

令和 5 年 5 月 4 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15386

研究課題名(和文) 磁場中における光触媒粉末のキャリアダイナミクスの解明と活用

研究課題名(英文) Observation of carrier dynamics in powder photocatalysts under magnetic field and its application

研究代表者

加藤 康作 (KATO, Kosaku)

岡山大学・自然科学研究科・技術職員

研究者番号：40751087

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：過渡吸収分光を用いて光触媒の光励起キャリアダイナミクスの研究を行った。光触媒粉末表面に多く存在する欠陥が、光励起キャリアの再結合を促進する効果と抑制する効果を含ませもち、どちらが優勢になるかは欠陥の分布によることを示唆する結果を得た。一方、近年報告されている光触媒活性に対する磁場効果の原因を調べるため、試料を電磁石のギャップ間に設置したガスセル中に保持して過渡吸収を測定するための装置を開発した。光励起キャリア寿命の磁場印加の有無による変化を調べたが、今回の測定では有意な違いは見られず、分子が電荷を受け取った後で起こる反応過程の方が光触媒活性の磁場効果の主原因となっている可能性が考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光触媒を用いると、水と太陽光を用いてクリーンなエネルギー源である水素を生成したり、大気や水質の汚染物質を分解したりすることが可能で、様々な環境問題の解決策として近年大きく注目されている。本研究で過渡吸収分光測定を通して得られた新たな知見は、将来のより高活性な光触媒の開発において基礎となる、光触媒中における光励起キャリアのダイナミクスについての理解を深める上で有用であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We studied photocarrier dynamics in photocatalysts using transient absorption spectroscopy. The experimental results suggested that defects on powder particle surfaces have dualistic properties of accelerating and decelerating electron-hole pair recombination, and which property becomes dominant is determined by the distribution of the defects. On the other hand, to investigate the origin of the previously reported effects of magnetic field on photocatalytic activities, we measured the photocarrier lifetime of photocatalysts under magnetic field. The sample was set in a cell between the gap of the electromagnet, and the transient absorption in the presence and absence of external magnetic field was compared. However, we could not find a significant effect of magnetic field on photocarrier lifetime, which suggests that magnetic field affects more strongly on the reactions of molecules after receiving photocarriers than on photocarrier dynamics inside photocatalysts.

研究分野：レーザー分光

キーワード：光触媒 キャリアダイナミクス 過渡吸収

1. 研究開始当初の背景

光触媒を用いると、クリーンなエネルギー源である水素を水から生成したり、大気や水質を汚染する有害物質を分解したりすることが可能で、様々な環境問題の有力な解決策として注目されている。最も一般的に用いられている光触媒は酸化チタンなどの半導体の粉末であり、光励起で生じた電子と正孔(光励起キャリア)が粒子表面に移動して分子を還元および酸化する。実用化のために光触媒のさらなる高活性化が求められており、より活性の高い光触媒の開発を目指して多様な研究が行われている。例えば、光触媒に不純物をドーピングしたり[引用文献①]還元処理で酸素欠陥を導入したり[引用文献②]することで活性を向上させられることが知られている。また興味深い例として、反応系に外部磁場を印加することで光触媒の活性が向上した例が報告されている[引用文献③・④]。これらの活性向上の原因として、欠陥や外部磁場の影響により光励起キャリアの振る舞いに変化して電子と正孔の再結合が抑制された可能性が指摘されていたが、まだ十分に調べられていなかった。

2. 研究の目的

本研究は、光触媒粉末中のキャリアダイナミクスを過渡吸収分光を用いて観測することで、光触媒の活性を上下する要因が光励起キャリアの振る舞いとどのように関連するかを明らかにすることを目的として行った。特に、外部磁場が光触媒中の光励起キャリア寿命に与える影響を調べるために、磁場印加下で過渡吸収分光を行うための装置を開発した。光触媒中に励起された電子と正孔の再結合を抑え長時間残存させることができれば反応効率の向上につながるため、欠陥や外部磁場が光励起キャリアに与える影響についての理解を深めることは一層高活性な光触媒の開発に役立つと期待して研究を行った。

