

## 金・銀ナノ粒子と色素から成る光機能性薄膜の作製 と光学特性ならびに光電変換に関する研究

松元, 竜児

<https://hdl.handle.net/2324/1441200>

---

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名 : 松元 竜児

論文題名 : 金・銀ナノ粒子と色素から成る光機能性薄膜の作製と光学特性ならびに  
光電変換に関する研究

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

クリーンエネルギー、省エネルギーの観点から太陽光発電が注目を集めている。その中でも、軽量で、柔軟性があり、設置個所の自由度が高いなど様々な利点を有する有機薄膜太陽電池が大きな期待を集めているが、変換効率の低さが課題となっている。この課題を克服する一つ的手段として、金属ナノ粒子の活用が期待されている。金属ナノ粒子は、光と相互作用することで光散乱やナノ粒子近傍に強められた電場空間を作り出すことが知られている。散乱光や増強電場を利用することで、光電変換効率を向上させることが期待できる。そのため、有機薄膜太陽電池に金属ナノ粒子を導入した研究が報告されているが、金属ナノ粒子が光電変換効率に及ぼす要因は未だに明確にされていない。そこで、上記の金属ナノ粒子が及ぼす要因を明確にするために、粒子サイズや形状、固定化密度を変更させながら有機色素を用いた光電変換に及ぼす金属ナノ粒子の影響を詳細に検討することが求められている。これまでも、金属ナノ粒子-有機色素複合膜を用いて、金属ナノ粒子の固定化密度を制御しながら光電流特性や分光特性を評価した研究が報告されているが、詳細なメカニズムは解明されていない。

以上の背景に基づき、本研究は、金属ナノ粒子と有機色素との相互作用を解明し、金属ナノ粒子を組み込んだ有機系光電変換素子の高効率化を目指した。また、金属ナノ粒子と有機色素の相互作用を包括的に検討することができる手法を開発するために、金属ナノ粒子の新規固定化法ならびに新規疎水性金ナノ粒子の作製方法の開発を試みた。

第1章は、緒言であり本研究の背景と目的を述べた。

第2章では、用いた試薬と測定装置をまとめた。

第3章では、金・銀ナノ粒子とポルフィリン分子の複合膜を用いて、ポルフィリン分子の分光特性や光電気化学特性に対してプラズモン特性が与える影響について検討した。カチオンポリマーで修飾したITO基板を銀ナノ粒子水溶液に任意時間の間浸漬することで銀ナノ粒子の固定化密度が異なる基板を作製した。さらに亜鉛ポルフィリンまたは free base ポルフィリンを物理吸着させることで銀ナノ粒子-色素複合膜を作製した。光電流測定と蛍光スペクトル測定では、銀ナノ粒子の固定化密度が光電流及び蛍光強度に及ぼす影響が大きく異なっていた。この原因を解明するために、蛍光寿命測定を行った。その結果、固定化密度が低い場合では、亜鉛ポルフィリンの蛍光寿命に変化はなく、増強電場や散乱光による亜鉛ポルフィリンの励起効率の向上によって光電流が増加していることが分かった。一方で固定化密度が高い場合では、亜鉛ポルフィリンから銀ナノ粒子へのエネルギー移動や励起子-プラズモンカップリングによる輻射減衰速度の増加が起きたために蛍光寿命が減少して光電流が減少することを突き止めた。さらに、金ナノ粒子-亜鉛ポルフィリン複合膜を

作製し、評価した。金ナノ粒子の場合は、銀ナノ粒子の場合と異なり固定化密度を制御することは非常に困難であるため、固定化密度が16%の基板だけを用いて銀ナノ粒子の場合と同様の検討を行った。光電流測定では、400–700 nmの測定領域において2–8倍の光電流の増大を確認した。540 nmにおいて最も大きな光電流を示し、金ナノ粒子のプラズモン波長と一致することより金ナノ粒子の増強電場によって光電流が増加したことが確かめられた。

第4章では、金・銀ナノ粒子と亜鉛ポルフィリン–ビオローゲン連結化合物からなる複合膜を用いて、光電気化学特性の評価を行った。金・銀ナノ粒子のどちらを用いても、複合膜の光電流測定において、亜鉛ポルフィリン単体を用いた場合と比較して大幅に増強された光電流を観測した。これは、1つ目に連結化合物を用いたことで分子内電子移動反応とそれに続く効率的な電荷分離が行われ、2つ目にプラズモンの増強電場によるポルフィリンの励起効率が向上したことの2点が大きな要因であると考えている。

第5章では、金属ナノ粒子の新規固定化法と新規疎水化法について検討した。これまで、金属ナノ粒子の固定化法には静電粒着法を用いてきた。しかし、金ナノ粒子に関しては固定化密度の制御を行うことができず、金ナノ粒子の固定化密度が有機色素へ与える効果については検討することはできなかった。そこで、新規固定化法の確立を目指した。クエン酸還元金ナノ粒子を $\gamma$ -ブチロラクトンに分散し、泳動電着を行うことで1分以内に金ナノ粒子の固定化を行えることを見出した。また、 $\gamma$ -ブチロラクトン分散金ナノ粒子の溶液濃度を変えることで金ナノ粒子の固定化密度を制御することに成功した。この方法は、他の荷電を有する金属ナノ粒子の固定化にも応用できることが分かった。例えば、クエン酸還元銀ナノ粒子やクエン酸還元銀ナノプレート、アニオン性のポリマーで被覆した金ナノロッドについては固定化を確認している。続いて、疎水性金ナノ粒子の作製を試みた。金ナノ粒子の泳動電着時に得られた知見を基にして、クエン酸還元金ナノ粒子を2-プロパノールに分散した。その後、オクタデカンチオールを添加し、攪拌することでオクタデカンチオール保護金ナノ粒子の作製に成功した。この方法を粒径の異なる金ナノ粒子に応用したところ、粒径が22、51、96 nmである大小異なる金ナノ粒子の疎水化に成功した。この方法で作製した疎水性金ナノ粒子は、乾燥にも耐えることができる。

以上のように本論文では、金属ナノ粒子と有機色素との相互作用を明らかにするために、金属ナノ粒子–有機色素複合膜を用いて、金属ナノ粒子が複合膜の光電流特性や分光特性に与える影響について検討した。また、金属ナノ粒子と有機色素の包括的な知見を得るために、金属ナノ粒子の新規固定化法や新規疎水化法を開発した。今後、これらの成果が金属ナノ粒子を用いた光電変換素子の高効率化に繋がることを期待している。