

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02706

研究課題名（和文）革新的設計指針に基づくプラズモニック光触媒の高効率化

研究課題名（英文）Improvement of plasmonic photocatalysts based on innovative design guidelines

研究代表者

西 弘泰（Nishi, Hiroyasu）

富山大学・学術研究部理学系・講師

研究者番号：70714137

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、これまでにない設計指針でプラズモニック光触媒を高効率化することを目的とする。特に、光を使ってプラズモニックナノ粒子を微細加工する光ナノ加工や高次のプラズモン共鳴モードを駆使し、高効率に光触媒反応を駆動できる系を構築することを中心として研究を行う。光ナノ加工に利用できる反応を精査した結果、ナノ粒子上での酸化反応機構に関する知見が得られ、還元反応も適用できることが明らかになった。また、光ナノ加工を利用することで助触媒の導入部位を制御し、電荷分離効率を向上することにも成功した。特定の高次モードが高い電荷分離効率を示すことも示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、近年注目されているプラズモニック光触媒の新たな設計指針を得ることができる点で有意義である。光触媒という観点だけでなく、プラズモン誘起電荷分離現象の酸化反応機構に関する知見や、高次のプラズモン共鳴モードの影響などといった、プラズモン共鳴に関わる諸現象に関する学術的な知見が得られる点も意義深い。さらに、光を使いながらも光の回折限界を超えたサイズ領域でナノ粒子を加工する「光ナノ加工」を中心として研究を展開しているため、形状やサイズなどの制御が非常に重要なナノ粒子・ナノ構造を取り扱う研究全般に本研究で得られた知見が波及していくものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：The aim of this research is to improve the efficiency of plasmonic photocatalysts on the basis of innovative design guidelines. In particular, the research focuses on constructing a system that can drive photocatalytic reactions with high efficiency by utilizing photo-induced nanofabrication, which uses light to fabricate plasmonic nanostructures, and higher-order plasmon modes. As a result of examining the reactions that can be used for photo-induced nanofabrication, we obtained insights into the oxidation reaction mechanisms of plasmon-induced charge separation and found that reduction reactions can also be applied to the nanofabrication method. In addition, a cocatalyst was introduced site-selectively to plasmonic nanoparticles via the photo-induced nanofabrication to improve the charge separation efficiency. It was also suggested that a higher-order plasmon mode show high charge separation efficiency.

研究分野：光電気化学

キーワード：プラズモン共鳴 プラズモン誘起電荷分離 光触媒 金属ナノ粒子 光ナノ加工

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) の緩和過程で金属ナノ粒子中に生じるエネルギーの高い電子と正孔 (熱電子・熱正孔) を光触媒反応に利用するプラズモニック光触媒は、可視光応答型光触媒として数多くの研究が展開されている。人工光合成の主要プロセスである水の完全分解を外部バイアスの印加なしで実現した報告もあり、近年より一層の注目を集めている。しかしながら、プラズモニック光触媒に関する多くの研究の中でも、無バイアスで水の完全分解が達成された例はごく一部であり、効率も決して高いとは言えない。多くの場合、外部バイアスを印加しているか、LSPR によって励起された電子 (または正孔) と速やかに反応する犠牲剤を系中に添加し、水の酸化による酸素発生 (または還元による水素発生) のみを駆動していることがほとんどである。様々な研究者らが粒子サイズ、形状、半導体の種類、助触媒の種類などを工夫することで効率の改善を試みてきたが、上記のような現状は、そのような断片的なアプローチだけでは水の完全分解、特に高い過電圧が必要な水の酸化反応を十分な速度で駆動できないことを暗に意味している。そのため、プラズモニック光触媒における高効率化のための設計指針を見直す必要があると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究では、これまでにない設計指針でプラズモニック光触媒を高効率化することを目的とする。特に、光を使ってプラズモニックナノ粒子を微細加工する「光ナノ加工」を駆使し、高効率に PICS を駆動できる系を構築することや、これまであまり注目されてこなかった高次の LSPR モードを利用した PICS を実現することを中心として研究を行う。

### 3. 研究の方法

(1) PICS に基づいて共鳴サイトで鉛(II)イオンを酸化し、酸化鉛(IV)を部位選択的に析出させる光ナノ加工法について、ピロールの酸化重合および塩化物イオン存在下での金の錯化溶解反応でも部位選択的な反応が可能かどうかを検証した。これにより、光ナノ加工法の適用範囲および PICS の酸化反応機構を調べた。

