

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Observation of Excited Carrier Transfer to Pt Cocatalysts on Photocatalysts by In Situ CO-Probe SEIRAS (In situ CO プローブ表面増強赤外分光法による光触媒上の Pt 助触媒への励起キャリア移動の観測)
氏 名 (Name)	芦村 秀
<p>近年、化石燃料の消費拡大による環境問題が注目されており、化石燃料に代わるクリーンエネルギーが求められている。その対策として、太陽光を吸収して水からエネルギー源となる水素を生み出す「水分解光触媒」の開発が世界中で進められている。この触媒内では、光によって生成された励起電子や正孔などの励起キャリアが助触媒および光触媒表面に移動し、水分解反応を引き起こしている。したがって、この励起キャリアの移動を観測することは光触媒による水分解反応を解明する上で非常に重要である。その状況下で、in situ 分光分析によって光触媒反応下での励起キャリア移動の素過程が議論されてきた。しかしながら、光触媒活性と密接な関係がある助触媒への励起キャリア移動についての知見がまだ十分に得られていないため、その観測が期待されている。</p> <p>本研究では、CO 分子をプローブとした in situ 表面増強赤外分光(SEIRAS)測定を光触媒(光電極)材料に適用し、助触媒への励起キャリア移動を観測した。この測定は、金属助触媒に吸着した CO 分子の振動数が Pt の局所電位と対応していることを利用して、助触媒への励起キャリア移動を相対的に評価するものである。したがって、この測定を通じて、励起キャリアが助触媒上に効率よく移動する条件を探索し、励起キャリア移動の観点から水分解反応との関係を議論することを本研究の目的とした。</p> <p>本学位論文は 6 章で構成されており、各章の概要を以下に示す。</p> <p>第 1 章では、水分解光触媒の有用性とその高活性化についての先行研究を述べている。また、光触媒内における励起キャリア移動のメカニズムや in situ 分光分析による励起キャリア移動観測についても説明した。</p> <p>第 2 章では、n 型 Si 基板を光電極材料として応用し、in situ CO プローブ SEIRAS 測定を通じて n-Si 光電極から Pt 酸素生成助触媒への正孔移動を観測した。本測定の結果、n-Si 光電極電位が低電位の場合、暗中小および光照射下で Pt 助触媒の局所電位が変動していなかったことから、Pt 助触媒への励起キャリアの移動はなく、n-Si 内で再結合反応が起こっていると示唆された。一方、n-Si 光電極電位が高電位の場合、光照射によって Pt 助触媒の局所電位が高電位側にシフトしたことから、この時 Pt 助触媒に正孔が移動したことが判明した。この正孔移動が起きた原因は、Si の電位を上げたことで n-Si 界面に形成された上向きのバンドベンディングが Pt 助触媒への正孔移動を促進していることが考えられる。このバンドベンディングにより Pt 助触媒上で正孔が蓄積され、それが Pt 上での水の酸化分解に寄与していることが示された。</p>	

第 3 章では、光触媒活性を向上させるために添加する犠牲剤水溶液中で助触媒への励起キャリア移動を観測した知見がないため、犠牲剤が  $\text{TiO}_2$  光触媒粉末から Pt 助触媒への励起キャリア移動に与える影響を *in situ* CO プローブ SEIRAS 測定で調べることを目的とした。犠牲剤を入れた場合は水と比べ Pt 助触媒に移動する励起電子の量が多いことが判明した。この時、励起電子の移動によって Pt 助触媒の局所電位は負電位側にシフトしていた。このシフトは、犠牲剤の還元力により  $\text{TiO}_2$  光触媒表面で正孔が犠牲剤と酸化反応を起こし、励起電子が正孔と電荷分離することで、Pt 助触媒に移動する励起電子が増加したために生じたと考えられる。したがって、励起電子移動による Pt 助触媒の負電位シフトが Pt 助触媒上での水素生成反応において重要であることが示唆された。

