



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Plasmon Enhanced Photocurrent Generation and Water Splitting on Photoanode of Gold Nanoparticles Loaded Gallium Oxide [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	王, 垂光
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(情報科学)
Dissertation Number	甲第15558号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89673
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yaguang_Wang_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 王 亜光

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

Plasmon Enhanced Photocurrent Generation and Water Splitting on Photoanode of Gold Nanoparticles Loaded Gallium Oxide

(金ナノ粒子を担持した酸化ガリウム光アノードによるプラズモン増強光電流発生と水分解)

カーボンニュートラルな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。近年これを実現する方法論の一つとして、 TiO_2 電極に局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示す金ナノ粒子 (Au-NP) を担持し、可視光により LSPR を励起すると水が分解できることが報告され注目を集めている。一方、 TiO_2 の伝導帯電位は、二酸化炭素を還元するには十分ではなく、LSPR を用いても大気中に放出された二酸化炭素を炭素資源として回収するシステムに適用することができない。

このような背景から、著者は TiO_2 に比べ、より卑な伝導帯電位を有し二酸化炭素を還元可能な酸化ガリウム (Ga_2O_3) 半導体基板に着目し、Au-NP の LSPR を用いて可視光により水を電子源としてその伝導帯への電子注入を可能にする光電極の開発を行った。特に、 Ga_2O_3 の伝導帯に注入された電子が、水の酸化反応に関わるホットホールに逆電子移動・再結合することを抑制する電極構造や、ホットキャリアの生成効率を向上させる電極構造のデザインと加工、およびその評価について攻究した。

著者は、 Ga_2O_3 単結晶基板上に Au-NP を形成させて Au-NP/ Ga_2O_3 電極を作製し、Au-NP の平均粒径が 15 nm の場合に光電変換効率 (IPCE) が最も高くなることを見出した。しかし、最も IPCE が高い波長においてもその値は 0.11% と TiO_2 を用いた場合に比べて約 1/3 程度であり、この原因として Au-NP/ Ga_2O_3 界面に生成したホットホールがエネルギー的に安定に存在できないことが考えられた。一方、これまでに、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) 単結晶基板に Au-NP を担持した電極において、 SrTiO_3 単結晶基板表面の面方位が TiO_2 を最も多く含む場合に水の光分解が促進され、酸素発生が増強されることが報告されている。そこで筆者は TiO_2 が水を分解できる電位にホールを捕捉できるトラップサイトを有しているのではないかと着想した。 Ga_2O_3 基板上の Au-NP を 2 nm 程度の膜厚 TiO_2 により部分的に埋め込んだところ、 TiO_2 がない場合に比べて IPCE が 1.4 倍増強することを見出した。この結果は、 TiO_2 /Au-NP/ Ga_2O_3 電極界面において生成したホット電子は TiO_2 の影響を受けずに Ga_2O_3 伝導帯に注入されるが、ホットホールは水の酸化電位より貴な電位の TiO_2 のトラップサイトに移動・捕捉され水を効果的に酸化することを示唆している。これはプラズモニック電極における電荷分離効率を向上させるための設計指針を与える極めて重要な知見である。

さらに、著者はより高い IPCE の実現を目指し、Au-NP の LSPR と Ga_2O_3 /Au-film によって構

成される光共振器機能を有する Ga_2O_3 電極とをモード強結合させた電極の作製を行った。すでに TiO_2 を用いたモード強結合電極 (ATA) については、非強結合電極に比べて IPCE が増強することが報告されているが、キャリア密度の高い Ga_2O_3 を得るためには $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上でアニールする必要があるため、Au フィルム上に直接 Ga_2O_3 を成膜することができない。著者はこれを解決するために、Au-film 上に良好な導電性と可視域における反射特性を兼ね備えたセラミックスの窒化チタン (TiN) 薄膜を成膜後、 Ga_2O_3 を成膜してこの問題を解決した。さらに、 TiO_2 を用いて Au-NP を部分的に埋め込んだ $\text{TiO}_2/\text{Au-NP}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiN}/\text{Au-film}$ 電極 (TAGA) を作製し、その IPCE を評価したところ、非強結合電極に比べ 2.4 倍増強され、参照極に対するバイアスを印加することなくファラデー効率 75% 以上で酸素発生可能であることも明らかにした。 TiO_2 強結合電極では酸素発生には $+0.3\text{ V}$ 程度のバイアス印加が必要であり、ゼロバイアスで水からの酸素発生が可能となることは Ga_2O_3 強結合電極の優れた光電気化学特性である。

これを要するに、著者は伝導帯電位が二酸化炭素の還元も可能な Ga_2O_3 基板に金ナノ粒子を担持し、可視光により水を電子源として伝導帯への電子注入が可能であることを明らかにするとともに、 TiO_2 を用いて Au-NP/ Ga_2O_3 界面での電荷分離が効果的に生じることを見出した。さらに、高温アニールを必要とする Ga_2O_3 を用いたモード強結合電極の新たな作製法を開拓し、IPCE の増強に成功した。これらの研究から得られた知見は、種々の半導体を用いた強結合光アノードの高効率化に繋がる設計指針を与え、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。