

多色光電変換を可能にする新規ハイブリット電極の創生

神戸大学 工学研究科 南本大穂

Establishments of Visible Light Response Hybrid Photoelectrodes

Hiro Minamimoto

Department of Chemical Science and Engineering, Kobe University

本研究では、光エネルギーの有効利用を目的として、ワイドバンドギャップを有する半導体電極の応答波長を拡張する界面機能化に関して検討することで、多色応答を示す新規ハイブリット電極の創製を目指した。界面機能化に向けて、可視光照射下で光応答性を示す金属ナノ構造の利用に着目した。局在表面プラズモン共鳴と呼ばれる可視光照射下で誘起される自由電子の集団振動を利用すると、ナノ構造近傍に入射エネルギーが高度に局在し、励起種移動や光増強といった多様な現象が誘起される。それらの性質を利用し本研究では、プラズモニック構造を導入した新規ハイブリット電極において、反応を誘起する反応種の電気化学電位の測定および金属ナノ構造を半導体中に導入する新たな手法の確立を試みた。これらの取り組みを通じて、可視光領域まで応答可能な多色応答光電極の設計指針を確立した。

In this study, for effective utilization of light energy, we aimed to fabricate novel hybrid electrodes exhibiting multi-color response ability by investigating interfacial functionalization to extend the responsive wavelength range of wide-bandgap semiconductor electrodes. To achieve interfacial functionalization, we focused on utilizing metal nanostructures exhibiting photo-responsiveness under visible light illuminations. The localized surface plasmon resonance, which involves collective oscillations of free electrons induced under visible light irradiation, leads to highly localized illuminated light energy in the vicinity of nanostructures. Such confined light energy field triggers various phenomena such as exciton transfer or optical antenna. Using these properties, we attempted to determine the electrochemical potential of reactive species or to develop novel methods for incorporating metal nanostructures into semiconductor electrodes. Through these approaches, we established design principles for multi-color responsive photoelectrodes capable of using visible light energy region.

1. はじめに

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、エネルギー利用の観点から求められている。半導体電極は化学的な安定性という観点からも有用であると考えられているが、酸化チタンなどの多くの半導体はその広いバンドギャップエネルギーのために、利用可能な波長領域が紫外光に限定されるという課題がある。そのため、

半導体を物質変換に利用するためには、表面機能化による多色化が必要不可欠である。そのブレイクスルーとして近年、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)の利用が提案されている。LSPR 励起に伴い、金属ナノ構造近傍には高密度に光エネルギーが局在化し、微小光源としての機能や失活過程における電子-正孔対形成等が光化学反応に利用されている¹⁾。また最近では、金属ナノ構造をワイドバンドギャップ半導体に担持することで、励起種の半導体内部への注入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系が注目を集まっている。プラズモニック光電変換電極と呼ばれる本系では、n 型半導体を用いたアノード電極における水の酸化反応、助触媒担持による水の完全分解に加えて、p 型半導体からなるカソード電極を用いた CO 生成等が報告されている²⁻⁶⁾。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なされていない。加えて、金属ナノ構造の導入に関しても効果的な手法が確立しておらず、より効率的にプラズモニック電極を得るための手法開発も求められている。

そのような背景から本研究では、これまで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、金属電析反応を利用して光の局在性や空間分布、入射光波長に依存して変化する励起電子の電気化学電位の情報を明らかにすることに取り組んだ⁷⁾。加えて、新たに液相法を用いることで、酸化チタン電極への効率的なプラズモニック構造の導入手法を開発し、光電気化学測定を通じて最適調製法の確立と新規電極における電荷移動過程を明らかにした。それらを通じて、将来の高効率光物質変換系の構築に向けた電極設計に関する基礎的知見を得ることに成功した。

