

モーダル強結合とそれを用いた可視光水分解反応

三澤弘明^{A, B}

北海道大学電子科学研究所^A

台湾国立交通大学新世代功能性物質研究中心^B

Insights into modal strong coupling and its application to water splitting

H. Misawa^{A, B}

Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University^A

Center for Emergent Functional Matter Science, National Chiao Tung University^B

Plasmon-induced hot electron transfer has attracted much attention as a novel strategy for the solar energy conversions. However, the solar energy conversion efficiency is limited by the insufficient absorption on monolayer of metallic nanoparticles. To solve this problem, in the present study, we apply the principle of strong coupling to plasmonic water splitting induced by the plasmon-excited electron transferring into wide-bandgap semiconductor on a Au nanoparticle (Au-NP)/TiO₂ thin-film/Au-film (ATA) photoanode.

Strong coupling between the Fabry–Pérot nanocavity mode of the TiO₂ thin-film/Au-film and the localized surface plasmon mode of the Au-NPs is induced when their resonant frequencies overlap. To increase the coupling strength in this strong coupling regime, a key feature is partially inlaying of Au-NPs into the TiO₂ nanocavity by several nanometers. Under a three-electrode system measurement with a saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode, a Pt wire as a counter electrode and an electrolyte of KOH (0.1 mol/dm³), we demonstrated that the action spectrum of incident photon to current conversion efficiency (IPCE) exhibited two bands, which almost corresponds to the absorption spectrum of ATA. The IPCE of ATA is extraordinarily enhanced as compared to that of Au-NPs/TiO₂ photoanode. Most importantly, under the strong coupling regime, the internal quantum efficiency (IQE) of the photocurrent generation is also enhanced at the strong coupling wavelengths. The increase in IQE implies the possibility of increasing the generation of hot electrons due to the strong coupling. The plasmon-induced water splitting using a two-electrode system is also discussed.

1. はじめに

ナノメートルサイズの金や銀などの微粒子は可視域光と共鳴し、「局在表面プラズモン共鳴」(Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR)を示す。LSPRは照射された光の振動電場によって金属ナノ微粒子表面の自由電子が集団振動を起こす現象であり、共鳴波長は微粒子のサイズ、形状、配置などのパラメータによって決まる。自由電子の集団振動によって微粒子表面に「近接場」とよばれる電磁場、すなわち光が形成される。LSPRを励起した直後は、電子振動の位相は揃っているが、時間とともに各電子の位相がばらつく位相緩和が生じ、それ

により近接場も減衰する。図1に示すように近接場の減衰過程にともない近接場エネルギーは、主に散乱光として金属ナノ微粒子から遠方場の光として放射される、または金属ナノ微粒子自身に吸収される。近接場が金属ナノ微粒

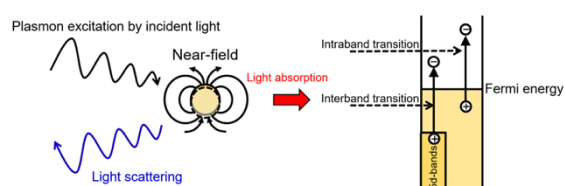


Fig. 1. A schematic illustration of plasmon excitation and light absorption processes.

子に吸収されると、金属ナノ微粒子表面付近にホット電子とホットホールとよばれる電子・正孔対、ホットキャリアが生成する。これらのホットキャリアを電荷分離することが可能になれば、様々な光酸化還元反応に利用することができる。電荷分離を実現する方法として金ナノ微粒子を酸化チタン半導体微粒子に担持する方法が報告されている[1]。

一方、我々は、これまでにナノ加工法を駆使して酸化チタン基板上にサイズ、形状、配置などを精緻に制御した金ナノ構造を作製するとともに、これを光アノードとして可視光照射下、水を電子源とする光電流の発生に初めて成功するとともに[2]、水の酸化生成物として酸素、および過酸化水素が生じることを明らかにした[3]。さらに、LSPR による水の完全分解を目指し、Nb をドーブしたチタン酸ストロンチウムの単結晶基板の片面に金ナノ微粒子を担持し、それとは別の片面に Ga/In を介して水素発生助触媒となる薄い白金プレートを装着して図 2 に示す水の光分解システムを構築した。本光反応システムの金ナノ微粒子に可視光を照射すると、金ナノ微粒子側より酸素が、白金側から水素がほぼ化学量論的に発生することを明らかにした[4]。また、本反応システムの還元側の助触媒を白金からルテニウム[5]、さらにジルコニウムにすることにより、アンモニアの選択的な合成にも成功し[6]、反応中間体にヒドラジンが存在することも明らかにした[7]。