第 4 章では、光触媒母体の特性が助触媒への励起キャリア移動に対してどのように機能するか調べるために、 $\text{WO}_3$  および  $\text{SrTiO}_3$  光触媒粉末から Pt 助触媒への励起キャリア移動の観測を行った。水素生成反応が起きない  $\text{WO}_3$  光触媒では、励起電子が Pt 助触媒へほとんど移動していないことが判明した。一方で、 $\text{MeOH}$  中で水素を生成できる  $\text{SrTiO}_3$  光触媒は、 $\text{MeOH}$  中だけでなく水中でさえも Pt 助触媒への顕著な電子移動を示し、Pt の局所電位を負電位側に大きくシフトさせていた。この多量の励起電子移動は、 $\text{WO}_3$  光触媒と比較して  $\text{SrTiO}_3$  のバンドギャップが広く、伝導帯がエネルギーの高い位置にあるため、 $\text{SrTiO}_3$  から Pt への励起電子の移動が容易になることが原因だと推定される。以上の結果から、 $\text{SrTiO}_3$  光触媒は水の全分解を行えるポテンシャルを持つ高活性な光触媒材料であることが示唆された。

第 5 章では、様々な種類の助触媒を担持させることで光触媒活性が変化することが報告されている一方で、助触媒の種類と励起キャリア移動との関係性については未だ十分に解明されていない背景から、Pd 助触媒への励起キャリア移動を観測し、各種助触媒への SEIRAS 測定の適用を目指した。本測定から、犠牲剤水溶液の存在下で励起電子移動が促進され、Pd 助触媒の局所電位がより負電位側にシフトすることが示唆された。今回の Pd 助触媒上で観測された現象は、Pt 助触媒を担持させた場合と同様であることから、本 *in situ* SEIRAS 測定は Pd 助触媒にも適用でき、各種助触媒による励起キャリア移動の違いを議論できる有用な手法であることが示された。

第 6 章では、本学位論文の研究内容を総括し、*in situ* CO プローブ SEIRAS 測定による水分解光触媒の高活性化についての展望を述べた。

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Observation of Excited Carrier Transfer to Pt Cocatalysts on Photocatalysts by In Situ CO-Probe SEIRAS (In situ CO プロブ表面増強赤外分光法による光触媒上の Pt 助触媒への励起キャリア移動の観測)
氏 名 (Name)	ASHIMURA Shu
<p>In recent years, environmental issues caused by the increased consumption of fossil fuels have gained significant attention, prompting the need for clean energy alternatives. As a response, the development of 'water splitting photocatalysts' that absorb sunlight to generate hydrogen from water as an energy source is being advanced globally. In this catalyst, excited carriers such as electrons and holes, generated by light, are transferred to the cocatalyst and photocatalyst surfaces, causing the water splitting reaction. Therefore, observing the transfer of these excited carriers is crucial for elucidating the photocatalytic water-splitting reaction. Consequently, in situ spectroscopy has been employed to explore the fundamental processes of excited carrier transfer during photocatalytic reactions. However, since sufficient insights regarding excited carrier transfer to cocatalysts, which is closely related to photocatalytic activity, have not yet been fully obtained, observation of this transfer is highly anticipated.</p> <p>In this study, in situ surface-enhanced infrared spectroscopy (SEIRAS) measurements using CO molecules as probes were applied to photocatalysts (photoelectrodes) to observe excited carrier transfer to cocatalysts. This measurement method utilizes the fact that the frequency of CO molecules adsorbed on Pt corresponds to the local potential of Pt, allowing for a relative evaluation of the excited carrier transfer to Pt. Therefore, the purpose of this study was to explore conditions that enable efficient excited carrier transfer to cocatalysts through in-situ measurements and to discuss the relationship between excited carrier transfer and the water-splitting reaction.</p> <p>This dissertation comprises six chapters, with a summary of each provided below:</p> <p>Chapter 1 outlines previous research on the usefulness and the enhancement of activity in water splitting photocatalysts. It also explains the mechanism of excited carrier transfer in the photocatalyst and describes the observation of this transfer using in situ spectroscopic analysis.</p> <p>Chapter 2 explores the use of an n-type Si substrate as a photoelectrode material and observes hole transfer from the n-Si photoelectrode to the Pt oxygen-evolving cocatalyst through in situ CO-probe SEIRAS measurements. The results indicate that the local potential of the Pt catalyst remained unchanged in the dark and under light irradiation</p>	

when the potential of n-Si photoelectrode was low, suggesting no transfer of excited carriers to the Pt catalyst and that recombination reactions occurred in the n-Si. On the other hand, when the n-Si photoelectrode potential was high, the local potential of the Pt cocatalyst shifted towards higher potential upon photoirradiation, signifying that holes were transferred to the Pt cocatalyst at this time. The cause of this hole transfer is considered to be the upward band bending at the n-Si interface, induced by raising the Si potential to a higher potential, which facilitates the migration of holes to Pt. This band bending leads to hole accumulation on the Pt cocatalyst, thereby contributing to the oxidative decomposition of water on Pt.

