

論文内容要旨 (和文)

平成17年度入学 博士後期課程

専攻名 生体センシング機能工学

氏 名 角田 琢克



論文題目 銀ナノ微粒子-ポルフィリン複合ナノ界面における増強光電流発生システムの構築

近年の電気エネルギー需要は増える一方であるが、その発電には化石燃料によるところが多く枯渇に向かっている。この問題の解決策の一つとして、太陽光発電があげられる。現在の太陽光発電は主にシリコン系発電素子を利用しているが製造コストが高く、近年ではより安価に製造可能な有機薄膜太陽電池や色素増感太陽電池も盛んに研究されている。これまでの研究により有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率は向上しているが、未だそのエネルギー変換効率はシリコン系発電素子の15~20%と比較して8%程度と低く、そのエネルギー変換効率のさらなる向上が必要となっている。

その向上を図る一つの手法に局在表面プラズモン共鳴の利用がある。Ag、Cu、Auなどの金属ナノ微粒子は可視光領域に局在表面プラズモンを有し、それを利用することで光吸収を増強することが知られている。当研究室においても増感色素としてのポルフィリンと銀ナノ微粒子(Ag NP)によるプラズモン増強場を組み合わせた複合システムにおける光電流の増強を報告している。電極表面上に単層配列させたAg NP間に存在するナノ空間(ナノギャップ)におけるギャップモードプラズモン共鳴が、450~600nm領域の光子を特に効率的にトラップすることで光電流が増強することを見出している。本研究は、そのギャップモードプラズモンによる光電流増強への影響を明らかにすることを目的とした。そこで異なる鎖長のアルキルカルボキシル基を側鎖に持つ2種類のポルフィリン誘導体を合成し、Ag NPとの複合膜においてアルキル鎖の長さが光電流にどのような影響を及ぼすかを明らかにした。

本論文の、第1章「序論」では、研究背景として近年のエネルギー需要における太陽電池の重要性、有機薄膜太陽電池の研究に触れた。発電効率向上に局在表面プラズモンの利用例を挙げ研究目的についてまとめた。

第2章「試薬・装置」では、本研究で用いた試薬及び設備装置について記した。

第3章「ポルフィリン誘導体の合成」では、本研究で使ったポルフィリン誘導体の合成と同定についてまとめた。今回用いたポルフィリン誘導体は、市販の5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin(1)と5-[4-(((carboxypentyl)amino)carbonyl)phenyl]-10,15,20-triphenylporphyrin(2)および5-[4-(((carboxyundecyl)amino)carbonyl)phenyl]-10,15,20-triphenylporphyrin(3)である。(2)と(3)は、(1)のcarboxy phenyl部分に $\text{HOO}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ ($n=5, 11$)をアミド結合により導入したもので、今回新化合物として合成した。

第4章「銀ナノ微粒子の合成」では、本研究で用いたAg NPの合成とその評価について述べた。今回用いたのはアルキルアミン、アルキルカルボキシレートで保護された球状のAg NPであり、オクタンには単分散していることが確認できた。

第5章「薄膜作製」では、透明電極のITO (Indium Tin Oxide) 上にAg NP単層膜とポルフィリン誘導体をのせたITO/SPTS/Ag NP/ポルフィリン誘導体複合薄膜 (ITO/SPTS/Ag NP/(1), ITO/SPTS/Ag NP/(2), ITO/SPTS/Ag NP/(3)) の作製と評価を行った。ここで、SPTSは、(3-sulfanylpropyl)trimethoxysilaneでありITO表面上の水酸基との反応によりチオール基を有する自己集合単分子膜 (SAM) を形成し、Ag NP表面のアルキルカルボキシレートと容易に置換可能である。このためITO上にAg NPの単層膜を形成させることができた。このITO/SPTS/Ag NPを(1)、(2)あるいは(3)のクロロホルム溶液に浸すことによって複合薄膜を作製した。AFM (原子間力顕微鏡) 観察をした結果、Ag NP単層膜はポルフィリン誘導体のクロロホルム溶液に浸しても保持されており、Ag NP間のギャップには側鎖として長いアルキル鎖を有する(3)の取り込みが困難であることがわかった。また、今回作製したITO/SPTS/Ag NPのUV-vis吸収スペクトルを測定した結果、通常の表面プラズモン共鳴のほかに、新たにギャップモードプラズモン共鳴による吸収が観測された。

第6章「光電流測定」では、作製した複合薄膜の光電流応答を測定し、ポルフィリン誘導体の側鎖アルキル基の鎖長の違いによって光電流発生にどのような影響が現れるのかを調べた。比較のために作製したITO/ポルフィリン薄膜ではアノード電流が観測されUV-vis吸収スペクトルとの比較より、そのメカニズムはポルフィリンの光励起にのみ起因することが分かった。これに対して、ITO/SPTS/Ag NPs/ポルフィリン複合薄膜ではカソード電流が観測され、ギャップモードプラズモン領域において強い光電流増強がみられた。この結果は、単純なポルフィリンの光励起のみに起因していないことを意味している。その増強はアルキル側鎖の長さにより度合いが異なり、鎖長の短いものほど、より増強される結果となった。これは、第5章のAFM観察でもみられたように、鎖長の長い側鎖を持つポルフィリン誘導体はAg NPs間のナノギャップに入りにくくなり、ギャップモードプラズモンとの相互作用が弱くなるためだと結論した。

