

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26286022

研究課題名(和文)ドレスト光子フォノンによる革新的人工光合成材料の開発

研究課題名(英文)Development of artificial photosynthesis materials using an optical near-field

研究代表者

八井 崇 (Yatsui, Takashi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：80505248

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：CO₂削減は持続可能な発展を維持するための最も重要な課題の一つである。しかしながらCO₂を光によって分解するためには、高い光子エネルギーが必要となる。本研究で開発する近接場光援用エネルギー上方変換によって大幅なCO₂還元効率向上の目的として研究を行った。具体的には、CO₂の還元剤である金属錯体を近接場光発生源であるZnO凝集体に吸着させることで、金属錯体の吸収端の変化を確認した。その結果、ZnO凝集体の表面により多くのナノ構造が存在する材料において、金属錯体の吸収端が長波長側にシフトすることを確認することに成功した。つまり、近接場光によるエネルギー上方変換がCO₂還元に有効であることを示した。

研究成果の概要(英文)：CO₂ reduction is one of the most important issue to maintain a sustainable development. However, a high energy photon is required to dissociate the CO₂. To realized higher reduction efficiency, we developed materials which can realize an energy up-conversion using an optical near-field. We used metal complex for CO₂ reduction, and ZnO nanopartciles for optical near-field generation. We synthesized ZnO nanoparticles with different morphology. By putting the metal complex on ZnO nanoparticles, although the absorption spectra for smooth ZnO nanoparticles were sifted in shorter wavelength due to the deprotonation, we confirmed the red-shift of the absorption spectra of the metal complex with rough ZnO nanopatricles, indicating the energy up-conversion using the optical near-field.

研究分野：人工光合成

キーワード：人工光合成 近接場光 二酸化炭素還元

1. 研究開始当初の背景

CO₂分解手法としてプラズマや光触媒を用いる手法の開発が進められているが、何れも効率が低いということが問題となっている。さらに近年、水分解と組み合わせることでCO₂を水素貯蔵用液体であるギ酸に変換するという試みがなされている(人工光合成の実現)。しかし、この手法においても、水を分解するための半導体電極として GaN を用いているために、GaN のバンドギャップ以上である 3.2eV 以上のエネルギーを持つ光に相当する波長 390nm 以下の短波長光しか利用できないという問題を抱えている。このように、水分解、CO₂分解などにおいて光触媒効果を利用した従来の太陽光エネルギー利用技術は、材料の吸収帯域の光を用いたエネルギー下方変換技術であった。現在、光触媒材料として開発されている酸化チタンや酸化スズなどはバンドギャップが 3eV 程度であり、使用できる光の波長は紫外光領域のみに限られている。太陽光のうち紫外光領域には 5% 程度のエネルギー分布しかなく、殆どの光が無駄となっている。太陽光を用いて高効率に水や CO₂ の分解反応を起こすためには太陽光に豊富に含まれている可視光領域において利用可能な光触媒材料が必要不可欠であり、その開発が進んでいる。吸収端波長は半導体の格子整合を考慮しつつ材料、組成で決定、という材料工学・デバイス工学の揺るぎない指針に従い作製されている。

2. 研究の目的

CO₂削減は、持続可能な発展を維持するための最も重要な課題の一つである。しかしながら、CO₂を光によって分解するためには、高い光子エネルギーが必要となる。本研究で開発する近接場光援用エネルギー上方変換によって大幅な CO₂分解効率向上の実現を目指す。

3. 研究の方法

まず、近接場光発生源となる ZnO 凝集体の合成方法について述べる。200ml ビーカーに 0.01mol の酢酸亜鉛二水和物とジエチレングリコール 100ml を加えて回転数 700rpm で攪拌する。これを油浴中にて 8 時間 160~190 で加熱してできるコロイド溶液を遠心分離し、上澄みを除去したのち沈殿物をエタノール中に分散することによって凝集体のみ取り出す。このように得られた ZnO 凝集体を 1cm 四方のシリコン基板に滴下し、ホットプレートにより 70-80 で加温することで余計なエタノールを飛ばして凝集体を基板上に固定した。合成加熱温度 160・170・180・190 での ZnO 凝集体を SEM で観察した際の像を図 1 に示す。合成時の加熱温度が上がるほど、ZnO 凝集体での球状凝集度が下がり、特に今回用いた中で最高温度である 190 ではナノ構造が崩れてしまうことが先行研究によってわかっている。今回の結果では、

