

訪問日 2016年6月21日

九州大学 大学院工学研究院応用化学部門 高橋 幸奈 助教

研究題名：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法の開発

九州大学・高橋幸奈先生を訪ねて

最初に、リリースされたばかりの *Nanoscale*, 2016, 8. に掲載された助成研究に関連する論文の写しをいただきました。金ナノ粒子と酸化チタンを組み合わせ、プラズモン誘起電荷分離 (PICS) を利用してポリマー (ポリピロール) を作製するという内容です。光の回折限界を超えたナノ空間で、光照射により各種の機能性高分子を合成できれば、将来導電性ナノ回路的なものも夢ではなく、高効率な光エネルギー変換デバイスにもつながりそうです。近接場光は伝播しない光であるため広がる性質はなく、粒子に発生した近接場光は、粒子サイズが波長よりずっと小さくても、その周りに半径程度に局在した光の場を形成することができ、粒子表面にだけポリマーが合成できます。先生や先生が所属していた東大立間研では過去、酸化チタンなどの半導体と金や銀の金属ナノ粒子との界面において、可視光や近赤外光によって電荷分離が起き、光電気化学反応が起こることを見出しています。酸化チタンが紫外光を吸収して、金属イオンが金属ナノ粒子に還元されるのは光触媒反応ですが、金属ナノ粒子が電荷分離により金属イオンに酸化される反応は、金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) に起因する現象です。LSPR により励起された金属ナノ粒子から酸化チタンへの電子移動が起こることによるものです。ちなみに酸化チタンと金ナノ粒子のペアは、酸化チタンの紫外線による光触媒作用により金イオンを還元して作製されるようです。

論文で扱っているのは、導電性高分子のポリピロールですが、ポリフェノールなどの非導電性ポリマーも重合自体はできそうです。現在、ポリチオフェン、有機太陽電池のホール輸送層などに使われる PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) の合成を試みているとのこと。どの位の酸化電位を生じるかが起電力になり、原料のモノマーの重合を左右します。重合反応が酸化力によりどの位進むか現在不明のようですが、導電性高分子の重合では、近接場光が及ぶよりは遠くまで酸化重合ができる可能性があるとのこと。それが制御出来たら光で回折限界を超えたナノスケールの回路が組めることになるようで、興味深い所です。これまで先生は、ポリチオフェンと金ナノ粒子、銀ナノ粒子とかを組み合わせ、ポリチオフェンの光吸収を増やし、それによって光電流を増やす研究を実施されてきました。そのとき計算上、光増強度は例えば金の球ですと 15 倍程度に、銀ですと 30 倍近くに、また形状異方性ナノ粒子の金ナノロッドでは 100 倍以上になります。しかし、実際にデバイスを組むと、金ナノ粒子とポリチオフェンの系では 1.4 倍程度にしかありません。ただ混ぜるだけ重ねるだけでは、効果的に金ナノ粒子の近接場光を使えていないのではと考え、何とか選択的に近接場光が強い所にだけ色素を載せることができないかと思ったことが研究のスタートのようです。それにより高効率な有機太陽電池が期待され、酸化チタン自身もそのまま電子輸送層になります。光捕集効果では 1 桁位大きくなりそうですが、エネルギー消光も考慮すると、数倍になる可能性があるとのこと。また、金属ナノ粒子による光捕集効果は、孤立したナノ粒子よりも、近接した二粒子間で桁違いに強く、配列を制御した二次元アレイではさらにいっそう強くなり、理論上は数百万倍にも及ぶと言われています。現在の系では、金ナノ粒子はランダムに孤立していますが、このような配列制御技術を取り入れることで、これまででない高い効率に到達できる可能性があると考え、大面積に渡って球状ナノ粒子や金ナノロッドの配列を制御可能な二次元アレイ作製法の開発にも取り組んでいるとのこと。先生は前職で PICS を研究されていたとき、まだメカニズム

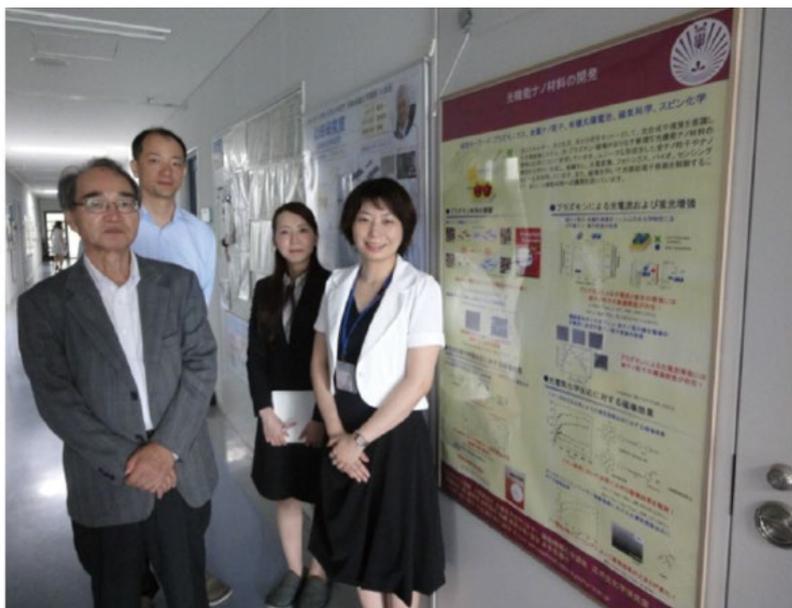
は不明だったようですが、近接場光が強い金属ナノ粒子上で酸化反応が起きると考えられており、それを使えば酸化重合により有機色素を合成でき、効果的に色素を配置することで光電流の増強が期待できると考えたとのこと。ただ、銀ナノ粒子は溶け易く、この系には向かないようです。

