プラズモニック水素発生系における分子プロセスの解明

Detailed Molecular Process on Plasmonic Hydrogen Evolution System

北大院総化 [1]，北大院理 [2]　○(M2)佐藤大樹 [1]，南本大穂 [2]，村越敬 [2].

Grad. Sch. of Chemi. and Eng., Hokkaido Univ. [1], Dept. of Chem., Fac. of Sci, Hokkaido univ. [2],

°Daiki Sato[1], Hiro Minamimoto[2], Kei Murakoshi[2]

E-mail: daiki-sato@frontier.hokudai.ac.jp

大きさが数十から数百ナノメートルの金属ナノ構造に光を照射することによって誘起される局在表面プラズモン(LSPR)は、可視光域に大きな吸収断面積を示す。LSPR の失活過程においては電子-正孔対が生成することが知られており、これらによって化学反応が誘起可能である。特に電子-正孔対を利用したプラズモニック化学エネルギー変換システムが注目を集めている。これまでに我々の研究グループでは、p 型半導体を用いたプラズモニック水素発生において水素発生速度の pH 依存性に通常の金属や半導体電極とは異なる傾向があることを確認してきた(Fig. 1)[1]。本研究ではプラズモニック水素発生系における異常挙動の原因を調査することを目標に、軽水、もしくは重水を電解質溶液として水素発生反応を進行させ、その際の電流値から反応速度を調査した。Fig. 2 は重水中と軽水中における電流をそれぞれ示している。光を照射している際に水素発生に起因した還元電流が流れていることが分かる。重要な点として、通常の電極反応においては、同位体効果によって重水素発生は軽水素発生に比べて遅くなるが、本系においては電解質水溶液に重水を用いた場合の光電流値は、軽水を用いた場合のそれと比較して大きいという傾向が観測された。これらの実験結果を基に反応速度論的なシミュレーション計算を行った結果、特定の素過程が加速される可能性が示された。このことから、その特定の水素発生素過程において水素の分子プロセスが変化していることが示唆され、プラズモニック水素発生系における分子プロセスの重要な特徴が明らかとなった。これらの知見は、プラズモニック化学エネルギー変換系の更なる高効率化に向けた設計指針にとって重要な情報となり得る。

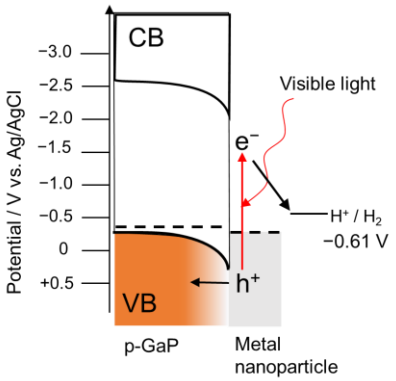

Fig. 1 Energy diagram of plasmonic hydrogen evolution reaction system

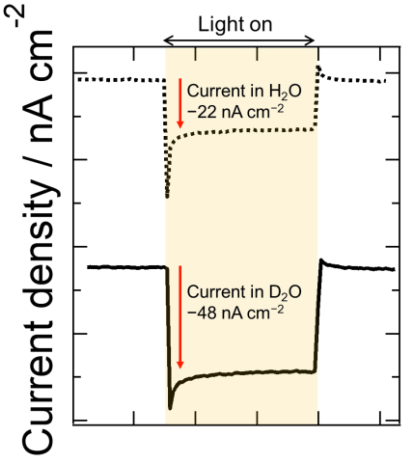

Fig. 2 Photocurrents for GaP/Au electrode obtained under visible light illumination (1000 nm > λ > 640 nm). Illumination period was shown as orange color. The electrolyte solutions were 0.5 M Na_2SO_4aq. The electrochemical potential of the electrode was −0.3 V vs. Ag/AgCl.

[1] D. Sato, H. Minamimoto, and K. Murakoshi, *Chem. Lett.*, in press. doi: 10.1246/cl.200259.

© 2020年 応用物理学会