

## 植物を超えた！人工光合成に新たな手法

～カーボンニュートラルに向け注目される人工光合成のキープロセスの開発に成功～

### ポイント

- ・金銀合金ナノ粒子と厚さ 30 nm の半導体薄膜により全可視光に応答可能な光電極を開発。
- ・植物を超える水を電子源とした光電流の発生、及びそれに伴う酸素発生効率を実現。
- ・従来の金ナノ粒子を用いた電極と比べ、2 倍以上の効率で光エネルギーを化学エネルギーに変換。

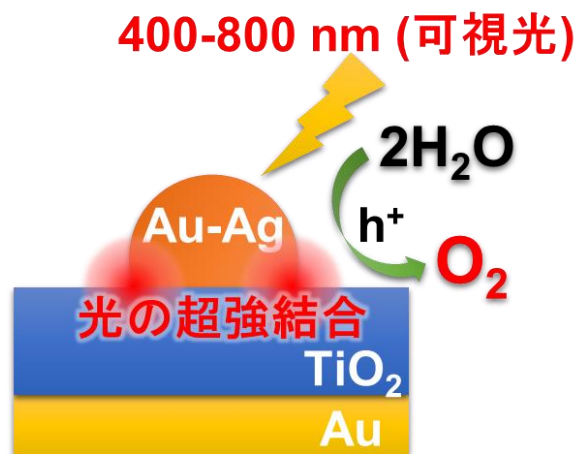
### 概要

北海道大学電子科学研究所の三澤弘明特任教授らの研究グループは、金の反射フィルム上に厚さ約 30nm の酸化チタンを成膜し、その上に金銀合金ナノ粒子を担持した光電極を用い、植物を超える可視光全域の光吸収と、それに伴う光電流発生、及び水酸化反応の高効率化に成功しました。

金属ナノ粒子は特定の色（波長）に共鳴して吸収・散乱する局在表面プラズモン共鳴（以下、プラズモン）と呼ばれる現象を示し、また反射膜上の酸化チタン薄膜もその膜厚に応じた波長の光を閉じ込めることが可能です。これまで、プラズモンと酸化チタン層内に閉じ込められた光が強く相互作用して一体となる「強結合」と呼ばれる状態を作ると、光化学反応効率が大きく増大することがわかっていました。しかし、水分解反応を実用レベルまで高効率化するためには、そのメカニズムの理解が不可欠でした。

本研究では、1) 光の相互作用を能動的に制御して強めることで、「超強結合」と定義される領域にまで到達し、2) これを水の酸化反応に用いることで従来の光電極の 2 倍以上の効率で光エネルギーを化学エネルギーに変換することに成功しました。太陽光中の可視光を有効利用して化学エネルギーへ変換する技術はカーボンニュートラルの実現へ向けて不可欠であるとされており、本成果のような全く新しい科学概念の導入によりそのブレイクスルーが期待されます。

なお、本研究成果は、2021 年 6 月 17 日（木）公開の Angewandte Chemie International Edition 誌にオンライン先行公開され、近日中に出版される予定です。



金銀合金ナノ粒子／酸化チタン／金フィルム構造を用いた高効率水分解反応

## 【背景】

脱炭素社会(カーボンニュートラル)実現に向けて、太陽光中に豊富に含まれる可視光を効率よく利用し、水を電子源とする水素の製造や、二酸化炭素の還元を可能にする人工光合成システムの開発が強く求められています。三澤特任教授らの研究グループは、プラズモンを示す金属ナノ粒子と半導体を組み合わせることで、半導体単独では吸収できない波長の光を吸収し、水の光分解をはじめとする人工光合成の研究に取り組んできました。最近では金ナノ粒子/酸化チタン/金フィルム構造(以下、ATA構造)を用いることで、プラズモンと薄膜構造で閉じ込めた光同士を強く相互作用させる「強結合」と呼ばれる状態を作り、可視光波長域での光吸収効率と水分解効率の大幅な向上に成功しました。

