスには、光電変換素子や撮像素子が知られているが、その微細化・高効率化は化学のボトムアップにおいて重要な課題である。本プロジェクトでは、分子素子の中で、フォトン認識素子の構築を試みる。見えないものを見えるようにする、「可視化」に関する研究は様々な分野で展開されている。着目する点は、「特定のエネルギーをもつフォトンの色コントラストや電流によって認識すること」である。光に反応する物質は、写真フィルムではヨウ化銀などのハロゲン化銀が使用されており、光

増感作用による還元反応により銀として固定化することが知られている。これは化学反応するため確実に記憶できるものの、繰り返し使用できないという問題点をもつ。本研究では表面で受光性をもつ構造体と、電子ワイヤー性をもつ構造体を結合した異種構造の接合を利用して、フォトントラップが可能となるデバイス創出を目指す。

## 3. 研究の方法

一次元二次元の構造体を組み合わせた次元性制御接合界面を構築することおよび(ii)基底状態と励起状態の電子移動と電荷のトラップを組み合わせたフォトン認識素子を作製することが重要である。そのために、二次元錯体と一次元カラム錯体を電極上で接合する。透明電極（イジウムスズ酸化物）上に酸化電位がポジティブでかつ二次元構造を作製できる金属錯体（例えば中心金属がルテニウムで、イミン系配位子にホスホン酸基をもつもの）を、ジルコニウムを介して積層する。これにより錯体の二次元構造が構築できる。続いて、先の酸化還元電位よりもネガティブな錯体（例えば中心金属がオスmiumで、配位子にピリジル基を有する）を、パラジウムイオンやカドミウムイオンを介して一次元方向に積層する。構造評価はXRD（SPring-8）で行う。この二次元構造体および一次元カラムの接合素子を電気化学および光照射電流（および吸収スペクトル）測定によりフォトン認識素子としての機能評価を行う。

## 4. 研究成果

まず初めに種々のルテニウム錯体を準備し、図1に示すような操作により錯体の自己組織化単分子膜を作製した。この単分子膜の形成は電気化学特性ならびに基板の透過吸収スペクトル測定、原子間力顕微鏡による表面観察により明らかにした。

次に金属イオンの溶液に浸漬させることで錯体表面を活性な状態にし、錯体の溶液に浸漬させることで自己組織化単分子膜の上に、もう1層分の単分子膜を形成した。これらの操作を繰り返し行うことで錯体の多層膜を作製した。この積層に関しても電気化学特性ならびに基板の透過吸収スペクトル測定、原子間力顕微鏡による表面観察により明らかにした。



図1. 二次元錯体の自己組織化単分子膜作製イメージ図

また、これらの積層膜の構造評価は放射光施設SPring-8を使用した。基板に垂直な成分と平行な成分とが確認でき、錯体がきれいに配列していることが示唆された。

次に先の錯体と酸化還元電位の異なる別の錯体を準備し、ヘテロな錯体膜を作製した。錯体を4層以上重ねると整流特性が観測された。図2にヘテロな錯体膜のイメージ図を示す。これらの結果から、電子の流れを一つの方向のみに制御できることが示された。

続いて、光電流発生システムの構築を行った。励起寿命の長い錯体を透明電極上に固定し、電極の裏側から400-600 nmの波長域で光照射を行った。その結果、安定した光電流が発生することがわかった。

