

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2014

課題番号：26620188

研究課題名(和文)局在光電場を駆動力とする光起電力発生デバイスの探索

研究課題名(英文) Study on Photoelectric Conversion System by utilizing Localized Enhanced Photo Field

研究代表者

村越 敬 (Murakoshi, Kei)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40241301

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：局在光電場を駆動力とするプラズモニック光電変換電極の反応メカニズムの評価を行った。プラズモン励起誘起による正孔によって電気化学的酸化重合したポリピロールを走査型電子顕微鏡で評価し、活性サイトの空間的特定を行った。その結果、Auナノ構造体のプラズモン共鳴によって誘起される増強電場による反応の活性サイトの空間局在性、化学反応性の特徴を明らかにした。

次いで半導体量子ドットであるPbSを用いたプラズモン誘起光電変換デバイスの可能性を検証した。その結果、プラズモン由来による光電変換能の増強が可能であることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：Study on reaction mechanism of plasmonic photo conversion electrode system utilizing localized enhanced photo field was conducted. Using scanning electron microscopy, poly-pyrrole formation on Titanium dioxide electrode (TiO<sub>2</sub>) with Au nano structures induced by the localized enhanced photo field was evaluated to identify the reaction site. The results showed that the reaction site is located around the enhanced photo field, and the characteristics of the reactivity could be elucidated. Plasmonic enhancement on the photoelectrochemical response was also studied using PbS quantum dots (PbS-QDs) on TiO<sub>2</sub> electrode with Au nanoparticles (Au-NPs). Enhanced photo-electrochemical response of Q-PbS was observed at relatively wide wavelength region between visible and near infrared. Furthermore, a coating TiO<sub>2</sub> layer to PbS-QDs/Au-NPs electrode found the enhancement of photo conversion efficiency, suggesting the inhabitation of electron quenching effect.

研究分野：電気化学

キーワード：光電変換 プラズモン 電気化学 金属ナノ構造 量子ドット

### 1. 研究開始当初の背景

すでに開発されているシリコン系、無機化合物系、有機系（薄膜・色素増感）太陽電池は、応答波長帯、吸収係数、安定性、などの特性それぞれに一長一短があり、結果としてデバイスのエネルギー変換効率は、10-20%程度となっている。さらなる高効率化のため、これまでの動作原理から脱却した新たな光吸収能制御型素子を創出することが必要不可欠になっている。申請者は、これまでに、微小金属構造体の表面プラズモン場による局所光増強電場の構築技術を確認してきた。また、この金属ナノ構造のギャップ中に光機能材料であるカーボンナノチューブを担持して光を照射すると、光電場分極が数 nm 以下の空間領域に局在することによって空間対称性が崩れ、従来の物質励起の長波長近似が破綻し、禁制遷移が許容化するのを見出した。

### 2. 研究の目的

本申請案では、この知見と技術を発展させ、これまでの光吸収能制御型素子の動作機構とは全く異なる、プラズモン光増強電場による光電変換系デバイスを創製する基礎的知見を得ることを試みる。

はじめに、Au ナノ構造体修飾二酸化チタン (Au/TiO<sub>2</sub>) 基板を構築し、局在プラズモンによって誘起した正孔の空間的消費位置を特定し、プラズモニック光電極の高効率化に必要な、金属ナノ構造体表面における正孔消費過程の解明に関する基礎的知見を取得する。また、半導体量子ドットを用いたプラズモニック光電変換デバイスの可能性も検証する。以下に研究方法および結果を記す。

### 3. 研究の方法

(1) 局在プラズモンによって誘起した正孔の空間的消費位置の評価において、局在プラズモン場を作製するため、TiO<sub>2</sub> 基板に自己集合配向させたポリスチレンビーズを作製し、その上から Au 金属を真空蒸着した。ポリアセチレンビーズを有機溶媒により除去することで、ビーズ間に蒸着された Au ナノダイマー構造体修飾基板 (Au / TiO<sub>2</sub> 基板) を作製した。消光スペクトルから 785nm 近傍に吸収極大を有することを確認した。この Au / TiO<sub>2</sub> 基板を用いて、10 mM ピロール + 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq. 中で、+0.5V vs. Ag/AgCl で電位を保持し、波長 785 nm のレーザーを偏光照射することで、ピロールの光電気化学重合反応を行った。電極表面で重合したポリピロールの位置評価を走査型電子顕微鏡 (SEM) 像観察により行った。(2) 半導体量子ドットを用いたプラズモニック光電変換デバイスの創製においては、Au を液相析出法で作製した TiO<sub>2</sub> 基板に真空蒸着し、加熱処理を施すことでナノ微粒化し、プラズモン活性な Au / TiO<sub>2</sub> 基板を作製した。半導体量子ドットには PbS を用い、この量子

