

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870510

研究課題名(和文) プラズモン共鳴を利用した微弱光/化学エネルギー変換システムの構築

研究課題名(英文) Development of weak light/chemical energy conversion system by using localized surface plasmon resonance

研究代表者

高橋 幸奈 (Takahashi, Yukina)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10596076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：金属ナノ粒子は、特定波長の光照射下で、局在表面プラズモン共鳴という現象を起こすことが知られている。それによって光照射下で金属ナノ粒子表面近傍に近接場光が生じる。これを利用して、微弱光を光源として利用できる、光エネルギーを化学エネルギーへと変換するシステムを構築し、評価を行った。まずは、金属ナノ粒子と色素の最適な組み合わせ方を、光電流測定によって評価した。その結果を踏まえて、プラズモン誘起電荷分離を利用して、強度の小さい光源で、かつ一光子あたりのエネルギーが小さい近赤外光でも機能する近赤外光応答型光触媒を構成し、金属ナノ粒子表面近傍で生じる近接場光を効果的に利用できる系の構築に成功した。

研究成果の概要(英文)：Metal nanoparticles exhibit localized surface plasmon resonance (LSPR). It generates near-field light around the surface of the particle with resonant light irradiation. In this study, I developed photon to chemical energy conversion systems, which can utilize light with weak energy.

First, I investigated the effective combination way with dyes and metal nanoparticles by measuring photocurrents. On the basis of the results, I developed site-selective nanoscale polymerization method which can fabricate polymeric dyes on the surface of metal nanoparticles site-selectively via plasmon induced charge separation (PICS) by using near-infrared light which is the light with weak energy as a light source.

研究分野：光電気化学

キーワード：エネルギー変換

### 1. 研究開始当初の背景

東日本大震災以後、クリーンなエネルギーである太陽光を効率的に利用する技術を確認することは、以前にも増して急務を要する課題である。近年、可視～近赤外域の光エネルギーを効率的に捕集する手法として、金や銀などのナノ粒子が示す局在表面プラズモン共鳴(LSPR)という現象が注目されており、これを利用すれば光の回折限界を超えたナノサイズの空間に光を集めることができる(光レンズ効果)。たとえば球状金ナノ粒子では15倍、棒状粒子(ロッド)では160倍となり(図1)、球状粒子でもナノギャップを持つ配置では730倍もの集光ができる。この効果は、広範な波長域の微弱光を効率的に利用できる技術として期待されている。近年、この金属ナノ粒子を太陽電池や発光素子などの光エネルギー変換デバイスに組み込むことで、変換効率を向上させる研究が行われるようになってきた。

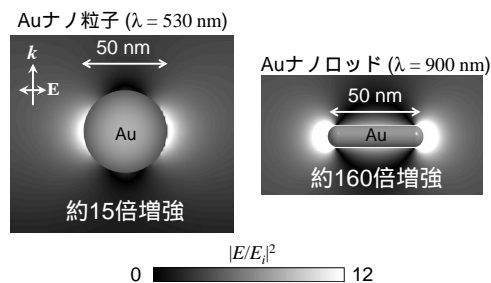


図1. 各種条件下での金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴に基づく増強電場(光レンズ効果)

### 2. 研究の目的

快適な生活環境を低コスト・低エネルギーで実現することは大変重要な課題であり、生活空間における微弱光の有効利用技術を開発することは有効な手段となる。金属ナノ粒子のプラズモン共鳴(LSPR)を利用すれば微弱光の有効活用が実現できる。そこで本研究では、光レンズ機能を持つ金属ナノ粒子を光エネルギー変換デバイスに組み込むことにより、微弱光においても高効率な光-化学エネルギー変換システムの構築を目指した。なお、ここでいう微弱光とは、光源の強度が小さいという意味と、近赤外光など一光子あたりのエネルギーが小さい光という意味の両方を意味している。

### 3. 研究の方法

本申請課題では、光レンズ効果を持つ金属ナノ粒子を、吸収係数の大きい有機色素に効果的に組み合わせることで、高効率な光エネルギー変換デバイスを作製し、特に微弱光を有効活用できる系を構築することを目指して以下の実験を行った。

- (1) 高効率な光エネルギー変換デバイスの設計指針を得るために、まずは、金属ナノ

粒子と高分子色素を組み合わせた系を扱った。金属ナノ粒子が示すLSPRによって、光捕集効果が最大限に得られる系を明らかにするため、高分子色素の電流増強効果が効果的に得られる条件の検討を行った。

- (2) LSPRによる光捕集効果が、球状金属ナノ粒子より大きく得られると期待できる形状異方性金属ナノ粒子であるが、熱力学的に不安定であるため、溶出や熱変形などが起きやすいという安定性の問題があったため、これまではその特性を最大限に利用することができなかった。そこで、形状異方性金属ナノ粒子を光エネルギー変換デバイスに組み込むために、化学的・熱的安定性の向上を行った。特に、本申請課題では、銀ナノプレートという三角形平板状の銀ナノ粒子を対象にし、安定性向上後のLSPR特性についても評価を行った。