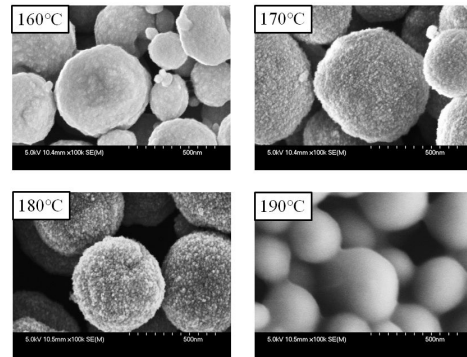


図 1 合成加熱温度ごとの ZnO 凝集体の SEM 画像

190 での SEM 画像はその他と比べて像がぼやけており、このことから球状凝集度が下がってナノ構造を構成する単位が大きくなっていることがわかる。

次に、レニウム錯体である Re(bpy-COOH) の合成方法を述べる。丸底フラスコにメタノールを 40ml 入れてレニウムペンタカルボニルクロリド、Re(bpy-COOH)) を 1g と 2,2'-ビピリジン-4,4'-ジカルボン酸を 1g 入れる。これを油浴に入れ、還流冷却器を用いメタノールを沸騰させるよう 70 で加熱、かつ 600-700rpm で 8 時間の間攪拌することによって Re(bpy-COOH) を合成した。

以上で合成した ZnO 凝集体とレニウム錯体の 2 つを化学的に結合する方法を述べる。丸底フラスコ内に生成されたレニウム錯体を過してアセトニトリル中に溶かす。これにふた付きシャーレに入れてさらに ZnO 凝集体に少量入れて一晩自然放置する。その後合成物をアセトニトリルで洗い物理的に吸着した錯体を洗い流して過することで図 3.5 のような ZnO 凝集体とレニウム錯体の合成物を得る。色の違いとして 160 合成の場合は溶液の色が黄色掛かっており、一方 170 合成の場合は元のレニウム錯体のようなオレンジ色を示す。

4. 研究成果

レニウム錯体を ZnO 凝集体に固定することによる近接場光励起の影響調べるために、拡散反射スペクトルを計測した。ZnO 凝集体としては、表面のナノ構造が小さい 160 度合成 (Smooth) とナノ構造が大きい 170 度合成 (Rough) を用いた。その結果から、170 度合成 (Rough) の ZnO 凝集体と結合させたレニウム錯体の吸収スペクトルが長波長側にシフトすることについては本来考えていた近接場光の効果から説明することができる。しかし、160 度合成 (Smooth) の ZnO 凝集体と結合させたレニウム錯体の吸収スペクトルは、短波長側にシフトする結果が得られ、この効果に関しては近接場光の効果では説明することができない。ここでは官能基 R による Re の電荷密度の変化によってスペクトルがシフトしていると考えた。そのため官能基

R が元のレニウム錯体の COOH の状態から COO⁻へと変化、つまり脱プロトン化による影響を調べた。脱プロトンの状態としてレニウム錯体のナトリウム塩である Re(bpy-COONa)を用いた。Re(bpy-COONa)の拡散スペクトルの結果から、脱プロトン化することによってレニウム錯体の吸光スペクトルは短波長側にシフトしていることがわかった。

上記のことから、本成果で得られたスペクトルの変化は「近接場光」と「脱プロトン化」2つの効果が共存することによってもたらされており、近接場光の効果はスペクトルを長波長側に、脱プロトン化の効果はスペクトルを短波長側にシフトさせると考えた。具体的に言うと、ZnO を加熱温度 160 で合成した場合は ZnO の表面状態がよりなめらかで、近接場光自体によるスペクトルシフトは小さいはずである。よって、脱プロトン化の効果の方が近接場光による効果を上回るため結果としてスペクトルが短波長側にシフトすることになる。一方、ZnO を加熱温度 170 で合成した場合は ZnO の表面状態がより粗いため近接場光がより生じやすい状況となっている。そのため近接場光自体によるスペクトルシフトは大きいはずである。よって、近接場光による効果の方が脱プロトン化の効果を上回るため結果としてスペクトルが長波長側にシフトしたと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

