

氏名	チョウ オントウ ZHANG Endong
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博第1317号
学位授与の日付	2024年3月31日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	Charge carrier dynamics and photoelectrochemical properties of photocatalyst single crystals for solar-to-hydrogen energy conversion (太陽-水素エネルギー変換用光触媒単結晶の電荷キャリアダイナミクスと光電気化学特性)
論文審査委員	主査 教授 加藤 正史 准教授 岸 直希 教授 鳥本 司 (名古屋大学) 教授 Christoph Brabec (FAU)

論文内容の要旨

In recent years, hydrogen has been expected as a clean alternative energy source to fossil fuels in addressing environmental degradation and energy shortage problems. There are various methods that have been developed to generate hydrogen. Among them, solar-to-hydrogen (STH) energy conversion has been attracting attention only by using inexhaustible solar energy and water without CO₂ production. Using photocatalysts, hydrogen can be produced by photoelectrochemical (PEC) water splitting from renewable energy.

Charge carrier dynamics refers to the motion and behavior of excited electrons or holes in a material. Herein, among numerous properties of charge carrier dynamics, the carrier lifetime (carrier recombination) of photocatalysts is mainly characterized because it can directly affect the PEC performance of photocatalysts, especially the STH energy conversion efficiency. Therefore, the carrier lifetime becomes particularly important for photocatalysts.

There are six chapters in this thesis. In the first chapter, the background on hydrogen energy and conventional hydrogen production methods are briefly introduced.

Furthermore, the advantages of solar-to-hydrogen, photocatalyst, the advantage of single crystal, and charge carrier dynamics are also explained. Afterward, the basic properties of TiO_2 , 3C-SiC, BiVO_4 , SrTiO_3 , and CeO_2 which are utilized in this work, are also introduced.

In the second chapter, a tandem structure combined with n-type TiO_2 and p-type 3C-SiC exhibits an efficient and durable solar water-splitting system. It is observed that the photocurrent from the tandem structure is higher at low pH, as noted by the pH dependence of the photocurrent at the TiO_2 photoanode. The photocurrent from the tandem structure has a light intensity dependence similar to the photocurrent from the TiO_2 photoanode. Therefore, the performance of the tandem structure appears to be limited by the photocurrents from the TiO_2 photoanode. We obtain a maximum applied bias photon-to-current (ABPE) conversion efficiency of approximately 0.74% from the tandem structure with no additional bias applied. We also confirm the presence of a stable photocurrent from the tandem structure for over ~ 100 days.

In the third chapter, we characterize the carrier lifetime in BiVO_4 single crystals on the (100) and (001) crystal faces using the microwave photoconductivity decay (μ -PCD) method. For the (001) face, the observed μ -PCD curves with excitation by a 266 nm laser have no injected photon density dependence. In contrast, those excited using a 355 nm laser show injected photon density dependence. For the (100) face, the decay curves at both excitations of 266 and 355 nm are not significantly different, and they depend on the injected photon density. These results indicate that the carrier lifetime is dominated by surface recombination only under the 266 nm excitation condition for the (001) face, whereas under other conditions, this is dominated by the Shockley-Read-Hall (SRH) recombination. We estimate the surface recombination velocities and bulk lifetimes of the samples by fitting the experimental results into the calculations.

In the fourth chapter, we analyze the effect of dislocations on carrier recombination in TiO_2 and SrTiO_3 using the μ -PCD method on polished and unpolished faces. The apparent slow decay in the unpolished face implies that dislocations trap minority carriers. Based on the different dependences of the injected photon density and temperature, the recombination processes in the polished and unpolished faces differ. A high concentration of oxygen vacancies in the unpolished face of SrTiO_3 is observed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and dislocations in the unpolished faces of both materials are observed using transmission electron microscopy (TEM). Additionally, we

find that the photocurrent duration in the unpolished faces is shorter than that in the polished faces for both TiO_2 and SrTiO_3 , confirming that dislocations inhibit photoelectrochemical activity.

In the fifth chapter, we analyze the defects that can directly dominate carrier recombination for the photocatalytic performance of CeO_2 . Several photoluminescence (PL) peaks are observed on the (100) face of an undoped CeO_2 single crystal, indicating the presence of defects. Moreover, we characterize its carrier recombination using time-resolved photoluminescence (TR-PL) and μ -PCD methods. The temperature dependence of the decay curves is the result of carrier trapping and emission at deep levels. These decay curves are observed separately using a 565 nm band-pass filter (BPF) based on the PL spectra. The trap energy level E_t and electron capture cross-section σ_n of each defect are also analyzed using rate equations to fit the experimental results.

Finally, in the sixth chapter, the conclusion and future work outlook are presented.

論文審査結果の要旨

本論文は、太陽・水素エネルギー変換用の光触媒材料単結晶の電荷キャリアダイナミクスと光電気化学特性を調査したものである。以下に論文内容の要旨と審査結果を述べる。

第1章では、水素エネルギーの背景と従来の水素製造方法を紹介しており、単結晶を利用する理由、および電荷キャリアダイナミクスについてが説明されている。

第2章では、n型TiO₂光陽極とp型3C-SiC光陰極を組み合わせたタンデム構造による太陽光水分解について述べられている。このタンデム構造の性能は、TiO₂光陽極からの光電流によって制限されるが、最大でエネルギー変換効率約 0.74% が得られることが述べられている。さらにタンデム構造は約 100 日間にわたって安定した光電流を示すことも述べられている。

第3章では、マイクロ波光伝導減衰(μ -PCD)法を使用した、BiVO₄単結晶のキャリア寿命の評価が述べられている。その結果、キャリア寿命はBiVO₄(001)面の波長266 nm励起条件下での測定のみ表面再結合によって支配されるが、他の条件下では、ショクレー・リード・ホール(SRH)再結合によって支配されることを論じている。また実験結果を計算に当てはめることにより、表面再結合速度とバルク寿命の推定値を述べている。

第4章では μ -PCD法を使用し、単結晶TiO₂とSrTiO₃の研磨面と未研磨面におけるキャリア再結合に対する転位の影響を評価している。どちらの材料でも未研磨面は遅い減衰を示しており、透過型電子顕微鏡により未研磨面には多数の転位が存在することも確認された。これらの結果により、加工により導入された転位が、少数キャリアを捕捉していることを示唆していることを述べている。さらに、両方について光電気化学特性を評価し、未研磨面の研磨面の光電流よりも短いことを発見し、転位が光電気化学活性を阻害することを確認しました。

第5章では、CeO₂のキャリア再結合を支配する欠陥を分析している。CeO₂単結晶に対してフォトルミネッセンス測定を行い、複数のピークを観察している。さらに、時間分解フォトルミネッセンスおよび μ -PCD法を使用して、フォトルミネッセンスピークとキャリア再結合の成分を関連付けている。さらにキャリア再結合の温度依存性に対して、速度方程式を用いた計算によるフィッティングを行っている。これにより、それぞれのフォトルミネッセンスピークとエネルギーバンドギャップ内の準位と捕獲断面積を推定している。

第6章では、結論と今後の取り組みの展望が述べられている。

上記のように論文内で示された光触媒単結晶の電荷キャリアダイナミクスと光電気化学特性に関する調査結果は、太陽光エネルギー変換用の光触媒の設計に有用なものであると言える。したがって、本論文は博士論文として認めるのに相応しいものであると考える。