



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Analysis of Carrier Dynamics in Photocatalytic Materials Using Ultrafast Spectroscopy [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	市原, 文彦
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14253号
Issue Date	2020-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/79873
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Fumihiko_ICHIHARA_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（理学） 氏名 市原 文彦

	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	佐田 和己
審査担当者	副査	教授	忠永 清治
	副査	客員教授	葉 金花
	副査	客員教授	白幡 直人

学 位 論 文 題 名

Analysis of Carrier Dynamics in Photocatalytic Materials Using Ultrafast Spectroscopy
(超高速分光法をもちいた光触媒材料内のキャリアダイナミクスの解析)

近年、光触媒と太陽光から水や CO_2 を貯蔵・輸送可能な化学エネルギーに変換する材料技術が持続可能な社会の実現に向けて期待されている。産業化に向けさらなる高活性化が盛んに行われているが、光触媒反応に関する詳細なメカニズムが不明なため、高活性化の指針が未だに確立には至っていない。また、それぞれの高活性化手法がどのようにキャリアの振る舞いに影響を与えるかに関し、不明なところが多い。本論文では、過渡吸収分光法を主とした、高速分光法をもちいてドーパントが酸化物光触媒に与える影響と、無機・有機光触媒と助触媒の相互作用を研究し、光触媒材料内でのキャリアの振る舞いを理解することで、さらなる光触媒材料の設計指針を得ようとしている。

本論文は全 6 章で構成されている。

第 1 章では、光触媒反応の原理や、高速分光法をもちいた光触媒材料内のキャリアダイナミクスの理解に関する現状、課題について総括している。

第 2 章では、材料内で励起された電荷の移動や再結合過程などの非発光なキャリアの振る舞いを観測するのに有用なツールである過渡吸収分光法の測定原理と装置構成および得られたデータのフィッティング手法について述べている。

第 3 章では、可視光応答化の代表的な手法であるドーピングが与えるキャリアダイナミクスへの影響を明らかにするため、代表的な光触媒材料である SrTiO_3 に La と Cr をドーピングし、それぞれのドーパントが与えるキャリアの再結合過程への影響と光触媒活性への影響について包括的に研究している。ドーピング法による可視光応答化は、可視光下での光触媒活性の増加に伴い、紫外光下での活性が失われる問題があるが、そのメカニズムについては明らかになっていない。本研究では、ドーピング前後の過渡吸収信号を各種反応性雰囲気中で測定することによって、過渡種を同定し、その減衰速度を比較している。Cr を SrTiO_3 にドーピングした場合、紫外光照射下で励起されるキャリアの多くは Cr の不純物準位由来であり、 SrTiO_3 の価電子帯である酸素 2p 軌道からの励起が抑制された。興味深いことに、La を SrTiO_3 中にドーピングすることによって La の不純物準位が SrTiO_3 の伝導帯である Ti3d 複合化することによって光励起電子がより高いエネルギー準位まで励起できるため、キャリアが長寿

命化する現象を観測した。これらの結果より、ドーピング法による高活性な光触媒の開発において、La 等の伝導帯を補強するように不純物準位を形成する元素はキャリアを長寿命化させるため、有用である可能性を見出している。

第4章では、光触媒活性の向上に不可欠な助触媒担持が SrTiO_3 光触媒のキャリアダイナミクスへ与える影響について報告している。理論計算の分野で提唱されている Pt 助触媒の幅広い状態密度が再結合中心としての働きを詳しく調べるため、 SrTiO_3 内の過渡吸収信号の減衰過程を局在化した状態密度をもつ Ni 助触媒と比較検討している。その結果、Pt 助触媒の担持量の増加とともに減衰速度を示す減衰定数の線型的な増加が観測され、理論計算の結果と良く一致することを示している。一方、Ni 助触媒を担持した場合は、このような増加は見られないことから、局在化した状態密度をもつ助触媒は再結合を促進せず活性向上にのみ寄与するため、水の完全分解への応用が期待できると結論している。

第5章では、新しい光触媒体系である共役ポリマー光触媒の分子間結合の違いに着目し、共役ポリマー光触媒から助触媒を介して CO_2 分子への電子移動過程の直接観測を試みている。電子の移動は比較的早い時間で起こるためピコ-ナノ秒の過渡吸収信号を測定し、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三重結合から構成された共役ポリマーは助触媒への電荷移動をほとんど示さないのに対し、 $\text{C}-\text{C}$ 単結合で構成された共役ポリマー光触媒から助触媒へ数ピコ秒で電子が移動することを実験的に観測することに成功している。また時間分解 PL 分光結果では助触媒に移動した電子がナノ秒の範囲でさらに CO_2 分子に移動することが明らかとなった。また $\text{C}-\text{C}$ 単結合で構成された共役ポリマーは三重結合で構成された共役ポリマーに比べ CO_2 光還元活性が高く、高速分光によって得られた結果と一致していることから、 $\text{C}-\text{C}$ 単結合がキャリアを局在化させ助触媒との相互作用を高めると考えられる。

第6章では本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上、著者は、光触媒材料内のキャリアダイナミクスに着目し、過渡吸収分光法を駆使した材料評価を行うことにより、伝導帯を補強するドーピングと局在化した状態密度をもつ助触媒は励起された電子正孔対の再結合を抑制することを見出した。また、 $\text{C}-\text{C}$ 単結合から構成される共役ポリマーは助触媒との相互作用を高め、助触媒へ速やかに電荷が移動できることを明らかにした。これらの研究は高活性光触媒材料の開発に向けて重要な知見を提供し、光触媒材料に関わる科学技術の発展に対して貢献するところは大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。