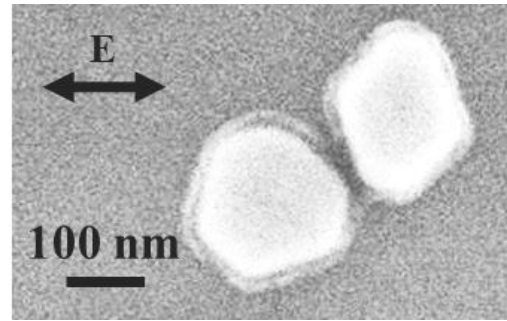


図 1. 10 mM pyrrole + 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq. 中で電極電位を +0.5 V に保持し、波長 785 nm、強度 1 mW のレーザーを 10 s 照射した Au / TiO<sub>2</sub> 基板の SEM 像。

ドットを Au / TiO<sub>2</sub> 基板に滴下担持し、0.05M Na<sub>2</sub>S + 0.1M NaOH 水溶液中において、光電気化学測定を行った。

### 4. 研究成果

(1) 局在プラズモンによって誘起した正孔の空間的消費位置の評価

図 1 は、強度 1 mW、波長 785 nm のレーザーを 10 s 照射した Au / TiO<sub>2</sub> 基板の SEM 像である。平滑な TiO<sub>2</sub> 基板に粒径約 200 nm の Au 島状構造が白いコントラスト像として現れており、レーザー照射によって Au ナノ構造体の間隙部に黒いコントラスト像が局所的に生じていることが確認できた。この黒いコントラスト像は Au 島状構造のプラズモン共鳴によって生じた正孔により重合したポリピロールであると考えられる。図 1 に示した Au ナノ構造体の間隙部は、プラズモン共鳴によって誘起される増強電場が局在するサイトに対応している。また、形状異方的な Au 島状構造では偏光方位に依存したポリピロールの重合が確認されたことから、Au / TiO<sub>2</sub> 基板を用いたプラズモニック光電極においては、Au ナノ構造体のプラズモン共鳴によって誘起される増強電場が反応の活性サイトであることが示唆された。

(2) 半導体量子ドットを用いたプラズモニック光電変換デバイスの可能性の検証

PbS 量子ドットを Au / TiO<sub>2</sub> 基板に担持し、その光電変換能について評価を行った。図 2 は、各基板におけるエネルギー変換効率 (IPCE) の波長依存性を示す。TiO<sub>2</sub> 基板に PbS 量子ドットを滴下した時では、550nm 近傍には IPCE のピークは観察されないが(a)、Au / TiO<sub>2</sub> 基板に滴下した場合には可視から近赤外光といった広い光波長領域において光電変換能が発現し、また IPCE が最大値となるピークが観察された(b)。この 550nm 近傍で観察された IPCE のピークは、Au ナノ構造の局在プラズモンと PbS がカップリングし、効果的な電荷分離が生じたことに起因するものと考えられる。Au / TiO<sub>2</sub> 基板に、さらに液相析出法を用いて 10nm 以下の TiO<sub>2</sub> ナノ薄膜をコートし、PbS 量子ドットを担持した

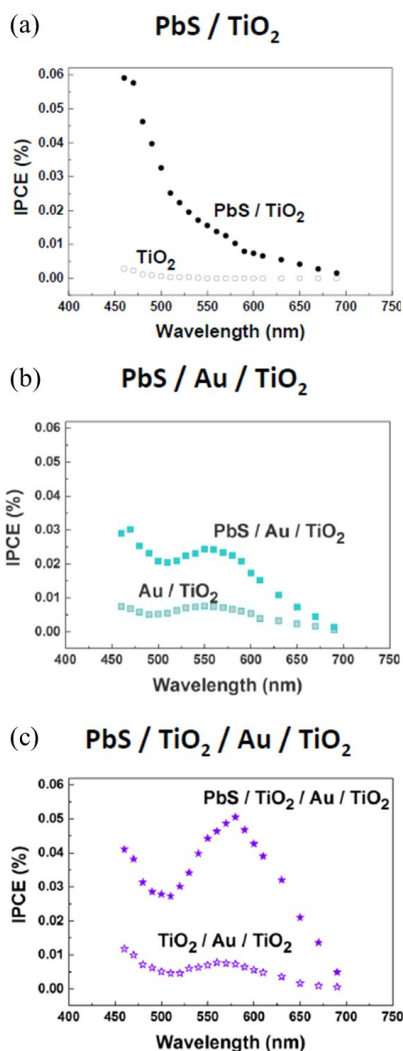


図2. PbS担持条件によるIPCEの波長依存性。(a) PbS / TiO<sub>2</sub>基板, (b) PbS / Au / TiO<sub>2</sub>基板, (c) PbS / TiO<sub>2</sub> / Au / TiO<sub>2</sub>基板.

