

機関番号：17102

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)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：30136551

研究成果の概要（和文）：化学的手法（自己組織化、静電吸着、液液界面配列など）や電気化学的手法を駆使して、球状の金・銀ナノ粒子、および棒状の金ナノ粒子（金ナノロッド）が集積化したナノ構造体と有機色素から成る光電変換素子を作製した。作製した光電変換素子について、各種電子顕微鏡観察、吸収法、蛍光法、表面プラズモン共鳴法などを駆使して増強電場の分布や強度を定量的に評価解析するとともに、光電流強度との相間を定量的に検討した。特に、色素／金属ナノ構造系について集中的に検討した。試作した分光計測システムを用いて、増強電場に基づく光電流増強の検証に成功した。光活性有機色素については、低分子と高分子を用いた。低分子を用いては、ナノ構造の三次元化により、平面電極に比べて2桁の光電流向上を実現した。高分子系については、2極式光電池においても増強電場の効果を検証するところまで到達した。一方、班間連携による新奇光エネルギー変換ミッションを立ち上げ、色素／金属ナノ構造系、半導体／金属ナノ構造系について情報交換と討議を行い、すぐれた光エネルギー変換システムとしての電場増強光電変換系の創出と太陽電池への展開を実現した。

研究成果の概要（英文）： We have fabricated various types of photoelectric conversion devices consisting of organic dye molecules and metallic nanostructures of gold and silver nanospheres or gold nanorods, by using chemical approaches (self-assembling, electrostatic layer-by-layer method, array formation at liquid-liquid interfaces, and so on). Structural and special population and intensities of plasmonic electric fields of as fabricated photoelectric conversion devices were investigated by using various electron micrographs, absorption, fluorescence, and surface plasmon resonance spectroscopic methods, and have been compared with photocurrent generation properties. Organic/metal nanostructure systems have been especially concentrated in this study. Using constructed spectroscopic systems, we have succeeded in evaluating the effects of plasmonic electric fields on the enhancement of photocurrents. As to photoactive dye molecules, we have compared low-molecular-weight molecules and organic polymers. In the case of low-molecular-weight molecules, about two-orders of magnitude larger photocurrent generation could be achieved by utilizing three-dimensional metal nanostructures. As to organic polymers, we have attained the evaluation of the effects of plasmonic fields on the photocurrent enhancement even in the case of two-electrode photocells. Meanwhile, a mission of novel photoenergy conversion among the project has been launched. In this mission, two kinds of photoelectric conversion systems, organic/metal nanostructure and semiconducting/metal nanostructure systems, have been investigated as promising systems. Collaboration through this mission has realized the creation of high-performance photoelectric conversion systems and application of these systems to the development into photocells.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	21,900,000	0	21,900,000
2008年度	30,100,000	0	30,100,000
2009年度	27,200,000	0	27,200,000
2010年度	14,800,000	0	14,800,000
年度			
総計	94,000,000	0	94,000,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

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

1. 研究開始当初の背景

金や銀の貴金属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、光エネルギー変換をはじめとする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。光電変換については、貴金属薄膜における表面プラズモン共鳴を応用した例はあるものの（石田ら, Chem. Lett., 1998）、三次元ナノ構造体の電場を活用した光電変換については、構造が複雑で制御も困難であるなどの理由により、研究例は皆無であった。

申請者らは昨年、金ナノ粒子を精微に組織化した三次元ナノ構造体の増強電場を用いる光電変換効率の向上に世界で初めて成功した（Jpn. J. Appl. Phys., 2005年）。金ナノ構造が「光-分子強結合反応場」として機能することの実証でもある。しかしその機構や増強特性については未解明である。そこで、電場増強現象の理論解析や構造制御に関する緊密な共同研究により、格段にすぐれた「光-分子強結合反応場」、すなわち高性能光電変換系が構築できるとの結論に至った。

2. 研究の目的

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、湿式半電池系において、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、格段にすぐれた光電変換反応場として機能するナノ構造を創出することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、申請者らが開発した化学的手法（自己組織化、静電吸着、液液界面配列など）を駆使して、球状の金・銀ナノ粒子、および棒状の金ナノ粒子（金ナノロッド）が集積化したナノ構造体を固体基板に創製する。ナノ粒子や色素は、テクニカルスタッフを雇用し、主として合成する。作製した構造について、九州大学所有の各種電子顕微鏡でモルフォロジー観察を行う。吸収・蛍光法、表面プラズモン共鳴法など、研究遂行に必須となる装置や計測システムを組み立て、増強電場の分布・強度と光電流の関係を定量的に評価解析する。

