

金ナノ粒子の光物理化学および有機太陽電池に関する調査研究

山田 淳

九州大学大学院工学研究院

1. はじめに

金ナノ粒子は、紫外～近赤外域の光電場との共鳴現象により表面近傍に顕著な局在プラズモン電場を発生する。このユニークな光特性が次世代フォトニクス材料として期待されている。この光特性を利用するには、単一ナノ粒子の形状ならびにその配列・集積構造を精密に制御することが必要である。本研究課題の中で、本分担者は、将来有望視されている球状の金ナノ粒子と棒状の金ナノ粒子（金ナノロッドと呼ぶ）について、その合成方法、光物性、光機能について調査すると共に、有機太陽電池への応用展開などについて調査・検討した。

2. 合成

2.1 球状金ナノ粒子

球状の金ナノ粒子の合成方法はよく知られている。水溶性金コロイド¹⁾、脂溶性金コロイド²⁾、共に塩化銀酸の化学還元により得られる。

2.2 金ナノロッド

金ナノロッドとは、縦横比がおおむね 20 以下のものをさす。それ以上のものは金ナノワイヤーと呼ぶ。合成方法は比較的新しく、電解法³⁾、シード法⁴⁾、光化学的方法⁵⁾が相次いで報告された。金ナノロッドの重要性が認められつつあることを示していると思う。

3. 光特性

3.1 球状金ナノ粒子

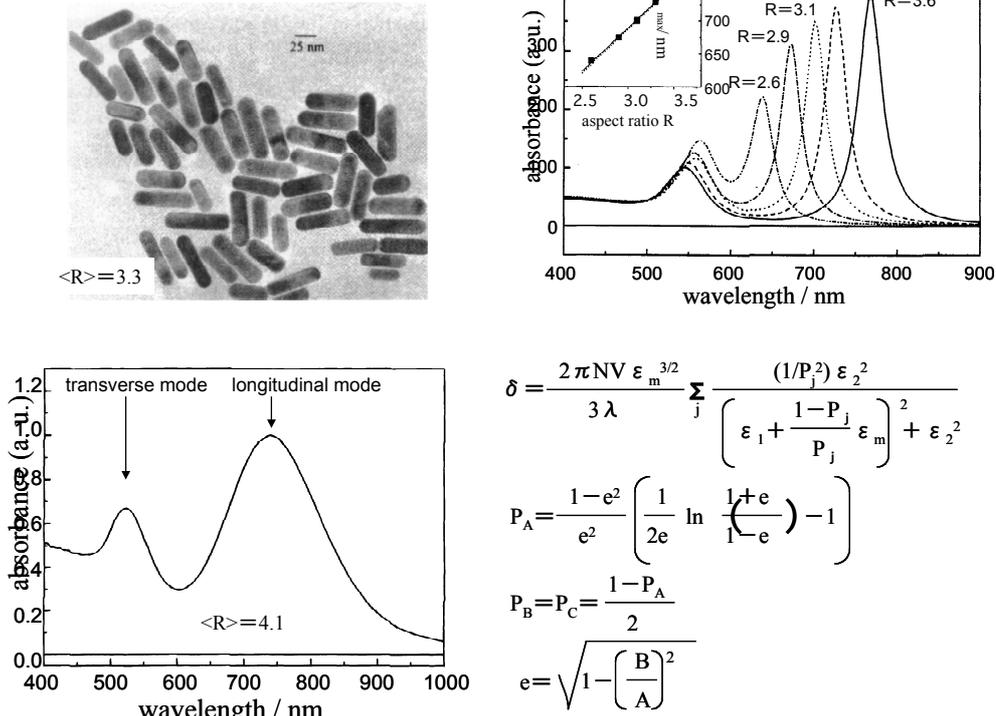
球状金ナノ粒子の光学的性質については多くの論文が報告されており、理論的研究も進んでいる。本企画調査の中で他の分担者が調査しているのでここでは割愛する。

3.2 金ナノロッド

金ナノロッドは長軸方向と短軸方向のプラズモン共鳴周波数が異なり、長軸方向が長波長側、短軸方向が短波長側に観測される。El-Sayed ら⁶⁾は Mie 理論に自由電子モデルをとり入れ、更に縦横比をとり込んだ理論式を提案している。その例を図 1 に示す、あらい近似ではあるが、おおむね実測値を反映する結果を得ている。

