

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14186

研究課題名(和文)化合物半導体ナノ粒子のプラズモン共鳴に基づく電荷分離現象の開拓

研究課題名(英文) Development of Charge Separation Systems Based on Plasmon Resonance of Compound Semiconductor Nanoparticles

研究代表者

西 弘泰 (Nishi, Hiroyasu)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：70714137

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、近赤外領域にプラズモン共鳴を示す化合物半導体ナノ粒子の一種である酸化インジウムスズ(ITO)ナノ粒子と、酸化チタン電極、対極から構成される固体セル作製し、その光電気化学特性を調べることで、ITOから酸化チタンへのプラズモン誘起電荷分離に基づく電子注入を観測することに成功した。これにより、従来使用されていた金や銀などの貴金属ナノ粒子以外の材料でもプラズモン誘起電荷分離が可能であることが示された。また、従来の金ナノ粒子を用いた系についても研究を展開し、プラズモン誘起電荷分離に基づく光触媒の高性能化や酸化反応サイト、ナノ粒子の散乱特性などに関する知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来用いられてきた貴金属ナノ粒子ではなく、化合物半導体ナノ粒子を用いてプラズモン誘起電荷分離を実現した点で学術的に非常に有意義であり、関連する分野に大きな影響を与えられる。また、化合物半導体ナノ粒子は近赤外光を吸収するため、同電荷分離によって太陽光中の近赤外光を光触媒反応や光電変換に利用するなどといった、エネルギーの有効利用の観点でも意義深い。従来の金ナノ粒子を用いた研究についても、プラズモン誘起電荷分離の効率向上や機構解明につながる重要な成果が得られている。

研究成果の概要(英文)：Solid state cells composed of indium-tin oxide nanoparticles, which are one of the compound nanoparticles showing plasmon resonance at near-infrared region, a titanium dioxide electrode, and a counter electrode were fabricated and their photoelectrochemical properties were investigated. Electron injection from the nanoparticles to titanium dioxide based on plasmon-induced charge separation was successfully observed, indicating that plasmonic compound nanoparticles can be used for plasmon-induced charge separation instead of conventional noble metal nanoparticles such as gold and silver ones. Conventional systems using gold nanoparticles were also investigated to obtain insights into improvement of photocatalytic activity and oxidation reaction sites of plasmon-induced charge separation and scattering properties of the nanoparticles.

研究分野：光電気化学

キーワード：化合物半導体 ナノ粒子 プラズモン共鳴 プラズモン誘起電荷分離 光電気化学 光電変換 光触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1)局在表面プラズモン共鳴 (Localized surface plasmon resonance: LSPR) を示す金属ナノ粒子と半導体の界面で起こるプラズモン誘起電荷分離 (Plasmon-induced charge separation: PICS) 現象 (引用文献) は、発見以降、応用と機構解明の双方の観点から活発に研究されている (引用文献)。しかし、その対象は金や銀などの貴金属ナノ粒子と半導体 (特に酸化チタン) を組み合わせた系にはほぼ限られており、同現象の機構解明や新たな応用を創出する上でも、材料の種類やその組み合わせの選択肢を増やすことが望ましい。

(2)化合物半導体ナノ粒子は近赤外領域で LSPR を示すことで近年注目されている (引用文献)。化合物ナノ粒子を用いた PICS が実現できれば、近赤外光を利用した光電変換や光触媒反応が可能になると考えられる。

(3)一方で、PICS の機構は現在も不明な点が多く、金属ナノ粒子を用いた系でもその機構に関するより一層の理解が求められている。

2. 研究の目的

(1)金属ナノ粒子に代わる材料として LSPR を示す化合物半導体ナノ粒子に着目し、それらを利用した PICS の実現を目指す。

(2)金属ナノ粒子を用いた研究も並行して行い、PICS の機構や応用の可能性についてより理解を深めることを目的とする。

3. 研究の方法

(1)ITO 透明電極上に酸化チタン薄膜を製膜し、その上に液相合成した ITO ナノ粒子をスピコートした。ITO ナノ粒子層の上に対極として銀電極を蒸着し、固体セルとした。作製したセルの近赤外領域での光電流応答の波長依存性 (作用スペクトル) を測定し、PICS 特性を評価した。また、ITO ナノ粒子層と対極の間に、正孔輸送層として酸化モリブデンを真空蒸着法により導入したセルを作製し、その性能を比較した。