この光の「強結合」を用いた化学反応を活用することにより、可視光利用による人工光合成システムの反応効率を実用レベルまで引き上げられると期待されていますが、その反応増強のメカニズムについては明らかになっていませんでした。

そこで本研究では、強結合の相互作用の強さ、すなわち結合強度を能動的に高めるために、振動子強度が大きな銀を加えた、金銀合金ナノ粒子を用いた金銀合金ナノ粒子/酸化チタン/金フィルム構造(以下、AATA構造)を作製し、それを光電極として水を電子源とした光電流の発生とそれに伴う酸素の発生を観測しました。

## 【研究手法】

ガラス基板上に、100nmの厚みの金フィルムを乗せ、その上に酸化チタン層を21nm成膜した後、金と銀の合金ナノ粒子(平均粒径21nm)を配置し、さらに7nmの厚みの酸化チタンを上乗せすることにより、金銀合金ナノ粒子を酸化チタンに部分的に埋め込みました。作製したAATA光電極の吸収スペクトル計測、光電変換計測、酸素発生量の定量を行いました。また、比較として金ナノ粒子を用いた、ATA電極についても同様の実験を行いました。

## 【研究成果】

図1aの透過型電子顕微鏡像からわかるように、作製した金銀合金ナノ粒子は高い結晶性を示しており、またエネルギー分散型X線分光による元素マッピングから、金と銀が粒子中に均一に分散していることがわかります。図1bに示す光吸収スペクトルから、AATA電極は400-800nmの可視光領域で高い吸収を示し、強結合の形成に由来する吸収ピークの分裂が観測されました。さらに、強結合の結合強度の尺度となる二つのピークの分裂幅は、AATA電極の方が従来のATA電極よりも大きく、「超結合」と呼ばれる領域に達しました。AATAを光陽極として求めた入射光電流変換効率は波長580nmで4%に到達し、従来のATA電極と比べて2倍以上の効率増大に成功しました(図1c)。さらに、可視光照射下での酸素発生量とファラデー効率を求めることで、計測された光電流が水の酸化に伴う酸素発生に由来することも実証しました(図1d)。以上から、本研究を通して、強結合の結合強度を増大させることにより光化学反応効率を増強できることが明らかとなり、強結合の化学における構造設計指針を得ることに成功しました。

## 【今後への期待】

今回の研究成果により、結合強度が強結合電極上での反応制御因子の一つであることが明らかになったことから、水分解をはじめとした人工光合成の可視光領域での反応効率を飛躍的に向上できると期待されます。さらに、強結合を利用した種々の光化学反応系や化学センサーの高効率・高感度化にもつながると期待されます。

## 論文情報

論文名 Water Oxidation under Modal Ultrastrong Coupling Conditions Using Gold/Silver Alloy Nanoparticles and Fabry-Pérot Nanocavities (金/銀合金ナノ粒子とファブリ・ペローナノ共振器からなる超強結合下での水分解)  
著者名 菅浪誉騎<sup>1</sup>, 押切友也<sup>1</sup>, 石 旭<sup>2</sup>, 三澤弘明<sup>1, 3</sup> (<sup>1</sup>北海道大学電子科学研究所, <sup>2</sup>北海道大学創成研究機構, <sup>3</sup>台湾国立陽明交通大学)  
雑誌名 Angewandte Chemie International Edition (ドイツ化学会誌)  
DOI 10.1002/anie.202103445  
公表日 2021年6月17日(木)(オンライン先行公開)

## お問い合わせ先

北海道大学電子科学研究所 特任教授 三澤弘明 (みさわひろあき)

