

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22226

研究課題名（和文）3次元フォトリックグラフェンナノ構造創出による高効率プラズモン変換と光触媒応用

研究課題名（英文）Research for high-efficiency plasmon conversion using 3D-photonic nanographene and application to photo-catalysis

研究代表者

藤田 淳一（Fujita, Jun-ichi）

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：10361320

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：酸化チタンや金属内包型3次元グラフェンは水素生成に有効な光触媒として機能するが、その活性化エネルギーは3.2eV（385nm）以上の光子エネルギーが必要である。本研究では、金属内包型3次元グラフェンの触媒反応機構を調べるとともに、ゾーンプレート型の2次元フォトリック構造で実現する強い再輻射場（近接場）での2光子吸収を用いることで、本来は光触媒反応の起こらない赤外領域光であっても高効率の水分解による酸素・水素発生を起こせることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ゾーンプレート型プラズモン収束回路を用いることで、ゾーン中央からの強い再輻射場の中で2光子吸収光触媒反応を実現する技術を実証した。これまで光触媒反応に利用できないとされていた赤外領域光であっても、水素発生のための光源としての利用が可能となり、これからの持続型水素社会を実現する上での重要な要素技術が開発できた。また、プラズモン制御光学の新しい分野を開拓するとともに、関連する物理計測、化学反応解析など多くの学術分野で幅広く利用され得る科学基盤技術になると期待される。

研究成果の概要（英文）：Titanium oxide and metal-encapsulated three-dimensional graphene function as an effective photocatalyst for hydrogen production, but their activation energy requires photon energy of 3.2 eV (385 nm) or higher.

In this study, we investigated the catalytic reaction mechanism of metal-encapsulated three-dimensional graphene, and used two-photon absorption in a strong re-radiation field (proximity field) realized by a zone plate-type two-dimensional photonic structure. It was demonstrated that highly efficient hydrogen generation can occur even in the infrared region light where no photocatalytic reaction occurs.

研究分野：材料物性、量子ビーム

キーワード：プラズモン共鳴 3次元グラフェン 2光子吸収 水素発生 光触媒反応 水の分解 酸素発生

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属内包の3次元グラフェンが高効率の光触媒機能を有することが近年の研究から判明した。しかし、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )に代表される光触媒反応の励起エネルギー閾値は  $3.2\text{eV}$  ( $385\text{nm}$ )程度と紫外光領域であり、太陽放射の自然光のごく一部しか利用できない。一方でプラズモからの再放射場(近接場)は、放射領域の近傍では極めて強い光学場(近接場)が形成されることがわかっている。そこで、プラズモン生成収束型のデバイス構造を形成し、プラズモンからの再放射場に光触媒材料を置けば、少なくとも赤色  $650\text{nm}$  より短い領域の自然光での2光子吸収で高効率光触媒活性がえられるのではないかと発想した。

### 2. 研究の目的

本研究では、長周期の1次構造、ならびにナノ空間に局在する2次構造を制御した3次元フォトニックグラフェンナノ構造を創出し、高効率のプラズモン変換と高輝度放射場形成による光触媒効率の飛躍的改善を目的とした。一般にグラフェン等の炭素系担持体に担持させた  $\text{TiO}_2$  では  $3.2\text{eV}$  ( $385\text{nm}$ ) 以上の光子エネルギー吸収で  $\text{TiO}_2$  の価電子帯の電子が励起されるため、可視光領域や近赤外領域のスペクトルが有効利用されておらず、光触媒効率の飛躍的改善は望めない。そこで、チャープグレーティング構造などの広範囲のスペクトルに同調するようにフォトニック結晶構造(1次構造)を創出し、幅広い光スペクトルからのプラズモン生成効率を稼ぐ。生成されたプラズモンからの再放射場(2次ナノ構造)に誘起される高強度プラズモン振動からの光再放射場に  $\text{TiO}_2$  や  $\text{WO}_3$  ナノ粒子を配置して、2光子吸収過程の量子効率を上昇させ、従来例を凌駕する光触媒機能の飛躍的改善を実現することを目的とした。