3. 研究の方法

光触媒試料の過渡吸収は以下の要領で測定した[引用文献⑤]。フッ化カルシウム基板に塗布した試料粉末をガスセルに入れ、真空引きあるいはガスの導入を行った。試料に波長 355 nm のパルスレーザー光を照射して光励起キャリアを生成し、さらに赤外光を照射してその透過または拡散反射光を検出して吸光度(過渡吸収)の時間変化を記録した。フェムト秒～ナノ秒の比較的早い時間領域の測定では、励起用の光(ポンプ)と検出用の光(プローブ)をともに短パルス光とし、両者の時間差を変えながらプローブ光強度の変化を調べる「ポンプ-プローブ法」を用いた。マイクロ秒以降の比較的遅い時間領域の測定では、検出用の光には連続光源を用い、検出器から出力される信号の時間変化をオシロスコープで観測した。

外部磁場印加下で光触媒粉末の過渡吸収を測定するために、図1のような装置を開発した[引用文献⑥]。使用した電磁石は最大で 0.65 T (6500 G)の磁場が発生でき、これは引用文献③・④で光触媒活性への影響が報告されているレベルである。電磁石のポールピースには磁場の向きと平行に穴が開いており、ここを通して励起用の紫外光(Nd:YAG レーザー出力の3倍波)と検出用の赤外光を照射した。また、できるだけ磁場を強くするために電磁石のポールピースの間隔は 10 mm と狭くなっており、この間に試料を設置するための薄型ガスセルも合わせて開発した。

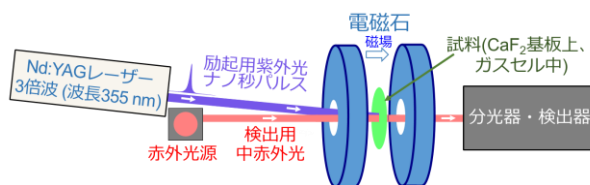


図1 外部磁場印加下で過渡吸収を測定するためのセットアップ。引用文献⑥より。

4. 研究成果

(1) 光触媒中に含まれる欠陥がキャリアダイナミクスに与える影響

本項は外部磁場を印加していない状態での過渡吸収測定から得られた結果だが、引用文献⑦・⑧などの成果に結びつけたので報告する。

光触媒の粉末表面に多く含まれる欠陥が光励起キャリアの振る舞いに及ぼす影響を調べるため、チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)粉末の光励起キャリア減衰過程を、欠陥が少ないバルク単結晶と比較した[引用文献⑦]。単結晶では、光励起電子による過渡吸収は約 30 ns の時定数で単一指数関数的に減衰した。これに対し粉末の場合は、自由電子に帰属される 2000 cm⁻¹ と欠陥にトラップされた電子に帰属される 11000 cm⁻¹ の過渡吸収はいずれも光照射直後から減衰が始めるが、徐々に減衰が遅くなった。単結晶と粉末の 11000 cm⁻¹ の減衰曲線を比較すると、励起直後は粉末の方が速く減衰するが次第に緩やかになり、励起後約 12 ns 後に単

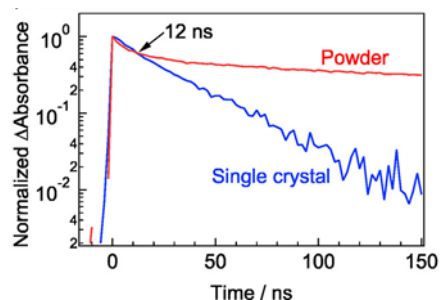


図2 SrTiO₃ の 11000 cm⁻¹ における過渡吸収減衰曲線の、バルク単結晶(Single crystal)と粉末(Powder)の比較。引用文献⑦より。

結晶よりも信号が強くなった(図2). この結果は, 粉末の欠陥は励起直後の再結合を促進し, その後は再結合を抑制することを示していると考えられる. これは, 光照射直後は電子と正孔が互いに近い欠陥に捕捉されるために再結合が起きやすいのに対し, 時間が経つとキャリアが拡散して離れたところで欠陥に捕捉され, 再結合にかかる時間が長くなるためと推測される.

