



Title	Studies on multielectron-transfer mechanism in heterogeneous photocatalytic oxygen evolution [an abstract of entire text]
Author(s)	竹内, 脩悟
Citation	北海道大学. 博士(環境科学) 甲第13119号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/70404
Type	theses (doctoral - abstract of entire text)
Note	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。
Note(URL)	https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
File Information	Shugo_Takeuchi_summary.pdf



[Instructions for use](#)

博士論文概要

博士 (環境科学)

氏名 竹内脩悟

学位論文題名

Studies on multielectron-transfer mechanism in heterogeneous photocatalytic oxygen evolution

(光触媒酸素生成反応における多電子移動機構に関する研究)

不均一系光触媒反応とは、光触媒と呼ばれる金属酸化物などの半導体材料における光照射にともなう光子吸収によって生じたバンド構造内の価電子帯および伝導帯中の励起電子および正孔と、光触媒表面に吸着した反応基質との間で進行する酸化還元反応である。不均一系光触媒反応はエネルギー問題の解決策とされる人工光合成への応用が注目されている。例えば人工光合成の一つである水分解反応は水を完全分解して水素と酸素を分離生成する反応であり、光触媒反応において水が水素と酸素に完全に分解するためには、励起電子が水素イオンを還元することによって進行する水素生成反応 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$)、および正孔が水分子を酸化することにより進行する酸素生成反応 ($2\text{H}_2\text{O} = 4\text{e}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$) が進行する必要がある。これまでに水分解反応の高効率化は光触媒の材質および表面析出させる助触媒についてさかんに研究されてきたが、その反応機構、とくに酸素生成反応において進行する複数の電子移動を必要とする多電子移動機構の詳細は未解明である。金属錯体などの分子状光触媒のような均一系とは異なり、不均一系光触媒反応の特徴として複数の光子吸収により生成した電荷によって多電子移動が進行することが知られているが、その反応機構は熱力学にもとづく電極反応によって導かれた標準電極電位によって決められており、光触媒反応を開始するうえでの最初の段階である光子吸収といった速度論的観点はいまだ議論されたことはなく、人工光合成の本質的な高効率化のためには多電子移動機構における熱力学と速度論の関係の解明が不可欠である。これまでの光触媒反応における反応速度の比較は、高圧水銀灯またはキセノンランプなどの光照射下の比較が行われてきた。酸化チタンを光触媒とする電子受容体存在下で進行する光触媒酸素生成反応の場合、ルチル型酸化チタンに比べてアナタース型酸化チタンのほうが低活性であるとされており、低活性の要因としてバンド曲がりや生成した電荷の寿命が示唆されてきた。しかし、これらの議論は熱力学にもとづくバンド構造モデルによって議論されており、多電子移動反応における複数の光子吸収、つまり速度論的要素は含まれていない。本論文では上述した一般的に使用される光源の10倍以上の光強度で照射可能なUV-LEDランプ ($\lambda = 365 \text{ nm}$) を照射光源とする、電子受容体存在下で進行する光触媒酸素生成反応速度の光強度依存性解析をおこない、光触媒多電子移動反応の機構の解明を目指した。

本論文では集光の度合が異なる2種類のUV-LEDランプをもちいて光照射を行った。このとき集光レンズが装着されたUV-LEDを、NSL光源、そして集光していないUV-LEDをHMP光源と称します。1平方cmの照射面積における照射光強度の光子密度分布をFig. 1に示す。光パワーメータではいずれの光源でもほぼおなじ光強度を示すが、集光光源では集光により中心部に高い光子の密度で光が照射されるのにたいして、非集光光源では比較的均一な分布を示した。光子密度分布より得られた各面積における光子密度の合計の95%を満たす範囲を、実際に反応が進行する面積である実効照射面積と定義し、補正前の光強度にたい

して割りつけ、1平方センチメートルあたりの実質の光強度 I_L を算出することにより反応速度の光強度依存性を検討した。

はじめにヨウ素酸イオンを電子受容体とする光触媒酸素生成反応について検討したものを Fig. 2 に示した。小粒径のルチル型酸化チタン (SR) について、光強度 I_L にたいする反応速度の変化をプロットすると、光強度依存性のしきい値 I_{thr} をさかいに低光強度で二次、高光強度では一次の光強度依存性を示した。

