

## 半導体材料の新たな光機能性発現

～銅ドーピングタングステン酸ナノ粒子の光誘起静電容量性-導電性遷移～

### ポイント

- ・ 過酸化水素水と光を用いた水中結晶光合成で銅ドーピング  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ナノ結晶の簡便作製に成功。
- ・ 光照射下での光電気化学測定により静電容量性から導電性への遷移発現機構を解明。
- ・ 光分解による水素生成過電圧が光強度増加により減少するというエネルギー利得性を実証。

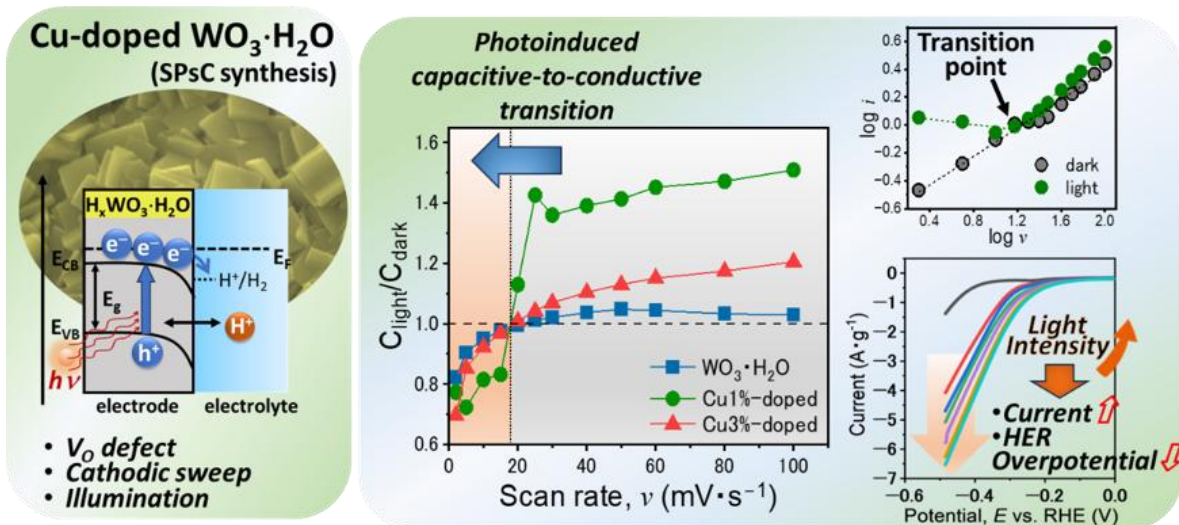
### 概要

北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センターの張麗華准教授、渡辺精一教授らの研究グループは、水と光のみを用いた水中結晶光合成 (SPsC) \*1 という独自の手法をもとに、過酸化水素入りのタングステン水溶液に銅を微量添加して紫外光を照射するだけで、銅ドーピングのタングステン酸 ( $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 半導体ナノ材料の作製に成功しました。

それを用いて可視光照射をしながら光電気化学測定\*2 を行ったところ、電位掃引速度に応じて、電荷をため込む「静電容量性 (キャパシター的) 挙動」と、電子を流す「導電性 (コンダクター的) 挙動」の両挙動を選べることが明らかとなりました。また、電気電導の際のキャリア電子密度が光照射強度に比例して増加していくことも今回明らかにしました。さらに光分解を用いた水素生成の際に重要な因子である過電圧\*3 については、光照射増加により 100mV 近くまで減少する利得性を実験と定式理論により実証することができました。

光応答性ナノ粒子を均一に分散させた材料は、太陽電池、光触媒など太陽光を念頭に置いた持続可能なエネルギー利用に向け研究開発が進められています。本研究の成果は、今後の水素エネルギー確保や新たな機能性半導体を用いたエネルギーデバイス開発に向けての工学的応用が期待されます。

なお、本研究成果は、2026年6月12日(金)公開の Results in Engineering 誌にオンライン掲載されました。



水中光結晶合成法 (SPsC) と光誘起静電容量性-導電性遷移の光電気化学

## 【背景】

光応答性ナノ粒子を均一に分散させた材料は、太陽電池、光触媒など太陽光を念頭に置いた持続可能なエネルギー利用やフォトニクス応用に役立っています。半導体材料としては、キャパシター（コンデンサ）としての静電容量性を持つものや、電圧印加や光照射によって導電性を示す導体材料が知られています。LED 照明、太陽電池や光触媒用などに利用される半導体材料は、それらの代表例です。

