

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22518

研究課題名(和文) 赤外プラズモニクスを活用した電気化学反応の新規振動分光法の開発

研究課題名(英文) Development of vibrational spectro-electrochemistry utilizing infrared plasmonics

研究代表者

森近 一貴 (Morichika, Ikki)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：60885391

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：赤外域でプラズモン共鳴を示し、かつ作用電極としても動作する金属ナノ構造を有限差分時間領域法に基づく電磁場解析により設計した。設計したナノ構造を電子線描画プロセスにより作製し、赤外分光測定により設計通りのプラズモン共鳴特性が得られていることを確認した。また、CO₂還元反応を計測するための赤外非線形分光系を構築した。構築した系を用いて液相CO₂分子に対して赤外非線形分光実験を行い、第1振動励起状態への励起に伴う過渡吸収変化スペクトルと、その振動緩和ダイナミクスを観測することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した手法の特徴は、赤外域でプラズモン共鳴を示す金属ナノ構造を作用電極として用いることで、電極表面における分子の構造やダイナミクスの高感度計測を可能とする点にある。電気化学反応のメカニズムを解明する上で反応中間体に関する知見は非常に重要であり、本手法により反応中間体を高感度に捉えることができれば、反応メカニズムの解明、さらには反応の効率や選択性を高めるための指標が得られると期待される。

研究成果の概要(英文)：Metal nanostructures that exhibit plasmon resonance in the infrared region and can also act as working electrodes were designed by electromagnetic field analysis based on the finite-difference time-domain method. The designed nanostructures were fabricated by electron beam lithography processes, which exhibit desired plasmon resonance confirmed by infrared spectroscopy. A nonlinear infrared spectroscopy system for measurement of the CO₂ reduction reaction was constructed. By using the system, the transient absorption spectra of liquid-phase CO₂ molecules and the vibrational relaxation dynamics were successfully observed.

研究分野：光物理化学

キーワード：振動分光 非線形分光 電気化学 プラズモニクス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化や化石燃料の枯渇などの環境・エネルギー問題に対する解決策の一つとして、電気化学反応などのエネルギー変換技術に関する研究の重要性が増している。エネルギー変換の効率を向上させるためには、電極界面における反応物・中間体・生成物の構造を分子レベルで理解し、その反応メカニズムを解明することが不可欠である。

これを可能とする有力な計測手法の一つとして、赤外分光法が挙げられる。赤外分光法は分子の構造や周囲環境を鋭敏に映し出すだけでなく、非破壊かつ *in situ* 計測が可能であるという利点をもつ。特に、赤外超短パルスレーザーを利用した非線形分光法を用いれば、分子の構造変化・振動緩和・モード間カップリングなど、従来の線形分光法よりも豊富な知見が得られる。これまでに、CO₂還元反応などの様々な電気化学反応の計測に赤外分光法が用いられ、その反応メカニズムが明らかにされてきた[Chem. Phys. Chem. 20, 2904 (2019)]。

以上のように、赤外分光法は分子構造解析能力に優れた強力なツールであるが、本質的に感度に乏しいという欠点がある。電気化学反応では、電極表面に形成された電気二重層の中で反応が進行する。この電気二重層の厚みはわずかに数ナノメートルと言われており、その中でも特に存在比の少ない反応中間体を捉えるためには、赤外分光法の飛躍的な高感度化が不可欠である。

この課題を解決するためのアプローチの一つとして、表面プラズモンの利用が考えられる。金属ナノ構造に赤外光を照射すると、金属中の自由電子の集団振動モード（局在表面プラズモン）が励起され、金属表面に顕著に増強された近接場が生じる。この増強近接場を電気化学反応計測に応用することで、電極表面に存在する少量分子の構造・ダイナミクスの高感度計測が可能になると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、金属ナノ構造の表面プラズモン励起に伴う電場増強効果を利用した、電気化学反応を高感度に計測できる新規赤外分光法の開発を目的とした。具体的には、CO₂資源化の有力な手法の一つである金電極表面におけるCO₂還元反応を対象に、赤外域で共鳴を示す金ナノ構造を作用電極として用いて赤外分光計測を行うことで、CO₂還元反応の高感度計測を目指す。

3. 研究の方法

(1) 金ナノスリット構造を作用電極とした電気化学反応系の構築

赤外域でプラズモン共鳴を示し、かつ作用電極としても動作する金属ナノ構造の設計を行う。次に、設計により得られた金属ナノ構造を電子線描画により作製し、赤外分光測定により作製した構造のプラズモン共鳴特性を評価する。そして、作製した構造を作用電極とした電気化学反応系を構築し、その性能を評価する。

(2) 金ナノスリット電極表面におけるCO₂還元反応の赤外非線形分光計測

CO₂還元反応を計測するための赤外非線形分光系を構築する。次に、構築した光学系の評価のため、液相CO₂分子を対象に赤外非線形分光実験を行う。最後に、(1)で構築した電気化学反応系に対して赤外非線形分光実験を行い、CO₂還元反応の高感度計測に挑む。

4. 研究成果

(1) 金ナノスリット構造を作用電極とした電気化学反応系の構築

まず,作用電極として用いる金ナノ構造の設計を行った.赤外域でプラズモン共鳴を示す金属ナノ構造の形状はいくつか考えられるが,作用電極として用いることを考慮に入れて,本研究ではナノスリット構造に着目した.有限差分時間領域法(FDTD法)に基づく電磁場解析により,今回測定対象とするCO₂分子の逆対称伸縮モードの共鳴周波数(~2350 cm⁻¹)においてプラズモン共鳴を示す金ナノスリット構造を設計した.

