



神戸大学

KOBE UNIVERSITY

(公財) 日本板硝子材料工学助成会
第43回無機材料に関する
最近の研究成果発表会
@住友会館

可視光応答電極の確立に向けた 複合膜創製と電荷移動の定量評価

神戸大学大学院工学研究科
講師
南本大穂

2026/1/27

名前・・・南本 大穂 (みなみもと ひろお)

所属・・・神戸大学大学院工学研究科 講師

生年月日・・・1987年5月31日 (38歳)

略歴・・・

2010年：同志社大学工学部機能分子工学科 卒業

卒論：酸素捕捉銅1価2核錯体の開発

2012年：大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻
博士前期課程 修了

2015年：大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻
博士後期課程 修了 (博士(工学))

博士論文：イオン液体を用いた新規三次元構造体作製法の開発

2015年～2022年3月

北海道大学大学院理学研究院化学部門
村越研究室 助教

研究テーマ：局所界面における電気化学反応の高機能化

2022年4月～現在

神戸大学大学院工学研究科
応用化学専攻 水畑研究室 講師

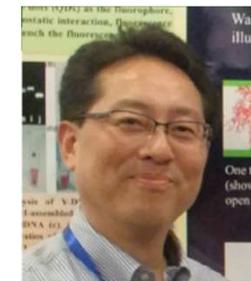
研究テーマ：無機機能材料開発を通じた電極反応の高機能化



小寺政人先生(同志社大学)



桑畑 進先生(大阪大学)



村越 敬先生(北海道大学)

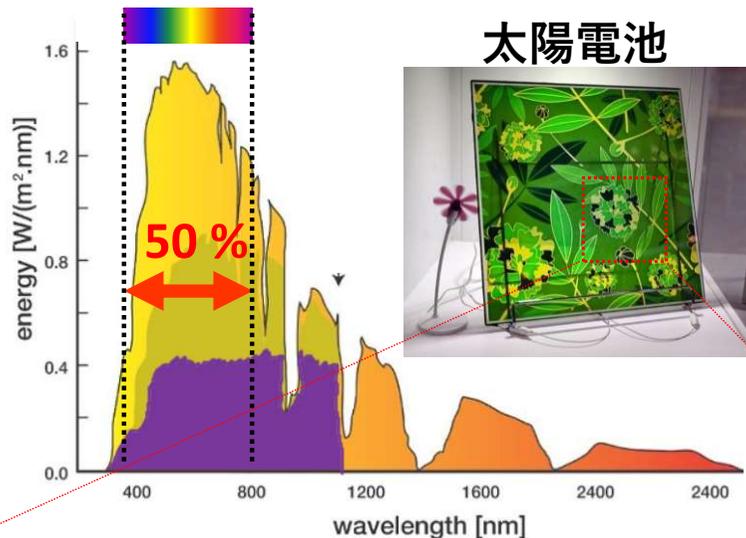


水畑 穰先生(神戸大学)

■発表項目

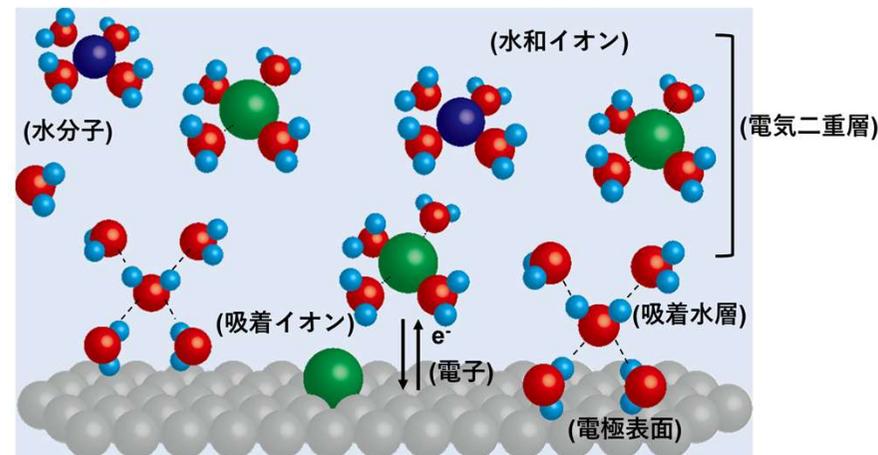
1. 研究背景・目的
2. プラズモン誘起電荷移動反応における反応活性種の電気化学電位の解明
3. 液相プロセスによる複合膜調製手法の確立
4. 総括

・ 光エネルギー利用
太陽光のスペクトル

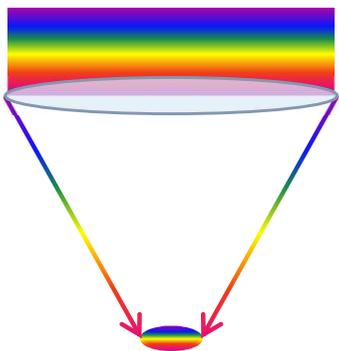


・ 電気化学者の課題
電気化学反応

電池・有用物質変換等の実用技術で応用
電極反応: 分子やイオンへの界面での電子授受

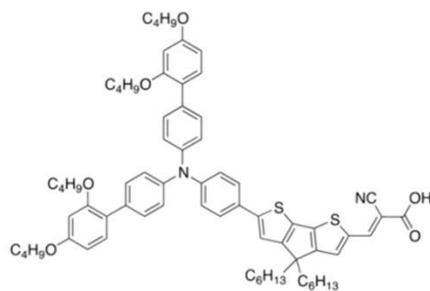


光エネルギーの有効利用に向けた課題



回折限界
 $\sigma \sim 10^{-14} \text{ m}^2$

>>



分子の吸収断面積
 $\sigma_{\text{Abs}} \sim 10^{-19} \text{ m}^2$

電極界面：

電気二重層・吸着溶媒層・特異イオン吸着・
反応分子の吸着

界面における分子の振る舞いを如何に制御するか

既存研究

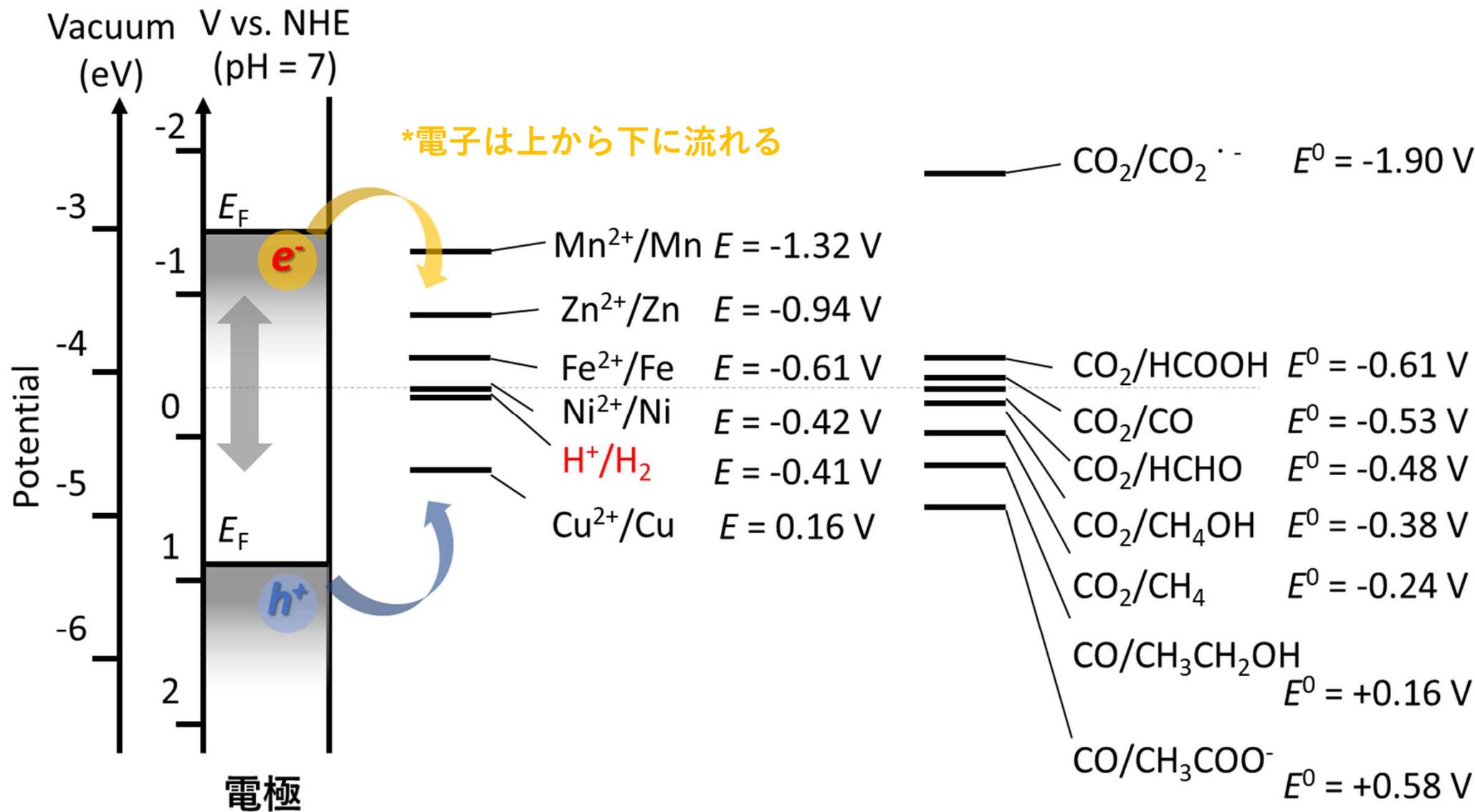
- ・ 材料の組成や結晶構造の制御 (原子スケール)
- ・ 局所における分子観測

**ナノスケール以上の領域で電極表面全体を
協奏的に制御する検証は行われていない**

如何に可視光のエネルギーを高効率に
物質変換に用いるか？

電極反応の高効率化に向けた新たな提案が必須

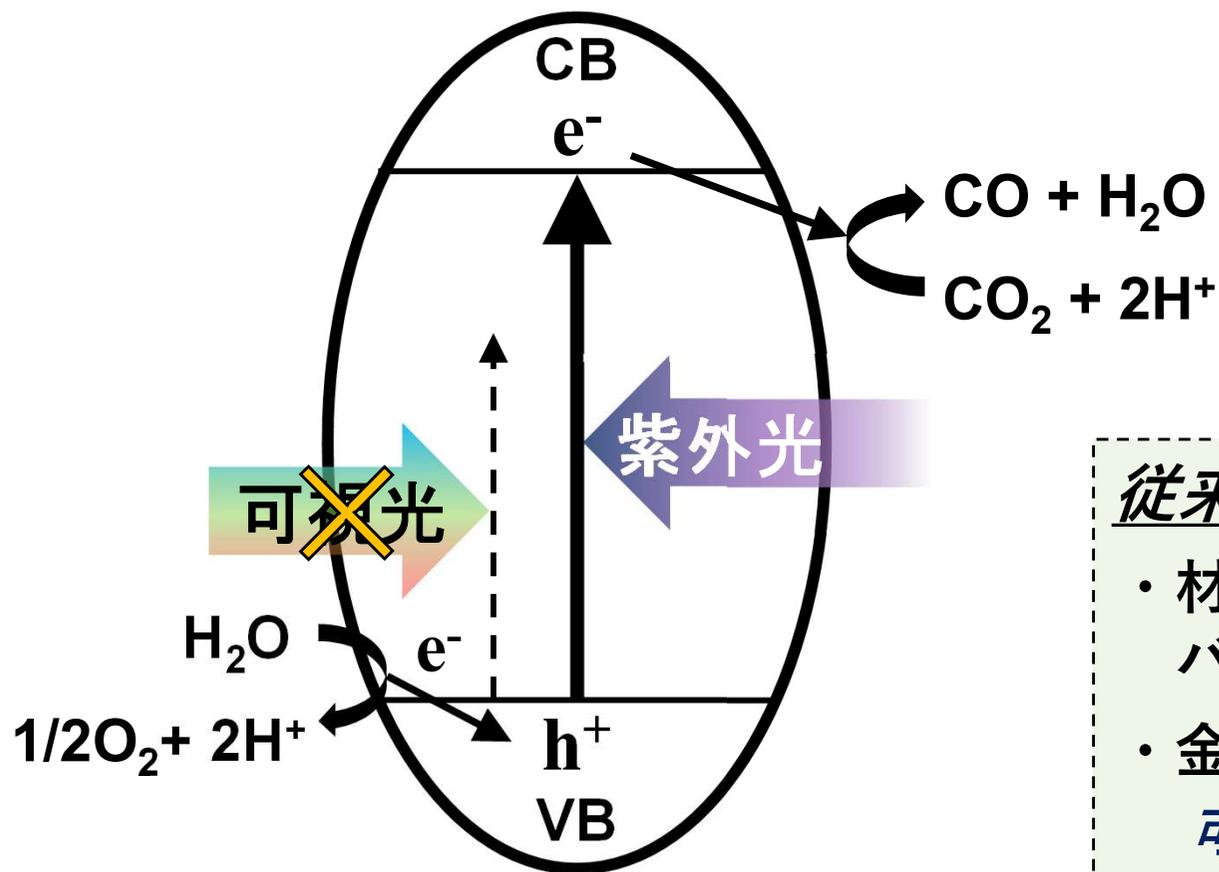
電気化学反応の考え方



電極の電気化学電位（電子の化学ポテンシャル）がどれだけか

→ 反応を理解する上では、電子のポテンシャルを理解することが重要

光触媒（半導体）による反応制御 (ex. CO₂還元)



課題

- ・ 可視光利用の難しさ
- ・ 励起電子の電気化学電位がCBに依存 *反応設計の難しさ*
- ・ 1光子の吸収→1電子反応 *多電子移動設計の難しさ*
現状の量子収率(光子に対する生成物の比)：~0.0005

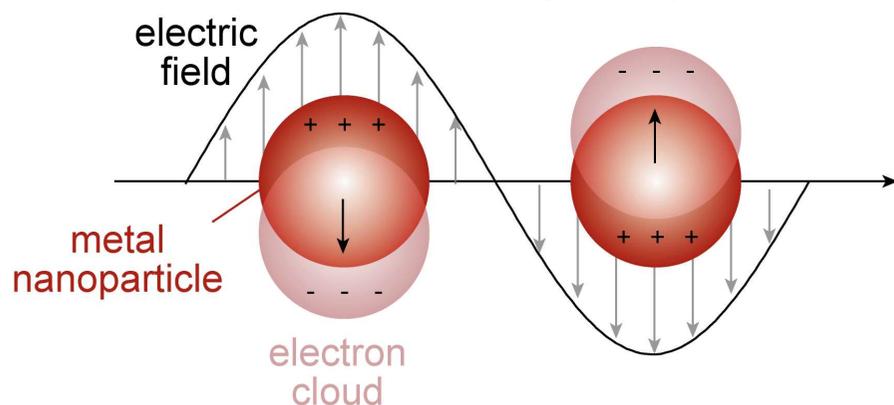
従来のアプローチ

- ・ 材料設計によるバンド構造・バンドギャップエネルギー制御
- ・ 金属錯体を用いた反応選択性変調
可視光利用、波長制御による反応スイッチング、反応選択性制御
→ 依然として課題

金属ナノ構造における光エネルギーの閉じ込め：新たな反応場

・身近なプラズモン

局在表面プラズモン共鳴 (LSPR)