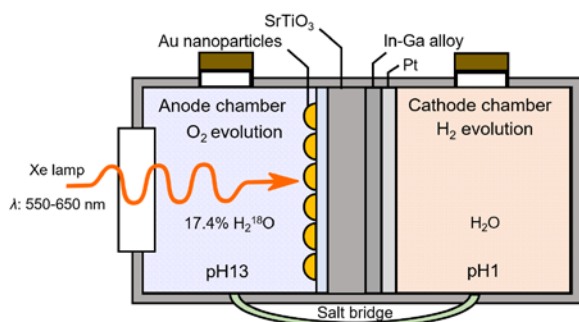


Fig. 2. A schematic drawing of plasmon-induced water splitting systems.

他方、金ナノ微粒子を単一層担持した酸化チタンやチタン酸ストロンチウムの基板による光吸収効率はそれほど高くなく、入射光の 60%以上が透過してしまうため、水素発生やアンモニア合成に関する太陽光エネルギー変換効率は低

い。可視域における光吸収効率を向上させるため、酸化チタンナノチューブアレイを半導体電極として用い、ナノチューブ内に金ナノ微粒子を配置したところ、光の入射方向に対して金ナノ微粒子が 3 次元的に配置しているため、光吸収が増大して光電流発生効率が増加し、エネルギー変換効率は向上した[8]。さらに、最近、金ナノ微粒子を酸化チタン薄膜に単一層担持したのみで幅広い波長の可視光を高い効率で吸収することを可能にするモーダル型強結合を見出した[9]。本講演においては、本モーダル型強結合に関する光学特性、およびそれを光アノードとして水を電子源とする光電流の発生、並びに水の光分解反応への応用について紹介する。

2. モーダル型強結合を有する光電極の光学特性

これまでに、我々は、金ナノ微粒子の LSPR 間のモード型強結合や、金ナノ微粒子の LSPR と金フィルムの伝搬型プラズモン(SPP)とのモード型強結合の近接場スペクトルや、位相緩和時間について報告した[10,11]。

これらは、LSPR や SPP のそれぞれの光学モードのエネルギー、および存在する空間が近接すると強い相互作用が生じ、新しいハイブリッドモードが生成する。この現象は、二つの水素原子の原子軌道が近接すると、新たな二つの水素分子軌道(結合性軌道と反結合性軌道)が生じる現象と類似している。モード型強結合はプラズモンのみならず、光共振器間でも形成されることが知られており、我々は、金ナノ微粒子の LSPR と、酸化チタンを構成要素とする光共振器を作製し、それらのモード型強結合を実現することを試みた。アイデアはとても単純であり、従来、酸化チタンを成膜していたシリカガラス基板上に、まず金を成膜し、その上に酸化チタンを数 10 nm 程度成膜した。この構造に酸化チタン薄膜側より光を入射すると、金表面で光が反射される際に反射光に位相ジャンプが生じ、共振波長が可視光領域に存在するファブリ・ペローナノ共振器が形成される。このナノ共振器上にプラズモン共鳴を示す金ナノ微粒子を配置、またはナノ共振器内に金ナノ微粒子を任意の深さで埋め込む(図 3)と光吸収効率が增大する。図 4(a)は、10 mm×10 mm×0.5

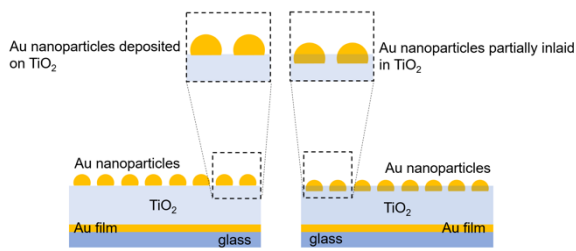


Fig. 3 Schematic illustrations of the fabricated photoelectrode; Au nanoparticles deposited on TiO₂ layer (a) and Au nanoparticles partially inlaid in TiO₂ layer (b).