2. 実験方法

2.1 プラズモニックカソード電極の調製

既報の液相合成法に則り、多色応答を示し、可視光吸収を 550nm と 750nm 付近に示す金ナノロッド(AuNR)を合成した。合成した AuNRs を p 型半導体であるリン化ガリウム(GaP)、もしくはホウ素ドーパダイヤモンド電極(BDD)基板表面に担持したものを作用電極(AuNR/p-GaP, p-BDD)とし、対極には白金、参照電極として塩化銀電極(Ag/AgCl)の 3 電極式セルを構築した。光電気化学測定は、不活性ガス雰囲気下で行い、作用電極の電極電位は -0.3V vs. Ag/AgCl に保持した状態で、可視光照射($\lambda_{\text{ex}} > 550\text{nm}$ または $\lambda_{\text{ex}} > 610\text{nm}$)下で行った。

2.2 金ナノ粒子内包プラズモニック電極の調製

金ナノ粒子内包プラズモニック電極は室温水溶液プロセスにより調製した。0.1M ヘキサフルオロチタン(IV)酸二アンモニウム溶液 10mL と 0.2M ホウ酸水溶液 10mL を混合した溶液に導電性ガラス基板(FTO)を 20 時間浸した(FTO/TiO₂)。その後、基板を 500 度で 5 時間焼成処理を行うことで、基板の結晶性を向上させた。次に得られた基板を、0.1M ヘキサフルオロチタン(IV)酸二アンモニウム溶液 10mL と 0.2M ホウ酸水溶液 10mL を混合した水溶液に再度浸漬した。その際に反応溶液には濃度をそれぞれ 0.3mM とした塩化金酸水溶液 10mL も添加した。20 時間の基板浸漬後に 500 度で 5 時間焼成する

ことで金ナノ粒子内包プラズモニック電極を得た(FTO/TiO₂/TiO₂Au)。得られた基板を作用電極とし、対極に白金、参照電極として塩化銀電極(Ag/AgCl)とした3電極セルを用いて光電気化学測定を行った。電解質溶液は0.5M 硫酸ナトリウム溶液とし、作用極の電極電位を0.5V vs. Ag/AgClに保持した状態で可視光照射($\lambda_{\text{ex}} > 510\text{nm}$)下で電流曲線を得た。

3. 結果と考察

3.1 プラズモニックカソード電極における電荷移動過程の解明

調製した AuNRs 担持 p 型リン化ガリウムに可視光照射を照射して得られた電流応答曲線を Fig.1a に示す。図から、AuNRs を担持していないリン化ガリウムにおいては光電流の発生が見られないのに対して、AuNRs を担持した場合には入射光強度に応じて還元電流が発生することが確認された。またそれぞれの入射光波長で測定した光電気化学測定の結果を基に作用スペクトル(IPCE)を取得した結果を Fig.1b に示す。この図より、得られた光電流の波長依存性は、担持した AuNRs の光学応答とよい相関関係があることが観測された。この事実から、作製した電極がプラズモニックカソード電極として機能することが確認された。プラズモニックカソード電極においては、LSPR 励起に伴い金属ナノ構造中で生成した励起電子は、担持する基板のフラットバンド電位にて半導体内部に注入されると考えられる。リン化ガリウムの

フラットバンド電位は標準水素電位(NHE)基準でおよそ0.5Vである。この値からプラズモン応答波長付近である700nm(=1.77eV)から、励起した電子はおよそ-1.2Vの電位を有すると見積もられる(Fig.1c)。この値は、励起電子が十分な還元力をもつことを意味している。例えば溶液中のMn²⁺がMnに還元される反応は-1.1V付近で起こるため、本系を用いることで基板上にMnの析出が可能であると予想される。実際にMn²⁺を含む溶液中で可視光照射後に得られたSEM像をFig.1dに示している。図から、担持した