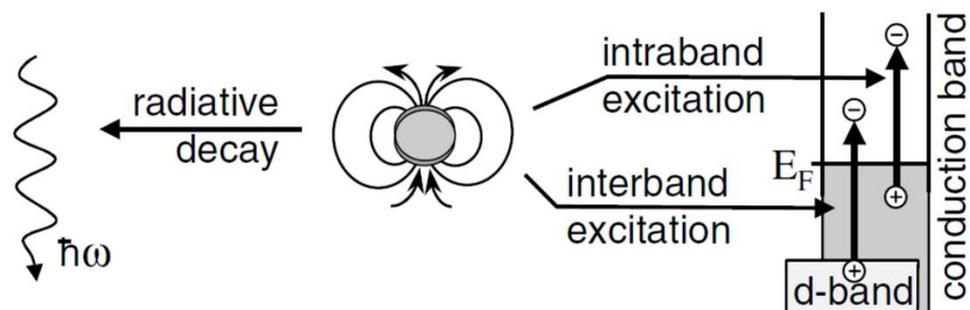


自由電子の集団振動：光エネルギーをナノ空間に閉じ込める

ステンドグラス（金属ナノ粒子）

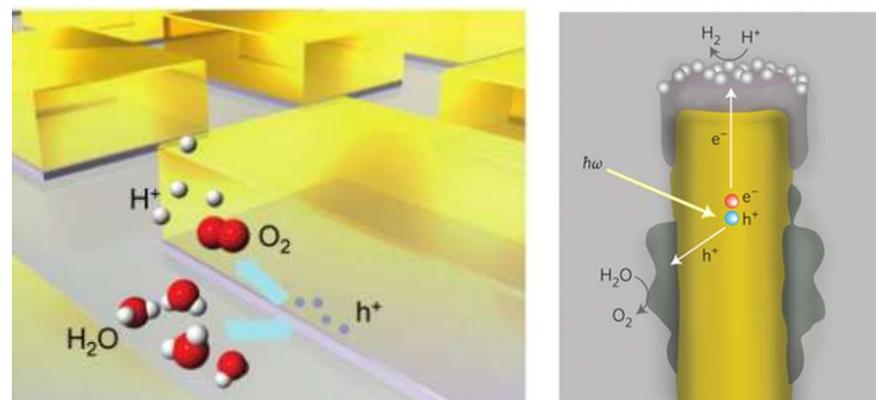
LSPRの励起に伴う励起種生成

photon \rightarrow particle plasmon \rightarrow electron-hole pair



P. Mulvaney et al., *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 88, 077402.

水の酸化反応、水分解への応用

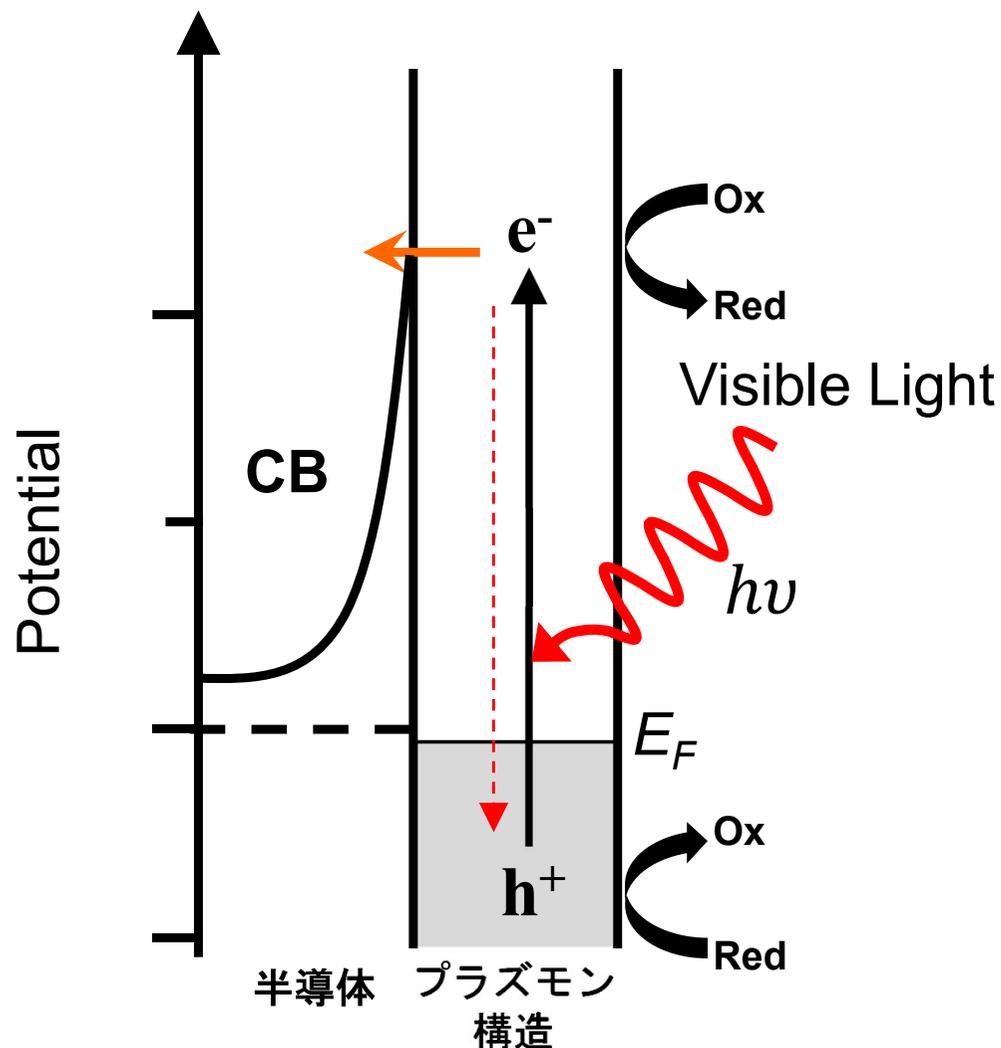


H. Misawa et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 1248.

M. Moskovits et al., *Nat. Nano.*, **2013**, 8, 247.

光エネルギーの化学反応への利用が期待

プラズモン誘起化学反応の駆動メカニズム



金属構造への可視光照射

電子-正孔対の形成により化学反応が誘起可能

→励起子の再結合が速いため、反応効率が低い

半導体電極への担持(n型の場合)

生成した電子が半導体の伝導帯へと注入されるため、電荷分離効率が上昇

*半導体・金属表面において酸化反応が進行する

*本来半導体が光応答を示さない可視域での光電気化学応答が発現
→プラズモン誘起光電変換系

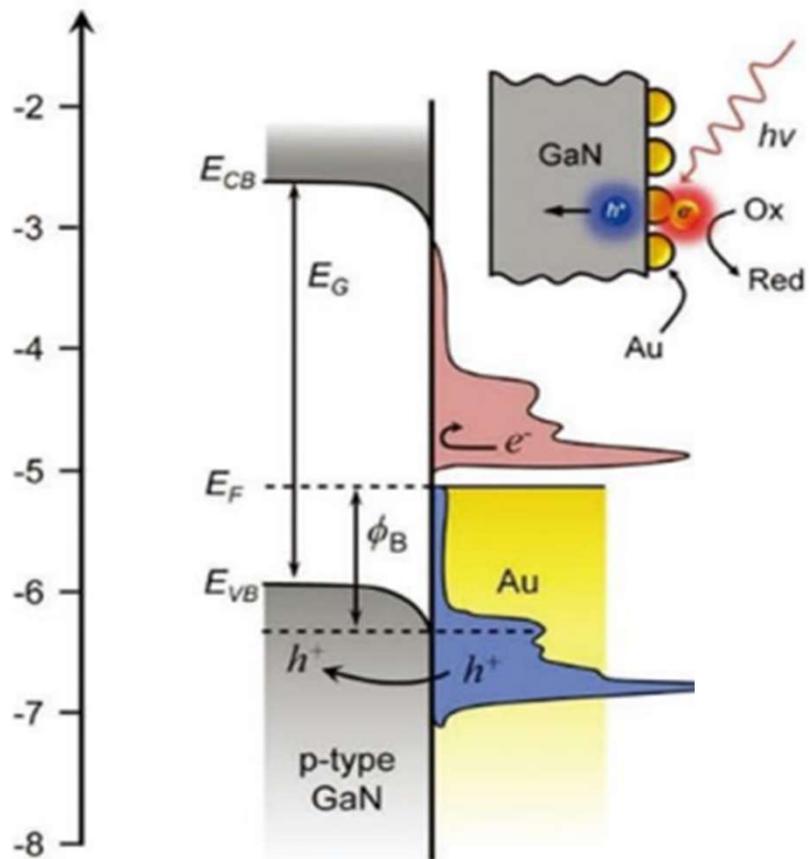
T. Tatsuma et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(20), 7632.

H. Minamimoto et al., *J. Phys. Chem. C.*, **2016**, 120, 16051;

■発表項目

1. 研究背景・目的
2. プラズモン誘起電荷移動反応における
反応活性種の電気化学電位の解明
3. 液相プロセスによる複合膜調製手法の
確立
4. 総括

カソード系への展開

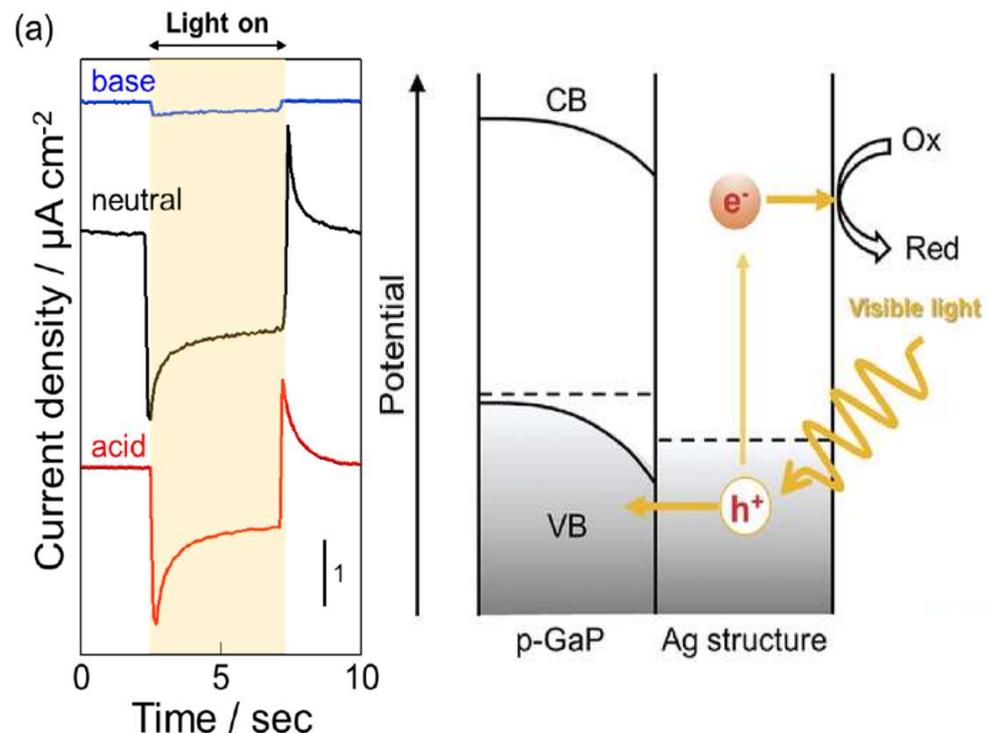


H. A. Atwater et al., *Nano Lett.*, 2018, 18(4), 2545.

現状提案されているメカニズム

- d軌道からの遷移
→ AuやCuに限られる

これまでの成果



H. Minamimoto et al., *Chem. Lett.*, 2020, 49, 808.

- Ag/p-GaPにて光駆動水素発生を確認

→ 励起電子の電気化学電位の情報が不足

我々の取り組み

* 金属イオンの光電析反応を通じた
電気化学電位の解明

プラズモニックナノ構造の化学合成 Auナノロッド (AuNR)

Seed Solution

HAuCl₄ · 4H₂O
(0.01 M 0.25 mL)

- ▶ CTAB (0.1 M, 9.75 mL)
- ▶ NaBH₄ (0.01 M, 0.6 mL, ice-cold)

40 °C 2 min agitation
(1500 r.p.m)

40 °C 2 h stand

Seed Solution

Growth Solution

HAuCl₄ · 4H₂O
(0.01 M 0.5 mL)

- ▶ CTAB (1.0 M, 10 mL)
- ▶ AgNO₃ (0.01 M, 0.065 mL)
- ▶ Ascorbic Acid (0.1 M 0.08 mL)
- ▶ HCl (1.0 M, 0.2 mL)

Gentle Inversion
(10 time / 10 s)

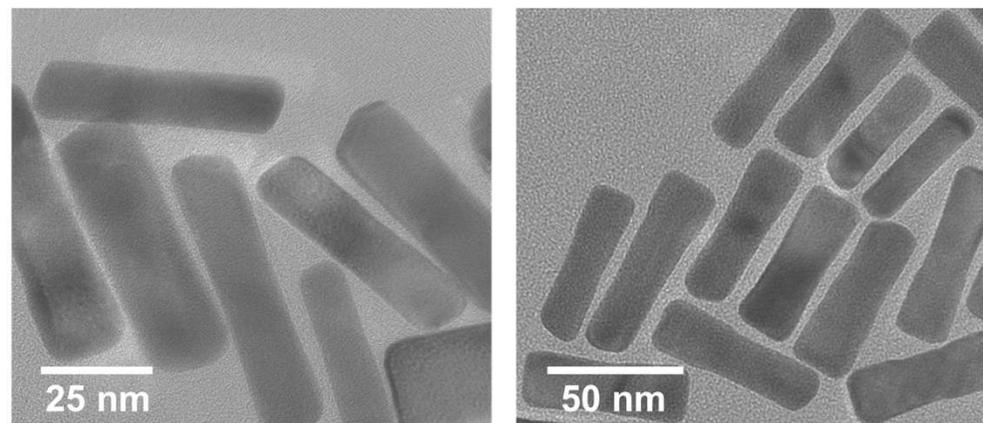
- ▶ Seed Solution (8 μL)

Gentle Inversion
(10 time / 10 s)

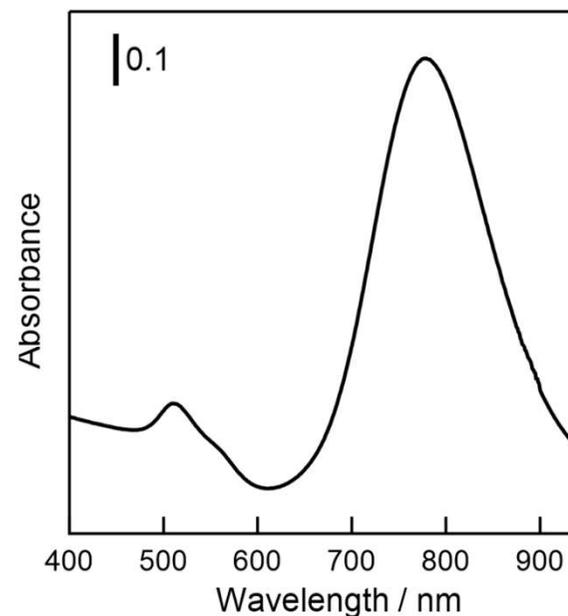
40 °C 2 h stand

AuNR Solution

合成したAuNRsのTEM画像

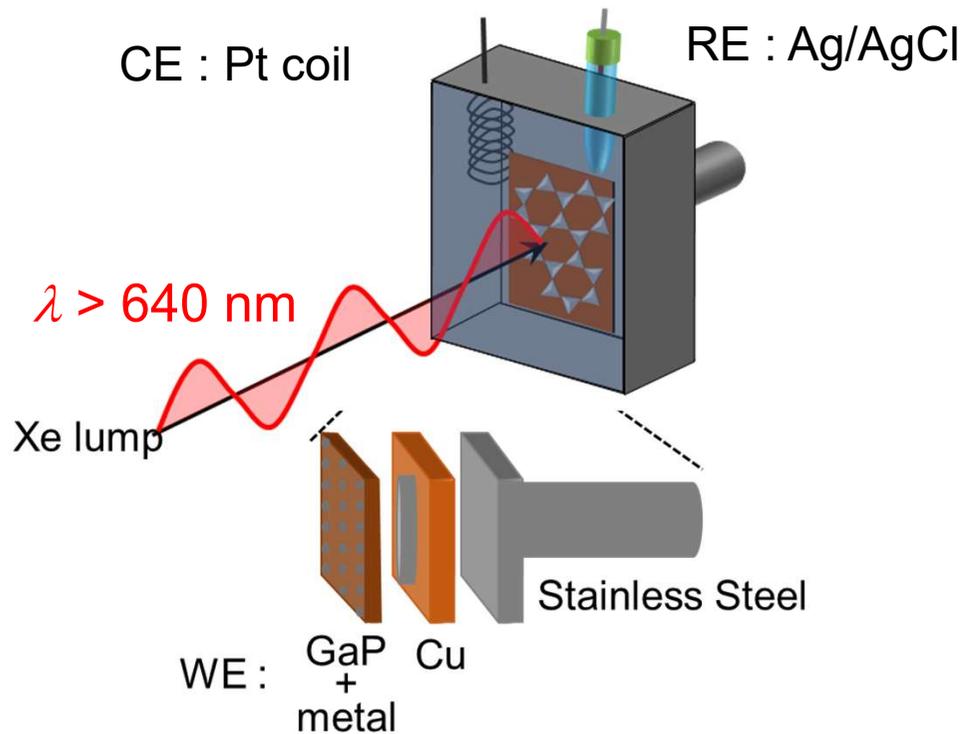


合成したAuNRの吸収スペクトル



⇒ p型半導体への分散担持

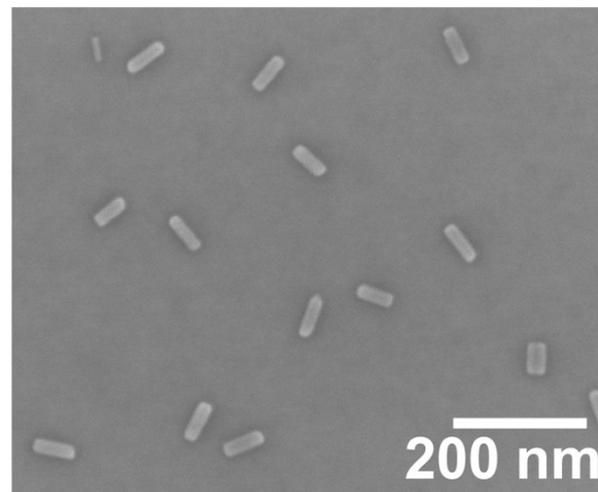
光電気化学測定系の模式図



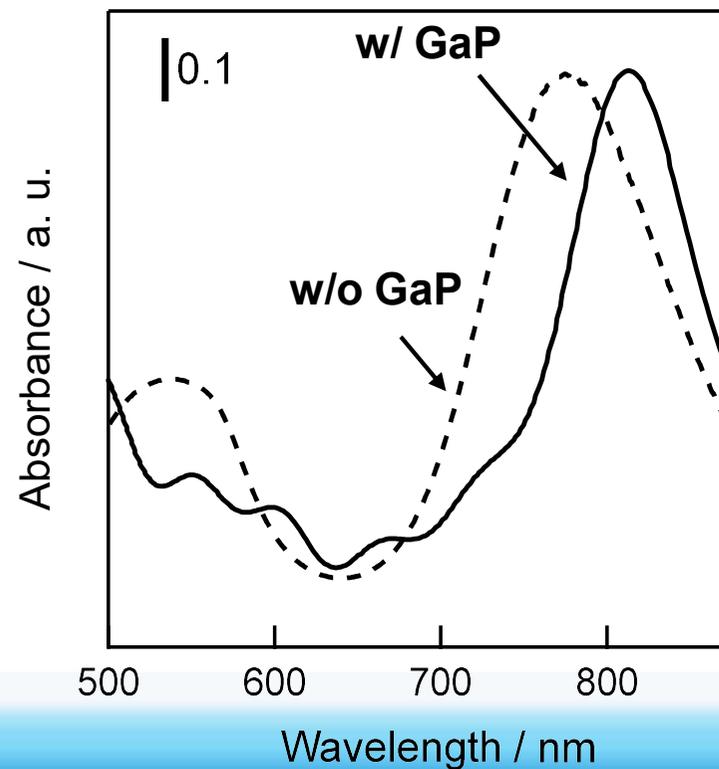
Potential : -0.3 V vs. Ag/AgCl.
 Electrolyre : 0.1M NaClO₄
 0.1M K₂S₂O₈
 Illumination Light : $\lambda > 610 \text{ nm}$

