

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 7 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510137

研究課題名(和文)自己組織化によるナノ微粒子の3次元集積体の構築とその光電変換素子への応用

研究課題名(英文)Structural Regulation of Assemblies Composed of Peptide Coated Gold Nanoparticles and Their Applications for Photoelectric Devices

研究代表者

樋口 真弘(Higuchi, Masahiro)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50357836

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文):ベータシート形成能を有するペプチドと、スペーサであるメルカプトエタノールで表面被覆した金ナノ微粒子を調製し、吸着法により基板表面にナノ微粒子集積体を構築した。得られた集積体は、TEM観察及びプラズモン吸収から、個々の微粒子が孤立化した状態で集積されたことが明らかとなった。その電気化学特性をSTSより評価したところ、200mV以上の印加電圧下でのみ電流応答を示す半導体的性質が観察された。そこで、被覆ペプチド側鎖にルテニウム錯体を導入したところ、光照射による酸化により、低電位印加時においても高い電流応答を示す導体的性質へと変化することが明らかとなり、光電変換材料として有望であることが示唆された。

研究成果の概要(英文): Au nanoparticles having peptides and mercaptoethanols on the surface have been prepared. We fabricated the peptide coated Au nanoparticle assembly on the substrate by adsorption. In the assembly, the core Au nanoparticles could be fixed in the assembly in the state that stood alone. The assembly showed a semiconductor-like property indicating the high current response only by applied voltages more than 200 mV. The photoresponsive assembly composed of Au nanoparticles, which coated by Ru(II) complex modified peptides and mercaptoethanols, was fabricated by the adsorption method. Under the dark adaptation, the photoresponsive assembly showed the same semiconductor-like property. On the other hand, by UV light irradiation, the large photocurrent was observed under applied voltage less than 200mV by the photo-oxidation of the Ru(II) complex coupled with the plasmon of the Au nanoparticle. This system may be useful for novel molecular devices that exhibit photoelectronic properties.

研究分野：高分子化学

キーワード：自己組織化 ナノ材料 マイクロ・ナノデバイス 構造・機能制御 表面・界面物性

## 1. 研究開始当初の背景

ナノ微粒子集合体の構造制御を目的に、微粒子表面に高分子グラフト鎖を導入し、その規則配列制御を試みる研究が数多くなされている。我々は、金ナノ微粒子表面にペプチド鎖を導入し、その二次構造を刺激により制御することにより、ナノ微粒子集合体の空間配列が制御可能であることを見出した[1]。表面ペプチド鎖がランダムコイル構造を取る場合には、個々の金ナノ微粒子は分散して存在するが、 $\alpha$ -ヘリックス構造に変化した場合、表面 $\alpha$ -ヘリックスペプチド鎖間のダイポール-ダイポール相互作用により、個々の金ナノ微粒子は1次元的に集合し、各粒子間の相互作用が強い(プラズモン吸収の高波長シフト)繊維状の集合体を形成した。また、表面ペプチド鎖が $\beta$ -シート構造を形成する条件下では、自発的にシート状集合体を形成し、個々のナノ微粒子は同シート状集合体中で孤立化した状態(プラズモン吸収の低波長シフト)で固定化されていることを見出した[2]。特に、酸性及び塩基性側鎖を併せ持つ $\beta$ -シートペプチドで被覆した金ナノ微粒子は、基板表面に自発的に吸着・固定化され、3次元的に組織化された集積体を形成することを見出した[3]。個々の金ナノ微粒子は集積体中で孤立化しており、そのプラズモン吸収波長は、534 nmと比較的低い値を示した。

この知見を基に、表面 $\beta$ -シートペプチド分子間の分子間水素結合により形成されるナノ微粒子の規則的な3次元集積体を用い、そのプラズモンを利用し、ペプチド鎖を導入するルテニウム錯体等の色素の高効率励起による光電変換素子の構築が可能と考え、また、得られる光電変換能を有するナノ微粒子3次元集積体は、色素増感太陽電池の電極材料として有望であると考え、本研究の着想にいたった。