(2)酸化チタン電極上に金ナノ粒子を担持した光アノードを作製し、その上に電荷蓄積層として水酸化ニッケルまたは酸化クロム層を導入し、その PICS 特性を評価した。

(3)(2)で作製した水酸化ニッケル層を導入した光アノードを作用極、酸化チタンと金ナノ粒子の積層順序を入れ替えた光カソードを対極とした 2 電極系を構築し、その PICS 特性を評価した。光カソードについては、酸化チタンのモルフォロジーやブロッキング層の効果を調べ、構造を最適化した。

(4)ITO 電極上に種々の形状の金ナノ粒子を担持し、鉛イオンを含む電解液中で、3 電極系で電位を印加しながら LSPR を励起し、金ナノ粒子上での酸化反応サイトを調べた。塩化物イオンを含む電解液中で同様の実験を行い、金ナノ粒子の錯化溶解サイトを調べた。

(5)酸化チタン電極上に担持した金ナノ粒子について、酸化チタンの膜厚と散乱特性の関係を調べた。

4. 研究成果

(1)合成した ITO ナノ粒子は近赤外領域にスズのドーパ量に依存した LSPR 特性を示した。ITO ナノ粒子を導入した固体セル中で LSPR を励起すると光電流が観測され、その波長依存性が ITO ナノ粒子の吸収スペクトルとよく一致した。この作用スペクトルと電流の方向から、ITO ナノ粒子中で LSPR に基づいて励起された電子が酸化チタンに注入される PICS が起こったと考えられる。また、正孔輸送層を導入することで電荷分離効率が向上した (図 1)。以上の結果から、本研究の目的であった、化合物ナノ粒子の LSPR に基づく近赤外領域での PICS を実現できた。

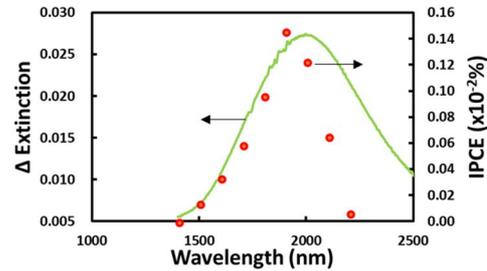
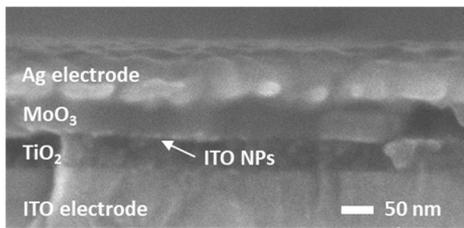


図 1. 酸化モリブデン層を導入した固体セルの断面の走査型電子顕微鏡像（左）と吸収スペクトルおよび光電流応答（右）。図中の IPCE は光電変換効率の略。

(2)金ナノ粒子担持酸化チタン電極上に、電荷蓄積層として水酸化ニッケル層を導入した光アノードを作製し、PICS に基づく水からの酸素発生効率を調べたところ、水酸化ニッケルを導入していない電極と比較して、酸素発生効率が向上することが分かった(図 2)。水酸化ニッケルに正電荷が蓄積し、多電子反応である水の酸化反応が効率よく進行したためと考えられる。一方、酸化クロム層を導入した光アノードでは効率の向上は見られなかった。金と酸化クロム界面のエネルギー障壁が大きいと考えられる。以上の結果から、PICS に基づく酸素発生反応には、多電子反応を効率よく進行させるための設計指針が重要であることが示された。