この結果から, 欠陥を適切に導入することで光触媒活性を上げることができると考えられ, 実際に SrTiO₃ では還元処理で酸素欠陥を増やすとキャリア寿命が延びて光触媒活性が向上することが報告されている[引用文献②]. これに対し酸化タングステン(WO₃)では, 還元処理で欠陥を増やしていくと最初は活性が少し上がるもののすぐに低下に転じてしまう[引用文献⑨]. この原因を調べるため, 我々は水素ガス中で加熱して酸素欠陥を増やした WO₃ の過渡吸収測定を行い未処理の試料と比較した[引用文献⑧]. トラップ電子に帰属される 7000 cm⁻¹ の過渡吸収は, 酸素欠陥が増えるほど減衰速度が速くなった(図3). このことから, WO₃ 中の酸素欠陥は再結合を促進する効果の方が大きいと考えられる. SrTiO₃ と WO₃ で酸素欠陥の効果が異なるのは, 欠陥の分布の違いに関連していると考えている. WO₃ では酸素欠陥がつながった複合体を作ることが報告されており[引用文献⑩], この複合体にトラップされたキャリアは欠陥の間を容易に移動することができて再結合を起こしやすいと推測される.

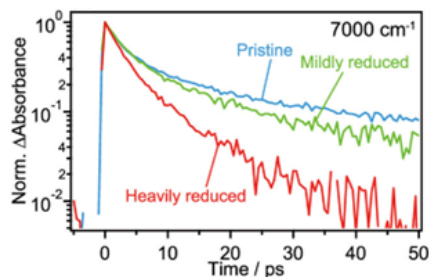


図3 未処理(Pristine)と還元後(Mildly reduced[200°Cで処理]および Heavily reduced[350°Cで処理])の WO₃ 粉末の 7000 cm⁻¹ における過渡吸収減衰曲線の比較. 引用文献⑧より.

(2) 外部磁場印加印加下における光触媒の過渡吸収測定

3節で述べた図1の装置を用い, 酸化チタン(TiO₂)の粉末について外部磁場印加下での過渡吸収測定を行った. 試料を窒素ガス中に保持してパルスエネルギー0.5 mJの紫外光ナノ秒パルスを励起光として照射し, 自由電子や浅いトラップ電子に帰属される 2400 cm⁻¹ における過渡吸収を 0.65 T の磁場の印加の有無で比較したが, 有意な影響を観測することはできなかった[図4(a)]. このことから, TiO₂ 光触媒内部に生成したキャリアの再結合速度に対しては磁場の影響は小さいと推測される. また, 光触媒から反応基質分子へ光励起キャリアが移動する効率が磁場に影響されるかどうかを調べるため, ガスセル中に窒素の代わりに酸素またはメタノール蒸気を導入し, 過渡吸収に対する磁場印加の影響を調べた. 酸素分子は光触媒中の光励起電子を受け取り, メタノール分子は光励起正孔を受け取ることが知られている[引用文献⑪]. しかし, 酸素ガス中[図4(b)]とメタノール蒸気中[図4(c)]のいずれの場合も, 磁場の印加による過渡吸収減衰曲線の有意な変化は見られなかった. このことから, 磁場の影響は TiO₂ 光触媒から反応基質分子への電荷移動過程に対しても小さいと考えられる. この他, Pt 微粒子を助触媒として担持した試料の測定や, 酸化スズなど他の光触媒についての測定も行ったが, 過渡吸収に対する有意な磁場の効果の観測には至らなかった. このことから, 光触媒活性への磁場効果の原因としては光励起キャリアの光触媒中の寿命や分子への移動過程への影響より, 分子が電荷を受け取った後で起こる一連の反応過程に対する影響の方が大きい可能性が示唆された.

