

プラズモニック光電変換を利用した可視光誘起水素発生系の構築

Establishment of Visible Light Driven Hydrogen Evolution System

Using Plasmonic Photoconversion Electrode

南本大穂, 佐藤大樹, 村越 敬

Hokkaido Univ., Hiro Minamimoto, Daiki Sato, Kei Murakoshi

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

近年の水素化社会の需要拡大に伴い、低エネルギー損出による高効率水素発生反応制御への需要が高まっている。例えば p 型半導体電極を用いた水素発生系が候補として挙げられるが、変換効率の低さや応答波長域帯の狭さ等の制限が多く、更なるブレイクスルーが求められている。これまでに、可視光照射下で光応答を示すプラズモン活性金属構造をワイドギャップ半導体に担持することで、可視光照射により光電流応答が得られることが明らかとなっている¹。これまでに我々は、n 型半導体電極に金属構造を担持したプラズモニック光電変換電極の電荷移動過程に関して電気化学手法により明らかにしてきた²。そのような背景を受けて本研究では、プラズモン活性金属ナノ構造を p 型半導体に作製し、金属構造の種類や形状に応じた光応答能を光電気化学測定により調査することで、より高効率な水素発生系の構築を目指した。

通常、p 型の GaP のバンドギャップは 2.26 eV ($\lambda = 550 \text{ nm}$) であるため、可視光照射による励起子生成による光電流は観測されない。本実験では、可視光領域に共鳴波長を有し、かつ偏向異方性を有する Ag ナノ二量体構造を、p 型半導体の GaP 単結晶((111)面, Zn ドープ, $4.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)表面に担持したプラズモニック光電変換電極を用いて光電流測定を行った。可視光照射下において取得した光電流測定結果を図に示す

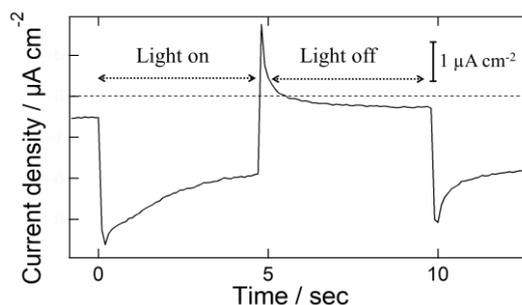


Fig. Photocurrent measurements for Ag-dimer/p-GaP substrate under visible light illumination. The electrolyte solution was 0.5 M Na_2SO_4 . The electrochemical potential of the substrate was set to -0.6 V .

が、Ag ナノ構造の担持以前には観測されなかった光電流が確認され、p 型半導体への可視光応答の付与が確認された。さらにこの光電流値が入射光の偏向方向によって変化することも確認でき、金属ナノ構造の光学特性と光電流値の相関が明らかとなった。加えて、各波長における外部量子効率を電解質溶液の pH を変化させながら取得した。その結果、溶液の pH 条件に依存しては超応答特性が変化することが確認され、プラズモン励起過程の寄与が明確化された。以上より、より高効率に可視光で駆動する水素発生系の構築に成功し、水素発生反応に伴う電荷移動過程の詳細を明らかとした。

1 M. Moskovits *et al.*, *Nano Lett.*, **12**(9), 5014 (2012).

2 H. Minamimoto and K. Murakoshi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **120**(29), 16051 (2016).