(2) 光ナノ加工法によって、塩化白金(IV)酸イオンの還元反応を部位選択的に駆動できるかどうかを検証した。これにより、光ナノ加工法の適用範囲を拡大し、異種金属がヘテロ接合したナノ構造の作製が可能かどうかを検証した。

(3) 光ナノ加工法によってナノ粒子上に部位選択的に酸化鉛(IV)を導入し、ガルバニック置換反応によって酸化マンガン(IV)に置換した。これにより、酸化反応の助触媒をプラズモニックナノ粒子上に部位選択的に導入した系を構築し、助触媒の導入位置が PICS の効率に与える影響を調べた。

(4) 高次モードの発現が期待できる、サイズ 100 nm 前後の銀ナノキューブを酸化チタン極上に担持し、PICS 効率を評価した。

### 4. 研究成果

(1) PICS に基づいて鉛(II)イオンを酸化し、酸化鉛(IV)をプラズモニックナノ粒子上の励起モードに対応した部位 (共鳴サイト) に選択的に導入できることは既に報告されているが、それ以外の反応に適用した例は限られている。そこで、キューブ状の金ナノ粒子 (金ナノキューブ) を用いた PICS によって、ピロールの酸化重合と金の錯化溶解反応を駆動し、反応サイトを走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察によって確かめた。酸化チタン上の金ナノキューブは、電子がキューブの上面付近で振動する distal モードと、キューブと酸化チタンの界面付近で振動する proximal モードを異なる波長で示す。それぞれのモードを励起して鉛イオンを酸化すると、対応する共鳴サイト付近で酸化鉛の析出が見られたが、ポリピロールの析出と金の錯化溶解は励起モードに対応した部位ではなく、ナノ粒子の表面全体で起きていることが明らかになった (図 1)。これは、対象とする反応によって、酸化反応機構が異なることを示唆している。PICS の酸化反応機構として、熱正孔が直接酸化反応を駆動し、部位選択的な反応が起こる正孔放出機構と、正電荷が蓄積されて、ナノ粒子表面全体で反応が起こる電荷蓄積機構が考えられる。対象とする反応の酸化還元電位が正孔放出機構で生じる酸化力よりは負側で、電荷蓄積機構で生じる酸化力よりも正側の場合、前者の機構で反応が進行し、部位選択的な反応が起きる。酸化鉛の析出はこれに該当する。一方、対象とする反応の酸化還元電位が電荷蓄積機構で生じる酸化力よりも負側の場合、電荷蓄積機構で反応が進行し、ナノ粒子表面全体で反応が起きる。ピロールの酸化重合および金の錯化溶解反応は、酸化鉛の析出反応よりも酸化還元電位が負側であるため、この違いによって析出形態に違いが出たと考えられる。系によっては PICS 効率なども異なるため、同様の傾向が見られない可能性もあるが、光ナノ加工の適用が難しい反応があることが明らかになった。

