

## —特集 プラズモニク材料の基礎と最新展開—

### 金属ナノ構造の局在表面プラズモン共鳴を用いた光エネルギー変換

高橋 幸奈<sup>\*†</sup>・山田 淳<sup>\*\*</sup>

\*九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 福岡県福岡市西区元岡744 (〒819-0395)

\*\*九州大学大学院工学研究院応用化学部門 福岡県福岡市西区元岡744 (〒819-0395)

† Corresponding Author, E-mail: takahashi.yukina.000@m.kyushu-u.ac.jp

(2017年9月27日受付, 2017年10月25日受理)

#### 要 旨

金属ナノ構造が示す局在表面プラズモン共鳴は、光の回折限界を超えたナノ空間への光エネルギー捕集を可能にする。この原理を適切な設計の下に用いることで、各種光エネルギー変換システムの高効率化が期待できる。われわれは、おもに光電変換システムへの応用に着目し、金属ナノ粒子を導入した各種光活性電極を作製した。光活性電極のナノ構造特性と光電気化学特性の相関を評価解析するとともに、最適なシステムの実現を目指して研究を展開した。

キーワード：局在表面プラズモン共鳴, プラズモン誘起電荷分離, 形状異方性金属ナノ粒子

#### 1. はじめに

東日本大震災以降、光、風、地熱などの再生可能エネルギーの有効活用は、より切迫した課題として認識されており、わが国のエネルギー問題を打開する切り札としての期待が高まっている。再生可能エネルギーが抱える問題の一つに、エネルギー密度が低く有効利用が困難という点が挙げられる。光を電気に変換する太陽電池に代表される光電変換システムにおいて、エネルギー源となる太陽光がその一例である。つまり、光のエネルギー密度を高める技術を確認することができれば、光電変換デバイスの薄膜化や変換効率の向上に寄与すると考えられる。

金属ナノ構造が示す特性の一つに、局在表面プラズモン共鳴(localized surface plasmon resonance: LSPR)という現象があり、近年注目を集めている。特定の波長の光が入射されたとき、光の電場と金属ナノ構造中の自由電子が共鳴することで、ナノ構造の表面近傍に、共鳴波長の光のエネルギーが時間的・空間

的に局在化される。つまり、回折限界を超えたナノ空間への集光が可能になる。この特性を利用することで、金属ナノ構造近傍に存在する色素の光励起確率や発光効率を向上させることができるため、たとえば太陽電池に金属ナノ構造を組み込むことで、光電流を増強させることができる。LSPRは、太陽電池にとどまらず、あらゆる光エネルギー変換システムに対して組み合わせることが可能であり、変換効率の向上に寄与できると期待される。

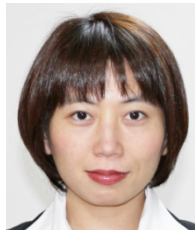
また金属ナノ構造は、従来型の光捕集で用いられる有機色素に比べて、モル吸光係数が大きく、波長の制御も容易である。さらに、材料・合成コストも比較的安価であり、回収による再生利用が可能であるというメリットもある。

LSPRは、光の回折限界を超えた微小空間で光を制御できる新しい技術である。本稿では、金属ナノ構造の中でもおもに金や銀のナノ粒子に着目し、光電変換デバイスへの応用可能性について、われわれの最近の取り組みを中心に紹介する。

#### 2. 共鳴波長の制御

特定の波長の光を強く吸収する金属ナノ粒子の特性自体は、古くからステンドグラスや薩摩切り子などの着色剤として用いられてきた。金赤、銀黄、銅赤などといった色味は、いずれもガラス成型時の高温状態で、それぞれの金属が球状ナノ粒子として存在していることにより発色していると考えられる。LSPRに基づくプラズモン吸収波長は、金属ナノ粒子を構成する金属の種類、粒径、形状、会合(凝集)状態、周囲媒体の誘電率等によって変化することが知られている。つまり、これらのパラメーターを制御することで、任意の波長域にプラズモン吸収をもたせることができる(図-1)。

LSPR自体は、多くの金属で観察される現象<sup>1)</sup>であるにもかかわらず、安定性の面から、実用に際して対象となる金属の種類は、事実上、金、銀、銅に限られているのが現状である。近



〔氏名〕 たかはし ゆきな  
〔現職〕 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 准教授  
〔趣味〕 読書・芸術鑑賞・ボルダリング  
〔経歴〕 2002年東京大学工学部応用化学科卒業。2007年東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻博士課程修了。博士(工学)。同年東京大学生産技術研究所特任助教。2010年九州大学大学院工学研究院応用化学部門助教。2017年10月より現職。



〔氏名〕 やまだ すなお  
〔現職〕 九州大学大学院工学研究院 教授  
〔趣味〕 テレビ・園芸・ごろ寝  
〔経歴〕 1975年九州大学工学部卒業。1980年九州大学大学院工学研究科博士課程単位取得退学。工学博士(1981年)。同年九州大学助手(大学院総合理工学研究科)。1986年九州大学助教授(教養部)。1992年九州大学助教授(工学部)。1994年九州大学教授(工学部、2000年大学院工学研究院(組織変更))、現在に至る。