第7章「まとめ」では、本研究を総括した。

以上、鎖長の異なるアルキル基を側鎖に有する3種のポルフィリン誘導体を用いてITO/SPTS/Ag NP/ポルフィリン誘導体複合薄膜を作製し、それらの光電流を測定した結果、ギャップモードプラズモンによる光電流の増強はポルフィリンのAg NP間のナノギャップへの入りやすさに依存することがわかった。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成25年 8月19日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 坂本政臣

副査 栗原正人

副査 崎山博史

副査

副査

副査

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 生体センシング機能工学専攻
氏名 角田 琢克

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記する。)

銀ナノ微粒子-ポルフィリン複合ナノ界面における増強光電流発生システムの
構築

3. 審査年月日

論文審査 平成25年 7月30日 ~ 平成25年 8月 5日
論文公聴会 平成25年 8月 5日
場所 理学部11番教室
最終試験 平成25年 8月 5日

4. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入する。)

(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格

5. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別 紙

専 攻 名	生体センシング機能工学専攻	氏 名	角田 琢克
学位論文の審査結果の要旨			
エネルギー・環境問題が地球規模で深刻化し、再生可能なクリーンエネルギー利用の促進が強く望まれ、特に太陽光を利用した太陽電池の更なる普及が急がれている。現在主流のシリコン系太陽電池は、製造コストが高く、耐衝撃性も低い。そこで、湿式法による作製が可能であり製造コストが低く、大面積化も実現できる有機薄膜太陽電池が注目されている。しかしながら、現状では有機薄膜太陽電池の光電変換効率は低く、実用化には更なる向上が必要である。そのために、光活性有機材料の改良やデバイスの最適化、金や銀などナノ微粒子との複合化による研究が活発になされている。これらのうち、ナノ微粒子と光活性有機色素との複合化に関する研究のほとんどは、表面プラズモン共鳴によるフォントラップ現象を利用したものである。これに対して、ナノ微粒子の隙間におけるギャップモードプラズモンを利用した変換効率の向上に関する研究はほとんどない。このギャップモードプラズモンは表面プラズモンの数十倍～百数十倍もの強い局在電場を形成するので、これを利用すれば有機色素と入射光との相互作用が著しく増強され、光電変換効率の一層の向上が期待される。このような考えから、本研究では、異なる鎖長のアルキルカルボキシル基を側鎖に有する三種類のポルフィリン誘導体（5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin（1）、5-[4-(((carboxypentyl)amino)carbonyl)-phenyl]-10,15,20-triphenylporphyrin（2）、5-[4-(((carboxyundecyl)amino)carbonyl)phenyl]-10,15,20-triphenylporphyrin（3））を用い、これらと比較的安価で酸化されにくい銀ナノ微粒子との複合薄膜化を試み、ギャップモードプラズモン利用の有効性について検討した。 このような研究背景と研究目的を第1章として、本論文は7章までの構成となっている。 第2章と第3章では、光活性色素として用いたポルフィリン誘導体1、2および3のうち、2と3の合成と同定について記述している。ここで、本論文を展開させるための化合物である2と3は新規化合物である。 第4章では、銀ナノ微粒子の合成について記述されている。この合成手法は、出発材料であるシュウ酸銀のシュウ酸イオンを還元剤とし、溶媒を使用しないで高効率・大量合成できる低環境負荷型合成法である。申請者は、本合成法開発の初期研究に携わっており、その後の銀ナノ微粒子に関する研究の発展のために大きく貢献している。 第5章では、透明電極のITO（Indium Tin Oxide）上にAg NP単層膜とポルフィリン誘導体をのせたITO/SPTS/Ag NP/ポルフィリン誘導体複合薄膜の作製と評価について記述している。ここで、SPTSは(3-sulfanylpropyl)trimethoxysilaneであり、シリル基を介してITO基板と結合した単分子膜を形成し、チオール基で銀ナノ微粒子表面とも結合できる。銀ナノ微粒子はポルフィリン誘導体の側鎖カルボキシル基と結合できる。その結果、安定な複合薄膜の作製に成功した。 第6章では、前章で作製した複合薄膜を用いた光電流の測定と結果について議論している。 第7章では、全体のまとめと将来的展望を述べている。特に、ギャップモードプラズモン共鳴の有効利用には、励起子としてのポルフィリンと銀ナノ微粒子隙間との距離を短くすることがキーポイントであるが、ポルフィリンから銀ナノ微粒子への逆電子移動を制御することも重要であることがわかった。このような結果を踏まえ、将来的展望も述べている。 これらの研究成果は、国際学会にて1件、国内学会にて4件発表され、3報の査読学術論文（そのうち1報が筆頭著者）として掲載済みあるいは印刷中である。 以上より、本論文は学位論文としての内容を有していると認め、合格と判定した。			
最終試験の結果の要旨			
最終試験は、学位論文公聴会において、申請者による口頭発表と、それに対する質疑応答によって行われた。発表の内容、質疑に対する応答のいずれも適切であり、合格と判定した。			