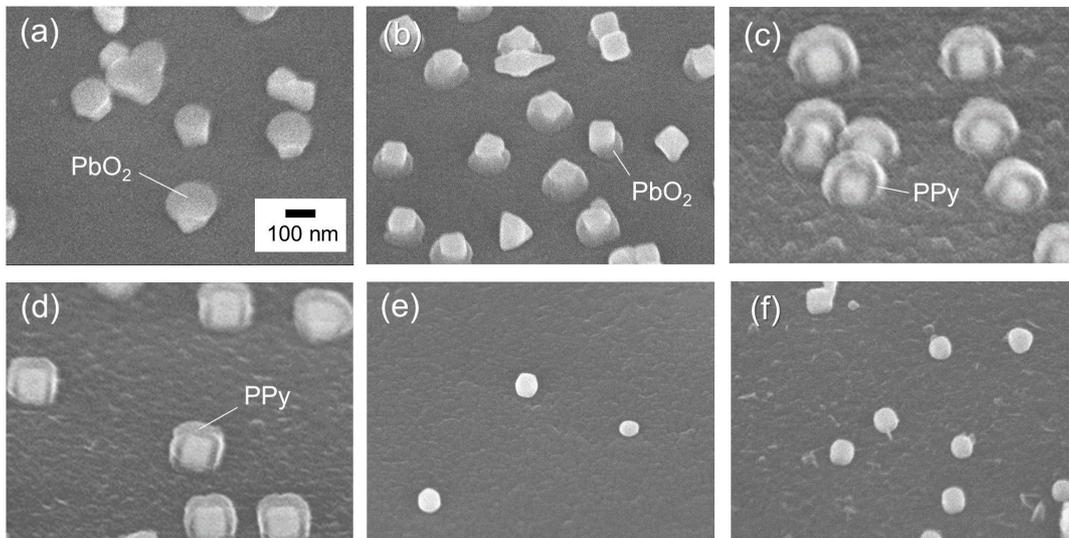


図1 . 金ナノキューブの(a, c, e) distal モード、(b, d, f) proximal モードを励起して(a, b) 酸化鉛の析出反応、(c, d) ピロールの酸化重合、(e, f) 金の錯化溶解反応を駆動した後の SEM 像。酸化鉛の析出のみ、共鳴サイトに対応する部位で選択的に起きていることがわかる。

(2) 先述の通り、PICS に基づいて酸化鉛の析出反応を部位選択的に駆動できるが、還元反応に適用した例は限られている。そこで、酸化チタン電極の代わりに電位を制御した透明電極を用い、塩化白金(IV) 酸存在下で金ナノ粒子の LSPR を励起し、還元反応を部位選択的に駆動できるかどうかを確かめた。棒状の金ナノ粒子(金ナノロッド)または金ナノキューブの LSPR モードを励起し、塩化白金酸イオンを還元した後の電極表面の SEM 像を図2 示す。短軸モードと長軸モードを励起したときは、それぞれ金ナノロッドの側面と端部に、distal モードと proximal モードを励起した時は、それぞれ金ナノキューブの上面付近と電極との界面付近に白金と考えられる析出物が見られた。このことから、還元析出反応にも光ナノ加工法が適用できる可能性が示唆された。一方で、析出物の表面に白金酸化物等の化合物の存在が示唆されているため、より詳細な検証が必要である。

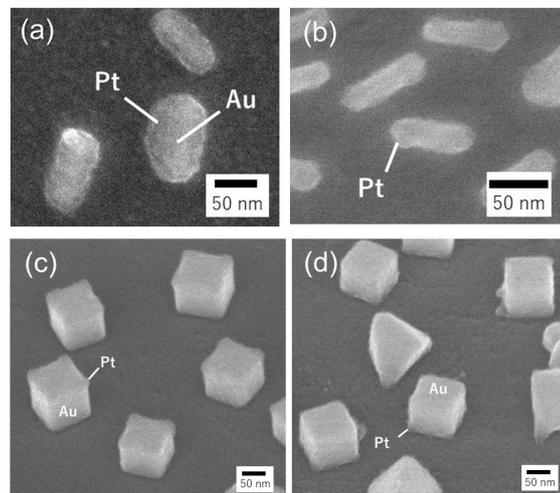


図2 . 金ナノロッドの (a) 短軸モード、(b) 長軸モード、金ナノキューブの (c) distal モード、(d) proximal モードを励起して、塩化白金酸イオンの還元反応を駆動した後の SEM 像

(3) (1)の結果より、光ナノ加工法で酸化鉛以外の物質を導入することが難しい可能性が示唆されたため、部位選択的に導入した酸化鉛を別の物質に置換する手法を検討した。対象物質として酸化マンガン(IV)を選択した。酸化マンガンは酸化反応の助触媒として使用されているほか、酸化鉛とマンガン(II)イオンが共存すると、ガルバニック置換反応によって酸化鉛が酸化マンガんに置換されることが知られている。そのため、酸化チタン電極に担持した金ナノキューブの上面付近および電極との界面付近に酸化鉛を部位選択的に導入し、マンガンイオンと反応させることで、酸化マンガンを部位選択的に導入することができる。作製したナノ構造の SEM 像を図3 に示す。比較のため、金ナノキューブの表面全体に酸化マンガン導入した構造も作製した。X 線光電子分光スペクトルなどから、酸化鉛が酸化マンガんに置換されたことが確認できた。また、PICS に基づく光電流を測定したところ、金ナノキューブの上面付近に酸化マンガンを導入した構造で、何も導入していない状態よりも電荷分離効率が高くなることが明らかになった(図4a)。これは、正孔が注入される酸化マンガン助触媒と、電子が注入される酸化チタンとが空間的に分離しているためと考えられる。一方、電極との界面付近やナノキューブの表面全体に酸化マンガンを導入した場合にはそのような効率の増大は見られなかった(図4b, c)。以上のように、助触媒