Substrate: p-type GaP

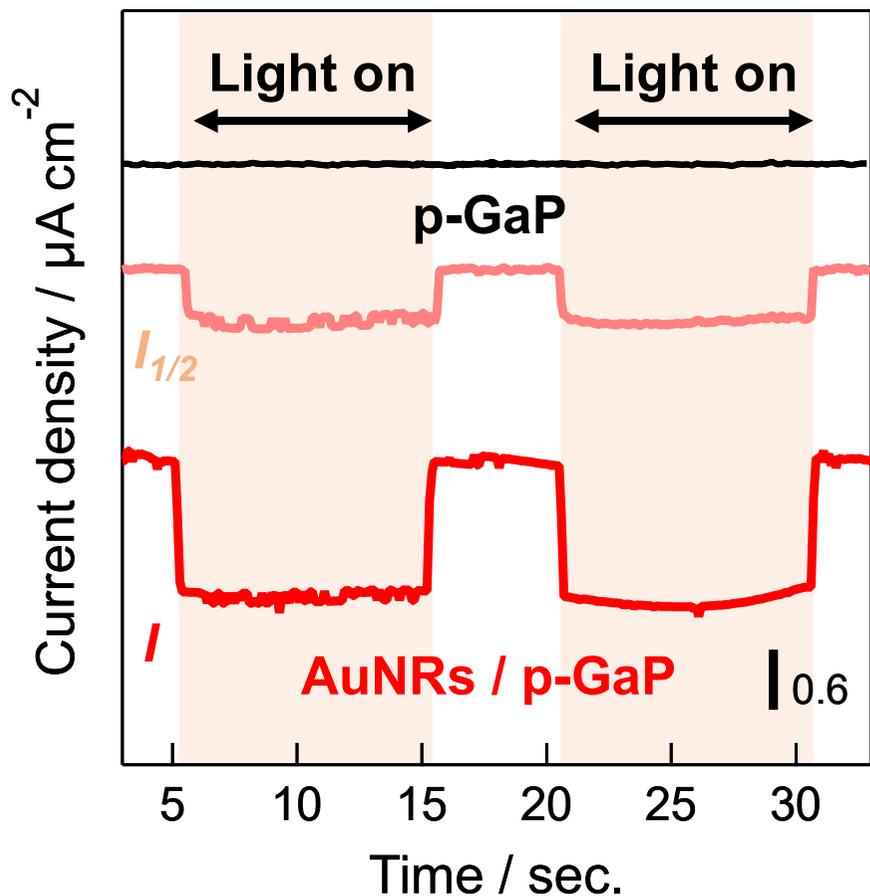
p-GaP上に担持させたAuNRsのSEM画像



AuNRs担持p-GaPの吸収スペクトル (破線：計算)

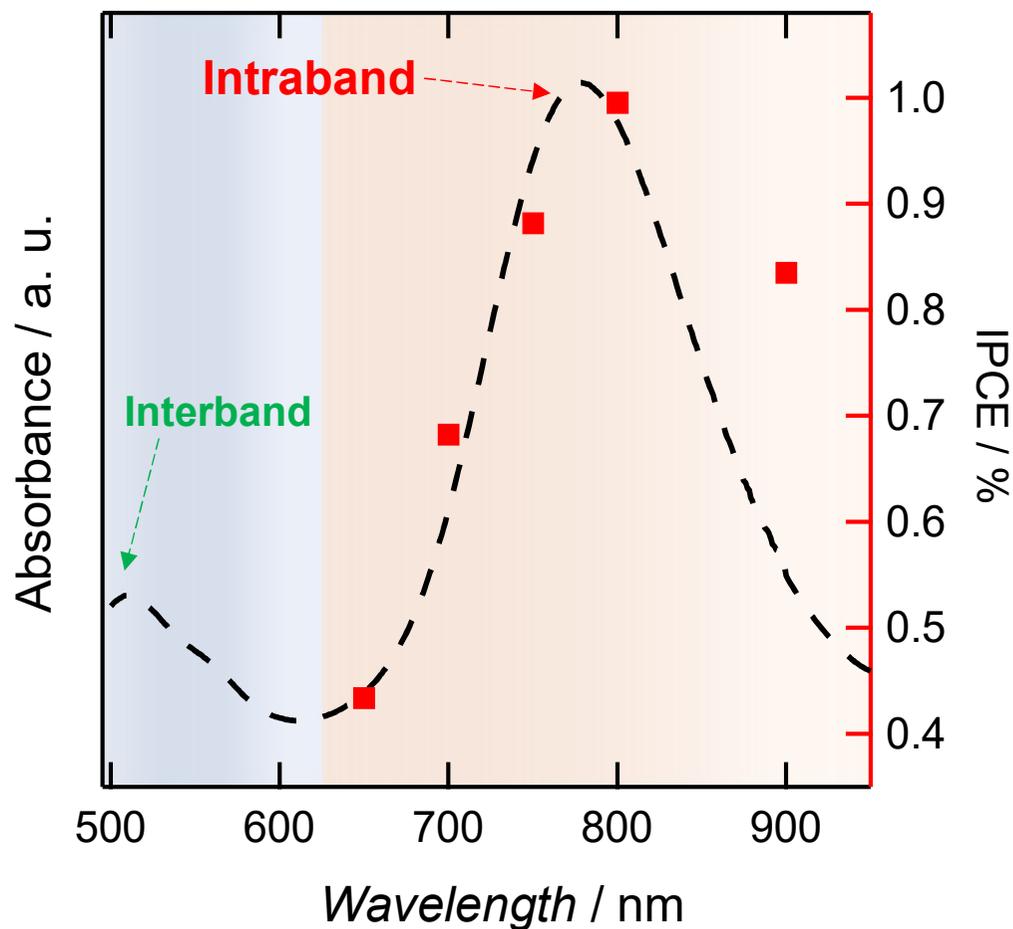


可視光照射下で取得した高電流測定 ($\lambda > 610\text{nm}$)



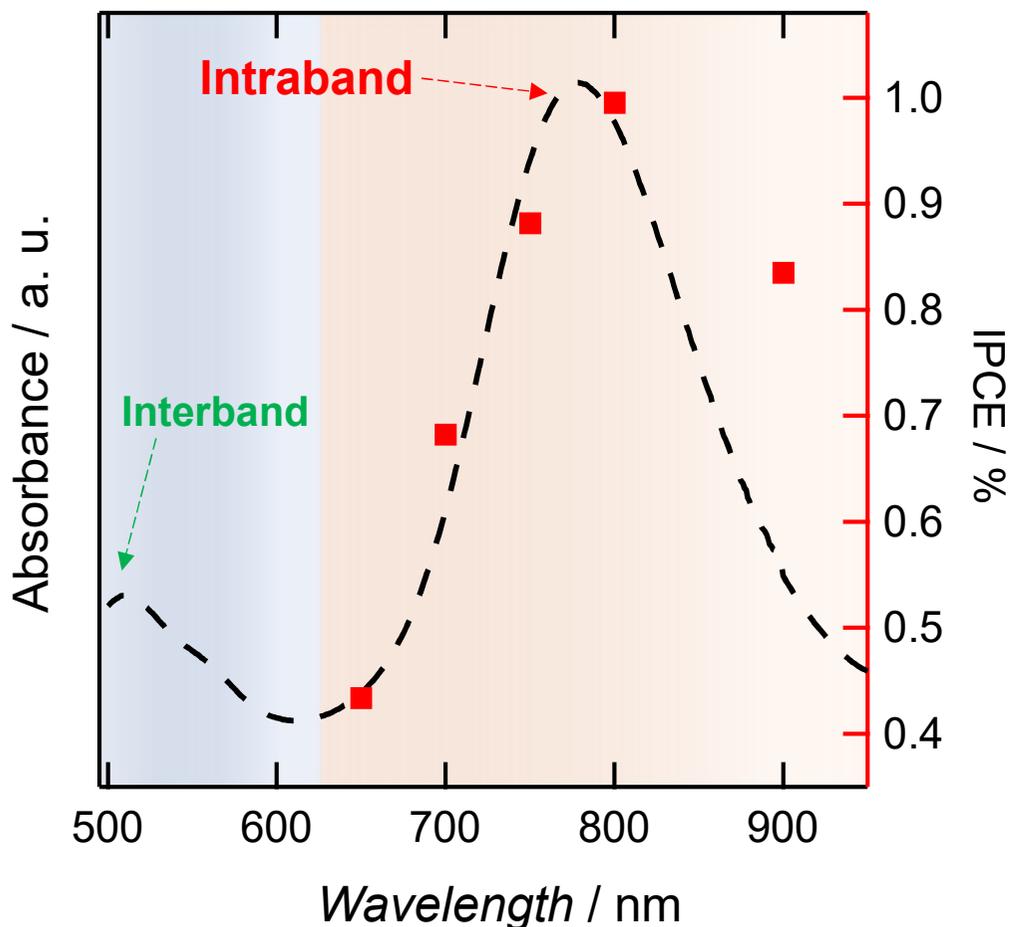
AuNRsの担持による光還元電流を観測

光電変換効率 (IPCE)

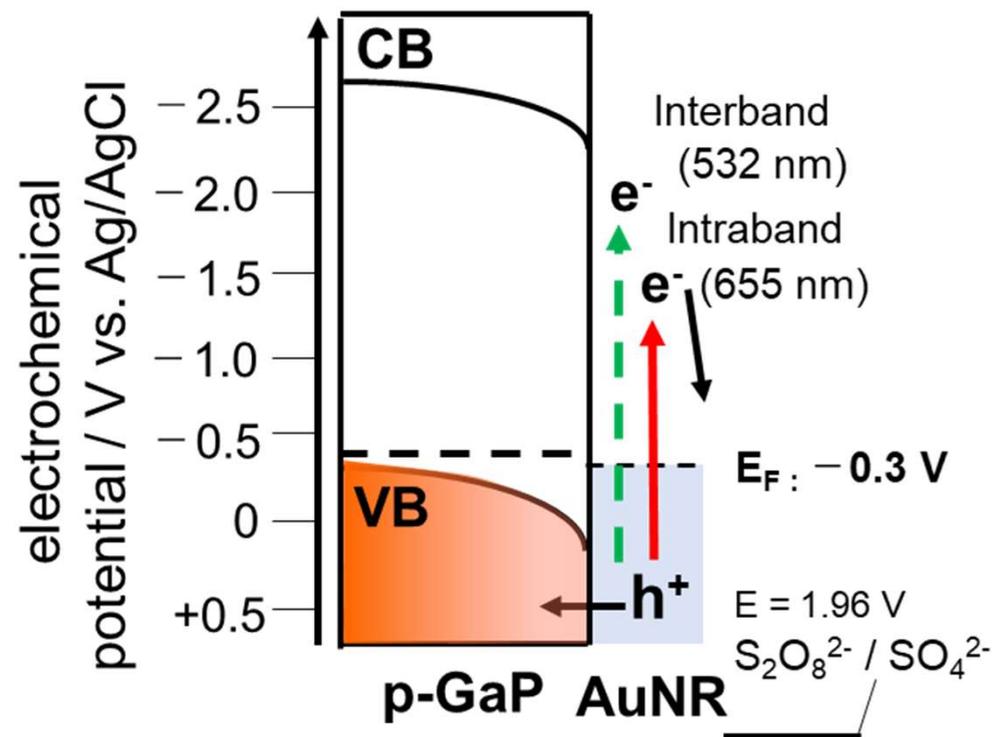


Auのバンド内遷移 (LSPR励起) が電荷移動に寄与していることを確認

光電変換効率 (IPCE)



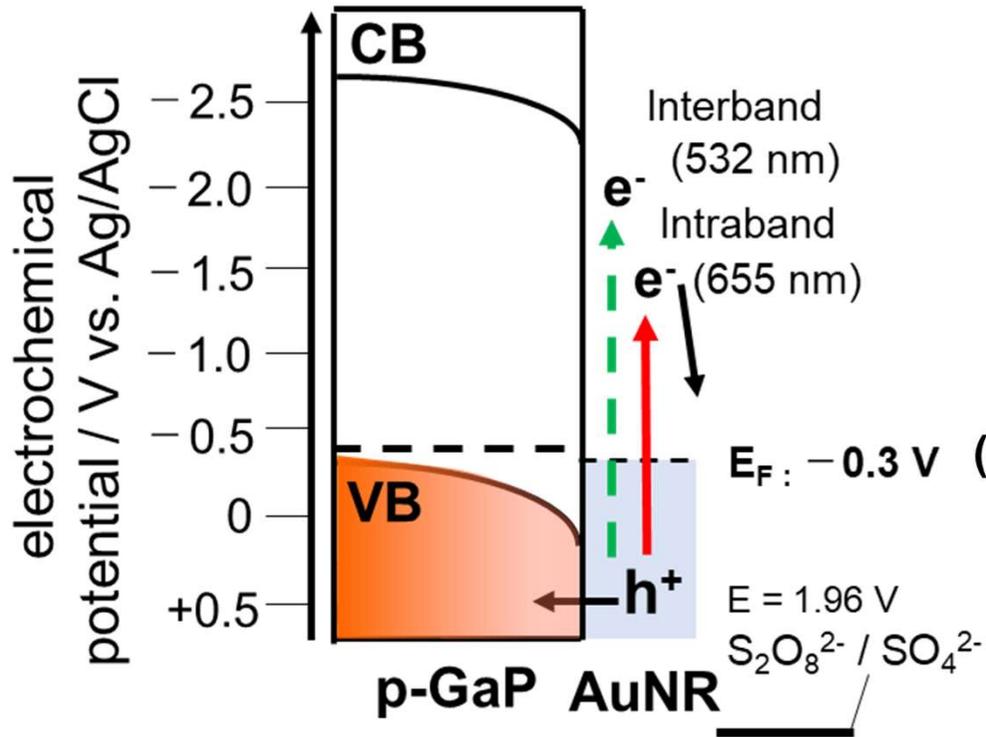
AuNR / p-GaP系における電荷移動過程の提案



$$\begin{aligned} \Phi_{Fb} &= 0.3 \text{ V} & \Phi_e &= \Phi_{fb} - 1.89 \\ & & &= -1.59 \text{ V} > -1.3 \text{ V} \\ hv &= 1.89 \text{ eV} & & (E^0 = \text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) \end{aligned}$$

金属イオンの光還元反応を波長により
制御可能

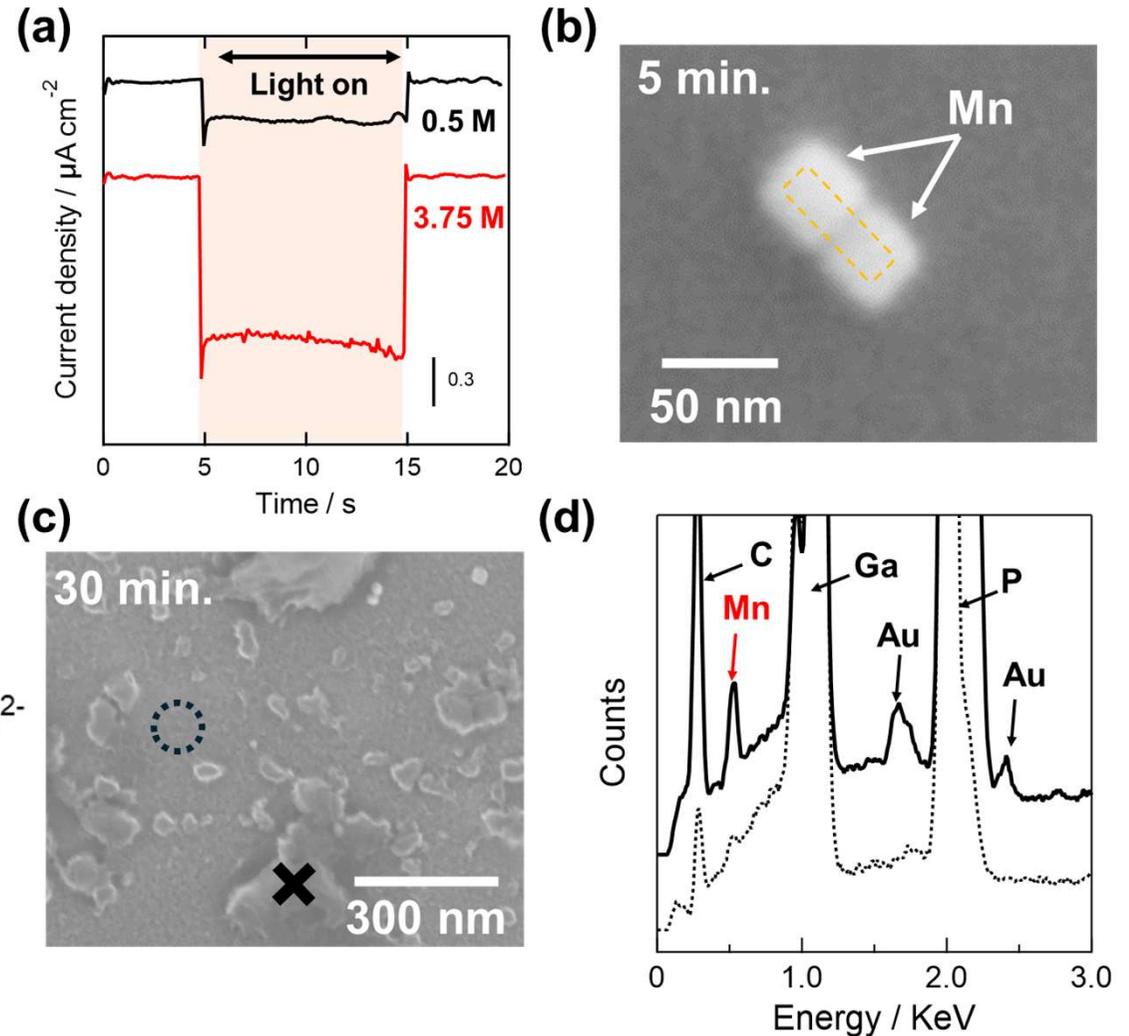
Energy diagram of AuNR / p-GaP system



$$\begin{aligned} \Phi_{\text{Fb}} &= 0.3 \text{ V} & \Phi_e &= \Phi_{\text{fb}} - 1.89 \\ & & &= -1.59 \text{ V} > -1.3 \text{ V} \\ h\nu &= 1.89 \text{ eV} & & (E^0 = \text{Mn}^{2+} / \text{Mn}) \end{aligned}$$

