

ナノ共振器 - プラズモン強結合を用いた高効率光反応システムの開拓とその学理解明

Development and elucidation of highly efficient photoreaction systems using a strong coupling between nanocavity and plasmon

課題番号：18H05205

三澤 弘明 (MISAWA, HIROAKI)

北海道大学・電子科学研究所・教授



研究の概要

研究代表者らは、局在プラズモンと光共振器とが併存するナノ光電極を作製し、それらの共鳴波長を同調させることにより「強結合」が誘起され、入射した可視光の85%を吸収させることに成功した。さらに、本強結合系電極を用いて可視光照射により水を電子源とする光電変換を行ったところ、非強結合系電極に比べ桁以上大きな光電変換効率を実現され、シミュレーションによる特性解明にも成功した。

研究分野：基礎物理化学、エネルギー関連化学

キーワード：プラズモン、ナノ共振器、強結合、電子移動反応、光電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

サステナブル社会実現に向け、極めて少ない物質により無尽蔵ともいえる太陽光に含まれる可視光を効率良く利用できる革新的な光化学反応システムの開拓が強く求められている。我々は、金ナノ微粒子/酸化チタン/金フィルムの積層ナノ電極構造を作製して分光特性や光電変換特性を検討したところ、構成要素である酸化チタン/金フィルムがナノサイズのファブリ・ペロー（FP）共振器となり、酸化チタン上の金ナノ微粒子の局在プラズモンとモード強結合して幅広い波長域で大きな光電場増強が発現すること、また非強結合系電極に比べ水を電子源とした光電変換の量子収率が增大することを見出した。

2. 研究の目的

本研究は、さらに大きな光電場増強と、量子収率の増大を可能にする強結合系電極を開拓するとともに、本系において生成するホットエレクトロンとホットホールエネルギー分布、さらにこれらホットキャリアの電子移動反応に関する学理を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

高い量子収率を示すプラズモン誘起電子移動反応を実現するためには、1) 強結合系電極の最適化、2) 強結合下における電子移動反応機構の解明が鍵となる。強結合系電極は、図1aに示す構造を有している。本電極の特徴は、酸化チタン/金フィルム上に金ナノ構造を形成すると色が黄色から黒色に変化し、可視域の幅広い波長の光を強く

吸収することにある（図1b）。本研究では、研究分担者である北大電子研の笹木教授と共同で電磁場シミュレーションを用い、より大きな光電場増強を可能にするナノFP共振器や、金ナノ構造の設計を導出し、それに従って強結合系電極を作製するとともに、それらの分光特性、および光電変換特性を計測することにより、最適構造設計にフィードバックを図る。

これらの研究と並行し、強結合下における電子移動反応の機構解明に向けた研究を推進する。本予算で、現有する時間分解光電子顕微鏡にパルス幅 ~ 20 fs、中心波長800 nm（基本波、）のパルスレーザーとその3倍波（3、267 nm）発生システム、およびその時間遅延光学系を導入し、生成

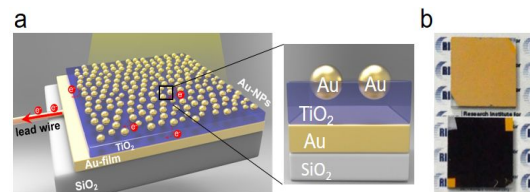


図1 a 強結合系積層ナノ電極の略図、b 酸化チタン/金フィルム電極（上段）と強結合系積層ナノ電極の写真（下段）

するホットキャリアのエネルギー分布を計測するための時間分解2光子光電子顕微鏡を構築した（図2a）。本装置を用いて強結合状態にある金ナノ微粒子を励起してホットエレクトロンを生成させるとともに、これらを3によりさらに励起して光電子を発生させる。生成した光電子のエネルギー分布を測定することにより光電子移動反応に関与するホットエレクトロン、およびホット

ホールのエネルギー分布について検証する(図2b)、また、近接場スペクトル、位相緩和時間、および電子移動ダイナミクスについても明らかにする。さらに、研究分担者である北大理学研究院の村越教授と共同で本電極における水の酸化反応の中間体を表面増強ラマン散乱分光により捕捉し、酸素発生メカニズムの解明を行う。

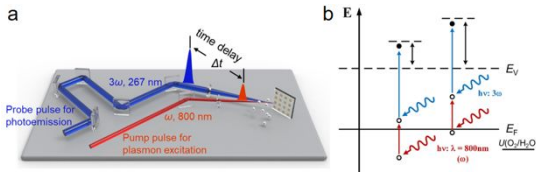


図2a 時間分解2光子光電子顕微鏡の光学系, bωにより生じた励起電子を3ωにより光電子放出する概念図

4. これまでの成果

2018年度はナノFP共振器の共鳴波長と局在プラズモンの共鳴波長を重ね、同調させることによってモード強結合を発生させた強結合系電極を構築し、可視光領域の85%を吸収可能な光電極を構築するとともに、シミュレーションによりその特性を解明した^[12]。特筆すべきは、本強結合系電極を用いて光電気化学計測を行ったところ、光吸収だけでなく内部量子収率も増大することが明らかになった点である。