## 【研究手法と研究成果】

本研究では、これまで独自開発してきた、水と光を用いて作製する低環境負荷なナノ材料合成法である水中光合成法（SPsC）を用いて、過酸化水素で溶かしたタングステン水溶液に銅を微量添加して紫外光を照射し、銅ドーパントタングステン酸（ $\text{Cu-WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）の半導体ナノ材料を作製しました。これにより、ナノ結晶の合成過程における不純物や酸素欠陥の調節を行うことで、紫外—可視—近赤外にいたる全太陽光スペクトルを利用できることが分かっています。

これまで作製した材料を用いたデバイスを用いて、優れた光熱変換特性、光アシスト水蒸発特性、及び光電気化学特性を実証してきました。本研究においては、可視光照射をしながら光電気化学測定を行ったところ、電位掃引速度（スキャンレート）に応じて、静電容量性（キャパシターの）挙動と導電性（コンダクター的）挙動の両挙動を示すことが明らかとなりました（図 1、2）。また、導電時には、キャリア電子の密度は光電流値とともに光照射強度に比例して増加していくことも判明しました。さらに光水分解における水素生成の際に重要な因子である過電圧については、光照射増加により 100mV 近く減少する利得性を実験と定式理論により実証することができました（図 3）。

## 【今後への期待】

電位掃引速度に応じて静電容量性（掃引速度が速いとき）と導電性（遅いとき）で導電特性を制御できるため、素早く電荷をため込んでゆっくり吐き出す（電流を流す）ような、我々が深呼吸をするのに似た、光機能性半導体デバイス開発が期待できます。

さらに、作製した半導体デバイスは、特に近・中赤外光域での優れた光電流、光吸収などの光特性を示すため、今後の全太陽光利用のための光機能半導体・エネルギーデバイス材料開発として、ソーラーエネルギーの持続可能な利用技術としての進展への寄与が期待されます。中でも、太陽光を念頭に置いた水素生成・エネルギー開発に役立つと期待されます。

## 【謝辞】

本研究は JSPS 科学研究費補助金（基盤研究 A（渡辺代表）：JP25H00787、萌芽研究（渡辺代表）：JP25K22191、基盤研究 B（張代表）：JP24K01290）の助成を受けて実施されました。さらに、北海道大学グリーントランスフォーメーション先導研究センター、北海道大学半導体フロンティア教育研究機構、一部の装置利用に関しては、文部科学省 マテリアル先端リサーチインフラ（ARIM）事業を通じた技術的支援を受けて実施されました。

## 論文情報

論文名 Photoinduced capacitive-to-conductive transition in Cu-doped tungsten oxide hydrates toward enhanced photoelectrochemical energy conversion (光電気化学エネルギー増強につながる銅ドーパ tungsten 酸の光誘起静電容量一導電性遷移)

著者名 Lihua Zhang<sup>1</sup>、山内 輝<sup>2</sup>、袋井航平<sup>2</sup>、Hsueh-I Lin<sup>1</sup>、渡辺精一<sup>1</sup> (<sup>1</sup>北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター、<sup>2</sup>北海道大学大学院工学院材料科学専攻)

雑誌名 Results in Engineering (工学の専門誌)

D O I 10.1016/j.rineng.2026.111527

公表日 2026年6月12日(金)(オンライン公開)

## お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター  
光・熱エネルギー変換材料分野

准教授 張 麗華 (ちゃんりーふぁ)

T E L 011-706-7196 メール zhanglihua@eng.hokudai.ac.jp

教授 渡辺精一 (わたなべせいいち)

