



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Molecular Manipulation for Polariton Electrochemistry [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	小山田, 伸明
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15394号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89823
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	OYAMADA_Nobuaki_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 小山田 伸明

学位論文題名

Studies on Molecular Manipulation for Polariton Electrochemistry

(ポラリトン電気化学反応に向けた分子制御の研究)

固液界面での電子移動反応制御の重要性は特に水電解や蓄電池などのエネルギー変換系において議論され、近年積極的に取り組まれている課題である。電気化学界面での反応は、吸着安定性や中間体の電子状態、生成物の溶媒安定性など、電極材料と反応物質の組み合わせにより多数の制御因子が存在する。例えば水の酸化還元反応においては、金属材料に依存した金属—反応中間体間の結合エネルギーが反応の律速段階を決定するため、電極活性向上のためには触媒物質開発を中心とした最適化が主要なアプローチとなっている。しかし、現段階では、物質系のもう一つの重要な自由度である場の量子性による影響はほとんど考慮されておらず、化学反応の改質に向けた原理探索と場の制御は限定的である。この新たな場の制御因子として近年、界面の反応場においてポラリトンモードの利用が提案されている。ポラリトンモードと物質の相互作用により、電子状態・反応経路の変調が可能であるならば、触媒金属・非金属触媒に限定されずあらゆる材料系において化学反応の効率と選択性の自在制御が達成できるものと期待される。これまでに、自由電子の集団振動に起因する金属の局在表面プラズモンのモードを利用して、分子の電子遷移準位や振動準位と結合したポラリトン状態を可視光から赤外光領域の任意のエネルギー領域において形成することが見出されつつある。そのため、プラズモン構造体の形状や周期性によってモードの空間存在領域を数 nm から数 mm まで自在に変化させることにより、従来とは異なる反応空間の創出が可能であると期待されているが、電子移動を伴う電気化学反応系に適用された例は皆無である。

この背景に基づき研究検証を推進した本博士論文の内容は以下の通りである。

第 1 章では、現状の電気化学分野における電子移動反応や量子効果に関して総括するとともに、界面での分子制御に関する現状とポラリトン電気化学反応制御に向けての問題提起を行った。

第 2 章では、広範囲に形成したナノ構造を用い、吸着したピペリジンの二次元拡散挙動に関して、溶媒や電解質、電気化学電位の系統的な検証から、プラズモンが誘起された電場空間中における光圧分子捕捉技術の確立に取り組んだ。分子の量と状態は表面増強ラマン散乱(SERS)測定によって追跡し、これにより通常光による分極制御では成しえないような有機小分子の並進運動制御が可能であることが明らかとなり、局所電場空間における光圧分子操作の可能性を提案した。

第 3 章では、隙間に局在電場が集中する単一のボウタイ構造を作製し、光分子捕捉効果について検証を行った。電気化学電位、光強度、光照射時間に依存した光分子捕捉効果を検証した結果、特に電気化学電位掃引により金属—分子間に電荷移動共鳴が誘起され、ピペリジン分子の非対称振動の散乱特性が観測されるポラリトン形成下で特異な光圧印可が可能と

なる事実を見出した。更にこの共鳴状態では熱力学的な吸着平衡では達成できない新たな分子層が形成することを明らかにし、ポラリトン電気化学制御において鍵となる特異分子構造を形成するための知見を得た。

第4章では、3章までに達成した光電場による分子運動操作を電場が集中するナノ構造界面における電気化学反応変調へと適用することを目指し、銀ナノ構造体表面での水分子構造と水素発生反応との相関について静水圧下における SERS 測定により検証した。これにより、電解質イオンの水和構造や還元反応が定常的に起こる際の水分子構造変化が誘起されることが明らかとなった。その結果、ナノ構造表面のポラリトンモードの形成が示唆された。さらに反応中間体、生成水素溶存気体のラマンスペクトルを精査することで、界面の分子構造に依存して、電気化学反応の選択性が変調することの議論を可能とした。これらの結果に基づき、水素発生反応非触媒金属における触媒能発現の可能性について議論した。

第5章では、上記で得られた知見を基に、プラズモンモードを可視光から赤外領域まで変調させた構造を作製し、それらの光学モードに依存した水素発生反応効率について検証した。銀のナノ構造体を用い、高静水圧セル中での顕微動画観測による水素気体の気泡発生速度を定量的に解析した。その結果、ナノ構造のプラズモン特性が水素生成の速度に影響していることを明らかにし、非触媒金属における触媒能の発現とその制御のための構造設計指針を明らかにした(図1)。

第6章では、これまでの章を総括するとともに本博士論文の特色を述べた。

以上本論文では、反応に関与する電極界面の分子に局在電場を作用させることで、界面において並進運動、振動運動さらには化学反応変調を達成した。特に局在電場の強いプラズモン場において、運動操作に電気化学電位による電子状態を組み合わせることにより、熱力学的平衡では得られない特異な分子層の形成を初めて報告した。さらには電場が局在するナノ構造界面にて、還元反応に関与する水分子構造を分光的に観測することで、素過程変調の可能性を見出した。これらの知見を基に、微小な局在電場を有するプラズモン分子操作に加え、各種モードが規定された電気化学界面のポラリトン状態が水素発生反応の速度と相関することを明らかとし、電気化学電子移動反応の高効率化を達成した。以上、本博士論文は界面反応制御の学理を確立し、ポラリトン電気化学分野に向けた新たな反応設計指針を提案した。

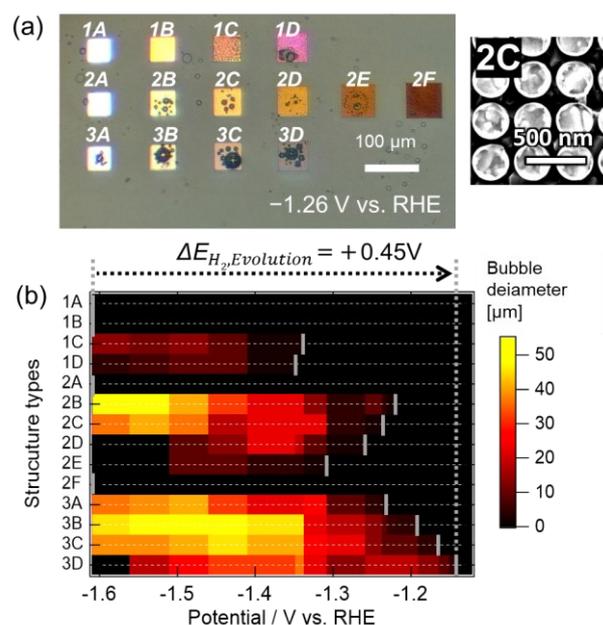


図1 (a)プラズモンモードが規定された銀ディスク正方格子の75MPa中0.5 MNaClO₄水溶液中の-1.26 V RHEでの気泡発生光学像および一部構造のSEM像。(b)電位掃引による各格子構造と発生気泡の直径の相関。