さらに、金ナノ微粒子の局在プラズモンと、金フィルムを伝搬する伝搬型プラズモンがモード強結合可能なナノ構造を作製し、局在プラズモンの位相緩和時間がモード強結合形成に伴い約2倍に増大することを見出し、これまで困難とされていたプラズモンの位相緩和時間の制御に成功した^[11]。

2019年度は強結合系電極の電荷分離能について見極めるため、3電極系により強結合系電極を作用電極として用い、犠牲電子ドナーとしてトリエタノールアミン(TEOA)を添加して光電変換を行ったところ、入射光電流変換効率は最大で3.7%に達した(図3)。また、強結合により形成する反結合モードP₊と結合モードP₋のエネルギーの違いにより、電荷分離効率が異なるという、モード強結合と化学反応との橋渡しとなる重要な示唆を得た^[5]。

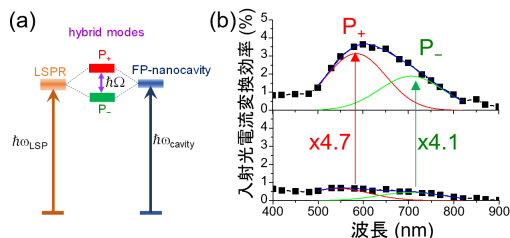


図3 a モード強結合のエネルギー図, b 入射光電流変換効率の作用スペクトル(上: TEOA 1vol%添加, 下: TEOA なし)

また、村越教授のグループと共同で、プラズモ

ン電極上での水の酸化反応効率とその中間体に相関が見られることを発見した(論文投稿中)。さらに、強結合系電極を光陽極、ジルコニウムを陰極として用い、疑似太陽光を照射することで、陰極上での窒素の還元に基づくアンモニア合成効率を飛躍的に向上させることに成功した^[2]。

5. 今後の計画

研究方法1)については、局在プラズモンを示す金属ナノ微粒子の電子密度、粒子数、そしてプラズモンのコヒーレンスなどの特性が、強結合の結合強度や電荷分離効率に与える影響について系統的に調査する。

2)については、化学反応解析、光電子顕微鏡による近接場の時間・空間分布、およびホットキャリアのエネルギー分布、過渡吸収計測によるホットキャリアの電子移動ダイナミクスを組み合わせ、強結合形成とその電子移動反応機構の学理を解明する。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

- [1] T. Oshikiri, H. Sawayanagi, K. Nakamura, K. Ueno, T. Katase, H. Ohta, H. Misawa, *J. Chem. Phys.* **152**, 034705 (1-8), 2020
- [2] T. Oshikiri, X. Shi, H. Misawa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, in press
- [3] T. Oshikiri, K. Ueno, and H. Misawa, *Green Chem.*, **21**, 4443-4448, 2019
- [4] J. Yang, Q. Sun, W. Liu, Z. Zhang, X. Hu, K. Liu, H. Yang, H. Misawa, Q. Gong, *Adv. Optical Mater.*, 1900580 (1-7), 2019
- [5] Y. Cao, T. Oshikiri, X. Shi, K. Ueno, J. Li, H. Misawa, *ChemNanoMat*, **5**, 1008-1014, 2019
- [6] Q. Sun, H. Yu, K. Ueno, S. Zu, Y. Matsuo, H. Misawa, *Opto-Electron. Adv.*, **2**, 180030-1-7, 2019
- [7] K. Ueno, J. Yang, Q. Sun, D. Aoyo, H. Yu, T. Oshikiri, A. Kubo, Y. Matsuo, Q. Gong, H. Misawa, *Appl. Mater. Today*, **14**, 159-165, 2019
- [8] W.-Y. Tsai, T. L. Chung, H.-H. Hsiao, J.-W. Chen, R. J. Lin, P. C. Wu, G. Sun, C.-M. Wang, H. Misawa, D. P. Tsai, *Adv. Mater.*, **31**, 7, 1806479, 2019
- [9] H. Song, Q. Sun, J. Li, F. Yang, J. Yang, Y. Li, K. Ueno, Q. Gong, H. Misawa, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 1398-1405, 2019
- [10] M.-N. Su, Q. Sun, K. Ueno, W.-S. Chang, H. Misawa, S. Link, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 18005-18011, 2018
- [11] J. Yang, Q. Sun, K. Ueno, X. Shi, T. Oshikiri, H. Misawa, Q. Gong, *Nat. Commun.*, **9**, 4858, 2018
- [12] X. Shi, K. Ueno, T. Oshikiri, Q. Sun, K. Sasaki, H. Misawa, *Nat. Nanotechnol.*, **13**, 953-958, 2018

7. ホームページ等

<http://misawa.es.hokudai.ac.jp>