次に,数値計算により得られた金ナノスリット構造の作製に取り組んだ.フッ化カルシウム基板上に金薄膜をスパッタし,電子線描画およびドライエッチングプロセスにより,金ナノスリット構造を作製した.図1に作製した金ナノスリット構造の光学顕微鏡写真と反射スペクトルを示す.設計通り,周波数2350 cm⁻¹付近においてプラズモン共鳴を示していることがわかる.

作製した構造を作用電極とする電気化学反応系を構築した.作用電極基板の裏面から赤外光を照射し,その反射光を取り出せるような電気化学セルを設計した.

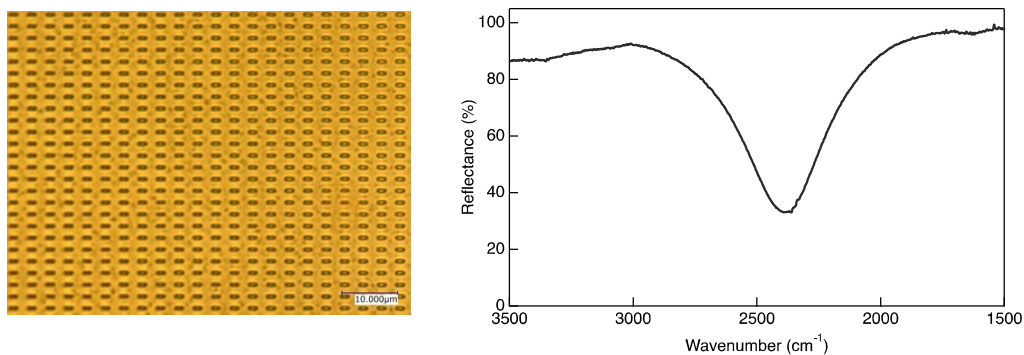


図1 作製した金ナノスリット構造の顕微鏡写真と反射スペクトル

(2) 金ナノスリット電極表面におけるCO₂還元反応の赤外非線形分光計測

CO₂還元反応を計測するための赤外非線形分光系の構築に取り組んだ.大気中のCO₂分子による光吸収の影響を避けるため,系全体を自作の亚克力ボックスで囲い,窒素パージして測定できるように設計した.

構築した光学系を用いて,デカン溶液中のCO₂分子に対して赤外非線形分光実験を行った.図2に示すように,CO₂分子の第1振動励起状態への励起に伴う過渡吸収変化スペクトルと,その振動緩和ダイナミクスを観測することに成功した.

現在,(1)で構築した電気化学反応系の評価に取り組んでおり,最終的には(2)で構築した光学系を用いて電気化学的CO₂還元反応の赤外非線形分光実験に挑む予定である.

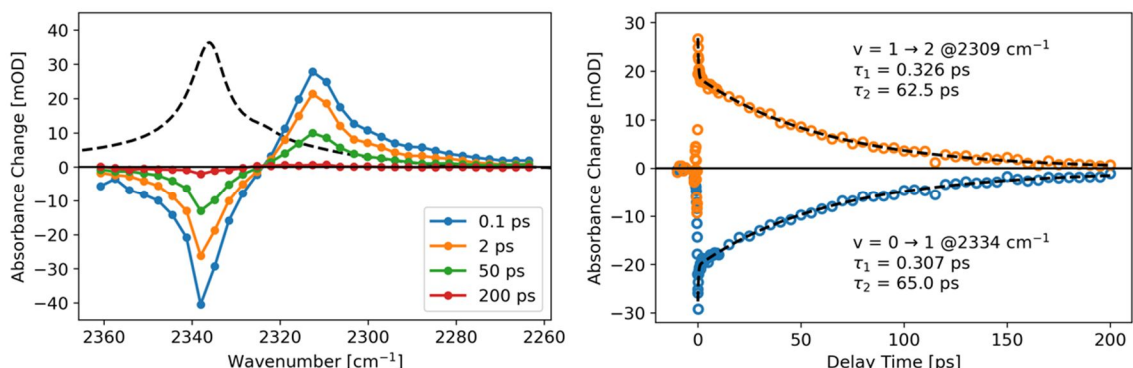


図2 CO₂分子の過渡吸収変化スペクトルと振動緩和ダイナミクス

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Satoshi Ashihara and Ikki Morichika	4. 巻 6
2. 論文標題 Ultrafast Infrared Plasmonics - A Novel Platform for Spectroscopy and Quantum Control	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Progress in Nanophotonics	6. 最初と最後の頁 37~70
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/978-3-030-71516-8_2	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 森近 一貴, 芦原 聡	4. 巻 7(3)
2. 論文標題 赤外フェムト秒レーザーとプラズモニクスの融合がもたらす振動分光の新たな展開	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 フォトニクスニュース	6. 最初と最後の頁 129~133
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 森近 一貴
2. 発表標題 中赤外フェムト秒プラズモニクスを利用した超高速分光・分子反応制御
3. 学会等名 第15回若手研究者による先端的レーザー分光シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森近 一貴, 津坂 裕己, 芦原 聡
2. 発表標題 赤外フェムト秒パルスによる液相CO2分子の振動励起
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会, 25p-D316-4
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------