In Chapter 3, the impact of the sacrificial reagent on the excited carrier transfer from TiO<sub>2</sub> photocatalyst powders to Pt cocatalysts was investigated using in situ CO probe SEIRAS measurements. As there is limited existing knowledge about excitation carrier transfer to the cocatalyst in aqueous sacrificial reagents, which are added to enhance photocatalytic activity, this study is particularly significant. It was found that the number of excited electrons transferred to the Pt cocatalyst was higher when the sacrificial reagent was added, compared to water. During this process, the local potential of the Pt cocatalyst shifted toward the negative due to the movement of excited electrons. This shift is thought to occur because the reducing power of the sacrificial agent causes holes on the TiO<sub>2</sub> photocatalyst surface to undergo oxidation reactions with the sacrificial agent, leading to an increase in the separation of charge between the excited electrons and holes, and subsequently, an increased transfer of excited electrons to the Pt cocatalyst. Therefore, the negative shift in the local potential of the Pt cocatalyst due to the transfer of excited electrons is suggested to be crucial for the hydrogen evolution reaction on the Pt cocatalyst.

Chapter 4 investigates how the properties of photocatalyst substrates influence the transfer of excited carriers to cocatalysts by observing the transfer of excited carriers from WO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst powders to Pt cocatalysts. This observation indicated that in the WO<sub>3</sub> photocatalyst, which does not facilitate the hydrogen production reaction, excited electrons were scarcely transferred to the Pt cocatalyst. In contrast, the SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst, capable of evolving hydrogen in MeOH, exhibited significant electron transfer to the Pt cocatalyst not only in MeOH but even in water, causing a substantial negative shift in the local potential of Pt. This pronounced transfer of excited electrons is presumed to result from SrTiO<sub>3</sub>'s wider bandgap and higher conduction band position compared to WO<sub>3</sub>, making it easier for excited electrons to transfer from SrTiO<sub>3</sub> to Pt. These findings suggest that the SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst is a highly active photocatalytic material with the potential for overall water splitting.

Chapter 5 focused on addressing the unresolved relationship between cocatalyst types and excited carrier transfer, despite numerous reports that photocatalytic activity significantly changes with different cocatalysts. Specifically, this chapter employed in situ SEIRAS measurements to investigate excited carrier transfer from TiO<sub>2</sub> photocatalysts to

Pd cocatalysts, aiming to extend SEIRAS applicability to various cocatalysts. The results indicated that excited electron transfer was enhanced in the presence of sacrificial aqueous solutions, leading to a negative shift in the local potential of Pd cocatalysts. The phenomena observed with Pd cocatalysts were analogous to those previously seen with Pt cocatalysts, confirming that in situ SEIRAS is applicable to Pd cocatalysts as well. Consequently, this measurement method was demonstrated to be a valuable tool for evaluating differences in excited carrier transfer among different cocatalysts.

In Chapter 6, the research presented in this dissertation is summarized, and perspectives regarding the improvement of photocatalytic activity for water splitting using in-situ CO-probe SEIRAS measurements were discussed.

## 学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	芦村 秀
審 査 委 員	主 査：吉田 真明
	副 査：堀 宏守
	副 査：酒多 喜久
	副 査：鬼村 謙二郎
	副 査：中山 雅晴
論 文 題 目	Observation of Excited Carrier Transfer to Pt Cocatalysts on Photocatalysts by In Situ CO-Probe SEIRAS (In situ CO プローブ表面増強赤外分光法による光触媒上の Pt 助触媒への励起キャリア移動の観測)

## 【論文審査の結果及び最終試験の結果】

再生可能エネルギーを利用した水素製造技術は、脱炭素社会の実現に向けた重要な研究課題として注目されている。その中でも、光触媒を用いた水分解反応は、太陽光を直接利用して水を水素と酸素に分解できる有望な手法である。この反応系では、光触媒が光を吸収して励起電子や正孔といった励起キャリアを生成し、それらが助触媒や光触媒表面に移動することで、水素生成および酸素生成反応が進行する。これまでに高活性な水分解光触媒が数多く開発されてきた一方で、その活性の起源である助触媒への励起キャリア移動の詳細な理解は十分に進んでいない。したがって、水分解反応の本質を解明するためには、この励起キャリア移動を観測することが極めて重要である。