ちなみに先生は博士論文で、酸化チタンと水酸化ニッケルなどの p 型半導体を組み合わせて、p 型半導体と言わば蓄電池の役割をさせ、夜間でも効果が持続する光触媒の開発に成功しました。最近はまだ未知ですが、従来の PICS とは逆の系、n 型半導体ではなく p 型半導体を使う PICS にも挑戦しています。

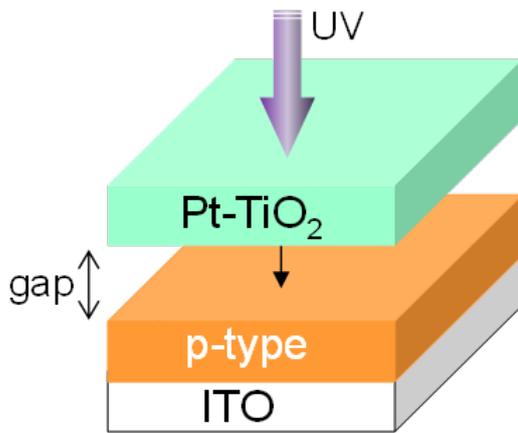
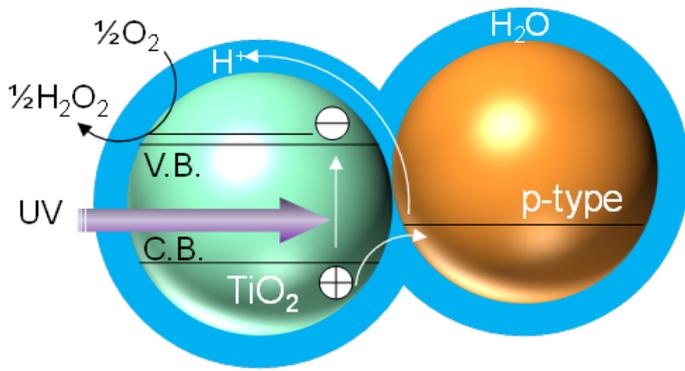
球状のナノ粒子以外の形状異方性ナノ粒子ですが、例えば 50nm のナノ粒子で球状と棒状のナノ粒子を比較すると、棒状のナノロッドの方が一桁位大きな光捕集効果があります。また、ナノロッドはそのアスペクト比で光の吸収波長を制御でき、球状だと主に可視光ですが、アスペクト比が大きくなると近赤外まで使えるようになります。近赤外光は生体透明性がありますので、がん細胞近辺にロッドが集まるようにし、光照射によりロッドを発熱させることで、がん細胞の温熱治療に利用できます。最近手掛けている三角形平板状の銀ナノプレートは、その厚みと辺の比で、任意の波長の光を吸収でき、金ナノ粒子より高感度のセンサ（例えば抗原抗体反応用のセンサ）に利用できるとのこと。ただ、金ナノロッドや銀ナノプレートは熱力学的には不安定で、加熱とか強い光照射で熱が発生すると球状になってしまいます。そこで安定化させるために、厚さ 5nm 位の薄膜の酸化チタンで被覆しますと、センシング特性は維持しながら熱安定性が得られます。例えばガスセンサなど高温環境下でのセンサ、PICS にも利用できますので太陽電池にも利用できます。

プラズモン誘起電荷分離と電気化学反応の組み合わせの妙味に感動した訪問でした。

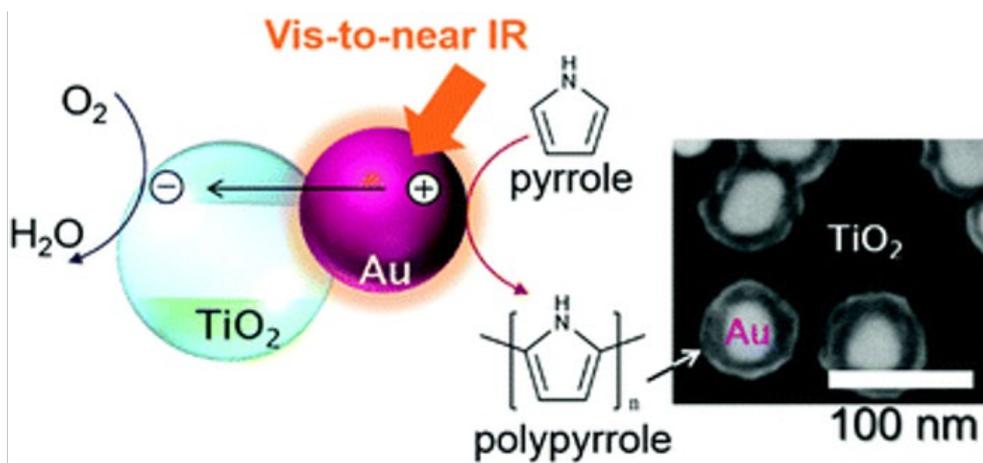
（2016年6月21日訪問、技術参与・飯塚）



右端が高橋先生(研究室紹介のポスターの前にて)



エネルギー貯蔵材料を使って夜間でも光触媒効果を発揮するデバイス



近接場光によるAuナノ粒子近傍でのピロールの酸化重合

Reproduced from Ref. 1 with permission from the Royal Society of Chemistry.

1) Y. Takahashi, Y. Furukawa, T. Ishida, S. Yamada, *Nanoscale*, **8**, 8520-8524 (2016).