HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Plasmon-Induced Water Splitting under Visible Light Irradiation using Gold Nanostructured Strontium Titanate Single Crystal Substrate [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	鐘, 玉磬
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(情報科学)
Dissertation Number	甲第11973号
Issue Date	2015-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/59959
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuqing_Zhong_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　鐘　玉磬

審査担当者　主　査　教　授　三澤 弘明
副　査　教　授　根本 知己
副　査　准教授　上野 貢生

学位論文題名

Plasmon-Induced Water Splitting under Visible Light Irradiation using Gold Nanostructured Strontium Titanate Single Crystal Substrate
（金ナノ構造担持チタン酸ストロンチウムを用いた可視光照射下でのプラズモン誘起水分解）

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エネルギー変換することが求められている。特に、太陽光エネルギー変換の中でも、水素やアンモニアの生成、二酸化炭素の固定化などを行う人工光合成は、エネルギーの貯蔵・輸送の観点から、大きな注目を集めている。1967 年に本多、藤嶋により、水中の酸化チタン (TiO_2) 電極に紫外光を照射することにより水の光分解が進行する本多-藤嶋効果が発見され、半導体光触媒の研究が進展した。しかし、紫外光は地表に到達する太陽光エネルギーの 5% 程度であり、高効率なエネルギー変換を達成するためには太陽光に豊富に含まれるより長波長の可視・近赤外光による水の分解を実現することが不可欠である。

従来の半導体光触媒を用いた水の分解においては、半導体のバンドエンジニアリングや、TiO_2 に比べてバンドギャップの小さい半導体微粒子が合成され、吸収波長の長波長化が図られてきた。しかし、これらの系では、応答波長を自在に設定することが困難であった。一方、当研究室では、TiO_2 基板上に局在プラズモン共鳴を示す金ナノ構造体を光アンテナとして配置した電極を用いると、可視・近赤外域に存在するプラズモン共鳴帯と一致する波長において水を電子源とする光電流が観測され、酸素や過酸化水素が発生することを見出した。著者は、この金ナノ構造/半導体電極上で可視・近赤外光照射により水が酸化される現象を発展させ、半導体基板の片面に金ナノ微粒子を配置して陽極とし、またその裏面にオーミック接合を介して白金を接触させて陰極とし、1 枚の半導体基板により酸素と水素を分離して発生させることに成功するとともに、その高効率化に繋がる研究成果を挙げることに成功した。

著者は、0.05wt% のニオブをドープしたチタン酸ストロンチウム ($SrTiO_2$) 単結晶基板上に、金ナノ微粒子を形成し、裏面には水素発生助触媒として白金薄膜を成膜した電極基板を作製し、密閉した反応セルと組み合わせて水分解システムを構築した。著者が工夫した点は、印加電圧を両セル間の pH により制御した点、塩橋を施して両セル間の電荷のバランスを保った点、そして密閉したセルから水素と酸素をそれぞれ抽出して同位体比を利用することにより定量した点である。著者は、波長 600 nm の光を金ナノ微粒子に照射し、陽極側のセルから酸素が、陰極側のセルから水素が 1:2 の化学量論比で生成し、それぞれ分離できることを明らかにした。また、発生した水素のアクションスペクトルはプラズモン共鳴スペクトルの形状と一致し、プラズモン誘起の水分解に成功した。著者は、プラズモン共鳴に基づく強い近接場光が金の電子を励起し、励起された電子は $SrTiO_3$ の

電子伝導体に電子移動し、電子が白金表面でプロトンを還元して水素を、金の正孔が $SrTiO_3$ の表面準位にトラップされ、水分子や水酸化物イオンを酸化して酸素が発生したものと考察した。

著者は、水分解効率を向上させるために様々な工夫を施した。$SrTiO_3$ と白金助触媒の間にはショットキー障壁が生じ、電子伝導の妨げになるものと考え、$SrTiO_3$ と白金助触媒の間に 1n-Ga 合金を介してオーミック接触を得ることにより水分解効率を約 2 倍向上させることに成功した。また、等価回路を構築して光電流により本水分解系の太陽光エネルギー変換効率を測定したところ、0.08% と見積もられ、現在報告されている光触媒を用いた系の 0.2% には若干劣るものの、2 次元平面である単結晶基板を用いた系では高い効率を達成することに成功した。

さらに、著者は水素発生側の助触媒である白金にロジウムを 3 nm 程度成膜すると、水分解効率が 3 倍増加することも見出した。これは、白金が持つ水素吸着エネルギーを低下させる効果と、ロジウムの原子価状態がプロトンを還元する効果が相乗的に働き、顕著な水分解効率の向上に繋がったと考察した。また、$SrTiO_3$ の陰極側に伝導帯の下端が 0.2 V ポジティブな電位にある TiO_2 のルチルを 300 nm 成膜すると、電子伝導帯にエネルギー勾配が生じ、逆電子移動反応が抑制されること、またそれにより水分解効率が向上することを明らかにした。

これを要するに、著者は 1 片の金属ナノ微粒子/$SrTiO_3$/白金の構造基板を用いることにより可視光照射により水の光分解系を構築することに世界で初めて成功するとともに、生成した水素と酸素を分離することを実現した。また、プラズモン水分解系の変換効率を向上させる方法論を明らかにした。これらの研究から得られた知見は、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。