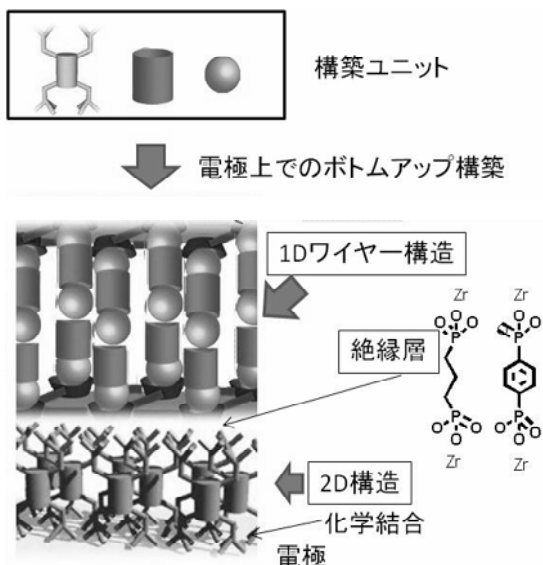


図2. 異種錯体接合界面のイメージ図

以上の2つの結果から、光電流発生システムと整流効果を示す膜とを組み合わせることで、光により発生した電流を片側の膜内部に

トラップさせられることが示された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究員には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

- ① 金井塚勝彦、柳生茂太、梶川あずさ、角田琢克、今宏樹、富樫貴成、宇留間慶麗、石崎学、坂本政臣、栗原正人、Suitable Location to Control Electron Transfer and Gap-mode Plasmon Interactions: Photocurrent Generation from Silver Nanoparticle—Porphyrin Composite Layers、Chemistry Letters、査読有、印刷中
- ② 金井塚勝彦、柳生茂太、石崎学、今宏樹、富樫貴成、坂本政臣、栗原正人、Largely enhanced photocurrent via gap-mode plasmon resonance by a nanocomposite layer of silver nanoparticles and porphyrin derivatives fabricated on an electrode、Applied Physics Letters、査読有、101巻、2012、063103  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4742870>
- ③ 金井塚勝彦、柳生茂太、高橋浩三、石崎学、坂本政臣、栗原正人、Observation of oriented molecular assemblies on ITO surfaces using porphyrin derivatives bearing carboxyl groups and their electrochemical responses、Electrochemistry、査読有、7巻、2012、504-506、

〔学会発表〕(計7件)

- ① 金井塚勝彦、柳生茂太、梶川あずさ、栗原正人、坂本政臣、銀ナノ粒子—ポルフィリン複合ナノ界面の構築とプラズモン増強光電流応答、日本化学会第93回春季年会、2013年3月25日、立命館大学
- ② 柳生茂太、石崎学、金井塚勝彦、栗原正人、坂本政臣、Enhanced Photocurrent Generation of Porphyrin-Ag Nanoparticles Composite Layers on an Electrode、PRiME 2012(第6回日米合同大会)、2012年10月8日、Hawaii Convention Center and the Hilton Hawaiian Village、USA
- ③ 和泉敦、石崎学、金井塚勝彦、栗原正人、坂本政臣、Molecular Assembly of Porphyrin Derivative on a Substrate by Polymerization Reaction and Its Electrochemical Properties、PRiME

2012(第6回日米合同大会)、2012年10月8日、Hawaii Convention Center and the Hilton Hawaiian Village、USA

- ④ 和泉敦、石崎学、金井塚勝彦、栗原正人、坂本政臣、 $\pi$ 共役系分子を用いたナノ界面構造制御、第61回高分子学会、2012年9月20日、名古屋工業大学
- ⑤ 金井塚勝彦、柳生茂太、和泉敦、石崎学、栗原正人、坂本政臣、Construction of photo-responsive devices using functional materials on ITO electrodes、ICCC40、2012年9月9日~9月13日、Valencia Spain
- ⑥ 金井塚勝彦、金属錯体による次元制御ナノ界面の構築と光電気化学特性、錯体化学会第61回討論会(招待講演)、2011年9月17日、岡山理科大学
- ⑦ 金井塚勝彦、Construction of highly oriented metal complex polymers on electrodes using a layer-by-layer fabrication method、Gordon Conference Nanoporous Materials & Their Applications、2011年8月7日、Holderness School in Holderness NH United States

[その他]

ホームページ等

<http://www-kschem0.kj.yamagata-u.ac.jp/~kurihara/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

金井塚 勝彦 (KANAIZUKA Katsuhiko)

山形大学・理学部・助教

研究者番号：50457438