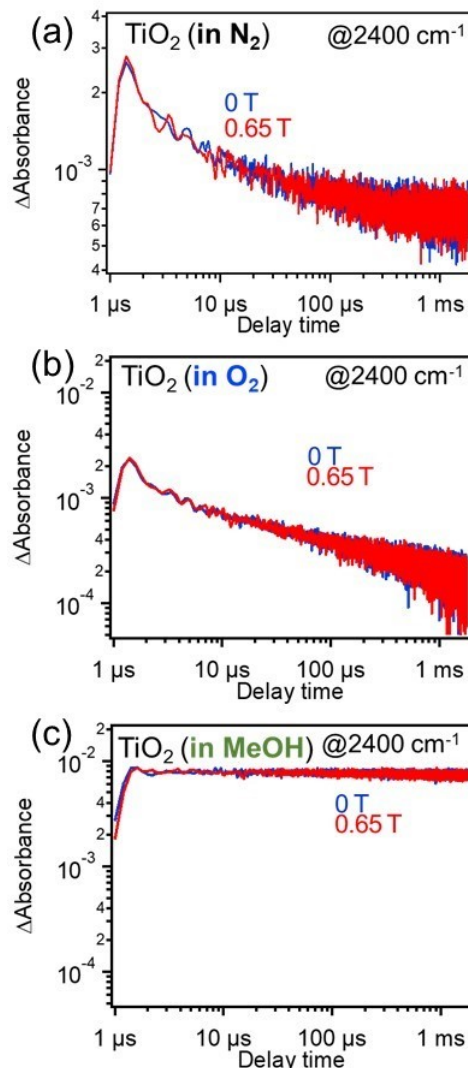


図4 TiO₂ 粉末の 2400 cm⁻¹ 過渡吸収の減衰曲線. 磁場(~0.65 T)印加の有(赤色)と無し(青色)での比較. 窒素(a), 酸素(b), およびメタノール(c) 20 Torr 中で測定. 引用文献⑥より.

<引用文献>

- ① Y. Sakata, Y. Miyoshi, T. Maeda, K. Ishikiriya, Y. Yamazaki, H. Imamura, Y. Ham, T. Hisatomi, J. Kubota, A. Yamakata, and K. Domen, "Photocatalytic property of metal ion added SrTiO₃ to Overall H₂O splitting," Appl. Catal. A Gen. **521**, 227 (2016).

- ② S. Nishioka, J. Hyodo, J. J. M. Vequizo, S. Yamashita, H. Kumagai, K. Kimoto, A. Yamakata, Y. Yamazaki, and K. Maeda, "Homogeneous Electron Doping into Nonstoichiometric Strontium Titanate Improves Its Photocatalytic Activity for Hydrogen and Oxygen Evolution," *ACS Catal.* **8**, 7190 (2018).
- ③ W. Zhang, X. Wang, and X. Fu, "Magnetic field effect on photocatalytic degradation of benzene over Pt/TiO₂," *Chem. Commun.* **63**, 2196 (2003).
- ④ M. Wakasa, S. Suda, H. Hayashi, N. Ishii, and M. Okano, "Magnetic field effect on the photocatalytic reaction with ultrafine TiO₂ particles," *J. Phys. Chem. B* **108**, 11882 (2004).
- ⑤ A. Yamakata, M. Kawaguchi, N. Nishimura, T. Minegishi, J. Kubota, and K. Domen, "Behavior and energy states of photogenerated charge carriers on Pt- or CoO_x-loaded LaTiO₂N photocatalysts: Time-resolved visible to mid-infrared absorption study," *J. Phys. Chem. C* **118**, 23897 (2014).
- ⑥ 加藤康作, 山方啓, "光触媒の磁場中キャリアダイナミクスの過渡吸収分光計測," 日本化学会 第 102 春季年会, D103-3vn-06 (2022).
- ⑦ K. Kato and A. Yamakata, "Defect-Induced Acceleration and Deceleration of Photocarrier Recombination in SrTiO₃ Powders," *J. Phys. Chem. C* **124**, 11057 (2020).
- ⑧ K. Kato, Y. Uemura, K. Asakura, and A. Yamakata, "Role of Oxygen Vacancy in the Photocarrier Dynamics of WO₃ Photocatalysts: The Case of Recombination Centers," *J. Phys. Chem. C* **126**, 9257 (2022).
- ⑨ G. Liu, J. Han, X. Zhou, L. Huang, F. Zhang, X. Wang, C. Ding, X. Zheng, H. Han, and C. Li, "Enhancement of visible-light-driven O₂ evolution from water oxidation on WO₃ treated with hydrogen," *J. Catal.* **307**, 148 (2013).
- ⑩ M. Sachs, J.-S. Park, E. Pastor, A. Kafizas, A. A. Wilson, L. Francàs, S. Gul, M. Ling, C. Blackman, J. Yano, A. Walsh, and J. R. Durrant, "Effect of oxygen deficiency on the excited state kinetics of WO₃ and implications for photocatalysis," *Chem. Sci.* **10**, 5667 (2019).
- ⑪ A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, and H. Matsunaga, "Distinctive Behavior of Photogenerated Electrons and Holes in Anatase and Rutile TiO₂ Powders," *J. Phys. Chem. C* **119**, 24538 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Kato Kosaku, Yamakata Akira | 4. 巻 124 |
| 2. 論文標題 Defect-Induced Acceleration and Deceleration of PhotocARRIER Recombination in SrTiO ₃ Powders | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 11057 ~ 11063 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c03369 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Hayashi Naruki, Kato Kosaku, Yamakata Akira | 4. 巻 152 |
| 2. 論文標題 Enhancement of photoelectrochemical activity of TiO ₂ electrode by particulate/dense double-layer formation | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 241101 ~ 241101 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0010121 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Yamakata Akira, Vequizo Junie Jhon M., Ogawa Takafumi, Kato Kosaku, Tsuboi Shoya, Furutani Naohiro, Ohtsuka Masahiro, Muto Shunsuke, Kuwabara Akihideo, Sakata Yoshihisa | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 Core-Shell Double Doping of Zn and Ca on -Ga ₂ O ₃ Photocatalysts for Remarkable Water Splitting | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 ACS Catalysis | 6. 最初と最後の頁 1911 ~ 1919 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c05104 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Inoue Naohiro, Shiraki Kyohei, Kato Kosaku, Ashimura Shu, Yoshida Masaaki, Yamakata Akira | 4. 巻 119 |
| 2. 論文標題 Forward and backward electron transfer on Pt loaded TiO ₂ photocatalysts under visible-light illumination | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Applied Physics Letters | 6. 最初と最後の頁 133905 ~ 133905 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0065074 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Kato Kosaku, Uemura Yohei, Asakura Kiyotaka, Yamakata Akira | 4. 巻 126 |
| 2. 論文標題 Role of Oxygen Vacancy in the Photocarrier Dynamics of WO ₃ Photocatalysts: The Case of Recombination Centers | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 9257 ~ 9263 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c01662 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Naniwa Shimpei, Kato Kosaku, Yamamoto Akira, Yoshida Hisao, Yamakata Akira | 4. 巻 127 |
| 2. 論文標題 Particle Size Dependent Trap States of Photoexcited Carriers in Anatase TiO ₂ Nanoparticles | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 4295 ~ 4302 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c08125 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