- (3) 金属ナノ粒子のLSPRによる光捕集効果を最大限に利用するためには、光照射下の金属ナノ粒子表面近傍に生じる増強電場というナノ空間に、空間選択的に色素を配置することが有効であると考えられた。そこで、LSPRが強いところで空間選択的に酸化反応を起こすことができるプラズモン誘起電荷分離(PICS)という現象を利用することで、高分子色素の選択的な重合生成を試み、高効率な光エネルギー変換デバイスの作製を行った。

### 4. 研究成果

- (1) 電気化学的手法で作製した金ナノ粒子-ポリチオフェン光活性電極において、光電流増強効果の、金ナノ粒子の担持密度依存性について検討した。最適な担持密度は、粒子間距離が担持粒子の直径の2倍程度であることがわかった(図2)。これは、LSPRの効果が金属ナノ粒子表面から直径程度まで及ぶと言われていることとよく一致した実験結果である(発表論文)。

また、ポリチオフェンに組み合わせる銀ナノ粒子のサイズ依存性について検討を行った結果、7 nmと64 nmでは、後者の方が、LSPRの増強電場に基づく光電流増強効果が大きいことがわかった(発表論文)。

さらに、ポリチオフェンに組み合わせる銀ナノ粒子の形状依存性について検討したところ、球状銀ナノ粒子よりも、キューブ状銀ナノ粒子の方が、LSPRの増強電場に基づく光電流増強効果が大きいこともわかった(発表論文)。

これらの研究成果を通して、金属ナノ粒子のLSPRに基づく光捕集効果を効果

的に得られるデバイスについての設計指針が得られた。

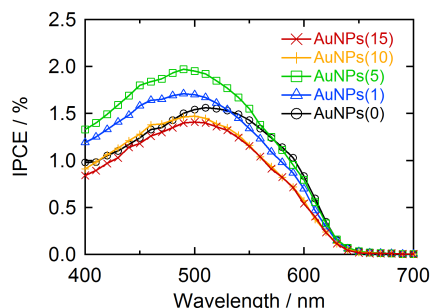


図2 ポリクロム光活性電極における光電流の金ナノ粒子担持量依存性。図中のAuNPs(n)は、金ナノ粒子の電析回数を示しており、n=1,5,10,15は、電極被覆率は、それぞれ4,11,17,25%である。電析した金ナノ粒子の粒径は、電析回数に寄らず、約16 nm。

(2) 形状異方性金属ナノ粒子の中でも三角形平板状銀ナノ粒子である銀ナノプレートに着目して、熱的・化学的安定性の向上を試みた。これまでに申請者らは、同じく形状異方性金属ナノ粒子である棒状金ナノ粒子の金ナノロッドについて、薄層酸化チタンをディップコート法により、金ナノロッド担持基板に積層することで、熱的安定性を向上することに成功している(引用文献)。この手法では、ディップコートに用いる酸化チタン前駆体溶液に、銀を酸化溶出させる塩化物イオンが含まれるため、銀ナノ粒子の系には応用できない。そこで、銀ナノプレートに薄層の金で被覆を施した金シェル銀ナノプレートを用いることで化学的安定性の問題を克服し、ディップコート法による酸化チタン被覆を可能にした。その結果、耐熱性が向上し、被覆のない銀ナノプレートでは完全に球状ナノ粒子へと熱変形してしまう200℃で加熱した後も、プレートの形状が保てることを明らかにした。また、耐熱性が向上したことで、スプレーパイロリシス法による緻密な酸化チタン層の被覆が可能になり、金を酸化溶出するヨウ化物イオンに暴露しても溶出が起らない、化学的安定性が向上した銀ナノプレートを実現することができた。これらの被覆は十分に薄く、安定性向上後も、LSPRを検出メカニズムとしたセンシングに利用できることを示した(発表論文)。これらの結果を通して、強い光捕集効果が期待できる形状異方性金属ナノ粒子を、光エネルギー変換デバイスに組み込むための指針が得られた。

(3) 光照射下の金属ナノ粒子の表面近傍に生じる増強電場というナノ空間に、空間選択的に高分子色素を配置するため、平

滑酸化チタン基板表面に、光触媒析出法で金ナノ粒子を担持して作製した金-酸化チタン基板を用いて、プラズモン誘起電荷分離を利用した高分子色素の重合を試みた。電子顕微鏡(図3)、光吸収スペクトル、Raman スペクトル等で解析した結果、金ナノ粒子の表面近傍への空間選択的な重合反応の進行が確認された。また、Raman スペクトルのレーザー波長依存性測定結果から、LSPR を効果的に利用できることを示した(発表論文)。なお、この光照射による重合反応は、1100 nm の近赤外光を光源としても進行することを確認していることから、本申請課題の目標である、微弱光の有効利用が可能な光エネルギー変換デバイスの開発に成功したことを示すことができた。