結果を示す(図 2(c)). 550nm 近傍におけるIPCEはTiO<sub>2</sub>ナノ薄膜をコートする前と比べ、2 倍程度増加するのが観察された。これはTiO<sub>2</sub> ナノ薄膜が局在プラズモンによって電荷分離されたPbSのキャリアのクエンチを防ぐことに起因しているものと考えられる。

以上より、PbS量子ドットをAu修飾酸化チタン基板に担持し、光電変換能を評価した結果、可視から近赤外光といった広い光波長領域において光電変換能が発現し、局在光電場を駆動力とする光起電力発生デバイスの設計指針を明らかとした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件) 査読有

Y. Zhong, K. Ueno, Y. Mori, X. Shi, T. Oshikiri, K. Murakoshi, H. Inoue, H. Misawa

“Plasmon-Assisted Water Splitting Using Two Sides of the Same SrTiO<sub>3</sub> Single-Crystal Substrate: Conversion of Visible Light to Chemical Energy” *Angew. Chem., Int. Ed.*, 53, 10350-10354 (2014).

S. Yasuda, A. Furuya, K. Murakoshi

“Control of Two-Dimensional Molecular Structure by Cooperative Halogen and Hydrogen Bonds” *RSC Adv.*, 4, 58567-58572 (2014).

T. Motegi, B. Takimoto, H. Nabika, K. Murakoshi

“Molecule Manipulation at Electrified Interfaces using Metal Nanogates” *Electrochem.*, 82, 712-719 (2014).

T. Motegi, H. Nabika, Y. Fu, L. Chen, Y. Sun, J. Zhao, K. Murakoshi

“Effective Brownian Ratchet Separation by a Combination of Molecular Filtering and Self-Spreading Lipid Bilayer System” *Langmuir*, 30, 7496-7501 (2014).

〔学会発表〕(計22件)

1. K. Suzuki, S. Yasuda, K. Murakoshi, “Characteristic Intermediates at Plasmon-induced Water Oxidation Processes”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Society, 2015/12/15-20, Hawaii, USA. (invited talk)
2. K. Murakoshi, “Polariton Chemistry at Electrified Interface”, *Pioneers in Photonic Nanostructures and Nanophotonics 2014*, 2014/12/5, Seoul, South Korea. (invited talk)
3. K. Murakoshi, “Modulation of Photoexcitation Process at Nanostructured Metal Surface”, 8th Asian Photochemistry Conference, 2014/11/9-13, Thiruvananthapuram, India. (invited talk)
4. K. Murakoshi, “Enhanced Raman Scattering from Exciton-Polariton System”, XXIV. International Conference on Raman Spectroscopy, 2014/8/13, Jena, Germany. (invited talk)
5. 脇坂優美, 鈴木健太郎, 保田 諭, 村越 敬, “電気化学電位制御下における少数分子光トラッピング挙動の*in-situ*表面増強ラマン観測”, 日本化学会第95春季年会, 2015/3/28, 日本大学, 船橋市.
6. 脇坂優美, 鈴木健太郎, 高瀬 舞, 保田 諭, 村越 敬, “金属ナノギャップにおける少数分子の配向評価と制御の試み”, 化学系学協会北海道支部2015年冬季研究発表会, 2015/1/28, 北海道大学, 札幌市.
7. 木村夏実, 大貫温順, 鈴木健太郎, 保田 諭, 村越 敬, “強結合状態にある色素分子担持金属ナノ構造基板の顕微イメージング”, 日本化学会第95春季年会, 2015/3/29, 日本大学, 船橋市.
8. 木村夏実, 大貫温順, 長澤文嘉, 保田 諭, 村越 敬, “金属ナノ二量体配列構造におけるプラズモン-分子励起子強結合状態の顕微イメージング”, 化学系学協会北海道支部2015年冬季研究発表会,