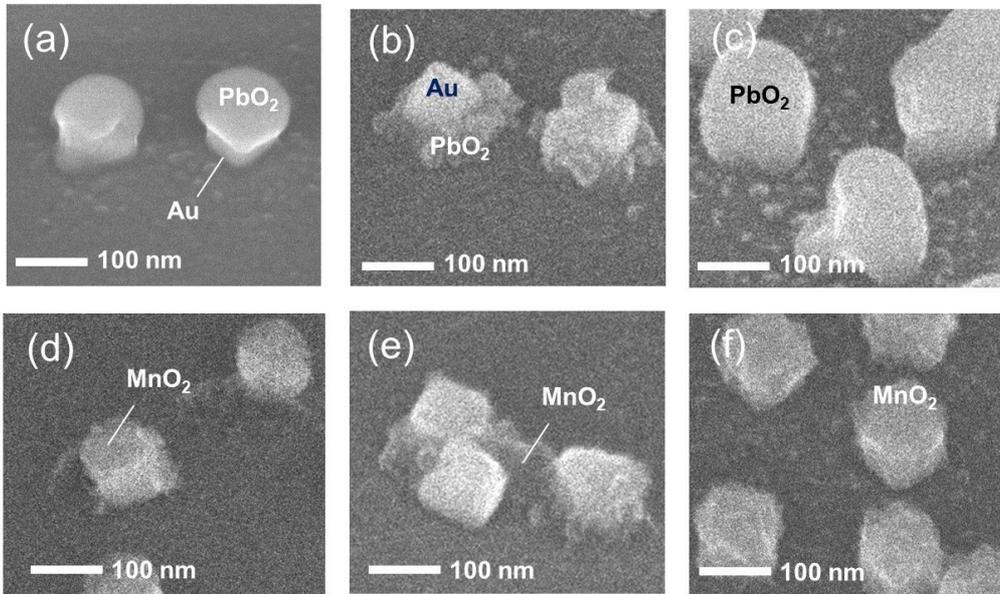


図3 . 金ナノキューブの (a) distal モード、(b) proximal モードを励起して酸化鉛を部位選択的に導入した構造と (c) ナノキューブの表面全体に酸化鉛を導入した構造の SEM 像。 (d, e, f) それぞれの構造の酸化鉛を酸化マンガンで置換した後の SEM 像。

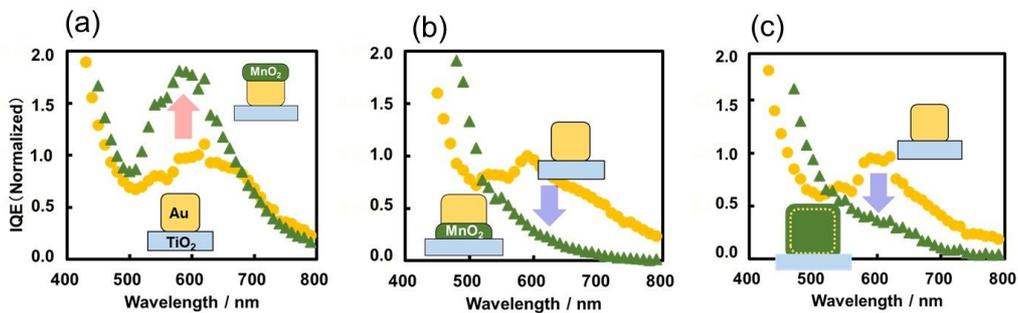


図4 . 金ナノキューブの (a) 上面付近、(b) 酸化チタンとの界面付近、(c) 表面全体に酸化マンガンを導入した時の PICS の内部量子収率 (IQE) の変化。上面付近に酸化マンガンを導入した時のみ効率が大きく向上している。