T E L 011-706-7886 F A X 011-706-7119 メール sw004@eng.hokudai.ac.jp

U R L <https://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/carem/>

## 配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

## 【参考図】

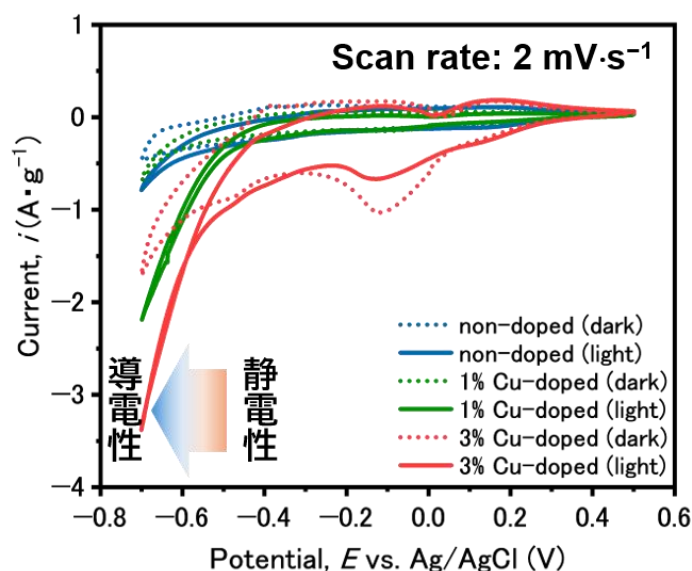


図 1. 銅ドーパ tungsten 酸ナノ粒子デバイスの光電気化学 (CV) 測定。光誘起による静電容量性 (+側) 一導電性 (-側) 遷移挙動を示している。

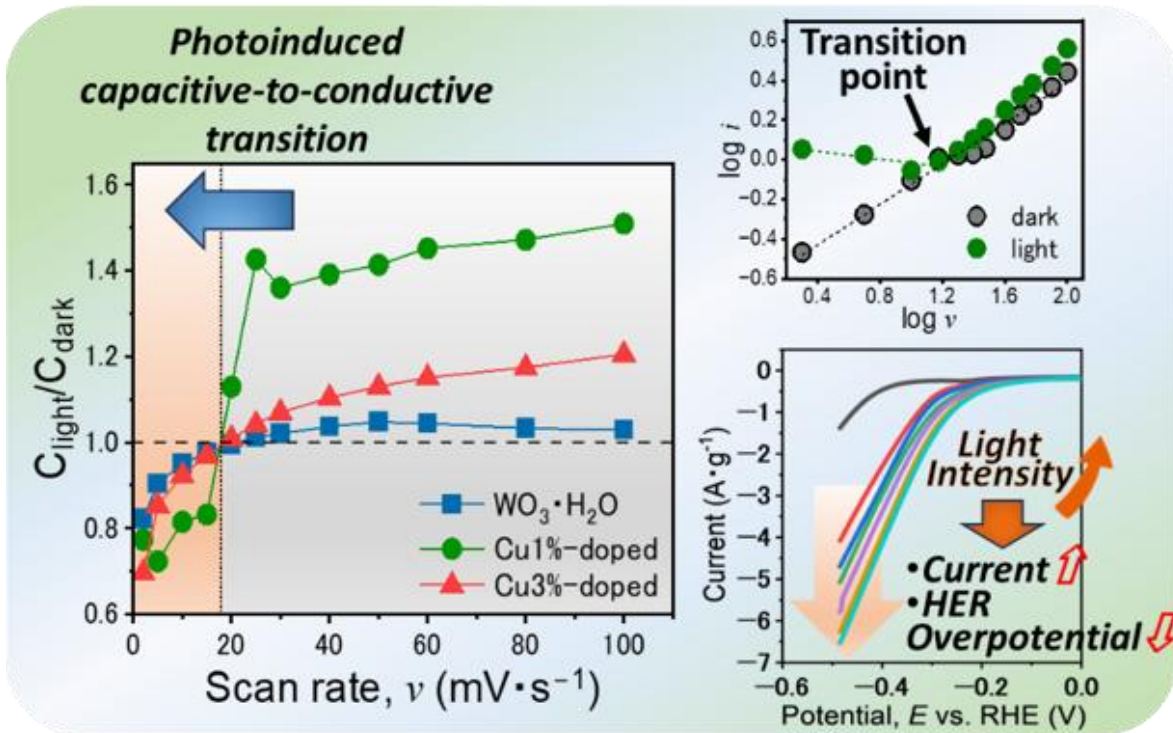


図 2. 銅ドーパ tungsten 酸の静電容量性—導電性遷移 (C2C transition) の光電気化学測定。可視光で照射した  $\text{Cu}X\%-\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  の静電容量の電位掃引速度依存性調査。Scan Rate 20mV/s 近辺で静電容量性から導電性に遷移する。銅元素 1%添加では、強い光吸収が起こるため光増強効果が見られる。