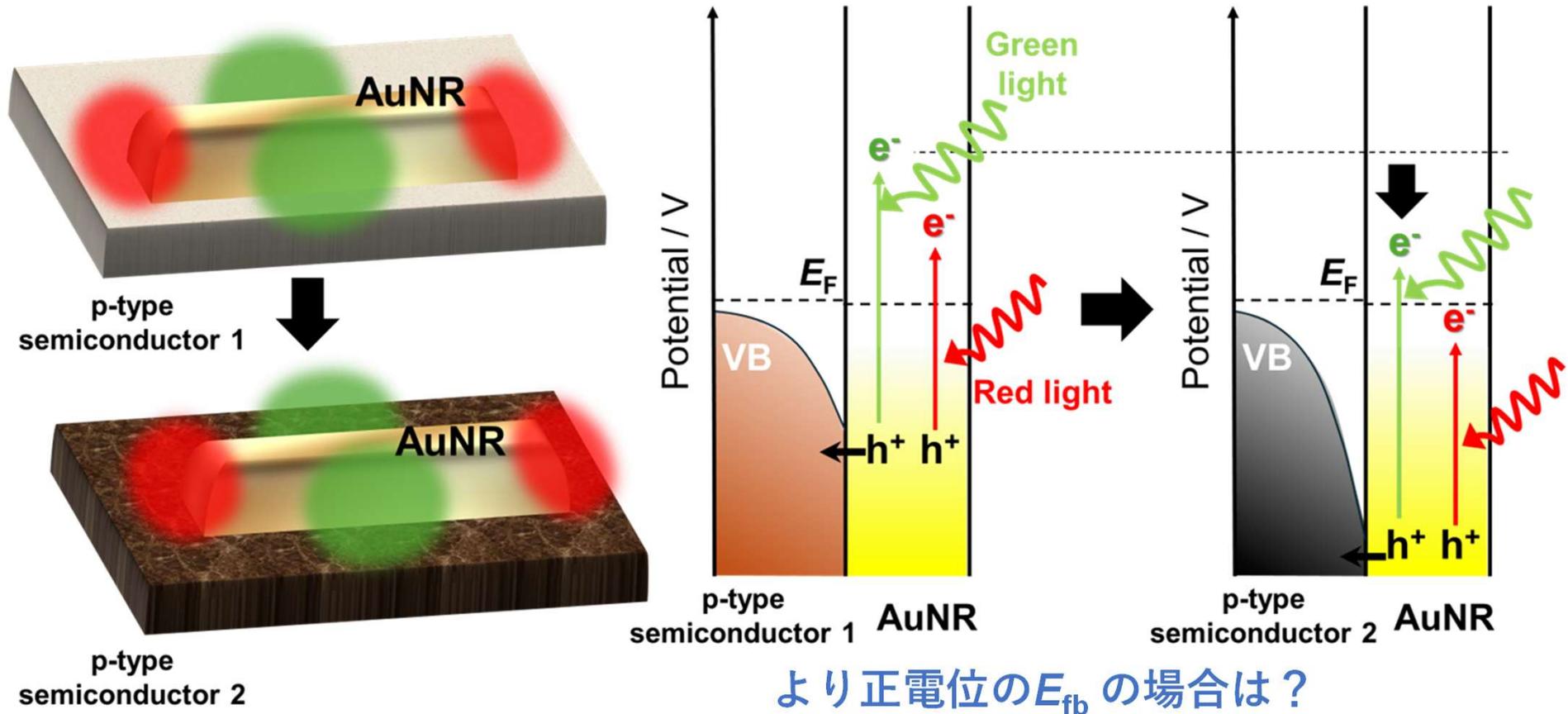
金属イオンの光還元反応を波長により制御可能

Mnの光還元析出反応



Mnの析出から励起電子の見積もりが妥当であることを確認！

Electrochemical potential of excited electrons



より正電位の E_{fb} の場合は？

- 正孔の移動:
p型半導体のフラットバンド電位

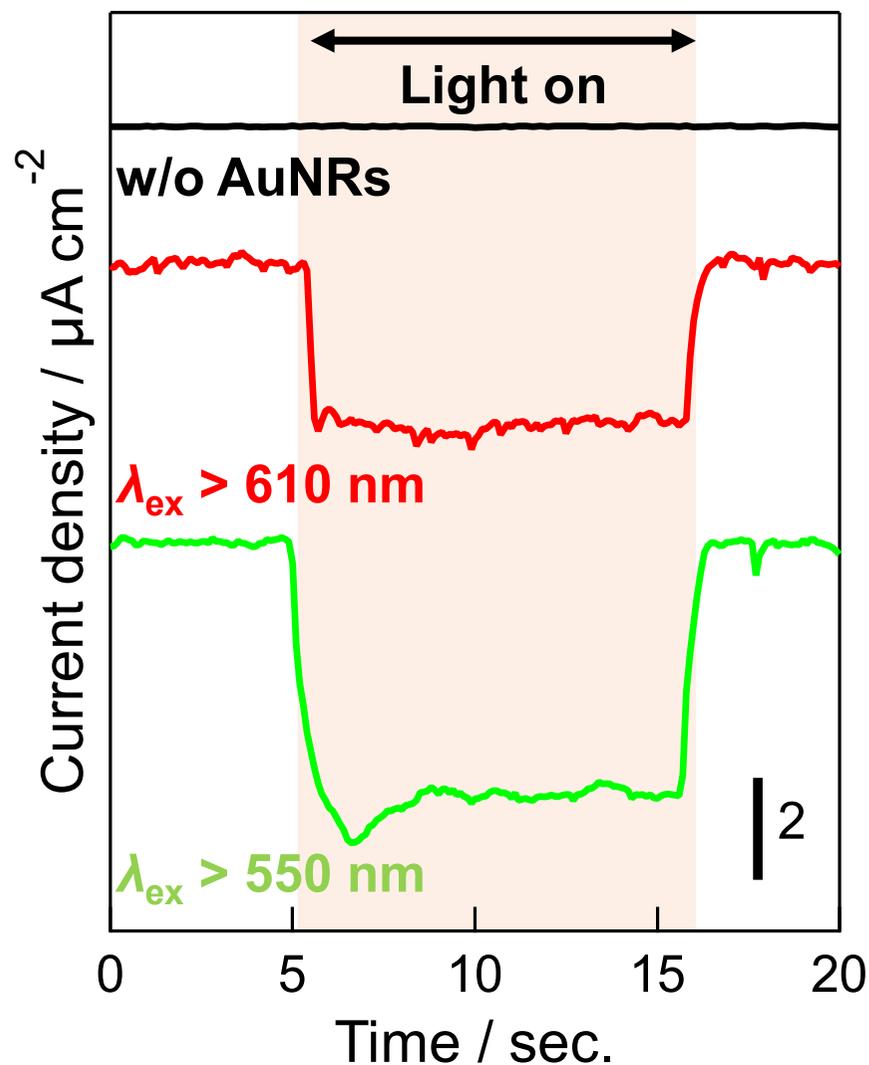
励起電子の電気化学電位：
担持する半導体のフラットバンド電位 (E_{fb}) に依存

➡ 同じ波長でも励起電子は正電位側にシフトするはず

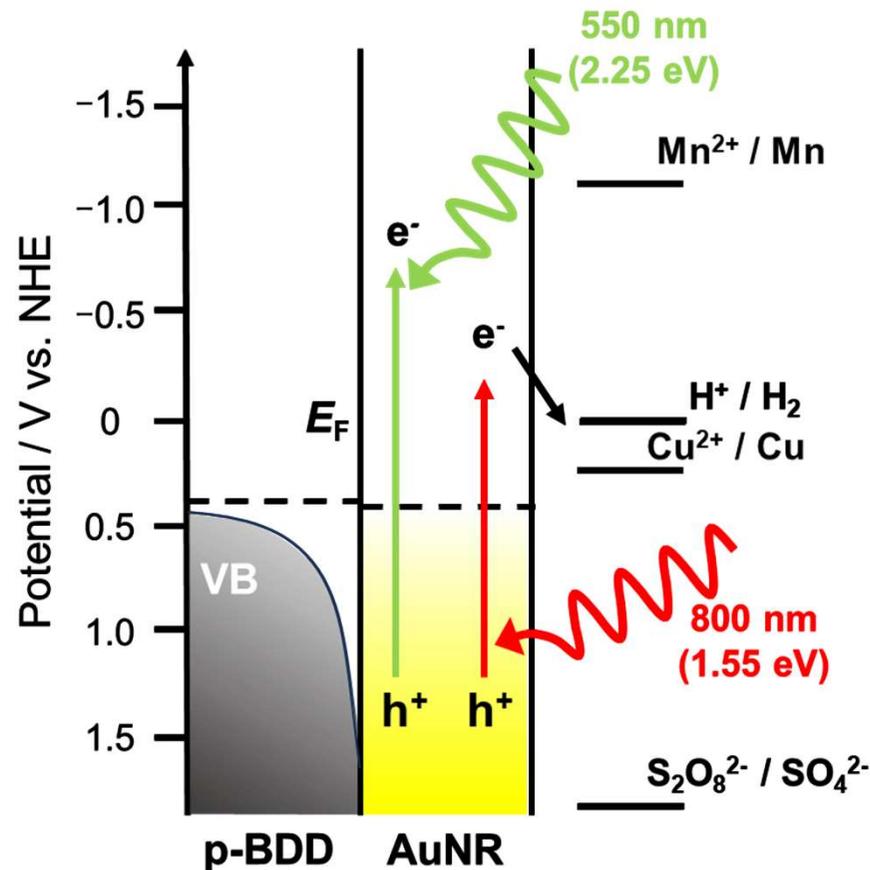
- より正電位のフラットバンド電位をもつ p型半導体: ボロンドープダイヤモンド (p-BDD)

AuNR / p-BDDを用いた光電流測定

可視光照射下での光還元電流を観測

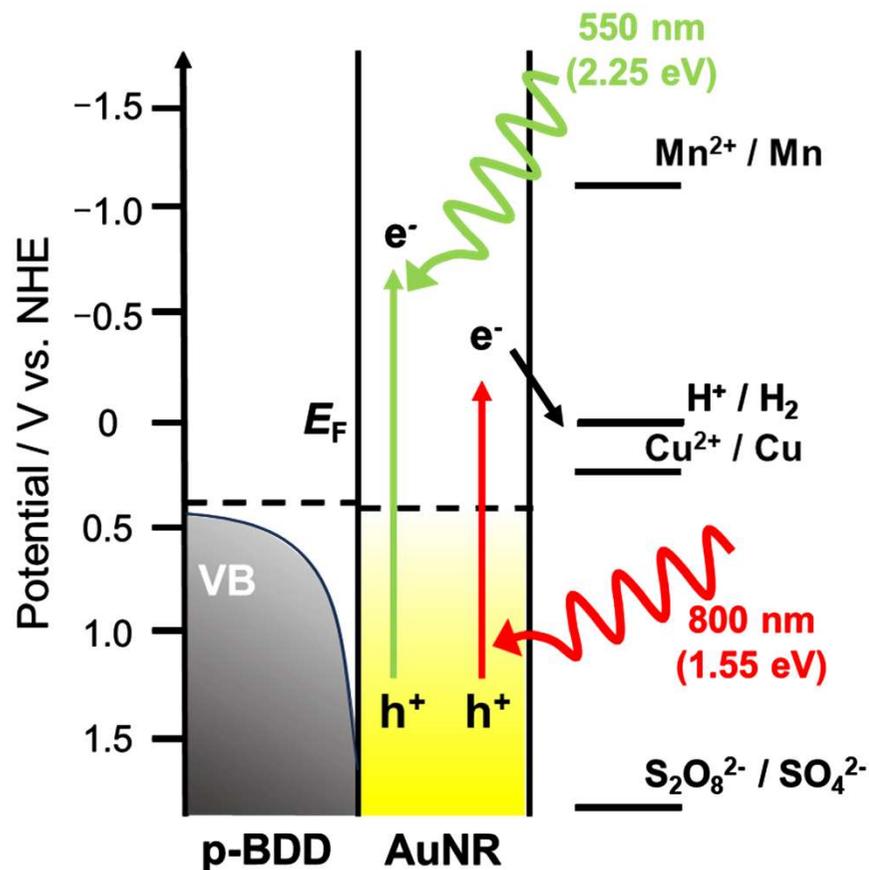


AuNR / p-BDD系における電荷移動過程

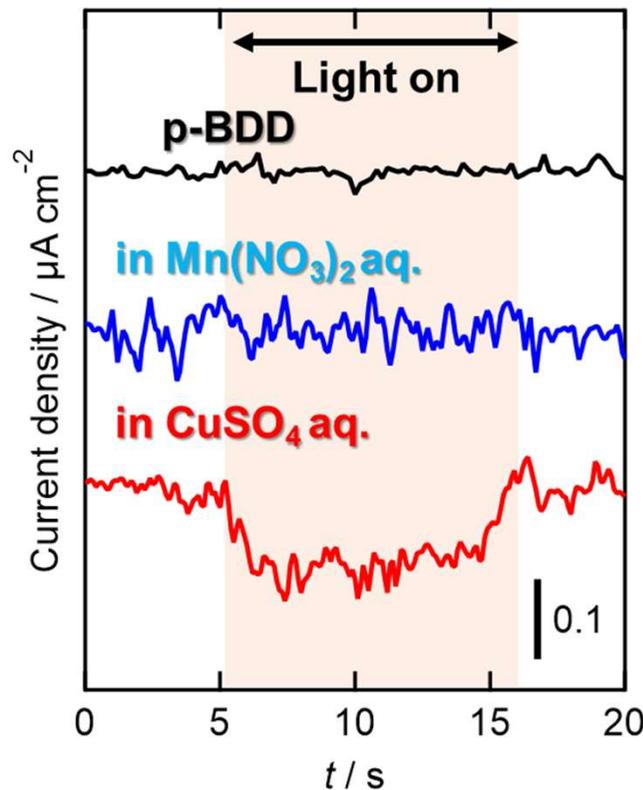


- p-BDDでも光カソード電極として機能することを確認
- 電気化学電位の違いにより光還元反応を誘起可能な金属種が異なる

AuNR / p-BDD系における電荷移動過程

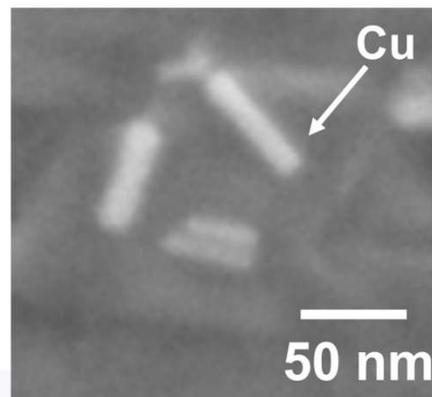


可視光 ($\lambda > 510$ nm) 照射下での光金属還元析出



CuSO₄ aq. の条件のみ光還元電流を観測

- p-BDDでも光カソード電極として機能することを確認
- 電気化学電位の違いにより光還元反応を誘起可能な金属種が異なる

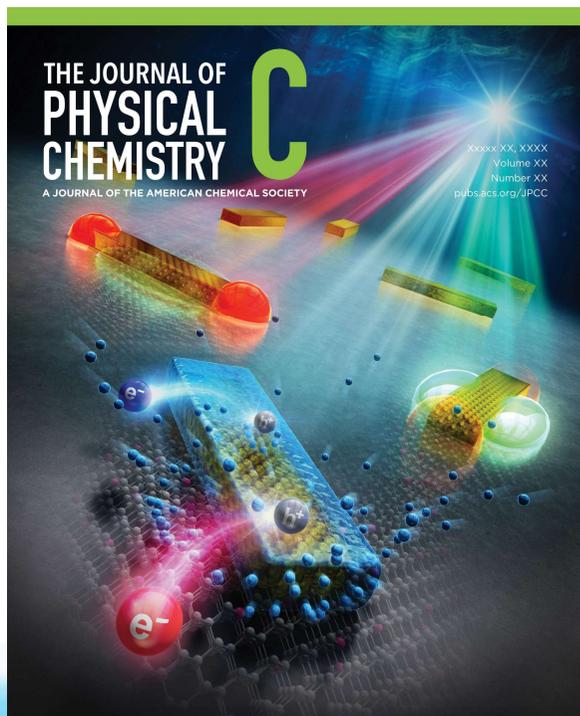


AuNRsの周りにCuの析出も確認

提案する電荷移動過程の正当性を確認

- 多色応答構造を用いて多色応答プラズモニック光カソード電極の提案に成功
- 励起電子の絶対電気化学電位の定量情報を含む電荷移動過程の提案に成功
- 波長と担持基板という因子により反応スイッチング技術が期待される

Y. Tajiri and H. Minamimoto* *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2024, 128(30), 12339. (supplementary cover)



Acknowledgement



田尻悠人君

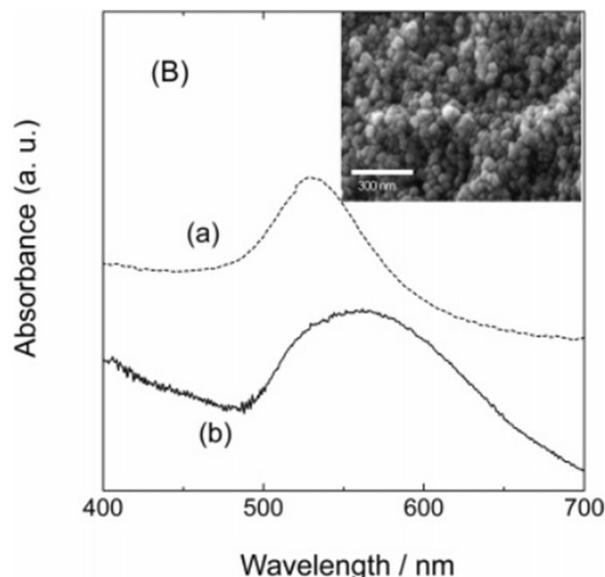
(2024年度神戸大修士卒)

■発表項目

1. 研究背景・目的
2. プラズモン誘起電荷移動反応における反応活性種の電気化学電位の解明
3. 液相プロセスによる複合膜調製手法の確立
4. 総括

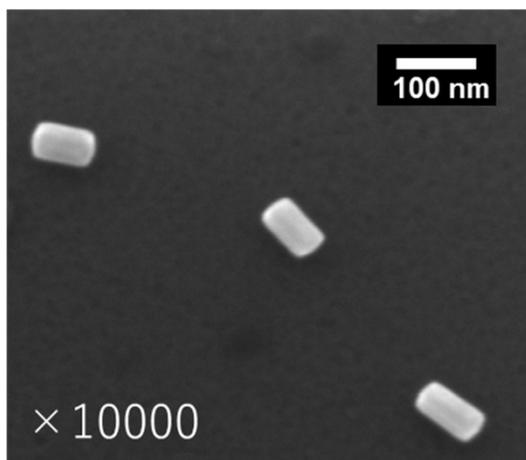
プラズモニック光電変換電極の一般的な作製手法

半導体の表面に金属ナノ構造を作製する



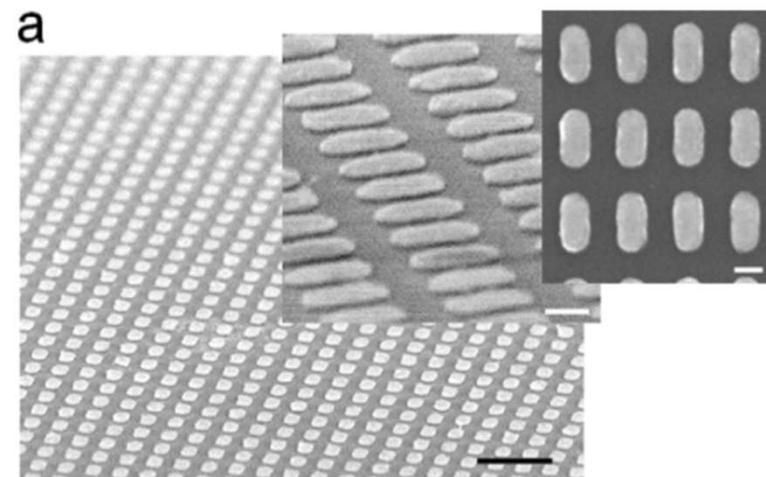
T. Tatsuma et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(20), 7632.

