

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810033

研究課題名(和文) 金属ナノ粒子と機能性錯体からなる光電流増強ナノ界面の構築

研究課題名(英文) Construction of nanofilms composed of metal nanoparticles and functional dyes

研究代表者

金井塚 勝彦 (KANAIZUKA, Katsuhiko)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：50457438

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本プロジェクトでは、光吸収した金属微粒子がプラズモン現象を発現することに着目し、その微粒子近傍に生じる増強電場を利用した光電流増強効果の研究を電極上で展開した。本研究では、ポルフィリンやトリスビピリジンルテニウム錯体および8ナノメートル程度の銀ナノ粒子溶液への電極浸漬法を用いることで、化学構造および分子配向の制御された機能性複合ナノ界面を作製し、モルフォロジー、物性評価を行った。銀ナノ粒子とポルフィリン誘導体からなる複合系において、安定したカソード電流が観測された。またルテニウム錯体においても銀ナノ粒子と複合したヘテロ界面が構築できることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：Hybrid films of functional molecules and metal nanoparticles have been considered to be novel photo-functional devices. We have successfully constructed hybrid films of silver nanoparticles and ruthenium polypyridine derivatives on substrates. In order to hybridise them on a surface, a self-assembled monolayer method via chemical bond formation and electro-reductive polymerisation via physical attachment have been employed. These methods have the advantage of convenient and reproducible fabrications of complicated hybrid films. Furthermore, it has been clarified that these hybrid films show unique photo-functional behaviours, such as enhanced photocurrent generation. On the other hand, photocurrent generation efficiency via the photoactive dyes, porphyrins, was strongly enhanced by construction of a nanocomposite structure. The photo-absorption of the porphyrin was significantly influenced by normal and gap-mode plasmon bands.

研究分野：無機化学

キーワード：可視化 ナノ薄膜 光電流 微粒子 複合界面

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

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バイオニクス研究を行ってきた。この研究の中で以下の3プロジェクトについて明らかにしてきた。

(1) 電極上に電子導性の1次元カラム構造体を構築する研究として、ビス(テルピリジン)鉄やコバルトなどの金属錯体を、パイ共役結合を介して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、および電子移動の際に電子はワイヤー外に出ず、ワイヤー内のみを効率よく流れることを発見した。

(2) 2次元構造体を作製する研究として、5つのカルボキシ基を導入したフラーレンを、パイ共役かつ多点で固定させた単分子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いた。

(3) 次元性制御(3次元)配列体に着目した研究を展開した。X線を用いて評価できる高い規則構造体を作製するために超平坦サファイア(0001)を用いた研究では、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(BL13)で構造評価を行っ

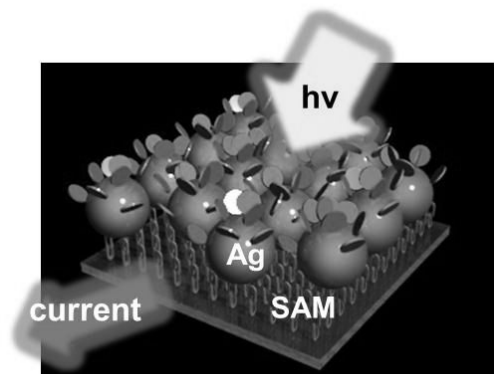


図1. 微粒子-機能性分子複合ナノ界面構築イメージ図. 自己組織化膜(SAM)を介して微粒子(Ag)を固定し、その後色素(コイン)を固定.

た結果、この手法を用いることで世界初となる「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。

最近では、これまで展開してきた「機能性分子によるナノ界面構造制御」に「金属ナノ微粒子」を複合することで、新たな機能すなわち、「増強、二光子吸収、特異な電子状態」の発現を目指し、多機能・高性能電子デバイスの創出を目指している。

金や銀、銅などの金属ナノ粒子は可視光との相互作用によりプラズモンという電場の揺らぎが生じる。このような活性な状態で、金属ナノ粒子の近くに機能性分子が存在するとき、電場の干渉により、分子の電子状態が変化する。その結果、エネルギーや電子移動、二光子吸収など特異な機能が発現することがわかってきた。しかしながらこれらの詳しいメカニズム等はほとんど解明されていない。