作製した構造体に光吸収性有機色素を配置した構造を基本とする色素/金属ナノ構造系をガラス基板や電極上に構築し、光電変換素子とする。吸収・蛍光法、ラマン散乱法

を主体とする分光学的手法により、増強電場と色素励起の相関を解析する。さらに、三極式の光電気化学セルに固定し、光誘起電子移動で駆動する光電流信号を測定する。ナノ構造-色素の励起特性-光電変換特性の相関を明らかにし、光電変換機構の解明を目指す。金ナノロッドについては、一部を熊本大学で実施する。規則ナノ構造とナノ粒子構造体との比較を行うために、前者については日本大学で、後者については九州大学でおこなう。また高分子吸収層については、滋賀県立大学に転出した秋山氏とも継続して研究を進めることとした。

班内、班間連携による新奇光エネルギー変換ミッションを立ち上げ、色素/金属ナノ構造系とともに有力視されている半導体/金属ナノ構造系についても情報交換と討議を行い、すぐれた光エネルギー変換システムとしての電場増強光電変換場の創出と太陽電池への展開を図ることとした。

4. 研究成果

以上のような方法に基づき、本研究を遂行した。得られた成果は以下の通りである。

(1) ナノ粒子・ナノ構造の作製（研究担当者：秋山、テクニカルスタッフ）

本研究の基本となるナノ粒子のほとんどは研究室で合成した。具体的には、球状の金・銀ナノ粒子と金-銀アロイナノ粒子である。金・銀ナノ粒子は従来報告されている化学還元法を用いて、粒子径 10-60 nm のものを合成した。精製に必要な遠心分離機は購入した。精製したナノ粒子のモルフォロジーは電子顕微鏡（九州大学所有）で観察した。

金ナノロッドは企業より合成品を提供してもらった。サイズや形状制御が困難であったが、反応機構を記号と共同で詳しく解析し、形状制御の条件を明らかにした。また、凝集を防ぐために、高分子やシリカ層で被覆したもの、有機分子や生体分子との複合化したものについて比較検討し、基板への固定化にふさわしい系を探索するとともに、増強電場特性をプラズモンバンドのシフトで評価した。また、ナノ構造を化学的に制御するために、アルキル鎖数やアミノ基の数の異なる界面活性剤を用いて集合形態を制御することに

成功した。

ポルフィリン系光吸収色素は合成した。その他の色素は、他の特定班員の合成品を提供してもらった。フラーレン集合体は、フラーレンとエチレンジアミンを混合することにより合成した。

上記の生成物の同定は、NMRをはじめ、九州大学中央分析センターの機器を用いた。また、これら光吸収分子・集合体の光電子移動特性を解析するために必要な酸化還元電位を測定するためのサイクリックボルタメトリー測定装置を整備した。

(2) 光電変換素子の作製と特性評価

光電変換反応における金属ナノ構造の寄与について明確化するため、自己組織化法、電解重合法、電解析出法、電気泳動法、液-液界面法等を駆使してナノ構造体を電極表面や高分子薄膜表面に構築した。電解酸化重合によるポリチオフェン薄膜の作製に必要なサイクリックボルタモグラム装置、単分子膜などの微弱な高電流測定に必要なポテンシオスタットは専用品として整備した。また高真空蒸着装置を購入し、金電極や透明電極を作製した。作製したナノ構造のモルフォロジーを解析するための走査プローブ顕微鏡、ナノ構造表面に吸着させた色素分子の蛍光スペクトルを測定するための近赤外蛍光分光測定装置も整備した。また、電子顕微鏡観察に必要なイオンコーターも整備した。電子顕微鏡は九州大学共通機器を用いた。ホットサイト構造の解析については、3次元空間の広がり理論計算で予測した。金ナノ構造に比べて銀ナノ構造の方が強く広い空間に増強電場が発生することが分かった。

一方、液-液界面法で作製した二次元金ナノ粒子薄膜、電解析出法で作製した珊瑚状金ナノ構造体にポルフィリン色素単分子膜を修飾し、構造特性と光電流特性を比較検討した。全反射表面プラズモン共鳴（SPR）の波長依存性と光電流の波長依存性を測定できるように専用のポテンシオスタットを整備し、分光計測システム装置を組み立てた。これにより、表面プラズモン共鳴による増強電場と表面プラズモン共鳴特性を比較検討できるようにした。また色素の蛍光寿命を評価

するために、蛍光寿命測定システムの光源となるパルス窒素レーザーを整備した。その結果、数ナノ秒の時間分解能で蛍光寿命を測定できるようになった。

自己組織化法や Layer-by-Layer 法を駆使して構造的に堅固なナノ構造体の作製を行った。ナノ構造体をガラス基板や電極表面に移しとり、ナノ粒子のサイズ、密度、ナノ粒子-色素間距離を変えて系統的に比較検討し、電場増強効果の存在を明確化した。フラーレンについては、C60 と C70 では著しく異なる構造体が形成されることを見出した。金属ナノ粒子との複合化により、電子移動の高効率化に成功した。