触媒プロセスによる光析出



H. Minamimoto et al., *J. Phys. Chem. C*, **2024**, 128(30), 12339

化学合成した金属ナノ構造の分散担持



H. Misawa et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010** 1, 2031

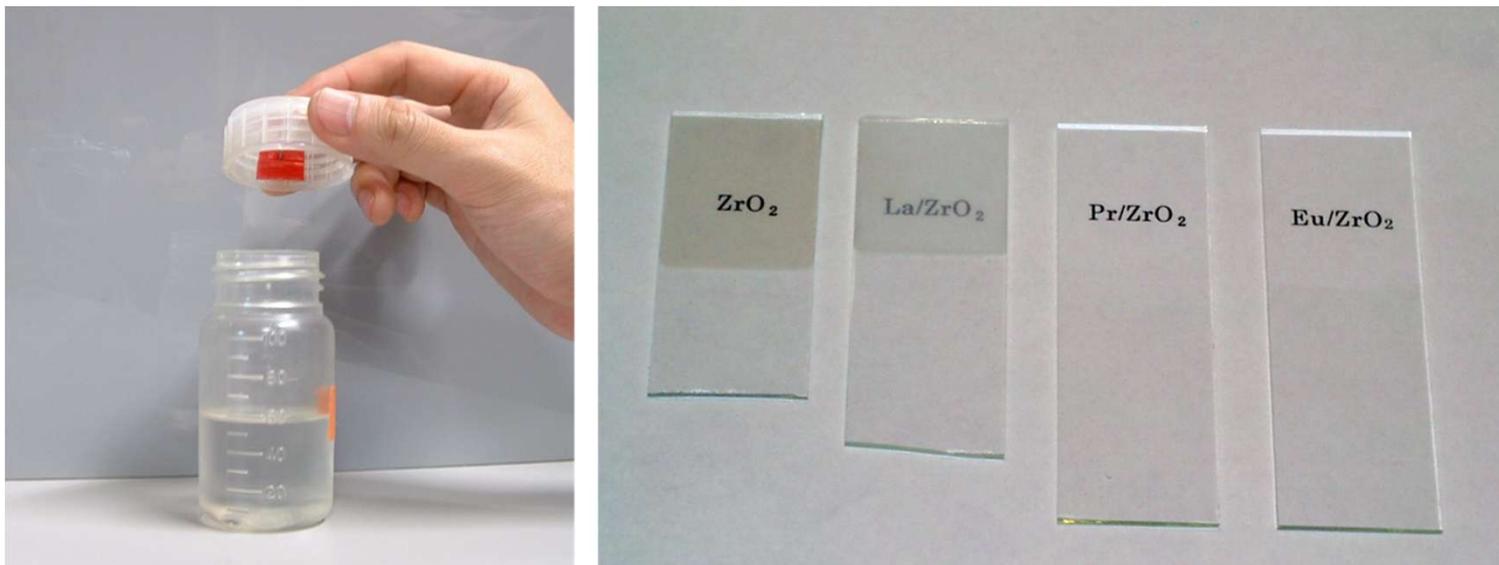
電子線リソグラフィー等の半導体プロセス

複雑な工程や高価な装置を有するが、制御性は低い

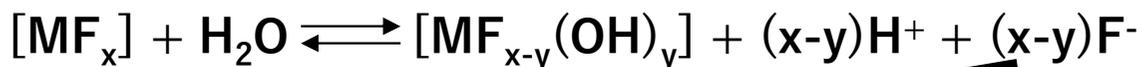


より簡便で制御性・再現性が高い手法はないか？

液相析出法（LPD法）を利用した電極開発

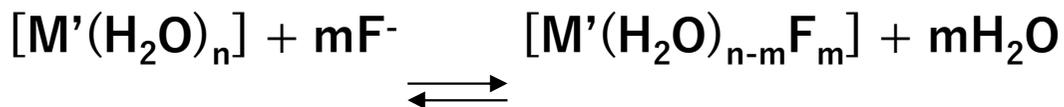


金属フッ化物平衡反応



F⁻消費反応

F⁻消費



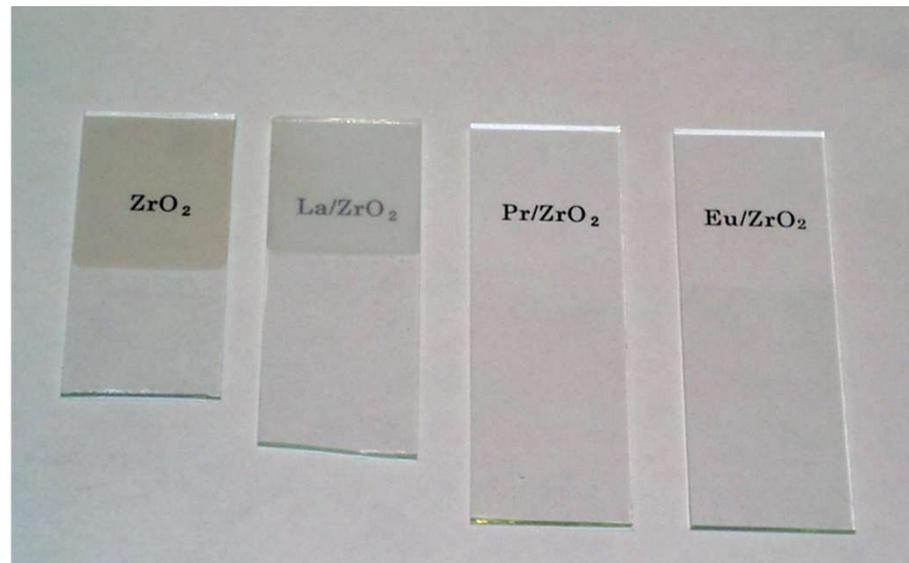
金属フッ化物錯体

安定度定数: $b = \frac{[MF_x]}{[M][F]^x}$

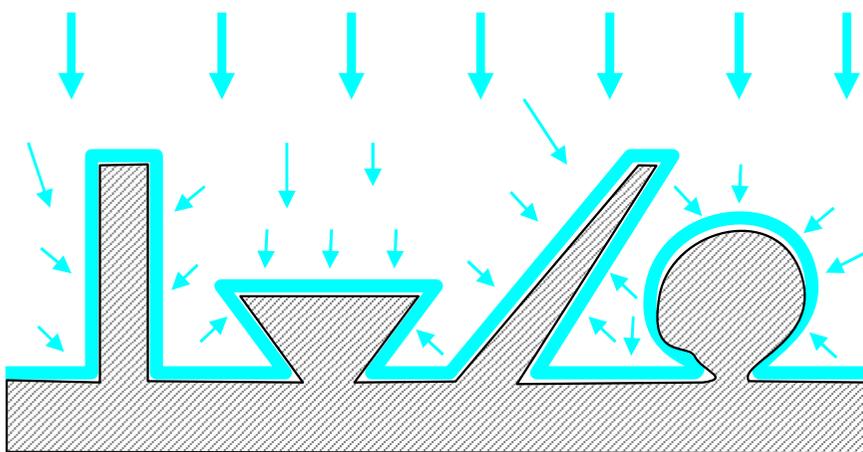
Mizuhata et al., *Electrochemistry*, 2013, 81, 702



液相析出法（LPD法）を利用した電極開発

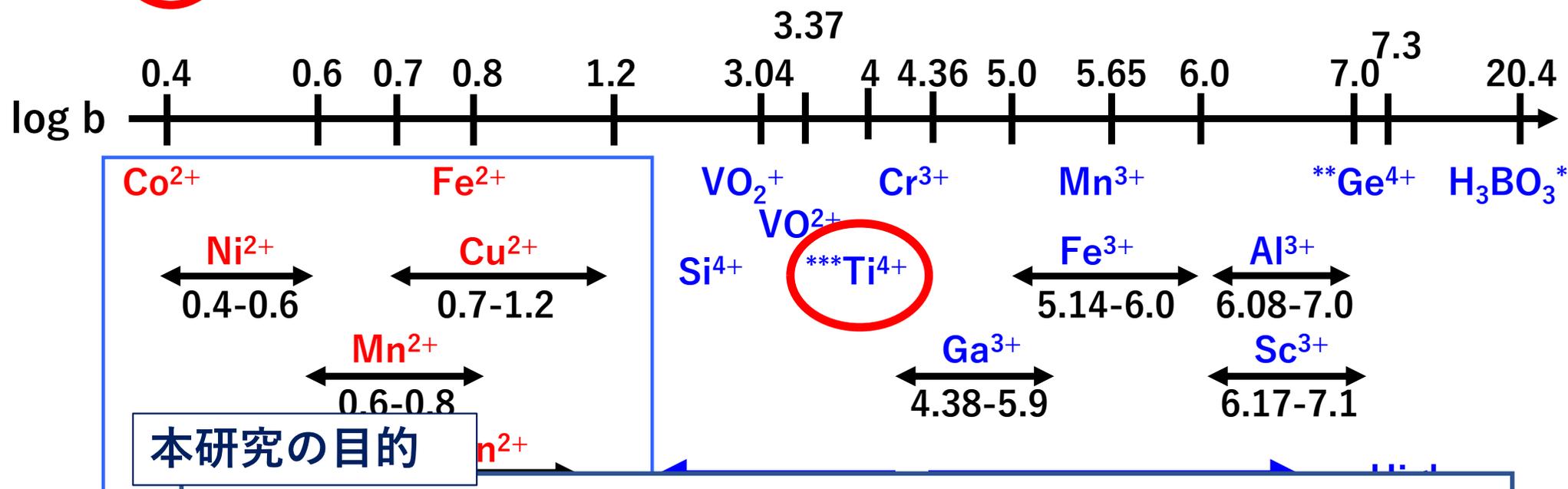
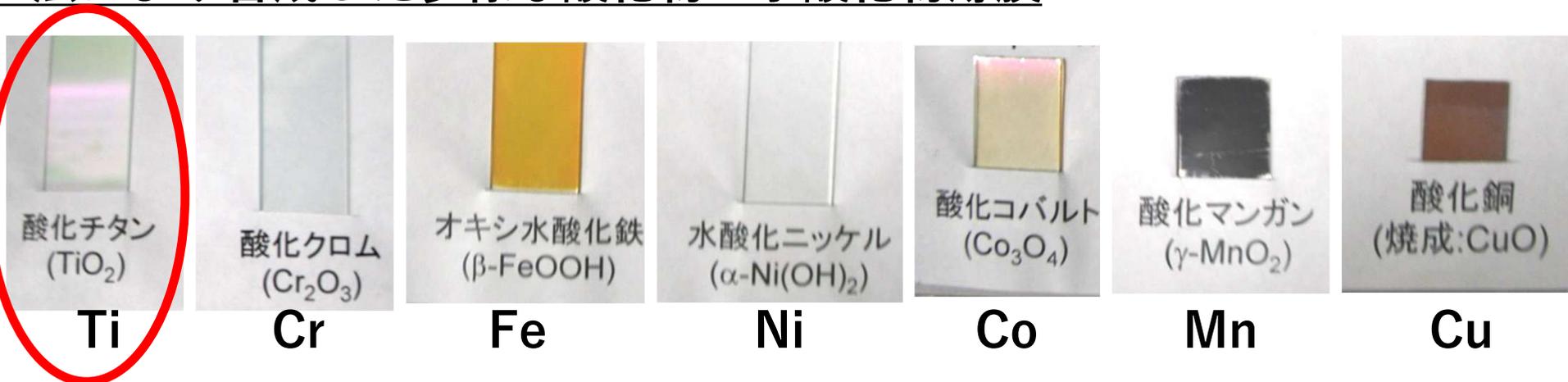


LPD法の利点

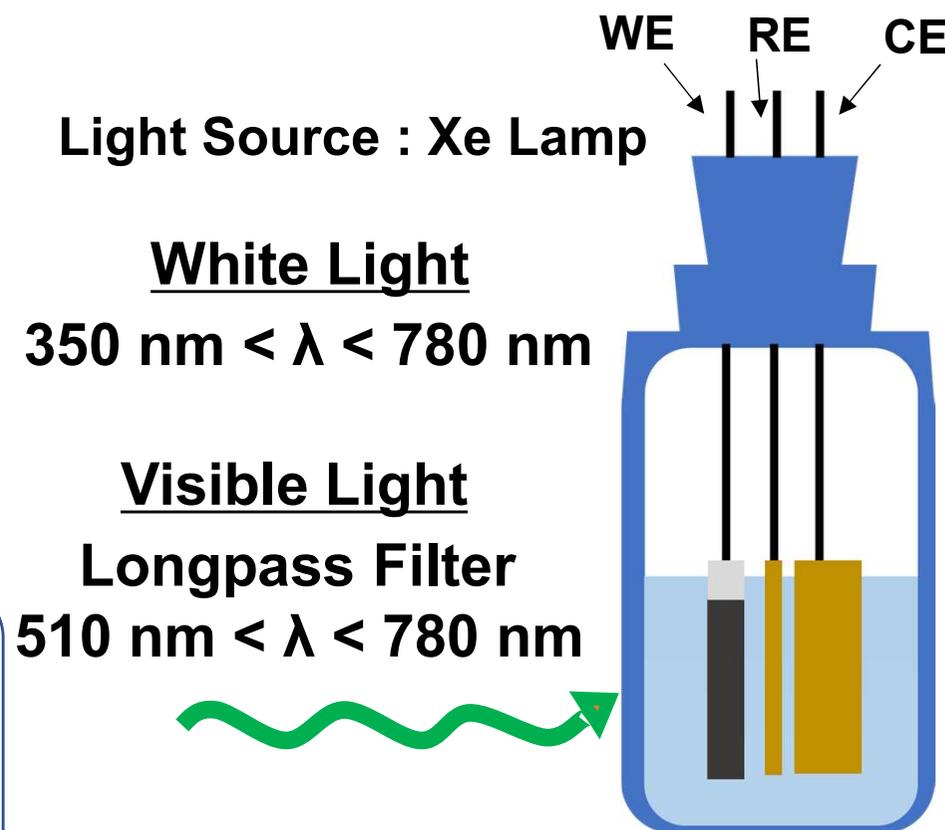
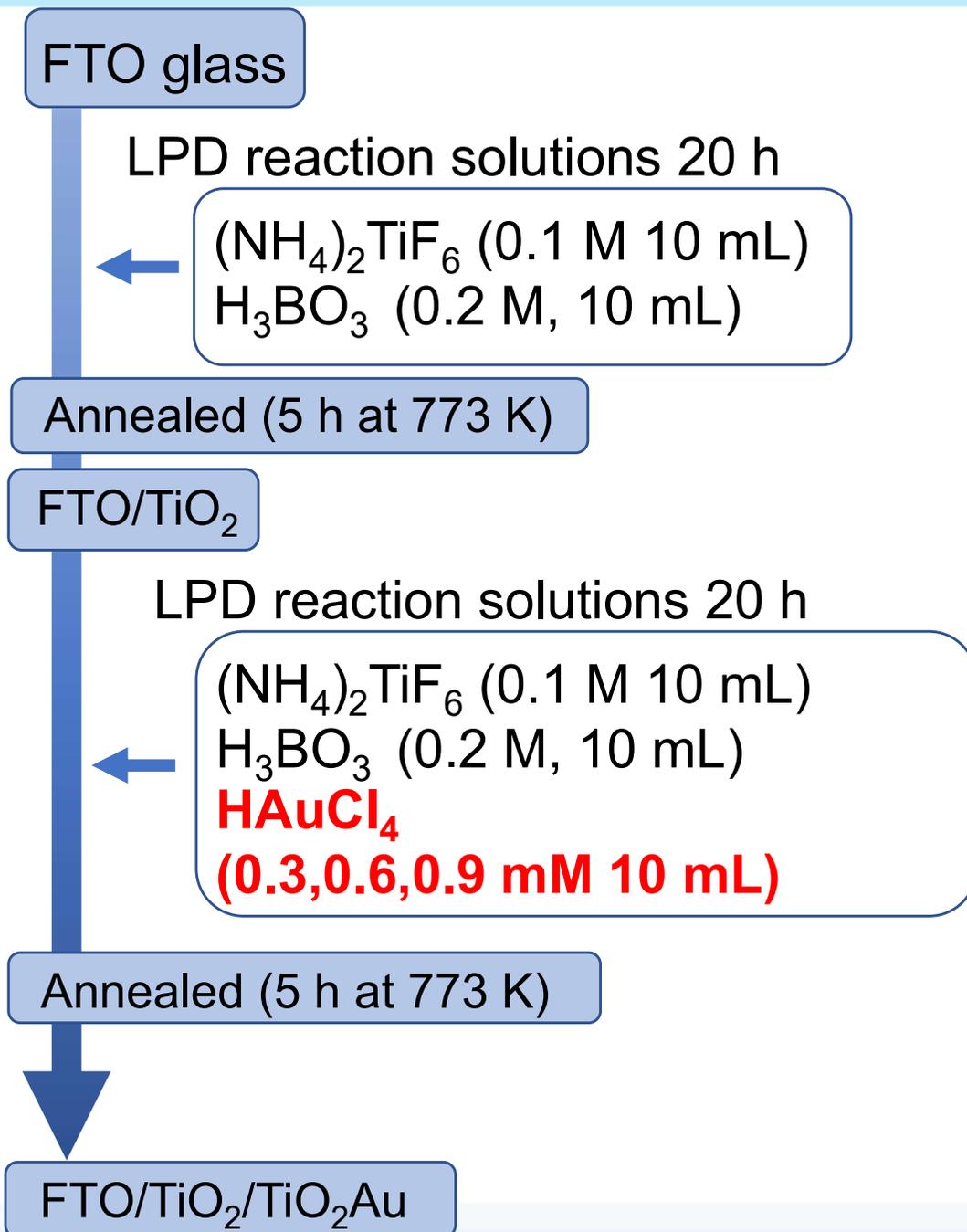


- 合成の操作が容易
- 低エネルギー反応であり、反応槽も廉価ですむ
- 薄膜組成を容易にコントロール可能
– 多層膜 / 傾斜組成膜 / 複合薄膜
- 大面積・複雑な界面形状においても薄膜形成が可能。
- 高い結晶性と再現性を担保可能

