

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750215

研究課題名(和文) 光誘導固体電気化学反応技術の確立

研究課題名(英文) Realization of photo-induced electrochemical reactions in solid states

研究代表者

江本 顕雄 (Emoto, Akira)

独立行政法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・産総研特別研究員

研究者番号：80509662

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円、(間接経費) 630,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フラーレンドープ低分子液晶からなる光導電層と硫化銀層と積層した薄いセル中でのフォトキャリア生成と外部印加電界による積層界面での電気化学反応による生成物について調査した。結果として、炭素化合物による針状結晶と、銀のコアを持つ同じく炭素化合物の針状結晶の生成が確認された。硫化銀層からフォトキャリアによる還元作用で成長した銀結晶を取り囲むようにフラーレンに由来した炭素化合物結晶が成長したと考えられる。一方で、このような界面での反応をより明確に観察するための、メタルコートされた微細構造の開発も行った。以上より、今後、一連の反応を利用したセンシング応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We investigated photo-induced electrochemical reactions in a liquid crystal cell with thin silver-sulfide layer. As a result, two kinds of needle-like crystal formation were observed. One was formed by a carbon compound only. Another was formed by the carbon compound with a silver core. It is expected that the silver core was formed by reduced silver ions generated by photo irradiation, and then the core was surrounded by the carbon compounds, subsequently. We also investigated metal-coated films with fine structure, which is formed by small particles, to observe the electrochemical reaction on the metal surface. It is expected that the metal surface or interface modulation based on the electrochemical reaction is observed in the spectral changes and these will be applied for sensing devices in the future.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：有機電子材料・素子 光導電性材料

1. 研究開始当初の背景

今日、色素増感太陽電池・有機 EL などに代表されるように有機エレクトロニクス分野の発展は目覚ましく、高性能の電子材料が開発・市販されている。光子と電子の間の変換や、電荷の輸送・分離、電流の注入など、用途に応じた材料開発がすすみ、これによる高効率・高性能デバイスが研究されている。

一方で、固体中のイオン等のキャリアを利用したソリッドステイトメモリーやスイッチングデバイスの研究は世界的に発展しており、極めて動的なそれらの振る舞いが解明されてきている。微細加工技術と組み合わせることで、これらの機能性素子を高密度に集積化することができると考えられる。

2. 研究の目的

以上のような背景に基づき、光導電性材料あるいは光起電力材料と個体のイオン伝導体を積層して、光照射に基づくフォトキャリアを利用して、積層界面で電気化学反応を誘起し、物質合成や構造形成に利用することを目的に、本申請の研究課題に取り組んだ。

3. 研究の方法

(1)光電気化学セルの作製

研究対象である光導電層(フラレンドープ低分子液晶)と硫化銀層(約 100nm 厚)の積層構造を透明電極付ガラスとパターン電極付ガラスで挟むサンドウィッチ型のセル(図1)を作製し、外部電界の印加と光照射(532nm レーザ光)を行い、電流測定とセル中の生成物の評価を行った。低分子液晶として 5CB を、フラレンには C60 およびフェニル基の導入された高分散性のもの(PCBM)を用いた。

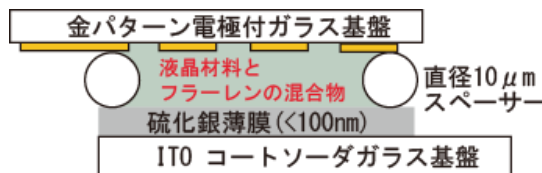


図1 パターン電極付積層セル構造

(2)メタルコート微細構造の作製

サブミクロンスケールの微細構造を、コロイド微粒子をもとにして作製し、これに金属をコートした。このような構造では、表面にわずかな変化が生じると光学スペクトルが大きく変化するため、本研究の積層界面での電気化学的变化の観察に利用できると考えられる。

4. 研究成果

(1)図1に示した積層セルに、12V 程度の直流電界を印加し同時にレーザーによる光照射をおこなった。結果として、図2のように針状結晶の生成が観測された。この結晶成長はセル中のパターン電極の部分で主として生じることから、液晶層内に有機されたキャリ

アが印加電界によって積層界面に移動し、反応生成物を生じたと考えられる。さらに、この生成物の元素分析をおこなったところ、大半はフラレンに由来すると考えられる炭素化合物であることが明らかとなった。

