

光の結合が促進する光化学反応

公募 C 班 押切 友也

人工光合成反応において、エネルギー密度の低い太陽光をいかにして高効率、広波長域で吸収するかは根源的な課題である。局在プラズモン共鳴は光捕集効果によりこの限界を超えるものとして期待されてきた。しかしながら、金ナノ粒子の吸収断面積はその粒子径とさほどかわらないため、原理的に単層の金ナノ粒子で多くの入射光を吸収するのは困難であった。

近年筆者らは、局在プラズモン共鳴 (LSPR) とファブリ・ペロー (FP) ナノ共振器とがエネルギー交換を伴う相互作用により「強結合」を形成すると、光吸収効率が劇的に向上することを見いだした(図 1a) [1-2]。この概念を用いた金ナノ粒子/酸化チタンフィルム/金反射膜フィルム (Au-NPs/TiO₂/Au-film) 光アノードでは、上記光吸収効率に加え、水の酸化に基づく光電気化学反応効率が向上することが分かった。このとき、金ナノ粒子内部に生成するホットエレクトロンが酸化チタン伝導体へ注入され、残存するホールが水の酸化を進行する。つまり、電極の還元力は基材となる半導体の電子構造で規定されることとなる。

一方、金属ナノ粒子と p 型半導体を組み合わせると、ホットホールが半導体価電子帯へ移動し、ホットエレクトロンが還元反応を進行する、すなわち光カソードとして機能する(図 1b)。プラズモン光カソードについては最近研究が開始されたばかりであり [3-4]、還元反応を積極的に制御するためには、プラズモン光カソードの高効率化が必須である。そこで筆者らは、上記「強結合」の概念をプラズモン光カソードにも拡張すべく、金ナノ粒子の LSPR と、p 型酸化ニッケル(NiO)/白金反射膜からなる FP ナノ共振器とが強結合を形成可能な光カソード (Au-NPs/NiO/Pt-film、ANP 構造) を作製した(図 1c)。

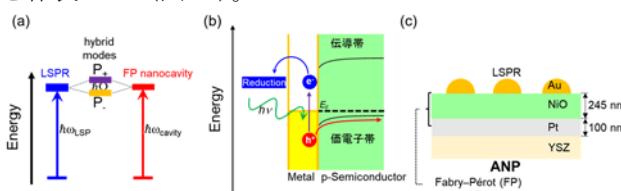


図 1. (a) LSPR と FP ナノ共振器の強結合形成のエネルギー図。(b) プラズモン金属/p 型半導体界面でのホットホール注入。(c) ANP 構造の断面模式図。

時間領域差分法を用いた数値計算から、ANP 構造の吸収スペクトルは双峰形を示し、強結合に由来する混成準位の形成にともなうピークの分裂が観測された(図 2a)。同様の構造を実験的に作製したところ、その吸収ピークは構造の不均一性に由来するブロード

ニングにより明確な分裂は示さなかったものの、500-800 nm の広帯域に渡って光を吸収可能であることが分かった(図 2b)。また、その吸収率は 650 nm でほぼ 100%に達した。これを光カソードとし、3 電極系で光電気化学反応計測を行った結果、波長 650 nm において、犠牲電子アクセプターである K₂S₂O₈ 存在下で 0.45%、非存在下で 0.2%の入射光電流変換効率(IPCE)を達成した。これは、強結合を形成しない電極と比較して 3 衍大きな値であり、強結合による反応増幅効果が認められた。また、犠牲試薬非存在下では水が電子アクセプターとなっていると考えられ、実際に可視光照射下での水素発生を確認した。

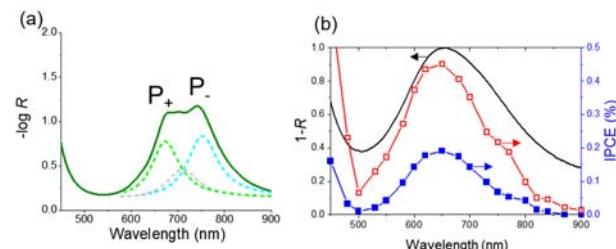


図 2. (a) 数値計算によって求めた ANP 構造 (NiO 膜厚: 240 nm) の吸収スペクトル (破線はフィッティングカーブ)。(b) 実験で作製した ANP 構造 (NiO 膜厚: 245 nm) の吸収スペクトル (黒線) と IPCE アクションスペクトル (赤: 0.1 mol dm⁻³ K₂S₂O₈ あり、青: K₂S₂O₈ なし)。0.1 mol dm⁻³ KClO₄ 水溶液中, -0.2 V vs Ag/AgCl.

本稿で紹介した結果は一例であるが、強結合形成に伴い、光吸収効率だけでなくホットキャリアの注入効率や光化学反応効率が向上する、すなわち内部量子収率そのものが向上する複数の実験結果が観測されている。この作用機序を解明して制御因子を明らかにすることでできれば、特に従来低効率であったプラズモン光カソードの反応効率を極限まで増大できると考えられ、窒素還元に基づくアンモニア生成をはじめとした種々の光反応に適用可能であると期待される。

- [1] X. Shi, K. Ueno, T. Oshikiri, Q. Sun, K. Sasaki, H. Misawa, *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13*, 953.
- [2] Y. Suganami, T. Oshikiri, X. Shi, H. Misawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 18438.
- [3] J. S. DuChene, G. Tagliabue, A. J. Welch, W. H. Cheng, H. A. Atwater, *Nano Lett.* **2018**, *18*, 2545.
- [4] D. Sato, H. Minamimoto, K. Murakoshi, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 806.