mm のサイズのガラス基板、またはそのガラス基板に金を 100 nm 成膜した基板に、酸化チタンを 28 nm 成膜し、さらに酸化チタン基板の上に金ナノ粒子 (平均粒径: 12 nm) を配置した基板の写真である。酸化チタン基板に金ナノ粒子を配置したのみの基板 (写真左) は半透明であり、基板の背面にある文字は判読できる。しかし、黄金色を呈している酸化チタン/金薄膜基板 (写真中央) の上に金ナノ粒子を配置した場合 (写真右) は、基板がほぼ黒色となり、いずれも基板背面の文字を判読することができない。これらの基板の透過スペクトル (T) および反射スペクトル (R) を測定して、吸収に対応する $-\log(T+R)$ を算出すると図 4(b) に示すように、金ナノ粒子の埋め込み深さが 0 nm から 3.5、7.0、14 nm と大きくなるにしたがって、スペクトルの分裂とその分裂幅が大きくなる。一方、図中の点線は、金膜がなく、ファブリ・ペロ

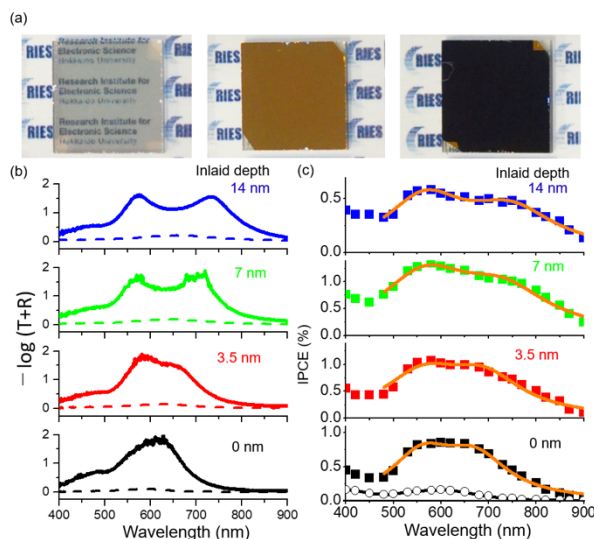


Fig. 4. (a) Photographs of Au nanoparticles on TiO₂ (a), TiO₂ layer on Au-film (b), and Au nanoparticles on TiO₂ layer on Au-film (c).

ー共振器が形成されていない状態で酸化チタン膜上に金ナノ粒子を配置、または金ナノ粒子を埋め込んだときの吸収スペクトルである。これらの比較からファブリ・ペロー共振器によって光吸収の著しい増大とスペクトルの分裂が生じることが分かる。このスペクトルの分裂は、共振器モードとプラズモンモードの強結合により二つのハイブリッド準位が形成されたことを示している。共振器に閉じ込められた光の電場の位相 (+と-) とプラズモンの双極子の位相 (+と-) がほぼ同じ周波数 (エネルギー) のときに電磁的な相互作用が発生し、共振器とプラズモン間においてエネルギーのやり取りが起こる。そのエネルギーがやり取りされる状態は強結合状態と呼ばれ、それぞれの +と- が同位相の場合と逆位相の場合の 2 つの状態が存在する。同位相の場合は元の共鳴波長に対して長波長側、逆位相の場合は短波長側にスペクトルが分裂し、2 つのハイブリッド準位が形成される。本系においては、金ナノ粒子のプラズモン共鳴がナノ共振器と強結合することにより、吸収スペクトルが分裂し、図 4(b) に示すようにその分裂した波長で最大で 98% 以上の光が吸収されている。