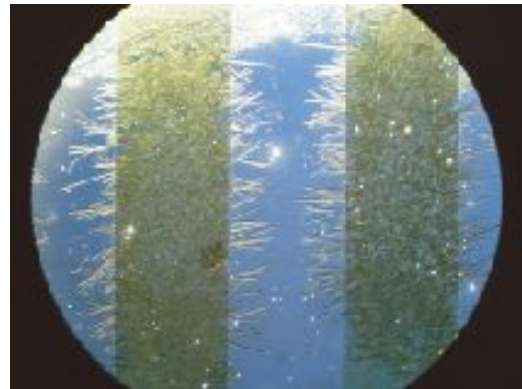


図2 セル中で生じた針状結晶

さらに、小数ではあるが、図3のように、内部に銀のコアを有する針状結晶も存在することが、明らかとなった。

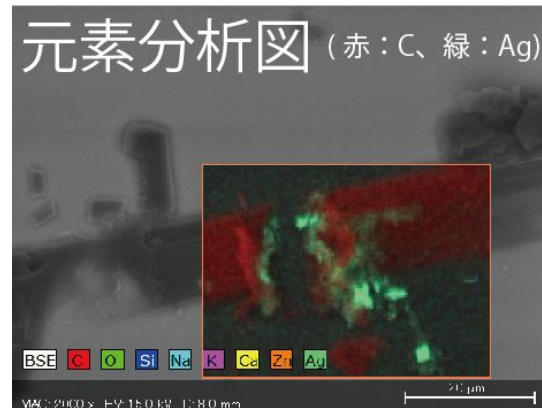


図3 銀コアを有する針状結晶

実験結果から、積層界面に生じたフォトキャリアが硫化銀層中の銀イオンを還元し、これが核となって、炭素針状結晶が生成されることが考えられるため、図3のように針状結晶内部に長い銀のコアを持つ者は極端に少なく、大半が核形成部(結晶根元)以外炭素化合物によって針状結晶を形成していると考えられる。以上のように光照射と電界印加による積層界面での化学反応による結晶生成を観

測することができ、本研究の主題である一連の電気化学反応の描像をより鮮明にとらえることができた。一方で、より詳細なメカニズムの解明には、実時間のその場観察などのアプローチが必要であることも明確になった。

(2)上記の問題を鑑みて、研究期間途中より、より積層界面の変化を鋭敏にとらえる手法を検討することとした。まず、第一には、積層界面での反応を知るために、目的の薄いセル構造に参照電極を導入する検討を行った(図4)。セル構造を工夫することで、対象の電極に着目した電流特性の測定が可能となった。

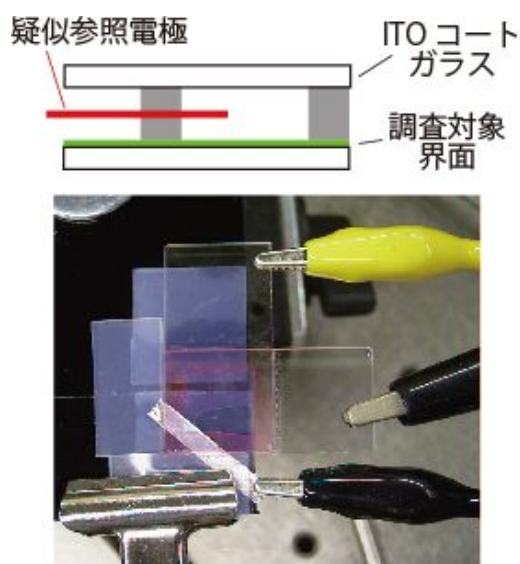


図4 光照射が可能な薄いセル構造への参照電極導入の検討

次に、光学的検出法に注目した。今日、金や銀などの金属を微粒化したり、微細な周期構造にコートしたりすることで、光入射に対して、構造とプラズモン励起に起因した共鳴的光学特性が生じることが広く知られている。現在では、これらを利用した高感度センシングやイメージングの研究が進んでいる。我々はこれらの構造において、金属薄膜表面での変化が、光学スペクトルに鋭敏に反映される点に注目した。本研究のセルでは図1のように積層構造になっているものの、光導電層は薄い液晶層であり、硫化銀層との積層界面を光学的にモニターすることが可能である。光励起されたキャリアと外部印加電界による積層界面での変化を、時間的にパルス的に分光測定して、積層界面での反応の進行をモニターできる可能性がある。以上の予想に基づいて、銀膜表面での変化が光学スペクトルに敏感に反映される構造の探索と開発を行った。種々の微細構造について、調査を行った結果、直径400から500nm程度の球状微粒子のモノレイヤーあるいはそれらの半球状レプリカが有効であることが分か

