

平成 22 年 5 月 10 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19049012

研究課題名（和文） 電場増強ナノ構造を用いる光電変換反応の研究

研究課題名（英文） Photoelectric Conversion Using Plasmonic Nanostructures with Enhanced Electric Fields

研究代表者

山田 淳 (YAMADA SUNAO)

研究者番号：30136551

研究代表者の専門分野：光化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：①構造・機能材料②自己組織化③表面・界面物性④プラズモン⑤光エネルギー変換

1. 研究計画の概要

金や銀のナノ粒子やナノ構造体は、可視～近赤外域の光電場とカップリング(表面プラズモン共鳴)して著しく増強された電場を局所的に作り出す。このような電場増強ナノ空間は、通常の均一場に比べて光と分子が強く相互作用する「光-分子強結合反応場」として位置づけられるもので、光応用技術に革新的な発展をもたらすものとして多大の注目を集めている。申請者らは、金ナノ粒子を組織化した三次元ナノ構造体を電極上に構築し、増強電場による光電変換の向上に世界で初めて成功した。しかしその作用機構や増強特性については未解明である。本研究では、本特定領域研究における班内、班間での緊密な連携研究・情報交換を基に、目的に応じた電場増強ナノ・マイクロ構造をボトムアップ法で構築し、電場増強現象の理論解析や三次元モルフォロジーの化学的制御技術を確立する。このような知見を基に、格段に優れた光電変換反応場として機能するナノ・マイクロ構造を創出することを目的とする。

2. 研究の進捗状況

本課題では、以下の3項目を基本に、それぞれ関連性を維持しつつ研究を推進している。

(1) 電場増強ナノ構造体の創製と評価

目的に応じたサイズの金、銀ナノ粒子を合成し、液液界面法と静電吸着法を駆使して透明電極表面にナノ構造体を作製した。ナノ構造体の表面を光吸収色素で修飾し、光電変換素子とした。また電解析出法によっても優れた

ナノ構造の作製に成功した。一方、近赤外域に強い吸収を持つ金ナノロッドについては、企業と共同で研究を進め、アスペクト比が2～20程度のものをほぼ自在に合成する技術を確立した。

(2) 増強電場による分子励起と光電変換
液液界面法と静電吸着法で作製したナノ構造体について、モルフォロジーと増強電場の相関を電子顕微鏡観察、吸収、蛍光、ラマン分光法で検討し、構造と増強電場との相関を解析した。さらに光電変換特性を測定し、増強電場による光電流増強を実証するとともに、両者の関連性を定量的に解析した。光電流増強の工夫を繰り返して行い、銀ナノ粒子系で30倍程度の増強度を達成した。一方、電解析出法で作製した構造体で、平面電極に比べて2桁の増強が達成できた。一方、金ナノロッドについては、光電流増強については公表できたが、まだ効率が小さい。電極表面への固定化がポイントであり、この点が今後の課題である。研究分担者と協力してこの点を改善してゆく計画である。

(3) 領域内でのエネルギー変換ミッション
高分子/金属ナノ構造系、金属ナノ構造/半導体系において、光電変換の機構解明と高効率化について領域内での共同研究を進めている。ミッションでの議論により(2)に記した高効率化が実現できた。今後も本ミッションを強力に進める。

3. 現在までの達成度

② <理由>ナノ構については、液液界面法と静電吸着法については作製条件もほぼ

確立した。これらの手法で構築した光電変換素子については、湿式系で検討した結果、作製法もほぼ確立し、光電変換反応の効率向上についても2桁もの増強度を発現しうる系を見出すことができている。したがって計画以上に進展している。しかし、金ナノロッドを用いる近赤外域での増強の点については、電極への固定化が不十分のため、条件を改善してゆく必要がある。総合すると、計画はおおむね順調に進展している。これらの成果は下記の光エネルギー変換ミッションでも成果を共有し、領域全体の進展にも寄与している。また本特定に密接に関係するプラズモンナノ材料関連で専門書も監修することができた(図書①参照)。一方、金ナノロッドを用いる近赤外域での増強の点については、試験的には成果が得られたが(論文④)、電極への固定化が不十分のため、条件を改善してゆく必要がある。総合すると、計画はおおむね順調に進展している。

