

審査の結果の要旨

氏名 呉玲

プラズモン共鳴を示す金属ナノ粒子と酸化チタンなどの半導体を接触させ、プラズモン共鳴波長の光を照射すると、金属ナノ粒子内の自由電子が半導体に注入され、電荷分離が起こる。この現象をプラズモン誘導電荷分離（PICS）とよぶ。PICSは発見以来、その特徴的な性質および光触媒、光電変換、フォトリソミズムなどの幅広い応用可能性から、次第に注目を集めてきた。PICSの研究はこれまでほとんどの場合、半導体基板上に無秩序に担持した金属ナノ粒子が利用されてきた。しかしながらその場合、ナノ粒子の形状やサイズ、半導体との接触面積などの、PICS挙動を決定する因子を正確に制御することは困難である。本博士論文では、それらの因子を制御できる周期的なプラズモニックナノ構造の作製およびそのPICS特性の解明を目的とした。

第1章では、プラズモン共鳴およびPICSの基礎と応用を解説するとともに、本研究の概要について述べている。

第2章では、酸化チタンシェルで覆われたシリカ粒子のコロイド結晶上に金薄膜をスパッタリングあるいは蒸着により被覆し、プラズモン共鳴を示す周期的な金のセミシェルアレイおよびハーフシェルアレイ光電極を作製した。球状の金ナノ粒子を無秩序に担持した従来の電極と比較すると、これらの光電極は、局在型および伝搬型表面プラズモン共鳴の双方に起因して、可視および近赤外領域で広範囲におよぶ強い吸収を示した。また、光照射下で開回路光電位が大

きく負側へシフトし、アノード短絡光電流が流れた。蒸着により作製したハーフシェルアレイ光電極の湿式電気化学セル中における PICS 効率は、スパッタリングにより作製したセミシェルアレイ光電極よりも高かった。また、シリカ粒子サイズに対する依存性については、直径 374 ナノメートルの粒子を使用したハーフシェル電極が、最も高い光応答を示した。このサイズ依存性は、ハーフシェルの接合部における局在電場の強度などによって説明できる。

第 3 章では、金のハーフシェルアレイ光電極の特性を利用して、PICS に基づく全固体光電変換セルを開発した。ハーフシェルアレイは光吸収体と集電体（電極）の両方として機能するため、従来の PICS に基づく全固体セルより構造を単純化することができる。酸化チタンシェルをより厚くすると、電子の移動経路が広がるため、直列抵抗が小さくなり、より高い光電流を得るのに有利であった。正孔輸送層として酸化モリブデンまたは有機正孔輸送材を導入することで、並列抵抗を高くすることができた。銀および銅のハーフシェルアレイも、金と同じ手法で作製した。銀を用いたセルは、バンド間遷移による損失が低い、酸化チタンとの界面におけるショットキー障壁が低い、より高いエネルギーの光を吸収する、などの理由により、金および銅のハーフシェルを用いたセルよりもかなり高い光応答を示した。外部量子収率が 2.92%、エネルギー変換効率が 0.112% であり、これまでに報告されている PICS に基づく全固体光電変換セルの中で最も高いエネルギー変換効率が得られた。これは、広い波長範囲での吸収、単純化された構造および良好な光安定性によるものと考えられる。

第 4 章では、ディスク状の金ナノ粒子（金ナノディスク）と金のナノ細孔（金ナノホール）を併せ持つプラズモン光電極を、ポリスチレン粒子の二次元コロイド結晶およびそれを鋳型として作製した酸化チタンナノホール電極を用いて作製した。金ナノディスクおよびナノホールのプラズモン共鳴に起因する消光

ピークは、周囲の屈折率が増加すると、600 から 700 ナノメートルの波長範囲で長波長側へシフトした。単位屈折率あたりのピークシフト量（屈折率感度）は 393 ナノメートルであった。湿式電気化学セル中における光電気化学的特性を調べたところ、PICS に基づくアノード光電流が、測定範囲である 440 から 780 ナノメートルの波長範囲全域で観測された。金ナノディスク及びナノホールを有する電極の内部量子収率は、構造を最適化した金のハーフシェルアレイ光電極のそれに匹敵した。金ナノディスクやナノホールの厚さ、サイズ、形状を最適化することによって、屈折率感度および PICS 効率のさらなる改善が期待される。

第5章では本博士論文の結論を述べた。今後は、金ハーフシェルアレイ電極の光触媒水素発生反応への応用や、全固体光電変換セルの性能および安定性のさらなる改善を目指した金-銀複合系の利用、新規プラズモン周期構造の開発などへの展開が期待される。本研究で得られた知見は、PICS などに基づく、さまざまな光機能材料やデバイスに応用することが可能であり、電気化学に加えてプラズモニクスやナノフォトニクスにも貢献すると期待される。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。