1. T. Yatsui, H. Saito, K. Nishioka, B. Leuschel, O. Soppera, and K. Nobusada, "Effects of a power and photon energy of incident light on near-field etching properties," *Appl. Phys. A*, 査読有, Volume 123, Issue 12, December 2017, 751
DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1361-z>
2. T. Yatsui, H. Saito, and K. Nobusada, "Angstrom-scale flatness using selective nano-scale etching," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 査読有, Vol. 8, October 18, 2017, pp.2181-2185
DOI: 10.3762/bjnano.8.217.
3. T. Yatsui, M. Yamaguchi and K. Nobusada, "Nano-scale chemical reactions based on non-uniform optical near-fields and their applications," *Progress in Quantum Electronics*, 査読有, September 2017, Vol. 55, pp. 166-194
DOI: 10.1016/j.pquantelec.2017.06.001.
4. F. J. Brandenburg, T. Okamoto, H. Saito, O. Soppera, and T. Yatsui, "Surface improvement of organic photo-resists through a near-field-dependent etching method," 査読有, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, April 2017, Vol. 8, pp.784-788
DOI: 10.3762/bjnano.8.81
5. T. Yatsui, T. Tsuboi, M. Yamaguchi, K. Nobusada, S. Tojo, F. Stehlin, O. Soppera, and D. Bloch, "Optically controlled magnetic-field etching on the nano-scale," *Light: Science & Applications*, 査読有, Volume 5, March 2016; e16054 (7 pages)
DOI: 10.1038/lsa.2016.54
6. R. Nagumo, F. Brandenburg, A. Ermakova, F. Jelezko, and T. Yatsui, "Spectral control of nanodiamond using dressed photon-phonon etching," *Applied Physics A*, 査読有, Volume 121, Issue 4, December 2015, pp.1335-1339 [invited paper]
DOI: 10.1007/s00339-015-9400-0
7. M. Yamaguchi, T. Kawazoe, T. Yatsui, and M. Ohtsu, "Spectral properties of a lateral p-n homojunction-structured visible silicon light emitting diode fabricated by dressed-photon-phonon-assisted annealing," *Applied Physics A*, 査読有, Volume 121, Issue 4, December 2015, pp.1389-1394 [invited paper]
DOI: 10.1007/s00339-015-9432-5
8. W. Nomura, T. Yatsui, T. Kawazoe, N. Tate, and M. Ohtsu, "High-speed flattening of crystallized glass substrates by dressed-photon-phonon etching," *Appl. Phys. A*, 査読有, Volume 121, Issue 4, December 2015, pp.1403-1407 [invited paper]
DOI: 10.1007/s00339-015-9466-8
9. M. Yamaguchi, K. Nobusada, and T. Yatsui, "Nonlinear Optical Response Induced by a Second-Harmonic Electric Field Component Concomitant with Optical Near-Field Excitation," *Phys. Rev. A*, 査読有, Volume 92, Issue 4, October 2015, 043809 (9 pages)
DOI: 10.1103/PhysRevA.92.043809
10. M. Yamaguchi, K. Nobusada, T. Kawazoe, and T. Yatsui, "Two-photon absorption induced by electric field gradient of optical near-field and its application to photolithography," *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, Volume 106, Issue 19, May 2015, 191103 (5 pages)
DOI: 10.1063/1.4921005

〔学会発表〕(計 30 件)

