

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14496

研究課題名（和文）多色光応答による空間選択的光物質変換技術の開発

研究課題名（英文）Development of Spatially Selective Visible Light Energy Conversion System

研究代表者

南本 大穂（MINAMIMOTO, Hiro）

神戸大学・工学研究科・講師

研究者番号：80757279

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、金属ナノ構造と半導体からなるプラズモニック光電変換電極に関して、特にp型半導体からなるカソード電極における電荷移動過程の詳細を明らかにすることを目指した。多色応答を示すプラズモニックナノ構造を調製し、それぞれ異なるp型半導体に担持することでプラズモニックカソード電極を得た。可視光照射により光還元電流の発生を確認するとともに、プラズモニック構造に起因する多色応答特性も確認した。さらには金属の光電析を行うことで、反応を誘起する励起電子の電気化学電位の絶対電気化学電位に関する情報も明らかに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

これまでプラズモニック構造と半導体からなる光電変換電極の開発においては、金属ナノ構造や金属種を検討し、光変換効率がどの程度向上させるかを検証するというアプローチが主であり、反応に關与する励起種がいかなる電気化学電位を有しているか、という観点からの議論はなされていなかった。本研究では、これまで軽視されがちであったその因子に焦点を当て、実際にプラズモニック電極の、特にカソード系において励起電子の絶対電気化学電位を定量的に明らかにした点で学術的意義は大きい。また、持続可能な社会の実現に向けて、将来の光エネルギー変換デバイスの設計指針を提案したという点で、社会的意義も高い。

研究成果の概要（英文）：In this study, plasmonic cathode electrodes were prepared, comprising plasmonic nanostructures and p-type semiconductor electrodes, with the objective of elucidating the detailed charge transfer process on these interfaces. The utilization of multi-color response plasmonic nanostructures facilitated the observation of multi-photo response characteristics on the semiconductor electrodes. Furthermore, the absolute electrochemical potential of excited electrons was successfully estimated through photo-induced metal deposition reactions. Our findings have contributed valuable insights that may inform the advancement of future photoconversion systems.

研究分野：光電気化学

キーワード：光エネルギー変換 局在表面プラズモン 光電気化学

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

太陽光の多くを占める可視光のエネルギーを高効率に物質へ変換する技術が、持続可能な社会の実現の観点から求められている。近年、そのブレイクスルーとして、金属ナノ構造への光照射により誘起される自由電子の集団振動である局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が注目されている。LSPR 励起に伴い、金属ナノ構造近傍では高密度な光エネルギーの局在化や、失活過程における電子-正孔対形成等が起こるため、通常の光照射下では見られない特異な光応答・化学反応性が発現する。この事実を基に、幅広い分野で LSPR の応用が試みられているが、その明確な制御因子や反応選択性に関する知見には未解明な部分が多い。LSPR が誘起する光化学反応に関して、特に光エネルギー変換を志向する分野において、金属ナノ構造とワイドバンドギャップ半導体を組み合わせたプラズモニック光電変換系に関する報告が数多くなされている。本系においては、LSPR 励起に伴い生成する励起種が半導体内部へ注入されることにより電荷分離効率が上昇し、光電気化学反応が誘起されるというプロセスが提案されている。これまでに、n 型半導体からなるアノード電極に関する取り組みが多くなされており、水の酸化反応や助触媒担持による水の完全分解に関する系などが報告されている。また近年では、p 型半導体を用いたカソード電極系も提案されている。これまで多くの検討がなされてきた当該系だが、目指す反応の制御に向けた電極設計は、金属種や構造の組み合わせを検討するという、従来の光触媒と同様のアプローチが主に取られている。すなわち光電場の局在度合いや空間分布に依存した分子挙動と励起種の電気化学電位の理解に立脚した反応設計という観点からの検討はほぼなされていない。

2. 研究の目的

本研究では、特にこれまで電荷移動プロセスに関して十分な議論がなされていないプラズモン誘起還元反応系(カソード電極)に関して、多色応答を示す金属ナノ構造を導入することで、入射光波長に依存した光電変換効率と励起電子の電気化学電位の情報を明らかにする。また、同時に担持する半導体を種々検討することで、反応に関与する励起電子の電気化学電位に関する情報を明らかにし、電気化学電位の理解に基づき光摂動を自由に、かつ高効率に物質変換へ利用するための学理を確立することを目指した。

