

氏名	高橋 幸奈
所属機関	九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所
研究題目	高効率電子デバイスを指向した金ナノ粒子-酸化チタン複合系によるポリチオフェンの光酸化重合

1. 研究の目的

金ナノ粒子-酸化チタン複合系に可視光を照射した際に生じる、プラズモン誘起電荷分離(PICS)に起因した温和な酸化力を利用して、ポリチオフェンの新規な光酸化重合製膜法の開発を行う。本手法は、従来の光酸化重合法で必須な UV 光源を必要とせず、電解重合法で必須な電極系の構築も不要である。製膜して構築された金ナノ粒子-酸化チタン-ポリチオフェン複合系は、そのままプラズモニック太陽電池やプラズモニック発光素子としての積層系に組織されているため、それらの湿式あるいは乾式の素子を最終的に構築し、光電変換機能や発光機能を評価する。本系では、PICS 機構における可視光照射による電荷分離の際に最も効率的な導電経路を実現するようなポリチオフェン膜が製膜されることが見込まれるため、利用する光源や用途に応じて最適な状態の積層系を実現できるものと期待できる。これは、素子の製造から動作に至るまで、省エネルギーかつ高効率エネルギー変換を達成させるための要件を包含した、社会的需要を満たす方法論として、極めて意義深いものである。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

本研究では、金ナノ粒子-酸化チタン複合系への光照射で進行するプラズモン誘起電荷分離を利用して、ナノサイズで空間選択的に金ナノ粒子表面でのポリチオフェン重合反応を進行させる技術の開発を行った。これによって、金ナノ粒子の光捕集効果が効果的に利用できるようになるため、高効率に光エネルギーを利用できるデバイスが実現すると考えられるためである。

まずガラス基板に、酸化チタンをスプレーパイロリシス法で製膜し、緻密で平滑な表面を持つ酸化チタン薄膜を得た。その基板を、塩化金酸を含む水/エタノール混合溶媒に浸漬して、紫外線を照射することで、酸化チタンの光触媒還元反応により、酸化チタン薄膜上への金ナノ粒子の担持を行った。得られた金ナノ粒子担持酸化チタン薄膜は、UV-vis-NIR スペクトルにより、金ナノ粒子特有のプラズモン吸収ピークを示すことを確認した(図1)。また、走査型電子顕微鏡(SEM)観察によっても、平滑な酸化チタン薄膜表面への金ナノ粒子の担持を確認し、金ナノ粒子の粒度分布を得た。

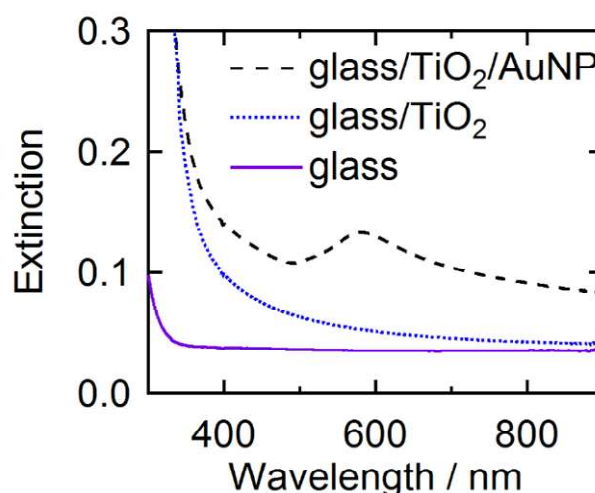


図1 作製した基板の UV-vis-NIR スペクトル

次に、モノマーを含む溶液中に、作製した金ナノ粒子担持酸化チタン基板を浸漬し、可視光を照射して重合を試みた。モノマーとして、フェノール、ピロール、ビチオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)を用いて実験を行った。