LPD法により合成した多様な酸化物・水酸化物薄膜



- Low
- LPD法を用いたAuナノ粒子を含有させたTiO₂薄膜の合成手法の確立
 - プラズモニック光電変換系として利用可能か



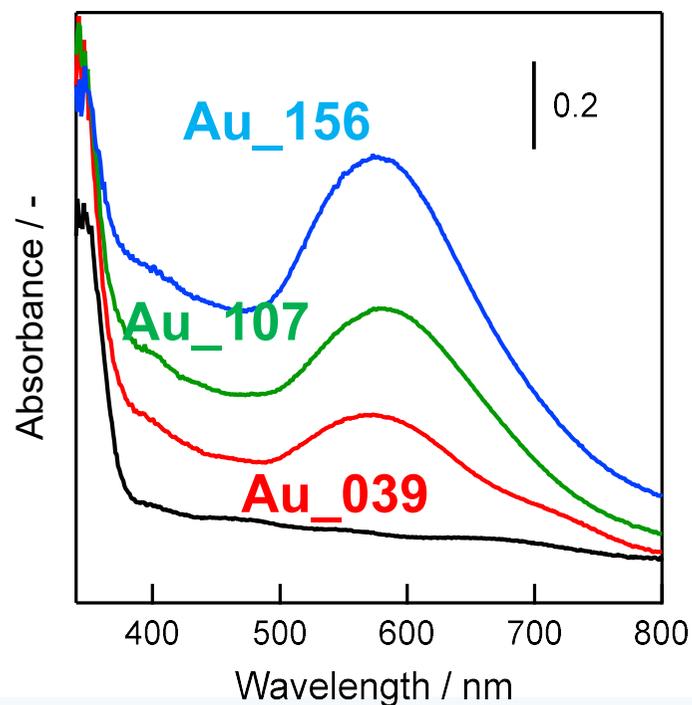
RE : Ag / AgCl
 CE : Pt
 WE : FTO/TiO₂/TiO₂Au
 Solvent : 0.5 M Na₂SO₄

反応浴中のAuイオンの濃度を変化させて合成したTiO₂薄膜

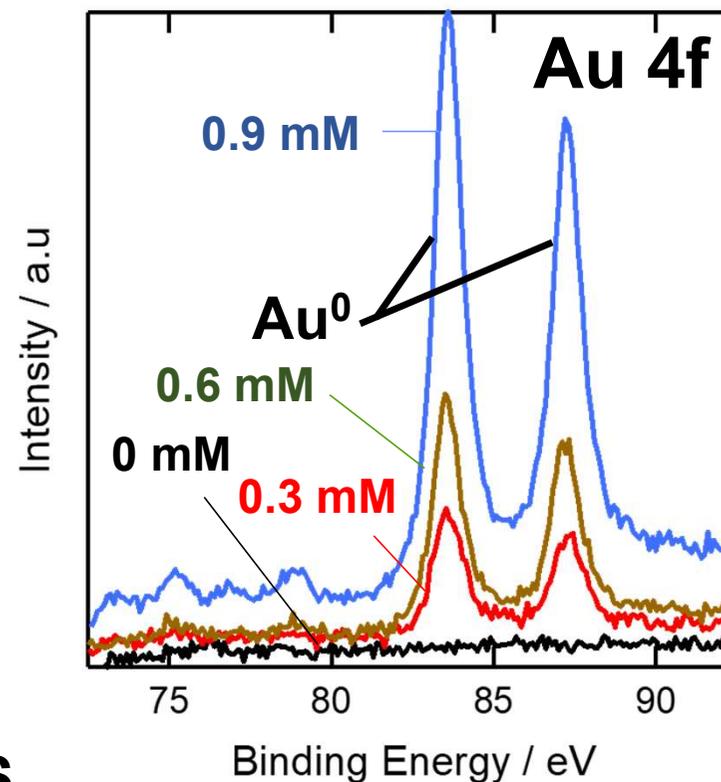


0 mM 0.3 mM 0.6 mM 0.9 mM

各基板の吸収スペクトル



XPスペクトル



ICP-OES

HAuCl ₄	Au in TiO ₂	denotes TiO ₂
0 mM	0 ppm	
0.3 mM	0.39 ppm	Au_039
0.6 mM	1.07 ppm	Au_107
0.9 mM	1.56 ppm	Au_156

反応浴中のAuイオンの濃度を変化させて合成したTiO₂薄膜



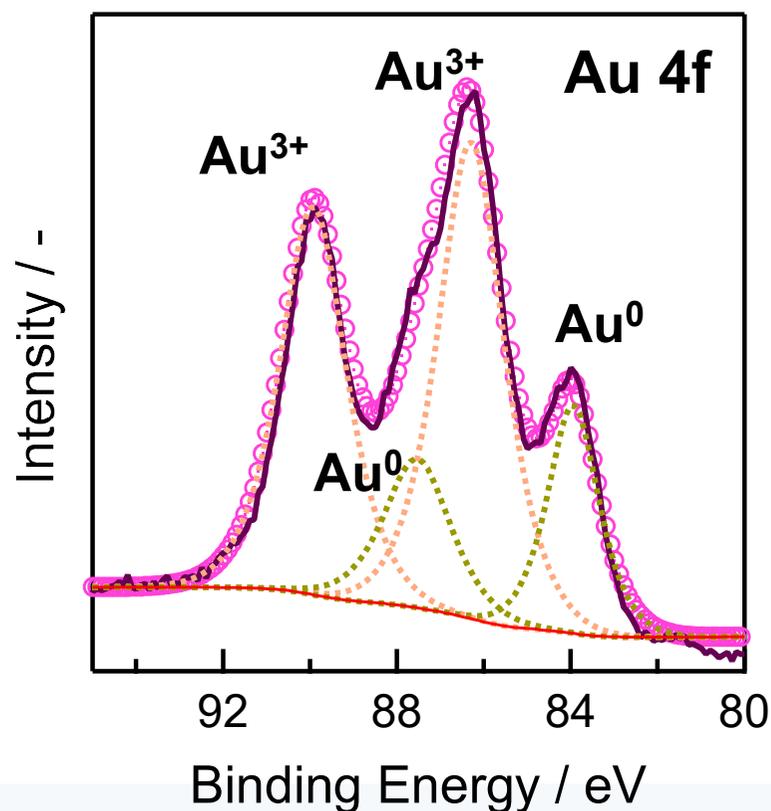
as-dep.
(ポストアニール前)

0.3 mM

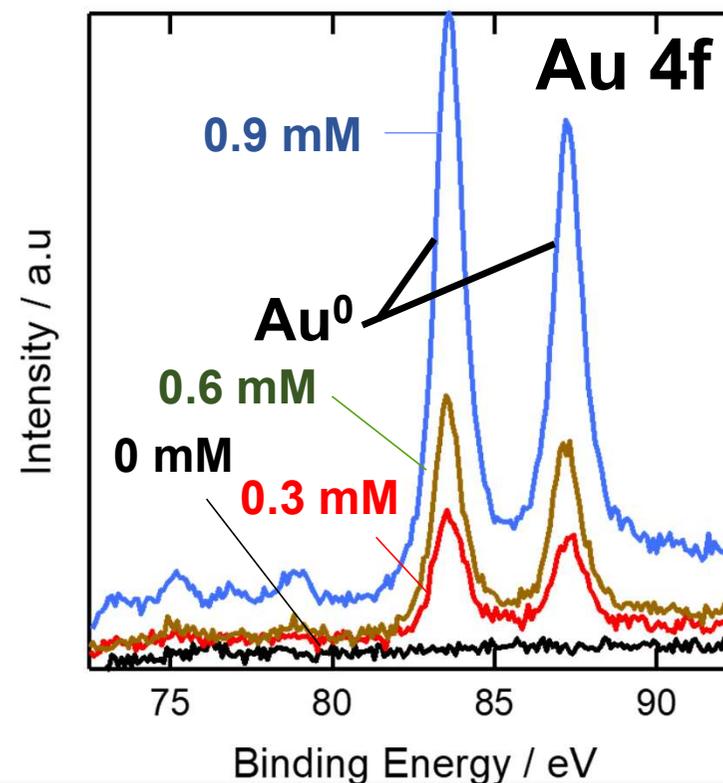
0.6 mM

0.9 mM

XPスペクトル



annealing



✓ TiO₂薄膜とAuの複合化を達成

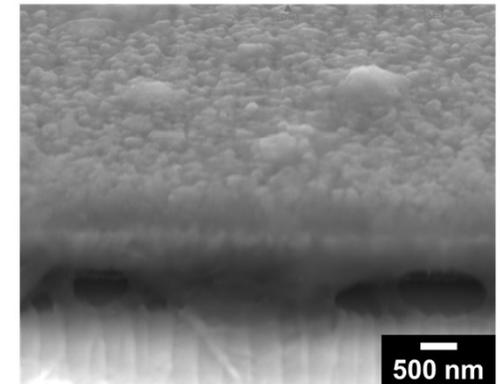
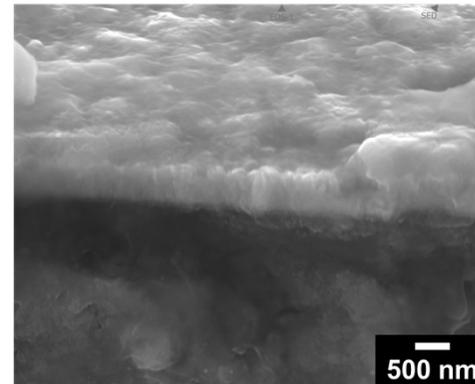
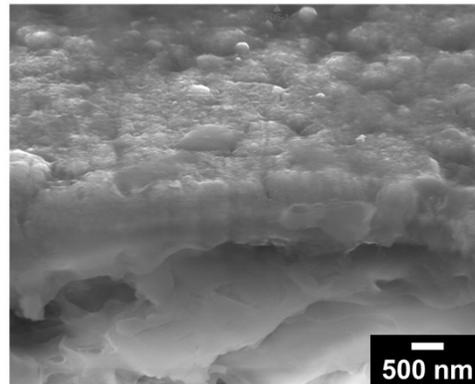
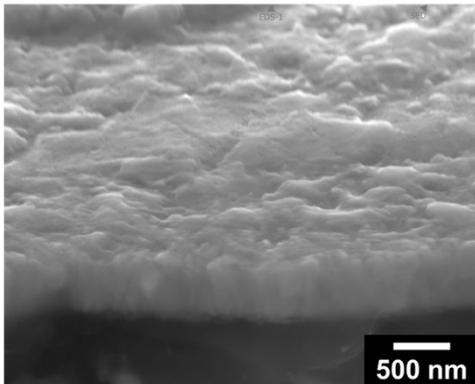
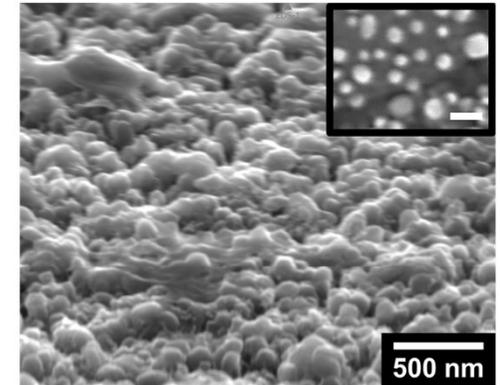
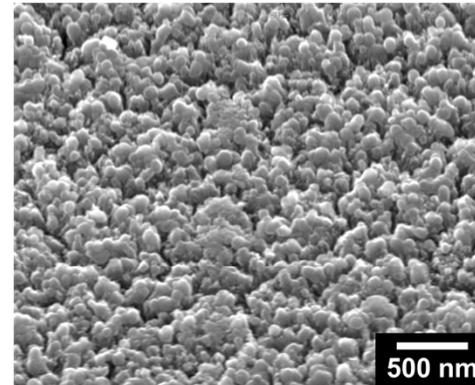
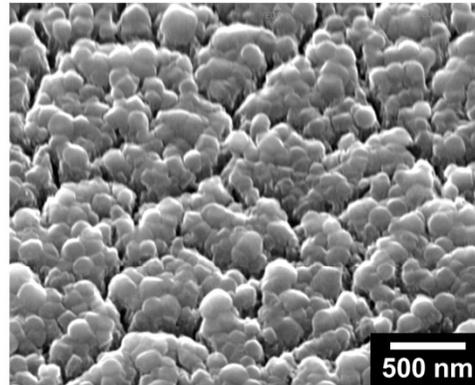
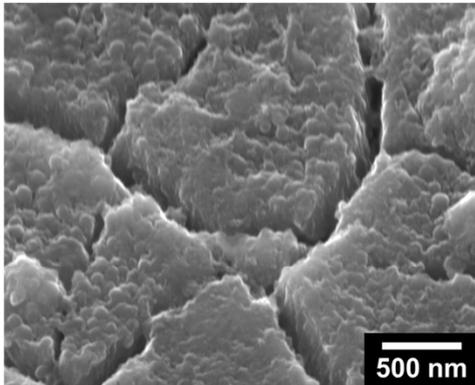
反応浴中のAuイオンの濃度を変化させて合成したTiO₂薄膜

TiO₂

Au_039

Au_107

Au_156

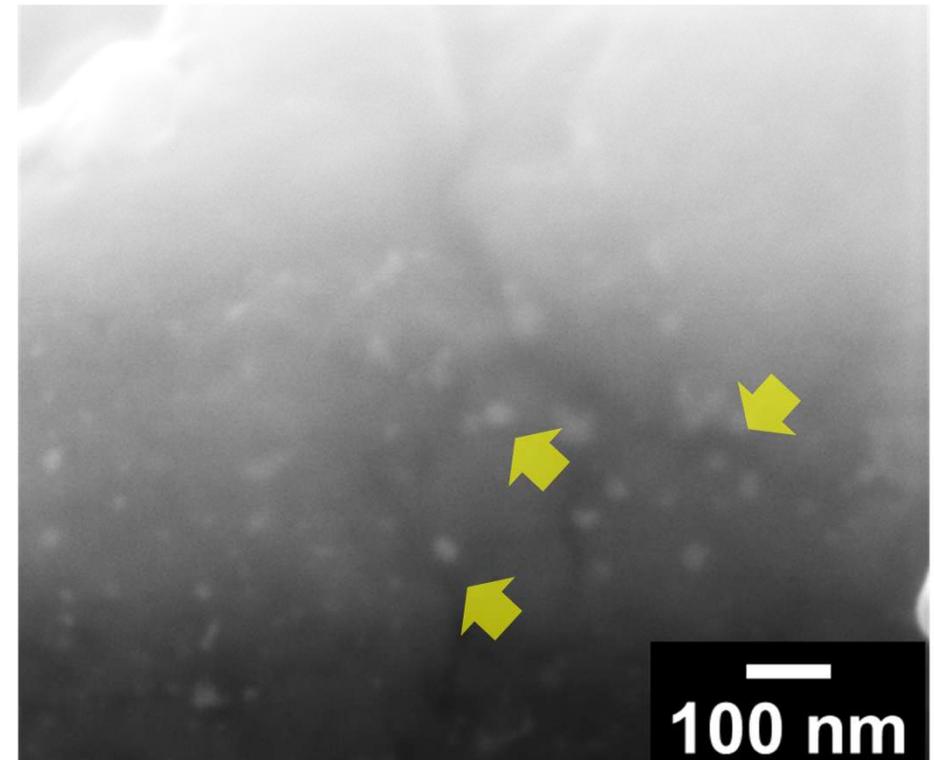
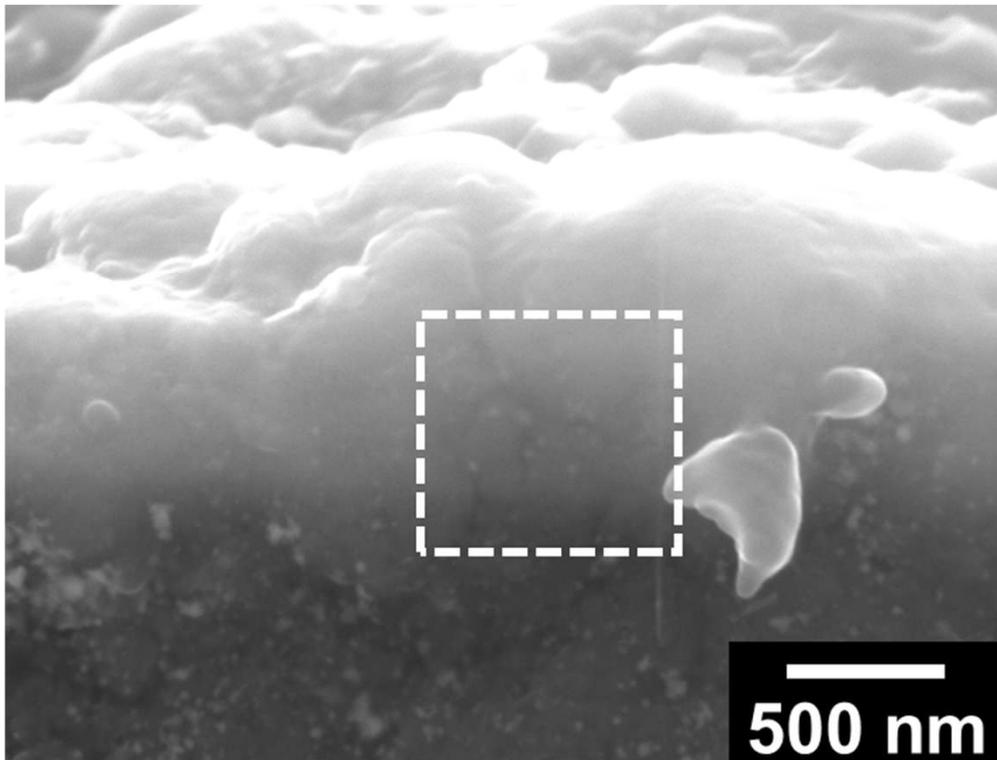