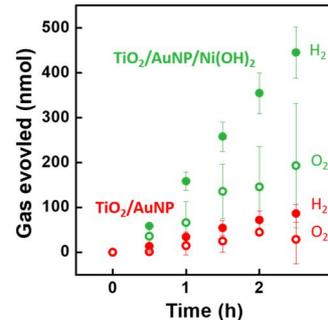


図 2. 作製した光アノードを用いた PICS によって発生した酸素の発生量および対極から発生した水素の発生量の時間変化。

(3)PICS に基づく光カソードの構造を最適化したところ、金ナノ粒子を担持した ITO 電極上に緻密な酸化チタンを製膜し、その上にやや多孔質な酸化チタンを製膜した構造が最も高い光触媒活性を示すことがわかった。作製した光カソードと(2)で作製した水酸化ニッケルを導入した光アノードを接続した 2 電極系を構築し、両電極に可視光を照射した際の光電流は、無バイアス時において、一方の電極を白金線に置き換えた系の光電流の和の約 1.6 倍に相当した(図 3)。このように、光アノードと光カソードを組み合わせることで PICS 効率を向上できることがわかった。金属や半導体の種類を変化させることで、さらなる効率の向上が期待できる。将来的には、化合物半導体ナノ粒子を用いて、一方の光電極で近赤外光を利用するといった応用も考えられる。

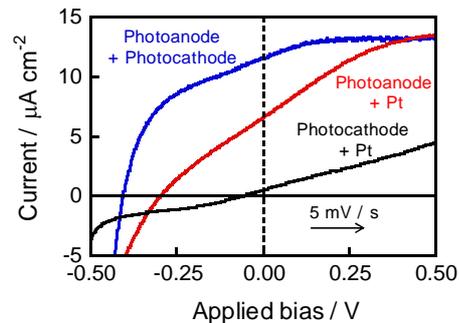


図 3. 光アノードと白金線(赤)、光カソードと白金線(黒)、光カソードと光アノードから構成される 2 電極系(青)の光照射下での電流-電圧特性。

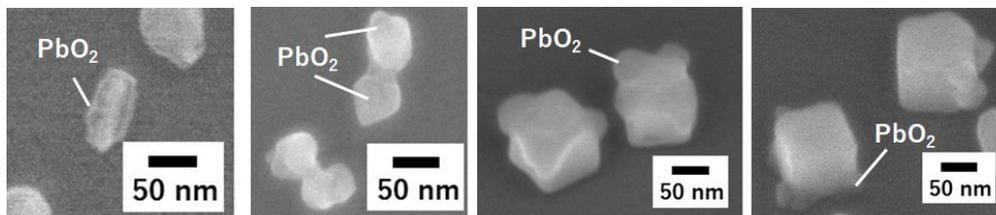


図 4. 電位を制御した ITO 電極上のロッド状金ナノ粒子、キューブ状金ナノ粒子における場所選択的な鉛イオンの酸化反応。

(4)ロッド状の金ナノ粒子を担持した ITO 透明電極の電位を制御しながら、電子が短軸方向または長軸方向に振動する LSPR モード(短軸モード、長軸モード)を励起すると、鉛イオンの酸化反応(酸化鉛の析出)が共鳴モードに対応した位置(ロッドの側面、端部)で起こることが明らかになった(図 4)。キューブ状の金ナノ粒子でも同様に、励起する LSPR モードに対応した場所(キューブの上部、下部)で鉛イオンの酸化(図 4)や、金の錯化溶解が起こることが明らか

になった。半導体(酸化チタン)電極上の金ナノ粒子や銀ナノ粒子で同様の挙動が確認されており、PICS による正孔放出に基づく現象であることが報告されている(参考文献)が、半導体でない電極上でこのような場所選択的な反応を駆動した例は初めてである。光を用いた金属のナノ加工技術などへの応用が期待される。将来的には化合物半導体ナノ粒子への適用も期待できる。

(5)強い光散乱を示す粒径 150 ナノメートル程度の金ナノ粒子を担持した酸化チタン電極において、酸化チタンの膜厚を変化させたところ、図5に示すような多色散乱を示すことを見出した。金ナノ粒子のサイズは変えておらず、金ナノ粒子の LSPR に基づく光散乱だけでは実現できない青色光の散乱も観測されていることなどから、Fabry-Pérot 干渉によって特定の波長の光散乱が強められ、図のような多色散乱として観測されたと考えられる。金ナノ粒子のサイズと酸化チタン膜厚を制御することで、可視光全域にわたって光を散乱する薄膜を作製でき、透明映写スクリーンとして利用できることも示すことができた。



図5. 酸化チタン電極上の金ナノ粒子からの多色散乱。

<引用文献>

Yang Tian, Tetsu Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632-7637 (2005)

