

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	可視光誘起界面電荷励起とその光触媒活性の研究
Title(English)	Study of visible-light-induced interfacial charge excitation and its photocatalytic activities
著者(和文)	WardhanaAufandra Cakra
Author(English)	Aufandra Cakra Wardhana
出典(和文)	学位:博士(学術), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12246号, 授与年月日:2022年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:宮内 雅浩,中島 章,松下 伸広,松下 祥子,山口 晃
Citation(English)	Degree:Doctor (Academic), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12246号, Conferred date:2022/9/22, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名		Aufandra Cakra Wardhana		
			氏名	職名			
論文審査	主査		宮内 雅浩	教授	審査員	山口 晃	テニュアト ラック助教
			中島 章	教授			
審査員	審査員		松下 伸広	教授			
			松下 祥子	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Study of visible-light-induced interfacial charge excitation and its photocatalytic activities」と題して、7章から構成される。

第1章「Introduction」では、光触媒が環境浄化やエネルギー製造に有用であること、そして、太陽光のエネルギーを有効利用するため、光触媒の可視光応答性が重要であることを述べている。しかし、これまでの可視光応答型光触媒は、酸化還元力の不足、励起キャリアの低移動度、長期的安定性に欠けるなどの問題があったことを指摘している。一方、安定で高活性な可視光応答型光触媒として、異種半導体界面の電荷移動遷移 (Interfacial Charge Transfer (IFCT)) の機構を用いることが有効であることを述べている。IFCTを誘起できる光触媒として、酸化チタン (TiO_2) の表面に酸化銅 (CuO)、ないし、酸化クロム (Cr_2O_3) を担持した材料を挙げ、前者が TiO_2 の価電子帯から CuO の伝導帯への遷移 (Band to Oxidant Charge Transfer (BOCT))、後者が Cr_2O_3 の価電子帯から TiO_2 の伝導帯への遷移 (Reductant to Band Charge Transfer (RBCT)) が起こることを示す先行例を紹介している。しかしながら、既往の IFCT に関する研究ではメカニズムの解明が不十分で、光触媒反応も一部の有機物の分解反応に限られていることを指摘している。本論文は、IFCT の原理の詳細な機構解明、そして、エネルギー製造反応である水分解反応への適用を目的としていることが述べられている。

第2章「Understanding IFCT using a well-defined ultrathin film system and Kelvin probe force microscopy (KPFM)」では、BOCT や RBCT の励起現象を直接的に観測するため、半導体としてチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) 基板を用い、その表面に CuO と Cr_2O_3 の薄膜をパルスレーザー堆積法で薄膜化し、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) を用いて可視光照射と暗条件での仕事関数の変化を観察した。この結果、可視光の照射によって CuO 薄膜表面の仕事関数が負に、 Cr_2O_3 薄膜表面は正にシフトした。同様の CuO と Cr_2O_3 薄膜をシリカやアルミナ基板上にコートした場合には、可視光照射時の仕事関数の変化が見られなかった。これらの結果から、 SrTiO_3 と CuO 、 SrTiO_3 と Cr_2O_3 の界面では、それぞれ、可視光照射によって BOCT、RBCT が誘起されていることが示唆された。また、 SrTiO_3 上の Cr_2O_3 膜について、光照射時の仕事関数変化の膜厚依存性を調べた結果、膜が薄いほど変化が顕著で、数十 nm の膜厚にわたってその変化がみられた。このことから、RBCT による電荷分離後のキャリア移動距離は数十 nm 程度であることを考察している。

第3章「Positioning the redox site on a patterned $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ ultrathin film system as a photocatalyst model」では、 SrTiO_3 基板上に $100\ \mu\text{m}$ 四方の正方形にパターン化した Cr_2O_3 薄膜を合成し、水溶液中での光触媒作用による酸化反応、ないし、還元反応で析出する粒子を観察することで、酸化・還元反応サイトを明らかにしようとしている。酸化反応はマンガンイオンから酸化マンガンの析出、還元反応は金イオンから金の析出反応を用い、原子間力顕微鏡でそれぞれの粒子がパターン膜のどの部分に析出しているかを観察している。この結果、可視光を照射することで酸化マンガンと金はパターン膜の端の部分にのみ正方形の線状に析出し、酸化マンガンは Cr_2O_3 側、金は SrTiO_3 側に析出することを確認した。これらの結果から、RBCT によって電子が Cr_2O_3 の価電子帯から SrTiO_3 の伝導帯に励起していることを示唆している。パターン膜の中心部には粒子の析出が見られず酸化還元反応を誘起できなかったことから、高活性光触媒を実現するには、 Cr_2O_3 の大きさをナノメートルレベルに小さくすることが提案されている。

第4章「Photocatalytic environmental purification via RBCT under visible-light irradiation」では、第2章と第3章の薄膜系で得られた知見から、有機物の酸化分解反応に高活性な可視光応答型の粉末系光触媒を開発している。 SrTiO_3 粒子に含浸法で Cr_2O_3 のナノ粒子を担持し、可視光照射下での気相 2-プロパノールの酸化反応を評価している。この結果、 Cr_2O_3 ナノ粒子を担持した SrTiO_3 においても RBCT による可視光吸収が起こり、可視光の照射下で 2-プロパノールからアセトン、更には二酸化炭素まで完全酸化分解することを確認している。

第5章「Cathodic photoresponse and photoelectrochemical hydrogen evolution via BOCT under visible-light irradiation」では、BOCT 遷移を用いた水分解反応を試みている。BOCT を誘起できる材料として、 CuO のナノ粒子を担持した多孔質 TiO_2 電極を用い、カソード分極下で犠牲剤を添加しない条件にて可視光

照射による水素生成特性を評価している。この結果、可視光照射による水素生成に成功し、CuO の担持量を基準としたターンオーバー数が 1 を超えることを確認している。また、可視光照射時に酸素濃度が上昇したことから、BOCT の遷移を用いることで可視光照射によって水が完全分解することを示唆している。

第 6 章「Philosophical contribution」では、本論文の学術的貢献について論じている。特に、パターン化薄膜と KPFM を組み合わせた解析により、異種半導体間の電荷移動や好適な半導体のサイズなどの考察に有用であり、今後様々な光エネルギー変換デバイスの解析や設計に利用できることを述べている。また、本論文では可視光による RBCT の励起によって水からの水素生成に成功し、今後、本原理を用いた人工光合成研究が発展する展望を述べている。また、本論文で検討した粉末系光触媒は、資源豊富な原料を用いた簡便な合成方法で製造できるので、産業的な有用性が高いことも述べられている。

第 7 章「Summary」では、IFCT の原理の詳細な機構解明、そして、その機構を用いた有用な反応への展開を総括している。

これらを要するに、異種半導体界面における IFCT の機構が良く定義されたパターン化膜と KPFM を用いた解析によって明らかになり、IFCT によって水分解反応が誘起できることを示している。よって、本論文は博士（学術）の学位論文として十分価値あるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。