## 2. 研究の目的

近年、ナノメートルサイズの半導体あるいは金属微粒子が有する特異な物理的・化学的有用性が再認識され、電子材料や磁性材料等への幅広い分野への応用が期待されている。特に金属ナノ微粒子の規則的な集積体では、個々の微粒子間において、クーロンブロック効果などの量子効果を発現することが報告されており、単電子トランジスタとして、ナノエレクトロニクス分野で注目されている[4]。これらの機能発現は、孤立化したナノ微粒子の粒子間隔・周期性等に強く依存し、これらナノ微粒子集合体の効率的な構造制御が強く望まれている。

本研究では、 $\beta$ -シートペプチドで被覆した金ナノ微粒子を、その表面ペプチド分子間の分子間水素結合を駆動力として、個々の微粒子が孤立化し、且つ、3次元的に集積した組織体を自己組織化的に形成することを目的とした。得られるナノ微粒子のプラズモンを利用し、表面ペプチドに導入する色素を効率

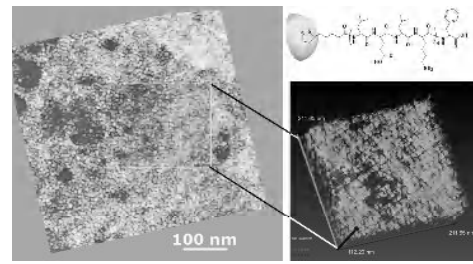


図1. 酸性及び塩基性側鎖を併せ持つ $\beta$ -シートペプチドで被覆した金ナノ微粒子集積体の3次元TEM画像。(ペプチド分子は1粒子当たり200分子導入。固体状態でのプラズモン吸収波長は534 nm)

的に励起することにより、高効率の光電変換能を有するデバイスを作成し、色素増感太陽電池等の電極材料としての応用を目標とした。これまでの研究[3]において、 $\beta$ -シートペプチドで被覆した金ナノ微粒子の3次元組織化には一部成功しているが、図1に示すように欠陥が認められる。これは、表面ペプチド鎖の導入量が多く(1粒子当たり200分子)、その強い相互作用により集積体中に欠陥が生じたものと考えられる。そこで、短鎖アルキル鎖をスペーサーとして表面に導入し、 $\beta$ -シートペプチド鎖の密度を種々制御することにより、規則的な3次元集積体の構築を計る。

また、プラズモンによる増感色素の励起効率向上には、プラズモン吸収の最大吸収波長が色素の電荷移動吸収帯の最大吸収波長以下であり、さらにその差が100 nm以下であることが好ましいとされている[5]。 $\beta$ -シートペプチド被覆金ナノ微粒子を単に基板にキャストした場合はそのプラズモン吸収は570 nmであるが、自己組織化的に集積した3次元集積体では、534 nmであった。この値は、ルテニウム錯体の電荷移動吸収帯の最大吸収波、450 nm、に近く、プラズモンによる効率的な色素増感が期待される。この性質を利用し、効率的な光電変換素子を構築し、色素増感太陽電池等の電極材料としての応用を計ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 両性両親媒性ペプチドの分子設計と合成  
本研究で用いたペプチドはN-末端にリボ酸、C-末端にフェニルアラニンを有し、 $\beta$ -シート形成能を有する親・疎水性アミノ酸の交互シーケンスからなるペプチドを設計した(LKLE)。また、光応答性を有するRu(II)錯体を導入したペプチド(Ru-LKLE)も同様に設計した。合成は、Fmoc 個合成法により行った。

(2) 両性両親媒性ペプチド被覆金ナノ微粒子の調製

ペプチドの表面密度、金ナノ微粒子の粒径の最適化を目的に、これまでの知見を基に、ペプチドとスペーサー(2-メルカプトエタノール)のモル比を1:2、チオール類と金イオンのモル比を1:6となる条件にて、金ナノ微粒子の調製を行った。調製は、ペプチドとスペ

