

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14547

研究課題名(和文) 金属ナノ粒子/p型半導体界面でのプラズモン誘起電荷分離システムの開発

研究課題名(英文) Development of plasmon induced charge separation systems at the interface between a metal nanoparticle and a p-type semiconductor

研究代表者

高橋 幸奈 (Takahashi, Yukina)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授

研究者番号：10596076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：金や銀などの貴金属ナノ粒子は、n型半導体と組み合わせることにより、プラズモン誘起電荷分離(PICS)という現象を起こす。n型半導体を用いていた従来系とは異なり、p型半導体と金属ナノ粒子を組み合わせたPICSシステムの実現を目指した。効果的に金属ナノ粒子のプラズモン特性を利用するために、金属ナノ粒子が示す光エネルギー変換特性の基礎的な性能を精査した。そこで得られた知見を踏まえて作製した光活性電極の光電流および光電位測定の結果から、金属ナノ粒子/p型半導体界面でのプラズモン誘起電荷分離システムの開発に成功したと結論づけた。

研究成果の概要(英文)：Noble metal nanoparticles, such as gold and silver nanoparticles, with an n-type semiconductor exhibit plasmon induced charge separation. I engaged to develop novel plasmon induced charge separation systems at the interface between a metal nanoparticle and a p-type semiconductor. For that aim, I investigated basic effects of metal nanoparticles on photoenergy conversion systems. As the results of photovoltages and photocurrents measurements, I succeeded to observe plasmon induced charge separation at the interfaces between a metal nanoparticle and a p-type semiconductor.

研究分野：光電気化学

キーワード：プラズモン誘起電荷分離

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの金属ナノ粒子は、入射光と共鳴して自由電子の振動である局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示し、粒子表面近傍のナノ空間に光を捕集・局在化させる。そのようなナノ空間では、光と分子の強い相互作用が起こり、通常の光照射に比べて光電子励起反応を格段に増強させることが可能になる。そのため、太陽電池、発光材料等、各種の光エネルギー変換デバイスの高効率化技術としての応用が期待できる(図1)。

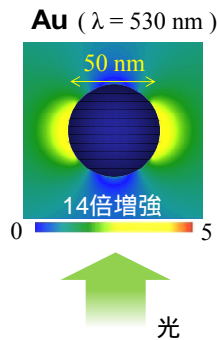


図1 金ナノ粒子(直径50 nm)の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)によって生じる増強電場

一方、金や銀などの貴金属ナノ粒子は、酸化チタンのようなn型半導体と組み合わせることにより、プラズモン誘起電荷分離(PICS)という現象を起こすことも知られている(図2)。

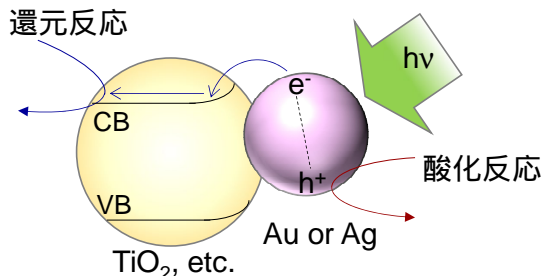


図2 金属ナノ粒子とn型半導体を組み合わせたプラズモン誘起電荷分離(PICS)システム(従来系)

詳細な機構については不明な点もあるが、n型半導体上の金属ナノ粒子にプラズモン共鳴波長の光を照射すると、金属ナノ粒子の電子がn型半導体に引き抜かれ、ナノ粒子に正電荷が生じるという現象である。これによってn型半導体上では還元反応が、ナノ粒子側では酸化反応を起こすことができる。

例えば金ナノ粒子は、可視～近赤外域にプラズモン共鳴波長を持つため、PICSを利用した可視光応答型光触媒や、光電変換セルが可能であることがわかっている。また同様に、可視～近赤外域にプラズモン共鳴波長を持つ銀ナノ粒子を利用したPICSでは、ナノ粒子自体の酸化溶出反応が進行することによ