3. 研究の方法

化学合成手法により多色応答を示す Au ナノロッド(AuNRs)を調製した。合成した AuNRs を p 型半導体であるリン化ガリウム(p-GaP)やボロンドープダイヤモンド電極(p-BDD)の表面に均一に分散させることでプラズモニックカソード電極をえた。得られた光電極を作用極、参照極に Ag/AgCl sat. KCl、対極に Pt 板とした三電極式の光電気化学セルを用いて、種々の可視光を照射することで光電気化学測定を行った。

4. 研究成果

図 1 に AuNRs を分散させた p-GaP の走査型顕微鏡画像を示している。図から、合成した AuNRs が均一な形状を有し、かつ半導体基板上に均一に分散されていることを確認した。また合成した AuNRs を紫外可視吸収スペクトル測定からその光学特性を調査したところ、500 nm と 800 nm 付近にそれぞれ短軸モードと長軸モードに帰属される LSPR の共鳴波長を確認し、担持した AuNRs が多色応答を示すことを確認した。この基板を用いて、p-GaP が可視光応答を示さない 610 nm 以上の波長を有する可視光を照射しながら光電気化学測定を行った。その結果、図 2 に示す通り、AuNRs が担持されていない p-GaP では可視光照射による光電流の発生が見られないのに対して、AuNRs を担持することで還元電流の発生が確認された。これによりプラズモニック構造を導入することで、可視光応答が付与されたことを確認し、プラズモニックカソード電極の構築に成功したことを確認した。また得られる光電流は入射する光強度に依存し、光強度の増加とともに増加することも確認した。

次に、同様の AuNRs を、p-GaP よりもバンドギャップエネルギーが広い p-BDD の表面に担持し、ロングパスフィルタを用いてそれぞれ 550 nm と 610 nm 以上の光を照射しながら光電流測定を行った。その結果、図 3 に示す通り、どちらの場合の光照射の場合にも光電流の発生を確認した。これはそれぞれ長軸・短軸モードの LSPR モードに由来した挙動であるといえ、多色応答の金属ナノ構造を用いることで、多色応答特性を示すプラズモニックカソード電極が得られる

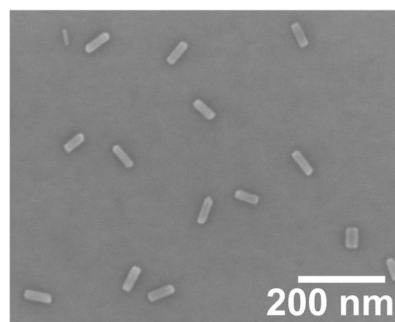


図 1. AuNRs 担持 p-GaP の電子顕微鏡画像。

ことを示した。

プラズモニックカソード電極において、生成した正孔は p 型半導体のフラットバンド電位において半導体内部へ注入される。このことはつまり、用いる半導体に依存して励起電子の電気化学電位が変化するというを示唆していると言える。その点を確認し、反応を誘起する励起電子の電気化学電位を明らかにすることを目指し、それぞれの半導体基板から成るプラズモニックカソード電極を用い、種々の金属イオンを含む溶液中で金属の光電析を行った。フラットバンド電位がおおよそ 0.5 V vs. NHE である p-GaP の場合、長軸モードを励起可能な 700 nm 以上の光照射下において、励起電子はおおよそ -1.1 V vs. NHE 程度まで励起されていることが予想される。そこで、還元電位が -1.0 V vs. NHE 付近である Mn^{2+} の還元を試みた結果、AuNR の近傍に Mn の析出を確認し、電気化学電位の見積りの妥当性が証明された。さらに p-GaP よりもフラットバンド電位がより正電位側に位置する BDD を用いて同様の測定を Mn イオン含有溶液中において行った。その結果、光電流の発生、および Mn の析出が確認されなかった。そこで Mn よりも析出電位がより正に位置する Cu イオンにイオン種を変更して同様の測定を行った結果、Cu の析出が観測された。これは、正孔注入が起こる電位が変化した結果、励起電子の電気化学電位がそれに依存してシフトしたことに起因する結果であるといえる。

以上の取り組みを通じて、多色応答を示すプラズモニックカソード電極の創生と、反応を誘起する電気化学電位に関する定量的な値を得ることに成功し、将来の光電気化学反応系の反応設計指針に関する重要な知見を提案することに成功した。

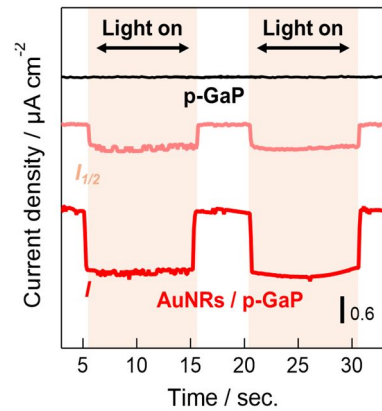


図 2. p-GaP と AuNRs 担持 p-GaP (AuNRs / p-GaP) の光電流応答 .

