HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Efficient Water Oxidation under Modal Strong Coupling Conditions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	曹, 艷鳳
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(情報科学)
Dissertation Number	甲第14591号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/81410
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yanfeng_Cao_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　曹　艷鳳

審査担当者　主　査　特任教授　三澤 弘明
副　査　教　授　橋本 守
副　査　教　授　笹木 敬司

学位論文題名

Study on Efficient Water Oxidation under Modal Strong Coupling Conditions
（モード強結合下における水の酸化反応の高効率化に関する研究）

低炭素化社会を実現するためには、再生可能な太陽光エネルギー中に豊富に含まれる可視光を高効率に化学エネルギーに変換することが求められている。本多・藤嶋らによる半導体光触媒を用いた紫外線による水の光分解の報告以降、約半世紀にわたりその応答波長の長波長化の研究が行われてきた。一方、金属ナノ粒子表面の自由電子の集団振動である局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) と半導体光触媒を組み合わせることで可視光照射下による水の分解が報告されているが、単層の金属ナノ粒子が吸収できる波長及び吸収効率には限界が有り、その光反応効率も頭打ちとなっていた。

そのような背景から、著者は LSPR が、ファブリ・ペロー (FP) ナノ共振器などの他の光学モードと「モード強結合」を形成し、二つの新たな混成準位 (上肢・下肢) を形成することで光吸収波長の広帯域化と吸収効率の増大が起こる点に着目した。著者は、金の反射膜の上に n 型半導体である酸化チタンの薄膜を成膜し、その上に金ナノ粒子を形成させた後、モード強結合の結合強度を増大させるために酸化チタン表面にさらに選択的に酸化チタンを成長させて金ナノ粒子を部分的にナノ共振器内に埋め込んだ構造 (Au-NPs/TiO_2/Au-film: ATA 構造) を作製した。その ATA 構造と水との接触界面において水の酸化反応の効率を増大させる方法について攻究した。

ATA アノードの表面では、近接場の緩和に伴い、ATA 構造表面から離れた Au-NPs 内部でホットエレクトロン・ホールペアが形成し、ホットエレクトロンの半導体伝導帯への注入を経て、残存ホールが ATA 構造表面の水との接触界面まで移動し酸化反応が進行すると考えられる。このとき、水の酸化反応は 4 電子を伴い、速度論的に不利であるために反応律速となり、一度半導体へ注入された電子が Au-NPs へと逆電子移動して再結合が進行すると予測される。そこで著者は、速やかにホールと反応可能なトリエタノールアミンを犠牲試薬として添加し、逆電子移動を抑制して光電流を計測することにより、ATA アノードにおける正味のホットエレクトロン注入効率を見積もった。その結果、トリエタノールアミン非存在下と比較して、存在下では入射光電流変換効率は混成準位の上肢で 4.5 倍、下肢で 4.0 倍に増大することを見出した。この結果は、強結合系電極の高い電子移動効率を示すだけでなく、その混成準位を励起することによって生成するホットエレクトロン・ホールペアのエネルギー分布が異なることを示唆しており、強結合の化学の理解につながる極めて重要な知見である。

さらに、著者は ATA アノードでのホットエレクトロン・ホールペアが生成する空間的位置に着目し、その能動的制御を試みた。近接場の緩和によって生成するホットエレクトロン・ホールペアは Au-NPs 内の近接場強度の高い空間で生じると考えられ、ATA 構造においては Au-NPs/TiO_2/水

の三層界面から離れた空間で生成することが電磁場シミュレーションから予測された。生成したホールが水を酸化するためにはアノード表面へ移動する必要があるため、その移動過程での失活を抑制するためには、近接場は Au-NPs/TiO_2/水の三層界面近傍に位置することが好ましい。本仮説に基づき、著者は電磁場シミュレーションの設計を元に、電析法により Au-NPs の上に新たに金を堆積させた。このとき、金は既存の Au-NPs の表面から成長し、結果的に TiO_2 表面と接触してその近傍に強い近接場を形成する。著者はその堆積時間を制御し、反応に最も好適な金ナノ構造を形成し、光電気化学反応を行った。その結果、水の酸化に伴う入射光電流変換効率 (500〜900 nm の平均値) は、金堆積前と比較して 1.3 倍に向上した。

これを要するに、著者は金属ナノ粒子の LSPR と FP ナノ共振器とが形成する強結合構造を有する光アノードにおいて、金から半導体へのホットエレクトロンの注入効率を見積もり、それらが強結合の混成状態によって異なることを明らかとした。さらに、強結合構造の近接場の空間分布に着目し、それを反応点近傍に位置するように設計・作製することで水の酸化効率の増大に成功した。これらの研究から得られた知見は、強結合を用いた光化学反応機構の理解とその高効率化に繋がり、当該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。