1. F. Brandenburg, H. Saito, O. Soppera, T. Yatsui, "Evaluation of the polarization dependence of an electron spin properties of NV nanodiamond through a near-field etching approach," 第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018/3/17-20、東京都新宿区早稲田大学西早稲田キャンパス、発表番号: 18a-A402-11、2018 年 3 月 18 日
2. 中村勇生、中平優佑、信定 克幸、森本 樹、吉田朋子、八井崇、「近接場光による長波長励起を用いた二酸化炭素還元の高効率化」第 3 回 Core-to-Core 学生研究講演会、2017/12/11、東京都目黒区・東京工業大学
3. T. Yatsui, "New chemical reactions based on a non-uniform optical nearfield," Optics and Photonics Japan 2017, OSA Joint Symposia, October 30, 2017, Tokyo Bunkyo School Building, University of Tsukuba, Tokyo, Japan, paper ID: 30p0N9
4. 中平 優佑、中村 勇生、信定 克幸、森本 樹、吉田 朋子、八井崇、「近接場光援用過程による錯体の長波長励起」第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、福岡県福岡市福岡国際会議場、発表番号: 7a-A405-7
5. T. Yatsui, "Recent development of a nano-scale chemical reactions and the applications based on an optical near-field," The 11th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics (APNF011), July 10-13, 2017, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, paper ID: Invite 14 (July 13, 2017) [Invited talk]
6. F. Brandenburg, R. Nagumo, K. Tahara, T. Iwasaki, M. Hatano, F. Jelezko and T. Yatsui, "Improvement in T2 times of NV-nanodiamond through near-field etching," The 11th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics (APNF011), July 10-13, 2017, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, paper ID: Contr 10-6 (July 12, 2017)
7. F. Brandenburg, H. Saito, O. Soppera, T. Yatsui, "Wavelength-dependence of near-field etching," 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017/3/14~17、神奈川県横浜市パシフィコ横浜、発表番号: 14p-F202-19
8. 八井崇、横井稜樹、中平優佑、森本 樹、山口真生、J.-J. Delaunay、信定克幸、「CO₂ 高効率還元のための近接場光援用 Re 錯体長波長励起」人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換: 実用化に向けての異分野融合 第 5 回最終公開シンポジウム、2017/1/28-29、東京都目黒区・東京工業大学・東工大蔵前会館、発表番号 P-49、p94
9. 中平優佑、横井稜樹、森本 樹、八井崇、「近接場光援用過程を用いた Re 錯体長波長励起」第 2 回 Core-to-Core 学生研究講演会、2016/12/06、神奈川県横浜市・慶応義塾大学
10. 横井稜樹、中平優佑、森本 樹、八井崇、「二酸化炭素還元高効率化のための近接場光援用過程による長波長励起に関する研究」第 2 回 Core-to-Core 学生研究講演会、2016/12/06、神奈川県横浜市・慶応義塾大学
11. 八井崇、「ナノの光の新展開 ~ 掴めセレンディピティ ~」第 52 回先端技術講演会、2016/9/21、(株)リコー 中央研究所、神奈川県横浜市【招待講演】
12. 八井崇、中平優佑、山口真生、J.-J. Delaunay、竹内大輔、信定克幸、「光近接場援用二酸化炭素光触媒材料の開発」新学術領域研究「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換: 実用化に向けての異分野融合」第 5 回合同班会議、宮城県刈田郡・ラフォーレ蔵王、2016/8/21-23、発表番号: p-41、p96
13. T. Yatsui, "Optical Near-field Etching," NFO-14: The 14th International Conference of Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques, September 4-8, 2016, Act City Hamamatsu Concert Hall & Congress Center, Hamamatsu, Shizuoka, Japan, paper number: We-11A-1, p.108 [Invited talk]
14. 八井崇、「近接場光表面平坦化技術とダイヤモンド表面制御技術」平成 28 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」「ダイヤモンド電子デバイス実用化のための調査研究」ワークショップ、2016/8/10、産業技術総合研究所、茨城県つくば市【招待講演】
15. R. Nagumo, F. Brandenburg, R. Igarashi, F. Jelezko, T. Iwasaki, M. Hatano, and T. Yatsui, "Improvement of Spin-Coherence Time of Nitrogen-Vacancy Center in Diamond using Near-field Etching," NFO-14: The 14th International Conference of Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques, September 4-8, 2016, Act City Hamamatsu Concert Hall & Congress Center, Hamamatsu, Shizuoka, Japan, paper number: Tu-9P-12, p.183
16. T. Yatsui, "Development of optical near-field etching," 2016 Core-to-Core Hamamatsu Workshop on Nanoscale Electron-Photon Interactions via Energy Dissipation