Tetsu Tatsuma, Hiroyasu Nishi, Takuya Ishida, *Chem. Sci.* **8**, 3325-3337 (2017)

Joseph M. Luther, Prashant K. Jain, Trevor Ewers, A. Paul Alivisatos, *Nat. Mater.* **10**, 361-366 (2011)

Tetsu Tatsuma, Hiroyasu. Nishi, *Nanoscale Horiz.* **5**, 597-606 (2020)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kao Kun Che, Nishi Hiroyasu, Tatsuma Tetsu	4. 巻 5
2. 論文標題 Visible Light Driven Plasmonic Photocatalysis Enhanced by Charge Accumulation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 1021 ~ 1027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cnma.201900187	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kao Kun Che, Nishi Hiroyasu, Tatsuma Tetsu	4. 巻 5
2. 論文標題 Visible Light Driven Plasmonic Photocatalysis Enhanced by Charge Accumulation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 1021 ~ 1027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cnma.201900187	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishi Hiroyasu, Tatsuma Tetsu	4. 巻 2
2. 論文標題 Full-Color Scattering Based on Plasmon and Mie Resonances of Gold Nanoparticles Modulated by Fabry-Perot Interference for Coloring and Image Projection	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 5071 ~ 5078
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.9b00990	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishi Hiroyasu, Tatsuma Tetsu	4. 巻 11
2. 論文標題 Accelerated site-selective photooxidation on Au nanoparticles via electrochemically-assisted plasmonic hole ejection	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 19455 ~ 19461
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9NR05988A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishi Hiroyasu, Miyake Koji, Kao Kun Che, Tatsuma Tetsu	4. 巻 6
2. 論文標題 A Dual Plasmonic Photoelectrode System for Visible Light Photocatalysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 529 ~ 532
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cnma.201900751	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. H. Lee, H. Nishi, and T. Tatsuma	4. 巻 21
2. 論文標題 Plasmon-Induced Charge Separation at the Interface between ITO Nanoparticles and TiO ₂ under Near-Infrared Irradiation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys	6. 最初と最後の頁 5674-5678
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP07578F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Hiroyasu Nishi and Tetsu Tatsuma
2. 発表標題 Plasmonic Electrochemistry of Metal and Compound Nanoparticles and its Applications
3. 学会等名 Workshop on Advanced Materials and Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroyasu Nishi and Tetsu Tatsuma
2. 発表標題 Photoelectrochemical Reactions in Confined Nanospace Based on Localized Surface Plasmon Resonance
3. 学会等名 International Workshop on Advanced Nanoscience and Nanomaterials 2019 (IWANN2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西 弘泰、立間 徹
2. 発表標題 透明電極上に担持した金属ナノ粒子における局所光電気化学反応
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西 弘泰、立間 徹
2. 発表標題 金属ナノ粒子上における局所的酸化反応とナノ加工への応用
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西 弘泰
2. 発表標題 プラズモン共鳴に基づくナノ領域での光電気化学反応
3. 学会等名 OCU先端光科学シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西 弘泰、立間 徹
2. 発表標題 電位を制御したプラズモニックナノ粒子上で駆動される場所選択酸化還元反応
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西 弘泰、立間 徹
2. 発表標題 透明電極および金属電極に担持した金属ナノ粒子における場所選択的光酸化還元反応
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西 弘泰、立間 徹
2. 発表標題 電位を制御した金ナノ粒子上における局所的酸化還元反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西 弘泰・ 立間 徹
2. 発表標題 金ナノ粒子による光散乱と薄膜干渉を利用した多色プラズモニックカラーリング
3. 学会等名 2018年光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西 弘泰 , 立間 徹
2. 発表標題 金ナノ粒子の光散乱と薄膜干渉に基づく多色プラズモニックカラーリング
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西 弘泰, 立間 徹
2. 発表標題 プラズモン誘起電荷分離の効率に対する高次モードの影響
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西 弘泰・立間 徹
2. 発表標題 金属ナノキューブを用いたプラズモン誘起電荷分離挙動の解析
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西 弘泰
2. 発表標題 金属および半導体ナノ粒子の電気化学的・光電気化学的応用に関する研究
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

立間研究室ホームページ http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~tatsuma/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------