り、マルチカラーフォトクロミック材料として利用できるが、可視光応答型光触媒や光電変換デバイス等、安定性を要求される用途には、そのままでは適用困難であった。

2. 研究の目的

可視光応答型光触媒や光電変換セルなど、各種の光エネルギー変換デバイスへと応用できるプラズモン誘起電荷分離(PICS)システムは、従来、金や銀などの貴金属ナノ粒子と酸化チタンなどのn型半導体との組み合わせでのみ可能であった。そのため、正電荷はナノ粒子側に生じ、比較的安定である銀ナノ粒子や、環境によっては金ナノ粒子でも自己溶解が起きる。金属ナノ粒子とp型半導体の組み合わせでのPICSが実現できれば、正電荷は半導体側に生じるため、より安定性の低い金属ナノ粒子を採用することが可能になる。プラズモン共鳴自体は、多くの金属で確認されている現象であることから、金属ナノ粒子の選択肢が飛躍的に高まることが予想された。そこで、本申請課題では、n型半導体を用いていた従来系とは異なり、p型半導体と金属ナノ粒子を組み合わせたPICSシステムの実現を目指した。

3. 研究の方法

まずは、効果的に金属ナノ粒子のプラズモン特性を利用するために、実際のシステムで様々なパラメータを制御することで、金属ナノ粒子が示す光エネルギー変換特性の基礎的な性能を精査した。

金属ナノ粒子のプラズモン特性を知るためのモデル材料として、最も安定で取り扱いが容易な球状金ナノ粒子を用いて、LSPRによって生じる増強電場に基づく光電流増強効果の詳細を、ポリチオフェン誘導体光活性電極の光電流と発光を測定することにより調べた。

また、本申請課題が実現を目指した、金属ナノ粒子とp型半導体の組み合わせでのPICSは、従来系のn型半導体を用いた場合の、光照射下で生じた酸化力によって自身が溶解するという問題を解決できるため、従来系よりも不安定な金属ナノ粒子を用いることができること期待された。そこで、従来系で主に用いられている球状金ナノ粒子に比べ、より不安定な金属種や形状を持つ金属ナノ粒子を安定に利用する技術の確立も、本系の実現に先駆けて行った。

上記の検討で得られた知見を総合して活用することで、p型半導体と金属ナノ粒子を組み合わせた光活性電極の作製を試み、新型PICSシステムの開発を行った。

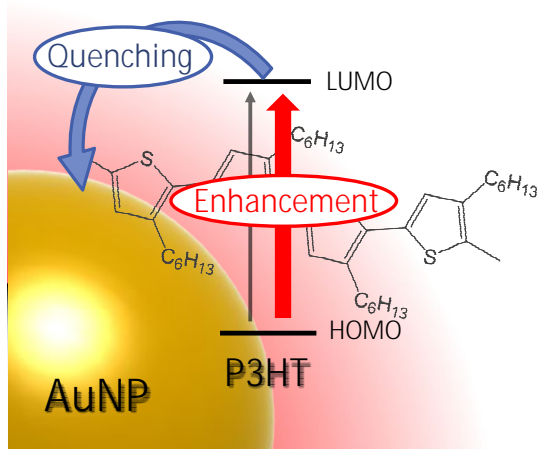
4. 研究成果

効果的な金属ナノ粒子のプラズモン特性を利用するために、透明電極上に電解析出法で、保護剤を使用しないで作製した金ナノ粒子を担持し、その上にポリチオフェン誘導体

を積層した光活性電極の光電流と発光を測定することで、金ナノ粒子が色素の光励起/発光機構に対して及ぼす効果を明らかにした。その結果、金ナノ粒子は、担持量を増やすことによって、光電流増強効果が増加する以上に、光電流を減少させる効果が大きく現れることを明らかにした。LSPR によって生じる増強電場に基づく光電流増強効果は、理論計算により、粒子表面より半径程度の距離まで及ぶとされているため、ある程度担持量で飽和することが予想されるが、粒子表面で色素の光励起をクエンチする効果は、担持量に比例して増加するため、光電流の減少が見られたと考えられる。これは、金ナノ粒子と色素の間に、クエンチを防ぐために、厚さ 1 nm 程度のポリマーを一層挟むことによって、光電流の減少効果が抑制されたことから、裏付けられた (図 3)。