- 2015/1/28, 北海道大学, 札幌市.
9. 村越 敬, “局在プラズモンによる物質光励起プロセス制御”, 日本分光学会 高感度表面・界面部会 第6回シンポジウム, 2015/3/6, 東北大学, 仙台市.(招待講演)
  10. 戸田貴大, 鈴木健太郎, 保田 諭, 村越 敬, “空間選択的な電解重合反応によるプラズモニック光電変換極の反応メカニズム評価”, 平成26年度日本表面科学会東北・北海道支部講演会, 2015/3/9, 北海道大学, 札幌市.
  11. 戸田貴大, 鈴木健太郎, 保田 諭, 村越 敬, “プラズモン光電変換系の活性サイトにおける空間選択的な電解重合反応”, 日本化学会第95春季年会, 2015/3/28, 日本大学, 船橋市.
  12. 角田 圭, 高橋諒丞, 鈴木健太郎, 保田 諭, 岩井智弘, 澤村正也, 村越 敬, “単層グラフェン修飾酸化チタン電極の光整流特性”, 日本化学会第95春季年会, 2015/3/29, 日本大学, 船橋市.
  13. X. Li, K. Suzuki, T. Toda, S. Yasuda, K. Murakoshi, “Enhanced Photocurrent via Plasmon Excitation of Ultra-Small PbS Quantum Dots on Au/TiO<sub>2</sub> Electrode”, 化学系学協会北海道支部2015年冬季研究発表会, 2015/1/28, 北海道大学, 札幌市.
  14. 鈴木健太郎, 保田 諭, 村越 敬, “局在光電場による多電子移動反応誘起”, 第34回表面科学学術講演会, 2014/11/6-8, 島根県立産業交流会館, 松江市.
  15. 鈴木健太郎, 長澤文嘉, 保田 諭, 村越 敬, “プラズモン誘起酸素発生酸化プロセスの表面増強ラマン観測によるin-situ評価”, 2014年電気化学秋季大会, 2014/9/27-28, 北海道大学, 札幌市.
  16. 鈴木健太郎, 長澤文嘉, 保田 諭, 村越 敬, “表面増強ラマン観測によるプラズモン誘起多電子移動反応中間体の追跡”, 第8回分子科学討論会, 2014/9/21-24, 広島大学, 東広島市.
  17. 鈴木健太郎, 長澤文嘉, 保田 諭, 村越 敬, “Plasmon-induced Photoelectrochemical Process at Au Metal Nanoparticle / Titanium Dioxide Electrode Interface for Effective Water Oxidation Reactions”, 第65回コロイドおよび界面化学討論会, 2014/9/4, 東京理科大学, 東京都.(受賞)
  18. 鈴木健太郎, 長澤文嘉, 高瀬 舞, 村越 敬, “Au / TiO<sub>2</sub>界面でのプラズモン誘起光水酸化反応メカニズム”, 2014年光化学討論会, 2014/10/11-13, 北海道大学, 札幌市.
  19. 李 笑玮, 鈴木健太郎, 戸田貴大, 保田 諭, 村越 敬, “Construction of Plasmonic Photoenergy Conversion System using PbS Quantized Nanodots coupled with Au nanoparticles”, 第65回コロイドおよび界面化学討論会, 2014/9/4, 東京理科大学, 東京都.
  20. 大貫温順, 長澤文嘉, 鈴木健太郎, 保田 諭, 村越 敬, “電気化学電位による局在表面プラズモン励起子間強結合状態制御”, 第30回ライラックセミナー・第20回若手研究者交流会, 2014/6/28, おたる自然の村おこばち山荘, 小樽市.
  21. 戸田貴大, 二嶋 諒, 鈴木健太郎, 保田 諭, 村越 敬, “金ナノ構造担持酸化チタン電極を用いたプラズモニック光電変換電極の構造・特性制御”, 第65回コロイドおよび界面化学討論会, 2014/9/4(9/3-5), 東京理科大学, 東京都.(受賞)
  22. K. Murakoshi, “Photoexcitation in Confined Space at Electrified Interface”, 2014年光化学討論会, 2014/10/11-13, 北海道大学, 札幌市.
- 〔図書〕(計0件)
- 〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)
- 取得状況(計0件)
- 〔その他〕  
<http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/pc/>
6. 研究組織
- (1)研究代表者  
村越 敬(MURAKOSHI KEI)  
北海道大学・大学院理学研究院・教授  
研究者番号: 40241301
  - (2)研究分担者  
なし
  - (3)連携研究者  
保田 諭(YASUDA SATOSHI)  
北海道大学・大学院理学研究院・准教授  
研究者番号: 90400639