

研究終了報告書

「新型プラズモン誘起電荷分離を用いた CO₂ 資源化光触媒の開発」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：高橋 幸奈

1. 研究のねらい

本申請課題では、局在表面プラズモン共鳴(localized surface plasmon resonance: LSPR)によって光エネルギー捕集効果を示す金属ナノ粒子とp型半導体とを接合した新型プラズモン誘起電荷分離(plasmon induced charge separation: PICS)という革新的な光科学技術を開拓することで、光エネルギーの高効率変換を可能にする技術の確立を目指した。これによって、従来高効率な利用が困難であった、一光子当たりのエネルギーが小さい近赤外光や、室内光などといったエネルギー密度の小さな光まで有効活用できるようになると期待される。最終的な研究の出口イメージの一つとして、新しい機構に基づく高効率な光反応系(人工光合成など)の確立を目標とした。

本課題は大きく分けて、(1)金属ナノ粒子が光のエネルギーを吸収し、(2)金属ナノ粒子とp型半導体の界面で電荷分離を起こし、(3)水の酸化やCO₂還元のような、還元反応と酸化反応を起こす、というプロセスに分けて考えることができる。これらについて、それぞれ材料設計の視点を中心に、主に光電気化学測定による計測を行うことで研究開発に取り組んだ。

2. 研究成果

(1) 概要

光照射下で局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示す金属ナノ粒子とp型半導体との界面で生じるプラズモン誘起電荷分離(PICS)を利用することによって、安価で高効率な光エネルギー変換システムの実現を目指して研究を行った。

金属ナノ粒子の光エネルギー捕集効果を最大限に利用するために、二次元アレイの開発を行った。従来よりも大粒径の疎水性球状金ナノ粒子の大量合成法の開発に成功し、大粒径からなる球状金ナノ粒子の二次元アレイは、効果的に光エネルギーを捕集できることを明らかにした(ASS, 2021)。

作用極と対極の間に、電子輸送層や正孔輸送層を用いずに金属ナノ粒子とp型半導体のみからなるシンプルな構造の全固体光電変換セルを作製することで、光照射下の界面での電荷分離効率について観察した。その結果、界面での電荷分離が進行していることを明らかにした(論文投稿準備中)。電荷分離効率にナノ粒子の形状が及ぼす効果についても検討した(論文投稿予定)。

適用可能なp型半導体の種類について検討した結果、n型半導体を用いた従来系の同様の構造のセルの変換効率に迫る変換効率の実現でき、p型半導体を用いたPICSとしての光電流変換効率(IPCE)の最高値を更新することができた(論文投稿予定)。

また、光触媒用途への応用についても検討し、基質存在下の可視光照射による光電流応答測定の結果から、本課題で開発したp型PICSシステムによって、当初の目的であるCO₂

の還元反応を確認するまでは至らなかったものの、いくつかの基質については光触媒的還元反応が進行する可能性を示した(論文投稿予定)。

(2) 詳細

1. 光エネルギー捕集効果

1) 二次元アレイによる光エネルギー捕集効果の最適化

金属ナノ粒子の光エネルギー捕集効果は、金属の種類、粒径、形状、周囲媒体の屈折率、会合状態等によって変化する。光エネルギー捕集効果を最大限に得るためには、これらのパラメータを最適にする必要がある。たとえば球状銀ナノ粒子は、単独のものよりも二粒子の方が、さらには単層粒子膜の方が、効果が大きいことが計算により求められている(Toma M, Toma K, Michioka K, Ikezoe Y, Obara D, Okamoto K, Tamada K, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 7459) (図 1(a))。従来大粒径では疎水化が困難であったため、直径 20 ナノメートル程度の粒径までしか実現できていなかったが、新規な疎水化技術の開発によって約 80 ナノメートルの大粒径でも二次元アレイを作製することに成功した(図 1(b))。これによって、より効果的に光エネルギーを捕集できることを明らかにした (ASS, 2021)。