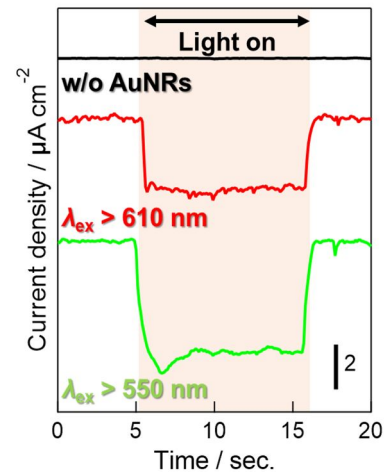


図 3. p-BDD と AuNRs 担持 p-BDD (AuNRs / p-BDD) の光電流応答 .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 T. Hayashi, H. Minamimoto, K. Murakoshi	4. 巻 14
2. 論文標題 Understanding Spatial Distributions of Dye Molecules Coupled to the Surface Lattice Resonance Mode through Electrochemical Reaction Control	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 2268-2276
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcclett.2c03442	査読の有無 有
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 T. Okayama, H. Minamimoto, and M. Mizuhata	4. 巻 91
2. 論文標題 Applications of Ni-Al Layered Double Hydroxide as Oxygen Evolution Reaction Catalysts Synthesized by Liquid Phase Deposition Process	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 67005
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5796/electrochemistry.23-00047	査読の有無 有
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 N. Oyamada, H. Minamimoto, T. Fukushima, R. Zhou, and K. Murakoshi	4. 巻 97
2. 論文標題 Beyond single-molecule chemistry for electrified interfaces using molecule polaritons	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 uoae007
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/bulcsj/uoae007	査読の有無 有
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12件（うち招待講演 5件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 南本大穂
2. 発表標題 光局在場における光物質変換プロセスの理解に向けて
3. 学会等名 光機能材料研究会第90回講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 南本大穂
2. 発表標題 光局在場の精密制御と光電気化学反応への応用
3. 学会等名 第28回光科学若手研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Minamimoto and K. Murakoshi
2. 発表標題 Hydrogen Evolution Reactions under Plasmon Excitation
3. 学会等名 META 2022. the 12th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊智由、南本大穂、水畑 穰
2. 発表標題 液相析出法によるNi合金系薄膜の合成とその電気化学応用
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岡山竜也、南本大穂、水畑 穰
2. 発表標題 液相析出法による層状複水酸化物の合成と酸素発生触媒能の評価
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 南本大穂
2. 発表標題 固液界面における分子の光捕捉と光計測
3. 学会等名 第74回コロイドおよび界面化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 南本大穂
2. 発表標題 高効率可視光エネルギー変換に向けたプラズモニック光電変換系における電荷移動過程の解明
3. 学会等名 神戸大学分子フォトサイエンス研究センター研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Minamimoto, Y. Tajiri, D. Sato, K. Murakoshi, and M. Mizuhata
2. 発表標題 Investigations of Charge Transfer Processes on Plasmonic Cathode Electrodes
3. 学会等名 243rd ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Minamimoto, Futa Shiga, and M. Mizuhata
2. 発表標題 Investigations of Electric Double Layer Capacitance under Localized Surface Plasmon Excitation
3. 学会等名 International Conference of Photochemistry 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 南本大穂、大西宙輝、水畑 穰
2. 発表標題 局在表面プラズモン共鳴励起下における固液界面
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田尻 悠人、南本大穂、水畑穰
2. 発表標題 多色応答光電変換電極における電荷移動過程の解明
3. 学会等名 2023電気化学秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 南本大穂、渡邊智由、岡山竜也、水畑 穰
2. 発表標題 室温溶液系によるNi系合金電極の合成とその電気化学活性調査
3. 学会等名 電気化学第91回大会
4. 発表年 2024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
---------	---------