金ナノロッドの光吸収⁷⁾や熱⁸⁾による球形への形状変化が報告されている。光吸収の場合も基本的には光吸収後の電子-格子緩和過程で発生する熱による変形である。もともと金ナノロッドは形状的には熱力学的に不安定（不利）であり、球状粒子への変形はごく自然な現象である。この現象を利用して著者らはレーザー光による書き込

Au Nanorods



<S. Link, M. B. Mohamed, M. A. El-Sayed,
J. Phys. Chem. B, **103**, 3073(1999)>

図1 金ナノロッドの TEM 写真、吸収スペクトルおよび El-Sayed らの計算結果

み（メモリ）への応用を展開している⁹⁾。すなわち、金ナノロッドをポリビニルアルコール（PVC）フィルムにドーピングする。これにパルスレーザーの偏光を照射し、偏光方向のロッドを選択的に励起し、球状へと変形させると光透過特性が変わる。偏光方向でも読み出しの強さが変わるので波長と偏光とで書き込みと読み出しを制御できることが可能である。結果の一例を図2に示す。

銀ナノロッドも金ナノロッドと同様の方法で合成でき、同じような色の変化が認められ、レーザー書き込みができる¹⁰⁾。銀ナノロッドについては解説¹¹⁾を参照されたい。

4. 光電池への応用

金ナノロッドの応用例はまだない。ここでは、金ナノ粒子を活用した光電変換の研究例について述べる。基本的概念図を図3に示す。

光吸収色素を電極に固定する方法として金（あるいはITO電極）とイオウとの間の自発的結合形成（自己集合、self-assembly）を用いる方法は、操作が簡便であることや化学結合による固定であるなどのメリットがあり、近年多くの方面で用いられている。しかし従来は二次元平面電極を用いた場合に限定されていた。これでは吸着する色素の量に限界がある。そこで著者らは、金ナノ粒子を集積化して多孔性の電極を用いると色素吸着量がかせげるのみならず、局在プラズモンによる高効率励起の可能