I_L にたいする反応速度の変化の両対数プロットの変化をもとに近似曲線を導出し、その傾きより光強度依存性の次数である LI D order を算出した (Fig. 3)。光強度依存性の次数は低光強度では2に近い値を示したが、光強度が大きくなるにしたがって2から1へ変化する様子が観測された。これらの結果は光触媒酸素生成反応が従来まで考えられてきた4電子移動反応ではなく、2電子移動反応による過酸化水素生成 ($2H_2O =$

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$; $+ 1.76 V$) を経た酸素生成が進行していることを示唆した。低光強度における二次の依存性は、光強度が大きくなるにしたがって反応系中に光触媒粒子中に2個正孔が生成する確率が上昇するためと考えられる。二次から一次へ光強度依存性の次数が緩やかに変化したのは光強度が大きくなるにしたがって、光触媒粒子中に2個以上の正孔をもつ粒子の数が増加し、高光強度では反応系中の光触媒粒子中に常に2個以上の正孔が生成されるため、反応効率が一定となり一次の依存性を示したと考えられる。いっぽう、小粒径のアナタース型酸化チタン (SA) をもちいた反応系では光強度が大きくなるにしたがって小粒径のルチル型酸化チタンと同様に二次から一次への依存性の変化を示したが、更に高い光強度では突然一次から四次へ光強度依存性が急激に変化した。この高強度における4次の依存性は4電子移動反応 ($O_2 + 4e^- + 4H^+ = H_2O$; $1.23 V$) に由来するものと考えられる。両対数プロットおよび光強度依存性の次数の変化についても、二次から一次へはルチル型と同様に緩やかな変化を示したが、突如、光強度依存性の次数が4次になった様子が示された。高光強度において光触媒粒子中に同時に4つの正孔が生成される条件では、2電子移動反応より熱力学的にエネルギーの小さい4電子移動反応へと反応機構が切り替わったと考えられる。このようなデジタル量である粒子あたりに生成した正孔の数により反応機構が切り替わることはこれまでに例はなく、二次から一次への変化のような従来までのアナログ量にもとづく速度論では説明できないため、この四次の依存性は反応機構がデジタル量である粒子あたりの正孔の数によって

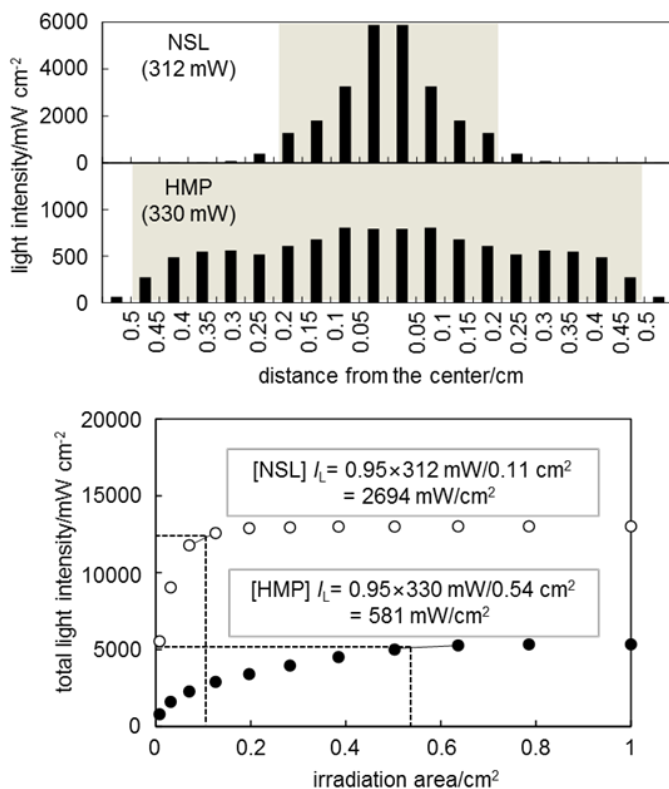


Fig.1 (upper) Examples of light-intensity distribution of NSL and HMP UV-LEDs. Colored areas indicate effective irradiation area (A_{95}). (lower) Calculation of A_{95} and I_L from light-intensity distributions.