- and Fluctuation, Seminar & Exchange Center, Hamamatsu, Shizuoka, Japan, September 3, 2016, pp.14-15
17. T. Yatsui, R. Nagumo, F. J. Brandenburg, T. Iwasaki, and M. Hatano, "Near-field induced photochemical reaction for an ultraflat surface," 2016 Germany-Japan Workshop on Nanoscale Electron-Photon Interactions via Energy Dissipation and Fluctuation, Ulm University, Ulm, Land Baden-Württemberg, Germany, August 1-2, 2016, paper ID: TA-2
 18. R. Nagumo, K. Tahara, T. Iwasaki, M. Hatano, and T. Yatsui, "Improvement of luminescence and spin coherence of NV center in nanodiamonds using near-field etching," 2016 Germany-Japan Workshop on Nanoscale Electron-Photon Interactions via Energy Dissipation and Fluctuation, Ulm University, Ulm, Land Baden-Württemberg, Germany, August 1-2, 2016, paper ID: TA-3
 19. F. Brandenburg, R. Nagumo, and T. Yatsui, "Study on near-field etching phenomena through selective control," 2016 Germany-Japan Workshop on Nanoscale Electron-Photon Interactions via Energy Dissipation and Fluctuation, Ulm University, Ulm, Land Baden-Württemberg, Germany, August 1-2, 2016, paper ID: TA-4
 20. T. Yatsui, T. Tsuboi, M. Yamaguchi, K. Nobusada, S. Tojo, F. Stehlin, O. Soppera et D. Bloch, "Nanogravure douce induite par la composante magnétique du champ lumineux," OPTIQUE Bordeaux 2016, Enseirb Matmeca, Bordeaux, Gironde, France, July 4-7, 2016, paper ID: P135
 21. 八井崇、中平優佑、山口真生、J.-J. Delaunay、竹内大輔、信定克幸、「光近接場の最適デザインに基づくエネルギー上方変換による二酸化炭素光触媒材料の開発」、新学術領域研究「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：実用化に向けての異分野融合」第4回公開シンポジウム、東京都葛飾区・東京理科大学図書館大ホール、2016/1/29-30、発表番号: p-44、p103
 22. 八井崇、「革新的超平坦研磨」、ドレスト光子の革新的技術説明会、2015/11/13、東京大学、東京 【招待講演】
 23. 中平優佑、八井崇、「ドレスト光子フォノン援用人工光合成促進」、講演概要集、Core-to-Core 学生研究講演会、2015/12/16、東京都文京区・東京大学山上会館、p15
 24. 山口真生、信定克幸、八井崇、「近接場光励起ダイナミクスに付随する電場の二倍波成分」、第76回応用物理学会秋季学術講演会、2015/9/16、愛知県名古屋市・名古屋国際会議場、16p-2G-4
 25. T. Yatsui, "Realization of ultraflat diamond surface using dressed-photon-phonon-assisted etching on the angstrom-scale," Diamond Quantum Sensing Workshop 2015 (Fujihara Seminar), Kagawa International Conference Hall, Takamatsu, Kagawa, Japan, August 5-7, 2015, paper ID: P-27
 26. M. Yamaguchi, T. Kawazoe, T. Yatsui, and M. Ohtsu "Visible Si-LED with lateral p-n homojunction," The 10th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics, Hakodate Research Center for Fisheries and Oceans, Hakodate, Hokkaido, Japan, July 7-10, 2015, paper ID: Contr 1-5, p.7
 27. R. Nagumo, F. Brandenburg, T. Yatsui, A. Ermakova, and F. Jelezko, "Spectral control of nanodiamond by dressed photon-phonon etching," The 10th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics, Hakodate Research Center for Fisheries and Oceans, Hakodate, Hokkaido, Japan, July 7-10, 2015, paper ID: Contr 5-1, p.28
 28. W. Nomura, T. Yatsui, T. Kawazoe, N. Tate, and M. Ohtsu, "High-speed flattening of a composite crystallized glass material by dressed-photon-phonon etching," The 10th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics, Hakodate Research Center for Fisheries and Oceans, Hakodate, Hokkaido, Japan, July 7-10, 2015, paper ID: P1-16, p.87
 29. K. Nishioka, T. Kawazoe, T. Yatsui, and M. Ohtsu, "Polarization control of Si-LED by photon breeding effect," The 10th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics, Hakodate Research Center for Fisheries and Oceans, Hakodate, Hokkaido, Japan, July 7-10, 2015, paper ID: P2-2, p.107
 30. T. Yatsui, "Dressed photon technology for nanophotonic device and fabrication," The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), June 16-19, 2015, TOKI MESSE, Niigata, Niigata, Japan, paper number: S1-I-1, p.8 [Invited talk]
- 〔図書〕(計 2 件)
1. T. Yatsui and K. Nobusada,

“Near-Field Assisted Chemical Reactions and Its Applications,” pp. 57-86, Progress in Nanophotonics 4, M. Ohtsu and T. Yatsui eds., Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2017 (total pages 146)

2. T. Yatsui, “Nanophotonic Fabrication,” Encyclopedia of Nanotechnology, Springer-Verlag (Heidelberg), August, 2015, pp.1-1

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.lux.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

八井 崇 (YATSUI, Takashi)

東京大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80505248

(2)研究分担者

竹内大輔 (TAKEUCHI, Daisuke)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・先進

パワーエレクトロニクス研究センター・総括

研究主幹

研究者番号：10357402

(3)連携研究者

(4)研究協力者

信定克幸 (NOBUSADA, Katsuyuki)

ドロネー ジャン・ジャック (DELAUNAY

Jean-Jacques)

森本 樹 (MORIMOTO Tatsuki)

吉田朋子 (YOSHIDA Tomoko)

山口真生 (YAMAGUCHI Maiku)

中平 優佑 (NAKAHIRA Yusuke)

中村 勇生 (NAKAMURA Yuki)