

## プラズモニック光電変換系における電荷移動過程の理解に向けて

公募 C 班 南本大穂

光エネルギーの高効率利用は重要な課題であり、可視光を高効率に化学エネルギーへと変換する術が求められている。そのような背景から近年、金属ナノ構造への可視光照射において発現する局在表面プラズモン共鳴の利用が提案されている。プラズモン励起に伴い、電場増強や特異電子励起、電子正孔対形成といった多様な現象が誘起され、それら特性は古くから化学反応に利用されてきた[1]。最近では、プラズモニックナノ構造体をワイドバンドギャップ半導体へ担持し、半導体への励起子注入により電荷分離効率を上昇させることで多電子移動反応の可視光誘起が可能になることが報告されている。本系においては、特に n 型酸化チタンを用いたアノード系が多く提案されており、低エネルギー光子による水の酸化反応や助触媒金属担持による水分解反応等が報告されている[2]。プラズモニック光電変換系と呼ばれる本系において、電荷移動過程や反応の空間局在性、反応に関与する励起子の電気化学電位に関する情報を正確に理解することが系の高効率化に繋がると考えられている。

筆者はこれまでに、光電気化学手法や電気化学分光手法を用いて、プラズモニック光電変換電極における上記事項の解明を目指した研究に取り組んできた。金ナノ構造担持 n 型半導体電極を作製し、酸化重合により導電性ポリマーが得られるピロール分子を水溶液中に溶解させ、偏向方位を制御した近赤外光( $\lambda_{\text{ex}} = 785 \text{ nm}$ )照射下にて光電気化学測定を行った。この際、電極の電気化学電位はピロールの酸化電位( $E_{\text{ox}} = 0.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ )よりも正側に保持して実験を行った。以下では電極電位は Ag/AgCl 参照電極に対して記述する。図 a に示すような Bow-tie 構造を用いた結果、入射光の偏向方位に依存して高分子の析出箇所が変化する様相が確認された。この析出箇所は、プラズモン励起に伴い形成する増強電場の空間分布によく対応しており、プラズモニック光電変換系における化学反応の空間局在性の可視化に成功したと言える[3, 4]。

得られた析出物の同定は顕微ラマン散乱測定により行い、析出物がポリピロール(ppy)であることを確認している(図 b 左)。さらにポリマー析出挙動の電極電位依存性を確認したところ、電極電位が  $-0.8 \text{ V}$  よりも負電位条件ではポリマーが析出しないという結果が得られた(図 b 右)。本結果から図 c に示すようなダイアグラムが提案された。正電位分極領域では、半導体金属界面に空間電荷層が形成し、電荷分離が促進したことで正孔による酸化重合が進行する。一方負電位領域では、図のように励起子の再結合が促進され、反応

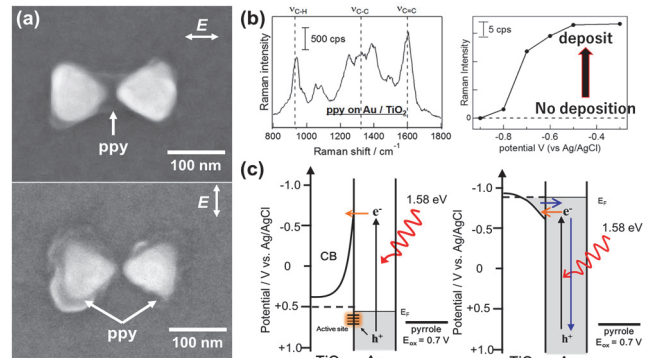


図. (a) Bow-tie 構造への偏向した可視光照射により得られた導電性高分子, (b) 析出物の Raman スペクトルと散乱強度の電位依存性, (c)明らかになった系のエネルギーダイアグラム [3, 4].

が進行しなかったと推察される。重要な点は、本実験では、電極電位を  $E_{\text{ox}}$  に対して正側に保持している点である。つまり正孔は金ナノ構造の Fermi 準位に対して正電位側に生成したことになる。酸化チタンのフラットバンド電位( $= -0.68 \text{ V}$ )と入射光波長( $1.58 \text{ eV}$ )から、正孔の電気化学電位がおおよそ  $0.9 \text{ V}$  であることが見積もられる。この値については異なる酸化電位を有するモノマーを用いた実験からその正当性を確認している。以上よりプラズモニックアノード電極において、励起種の絶対電気化学電位の情報が明らかとなり、いかに系や反応を設計するかに関する指針が得られた。

最近では、高次モードを発現するロッド構造を用い、高次モードに依存した反応の空間局在性や反応効率の議論も可能にした[4]。加えて、炭素一原子層材料であるグラフェンを電極表面に担持し、酸化反応進行下における電極の Fermi 準位シフトをプローブする手法の開発を行い、反応活性と電子構造の相関に関して定量的な議論に成功している[5]。以上の取り組みを通じて、プラズモニックアノード電極系における詳細な電荷移動過程に関する知見を明らかにすることに成功した。それらの知見からカソード電極系の可能性を見出し、昨年度より本領域に参画させて頂いた。現在までにカソード系におけるユニークな反応性を見出し[6]、今後は、それらの機構や波長依存性を解明するとともに、可視光を高効率に利用した高度光物質変換系を提案すべく、日々研究に取り組んでいる。

[1] K. L. Kliewer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 35, 1461 (1975).

[2] M. Moskovits *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, 8, 247 (2013).

H. Minamimoto *et al.*,

[3] *J. Phys. Chem. C.*, 120, 16051(2016), [4] *Nanoscale*, 13, 1784 (2021), [5] *J. Chem. Phys.*, 152, 124702 (2020).

[6] *Chem. Lett.*, 49, 806 (2020).

新学術領域「革新的光物質変換」ニュースレター

第4巻・第6号(通算第42号)令和3年6月1日発行

発行責任者: 沈 建仁(岡山大学 異分野基礎科学研究所)

編集責任者: 八木政行(新潟大学 自然科学系)

<http://photoenergy-conv.net/>