

プラズモン場における水素発生反応の異常同位体選択性

Unique Isotopic Selectivity of Hydrogen Evolution Reaction

at Plasmonic Electrodes

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

金属ナノ構造への光照射により局在表面プラズモン共鳴が誘起されると、金属ナノ構造の近傍には光エネルギーが高密度に凝集されたプラズモン場が形成する。このプラズモン場に分子が存在する場合、分子とプラズモン場間における電子的な相互作用により、通常の電極表面では見られない特異な反応性が発現することが知られている。これまでに我々は、プラズモン活性なナノ構造電極を用いた場合、水素発生反応の同位体選択性に特徴的な選択性が現れることを種々の法則により明らかにしてきた[1]。我々は、これまでにプラズモン誘起電荷移動反応系において、その反応性の空間局在や選択性や反応を駆動する電気化学電位に特徴的な変調が生ずることを明らかにしてきた[2]。本研究では、p 型半導体にプラズモン活性金属ナノ構造を導入した可視光駆動水素発生反応系における同位体選択性について、電気化学測定手法と速度論的なシミュレーションを基に議論することで、プラズモン誘起電荷分離反応の反応選択性を明らかとした。

本研究では、バンドギャップエネルギーが 2.26 eV ($\lambda = 550$ nm)と可視光応答を示さない p 型半導体電極である GaP((111)面, Zn ドープ, $4.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)の表面にプラズモン活性が高い金属ナノ構造を作製し、その電極を作用局として可視光照射下において光電気化学測定を行った。その結果、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、プラズモン誘起電荷移動プロセスの詳細が明らかとなった(図)。次いで、同位体分子を用いて同様の測定を行った場合、通常の金属電極で得られる同位体選択性と比較して異常な同位体選択性を観測した。その結果を基に速度論的なシミュレーションを行ったところ、プラズモン誘起水素発生系において特徴的な触媒作用が発現していることを確認した。また一方で、金属電極表面におけるプラズモン場にて同位体分子の界面分子挙動を電気化学表面増強ラマン散乱観測により調査したところ、重水の分子挙動に異常性が観測されることが確認され、同位体選択性の起因となる素過程が先のシミュレーションに基づく推定と一致することが確認された。

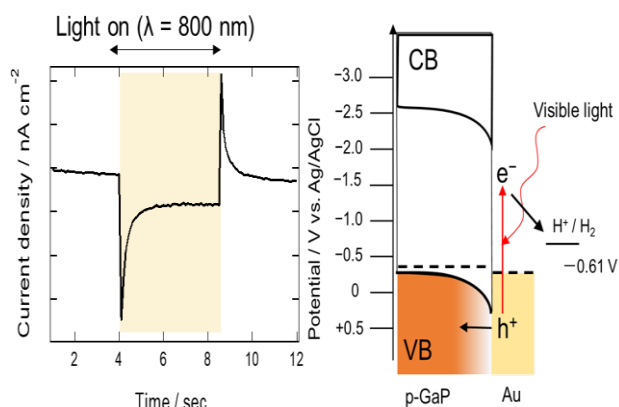


Fig. (left) Photocurrent measurement obtained with Au/p-GaP electrode under the visible light illumination. (right) Energy diagram of the visible light driven hydrogen evolution system.

[1] H. Minamimoto and K. Murakoshi., *Electrochim. Acta*, **304**, 87 (2019).

[2] H. Minamimoto *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 16051 (2016), *Nano Lett.*, **19**, 7887 (2019).