ーサー混合溶液中でのテトラクロロ金 (III) 四水和物の水素化ホウ素ナトリウムによる還元にて行った。

### (3) 両性両親媒性ペプチド被覆金ナノ微粒子集積体の調製

両性両親媒性ペプチド被覆金ナノ微粒子集積体の調製は、各種基板を上記 LKLE 及び Ru-LKLE 被覆金ナノ微粒子分散液にそれぞれ 5 日間浸漬させることで行った。基板にはエラストックカーボン支持膜付 STEM グリッド (TEM 観察用)、CaF<sub>2</sub> 基板 (FT-IR 及びプラズモン吸収測定用) 及び白金蒸着マイカ基板 (STS 測定用) を用いた。比較のため、調製した両親媒性両性ペプチド被覆金ナノ微粒子分散液を基板上に滴下し自然乾燥させ (キャスト法) ることで集積体を形成させた試料を作成した。

### (4) 両性両親媒性ペプチド被覆金ナノ微粒のキャラクタリゼーション

両性両親媒性ペプチド被覆金ナノ微粒の微粒子単位重量当りのペプチド被覆重量、及び、スパーサー被覆重量を差走査熱量計測定より求めた。また、ペプチド被覆金ナノ微粒子分散液を TEM グリッド上に吸着させ、その金ナノコアの粒径を求めた。これらの値から、金ナノ微粒子 1 粒子あたりのペプチド及びスパーサーの被覆量を算出した。

### (5) 分光分析

ペプチド被覆金ナノ微粒子分散液中での被覆ペプチド鎖の二次構造は、円偏光二色性 (CD) スペクトルより評価した。浸漬法、及び、キャスト法により CaF<sub>2</sub> 基板上に調製したペプチド被覆金ナノ微粒子膜中の表面ペプチド鎖の二次構造は、FT-IR 測定により評価した。また、浸漬法、及び、キャスト法により CaF<sub>2</sub> 基板上に形成させたペプチド被覆金ナノ微粒子の集合体構造を調べるために、ペプチド被覆金ナノ微粒子のプラズモン吸収を紫外可視吸収スペクトルにより評価した。

### (6) 透過型電子顕微鏡観察

吸着法、及び、キャスト法により STEM グリッド上に調製した微粒子集積体の構造を透過型電子顕微鏡を用いて、吸着サンプル、キャストサンプル、浸漬サンプルを観察し、各調製条件におけるペプチド被覆金ナノ微粒子の金ナノ微粒子粒径・粒径分布、及び、微粒子集積体のモルフォロジーを観察した。

### (7) 走査型トンネル顕微鏡観察と走査トンネル分光

白金蒸着マイカ基板上に浸漬法、及び、キャスト法により、それぞれ金ナノ微粒子集積体を調製し、走査型トンネル顕微鏡観察 (STM 観察)、及び、走査トンネル分光分析 (STS 分析) を行った。STM 観察は、定電流モードで用い、探針には機械研磨した Pt/Ir コ

ーティングプローブを使用した。ペプチド被覆金ナノ微粒子薄膜の電気化学特性は STS 分析より評価した。この時の印加バイアスは -500 mV ~ +500 mV とした。

## 4. 研究成果

### (1) ペプチド被覆金ナノ微粒子のキャラクタリゼーション

LKLE, 及び Ru-LKLE でそれぞれ被覆した金ナノ微粒子の粒径、及び、粒径分布を TEM 観察より求め、TGA 測定より、スパーサー、ペプチド、及び、金の重量分率を求めた。これらの値から、既法[1]に従い、ペプチド及びスパーサーの 1 粒子あたりの被覆分子数を算出し、結果を表 1 にまとめた。両者とも、金

