

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2009

課題番号：19201021

研究課題名（和文） 光エネルギー変換能を有するホットサイトナノ構造の創製

研究課題名（英文） Creation of Hot-site Nanostructures Having Photoenergy Conversion Function

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）：金や銀のナノ構造体は可視～近赤外域の光とカップリングし、ホットサイトと呼ばれる局所的電場増強場を発現する。このようなホットサイトナノ空間は、格段にすぐれた光エネルギー変換場としての応用展開が期待される。本申請では、ボトムアップ方式によるホットサイトナノ構造体の構築と最適化を行い、有機分子と複合化する。光で誘起される電子・エネルギー移動反応の高効率化を実現し、次世代のフォトンクスを先導する光制御ナノ構造体としての有用性を提唱する。

研究成果の概要（英文）：Nanostructure of gold and silver can couple with light in the visible to near-infrared region, and generates strong electric fields at specified sites that are called hot-sites. Such hot-sites are expected to be applied to the fields of high-performance photoenergy conversion. In this project, we plan to create outstanding tailormade hot-site nanostructures and optimize for photochemical events of immobilized organic molecules. Further, we realize highly-efficient photoinduced electron- and energy-transfer reactions using those nanostructures, and will propose applicability of photon-controlling nanostructure materials for next generation photonics.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	17,000,000	5,100,000	22,100,000
2008年度	15,000,000	4,500,000	19,500,000
2009年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
年度			
年度			
総計	37,300,000	11,190,000	48,490,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ構造形成、ホットサイトナノ、金ナノ構造、光エネルギー変換、光電変換

1. 研究開始当初の背景

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の共鳴（表面プラズモン共鳴）により、著しく増強された電場を局所的に作り出す。このような増強された電場空間は「ホットサイト」と呼ばれる。このようなホットサイトを持つナノ空間は、光エネルギー変換をはじめとするナノフォトニクス、ナノ計測分野に革新的な発展をもたらすものとして近年多大の注目を集めている。

表面プラズモン共鳴で発現するホットサイト電場を反応に活用した例としては、1998年の石田らによる金平面を用いた系での光電流増強の例が世界で最初であった。色素と金ナノ粒子の三次元集積体による光電変換については、報告例はあるものの、ホットサイト電場についての効果は一切示されていなかった。

高効率の光エネルギー変換を可能とするナノ構造体の設計は次世代のフォトニクス、光医療、光計測分野に革新的な発展をもたらすものとして注目されている。そこで申請者らは、有機色素単分子膜を用いる光エネルギー変換にいち早く取り組み、2005年より論文としても公表し、確固たる成果を挙げてきた。しかしその機構や増強特性については未解明の状況下であった。この点を解決し、光科学技術分野へ活用するためには、単一ナノ粒子の形態はもとより、その組織化構造を精密に設計・創製し、ホットサイト電場の空間分布や強度分布を定量的に評価解析し、表面色素の電子励起効率や光電変換効率との関係を定量的に検証することが必須と確信し、本研究の立案に至った。

2. 研究の目的

以上のような背景に立脚し、本研究では、申請者らの成果を格段に発展させるため、金・銀ナノ粒子（ナノユニット）が精微に配列・集積化したホットサイトナノ構造を設計・創製する。各種分光学的手法を用いて作

製したナノ構造をミクロに解析し、ホットサイト電場の空間分布や強度分布を定量的に評価解析し、最適ナノ構造の作製方法を確立することを目的とする。また、このようなホットサイトナノ空間では、高効率分子励起に基づく発光増強や光電子移動効率の増強が期待される。構築したホットサイトナノ構造を太陽電池用光電変換素子としての応用展開を図り、格段にすぐれた光エネルギー変換場としてのホットサイトナノ構造の有用性を実証することをもう一つの目的とする。

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手法（自己組織化、静電吸着、液液界面配列など）を主体とするボトムアップアプローチにより、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）が配列・集積化したホットサイトナノ構造を固体基板に創製する。作製したナノ構造について、各種電子顕微鏡観察、吸収・蛍光法、表面プラズモン共鳴法などを駆使してホットサイト電場の分布や強度を定量的に評価解析する。

さらに、作製したホットサイトナノ空間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透明電極上に構築し、発光素子、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、透明電極を用いた光電変換素子については、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。光電流の増強度を解析するとともに増感を図る。このような方法で、構築したホットサイトナノ構造を太陽電池用光電変換素子としての応用し、光エネルギー変換場としてのホットサイトナノ構造の有用性を実証する。