そこで本博士論文では、CO をプローブとした in situ 表面増強赤外吸収分光法 (SEIRAS) を用いて、光触媒から助触媒への励起キャリア移動を観測した。この測定を通じて、励起キャリアが助触媒上に効率よく移動する条件を探索し、励起キャリア移動の観点から水分解反応との関係を議論することを本研究の目的とした。

本論文ではまず、Pt/n-Si 光電極をモデル光電極として、光電極界面の構造が Pt 助触媒への励起キャリア移動に与える影響について調べた。その結果、光電極界面に形成された上向きバンドベンディングが Pt 助触媒への正孔移動を促進させ、その際に発生した Pt 上の局所電位変化が光電極の水分解反応に寄与していることが示唆された。

次に、メタノールのような犠牲剤の存在が助触媒への励起キャリア移動に及ぼす影響を調べるため、犠牲剤存在下で TiO<sub>2</sub> 光触媒から Pt 助触媒への励起キャリア移動観測に取り組んだ。この測定を通じて、Pt 助触媒に移動する励起電子の数が犠牲剤によって増加していることが観測され、励起電子移動によって引き起こされた Pt 上の負電位側の電位シフトが水素生成反応において重要であることが示唆された。

続いて、 $\text{WO}_3$  および  $\text{SrTiO}_3$  光触媒から Pt 助触媒への励起キャリア移動を観測することで、光触媒母体の性質と助触媒への励起キャリア移動との関係を検討した。水素生成に対して効果的でない  $\text{WO}_3$  光触媒の場合、Pt 助触媒への励起キャリア移動はほとんど観測されなかった。一方、 $\text{SrTiO}_3$  光触媒では、水中においても Pt への励起電子移動が顕著に見られた。これは、 $\text{SrTiO}_3$  のバンドギャップが広く、伝導帯の位置も高いため、励起電子が Pt に移動しやすいためと推察される。したがって、水中においても Pt への電子移動を促進できる  $\text{SrTiO}_3$  光触媒は、水の全分解を起こす可能性を持つ高活性な材料であることが示唆された。

最後に、助触媒の種類が励起キャリア移動に与える影響を調べるため、Pt 以外の助触媒に対しても in situ SEIRAS が適用可能かを検討した。その結果、Pd/ $\text{TiO}_2$  光触媒では、メタノール水溶液存在下で Pd 助触媒に移動する励起電子の数が増加し、Pd の局所電位がより負にシフトすることが明らかとなった。同様の現象は Pt/ $\text{TiO}_2$  系でも観測されており、Pd 助触媒に対しても in situ SEIRAS が有効であることが確認された。したがって、この手法は、様々な助触媒間における励起キャリア移動の違いを議論するための有用な手段であるといえる。

これらの一連の実験を通して、光電極界面の構造・犠牲剤・光触媒母体のバンド構造・助触媒の種類によって助触媒への励起キャリア移動が変化し、光触媒上の水分解反応に関与していることが示された。本研究で得られた知見に基づき、助触媒に効率よく励起キャリアを移動させることで、光触媒活性をさらに向上させることが可能であることを明らかにした。

公聴会は対面とオンラインのハイブリッド形式で開催され、参加者は 18 人であった。主な質問内容としては、(1) SEIRAS 測定装置に関するもの、(2) 金属種による CO 振動数の電位依存性の変化に関するもの、(3) 吸着 CO が光触媒活性に及ぼす影響に関するもの、などであった。いずれの質問に対しても発表者から適切に回答がなされた。

以上より本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での発表などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な査読付き関連論文の発表状況は下記のとおりである。

1) Shu Ashimura, Reiya Konaka, Taki Suginaga, Kazuki Harada, Akira Yamakata, Chechia Hu, Hepsiba Niruba Catherine, Ke-Hsuan Wang, Takeshi Kawai, Masaaki Yoshida,  
In situ surface-enhanced infrared absorption analysis of the excited carrier transfer from n-type Si photoelectrode to Pt oxygen evolution cocatalyst by probing adsorbed CO molecules,  
Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 158, 105121, 2024.

2) Shu Ashimura, Ota Mori, Reiya Konaka, Takuya Iwai, Chechia Hu, Ke-Hsuan Wang, Chien-Hsiang Chang, Yuh-Lang Lee and Masaaki Yoshida,  
In situ SEIRAS analysis of enhanced photocatalytic carrier transfer to a Pt cocatalyst induced by sacrificial reagents,  
Chemical Communications, 61, 6775, 2025.

(関連論文計 2 編、 参考論文計 5 編)