表 1. ペプチド被覆金ナノ微粒子の表面被覆状態

	金コアの粒径 / nm	被覆ペプチド分子数	被覆スパーサー分子数	被覆ペプチドとスパーサーのモル比
LKLE-Au	3.58 ± 1.41	40	200	1 : 5
Ru-LKLE-Au	3.82 ± 1.67	27	390	1 : 14

コアの粒径及びその分布には大差がなかったものの、ペプチド被覆数に関しては、大きな差が生じた。これは、微粒子調製時に、LKLE 系では DMF を用いたのに対し、Ru-LKLE 系では、8 vol% の TFE を含む水溶液を用いたため、ペプチドの溶解性が比較的低かったことや、Ru 錯体を形成しているため LKLE ペプチドと比べ立体障害が大きくなったことが原因かもしれない。

次に、表面ペプチドの二次構造と分散液中でのプラズモン吸収を、両系にて比較した。LKLE-Au の CD スペクトルは、ランダムコイルに特徴的なスペクトルを示したのに対して、Ru-LKLE-Au では、215 nm に負の極小値を有する  $\beta$ -シートに特徴的なスペクトルを示し、表面ペプチド、Ru-LKLE は  $\beta$ -シート構造をとっていた。

各種ペプチド被覆金ナノ微粒子分散液のプラズモン吸収を比較した。プラズモン吸収スペクトルは媒体の極性、微粒子の粒径、その分散状態に依存し変化することが知られている。各種ペプチド被覆金ナノ微粒子分散液の分散媒は同様に水であり、粒径もほぼ等しいため、微粒子の分散状態を比較することができる。得られたプラズモン吸収ピークの波長はそれぞれ、LKLE-Au の系では 551.0 nm、Ru-LKLE-Au では 536.0 nm となった。Ru 系の UV スペクトルには 455.0 nm に Ru(II) 錯体の吸収ピークが観察された。LKLE-Au は、Ru-LKLE-Au に比べ高波長側にピークが現れたことから、LKLE ペプチド被覆金ナノ微粒子は分散液中において幾分凝集した状態で存在していることが示唆される。このことは、LKLE 系は、Ru-LKLE-Au と比較して、ペプチド被覆数が多く、その側鎖にアミノ基 (リジン) とカルボキシル基 (グルタミン酸) とで、微粒子間での静電相互作用がより強く働いたためと考えられる。実際に LKLE 系の分散液は長時間静置すると目視で凝集が認め

られるが、ペプチド被覆量が LKLE に比べて少ない Ru-LKLE 系の分散液は長時間静置しても凝集がみられないことから、この結果を裏付けている。

## (2) LKLE 被覆金ナノ微粒子集積体の構造に与える調製法(キャスト法、浸漬法)の影響

キャスト法、浸漬法、それぞれで  $\text{CaF}_2$  基板上に構築した、LKLE 被覆金ナノ微粒子集積体中の被覆ペプチド鎖の二次構造及び、微粒子の分散状態をそれぞれ、IR(図 2)及プラズ

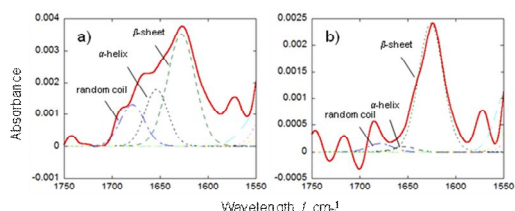


図 2. LKLE 被覆金ナノ微粒子集積体中の被覆ペプチド鎖のアミド I 領域の IR スペクトル (a) キャスト法、(b) 浸漬法

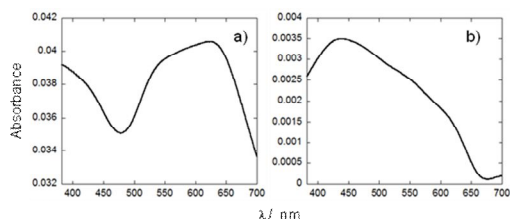


図 3. LKLE 被覆金ナノ微粒子集積体のプラズモン吸収スペクトル (a) キャスト法、(b) 浸漬法

表 2. 各調製条件で調製した LKLE 被覆金ナノ微粒子集積体の被覆ペプチドの二次構造分率、及び、プラズモンピーク

	FT-IR			Plasmon absorption maximum
	$\alpha$ -helix	$\beta$ -sheet	random	
casting	24 %	57 %	19 %	620.5 nm
dipping	3 %	91 %	6 %	440.0 nm