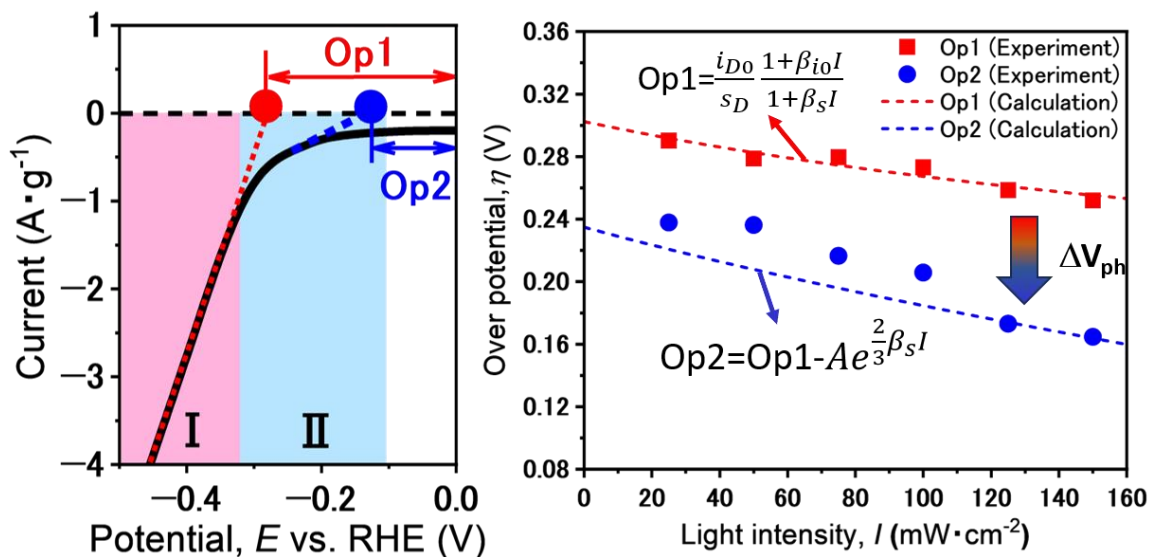


図 3. 銅 1%ドーパ tungsten 酸の光分解の水素発生過電圧の光強度依存性 (実験と理論の比較)。Cu1%-  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  の光照射時の水素発生過電圧は光強度 ( $I$ ) の増加に伴い減少する。

## 【用語解説】

\*1 水中結晶光合成 … SPsC (Submerged Photosynthesis of Crystallites) と 2015 年に命名された、光と水を用いて水中でナノ結晶を合成する独自開発技術。水中におけるナノ粒子合成効果を利用して、今回のように材料内への元素添加酸化物ナノ粒子の生成も可能。

SPsC の関連参考論文：

M. Jeem *et al.* *Scientific Reports* 5, 11429, (2015) <https://doi.org/10.1038/srep11429>

M. Jeem *et al.* *Advanced Materials* 35, 2305494, (2023) <https://doi.org/10.1002/adma.202305494>

\*2 光電気化学 … 半導体や導電性材料に光を照射することで生じる光エネルギーを利用し、電気化学反応を引き起こす現象を利用する。今回はサイクリックボルタンメトリー (CV) とリニアスイープボルタンメトリー (LSV) 法により、水溶液中で光を照射しながら電流-電圧測定を行った。

\*3 水素過電圧 … 水溶液中での電気分解や電池反応において、水素イオンが還元されて水素ガスが発生する際に、理論上の平衡電位に加えて余分に必要となる電圧。(理論上は 1.23V の電圧で水素と酸素がそれぞれの電極で発生するはずであるが、実際は各電極での過電圧のためそれ以上の電圧が必要となってしまう。)