

光近接場を介した高効率人工光合成に向けた研究

勝見亮太*

Study on Efficient Artificial Photosynthesis Based on Optical Near Field

Ryota KATSUMI*

We studied the intensity enhancement of ruthenium complex by using an optical near field. We employed Au nano archins for generating optical near field. Our work will pave the way for the efficient CO₂ reduction.

1. 研究背景と目的

カーボンニュートラルの実現に向け、人工光合成に関する研究、とりわけ二酸化炭素の高効率な還元を目的とした研究が急速に進展している。一方、還元利用される光触媒は、可視光領域の光しか吸収できず、太陽光の大部分を占める、近赤外線から長波の光を高効率に利用できない。

本研究では、太陽光の光成分を高効率に利用可能な二酸化炭素の還元に向けて、近接場光を活用した新たな還元方法の実現を目的とする。近接場光とは、ナノスケールの微小領域に生じる光電場であり、特徴的な電場分布に基づく第2次高調波の発生を可能にする。従って、近接場光を介して近赤外光(波長 800 nm)の第2次高調波(波長 400 nm)を発生させることで、近赤外光を可視光に変換するが可能であり、太陽光の長波長成分を余すことなく利用できる可能性がある。

二酸化炭素の高効率還元に向けて、光触媒材料のバンドギャップを制御することで長波長の光吸収を図る研究が盛んに報告されている(1)。ところが、これらは光触媒材料の精密な制御・合成が要求される上、バンドギャップ波長より長波長の成分を吸収できない。本研究は、光触媒材料を制御するのではなく、近接場光を介して光自体をエンジニアリングすることで本来吸収できない長波長領域の光成分を吸収可能にするものであり、高い独創性を有する。

2. 近赤外の近接場光を介した二酸化炭素還元光触媒の発光強度増強の検証

本研究では、微小なスパイク構造を有することで近接場光を効率よく発生することが期待される金ナノアーチンを利用する。まず、金ナノアーチンからなる近接場光源を利用して、二酸化炭素の還元利用される代表的な光触媒のルテニウム錯体の光吸収量が増大することを実験的に示す。次に太陽光と近接場光源を組み合わせ、二酸化炭素の還元効率上昇を実験実証する。実験協力者の八井崇教授(豊橋技術科学大学)はすでに、ルテニウム錯体光触媒と金微粒子を用いた光吸収量増加をすでに実証している(2)。従って、金微粒子よりも高効率に近接場を発生可能な金ナノアーチンを近接場光源として利用する本研究は、遂行が十分可能と考えた。

図1に示すように、数 nm のスパイク構造を有する Au ナノアーチン粒子(大きさ 50 nm)を利用することで、近接場光を効率よく発生することが期待される。長波長の近赤外光(波長 800 nm)が Au ナノアーチンに入力されると、スパイク先端で高効率に近接場光が生じ、入力光の第2次高調波の光(波長 400 nm)が発生する。本研究で利用する光触媒(ルテニウム錯体)は、波長 300 nm、400 nm 付近に吸収ピークを有するため、Au ナノアーチン付近に存在するルテニウム錯体は、同高調波を吸収することで触媒として機能することが可能となる。なお、本研究で使用するルテニウム錯体は光吸収後に波長 620 nm 付近をピークとした発光をするため、発光スペクトルを通じて光吸収の量を直接評価可能である。