### 3. 研究の方法

当初は3次元グラフェン自体を照射光に対するプラズモン励起用2次元フォトニック結晶構造に加工する予定であった。しかし、当初の予測以上に3次元グラフェン構造がフラジルであり、長周期構造を維持することが極めて困難であることがわかった。そこで、研究方向を修正し、2光子吸収を実現するための強力な再放射場形成のためのプラズモン変換デバイスは、ナノ加工を施した金属膜で実現することとした。本研究で取り扱うフォトニック結晶機能では、照射光に共鳴するミクロンスケールの周期構造(例えばオパール型フォトニック結晶構造)を持つ3次元グラフェン構造を周期的1次構造とする。この1次構造に射赤外・可視光を照射し、表面プラズモンを発生させる。生成した表面プラズモンは2次構造いとなるゾーン中央の穴( $300\sim 600\text{nm}$ )から光の再放射が起こり、近接場領域に極めて強い光放射場が形成される。これらのプラズモン集光と再放射については、電磁界解析シミュレータ(CST)を用いて、ゾーンプレート型構造の最適化を行った。同時に、電子ビームリソグラフィ技術を用いてゾーンプレート型プラズモン集光デバイスを作成し、プラズモン再放射スペクトルの計測とシミュレーション検証を行った。さらに、 $1.6\sim 3.2\text{eV}$  ( $385\text{nm}\sim 750\text{nm}$ )の光をフィルタリングして、試作した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を塗布したプラズモン生成再放射デバイスに照射し、水分解によって生成される酸素・水素の発生量を電気化学的方法により定量した。並行して、金属内包がた3次元グラフェンの触媒特性については、別途研究を進め、Ni及びMoを内包した3次元グラフェンについて詳細に調べた。

### 4. 研究成果

典型的な光触媒材料である酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の活性化エネルギーは  $3.2\text{eV}$  であり、 $385\text{nm}$  よりも波長の短い紫外光領域で活性となる。一方で、地上に降り注ぐ太陽からの光(自然光)のスペクトルは図1に示すように、そのエネルギー分布の大半が赤外領域にある。つまり、自然光を用いた場合に光触媒反応を活性化するエネルギーとして、全放射エネルギーのごく一部のエネルギーしか利用できないことが解る。そこで、本研究では、表面プラズモンからの再放射で形成される極めて強い光学場強度を用いて2光子吸収による光触媒反応を実現するためのゾーンプレート型プラズモン共鳴デバイスを設計し、 $3.2\text{eV}$  以下の放射光であっても光触媒反応が進行することを実証した。

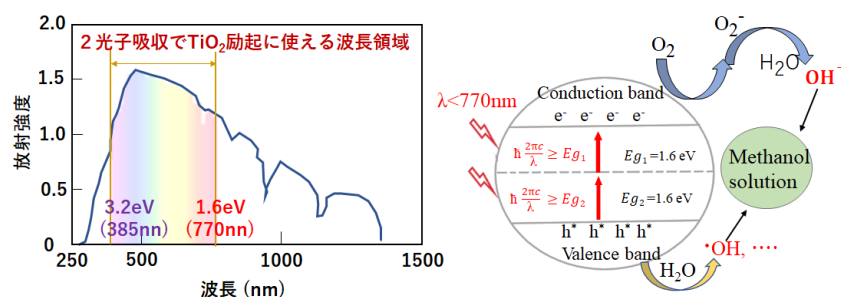


図1 光触媒で利用できる波長と2光子吸収反応

385nm ~ 770nm の照射光に対するゾーンプレート上でのプラズモン再放射を電磁界解析シミュレータ (STS シミュレータ) を用いて解析した結果を図 2 に示す。ここでは、金の 50nm 膜で形成されたプラズモンデバイスを実験し、照射光は 770nm の赤外光とした。ゾーンリングの周期ピッチが 770nm、リングの幅は 385nm とし、リングの段差は約 50nm 程度である。ここで、プラズモン再放射場となる中央の穴を (a) 300nm ならびに (b) 600nm とした場合のプラズモン再放射の強度を時間 (位相) の変化として示した。照射高はプレートに対して鉛直上方から、また電場偏向方向は x 軸方向である。位相進行とともに中央穴近傍に強い近接場が形成されることが解り、ゾーンプレート中央穴からの再放射場強度は位相が  $\pi/6 \sim \pi/4$  のときに最大放射場強度が得られる。また、(c) に示すようにその放射強度は中央穴のサイズに依存し、中央穴径が 300nm 近傍で最大放射場強度が得られることが解った。もちろん、プラズモン放射場強度は、デバイスの材料、界面材料 (ここでは空気) 照射光波長、照射角度など多くのパラメータに依存して変化する。