った。

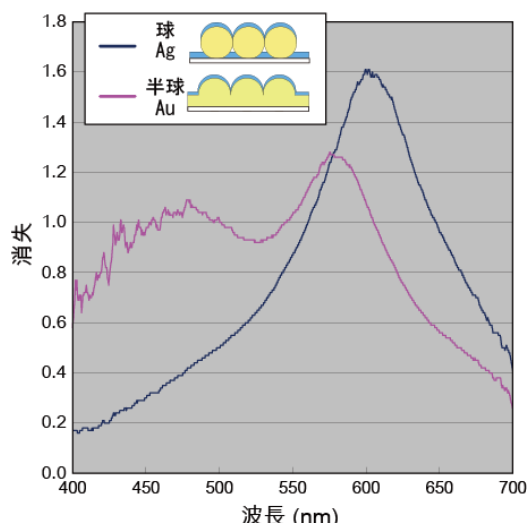


図5 種々メタルコート微細構造における反射配置での消失スペクトル

図5に示すように、特に直径400nmのポリスチレン球の細密状モノレイヤーにおいて、銀層を100nm程度積層した場合、反射光学配置の消失スペクトルにおいて急峻なピークを観測した。表面に光学定数の異なる溶媒を展開すると、単位屈折率変化量($n=1.0$)あたり500nmをこえるピークシフトが長波長側に生じた。

以上のように、(1)にて光導電層と硫化銀層を積層した界面で、反応生成物を確認し元素分析等を行い、興味深い結果を得ることができた。一方で、このような反応の進行をより詳細に観測するために、(2)のように光学スペクトルの変化を利用するアプローチを提案し有力な構造を作製することができた。今後、以上の成果を踏まえて調査を進めることで、光で誘導された電気化学反応とその生成物の応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4件)

- (1) Akira Emoto and Takashi Fukuda, "Tailored assembly of colloidal particles: alternative fabrication of photonic crystal or photonic glass," *Applied Physics Letters*, 査読有, 100, 2012, 131901-1-4.
DOI: 10.1063/1.3698136
- (2) Akira Emoto, Naomi Noguchi, and Takashi Fukuda, "Dichroic reflection in specular direction of Au-coated anisotropic hemispherical structure arrays based on monolayer of subwavelength-scale polystyrene spheres," *Colloids and Surfaces A*, 査読有, 429, 2013, 106-111.
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.04.008

- (3) Akira Emoto, Naomi Noguchi, Tomoko Kobayashi, and Takashi Fukuda, "Fabrication of submicrometer pores with an outer shell using modified poly(vinyl alcohol) and the molecular or particle collection effect," *Langmuir*, 査読有, 29, 2013, 12601-12607.
DOI: 10.1021/la4022068
- (4) Akira Emoto, Tomoko Kobayashi, Naomi Noguchi, and Takashi Fukuda, "Tailoring adhesive forces between poly(dimethylsiloxane) and glass substrates using poly(vinyl alcohol) primers," *Journal of Applied Polymer Science*, 査読有, 131, 2014, 39927-1-7.
DOI: 10.1002/APP.39927

〔学会発表〕(計 3件)

江本顕雄、福田隆史、「水溶性ポリマーを用いたサブミクロン孔構造の作製と応用の検討」, 第60回応用物理学会春季学術講演会、2013年3月28日、(神奈川工科大学)

江本顕雄、福田隆史、「水溶性ポリマーを用いた外殻付孔構造の分子/微粒子捕集効果」, 第74回応用物理学会秋季学術講演会、2013年9月17日、(同志社大学 京田辺キャンパス)

Akira Emoto and Takashi Fukuda, "Fabrication and optical properties of Au-coated anisotropic hemispherical structure arrays," 9th international conference on Optics-Photonics Design & Fabrication, (Feb. 13, 2014), (ODF'14, Itabashi Culture Center, Tokyo)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等 該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江本 顕雄 (Emoto Akira)
独立行政法人産業技術総合研究所・電子光
技術研究部門・産総研特別研究員
研究者番号：80509662

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし