

局在表面プラズモンによる水の可視光分解

上野 貢生・三澤 弘明

A New Development to the Water Splitting System Using Visible Localized Surface Plasmon

Kosei UENO and Hiroaki MISAWA

To produce high efficient photoenergy conversion systems, it is very important to introduce the concept of “effective utilization of photons” in photochemistry for an increase in excitation probability. We have recently found that metallic nanostructures exhibiting localized plasmon resonance are promising in the photochemical reaction field, which make it possible to increase the interaction between photon and molecule. In this review, our recent research results concerning plasmon-enhanced photoelectric conversion and artificial photosynthesis are introduced.

Key words: localized surface plasmon, optical antenna, water splitting, artificial photosynthesis, plasmon-enhanced photocurrent generation

人工光合成のひとつの形態である水の可視光分解によって生成される水素は、太陽光エネルギーの安定貯蔵・供給の観点からはきわめて重要な物質である。しかし、これまで研究されてきた半導体微粒子を用いた水の分解による水素発生では、最も効率のよい系でも太陽光エネルギー変換効率は0.1%程度にしか到達していない。化石燃料の代替として人工光合成による水素生産を利用するには、その変換効率を5~10%程度にまで引き上げることが必要であるといわれている。これを実現するためには、人工光合成として利用できる光の波長を長波長化することが不可避であり、本研究分野におけるパラダイムシフトを誘導する新たな学理の確立と、その応用への展開を図らなければならない。

われわれは、きわめて高い効率を有する光化学反応を実現するべく、「光-分子強結合反応場」の概念を世界に先駆けて提案、実証してきた。光-分子強結合反応場とは、金属ナノ構造が示す局在表面プラズモン共鳴を利用してナノ空間に光を局在させ、その光電場増強効果により近傍に存在する分子をきわめて高い確率で励起する「場」である。すでに、われわれは近赤外光を高効率に捕集する各種光アンテナを構築し¹⁾、それを用いた二光子発光²⁾、表面増強

ラマン散乱^{3,4)}、定常光により二光子重合反応を実現させることに世界で初めて成功した⁵⁾。また、赤外光を高効率に光電変換可能な革新的太陽光発電の開発へと繋がるきわめて重要な研究成果を得ることに成功した⁶⁾。本稿では、酸化チタン単結晶基板上に光アンテナ機能を有する金ナノ構造体を搭載した可視・近赤外対応型光電変換システムと、その人工光合成への展開に関する最近のわれわれの研究成果について紹介する。

1. 光アンテナ搭載型可視・近赤外光電変換システム

半導体微細加工技術を駆使し、ルチル型単結晶酸化チタン基板(0.05 wt% Nb ドープ)上に、光アンテナ構造として図1(a)の走査型電子顕微鏡(SEM)写真に示すような金ナノブロック構造体を2.5 mm四方の領域に作製した⁶⁾。光電変換特性は、三極式の光電気化学計測システムを用い、作用極に金ナノブロック構造/酸化チタン電極、対極に白金電極、参照電極に飽和カロメル電極(SCE)を用いた。電解質水溶液として過塩素酸カリウム水溶液(0.1 mol/L)を用い、キセノンランプからの光を分光器により単色光(スペクトル幅10 nm)とし、それを励起光として測定を行った。

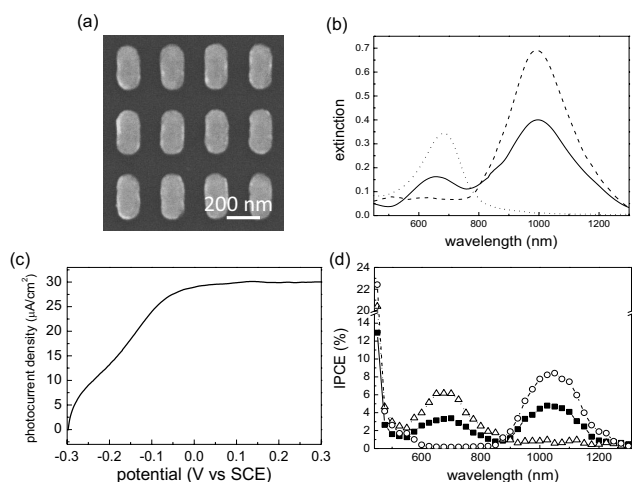


図1 (a) 金ナノブロック構造 (120 nm×240 nm×30 nm) のSEM写真, (b) 無偏光, および直線偏光を照射した場合の金ナノブロック構造体のプラズモン共鳴スペクトル (実線: 無偏光, 点線: 直線偏光 (横モード), 破線: 直線偏光 (縦モード)), (c) 金ナノブロック構造/酸化チタン電極への光照射下における電流-電位曲線, (d) IPCEのアクションスペクトル (■: 無偏光, △: 直線偏光 (横モード), ○: 直線偏光 (縦モード)).

図1 (b) に無偏光, および直線偏光を照射した条件における金ナノブロック構造体のプラズモン共鳴スペクトル, 図1 (c) に金ナノブロック/酸化チタン電極への光照射下における電流-電位曲線, 図1 (d) に無偏光, および直線偏光を照射した条件における光電変換効率 (IPCE) のアクションスペクトルを示す. 図1 (c) より波長 500~1300 nm の光照射によりアノード電流が観測され, 金ナノブロックのプラズモン励起により支持電解質水溶液側から酸化チタン電極に向かって電子移動が誘起されるとともに, 電荷分離が生じることが示された. また, 図1 (b), (d) のスペクトルの比較より, いずれの偏光照射条件においても IPCE アクションスペクトルはプラズモン共鳴スペクトルの形状と同様の応答を示すことが明らかになった^{6,7)}. また, 本構造とは異なる形状の金ナノ構造を用いた場合においても IPCE アクションスペクトルとプラズモン共鳴スペクトルがよく一致することが確認されており, 局在表面プラズモンを励起することにより金ナノ構造から酸化チタン伝導帯への電子移動が誘起されて電荷分離が生じた結果, アノード光電流が観測されたと考えられる⁸⁾.

一方, 透過型電子顕微鏡 (TEM) に電子エネルギー損失分光 (EELS) を組み合わせた TEM-EELS によって作製した金ナノ構造と酸化チタン単結晶界面の観察と化学結合状態の解析を行ったところ, 局在表面プラズモン誘起電子移動・電荷分離には酸化チタン単結晶と金ナノ構造が原子レベルで密着することがきわめて重要であることも明らか

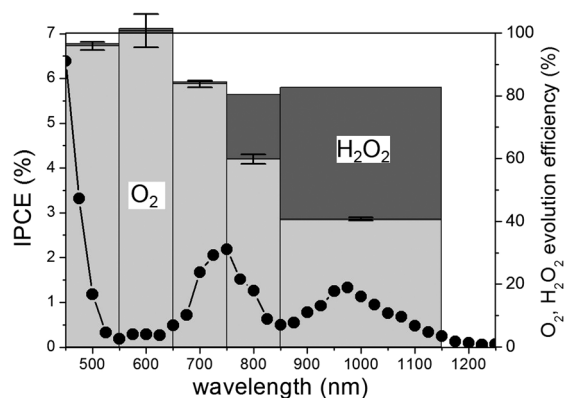


図2 光電変換効率 (IPCE) のアクションスペクトル (●) と酸素 (薄灰色の棒グラフ), および過酸化水素発生効率 (濃灰色の棒グラフ).

となった⁸⁾.

2. 局在表面プラズモン共鳴を利用した水の酸化反応

金ナノブロック構造/酸化チタン電極を用いた光電変換系においては, ヨウ素などの電子メディエータを含まない電解質水溶液のみを用いているにもかかわらず, 200 時間以上安定に光電流が発生することが確認された. この事実は, 水が電子供与体として働き, 作用極において水が酸化分解して酸素が発生している可能性を示している. 水から酸素が発生していることを検証するために, H_2^{18}O (^{18}O は酸素の同位体を示す) を 10% 含む水に電解質として Na_2SO_4 (0.1 mol/L) を加え, 生成する気体をガストロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) により分析したところ, 水が光酸化されて酸素が発生していることが確認された. 本実験で用いた作用極の IPCE のアクションスペクトル, および観測された光電流に対する酸素発生効率を図2に示した. 図から明らかなように, 波長 500 nm, 600 nm, 700 nm の光照射に対しては, ほぼ化学量論的 (84% 以上) に酸素が発生している⁹⁾. 一方, 波長 800 nm, 1000 nm の近赤外領域の光照射では, 酸素発生効率は可視光照射に比べると減少している. そこで, 過酸化水素の発生量を化学的に定量したところ, 図2に示すように, 近赤外領域では過酸化水素の発生が酸素発生と同時に進行していることが明らかとなった⁹⁾.

3. 可視・近赤外局在表面プラズモン共鳴による水の可視光分解

前節で示した光電変換システムを人工光合成の構築に発展させるため, ルチル型酸化チタンより伝導帯が約 0.2 V ネガティブな電位に存在するチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3 : STO) 単結晶基板を用い, その片側の基板表面に金ナノ微粒子を形成させた. また, その反対側の基板表面には In/Ga 合金によるオーミックコンタクトを介して白