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

可視光照射前後の吸収スペクトルを比較した結果、今回の実験で用いたいずれのモノマーも、吸収の増加が確認され、重合反応が進行可能であることを明らかにした(図2)。

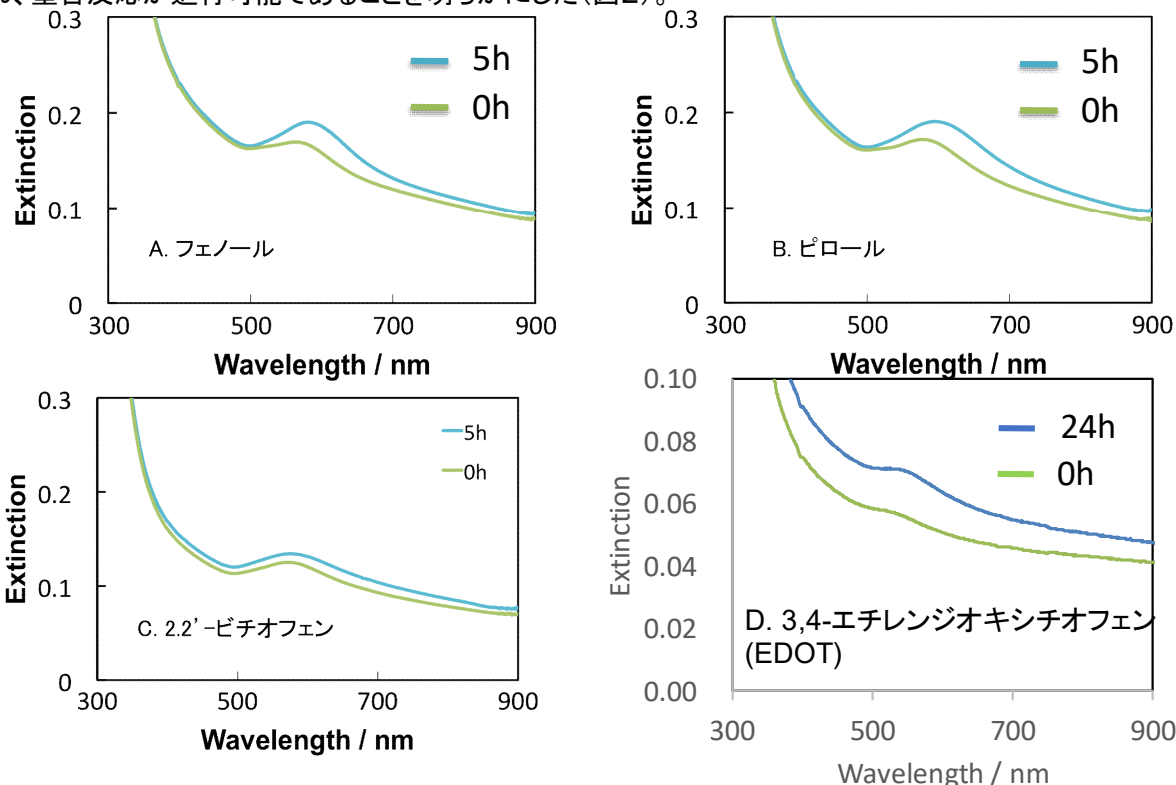


図2 各モノマー含有溶液中での可視光照射前後の金ナノ粒子担持酸化チタン基板のUV-vis-NIR スペクトル

これらの吸収の増加は、モノマーを含まない溶液中での光照射や、金ナノ粒子のない酸化チタン基板、酸化チタンがない金ナノ粒子基板では観察されず、暗所での浸漬によっても起らないことを確認している。またこれらの吸収の増加がポリマーの生成によるものであることは、ラマン散乱測定によっても確認した。フェノールのポリマーは絶縁性であることが知られており、ピロールは導電性高分子色素であるポリピロールが、ビチオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)は重合することでそれぞれ導電性高分子色素とホール輸送層として機能するポリチオフェン誘導体が得られるモノマーである。この重合反応は、後述するようにナノ空間への空間選択性を有することから、この技術によって、単純な光照射によってナノ空間の光電気化学特性を制御することが可能になると期待される。

フェノール、ピロール、EDOTについて、重合反応のアクションスペクトルを測定した。吸収ピーク波長とアクションスペクトルのピーク波長が良い一致を示したことから、プラズモン誘起電荷分離(PICS)によって重合反応が進行していることを確認した。このとき反応波長限界がモノマーによって異なることを明らかにした。これは、モノマーによって、酸化重合電位が異なることを反映していると考えられる。PICSは、電荷分離後の正の電荷が金属ナノ粒子に生じることまではわかっているものの、得られる酸化力の強さや酸化力が生じる機構にはいまだ諸説ある段階である。今回得られた結果から、照射した光の波長(光子のエネルギー)に応じた、金属ナノ粒子のフェルミレベルのシフトが、生じる酸化力の強さを決定している可能性が示唆された。これは、PICSの機構解明に大きく寄与する結果である。

また、本研究で得られたポリピロールについて、SEM観察およびXPS表面分析によって、照射した光の波長に共鳴する金ナノ粒子の表面での空間選択的な重合反応の進行を確認している。そこで実際に、表面増強ラマン散乱(SERS)スペクトルを観察したところ、金ナノ粒子のプラズモン吸収波長付近で顕著にSERSが観察されることを明らかにした。このことから、金ナノ粒子の光捕集効果を最大限に利用できるナノ空間へのポリマーの空間選択的な配置が実現していることを明らかにできた。