モン吸収(図 3)より評価した。その結果を表 2 にまとめた。キャスト法、浸漬法のいずれにおいても、IR スペクトルは、 $1630 \text{ cm}^{-1}$  付近に吸収ピークを有することから、集積体中における被覆ペプチドは主に $\beta$ -シート構造をとっていることがわかった。LKLE 被覆金ナノ微粒子は、分散液中では、その被覆ペプチドが主にランダムコイル構造をとっていたことから基板上へ集積する際、被覆ペプチドがランダムコイルから $\beta$ -シートへの二次構造転移を伴い集積体を構築したことが示唆される。しかしながら、被覆 LKLE ペプチドの二次構造分率を求めたところ、浸漬法で構築した集積体中の被覆ペプチドの二次構造は 91%の $\beta$ -シート含率を有しており、キャスト法 (57%) に比べて非常に大きな値を取った。このことは、調製法の違いによって被覆ペプチド間の相互作用が異なり、その自己組織化による微粒子の集合状態に違いがある可能性が示唆された。

このことを確かめるために、各調製法により構築した集積体のプラズモン吸収を比較した。表 2 にまとめた通り、キャスト法では、 $620.5 \text{ nm}$  に、一方浸漬法では、 $440.0 \text{ nm}$  に主の吸収ピークが認められた。LKLE 被覆金ナノ微粒子の水溶液分散系でのプラズモン吸収ピーク  $551.0 \text{ nm}$  に比べて、キャスト法では、高波長側へ、浸漬法では、低波長側へと大きくシフトしていることがわかる。これは、 $\beta$ -シート含率の向上 (91%) が認められた浸漬法で構築された集積体中では、その被覆ペプチド間の分子間水素結合によって、金ナノ微粒子が、分散状態で固定化され、各々の微粒子が電子的に孤立化した状態で、固定されたことが示唆される。一方、キャスト法で構築した集積体では、被覆ペプチドが十分に $\beta$ -シートへの転移をすることができず、各々の微粒子は凝集し、大きな赤方シフトが認められたと考えられる。

そこで、各微粒子膜のモルフォロジーを TEM によって直接観察を行った。キャスト膜及び浸漬膜の TEM 像をそれぞれ図 4 に示した。キャスト法で調製した微粒子膜では、微粒子が不規則に凝集した構造が観察された。一方、浸漬法で調製した微粒子膜では、繊維状の集合体が認められ、その拡大像からは、個々の繊維状構造は金ナノ微粒子の規則的な集積体より成っていることが明らかとなった。

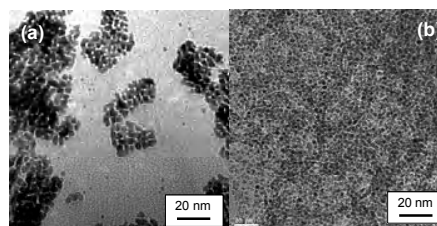


図 4. (a);キャスト法及び、(b);浸漬により調製した LKLE ペプチド被覆金ナノ微粒子集積体の TEM 像

## (3) 浸漬法により調製した Ru-LKLE 被覆金ナノ微粒子集積体の 3 次元構造

浸漬法により  $\text{CaF}_2$  板上に Ru-LKLE ペプチド被覆金ナノ微粒子集積体を調製した。得られた微粒子集積体の分散状態を先と同様にプラズモン吸収より評価したところ、プラズモンピーク波長は、 $473.0 \text{ nm}$  (分散液系  $536 \text{ nm}$ ) であった。媒体の違いが影響するものの、分散液系と比較して大きく低波長シフトした。このことは、被覆ペプチド間の分子間水素結合により、個々の微粒子間を $\beta$ -シートペプチドが橋かけし、各々の微粒子が電子的に孤立化した状態で、固定されたことが要因だと考えられる。加えてこのプラズモン吸収は Ru(II)錯体の吸収ピーク( $455.0 \text{ nm}$ )と近く。効率的な光酸化が期待できる。