この研究成果は、責任著者として、原著論文にて報告した。

(a)



(b)

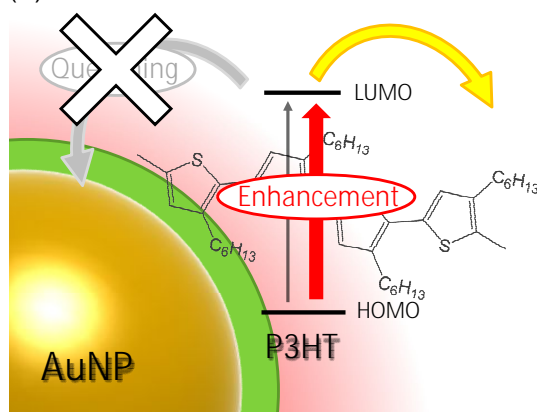


図 3 金ナノ粒子の LSPR によって生じる増強電場に基づく、ポリチオフェン誘導体由来の光電流の増強効果および金ナノ粒子表面におけるポリチオフェン誘導体の光励起過程をクエンチする効果

(a) ポリマー層なし、(b) ポリマー層有り

以上のように、金属ナノ粒子の LSPR に基づく増強電場を効果的に利用するためには、金属ナノ粒子と色素の配置が重要である。申請者がこれまでに開発した、従来型 PICS を利用した空間選択的ナノ重合を利用することで、効果的に増強電場を利用できる箇所に選択的に色素を配置できる技術を確認している (Y. Takahashi, et al., Nanoscale, 2016)。このシステムを利用することで、未だ詳細が不明な従来型の PICS の、主に、生じる酸化力について、機構に関する知見を得ることに成功した。

従来型 PICS を利用した空間選択的ナノ重合によって重合させるモノマーの種類によって、反応波長限界が異なることを明らかにした。これは、PICS によって生じる酸化力が、照射する波長の光子のエネルギーに依存していることを示唆する結果である。これによって、本申請課題が実現を目指す、金属ナノ粒子から正の電荷を半導体へと移動させる機構が実現できる可能性が示された。この研究成果は、国際学会における招待講演を含む、学会発表によって報告した。

次に、熱力学的に不安定な金属ナノ粒子を安定に使用するために、薄層酸化チタンをディップコート法およびスプレーパイロリシス法で被覆したところ、耐熱性・耐腐食性を向上することに成功した。これによって、従来、主に用いられてきた球状金ナノ粒子の他にも、より高効率な光エネルギー変換が期待できる三角形平板状の銀ナノ粒子も安定に利用できる手法を開発し、実用性を高めることに成功した。

実際に、光活性電極にこの安定性を向上した銀ナノプレートを組み込むことに成功し、従来型 PICS による光電流が発生することを確認した。銀ナノプレートは、近赤外域に LSPR に基づく強い光吸収を持つため、近赤外光を有効活用できる光エネルギー変換デバイスへの応用が可能になった。

この研究成果は、話題提供講演を含む学会発表によって報告した。

最後に、本申請課題の最大の目標である、p 型半導体と金属ナノ粒子を組み合わせた新型 PICS システムの開発を行った。p 型半導体として酸化ニッケルを採用し、金属ナノ粒子として球状銀ナノ粒子を用いて光活性電極の作製を試みたところ、電解液系セル中で、可視光照射時に光電流が発生することを明らかにできた。これは、銀ナノ粒子を用いない場合の酸化ニッケルのみで作製した光活性電極で得られる光電流の挙動とは逆方向に得られる光電流であったことから、本申請課題の目的である、p 型半導体と金属ナノ粒子の界面で起きる新型 PICS システムの開発に成功したことを意味していると結論づけた。