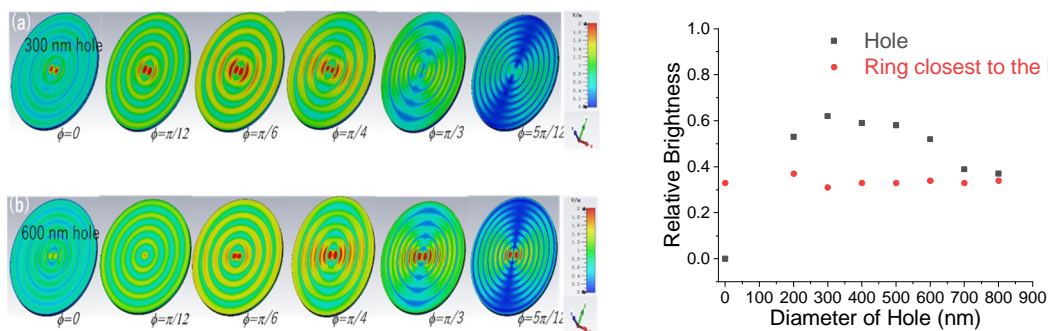


図 2 電磁界シミュレータによるゾーンからの再放射場強度と、中央穴のサイズ依存性

これらのシミュレーション知見をもとに、実際に電子ビーム描画装置を用いたナノリソグラフィ技術を用いてゾーンプレート型プラズモン集光デバイスを作成し、その光学特性を調べた結果を図 3 に示す。ゾーン中央からの近接場光の放射の様子が判るように、デバイスの背面から光照射を行った。(a) は実際のゾーン構造の SEM 像である。デバイス穴中央ならびに、リング周囲からの発光を光学顕微鏡を用いて観察した結果、図 3 (b) に示すようなゾーン中央の穴からの再放射発光の様子が観測された。プラズモン再放射の様子は図 2 で示した CSR シミュレータでの発光特性と定性的に良く一致しており、(c) に示すように各ゾーンエッジからの発光とともに、リング中央穴から強い発光が観測された。

ゾーン数に依存したゾーン中央穴からの放射強度を図 4 に示す。中央穴からの放射強度はゾーン数の増大とともに大きくなるが、ゾーン数 3 程度ぐらいから放射強度飽和の傾向がみられる。実際の水素還元デバイスを想定すると、ゾーンの 2 次元アレーを形成することになり、およそ 3 ゾーン程度で作成したゾーンプレートをタイルした 2 次元アレーが、デバイス全体の中央穴の数と全体の発光効率に有効であると判断した。

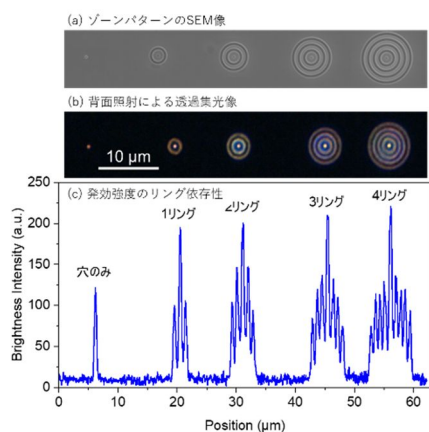


図 3 ゾーンからの発光強度

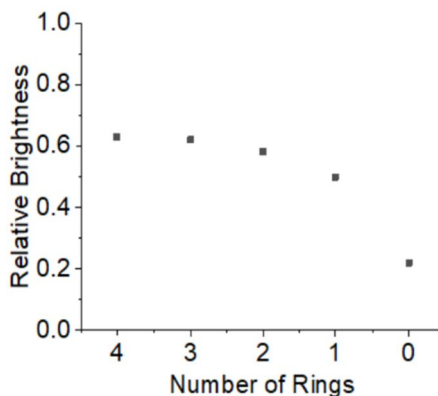


図 4 ゾーン数に対する相対発光強度

図 5 には、(a) 3 リングゾーンを 2 次元アレーに並べて形成したプラズモンデバイスの光学顕微鏡像と、(b) そのデバイスへの背面照射で観測されるプラズモン再放射の様子を示す。ガラス基板上に形成された 3 重リングのゾーンプレートアレーに対して、背面から紫外光をフィルタ



リングして除去した自然光を垂直照射している。ゾーン中央の穴からおおよそ 530nm の緑の再放射光が放射されている様子が観測された。

このようなプラズモン集光デバイスを用いて、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を触媒とした水の酸化による酸素発生を電気化学的に観測した結果を図 6 に示す。750 ~ 385nm のバンドパスフィルタを用いて、光子エネルギーを 3.2eV 以下に抑制することで TiO<sub>2</sub> のバンド間遷移を抑制している。赤で示した陽極電流は、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を塗布したゾーンプレート構造の有りの金電極に対する照射光 ON/OFF に依存した電流特性である。酸素発生が起こるアノード電極電位は、参照電極電位に対して 0V となっている。また、黒で示した陽極電流特性は、そのコントロールとしてゾーンプレート構造無しの場合の金薄膜電極から得られた電流変化である。この波長領域の光では、TiO<sub>2</sub> の光触媒活性は得られず、黒線で示したように、光の ON に対する酸化電流はほとんど流れない。このようなゾーンプレート構造の無い場合に対して、ゾーンプレート構造を持つ電極では光の照射により、約 30 倍強い酸化反応電流が計測され、TiO<sub>2</sub> 触媒の 2 光子吸収反応が有意差をもって励起されていることが証明された。