決定されることを見出した初めての例である。

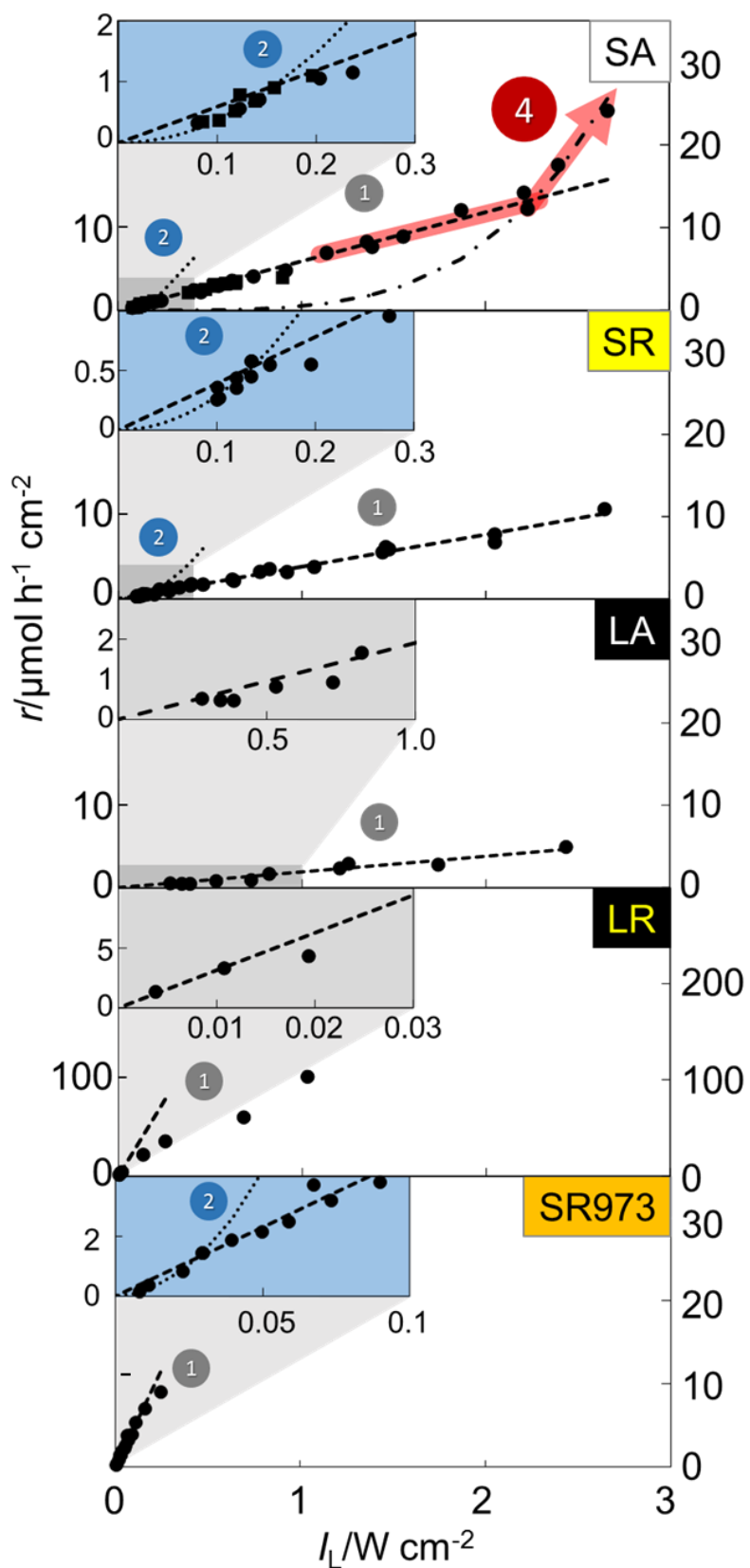


Fig. 2 Corrected light-intensity dependence of reaction rate for each titania samples in the presence of IO_3^- as an electron acceptor.