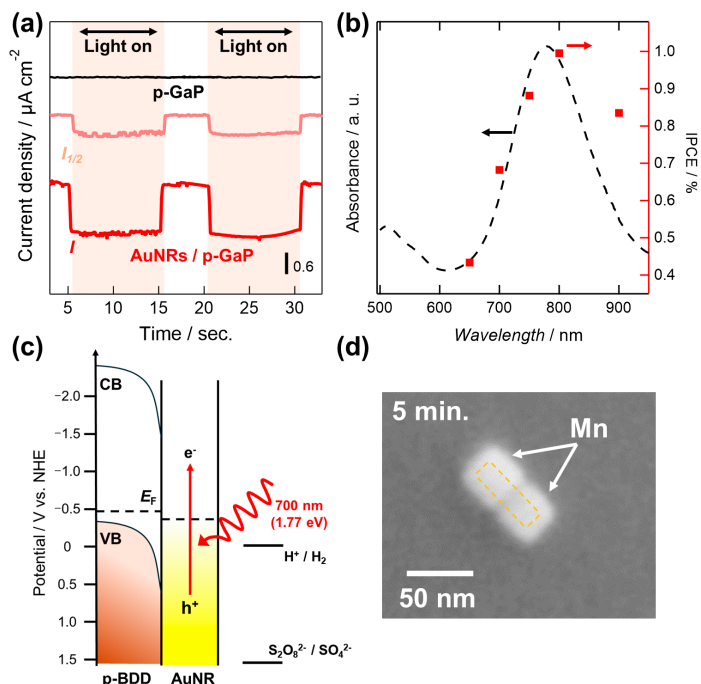


Fig. 1 (a) Photocurrent measurements using (black) bare p-GaP and (red) AuNRs/p-GaP under the visible light illuminations ($\lambda_{\text{ex}} > 610\text{ nm}$). The electrolyte solution contains 0.5 M NaClO₄ and 0.1 M K₂S₂O₈. The 50% decreased light intensity by using the ND filter is shown in bright red color. (b) IPCE action spectrum of the AuNRs/p-GaP electrode. The dotted line corresponds to the absorption of AuNRs. (c) Energy diagram for the metal-semiconductor interfaces of the AuNRs/p-GaP electrode. The terms of CB and VB represent conduction and valence bands, respectively. (d) SEM image of AuNRs obtained after the light illuminations for 10 min in solutions containing Mn²⁺.⁷⁾

AuNR の電場増強の空間分布に対応するような析出物が確認された。これらは EDX 分析から Mn であることも確認している。この結果から、本系における電気化学電位の見積りの妥当性が確認された。

上記に示す機構においては、励起された還元電位は担持する基板のフラットバンド電位に依存する。言い換えると、より正側にフラットバンド電位を有する基板を用いた場合は、反応を誘起する電子の電気化学電位は正側にシフトすると予想される。この点を基に、リン化ガリウムと比べてより正電位側にフラットバンド電位を有する p 型ホウ素ドーパダイヤモンド電極 (p-BDD) を用いて同様の工程によりカソード電極を調製した。その電極を用いて得られた電流曲線を Fig.2a に示す。図から、AuNRs の担持に伴い、多色応答能が付与されることが確認された。p-BDD のフラットバンド電位は 1.76V であることがモットショットキー測定から明

らかになったため、当該系における電荷移動過程は Fig.2b のようになると見積もられる。図から、励起された電子は、リン化ガリウムを用いた場合には析出可能な Mn を析出するのは熱力学的に不可能であるのに対して、Mn よりもより正側に析出電位を有する Cu の析出は可能である。この点を確認するために実際にそれぞれの溶液中で測定した光電流測定結果を Fig.2c に示す。図から、 Cu^{2+} を含む溶液中でのみ還元電流が得られ、かつ析出物も確認された (Fig.2d) ことから、当該系における電荷移動過程を初めて提案することに成功したと言える。

3.2 金内包酸化チタン電極における可視光応答能の発現

本取り組みでは、室温溶液中で無機材料を調製可能な液相析出法を新たに採用して電極調製に取り組んだ。液相析出法を用いることで、酸化チタンや酸化タングステン等の多様な材料調製が可能である⁸⁾。2.2 項で記述した方法により作製した基板の吸収スペクトルを Fig.3 に示す。金ナノ粒子を含んだ基板のみ (FTO/ TiO_2 / TiO_2Au) に 600nm 付近に吸収