そこで申請者は金属ナノ粒子と光機能性分

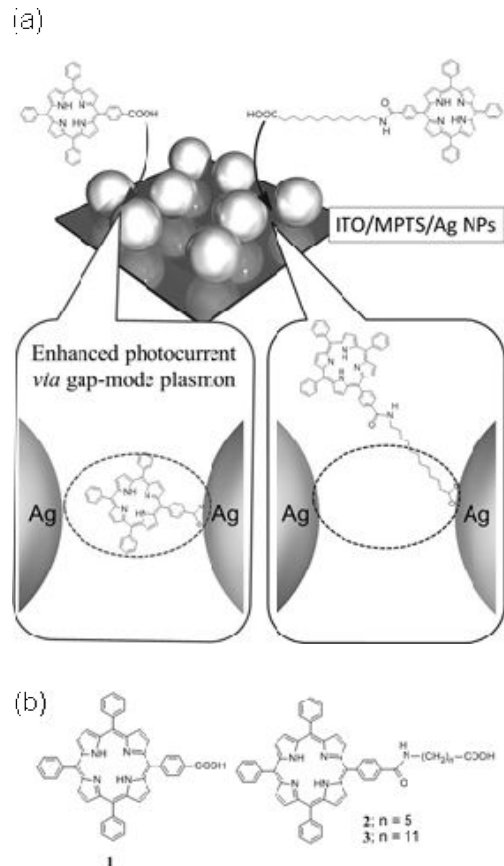


図2. 電極上に固定した微粒子界面におけるポルフィリン誘導体の結合(a)と本研究で使用した分子の構造式(b).

子の接合を様々な角度（例えば結合論的な視点）からとらえることで、どの接合において、物性変化が発現するかを理解したいと考えている。

## 2. 研究の目的

本プロジェクトでは、光吸収した金属微粒子がプラズモン現象を発現することに着目し、その微粒子近傍に生じる増強電場を利用した光電流増強効果の研究を電極上で展開する（図1）。金属微粒子には、プラズモン現象が強く発現することが報告されている10ナノメートル程度の銀を、光電流増強効果の発現の有無は励起状態で安定に存在するポルフィリンおよびポリピリジンルテニウム錯体をターゲットにする。

## 3. 研究の方法

機能性錯体および金属ナノ粒子溶液への電極浸漬法を用いることで、化学構造および分子配向の制御された機能性複合ナノ界面を作製し、モルフォロジー（原子間力顕微鏡：AFM・操作型電子顕微鏡：SEM）、ならびに物性（電気化学・光電気化学・電子スペクトル）評価を行った。

(1) 洗浄した透明電極（ITO）をスルファニルプロピルトリメトキシシラン（SPTS）のメタノール溶液に一定時間含浸させ、その後、洗浄・乾燥させることでチオール残基を有する電極を作製した。続いて、球状の銀ナノ微粒子（10 nm 程度）分散液に含浸法またはディップコート法により、銀ナノ微粒子を電極上に固定した。AFM測定の結果から、銀ナノ微粒子の表面固定化密度を制御できることがわかった。また、電子スペクトル評価から、銀ナノ微粒子の表面密度が高くなると粒子間相互作用によるギャップモードプラズモンが長波長域に出現することもわかった。

(2) 先に作製した固定化密度の異なる種々の銀ナノ微粒子担持電極を用いて、複数のポ

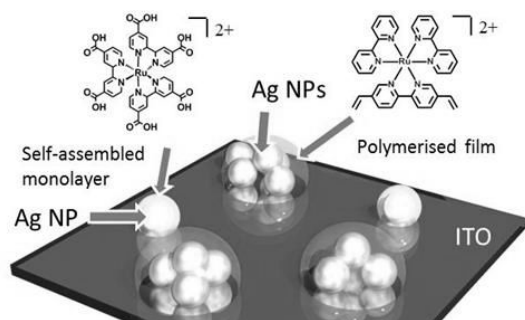


図3. 本研究で用いた2種類のルテニウム錯体の構造式ならびに電極上に固定した銀ナノ微粒子界面におけるそれぞれの錯体の結合イメージ図。

ルフィリンまたはルテニウム錯体を固定化した。

(3) 一連の操作後、分子や微粒子の吸着挙動の評価を吸収スペクトル、電気化学、AFM、SEM測定を行った。

(4) 電子ドナー（アスコルビン酸）またはアクセプター性の犠牲試薬（メチルピロゲン）と、硫酸ナトリウムなどの電解質を含む水または有機溶媒（アセトニトリル）溶液中で光電流測定を行った。電子ドナーを含む溶液中ではアルゴンバブリングにより酸素を除去した系で測定を行った。光照射実験はモノクロメーターを用い、フォトンカウンターにより各波長の光量を測定した。また、電流検出にはポテンシオスタットを用いた。

## 4. 研究成果

ポルフィリンと銀ナノ粒子の結合距離を変化させた場合に、光電流発生効率が距離とどのような関係があるかを調査するために（図2a）、アルキル鎖長の異なる数種類のポルフィリン誘導体（図2b）を合成した。

透明電極上に化学結合を介して末端にチオール基を有する分子を固定化し、その上にアルキルアミンで保護された銀ナノ粒子を固定した。色素が固定された粒子の密度はAFM観察を行い、銀ナノ粒子が電極上に密に配列していることを確認した。また、微粒子間に挟まれるポルフィリン分子の存在確立には、アルキル鎖長が影響している可能性があることも示唆された。

