

課題番号 : F-15-HK-0015
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : ナノギャップ電極の作製と反応活性サイトの検証
Program Title(English) : Fabrication of nanogap structure and verification of active site
利用者名(日本語) : 戸田貴大、南本大穂、村越敬
Username(English) : T. Toda, H. Minamimoto, K. Murakoshi
所属名(日本語) : 北海道大学大学院 総合化学院
Affiliation(English) : Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University

1. 概要(Summary)

TiO₂が無毒かつ安定な光電変換、光物質変換材料として注目を集めて久しいが、光捕集能が希薄な上、吸収する波長領域が紫外領域に限定されるという特性が汎用化への大きな障壁となっていた。近年 Au ナノ構造を修飾した TiO₂は、Au ナノ構造の局在表面プラズモン共鳴励起を介して可視-近赤外光を効果的に吸収し、効率的な光電変換が可能となることが報告され、太陽光エネルギーの高効率利用に向けた応用が期待されるようになった。本系において TiO₂に付与される吸収帯は、Au ナノ構造のサイズや形状に強く依存する。従って Au ナノ構造の形状に依存した反応活性サイトの観察は、任意の波長の光を高効率に利用可能な光電変換電極の設計において極めて有用な知見である。本研究では TiO₂電極に修飾した Au ナノ構造のプラズモンを励起することで、導電性高分子を重合し、析出した導電性高分子の観察による反応活性サイトの調査を行った。

2. 実験(Experimental)

【利用した主装置】

電子線描画装置(ELS-F125), ヘリコンスパッタリング装置(MPS-4000C1/HC1), FE-SEM (JSM-6700FT)

【実験方法】

市販の TiO₂単結晶 (Nb 0.05 wt %)表面に、電子線描画装置(ELS-F125)及びヘリコンスパッタリング装置(MPS-4000C1/HC1)を用いて形状制御した二量体の Au ナノ構造を作製した(Au/TiO₂電極)。作製した Au/TiO₂電極を作用極として 3 電極式セルを作製し、導電性高分子のモノマーを添加した溶液中で波長 785 nm の近赤外光を照射することで、導電性高分子の重合を行った。近赤外光照射後、走査型電子顕微鏡(JSM-6700)を用いて電極表面に析出した導電性高分子の観察を行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

導電性高分子モノマーである pyrrole 溶液中で、それぞれ異なる偏光方位の近赤外光を Au ナノ構造に照射した後に取得した SEM 画像を Fig. 1 に示す。得られた SEM 画像では、Au ナノ構造近傍に析出物が確認された。この析出物は近赤外光を照射した Au ナノ構造にのみ確認された。ラマン散乱分光測定により、この析出物が polypyrrole (PPy) であることが確認された。この PPy 析出には、偏光方位に依存した明確な位置選択性が発現した。PPy の局在位置は、Au ナノ構造のプラズモン共鳴によって誘起される増強電場の強度分布に対応している。つまり、PPy の析出が増強電場の局在する場所において選択的に進行することが示された。以上より、導電性高分子の重合反応を利用して、プラズモン共鳴を介した光電変換電極における反応活性サイトの実体が初めて明らかとなった。さらに重合反応の速度と空間局在性の詳細から光電変換能向上の指針が示された。

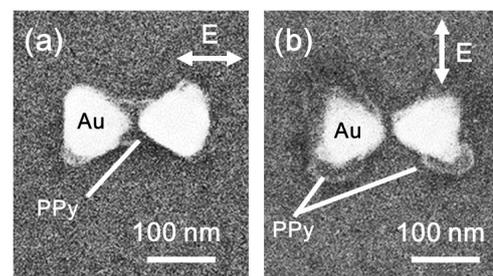


Fig. 1 pyrrole 溶液中で近赤外光を照射した Au ナノ構造の SEM 画像. (a) 二量体の Au ナノ構造の長軸に対して平行, (b) 垂直な偏光方位で近赤外光を照射.

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。