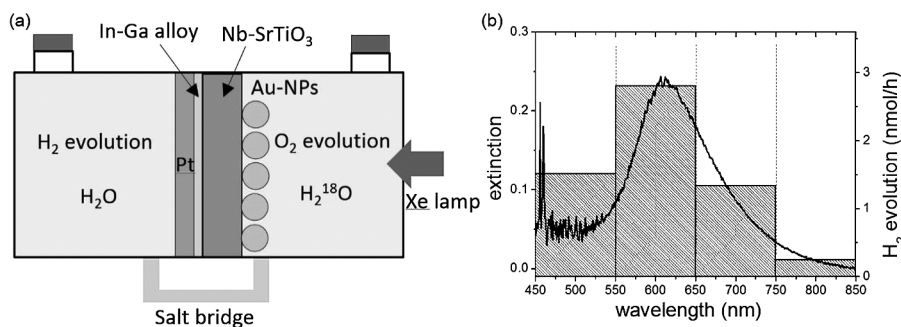


図3 (a) 水の光分解用光反応セルの略図. Au-NPs は金ナノ微粒子を示す. (b) 水素発生アクションスペクトル (棒グラフ) とプラズモン共鳴スペクトル (実線).

金プレートを接触させ、図3 (a) に示す光反応容器に装着して金ナノ微粒子が存在する酸化サイトから波長450～850 nmの光を照射したところ、水が分解し、水素と酸素がそれぞれ還元槽と酸化槽から2:1の割合で化学量論的に発生することが明らかとなった。また、水素発生アクションスペクトルを測定したところ、図3 (b) に示すようにプラズモン共鳴スペクトルの形状とよく一致し、プラズモン共鳴に基づく水の光分解が誘起された。注目すべき点は、効率は低いが、700～850 nmの近赤外光照射によっても水の光分解が誘起されることが確認されたことである。さらに、酸化槽と還元槽のpHを変化させ、水素および酸素発生量のpH依存性を測定したところ、水の光分解に必要な化学バイアスはわずか230 mVであることも明らかとなった。

本光合成系における酸素発生メカニズムの詳細は現時点では明らかではないが、以下のように考察している。1) 局在表面プラズモン共鳴に基づき金ナノ構造/STO基板界面のホットサイト(数ナノメートルの領域)において増強された近接場により金の内殻電子が励起され、STOの伝導電子帯に電子移動する。2) ホットサイトで生じた正孔は、STO基板の表面準位につぎつぎトラップされることにより高密度化され、複数の水分子や水酸イオンからの多電子移動反応が生じ、酸素や過酸化水素が発生するものと推察している^{9,10)}。

以上の結果は、局在表面プラズモンが化学物質の光励起といった物理的プロセスのみならず、光電荷分離などの化学プロセスの高効率化にも寄与するというを示唆するものであり、光化学研究において、まさに「プラズモン化学」という新しい学問領域が黎明を迎えたことを

示している。今後、高効率な太陽光エネルギー変換システムの構築にプラズモン化学が貢献できるものと期待している。

文 献

- 1) K. Ueno, V. Mizeikis, S. Juodkazis, K. Sasaki and H. Misawa: "Optical properties of nanoengineered gold blocks," *Opt. Lett.*, **30** (2005) 2158-2160.
- 2) K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Sasaki and H. Misawa: "Clusters of closely-spaced gold nanoparticles as a source of two-photon photoluminescence at visible wavelengths," *Adv. Mater.*, **20** (2008) 26-30.
- 3) Y. Yokota, K. Ueno and H. Misawa: "Highly controlled surface-enhanced Raman scattering chips using nanoengineered gold blocks," *Small*, **7** (2011) 252-258.
- 4) Y. Yokota, K. Ueno and H. Misawa: "Essential nanogap effects on surface-enhanced Raman scattering signals from closely spaced gold nanoparticles," *Chem. Commun.*, **47** (2011) 3505-3507.
- 5) K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki and H. Misawa: "Nanoparticle plasmon-assisted two-photon polymerization induced by incoherent excitation source," *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 6928-6929.
- 6) Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Yokota, K. Murakoshi and H. Misawa: "Plasmon-assisted photocurrent generation from visible to near-infrared wavelength using a Au-nanorods/TiO₂ electrode," *J. Phys. Chem. Lett.*, **1** (2010) 2031-2036.
- 7) S. Gao, K. Ueno and H. Misawa: "Plasmonic antenna effects on photochemical reactions," *Acc. Chem. Res.*, **44** (2011) 251-260.
- 8) X. Shi, K. Ueno, N. Takabayashi and H. Misawa: "Plasmon-enhanced photocurrent generation and water oxidation with a gold nanoisland loaded titanium dioxide photoelectrode," *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 2494-2499.
- 9) Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Kotake, K. Murakoshi, H. Inoue and H. Misawa: "Near-infrared plasmon-assisted water oxidation," *J. Phys. Chem. Lett.*, **3** (2012) 1248-1252.
- 10) K. Ueno and H. Misawa: "Plasmon-enhanced photocurrent generation and water oxidation from visible to near-infrared wavelengths," *NPG Asia Mater.*, **5** (2013) e61.

(2014年2月24日受理)