3. モーダル型強結合を有する光電極を用いた光電変換

さらに、図 4(c) に示すように強結合を示す基板を作用極とし、白金を対極、飽和カロメロ電極 (SCE) を参照電極として光電気化学計測を行い、IPCE アクションスペクトルを求めると、図 4(b) の吸収スペクトルと同様に、金ナノ粒子の埋め込み深さとともに IPCE アクションスペクトルの分裂幅も増大する。一方、金ナノ粒子を 14 nm 酸化チタンの中に埋め込むと、光電流が減少する。これは、金ナノ粒子の平均粒径が 12 nm であるため、ほとんどの金ナノ粒子が酸化チタンに完全に埋め込まれてしまい、水の酸化反応に基づく光電流発生において重要となる金/酸化チタン/水の 3 相界面が著しく減少するためと考えられている。図 4(c) の下段の図中に示したファブリ・ペロー共振器がない電極「金ナノ粒子 (埋め込み深さ 0 nm) / 酸化チタン電極」を用いて得られた光電変換効率の積分値 (波長 400-900 nm) と、ファブリ・ペローナノ共振器とプラズモンが強結合した「金ナノ

微粒子(埋め込み深さ 7 nm)／酸化チタン／金薄膜電極」の光電変換効率の積分値を比較すると、強結合した方が約 11 倍大きいことが明らかとなった。さらに、水分解反応効率(450-850 nm の光照射)を比較したところ、金ナノ微粒子の埋め込み深さが 7 nm の「金ナノ微粒子／酸化チタン／金薄膜電極」は、同じ金ナノ微粒子の埋め込み深さの「金ナノ微粒子／酸化チタン電極」に比べて水素発生速度が約 6.3 倍大きいことも確認した。これらの光電流や水素発生効率の増大は、ファブリ・ペローナノ共振器と LSPR を強結合させることによって光吸収の波長範囲と吸収効率 を増強させることによるものだけであろうか。そこで、我々は、本モダル型強結合を有する電極を用いて、光電流発生量子収率を測定したところ、通常金ナノ微粒子／酸化チタン電極に比べ、金ナノ微粒子／酸化チタン／金薄膜電極は、量子収率の最大値を示す波長において 1.5 倍大きいことが確認された。これは、モダル型強結合を示す光電極内では、通常のプラズモン電極に比べてより高い電荷分離効率を実現されていることを示唆している。

4. おわりに

LSPR を用いた光エネルギー変換系は、長波長の可視光を吸収し、エネルギー変換に利用できるという大きな特徴を有していた。さらに、LSPR とナノ共振器のモダル型強結合を利用した光電極を用いることによって、量子収率を増大できるという新たな優れた特性を獲得した。今後、未解明な LSPR の緩和過程で生成するホットキャリアのエネルギー分布や、金ナノ微粒子／酸化チタン界面における電子移動ダイナミクスを明らかにし、より高い太陽光エネルギー変換効率実現に向けた設計指針を得たいと考えている。

参考文献

[1] G. Zhao, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films*, 277, 147-154 (1996).
 [2] Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Yokota, K. Murakoshi, H. Misawa, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 2031-2036 (2010); X. Shi, K. Ueno, N. Takabayashi, H. Misawa, *J. Phys. Chem. C*, 117, 2494-2499 (2013).

[3] Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Kotake, K. Murakoshi, H. Inoue, H. Misawa, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 1248-1252 (2012).
 [4] Y. Zhong, K. Ueno, Y. Mori, X. Shi, T. Oshikiri, K. Murakoshi, H. Inoue, H. Misawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 10350-10354 (2014).
 [5] T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 9802-9805 (2014).
 [6] T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 3942-3946 (2016).
 [7] T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, *Green Chem.*, in press (2019).
 [8] R. Takakura, T. Oshikiri, K. Ueno, X. Shi, T. Kondo, H. Masuda, H. Misawa, *Green Chem.*, 19, 2398-2405 (2017).
 [9] X. Shi, K. Ueno, T. Oshikiri, Q. Sun, K. Sasaki, H. Misawa, *Nat. Nanotechnol.*, 13, 953-958 (2018).
 [10] H. Yu, Q. Sun, K. Ueno, T. Oshikiri, A. Kubo, Y. Matsuo, and H. Misawa, *ACS Nano*, 10, 10373-10381 (2016).
 [11] J. Yang, Q. Sun, K. Ueno, X. Shi, T. Oshikiri, H. Misawa, Q. Gong, *Nat. Commun.*, 9, 4858 (2018).