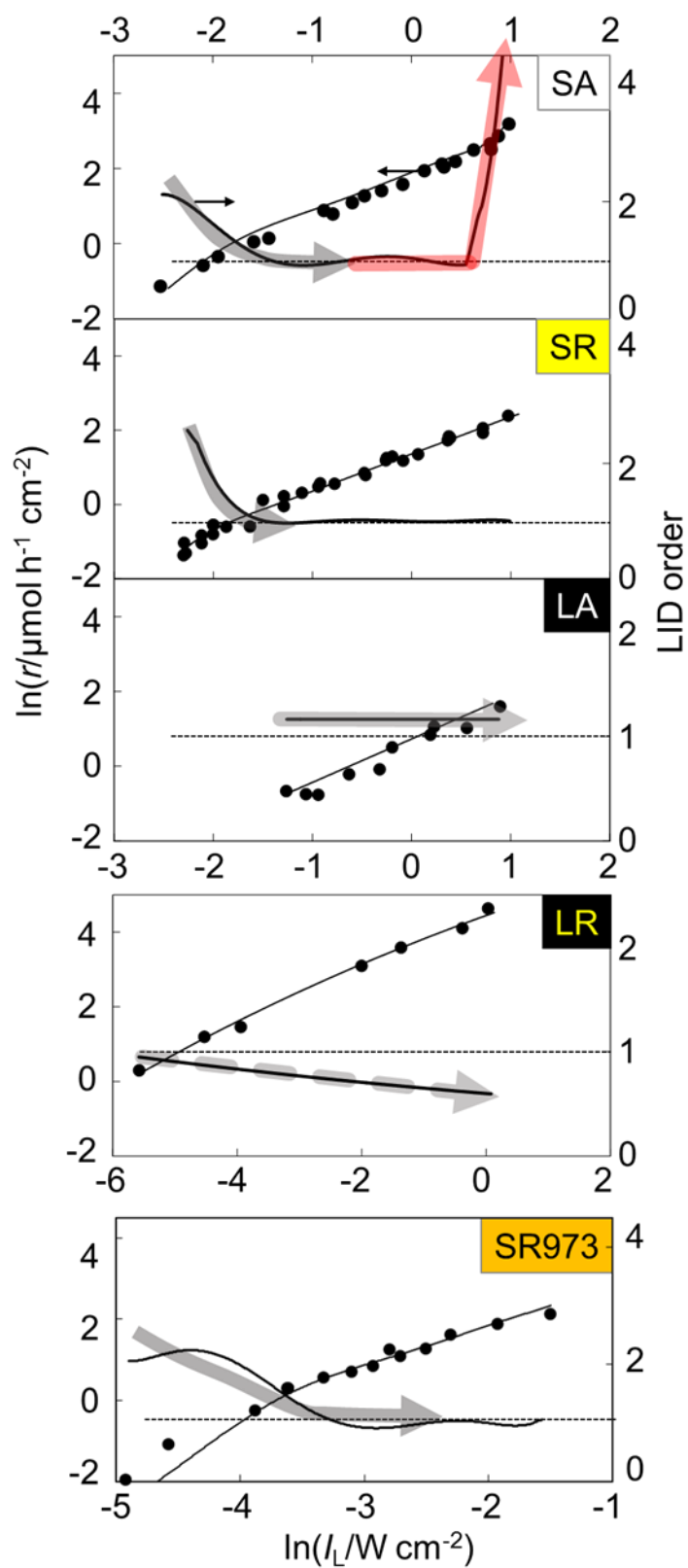


Fig. 3 Double-logarithm plot of corrected light-intensity dependence of reaction rate for each titania samples in the presence of IO_3^- as an electron acceptor.

