



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_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 曹 恩

審査担当者 主 査 教 授 橋本 守

副 査 教 授 岡嶋 孝治

副 査 教 授 平田 拓

副 査 名誉教授 三澤 弘明 (北海道大学 電子科学研究所)

副 査 名誉教授 笹木 敬司 (北海道大学 電子科学研究所)

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)

可視域に局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示す金ナノ構造 (AuNS) を担持した TiO₂ 電極 (AuNS/TiO₂ 電極) を光励起すると、AuNS/TiO₂ 界面に生成したホットエレクトロンが TiO₂ 伝導帯に注入されることが知られている。本現象は、太陽光に豊富に含まれる可視光を利用することができるため、太陽電池、および人工光合成への応用が期待されている。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における水の酸化反応のメカニズムを解明することは、LSPR を用いた人工光合成の実現に向けて極めて重要である。著者は、強結合条件下において AuNS/TiO₂ 界面に電子放出しやすい物質を修飾し、電子注入の高効率化を図った。さらに、LSPR-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の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、LSPR 誘起水酸化反応のメカニズム解明を行った。

著者は、強結合 Au ナノディスク (ND)/TiO₂/Au 膜 (ATA) 構造の AuND と TiO₂ の界面に Au より仕事関数の小さな Ti 薄膜を挿入し (AuND/Ti/TiO₂/Au 膜:ATTA)、過渡吸収 (TA) 測定によって TiO₂ への電子注入効率における Ti 膜厚依存性を検討した。その結果、モード強結合条件下においては、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 倍向上することを明らかにした。このメカニズムを解明するために、著者は、光電子顕微鏡 (PEEM) 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、および近接場スペクトルを計測した。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を明らかにした。さらに、干渉型ポンプ・プローブ法を用いた時間分解 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、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も明らかにした。これらの結果から、AQE の向上は、近接場を介した AuND 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し、その電子が TiO₂ の伝導帯に注入されるためであると結論した。従来、TiO₂ に担持した AuNS の近接場の

減衰は、TiO₂ への電子注入の抑制に繋がると考えられていたが、Ti などの Au よりも仕事関数が小さい金属と接触させて場合には、必ずしもそのような結論とはならないという全く新しい知見を得た。

さらに、著者は強結合 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 AuNP/TiO₂ 界面にトラップされた正孔に関する反応プロセスの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 TiO₂ に注入された電子は主に TiO₂ 内の浅いトラップサイトに捕獲されることを明らかにした。また、ATA を作用極とした光電流発生 (IPCE) の温度依存性から IPCE に関連する活性化エネルギーを求めた。さらに、それらの値から水の酸化反応中間体生成の活性化エネルギーを評価し、AuNP/TiO₂ 界面に捕捉される正孔の電気化学ポテンシャルレベルを検討した。これにより、ATA の上枝の一部は下枝へ遷移すること、および 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を明らかにした。これは、反応効率の向上が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ことを反応速度論からも明らかにした成果である。

これを要するに、著者は強結合 ATA 電極において AuNP/TiO₂ 界面を Ti 膜で修飾することにより、TiO₂ 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より 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。これらの知見は、LSPR を利用した人工光合成システムの性能向上に向けた重要な設計指針を提供するものであり、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があるものと認める。