

# Newsletter

プラズモニク化学研究会

2019 年度 No1

## CONTENTS

### 【研究紹介】

局所電場増強型プラズモニク電極を用いた水素生成光電気化学セル  
藤島 武蔵、多田 弘明  
(近畿大学工学部応用化学科)

## 局所電場増強型プラズモニック電極を用いた水素生成光電気化学セル

近畿大学理工学部応用化学科

藤島 武蔵、多田 弘明

水素は、様々な物質変換用の基礎化学品であるばかりでなく、燃料電池のクリーンな燃料になることから、現在、太陽光をエネルギー源として水から効率良く水素を生成する光触媒に関する研究が世界中で活発に行われている。我々はこれまでに、水素エネルギーサイクルの完成を目指して、光アノードとして量子ドット担持多孔質酸化チタン (mesoporous  $\text{TiO}_2$ , mp- $\text{TiO}_2$ ) 薄膜を用いた量子ドット増感水素生成光電気化学 (quantum dot-sensitized photoelectrochemical cell, QD-SPEC) セルについて報告してきた[1-3]。また、最近、mp- $\text{TiO}_2$  電極表面に担持された Au(コア)-CdS(シェル)複合ナノ結晶 ( $\text{Au}@\text{CdS}/\text{mp-TiO}_2$ ) において、金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴によって CdS の光励起が促進される結果、水素生成速度が著しく増大することが見出された[4,5]。

$\text{Au}@\text{CdS}/\text{mp-TiO}_2$  薄膜は、析出沈殿法により調製した  $\text{Au}/\text{mp-TiO}_2$  薄膜に対して光析出法を行うことで得られる[6]。 $\text{Au}/\text{TiO}_2$  の TEM 写真 (Fig. 1a) から、平均粒径 8 nm の半球形状をもつ Au 粒子が  $\text{TiO}_2$  表面に高分散状態で存在することがわかる。 $\text{Au}@\text{CdS}/\text{TiO}_2$  の TEM (Fig. 1b) および高分解能 TEM 写真 (Fig. 1c) において、CdS が Au NP 表面に選択的に析出することでコア-シェル複合ナノ結晶が形成されることが確認できる。また、 $\text{Au}@\text{CdS}/\text{TiO}_2$  は、波長 640 nm 付近に中心をもつブロードな局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) 吸収を示した。

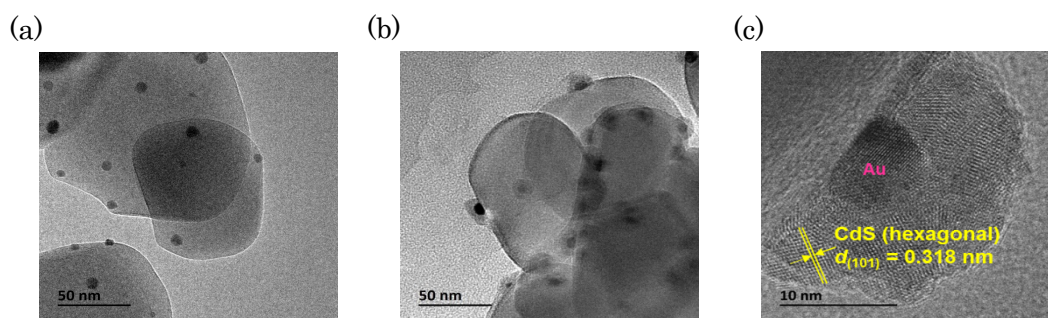
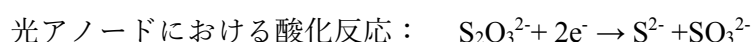


Fig. 1. (a) TEM image of  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ . TEM (b) and HR-TEM (c) images for  $\text{Au}@\text{CdS}/\text{mp-TiO}_2$ .

QD-SPEC セルは、 $\text{Au}@\text{CdS}/\text{mp-TiO}_2$  薄膜光アノード、白金カソード、亜硫酸ナトリウムと硫化ナトリウムを含む電解質水溶液によって構成される (Fig. 2a)。この 2 電極セルの光アノードに疑似太陽光を照射することで以下の反応が進行し、白金カソードから水素が生成する。



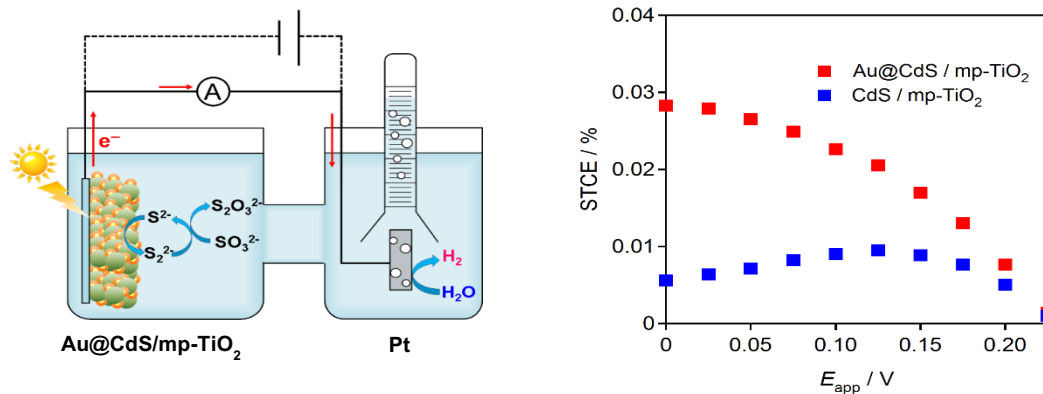
この場合に、良い電子供与体である  $\text{S}^{2-}$  イオンは、CdS の光溶解を効果的に抑制する働きをしている。全反応の標準ギブスエネルギーは  $44.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、本 QD-SPEC セルは光エネルギー