## (4) ペプチド被覆金ナノ微粒子集積体の構造と電気化学特性

微粒子集積体の構造と、その電気化学特性

との相関を明らかにすることを目的に、白金蒸着マイカ基板にキャスト法、及び、浸漬法にて調製した LKLE 被覆金ナノ微粒子集積体の表面形状を STM 観察により、その電気化学特性を、STS 測定を行うことで、それぞれ、評価した。キャスト膜、及び、浸漬膜の STM 像(図 5)は、図 4 の TEM 観察の結果と同様であり、キャスト膜では、微粒子が不規則に凝集した構造が観察された。その一方で、浸漬膜では、微粒子が孤立した状態で集積化された構造が観察された。

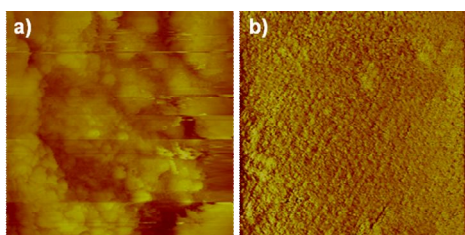


図 5. a);キャスト法、及び、b);浸漬法により調製した LKLE 被覆金ナノ微粒子集積体の STM 像。観察範囲は  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$

STM 観察の後、探針を、得られた STM 像の中心に固定し STS 測定を行うことで、各微粒子膜の電気化学特性を評価した。STS 測定

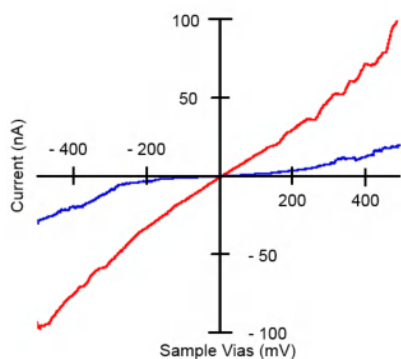


図 6. LKLE ペプチド被覆金ナノ微粒子集積体の I-V 曲線。赤；キャスト膜，青；浸漬膜

の結果により得られた I-V 曲線を図 6 にそれぞれ示した。キャスト膜の I-V 曲線では印加電位にほぼ比例した電流値認められ、キャスト法により調製した微粒子膜は導体的性質を有していることがわかる。その一方で、浸漬膜の I-V 曲線では  $-200\ \text{mV} \sim +200\ \text{mV}$  の低電位の印加領域において小さな電流応答を、それ以上の高電位印加時には、大きな電流応答を示し、トランジスタ的性質を有していることがわかる。この結果は次のように説明できる。キャスト膜では、個々の粒子は強く結合し、微粒子は凝集体を形成している。そのため、電子は凝集した微粒子に沿って流れ、導体的性質を示したと考えられる。一方で、浸漬膜では個々の微粒子が、 $\beta$ -シート相を介して規則的に配列しており、微粒子間の  $\beta$ -シート相が絶縁障壁として機能し、低電位印加時には、その抵抗を乗り越えることができず電子が流れにくい、高電位印加時には、その抵抗を乗り越えることができ電子が流