さらにこの銀ナノ粒子表面に、先に合成した複数のポルフィリン誘導体について、カルボキシ基を介して固定した。銀ナノ粒子表面に修飾されたポルフィリン誘導体の存在（ならびに吸着数）は、電子スペクトル（吸光度から算出）と電気化学測定（溶液中でサイクリックボルタンメトリー測定を行い、ポルフィリンの酸化電流面積から分子数を算出）によ

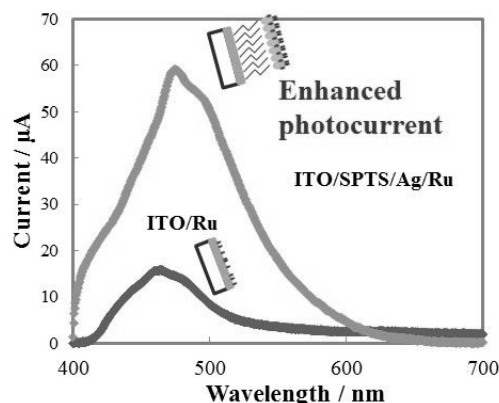


図4. 銀ナノ微粒子の有無によるルテニウム錯体固定膜の光電流アクションスペクトル

り評価した。

これらの銀ナノ粒子とポルフィリン誘導体からなる複合系において、安定したカソード電流が観測され、また、ポルフィリンの吸収スペクトルに由来する光電流波形を示したことから、次のようなメカニズムによる電流発生であることがわかった。すなわち、光照射によりポルフィリンが励起され、続いて

ITO 電極から銀微粒子を介して電流が注入、それと同じタイミングで励起したポルフィリンから溶液中のアクセプターに電子輸送が起こっていると考えられる。

また、微粒子同士の相互作用によるギャップモードプラズモン領域（長波長側）で光電流効率が増強する結果が得られた。

これらの測定をアルキル基の長さの異なるポルフィリンを用いて行った結果、光電流発生効率はアルキル鎖長に大きく依存する結果が得られた。

このことから銀ナノ粒子とポルフィリンはアルキル鎖長の短い分子で連結することが、高効率発電には重要であることがわかった。

またルテニウム錯体においても増強効果が得られるか調査を行った。図3に本実験に使用した2種類のルテニウム錯体の構造式ならびに銀ナノ粒子の固定化イメージ図を示す。ルテニウム錯体では、還元反応を利用して粒子近傍にポリマーを形成するものと、官能基を用いた単層固定の2種類を試みた。電極上への銀ナノ粒子の固定、ルテニウム錯体の固定、モルフォロジーならびに吸着量の評価、光電流発生(増強)特性については、先に記述したポルフィリン誘導体と同様の手順・条件で行った。

その結果、どちらの系においても銀ナノ粒子と色素が複合したヘテロ界面が構築できることを明らかとした。また、図4に照射した光の波長と、観測された電流のプロットを示す。ルテニウム錯体の吸収(metal-to-ligand charge transfer)に基づく光電流が発生していることから、錯体の光吸収が発電のトリガーとなっていることが分かった。また、入射光のフォトン数をカウントし、電流発生効率に換算したプロットから、銀ナノ粒子との複合ナノ界面形成により光電流が大幅に増強されることも明らかとした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

(1) Construction of hybrid films of silver nanoparticles and polypyridine ruthenium complexes on substrates

A. Kajikawa, T. Togashi, Y. Orikasa, B. -B. Cui, Y.-W. Zhong, M. Sakamoto, M. Kurihara, K. Kanaizuka

*Dalton Transactions* 2015. 44, 15244-15249.

DOI: 10.1039/C5DT00563A

(2) Plasmon-assisted photocurrent generation from silver nanoparticle monolayers combined with porphyrins via their different chain-length alkylcarboxylates

T. Kakuta, H. Kon, A. Kajikawa, K. Kanaizuka, S. Yagyū, R. Miyake, M. Ishizaki, K. Uruma, T. Togashi, M. Sakamoto, M. Kurihara

*J. Nanosci. Nanotech.* 2014, 14, 4090-4096

DOI: 10.1166/jnn.2014.8227

〔学会発表〕(計3件)

(1) 「ルテニウム錯体ナノ薄膜の構築とイオン伝導特性」佐藤優介、栗原正人、金井塚勝彦、錯体化学会第65回討論会 2015/9/21~23(奈良女子大学)

(2) 「フタロシアニンナノニードルの界面成長とその光電気化学特性」原田亘、川口拓也、金井塚勝彦、栗原正人 錯体化学会第65回討論会 2015/9/21~23(奈良女子大学)

(3) 「共役系分子集積体の界面ボトムアップ構築と近赤外光電流応答」岡村翔太、栗原正人、金井塚勝彦、日本化学会秋季事業第4回CSJ化学フェスタ 2014、2014/10/14(タワーホール船堀)

〔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・准教授

研究者番号: 50457438