性

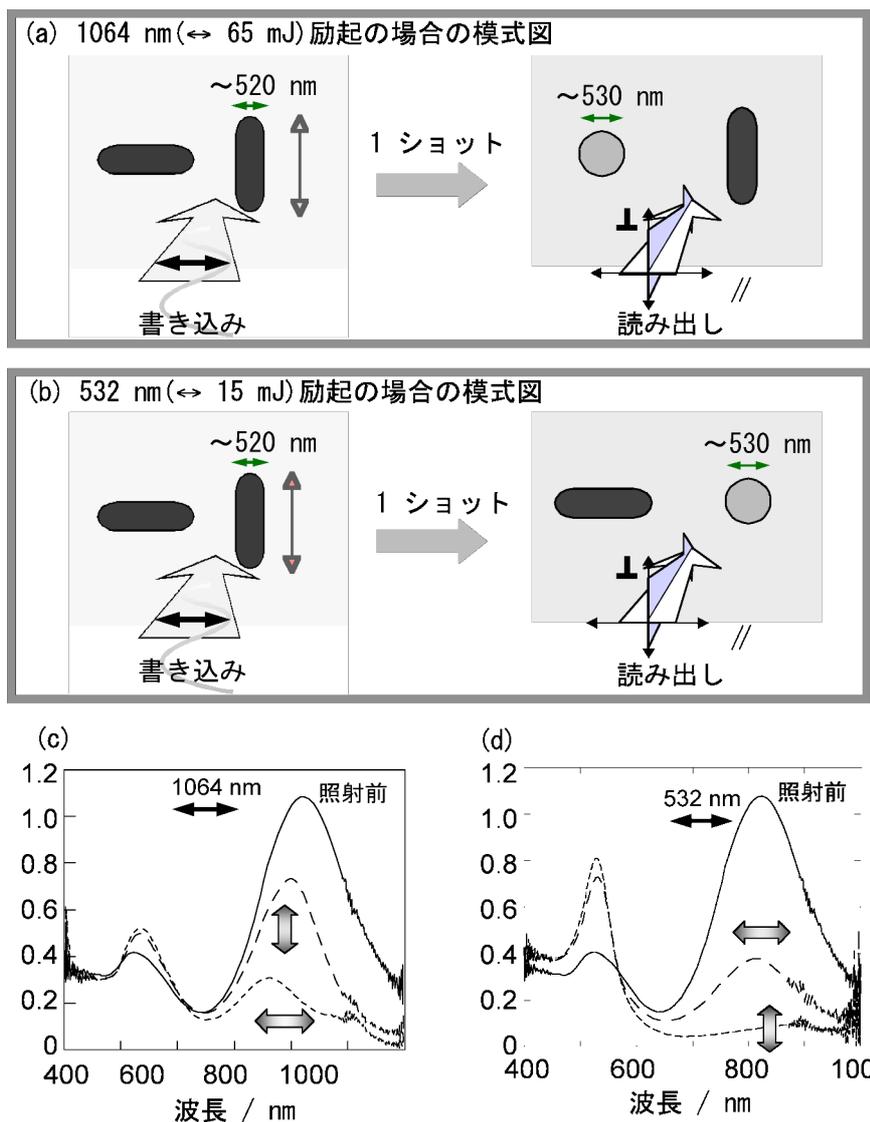


図 2 金ナノロッド/PVC フィルムのレーザー書き込みと読み出しの概念と吸収スペクトル変化

があるとの発想で、金ナノ粒子を光電変換系に取り入れることを検討した。同様の試みは Willner ら¹²⁾のグループが行っているが、彼らは静電相互作用による色素吸着を行っている。そのためせっかくの色素が金でクエンチされるようで、光電流は nA レベルにとどまっている。一例を図 4 に示す。著者らは自己集合法の方が適切であると考え、2 通りの作製方法について検討をすすめている。

第一の方法を図 5 に示す。ITO 電極上にチオール基を植えた後、金ナノ粒子とチオール系 Ru 錯体を交互に自己集積させる方法である¹³⁾。この方法で得られる光電流は ~10 nA/mW であり、あまり大きくはない。その主な理由として、1 回の操作で吸着する金ナノ粒子の量が少ないことがあげられる。

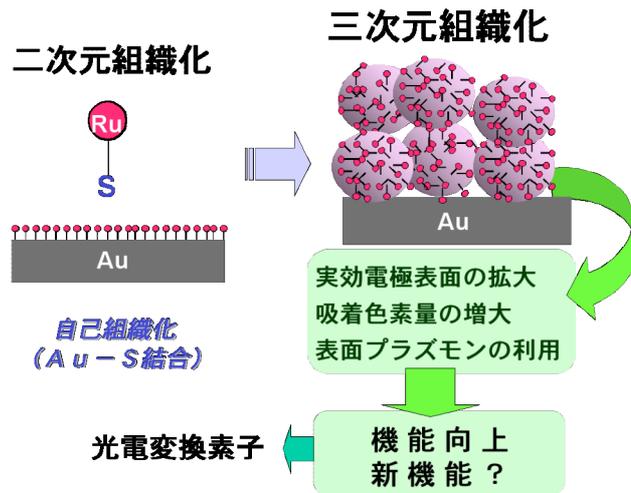
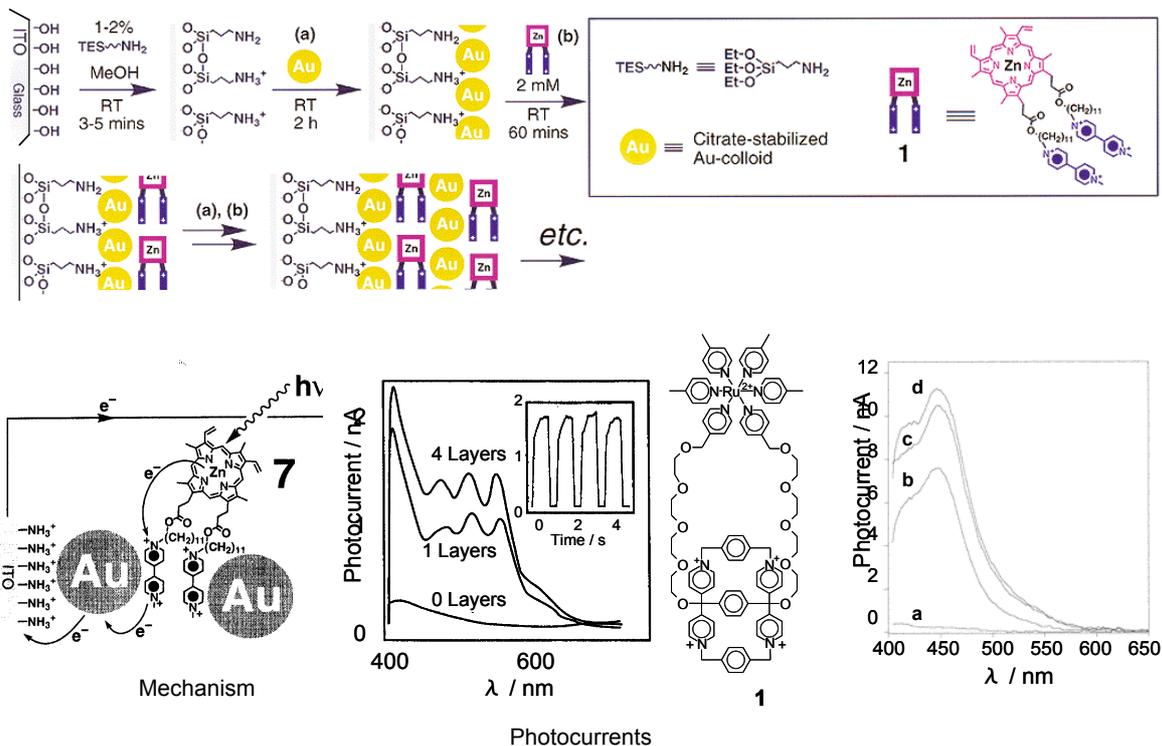