4. 今後の研究の推進方策

ナノ構造体の作製方法については、進行中の電解析出法を中心にすすめ、方法論として確立させる。そのために、研究分担者(須川)を加え、秋山(4月より滋賀県立大学准教授)とともに、共同で推進する。金ナノロッドについては、引き続き分担者(桑原)を中心にすすめる。金ナノロッドの形状を変えると組織体の構造ある程度制御できるようになってきており、電極への固定化が確立すれば、計画通りの成果は得られるであろう。電極への固定化と光電変換の研究を進める。また、作製した光電変換素子の固体化については、すでに進行中であり、ある程度の成果が得られてきているので、現状の体制で推進する計画である。光エネルギー変換ミッションも現状の体制で進める。

5. 代表的な研究成果

(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6件)

- ① Tsuyoshi Akiyama, Kenta Aiba, Kazuko Hoashi, Meng Wang, Kosuke Sugawa and Sunao Yamada
Enormous Enhancement in Photocurrent Generation Using Electrochemically Fabricated Gold Nanostructures, *Chemical Communications*, 46, pp. 306-308, 2010.
- ② Taichi Arakawa, Takatoshi Munaoka, Tsuyoshi Akiyama, Sunao Yamada
Effects of Silver Nanoparticles on Photoelectrochemical Responses of Organic Dyes
Journal of Physical Chemistry C, 113,

- pp. 11830-11835, 2009.
- ③ Kosuke Sugawa, Tomoaki Kawahara, Tsuyoshi Akiyama, Sunao Yamada
Structural Characterization and Photoelectrochemical Properties of Gold Nanoparticle Multistructures Prepared by Layer-by-Layer Deposition.
Japanese Journal of Applied Physics, 48, pp. 04C132(1-5), 2009.
- ④ Kosuke Sugawa, Tsuyoshi Akiyama, Hirofumi Kawazumi, and Sunao Yamada
Plasmon-Enhanced Photocurrent Generation from Self-Assembled Monolayers of Phthalocyanine by Using Gold Nanoparticle Films
Langmuir, 25, pp. 3887-3893, 2009.
- ⑤ Tsuyoshi Akiyama, Masato Nakada, Koushuke Sugawa, Sunao Yamada
Enhanced Photocurrent Generation in Self-Assembled Monolayers Formed at Plasmonic Gold Nanostructures
Macromolecular Symposia, 270, pp. 171-176, 2008.
- ⑥ Kenichi Matsuoka, Tsuyoshi Akiyama, Sunao Yamada
Step-by-step Fabrication of Porphyrin-Fullerene Supramolecular Assemblies and Their Photoelectrochemical Properties
Journal of Physical Chemistry C, 112, pp. 7015-7020, 2008.

〔図書〕(計1件)

- ① 秋山毅、山田淳、
貴金属ナノ構造の光電変換への応用、
プラズモンナノ材料への最新技術、山田淳(監修)、シーエムシー出版、第7章
第1節、pp. 237-244, 2009.

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

名称：光電変換素子、光電変換素子の製造方法、及び、高分子電解質型太陽電池
発明者：伊東謙吾、山田淳、秋山毅
権利者：イーメックス株式会社、国立大学法人九州大学
番号：2010-032387
出願年月日：平成22年2月17日
国内外の別：国内

名称：金属微粒子を多層に形成した多層膜基板とその製造方法
発明者：山田淳、秋山毅、須川晃資
権利者：国立大学法人九州大学、大日本塗料株式会社、三菱マテリアル株式会社
番号：2009-140989
出願年月日：平成21年6月12日
国内外の別：国内