[学会発表] 計9件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 加藤康作, 山方啓 |
| 2. 発表標題 光触媒粉末のキャリアダイナミクスにおける欠陥の影響 |
| 3. 学会等名 2021年光化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 加藤康作, 上村洋平, 朝倉清高, 山方啓 |
| 2. 発表標題 WO ₃ 光触媒のキャリア再結合に対する酸素欠陥の影響 |
| 3. 学会等名 第128回触媒討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 加藤康作, 山方啓 |
| 2. 発表標題 光機能材料における励起ダイナミクスの時間分解分光 |
| 3. 学会等名 第15回物性科学領域横断研究会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kosaku Kato, Shoya Tsuboi, Akira Yamakata |
| 2. 発表標題 Time-resolved spectroscopy of defect-induced effects on photocarrier dynamics in powder photocatalysts |
| 3. 学会等名 PacifiChem2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 加藤康作, 山方啓 |
| 2. 発表標題 光触媒の磁場中キャリアダイナミクスの過渡吸収分光計測 |
| 3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 加藤康作、山方啓 |
| 2. 発表標題 粉末欠陥における光励起キャリア緩和の初期過程 |
| 3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 加藤康作、姜君哲、酒多喜久、山方啓 |
| 2. 発表標題 粉末欠陥による光励起キャリアの再結合促進効果と抑制効果 |
| 3. 学会等名 第126回触媒討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 加藤康作、姜君哲、酒多喜久、山方啓 |
| 2. 発表標題 SrTiO ₃ 粉末の光励起キャリアダイナミクス |
| 3. 学会等名 第39回固体・表面光化学討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 加藤康作、山方啓 |
| 2. 発表標題 広帯域過渡吸収分光法による光励起ダイナミクスの観測 |
| 3. 学会等名 第2回動的エキシトン若手セミナー（招待講演） |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|