れたためトランジスタ的性質を示したと考えられる。これらの結果から金ナノ微粒子集積体の構造によって、電気化学特性に大きな違いがあることがわかった。

#### (5) Ru-LKLE 被覆金ナノ微粒子集積体の照射による電気化学特性の制御

前節までの知見を基に、Ru-LKLE 被覆金ナノ微粒子集積体を用いて、その電気化学特性の光制御を試みた。前節と同様、白金蒸着マイカ基板に、浸漬法にて Ru-LKLE 被覆ペプチド集積体を構築し、電気化学特性の光照射による変化を、STS 測定から評価した。光照射は、500 w キセノンランプからの光をファイバーケーブルを用いて、STS 測定時にサンプル表面に照射し、その電流応答変化を測定した。図 7 に Ru-LKLE 被覆金ナノ微粒子集

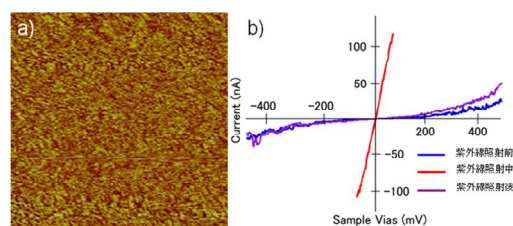


図 7. a); 浸漬法により調製した Ru-LKLE 被覆金ナノ微粒子集積体の STM 像。観察範囲は  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 。b); 同集積体の光照射前、光照射中、及び光照射後の I-V 曲線

積体の STM 像(a)及びその STS 測定から得られた I-V 曲線(b)を示す。STS 測定は、光照射前、光照射中、及び、光照射後で、それぞれ行なった。Ru-LKLE 被覆金ナノ微粒子も、LKLE 被覆金ナノ微粒子同様、個々の粒子が孤立化して集積されていることがわかる。また、STM 象から膜厚を測定した結果、約 8 nm であり、直径約 4 nm の Ru-LKLE 被覆金ナノ微粒子が、数層積層して集積していることがわかる。

光照射前での Ru-LKLE 被覆金ナノ微粒子集積体の I-V 曲線は図 6 に示した浸漬法で調製した LKLE 被覆金ナノ微粒子集積体と同様に、 $-200\ \text{mV} \sim +200\ \text{mV}$  の低電位印加時においてほとんど電流応答を示さず、それ以上の高電位印加時において電流応答を示した。しかし一方で、光照射中での I-V 曲線では、光照射前の、電流応答がほとんど見られなかった低電位印加時においても大きな電流応答を示し、光照射により、トランジスタ的な性質から、導体的性質に変わったことがわかる。しかしながら、この光による電流応答は、照射時間に伴い減少していき、光照射後は、どちらの系においても照射前と同様の I-V 曲線を示した。

この結果は、次のように考えられる。微粒子集積体中の Ru(II)錯体に光が照射されることにより、Ru(II)錯体の光酸化がおり、酸化による電子が隣接する積層した微粒子間で移動することにより、低電圧領域においても大きな電流応答を示したためだと考えら

れる。これは、Ru-LKLE 被覆ペプチドのリジンとグルタミン酸による静電相互作用により、微粒子の積層が可能であるため、微粒子-微粒子間で、介在する $\beta$ -シートを形成している被覆ペプチドの Ru(II)錯体の光酸化が、金微粒子間で発現するプラズモンにより増強されたためであると考えられる。しかしながら、犠牲試薬を加えてないため、長時間の光照射では、その光応答性が失活したと考えられる。現在、被覆ペプチドのシリカミネラリゼーション能を利用して、微粒子間に犠牲試薬であるヨウ素を埋包したシリカ相を形成させることを試みている。