4. 研究成果

本研究課題で得られた成果は以下の通りである。

(1) ナノ粒子・色素の合成

格段にすぐれたホットサイトナノ構造を構築するには、構成ユニットであるナノ粒子の形状と光吸収分子の種類について検討することが基本的な重要事項である。

球状の金・銀ナノ粒子は定法に従い合成した。金ナノロッドについては、企業と協力し、目的に応じたサイズや形成のものを得るためのいくつかの合成法を見出した。また、ロッドの形成条件を確立するため、反応機構を追跡した。その結果、光ラジカル反応がナノロッドの形成の初期過程であることを突き止めた。

一方、光電変換素子の光吸収部位となる色素については、メルカプト基を有するポルフィリンを合成し、自己集合法による単分子膜の形成を可能にした。また、フタロシアニンについては、市販品のみならず、企業から提供していただいた本研究に適切な化合物を用いることで対応できた。さらに、高分子系光吸収体であるポリチオフェンについては、チオフェンの電解重合や市販のポリチオフェンを用いることで本研究の遂行が可能であった。光異性化を起こすアゾベンゼンは、理化学研究所で合成されたものを用いた。

(2) ホットサイト構造体の作製と評価

自己組織化法、layer-by-layer 法等を併用し、ナノ粒子を電極表面に直接結合させたナノ構造体の作製から検討を始めた。作製したホットサイトナノ構造のモルフォロジーや電場特性を SEM 観察ならびにラマン測定で評価した。その結果、ナノ粒子の集積精度が不十分である場合もあったので、LB法や自己集合を併用する形で集積度をある程度改善することができた。さらに、水 有機溶媒の二相系液液界面で、金・銀ナノ粒子の単粒子フィルムを形成する条件を確立した。これにより、集積度を大幅に改善することができ、二次元、三次元のホットサイトナノ構造体を形成することができるようになった。

一方、金・銀ナノ粒子の集積化に関し、表面に吸着させた色素や界面活性剤のキャラクタリゼーションの必要性が発生したので、

ホットサイトナノ構造体のキャラクタリゼーションを行えるようなシステムを組み立てた。これにより、表面分子の定量が行えるようになり、アゾベンゼン色素の単分子膜レベルでの光異性化が検出できるようになった。

作製したホットサイトナノ構造にポリイオン層を介してポルフィリンやフタロシアニン色素を吸着し、ポリイオン層の厚みを変えて色素の吸収、発光特性を測定した。ラマン信号については、信号強度の強いローダミン色素を用いることで、電場増強度を評価した。その結果、銀ナノ粒子の方が金ナノ粒子より大きな増強電場を示すこと、銀ナノ粒子については、最適密度があることを明らかにできた。また、全反射測定系を組み立て、光による色素の直接励起による寄与を評価できるようにした。その結果、増強電場の寄与が明確に検証できるようになった。

一方、金ナノ粒子について、サイズ、空間距離の比較を解析した。その結果、無蛍光色素でも発光を示すようになり、発光強度は空間距離に著しく依存することを明らかにした。このことから、金ナノ粒子については、表面直近では金によるクエンチング現象が起こるものの、数 nm はなすと、増強電場の効果が発現することがわかった。

金ナノ粒子と銀ナノ粒子の混合構造体、あるいは金 銀合金ナノ粒子薄膜の作製にも成功したばかりである。金と銀の電場増強効果の比較検討について継続する予定である。

(3) 光電変換による評価

上記方法で作製したホットサイトナノ構造の表面にポルフィリンやフタロシアニンを固定し、光電変換素子とした。まず、ポルフィリンのチオール誘導体を用いて自己集合単分子膜を表面に形成した。またスピコート法で塗布した場合についても検討した。ポリチオフェンについては、電解重合法による電極への直接固定化、ポリチオフェン溶液のスピコートにより作製した薄膜についてそれぞれ検討した。

光電流の波長依存性(アクションスペクトル)を定量的に測定、解析できるシステムを組み立て、実験に使用した。また光電変換素

子のラマン散乱スペクトル、吸収スペクトル、発光スペクトルも測定し、ホットサイトナノ空間における電場増強の程度と光エネルギー変換の効率について総合的に検証を進めた。その結果、光電変換においても、蛍光やラマン測定の結果と同様に、銀ナノ粒子の方が金ナノ粒子より大きな光電流を発現すること、銀ナノ粒子については、最適密度があることを明らかにできた。また全反射測定系を用いて光電流も測定し、増強電場による光電流増強を実証することが出来た。以上のように、各種分光データとの相関を解析し、電子移動に基づく光エネルギー変換に構築したホットサイトナノ構造が極めて有効であることを実証できた。

