

プラズモン光電変換電極における電子移動過程の解明

Electron Transfer Process for Plasmon-Induced Chemical Reactions

南本大穂, 戸田貴大, 保田 諭, 村越 敬

Hokkaido Univ., °Hiro Minamimoto, Takahiro Toda, Satoshi Yasuda, Kei Murakoshi

E-mail: minamimoto@sci.hokudai.ac.jp

次世代のエネルギー変換材料として期待されている酸化チタン(TiO_2)電極は、光電変換能が発現する波長領域が紫外領域に限定されるという事実が汎用化への大きな障壁となっている。近年、Au ナノ構造を TiO_2 電極表面に修飾すると、Au ナノ構造近傍に誘起される局在表面プラズモン共鳴を介して効率的な電子移動反応が発現することが報告され、太陽光エネルギーの高効率利用に向けた応用が期待されている。この系では、プラズモン励起に伴い励起電子／正孔対が生じ、 TiO_2 表面の空間電荷層による効果的な電荷分離を経て電子が TiO_2 内に注入され、Au 表面で正孔による酸化反応が進行すると考えられている。しかしながら、単一構造レベルでの電子移動過程の詳細な調査手法が未だ確立されていないため、電子移動過程の精密制御を実現する最適な構造設計指針は未だ明確になっておらず、活性サイトの実体も明らかとなっていない。そこで本研究では、モノマーの酸化反応によって形成する導電性高分子に着目し、電極表面の励起子生成に伴い進行する導電性高分子析出の観察を通じて、プラズモン光電変換系の電子移動機構を詳細に調査した。

粒径が 100 nm 前後の Au 島状構造や、電子線リソグラフィ技術を用いて作製した Au 構造を TiO_2 電極表面に作製し、導電性高分子モノマーである pyrrole 溶液中において電極表面に近赤外光を照射した。その後、光照射箇所を SEM 観測により評価した。Au 島状構造を用いた場合に得られた SEM 像を図に示すが、Au ナノ構造のプラズモン共鳴によって誘起される増強電場の分布に対応した位置にポリピロール(PPy)の析出が確認された。これは、プラズモン誘起酸化反応が、図に示すように増強電場の局在するサイトで選択的に進行するという事実を示している。さらに、PPy 重合反応の電極電位依存性を調査すると、 TiO_2 のフラットバンド電位よりも負電位条件では PPy 重合反応が抑制されることが明らかとなった。この事実は、 TiO_2 表面の空間電荷層の消失により、励起電子と正孔の再結合が支配的となったという事実を示唆している[1]。以上の結果から、プラズモン光電変換系における電子移動活性サイトの実体が初めて明らかとなり、重合反応の速度と空間局在性の詳細から光電変換能向上の指針が示された。

[1] H. Minamimoto and K. Murakoshi et al., *J. Phys. Chem. C*, article ASAP, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b12727

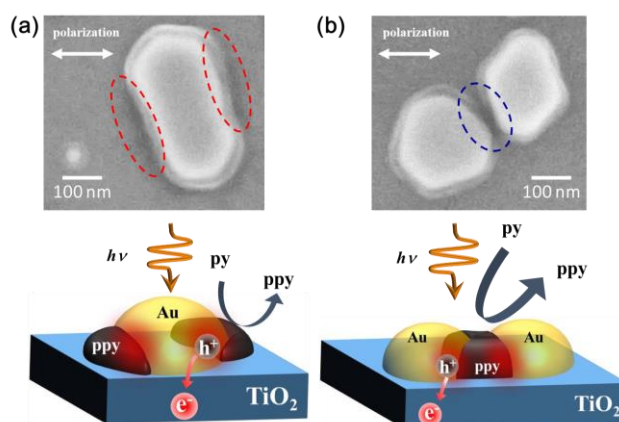


Fig. SEM images of (a) single rod-like and (b) dimer Au structures after the illumination. The white lines and double-headed arrows indicate the scale bar of 100 nm and the polarization direction of the incident light, respectively. Schematic illustrations of the mechanism for plasmon-induced chemical reactions are depicted at the bottom.