T E L 011-706-9358 F A X 011-706-9359 メール misawa@es.hokudai.ac.jp

U R L <http://misawa.es.hokudai.ac.jp>

## 配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

## 【参考図】

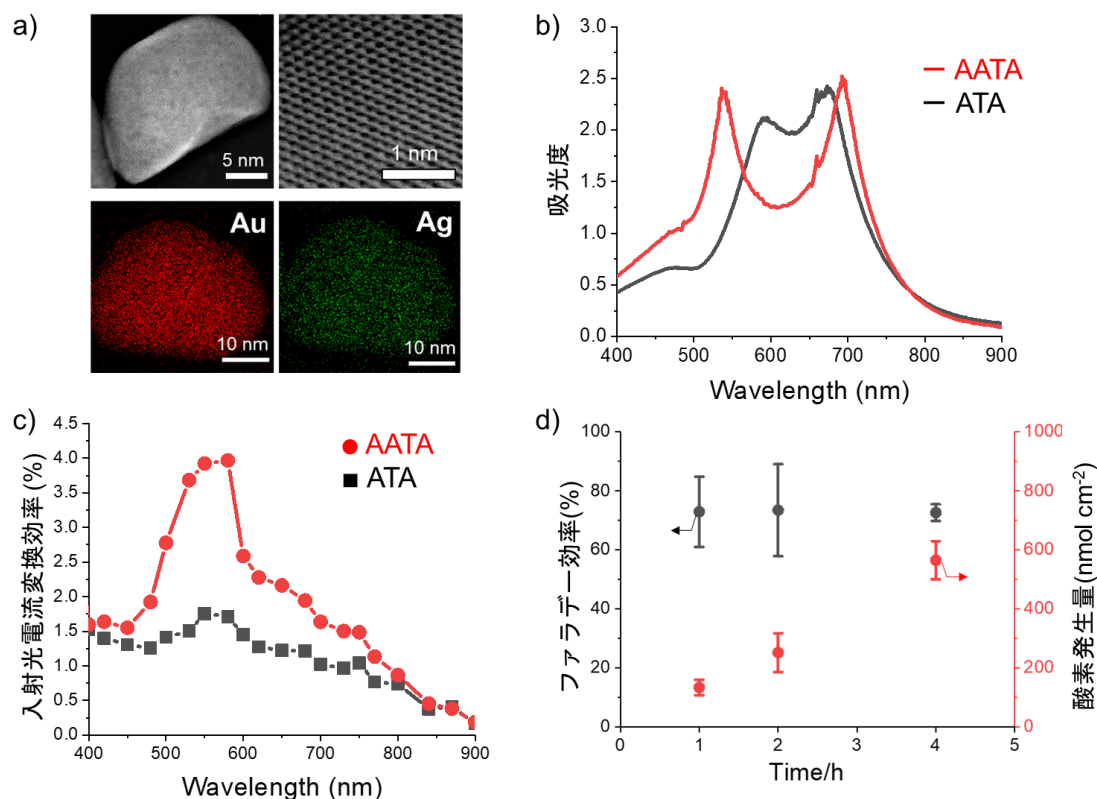


図 1. (a)金銀合金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像(上)とエネルギー分散型X線分光による元素マッピング(下), (b) AATA・ATA電極の吸収スペクトル。吸光度は1で90%, 2で99%の光を吸収していることを指す。(c)AATA・ATA電極を光陽極として用いた際の入射光電流変換効率。(d)AATAに可視光(波長400nm以上)を照射した際の酸素発生量とファラデー効率。

### 【用語解説】

- \*1 局在表面プラズモン共鳴 … 入射光の特定の波長と、金属ナノ粒子中の電子の集団振動との共鳴現象のこと。共鳴波長は粒子のサイズや形状、材質等により制御可能である。
- \*2 強結合 … 異なる二つの状態が強く相互作用し、それぞれが混じり合うハイブリッド状態を形成すること。強結合下では、結合性と反結合性の二つの混成準位が新たに形成されるため、吸収スペクトルは二つのピークに分裂する。光学モード同士だけでなく、光と物質も強結合を形成し得る。
- \*3 ファラデー効率 … 回路に流れた全電流に対して生成物に使われた電子の割合。