図3 金ナノ粒子を用いる光電変換の概念



< M. Lahav et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 258 (1999) ; A. N. Shipway et al. *Adv. Mater.*, **12**, 993 (2000)>

図4 静電吸着による金ナノ粒子-色素複合体と光電変換

第二の方法を図6に示す。この方法では、金コロイド水溶液の底に電極を置いておき、その上に金ナノ粒子を塩析により堆積させる方法である。操作は極めて簡便であり、2段階で光電変換素子を作製することができる。この方法で得られた光電流は数 $\mu\text{A}/\text{mWm}^2$ に達する (図6)。二次元平面電極への自己集合で作製した光電変換素子に比べて 20~30 倍の増強が達成できた。しかも長波長領域では、光吸収の程度に比べ

もとより、金ナノ粒子をいかに光電変換にふさわしい球状に集積化するかが重要である。特に湿式太陽電池については、光吸収効率を向上させることは基本的に重要であるが、電解質（メディエーター）の拡散ということも重要である。従って、ナノ〜マイクロサイズの多孔性構造について最適化をはかる必要がある。更に、金ナノ構造の表面近傍にクロモフォアを空間的に配置させ、金による励起状態のクエンチングを低減させる一方で、局在プラズモン電場による高効率励起を実現させるところが成功の鍵をにぎるであろう。これらの詳細は総説¹⁵⁾を参照されたい。

5. おわりに

金ナノ粒子で発現する局在プラズモン電場を光電変換に応用するにあたり、金ナノ粒子の単一構造とその配列（集積）構造の光物性を理解することが必要である。光電池への展開については、特に後者の点が重要なファクターとして効いてくる。著者らは、パルスレーザー光を用いた金ナノ粒子のガラス表面への固定化方法を開発した。この方法では、数 nm〜数十 nm の金ナノ粒子がマクロ的には均一に分散した状態で固定されるので、透明電極に応用すれば光電変換用の電極として有望であると考えている。詳細は解説¹⁶⁾を参照されたい。

文献

- 1) J. Turekevich, P. C. Sterenson, J. Hiller, *Discuss Faraday Soc.*, **11**, 55 (1951)
- 2) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 801 (1994)
- 3) Y.-Y. Yu, S.-S. Chang C.-L. Lee, C. R. C. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6661 (1997)
- 4) C. J. Murphy, N. R. Jana, *Adv. Mater.*, **14**, 80 (2002)
- 5) F. Kim, J. H. Song, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14316 (2002)
- 6) S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8410 (1999)
- 7) S. Link, C. Burda, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1165 (1999)
- 8) M. B. Mohamed, K. Z. Ismail, S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9370 (1998)
- 9) Y. Niidome, S. Urakawa, M. Kawahara, S. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 印刷中
- 10) O. Wilson, G. J. Wilson, P. Malvaney, *Adv. Mater.*, **14**, 1000 (2002)
- 11) 山田 淳, *化学*, **57**, 25 (2002)
- 12) M. Lahav, V. Heleg-Shabtai, J. Wasserman, E. Katz, I. Willner, H. Dürr, Y.-Z. Hu, S. H. Bossmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11480 (2000)
- 13) Y. Kuwahara, T. Akiyama, S. Yamada, *Thin Solid Films*, **393**, 273 (2001)
- 14) Y. Kuwahara, T. Akiyama, S. Yamada, *Langmuir*, **17**, 5714 (2001)
- 15) 山田 淳, *オレオサイエンス*, **3**, 9 (2003)
- 16) 新留 康郎, 山田 淳, *触媒*, **44**, 228 (2002)