類似の手法を採用することにより、金ナノ粒子以外の形状異方性ナノ粒子においても、二次元アレイを作製できることも明らかにした(論文投稿予定)。

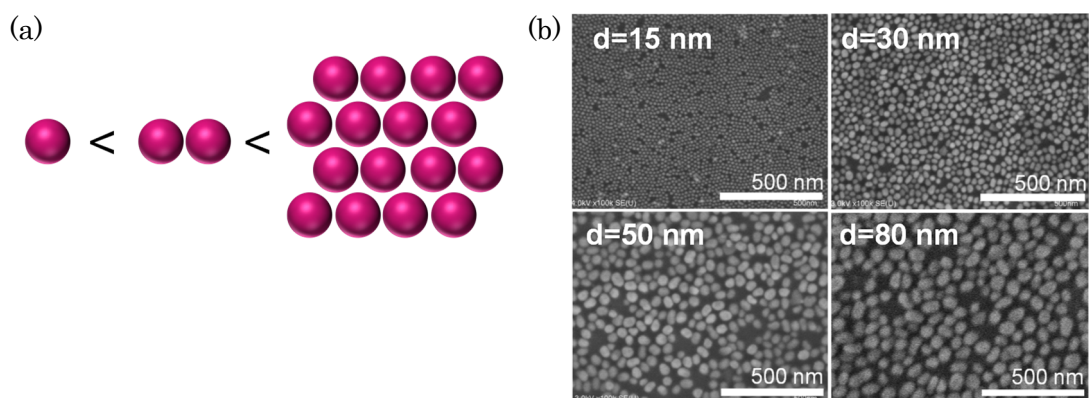


図 1 (a)光エネルギー捕集効果の会合状態依存性のイメージ図。(b)本課題で実現した大粒径金ナノ粒子の二次元アレイの SEM 像(ASS, 2021)。

2. p 型半導体を用いた新型プラズモン誘起電荷分離効率

1) 金属ナノ粒子/p 型半導体界面での電荷分離

新型 PICS の進行を最も単純に測定する手法は光電流・光電圧特性の観察である。そこで、金属ナノ粒子と p 型半導体を組み合わせた光活性電極を作製し、電気化学特性の評価を試みた。

インジウムスズ酸化物(ITO)被覆ガラス電極上に、p 型半導体をスプレーパイロリシス法で製膜し、その上に電解析出法で金属ナノ粒子を担持した。このカソード型光活性電極を用いて、電解液中で光電流および光電圧の測定を行った。フェリシアン化カリウム/フェロシアン

化カリウムを酸化還元対とし、対極に白金コイルを用いた。その結果、ナノ粒子がない場合には見られない、カソード光電流が得られることがわかった。金属ナノ粒子と p 型半導体を逆に配置した場合は、アノード光電流として観察されるため、界面での電荷分離に起因したものであることを確認できた。

2) 金属ナノ粒子および p 型半導体の最適化

LSPR に基づく特性は、金属ナノ粒子の金属種、粒径、形状、会合状態、周囲媒体の屈折率等のパラメータによって変化することが分かっている。そこで、金属ナノ粒子と p 型半導体からなる全固体セルを形成した際に、金属ナノ粒子の金属の種類や形状が電荷分離効率に及ぼす影響を精査し明らかにした。

また、様々な p 型半導体と組み合わせることで系の最適化を行ったところ、光電変換効率(IPCE)において、n 型半導体を用いた従来系の同様の構造の全固体セル(Au/TiO₂: 0.4%, Ag/TiO₂: 0.6%, Y. Takahashi, T. Tatsuma, Appl. Phys. Lett. 2010)に迫る値が得られることが分かった。理論上は従来系よりも高い電荷分離効率が見られると期待されるため、これからも引き続き最適化を行っていく予定である(論文投稿予定)。