✓ 薄膜形成を確認

⇒ 膜厚: ~500 nm

*AuNPsの平均粒径: ~20 nm

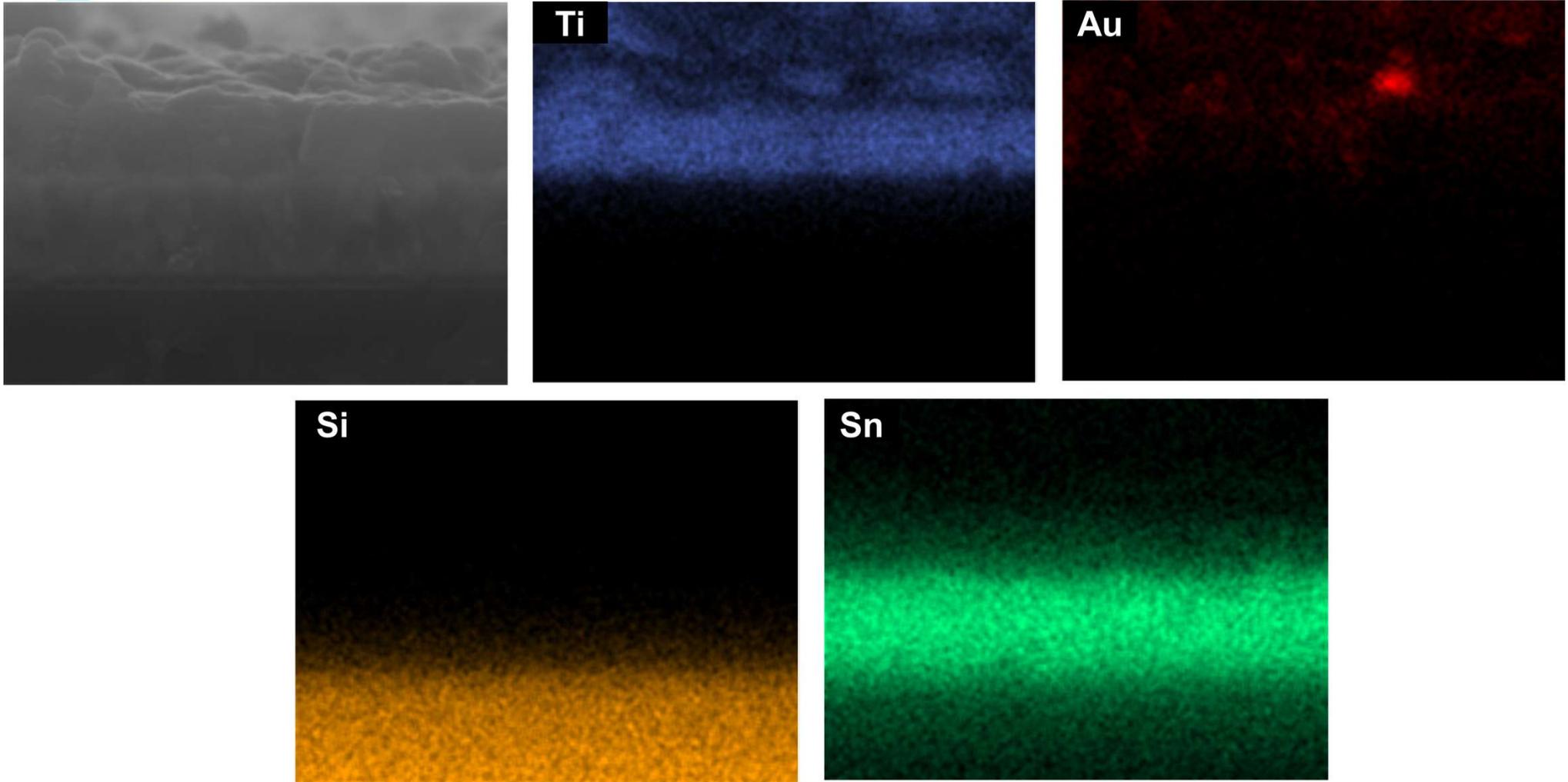
反応浴中のAuイオンの濃度を変化させて合成したTiO₂薄膜



⇒ TiO₂薄膜の表面と薄膜中への担持を確認

反応浴中のAuイオンの濃度を変化させて合成したTiO₂薄膜

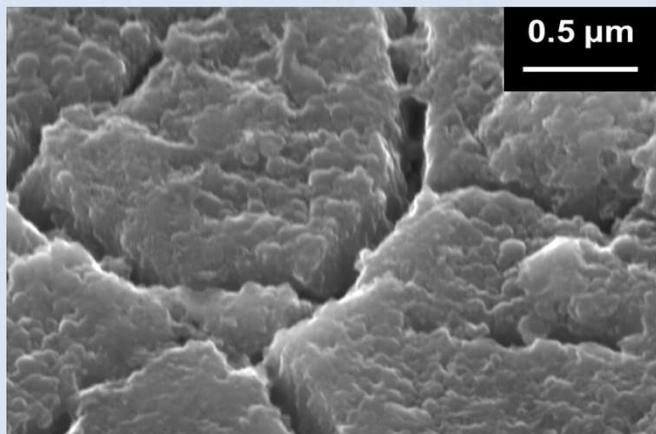
Au_156



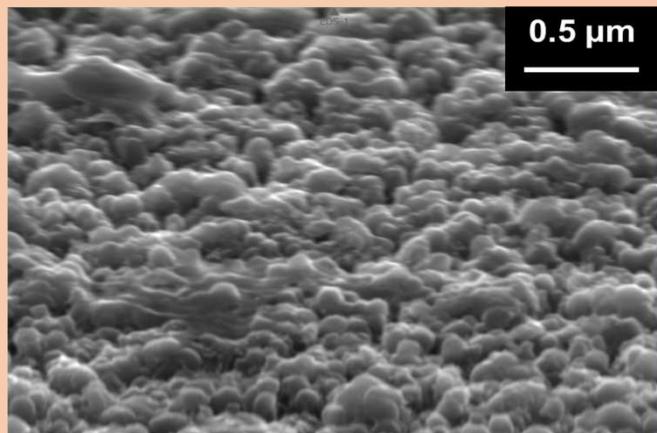
⇒ TiO₂薄膜の表面と薄膜中への担持を確認

SEM 画像

TiO₂

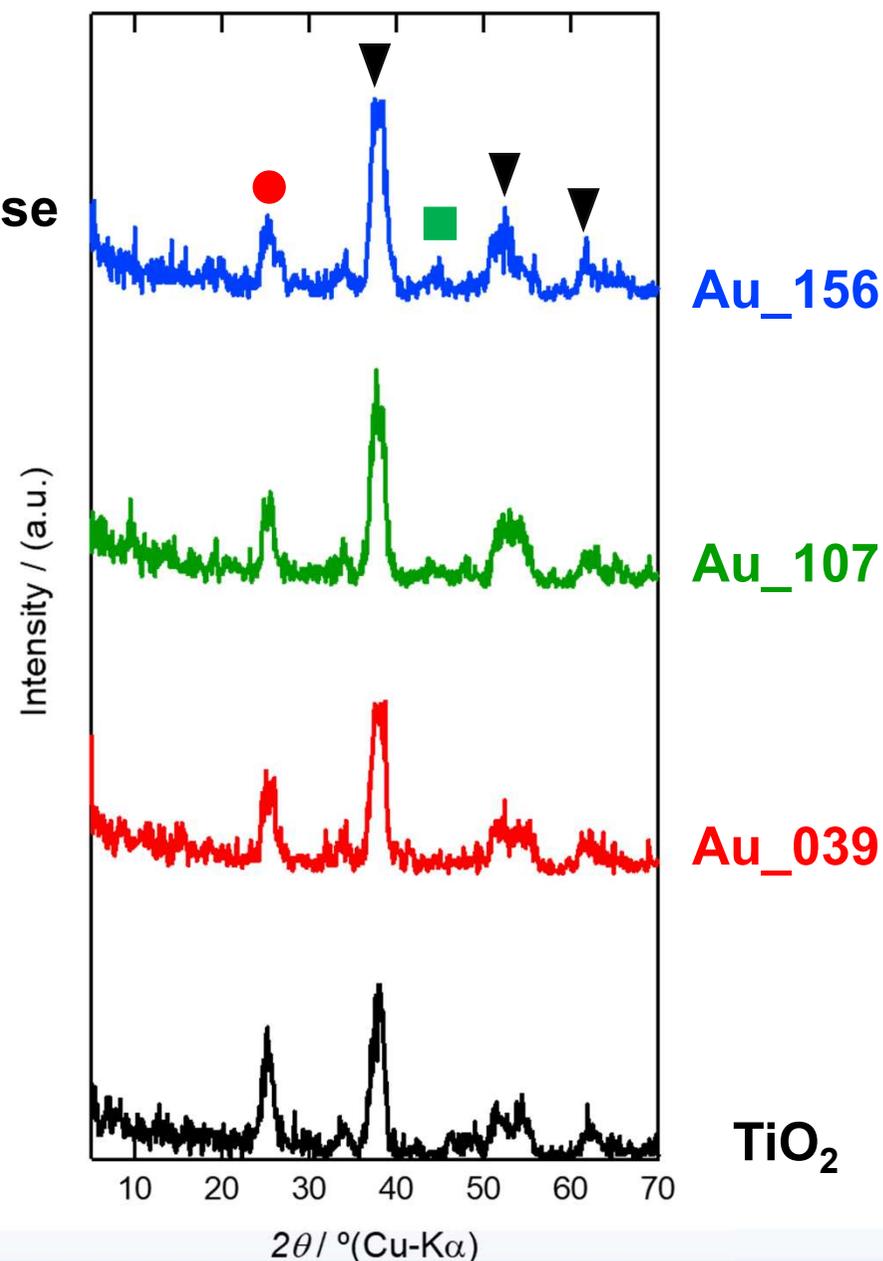


Au_156



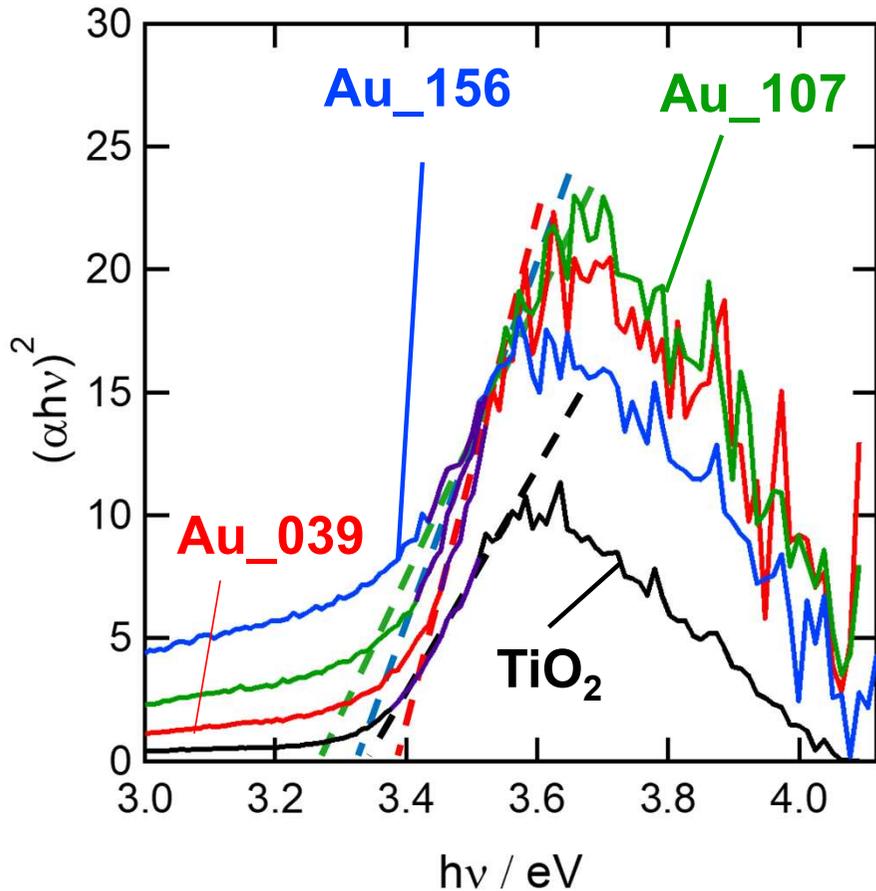
XRD回折による構造解析

- ▼ : FTO
- : Anatase TiO₂
- : Au



✓ アナターゼ型の結晶構造を確認

Tauc Plots



バンドギャップを算出可能

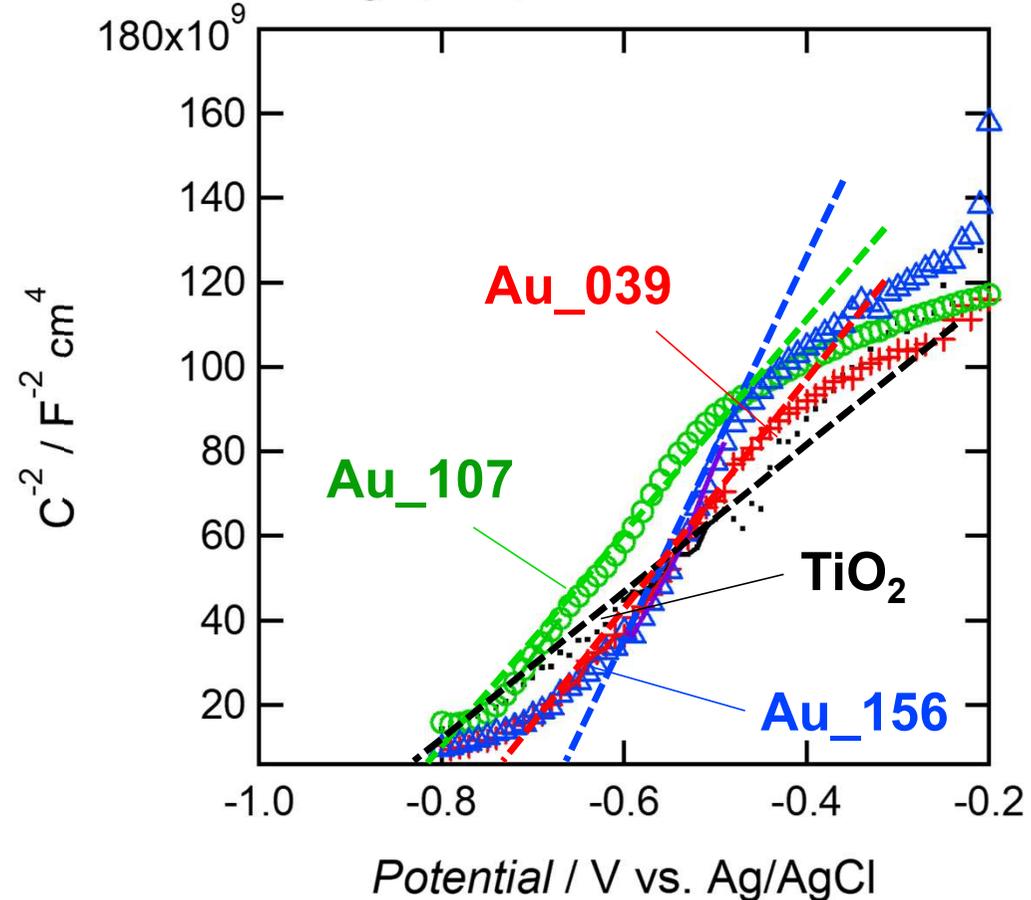
α : Absorbance coefficient

$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ ν : Frequency
 h : Planck constant

$$h\nu = \frac{1239.7}{\lambda} \text{ (eV)}$$

E_g : Band Gap

Mott-Schottky plot



フラットバンド電位を算出可能

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon_r N_D} \left[V - V_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right]$$

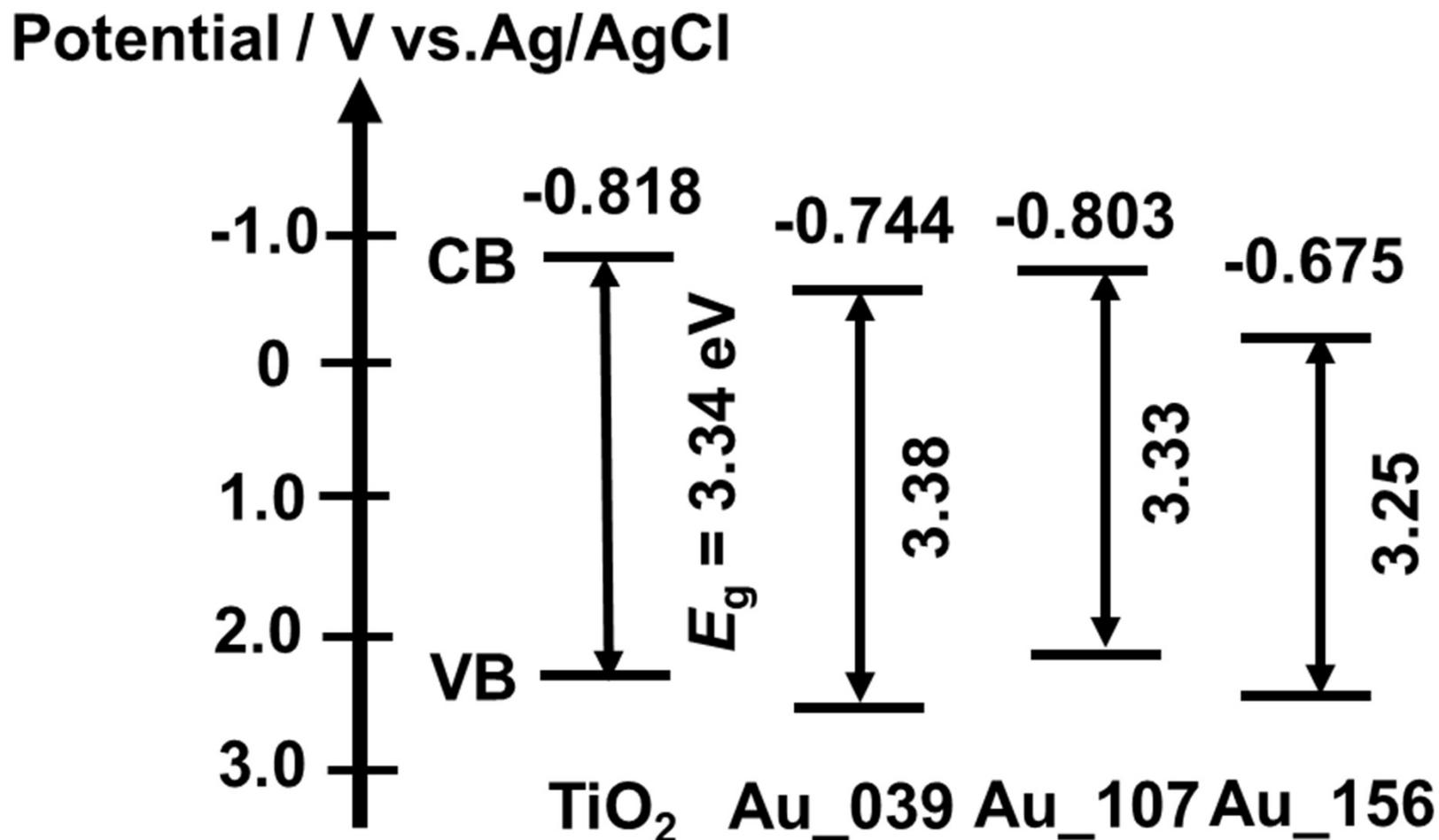
V_{FB} : Flat band potential k_B : Boltzmann constant