ナノ構造体の三次元構造特性と電場増強特性の関係については、下記の光エネルギー変換ミッションで情報交換を参考にしつつ、班内、班間での共同研究も含めて集中的に検討した。

光電変換反応における金属ナノ構造の寄与について明確化するため、二通りの方法で検討した。そのために、光導波路型の表面界面分光測定装置を購入し、組み立てた SPR 分光計測装置を参考にして、光電流、蛍光、吸収を計測できるシステムを試作した。まず、液-液界面法により金ナノ粒子の単粒子膜を作製した。全反射法でプラズモンを励起し、発生する光電流と蛍光を比較検討し、プラズモン励起による光電流発生と全光電流に対する寄与を定量的に解析することに成功した。一方、静電吸着法を用いて、銀ナノ粒子のナノ構造体を作製した。銀ナノ粒子の吸着密度と光電流、蛍光、ラマン信号強度を相互に比較し、プラズモン電場による光電流発生の最適化条件をほぼ明らかにした。また、金ナノ構造と銀ナノ構造について比較し、後者が高効率であることを明らかにした。

光電変換反応における金属の種類とナノ構造の密度の影響等を明確化するため、周期的ナノ構造（日本大学）とボトムアップナノ構造（九州大学、滋賀県立大学）で比較した。実験効率向上のため、日本大学に分光光度計を整備した。色素/金属ナノ構造薄膜系を作製し、光電流、蛍光、SERS スペクトルを系統的に比較検討した。その結果、金より銀の方が高効率であること、規則構造ではプラズ

モンバンドに対応して光電流が変化することを見出した。電場増強効果の定量化につながる成果を得た。

電解析出法について検討し、光散乱効果なども加味すると、平面電極に対して2桁の光電流増大を可能にした。これらの成果を基に、色素/金属ナノ構造体を電極で挟み込んだ湿式太陽電池を構成し、太陽電池特性の発現に成功した。

有機太陽電池で良く使用されているポリチオフェンについても検討したスピニコート法と電解重合法について検討した。スピニコート膜では、銀ナノ粒子による光電流増強が明確に観測された。一方、電解重合法については、ポリチオフェン膜の溶解という問題が避けられたが、銀ナノ粒子の酸化溶解という問題で、金ナノ粒子に制限されることがわかった。光電流増強は認められたが、増強電場の寄与についての検証は継続中である。

(3) 新奇光エネルギー変換ミッション

光電変換は基本的に電子移動反応であるので、光吸収体と金属ナノ粒子との界面構造が極めて重要な鍵を握る。そこで、有機/金属ナノ構造系については、申請者グループ（低分子色素）と及川グループ（A01 班）（共役高分子）の系について比較検討し、よりすぐれた光電変換系を見出すこととした。もう一つの系として、立間グループ（A01 班）が発見した半導体/金属ナノ構造系について比較検討しつつ、光電流発生機構の解明と高効率化のための条件を探った。また、結果を集約するとともに、A02 班（西井グループ、杉村グループ）も加えてデバイス化の検討を進めた。

有機/金属ナノ構造系については、上述のように一定の成果が得られた。また及川グループ（A01 班）（共役高分子）の系についても検討を行い、有機/金属ナノ構造系についても半導体/金属ナノ楮系と同じ光電流発生機構の可能性が見出された。立間グループ（A01 班）（半導体/金属ナノ構造系）の系について総合的に比較検討し、よりすぐれた光電変換系を見出すとともに、いずれの系も固体太陽電池へと導いた。