#### <引用文献>

- [1] “Structural Control of Peptide-coated Gold Nanoparticle Assemblies by the Conformational Transition of Surface Peptides” M. Higuchi, K. Ushiba, and M. Kawaguchi, *J. Colloid Interface Sci.*, **308**(2), 356-363 (2007).
- [2] “Stimuli Induced Structural Changes of Gold Nanoparticle Assemblies Having Sequential Alternating Amphiphilic Peptide at the Surface” M. Higuchi, K. Nagata, S. Abiko, M. Tanaka, and T. Kinoshita, *Langmuir*, **24**(23), 13359-13363 (2008).
- [3] “Regulation of Self-assembled Structure of Peptide Coated Metal Nanoparticles” K. Isobe, M. Higuchi, K. Nagat, *Polym.Preprints,Japan*, **60**(2), 3313 (2011).
- [4] “Electroluminescence from a Single-Nanocrystal Transistor” Mark S. Gudiksen, Kristin N. Maher, Lian Ouyang, and Hongkun Park *Nano Lett.*, **5**(11), 2257-2261 (2005).
- [5] “Construction of gold nanoparticle-ruthenium (II) tris(2,2'-bipyridine) self-assembled multistructures and their photocurrent responses” Y. Kuwahara, T. Akiyama, S. Yamada, *Thin Solid Films*, **393**(1-2), 273-277 (2001).

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

- ① K. Murai, M. Higuchi\*, T. Kuno, and K. Kato,\* “The Silica Mineralization by the Peptide Template having a Highly Charge Relay Effect”, *ChemPlusChem*, **79**(4), 531-535 (2014). (査読有)
- ② X. Wang, S. Fukuoka, R. Tsukigawara, K. Nagata, and M. Higuchi\*, “Electric-Field-Enhanced orientated metal coordinated peptide monolayer and its electro-chemical property”, *J.Colloid Interface Sci.*, **390**(1), 54-61 (2013). (査読有)

〔学会発表〕 (計 10 件)

- ① 伴野 晶美、浅野 祐至、平田 真樹子、樋口 真弘、永田 謙二、木下 隆利、“ルテニウム錯体を有するペプチド被覆金ナノ粒子集積体の構築とその光電変換” 第 64 回高分子年次大会、2015.5.
- ② 伴野 晶美、浅野 祐至、平田 真樹子、樋口 真弘、永田 謙二、木下 隆利、“吸着法によるルテニウム錯体含有ペプチド被覆金ナノ微粒子集積体の構築とその光電変換” 第 13 回産学官若手接着フォーラム、2014.11.
- ③ 浅野 祐至、平田 真樹子、樋口 真弘、永田 謙二、木下 隆利、“ルテニウム錯体を導入した金ナノ微粒子集積体の構造制御による光電変換能の制御” 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2014.11.
- ④ 浅野 祐至、平田 真樹子、樋口 真弘、永田 謙二、木下 隆利、“金ナノ微粒子集積体の構造制御による電気化学特性の制御” 第 63 回高分子討論会、2014.9.
- ⑤ 浅野 祐至、平田 真樹子、樋口 真弘、永田 謙二、木下 隆利、“ルテニウム錯体を導入した金ナノ微粒子集積体の構築とその光電変換能” 第 63 回高分子年次大会、2014.5.
- ⑥ 浅野 祐至、平田 真樹子、樋口 真弘、永田 謙二、木下 隆利、“ルテニウム錯体を導入した金ナノ微粒子吸着膜の構築とその電気化学特性” 第 12 回産学官接着若手フォーラム、2013.12.
- ⑦ 浅野 祐至、永田 謙二、樋口 真弘、“ペプチド被覆金ナノ微粒子の自己組織化による 3 次元集積体の構築とその電気化学特性” 第 62 回高分子討論会、2013.9.
- ⑧ 浅野 祐至、永田 謙二、樋口 真弘、“ペプチド被覆金ナノ微粒子の自己組織化による 3 次元集積体の構築” 第 62 回高分子年次大会、2013.5.
- ⑨ X. Wang, K. Nagata, and M. Higuchi, “Fabrication of the Ordered Metal Coordinated Peptide Nano-Arrays as Novel Nano-Reactor” IUMRS-International Conference on Electronic Materials, 2012.9.
- ⑩ 姫岩 隆弘、磯部 敬介、永田 謙二、樋口 真弘、木下 隆利、“ペプチド被覆金ナノ微粒子集積体の構造制御とその応用” 第 61 回高分子年次大会、2012.5.

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

樋口 真弘 (HIGUCHI Masahiro)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：50357836