

プラズモン誘起水素発生系における界面 *in-situ* 電気化学表面増強ラマン散乱観測

(北大理¹・北大院理²) ○鈴木燎侍¹・南本大穂²・村越敬²

Observation of Molecular Process on Plasmon-Induced Hydrogen Evolution Reaction via *in-situ* Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering Measurements (¹*Fac. Sci., Hokkaido Univ.*, ²*Grad. School Sci., Hokkaido Univ.*) ○ Ryoji Suzuki,¹ Hiro Minamimoto,² Kei Murakoshi,²

The combination of the plasmonic nano-structures with p-type semiconductors can trigger the visible light induced hydrogen evolution reaction (HER). On the other hand, it was found that the catalytic molecule can accelerate HER via the light-matter interaction. In this study, we have introduced the HER catalytic molecule to the plasmonic cathode electrode and examined the interfacial molecular processes by electrochemical surface-enhanced Raman scattering observations. Through the various investigations, we have confirmed the specific interaction between catalytic molecules and the plasmonic field, resulting in the modulation of its performance.

Keywords : Surface-Enhanced Raman Scattering; Plasmon-induced hydrogen evolution reaction; molecular catalyst

可視光照射下において局在表面プラズモンを励起する金属ナノ構造をワイドバンドギャップ半導体へ導入したプラズモニック光電変換系が近年注目を集めている。これまでに我々のグループでは、p型半導体と金属ナノ構造を組み合わせたプラズモニックカソード電極系を構築し、可視光駆動水素発生(HER)系の開発に取り組んできた。¹ 他方、ナノ構造近傍で形成する光増強電場空間内において、HER触媒分子が光と相互作用することでその触媒作用が増強することを電気化学表面増強ラマン散乱(SERS)測定により明らかにしてきた。² そこで本研究では、プラズモニックカソード電極系に HER 触媒分子を導入し、電気化学 SERS 測定によりその触媒効果と、光-物質相互作用により発現する特異界面分子プロセスの探索に取り組んだ。

p型半導体である GaP 表面に Au ナノ構造を作製し(Au/GaP)、HER 触媒分子である 4,4'-Bipyridine (44bpy)分子を含む電解質水溶液に浸漬し電気化学 SERS 観測を行った。

負電位印加において取得した SERS スペクトルを図に示すが、1608 cm⁻¹に現れる環伸縮モードが HER の進行に伴い低波数側へシフトする様子が観測された。この事実は、電極/分子界面の局在電子準位が触媒機能の応答に寄与していることを示しており、プラズモニックカソード電極系における分子触媒効果の特徴が明らかになった。

1) D. Sato *et al.*, *Chem. Lett.*, **2020**, 49, 806–808

2) H. Minamimoto *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **2017**, 800, 7–12.

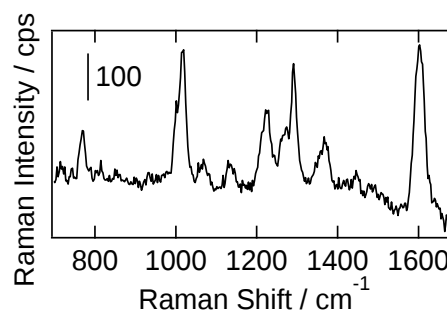


Fig.1. The Raman spectrum obtained from Au/GaP immersed in 1 mM 4,4'-Bipyridine + 0.5 M NaClO₄ aq. The electrode potential was set at -0.5 V vs. Ag/AgCl. The illuminated laser wavelength was 785 nm.