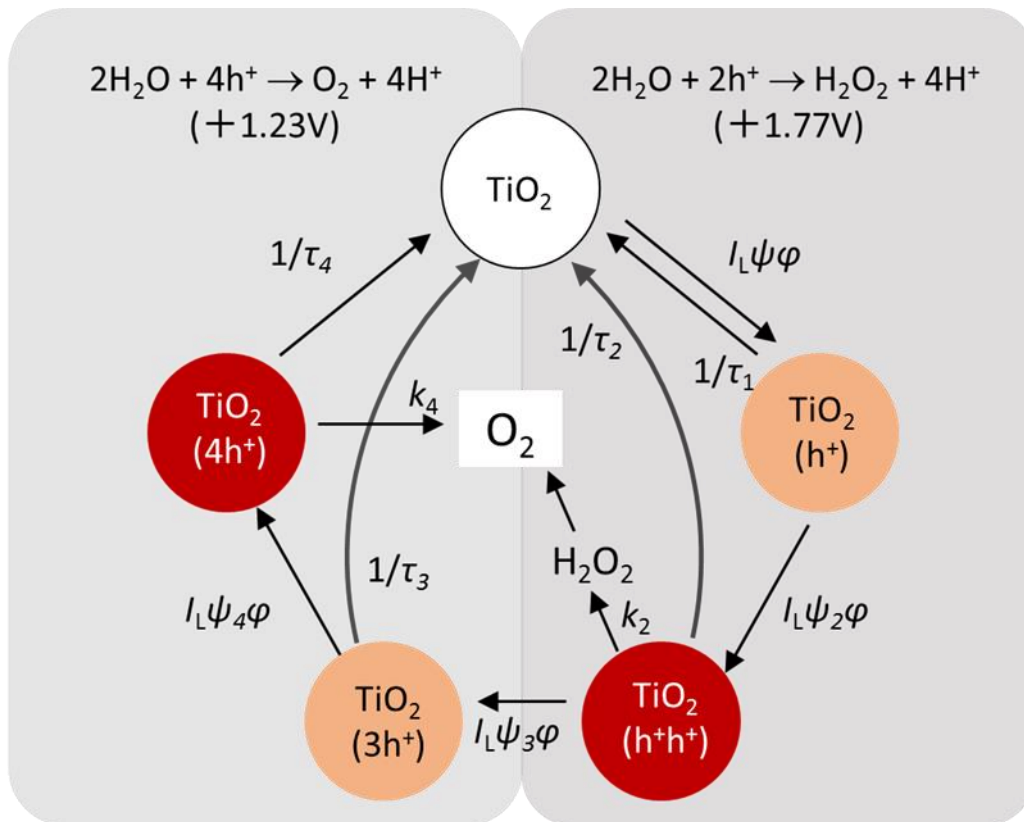


Fig. 4 Two or Four-electron transfer reaction model in photocatalytic oxygen evolution

二次および四次の光強度依存性にもとづく2電子移動反応および4電子移動反応はFig. 4の反応モデルによって説明できる. 2電子移動反応では光子を一つ吸収した $\text{TiO}_2(h^+)$ が光の吸収効率 ϕ , 電子受容体への励起電子の移動効率 ϕ にもとづき, 正孔の寿命 τ_1 以内にさらに光子を吸収して $\text{TiO}_2(2h^+)$ となり過酸化水素生成を経た酸素生成反応が進行すると考え, 4電子移動反応ではさらに $(3h^+)$, $(4h^+)$ と, 正孔の寿命内に光子を吸収することによって最終的に酸素が生成すると考えた. 正孔を持つ粒子間における逆電子移動反応は無視し, 直接正孔をもたない酸化チタンへと戻る経路を仮定した. 正孔を持つ酸化チタン粒子の濃度に対して, 定常状態近似を適用することにより反応速度式を導出した.

2電子移動反応による過酸化水素生成を経た酸素生成反応における反応速度式は

$$r = k[\text{TiO}_2(h^+h^+)] = \frac{I_L^2 \psi \psi_2 \phi^2}{(1/\tau_1) + I_L \psi_2 \phi}$$

で表すことができ, 低強度または高強度の極限においてそれぞれ二次または一次の依存性を示す.

$$r_{\text{low}} = I_L^2 \psi \psi_2 \phi^2 \tau_1$$

$$r_{\text{high}} = I_L \psi \phi$$

二次から一次へ依存性が変化する際の光強度は次式で示される。

$$I_{\text{thr}} = \frac{1}{\psi_2 \phi \tau_1}$$

いっぽう，4電子移動反応における反応速度式も同様に定常状態近似により求められる。

$$r = k_4[\text{TiO}_2(4\text{h}^+)] = \frac{k_4 I_L^4 \psi \psi_2 \psi_3 \psi_4 \phi^4}{(I_L \psi_2 \phi + 1/\tau_1)(I_L \psi_3 \phi + 1/\tau_2)(I_L \psi_4 \phi + 1/\tau_3)(1/\tau_4 + k_4)}$$