の空間的な配置によって PICS の効率が大きく変化することが明らかになり、制御されたナノ構造を作製する重要性が示された。

(4) 一般的に、プラズモニック光触媒ではサイズの小さいプラズモニックナノ粒子を使用する方が内部量子収率が高くなるとされている。本研究では、サイズが 100 nm 程度と大きく、高次モードの発現が期待できる銀のナノキューブを担持した酸化チタン電極を用いて、PICS 特性の評価を行った。その結果、ナノキューブのサイズが大きくなるほど、光電流作用スペクトルの形状がナノキューブの吸収スペクトルの形状と一致しなくなる傾向が見られ、distal モードよりも短波長側に光電流作用スペクトルのピークが現れることが明らかになった (図5)。電磁場シミュレーションなどによる解析の結果、高い内部量子収率が観測された波長域では、ナノキューブと酸化チタンの界面付近に電場が局在化する高次モードが励起されていることが示唆された。界面付近で電子正孔対が生じることにより、効率よく電子注入が起こり、電荷分離効率が向上したと考えられる。以上の結果は、比較的サイズの大きなナノ粒子を用い、高次モードを利用することで、高い内部量子収率を達成できる可能性を示唆しており、これまでのプラズモニック光触媒の設計指針を大きく覆す可能性を秘めている。

(5) 上記以外にも、PICS を使用した金属ナノポーラス構造や金-銀ヘテロナノ構造の作製、化合物ナノ粒子を用いた PICS などに関する知見も得られている。また、プラズモニックナノ粒子を用いなくても、酸化鉛の光成長方向を偏光方向によって制御できることが明らかになり、光ナノ加工法に関する新たな研究展開も可能となった。

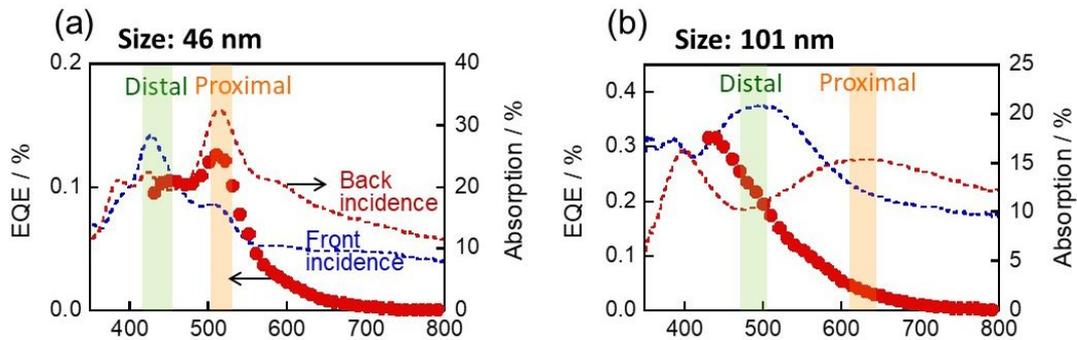


図5 . サイズが (a) 46 nm、(b) 101 nm の銀ナノキューブ担持酸化チタン電極において、電極の裏側から光を照射した時の PICS の外部量子収率 (EQE) の波長依存性 (光電流作用スペクトル)。点線は吸収スペクトルを表しており、電極の表側から照射すると distal モードが、裏側から照射すると proximal モードが強く励起される。裏側から光を入射しているにも関わらず、サイズが 101 nm の時には作用スペクトルのピークが distal モードよりも短波長側に現れていることがわかる。