ギーの化学エネルギーへの変換デバイスになっている。この反応により発生する光電流から、下式を用いて Solar-to-current efficiency (STCE)を算出すると、QD-SPEC セルのセル性能を評価できる。

$$STCE (\%) = \{(E_{rev} - E_{app})J_{ph} / I\} \times 100$$

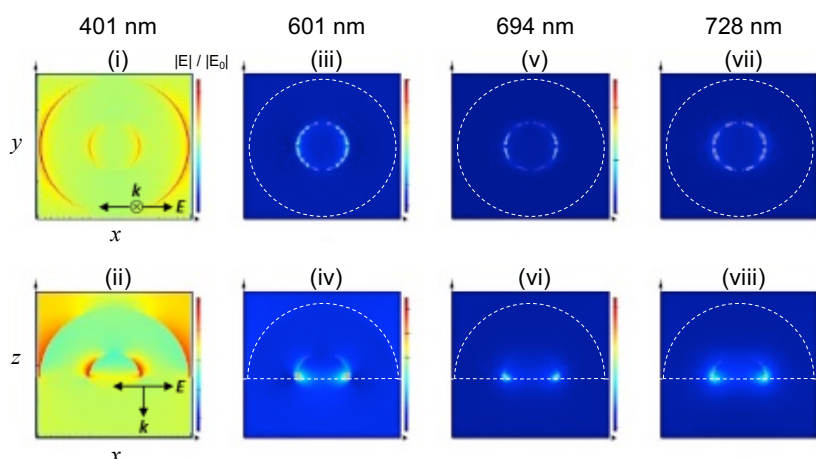
ここで、 $I$ : 光強度 ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ),  $J_{ph}$ : 光電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ),  $E_{rev}$ : 標準状態における可逆電位 ( $= +0.23 \text{ V}$ ),  $E_{app}$ : バイアス電圧 ( $\text{V}$ )である。

**Fig. 2b** に STCE のバイアス電圧依存性を示す。QD-SPEC セルの STCE は、Au@CdS/mp-TiO<sub>2</sub> 薄膜を光アノードとすることでバイアス電圧に関係なく大幅に向上し、 $E_{app} = 0 \text{ V}$  において 0.028%に達している。この結果は、Au コア粒子における LSP 励起が CdS 量子ドットの光触媒活性に影響を与えることを示唆する。



**Fig. 2.** (a) QD-SPEC cell consisting of Au@CdS/mp-TiO<sub>2</sub> photoanode, Pt cathode, and sulfite-sulfide electrolyte solution. (b) Solar-to-current efficiency (STCE) as a function of applied voltage ( $E_{app}$ ).

プラズモニック光触媒は、その作動機構により、ホット電子移動型(hot-electron transfer, HET) [7]と局所電場増強型(local electromagnetic field enhancement, LEFE) [8]に分類することができる。Au@CdS/mp-TiO<sub>2</sub> 薄膜における触媒活性向上の作動機構を明らかにするために、FDTD法を用いた数値計算により Au コア粒子による局所電場増強効果について検証した。**Fig. 3** は、TiO<sub>2</sub> スラブ上にある半球形状の Au コア-CdS シェル粒子に対し、スラブ垂直方向から偏光を照射したときの局所電場分布図である。TiO<sub>2</sub>-Au-CdS 接合界面で最も電場増強効果が高いことがわかる。この増強電場により、CdS の光励起にともなう電子-正孔対生成速度が増大し、電荷分離が促進されることで、触媒活性が向上するものと結論付けられる。また、最近、試料調製時の反応温度制御により、Au-CdS 界面にヘテロエピタキシャル接合を有する複合ナノ結晶の合成に成功した[9]。今後、新規プラズモニック光触媒としての応用が期待される [10]。



**Fig. 3.** Local electric field at various wavelengths of the incident light. Cross-sectional images at  $x$ - $y$  plane (odd numbers) and  $x$ - $z$  plane (even numbers).

### 参考文献

- [1] H. Tada, M. Fujishima, H. Kobayashi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4232.
- [2] M. Fujishima, Y. Nakabayashi, K. Takayama, H. Kobayashi, H. Tada, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 17365.
- [3] K. Kitazono, R. Akashi, K. Fujiwara, A. Akita, S. Naya, M. Fujishima, H. Tada, *ChemPhysChem* **2017**, 18, 2840.
- [4] M. Fujishima, T. Ikeda, R. Akashi, H. Tada, *ACS Omega* **2018**, 3, 6104.
- [5] H. Tada, S. Naya, M. Fujishima, *Electrochem. Commun.* **2018**, 97, 22.
- [6] H. Tada, T. Kiyonaga, T. Akita, K. Tanaka, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 782.
- [7] Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7632.
- [8] G. Zhao, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films* **1996**, 277, 147.
- [9] S. Naya, T. Kume, R. Akashi, M. Fujishima, H. Tada, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 1251.
- [10] H. Tada, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 6308.