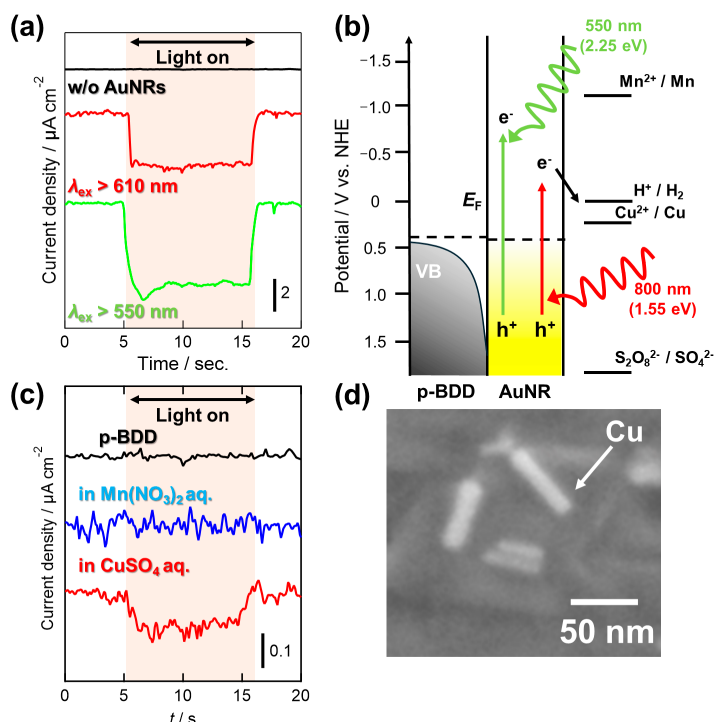


Fig.2 (a) Photocurrent measurements using p-BDD electrodes (red and green) with AuNRs and (black) without AuNRs. Each illuminated light wavelength was (black and green) $\lambda_{\text{ex}} > 550 \text{ nm}$ and (red) $\lambda_{\text{ex}} > 610 \text{ nm}$. The electrochemical potential and supporting electrolyte were -0.3 V vs Ag/AgCl and 0.5 M NaClO_4 , respectively. (b) Schematic energy diagram of AuNRs/p-BDD. (c) Photocurrent measurements of AuNRs/p-BDD electrodes performed in the aqueous solution of (red) 0.5 M CuSO_4 and (blue) $0.1 \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2$, respectively. The illuminated light wavelength was $\lambda_{\text{ex}} > 610 \text{ nm}$. (d) SEM image of AuNRs obtained after the photodeposition of Cu. The visible light illumination time was 60 min.⁷⁾

ピークが観測された。これは金ナノ粒子に起因するピークと考えられ、 TiO_2 薄膜内に金ナノ粒子が内包されたことが確認された。次にこの電極を用いて、入射光波長を 510 nm 以上とした可視光照射下にて定電位条件における電流—時間曲線を Fig.4 に示す。これらの結果から、どちらの基板においても可視光照射下に伴う光電流の発生が確認された。通常 TiO_2 のバンドギャップエネルギーは 3.2 eV 程度であり、可視光照射では光電流は観測されない。このことから、本手法で合成した TiO_2 基板においては、形成した薄膜内において多くの欠陥順位が存在しており、それに起因する光学遷移が生じ定いることがわかる。重要な点は、金ナノ粒子が内包された基板においては、観測される光電流が上昇していた点である。この結果を基に波長依存性をさらに調査した結果、内包された Au ナノ粒子における LSPR 励起に伴う光捕集効果により、内包された Au ナノ粒子が微小光源として作用した結果、可視光応答能が増大したと示唆された。以上の取り組みから、プラズモニクナノ構造含有酸化チタン電極における可視光応答能の上昇の確認と、その駆動原理に関する知見を得ることに成功した。