以上の結果より、本研究は当初の計画通り

の目標がほぼ達成された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Koji Nishioka, Yasuro Niidome, and Sunao Yamada
Photochemical Reactions of Ketones to Synthesize Gold Nanorods
Langmuir, 査読有, Vol.23, 2007, pp.10353-10356
 - ② Ken-ichi Matsuoka, Tsuyoshi Akiyama, and Sunao Yamada
Step-by-Step Fabrication of Porphyrin-Fullerene Supramolecular Assemblies and Their Photoelectrochemical Properties
J. Phys. Chem. C, 査読有, Vol.112, 2008, pp.7015-7020
 - ③ Ken-ichi Matsuoka, Satoshi Matsumura, Tsuyoshi Akiyama, and Sunao Yamada
Shape Control of Fullerene Microparticle by Using Ethylenediamine
Chemistry Letters, 査読有, Vol.37, No.9, 2008, p.932-933
 - 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, 査読有, Vol.25, 2009, pp.3887-3893
 - ⑤ Kosuke Sugawa, Tomoaki Kawahara, Tsuyoshi Akiyama, and Sunao Yamada
Structural Characterization and Photoelectrochemical Properties of Gold Nanoparticle Multistuctures Prepared by Layer-by-Layer Deposition
Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 2009, Vol.48, pp.04C132-1-5
 - ⑥ Taichi Arakawa, Takatoshi Munaoka, Tsuyoshi Akiyama, Sunao Yamada
Effects of Silver Nanoparticles on Photoelectrochemical Responses of Organic Dyes
Journal of Physical Chemistry C, 査読有, Vo.113, 2009, pp. 11830-11835
 - ⑦ 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, 査読有, Vol.46, 2010, pp.306-308
 - ⑧ Tsuyoshi Akiyama, Akito Masuhara, Yoshihisa Matsuda, Taichi Arakawa, Takatoshi Munaoka, Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa, and Sunao Yamada
Fabrication and Photocurrent Generation of Multilayer Assemblies Consisting of Silver-nanoparticles, Polydiacetylene, and Polyions
Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.50, 2011, pp.04DH15-1-04DH15-4
 - ⑨ Jing You, Taichi Arakawa, Takatoshi Munaoka, Tsuyoshi Akiyama, Yukina Takahashi, and Sunao Yamada
Silver-Nanoparticle-Assisted Photocurrent Generation in Polythiophen-Fullerene Thin Films
Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.50, pp.04DK22-1-04DK22-4
- [学会発表] (計 5 件)
- ① プラズモニックナノ構造と光電変換
山田 淳, 秋山 毅
応用物理学会応用電子物性分科会, 東京都, 2007年10月25日
 - ② Photoelectric Conversion in Thin Films Containing Fullerene-Diamine Microparticles
Sunao Yamada
The 2nd Japan-Taiwan Joint Symposium on Organized Nanomaterials and Nanostructures Related to Photoscience, 京都市 (京都大学) 2008年11月5日
 - ③ Plasmonic Photoelectrochemical Cells
Sunao Yamada
International Forum on Photoenergy Future 2009, 韓国天安市 (Sangnok Hotel) 2009年12月11-13日
 - ④ Plasmon-Assisted Photocurrents in Gold-and Silver-Nanostructures
Sunao Yamada, Tsuyoshi Akiyama
217th ECS Meeting, Vancouver, Canada, (Hyatt Regency Vancouver), 2010年4月28日
 - ⑤ Plasmonic photoelectrochemical cells
Sunao Yamada
2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies
Honolulu, Hawaii (Hawaii Convention Center) 2010年12月16日
- [図書] (計 5 件)
- ① 栗原 隆, 山田 淳, シーエムシー出版, 金ナノテクノロジー—その基礎と応用— 2009, 235-247
 - ② 山田 淳, シーエムシー出版, プラズモンナノ材料の最新技術, 2009, 総論, 1-11
 - ③ 溝口 大剛, 平田 寛樹, 山田 淳, シーエムシー出版, プラズモンナノ材料の最新技

術、金ナノロッド、2009、第2章、第2節、58-67

- ④秋山 毅、山田 淳、シーエムシー出版、プラズモンナノ材料の最新技術、貴金属ナノ構造の光電変換への応用、第7章、第1節、237-244
- ⑤山田 淳、丸善株式会社、現代界面コロイド科学の事典、2010、第7章、173-172

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称：金属微粒子含有高分子フィルムとその製造方法および用途

発明者：山田 淳、秋山 毅、吉田 和央

権利者：九州大学、大日本塗料㈱、三菱マテリアル㈱

種類：特許

番号：特願 2009-163671

出願年月日：21年7月10日

国内外の別：国内

名称：太陽電池及びその製造方法、並びに太陽電池用電極

発明者：秋山 毅、山田 淳

権利者：国立大学法人九州大学

種類：特許

番号：特願 2010-096467

出願年月日：22年4月19日

国内外の別：国内

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：山田 淳

権利者：国立大学法人九州大学

種類：特許

番号：特願 2010-109289

出願年月日：22年5月11日

国内外の別：国内

○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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 淳 (SUNAO YAMADA)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：30136551

(2) 研究分担者

秋山 毅 (TSUYOSHI AKIYAMA)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号：20304751

(H19年度) (H21-22年度)

桑原 穰 (YUTAKA KUWAHARA)

熊本大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号：60347002

(H21-22年度)

須川 晃資 (KOUSUKE SUGAWA)

日本大学・理工学部・助手

研究者番号：40580204

(H22年度)

(3) 連携研究者

米村 弘明 (HIROAKI YONEMURA)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：40220769

秋山 毅 (TSUYOSHI AKIYAMA)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号：20304751

(H20年度)