3. CO₂還元を目指した光触媒反応

1) 光活性電極による光触媒反応の観察

主に全固体セルを用いた光電気化学測定により、p 型 PICS の光電変換が可能であることが明らかになった。そこで次に、光触媒反応について検討を行った。ITO 電極上に、本予算で購入したスパッタリング装置を用いて p 型半導体を製膜し、その上に金属ナノ粒子を、本予算で購入した真空蒸着装置を用いて担持して作製した光活性電極を用いて、基質存在下の電解液系で光電流・光電位を観察することで反応の進行を観察した。その結果、いくつかの基質については有益な反応生成物が得られる光触媒反応が進行する可能性を示した。

現状では、当初の最終目的である、CO₂の還元反応の進行による C2 系有機物の生成を確認するまでには至っていないが、本系を改良することで目的の還元反応が進行する可能性は十分にあるため、人工光合成への応用可能性を含め、慎重に検討を続けていきたい。

3. 今後の展開

まずは、本さがけ研究開始時に提案した最終目的である C2 系有機物の生成を実現し、人工光合成への応用可能性を検討する(2~3年)。引き続き電荷分離効率の高効率化にも取り組んでいく。理論上は従来系を上回る変換効率が見られるはずであるため、それを実現したい。そのためには機構の検討が不可欠であり、機構に関してはまだ検討の余地が多く残されている。これらの検討を通して光エネルギー変換材料開発の新しいブレークスルーが得られると期待している(3~5年)。

4. 自己評価

研究の進捗はおおむね予定通りであったと考えている。購入した装置や高価な消耗品を

用いたことで初めて成功した実験結果も多かったため、研究費の使用状況も適切であったと考えている。ただ一方で、不可欠であった技術補佐員の雇用が、コロナ禍の影響もあり、遅れてしまったことが悔やまれる。研究成果は十分に出たと自負しているが、まとまった研究結果が出始めたのが最終年度であったこともあり、論文執筆については現状では十分ではなく、現時点では学会発表等が主な成果発表の場であった。これから数本投稿する予定であるため、最終的にはそれらが掲載されることで、十分な成果が上がったと言いたい。

また得られた成果は、コスト面および耐久性の面において工業化の可能性が十分にあるものなので、企業との共同研究などを視野に入れて検討することで、社会に還元していけると考えている。興味を示してくれているいくつかの企業と話しているものの、現状では具体的な協力関係を結ぶまでは進んでいない状況である。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:1件

1. T. Ishida, Y. Yanaga, S. Yamada, Y. Takahashi,* "A Versatile Method for Surface Functionalization and Hydrophobization of Gold Nanoparticles", Applied Surface Science, 546, 148932 (2021).

金属ナノ粒子による光エネルギー捕集効果を効果的に得るために、球状金ナノ粒子を従来よりも大粒径のりゅうしについて疎水化する技術を開発し、二次元アレイを作製した。大粒径の金ナノ粒子からなる二次元アレイは、粒径が小さいものよりも効果的に光エネルギーが捕集できることを示した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数:0件(特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表:

国際学会での招待講演

- 1) Y. Takahashi, "Controlling the Spatial Arrangement of Plasmonic Metal Nanoparticles", IUMRS-ICYRAM 2022, Fukuoka, Japan, 2022. 8. 3-6.
- 2) Y. Takahashi, T. Ishida, S. Yamada, "Two-dimensional arrays of plasmonic metal nanoparticles prepared by bottom up methods for sensing and photoelectrochemical applications", SPIE Conference 11797: Plasmonics: Design, Materials, Fabrication, Characterization, and Applications XIX, online (San Diego, USA), 2021. 8. 1-5.
- 3) Y. Takahashi, "Approaches to Improvement of Stabilities and Efficiencies of Photoenergy Conversion Devices Based on Plasmon Induces Charge Separation", PRiME 2020, online (Honolulu, USA), 2020. 10. 4-9.
- 4) Y. Takahashi, "Effects of Organiation State of Plasmonic Metal Nanoparticles on a Glass Substrate", SPIE Conference 11462: Plasmonics: Design, Materials, Fabrication, Characterization, and Applications XVIII, online (San Diego, USA), 2020. 8. 23-27.

受賞:

堀場雅夫賞特別賞受賞(2022 年度)