2電子移動反応と同様に低強度および高強度の極限ではそれぞれ四次および一次の依存性をしめした。この式より，4電子移動反応において光触媒粒子中に十分な量の正孔が存在する場合，2電子移動反応の場合と同様に一次の依存性を示すと考えられる。

$$r_{\text{low}} = \frac{k_4 I_L^4 \psi \psi_2 \psi_3 \psi_4 \phi^4 \tau_1 \tau_2 \tau_3}{k_4 + 1/\tau_4}$$

$$r_{\text{high}} = \frac{k_4 I_L \psi \phi}{k_4 + 1/\tau_4}$$

酸化チタンの粒径の違いが与える反応速度への影響について議論するために，2電子移動反応機構における反応速度式のパラメータの相対値をもとに，酸素生成反応速度の変化を解析した。ヨウ素酸イオンを電子受容体とする酸素生成反応について，粒径が大きくなるにしたがって，一次の傾きである電子受容体への電子の移動効率 ϕ が向上し，また，光強度依存性のしきい値が低下した。光の吸収効率 ϕ は酸化チタンの種類にかかわらず一定であり，正孔の寿命 τ_1 が変化しないとすると，粒径の増大により ϕ ，または正孔を1個もつ酸化チタン粒子である $\text{TiO}_2(\text{h}^+)$ の吸収効率 ϕ_2 が増大したと考えられる。粒径が大きい酸化チタンではSEM観察などで導出できる粒径とは異なり，常に2個の正孔による反応が保証される粒径である有効粒径が増大したため，2個めの光子を吸収する確率，すなわち ϕ_2 が大きくなりしきい値が低下し，一次の依存性のみを観測したと考えられる。

次に電子受容体のちがいについて検討した。鉄(III)イオン系では一次の反応速度がヨウ素酸イオンにくらべて13倍大きくなったが，しきい値は高強度にシフトした。しきい値の逆数の相対値はヨウ素酸イオンに比べて小さいことから，ヨウ素酸イオン系に比べて鉄(III)イオン系のほうが正孔の寿命 τ_1 が短いと考えられる。電子移動効率 ϕ の増加より，鉄(III)イオンと励起電子との反応は起こりやすいものの，光吸収により生成した正孔と還元生成物との逆電子移動反応の速度が大きい場合，反応速度は大きくなるが，しきい値は高くなると考えられる。

得られた反応速度式による速度論解析をもとに光触媒表面に担持した助触媒が与える多電子移動反応速度への影響を議論した。これまでに，光触媒反応における助触媒の効果は生成した励起電子および正孔の電荷分離の促進，あるいは再結合の抑制といった実態のないものが主張されており助触媒が持つ本質的な役割についてはほとんど解明されていなかった。本章では光強度依存性にもとづく定量的な解析をおこない，助触媒があたえる反応効率への影響について速度論解析による定量的な議論を行った。種々の助触媒を担持した小粒径のルチル型酸化チタンをもちいる反応系において，担持助触媒の種類および担持量によって反応速度の光強度依存性が大きく変化することを見出した。この結果より，正孔の生成効率および寿命が助触媒の種類に依存するとともに過剰量の助触媒担持があたえる影響として光吸収の減少だけではなく，

電荷移動の促進による複数の正孔が保持される確率が低下することが示唆された。すなわち光触媒粒子に対する助触媒の個数が光触媒活性に影響する要因であることが示唆された。

本研究では不均一系光触媒反応において進行する特徴的な反応である多電子移動反応の反応機構について、反応速度の光強度依存性にもとづく速度論解析をおこない、従来まで熱力学にもとづく標準電極電位によってのみ決定されると考えられてきた多電子移動反応機構が、光触媒粒子中に同時に存在できる電子（正孔）数に依存することを明らかにするとともに光触媒酸素生成反応において必要な電子数を決定した。また助触媒が与える光触媒反応への影響における定量的な議論により助触媒がもつ本質的な役割を示唆した。これらの結果は光強度依存性にもとづく速度論解析が光触媒反応におけるとくに多電子移動を含む反応機構を議論する上で非常に有用であるとともに、光強度といった反応条件を考慮することでこれまでに低活性とされていた光触媒反応系の高効率化および助触媒担持がおよぼす影響を検討するうえでの新たな尺度としてだけにとどまらず、ひろく固体が関与する光反応系の基本原理について非常に有用な結果であり、人工光合成の将来的な実用化に向けて光触媒反応系の設計に重要な知見をあたえるものである。