以上のように、本研究によって PICS を利用した光ナノ加工法に関する知見を得るとともに、その適用範囲を大きく広げることができた。また、実際に助触媒の導入位置を制御することにより、PICS 効率を向上できることを示せた。さらに、これまでになかった、高次モードを利用して PICS 効率を向上させるという新たなプラズモニック光触媒の設計指針を提案することができた。本研究は、LSPR や PICS に関する学術的な知見が得られただけでなく、これまでとは異なるナノ粒子の利用あるいはナノ構造の設計の必要性を示すものであり、今後もそれらを実現するべく新たな研究が展開されることで、関連分野の発展につながると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kim Kangseok, Nishi Hiroyasu, Tatsuma Tetsu	4. 巻 157
2. 論文標題 Site-selective introduction of MnO <sub>2</sub> co-catalyst onto gold nanocubes via plasmon-induced charge separation and galvanic replacement for enhanced photocatalysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 111101 ~ 111101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0102049	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Lee Seung Hyuk, Nishi Hiroyasu, Tatsuma Tetsu	4. 巻 9
2. 論文標題 Plasmon-induced charge separation based on a nanocomposite containing MoO <sub>2</sub> under visible light irradiation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6395 ~ 6398
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TC00887K	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 Ogata Rui, Nishi Hiroyasu, Ishida Takuya, Tatsuma Tetsu	4. 巻 13
2. 論文標題 Visualization of nano-localized and delocalized oxidation sites for plasmon-induced charge separation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 681 ~ 684
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NR08552A	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, Tojo Haruka, Kawai Akari, Tatsuma Tetsu	4. 巻 7
2. 論文標題 Semitransparent Periodic Nanostructures Grown under Polarized Incoherent Light for Diffractive Applications	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 5426 ~ 5433
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.3c06223	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19件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 西 弘泰
2. 発表標題 プラズモン共鳴を示すナノ粒子の電気化学と光電気化学
3. 学会等名 電気化学会北陸支部オンライン講演会「北陸支部の未来」（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西 弘泰、立間 徹
2. 発表標題 プラズモニックナノ粒子の電気化学的・光電気化学的応用
3. 学会等名 第23回プラズモニック化学シンポジウム、大阪大学 医学・工学研究科東京ランチ（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西 弘泰
2. 発表標題 光電気化学的手法による金属および化合物ナノ構造の作製
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西 弘泰
2. 発表標題 プラズモン共鳴を示すナノ粒子の光学特性とその応用
3. 学会等名 日本分析化学会中部支部主催 北陸地区講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西 弘泰、東條 遥、川井 朱理、立間 徹
2. 発表標題 酸化鉛ナノ周期構造の光電気化学的成長機構
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 左 袁, 西 弘泰, 黒岩 善徳, 立間 徹
2. 発表標題 プラズモン誘起還元析出反応によるAu-Ag複合ナノ粒子の形態制御
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 東 優希、西 弘泰
2. 発表標題 静電的充放電に基づく金ナノ粒子集合体のプラズモン共鳴特性制御
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroyasu Nishi, Akari Kawai, Tetsu Tatsuma
2. 発表標題 Light-Directed Electrochemical Reactions Based on Plasmon-Induced Charge Separation
3. 学会等名 30th International Conference on Photochemistry (ICP2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 東條 太郎、西 弘泰、立間 徹
2. 発表標題 プラズモン誘起脱合金化によるナノポーラス構造の作製と光学特性制御
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kim Kangseok、西 弘泰、立間 徹
2. 発表標題 プラズモン誘起電荷分離とガルバニ置換による複合ナノ構造体の作製
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021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効率に対する高次モードの影響
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西 弘泰、立間 徹
2. 発表標題 金属ナノキューブの高次モードプラズモン誘起電荷分離における共鳴サイト
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西 弘泰、キム カンソク、立間 徹
2. 発表標題 プラズモン誘起電荷分離とガルバニック置換による金属酸化物助触媒の部位選択的導入
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西 弘泰, 川井 朱理, 立間 徹
2. 発表標題 偏光照射による酸化鉛ナノ構造の異方成長
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroyasu Nishi, Tetsu Tatsuma
2. 発表標題 Electrochemically-Assisted Site-Selective Redox Reactions through Plasmonic Hole/Electron Ejection
3. 学会等名 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西 弘泰、立間 徹
2. 発表標題 局在表面プラズモン共鳴によって誘起される場所選択的光酸化還元反応
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西 弘泰、立間 徹
2. 発表標題 銀ナノキューブを用いたプラズモン誘起電荷分離の共鳴モード依存性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 イ スンヒョク、西 弘泰、立間 徹
2. 発表標題 プラズモン共鳴を示す化合物ナノ粒子の反応と電荷分離
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西 弘泰、立間 徹
2. 発表標題 金属ナノキューブの高次モードプラズモンによる電荷分離
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021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 <a href="http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~tatsuma/">http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~tatsuma/</a> ナノ材料化学研究室ホームページ <a href="http://www3.u-toyama.ac.jp/nanomat/index.html">http://www3.u-toyama.ac.jp/nanomat/index.html</a>
--

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
---------	---------