

開放系共振器電極を用いた水素発生反応

(北大理¹・北大院総化²・北大院理³・JST-さがけ⁴) ○鳥井 亘之佑¹・佐藤 大樹²・板谷 昌輝³・福島 知宏^{3,4}・村越 敬³

Fabrication of an Open Cavity Electrode and Application to Hydrogen Evolution Reaction (¹Faculty of Science, Hokkaido University, ²Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, ³Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, ⁴JST-PRESTO) ○Sennosuke Torii¹, Daiki Sato², Masaki Itatani³, Tomohiro Fukushima^{3,4}, Kei Murakoshi³

Polaritonic electrochemistry has been shown as a novel approach to accelerate electron transfer rates drastically. In this study, we fabricated an open cavity composed of metal-dielectric-metal planar cavity. The optical properties of the fabricated cavities were successfully measured showing cavity modes dependence on the thickness of Al₂O₃ layer and incident light angle. As the target electrochemical reaction, we focus on hydrogen evolution reaction (HER) in which multi-electron and proton transfer processes are involved.

Keyword: Electronic Strong Coupling; Fabry-Perot Cavity; Structured Electrode; Hydrogen Evolution Reaction

【序論】物質の分極モードと共振器の光学モードが近接すると、強結合状態を形成する。近年、電子強結合を用いた電気化学系において電子移動反応速度が極端に加速する可能性が示唆されている。^[1] 水素発生反応 (HER) は3つの反応素過程 (Volmer, Tafel, Heyrovsky過程) を含む逐次機構のため過電圧が高い。本研究では、HERを電極反応の対象とし、強結合を形成可能な電極構造をマクロサイズで作製する手法の開発を目指した。金属-誘電体-薄層金属の三層によりなるFabry-Perot (FP) 型開放系共振器構造電極を作製し、その光学特性及びHER活性を調査した。

【実験】ガラス基板上にAu 20 nm (bottom)、Al₂O₃ 220–320 nm、Au 5–20 nm (top) の順に積層し、開放系共振器電極を作製した。近赤外・可視分光測定により作製した共振器電極構造の光学特性を決定した。さらに、作製した共振器電極を用いたHER活性を計測した。

【結果と考察】Al₂O₃ 320 nm のとき 1.0 及び 2.0 eV に 1 次 ($m = 1$) と 2 次 ($m = 2$) の共振器モードに基づくディップが確認された。共振器長が短くなるにつれて、ディップの位置は高エネルギー側に移動した。また、入射光角度の増大に伴ってディップの位置は高エネルギー側に移動した。これらの挙動は光学理論計算と一致し、良好な FP 共振器の形成が確認された。Al₂O₃ 層の厚さに線形比例して、共振器モードが精密制御可能であることも実証した。

[1] T. Hayashi, T. Fukushima, K. Murakoshi, *J. Chem. Phys.* 2024, **161**, 181101.

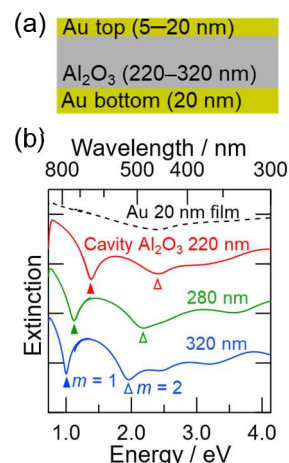


Figure. (a) Illustration of open cavity electrode. (b) Extinction spectra of cavities (20 nm of bottom and top Au layers) with Al₂O₃: 220 nm (red), 280 nm (green) and 320 nm (blue).