



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Plasmon-Enhanced Photocurrent Generation and Water Oxidation with Gold Nanoislands Loaded Titanium Dioxide Photoelectrodes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	石, 旭
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(情報科学)
Dissertation Number	甲第11301号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55496
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Xu_Shi_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (情報科学) 氏名 石 旭

審査担当者 主 査 教 授 三澤 弘明

副 査 教 授 西野 吉則

副 査 准教授 上野 貢生

学位論文題名

Plasmon-Enhanced Photocurrent Generation and Water Oxidation with Gold Nanoislands Loaded Titanium Dioxide Photoelectrodes

(金ナノアイランド/酸化チタン電極によるプラズモン増強光電流の発生と水の酸化反応に関する研究)

低炭素化社会を実現するためには、再生可能エネルギーである太陽光エネルギーを高効率に光電変換することが可能な未来型太陽電池の研究開発が不可欠である。地表に到達する太陽光エネルギーの 44% は波長 800 nm 以上の赤外光で占められているが、現在広く利用されているシリコン太陽電池も含め、赤外光を高効率に光電変換できる太陽電池は存在しない。しかし、太陽光エネルギー変換効率の極めて高い太陽電池を実現するためには、未利用の赤外光を高効率に変換可能な太陽電池の開発が不可避である。

これまで、半導体のバンドエンジニアリングや色素増感法などを用いて可視光化が実現されてきた。しかし、赤外領域の太陽光を有効利用できる材料やシステムは未だに見出されていない。一方、最近、酸化物半導体基板上にプラズモン共鳴を示す金属ナノ微粒子を配置した電極により、可視光や近赤外光を高効率に光電変換できることが報告された。しかし、これらの報告においては安定な光電流は観測されているものの、光電流が観測される原理の解明に迫る実験結果や解析はなされておらず、光電変換メカニズムについては明らかになっていない点が多い。著者は、これらを解明するために可視域にプラズモン共鳴帯を有する金属ナノ微粒子/半導体界面を用い、界面を原子レベルで構造を分析するとともに、電荷分離によって形成された正孔の所在を明らかにするための分光電気化学計測系の構築や反応生成物の追跡・定量により、界面電子移動および光電変換メカニズムの解明に繋がる研究成果を挙げることに成功した。

著者は、0.05wt% のニオブをドーパした酸化チタン単結晶基板の表面に金薄膜 (3 nm) を成膜し、種々の温度条件によるアニールを施すことで、酸化チタン電極基板上に金ナノ微粒子を形成するとともに、金ナノ微粒子/酸化チタン界面の構造を制御することが可能であることを明らかにした。著者は、これまでの報告と同様に、分光電気化学測定法によりプラズモン共鳴波長において光電流が観測されることを明らかにするだけでなく、高分解能透過電子顕微鏡計測とエネルギー損失分光測定を組み合わせることにより、ナノメートルの分解能で界面構造の組成を分析し、酸化チタン結晶表面が原子レベルで金ナノ微粒子と接合した場合のみ金属から酸化チタンへの電子移動とそれに伴う光電流が観測されることを明らかにした。また、著者は光誘起電子移動反応に伴って金ナノ微粒子のフェルミ準位が変化すること、そしてプラズマ周波数が金のフェルミ準位に大きく依存することを利用して、分光電気化学計測によりプラズモン共鳴波長の変化を in-situ 計測し、界面電子移

動反応に関する知見を得ることを試みた。その結果、電荷分離後に形成された正孔が金に留まるとなく、酸化チタンの表面準位などにトラップされている可能性が示唆される実験結果を得た。さらに、著者はガスクロマトグラフィー質量分析法により反応生成物を追跡・定量した結果、発生した光電流の電子数に対してほぼ化学量論的に水の4電子酸化反応に基づいて酸素が発生することを明らかにした。これらの結果から、著者はプラズモン増強に伴う強い近接場光により金の電子が励起され、励起された電子は酸化チタンの電子伝導体に電子移動し、電荷分離に基づいて形成された正孔が酸化チタンの表面準位にトラップされ、多数のホールが水分子を酸化して酸素が発生することにより、光電流が観測されていることを実験的に明らかにすることに成功した。

さらに、著者は酸化チタンの単結晶基板だけではなく、原子層堆積装置により酸化チタン薄膜電極を作製し、金ナノ微粒子を電極基板上に形成して、プラズモン共鳴に基づく光電変換特性を検討した。その結果、精密な膜厚の制御により、薄膜干渉を利用して光電流の増強が可能であることを明らかにし、半導体薄膜電極における電極設計の最適化を導出することに成功した。

これを要するに、著者は金属ナノ微粒子/酸化物半導体電極を用いた光電変換系において、可視・近赤外光照射に基づき光電流が増強されるメカニズムを解明する実験結果を得ることに世界で初めて成功した。これらの研究から得られた知見は、高い光電変換効率を実現する金属ナノ微粒子/酸化物半導体電極の設計指針を与えるだけでなく、プラズモン共鳴を利用した人工光合成系や光触媒反応系の研究分野にも大きく貢献するものと考えられる。よって著者は、北海道大学博士(情報科学)の学位を授与される資格のあるものと認める。