



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Investigation of Interfacial Engineering and Mechanisms of Water Oxidation under Plasmon-Nanocavity Strong Coupling Conditions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	曹, 恩
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(情報科学)
Dissertation Number	甲第16508号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95100
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	En_Cao_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（情報科学） 氏名 曹 恩

学 位 論 文 題 名

Investigation of Interfacial Engineering and Mechanisms of Water Oxidation under Plasmon-Nanocavity Strong Coupling Conditions

（プラズモン-ナノキャビティ強結合条件下における界面工学と水中間体生成メカニズムの解明）

金ナノ構造 (AuNS)/TiO₂ 電極は、AuNS の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) が可視光励起されることにより AuNS/TiO₂ 界面にホットエレクトロンが生成し、TiO₂ 伝導帯に注入されるため、光電子デバイス、太陽電池、および人工光合成に利用できると注目されている。しかし、単層の AuNS は光の吸収効率が低く、TiO₂ への電子注入も十分ではない。最近、AuNS の LSPR モードとファブリーペロー (FP) ナノキャビティモードとのモード強結合が、AuNS から TiO₂ への電子注入、および水の酸化反応の量子効率を増強させることが当研究室の先行研究によって明らかにされた。AuNS から TiO₂ への電子注入効率をさらに向上させ、プラズモン-ナノキャビティ強結合下での水の酸化反応のメカニズムを解明することは、プラズモンを用いた人工光合成の実現に向けて重要かつ意義深い研究課題である。本博士論文では、強結合条件下において AuNS/TiO₂ 界面を電子放出しやすい物質を用いて修飾することにより、電子注入を改善することを目指した。また、プラズモン-ナノキャビティ強結合構造を用い、TiO₂ に注入された電子、および AuNS/TiO₂ 界面にトラップされた正孔に関する反応プロセスにおける速度論的解析を行い、水の酸化中間体生成の活性化エネルギーを評価し、プラズモン誘起水酸化反応のメカニズム解明を行った。

本博士論文は 5 章から構成されており、以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、研究の背景、光と物質の相互作用、表面プラズモン共鳴、プラズモン誘起ホットエレクトロン生成、プラズモン誘起光エネルギー変換、および論文の概要について述べた。

第 2 章では、強結合 Au ナノディスク (ND)/Ti/TiO₂/Au 膜 (ATTA) 構造を作製し、AuND と TiO₂ の界面に Au より仕事関数の小さな Ti 膜を修飾した。光電子顕微鏡 (PEEM) システムを用いて、Ti の様々な厚さ (0.5~5.0 nm) の ATTA 構造の近接場マッピングと近接場スペクトルを測定した。その結果、Ti の膜厚が増大するにしたがって近接場の減衰が大きくなることが示された。さらに、干渉型ポンププローブ技術を用いた時間分解 PEEM 計測により、ATTA 構造のハイブリッドモードの位相緩和時間を求めたところ、Ti 膜の厚さが増加するにつれて位相緩和時間が短くなることを明らかにした。

第 3 章では、AuND/TiO₂ 界面での電子注入効率に対する Ti 膜厚さを検討した。過渡吸収 (TA) 測定を行い、TiO₂ への電子注入を計測した結果、モード強結合条件下で Ti 膜の厚さが 0.5 nm から 5.0 nm に増加すると、TiO₂ への電子注入の見かけの量子効率 (AQE) が約 1.8 倍向上することが確認された。この AQE の向上は、近接場を介した Au ND から Ti 膜へのエネルギー移動によって Ti 膜内に高エネルギー電子が生成され、その電子が TiO₂ の伝導帯に注入されるためであると考えられた。

第 4 章では、強結合 Au ナノ粒子 (NP)/TiO₂/Au 膜 (ATA) 構造を作製し、TiO₂ に注入された電子、および AuNS/TiO₂ 界面にトラップされた正孔に関する反応プロセスにおける速度論的解析を行い、

水の酸化中間体生成の活性化エネルギーを明らかにした。TA 減衰曲線の温度依存性から電子・正孔再結合の活性化エネルギーを計測したところ、AuNP から TiO_2 に注入された電子は主に TiO_2 内の浅いトラップサイトに捕獲されることが明らかになった。また、温度依存性 IPCE 計測から光電流生成に関連する活性化エネルギーを測定し、水の酸化反応中間体生成に関する活性化エネルギーを評価し、AuNP/ TiO_2 界面に捕獲される正孔の電気化学ポテンシャルレベルを検討した。その結果、ATA 構造では強結合していない AT 電極と比較し、酸化中間体生成の頻度因子が 40 倍向上し、水の酸化効率が著しく向上することが示された。この向上は、ナノキャビティを介した AuNP の LSPR の量子コヒーレンスに起因していると結論された。

第 5 章では、結論および将来の展望を簡潔に述べた。

本論文では、強結合 ATA 電極において AuND/ TiO_2 界面を Ti 膜で修飾することにより、 TiO_2 電子注入効率が向上すること、またその最適な Ti 膜厚も明らかにした。さらに、ATA 電極の温度依存性 TA 計測、および IPCE 計測による速度論的解析から ATA 電極の量子コヒーレンスが水の酸化中間体生成効率を大幅に増強することも明らかにした。本研究の成果は、プラズモンを利用した光化学反応の高効率化を目指したデバイス設計における重要な指針となると期待される。また、太陽光エネルギー変換や人工光合成システムの性能向上に向けた実践的な知見を提供するとともに、量子コヒーレンスを活用した新たな技術の可能性を示す成果であり、今後、実用化に繋がるものと期待される。