



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Polaritonic Multi Electron Transfer Reactions Using Structured Electrodes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	佐藤, 大樹
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16365号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95004
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	SAT0_Daiki_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 佐藤 大樹

学 位 論 文 題 名

Polaritonic Multi Electron Transfer Reactions Using Structured Electrodes
(構造電極によるポラリトン多電子移動反応制御)

化学反応において電子移動反応はその中心的役割を担っており、中でも電気化学反応はエネルギー・物質変換において重要な役割を果たしている。エネルギー貯蔵のために有用な水素発生反応 (HER) においては吸着原子や中間体の安定性や溶媒和など、電極材料や溶質による反応場の周辺環境の組み合わせ等の多種多様な制御因子により律速段階が決定され、その電子移動が制御されている。これらの研究に基づき電極活性の向上に向けた従来の触媒設計が行われてきた。これに対して量子効果を考慮した電子移動制御については理論や実験が乏しくほとんど考慮されていない。この量子効果として界面の反応場におけるポラリトン化学の適用が提案されている。分子系に量子光学効果に基づく量子相関を導入することによって、分子の反応性が変調する。電気化学系において電極構造に起因するポラリトン状態と界面分子系の相互作用により反応過程の変調が実現すれば、電極材料の触媒能に関係なくあらゆる材料においてその電子移動の活性向上が可能となる。またこの相互作用により従来の物質系では存在しえない反応経路が創出されれば、新たな反応選択性、高効率性の発現が期待できる。加えて分子系の量子相関の導入は、複数の分子が関わる多電子移動過程の効率化の可能性を示唆する。しかしながらこれまで、ポラリトンモードの制御による非触媒金属の触媒能発現や新たな反応経路について報告は皆無である。本博士論文においては、電子移動制御という観点から金属ナノ構造電極に可視から近赤外領域のエネルギー領域におけるポラリトンモードを設計・構築し、電気化学界面の分子系と相互作用させることにより、反応の過電圧、効率、選択性を自在に制御することに取り組んだ。

これらの背景に基づき検証を行った本博士論文の内容は以下のとおりである。

第1章では電気化学分野における多電子移動反応の例として HER を挙げて、その電子移動に制約をかける因子について歴史的背景とともに分類した。さらに一般的な量子効果から現状のポラリトン化学を俯瞰し、ポラリトン状態を用いた化学反応変調についての現状の問題提起とポラリトン電子移動反応制御の可能性について総括した。

第2章では金属ナノ構造 p 型半導体における局在表面プラズモン共鳴を用いた HER に関して活性の pH 依存性について検証を行った。白色光照射下においては酸性での HER 活性向上が一般に見出されるが、プラズモン励起電子移動反応においては中性領域における特異な活性向上を見出した。またナノ構造形成の不均一性に伴い同位体選択性が鋭敏に変化することを見出した。プラズモン励起においては中性 pH での分子吸着状態との相互作用により古典的な同位体選択性すら変調することを観測し、ポラリトンによる電子移動反応制御の可能性を示した。

第3章では複数種類の金属ナノ構造の活性について比較するために電極表面における HER の気泡生成挙動からその電流値を算出する手法開発を行った。電極表面の気泡観測は電気化学制御用ポテンショスタットと同期した動画撮影を行い、気泡形成・成長の様子を取得した。この気泡成長速度から観測局所における電流値の算出を行った。圧力効果についても検証を行い、その電流値について古典的な電気化学測定結果や、実計測電流と気泡算出電流と

の Faraday 効率比較により、界面の分子過程の詳細が議論可能であることを示した。これらの検討から、今回新たに開発した気泡発生動画解析手法が電極の局所電流の評価に有用であることを実証した。

第4章では第3章で確立した気泡解析手法をナノ構造の電子移動反応の絶対活性評価手法として利用した。1つのガラス状炭素電極上に構造のサイズと配列が異なる複数種類の Ag ナノ構造を作製して、電位を印加することにより複数種類の構造電極において HER を同時に進行させることでスクリーニング的にその構造に依存した活性を明らかにした (図 (a b))。各 Ag ナノ構造の電場モードは有限差分時間領域法を用いて議論した。各 Ag ナノ構造の活性とポラリトンモードについて精査することでポラリトンモードに依存した活性変調の可能性を見出した。この解析により、各金属ナノ構造の HER 活性とポラリトンモードの依存性を定量的に評価することが可能となり、その反応素過程の特徴を明らかにした。実験的に得られた電流電位曲線の Tafel 勾配から電極速度論によりそれぞれの構造電極の反応速度、透過係数を定量的に導出し、ポラリトンモードの共鳴エネルギー、 Q 値との相関を網羅的に検証した。その結果、従来理論でのみ予測されていたポラリトン電極反応速度の加速が実験的に観測され、非触媒金属である Ag 表面にて電極を構造化することにより特異な触媒機能が発現することが実証された。さらに同位体効果の検証から、その反応加速にはトンネリング過程を含む量子効果が顕在化する可能性が示された (図 (c))。これにより、電極材料を変化させることなく、金属ナノ構造を制御することで多電子移動反応性の制御が可能であることを明らかにした。最終的に高活性であった特定の Ag ナノ構造電極を構築し、電気化学活性評価を行うことで上記の発見の汎用性を実証した。