3. 研究の結論、今後の課題

本研究を通して、光捕集効果が高い箇所で選択的に進行するプラズモン誘起電荷分離(PICS)を利用した空間選択的なナノ重合法の確立に成功した。表面増強ラマン散乱(SERS)スペクトル測定の結果から、実際に重合反応の進行が、金属ナノ粒子の光捕集効果が高いナノ空間で選択的に進行していることを明らかにした。このナノ重合法は、ビチオフェンや3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)といったポリチオフェン誘導体の重合反応にも有効であり、単純な光照射によってナノ空間の光電気化学特性を制御する技術としての応用が期待される。

また、光照射下で反応が進行する、本研究で確立したナノ重合法は、モノマー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、モノマーによって酸化重合電位が異なることを反映した結果であると考えられる。つまり、PICSによって生じる酸化力の電位は、照射した光の波長が持つ光子のエネルギーによって決定されることを示唆する結果である。PICSは詳細な機構についてまだ諸説あるが、光照射下で電荷分離によって生じる酸化力が、照射した光の波長(光子のエネルギー)に応じた金属ナノ粒子のフェルミレベルのシフトに起因している可能性を示すことができた。これは、PICSの機構解明に大きく寄与する成果である。

現状の問題としては、酸化重合反応の効率が低いため、長時間の光照射を要することが挙げられる。現在スプレーパイロリシス法で製膜している酸化チタンは結晶性が低く導電性が低いことが原因の一つとして考えられる。よって、酸化チタン薄膜の特性を改善するなどによって電荷分離効率を向上することで、反応時間を短縮することが可能になると考えられる。また、重合して得られたポリマーは、電解重合で得られたポリマーと同様に、溶媒に不溶であるため、重合度などの詳細な情報が得られていないという問題点も挙げられる。これに関しては、XPS表面分析やラマン散乱測定、FT-IRスペクトル測定などで統計的には明らかにすることができるものの、局所的な特性のキャラクタリゼーションについては今後の課題である。

今後の展開として、単純な光照射によってナノ空間の光電気化学特性を制御する技術として本研究成果を応用するにあたって、ナノレベルで金属ナノ構造を制御する技術と組み合わせる必要がある。つまり、本研究成果を最大限に活かすためには、金属ナノ構造を加工する技術や、ナノスケールでの金属ナノ粒子の形状や配向配列を精密に制御する技術の開発が望まれる。これによって、ナノスケールの回路や、ナノスケールの発電素子などといった光電気化学デバイスが単純な光照射によって可能になると期待される。

また、本研究によって得られたPICSの機構に関する知見をより深めるためには、例えば形状異方性金属ナノ粒子を用いて、偏光フィルターを通して光照射を行うことで、重合反応の進行の違いを観察するなどの手法が有用であると考えられる。また実際に、照射した光の波長の光子エネルギーによって酸化力の違いが決定するという本研究を通して得られた仮説を検証するためには、AFMを用いたナノスケールでの電気化学測定を行うなど、in situでの光電位を測定する必要がある。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

光をはじめとする再生可能エネルギーの利用法の確立は喫緊の課題である。本研究で確立した空間選択的なナノ重合法は、光のエネルギーを高効率に利用可能にする技術である。そのため、エネルギー問題の解決に寄与する成果である。また本研究で得られた成果を用いれば、光の回折限界を超えたナノ空間に、単純な光照射によって、色素や導電性高分子、絶縁性高分子など、光電気化学特性が異なるポリマーを空間選択的に重合できる。つまり、ナノ回路を低コストで作製することが可能になるため、より豊かな社会の実現に寄与する結果である。

4. 2. 学術的価値

本研究では、重合の機構にプラズモン誘起電荷分離(PICS)というシステムを採用している。PICS は、光電変換、光触媒、センシングなどへの応用が可能であるが、詳細な機構についてはいまだ不明な点が多い。本研究で得られた、種々の酸化重合電位を持つモノマーの重合反応において、反応波長限界が異なるという成果は、いまだ不明な点が多い PICS の酸化力について、新しい知見をもたらすものであり、PICS の機構解明に大きく寄与する成果である。つまり、光化学や電気化学、固体物理など、多くの学術分野に大きなインパクトを与える成果である。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

Takuya Ishida, Miho Katagishi, Yukina Takahashi,* and Sunao Yamada*

“Space Optimization for Utilization of Plasmonic Effect on a P3HT-Gold Nanoparticle Photoelectrode”,
Chem. Lett., **46**, 1612–1615 (2017).

Yukina Takahashi* and Sunao Yamada

“Photoenergy conversion systems by utilizing localized surface plasmon resonance based on metal nanostructures”,
J. Jpn. Soc. Colour Mater., **90**, 426-430 (2017).

高橋 幸奈*

“ナノスケール光貯蔵・局在化システムの設計, 高性能化と分析科学への展開”,
分析化学, in press.

Yukina Takahashi* Yusuke Sota, Takuya Ishida, and Sunao Yamada

“Oxidative Reaction Energy in Photopolymerization Inspired by Plasmon Induced Charge Separation”,
投稿準備中