N_D : Electron carrier density

ϵ_0 : Dielectric constant of vacuum

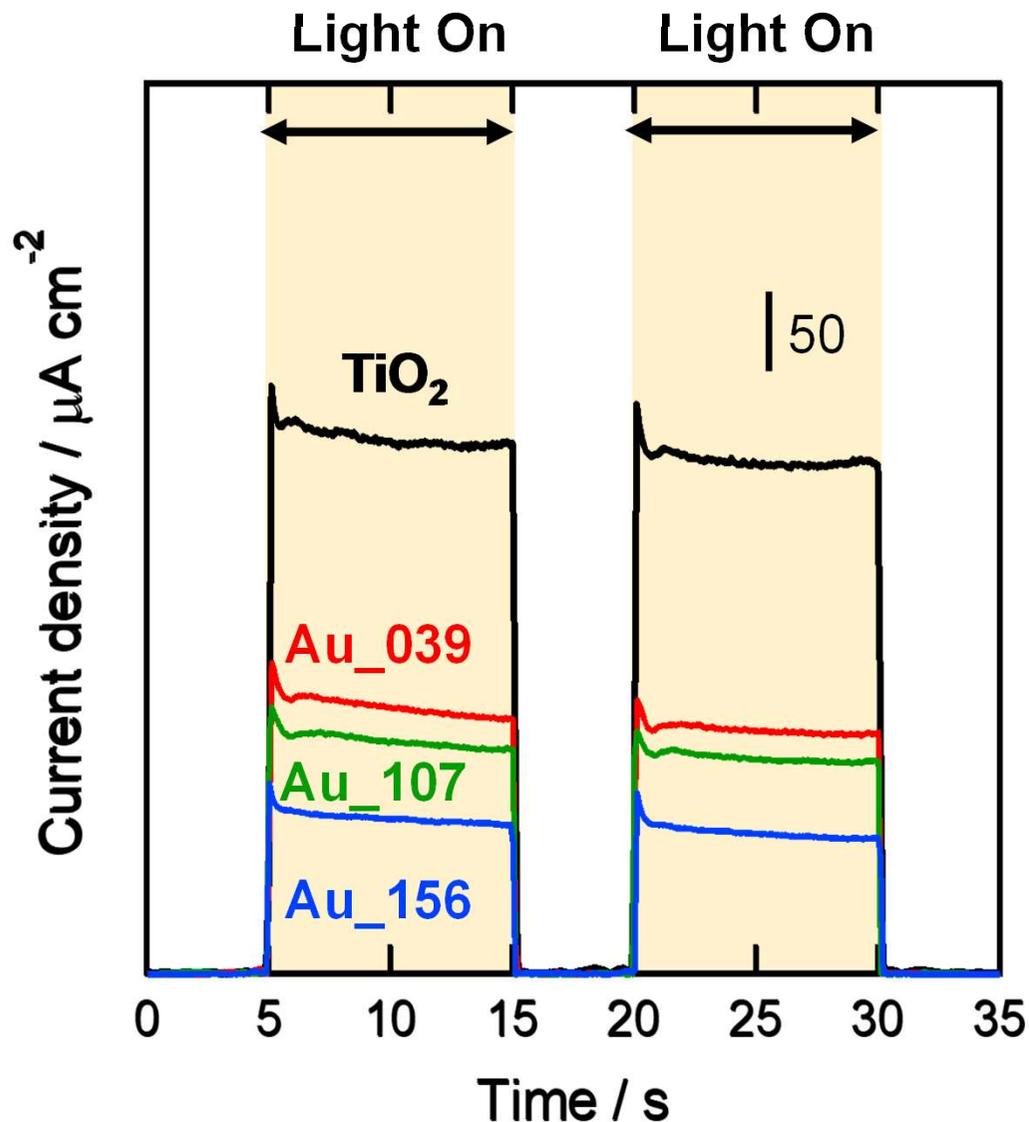
ϵ_r : Dielectric constant of semiconductor

各基板の表面電子状態

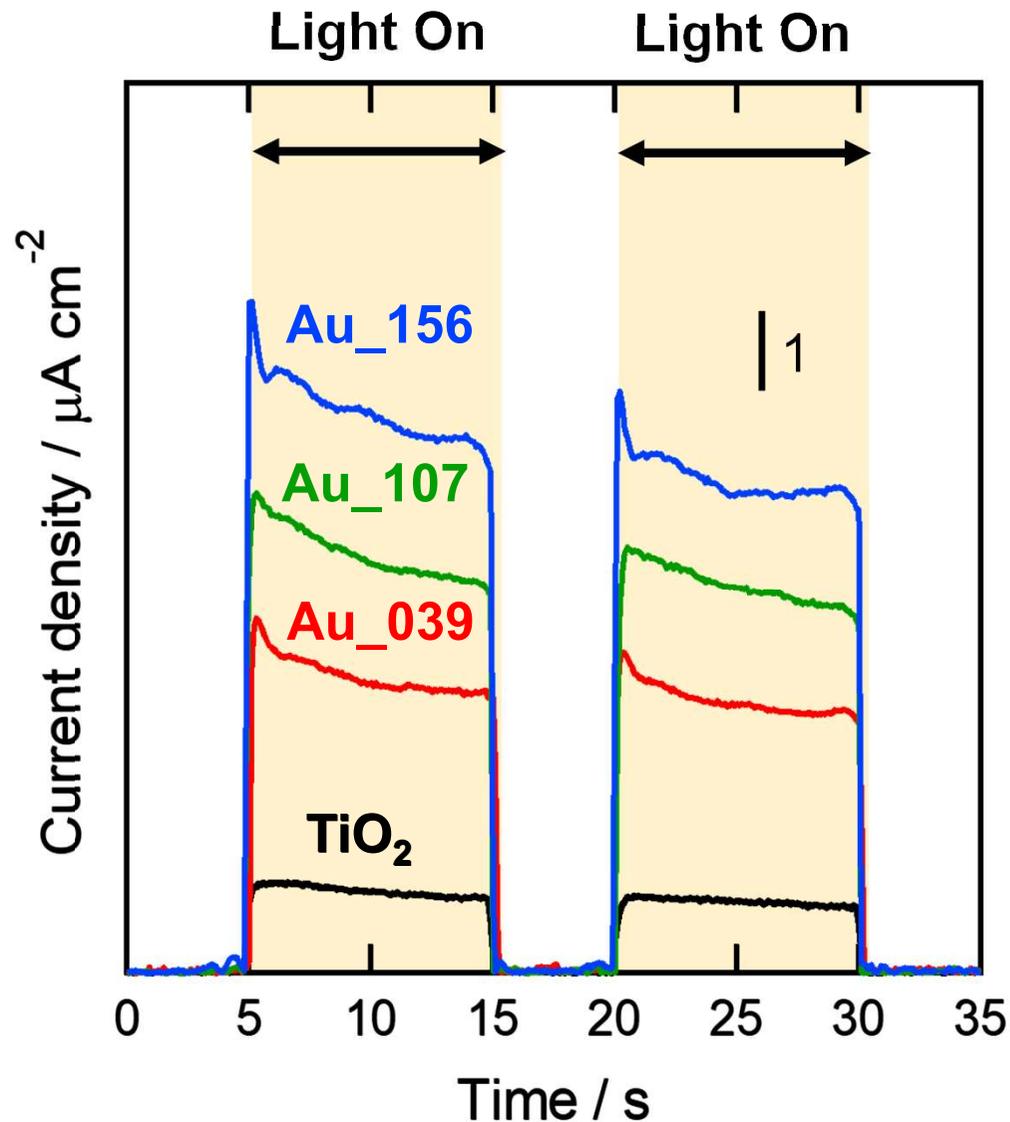


- ✓ 各基板のエネルギーダイアグラムの提案に成功

白色光 (紫外線を含む) 照射下
での光電流測定

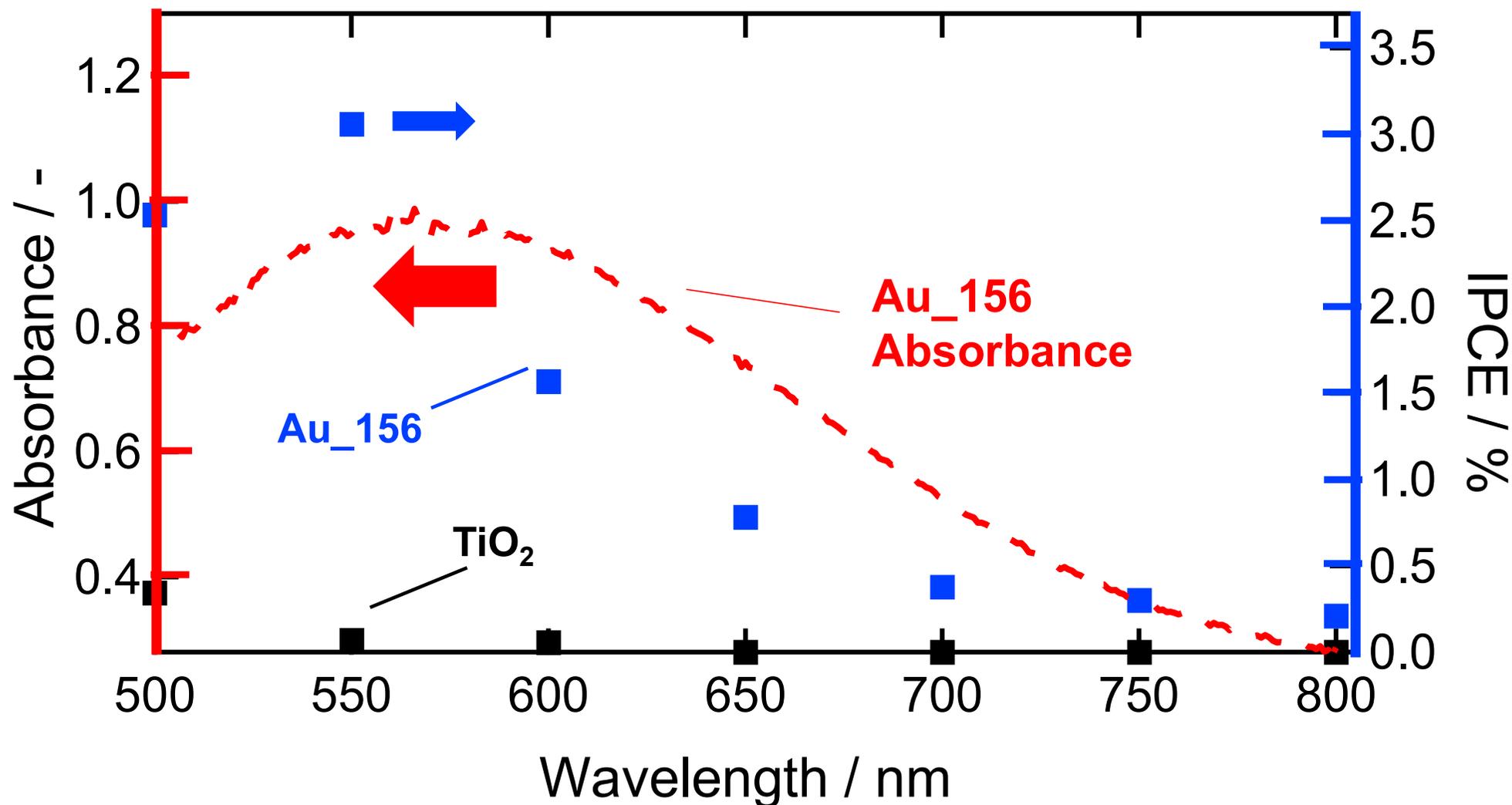


可視光 ($\lambda > 510 \text{ nm}$) 照射下
での光電流測定

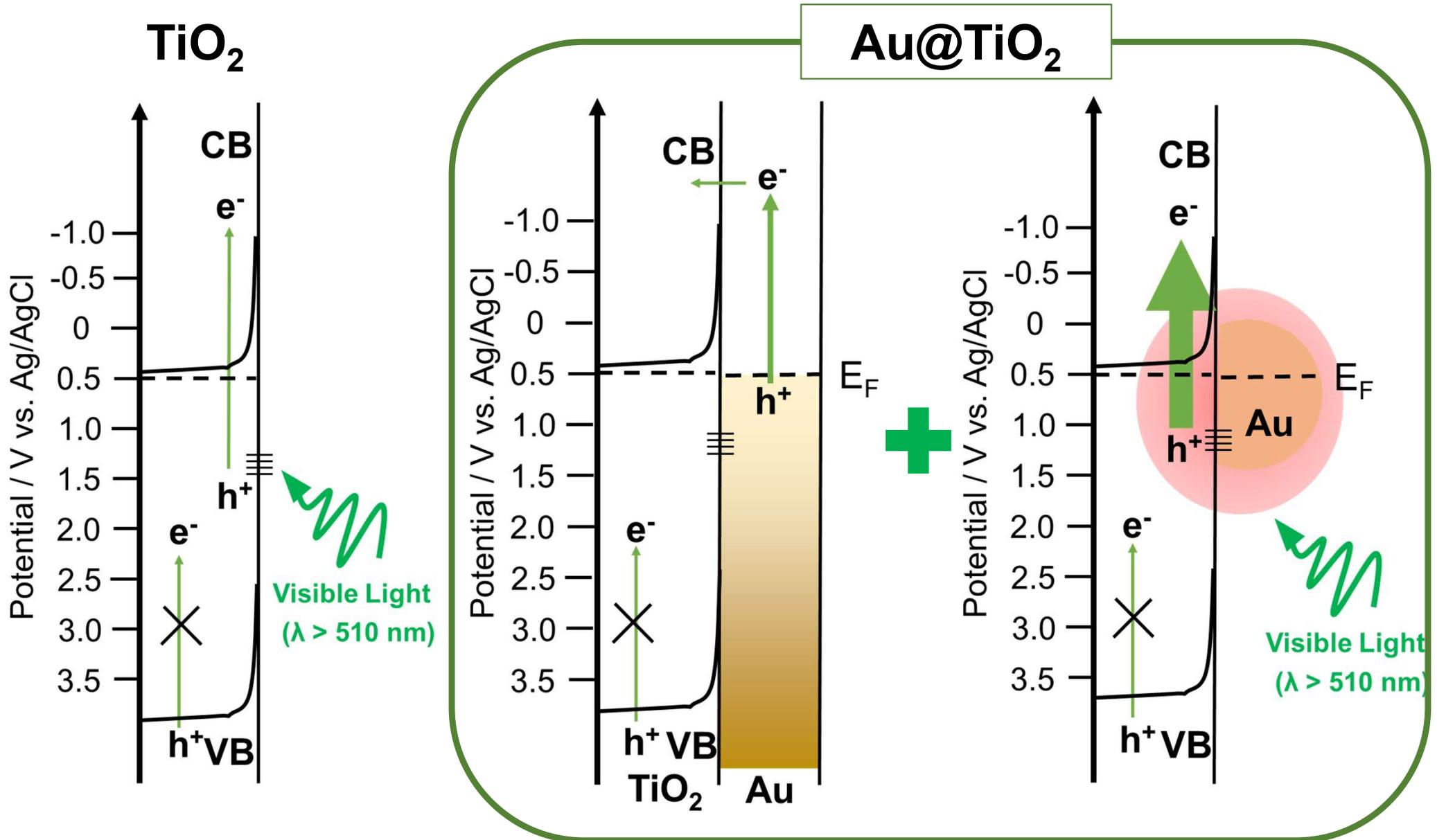


✓ 複合膜における可視光応答の増強を観測

光電変換効率 (IPCE)



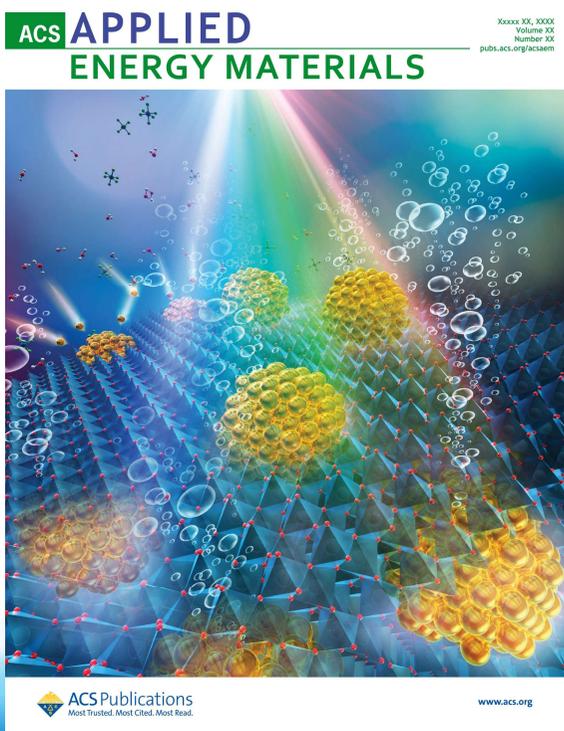
Plasmon励起が光電変換に寄与していることを確認



✓ Auナノ構造からの電荷移動 + 光アンテナ効果の協奏的な寄与

- 多色応答構造を用いて多色応答プラズモニック光カソード電極の提案に成功
- 励起電子の絶対電気化学電位の定量情報を含む電荷移動過程の提案に成功
- 波長と担持基板という因子により反応スイッチング技術が期待される

H. Minamimoto* *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **2026**, *9*(1), 233-239. (supplementary cover)



Acknowledgement



田尻悠人君
(2024年度神戸大修士卒)



岡本千馬君
(現B4)

採択中の成果

H. Minamimoto *et al.*,

ACS Appl. Energy Mater., **2026**, 9(1), 233; *ACS Electrochemistry*, **2025**, 1(10), 2034; *Chem. Sci.*, **2025**, 16, 22611; *Electrochemistry*, **2025**, 93(9), 094011; *Sustainable Energy Fuels*, **2024**, 8, 4813; *ACS Omega*, **2024**, 9(37), 38788; *J. Phys. Chem. C*, **2024**, 128(30), 12339; *Electrochemistry*, **2023**, 91(9), 067005;

2023年:APA Young Scientist Awards

謝辞

日本板硝子材料工学助成会, 科研費, DX-GEM, GTeX



ご清聴ありがとうございました