第5章ではこれまでの章を総括して、本博士論文の特色と今後の展望を述べた。

以上、本博士論文はポラリトン電子移動反応系の設計、構築、評価を通じて、従来のアプローチでは達成され得なかった多電子移動反応の高効率化を実現し、ポラリトンを駆使した電子移動反応制御の学理を確立した。この発見は反応制御における量子効果の導入の重要性を示唆し、今後のポラリトン化学の進展を先導するものである。

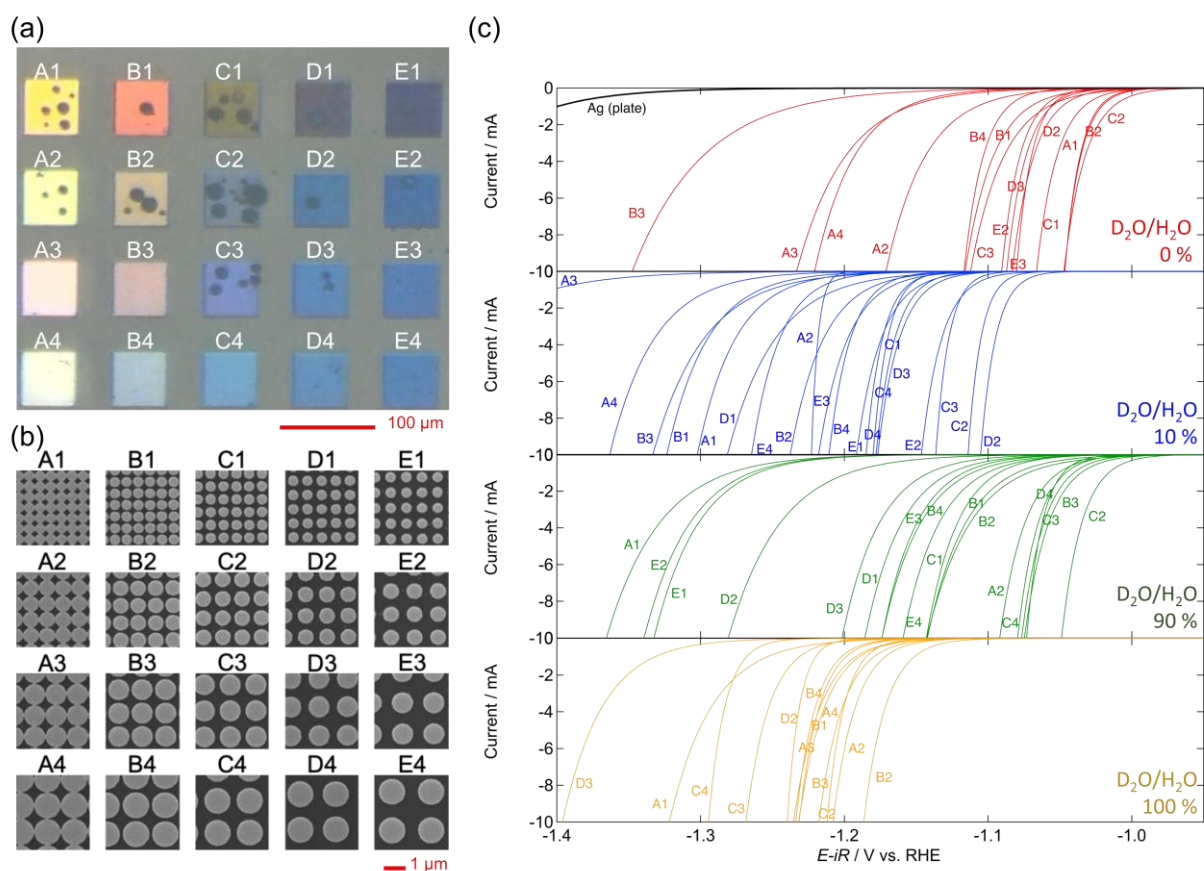


図 (a) 炭素電極上に作製された異なるプラズモンモードを有する銀ナノ構造群と表面での HER 気泡発生光学顕微鏡像。(b) 各ナノ構造の走査型電子顕微鏡像。(c) 異なる $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 条件下での各ナノ構造における気泡解析から算出した電流電位曲線。