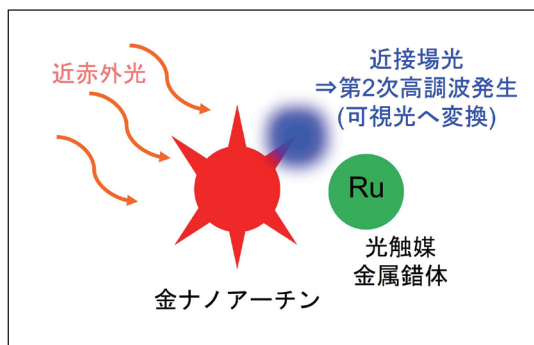


図1 近接場光を通じた波長変換による光触媒発光強度増大。

3. 測定結果

最適なAuとルテニウムの割合を調べるため、ルテニウム錯体とAuナノアーチンを混合し発光スペクトルを測定した。ガラス容器に総量2 mLになるようにAuナノアーチンと前節で用いたルテニウム錯体を図2に示す分量の試料をそれぞれ作製した。実験には、粒径50 nmのAuナノアーチンを用いた。測定の際、励起波長は700 nmとした。測定結果を図3に示す。Auナノアーチンのみの場合の発光ピークは波長590 nm付近にあることが観測できた。またルテニウム錯体のみの場合の発光ピークは波長610 nm付近であり、Auナノアーチン+ルテニウム錯体の試料も全て発光ピークは波長610 nm付近であることが観測できた。したがってAuナノアーチンではAuナノアーチンの発光がルテニウムに吸収され発光強度が増加されていることがわかる。またAuナノアーチンの割合が高いほど発光強度の増加が大きく見られた。

しかし図3ではAu粒子のみの場合の発光ピークもは波長570 nm付近であり、同ピークはAuのプラズモン共鳴に起因した信号の可能性はある。

以上より、Auナノアーチンのスパイク構造、つまり近接場光がルテニウムの発光強度増加を促進していると考えられる一方、近接場によるものか、プラズモニック共鳴によるものか物理的メカニズムの切り分けが難しい。

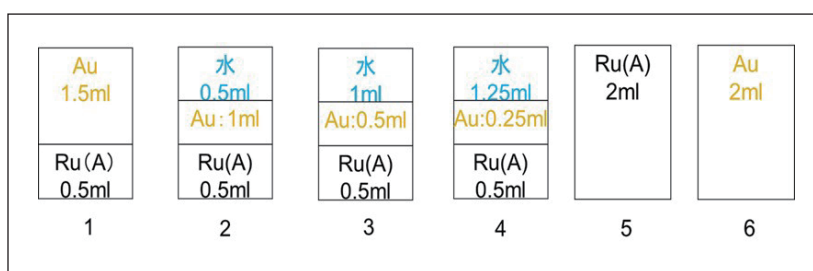


図2 試料の詳細情報.

4. 今後の展望

今後はプラズモニックとの切り分けを目的に、Au-ルテニウム間の距離制御を行う。本研究の目指す、長波長領域の光成分を活用した二酸化炭素の還元が実現できれば、太陽光からの光エネルギーを無駄なく利用した人工光合成が可能となる。これにより、高効率な人工光合成の可能性が切り拓かれる。このような太陽光エネルギーを余すことなく活用する研究は、持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals : SDGs) の観点からも極めて重要といえる。

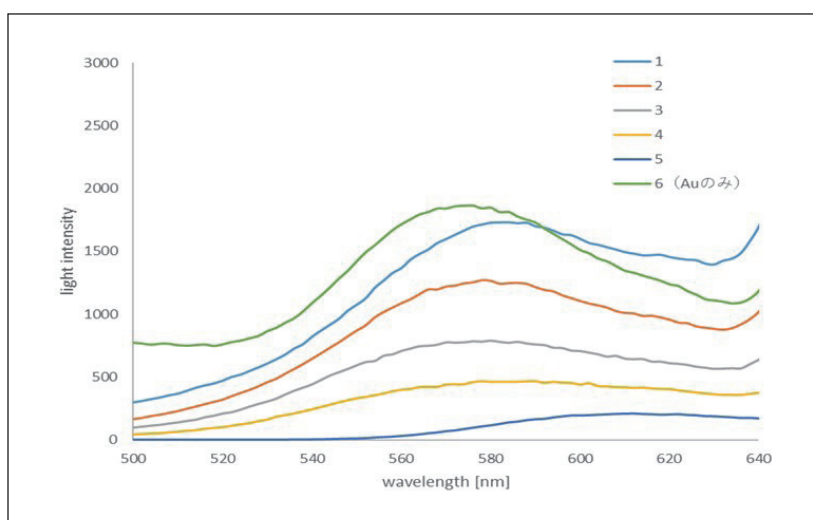


図3 測定結果.

REFERENCES

- 1) Z. Kovačič, *et al.*, *ACS catalysis*, **10** (2020) 14984.
- 2) T. Yatsui, *et al.*, *Nanotechnology*, **30** (2019) 34LT02.