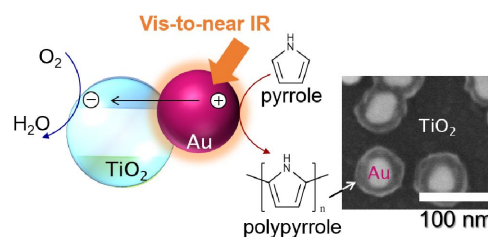


図3 LSPR で生じる増強電場による光捕集効果が得られるナノ空間である、金ナノ粒子表面近傍への空間選択的な高分子色素(ポリピロール)の重合反応を、プラズモン誘起電荷分離機構を利用することで実現。

#### <引用文献>

Y. Takahashi,\*, N. Miyahara, S. Yamada,\*, "Gold Nanorods Embedded in Titanium Oxide Film for Sensing Applications", *Analytical Sciences*, 29, 101-105 (2013).

#### 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 5 件)

Y. Takahashi,\*, Y. Furukawa, T. Ishida, S. Yamada,\*, "Site-selective Nanoscale-polymerization of Pyrrole on Gold Nanoparticles via Plasmon Induced Charge Separation", *Nanoscale*, 8, 8520 - 8524 (2016). 査読有り  
DOI: 10.1039/c6nr01531j

Y. Takahashi,\*, K. Suga, T. Ishida, S. Yamada,\*, "Thermal and Chemical Stabilization of Silver Nanoplates for Plasmonic Sensor Application", *Analytical Sciences*, 32, 275 - 279 (2016). 査読有り

DOI: 10.2116/analsci.32.275

K. Leonard, J. You, Y. Takahashi, H. Yonemura, J. Kurawaki, S. Yamada, "Enhanced Photoelectrochemical Response of Polythiophene Photoelectrodes with Controlled Arrays of Silver Nanocubes", *Journal of Physical Chemistry C*, 119, 8829 - 8837 (2015). 査読有り  
DOI: 10.1021/jp5114366

J. You, K. Leonard, Y. Takahashi, H. Yonemura, S. Yamada, "Effects of Silver Nanoparticles with Different Sizes on Photochemical Responses of Polythiophene-fullerene Thin Films", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 1166 - 1173 (2014). 査読有り  
DOI: 10.1039/c3cp53331j

Y. Takahashi, H. Umino, S. Taura, S. Yamada, "An Electrochemical Approach for Fabricating Organic Thin Film Photoelectrodes Consisting of Gold Nanoparticles and Polythiophene", *Rapid Communication in Photoscience*, 2, 79 - 81 (2013). 査読有り  
DOI: 10.5857/RCP.2013.2.3.79

〔学会発表〕(計 4 件)

Yukina TAKAHASHI, "Photoenergy Conversion Devices by Using Metal and Metal Oxide Nanoparticles", 若手研究者との交流セミナー, 山口, 2015. 7. 11.

Yukina Takahashi, Moe Motobe, Ryuji Matsumoto, Takuya Ishida, Sunao Yamada, "Characterization of Hydrophobic Gold Nanorods Prepared by the One-step Phase-transfer Reaction from Aqueous to Organic Phase", the 27th International Conference on Photochemistry (ICP 2015), Jeju, Korea, June 28-July 3, 2015.

高橋 幸奈、山口祐典、井手奈都子、田原弘宣、石田拓也、山田 淳, "銀ナノプレート組織状態が屈折率検出感度に及ぼす影響の評価", 第 75 回分析化学討論会, 山梨, 2015.5.23-24

高橋幸奈, "機能性ナノ粒子を用いた光エネルギー変換デバイスの開発", 2014 年 電気化学会第 81 回大会, 大阪, 2014. 3. 29 (電気化学会進歩賞(佐野賞)受賞講演)

〔図書〕(計 3 件)

"環境問題解決のための先進的技法", 高橋 幸奈, 山田 淳, 第 7 章 "光・エネルギーを貯めてつかう 環境・エネルギー分野への貢献", 花書院, pp. 107-121, 2015 年 3 月.

"光を制御する技術・材料 便覧", 高橋 幸奈, 山田 淳, 第 5 章 "光の拡散、吸収を制御するには?", "金属微粒子の LSPR を利用した光の吸収向上技術", 技術情報協会, pp. 585-591, 2014 年 3 月.

"金属ナノ・マイクロ粒子の最新技術と応用", 高橋 幸奈, 山田 淳, 第 3 章 "光材料", 1 節 "プラズモンニック太陽電池", シーエムシー, pp. 189-195, 2013 年 11 月.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://photochem.cstm.kyushu-u.ac.jp/yamadabalab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 幸奈 (TAKAHASHI, Yukina)  
九州大学大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 10596076

(2) 研究分担者

該当無し

(3) 連携研究者

該当無し