この研究成果は、学会発表によって報告を行った。

以上の研究成果を総括すると、本申請課題

は、提案した研究内容を順調に予定通りに進め、実現することに成功したと判断できる。

今後は、球状銀ナノ粒子の代わりに、本申請課題を通して光活性電極へと安定に組み込む技術を確立した銀ナノプレートを用いたり、LSPRに基づく増強電場を効果的に利用する技術を組み合わせることで、従来系のPICSを上回る光エネルギー変換効率の達成が見込まれる。

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1件)

(1) T. Ishida, M. Katagishi, Y. Takahashi, S. Yamada, Space Optimization for Utilization of Plasmonic Effect on a P3HT-Gold Nanoparticle Photoelectrode, Chem. Lett., 査読有り、46, 1612 - 1615 (2017).

doi:10.1246/cl.170707

〔学会発表〕(計9件)

(1) 高橋幸奈, 古川喜崇, 曾田祐輔, 石田拓也, 山田 淳, 金ナノ粒子担持酸化チタン基板上でのプラズモン誘起電荷分離を利用した空間選択的ナノ重合法の開発, 第36回 固体・表面光化学討論会, 2017.11.21-22, 滋賀.

(2) Yukina Takahashi, Site-selective Nanoscale-polymerization Utilizing Visible to Near-infrared Light via Plasmon Induced Charge Separation, International Workshop on Advanced Nanoscience and Nanomaterials 2017 (IWANN 2017), 2017.10.27, Shanghai, China. (国際学会・招待講演)

(3) 曾田祐輔, 石田拓也, 高橋幸奈, 山田 淳, プラズモン誘起電荷分離を利用した空間選択的高分子ナノ薄膜の作製と評価, 第54回化学関連支部合同九州大会, 2017.7.1, 小倉.

(4) 弥永洋平, 迫 敬往, 石田拓也, 高橋幸奈, 山田 淳, 疎水性相互作用制御による金ナノ粒子単層膜構造の特性評価, 第54回化学関連支部合同九州大会, 2017.7.1, 小倉.

(5) 新郷翔太, 高橋幸奈, 山田 淳, 酸化ニッケル-銀ナノ粒子界面でのプラズモン誘起電荷分離を目指した光活性電極の作製と評価, 第54回化学関連支部合同九州大会, 2017.7.1, 小倉.

(6) 高橋幸奈, デバイス応用を目指した形状異方性金属ナノ粒子の光学特性制御, 第38回光化学若手の会, 2017.6.16-18, 福岡.

(話題提供講演)

(7) 曾田祐輔, 高橋幸奈, 山田 淳, プラズモン誘起電荷分離を利用した近赤外光化学反応, 第38回光化学若手の会, 2017.6.16-18, 福岡.

(8) 弥永洋平, 迫 敬往, 石田拓也, 高橋幸奈, 山田 淳, 疎水性相互作用制御による金ナノ粒子二次元アレイの作製, 第38回光化学若手の会, 2017.6.16-18, 福岡.

(9) 曾田祐輔, 高橋幸奈, 山田 淳, Au-TiO₂系におけるプラズモン誘起で生成する高分子薄膜のキャラクタリゼーション, 日本分析化学会第65回年会, 2016.9.14-16, 札幌.

〔図書〕(計 0件)

該当無し

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

該当無し

取得状況(計 0件)

該当無し

〔その他〕

ホームページ等

該当無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 幸奈 (TAKAHASHI, Yukina)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授

研究者番号: 10596076

(2) 研究分担者

該当無し

(3) 連携研究者

立間 徹 (TATSUMA, Tetsu)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号: 90242247

山田 淳 (YAMADA, Sunao)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 30136551

米村 弘明 (YONEMURA, Hiroaki)

崇城大学・工学部・教授

研究者番号: 40220769

(4) 研究協力者

該当無し