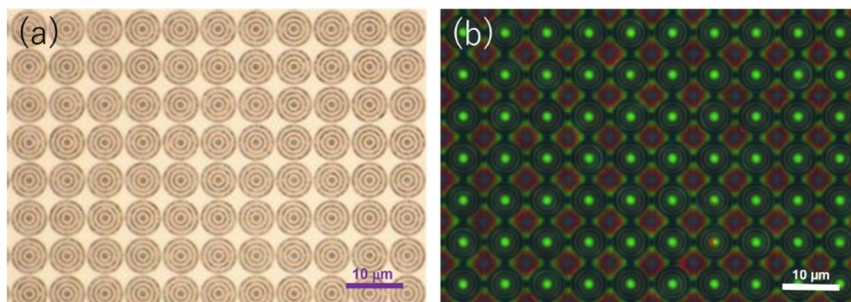


図 5 (a)ゾーン 2 次元アレーの光学顕微鏡像と (b)プラズモン再放射の様子

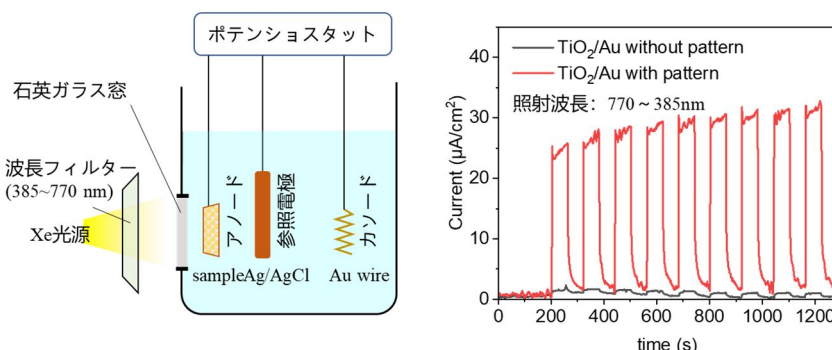


図 6 光照射によるエタノール酸化反応電流

本研究の結果、TiO<sub>2</sub> 触媒を活性化しうるエネルギー 3.2eV (385nm) 以下の入射光エネルギーであっても、プラズモンデバイスからの再放射領域に形成される高強度近接場における 2 光子吸収を利用することで、良好な TiO<sub>2</sub> 光触媒活性が得られることを実験的に証明することができた。表面プラズモン共鳴構造の最適化や近接場での光触媒反応に適応する TiO<sub>2</sub> ナノ粒子サイズなど、まだまだ最適化の余地がある。しかし、これまで利用できなかった 385nm よりも長波長側の自然光がプラズモン共鳴デバイスを介した光触媒反応に利用できることが判明した。さらには 2 光子吸収が起こりうる近接場形成が、比較的簡易なナノ構造で実現できることが証明できたことで、水素発生以外にも、太陽光発電や光触媒浄化反応など光触媒の応用範囲は多岐に渡っており、プラズモンデバイスの今後の応用研究への進展が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 S. Jeong, K. Hu, T. Ohto, Y. Nagata, H. Masuda, J. Fujita, Y. Ito	4. 巻 10
2. 論文標題 Effect of Graphene Encapsulation of NiMo Alloys on Oxygen Evolution Reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 792 - 799
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscatal.9b04134	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2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 付 威、山下 大之、藤森 利彦、小野木 伯薫、胡 凱龍、赤田 圭史、伊藤 良一、藤田 淳一
2. 発表標題 二次元フォトリソニック構造による高効率プラズモン変換と光触媒応用
3. 学会等名 2021年第68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 Samuel Jeong, Kailong Hu, Tatsuhiko Ohto, Yuki Nagata, Hideki Masuda, Jun-ichi Fujita, Yoshikazu Ito
2. 発表標題 Graphene Encapsulation Effects on NiMo Alloy in Oxygen Evolution Reaction
3. 学会等名 MATERIALS RESEARCHMEETING 2019, Yokohama SYMPOSIA（国際学会）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

藤田研 論文紹介、研究内容  
<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~nanofab/index.html>

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
研究 分 担 者	伊藤 良一  (Ito Yoshikazu)  (90700170)	筑波大学・数理物質系・准教授    (12102)	触媒反応解析と計測

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