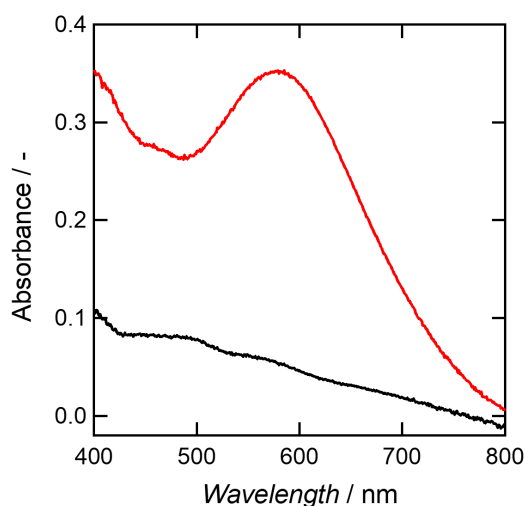


Fig.3 Absorption spectra of (red) FTO/ TiO_2 / TiO_2Au and (black) FTO/ TiO_2 .

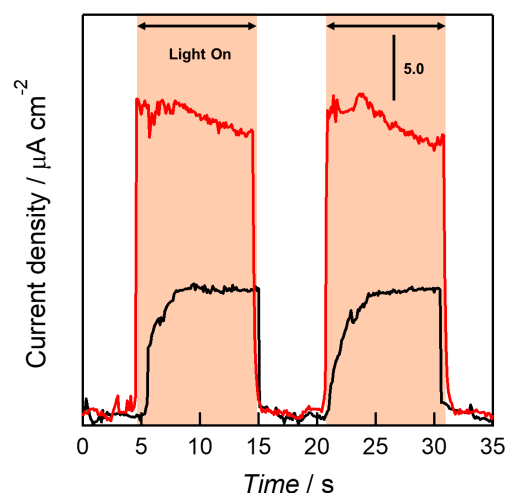


Fig.4 Photocurrents obtained from (red) FTO/ TiO_2 / TiO_2Au and (black) FTO/ TiO_2 in 0.5 M Na_2SO_4 aq. under visible-light irradiation ($\lambda > 510$ nm). The electrode potential was kept at 0.5 V vs. Ag/AgCl.

4. 結論

以上の検証を通じて、光エネルギーの有効利用に向けて、プラズモニク構造の担持・内包を通じた半導体電極の多色応答という新たな機能付与を達成した。さらにそれらの調製手法の確立だけでなく、その動作原理や反応活性種の絶対電気化学電位の解明にも成功し、将来の多色応答光エネルギー変換デバイスの設計に向けた基礎的な学理の構築を達成した。

5. 謝辞

本研究は、令和4年度日本板硝子材料工学助成会の助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝申し上げます。

6. 参考文献

- 1) H. Minamimoto, R. Zhou, T. Fukushima, K. Murakoshi, *Acc. Chem. Res.* 55 (6), 809 (2022).
- 2) Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (20), 7632 (2005).
- 3) Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Yokota, K. Murakoshi, H. Misawa, *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 2031 (2010).
- 4) S. Mubeen, J. Lee, N. Singh, S. Krämer, G.D. Stucky, M. Moskovits, *Nat. Nanotechnol.* 8 (4), 247 (2013).
- 5) H. Minamimoto, T. Toda, R. Futashima, X. Li, X. K. Suzuki, K. S. Yasuda, K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. C*, 120 (29), 16051 (2016).
- 6) J. S. Duchene, G. Tagliabue, A. J. Welch, W. H. Cheng, H. A. Atwater, *Nano Lett.* 18 (4), 2545 (2018).
- 7) Y. Tajiri, D. Sato, M. Tomisaki, K. Murakoshi, Y. Einaga, M. Mizuhata, H. Minamimoto, *J. Phys. Chem. C* 128 (30), 12339 (2024).
- 8) W. Nareejun, C. Ponchio, M. Mizuhata, H. Minamimoto, *ACS Omega*, 9 (37), 38788 (2024).