一方、近赤外域に強いプラズモンバンドを示す金ナノロッドについては、シリカやポリイオンで表面を修飾し、プラズモン共鳴特性を調べた。さらに、分子励起も試みたが、透明基板への固定化が困難であったので、ポリセランにドーブし、ガラス基板へ塗布することにより基板に固定した。高密度化は達成できたが、偏光特性や光電流の発現には至らなかった。しかし、電場分布については理論計算できるようになり、球状構造より強い電場をもつことを理論的に明らかにできた。

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10件)

須川 晃資、山田 淳、金属ナノ粒子のフォトンデバイスへの応用、査読無、砥粒加工学誌、Vol.53、No.8、2009、pp.474-477

山田 淳、金・銀ナノ構造を活かした光電変換、機能材料、シーエムシー、Vol.29、No.11、pp.43-48

Tsuyoshi Akiyama、Kenta Aiba、Kazuko Hoashi、Meng Wang、Kosuke Sugawa、and Sunao Yamada、Enormous Enhancement in Photocurrent Generation Using Electrochemically Fabricated Gold Nanostructures、査読有、Chem. Commun、Vol.46、2009、pp.306-308

Sunao Yamada、Applications of Strong Interactions between Photons and Molecules to Analytical Science、査読有、Analytical Science、Vol.25、2009、pp.1059-1068
Kosuke Sugawa、Tomoaki Kawahara、

Tsuyoshi Akiyama、Motoyasu Kobayashi Atsushi Takahara、and Sunao Yamada、Enhanced Absorption and Emission in a Copper Phthalocyanine-Gold Nanoparticle System Assisted by Localized Surface Plasmon、査読有、Chemistry Letters、Vol.38、No.4、2009、pp.326-327

N.Terasaki、M.Iwai、N.Yamamoto、T.Hiraga、S.Yamada、Y.Inoue、Photocurrent Generation Properties of Histag-Photosystem II Immobilized on Nanostructures Gold Electrode、査読有、Thin Solid Films、Vol.516、2008、pp.2553-2557

Ichiro Uechi、Sunao Yamada、Photochemical and analytical applications of gold nanoparticles and nanorods utilizing surface Plasmon resonance、査読有、Anal Bioanal Chem、Vol.391、2008、pp.2411-2421

Tsuyoshi Akiyama、Tomoaki Kawahara、Taichi Arakawa、and Sunao Yamada、Fabrication of Densely Packed Gold Nanoparticle Films and Their Fluorescence Enhancement Effect、査読有、Japanese Journal of Applied Physics、Vol.47、No.4、2008、pp.3063-3066

Ken-ichi Matsuoka、Hidetaka Seo、Tsuyoshi Akiyama、and Sunao Yamada、Fabrication of a Novel Photoelectric Conversion Device Consisting of a poly-3-Dodecylthiophen Film and C60 Fullerene-Ethylenediamine Nanoparticles、査読有、Vol.36、No.7、2007、pp.934-935
Hironobu Takahashi、Takuro Niidome、Takahito Kawano、Yasuro Niidome、Sunao Yamada、Surface Modification of Gold Nanorods using Layer-by-Layer Technique for Cellular Uptake、査読有、Vol.10、No.1、2007、pp.1230-1231

[学会発表](計3件)

Sunao Yamada、Bottom-up Fabrication of Plasmonic Nanostructures for Photoelectrochemical Applications、Advance in Nanostructure-Enhanced Photochemical Reactions and Photoenergy Conversion Leuven、Belgium(Faculty Club)
2009年7月17日

Kosuke Sugawa、Tomoaki Kawahara、Tsuyoshi Akiyama、Sunao Yamada、Surface Plasmon resonant excitation of gold Nanoparticle films and its application for Photocurrent enhancement、PRIME2008 Honoruru、Hawaii (Hilton Hawaiian Village)
2008年10月12-17日

Sunao Yamada、Photoconductive Porphyrin-Fulleren Assemblies Fabricated by the

Combined Use of Self-Assembling and Surface Sol-Gel Methods, 2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience Korea, Gyeongju(Hyndai Hotel)
2007年11月25日

〔図書〕(計2件)

山田 淳、プラズモンナノ材料関連の最新動向、プラズモンナノ材料の最新技術、山田 淳(監修)、シーエムシー出版、総論、2009、pp.1-11
溝口 大剛、平田 寛樹、山田 淳、金ナノロッド、プラズモンナノ材料の最新技術、山田 淳(監修)、シーエムシー出版、2009、第2章、第2節、pp.58-67

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

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：九州大学、大日本塗料㈱、三菱マテリアル㈱

種類：特許

番号：特願 2009-140989

出願年月日：21年6月12日

国内外の別：国内

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

取得状況(計 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)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：20304751

(H19 H20：連携研究者)

寺崎 正(TERASAKI NAO)

独立行政法人産業技術総合研究所

九州センター・研究員

研究者番号：00399510

(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)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：20304751