



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Unique Surface Enhanced Raman Scattering Induced by Plasmon-Nanocavity Coupling and its Application to Elucidating the Mechanism of Enhanced Water Oxidation Under the Strong Coupling Conditions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Zang, Xiaoqian
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(情報科学)
Dissertation Number	甲第15697号
Issue Date	2023-12-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/91213">https://hdl.handle.net/2115/91213</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	Zang_Xiaoqian_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 Zang Xiaoqian

審査担当者 主査教授 橋本守  
副査教授 岡嶋孝治  
副査教授 笹木敬司  
副査 名誉教授・三澤弘明 (北海道大学・電子科学研究所)

### 学位論文題名

Unique Surface Enhanced Raman Scattering Induced by Plasmon-Nanocavity Coupling and its Application to Elucidating the Mechanism of Enhanced Water Oxidation Under the Strong Coupling Conditions

(プラズモンとナノ共振器のカップリングにより発現する特異な表面増強ラマン散乱とそれを用いた強結合下における水の酸化の増強メカニズム解明)

脱炭素社会を実現するためには、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、 $\text{TiO}_2$  電極に局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示す金ナノ粒子 (AuNP) を担持 (AT 構造) 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た。さらに、 $\text{TiO}_2$  電極にナノ共振器機能を発現させて Au-NP を担持する (ATA 構造) と、その LSPR とナノ共振器とがモード強結合し、広い波長範囲の可視光を強く吸収し、水の分解効率が AT に比べて大幅に増強されることが見出された。また、ATA においては、複数の AuNP の LSPR 間にナノ共振器を介した量子コヒーレンスが存在し、それにより AuNP から  $\text{TiO}_2$  への電子注入の量子収率が AT よりも増強される、すなわち水分解の半反応であるプロトンの還元反応が増強される可能性が明らかにされた。

ATA における水の分解反応の効率は、プロトンの還元反応に加え、正孔による水の酸化の半反応を追跡する必要がある。水の酸化による酸素生成の前駆体は表面増強ラマン散乱 (SERS) によって追跡可能であることが報告されている。このような背景より、著者は ATA による SERS 特性を先ず明らかにした。さらに、その知見に基づき、金-銀合金ナノ粒子 (Au-AgNP) をナノ共振器に担持した AATA 構造を用いて水の酸化による酸素発生の前駆体を電気化学-SERS 計測法から明らかにするとともに、ナノ共振器のない AAT との比較から、AATA による水酸化反応のメカニズムについて攻究した。

著者は、ナノ共振器を作製するためにガラス基板に金反射膜を成膜し、その上に  $\text{TiO}_2$  薄膜を成膜した。 $\text{TiO}_2$  の膜厚を調整することによりナノ共振器の共振波長を変調し、 $\text{TiO}_2$  上に形成させた AuNP の LSPR の共鳴波長と一致させることにより ATA 構造によるモード結合を実現した。結合強度は AuNP の  $\text{TiO}_2$  への埋め込み深さが増加することにより増大するが、埋め込むことにより SERS 信号の増強に必要な AuNP の近接場強度の最も高い空間が  $\text{TiO}_2$  中となり、ATA 表面の吸着分子の SERS 強度が十分得られないことが確認された。そこで著者は、AuNP を  $\text{TiO}_2$  に埋め込まないモード結合状態の ATA を用い、その表面にクリスタルバイオレット (CV) 分子を吸着させ、その SERS を観測したところ、AT に比べ信号強度が 11 倍増強することが示された。さらに、SERS

強度の空間的均一性について検討したところ、 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ において空間均一性の指標となる相対標準偏差 (RSD) が AT の 17.3% に対して ATA では 7.1% と大きく改善された。さらに、RSD が金反射膜の膜厚、すなわちナノ共振器の Q 値に依存することより AuNP の LSPR 間にナノ共振器を介したコヒーレンスが重要な役割を果たすという重要な知見を得た。

著者は上述の知見に基づき、AATA における水の酸化による酸素発生の前駆体、AuOOH の挙動を電気化学-SERS 計測法を用いて検討した。まず、AATA は Au-AgNP の振動子強度が AuNP よりも大きいため、 $\text{TiO}_2$  に埋め込むことなしにモード強結合が発現することを確認した。次に、AATA に白金 (Pt) を参照極として電位を印加しながら励起すると、0.1V vs Pt において前駆体の SERS が観測され、ナノ共振器のない AAT の 0.4V vs Pt に比べ、0.3V も卑な電位で前駆体が生じることが明らかになった。これは、先行研究で明らかにされているように AATA のコヒーレンスエリア内のダンピングが速い、すなわちホットキャリアの生成しやすい Au-AgNP から電子注入が起きるため、その Au-AgNP に正孔が蓄積されることにより、4 電子移動を必要とする水からの酸素発生が加速されると考えられた。一方、AAT の場合は特定の Au-AgNP に正孔が蓄積されることがないため、酸素発生には過電圧が必要となると考えられた。このように AATA を用いた SERS 計測によりモード強結合下の水酸化反応のメカニズムを明らかにした。

これを要するに、著者はモード結合を示す ATA 構造を SERS 計測に応用することにより、AT に比べて遙かに高い SERS 強度と空間的均一性を同時に実現できることを明らかにするとともに、AATA 構造を用いた水の分解反応の過電圧の低下に関するメカニズムの解明に展開した。これらの研究から得られた知見は、ナノ共振器とプラズモニック粒子とのモード強結合が、高い定量性を有する分光分析科学技術に応用できることを示し、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。